

EFEITOS DO HIDROGÊNIO SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURA DO AÇO INOXIDÁVEL HIPER DUPLEX 3207

Filipe Esteves Cortes Salvio

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: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro
Setembro de 2015

EFEITOS DO HIDROGÊNIO SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS E
MICROESTRUTURA DO AÇO INOXIDÁVEL HIPER DUPLEX 3207

Filipe Esteves Cortes Salvio

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. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

Prof. Rafaella Martins Ribeiro, D.Sc.

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.

Eng. Luis Fernando Lemus Torres, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
SETEMBRO DE 2015

Salvio, Filipe Esteves Cortes

Efeitos do hidrogênio sobre as propriedades mecânicas e microestrutura do aço inoxidável hiper duplex 3207/Filipe Esteves Cortes Salvio. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XIV, 104 p.: il.; 29,7cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 91 – 104.

1. Aços inoxidáveis hiper duplex. 2. Fragilização pelo hidrogênio. 3. Transporte de hidrogênio. 4. Proteção catódica. I. dos Santos, Dilson Silva. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

À minha doce Eriquinha.

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

EFEITOS DO HIDROGÊNIO SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURA DO AÇO INOXIDÁVEL HIPER DUPLEX 3207

Filipe Esteves Cortes Salvio

Setembro/2015

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho descreve os fatores metalúrgicos, ambientais e de projeto que influenciam a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio em tubos dos aços inoxidáveis hiper duplex SAF 3207.

Tubos de aço inoxidável hiper duplex (AIHD) na condição como recebido e encruado foram carregados catodicamente com hidrogênio durante 160 horas, em água do mar artificial, sem a aplicação de tensão e com a aplicação de tensão trativa simulando condições utilizadas na indústria *offshore*. Foram utilizadas diferentes densidades de corrente, gerando quantidades de hidrogênio distintas a cada ensaio. Após a hidrogenação, os tubos foram submetidos ao ensaio de tração ao ar até a ruptura. A susceptibilidade à fragilização em função da perda de ductilidade. Fractografias foram realizadas a fim de verificar os mecanismos de fratura. A microestrutura foi caracterizada com o emprego de MO, MEV e DRX. O ensaio de permeação gasosa avaliou a difusividade, permeabilidade e solubilidade do material. O ensaio de espectroscopia de dessorção térmica revelou os sítios aprisionadores de hidrogênio.

Os resultados indicaram que a perda de propriedades mecânicas se agrava com o aumento da corrente de proteção catódica e com a tensão mecânica elástica e deformação plástica. O AIHD SAF 3207 se mostrou tão susceptível a fragilização pelo hidrogênio quanto os outros aços da mesma família. Análises da superfície de fratura realizadas em MEV mostraram uma região fragilizada em cada tubo, que começava junto à parede externa adentrando no tubo de acordo com a corrente utilizada. Tanto permeabilidade, solubilidade e difusividade quanto o aprisionamento se mostraram similares aos valores encontrados para o aço inoxidável super duplex 2507 encontrados na literatura.

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

ON THE ROLE OF HYDROGEN ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF A 3207 HYPER DUPLEX STAINLESS STEEL

Filipe Esteves Cortes Salvio

September/2015

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work describes the metallurgical, environmental and design factors that influence hydrogen induced stress cracking (HISC) of the Hyper Duplex stainless steel tube SAF 3207.

In this project, HDSS tubes in as-received and as-strained condition were cathodically charged for 160h with hydrogen in submerged artificial seawater, under and without tensile stress, using different cathodic currents in each sample simulating the conditions found in the offshore industry. The charged tubes were then immediately submitted to tensile test and their susceptibility to HISC was assessed by means the ductility loss. Microstructure was analysed by OM, SEM and XRD. Hydrogen gas permeation were carried out and the permeability, diffusivity and the solubility were assessed. Thermal desorption spectroscopy were also conducted in order to evaluate the hydrogen trapping effects.

The results indicated that the loss of mechanical properties rises with the increase of applied cathodic protection current and with mechanical stress and strain. SEM analysis of fracture surface showed an embrittled region around the circumference of each tube, starting from the external surface to the depth, and the depth of this embrittlement depended on the hydrogen charging current. The permeability, solubility and diffusivity as well as the trapping effect founded were in agreement with the results for the super duplex stainless steel present in the literature.

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xiv
1 Introdução	1
2 Revisão bibliográfica	3
2.1 Aços inoxidáveis duplex	3
2.1.1 Tipos de aços inoxidáveis duplex	4
2.1.2 Composição química e efeitos dos elementos de liga sobre as propriedades dos aços inoxidáveis duplex	8
2.1.3 Transformações de fases e microestrutura	11
2.1.4 Resistência à tração	19
2.1.5 Tenacidade	20
2.2 Transporte de hidrogênio no metal	22
2.2.1 Interação do hidrogênio com a superfície do metal, adsorção e absorção	22
2.2.2 Solubilidade, difusividade e permeabilidade do hidrogênio nos aços	23
2.2.3 Aprisionamento do hidrogênio nos aços	29
2.2.4 Transporte de hidrogênio em aços inoxidáveis duplex	32
2.3 Fragilização pelo hidrogênio	33
2.3.1 Teorias sobre a fragilização pelo hidrogênio	35
2.3.2 Falhas em serviço de equipamentos devido à fragilização pelo hidrogênio	40
3 Materiais e métodos	41
3.1 Materiais	41
3.2 Caracterização microestrutural	41
3.2.1 Preparação das amostras	41
3.2.2 Ataque	42
3.2.3 Metalografia	42

3.2.4	MEV	42
3.2.5	Difração de Raios-X	43
3.3	Ensaio eletroquímico	43
3.3.1	Preparação das soluções	43
3.3.2	Ensaio de polarização catódica	43
3.4	Método da permeação gasosa	44
3.4.1	Preparação das amostras	44
3.4.2	Execução do Ensaio	45
3.5	Espectroscopia de dessorção térmica	47
3.5.1	Preparação das amostras e hidrogenação	47
3.5.2	Execução do ensaio	48
3.6	Ensaio de Hidrogenação	49
3.7	Ensaio de Tração	50
3.8	Fractografia e perfil das trincas	51
4	Resultados e discussão	52
4.1	Caracterização microestrutural	52
4.1.1	Metalografia	52
4.1.2	MEV	56
4.1.3	Difração de raios-x	60
4.2	Ensaio de polarização catódica	60
4.3	Espectroscopia de dessorção térmica	62
4.4	Permeação gasosa	63
4.5	Ensaio de tração	68
4.6	Fractografias e perfil das trincas	74
4.6.1	Fractografias	74
4.6.2	Perfil das trincas	86
5	Conclusões	89
	Referências Bibliográficas	91

Lista de Figuras

2.1	Com o aumento do teor de níquel a microestrutura do aço inoxidável muda de ferrítica para austeno-ferrítica. Adaptado de [11].	9
2.2	(a) Diagrama de fase do aço SAF 3207HD. A composição da liga é indicada pela linha pontilhada; (b) Frações das fases γ , δ , σ , χ e Cr_2N em função da temperatura. Ambos calculados pelo programa Thermocalc TM	11
2.3	Microestrutura típica do tubo do aço SAF 2507 e SAF 3207HD na condição recozido [14].	12
2.4	Diagrama TTT ilustrativo comum a todos AID. Adaptado de [21]. . .	13
2.5	Precipitação da fase χ no contorno de grão ferrítico e crescimento da fase σ , AID fundido [22].	14
2.6	Morfologia da fase σ para cada condição de tratamento isotérmico. (a) 950°C, (b) 850°C, (c) 750°C. Adaptado de [22].	15
2.7	(a) Nitretos de cromo precipitados intragranularmente durante têmpera a partir da temperatura de 1300°C e (b) Nitreto Cr_2N formado na interface γ/δ após 3 minutos exposição na temperatura de 900°C, AID SAF 2507. Adaptado de [14].	16
2.8	Diagrama esquemático que mostra a condição de temperatura e taxa de resfriamento em que ocorre a precipitação das fases σ e Cr_2N . Adaptado de Nilsson [14].	17
2.9	Fratura frágil por clivagem na ferrita devido a precipitação de α' . F=ferrita; A=austenita. Adaptado de [17].	18
2.10	Diagrama tempo-temperatura-transformação para o aço SAF 2507 com a curva correspondendo a 27 J de tenacidade ao impacto. Adaptado de Nilsson [14].	21
2.11	Fugacidade como função da pressão usando a equação de Able-Noble. Adaptado de [32].	24
2.12	Sítios intersticiais octaédricos e tetragonais ocupados pelo hidrogênio nas estruturas cristalinas CFC e CCC [33].	25

2.13	Curva de permeação para o aço AISI 4340, $L = 0,66$ mm. Eletrólito contendo 0,1 N NaOH - 0,1 N KCN, $i = 10$ mA/cm ² . Adaptado de [34].	28
2.14	Curvas de densidade de corrente de permeação e densidade de corrente de desorção normalizada sob tensão. Domínio elástico (a e b), domínio microplástico (c e d) e plasticidade generalizada (e e f). Aço ARBL Fe-C-Cr martensítico. $J_i = 20$ mA/cm ² , $T = 293$ K. Adaptado de [39].	29
2.15	Valores da difusividade aparente para ferro- δ e aços ferríticos [40].	30
2.16	Esquema da relação energética entre o equilíbrio H-metal. Adaptado de [41].	31
2.17	Visão geral dos fatores que influenciam a fratura devido à fragilização induzida pelo hidrogênio sob tensão. Adaptado de [50].	33
2.18	Efeito do H na blindagem elástica. (a) Gráfico da tensão de cisalhamento normalizada como função da distância de separação de duas discordâncias em aresta no mesmo plano de deslizamento com e sem hidrogênio; (b) Arranjo de empilhamento de discordâncias no contorno de grão no aço inoxidável 310 sem a presença de hidrogênio; (c) efeito da pressão de 95 Torr de H gasoso no empilhamento de discordâncias e (d) micrografia comparativa entre o empilhamento de discordâncias com e sem H[50] apud. [75].	37
2.19	(a) Micrografia das linhas de deslizamento de um corpo de prova monocristalino do aço AISI 316L com a direção [110] paralelo ao eixo de tração, sem H; (b) Micrografia das linhas de deslizamento de um corpo de prova monocristalino do aço AISI 316L com a direção [110] paralelo ao eixo de tração, hydrogenado 70 horas com sobrepotencial catódico de 100 mV. Adaptado de [79].	39
2.20	Micrografias em MEV das bandas de deslizamento na superfície do aço inoxidável 310 testado em tração uniaxial com velocidade de $5,5 \times 10^{-5} s^{-1}$ na temperatura de 295 K nas condições: (a) como recozido e (b) 2,7% at. de H. Adaptado de [80].	39
3.1	Esquema do aparato utilizado para a execução dos ensaios de permeação gasosa. Equipamento desenvolvido pelo Laboratório de Propriedades Mecânicas e Degradação de Materiais da COPPE/UFRJ [33].	45
3.2	Perfil de concentração de hidrogênio na amostra (membrana) de ensaio. Onde $t_3 > t_2 > t_1$, sendo $t_3 = t_\infty$.	46
3.3	Curva genérica de permeação e dessorção de hidrogênio.	47

3.4	Esquema do aparato utilizado para o ensaio de espectroscopia de dessorção térmica [33].	48
3.5	Desenho ilustrativo da célula usada no ensaio de hidrogenação sob tensão. Esquema modificado de [19].	49
4.1	Micrografias do tubo de AIHD realizadas em microscópio ótico com o aumento de 500x; (a) corte transversal, (b) corte longitudinal	53
4.2	Micrografias do tubo de AIHD realizadas em microscópio ótico com o aumento de 1000x; (a) corte transversal, (b) corte longitudinal . . .	54
4.3	Micrografias do tubo de AIHD realizadas em microscópio ótico com o aumento de 2000x; (a) corte transversal, (b) corte longitudinal . . .	55
4.4	Micrografia do tubo de AIHD na direção longitudinal realizadas em MEV utilizando elétrons retro espalhados, aumento de 500x.	56
4.5	Análise química semi-quantitativa feita por EDS.	57
4.6	Micrografias do tubo de AIHD na direção longitudinal realizadas em MEV; (a) aumento de 500x, (b) aumento de 1000x.	58
4.7	Micrografias do tubo de AIHD na direção transversal realizadas em MEV; (a) aumento de 500x, (b) aumento de 1000x.	59
4.8	Difratograma de raios-x do tubo como recebido.	60
4.9	Resultado do teste de polarização cíclica para o aço SAF 3207 na condição como recebido com os ramos catódico e anódico. Solução de 3,5% NaCl naturalmente aerada. Taxa de varredura de 1 mV/min. . .	61
4.10	Espectro de dessorção térmica após carregamento catódico por 72 horas.	62
4.11	Curvas de permeação de hidrogênio em temperaturas variando de 150 a 250°C: (a) amostra com 249 μm de espessura e (c) 104 μm de espessura. Pressão no lado da entrada de 4,5 MPa.	64
4.12	Curvas de permeação de hidrogênio para a amostra com 104 μm de espessura em diversas temperaturas: (a) 150°C, (b) 180°C, (c) 200°C, (d) 220°C e (e) 250°C. Pressão no lado da entrada de 4,5 MPa.	65
4.13	Curvas de permeação de hidrogênio para a amostra com 249 μm de espessura em diversas temperaturas: (a) 180°C, (b) 200°C, (c) 220°C e (d) 250°C. Pressão no lado da entrada de 4,5 MPa.	66
4.14	(a) Difusividade do AIHD comparado a outros materiais. Quadrado: presente estudo. Triângulo: AID Z2CND2205 [90]. Círculo: AID Uranus B50 [91]. Triângulo invertido: Valor médio entre os AIA 301, 302, 304 e 310 [92]. (b) Permeabilidade de H para o presente estudo. Quadrados: pontos experimentais. Linha tracejada: pontos extrapolados.	67

4.15	Resultado do ensaio de tração realizado logo após o ensaio de hidrogenação sob tensão: Grupo de amostras 1.	69
4.16	Regressão não linear da razão $\varepsilon_H/\varepsilon_{ar}$ pela concentração teórica de hidrogênio.	71
4.17	Resultado do ensaio de tração realizado logo após o ensaio de hidrogenação sob tensão: Grupo de amostras 2.	72
4.18	Gráfico comparativo da perda de ductilidade: Grupo de amostras 2. .	73
4.19	Fractografias do tubo fraturado na condição como recebido,(a) aumento de 150x, (b) aumento de 1000x e deformado 5%, (c) Aumento de 150x e (d) Aumento de 1000x.	75
4.20	Fractografias em MEV do tubo fraturado: Amostra 1. (a) Aumento 100x; (b) Aumento de 350x da região de transição; (c) Aumento de 1.000x da região frágil; (d) Aumento de 3000x da região frágil; (e) Aumento de 150x da região dúctil e (f) Aumento de 3.000x da região dúctil.	77
4.21	Fractografias em MEV do tubo fraturado: Amostra 2. (a) Aumento 100x; (b) Aumento de 500x da região de transição; (c) Aumento de 1000x da região frágil; (d) Aumento de 3000x da região frágil; (e) Aumento de 1000x da região dúctil e (f) Aumento de 3000x da região dúctil.	78
4.22	Fractografias em MEV do tubo fraturado: Amostra 3. (a) Aumento 100x; (b) Aumento de 500x da região de transição; (c) Aumento de 1000x da região frágil; (d) Aumento de 3000x da região frágil; (e) Aumento de 500x da região dúctil e (f) Aumento de 1000x da região dúctil.	79
4.23	Fractografias em MEV do tubo fraturado: Amostra 4. (a) Aumento 100x; (b) Aumento de 400x da região de transição; (c) Aumento de 1000x da região frágil; (d) Aumento de 5000x da região frágil; (e) Aumento de 500x da região dúctil e (f) Aumento de 1000x da região dúctil.	80
4.24	Gráfico acerca da relação entre a redução da elongação com o percentual da profundidade afetada pelo hidrogênio.	81
4.25	Fractografias em MEV do tubo fraturado: Amostra 6 (H) . (a) Aumento 150x; (b) Aumento de 500x da região de transição; (c) Aumento de 1000x da região dúctil; (d) Aumento de 3000x da região frágil.	83

4.26	Fractografias em MEV do tubo fraturado: Amostra 7 ($H + \sigma + \epsilon$) . (a) Aumento 100x; (b) Aumento de 350x da região de transição; (c) Aumento de 3000x da região frágil; (d) Aumento de 6000x da região frágil; (e) Aumento de 1000x do início da região dúctil e (f) Aumento de 1000x da região dúctil.	84
4.27	Fractografias em MEV do tubo fraturado: Amostra 8 ($H + \epsilon$). (a) Aumento 500x; (b) Aumento de 1000x da região de transição; (c) Aumento de 3000x da região frágil; (d) Aumento de 5000x da região frágil; (e) Aumento de 1000x do início da região dúctil e (f) Aumento de 1000x da região dúctil.	85
4.28	Macrografia do tubo ensaiado em tração uniaxial logo após o ensaio de hidrogenação sob tensão com corrente de 1 A.	87
4.29	Micrografia de uma trinca secundária induzida pelo hidrogênio. Au- mento 500x.	87
4.30	Micrografias de trincas secundárias induzidas pelo hidrogênio. Au- mento 1000x.	88

Lista de Tabelas

2.1	Principais AID e suas respectivas composições químicas (% , em peso). Os aços inoxidáveis austeníticos foram postos a título de comparação	6
2.2	Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis trabalhados e na condição como recozido	19
3.1	Composição química do aço SAF 3207 na condição como recebido . .	41
3.2	Condições de ensaio para hidrogenação sob tensão mecânica equiva- lente a 75% do limite de escoamento - Avaliação do efeito da corrente de proteção catódica.	50
3.3	Condições de ensaio para hidrogenação com corrente catódica fixa - Avaliação do efeito da deformação plástica e tensão elástica.	50
4.1	Razão entre fases (austenita-ferrita) e espaçamento interaustenítico .	52
4.2	Caracterização das fases ferrita e austenita por análise química qua- litativa obtida por <i>EDS</i>	56
4.3	Valores da densidade de corrente e potencial aplicado durante o ensaio de hidrogenação sob tensão obtidos a partir da curva de polarização .	61
4.4	Espectros de dessorção térmica para o aço SAF 3207.	62
4.5	Coeficiente de difusão aparente para as duas amostras submetidas ao ensaio de permeação gasosa. Pressão = 4,5 MPa; temperatura = 150-250°C.	63
4.6	Matriz de amostras e condições de ensaio: Ensaio de tração	68
4.7	Valores da densidade de corrente e quantidade de hidrogênio para cada condição de ensaio	70
4.8	Extensão do dano medido a partir da superfície externa que apresenta fratura frágil	81

Capítulo 1

Introdução

Os aços inoxidáveis duplex (AID) e os aços inoxidáveis super duplex (AISD) têm encontrado uma vasta gama de aplicações nas indústrias *offshore*, papel e celulose, energia e petroquímica. Esses aços apresentam excelentes propriedades, combinando boa resistência mecânica e alta resistência à corrosão sob tensão. Essas propriedades derivam da ação sinérgica entre as fases presentes em sua microestrutura, austenita (γ) e ferrita (δ), e seus elementos liga. Os aços da família duplex são uma alternativa de baixo custo para muitos aços inoxidáveis e até ligas de Níquel. Os AID têm seu uso restrito a aplicações que operam no máximo até 300°C pois, acima desta temperatura, a estabilidade microestrutural fica comprometida devido à precipitação de fases indesejáveis.

Desde a introdução do uso de aços inoxidáveis na composição dos cabos umbilicais e equipamentos submarinos, os AISD têm sido a escolha mais comum entre os aços inoxidáveis. No entanto, devido à escassez do petróleo, os novos projetos de extração estão sendo realizados em águas cada vez mais profundas. A profundidade pode exceder 2500 m aliado a altas temperaturas. Esse ambiente passa a exigir materiais com propriedades mecânicas e resistência à corrosão elevadas, pois nessa condição de alta temperatura os processos de corrosão são intensificados. Com o aumento da profundidade torna-se necessário o aumento da espessura da parede dos tubos de AISD, aumentando significativamente o peso do Umbilical. Fica clara a necessidade do emprego de um material mais resistente do que os AISD para operação em águas profundas e ambientes severos. Surge então a alternativa dos aços inoxidáveis hiper duplex (AIHD) [1].

Os AIHD possuem limite de escoamento no mínimo 20% superior aos AISD, possibilitando a redução da espessura da parede interna dos tubos e, assim, diminuindo o peso dos mesmos. O desafio da extração de petróleo em águas profundas inclui o aumento da temperatura de operação. Os novos AIHD também apresentam resistência à corrosão superior aos seus antecessores, os AISD.

Apesar dos aços da família duplex deterem excelentes propriedades, eles tem

se mostrado susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio quando expostos a ambientes que contém uma fonte desse elemento [2–8]. Algumas falhas foram reportadas para estruturas submarinas fabricadas em duplex que estavam sob proteção catódica [9, 10]. A razão na qual essas falhas ocorreram foi devido à ação conjunta entre carregamento mecânico e a presença de hidrogênio em quantidade suficiente para causar a falha.

A família dos aços duplex não necessita da aplicação de proteção catódica quando submersos em água do mar. Na prática, esses materiais encontram-se em contato elétrico com outras ligas menos nobres nos sistemas submarinos. Para se evitar a corrosão eletroquímica devido ao contato com a água do mar, estas estruturas submarinas se encontram protegidas catodicamente pelo uso de anodos de sacrifício. Nessas condições, o potencial elétrico utilizado é do material menos nobre, nesse caso, o aço carbono. Dessa maneira, evita-se o dano causado pela corrosão, mas em contrapartida gera-se hidrogênio pois o potencial de proteção catódica é suficiente para a evolução deste elemento, que adentra a superfície do metal causando a fragilização pelo hidrogênio. A literatura tem apontado que os AID e os AISD são susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio quando submetidos a potenciais de proteção catódica abaixo de $-850 \text{ mV}(\text{Ag}/\text{AgCl})$ [9, 10].

Este trabalho tem o objetivo de avaliar a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio do aço inoxidável hiper duplex SAF 3207 na forma de tubos do tipo *tubing* desenvolvidos para aplicações na indústria *offshore* sob diferentes condições de carregamento mecânico e sob proteção catódica. Serão discutidos aspectos metalúrgicos e mecânicos acerca da interação entre o hidrogênio e a microestrutura do AIHD sob condições que simulam o uso prático na indústria *offshore*.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Aços inoxidáveis duplex

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são um tipo de liga ferrosa que contém frações aproximadamente iguais de ferrita (δ) e austenita (γ). Eles se solidificam primeiramente como ferrita e, no resfriamento subsequente, a austenita precipita em forma de ilhas na matriz ferrítica pré-existente. A proporção entre as fases ferrita e austenita é ditada pelos elementos de liga. Elementos estabilizadores da ferrita favorecem a formação de ferrita em detrimento de austenita e elementos estabilizadores da austenita, por sua vez, favorecem a formação de austenita. Além dos elementos de liga, o tratamento térmico também pode alterar a razão ferrita/austenita.

A primeira referência do aparecimento dos aços duplex foi reportada por Bain e Griffith em 1927, porém seu uso industrial só foi reportado na Europa nos anos 30, em aplicações na indústria de papel e celulose. As primeiras ligas produzidas tinham um balanço desajustado entre as fases, resultando em propriedades mecânicas e resistência à corrosão insatisfatórias. Essa primeira geração de aços possuía características muito limitadas na condição como soldada, pela fato de se formar um excesso de ferrita na zona afetada pelo calor (ZAC), diminuindo a tenacidade e a resistência à corrosão. Com o surgimento do processo de refino AOD (*argon oxygen decarburization*) em 1968, foi possível controlar com precisão a razão ferrita/austenita dos AID. Nesse momento, surgiu a segunda geração de AID, tendo sua comercialização impulsionada pelo começo das explorações de petróleo no mar do Norte, o que ocasionou uma forte demanda de aços inoxidáveis com alta resistência mecânica e resistência a ambientes agressivos contendo cloretos. Os AID deixaram então de ser um produto exótico, obtendo as mais diversas aplicações, como na indústria de papel e celulose, química, indústria de dessalinização e petróleo e gás [11]. O constante desenvolvimento desse tipo de liga resultou nos aços inoxidáveis super duplex (AISD), largamente aceitos, e nos aços inoxidáveis hiper duplex (AIHD), ainda

pouco estudados, porém com propriedades promissoras.

As propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos AID derivam da interação entre as fases ferrita e austenita. A ferrita é uma fase relativamente frágil, entretanto é resistente à corrosão sob tensão. A austenita, pelo contrário, é dúctil, e pode vir a sofrer corrosão sob tensão. As propriedades resultantes não são resultado de uma simples lei de misturas, mas sim da sinergia e interação entre as fases e os elementos de liga, como apontou Nilsson e Chai [12, 13].

Economicamente os AID são muito atrativos, ainda mais quando se compara aos aços inoxidáveis austeníticos da série 3XX. Por deterem propriedades mecânicas superiores a estes, o uso dos AID possibilita utilizar equipamentos com seções transversais menores e, por conseguinte, mais leves. Além da possibilidade da redução de custo pela redução de peso de material utilizado, os AID possuem menos níquel que os aços austeníticos, elemento de alto custo no mercado de metais.

2.1.1 Tipos de aços inoxidáveis duplex

Assim como os aços inoxidáveis austeníticos, os AID são divididos em classes. Cada classe corresponde a uma faixa do número equivalente à resistência ao pite (PRE_N - *pitting resistance equivalent number*), que equaciona a quantidade dos principais elementos de liga que contribuem para a resistência à corrosão:

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

Por fins práticos os AID são usualmente designados por quatro dígitos, os dois primeiros referentes ao teor de cromo e os dois seguintes referentes ao teor de níquel. O AIHD do presente trabalho é usualmente chamado de 3207, sendo então 32% de cromo e 7% de níquel. No entanto, alguns AID são designados pelos seus nomes comerciais, que nada tem a ver com a composição química, como o URANUS 50, Zeron 100 e o Ferralium 255. Nilsson [14] propôs a classificação dos AID em quatro grupos, entretanto, devido aos recentes desenvolvimentos, essa classificação demandou uma atualização com a adição dos AIHD. Dessa maneira os AID são divididos em cinco grupos:

- **Lean duplex:** São AID baixa liga, de baixo custo e isentos de molibdênio em sua composição. Foram projetados para substituir os aços AISI 304 e 316, superando-os no que se refere à resistência à corrosão sob tensão. O PRE_N para esse grupo é igual a 25.

- **Padrão:** São AID média liga, correspondem a 80% de todo AID comercializado. Sua resistência à corrosão está entre o AISI 316 e o aço super austeníticos 6%Mo+N. Seu PRE_N varia de 30 a 35.
- **25Cr:** São AID alta liga, possuem diferentes frações em peso de molibdênio, cobre e nitrogênio. O valor do PRE_N está entre 35 e 39.
- **Super duplex:** Possuem praticamente o mesmo teor de níquel que o grupo 25Cr, porém com adições extras de molibdênio e nitrogênio. Seu PRE_N varia de 40 a 45.
- **Hiper duplex:** Se trata do AID mais ligado, seu PRE_N deve ser superior a 45, mas usualmente está em torno de 50. Foram projetados para aumentar a vida em serviço em ambientes extremamente corrosivos. Possuem resistência mecânica bastante superior aos AISD e praticamente a mesma ductilidade [15]

Na tabela 2.1 estão relacionados os principais tipos de AID e os aços inoxidáveis austeníticos a título de comparação.

Tabela 2.1: Principais AID e suas respectivas composições químicas (% em peso). Os aços inoxidáveis austeníticos foram postos a título de comparação. Adaptado de [11].

Classe	UNS No.	EN No.	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	W
Aços inoxidáveis duplex trabalhados termicamente										
Classes de primeira geração										
329	S32900	1.4460	0.08	23.0–28.0	2.5–5.0	1.0–2.0	–	1.00	–	–
**	S31500	1.4424	0.03	18.0–19.0	4.3–5.2	2.5–3.0	0.05–0.1	–	–	–
	S32404		0.04	20.5–22.5	5.5–8.5	2.0–3.0	0.20	2.00	1.0–2.0	–
Classes de segunda geração										
“Lean”										
	S32001	1.4482	0.03	19.5–21.5	1.0–3.0	0.6	0.05–0.17	4.0–6.0	1.0	–
	S32101	1.4162	0.04	21.0–22.0	1.35–1.7	0.1–0.8	0.20–0.25	4.0–6.0	0.1–0.8	–
	S32202	1.4062	0.03	21.5–24.0	1.0–2.8	0.45	0.18–0.26	2.00	–	–
	S82011		0.03	20.5–23.5	1.0–2.0	0.1–1.0	0.15–0.27	2.0–3.0	0.5	–
2304	S32304	1.4362	0.03	21.5–24.5	3.0–5.5	0.05–0.6	0.05–0.20	2.50	0.05–0.60	–
		1.4655	0.03	22.0–24.0	3.5–5.5	0.1–0.6	0.05–0.20	2.00	1.0–3.0	–
Padrão										
	S32003		0.03	19.5–22.5	3.0–4.0	1.5–2.0	0.14–0.20	2.00	–	–
2205	S31803	1.4462	0.03	21.0–23.0	4.5–6.5	2.5–3.5	0.08–0.20	2.00	–	–
2205	S32205	1.4462	0.03	22.0–23.0	4.5–6.5	3.0–3.5	0.14–0.20	2.00	–	–
25 Cr										
	S31200		0.03	24.0–26.0	5.5–6.5	1.2–2.0	0.14–0.20	2.00	–	–
	S31260		0.03	24.0–26.0	5.5–7.5	2.5–3.5	0.10–0.30	1.00	0.2–0.8	0.1–0.5
	S32506		0.03	24.0–26.0	5.5–7.2	3.0–3.5	0.08–0.20	1.00	–	0.05–0.30
	S32520	1.4507	0.03	24.0–26.0	5.5–8.0	3.0–4.0	0.20–0.35	1.50	0.5–2.0	–
255	S32550	1.4507	0.04	24.0–27.0	4.5–6.5	2.9–3.9	0.10–0.25	1.50	1.5–2.5	–
Super duplex										
2507	S32750	1.4410	0.03	24.0–26.0	6.0–8.0	3.0–5.0	0.24–0.32	1.20	0.5	–
	S32760	1.4501	0.03	24.0–26.0	6.0–8.0	3.0–4.0	0.20–0.30	1.00	0.5–1.0	0.5–1.0
	S32808		0.03	27.0–27.9	7.0–8.2	0.8–1.2	0.30–0.40	1.10	–	2.1–2.5
	S32906		0.03	28.0–30.0	5.8–7.5	1.5–2.6	0.30–0.40	0.80–1.5	0.8	–
	S32950		0.03	26.0–29.0	3.5–5.2	1.0–2.5	0.15–0.35	2.00	–	–
	S39274		0.03	24.0–26.0	6.8–8.0	2.5–3.5	0.24–0.32	1.0	0.2–0.8	1.5–2.5
	S39277		0.025	24.0–26.0	6.5–8.0	3.0–4.0	0.23–0.33	0.80	1.2–2.0	0.8–1.2
		1.4477	0.03	28.0–30.0	5.8–7.5	1.5–2.6	0.30–0.40	0.80–1.50	≤0.8	–
Hyper duplex										
	S32707		0.03	26.0–29.0	5.5–9.5	4.0–5.0	0.30–0.50	1.50	1.0	–
	S33207		0.03	29.0–33.0	6.0–9.0	3.0–5.0	0.40–0.60	1.50	1.0	–

Classe	UNS No.	EN No.	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	W
Aços inoxidáveis austeníticos trabalhados termicamente										
304L	S30403	1.4307	0.03	17.5–19.5	8.0–12.0	–	0.10	2.00	–	–
316L	S31603	1.4404	0.03	16.0–18.0	10.0–14.0	2.0–3.0	0.10	2.00	–	–
317L	S31703	1.4438	0.03	18.0–20.0	11.0–15.0	3.0–4.0	0.10	2.00	–	–
317LMN	S31726	1.4439	0.03	17.0–20.0	13.5–17.5	4.0–5.0	0.10–0.20	2.00	–	–
904L	N08904	1.4539	0.02	19.0–23.0	23.0–28.0	4.0–5.0	0.10	2.00	1.0–2.0	–
Aços inoxidáveis duplex fundidos										
CD4MCu Grade 1A	J93370		0.04	24.5–26.5	4.75–6.0	1.75–2.25	–	1.00	2.75–3.25	–
CD4MCuN Grade 1B	J93372		0.04	24.5–26.5	4.7–6.0	1.7–2.3	0.10–0.25	1.00	2.7–3.3	–
CD3MCuN Grade 1C	J93373		0.03	24.0–26.7	5.6–6.7	2.9–3.8	0.22–0.33	1.20	1.4–1.9	–
CE8MN Grade 2A	J93345		0.08	22.5–25.5	8.0–11.0	3.0–4.5	0.10–0.30	1.00	–	–
CD6MN Grade 3A	J93371		0.06	24.0–27.0	4.0–6.0	1.75–2.5	0.15–0.25	1.00	–	–
CD3MN Cast 2205 Grade 4A	J92205		0.03	21.0–23.5	4.5–6.5	2.5–3.5	0.10–0.30	1.50	–	–
CE3MN Cast 2507 Grade 5A	J93404	1.4463	0.03	24.0–26.0	6.0–8.0	4.0–5.0	0.10–0.30	1.50	–	–
CD3MWCuN Grade 6A	J93380		0.03	24.0–26.0	6.5–8.5	3.0–4.0	0.20–0.30	1.00	0.5–1.0	0.5–1.0
Aços inoxidáveis austeníticos fundidos										
CF3 (cast 304L)	J92500	1.4306	0.03	17.0–21.0	8.0–12.0	–	–	1.50	–	–
CF3M (cast 316L)	J92800	1.4404	0.03	17.0–21.0	9.0–13.0	2.0–3.0	–	1.50	–	–

2.1.2 Composição química e efeitos dos elementos de liga sobre as propriedades dos aços inoxidáveis duplex

Cromo

Os elementos ferritizantes estabilizam a estrutura CCC, sendo o cromo (Cr) um deles. Algumas equações empíricas quantificam o efeito dos principais elementos de liga em termos de cromo equivalente (Cr_{eq}), sendo a equação 2.2 a mais empregada para os AID [16]:

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0,7 \times \%Nb \quad (2.2)$$

O cromo tem como principal objetivo melhorar a resistência à corrosão pela formação de um filme protetor passivo de óxido de cromo (Cr_2O_3). Um aumento no teor de cromo resulta numa maior resistência à corrosão, devido à maior estabilidade do filme passivo. Em contrapartida, um excesso no teor de cromo pode possibilitar a precipitação de fases intermetálicas deletérias, como a fase sigma, que reduz a ductilidade, tenacidade e a resistência à corrosão. Um aumento do teor de cromo também influencia o balanço de fases do aço. Para manter a proporção correta será necessária a adição de formadores da fase austenita, como o níquel e nitrogênio. Uma quantidade mínima de 11,5% em peso de cromo é necessária para garantir a estabilidade do filme passivo nos aços inox, porém no caso dos AID, o teor mínimo de cromo é de 20%, significativamente maior do que a maioria dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos [16–18].

Níquel

Diferentemente do cromo, o níquel (Ni) pertence a outro grupo de elementos que estabilizam a fase austenita, de estrutura CFC [16]:

$$Ni_{eq} = \%Ni + 35 \times \%C + 20 \times \%N + 0,25 \times \%Cu \quad (2.3)$$

Dessa maneira, o níquel é adicionado ao AID para manter o balanço entre as fases ferrita/austenita. As equações 2.2 e 2.3 devem ser balanceadas para se obter a proporção de fases desejada, em geral de 40 a 60% de ferrita junto ao tratamento térmico adequado. O Ni promove uma mudança de estrutura cristalina do aço inoxidável, de cúbica de corpo centrado (ferrítico) para cúbica de face centrada (austenítico) (Figura 2.1). Os aços inoxidáveis ferríticos contêm uma quantidade muito baixa de níquel, os AID contêm de 1,5 a 7%, e os aços austeníticos da série 300 contêm pelo menos 6% de Ni.

Um excesso na quantidade de níquel pode ser maléfico, aumentando a possibilidade de precipitação de fases deletérias, pois o aumento de Ni eleva a fração de

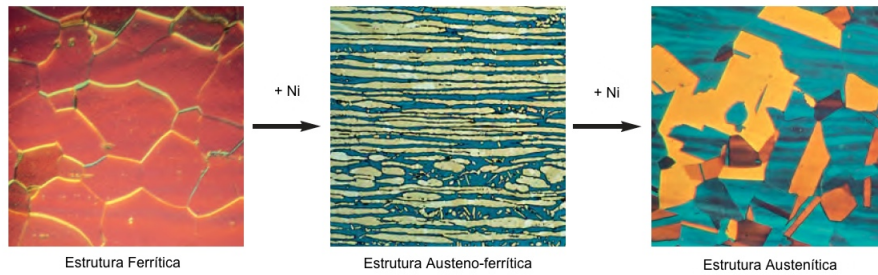


Figura 2.1: Com o aumento do teor de níquel a microestrutura do aço inoxidável muda de ferrítica para austeno-ferrítica. Adaptado de [11].

austenita bem acima de 50%, enriquecendo a ferrita em elementos de liga δ -gênicos como o Mo e o Cr. Quando a liga for exposta a temperaturas entre 650-1000°C existirá grandes chances de ocorrer precipitação de fase sigma (σ). O incremento do teor de Ni pode também acelerar a formação de alfa linha (α'), fragilizando a ferrita. Uma descrição detalhada sobre a formação dessas fases intermetálicas será dada no item 2.1.3.

Molibdênio

O molibdênio (Mo), assim como o cromo, exerce o efeito de estabilizar a ferrita. Sua adição tem o efeito benéfico de aumentar a resistência à corrosão por pites e por frestas em soluções contendo cloretos, sendo este elemento três vezes mais efetivo que o cromo, como mostra a equação 2.1 [16]. Entretanto, o Mo também aumenta a tendência à formação de fases indesejáveis quando o teor ultrapassa 5% em peso. A adição de pelo menos 3% é recomendável, enquanto o limite de 5% não deve ser ultrapassado [17].

Manganês

O manganês (Mn) tem a propriedade de aumentar a resistência à abrasão e fricção e ainda a resistência mecânica sem comprometer a ductilidade. Outra propriedade do Mn é de se associar ao enxofre formando MnS, evitando a formação de FeS, um sulfeto de baixo ponto de fusão. Nos AID modernos, a adição deste elemento contribui no sentido de aumentar a solubilidade do nitrogênio, evitando sua degasagem. A adição excessiva de Mn pode diminuir significativamente a temperatura crítica de pite (*CPT - Critical Pitting Temperature*). A adição combinada de N e Mn aumenta a resistência ao pite e contra-ataca problemas singulares associados ao Mn [16, 19].

Cobre

Sabe-se que a presença de cobre (Cu) nos aços inoxidáveis austeníticos reduz a taxa de corrosão em meios não oxidantes e em ácido sulfúrico. Em geral, a adição de Cu

nos AID está limitado em 2%. Acima deste valor, a ductilidade a quente é reduzida e pode ocorrer endurecimento por precipitação. A adição correta de cobre pode levar à precipitação de partículas finas ricas em Cu na faixa de temperatura 300-600°C. Esses precipitados não afetam as propriedades mecânicas de maneira significativa, mas melhoram a resistência à corrosão-abrasão em peças fundidas [16].

Tungstênio

A adição de tungstênio (W) até 2% nos AID aumenta a resistência à corrosão por pites e por frestas, devido ao aumento da extensão do potencial de passivação e à diminuição da corrente de passivação, i_{pass} [16]. O W é conhecido por propiciar a formação de intermetálicos na faixa de temperatura de 700-1000°C e ainda a formação de austenita secundária no metal de solda. Em relação à precipitação de fase σ , o W é termodinamicamente equivalente ao Mo, porém com cinética diferente. Observou-se ainda que a formação da fase chi (χ) é mais rápida em AID que contém adições de W do que aqueles que não o contém [16, 19, 20].

Silício

A adição de silício (Si) é vantajosa em ambientes contendo ácido nítrico, e ainda ajuda a evitar a oxidação em altas temperaturas. Altas concentrações de Si (3,5-5,5%) propiciam uma melhora substancial da resistência à formação de pites e praticamente torna imune o AID de sofrer corrosão sob tensão. No entanto, como o Si aumenta a susceptibilidade de formação de fase σ , sua concentração é mantida abaixo de 1%.

Nitrogênio

O nitrogênio (N) possui um papel muito importante nas propriedades dos AID, aumentando a resistência à corrosão e mecânica e melhorando a soldabilidade. Ele ainda é um forte elemento estabilizador da austenita, assim como o níquel, podendo substituí-lo neste papel, uma vez que é mais efetivo, como mostra a equação 2.3 [11].

O N é o elemento de liga mais efetivo no endurecimento por solução sólida. Ele não oferece a desvantagem do carbono, também endurecedor por solução sólida, uma vez que não causa problemas relacionados à sensitização. Outros benefícios metalúrgicos são a supressão da dissolução da austenita na ZAC e o retardamento da cinética na precipitação das fases σ e χ , reduzindo o particionamento de Cr [16]. O N melhora substancialmente a resistência à corrosão localizada, por pites e frestas, assim como eleva a temperatura crítica de pite.

Ele assume um papel muito importante na estabilidade microestrutural dos novos AIHD. Como esses aços possuem elevados teores de Cr e Mo, a tendência da

precipitação de fases ricas em Cr-Mo(σ e χ) é diminuída pela presença do N [12].

Carbono, enxofre e fósforo

Adições de carbono (C) são mantidas abaixo de 0,03% para evitar a precipitação de carbonetos de cromo e a sensitização. Os teores de fósforo (P) e enxofre (S) são controlados para evitar problemas relacionados a trincas de solidificação durante o resfriamento do metal de solda e a formação de sulfetos de baixo ponto de fusão como FeS e NiS [16].

2.1.3 Transformações de fases e microestrutura

Existem diversas maneiras de representar o sistema Fe-Cr-Ni, sendo mais usuais os diagramas pseudobinários e isotermas de diagramas ternários. Os diagramas de fases atuais para os AID modernos são obtidos por programas de termodinâmica computacional. A título de exemplo, foi utilizado o programa ThermocalcTM, disponível no Laboratório de Propriedades Mecânicas da COPPE/UFRJ, para a liga do presente trabalho, SAF 3207HD (ver composição química na tabela 3.1). Os diagramas simulados servem para auxiliar na rota metalúrgica, tanto para o processamento termomecânico quanto para tratamentos térmicos.

Primeiramente, o AIHD se solidifica como ferrita na temperatura *liquidus* em torno de 1450°C. Com o decréscimo da temperatura, o líquido remanescente se torna cada vez mais rico em elementos γ -gênicos (carbono, nitrogênio, manganês e níquel) e se solidifica formando a fase austenita em temperaturas mais baixas.

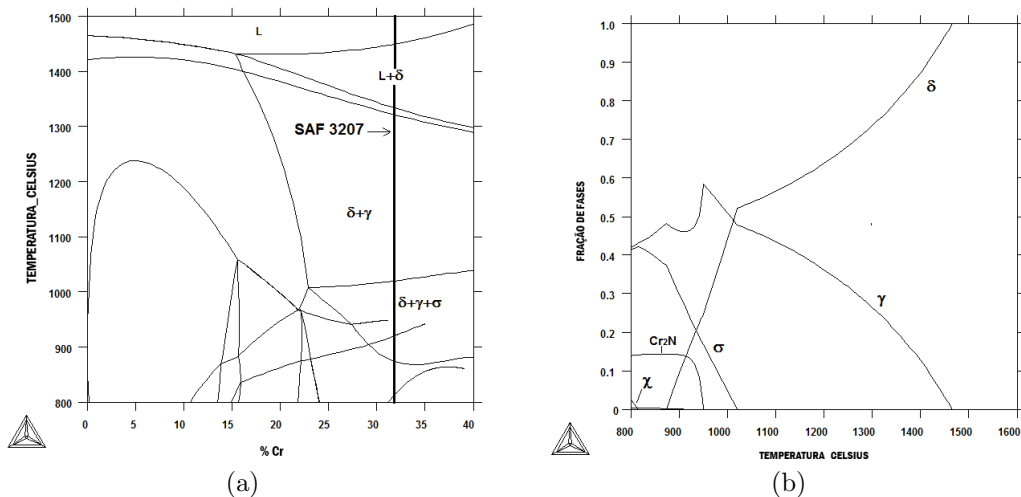


Figura 2.2: (a) Diagrama de fase do aço SAF 3207HD. A composição da liga é indicada pela linha pontilhada; (b) Frações das fases γ , δ , σ , χ e Cr_2N em função da temperatura. Ambos calculados pelo programa ThermocalcTM.

Pela figura 2.2a é possível definir uma janela de temperatura onde pode ocorrer

o trabalho a quente, pois a estrutura ainda é bifásica ($\delta + \gamma$) na faixa de temperatura 1050-1320°C. Em temperaturas próximas a 1300°C pode ocorrer oxidação a quente, enquanto abaixo de 1000°C pode ocorrer a fragilização devido à precipitação de fases intermetálicas. A partir da figura 2.2b é possível definir a temperatura de recozimento que dependerá a proporção de fases desejada. Em prática, o material é recozido na temperatura escolhida e resfriado rapidamente, mantendo a proporção de fases prevista em altas temperaturas. Devido ao pequeno tamanho de grão, os AID tornam-se superplásticos durante o trabalho a quente e esse tratamento termomecânico gera uma elongação dos grãos na direção de laminação. O resultado é uma estrutura extremamente anisotrópica. A microestrutura típica de um tubo de AIHD que foi extrudado e em seguida foi laminado por ‘passo peregrino’ e recozido é mostrada na figura 2.3 [14].

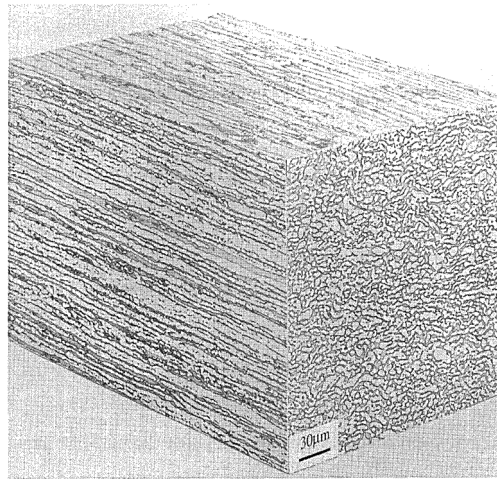


Figura 2.3: Microestrutura típica do tubo do aço SAF 2507 e SAF 3207HD na condição recozido [14].

A microestrutura ideal dos AID é puramente austeno-ferrítica. Contudo, na prática isso pode não ocorrer nos casos em que a velocidade de resfriamento não pode ser rigorosamente controlada. São os casos de peças com dimensões muito grandes e ciclo térmico de soldagem. Nesse sentido, fases indesejáveis podem se formar na faixa de temperatura de 300 a 1000°C. A precipitação de fases secundárias é essencialmente causada pela instabilidade termodinâmica da ferrita [14].

A figura 2.4 mostra um diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) ilustrativo para os AID, onde duas faixas de temperaturas distintas são caracterizadas pelo aparecimento de dois grupos de fases secundárias. Na primeira faixa, compreendida entre 600 a 1000°C, pode ocorrer a precipitação da fase mais deletéria para esses aços, a fase σ , que pode vir a ocorrer facilmente em materiais soldados de maneira incorreta. A segunda faixa, de 300 a 600°C, apresenta cinética de transformação mais lenta. O efeito da presença desta fase é conhecida como a fragilização dos 475°C.

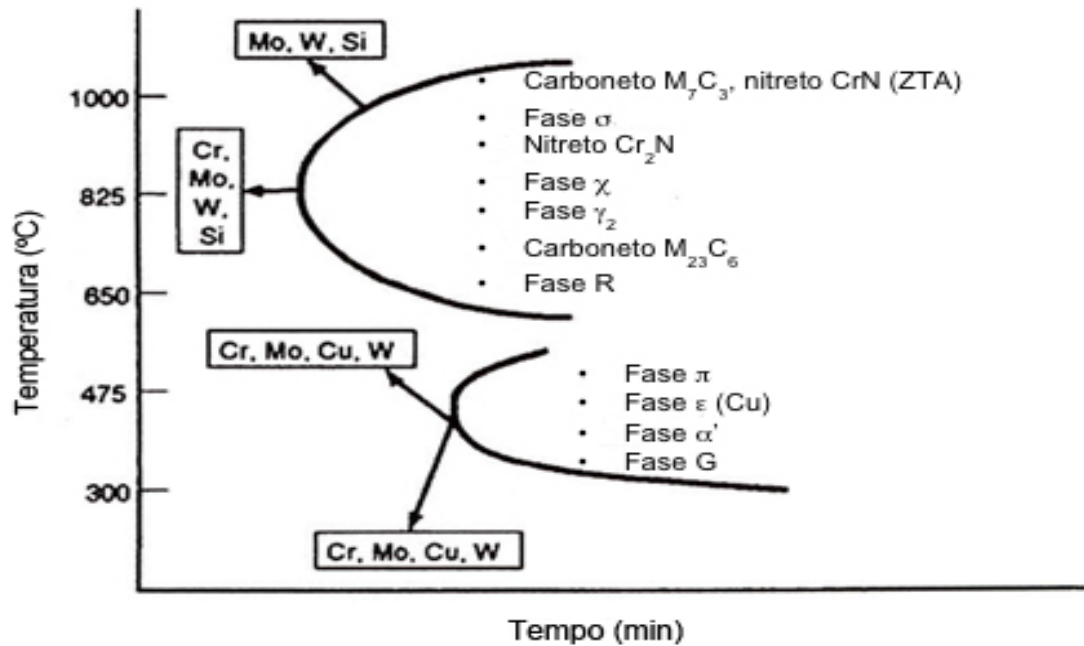


Figura 2.4: Diagrama TTT ilustrativo comum a todos AID. Adaptado de [21].

Mesmo abaixo de 300°C, ainda podem ocorrer transformações de fases, porém não dependentes da temperatura. Essas transformações ocorrem a partir da austenita, metaestável, podendo ser induzidas por deformação plástica ou pela interação com o hidrogênio.

Austenita secundária (γ_2)

É dita austenita primária (γ) a fase CFC que se forma após a solidificação da ferrita em altas temperaturas ($\approx 1300^\circ\text{C}$). No entanto, a austenita pode se formar em baixas temperaturas, em torno de 650°C , após a formação da estrutura bifásica, dando origem à austenita secundária (γ_2). A condição mais comum para o aparecimento de γ_2 é durante a soldagem multipasse, como resultado de aquecimentos cíclicos [12]. A transformação pode ocorrer de três maneiras distintas:

1. Por transformação adifusional
2. Como precipitados do tipo Widmannstätten
3. Por reação eutetóide, $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$

No primeiro caso, abaixo de 650°C , γ_2 tem a mesma composição química da ferrita que a envolve, sugerindo a ocorrência de uma transformação de fase adifusional, com características similares à transformação martensítica. No segundo caso, em temperaturas entre $650\text{-}800^\circ\text{C}$, onde a difusão é facilitada, a austenita secundária

pode precipitar com morfologia tipo Widmannstätten, obedecendo a orientação cristalográfica tipo K-S. A concentração de elementos γ -gênicos na austenita secundária é substancialmente menor se comparada à austenita primária. No último caso, a reação eutetóide pode ocorrer na faixa de temperatura de 700-900°C, resultando em $\sigma + \gamma_2$. A austenita secundária formada se torna cada vez mais rica em Ni e rejeita o Cr e o Mo, que dão origem a fase σ . Similarmente, a austenita secundária que se forma na interface δ/γ se torna pobre em Cr, particularmente quando nitretos Cr_2N se formam cooperativamente [14, 16].

Fase Chi (χ)

A fase Chi (χ) nucleia principalmente na interface δ/γ e com menos frequência nos contornos de grão ferríticos, na faixa de temperatura de 600 a 900°C. Esta fase nucleia na mesma faixa de temperatura da fase σ , ocorrendo nos primeiros momentos de envelhecimento isotérmico, sempre em frações pequenas. Após longos períodos de envelhecimento, a fase χ se torna um ponto de nucleação para a fase σ , acelerando a cinética de precipitação desta última fase. A figura 2.5 mostra a fase χ que nucleou nos contornos de grão ferríticos [16, 22].

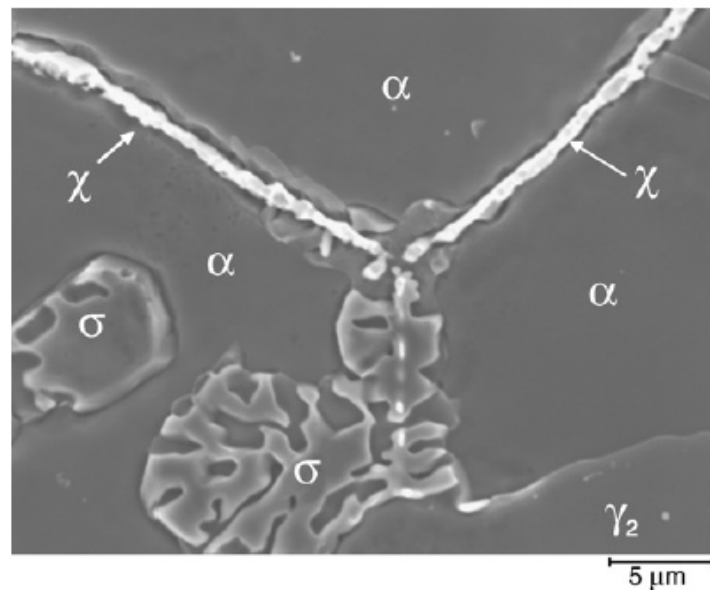


Figura 2.5: Precipitação da fase χ no contorno de grão ferrítico e crescimento da fase σ , AID fundido [22].

Esta fase está relacionada a efeitos negativos na tenacidade e na resistência à corrosão. Sua existência está associada aos sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-Ni-Mo e Fe-Cr-Ni-Ti. Nos AID sua existência está condicionada a uma concentração mínima de molibdênio [17].

Fase Sigma (σ)

A fase sigma é a fase deletéria mais conhecida e estudada que está presente nos AID. A susceptibilidade à sua formação se torna cada vez mais marcante com o aumento do teor de cromo e molibdênio, resultando na aproximação do cotovelo da curva TTT para tempos mais curtos, assim como para temperaturas mais elevadas (figura 2.4). Esta fase se forma em temperaturas entre 650 e 1000°C e sua presença está sempre associada à uma drástica redução da energia absorvida no ensaio de impacto e à diminuição da resistência à corrosão [16]. Wang *et al.* [23] evidenciaram que a fase σ precipita nos AID seguindo a seguinte ordem de preferência: interfaces δ/γ , contornos de subgrão δ/δ e contornos de grão de alta energia δ/δ , podendo crescer na forma de placas, lamelas eutetóides $\sigma + \gamma_2$ e agregados lamelares $\delta + \sigma$. Para o tempo de exposição de 72 horas na temperatura de 850°C, Nilsson *et al.* demonstraram, utilizando a liga 29Cr-6Ni-2Mo-0,38N, que a ferrita pode ser completamente exaurida, dando origem quase que totalmente à fase sigma [24]. A figura 2.6 mostra diferentes morfologias que a fase sigma pode assumir dependendo da temperatura e do tempo de exposição.

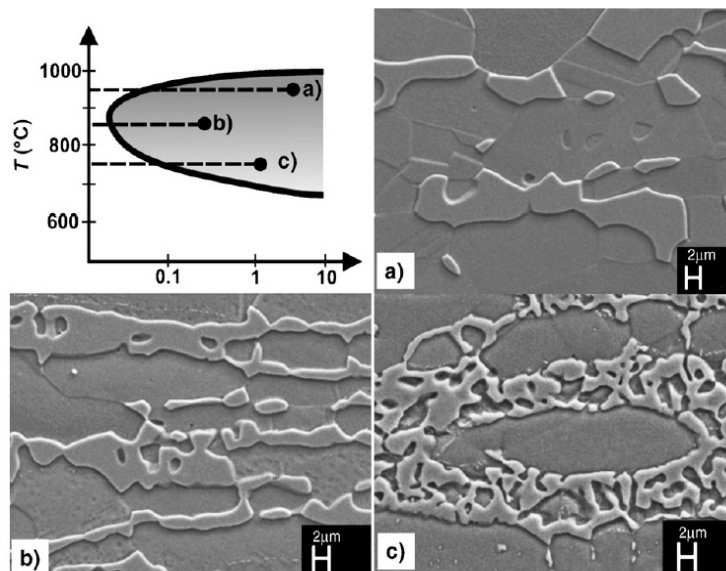


Figura 2.6: Morfologia da fase σ para cada condição de tratamento isotérmico. (a) 950°C, (b) 850°C, (c) 750°C. Adaptado de [22].

Carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3

A grande maioria dos AID modernos e laminados possuem baixo teor de carbono, menos de 0,03% em peso, e a quantidade máxima de precipitados não ultrapassa os 0,5% em volume. A alta mobilidade do átomo de carbono na rede cristalina faz com que os carbonetos se formem antes de qualquer outra fase. Na faixa de temperatura

de 950 a 1050°C ocorre a precipitação dos carbonetos do tipo M_7C_3 , enquanto que abaixo de 950°C ocorre a formação do tipo $M_{23}C_6$. Os dois tipos de carbonetos são observados predominantemente nas interfaces δ/γ , mas a precipitação nos contornos de grão δ/δ e γ/γ também foi observado [14, 17].

Nitretos Cr_2N e CrN

Como dito anteriormente, o nitrogênio é adicionado intencionalmente aos AID com o intuito de estabilizar a austenita e aumentar tanto a resistência mecânica quanto a resistência à corrosão. O nitrogênio em solução sólida pode ainda retardar a formação de fases intermetálicas.

Os nitretos podem precipitar de duas maneiras: por resfriamento rápido a partir da temperatura de 1300°C ou por envelhecimento isotérmico na faixa de temperaturas de 700 a 950°C.

Quando o material é submetido a altas temperaturas, a fração volumétrica de ferrita aumenta, assim como a solubilidade do nitrogênio nesta fase. Durante o resfriamento rápido subsequente, o nitrogênio supersaturado na ferrita não é capaz de escapar para a austenita e precipita no seio do grão ferrítico na forma de nitretos Cr_2N e CrN de estruturas hexagonal e cúbica, respectivamente (figura 2.7a). Tal precipitação pode ocorrer na ZAC durante a soldagem, devendo ser evitado, pois a presença do nitreto Cr_2N reduz o potencial de pite, enquanto a presença do nitreto CrN parece não prejudicar as propriedades do aço [17, 25].

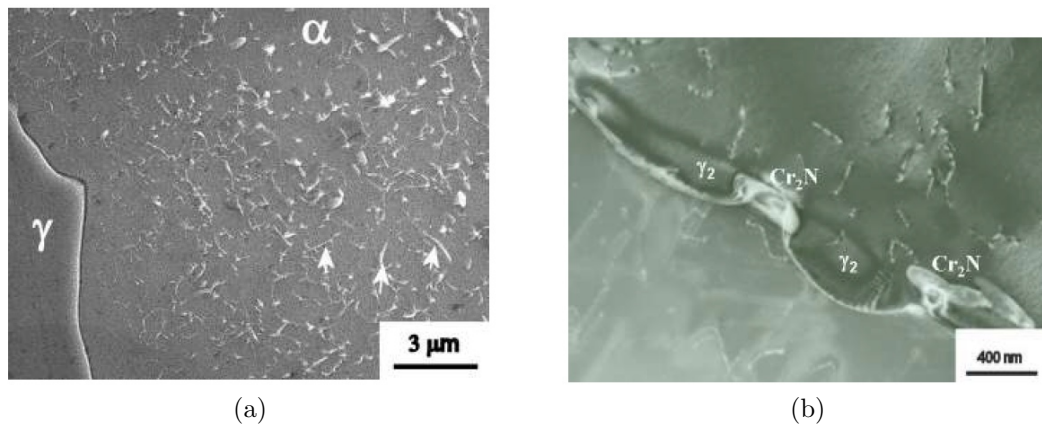


Figura 2.7: (a) Nitretos de cromo precipitados intragranularmente durante têmpera a partir da temperatura de 1300°C e (b) Nitreto Cr_2N formado na interface γ/δ após 3 minutos exposição na temperatura de 900°C, AID SAF 2507. Adaptado de [14].

A segunda maneira que os nitretos de cromo podem se formar é durante o envelhecimento isotérmico na mesma faixa de temperatura da precipitação dos carbonetos $M_{23}C_6$ (700-900°C). Durante a exposição nessa faixa de temperatura os nitretos se formam em pequena quantidade, preferencialmente na austenita (figura 2.7b).

Ao contrário da fase σ , que necessita de uma velocidade de resfriamento suficientemente rápida para que não ocorra sua precipitação, os nitretos de cromo podem precipitar durante o resfriamento brusco. Este fato requer que o resfriamento seja controlado para que não ocorra a precipitação de nenhuma dessas fases. A figura 2.8 mostra o desafio da fabricação e soldagem dos AIHD. Por serem muito ligados, existe uma janela estreita de temperatura para que um resfriamento adequado ocorra a partir da condição recozida ou durante os ciclos térmicos da soldagem.

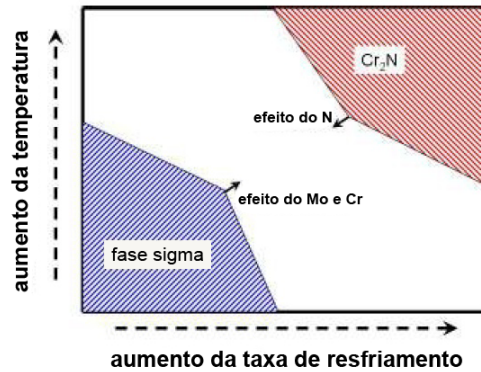


Figura 2.8: Diagrama esquemático que mostra a condição de temperatura e taxa de resfriamento em que ocorre a precipitação das fases σ e Cr_2N . Adaptado de Nilsson [14].

Fase Alfa linha (α')

A precipitação da fase α' está sempre associada ao termo fragilização dos 475°C (475°C *Embrittlement*) e sua precipitação ocorre comumente na ligas Fe-Cr, como os aços inoxidáveis ferríticos e duplex, contendo de 13 a 90% de cromo [26]. O fenômeno fragilização dos 475°C é responsável pelo aumento da dureza e resistência à tração e diminuição da resistência ao impacto, ductilidade, resistividade elétrica e resistência à corrosão. A principal razão desta fragilização é a precipitação da fase α' de estrutura cúbica de corpo centrado coerente, rica em cromo e que possui parâmetro de rede levemente superior à fase CCC ferrítica da matriz. Os precipitados são pequenos, com tamanho variando de 20 a 200 Å, e oferecem grande resistência ao coalescimento, mesmo para tempos de exposição muito longos, ou seja, não ocorre superenvelhecimento [27]. A cinética da transformação da fase α' é substancialmente mais lenta em comparação a das fases σ e χ , por isso, é um tanto quanto improvável que sua formação ocorra durante o resfriamento do processo de soldagem.

O mecanismo de precipitação da fase α' é devido a lacuna de miscibilidade no diagrama Fe-Cr que ocorre abaixo de 500°C. Dentro do campo espinodal, a ferrita δ , rica em ferro, se decompõe espinodalmente na fase α' , rica em cromo, enquanto

que fora do campo espinodal, mas ainda dentro da lacuna de miscibilidade, a transformação $\delta \rightarrow \alpha'$ ocorre pelo mecanismo de nucleação e crescimento [14].

Esse tipo de fragilização leva à fratura frágil por clivagem nas regiões ferríticas e não afeta a austenita, que se mantém dúctil com aparência de ondulações, como mostra a figura 2.9. O grau de fragilização é sensível ao teor de cromo. O cromo tende a aumentar a fração volumétrica de ferrita e ainda acelerar a cinética de precipitação.

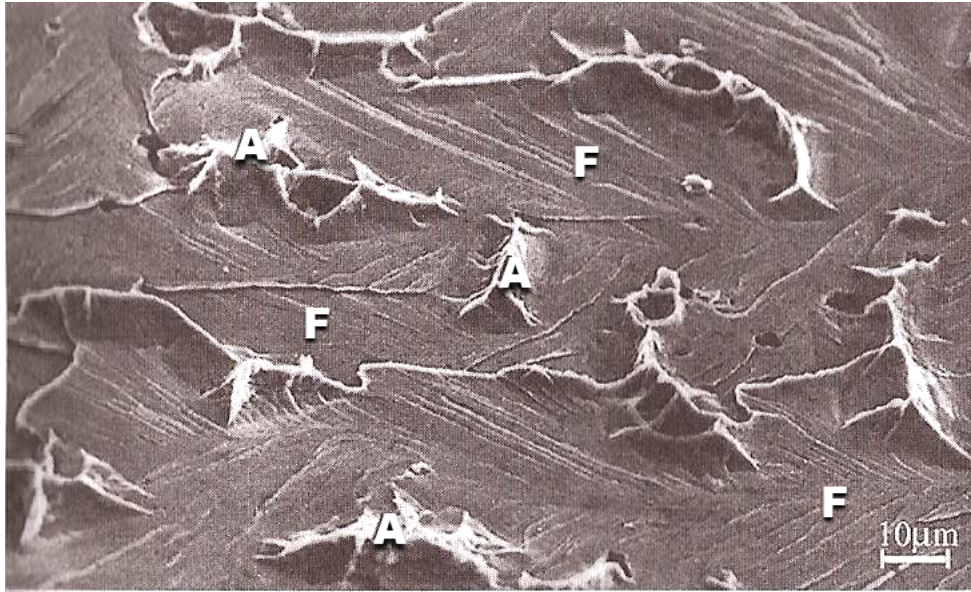


Figura 2.9: Fratura frágil por clivagem na ferrita devido a precipitação de α' . F=ferrita; A=austenita. Adaptado de [17].

Fases R, Tau (τ) e Pi(π)

A fase R, ou Laves, se forma em pequena quantidade na faixa de temperatura de 550 a 650°C após muitas horas de exposição em sítios intra e intergranulares. Esta fase é rica em molibdênio e sua presença pode comprometer tanto a formação de pites quanto a tenacidade [28].

A fase τ foi recentemente descoberta e ainda pouco estudada [14]. Não se sabe ainda quais são as implicações da precipitação desta fase nos AID. Ela se forma após longos períodos de exposição na faixa de temperaturas de 550 a 650°C e apresenta morfologia de agulha precipitada nos contornos de grão ferríticos [16].

A existência da fase π foi recentemente descoberta no metal de solda de um AID de composição 22Cr-8Ni-3Mo. Esta fase se forma após envelhecimento isotérmico na temperatura de 600°C e sua presença contribui para a perda de tenacidade e resistência à formação de pites [14].

2.1.4 Resistência à tração

Os AID possuem resistência à tração, superiores aos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. A principal característica desses aços é o alto valor da tensão limite de escoamento que chega a ser duas vezes maior que a dos aços inoxidáveis austeníticos. O limite de resistência à tração também é elevado, enquanto que a elongação é, na maioria das vezes, maior que 25%. A combinação dessas propriedades possibilita o emprego dos AID com seções resistentes mais finas em relação aos AIA, possibilitando grande redução de peso de material utilizado e, por conseguinte, menor dispêndio de capital. As propriedades mecânicas dos aços da família duplex comparados a outros aços inoxidáveis em tração estão listadas na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis trabalhados e na condição como recozido. Adaptado de [11, 15, 16].

	Classe	$R_{LE}[\text{MPa}]_{min}$	$R_T[\text{MPa}]_{min}$	Elongação(%) $_{min}$	Dureza(HRC)
Ferrítico	409	205	380	20	-
	Super ferrítico 4Mo	415	550	20	20
Austenítico	316L	170	485	40	-
	Super austenítico 6Mo	300	650	35	-
Duplex	329	485	620	15	28
	2205	450	620	25	31
	2304	400	600	25	32
	2507 (Super duplex)	550	750	25	32
	3207(Hiper duplex)	770	850	25	36

Era de se esperar que uma lei linear de misturas, considerando as propriedades isoladas correspondentes à ferrita e à austenita, fosse suficiente para determinar as propriedades dos AID, o que acaba ocorrendo quando se observa a elongação à fratura desse aços, ($\epsilon_{duplex} = f_{\delta} \cdot \epsilon_{\delta} + f_{\gamma} \cdot \epsilon_{\gamma}$). Porém, isso não ocorre para a tensão limite de escoamento e o limite de resistência à tração, sugerindo que algo mais complexo deva ocorrer nesse tipo de aço. Usualmente a ferrita é mais resistente que a austenita para uma mesma quantidade de intersticiais. A solubilidade de intersticiais, como o C e o N, é maior na austenita. Nos AID modernos ($N > 0,14\%_{em\ peso}$), o nitrogênio é particionado, tornando a austenita mais resistente por solubilizar mais N. Adicionalmente, é esperado que a deformação plástica ocorra mais pronunciadamente na austenita. O tamanho de grão dos AID é consideravelmente menor em relação aos AIF e AIA de mesma composição química, devido ao fato do grão ferrítico impedir o crescimento do grão austenítico e este exercer o mesmo efeito no grão ferrítico [12, 29].

Gunn [16] afirma que a resistência dos AID é resultado de mecanismos que atuam simultaneamente, sendo eles [16]:

1. Endurecimento por solução sólida intersticial (C, N).
2. Endurecimento por solução sólida substitucional (Cr, Mo, Ni, etc.).
3. Aumento da resistência pelo refino de grão devido à presença de suas fases.
4. Possibilidade de endurecimento devido à formação de γ_2 .
5. Tensões induzidas pelas contrações das duas fases durante o resfriamento a partir da temperatura de recozimento.

Os últimos desenvolvimentos das ligas duplex convergiram para a criação dos novos AIHD. Esses aços possuem tensão limite de escoamento no mínimo 20% superior a de seus antecessores, os AISD. O aumento substancial da resistência dos AIHD é devido principalmente aos itens 1, 2 e 3.

As propriedades mecânicas dos AID trabalhados são extremamente anisotrópicas. A anisotropia das propriedades é causada pela laminação a quente ou a frio que resulta em uma estrutura de grãos alongados na direção paralela à direção de laminação, configurando textura cristalográfica extremamente pronunciada (ver figura 2.3). A resistência do material conformado é maior na direção normal ao eixo de laminação do que na direção paralela. A resistência ao impacto também é influenciada, sendo maior quando o entalhe é posicionado perpendicularmente à direção de laminação.

2.1.5 Tenacidade

A boa tenacidade, em baixas temperaturas, dos AID está associada à austenita. Floreen e Hayden [30] mostraram que a fratura frágil por clivagem na ferrita era retardada pela presença da austenita, mais dúctil. A tenacidade ao impacto dos AID diminui com o aumento na adição dos elementos de liga, existindo uma grande diferença entre o *lean* duplex (23Cr-4Ni) e o hiper duplex (32Cr-7Ni-3,5Mo), onde a energia absorvida à temperatura ambiente diminui de 300 J para 100 J. A transição dúctil-frágil de fratura para os AID ocorre em torno de -60°C , tanto para aços baixa liga quanto para os aços alta liga [14].

A presença de fases secundárias nos AID afeta sensivelmente a tenacidade. Abaixo de 500°C pode ocorrer a fragilização dos 475°C devido à decomposição espinodal da ferrita, enquanto que na faixa de temperatura de 600 a 1000°C pode ocorrer a precipitação das fases σ , χ , R, e π . Nilsson [14] afirmou que o resfriamento do AISD SAF 2507 a partir da temperatura de 1060°C , com uma taxa de resfriamento de 0,4 K/s, leva à precipitação de 1% de fase σ . A figura 2.10 mostra que o

aço SAF 2507 pode tolerar até 4% de fase σ até atingir o valor crítico de 27 J de energia absorvida no teste de impacto, que representa uma queda de cerca de 90% da energia absorvida sem a presença de fase σ .

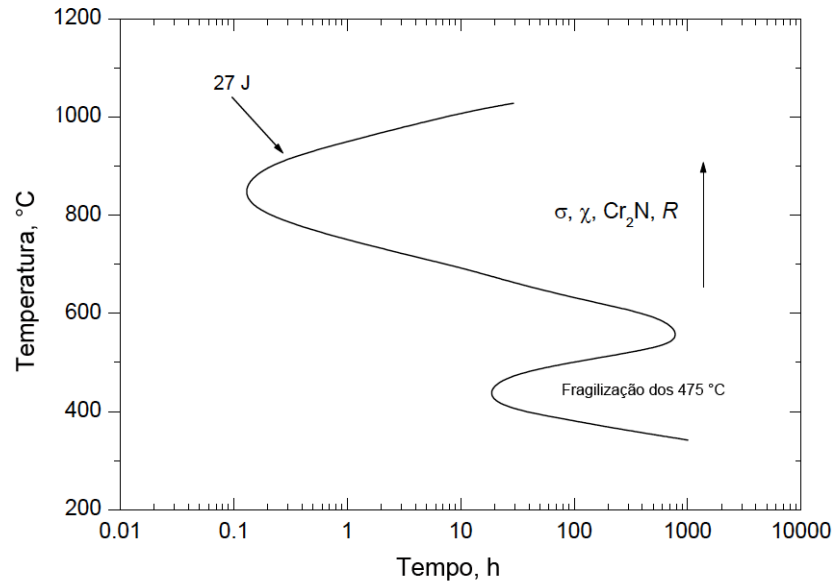


Figura 2.10: Diagrama tempo-temperatura-transformação para o aço SAF 2507 com a curva correspondendo a 27 J de tenacidade ao impacto. Adaptado de Nilsson [14].

Os mecanismos exatos que levam à fragilização e a perda de tenacidade permanecem não muito claros.

2.2 Transporte de hidrogênio no metal

Nesta seção serão apresentadas brevemente as diferentes etapas envolvidas na entrada e difusão de hidrogênio no metal. O primeiro estágio é a adsorção na superfície do metal, podendo envolver diferentes mecanismos. O estágio seguinte é a absorção, na qual os átomos adsorvidos penetram na superfície do metal. O último estágio compreende o transporte do hidrogênio dentro do metal, onde processos difusionais serão abordados.

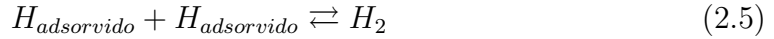
2.2.1 Interação do hidrogênio com a superfície do metal, adsorção e absorção

Como foi mencionado anteriormente, a adsorção de hidrogênio pode envolver diferentes mecanismos, podendo ocorrer por carregamento eletroquímico ou gasoso, dependendo da fonte de hidrogênio.

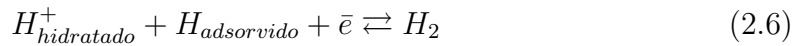
No caso do carregamento eletroquímico, em uma solução sob polarização catódica, os íons hidrônio são transportados por difusão e migração até o catodo. Uma vez no catodo, os cátions de hidrogênio hidratados sofrem redução para hidrogênio atômico, H [31]:



O hidrogênio atômico adsorvido pode se recombinar e formar hidrogênio molecular, H_2 :



ou



Assim sendo, a entrada de hidrogênio é limitada pela cinética da reação de recombinação.

No caso do carregamento por via gasosa, a molécula de gás colide com a superfície do metal separando-se e aderindo à superfície:



Seguindo esta lógica, uma parte do hidrogênio adsorvido se recombinará e deixará a superfície e a outra parte será absorvida:



Quando ocorre absorção, uma concentração subsuperficial C_0 é estabelecida, conforme a equação 2.9. Voltando ao caso do carregamento eletroquímico, a concentração subsuperficial não depende apenas da corrente aplicada, mas também da cinética de evolução do hidrogênio (k) e da razão, $K = \frac{k_1}{k_2}$, entre as constantes de reação da equação 2.8 [31]:

$$C_0 = K \sqrt{\frac{1}{k}} \sqrt{i} \quad (2.9)$$

2.2.2 Solubilidade, difusividade e permeabilidade do hidrogênio nos aços

Solubilidade

A solubilidade (ou constante de solubilidade) é a quantidade máxima de soluto, neste caso hidrogênio, que pode se dissolver no metal (solvente). A solubilidade é uma propriedade intrínseca do material, podendo ser vista como uma propriedade física deste. Desta forma, a solubilidade, em primeira aproximação, é independente da microestrutura pois só se relaciona ao hidrogênio difusível contido na rede e não ao hidrogênio oriundo de aprisionadores microestruturais (e.g., defeitos pontuais, lineares e volumétricos).

É importante frisar que a concentração e a solubilidade de hidrogênio são parâmetros distintos. A concentração, C_o , depende da temperatura e da pressão ou fugacidade, conforme a equação 2.10. Já a solubilidade, S , é função da temperatura apenas, vide a equação 2.11.

$$C_o = S \sqrt{f} \quad (2.10)$$

$$S = S_o \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (2.11)$$

Onde S é a solubilidade, S_o é a contante pré-exponencial, ΔH é a diferença de entalpia, R a constante dos gases e T a temperatura.

ΔH é a entalpia de formação de átomos de H no metal. No caso dos aços, tem-se $\Delta H < 0$ e, por isso, a solubilidade do H aumenta com o incremento da temperatura.

As equações referentes à concentração e solubilidade são válidas quando ocorre o equilíbrio entre o hidrogênio molecular diatômico e o hidrogênio dissolvido no metal conforme a relação 2.12.



A fugacidade do hidrogênio é definida pela equação de Abel-Noble como:

$$f = P \exp\left(\frac{Pb}{RT}\right), \quad (2.13)$$

onde P é a pressão e a constante $b = 15,84 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Para baixa pressão e temperatura ambiente, a fugacidade apresenta relação linear com a pressão conforme a figura 2.11, logo $f \rightarrow P$. A equação 2.10 toma a forma da equação 2.14, onde s é conhecido como parâmetro de Sievert.

$$C_o = s\sqrt{P} \quad (2.14)$$

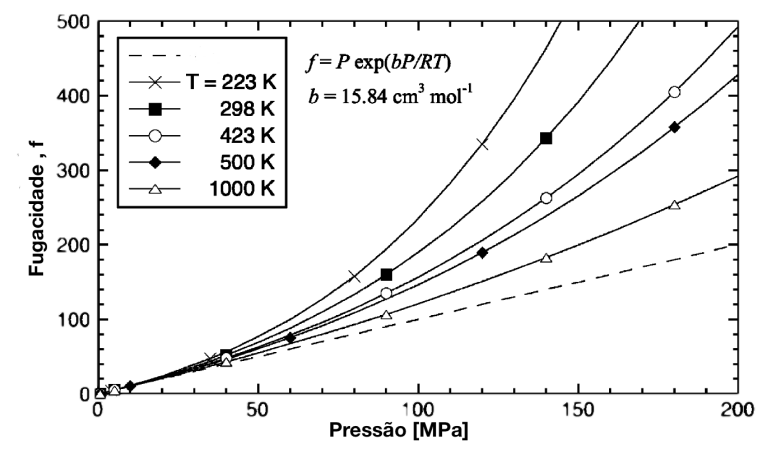


Figura 2.11: Fugacidade como função da pressão usando a equação de Able-Noble. Adaptado de [32].

Difusão e permeabilidade

A difusão pode ser compreendida como a primeira etapa da fragilização pelo hidrogênio. A difusão de hidrogênio não é apenas sensível à sua concentração, existem diversos fatores que também podem influenciar, como: aprisionadores, temperatura, estado de tensão, microestrutura e seus defeitos.

Leis de Fick

Devido ao seu pequeno tamanho, o átomo de hidrogênio apresenta alta mobilidade na rede cristalina e consegue se difundir facilmente. Nos AID, o hidrogênio possui comportamento distinto para cada uma das fases no que concerne à difusividade e solubilidade.

A fase austenita, de estrutura CFC, possui um sítio octaédrico e dois tetragonais por átomo na célula unitária. A fase ferrita, de estrutura CCC, possui três sítios octaédricos e seis tetragonais por átomo na célula unitária (figura 2.12). A

maior solubilidade do hidrogênio na austenita é explicada pelo fato dos seus sítios intersticiais possuírem maior volume, e a alta difusividade na ferrita é explicada pela pequena distância entre seus sítios intersticiais, diminuindo assim a barreira potencial para que ocorra difusão.

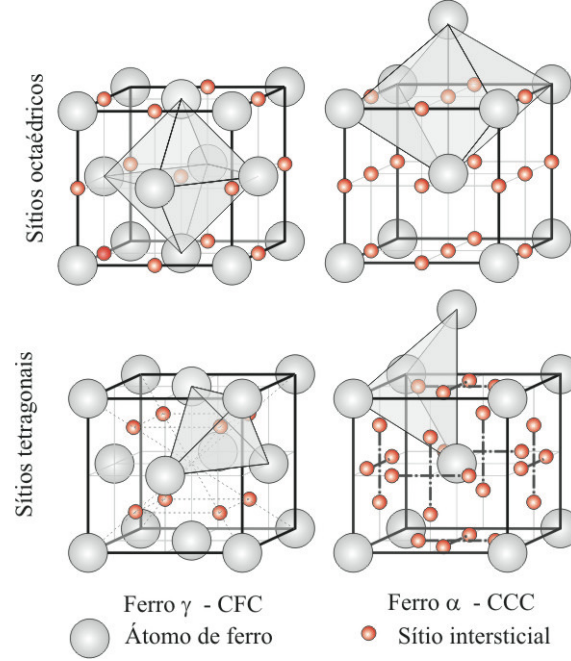


Figura 2.12: Sítios intersticiais octaédricos e tetragonais ocupados pelo hidrogênio nas estruturas cristalinas CFC e CCC [33].

As equações de Fick são conhecidas como as leis da difusão. Essas equações governam o fenômeno de difusão em meios contínuos. A equação 2.15 é conhecida como a primeira lei de Fick e descreve o fluxo de hidrogênio de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração. Já a equação 2.16 é conhecida como a segunda lei de Fick e define a variação de concentração com o tempo para um dado ponto.

$$J_x = -D(\nabla C)_t \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (2.16)$$

A equações 2.15 e 2.16 são válidas para metais ideais, sem o efeito de aprisionadores de hidrogênio, porém, em certas circunstâncias podem ser utilizadas para descrever a difusão de solutos em certos tipos de metais e ligas.

A permeabilidade do hidrogênio é definida como o transporte difusional de átomos no estado estacionário através do material [32]. Reescrevendo a primeira lei de Fick, assumindo o transporte no estado estacionário:

$$J_{\infty} = -D \frac{(C_{x=0} - C_{x=L})}{L} \quad (2.17)$$

Onde J_{∞} é o fluxo de hidrogênio no estado estacionário, D é o coeficiente de difusão e x é a posição correspondente a um ponto numa membrana de espessura L . Utilizando a equação 2.10 referente ao equilíbrio químico e arbitrando que a concentração em $x=L$ é zero ($C_{x=L} = 0$), o fluxo no estado estacionário pode ser expresso na forma:

$$J_{\infty} = \frac{DS}{L} f^{1/2} \quad (2.18)$$

Quando $f \rightarrow P$ (baixa pressão e temperatura ambiente), temos:

$$J_{\infty} = \frac{DS}{L} P^{1/2} \quad (2.19)$$

O produto DS é conhecido como a permeabilidade, Φ .

Efeito da temperatura

A difusividade e a permeabilidade são processos termicamente ativados e possuem dependência exponencial com a temperatura e assim como a solubilidade podem ser expressados por equações do tipo Arrhenius:

$$D = D_o \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (2.20)$$

$$\Phi = \Phi_o \exp\left(\frac{-E_{\Phi}}{RT}\right) \quad (2.21)$$

Como $\Phi \equiv DS$, a equação 2.11 pode ser rescrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} S &= S_o \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \\ &= \frac{\Phi_o}{D_o} \exp\left(\frac{-(H_{\Phi} - H_D)}{RT}\right) \end{aligned} \quad (2.22)$$

Efeito da tensão elástica e da deformação plástica

Do ponto de vista do equilíbrio termodinâmico, a tensão hidrostática modifica o potencial químico do hidrogênio intersticial dissolvido na rede cristalina do metal. Campos de tensão hidrostática trativos dilatam a rede aumentando o valor do potencial químico do hidrogênio, que por conseguinte, aumenta a concentração deste elemento intersticial. Em contrapartida, campos de tensão hidrostático compressivos diminuem o valor do potencial químico do hidrogênio. A equação que relaciona

o efeito da tensão hidrostática com a potencial químico de H é escrita da seguinte forma [34–36]:

$$\mu = \mu_H^0 + RT \ln(C_{H_0}) + \sigma_h \bar{V}_H, \quad (2.23)$$

A inserção de defeitos, como por exemplo uma trinca, leva à redistribuição do hidrogênio devido à configuração de tensão hidrostática inhomogênea no material. A equação 2.23 pode então ser reescrita na seguinte forma [37]:

$$\begin{aligned} \mu_H &= \mu_H^0 + RT \ln(C_{H_0}) + \sigma_h \bar{V}_H \\ &= \mu_H^0 + RT \ln C(\vec{x}) + \sigma_h \bar{V}_H \\ ou \quad c(\vec{x}) &= C_{H_0} \exp\left(\frac{\sigma_h(\vec{x}) \bar{V}_H}{RT}\right), \end{aligned} \quad (2.24)$$

onde μ_H^0 é o potencial químico padrão, C_{H_0} é concentração de hidrogênio sem a influência da pressão, ou seja, longe da ponta da trinca, σ_h é a tensão hidrostática e $\bar{V}_H$ é o volume molar parcial de hidrogênio.

A primeira lei de Fick (equação 2.15) mostra que o fluxo depende somente do gradiente de concentração, contudo, quando existe uma tensão aplicada, o hidrogênio tende a se difundir seguindo um gradiente de tensão, dirigindo-se a sítios com tensão trativa mais elevada. Levando em consideração este fato, a equação 2.15 pode ser reescrita na forma:

$$J = -D \left(\nabla C - \frac{C \bar{V}}{RT} \nabla \sigma_h \right) \quad (2.25)$$

A difusão induzida pela tensão pode ocorrer devido a cargas aplicadas no material ou pela presença de tensões residuais, mesmo quando a distribuição de hidrogênio dentro do material é uniforme, ou seja, quando o gradiente de concentração é nulo [38].

W. Beck *et al.* [34] estudaram o efeito da tensão elástica sobre a difusividade e permeabilidade de hidrogênio no ferro puro e no aço AISI 4340. Durante testes de permeação eletroquímica, após a estabilização do fluxo no estado estacionário foi aplicada a tensão trativa de 112 kg/mm² (1098 MPa) e foi observado um aumento na taxa de permeação com o passar do tempo para o aço AISI 4340 em meio a solução contendo 0,1 N NaOH - 0,1 N KCN e corrente de 10 mA/cm², conforme mostra a figura 2.13. Os autores demonstraram que as duas curvas transientes definidas por $J_{\infty 0}$ e $J_{\infty 1}$ quando normalizadas pelo fluxo estacionário, se interpõe uma a outra, mostrando que o coeficiente de difusão, D, é invariante na presença de tensão elástica tanto para o aço AISI 4340 quanto para o ferro puro.

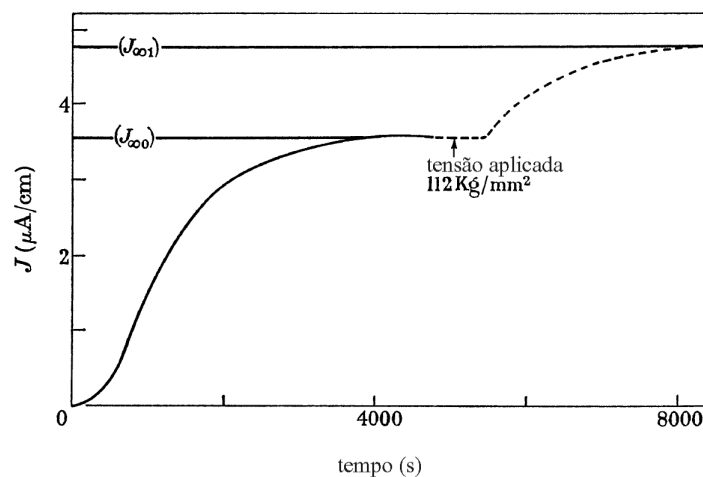


Figura 2.13: Curva de permeação para o aço AISI 4340, $L = 0,66$ mm. Eletrólito contendo 0,1 N NaOH - 0,1 N KCN, $i = 10$ mA/cm². Adaptado de [34].

Frappart *et al.* [39] utilizaram uma abordagem mais aprofundada sobre o estudo do efeito da tensão acerca da difusividade e permeação de hidrogênio no aço ARBL martensítico temperado e revenido. Por meio de ensaios de relaxação mecânica, os autores atribuíram três domínios de tensão, sendo eles: domínio elástico, domínio microplástico e plasticidade generalizada. Foi constatado que para tensões aplicadas de até 47% do limite de escoamento (LE) o material se encontrava no regime elástico, de 47 à 85% do LE o domínio mecânico era a microplasticidade e acima de 85% do LE, a plasticidade era generalizada. Após a atribuição e caracterização de cada domínio, foram realizados ensaios de permeação eletroquímica sob tensão. As curvas (a) e (c) na figura 2.14 mostram o aumento da permeabilidade com o aumento da tensão elástica nos domínios elástico e microplástico. Observa-se nitidamente uma diminuição na difusividade aparente, D_{app} , na figura 2.14(c) no domínio da plasticidade generalizada devido ao retardo no tempo inicial para o estado transiente das curvas que representam 90 e 114% do LE. As curvas de dessorção, figura 2.14 (b e d), mostram que a taxa de dessorção é pouco afetada no regime elástico e microplástico, já o contrário ocorre para a curva de dessorção figura 2.14 (f) correspondente ao regime plástico pois existe um atraso substancial em relação ao início da dessorção que se traduz na diminuição do coeficiente de difusão aparente.

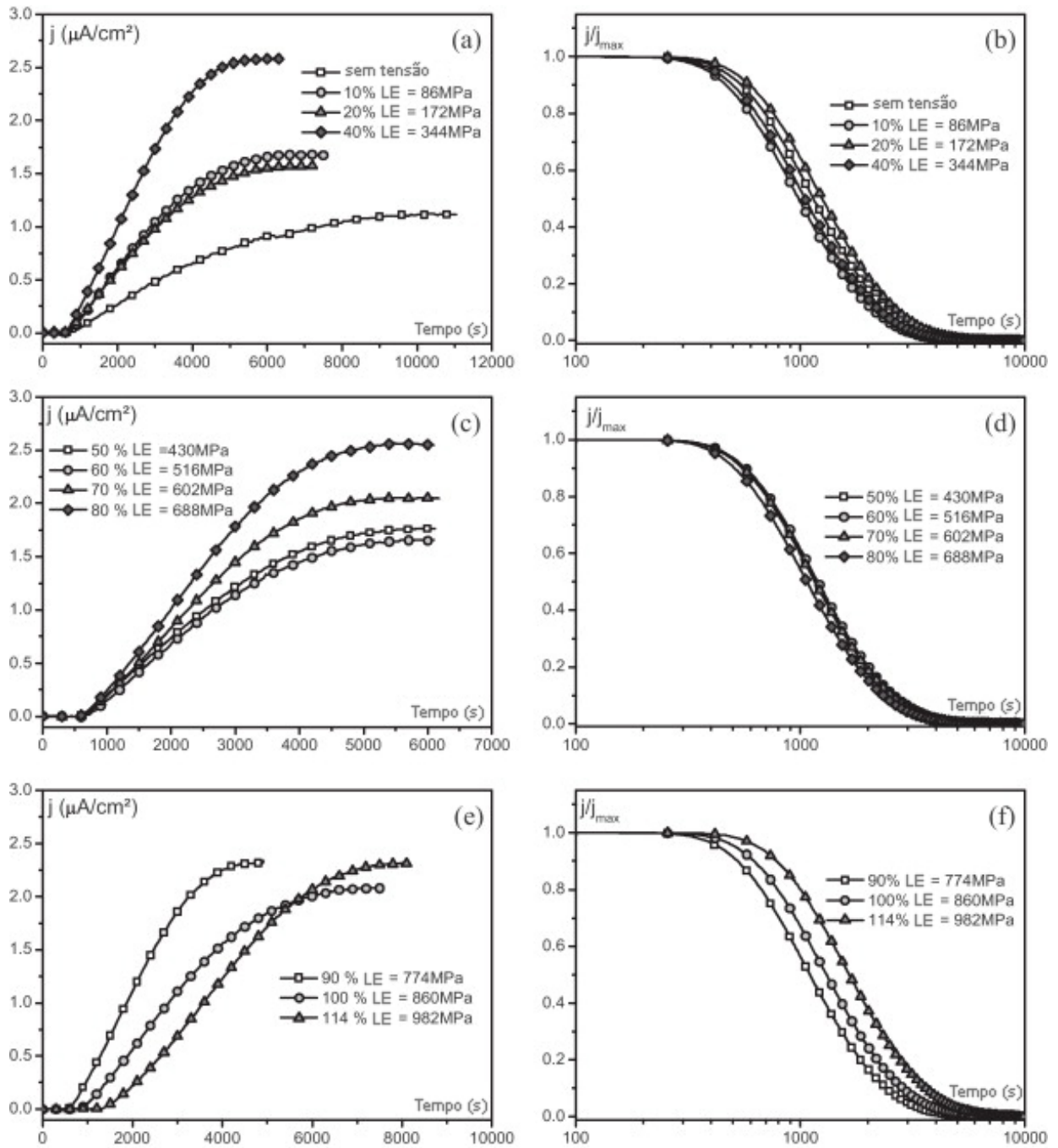


Figura 2.14: Curvas de densidade de corrente de permeação e densidade de corrente de desorção normalizada sob tensão. Domínio elástico (a e b), domínio microplástico (c e d) e plasticidade generalizada (e e f). Aço ARBL Fe-C-Cr martensítico. $J_i = 20 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $T = 293 \text{ K}$. Adaptado de [39].

2.2.3 Aprisionamento do hidrogênio nos aços

O transporte de hidrogênio nos aços e algumas ligas não ocorre de maneira uniforme seguindo puramente as leis de Fick. Os defeitos metalúrgicos como discordâncias, vacâncias, contornos de grão, contornos de segunda fase e precipitados tendem a diminuir a mobilidade do hidrogênio e por conseguinte ocorre o retardo do transporte

deste elemento e um aumento da solubilidade aparente.

A figura 2.15 demonstra o comportamento anômalo da difusividade do hidrogênio no ferro- δ e aços ferríticos. É possível constatar que ocorre um desvio da extração linear da difusividade em altas temperaturas para os valores experimentais encontrados em temperaturas inferiores a 573 K. A energia de ativação aparente para temperaturas inferiores a 573 K varia de 33 a 38 kJ/mol, enquanto que para temperaturas superiores a 573 K esta energia é de 7,6 kJ/mol. Este fenômeno ocorre devido ao aprisionamento do hidrogênio em defeitos na rede, que agem como armadilhas pois possuem energia potencial menor que os sítios intersticiais da rede cristalina [40].

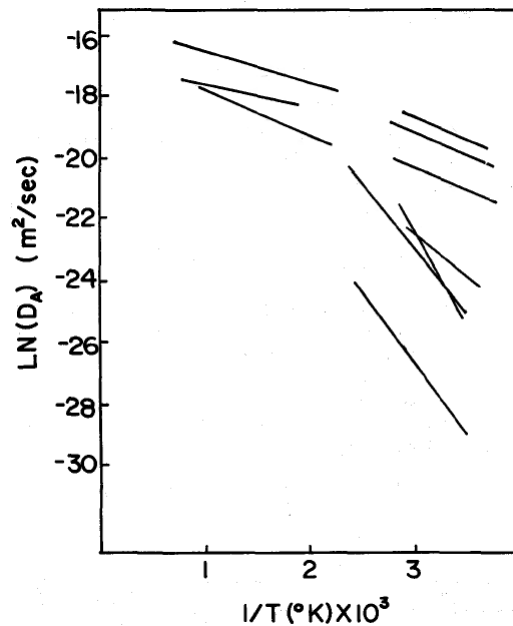


Figura 2.15: Valores da difusividade aparente para ferro- δ e aços ferríticos [40].

Durante a difusão de hidrogênio na rede cristalina, não existe uma condição energética desfavorável para o aprisionamento do hidrogênio nas armadilhas existentes na rede. Uma vez aprisionado, o hidrogênio cai em um poço potencial que apresenta maior energia ($E_{\Delta T}$) do que os sítios intersticiais (E_D), ver figura 2.16. Isso explica o comportamento difusional anômalo da figura 2.15. Em altas temperaturas a difusão se aproxima do valor difusional intrínseco do ferro- δ pois a energia é suficientemente elevada para que o hidrogênio se liberte dos aprisionadores. Para temperaturas menores, abaixo de 300°C, a energia associada ao átomo de hidrogênio não é suficiente para romper a barreira potencial, retardando o transporte.

Abordagem teórica sobre o aprisionamento do H

Nesta subseção será apresentada uma abordagem simples, porém largamente utilizada na literatura, para a quantificação e avaliação do aprisionamento do hidrogênio.

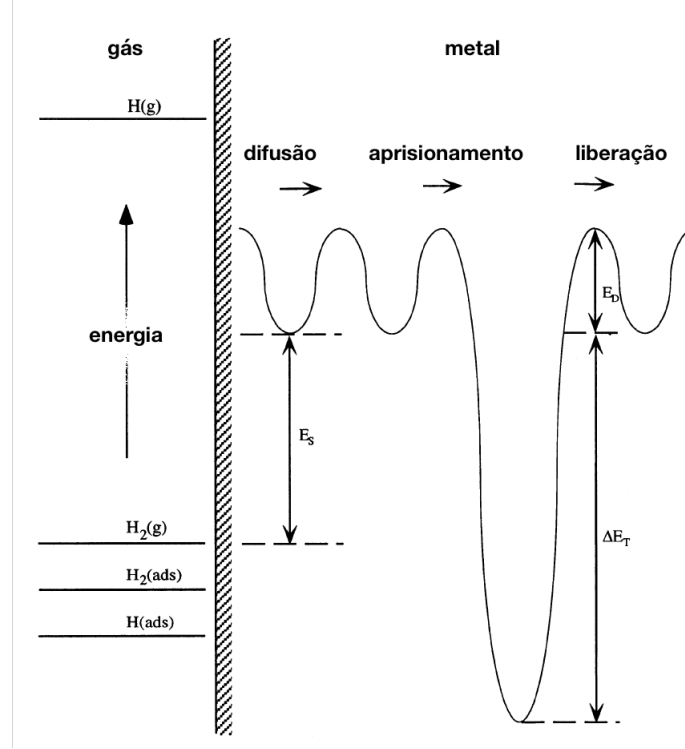
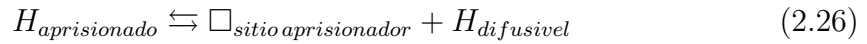


Figura 2.16: Esquema da relação energética entre o equilíbrio H-metal. Adaptado de [41].

Assumindo uma amostra previamente carregada com hidrogênio, por via gasosa ou eletroquímica, aquecida a uma taxa constante (ϕ). O hidrogênio será liberado gradativamente dos sítios aprisionadores conforme a temperatura vai subindo, garantido condição energética suficiente para a liberação. A equação 2.26 descreve o fenômeno, onde o H é liberado para a rede cristalina deixando um sítio aprisionador livre.



A partir da equação 2.26, a taxa com que o H escapa do sítio aprisionador poder ser derivada na seguinte forma [42]:

$$\frac{dX_T}{dt} = A_c (1 - X_T) \exp(-E_T/RT) \quad (2.27)$$

Onde X_T é a fração da quantidade de H no sítio aprisionador quando $t=0$, T é temperatura na escala absoluta, R é a constante dos gases e A_c é uma constante.

Quando a amostra previamente hydrogenada é aquecida a uma taxa constante, ϕ , a taxa máxima com que o hidrogênio pode evoluir é dada por [42]:

$$\frac{E_T \phi}{RT_C^2} = A_c \exp(-E_T/RT_C) \quad (2.28)$$

T_C é a temperatura quando a máxima taxa de liberação de hidrogênio é atingida.

Diferenciando a equação 2.28 em relação a $1/T$ e aplicando logaritmo neperiano em ambos os lados da equação, esta toma a forma:

$$\frac{\partial \ln(\phi/T_C^2)}{\partial(1/T_C)} = \frac{-E_T}{R} \quad (2.29)$$

Quando a taxa de aquecimento (ϕ) e a temperatura de taxa máxima de liberação (T_C) são conhecidas, a energia de ativação de aprisionamento (E_T) pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\ln(\phi/T_C^2)$ por $(1/T_C)$ [40, 43, 44].

2.2.4 Transporte de hidrogênio em aços inoxidáveis duplex

O coeficiente de difusão dos AID é normalmente medido por meio da técnica de permeação eletroquímica, como o método de Devanathan e Stachursky [45].

Os coeficientes de difusão do hidrogênio nos AID reportados na literatura variam entre $1,8 \times 10^{-12}$ e $4,6 \times 10^{-16}$ $[\text{m}^2/\text{s}]$.

Apesar dos AID serem compostos de proporções aproximadamente iguais de austenita e ferrita, seu coeficiente de difusão se aproxima a valores observados para aços inoxidáveis austeníticos. Segundo Olden *et al.*, isso se deve a dois fatores [38]:

1. Aumento do caminho difusional na ferrita, devido à presença de ilhas de austenita atuando como obstáculos. Nesse sentido, aumentando o caminho tortuoso para difusão do H.
2. Aprisionamento do hidrogênio na austenita e na interface austenita/ferrita.

Zakroczymski e Owczarek [46] reportaram em seus experimentos que, durante a desgaseificação das amostras de AISD, o coeficiente de difusão para o hidrogênio aprisionado obteve o valor de $1,4 \times 10^{-16} [\text{m}^2/\text{s}]$, muito próximo aos valores do coeficiente de difusão para o aços inoxidáveis austeníticos. Baseado neste fato, os pesquisadores concluíram que a fase austenítica atua como um aprisionador.

A orientação dos grãos austeníticos em relação à direção da permeação pode alterar o valor do coeficiente de difusão. Grãos paralelos à direção de permeação remetem a valores de 10 a 20 vezes menores para o coeficiente de difusão em relação àqueles medidos em experimentos com grãos orientados perpendicularmente [47–49].

Aspectos microestruturais dos AID como morfologia, tamanho e espaçamento entre grãos austeníticos, influenciam de maneira significativa a tortuosidade do caminho difusional, a quantidade de H aprisionado e a maneira com que as trincas induzidas pelo hidrogênio avançam no aço [38].

2.3 Fragilização pelo hidrogênio

O termo mais geral utilizado para designar o trincamento influenciado pela presença de hidrogênio é a fragilização pelo hidrogênio (*HE - hydrogen embrittlement*). Tradicionalmente, o termo fragilização pelo hidrogênio é empregado quando os seguintes fatores ocorrem simultaneamente:

- Presença de hidrogênio,
- Tensão/deformação,
- Microestrutura susceptível.

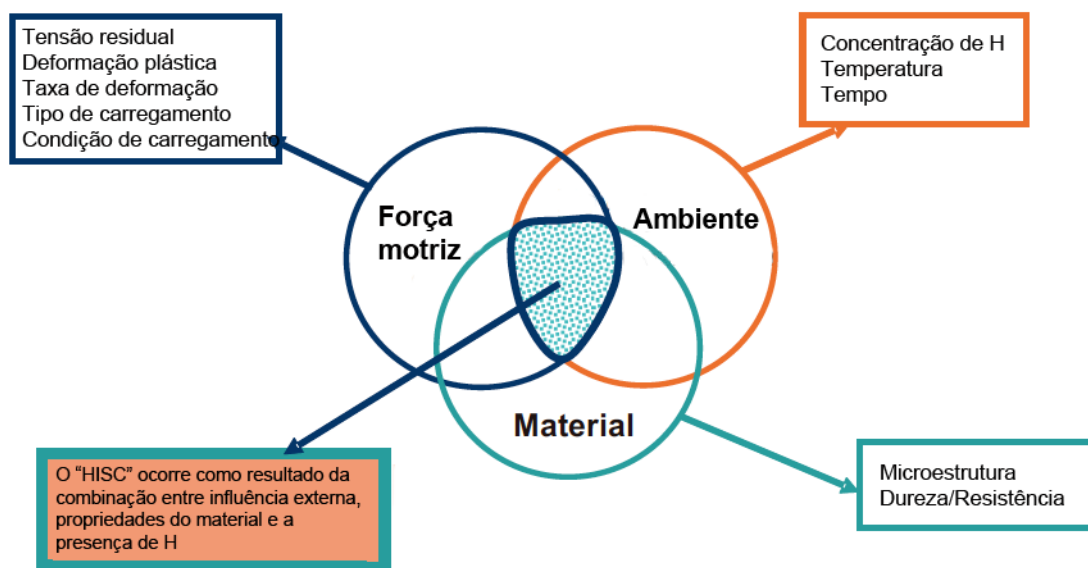


Figura 2.17: Visão geral dos fatores que influenciam a fratura devido à fragilização induzida pelo hidrogênio sob tensão. Adaptado de [50].

No entanto, na indústria do petróleo, o termo fragilização sob tensão induzida pelo hidrogênio (*HISC - Hydrogen Induced Stress Cracking*) é o mais difundido, apesar de representar o mesmo fenômeno. A figura 2.17 mostra uma visão geral dos fatores que influenciam a fratura devido ao trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio. É preciso salientar que os termos “fragilização pelo hidrogênio” e “corrosão sob tensão” têm sido utilizados na literatura de forma indistinta. O fenômeno da fragilização pelo hidrogênio é devido à presença de hidrogênio na rede cristalina, enquanto que a corrosão sob tensão ocorre com a presença de íons S^{2-} , o que favorece a dissolução anódica na ponta da trinca. Embora os dois fenômenos possam ocorrer simultaneamente, a corrosão sob tensão dificilmente ocorre quando se protege catodicamente o material.

Em sistemas *offshore* a tensão e a deformação podem ser originadas a partir do movimento do leito oceânico, da pressão interna, da tensão residual oriunda do

processo de soldagem e tensões de origem térmica. As falhas causadas por *HISC* costumam ser iniciadas em regiões de tensão altamente localizadas, como em cantos vivos por exemplo. Nessas regiões existe maior concentração de hidrogênio, causada pela maior difusão de hidrogênio em sítios tensionados triaxialmente devido ao aumento da pressão hidrostática. O fenômeno *HISC* é muito dependente da taxa de deformação, uma vez que essa velocidade influencia a difusão de hidrogênio e a tendência do mesmo a ser aprisionado na microestrutura [50].

Por via de regra, os aços de alta resistência são essencialmente mais susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio. Esta afirmação reside no fato desses materiais serem expostos a tensões de trabalho maiores pois o grau desses aços admite o trabalho com carregamento mecânico elevado. A consequência direta disto é a dependência exponencial da tensão conforme a equação 2.24.

$$c(\vec{x}) = C_{Hoe} \exp\left(\frac{\sigma_h(\vec{x})V_H}{RT}\right) \quad (2.24)$$

Por serem utilizados em aplicações em altas tensões mecânicas existirá grande acúmulo de hidrogênio na ponta da trinca e este acúmulo será o precursor da propagação da trinca, onde este é consumido durante a geração de novas superfícies de trinca e na geração de defeitos [37].

Dessa maneira, a fragilização pelo hidrogênio não está estritamente ligada a concentração total de hidrogênio no material mas sim, pela concentração crítica local que será dependente da difusividade deste elemento, que em termos físicos é controlada pela entalpia de migração, E_H [51].

Os aços da família duplex se mostram susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio, conforme verificaram diversos autores [4, 5, 8, 38, 48, 52–54]. O trincamento induzido pelo hidrogênio ocorre preferencialmente na ferrita, através do mecanismo de clivagem, e a austenita exerce o papel de imobilizar e atenuar a propagação dessas trincas. Dessa maneira, espaçamento interaustenítico e teor de ferrita nos AID apresentam grande influência na susceptibilidade ao *HISC*. Segundo a recomendação prática DNV-RP-F112 [55], o teor de ferrita deve ser mantido entre 40-67% para que se diminua o risco de falha. O mesmo documento reitera que o espaçamento interaustenítico deve ser mantido abaixo de 30 μm para peças laminadas e 60 μm para peças forjadas. Devido à anisotropia microestrutural das peças laminadas e forjadas, as tensões principais atuantes nas seções não devem ser normais à orientação do grão ferrítico.

As condições externas que influenciam na falha incluem a presença de hidrogênio e temperatura. A temperatura pode influenciar ao mesmo tempo as condições de tensão e deformação e a velocidade com que o hidrogênio se difunde, sendo crítica

para ocorrência do trincamento. A presença de hidrogênio é oriunda da aplicação da proteção catódica, onde o potencial aplicado é suficiente para que ocorra a hidrólise de água. O potencial de proteção catódica e seus efeitos nos AID têm sido estudados extensivamente nos últimos anos. Segundo a norma NORSOK M-503 [56], o potencial de proteção catódica deve ser mantido acima de -800mV_{ECS} , para que os riscos de falha por *HISC* sejam reduzidos. No entanto, devido a dificuldades de projeto, o potencial dificilmente chega perto dos -800mV_{ECS} , uma vez que equipamentos fabricados em AID estão eletricamente conectados a outras estruturas que estão protegidas a -1100mV_{ECS} . Existe grande dificuldade prática de se manter potenciais distintos para os equipamentos submersos. Em prática, a redução da polarização só pode ocorrer para as estruturas fabricadas em AID que estão isoladas eletricamente de outras estruturas que necessitam de potenciais mais negativos.

As estruturas costumam ser construídas com diferentes tipos de aços e os potenciais de proteção aplicados ficam na faixa de -1100 a -1150mV_{ECS} , devido ao uso de anodos de sacrifício de Al-Zn, protegendo toda a estrutura contra a corrosão.

Para muitos aços inoxidáveis e de alta resistência existe uma relação entre a microestrutura e concentração crítica de hidrogênio necessária para que ocorra a fragilização, onde abaixo desse valor não ocorre a fragilização [48, 57].

2.3.1 Teorias sobre a fragilização pelo hidrogênio

Ao longo do tempo, várias teorias foram propostas para explicar a fragilização pelo hidrogênio. No entanto, não existe uma única teoria que explique completamente o fenômeno. Do ponto de vista fundamental, a fragilização pelo hidrogênio não é completamente compreendida. Na prática, pode-se ter alguns micromecanismos atuando simultaneamente, prevalecendo um ou outro, dependendo das condições de ensaio e do material. As teorias mais importantes foram a da pressão, da energia superficial, da decoesão e teorias do aumento da plasticidade local que descrevem a interação do hidrogênio com as discordâncias.

A literatura recente tem apontado que existem dois micromecanismos atuantes quando ocorre a combinação de aços inoxidáveis duplex e proteção catódica. São eles: plasticidade local aumentada pelo hidrogênio (*HELP* - *Hydrogen enhanced local plasticity*) e decoesão aumentada pelo hidrogênio (*HEDE* - *Hydrogen enhanced decohesion*) [38, 58–61]

HEDE

O mecanismo *HEDE* foi primeiramente sugerido por Troiano como a primeira teoria da decoesão, sendo esta uma das primeiras teorias propostas para a explicação da fragilização pelo hidrogênio. Mais tarde, foi desenvolvida em detalhes por Oriani [62]

e outros colaboradores. A *HEDE* é baseada na hipótese do hidrogênio diminuir a força de coesão das ligações metal-metal pela dilatação da rede cristalina. Dessa maneira, o hidrogênio diminui a barreira energética para que ocorra a decoesão dos contornos de grão e dos planos de clivagem.

Este mecanismo é suportado pelas observações realizadas em materiais que não formam hidretos, onde a falha devido ao hidrogênio ocorreu sem significativa deformação plástica, por cálculos teóricos sobre o efeito do H no potencial atômico dos metais [63] e por argumentos termodinâmicos onde o H age como excesso de soluto diminuindo a energia necessária para a clivagem [64, 65]. Entretanto, não existem evidências experimentais diretas de que o mecanismo *HEDE* seja suficiente para explicar a fragilização pelo hidrogênio.

Gavriljuk *et al.* [51] demonstraram que a presença do H em aços inoxidáveis austeníticos aumentava a concentração de elétrons livres na rede cristalina. Ao aumentar a quantidade de elétrons, o caráter metálico das ligações interatômicas no aço é aumentado. Dessa maneira menos ligações covalentes irão existir entre os átomos e, de fato, isso explicaria a diminuição da energia de ligação interatômica devido à presença de H, pois a ligação metálica é mais fraca que a covalente. Esta constatação se contrapõe à teoria da decoesão, pois não seria esperado que ocorresse a clivagem. Uma vez que as ligações metálicas são mais fracas que as covalentes, elas são mais fáceis de serem quebradas, porém a distribuição espacial esférica dos elétrons seria capaz de reestabelecer essas ligações. Sabe-se ainda que quanto maior for o caráter metálico da ligação mais fácil é a deformação plástica. Logo, o embotamento na ponta da trinca devido ao deslizamento de discordâncias é esperado antes que ocorra qualquer tipo de fratura frágil por clivagem.

HELP

O mecanismo responsável pelo aumento da plasticidade local tem sido discutido intensamente nos últimos anos. Beachem [66] foi o primeiro a observar o aumento local da plasticidade na ponta da trinca, sugerindo que o aspecto frágil das fractografias de aços temperados e revenidos que sofreram degradação de propriedades pelo H, era devido à deformação plástica localizada na ponta da trinca. O efeito do H sobre a mobilidade das discordâncias foi observado diretamente por meio de análise *in situ* via microscópio eletrônico de transmissão (fig.2.18) e, mais tarde, suportado por modelamento teórico [67]. Foi constatado que a presença do H em solução sólida era capaz de aumentar a velocidade das discordâncias para uma dada tensão mecânica constante, o que vale para discordâncias em aresta, em espiral, mistas e emaranhados de discordâncias. Esse aumento da mobilidade das discordâncias tem sido observado em uma vasta gama de materiais e sistemas cristalinos, sendo eles: CCC, CFC, HC, em metais puros, ligas em soluções sólidas, ligas endurecidas por

precipitação (aços inoxidáveis e ligas de alumínio) e super ligas de níquel [68–74].

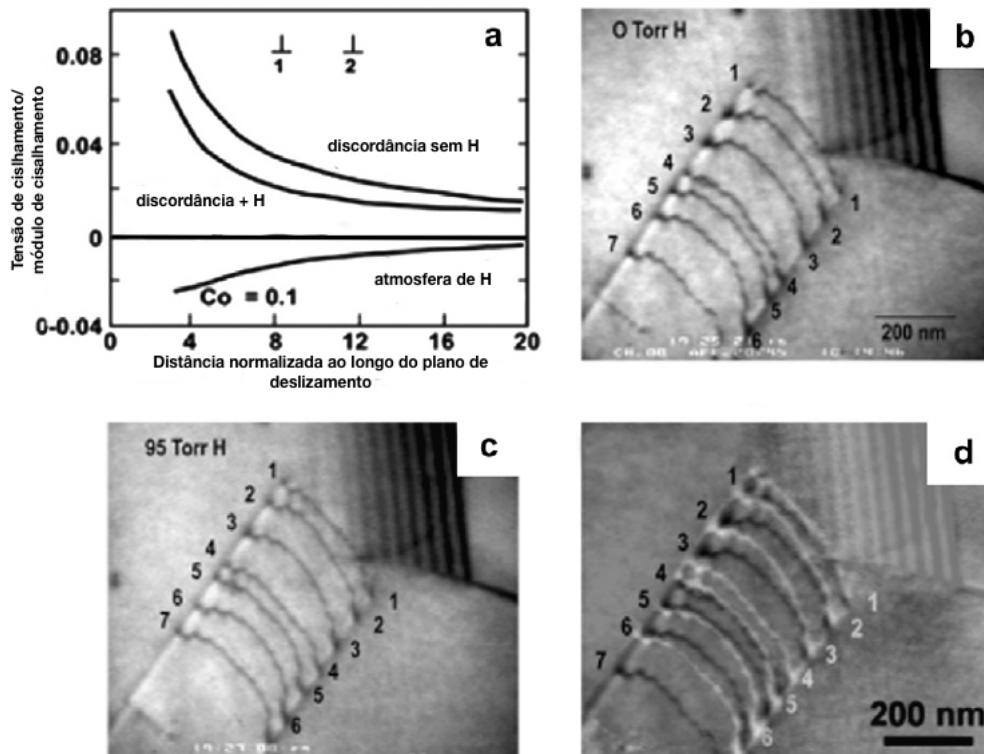


Figura 2.18: Efeito do H na blindagem elástica. (a) Gráfico da tensão de cisalhamento normalizada como função da distância de separação de duas discordâncias em aresta no mesmo plano de deslizamento com e sem hidrogênio; (b) Arranjo de empilhamento de discordâncias no contorno de grão no aço inoxidável 310 sem a presença de hidrogênio; (c) efeito da pressão de 95 Torr de H gasoso no empilhamento de discordâncias e (d) micrografia comparativa entre o empilhamento de discordâncias com e sem H[50] apud. [75].

O micromecanismo *HELP*, diferentemente do *HEDE*, é caracterizado pelo fato do H aumentar a mobilidade das discordâncias, diminuindo a tensão cisalhante, τ , necessária para a movimentação de discordâncias no cristal, devido ao efeito de blindagem elástica que minimiza a interação elástica entre as discordâncias e obstáculos. A movimentação das discordâncias tem como característica o deslizamento facilitado em planos cristalográficos preferenciais na ponta da trinca. Isso gera um “amolecimento local” e ocorre o crescimento de trincas pelo coalescimento de microcavidades ao longo desses planos preferenciais. Apesar do micromecanismo ter caráter plástico, devido à movimentação de discordâncias, macroscopicamente pode ser descrito como frágil [50, 67, 75–77].

Shivanyuk e Gavriljuk [51, 78] utilizaram um pêndulo de torção invertido para medir o atrito interno em frequências em torno de 1 Hz em diferentes aços inoxidáveis austeníticos com e sem H, carregados catodicamente. Estes experimentos são fundados na ideia do movimento oscilatório das discordâncias sob uma dada tensão

mecânica resultar em uma resposta na forma de vibrações mecânicas amortecidas. Os resultados de Shivanyuk e Gavriljuk mostraram que o hidrogênio foi capaz tanto de aumentar a densidade de discordâncias quanto a mobilidade destas. Devido à sensibilidade do método utilizado, ficou constatado que os aços que tinham sido carregados catodicamente entraram na microplasticidade para um grau de deformação menor do que aqueles que não continham H. Os resultados obtidos por atrito interno corroboram e suportam a hipótese da teoria do aumento da plasticidade local pelo hidrogênio.

À primeira vista, a afirmação de que o hidrogênio facilita a movimentação de discordâncias parece um tanto quanto absurda, uma vez que o aspecto fractográfico de materiais que sofreram a fragilização pelo hidrogênio é frágil, seja intergranular ou transgranular. Além disso, se o deslizamento de discordância é facilitado, como seria possível explicar o aumento do limite de escoamento em aços inoxidáveis e ligas de níquel, assim como a redução da ductilidade?

A figura 2.19a mostra as linhas de deslizamento logo após o escoamento do aço 316L monocristalino, sem H. Apenas algumas linhas de deslizamento estão visíveis na micrografia, resultado dos sistemas ativos durante o início da deformação plástica. Neste caso, as fontes de discordâncias estão operando de forma individual e independente, devido à morfologia alongada e retilínea. No caso do mesmo material pré-carregado catodicamente com H, a morfologia das linhas de deslizamento é diferente, fig. 2.19b. Neste caso, as linhas de deslizamento se sobrepõem umas às outras, na escala de $2\ \mu\text{m}$, formando linhas de deslizamento aparentes, como mostra a escala de $10\ \mu\text{m}$. Desta forma, Yagodzinsky *et al.* [79] constataram que o hidrogênio aumentou e concentrou a deformação cisalhante.

A estrutura formada por linhas de deslizamento aparentes é um indício da ocorrência de reações entre as discordâncias, especificamente de fontes distintas agindo em planos de deslizamento paralelos.

Abraham e Altstetter [80] observaram aspectos nas bandas de deslizamento do aço inoxidável 310s policristalino que corroboram com a concentração da deformação devido à presença de H (figuras 2.20a e 2.20b). O aumento da altura dos degraus e do espaçamento das bandas de deslizamento indicam a tendência do deslizamento localizado na presença de H.

Os dois trabalhos citados acima mostraram que, tanto em monocristais (linhas de deslizamento) quanto em policristais (bandas de deslizamento) de aços inoxidáveis austeníticos, ocorre um incremento local da deformação plástica devido à presença de H em solução sólida. O exato mecanismo responsável pela localização da deformação devido ao H ainda é desconhecido.

Uma vez que o hidrogênio modifica a região de deslizamento fácil em monocristais CFC e ainda aumenta a reação/interação entre discordâncias, é de se esperar um

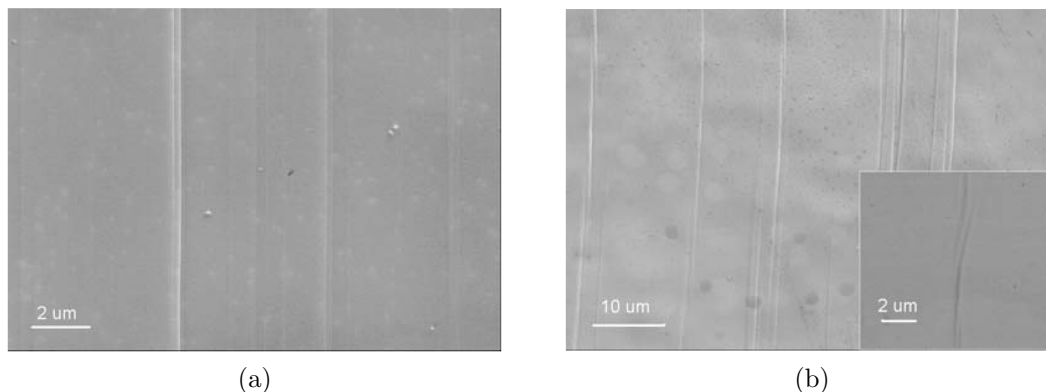


Figura 2.19: (a) Micrografia das linhas de deslizamento de um corpo de prova monocristalino do aço AISI 316L com a direção $[110]$ paralelo ao eixo de tração, sem H; (b) Micrografia das linhas de deslizamento de um corpo de prova monocristalino do aço AISI 316L com a direção $[110]$ paralelo ao eixo de tração, hidrogenado 70 horas com sobrepotencial catódico de 100 mV. Adaptado de [79].

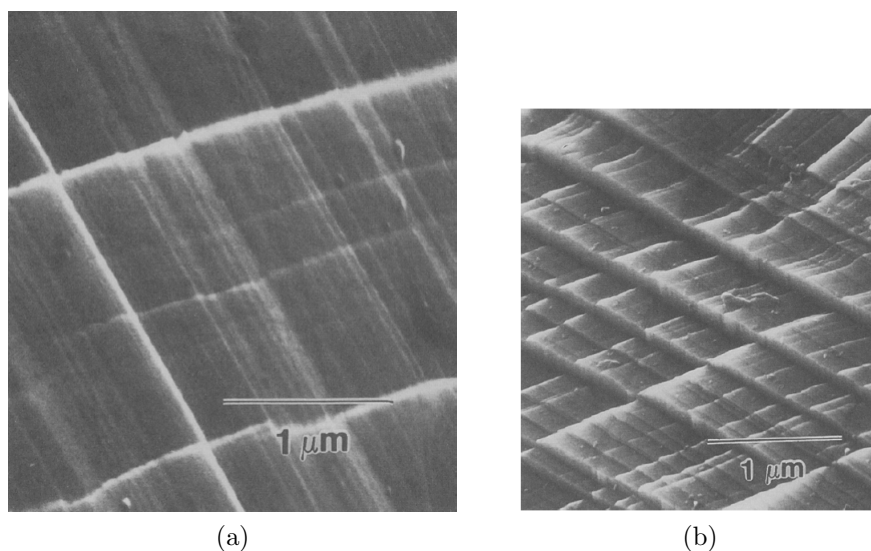


Figura 2.20: Micrografias em MEV das bandas de deslizamento na superfície do aço inoxidável 310 testado em tração uniaxial com velocidade de $5,5 \times 10^{-5} s^{-1}$ na temperatura de 295 K nas condições: (a) como recozido e (b) 2,7% at. de H. Adaptado de [80].

aumento na geração de defeitos pontuais como lacunas [81, 82]. Em materiais policristalinos o estágio I (deslizamento fácil) não ocorre, ocorrendo de fato os estágios II e III. O estágio III em materiais CFC, é caracterizado pela facilidade da ocorrência do deslizamento cruzado, que por sua vez dependerá do tamanho da falha de empilhamento intrínseca do material. É sabido que o H alarga a falha de empilhamento (diminui a energia de falha de empilhamento) em aços inox austeníticos, consequentemente inibindo o deslizamento cruzado e favorecendo o deslizamento planar. Desta forma, tem-se a predominância do estágio II, onde ocorrem essencialmente as interações/reações entre as discordâncias. Essas interações, principalmente entre

degraus de discordância darão origem a lacunas. É de se concluir que, ao aumentar a localização da plasticidade em aços inox CFC, o hidrogênio também é capaz de aumentar a concentração de lacunas. Yagodzinsky *et al.* [79] comprovaram experimentalmente o aumento da densidade de lacunas no aço 316L monocristalino, hidrogenado e deformado em tração uniaxial até 15% por meio de *TDS* (*Thermal Desorption Spectroscopy*), devido à aparição de um pico adicional associado à lacunas e microcavidades e, por *PAS* (*Positron Annihilation Spectroscopy*) devido ao aumento da meia vida dos pósitrons segregados nas lacunas.

O conceito fundamental da teoria mais aceita para explicar o fenômeno da fragilização pelo hidrogênio, *HELP*, foi introduzido na década de 80 e desde então pouco se avançou no sentido de elucidar completamente os mecanismos responsáveis por esse fenômeno. Algumas questões contraditórias ainda persistem fazendo com que o tema venha sendo discutido até os dias de hoje. Diversos modelos têm sido propostos na literatura a fim de prever a vida remanescente de materiais em ambientes que contém hidrogênio. Porém, estes modelos não conseguem descrever a realidade devido à complexidade dos fatores que influenciam o fenômeno e o próprio mecanismo de falha em si.

Sabe-se, no entanto, o que deve ser feito para evitar as falhas, mas não se sabe exatamente o porquê de ser feito.

2.3.2 Falhas em serviço de equipamentos devido à fragilização pelo hidrogênio

Nos últimos 20 anos os AID e os AISD têm sido extensivamente usados em aplicações submarinas. As petrolíferas atuantes no segmento *offshore* elaboraram um documento onde reportaram que até hoje oito falhas atribuídas ao *HISC* ocorreram em componentes fabricados em duplex. A partir do conhecimento dessas falhas as seguintes conclusões foram feitas [9]:

- Em quatro dos oito casos reportados, as solicitações mecânicas estavam acima do patamar crítico aceitável para que as trincas iniciassem e se propagassem.
- Em cinco dos oito casos nenhum revestimento foi aplicado e nos outros três casos restantes o revestimento estava danificado.
- Em três dos oito casos de falhas havia um excesso na quantidade de ferrita de soldas em ângulo (mais de 80%). Em um dos três casos houve grande deformação plástica, devido ao sub dimensionamento da garganta de uma das soldas em ângulo.
- Em todos os casos, tanto os AID quanto os AISD sofreram falhas devido ao *HISC*.

Capítulo 3

Materiais e métodos

3.1 Materiais

O material usado nos experimentos foi o AIHD SAF 3207 (UNS S33207), fabricado e fornecido pela empresa AB Sandvik Materials Technology. A composição química real do material como recebido é apresentada abaixo, na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição química do aço SAF 3207HD na condição como recebido. Fornecido pelo fabricante.

Cr	Ni	Mo	Cu	C	Si	Mn	N	P	S
31,510	7,020	3,550	0,210	0,014	0,260	0,800	0,480	0,019	0,001

Composição química em percentagem em peso, balanço: ferro.

O índice PRE_N foi calculado utilizando a equação (2.1) junto com a composição química fornecida pelo certificado do fabricante, resultando no valor:

$$PRE_N = 50,91$$

O material foi produzido por meio do processo de fusão em forno do tipo AOD, em seguida o aço foi vazado em forma de tarugo e extrudado em forma de tubo. Os tubos então sofreram laminação pelo processo de passo peregrino (*cold pilggering*), seguido de laminação de acabamento e recozimento, resultando em um produto sem de costura. Os tubos foram recebidos com 300 mm de comprimento, 14,70 mm de diâmetro externo e 1,00 mm de espessura.

3.2 Caracterização microestrutural

3.2.1 Preparação das amostras

As amostras foram preparadas a partir de cortes feitos no tubo, um transversal e outro longitudinal, em relação ao sentido de laminação. Em seguida, cada pedaço

de tubo foi embutido em baquelite condutora de cura a quente.

Após o embutimento, as amostras foram lixadas e polidas até possuir superfície espelhada. Em seguida, as amostras foram limpas com acetona P.A a fim de remover quaisquer partículas e, em seguida, secadas com uma soprador térmico.

3.2.2 Ataque

O ataque químico ou eletroquímico é usado para revelar a microestrutura dos aços duplex, sendo ele seletivo para cada fase. Diversos ataques podem ser realizados nos aços da família duplex conforme a norma ASTM E407-07 [83]. O ataque utilizado foi o eletroquímico realizado em duas etapas:

1. 10% ácido oxálico, por 5 segundos e 3 V de tensão;
2. Hidróxido de sódio 20M , por 10 segundos e 3V de tensão.

O ataque com ácido oxálico tem o intuito de revelar os contornos de fase δ/γ e o ataque com NaOH de contrastar as fases austenita e ferrita, além de possibilitar a revelação de fases intermetálicas, principalmente a fase σ , conforme sugere a norma ASTM A923-08 [84].

3.2.3 Metalografia

A técnica de metalografia foi usada para averiguar as características da microestrutura do AIHD. As amostras foram analisadas por meio de microscopia ótica, utilizando diversos aumentos com o microscópio da marca Olympus modelo GX71.

A partir das imagens obtidas com o microscópio ótico, utilizou-se os programas *Metallographica* e *AnalySIS* para realizar técnicas de metalografia quantitativa. As frações volumétricas de cada fase foram medidas tomando-se 5 campos em cada amostra. Essa análise procedeu de maneira simples e direta, uma vez que o bom contraste entre as fases propiciou o funcionamento correto do programa. Outras medidas foram tomadas, como o espaçamento interaustenítico para a amostra da seção longitudinal do tubo e o tamanho de grão austenítico para a amostra que continha o corte transversal do tubo.

3.2.4 MEV

Para a avaliação mais detalhada da microestrutura empregou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o auxílio do equipamento da marca JEOL modelo JSM 6460LV com *EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer)* acoplado da marca Thermo/Noran System SIX-Model 200.

O uso do *EDS* permitiu caracterizar cada uma das fases por meio da composição química. A capacidade de obter maiores aumentos por meio desta técnica, unido ao uso do *EDS*, possibilitou uma investigação minuciosa em relação à presença de intermetálicos.

3.2.5 Difração de Raios-X

A técnica de difração por raios-X foi empregada para analisar o material como recebido. Uma amostra foi cortada em forma de uma pequena chapa com dimensões de 10 x 10 mm e, em seguida, foi submetida ao ensaio no difratômetro modelo MINIFLEX da marca Higaku, com radiação de CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), nas condições de 2θ , no intervalo de 40 a 90°, passo de 0,05 e tempo de contagem de 5 segundos.

O resultado da difração de raios-X da amostra como recebida foi comparado com as informações cristalográficas catalogadas no livro Pearson's Handbook [85], a fim de caracterizar as fases presentes.

3.3 Ensaios eletroquímicos

3.3.1 Preparação das soluções

Para o ensaio de polarização cíclica e hidrogenação sob tensão foi utilizada a solução de água do mar sintética, constituída de 3,5% em peso de cloreto de sódio (NaCl). As soluções usadas nos ensaios foram utilizadas na condição naturalmente aerada e preparadas com sais de NaCl de padrão analítico e água bidestilada.

3.3.2 Ensaio de polarização catódica

O ensaio de polarização cíclica foi realizado no potenciostato da marca AUTOLAB, modelo PGSTAT 100, com uma interface eletroquímica. Uma amostra quadrada, foi retirada do tubo de AIHD e, em seguida, foi lixada até # 600. Logo após o lixamento, a amostra foi limpa com álcool etílico absoluto, seca e montada em um aparato eletroquímico, composto de um contraeletrodo de platina, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) usado como referência e a solução 3,5% de NaCl previamente preparada. A área da amostra exposta à solução foi de 1,5 cm².

O ensaio de polarização catódica iniciou-se após 1 hora de imersão da amostra na solução em questão, conforme a norma ASTM G61-86 [86], partindo do potencial de circuito aberto (ou de corrosão), executando varredura contínua e descendente, com taxa de varredura de -1 mV/s, até atingir -2000 mV.

3.4 Método da permeação gasosa

O ensaio de permeação por via gasosa permite analisar a interação do hidrogênio com materiais que possuem baixa difusibilidade, além de possibilitar a realização de ensaios a temperaturas elevadas.

Durante o experimento, o lado de entrada da amostra é mantido a uma pressão de hidrogênio constante, enquanto no lado de detecção é feito vácuo continuamente. Desta forma, a concentração de H_2 é constante no lado de entrada e nula no lado de detecção. O hidrogênio, após permear a amostra, passa por um medidor de fluxo, dando origem a um gráfico do fluxo de hidrogênio em função do tempo.

3.4.1 Preparação das amostras

Duas amostras foram retiradas a partir de cortes longitudinais nos tubos de AIHD. Em seguida as amostras foram planificadas por meio de prensa hidráulica mantendo a mesma espessura inicial de 1 mm. As amostras então foram usinadas na forma de discos com diâmetro de 10 e 20 mm. Os discos foram retificados no torno a fim de diminuir sua espessura, lixados utilizando a série de papéis abrasivos 100, 220, 320, 400, 600, 1200 e #2500 e, em seguida, foram polidos com pasta de diamante com granulometria 6, 3 e $1\mu m$ até possuir superfície espelhada e isenta de riscos. Em seguida, foi realizado polimento químico utilizando solução fresca de 3% de ácido oxálico e 15% de peróxido de hidrogênio embebidos em um chumaço de algodão. A espessura final das amostras variou de $104\mu m$ para o disco de 10 mm de diâmetro e $249\mu m$ para o disco de 20 mm de diâmetro.

Após o polimento químico, as amostras foram recobertas com filme fino de paládio (Pd) em ambas as faces pelo processo de *Sputtering*, utilizando o equipamento Orion 5 - AJA International. Inicialmente, as amostras foram bombardeadas com gás argônio ionizado (Ar^+), com o intuito de remover a camada passiva de cromita, por 40 minutos, potência de 50 W RF e *self-bias* de 310 V. Em seguida, para a deposição do filme fino foi utilizado o alvo de Pd, com potência de 75 W DC, 530 V, 140 mA, por 190 segundos. Este procedimento foi repetido para a outra face da amostra. As configurações abaixo foram utilizadas durante a execução do processo de deposição do filme de Paládio:

- Pressão de base (vácuo antes da deposição): $1,33 \cdot 10^{-12}$ MPa
- Pressão durante a deposição (injeção de Argônio): $2,66 \cdot 10^{-7}$ MPa
- Fluxo de Argônio: 10 sccm
- Distância alvo-substrato: 17 cm

O resultado foi uma camada de 90 nm de Pd sobre o substrato de AIHD isento de cromita em ambos os lados da amostras.

3.4.2 Execução do Ensaio

O ensaio de permeação gasosa foi realizado em um equipamento desenvolvido pelo Laboratório de Propriedades Mecânicas e Degradação de Materiais da COPPE/UFRJ, ilustrado na figura 3.1. O aparato é constituído de dois compartimentos separados pela amostra de ensaio. Antes de começar o ensaio o sistema foi comissionado aplicando-se 5 ciclos de purga com gás argônio seguido de vácuo. No início do ensaio ($t=0$) o compartimento de entrada ($x=0$) foi mantido com pressão constante de hidrogênio de 4,5 MPa (45 bar) enquanto o compartimento do lado oposto ($x=L$) era mantido sob vácuo na ordem de 10^{-11} MPa com auxílio de uma bomba turbo molecular. Com o passar do tempo, o hidrogênio se difundia através da amostra sendo continuamente eliminado no compartimento de saída devido à pressão negativa, onde era medido continuamente o fluxo de saída de H com o auxílio de um fluxímetro da marca Omega, modelo FMA-1600A com taxa de aquisição de dados de 100 ms. O ensaio foi realizado para as duas amostras em temperaturas entre 150-250°C.

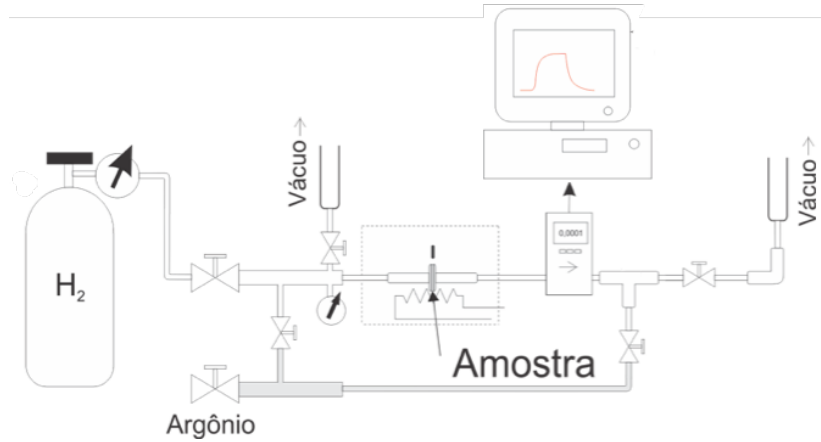


Figura 3.1: Esquema do aparato utilizado para a execução dos ensaios de permeação gasosa. Equipamento desenvolvido pelo Laboratório de Propriedades Mecânicas e Degradação de Materiais da COPPE/UFRJ [33].

Com base na montagem do aparato de ensaio a condição inicial e de contorno para o sistema é dado da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \text{Para } t = 0, C_o &= 0, & 0 \leq x \leq L \\ \text{Para } t > 0, C_o &= C_1 \text{ e } C_L = 0 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Onde L é a espessura da amostra (membrana), C_o e C_L é a concentração de hidrogênio na câmara de entrada e de saída, respectivamente. Quando a difusão através da amostra atinge o estado estacionário, a concentração de hidrogênio cai linearmente ao longo da espessura da amostra conforme a expressão $C = C_o(1 - x/L)$. A figura 3.2 ilustra os perfis de concentração de hidrogênio com o tempo quando se aplica as condições de contorno estabelecidas acima.

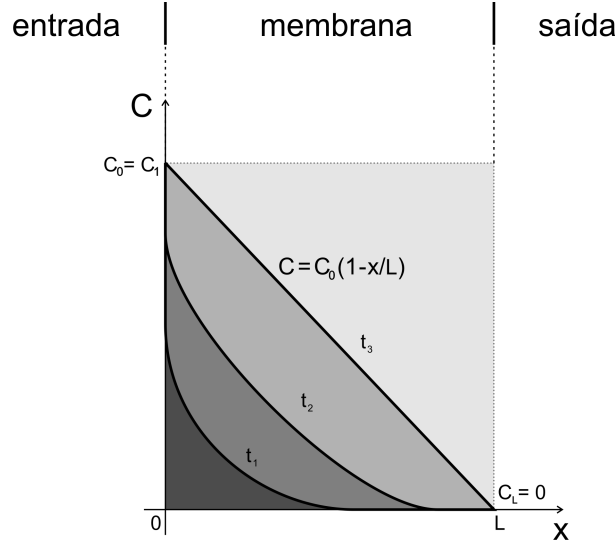


Figura 3.2: Perfil de concentração de hidrogênio na amostra (membrana) de ensaio. Onde $t_3 > t_2 > t_1$, sendo $t_3 = t_\infty$.

Tomando-se a condição inicial e de contorno e assumindo que o coeficiente de difusão, D , é constante não variando com a espessura da amostra e nem com a concentração de hidrogênio, a solução para a segunda lei de Fick (equação 2.16) que satisfaz as condições de ensaio se apresenta na forma:

$$\text{Permeação:} \quad J(t) = J_\infty \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(\frac{-n^2 \pi^2 D t}{L^2} \right) \right) \quad (3.2)$$

Onde J é o fluxo de hidrogênio no estado transiente, J_∞ é o fluxo de hidrogênio no estado estacionário, D é o coeficiente de difusão de hidrogênio, t é o tempo e L é a espessura da amostra/membrana. Quando a unidade das variáveis das equações acima estão de acordo com o S.I de unidades, a dimensão da permeabilidade, Φ , é $\left[\frac{\text{mol } H_2}{\text{m.s.MPa}^{1/2}} \right]$. Simplificadamente, $J(t)$ na equação 3.2 pode ser interpretado como taxa de permeação. A figura 3.3 retrata o comportamento da permeação de hidrogênio.

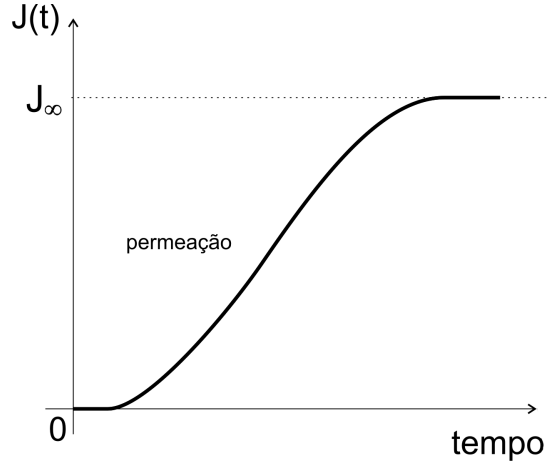


Figura 3.3: Curva genérica de permeação e dessorção de hidrogênio.

A determinação do coeficiente de difusão de hidrogênio nos AIHD se deu de duas maneiras. Na primeira foi realizado um ajuste não linear dos dados experimentais com os cinco primeiros termos da equação 3.2, ajustando-se o valor de D . A segunda metodologia foi baseada no tempo de *breakthrough*, t_b , que corresponde à reta tangente ao ponto de inflexão da curva taxa de permeação-tempo (figura 3.3). Para escala de tempo logarítmica a relação de t_b é dada por:

$$t_b = \frac{0,5.L^2}{\pi^2.D} \quad (3.3)$$

A permeabilidade, Φ , foi determinada tomando-se o fluxo de hidrogênio no estado estacionário, J_∞ , referente a cada temperatura de ensaio, e a pressão de hidrogênio no lado de entrada a partir da relação:

$$\Phi = \frac{J_\infty.L}{P_E^{1/2}} \quad (3.4)$$

Onde: J_∞ é o fluxo de hidrogênio pela amostra no estado estacionário em $[\text{mol H} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$, $P_E^{1/2}$ é a pressão de H no lado da entrada em $[\text{MPa}]$, L a espessura da amostra em $[\text{m}]$. A equação 3.4 só é aplicável no domínio de comportamento de gás ideal do hidrogênio, abaixo de ≈ 40 MPa conforme a equação 2.13 de Able-Noble. Portanto, é uma relação válida para o presente estudo.

3.5 Espectroscopia de dessorção térmica

3.5.1 Preparação das amostras e hidrogenação

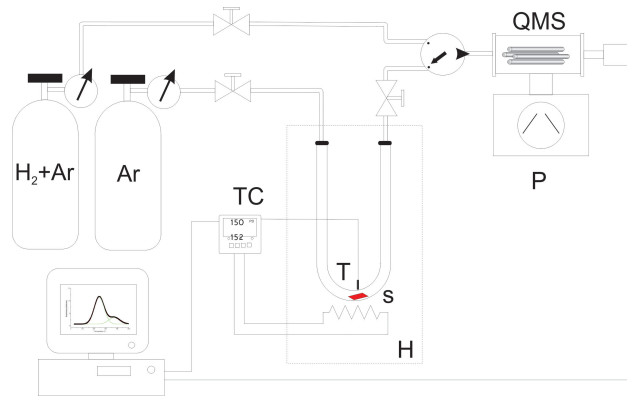
Os tubos foram usinados em torno mecânico até atingir espessura de parede de 0,3 mm. Ainda no torno mecânico os tubos foram lixados com papéis abrasivos

seguindo a série 320, 400, 600 e 1200. Em seguida, foram limpos com acetona P.A e recolocados no torno para o polimento com pasta de diamante seguindo a sequência 6, 3 e 1 μm . Com espessura final em torno de 250 μm , os tubos foram então seccionados em anéis de 8 mm de largura.

Após serem limpos e secos, os anéis foram hidrogenados por 72 horas em solução de 0,1 M de H_2SO_4 + 2 mg de As_2O_3 , com densidade de corrente catódica de 25 mA/cm^2 com auxílio de um contraeletrodo de platina. Após 72 horas o carregamento catódico foi interrompido, as amostras foram limpas e levemente lixadas com papel abrasivo de granulometria 1200. Em seguida as amostras foram limpas com acetona P.A e água bidestilada.

3.5.2 Execução do ensaio

As amostras previamente carregadas eletroliticamente com hidrogênio foram colocadas dentro de um reator de quartzo, que em seguida foi posicionado em um aparato experimental equipado com um espectrômetro de massa, equipado com o transdutor quadrupólo da marca Pfzeir, unido a uma bomba turbomolecular. O esquema do dispositivo de teste está mostrado na figura 3.4. O tempo entre o término do carregamento catódico e o início do ensaio de dessorção térmica foi de 10 minutos.



TC: Controlador T: Termopar P: Bomba de vácuo turbomolecular
QMS: Espectrômetro de massa quadrupolar H: Forno S: Amostra

Figura 3.4: Esquema do aparato utilizado para o ensaio de espectroscopia de dessorção térmica [33].

Foram utilizadas três taxas de aquecimento: 1°C/min, 7°C/m e 10°C/m.

3.6 Ensaio de Hidrogenação

O ensaio de hidrogenação sob tensão visou simular as condições de serviço em que o AIHD está sujeito na indústria *offshore*. O intuito principal deste experimento foi avaliar como o efeito sinérgico entre tensão mecânica, deformação plástica e a presença de hidrogênio, gerado na superfície do metal devido à aplicação de proteção catódica, modifica as propriedades mecânicas do tubo em tração uniaxial.

O aparato utilizado para a realização do ensaio foi constituído por uma célula (figura 3.5), um conjunto de garras especiais de fixação (ambos desenvolvidos pelo Laboratório de Propriedades Mecânicas COPPE/UFRJ), uma fonte da marca ICEL modelo PS-5100 e uma máquina universal de ensaios EMIC modelo DL 10000 com capacidade máxima de 100 kN.

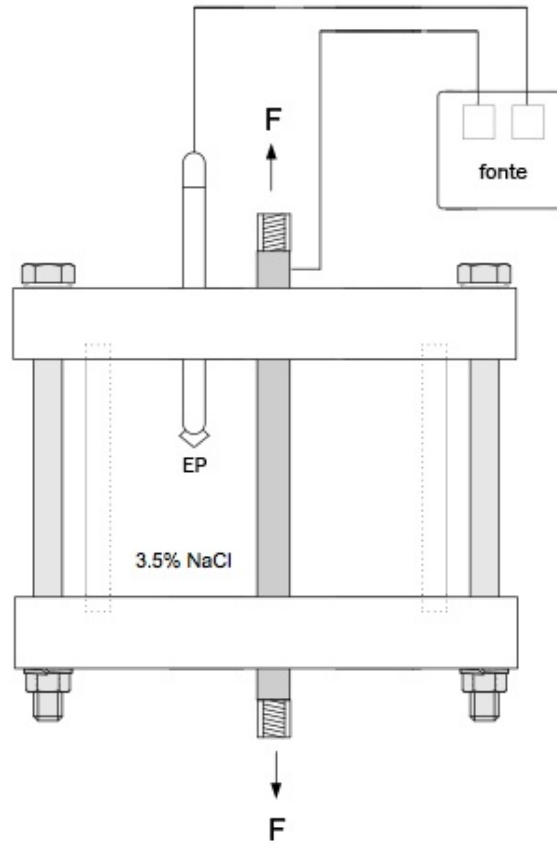


Figura 3.5: Desenho ilustrativo da célula usada no ensaio de hidrogenação sob tensão. Esquema modificado de [19].

Primeiramente, cada tubo utilizado foi posicionado e selado dentro da célula. A célula foi preenchida com a solução 3,5% NaCl, ocupando um volume de cerca de 1.000 cm³, que mantinha aproximadamente 80 mm do tubo em imersão. Para simular a proteção catódica, uma fonte de amperagem variável foi adicionada ao

sistema, sendo o pólo negativo ligado ao tubo e o pólo positivo ligado ao eletrodo de platina. Uma vez escolhido o valor da densidade de corrente, o ensaio era iniciado.

Foram feitos ensaios de hidrogenação com e sem tensão. Para as amostras que foram hidrogenadas sob tensão, o conjunto célula e tubo foi posto na máquina de ensaio e tracionado uniaxialmente com uma carga constante de 2.431 kgf, que representa 75% do limite de escoamento do material. Para as amostras que foram ensaiadas sem tensão, a célula foi posta em cima de uma bancada. Para cada condição de ensaio foi usado uma amostra e cada ensaio durou 160 horas.

No primeiro conjunto de amostras foram utilizados diversos valores de densidade de corrente a fim de avaliar o efeito conjunto da tensão elástica (75% do limite de escoamento) e da quantidade de hidrogênio absorvido sobre as propriedades mecânicas, conforme tabela 3.2.

Tabela 3.2: Condições de ensaio para hidrogenação sob tensão mecânica equivalente a 75% do limite de escoamento - Avaliação do efeito da corrente de proteção catódica.

Amostra	Corrente [A]	Densidade de corrente [mA/cm ²]
1	0,05	1,35
2	0,10	1,42
3	1,00	27,08
4	2,00	54,16

Em seguida, optou-se em utilizar o valor fixo de corrente de 0,05 A (1,35 mA/cm²) e avaliar o efeito da deformação plástica e da tensão elástica conforme as condições de ensaio da tabela 3.3. As amostras encruadas foram previamente deformadas em tração uniaxial com deformações de engenharia de 2 e 5%.

Tabela 3.3: Condições de ensaio para hidrogenação com corrente catódica fixa - Avaliação do efeito da deformação plástica e tensão elástica.

Amostra	Condição inicial do tubo	Tensão elástica de 75% do σ_{LE}
5	Como recebido	Com tensão
6	Como recebido	Sem tensão
7	Deformado 2%	Com tensão
8	Deformado 5%	Sem tensão

3.7 Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi realizado logo após o término de cada ensaio de hidrogenação. O objetivo deste ensaio foi avaliar o quanto o hidrogênio inserido na microestrutura afeta as propriedades mecânicas do tubo de AIHD.

Os ensaios foram realizados na mesma máquina do ensaio de hidrogenação sob tensão, onde um conjunto de garras foi instalado. Dois mandris usinados espe-

cialmente para se ajustar ao diâmetro interno do tubo foram inseridos em cada extremidade para evitar a deformação do tubo devido à pressão da garra.

Os tubos foram ensaiados em tração uniaxial até a ruptura, com velocidade de travessão de 1 mm/min ($2,77 \times 10^{-5}$ $\dot{\epsilon}$), possuindo comprimento total de 200 mm e comprimento útil (L_0) de 60 mm.

Além das amostras hidrogenadas, duas amostras foram ensaiadas ao ar sem a presença de hidrogênio para fins comparativos. A primeira amostra foi mantida na condição como recebida e foi ensaiada até a fratura. A segunda amostra inicialmente na condição como recebida foi deformada em 5% em tração uniaxial, descarregada e em seguida ensaiada até sua ruptura.

3.8 Fractografia e perfil das trincas

Após o ensaio de tração, as superfícies das fraturas das amostras de cada condição de ensaio foram analisadas em MEV para análise dos micromecanismos de fratura. Foram empregadas técnicas de fractografia quantitativa para avaliar a extensão do dano causado pelo hidrogênio nas diferentes condições de proteção catódica.

Após o término do ensaio de tração houve o aparecimento de trincas na parede externa de um dos tubos. Essas trincas foram documentadas em MEV sob ataque eletroquímico.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 Caracterização microestrutural

4.1.1 Metalografia

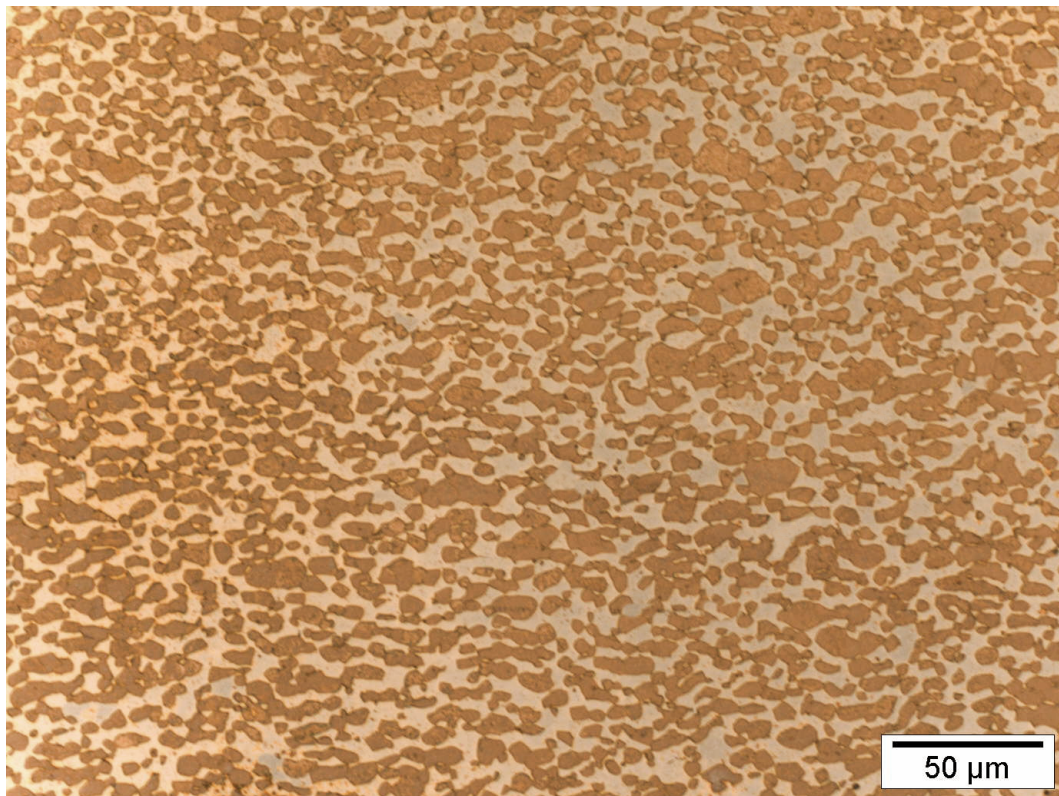
As figuras 4.1b, 4.2b e 4.3b, referentes a cortes longitudinais do tubo, evidenciam grãos de austenita extremamente alongados e achatados em meio a uma matriz ferrítica semi contínua. A morfologia alongada e achatada dos grãos austeníticos é devido ao processo de laminação. Nas figuras 4.1a, 4.2a e 4.3a, referentes a cortes transversais do tubo, os grão austeníticos assumem a morfologia de pequenas ilhas em meio à matriz ferrítica. Era de se esperar que a matriz fosse ferrítica, uma vez que foi a primeira fase a se solidificar, conforme previu o diagrama pseudobinário mostrado na figura 2.2a.

Além de proporcionar um bom contraste entre as fases, o ataque realizado com NaOH possibilita revelar fases intermetálicas, como a fase σ . Entretanto, a partir das observações realizadas, não ficou constatada a presença de fases intermetálicas. O procedimento para essa constatação seguiu a norma ASTM A923-08 [84].

As micrografias do material do presente trabalho foram analisadas pelos programas *Metallographica* e *AnalySIS*, a fim de medir a fração volumétrica de cada fase, assim como o espaçamento interaustenítico. Devido à diferença de contraste entre cada fase, o programa *Metallographica* contabilizou os *pixels* referentes a cada uma das fases e calculou a proporção. O programa *AnalySIS* foi utilizado para medir o espaçamento interaustenítico médio, que corresponde ao valor médio da distância entre duas colônias da austenita da vista longitudinal. Os resultados foram sumarizados na tabela 4.1

Tabela 4.1: Razão entre fases (austenita-ferrita) e espaçamento interaustenítico.

Material	% Austenita	% Ferrita	Espaçamento interustenítico médio
SAF 3207HD	51	49	9 μm

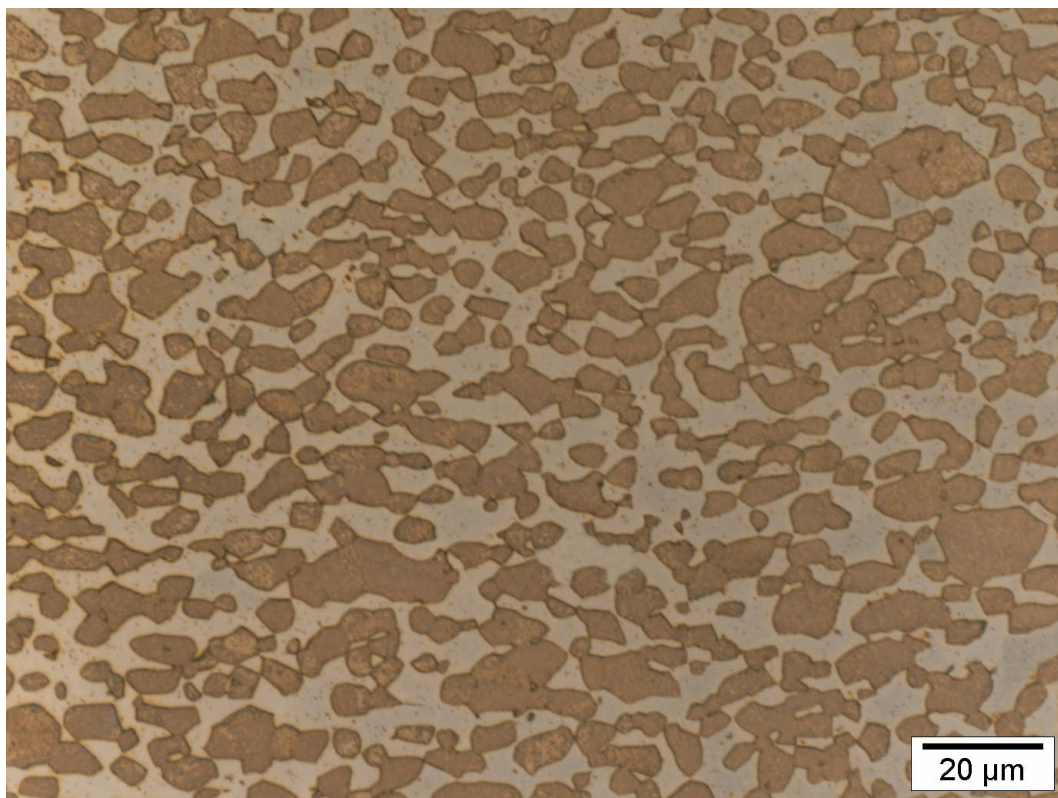


(a)

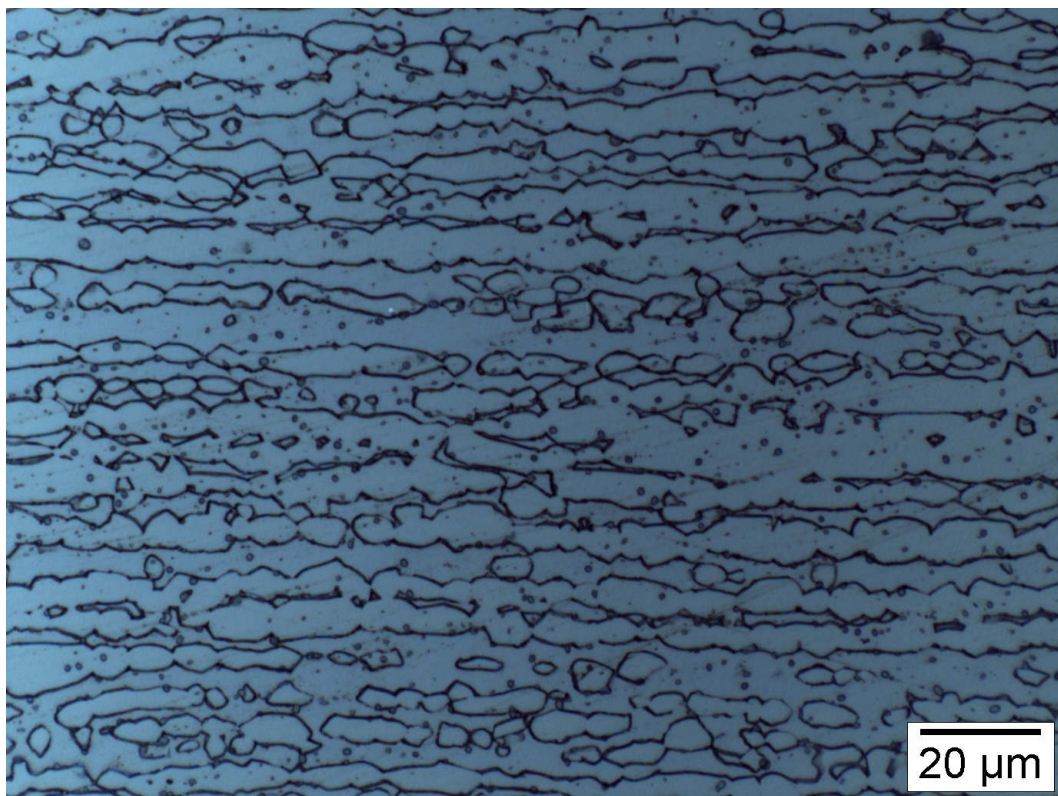


(b)

Figura 4.1: Micrografias do tubo de AIHD realizadas em microscópio ótico com o aumento de 500x; (a) corte transversal, (b) corte longitudinal



(a)



(b)

Figura 4.2: Micrografias do tubo de AIHD realizadas em microscópio ótico com o aumento de 1000x; (a) corte transversal, (b) corte longitudinal

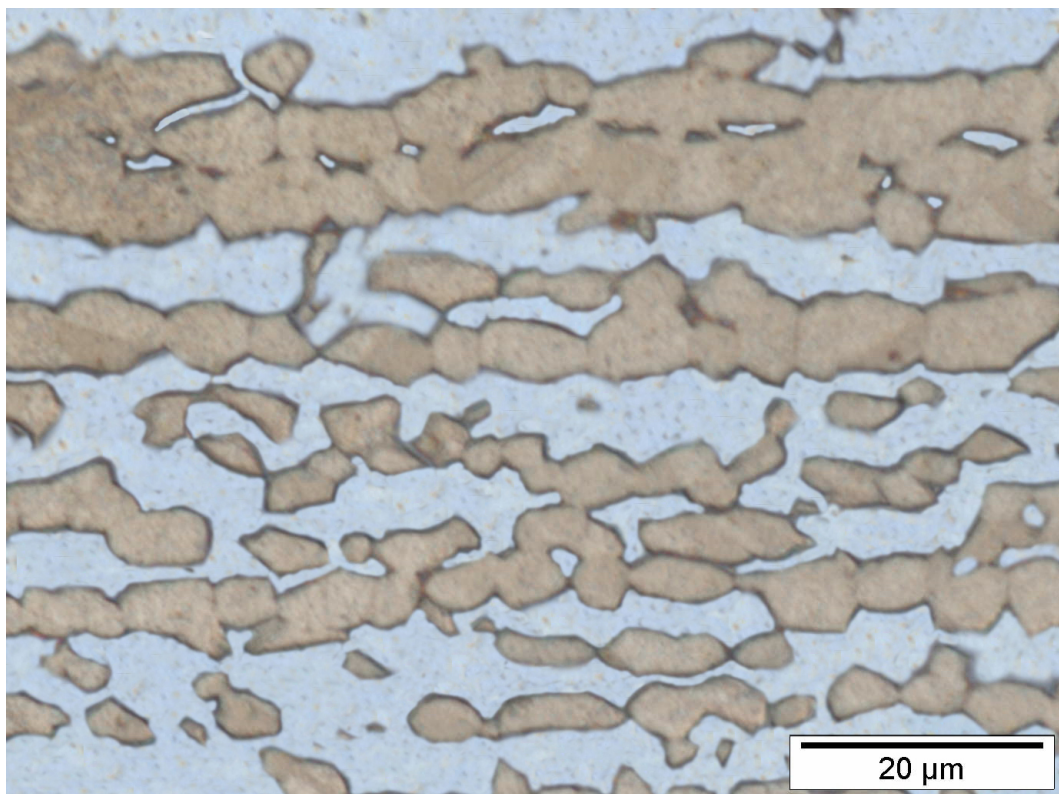
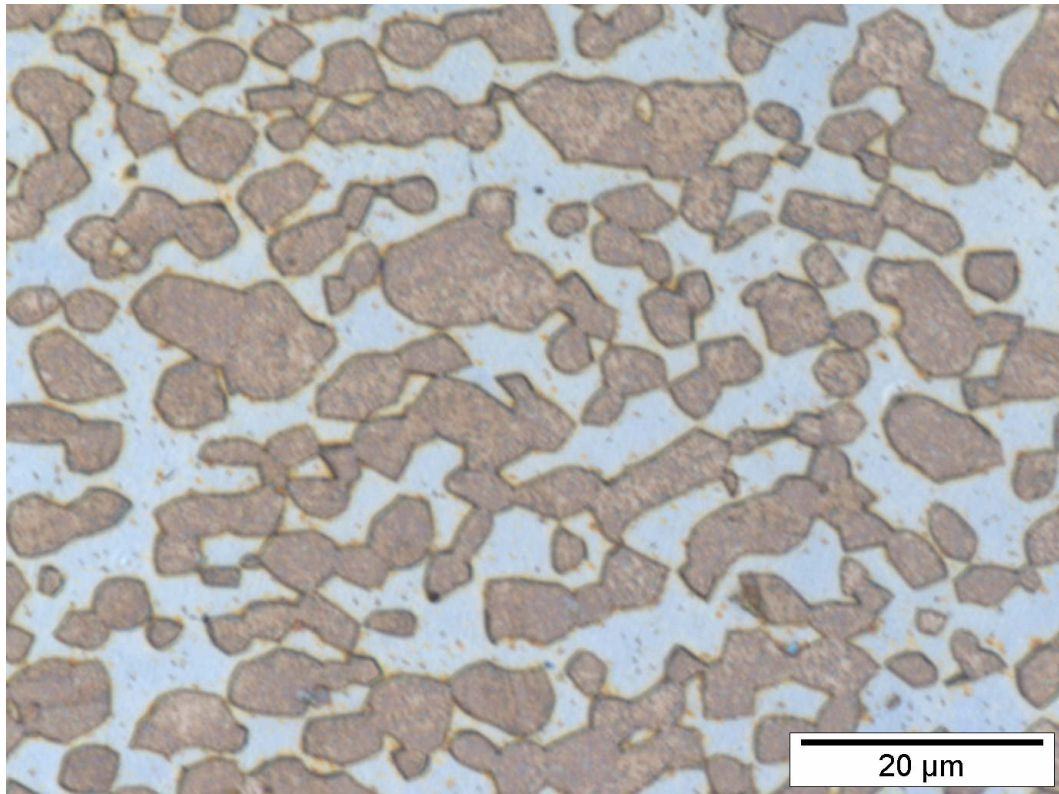


Figura 4.3: Micrografias do tubo de AIHD realizadas em microscópio ótico com o aumento de 2000x; (a) corte transversal, (b) corte longitudinal

4.1.2 MEV

A imagem 4.4 foi feita utilizando elétrons retroespalhados, com o intuito de investigar a microestrutura acerca de fases intermetálicas. A existência de fases intermetálicas se revelaria em cor clara, pois as mesmas são ricas em elementos pesados como o cromo e o molibdênio. Conclui-se, então, a inexistência dessas fases.

As análises feitas em MEV demonstram, por meio de análise química semi-quantitativa dos elementos de liga, que a matriz com topografia menos elevada refere-se à fase ferrita e as ilhas bem definidas à fase austenita (figura 4.5).

A percentagem em peso de níquel é maior na fase austenita do que na fase ferrita. Em contrapartida, a quantidade de cromo e molibdênio é maior na fase ferrita. Isso confirma o que já se sabe da literatura. O cromo e o molibdênio atuam como elementos δ -gênicos, estabilizando a ferrita, e o níquel atua como elemento γ -gênico, estabilizando a austenita (tabela 4.2).

Tabela 4.2: Caracterização das fases ferrita e austenita por análise química qualitativa obtida por *EDS*.

-	Cr	Fe	Ni	Mo
ponto 1	27,43	49,10	6,38	1,53
ponto 2	29,77	50,07	4,37	3,28
ponto 3	26,34	48,95	6,58	2,19
ponto 4	28,07	48,42	4,01	3,87

Composição química em percentagem em peso, balanço: ferro.

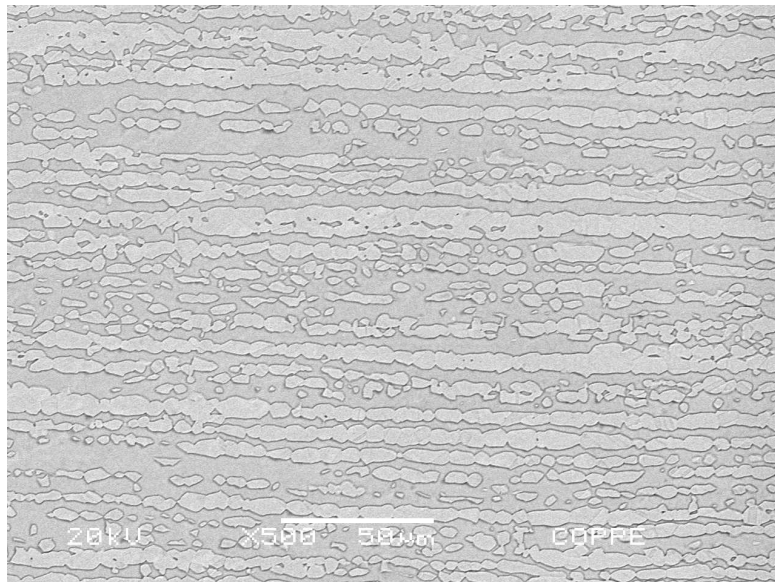


Figura 4.4: Micrografia do tubo de AIHD na direção longitudinal realizadas em MEV utilizando elétrons retro espalhados, aumento de 500x.

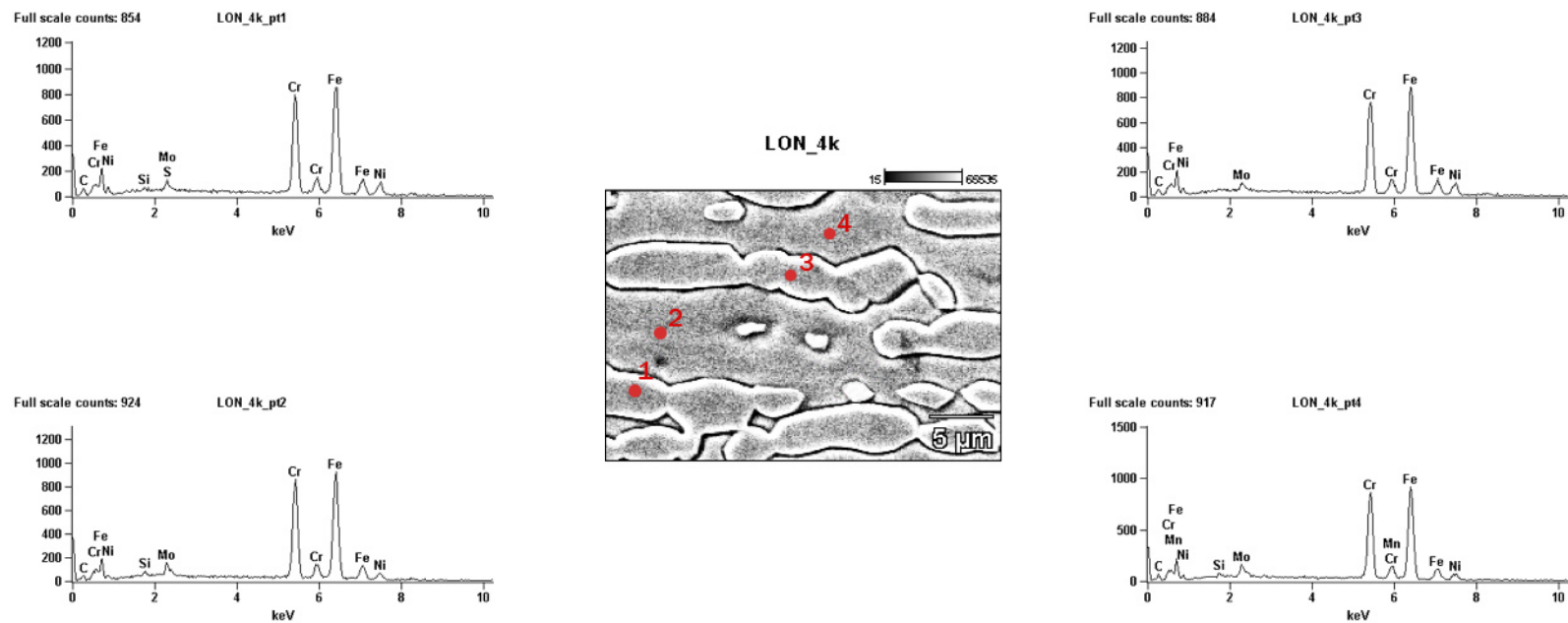
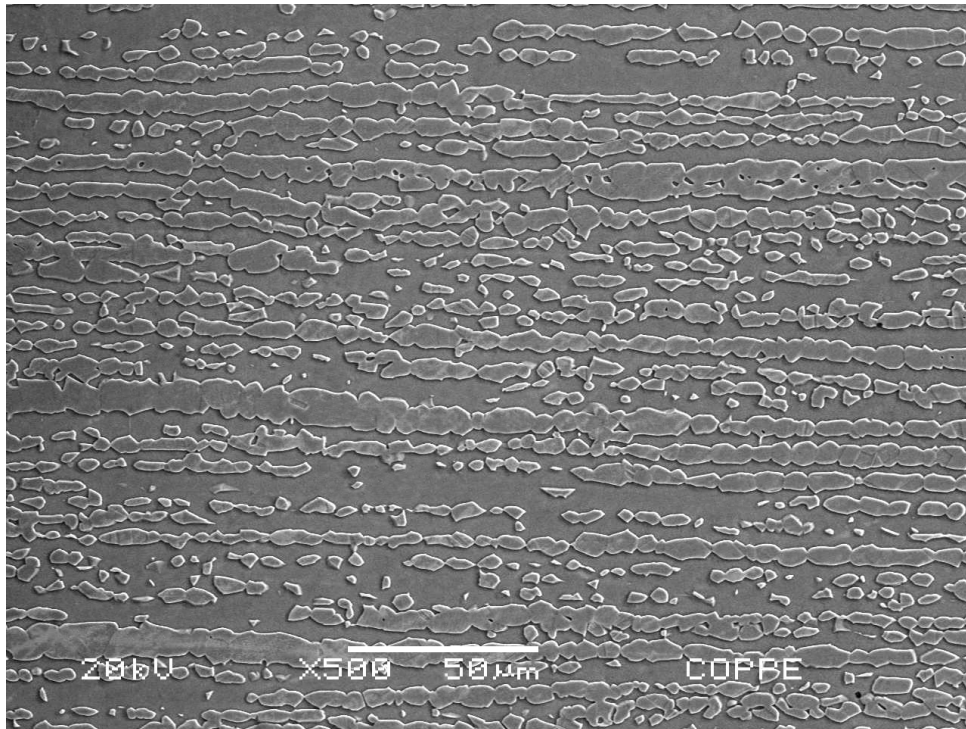
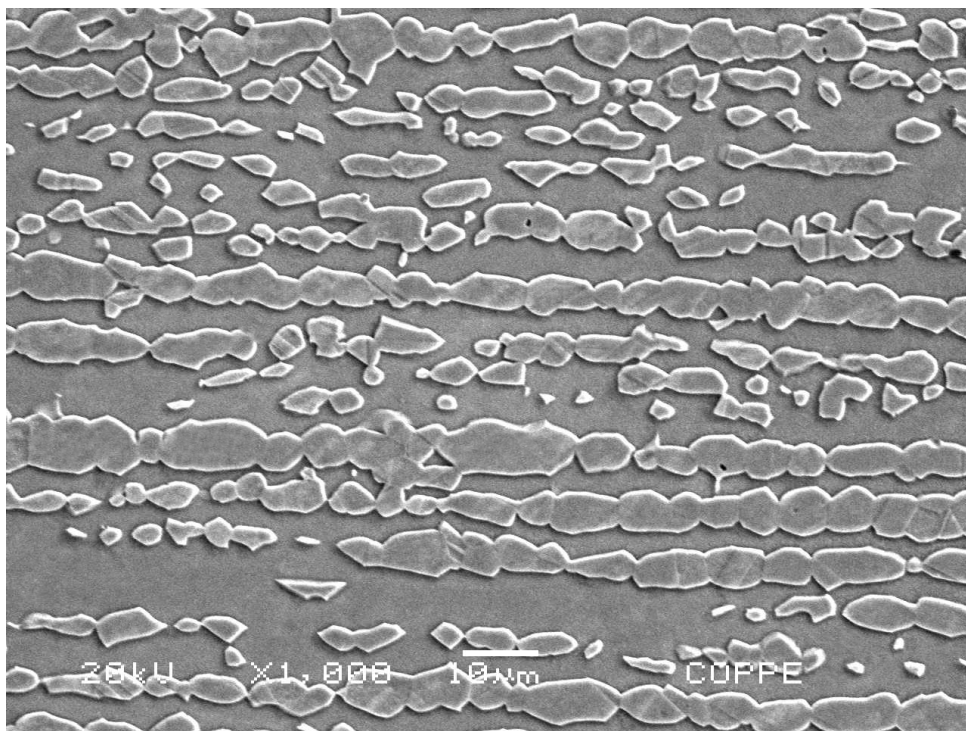


Figura 4.5: Análise química semi-quantitativa feita por EDS.

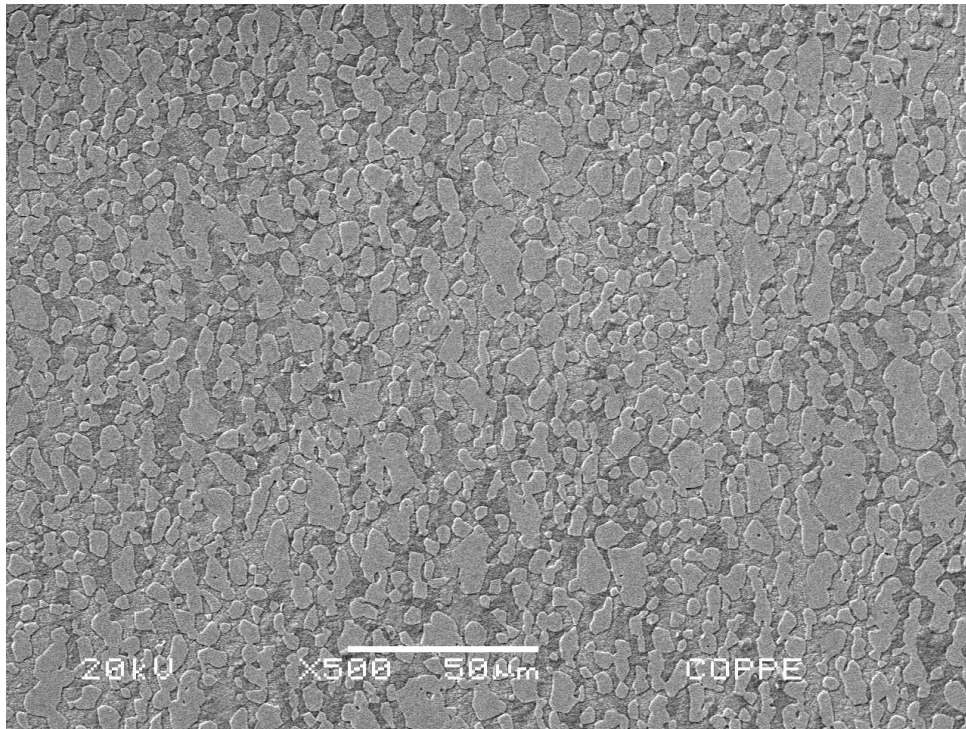


(a)

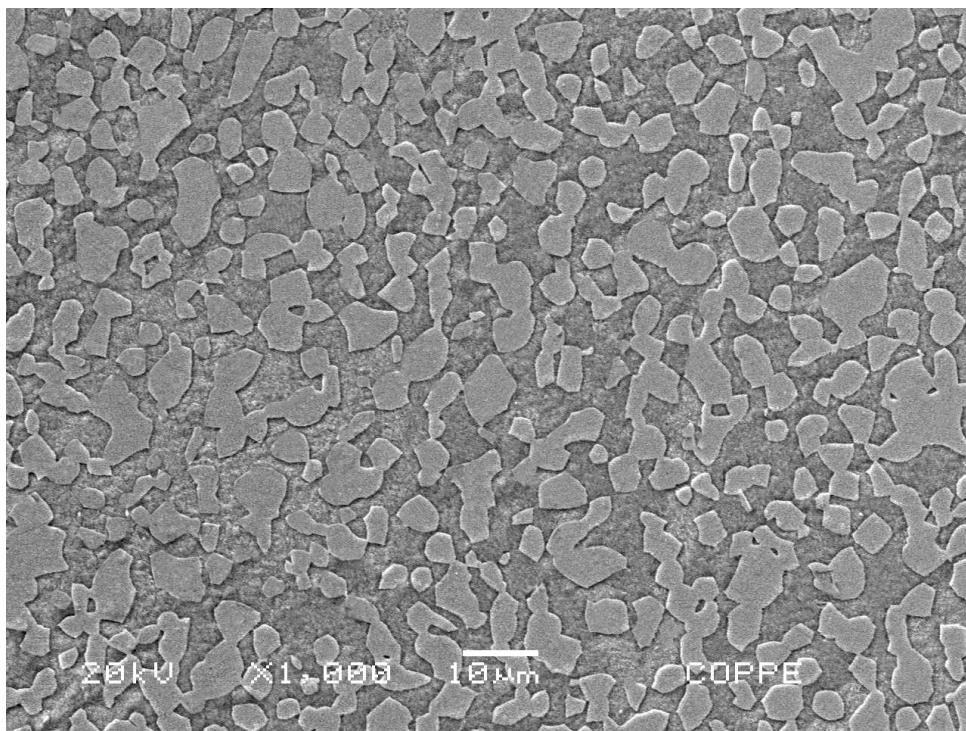


(b)

Figura 4.6: Micrografias do tubo de AIHD na direção longitudinal realizadas em MEV; (a) aumento de 500x, (b) aumento de 1000x.



(a)



(b)

Figura 4.7: Micrografias do tubo de AIHD na direção transversal realizadas em MEV; (a) aumento de 500x, (b) aumento de 1000x.

4.1.3 Difração de raios-x

A figura 4.8 mostra o difratograma de uma amostra do tubo na condição como recebido. Analisando os espectros da difração percebe-se que o material recebido é composto unicamente de ferrita e austenita. Nenhum pico referente a fases intermetálicas deletérias às propriedades do aço se mostrou presente no difratograma em quantidades significativas.

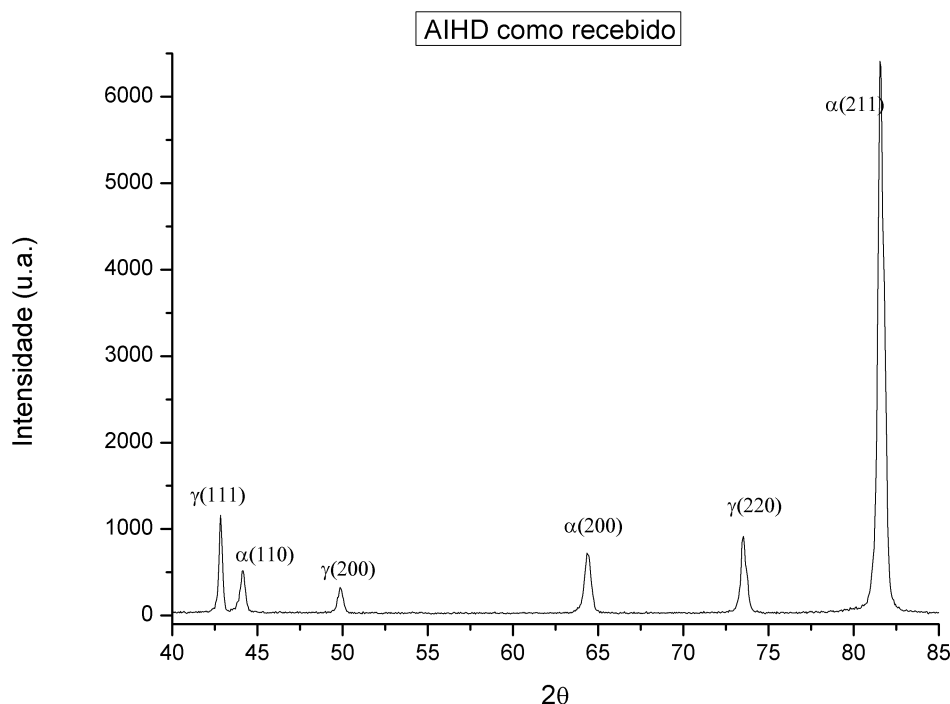


Figura 4.8: Difratograma de raios-x do tubo como recebido.

4.2 Ensaio de polarização catódica

O resultado do ensaio de polarização catódica é mostrado na figura 4.9. Nesta figura foi apresentado o resultado a partir do potencial de circuito aberto (ou corrosão) até -2 V.

A parte catódica da curva de polarização serviu para definir o potencial de proteção catódica no ensaio de hidrogenação sob tensão. Sabendo-se a densidade de corrente aplicada em cada tubo, é possível obter o potencial equivalente de proteção. Dessa maneira, não foi necessário o emprego de uma semi-célula durante o ensaio de hidrogenação sob tensão para registrar o potencial aplicado. O uso da curva de polarização, para verificar o potencial de proteção aplicado, só é válido caso não se tenha uma queda ôhmica acentuada devido ao esgotamento da solução empregada durante

o ensaio de hidrogenação sob tensão. O esgotamento da solução foi contornado pela sua troca a cada 24 horas. As densidades de corrente e o potencial correspondente de cada ensaio de hidrogenação sob tensão foram listados na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Valores da densidade de corrente e potencial aplicado durante o ensaio de hidrogenação sob tensão obtidos a partir da curva de polarização.

Corrente	Densidade de corrente [A/cm^2]	Potencial [mV]
0,05 A	$1,53 \times 10^{-3}$	1353
0,1 A	$2,71 \times 10^{-3}$	1422
1 A	$2,71 \times 10^{-2}$	1895
2 A	$5,42 \times 10^{-3}$	acima de 2000

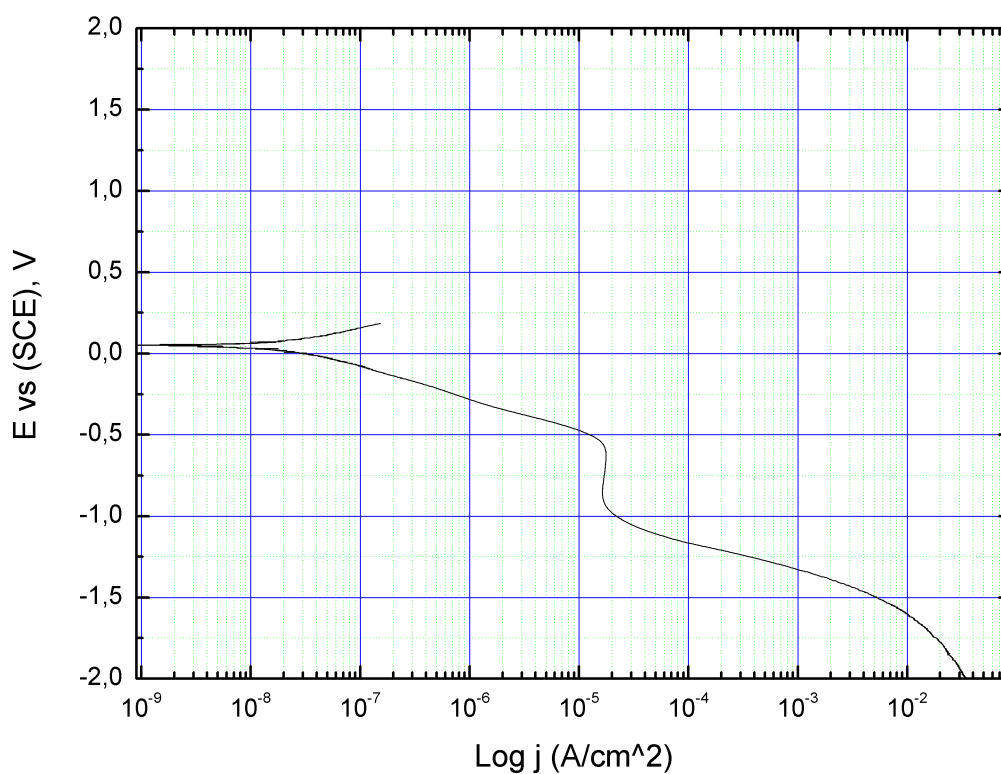


Figura 4.9: Resultado do teste de polarização cíclica para o aço SAF 3207 na condição como recebido com os ramos catódico e anódico. Solução de 3,5% NaCl naturalmente aerada. Taxa de varredura de 1 mV/min.

4.3 Espectroscopia de dessorção térmica

A figura 4.10 mostra os espectros de dessorção de hidrogênio logo após o período de carregamento catódico que durou 72 horas. Para cada uma das três taxas de aquecimento três picos foram identificadas.

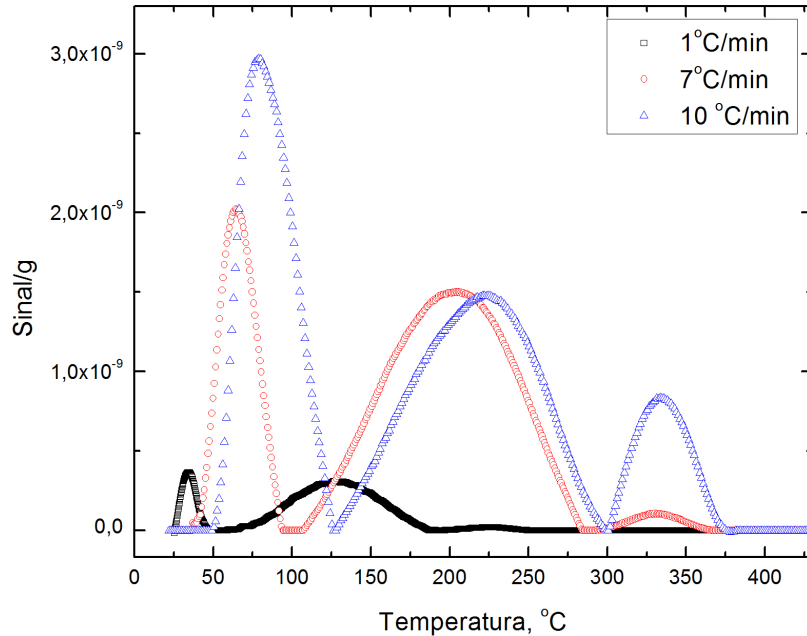


Figura 4.10: Espectro de dessorção térmica após carregamento catódico por 72 horas.

O espectro de dessorção mostra que o sinal detectado pelo transdutor quadrupólo aumenta em intensidade e se desloca para temperaturas maiores com o incremento da taxa de aquecimento. A intensificação do sinal é um retrato do aumento concentração de hidrogênio liberado dos aprisionadores ocorrendo em um período de difusional menor.

O pico 1 apresentou cinética de dessorção elevada quando comparada aos pico 2 e 3. O primeiro pico está associados a aprisionadores de menor energia como campos de tensão elástica nas discordâncias. O segundo pico está associado a aprisionadores de média energia como aglomerados discordâncias e contornos de grão. Já o terceiro pico está associado a aprisionadores de alta energia como contornos de alto angulo, lacunas e interfaces austenita-ferrita [87–89].

A tabela 4.4 sumariza o resultado do espectro de dessorção de hidrogênio.

Tabela 4.4: Espectros de dessorção térmica para o aço SAF 3207.

Taxa de aquecimento [°C/min]	Pico 1 [°C]	Pico 2 [°C]	Picos 3 [°C]
1	34,42	127,30	223,48
7	64,36	204,79	331,20
10	79,34	222,71	333,58

4.4 Permeação gasosa

As figuras 4.11a e 4.11b mostram as curvas de permeação para as duas amostras com 104 e 249 μm de espessura e em temperaturas que variam de 150 a 250°C. Observando os dois gráficos fica nítido que a espessura da amostra influi na qualidade dos dados e na ordem de grandeza do fluxo no estado estacionário. As curvas demonstram um aumento de J_∞ com o aumento da temperatura, como era de se esperar pois a difusão é um processo termicamente ativado. O tempo necessário para que o hidrogênio atinja uma concentração constante na amostra quando $J = J_\infty$ (ver figura 3.2), é substancialmente menor para a amostra de 104 μm de espessura do que para a amostra com 249 μm pois o tempo de *breakthrough*, t_b , é proporcional ao quadrado da espessura conforme já exposto na equação 3.3.

A partir de cada curva de permeação para uma dada temperatura foi extraído do valor do coeficiente de difusão aparente a partir da equação 3.3:

$$t_b = \frac{0,5.L^2}{\pi^2.D} \quad (3.3)$$

$$\Rightarrow D_{ap} = \frac{0,5.L^2}{t_b.\pi^2}$$

Adicionalmente, foi realizada uma regressão não linear dos pontos experimentais ajustando a curva 3.2. O valor calculado para D_{ap} tanto a partir de t_b quanto pelo ajuste não linear foram estatisticamente equivalentes pelo fato de passarem pelo mesmo ponto de inflexão na região transiente da curva de permeação. A tabela 4.5 reúne os valores do coeficiente de difusão aparente para cada temperatura, amostra e pressão de ensaio constante igual a 4,5 MPa (45 bar).

Tabela 4.5: Coeficiente de difusão aparente para as duas amostras submetidas ao ensaio de permeação gasosa. Pressão = 4,5 MPa; temperatura = 150-250°C.

$D_{ap} [m^{-2}.s^{-1}]$					
Amostra (L) [μm]	150°C	180°C	200°C	220°C	250°C
104	$9,00.10^{-13}$	$1,56.10^{-12}$	$3,19.10^{-12}$	$5,35.10^{-12}$	$8,48.10^{-12}$
249	★	$1,80.10^{-12}$	$2,76.10^{-12}$	$4,33.10^{-12}$	$9,40.10^{-12}$

★ O Valor do fluxo de H se mostrou muito baixo para que se tomasse o coeficiente de difusão aparente.

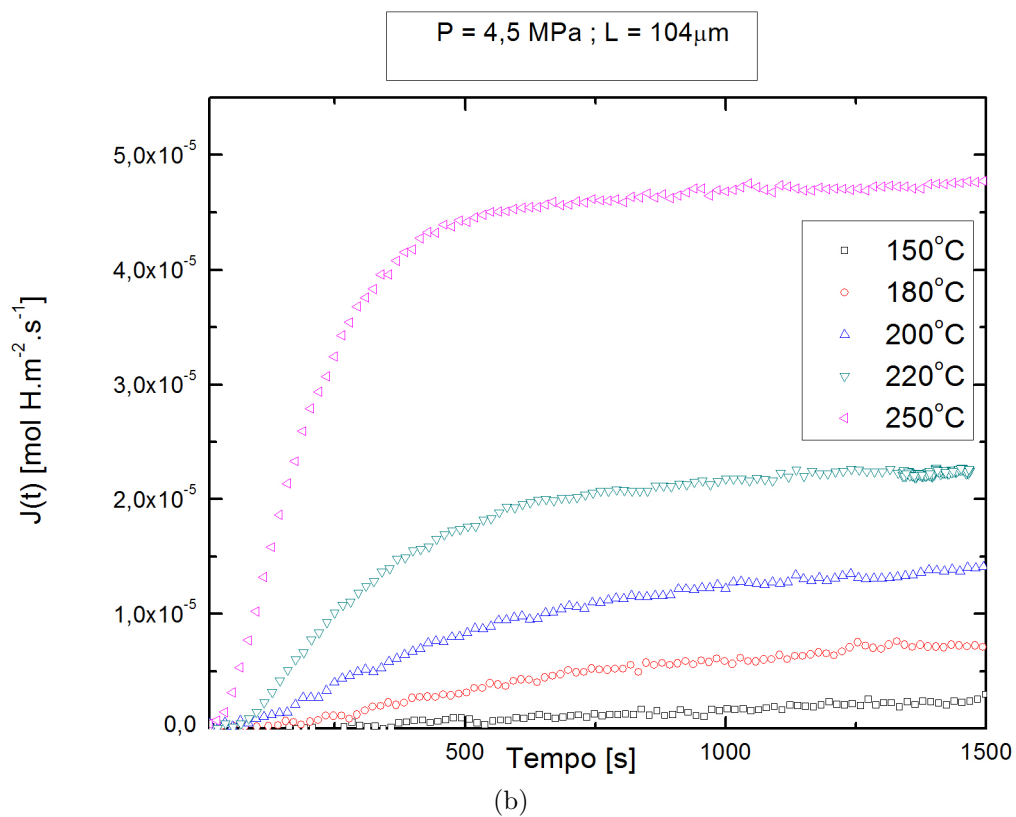
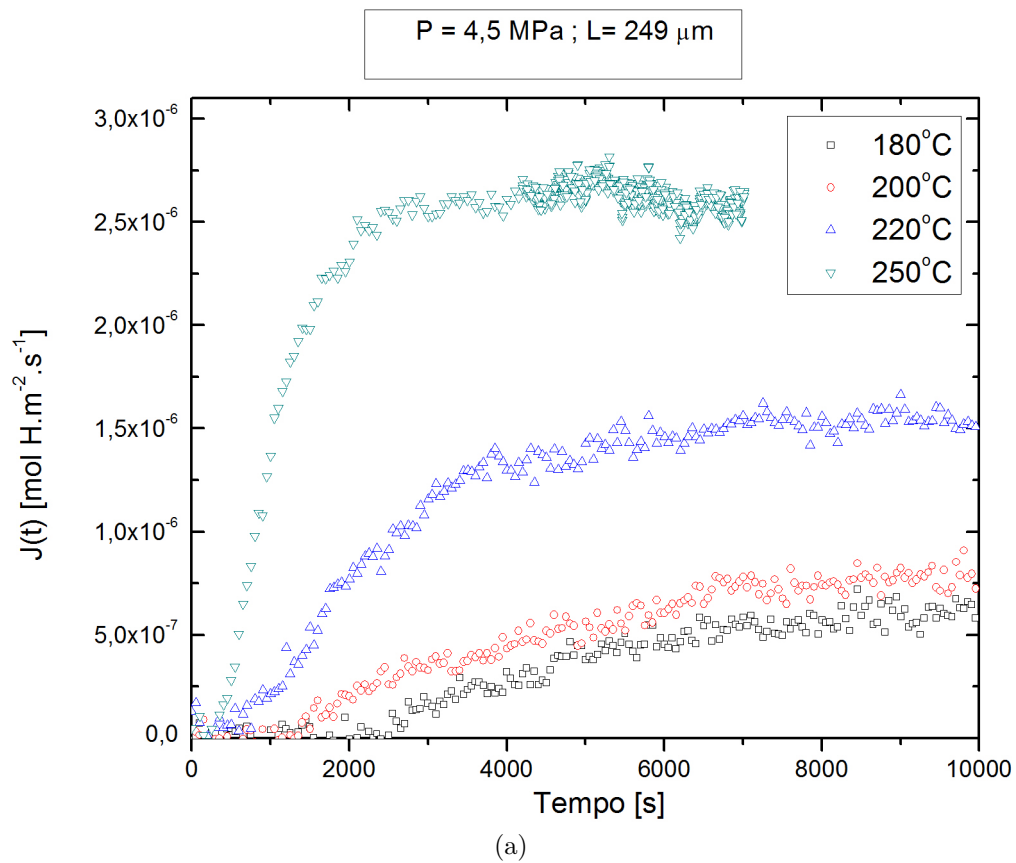
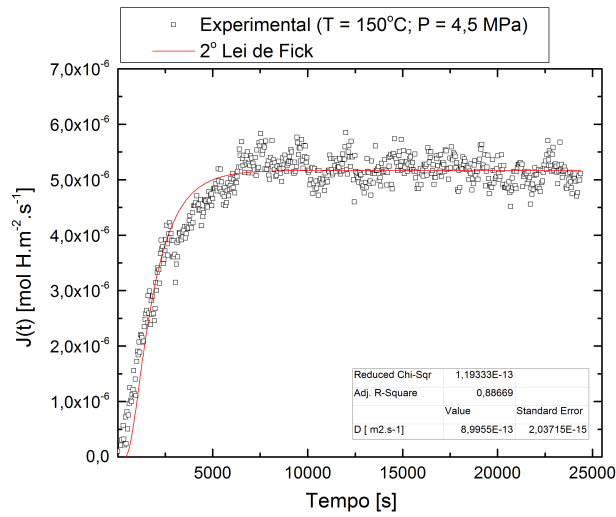
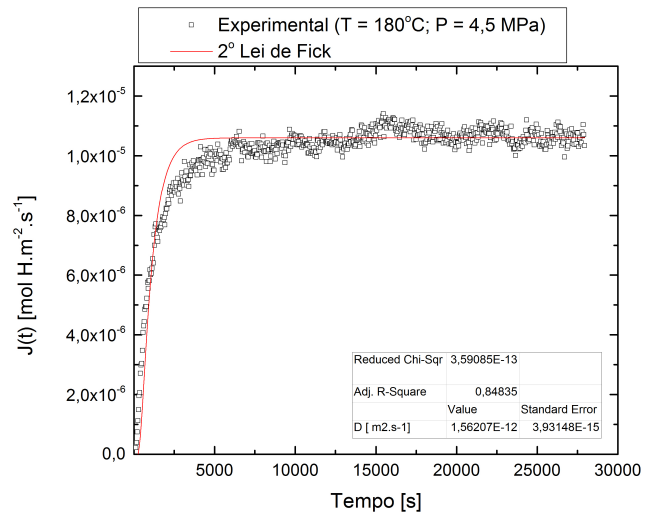


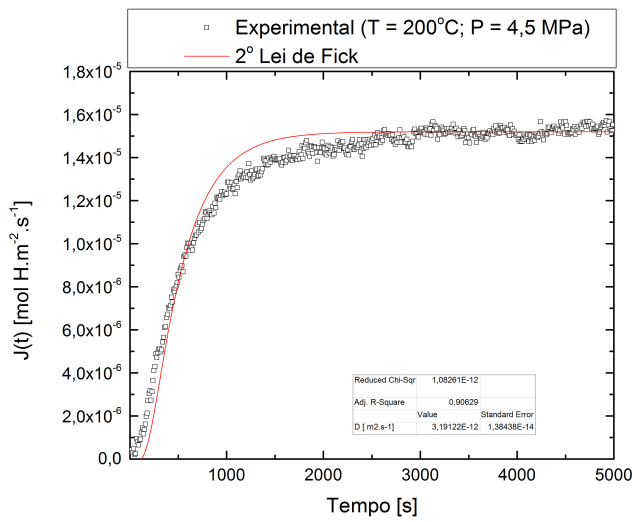
Figura 4.11: Curvas de permeação de hidrogênio em temperaturas variando de 150 a 250°C: (a) amostra com 249 μm de espessura e (c) 104 μm de espessura. Pressão no lado da entrada de 4,5 MPa.



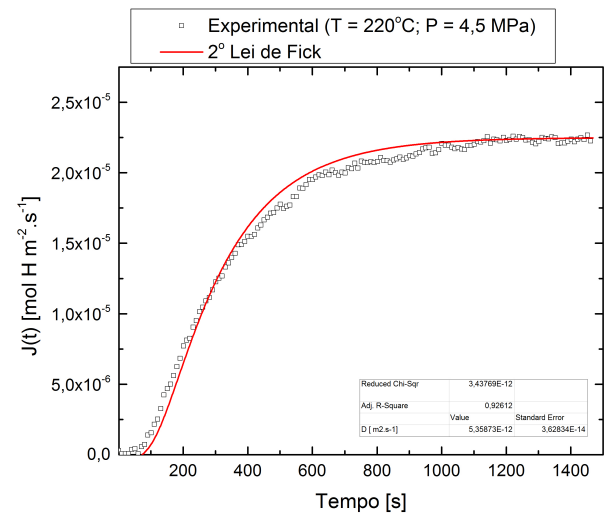
(a)



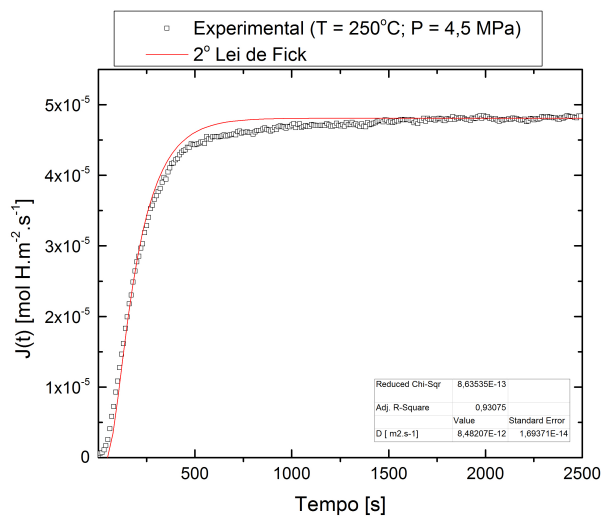
(b)



(c)

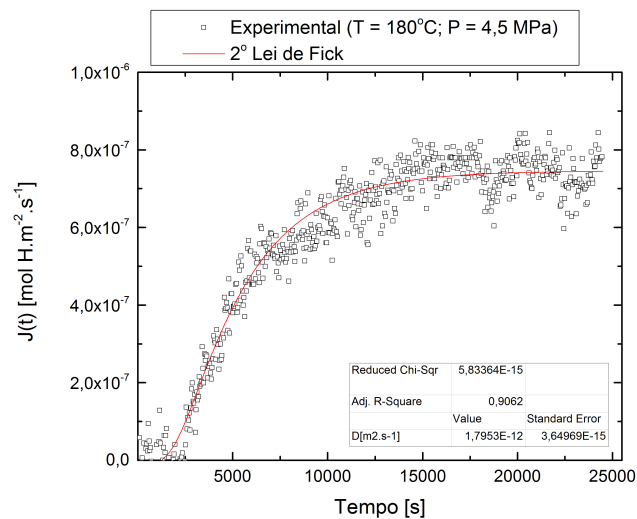


(d)

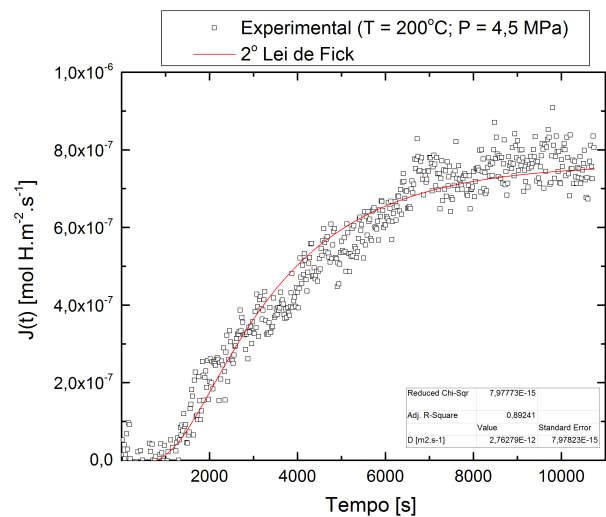


(e)

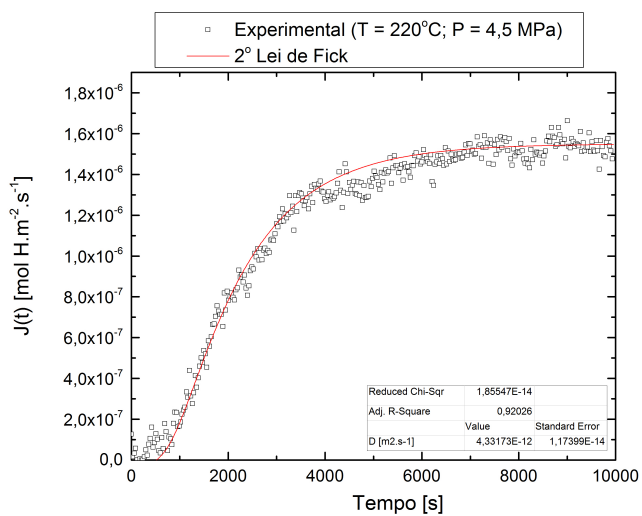
Figura 4.12: Curvas de permeação de hidrogênio para a amostra com 104 μm de espessura em diversas temperaturas: (a) 150°C, (b) 180°C, (c) 200°C, (d) 220°C e (e) 250°C. Pressão no lado da entrada de 4,5 MPa.



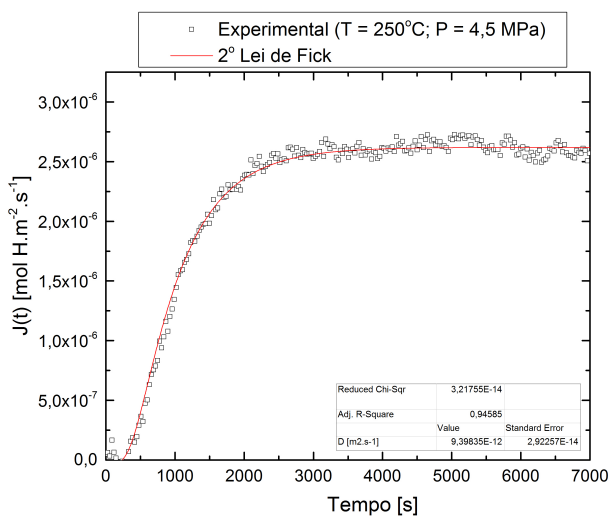
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.13: Curvas de permeação de hidrogênio para a amostra com 249 μm de espessura em diversas temperaturas: (a) 180°C, (b) 200°C, (c) 220°C e (d) 250°C. Pressão no lado da entrada de 4,5 MPa.

Observando as curvas de permeação nas figuras 4.12 e 4.13 percebe-se que o coeficiente de correlação do ajuste não linear da solução da segunda lei de Fick (equação 3.2) aumenta com o incremento temperatura de ensaio. Isso demonstra que a difusão de H no aço do presente estudo tende a se comportar conforme a 2ª lei de Fick. Para temperaturas mais baixas o efeito dos aprisionadores de H começa a se manifestar mais pronunciadamente, desviando os dados experimentais da equação de Fick.

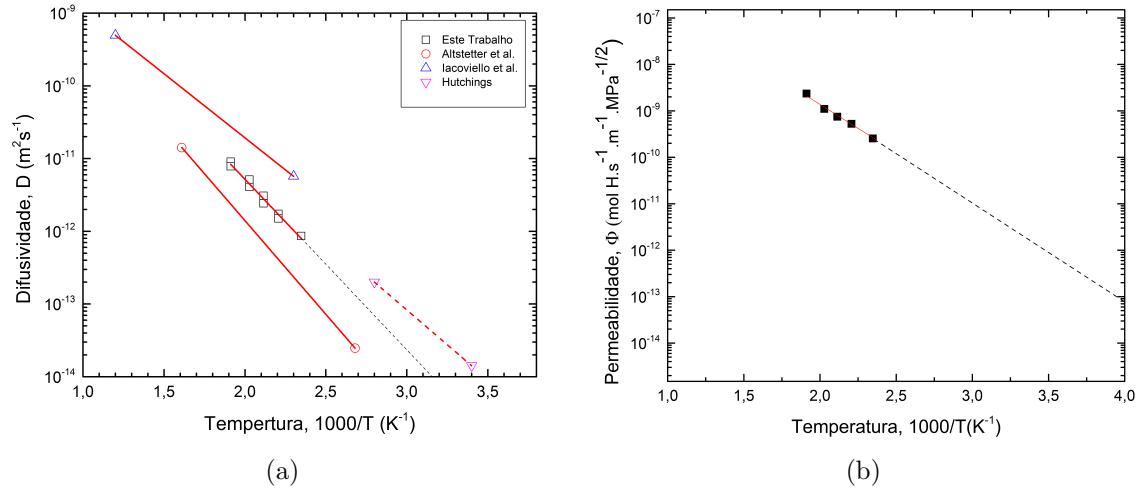


Figura 4.14: (a) Difusividade do AIHD comparado a outros materiais. Quadrado: presente estudo. Triângulo: AID Z2CND2205 [90]. Círculo: AID Uranus B50 [91]. Triângulo invertido: Valor médio entre os AIA 301, 302, 304 e 310 [92]. (b) Permeabilidade de H para o presente estudo. Quadrados: pontos experimentais. Linha tracejada: pontos extrapolados.

A luz das figuras 4.14a e 4.14b os valores da difusividade, permeabilidade e solubilidade aparentes com a temperatura podem ser deduzidos da equação de Arrhenius. Para equação 2.20 a difusividade toma a forma:

$$D = 2,50.10^{-7} \exp\left(\frac{-44,74}{RT}\right) \left(m^2.s^{-1}\right) \quad (4.1)$$

Para a equação 2.21 a permeabilidade toma a forma:

$$\Phi = 2,96.10^{-5} \exp\left(\frac{-41,22}{RT}\right) \left(\frac{mol H}{m.s.MPa^{1/2}}\right) \quad (4.2)$$

E finalmente para a equação 2.22 a solubilidade toma a forma:

$$S = 117,93 \exp\left(\frac{-3,52}{RT}\right) \left(\frac{mol H}{m^3.MPa^{1/2}}\right) \quad (4.3)$$

Onde $R = 8,31$ kJ/mol e T é a temperatura na escala absoluta.

Extrapolando a difusividade a partir da equação 4.1 no gráfico da figura 4.14a para temperatura ambiente, 300 K, obtém-se o valor de $D_{ap} = 4,00 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, coerente com os valores do coeficiente de difusão dos AID e AISD presentes na literatura [46, 49, 91, 93–95]. Comparativamente, o AIHD do presente estudo apresenta energia de ativação para difusão entre os valores dos aços austeníticos e duplex. Iacoviello [53] obteve 33,5 kJ/mol e Hutchings [91] obteve 36,6 kJ/mol enquanto que Perng e Altstetter [92] obtiveram 49,3 kJ/mol. Vale ressaltar que tanto nos experimentos de Iacoviello quanto Hutchings o hidrogênio se difundiu no sentido de laminação, ou seja, paralelo aos grãos austeníticos. Dessa forma a ferrita age como um curto circuito de difusão para o hidrogênio diminuindo o valor da energia de ativação para a difusão com os grãos orientados na direção paralela. Para o aço deste trabalho o hidrogênio se difundia no sentido normal ao sentido de laminação. Logo, os grãos austeníticos tornaram-se uma barreira à difusão de hidrogênio.

4.5 Ensaio de tração

O ensaio de tração uniaxial serviu para avaliar a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio dos tubos do AIHD SAF 3207 após a exposição destes à corrente catódica, por 160 horas. A partir desse ensaio foi possível avaliar as propriedades mecânicas dos tubos após cada condição de carregamento de hidrogênio, usando como comparativo um tubo ensaiado no estado como recebido, sem hidrogênio.

No primeiro grupo de amostras (1 a 4) avaliou-se o efeito da corrente catódica e da tensão elástica fixa. No segundo grupo de amostras (5 a 8), utilizou-se um valor fixo de corrente catódica somado à deformação plástica e tensão elástica. A tabela 4.6 mostra as condições de ensaio dos dois grupos de amostras.

Tabela 4.6: Matriz de amostras e condições de ensaio: Ensaio de tração

Grupo 1		
Amostra	Corrente [A]	Densidade de corrente [mA/cm ²]
1	0,05	1,35
2	0,10	1,42
3	1,00	27,08
4	2,00	54,16
Grupo 2		
Amostra	Condição inicial do tubo	Tensão elástica de 75% do σ_{LE}
5	Como recebido	Com tensão
6	Como recebido	Sem tensão
7	Deformado 2%	Com tensão
8	Deformado 5%	Sem tensão

Ficou constatado que todas as propriedades mecânicas sofreram decréscimo, sendo a ductilidade a propriedade mais afetada. A redução do alongamento, RA, foi baseada nos valores de elongação à fratura obtidos após o ensaio de tração para um tubo ensaiado na condição como recebido e na condição hidrogenada.

$$RA = \left(1 - \frac{\varepsilon_H}{\varepsilon_{ar}}\right) \times 100\% \quad (4.4)$$

As curvas tensão por deformação para as amostras do Grupo 1 estão compiladas na figura 4.15.

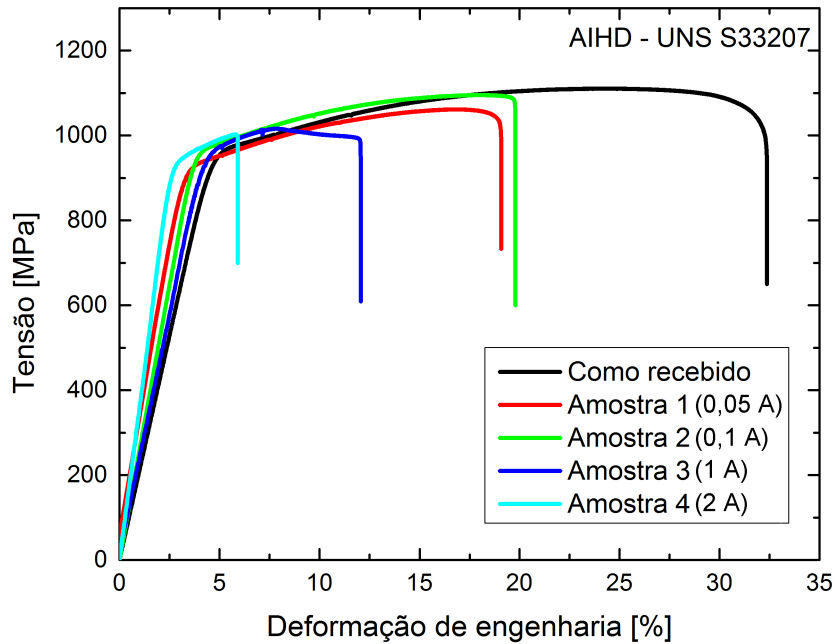


Figura 4.15: Resultado do ensaio de tração realizado logo após o ensaio de hidrogenação sob tensão: Grupo de amostras 1.

O tubo ensaiado na condição como recebido apresentou comportamento dúctil, com deformação localizada caracterizada por espescoçamento. Obviamente o comportamento dúctil ocorrerá quando a redução do alongamento apresentar um valor próximo a zero. Se o valor de RA for maior ou igual a 60%, o corpo de prova pode ser considerado altamente susceptível à fragilização pelo hidrogênio [19].

Os tubos de AIHD SAF 3207 se mostraram susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio em todas as condições de ensaio. O dano causado pelo hidrogênio mostrou ser maior quanto maior fosse a quantidade de hidrogênio produzido em cada ensaio. Para cada condição de ensaio foi calculada, a partir da lei de Faraday, a quantidade de hidrogênio gerada (tabela 4.7).

Tabela 4.7: Valores da densidade de corrente e quantidade de hidrogênio para cada condição de ensaio.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Corrente nominal	0,05 A	0,1 A	1 A	2 A
Q_H [mol H/m ³]	$8,08 \times 10^4$	$1,62 \times 10^5$	$1,62 \times 10^6$	$3,23 \times 10^6$
Q_H [ppm H/Fe]	$7,08 \times 10^5$	$1,42 \times 10^6$	$1,42 \times 10^7$	$2,83 \times 10^7$
Densidade de corrente [mA/cm ²]	1,35	2,71	27,08	54,16
Densidade de corrente [mA/m ²]	13.540,45	27.080,90	270.808,96	541.617,92

A maior perda de ductilidade no ensaio conduzido com corrente de 0,05 A (amostra 1) em relação ao ensaio conduzido com corrente de 0,1 A (amostra 2) parece controverso. Contudo, existe uma competição entre a formação de bolhas de H₂ e a adsorção de hidrogênio atômico na parede do tubo. Apesar da corrente de 0,05 A (amostra 1) ser menor, a eficiência do processo de adsorção e absorção é maior. Isso faz com que a quantidade de hidrogênio que penetra no tubo seja superior, causando maior dano ao material.

Na prática da indústria *offshore*, a maior densidade de corrente de proteção catódica utilizada em plataformas de petróleo é de 430mA/m², em Cook Inlet no Alaska [96]. A menor densidade de corrente utilizada nos ensaios do presente estudo é cerca de 30 vezes superior à densidade de corrente encontrada em plataformas situadas no Alaska. Isso se deve ao tempo curto de ensaio, que utiliza correntes mais altas para tentar acelerar o fenômeno. Por exemplo, as condições de ensaio de 0,05 A, 0,1 A, 1 A, e 2 A corresponderiam à quantidade de hidrogênio produzido em Cook Inlet após os períodos de 210 dias, 419 dias, 11 anos e 23 anos, respectivamente. No Brasil, as densidades de corrente de proteção catódica não costumam ultrapassar o valor de 180mA/m² [96].

Zakroczymski [48] *et al.* mostraram existir uma relação entre a intensidade da fragilização e a concentração de hidrogênio absorvido na microestrutura de um aço inoxidável duplex 23Cr-5Ni-3Mo. Para os tubos de AIHD parece existir uma relação semelhante entre intensidade da fragilização ($\varepsilon_H/\varepsilon_{ar}$) e a quantidade de hidrogênio produzida pela técnica de proteção catódica. O efeito da concentração de hidrogênio gerado catodicamente sobre a razão $\varepsilon_H/\varepsilon_{ar}$ pode ser descrita pela equação 4.5 no presente estudo que ajusta os pontos conforme mostrado na figura 4.16.

$$\frac{\varepsilon_H}{\varepsilon_{ar}} = 4,63.C_H^{-0,31} \quad (4.5)$$

Onde ε_H é a elongação à fratura da amostra hydrogenada, ε_{ar} a elongação à fratura da amostra como recebida e C_H é a concentração teórica de hidrogênio calculada pela lei de Faraday.

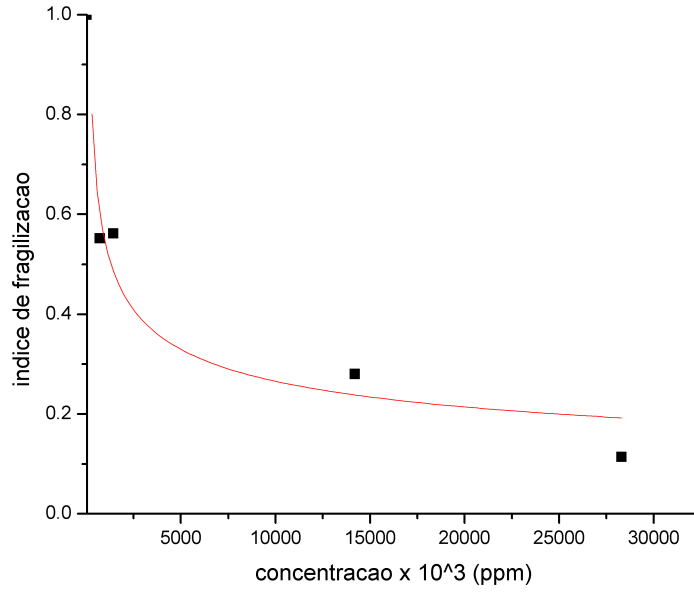


Figura 4.16: Regressão não linear da razão $\varepsilon_H/\varepsilon_{ar}$ pela concentração teórica de hidrogênio.

A equação 4.5 representa um decaimento exponencial. Para certo valor da concentração de hidrogênio o índice de fragilização varia muito pouco. Este fato demonstra que a concentração de hidrogênio atinge um valor de saturação, a partir do qual não aumenta significativamente o dano causado pelo hidrogênio. Quando a concentração de hidrogênio atinge este patamar não existem mais sítios disponíveis na superfície do metal para o hidrogênio adsorver e a taxa de permeação não aumenta.

Glowacka et al. [97] estudaram os defeitos induzidos pelo hidrogênio em um AID 22Cr-5Ni-3Mo e constataram que a presença de hidrogênio na microestrutura aumentou significativamente o número de falhas de empilhamento na austenita. O aumento do número de falhas de empilhamento dificulta a movimentação de discordâncias no sentido de dificultar o deslizamento cruzado. O efeito direto seria evidenciado como um aumento na taxa de encruamento ($d\sigma/d\varepsilon$) na curva tensão por deformação. Contudo, nos ensaios realizados com o AIHD SAF 3207 não se pode avaliar este aspecto devido a limitações técnicas.

A figura 4.17 mostra o resultado das curvas tensão por deformação para as amostras do grupo 2. As curvas mostradas relacionam apenas região plástica do comportamento em tensão uniaxial dos tubos. O eixo das abcissas correspondem exatamente ao σ_{LE} de cada tubo ensaiado. Para as amostras do grupo 2 ficou claro que a adição da tensão elástica e/ou trabalho a frio intensificaram o dano causado pelo hidrogênio. O efeito da tensão elástica assim como o efeito da deformação plástica nos tubos carregados catodicamente é substancial e aumenta o efeito da

fragilização pelo hidrogênio quando comparado a amostra na condição como recebida. Os resultados obtidos propiciaram atribuir uma relação direta entre a adição da tensão mecânica/deformação plástica e a solubilidade de hidrogênio no material. Ambas as variáveis, tensão elástica e deformação plástica, aumentam a solubilidade aparente no aço do presente estudo [32, 98, 99].

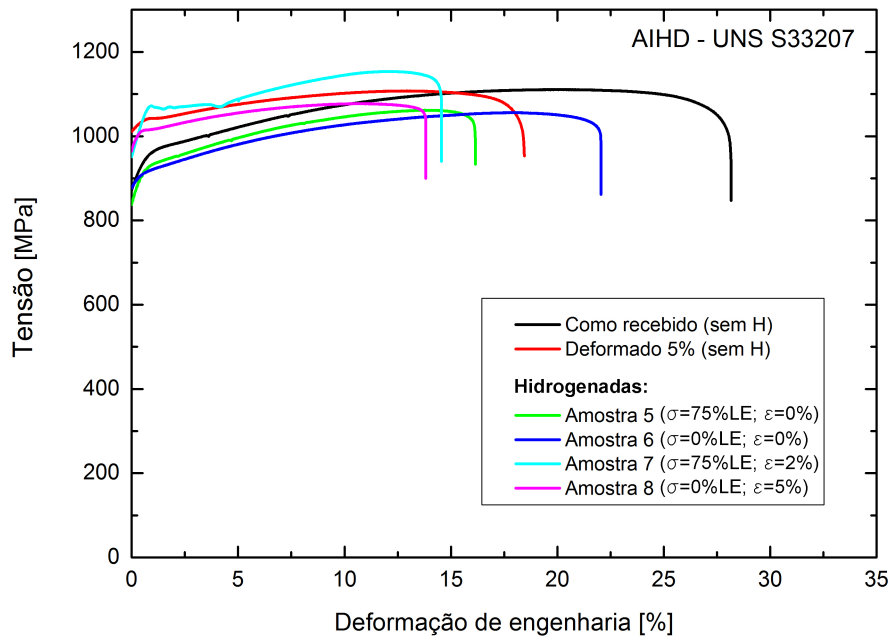


Figura 4.17: Resultado do ensaio de tração realizado logo após o ensaio de hidrogenação sob tensão: Grupo de amostras 2.

O gráfico da figura 4.18 faz uma comparação do resultado da elongação à fratura entre o material deformado sem hidrogenação e as amostras do grupo 2 em relação ao material no estado como recebido.

- Redução da elongação $\approx 30\%$ para a amostra deformada 5%.
- A aplicação da tensão mecânica durante o ensaio de hidrogenação sob tensão aumenta em duas vezes a redução da elongação à fratura quando comparada à amostra hidrogenada sem tensão.
- O efeito da tensão não é tão pronunciado na redução da elongação à fratura nas amostras deformadas quanto nas amostras não deformadas previamente.

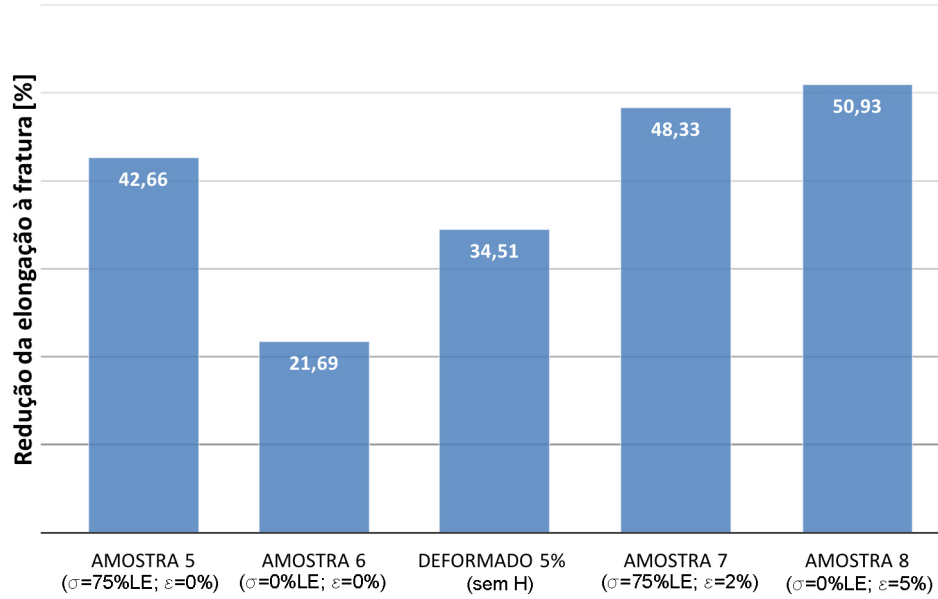


Figura 4.18: Gráfico comparativo da perda de ductilidade: Grupo de amostras 2.

Efeito da tensão elástica

A tensão elástica aplicada durante o carregamento catódico aumenta a solubilidade aparente do hidrogênio nas ligas metálicas, entretanto mantém a difusividade invariante. O aumento da solubilidade aparente é devido ao incremento do potencial químico μ_H no sistema AIHD-H. Num sistema termodinâmico em equilíbrio o potencial químico assume a forma de concentração de H redistribuída pelo material. A distorção causada pelo hidrogênio promove uma mudança macroscópica volumétrica (V_H) por mol de H na rede cristalina conforme já mencionado e obedece a equação 2.24:

$$c(\vec{x}) = C_{Ho} \exp\left(\frac{\sigma_h(\vec{x})V_H}{RT}\right) \quad (2.24)$$

A solubilização do hidrogênio na rede da liga é um processo endotérmico. O aumento da energia da rede devido à tensão elástica imposta contribui para o aumento da solubilidade do hidrogênio devido à tensão [34]. Uma consequência direta do aumento da solubilidade assistida pela tensão elástica é o aumento da permeabilidade de hidrogênio dada a relação direta da definição de permeabilidade pelo produto da difusividade pela solubilidade, $D.S$, onde a difusividade é invariante.

Efeito da deformação plástica

A deformação plástica gera defeitos metalúrgicos como discordâncias e lacunas que agem como sítios aprisionadores para o hidrogênio difusível. Por sua vez, a difusividade aparente diminui e a permeabilidade aumenta conforme os resultados de Chen et al. [98]. O aumento da permeabilidade devido ao trabalho a frio pode ser explicado não somente pelo aumento da solubilidade aparente, mas também pelo curto-circuito difusional nas redes de discordâncias, assim como pela existência de aprisionadores de baixa energia [98, 100, 101].

A mobilidade das discordâncias durante o trabalho a frio contribui para o mecanismo de arraste do hidrogênio por meio da movimentação das discordâncias. Isto vem a agir como uma força motriz externa para o transporte do hidrogênio. Este efeito fica evidente quando a deformação da amostra ocorre junto ao carregamento catódico, por exemplo, durante testes de hidrogenação à baixa taxa de deformação (BTD). Para o caso dos ensaios de tração BTD, o mecanismo intrínseco pelo qual o material sofre falha catastrófica não representa a condição real onde os aços estão expostos à contaminação pelo hidrogênio na vida em serviço.

Diversos autores tem estudado a fragilização pelo hidrogênio nos aços utilizando ensaios do tipo BTD. Neste tipo de teste a amostra (carregada previamente ou *in situ*) é deformada a uma baixa taxa, usualmente entre 10^{-5} e 10^{-7} s^{-1} , até a fratura final. A taxa de deformação afeta diretamente a redistribuição do hidrogênio dentro do material e o ensaio BTD possibilita um maior tempo para que isso ocorra levando o hidrogênio a segregar em defeitos e concentradores de tensão. A densidade de defeitos é continuamente aumentada pelo ensaio devido à reação e multiplicação de discordâncias. A constante geração de defeitos unida ao efeito da blindagem elástica que o hidrogênio causa nas discordâncias, que vem a aumentar a plasticidade localizada, agrava o efeito da fragilização pelo hidrogênio. O resultado é uma competição entre a segregação do hidrogênio em aprisionadores gerados pela deformação plástica e o arraste deste elemento por meio das discordâncias móveis [51, 102–105]

4.6 Fractografias e perfil das trincas

4.6.1 Fractografias

A análise das superfícies de fratura realizadas em MEV foi conduzida a fim de investigar os mecanismos de fratura presentes nas amostras hidrogenadas e nas amostras não hidrogenadas (na condição como recebida e na deformada 5%).

As fractografias da amostra na condição como recebida, figuras 4.19(a) e 4.19(b), e da condição de 5% de deformação, figuras 4.19(c) e 4.19(d), mostram que o material sofreu fratura dúctil em ambas as condições. Na fratura dúctil, a partir do em-

pescoçamento, ocorre a decoesão das interfaces devido ao estado triaxial de tensões. Em seguida os vazios crescem e coalescem, formando a trinca central. A trinca central se propaga até o momento da fratura. Na figura 4.19 é possível observar que a última parte do tubo a fraturar foi junto à parede interna. Nessa região, a fratura ocorreu por rasgamento plástico em um plano orientado a 45° em relação ao eixo de tração.

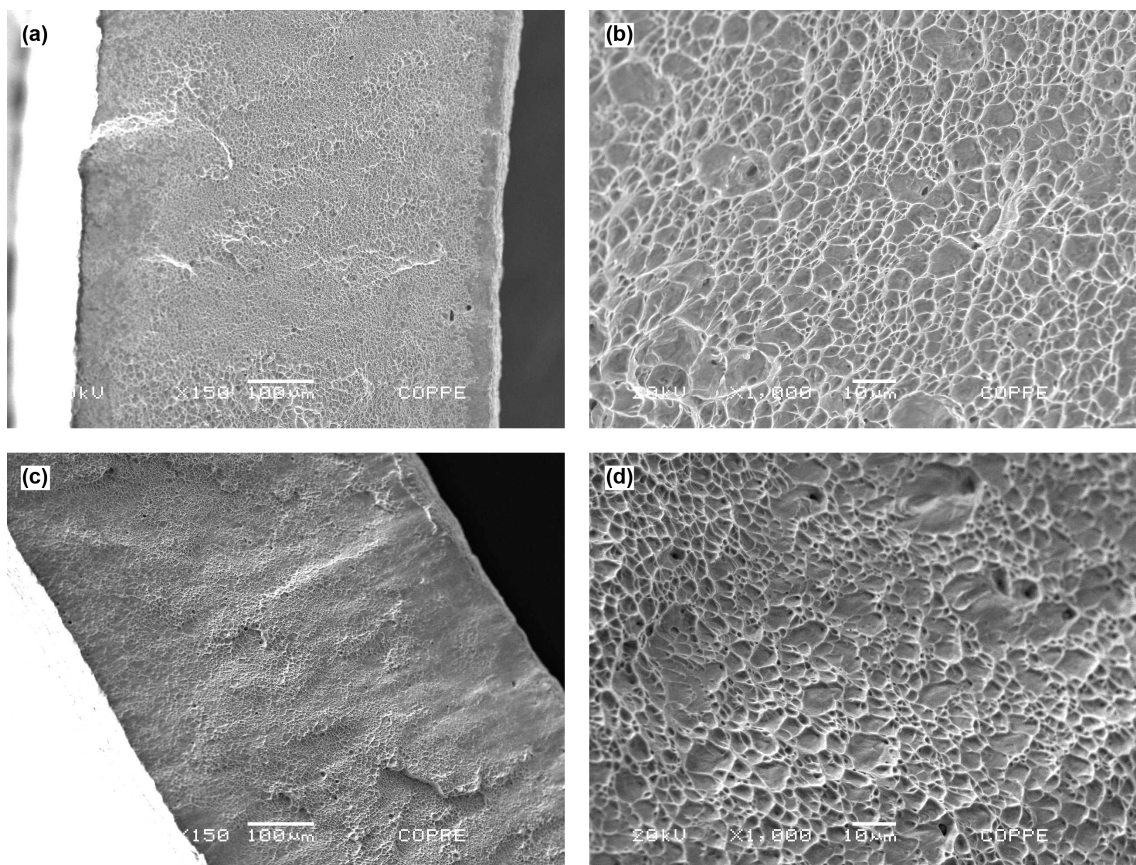


Figura 4.19: Fractografias do tubo fraturado na condição como recebido, (a) aumento de 150x, (b) aumento de 1000x e deformado 5%, (c) Aumento de 150x e (d) Aumento de 1000x.

As amostras que foram hidrogenadas sob tensão apresentaram aspectos parecidos entre si quanto à superfície de fratura, porém com certo aspecto de fratura frágil, diferindo da amostra como recebida. Todas as amostras hidrogenadas apresentaram três regiões distintas: uma região de transição de modos de fratura, de frágil para dúctil, figuras 4.20 a 4.23(a;b), uma região com aspecto frágil, figuras 4.20 a 4.23(c;d), e uma região mais interna do tubo que sofreu fratura dúctil, figuras 4.20 a 4.23(e;f) .

A região mais externa dos tubos que estava em contato com a solução de 3,5% NaCl sofreu fratura frágil de aspecto misto. As fractografias mostraram tanto a decoesão dos contornos de grão, evidenciando uma fratura por cisalhamento intergranular, quanto uma fratura frágil por clivagem nos grãos ferríticos. Houve também

o aparecimento de trincas secundárias nesta região onde ocorreu fratura frágil. Esse comportamento fica evidenciado nas figuras 4.20(c;d), 4.21(c;d), 4.22(c;d) e de forma marcante nas figuras 4.23(c;d). A extensão da região frágil se torna maior com o aumento da quantidade de hidrogênio que penetra no tubo. A literatura tem apontado que os AID necessitam de uma concentração crítica de hidrogênio para que ocorra a fratura frágil [55, 106]. A figura 4.23(d) apresenta traços de deslizamento destacados pelas setas. Esses traços estão orientados em apenas uma direção em cada grão, levando a crer que poucos modos de deslizamento se encontravam operativos. A aparição de traços de deslizamento semelhantes a esses se mostrou presente na superfície de fratura de aços austeníticos quando submetidos a ensaios com atmosfera de hidrogênio [107].

Continuando a observar as fractografias em direção ao interior dos tubos, logo após a região de fratura frágil ocorre uma região de transição, onde o modo de fratura passa a ser dúctil. A transição dos modos de fratura é caracterizada por rasgamento plástico ou por um degrau com uma trinca secundária, como pode ser visto nas figuras 4.20 a 4.23(a;b).

Após a linha de transição entre os modos de fratura, as fractografias assumem caráter dúctil, semelhante à fractografia do tubo fraturado na condição como recebido. Na região dúctil, próxima à linha de transição, a concentração de hidrogênio está abaixo daquela crítica para causar a fratura frágil. A região dúctil se estende desde a linha de transição até a borda interna dos tubos. As figuras 4.20 a 4.23(e;f) mostram os *dimples* característicos da fratura do tipo dúctil.

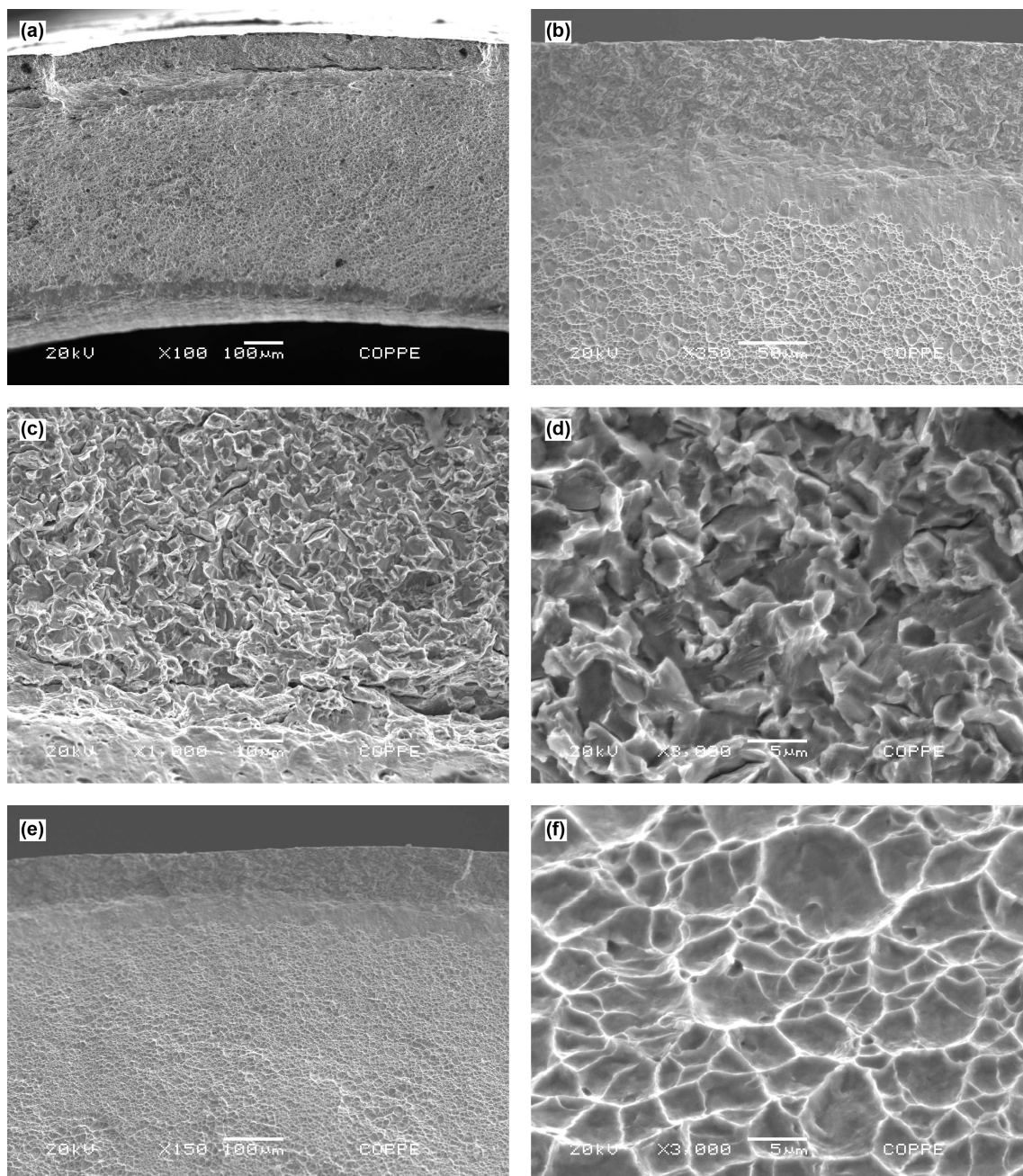


Figura 4.20: Fractografias em MEV do tubo fraturado: Amostra 1. (a) Aumento 100x; (b) Aumento de 350x da região de transição; (c) Aumento de 1.000x da região frágil; (d) Aumento de 3000x da região frágil; (e) Aumento de 150x da região dúctil e (f) Aumento de 3.000x da região dúctil.

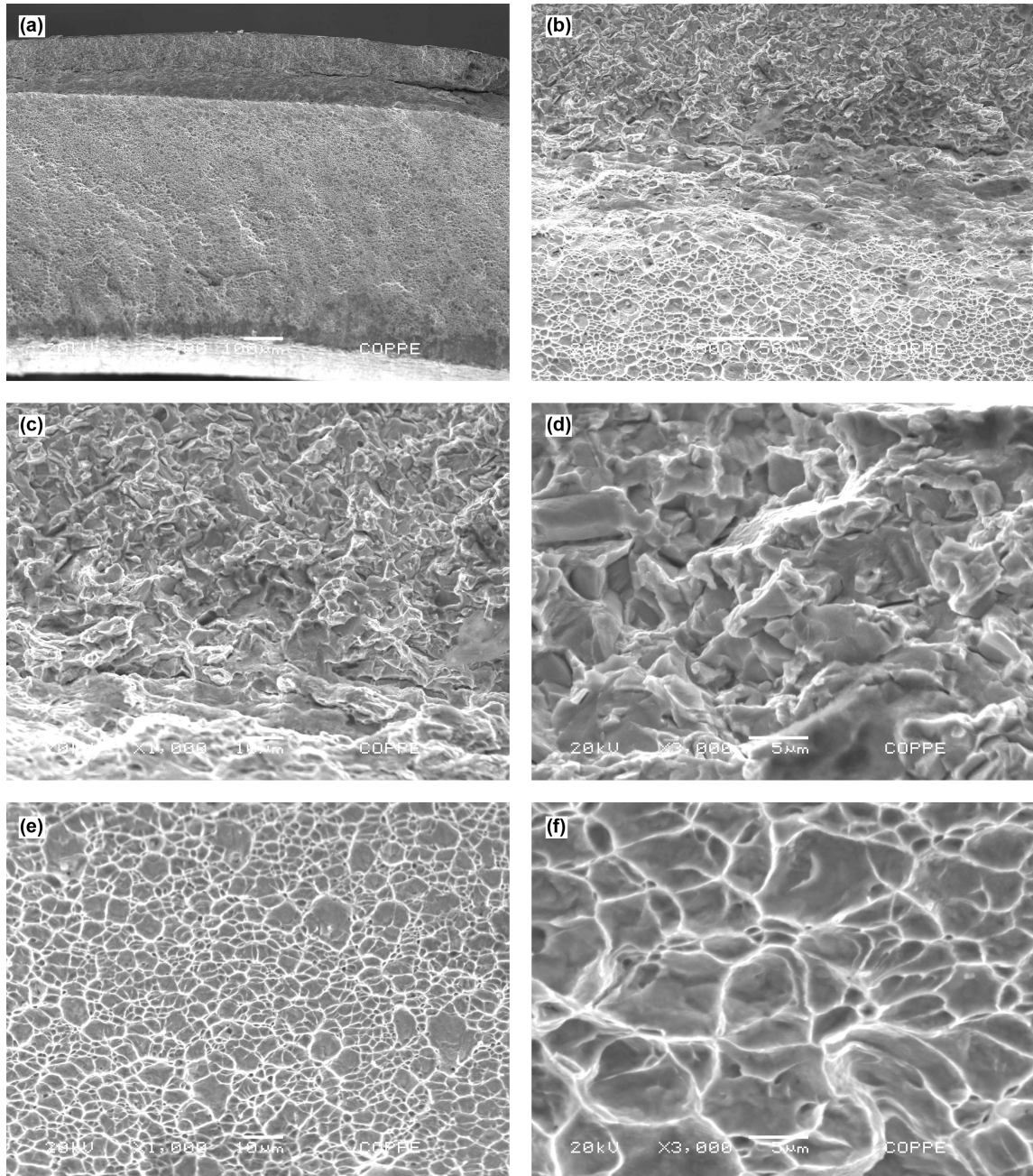


Figura 4.21: Fractografias em MEV do tubo fraturado: Amostra 2. (a) Aumento 100x; (b) Aumento de 500x da região de transição; (c) Aumento de 1000x da região frágil; (d) Aumento de 3000x da região frágil; (e) Aumento de 1000x da região dúctil e (f) Aumento de 3000x da região dúctil.

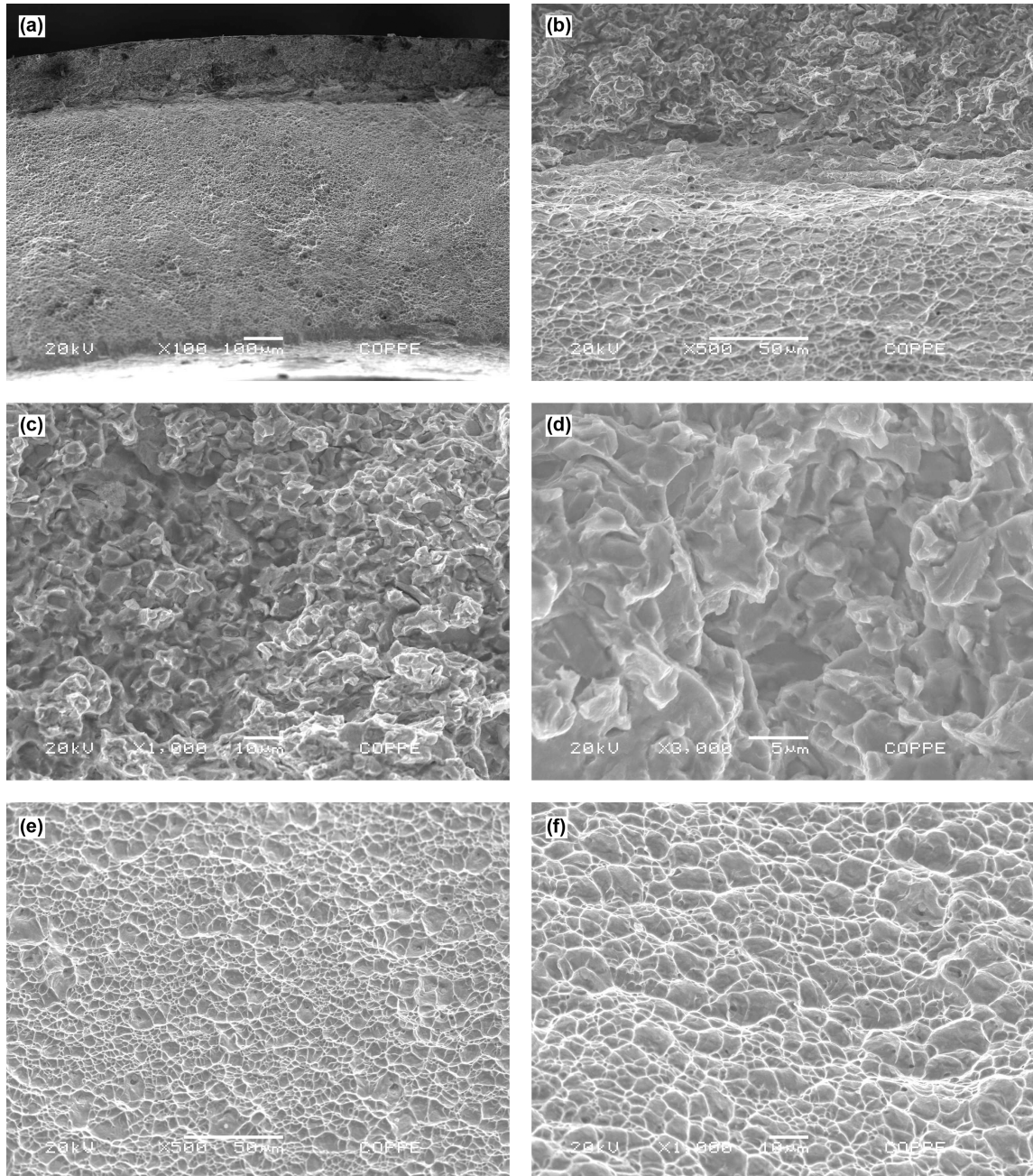


Figura 4.22: Fractografias em MEV do tubo fraturado: Amostra 3. (a) Aumento 100x; (b) Aumento de 500x da região de transição; (c) Aumento de 1000x da região frágil; (d) Aumento de 3000x da região frágil; (e) Aumento de 500x da região dúctil e (f) Aumento de 1000x da região dúctil.

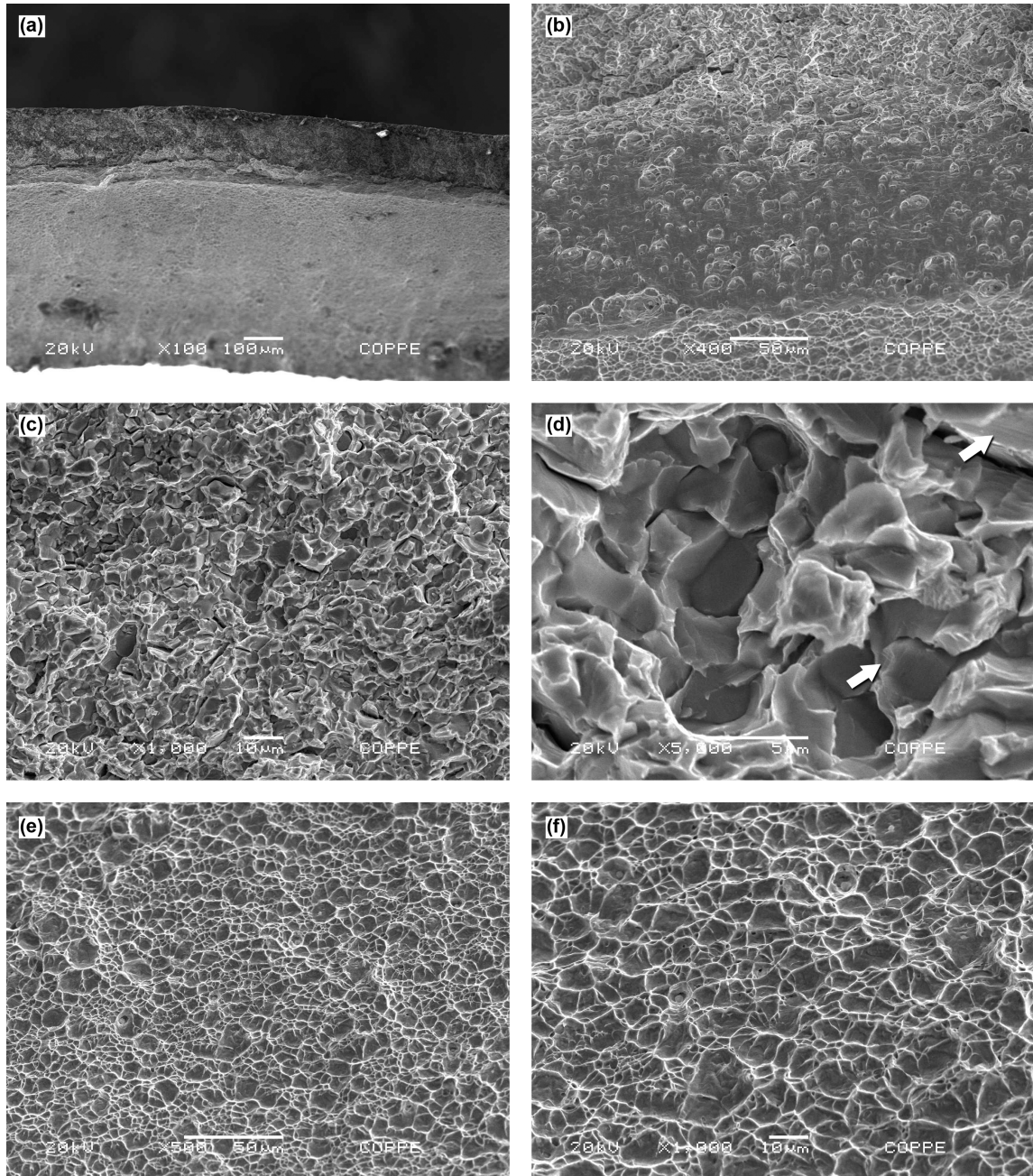


Figura 4.23: Fractografias em MEV do tubo fraturado: Amostra 4. (a) Aumento 100x; (b) Aumento de 400x da região de transição; (c) Aumento de 1000x da região frágil; (d) Aumento de 5000x da região frágil; (e) Aumento de 500x da região dúctil e (f) Aumento de 1000x da região dúctil.

As regiões com fratura de aspecto frágil de cada condição de ensaio foram medidas com o auxílio do MEV e se encontram na tabela 4.8. A extensão do dano está intimamente ligada à quantidade de H que consegue atingir uma concentração crítica num dado ponto no interior do tubo.

Tabela 4.8: Extensão do dano medido a partir da superfície externa que apresenta fratura frágil.

	0,05 A	0,1 A	1 A	2 A
Profundidade da região de aspecto frágil [μm]	90,35	83,56	142,60	176,06

O tubo apresenta espessura de 1 mm = 1000 μm

A falha em serviço pode ocorrer quando a seção dúctil é reduzida em área devido à fragilização pelo hidrogênio. Como efeito, o interior do tubo não poderá mais suportar a tensão mecânica aplicada no tubo. Dessa maneira o tubo pode vir a falhar mesmo em uma tensão abaixo da tensão limite de escoamento. O aumento da corrente de proteção catódica resulta em uma região maior fragilizada pelo hidrogênio. Consequentemente, uma seção dúctil menor irá remanesecer. A figura 4.24 apresenta a relação direta entre a perda de ductilidade e o percentual da seção transversal afetado pela fragilização pelo hidrogênio.

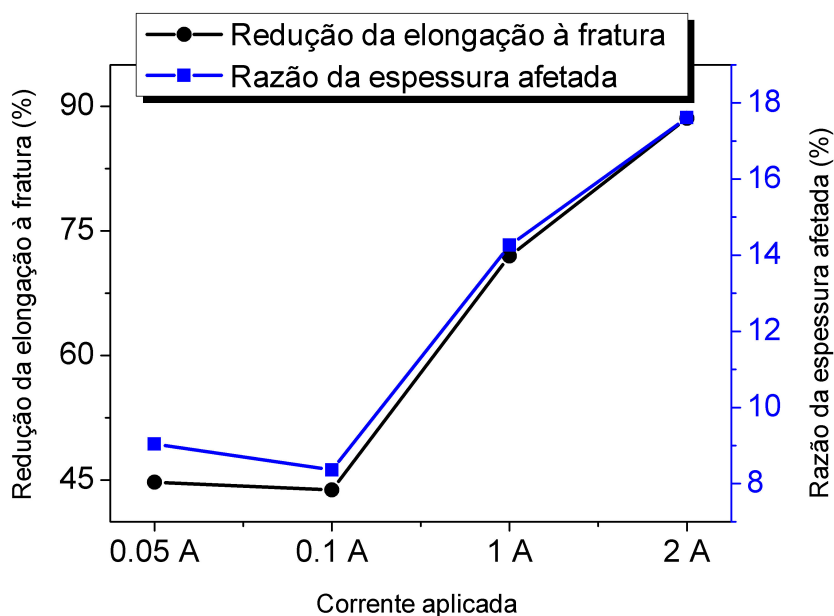


Figura 4.24: Gráfico acerca da relação entre a redução da elongação com o percentual da profundidade afetada pelo hidrogênio.

Tanto para as amostras do grupo 1 (Figuras 4.20 a 4.23) quanto para as amostras do grupo 2 (Figuras 4.25 a 4.27) as regiões de fratura frágil e dúctil foram semelhantes em morfologia, assim como a presença de trincas secundárias ortogonais ao eixo de tensão mecânica como na figura 4.27. Por meio de *EDS* foi possível constatar que a trinca se propagou pela ferrita, evidenciada pelas setas brancas, tendo seu avanço impedido pela fase austenita, seta cinza. Foram observados *dimples* rasos na região dúctil adjacente à linha de transição de modos de fratura (Figuras 4.23(b), 4.25(c), 4.26(e) e 4.27(e)). Isso demonstra que a concentração de hidrogênio nesta região não é suficiente para causar uma fratura de aspecto frágil e sim, apenas uma diminuição na profundidade dos *dimples*.

A morfologia facetada na região frágil nas amostras do grupo 1 e nas amostras do grupo 2 é um resultado clássico já observado por outros autores [102, 106, 108]. As setas brancas na figura 4.26(d) mostram traços de deslizamento. Na mesma figura, ocorre uma morfologia serrilhada de superfície de fratura, evidenciada pela seta preta. Esta morfologia serrilhada ocorre na fase austenita, conforme resultados de *EDS*, e não deve ser confundida com a morfologia de linhas de rio que ocorrem normalmente por fratura frágil na ferrita. Ulmer e Altstetter [109] constaram que a fratura frágil em AIA na presença de hidrogênio ocorria nos planos $(111)_\gamma$. Foct e Akdut [110] observaram o mesmo efeito mecânico e fractográfico em aços duplex alto nitrogênio ($N_{peso(\%)} \approx 0,62$) sem a presença do hidrogênio. Tanto o hidrogênio quanto o nitrogênio propiciam o deslizamento planar em detrimento ao deslizamento cruzado, pelo fato de diminuir a energia de falha de empilhamento (EFE) [51, 107, 110–112]. A comparação direta entre os resultados observados nas figuras 4.26(c) e 4.26(d) com os resultados de diversos autores leva a crer que os dentes serrilhados correspondem ao plano de fratura $(111)_\gamma$. Por ser um plano compacto, $(111)_\gamma$, não é esperado que ocorra clivagem, o que corrobora com a hipótese da teoria *HELP*, i.e, ocorreu certa deformação plástica mesmo que o resultado macrográfico tenha sido frágil [66, 76–78]. Esta morfologia de fratura frágil na austenita pode ser dita como de quasi-clivagem uma vez que o aspecto é similar ao da clivagem, porém, os planos de fratura são compactos [112].

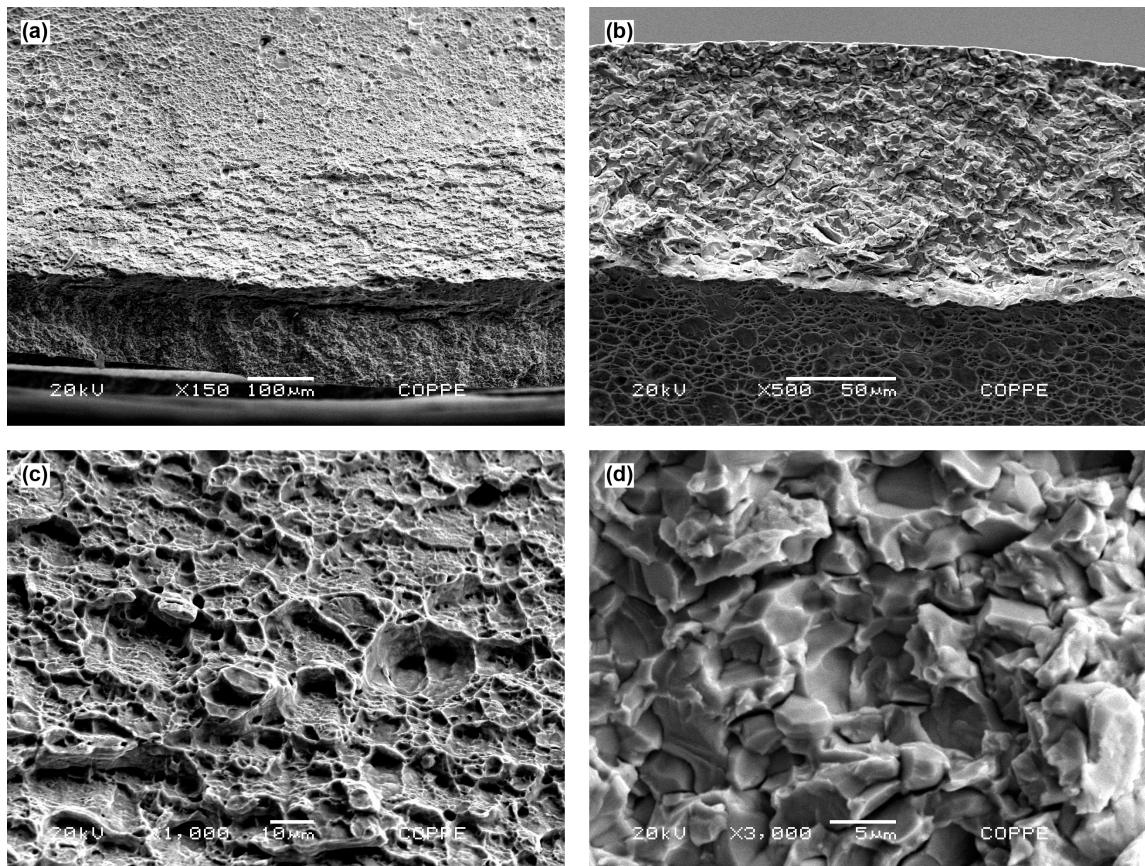


Figura 4.25: Fractografias em MEV do tubo fraturado: Amostra 6 (H) . (a) Aumento 150x; (b) Aumento de 500x da região de transição; (c) Aumento de 1000x da região dúctil; (d) Aumento de 3000x da região frágil.

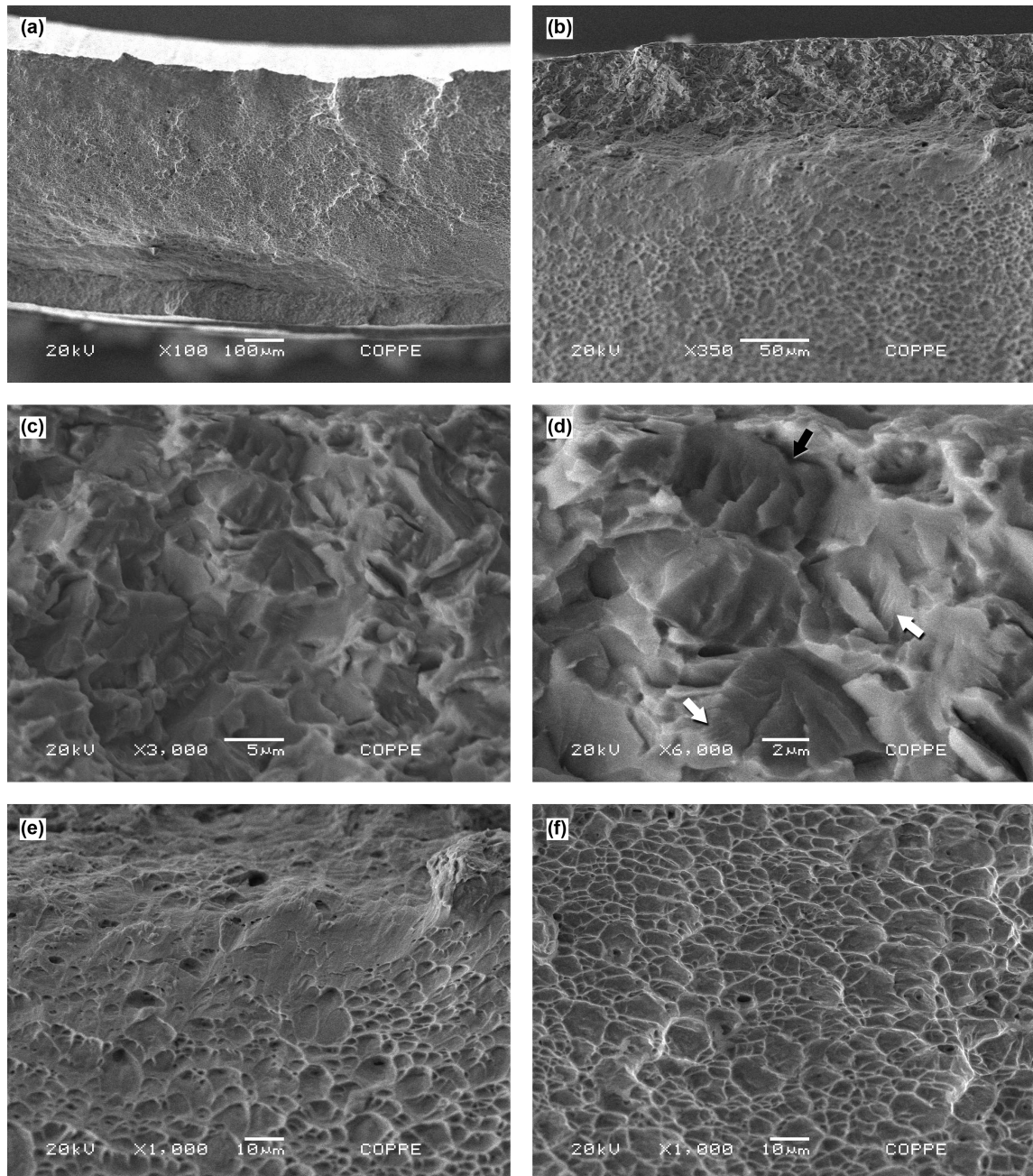


Figura 4.26: Fractografias em MEV do tubo fraturado: Amostra 7 ($H + \sigma + \epsilon$). (a) Aumento 100x; (b) Aumento de 350x da região de transição; (c) Aumento de 3000x da região frágil; (d) Aumento de 6000x da região frágil; (e) Aumento de 1000x do início da região dúctil e (f) Aumento de 1000x da região dúctil.

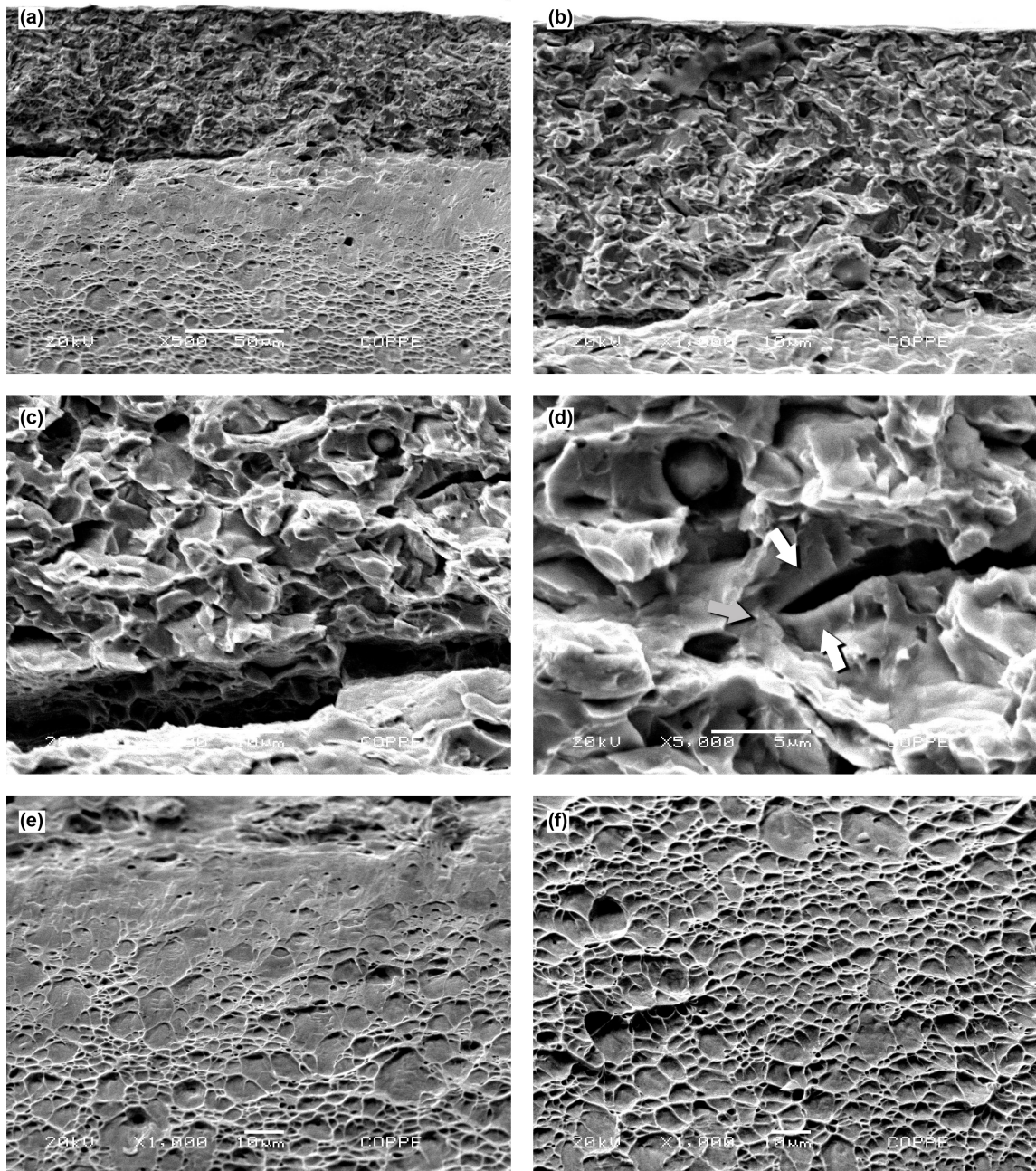


Figura 4.27: Fractografias em MEV do tubo fraturado: Amostra 8 ($H + \epsilon$). (a) Aumento 500x; (b) Aumento de 1000x da região de transição; (c) Aumento de 3000x da região frágil; (d) Aumento de 5000x da região frágil; (e) Aumento de 1000x do início da região dúctil e (f) Aumento de 1000x da região dúctil.

4.6.2 Perfil das trincas

Amostras metalográficas do tubo fraturado submetido ao ensaio de hidrogenação sob tensão com corrente de 1 A (amostra 3) (figura 4.28), foram devidamente preparadas e atacadas a fim de revelar a morfologia e a propagação das trincas secundárias induzidas pelo hidrogênio na superfície do tubo. As trincas se propagaram perpendicularmente ao eixo de tração, preferencialmente pela ferrita, evitando e desviando das ilhas de austenita até cessar sua propagação em uma interface ferrita/austenita (figuras 4.29, 4.30a e 4.30b). Na figura 4.29 a seta indica uma trinca não propagante na interface austenita/ferrita, provavelmente nucleada devido ao aprisionamento de hidrogênio neste sítio.

A microestrutura dos AID apresenta um papel determinante na susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio. A trinca propagante deve ultrapassar alguns grãos austeníticos antes que a falha do tubo ocorra. Isso significa que as ilhas de austenita funcionam como obstáculos, oferecendo resistência à propagação de trincas induzidas pelo H. Nesse sentido, a fração de cada fase, o espaçamento interaustenítico e a morfologia das ilhas de austenita, assim como a energia de falha de empilhamento associada à austenita, apresentam uma influência direta sobre o fenômeno de *HISC*. É notório que quanto menor for o espaçamento interaustenítico mais barreiras existirão à propagação de trincas. Adicionalmente, o limite de escoamento também aumentaria sem comprometer a ductilidade, conforme a lei de Hall-Petch. Percebendo que as trincas na ferrita ocorreram em relativa baixa deformação durante o ensaio de tração da amostra 3, pode-se dizer que a perda de ductilidade geral no aço é devido à perda de ductilidade na austenita. Esta observação vem a corroborar diretamente com [102].

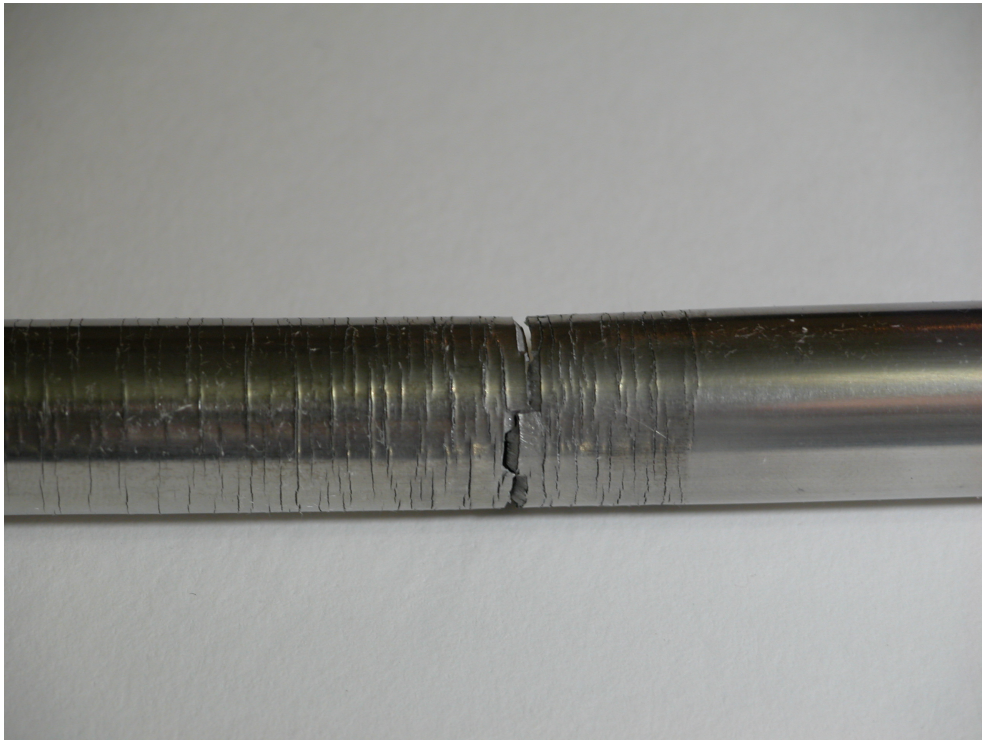


Figura 4.28: Macrografia do tubo ensaiado em tração uniaxial logo após o ensaio de hidrogenação sob tensão com corrente de 1 A.

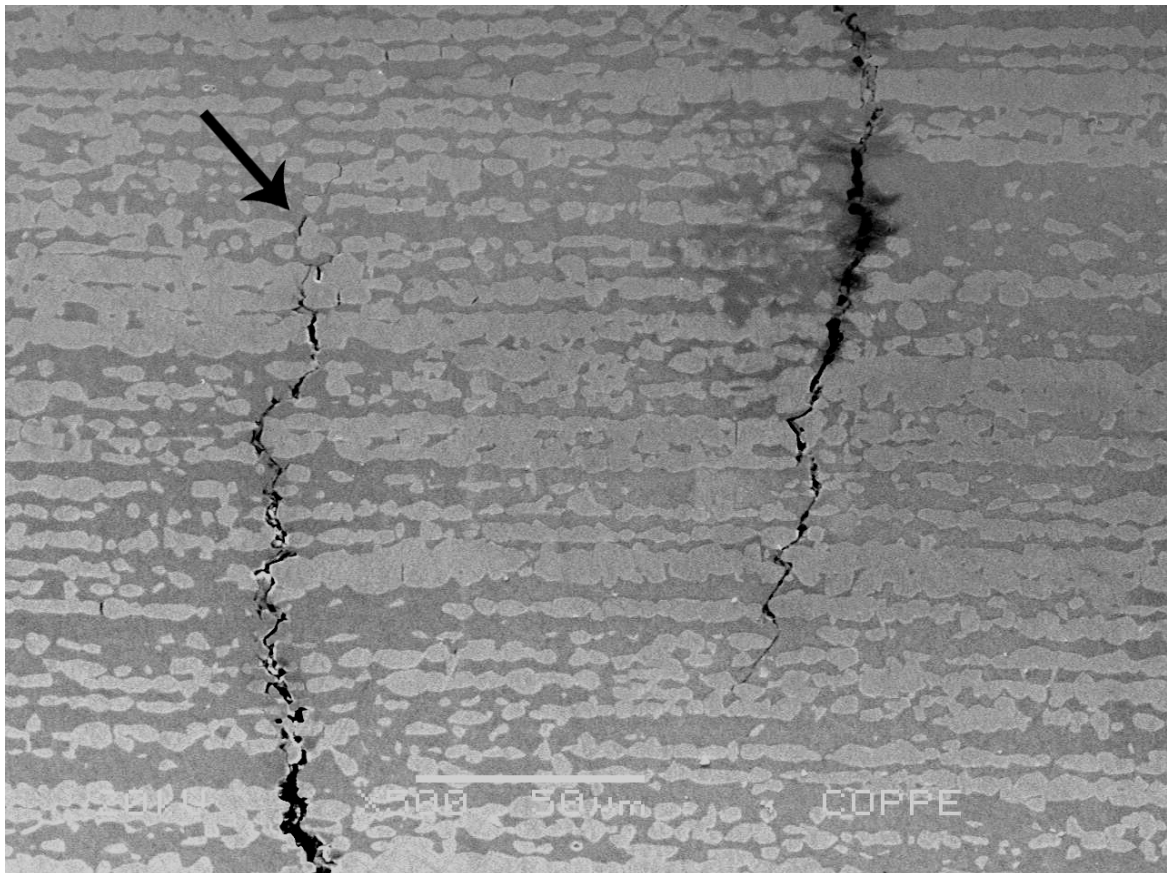


Figura 4.29: Micrografia de uma trinca secundária induzida pelo hidrogênio. Aumento 500x.

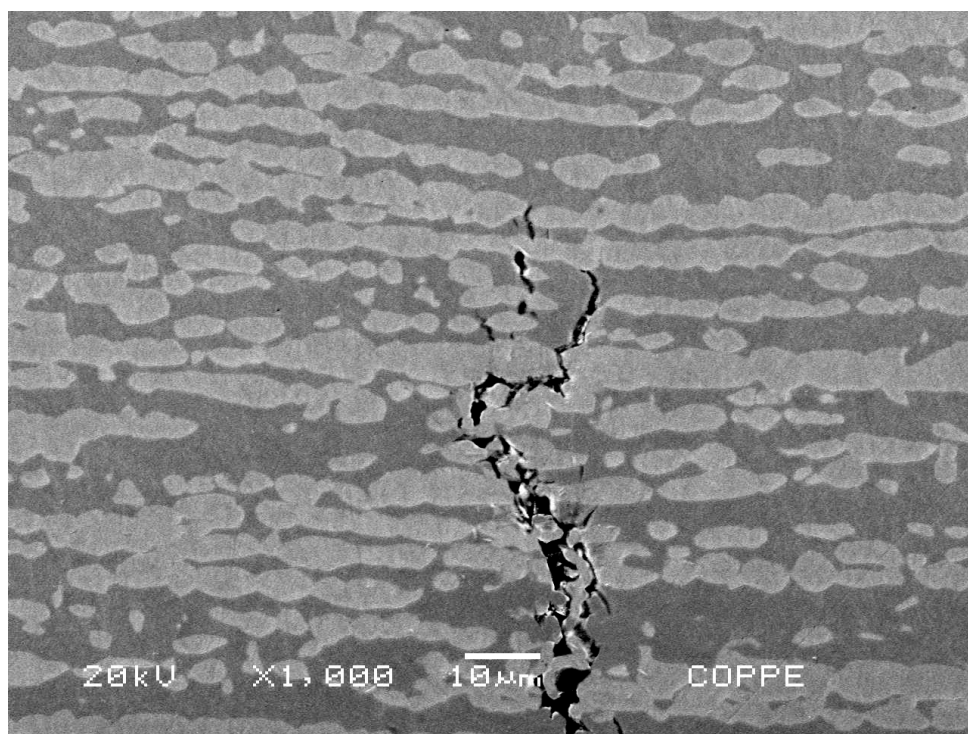
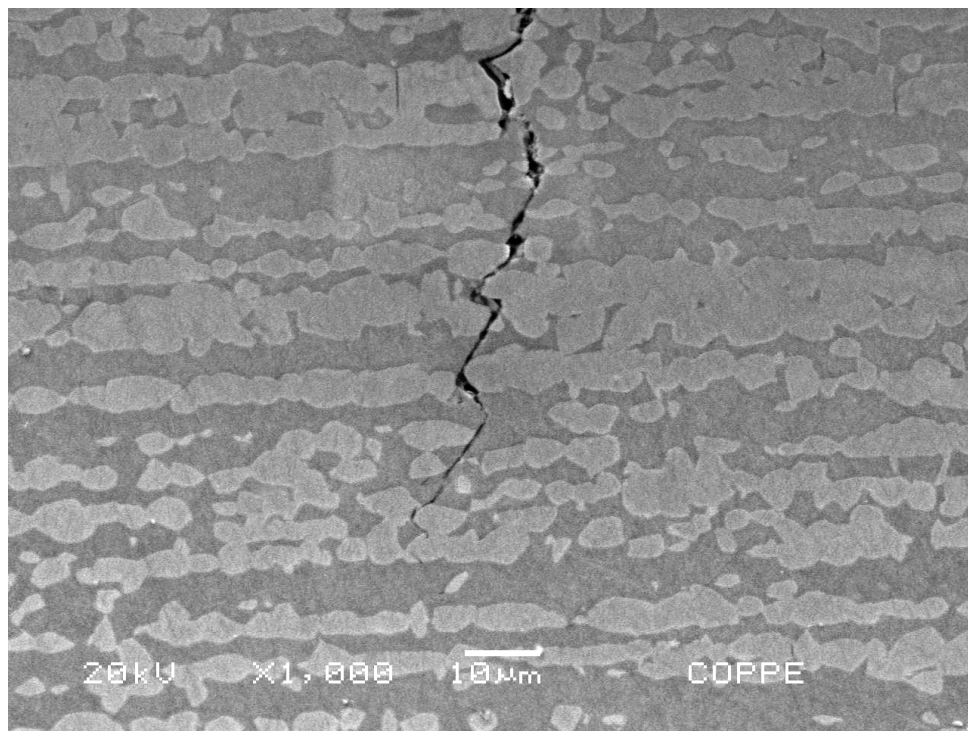


Figura 4.30: Micrografias de trincas secundárias induzidas pelo hidrogênio. Aumento 1000x.

Capítulo 5

Conclusões

O foco do trabalho foi verificar se os tubos de AIHD SAF 3207 eram susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio quando submetidos à técnica de proteção catódica, em meio aquoso contendo 3,5% de NaCl em diferentes condições mecânicas, e.g. sob tensão elástica e com deformação plástica. O aprisionamento de hidrogênio no aço SAF 3207 foi determinada por meio do ensaio de dessorção à temperatura programada. As propriedades de difusividade, permeabilidade e solubilidade foram determinadas por meio do ensaio de permeação gasosa. O dano causado pelo ingresso de hidrogênio, durante o ensaio de hidrogenação, na microestrutura do tubo foi avaliado por meio do ensaio de tração uniaxial. A caracterização das superfícies de fratura e o material na condição como recebido foram realizadas com o emprego de MEV. As principais conclusões foram sumarizadas abaixo.

1. O ensaio de espectroscopia de dessorção térmica mostrou existir três picos associados a aprisionadores de baixa, média e alta energias de ligação.
2. O ensaio de permeação gasosa mostrou que a difusividade, permeabilidade e solubilidade obedecem as equações abaixo entre as temperatura de 150-250°C:

$$D = 2,50.10^{-7} \exp\left(\frac{-44,74}{RT}\right) \left(m^2.s^{-1}\right)$$

$$\Phi = 2,96.10^{-5} \exp\left(\frac{-41,22}{RT}\right) \left(\frac{molH}{m.s.MPa^{1/2}}\right)$$

$$S = 117,93 \exp\left(\frac{-3,52}{RT}\right) \left(\frac{molH}{m^3.MPa^{1/2}}\right)$$

Onde R é a constante dos gases e T a temperatura na escala absoluta.

3. O ensaio de tração mostrou que os tubos de AIHD SAF 3207 são susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio assim como os aços da mesma família. A fragi-

lização se torna mais pronunciada quanto maior for a quantidade de hidrogênio produzida pela proteção catódica.

4. O efeito da deformação plástica e tensão elástica agravaram o dano causado pelo hidrogênio sendo o efeito da tensão elástica mais pronunciado.
5. A análise das superfícies de fratura mostrou que o tubo ensaiado como recebido apresentou morfologia de fratura dúctil, caracterizada pela presença de *dimples*. Os tubos hidrogenados apresentaram duas morfologias de fratura distintas e bem definidas. Próximo à borda externa uma mistura de fratura frágil intergranular, quasi-clivagem e fratura frágil por clivagem. Na parte interior do tubo, onde o hidrogênio não atingiu uma concentração crítica, a superfície de fratura apresentou aspecto dúctil, semelhante à superfície da amostra ensaiada ao ar na condição como recebido. A região de fratura frágil aumentou de tamanho com o aumento da concentração de hidrogênio gerado, salvo na hidrogenação com 0,05 A, onde a eficiência de hidrogenação foi superior a condição de ensaio com 0,1 A.
6. A verificação do perfil das trincas induzidas pelo hidrogênio mostrou que a trincas se propagaram preferencialmente na direção perpendicular ao eixo de tração e na fase ferrita. As ilhas de austenita funcionaram como uma barreira à propagação das trincas, dessa maneira, diminuindo o dano causado pela fragilização.

Referências Bibliográficas

- [1] KIVISAKK, U., EIDHAGEN, J., JUHLIN, A. “UNS S33207 - A New Hyper Duplex Stainless Steel For Umbilicals”, *NACE*, 2009.
- [2] CHOU, S.-L., TSAI, W.-T. “Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 60, n. 2, pp. 137–142, ago. 1999. ISSN: 02540584. doi: 10.1016/S0254-0584(99)00077-2. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058499000772>>.
- [3] EL-YAZGI, A., HARDIE, D. “Stress corrosion cracking of duplex and super duplex stainless steels in sour environments”, *Corrosion Science*, v. 40, n. 6, pp. 909–930, jun. 1998. ISSN: 0010938X. doi: 10.1016/S0010-938X(98)00022-5. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X98000225>>.
- [4] ELYAZGI, A., HARDIE, D. “The embrittlement of a duplex stainless steel by hydrogen in a variety of environments”, *Corrosion Science*, v. 38, n. 5, pp. 735 – 744, 1996. ISSN: 0010-938X. doi: 10.1016/0010-938X(95)00162-D. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010938X9500162D>>.
- [5] TSAI, S., YEN, K., SHIH, H. “The embrittlement of duplex stainless steel in sulfide-containing 3.5 wt% NaCl solution”, *Corrosion Science*, v. 40, pp. 281 – 295, 1998. ISSN: 0010-938X. doi: 10.1016/S0010-938X(97)00135-2. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X97001352>>.
- [6] TSAI, W.-T., CHOU, S.-L. “Environmentally assisted cracking behavior of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution”, *Corrosion Science*, v. 42, n. 10, pp. 1741–1762, out. 2000. ISSN: 0010938X. doi: 10.1016/S0010-938X(00)00029-9. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X00000299>>.

- [7] CHOU, S.-L., TSAI, W.-T. “Effect of grain size on the hydrogen-assisted cracking in duplex stainless steels”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 270, n. 2, pp. 219–224, set. 1999. ISSN: 09215093. doi: 10.1016/S0921-5093(99)00174-4. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509399001744>>.
- [8] ZUCCHI, F., GRASSI, V., MONTICELLI, C., et al. “Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel under cathodic protection in acidic artificial sea water in the presence of sulphide ions”, *Corrosion Science*, v. 48, n. 2, pp. 522 – 530, 2006. ISSN: 0010-938X. doi: 10.1016/j.corsci.2005.01.004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X05000375>>.
- [9] “Design guideline to avoid hydrogen induced stress cracking in subsea duplex stainless steels. Workshop Agreement M-WA-01. HISC Guideline for Duplex Stainless Steel”. 2005.
- [10] HUIZINGA, S., MCLOUGHLIN, B. “Failure of Subsea Super Duplex Manifold Hub By HISC and Implications For Design”, *NACE*, 2006.
- [11] “Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel”, *International Molybdenum Association*, 2009.
- [12] NILSSON, J.-O., CHAI, G. *The Physical Metallurgy of Duplex Stainless Steel*. Relatório técnico, Sandvik Materials Technology, R&D Centre., .
- [13] NILSSON, J.-O., CHAI, G. “RECENT DEVELOPMENT OF DUPLEX STAINLESS STEELS”, *R&D Centre, Sandvik Materials Technology, Sweden*, v. F03-9, pp. 585, .
- [14] *Overview: Super Duplex Stainless Steels*, v. 8. Materials Science and Technology, 1992.
- [15] TECHNOLOGY, A. S. M. “Seamless tube and pipe Sandvik SAF 3207 HD Datasheet”, .
- [16] GUNN, R. N. (Ed.). *Duplex Stainless Steels: Microestructure, Properties an Applications*. Abington Publishing, 1997.
- [17] IRIS A-A, S. D.-M. (Ed.). *Duplex Stainless Steels*. First ed. London, England, Wiley, 2009.
- [18] REVIE, R. W., UHLIG, H. H. *Corrosion and Corrosion Control*. Wiley-Interscience, 2008.

- [19] ALSARRAF, J. *Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Super Duplex Stainless Steels*. Tese de Doutorado, Cranfield University, 2010.
- [20] NILSSON, J.-O., WILSON, A., HUHTALA, T., et al. “Structural Stability of Super Duplex Stainless Steel Weld Metals and Its Dependence on Tungsten and Copper”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, n. 2196-2208, 1996.
- [21] TOPOLSKA, S., LABANOWSKI, J. “Effect of microstructure on impact toughness of duplex and superduplex stainless steels”, *J. AMME*, v. 36, n. 2, 2009.
- [22] POHL, M., STORZ, O., GLOGOWSKI, T. “Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel”, *Materials Characterization*, v. 58, n. 1, pp. 65 – 71, 2007. ISSN: 1044-5803. doi: 10.1016/j.matchar.2006.03.015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580306000994>>.
- [23] WANG, X., CHEN, W., ZHENG, H. “Influence of isothermal aging on σ precipitation in super duplex stainless steel”, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, v. 17, n. 4, pp. 435–440, 2010.
- [24] NILSSON, J.-O., KANGAS, P., KARLSSON, T., et al. “Mechanical Properties, Microstructural Stability and Kinetics of σ -Phase Formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N Superduplex Stainless Steel”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 31A, pp. 35–45, 2000.
- [25] NILSSON, J.-O., WILSON, A. “Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507”, *Materials Science and Technology*, v. 9, 1993.
- [26] PADILHA, A. F., PLAUT, R. L., RIOS, P. R. “Steel Heat Treatment Metallurgy and Technologies”. cap. Stainless Steel Heat Treatment, CRC, 2006.
- [27] LEITE, R. A. *Avaliação da tenacidade à fratura de uma junta soldada de um aço inoxidável super duplex com utilização de proteção catódica*. Tese de Mestrado, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2009.
- [28] SHIMOIDE, Y., CUL, J., KANG, C., et al. “Effect of R Phase Formation on the Impact Toughness of a 25Cr-7Ni-3Mo Duplex Stainless Steel”, *ISIJ International*, v. 39, n. 2, pp. 191–194, 1999.

- [29] SMUK, O. *Microstructure and Properties of Modern P/M Super Duplex Stainless Steels*. Tese de Doutorado, Royal Institute of Technology - KTH, 2004.
- [30] FLOREEN, S., HAYDEN, H. W. “The influence of austenite and ferrite on the mechanical properties of two-phase stainless steels having microduplex structure”, *Transactions quarterly of the American Society for Metals*, v. 61, n. 3, pp. 489–499, 1968.
- [31] STROE, M. E. *Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials*. Tese de Doutorado, Université Libre de Bruxelles - ULB, 2006.
- [32] MARCHI, C., SOMERDAY, B., ROBINSON, S. “Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 1, pp. 100–116, jan. 2007. ISSN: 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.05.008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319906001753>>.
- [33] TORRES, L. F. L. *Influência da Microestrutura na Interação do Hidrogênio Com o Aço 2,25Cr-1Mo Envelhecido*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, 2011.
- [34] BECK, W., BOCKRIS, J. O., MCBREEN, J., et al. “Hydrogen Permeation in Metals as a Function of Stress, Temperature and Dissolved Hydrogen Concentration”, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 290, n. 1421, pp. 220–235, fev. 1966. ISSN: 1364-5021. doi: 10.1098/rspa.1966.0046. Disponível em: <<http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.1966.0046>>.
- [35] WRIEDT, H., ORIANI, R. “Effect of tensile and compressive elastic stress on equilibrium hydrogen solubility in a solid”, *Acta Metallurgica*, v. 18, n. 7, pp. 753–760, jul. 1970. ISSN: 00016160. doi: 10.1016/0001-6160(70)90039-8. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616070900398>>.
- [36] KIRCHHEIM, R. “Interaction of hydrogen with external stress fields”, *Acta Metallurgica*, v. 34, n. 1, pp. 37–42, jan. 1986. ISSN: 00016160. doi: 10.1016/0001-6160(86)90229-4. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616086902294>>.
- [37] KIRCHHEIM, R. “Revisiting hydrogen embrittlement models and hydrogen-induced homogeneous nucleation of dislocations”, *Scripta Materialia*,

v. 62, n. 2, pp. 67–70, jan. 2010. ISSN: 13596462. doi: 10.1016/j.scriptamat.2009.09.037. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646209006307>>.

- [38] OLDEN, V., THAULOW, C., JOHNSEN, R. “Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels”, *Materials and Design*, v. 29, n. 10, pp. 1934 – 1948, 2008. ISSN: 0261-3069. doi: 10.1016/j.matdes.2008.04.026. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306908001076>>.
- [39] FRAPPART, S., FEAUGAS, X., CREUS, J., et al. “Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe-C-Cr martensitic steel under various mechanical stress states”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 534, pp. 384–393, fev. 2012. ISSN: 09215093. doi: 10.1016/j.msea.2011.11.084. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509311013232>>.
- [40] CHOO, W. Y., LEE, J. Y. “Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron”, *Metallurgical Transactions A*, v. 13, n. 1, pp. 135–140, jan. 1982. ISSN: 0360-2133. doi: 10.1007/BF02642424. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02642424>>.
- [41] KROM, A. H. M., BAKKER, A. D. “Hydrogen Trapping Models in Steel”, *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 31, n. December, pp. 1475–1482, 2000.
- [42] KISSINGER, H. E. “Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis”, *Analytical Chemistry*, v. 29, n. 11, pp. 1702–1706, nov. 1957. ISSN: 0003-2700. doi: 10.1021/ac60131a045. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60131a045>>.
- [43] CHOO, W. Y., LEE, J. Y. “Hydrogen trapping phenomena in carbon steel”, *Journal of Materials Science*, v. 17, n. 7, pp. 1930–1938, jul. 1982. ISSN: 0022-2461. doi: 10.1007/BF00540409. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF00540409>>.
- [44] CHOO, W. Y., LEE, J. Y. “Effect of cold working on the hydrogen trapping phenomena in pure iron”, *Metallurgical Transactions A*, v. 14, n. 7, pp. 1299–1305, jul. 1983. ISSN: 0360-2133. doi: 10.1007/BF02664812. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02664812>>.

- [45] DEVANATHAN, M. A. V., STACHURSKI, Z. “The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium”, *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 270, pp. 90–102, 1962.
- [46] ZAKROCZYMSKI, T., OWCZAREK, E. “Electrochemical investigation of hydrogen absorption in a duplex stainless steel”, *Acta Materialia*, v. 50, n. 10, pp. 2701–2713, 2002. ISSN: 1359-6454. doi: 10.1016/S1359-6454(02)00105-2. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645402001052>>.
- [47] HUTCHINGS, R. B., TURNBULL, A., MAY, A. T. “Measurement Of Hydrogen Transport In A Duplex Stainless Steel”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 25, pp. 2657–2662, 1991.
- [48] ZAKROCZYMSKI, T., GLOWACKA, A., SWIATNICKI, W. “Effect of hydrogen concentration on the embrittlement of a duplex stainless steel”, *Corrosion Science*, v. 47, n. 6, pp. 1403 – 1414, 2005. ISSN: 0010-938X. doi: 10.1016/j.corsci.2004.07.036. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X04002409>>.
- [49] OWCZAREK, E., ZAKROCZYMSKI, T. “Hydrogen transport in a duplex stainless steel”, *Acta Materialia*, v. 48, n. 12, pp. 3059–3070, 2000. ISSN: 1359-6454. doi: 10.1016/S1359-6454(00)00122-1. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645400001221>>.
- [50] OLDEN, V. *FE modelling of hydrogen induced stress cracking in 25duplex stainless steel*. Tese de Doutorado, Norwegian University of Science and Technology - NTNU, 2008.
- [51] GAVRILJUK, V., SHIVANYUK, V., FOCT, J. “Diagnostic experimental results on the hydrogen embrittlement of austenitic steels”, *Acta Materialia*, v. 51, n. 5, pp. 1293–1305, mar. 2003. ISSN: 13596454. doi: 10.1016/S1359-6454(02)00524-4. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645402005244>>.
- [52] TSAI, W.-T., CHOU, S.-L. “Environmentally assisted cracking behavior of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution”, *Corrosion Science*, v. 42, n. 10, pp. 1741 – 1762, 2000. ISSN: 0010-938X. doi: 10.1016/S0010-938X(00)00029-9. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X00000299>>.

- [53] IACOVIELLO, F., HABASHI, M., CAVALLINI, M. “Hydrogen embrittlement in the duplex stainless steel Z2CND2205 hydrogen-charged at 200°C”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 224, pp. 116 – 124, 1997. ISSN: 0921-5093. doi: 10.1016/S0921-5093(96)10545-1. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509396105451>>.
- [54] DE MORAES, F., BASTIAN, F., PONCIANO, J. “Influence of dynamic straining on hydrogen embrittlement of UNS-G41300 and UNS-S31803 steels in a low H₂S concentration environment”, *Corrosion Science*, v. 47, n. 6, pp. 1325 – 1335, 2005. ISSN: 0010-938X. doi: 10.1016/j.corsci.2004.07.033. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X04002379>>.
- [55] DNV-RP-F112. *Design of Duplex Stainless Steel Subsea Equipment Exposed To Cathodic Protection*. Relatório técnico, Det Norske Veritas, 2006.
- [56] “NORSOK STANDARD M-503. Cathodic protection”. 2007.
- [57] FIGUEROA, D., ROBINSON, M. “Hydrogen transport and embrittlement in 300M and AerMet100 ultra high strength steels”, *Corrosion Science*, v. 52, n. 5, pp. 1593 – 1602, 2010. ISSN: 0010-938X. doi: 10.1016/j.corsci.2010.01.001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X10000065>>.
- [58] JOHNSEN, R., NYHUS, B., WASTBERG, S., et al. “New Improved Method For HISC Testing Of Stainless Steels Under Cathodic Protection”, *NACE*, 2007.
- [59] OLDEN, V., THAULOW, C., JOHNSEN, R., et al. “Application of hydrogen influenced cohesive laws in the prediction of hydrogen induced stress cracking in 25%Cr duplex stainless steel”, *Engineering Fracture Mechanics*, v. 75, n. 8, pp. 2333 – 2351, 2008. ISSN: 0013-7944. doi: 10.1016/j.engfracmech.2007.09.003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013794407003530>>.
- [60] OLDEN, V., THAULOW, C., JOHNSEN, R., et al. “Influence of hydrogen from cathodic protection on the fracture susceptibility of 25% Cr duplex stainless steel at Constant load SENT testing and FE-modelling using hydrogen influenced cohesive zone elements”, *Engineering Fracture Mechanics*, v. 76, n. 7, pp. 827 – 844, 2009. ISSN: 0013-7944. doi: 10.1016/j.engfracmech.2008.11.011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013794408003093>>.

- [61] OLDEN, V., THAULOW, C., JOHNSEN, R., et al. “Cohesive zone modeling of hydrogen-induced stress cracking in 25% Cr duplex stainless steel”, *Scripta Materialia*, v. 57, n. 7, pp. 615 – 618, 2007. ISSN: 1359-6462. doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.06.006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646207004101>>.
- [62] R.A, ORIANI. “The diffusion and trapping of hydrogen in steel”, *Acta Metallurgica*, v. 18, n. 1, pp. 147 – 157, 1970. ISSN: 0001-6160. doi: 10.1016/0001-6160(70)90078-7. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616070900787>>.
- [63] DAW, M. S., BASKES, M. I. “Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals”, *Phys. Rev. B*, v. 29, pp. 6443–6453, Jun 1984. doi: 10.1103/PhysRevB.29.6443. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.29.6443>>.
- [64] HIRTH, J., RICE, J. “On the thermodynamics of adsorption at interfaces as it influences decohesion”, *Metallurgical Transactions A*, v. 11, n. 9, pp. 1501–1511, 1980. ISSN: 0360-2133. doi: 10.1007/BF02654514. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02654514>>.
- [65] KIRCHHEIM, R. “Revisiting hydrogen embrittlement models and hydrogen-induced homogeneous nucleation of dislocations”, *Scripta Materialia*, v. 62, n. 2, pp. 67–70, jan. 2010. ISSN: 13596462. doi: 10.1016/j.scriptamat.2009.09.037. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646209006307>>.
- [66] BEACHEM, C. D. “A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen ”Embrittlement ”)”, *metallurgical and materials transactions*, v. 3, n. February, pp. 437–451, 1972.
- [67] SOFRONIS, P., LIANG, Y., ARAVAS, N. “Hydrogen induced shear localization of the plastic flow in metals and alloys”, *European Journal of Mechanics - A/Solids*, v. 20, n. 6, pp. 857 – 872, 2001. ISSN: 0997-7538. doi: 10.1016/S0997-7538(01)01179-2. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0997753801011792>>.
- [68] BOND, G., ROBERTSON, I., BIRNBAUM, H. “Effects of hydrogen on deformation and fracture processes in high-purity aluminium”, *Acta Metallurgica*, v. 36, n. 8, pp. 2193 – 2197, 1988. ISSN: 0001-6160. doi: 10.1016/0001-6160(88)90320-3. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616088903203>>.

- [69] ROBERTSON, I., BIRNBAUM, H. “An {HVEM} study of hydrogen effects on the deformation and fracture of nickel”, *Acta Metallurgica*, v. 34, n. 3, pp. 353 – 366, 1986. ISSN: 0001-6160. doi: 10.1016/0001-6160(86)90071-4. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616086900714>>.
- [70] TABATA, T., BIRNBAUM, H. “Direct observations of hydrogen enhanced crack propagation in iron”, *Scripta Metallurgica*, v. 18, n. 3, pp. 231 – 236, 1984. ISSN: 0036-9748. doi: 10.1016/0036-9748(84)90513-1. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0036974884905131>>.
- [71] ROBERTSON, I., TABATA, T., WEI, W., et al. “Hydrogen embrittlement and grain boundary fracture”, *Scripta Metallurgica*, v. 18, n. 8, pp. 841 – 846, 1984. ISSN: 0036-9748. doi: 10.1016/0036-9748(84)90407-1. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0036974884904071>>.
- [72] BOND, G., ROBERTSON, I., BIRNBAUM, H. “The influence of hydrogen on deformation and fracture processes in high-strength aluminum alloys”, *Acta Metallurgica*, v. 35, n. 9, pp. 2289 – 2296, 1987. ISSN: 0001-6160. doi: 10.1016/0001-6160(87)90076-9. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616087900769>>.
- [73] SHIH, D., ROBERTSON, I., BIRNBAUM, H. “Hydrogen Embrittlement of alpha Ti”, *Acta Metallurgica*, v. 36, n. 1, pp. 111 – 124, 1988. ISSN: 0001-6160. doi: 10.1016/0001-6160(88)90032-6. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616088900326>>.
- [74] ROZENAK, P., ROBERTSON, I., BIRNBAUM, H. “{HVEM} studies of the effects of hydrogen on the deformation and fracture of {AISI} type 316 austenitic stainless steel”, *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 38, n. 11, pp. 2031 – 2040, 1990. ISSN: 0956-7151. doi: 10.1016/0956-7151(90)90070-W. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/095671519090070W>>.
- [75] I.M., ROBERTSON. “The effect of hydrogen on dislocation dynamics”, *Engineering Fracture Mechanics*, v. 64, n. 5, pp. 649 – 673, 1999. ISSN: 0013-7944. doi: 10.1016/S0013-7944(99)00094-6. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013794499000946>>.

- [76] BIRNBAUM, H. K., SOFRONIS, P. “Hydrogen-enhanced localized plasticity - a mechanism for hydrogen-related fracture”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 176, pp. 191–202, 1994. ISSN: 0921-5093. doi: 10.1016/0921-5093(94)90975-X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092150939490975X>>.
- [77] LYNCH, S. “Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process”, *Acta Metallurgica*, v. 36, n. 10, pp. 2639–2661, out. 1988. ISSN: 00016160. doi: 10.1016/0001-6160(88)90113-7. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616088901137>>.
- [78] SHIVANYUK, V., FOCT, J., GAVRILJUK, V. “Hydrogen-enhanced microplasticity of austenitic steels studied by means of internal friction”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 300, n. 1-2, pp. 284–290, fev. 2001. ISSN: 09215093. doi: 10.1016/S0921-5093(00)01442-8. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509300014428>>.
- [79] YAGODZINSKY, Y., SAUKKONEN, T., KILPELÄINEN, S., et al. “Effect of hydrogen on plastic strain localization in single crystals of austenitic stainless steel”, *Scripta Materialia*, v. 62, n. 3, pp. 155–158, fev. 2010. ISSN: 13596462. doi: 10.1016/j.scriptamat.2009.10.005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646209006368>>.
- [80] ABRAHAM, D. P., ALTSTETTER, C. J. “Hydrogen-enhanced localization of plasticity in an austenitic stainless steel”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 26, n. 11, pp. 2859–2871, nov. 1995. ISSN: 1073-5623. doi: 10.1007/BF02669644. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF02669644><http://link.springer.com/10.1007/BF02669644>>.
- [81] HULL, D., BACON, D. J. *Introduction to Dislocations*. Fourth ed. Oxford, Butterworth-Heinemann.
- [82] NABARRO, F. R. N., HIRTH, J. P. (Eds.). *Dislocations in Solids Vol. 12*, v. 12. Elsevier B.V., 2004. ISBN: 044451483X.
- [83] *ASTM E407-07. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys*. Relatório técnico, .
- [84] *ASTM A923-08. Detecting Detrimental Intermetallic Phase in Duplex Austenitic/Ferritic Stainless Steels*. Relatório técnico, .

- [85] VILLARS, P. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, v. v.2. ASM International, 1997.
- [86] *ASTM G61-86. Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys*. Relatório técnico, 2009.
- [87] DABAH, E., LISITSYN, V., ELIEZER, D. “Performance of hydrogen trapping and phase transformation in hydrogenated duplex stainless steels”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 527, pp. 4851 – 4857, 2010. ISSN: 0921-5093. doi: 10.1016/j.msea.2010.04.016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509310004132>>.
- [88] SILVERSTEIN, R., ELIEZER, D. “Hydrogen trapping mechanism of different duplex stainless steels alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 644, pp. 280–286, set. 2015. ISSN: 09258388. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.04.176. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838815012025>>.
- [89] SILVERSTEIN, R., ELIEZER, D., GLAM, B., et al. “Evaluation of hydrogen trapping mechanisms during performance of different hydrogen fugacity in a lean duplex stainless steel”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 648, pp. 601–608, nov. 2015. ISSN: 09258388. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.07.029. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838815304278>>.
- [90] IACOVIELLO, F., HABASHI, M., CAVALLINI, M. “Hydrogen embrittlement in the duplex stainless steel Z2CND2205 hydrogen-charged at 200Â°C”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 224, n. 1-2, pp. 116–124, mar. 1997. ISSN: 09215093. doi: 10.1016/S0921-5093(96)10545-1. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509396105451>>.
- [91] HUTCHINGS, R., TURNBULL, A., MAY, A. “Measurement of hydrogen transport in a duplex stainless steel”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 25, n. 12, pp. 2657–2662, dez. 1991. ISSN: 0956716X. doi: 10.1016/0956-716X(91)90134-M. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0956716X9190134M>>.
- [92] TSONG-PYNG, P., ALTSTETTER, C. “Effects of deformation on hydrogen permeation in austenitic stainless steels”, *Acta Metallurgica*, v. 34,

- n. 9, pp. 1771–1781, set. 1986. ISSN: 00016160. doi: 10.1016/0001-6160(86)90123-9. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616086901239>>.
- [93] TURNBULL, A., HINDS, G. “HYDROGEN DIFFUSION IN CORROSION RESISTANT ALLOYS”, , n. 04469, pp. 1–12, 2004. doi: <http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetroreview?id=NACE-04469>. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetroreview?id=NACE-04469>>.
- [94] TURNBULL, A., HUTCHINGS, R. “Analysis of hydrogen atom transport in a two-phase alloy”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 177, n. 1-2, pp. 161–171, abr. 1994. ISSN: 09215093. doi: 10.1016/0921-5093(94)90488-X. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/092150939490488X>>.
- [95] ZAKROCZYMSKI, T. “Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals”, *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 11, pp. 2261–2266, fev. 2006. ISSN: 00134686. doi: 10.1016/j.electacta.2005.02.151. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468605008492>>.
- [96] BABOIAN, R. (Ed.). *Nace Corrosion Engineer’s Reference Book*. NACE International, 2002.
- [97] GLOWACKA, A., IWIATNICKI, W. A., JEZIERSKA, E. “Hydrogen-induced defects in austenite and ferrite of a duplex steel”, *Journal of Microscopy*, v. 223, pp. 282–284, 2006.
- [98] CHEN, S. S., WU, T. I., WU, J. K. “Effects of deformation on hydrogen degradation in a duplex stainless steel”, *Journal of Materials Science*, v. 39, n. 1, pp. 67–71, jan. 2004. ISSN: 0022-2461. doi: 10.1023/B:JMSC.0000007729.14528.a8. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/openurl.asp?id=doi:10.1023/B:JMSC.0000007729.14528.a8>>.
- [99] OLDEN, V., SAAI, A., JEMBLIE, L., et al. “FE simulation of hydrogen diffusion in duplex stainless steel”, *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1–8, nov. 2013. ISSN: 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.101. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319913026141>>.
- [100] LEE, S.-M., LEE, J.-Y. “The trapping and transport phenomena of hydrogen in nickel”, *Metallurgical Transactions A*, v. 17, n. 2, pp. 181–187, fev. 1986.

ISSN: 0360-2133. doi: 10.1007/BF02643893. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02643893>>.

- [101] FRANKEL, G., LATANISION, R. “Hydrogen transport during deformation in nickel: Part I. Polycrystalline nickel”, *Metallurgical Transactions A*, v. 17, n. 5, pp. 861–867, 1986. ISSN: 0360-2133. doi: 10.1007/BF02643862. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02643862>>.
- [102] SAN MARCHI, C., SOMERDAY, B., ZELINSKI, J., et al. “Mechanical Properties of Super Duplex Stainless Steel 2507 after Gas Phase Thermal Precharging with Hydrogen”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 38, n. 11, pp. 2763–2775, set. 2007. ISSN: 1073-5623. doi: 10.1007/s11661-007-9286-3. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/index/10.1007/s11661-007-9286-3>>.
- [103] FOURNIER, L., DELAFOSSE, D., MAGNIN, T. “Cathodic hydrogen embrittlement in alloy 718”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 269, n. 1-2, pp. 111–119, ago. 1999. ISSN: 09215093. doi: 10.1016/S0921-5093(99)00167-7. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509399001677>>.
- [104] LECOESTER, F., CHÊNE, J., NOEL, D. “Hydrogen embrittlement of the Ni-base Alloy 600 correlated with hydrogen transport by dislocations”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 262, n. 1-2, pp. 173–183, abr. 1999. ISSN: 09215093. doi: 10.1016/S0921-5093(98)01006-5. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509398010065>>.
- [105] WILCOX, B., SMITH, G. “Intercrystalline fracture in hydrogen-charged nickel”, *Acta Metallurgica*, v. 13, n. 3, pp. 331–343, mar. 1965. ISSN: 00016160. doi: 10.1016/0001-6160(65)90210-5. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616065902105>>.
- [106] SILVA, B. R. S., SALVIO, F., SANTOS, D. S. “ScienceDirect Hydrogen induced stress cracking in UNS S32750 super duplex stainless steel tube weld joint”, *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1–11, 2015. ISSN: 0360-3199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.08.028. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.028>>.
- [107] MICHLER, T., SAN MARCHI, C., NAUMANN, J., et al. “Hydrogen environment embrittlement of stable austenitic steels”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 21, pp. 16231–16246, nov.

2012. ISSN: 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.08.071. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.071><http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319912018733>>.
- [108] ZHENG, W., HARDIE, D. “The effect of hydrogen on the fracture of a commercial duplex stainless steel”, *Corrosion Science*, v. 32, n. 1, pp. 23–36, jan. 1991. ISSN: 0010938X. doi: 10.1016/0010-938X(91)90061-S. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(91\)90061-S](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(91)90061-S)>.
- [109] ULMER, D., ALTSTETTER, C. “Hydrogen-induced strain localization and failure of austenitic stainless steels at high hydrogen concentrations”, *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 39, n. 6, pp. 1237–1248, jun. 1991. ISSN: 09567151. doi: 10.1016/0956-7151(91)90211-I. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/095671519190211I>>.
- [110] FOCT, J., AKDUT, N. “Cleavage-like fracture of austenite in duplex stainless steel”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 29, n. 2, pp. 153–158, jul. 1993. ISSN: 0956716X. doi: 10.1016/0956-716X(93)90300-H. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0956716X9390300H>>.
- [111] RIGSBEE, J. M. “TEM Observations on Hydrogen-induced e-HCP Martensite”, *Metallography*, v. 11, pp. 493–498, 1978.
- [112] TOMOTA, Y., XIA, Y., INOUE, K. “Mechanism of low temperature brittle fracture in high nitrogen bearing austenitic steels”, *Acta Materialia*, v. 46, n. 5, pp. 1577–1587, mar. 1998. ISSN: 13596454. doi: 10.1016/S1359-6454(97)00350-9. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645497003509>>.