

ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM AÇO INOXIDÁVEL SUPER
DUPLEX SAF 2507 PROCESSADO POR PRESSÃO ISOSTÁTICA A QUENTE

Thais Pereira de Sequeira

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
Novembro de 2016

ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM AÇO INOXIDÁVEL SUPER
DUPLEX SAF 2507 PROCESSADO POR PRESSÃO ISOSTÁTICA A QUENTE

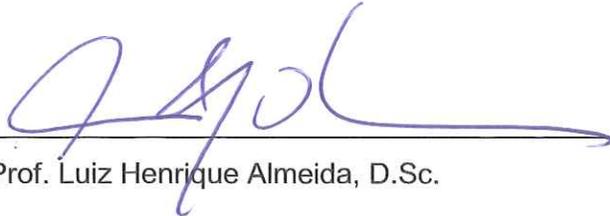
Thais Pereira de Sequeira

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.

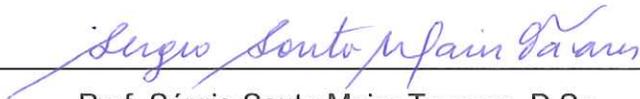
Examinada por:



Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.



Prof. Luiz Henrique Almeida, D.Sc.



Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.

Sequeira, Thais Pereira de

Estudo da Fragilização pelo Hidrogênio em Aço Inoxidável Super Duplex SAF 2507 processado por Pressão Isostática a Quente / Thais Pereira de Sequeira - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

IX, 132 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Dissertação (Mestrado) - UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 133-139.

1. Fragilização por Hidrogênio. 2. Aços Super Duplex. 3. Pressão Isostática a Quente. I. Santos, Dilson Silva dos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

“Droit devant soi, on ne peut pas aller bien loin.”
“Quando a gente anda sempre em frente, não pode ir muito longe.”
Le Petit Prince, Antoine de Saint-Exupéry

Agradecimentos

Agradeço a Deus por todas as oportunidades que tive em minha vida, por guiar meus passos e pela energia positiva enviada em todos os momentos que precisei de proteção. Obrigada Senhor por me ajudar a nunca desistir dos meus sonhos.

Agradeço à minha Mãe Marisa e ao meu Pai José Antônio por todos os conselhos dados, por todo apoio e, sobretudo, pela compreensão e amor nos momentos que não pude estar presente. Igualmente, agradeço meus familiares, em especial à minha irmã Mylena, meu irmão Victor, minhas avós Conceição e Geny (*in memoriam*), meus avôs José e Odir (*in memoriam*) e meus tios. Aos meus queridos Cláudia e Henrique, que já considero parte de minha família, meu sincero obrigada por todo suporte e carinho que vocês me deram. Todos vocês são meu porto seguro.

Ao meu amor Fernando, meu parceiro e companheiro que escolhi estar ao lado pelo resto da minha vida, obrigada pela paciência, carinho e amor. Obrigada por me incentivar durante esses anos e por me ajudar perante todas as dificuldades.

Ao professor e querido amigo Dilson Santos. Em determinado momento pensei em desistir, mas você me motivou a continuar. Nunca me esquecerei do seu carinho.

Ao professor Célio Albano, agradeço pelos conselhos que continuaram mesmo após a graduação. Obrigada por confiar em mim sempre e no meu potencial.

Às queridas e amadas amigas Ana Laura Biancolli, Larissa Lima e Melissa Solórzano, sempre presentes e me dando bons conselhos, sem contar as boas risadas e momentos felizes. Vocês provam que boas amizades resistem ao tempo mesmo com a distância.

Às maravilhosas amigas que a faculdade me deu a honra de conhecer, Laura Barcellos, Thais Pintor, Patrícia Hedler e Ananda Ávila. Obrigada meninas por todo apoio e carinho. Também agradeço ao querido amigo Eduardo Vitral, cuja amizade é uma honra e com você sinto que podemos chegar sempre mais longe.

Aos queridos e eternos amigos de Grenoble, Jonas Caride, Denise Rezende, Nicolas Martina e Victor Hugo Oliveira. *Vous avez bien touché mon coeur.*

Aos queridos amigos, Rodrigo Dias, Maíra Mascarenhas e Dirney Bessa Jr. Meu sincero agradecimento por tornarem os dias de trabalho tão mais prazerosos e felizes. Que nossa amizade seja eterna.

Aos amigos da UFRJ, em especial Pedro Ribeiro, Leandro Oliveira, Ângela Cardenas, Renata Silva e Gabriel Felipe. Sem vocês, eu não conseguiria terminar essa dissertação. Vocês são partes deste trabalho e sempre terei um especial carinho e uma grande gratidão pela ajuda de vocês.

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

ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX SAF 2507 PROCESSADO POR PRESSÃO ISOSTÁTICA A QUENTE

Thais Pereira de Sequeira

Novembro/2016

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Esta dissertação consistiu na avaliação da susceptibilidade à fragilização por Hidrogênio em Aços Inoxidáveis Super Duplex (AISD) processados por Prensagem Isostática à Quente (em inglês, *Hot Isostatic Pressed* - HIP). Além disso, realizou-se um estudo de comparação das propriedades mecânicas e da resistência à fragilização por Hidrogênio entre diferentes AISD processados por outros métodos.

Amostras foram usinadas de um tarugo produzido por metalurgia do pó seguido do processo HIP. Diversas análises foram conduzidas, como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX), Ensaios de Tração, Permeação Gasosa e Espectroscopia de Dessorção Térmica (TDS). Assim, obteve-se um melhor entendimento dos diferentes mecanismos de fragilização por Hidrogênio em AISD HIP.

A microestrutura presente nos AISD HIP é constituída pelas fases austenita e ferrita, combinando regiões de interfaces serrilhada e lisa. O serrilhamento foi observado em regiões próximas às extremidades do tarugo, indicando ser um fenômeno difusional relacionado a um gradiente térmico. Nos ensaios de tração, verificou-se a queda das propriedades mecânicas por diferentes mecanismos de fragilização, dependendo da condição de hidrogenação. AISD HIP se mostraram mais resistentes à fragilização por Hidrogênio em comparação aos aços forjados e laminados, devido ao seu menor espaçamento interaustenítico.

Os resultados da permeação gasosa entre 350 e 500°C indicaram um caminho preferencial de difusão de Hidrogênio pela interface austenita/ferrita até 400°C. Acima de 450°C, observou-se o início de difusão através da austenita. A análise TDS reforçou esses resultados indicando dois picos de desorção de Hidrogênio, um ligado a sítios reversíveis e outro à difusão na austenita, poros e interface serrilhada.

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

STUDY OF HYDROGEN EMBRITTLEMENT IN SUPER DUPLEX STAINLESS STEEL
SAF 2507 PROCESSED BY HOT ISOSTATIC PRESSING

Thais Pereira de Sequeira

November/2016

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Materials and Metallurgical Engineering

The susceptibility to Hydrogen embrittlement of Super Duplex Stainless Steels (SDSS) Hot Isostatic Pressed (HIP) was investigated in the present work. The microstructure is characterized by ferrite and austenite phases with a combined serrated and smooth interface. The comparison of mechanical properties and Hydrogen embrittlement and tolerance between other SDSS obtained by different manufacturing methods was performed.

Samples were machined from a billet produced from powder metallurgy followed by HIP. Several analyses were conducted in this work: Microstructure characterizations by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), Tensile Tests, Gas Permeation tests and Thermal Desorption Spectroscopy (TDS). Therefore, a better understanding of Hydrogen embrittlement mechanisms in SDSS HIP was obtained.

The serrated interface austenite/ferrite was observed in regions taken at the extremities of the billet, indicating that it's a result from diffusion processes linked to a thermal gradient. Tensile tests showed that the cathodic charging induces to a loss in mechanical properties, influenced by different Hydrogen embrittlement mechanisms depending of charging conditions. SDSS HIP presented a higher tolerance to Hydrogen embrittlement, comparing to forged and rolled grades due to lower interaustenitic space. Gas permeation results from 350 to 500°C showed a preferential path for Hydrogen diffusion by the austenite/ferrite interface until 400°C. Above 450°C, the diffusion through austenite phase was verified. TDS results presented two peaks reinforcing these results, which the first is attributed to Hydrogen desorption in reversible traps and the second peak related to Hydrogen diffusion in austenite, pores and serrated interface.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	3
3. Revisão Bibliográfica	4
3.1. Aços Inoxidáveis Duplex.....	6
3.1.1. Aplicações dos aços inoxidáveis duplex	7
3.1.2. Vantagens e Limitações	8
3.1.3. Propriedades dos aços inoxidáveis duplex	9
3.2. Metalurgia Física dos Aços Duplex.....	14
3.3. Técnicas de Fabricação para Aços Duplex.....	19
3.3.1. Fundição.....	19
3.3.2. Laminação.....	20
3.3.3. Forjamento	20
3.3.4. Metalurgia do Pó seguida de Prensagem Isostática a Quente.....	21
3.3.5. Soldagem	22
3.4. Aços Inoxidáveis Super Duplex SAF 2507.....	23
3.5. Fases deletérias	26
3.5.1. Fase Sigma (σ).....	28
3.5.2. Fase Chi (χ).....	29
3.5.3. Austenita Secundária (γ_2)	30
3.5.4. Fase R.....	30
3.5.5. Fase π	31
3.5.6. Fase G.....	31
3.5.7. Carbetos (M_7C_3 ou $M_{23}C_6$)	31
3.5.8. Nitretos (Cr_2N ou CrN).....	31
3.6. Metalurgia do Pó e Prensagem Isostática a Quente (HIP)	32
3.6.1. Efeito da porosidade no processo PM HIP	35
3.7. Aços super duplex processados por PM HIP	36
3.8. Fragilização por Hidrogênio	38
3.8.1. Modelos de Solubilidade, Difusividade e Permeabilidade de Hidrogênio.....	39
3.8.2. Tipos de mecanismo de fragilização.....	41
3.8.3. Interação Hidrogênio-Metal.....	42
3.8.4. Localização do Hidrogênio na microestrutura (armadilhas).....	44
3.8.5. Efeito da fragilização por Hidrogênio nas propriedades mecânicas	45
3.8.6. Transporte de Hidrogênio por discordâncias	49

3.8.7.	Efeito da tensão elástica em sítios aprisionadores de Hidrogênio.....	51
3.8.8.	Efeito Mecanoquímico do Hidrogênio na separação de interfaces.....	52
3.8.9.	Contaminação por Hidrogênio	54
3.9.	Técnicas de avaliação do Hidrogênio nos aços	55
3.9.1.	Análises de Difração por Raios X (DRX).....	55
3.9.2.	Permeação Gasosa	57
3.9.3.	Espectroscopia de Dessorção Térmica Programada (TDS).....	60
4.	Materiais e Métodos	63
4.1.	Material.....	63
4.2.	Metodologia experimental.....	63
4.2.1.	Caracterização Microestrutural	63
4.2.2.	Análises de Difração de Raios X (DRX).....	64
4.2.3.	Ensaio Mecânicos.....	65
4.2.4.	Fractografia	70
4.2.5.	Testes de Permeação Gasosa	71
4.2.6.	Análises de Espectroscopia de Dessorção Térmica Programada (TDS).....	71
4.2.7.	Diagrama esquemático da metodologia experimental.....	73
5.	Resultados e Discussão	74
5.1.	Caracterização Microestrutural	74
5.1.1.	Metalografia.....	74
5.1.2.	Simulação microestrutural via Thermocalc®	82
5.2.	Análise de Difração por Raios X (DRX)	83
5.3.	Ensaio Mecânicos, Fractografia e efeito do Hidrogênio nas Propriedades Mecânicas.....	85
5.3.1.	Ensaio Mecânicos no material como recebido e após hidrogenação eletrolítica (baixo nível de corrente catódica)	85
5.3.2.	Cinética de deformação plástica	92
5.3.3.	Ensaio de hidrogenação sob tensão elástica	98
5.3.4.	Ensaio de tração a baixa taxa de deformação em amostras hidrogenadas em alta fugacidade de H ₂	103
5.4.	Permeação Gasosa	114
5.5.	Espectroscopia de Dessorção Térmica Programada (TDS).....	123
6.	Conclusões.....	131
7.	Referências Bibliográficas	133

1. Introdução

Aços Inoxidáveis Duplex (AID) foram desenvolvidos como uma alternativa aos aços ferríticos e austeníticos para várias aplicações na indústria devido à combinação de alta resistência à corrosão em meios com cloretos e hidrocarbonetos, incluindo melhores propriedades mecânicas quando comparados aos outros tipos de aços.

Visando obter um material com propriedades ainda melhores que os aços duplex, Aços Inoxidáveis Super Duplex (AISD – em inglês, *Super Duplex Stainless Steels*) foram desenvolvidos, sendo essencialmente uma liga Fe-Cr-Ni com maior teor de elementos de liga de composição bifásica austenita/ferrita. Eles são parte de uma categoria de aços cada vez mais utilizados na indústria, sobretudo de petróleo e gás, pois combinam excelente resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas.

Essas propriedades são oriundas de sua microestrutura bifásica composta de grãos de austenita e ferrita. Assim, AISD são muito empregados em equipamentos ou componentes de operação submarina para exploração de águas profundas, já que envolvem condições de operação severas [1].

Como principais exemplos de aplicação de componentes em aços super duplex, temos seu uso na fabricação de válvulas e *manifolds*, em carcaça de *risers* flexíveis e tubulações de transporte de fluidos corrosivos. A proteção catódica é uma técnica usada para controle da corrosão em ambiente submarino. Devido às condições severas de operação *subsea*, que envolvem altos teores de H₂S e CO₂ em concentrações supercríticas, um alto potencial catódico é esperado.

O efeito de uma proteção catódica aplicada de forma inadequada é a produção de íons de hidrogênio, levando à sua absorção pela superfície do metal. Logo, apesar das propriedades pronunciadas dos AISD, o material se torna susceptível à fragilização por Hidrogênio. Por isso, há uma busca por processos de fabricação que forneçam materiais que tenham maior resistência ao Hidrogênio.

Uma das rotas de fabricação possíveis dos AISD é por metalurgia do pó seguida de prensagem isostática a quente (em inglês, *Hot Isostatic Pressing - HIP*). Este método permite a obtenção de produtos com alta complexidade geométrica no conceito *near net shape* (forma próxima ao produto final) e a produção em batelada, sendo um processo ideal para fabricação de turbinas, flanges, válvulas e *manifolds*, representando uma vantagem do processo HIP frente aços laminados ou forjados.

Além disso, enquanto processos de laminação fornecem uma microestrutura com grãos alongados e direcionados, gerando um maior caminho difusível de Hidrogênio, o

processo HIP fornece uma microestrutura refinada (ordem dos grãos em torno de 30 microns) com morfologia equiaxial, promovendo propriedades isotrópicas.

Outra vantagem desta técnica com relação a materiais forjados e laminados é o menor espaçamento interaustenítico obtido pelo processo [2]. A norma DNV-RP-F112 [3] (*Design of Super Duplex Stainless Steel under Cathodic Protection*) informa que em AID as trincas originadas por Hidrogênio no material geralmente se propagam por clivagem pela ferrita, podendo se propagar através da austenita quando atingi-la após clivagem, dependendo do tamanho da trinca e do nível de tensão.

Dessa forma, a norma DNV-RP-F112 [3] indica que qualquer método de fabricação que forneça produtos com menor espaçamento interaustenítico é recomendado, sendo outra vantagem do produto HIP em relação aos laminados e forjados em meios com proteção catódica por possuírem microestrutura mais refinada.

Aços Inoxidáveis Super Duplex processados por Prensagem Isostática a Quente (AISD HIP) estão nesta categoria de granulação refinada. Estudos realizados por diversos autores mostraram que AISD HIP são mais resistentes à corrosão sob tensão (CST) induzida por hidrogênio em relação aos materiais com microestrutura mais grosseira como aços forjados ou laminados [2, 4].

A fabricação via metalurgia do pó seguido do processo HIP promove uma solução efetiva tanto em custo quanto num material tecnicamente superior em condições críticas de serviço [5] porque, além de possuir um menor custo comparado às ligas a base de níquel, os AISD HIP combinam microestrutura refinada, excelente resistência à corrosão, produtos com geometria complexa no conceito *near net shape* e propriedades mecânicas isotrópicas [6].

Diversos autores já realizaram estudos a respeito do efeito fragilizante do hidrogênio em AID e AISD [2, 7, 8]. Porém, ainda é necessária uma avaliação mais detalhada a respeito do efeito fragilizante do Hidrogênio em AISD HIP. Principalmente, correlacionando-o à microestrutura característica destes aços que apresenta uma interface de morfologia serrilhada entre as fases austenita e ferrita, fato que pode significar um sítio aprisionador de hidrogênio por aumentar a área entre essas duas fases.

2. Objetivos

Esta dissertação de mestrado tem como objetivos investigar a influência do Hidrogênio na microestrutura com relação às fases presentes, parâmetros de rede, etc, e também avaliar a susceptibilidade do AISD HIP à fragilização por Hidrogênio. Para alcançar estes objetivos, realizaram-se estudos de caracterização mecânica e microestrutural no AISD HIP com foco no efeito fragilizante do Hidrogênio nas propriedades mecânicas e na sua forma de interação com a microestrutura. O efeito fragilizante do Hidrogênio em AISD HIP também foi comparado aos AISD forjados ou laminados de mesma composição química.

Visando a caracterização microestrutural, realizaram-se análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), incluindo estudos de simulação da microestrutura pelo software Thermocalc[®]. Análises de difração de raios X (DRX) no material virgem quanto no hidrogenado verificaram o surgimento de fases após hidrogenação eletrolítica.

Para avaliar como a presença de Hidrogênio na microestrutura modifica as propriedades mecânicas, conduziram-se ensaios mecânicos em diferentes condições de hidrogenação: eletroliticamente com baixo nível de corrente catódica; sob o efeito de tensão elástica durante hidrogenação; e em alta fugacidade de Hidrogênio com ensaios em baixa taxa de deformação. As superfícies de fratura foram observadas por análises fractográficas.

Finalmente, técnicas de avaliação da influência do Hidrogênio na microestrutura verificaram a forma de atuação do Hidrogênio. Testes de permeação gasosa determinaram o coeficiente de difusão no material em diferentes temperaturas e investigaram os caminhos preferenciais de difusão de Hidrogênio pelo AISD HIP. Análises de espectroscopia de dessorção térmica programada (*Temperature Desorption Spectroscopy – TDS*) em diferentes taxas de aquecimento estudaram os sítios aprisionadores de Hidrogênio presentes no AISD HIP.

A partir dos resultados experimentais, esta dissertação tem como objetivos principais obter um melhor entendimento dos mecanismos de difusão e fragilização pelo Hidrogênio em AISD HIP, além de comprovar as vantagens dos AISD HIP frente aos aços forjados e laminados com relação à maior complexidade geométrica dos produtos obtidos e maior resistência à fragilização pelo Hidrogênio em meios com proteção catódica.

Portanto, colocam-se os AISD HIP como uma boa alternativa comercial para os fabricantes de equipamentos que operam em meios com Hidrogênio presente e em condições críticas de temperatura e pressão.

3. Revisão Bibliográfica

Aços inoxidáveis são parte de uma classe de materiais metálicos caracterizados pela considerável adição de cromo como elemento de liga, aumentando significativamente a resistência à corrosão em comparação a outros aços [9]. Teores de cromo superiores a 12% produzem aços com alta resistência à oxidação, sendo assim denominados inoxidáveis [10].

A qualidade técnica dos aços inoxidáveis em geral é superior, de forma que houve uma grande evolução no consumo de aços inoxidáveis na indústria com o passar dos anos, como observado na Figura 1.

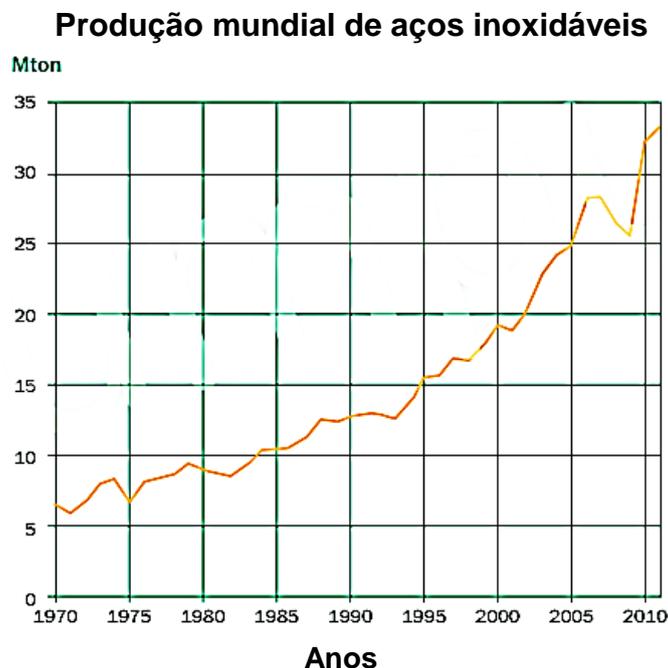


Figura 1- Evolução do consumo de aços inoxidáveis no mundo. Adaptado de [13].

A melhora da resistência à corrosão em comparação a outras classes de aços é, sobretudo, devido ao fenômeno de passivação na superfície metálica. Este fenômeno é definido como a formação de uma película fina e aderente, da ordem de alguns poucos angstroms ou nanômetros. Ela é constituída de óxidos mistos, como ferro e cromo, na superfície do material [10]. Conseqüentemente, a formação desta camada e suas características relacionadas à impermeabilidade e taxa de dissolução no meio corrosivo influencia na resistência a corrosão do material [9].

A teoria de formação da película de óxidos ainda é a mais aceita atualmente para explicar a maior resistência à corrosão dos aços inoxidáveis [11]. A Figura 2 ilustra o

efeito da queda na taxa de corrosão por ano em razão do aumento de teor de cromo nos aços.

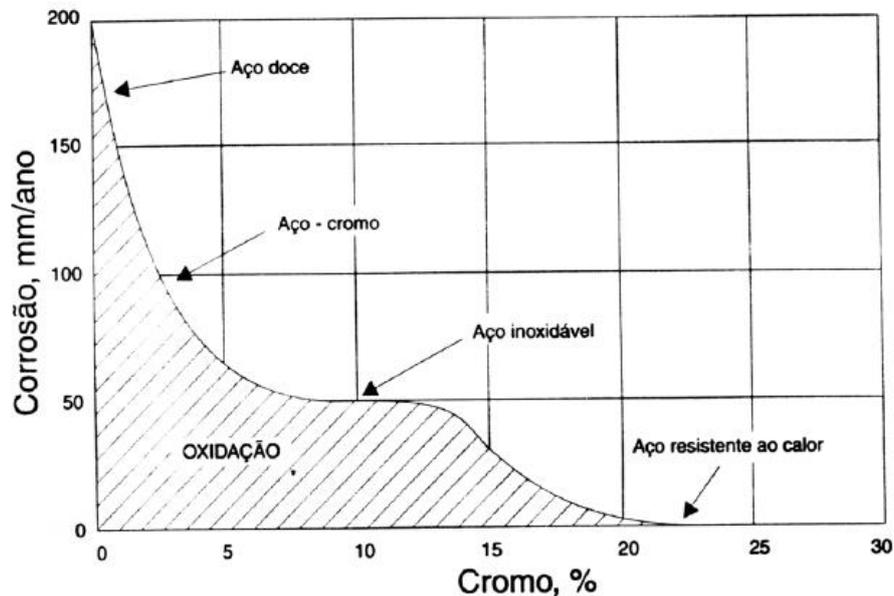


Figura 2 - Efeito do cromo na resistência à oxidação em diferentes aços. Note que o aumento do teor de cromo reduz a taxa de corrosão por ano. A curva mostra a penetração da oxidação em cubos de aço aquecidos por 48 horas a uma temperatura de 100°C [11].

Os aços inoxidáveis trabalhados são divididos em cinco categorias relacionadas às suas propriedades [9], cuja classificação é baseada na composição química, microestrutura e propriedades mecânicas dos aços.

As classes de aços inoxidáveis trabalhados são definidas a seguir [9]:

- **Aços Inoxidáveis Martensíticos:** são ligas de ferro e cromo (11-18%) com teor de carbono em aproximadamente 0,1%. São endurecíveis por têmpera e magnéticos. Esta classe possui como principais exemplos os aços AISI 403, 410, 414, 416, 420, 431, etc.
- **Aços Inoxidáveis Ferríticos:** são ligas de ferro e cromo com microestrutura preferencialmente ferrítica em todos os intervalos de temperatura. Não são endurecíveis por têmpera e possuem teores de cromo mais elevados que os aços martensíticos. Os principais exemplos dessa família são: AISI 405, 430, 430F, 446 e 502. Essa classe tem maior resistência mecânica que os graus austeníticos, sendo utilizados em diversos tipos de aplicações estruturais.
- **Aços Inoxidáveis Austeníticos:** esta classe pertence aos aços à base de ferro, cromo (entre 16 e 30%) e níquel (8 a 35%), cuja microestrutura é predominantemente austenítica em diferentes intervalos de temperatura. Estes

aços são não magnéticos e os principais exemplos são AISI 304, 304L, 310, 316, 316L etc. O teor de carbono nestes aços é em geral menor que 0,08%. São aços utilizados para aplicações de criogenia e altas temperaturas.

- **Aços Inoxidáveis Ferrítico-Austeníticos (Duplex):** são aços com microestrutura caracterizada pela presença de ambas as fases austenita e ferrita (microestrutura bifásica) em frações aproximadamente iguais. Estes aços são obtidos pelo balanço das composições de ferro, cromo (18-32%), níquel (4-7%), molibdênio (1-4%) e outros elementos como nitrogênio ou por tratamentos termomecânicos. Os principais exemplos são AISI 329, UNS S32304 – *lean duplex*, S31803 – SAF 2205, S32750 – SAF 2507, etc. Esta classe possui teor de níquel um pouco menor que os aços austeníticos, porém com propriedades mecânicas ou de corrosão superiores dependendo do grau do aço.
- **Endurecidos por precipitação:** são ligas de ferro com menores teores de cromo (12-17%), níquel (4-8%) e molibdênio (0-2%) em relação aos aços duplex e permitem o endurecimento da martensita de baixo carbono pela precipitação de compostos intermetálicos a base de alumínio, cobre, titânio e/ou nióbio.

3.1. Aços Inoxidáveis Duplex

Aços Inoxidáveis Duplex (AID) são aços cuja microestrutura é caracterizada pela presença de duas fases, a austenita e a ferrita. Cada uma destas contribui com as propriedades do material. A proporção dessas fases na microestrutura é similar. Porém, apesar de não ser formalmente definido, é geralmente aceito que a fase em menor volume tenha pelo menos 30% em volume para o aço ser considerado duplex [12].

Uma vantagem econômica dos aços inoxidáveis duplex se relaciona ao teor de níquel na liga, sendo este aproximadamente a metade da quantidade utilizada em boa parte dos aços inoxidáveis austeníticos [12].

Os aços inoxidáveis duplex foram desenvolvidos como alternativa ao uso de aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos na indústria, sendo disponíveis no mercado desde os anos 1930. Porém, apenas a partir de 1970 que os avanços na área de aciaria permitiram novas composições de aços, inclusive relacionados à adição do nitrogênio na liga. A introdução do processo AOD (*Argon-Oxygen Decarburization*) permitiu um controle preciso e econômico do teor de nitrogênio nos aços [12].

Estes fatos levaram ao maior desenvolvimento dos aços inoxidáveis duplex [14]. Apesar de terem sido desenvolvidos na década de 70, foi somente a partir da década de 90 que começaram a ser aplicados no Brasil [15].

A microestrutura duplex promove a combinação de alta resistência à corrosão, devido à presença da austenita, sendo mais resistentes aos cloretos na corrosão sob tensão e boa resistência a corrosão por pites e por frestas [12], em comparação aos graus austeníticos. Além disso, apresentam boa resistência mecânica oriunda da ferrita e boa tenacidade devido à presença da austenita. Finalmente, possuem excelente resistência à fadiga [9].

3.1.1. Aplicações dos aços inoxidáveis duplex

O uso dos aços inoxidáveis duplex é diverso, ocorrendo desde a indústria de petróleo até siderúrgicas, indústrias químicas, de papel e celulose etc. Aços duplex são muito empregados na indústria de petróleo e gás em aplicações *onshore/offshore*, em plantas de produção ou de refino, assim como em aplicações *subsea*, em conexões ou equipamentos de operação submarina para exploração de águas profundas [1].

Um exemplo típico de aplicação dos aços inoxidáveis duplex é para equipamentos de processos de plataformas semissubmersíveis utilizadas na exploração de águas profundas. Uma variável crítica de projeto é o peso dos equipamentos, pois define as condições de flutuabilidade.

Aços duplex têm melhor ou igual resistência à corrosão aos aços austeníticos e maior limite de escoamento. Logo, ocorre uma redução da espessura de parede de vasos e trocadores de calor, resultando em economia na fabricação da plataforma [9].

A Figura 3 ilustra exemplos de tubos de aço duplex em plantas de refino *onshore*. Além da forma de tubos, estes materiais podem ser produzidos na forma de chapas, fios ou válvulas.



Figura 3 - Tubos de aço duplex [16].

Ressalta-se que a alta resistência à corrosão sob tensão dos graus duplex permite a substituição de aços austeníticos em trocadores de calor cujo desempenho não seja

satisfatório. Houve um aumento extensivo do uso de AID na produção de óleo e gás devido à excelente combinação de resistência mecânica e à corrosão [12].

3.1.2. Vantagens e Limitações

As vantagens dos aços duplex em relação aos aços inoxidáveis austeníticos são a maior resistência ao escoamento e a elevada resistência a CST (Corrosão Sob Tensão de cloretos e por pites). Porém, possuem pior soldabilidade em relação aos aços inoxidáveis austeníticos [17], pois os aços inoxidáveis ferríticos apresentam pior soldabilidade e os aços inoxidáveis martensíticos exigem pré-aquecimento.

A Figura 4 relaciona os resultados dos ensaios de tração de diferentes classes de aços laminados. Veja que os aços ferríticos possuem maior tensão de escoamento, porém menor ductilidade que os austeníticos.

Os aços duplex possuem maior limite de resistência que ambos os aços ferrítico e austenítico, além de tensão de escoamento intermediária. Sua soldabilidade é intermediária entre aços austeníticos e ferríticos e seu uso é limitado em temperaturas mais baixas de operação, devido ao fenômeno de fragilização a 475°C [8].

Aços duplex também são considerados com menor usinabilidade que aços austeníticos. Além disso, para altas temperaturas de operação, aços duplex não são recomendados em razão da precipitação de fases deletérias, como a fase σ .

Portanto, as propriedades mecânicas de aços estruturais dependem significativamente da microestrutura que são derivadas da composição química e tratamento térmico ao qual foi sujeita a liga [18].

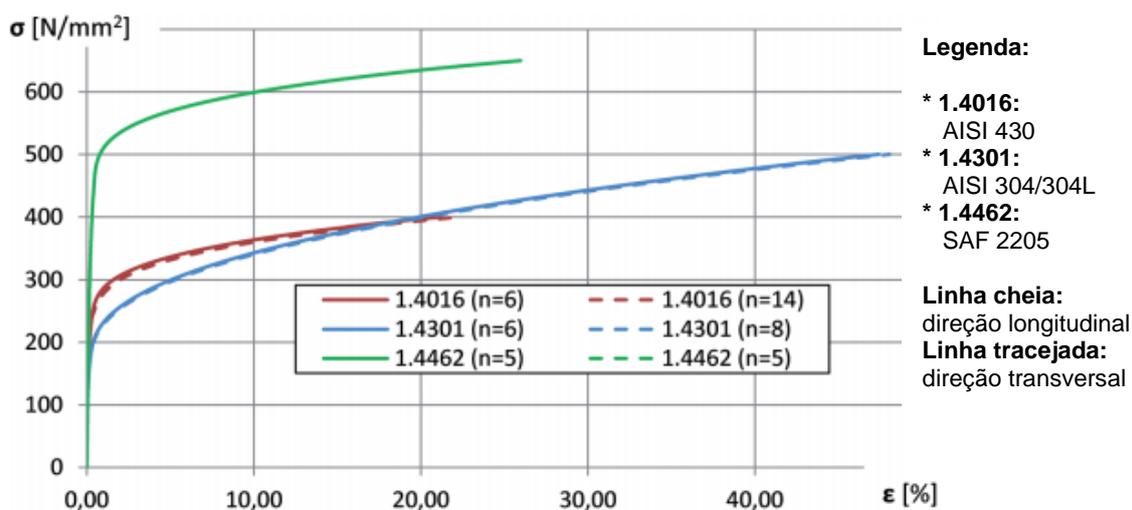


Figura 4 – Curvas de tração de diferentes aços (tensão/deformação verdadeiras). Adaptado de [18].

A Tabela 1 apresenta as diferenças nestas propriedades entre os aços inox austeníticos, ferríticos e duplex e as vantagens e limitações que cada tipo apresenta em relação ao outro.

Tabela 1 - Diferenças nas propriedades dos Aços Inoxidáveis (Adaptada de [19]).

Propriedades	Aço Inox Ferrítico	Aço Inox Austenítico	Aço Inox Duplex
Resistência à corrosão	Baixa resistência à corrosão generalizada e oxidação. Alta resistência à corrosão sob tensão.	Boa resistência à corrosão. Baixa resistência à corrosão sob tensão.	Boa resistência à corrosão localizada por pites e frestas. Alta resistência à corrosão sob tensão.
Soldabilidade	Baixa soldabilidade.	Alta soldabilidade.	Soldabilidade intermediária.
Resistência mecânica	Limite de escoamento intermediário, menor limite de resistência e menor ductilidade.	Menor limite de escoamento, limite de resistência intermediário e maior ductilidade.	Maior limite de escoamento, maior limite de resistência e ductilidade intermediária.
Estrutura cristalina	CCC	CFC	CCC e CFC
Magnéticos	Sim	Não	Sim

3.1.3. Propriedades dos aços inoxidáveis duplex

As propriedades dos aços inoxidáveis duplex são relacionadas à sua composição química que influenciará na obtenção da microestrutura bifásica. O aumento dos teores de cromo e molibdênio em relação aos aços inoxidáveis austeníticos e o aumento de nitrogênio na composição possibilitam a obtenção dos aços inoxidáveis duplex. O nitrogênio, como elemento intersticial, melhora a resistência mecânica, enquanto cromo e molibdênio melhoram a resistência à corrosão [9].

A microestrutura dos aços duplex é baseada numa matriz ferrítica com ilhas de austenita, de frações volumétricas aproximadamente iguais entre essas fases. Na Figura 5 se observa essa microestrutura característica.

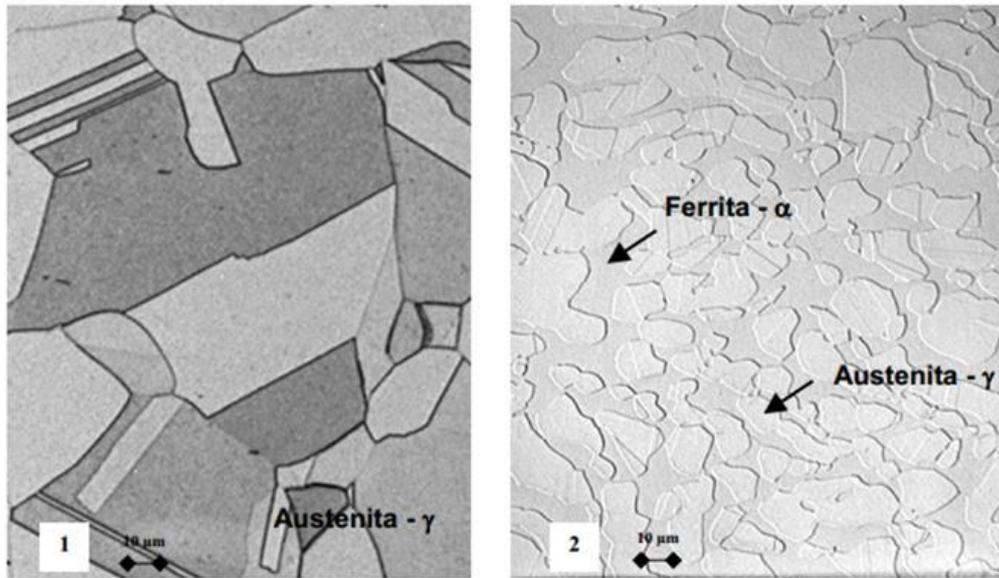


Figura 5 - Microestrutura típica de um aço austenítico 316L e a de um aço duplex SAF 2205 [20].

A microestrutura duplex pode ser obtida através do balanceamento dos elementos de liga e de tratamento termomecânico. Ressalta-se que processo de fabricação também influencia bastante na morfologia das fases, além da orientação, e conseqüentemente, nas propriedades que o material exibirá [21].

Existem famílias de classes de aços duplex, com diferentes nomenclaturas. Na Tabela 2 são apresentados os principais tipos de aços inoxidáveis utilizados na indústria, com destaque para os duplex UNS S32304, S31803 e S32750 (SAF - Sandvik Austenitic Ferritic; 2304, 2205 e 2507, respectivamente), cuja quantidade de elementos de liga é crescente.

Ressalta-se que o aumento do teor de elementos de liga aumenta a estabilidade de fase sigma ou outras fases intermetálicas, fato que requer cuidados para prevenir sua formação [9].

Tabela 2 - Composição química de diferentes aços duplex (% em peso). Adaptado de [9].

Nome comercial	UNS	W.Nr. (EN)	C máx. (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	N (%)	Outros
AISI 329	S32900	1,4460	0,08	23-28	2,5-5,0	1-2	Não esp.	
3RE60	S31500	1,4417	0,03	18-19	4,3-5,2	2,5-3,0	0,05-0,1	
2304	S32304	1,4362	0,03	21,5-24,5	3-5,5	0,05-0,6	0,05-0,2	
2205	S31803	1,4462	0,03	21-23	4,5-6,5	2,5-3,5	0,08-0,2	
F55	S32760	1,4501	0,03	24-26	6-8	3-4	0,2-0,3	Cu=0,7 W=0,7
2507	S32750	1,4410	0,03	24-26	6-8	3-5	0,2-0,3	Cu=0,5

A quantidade de ferrita tem impacto nas propriedades mecânicas dos aços duplex. A Figura 6 ilustra graficamente a mudança no comportamento a partir de ensaios de Charpy instrumentado em função da percentagem de ferrita em amostras de aço duplex solubilizados a 1080°C em diferentes tempos e depois envelhecidos a 400°C por 3000 horas [22].

É observado que para maiores valores de volume de ferrita, há tendência de redução da tenacidade. Além disso, a energia de impacto também se mostrou sensível à quantidade de ferrita, atingindo maiores valores em menores quantidades de ferrita.

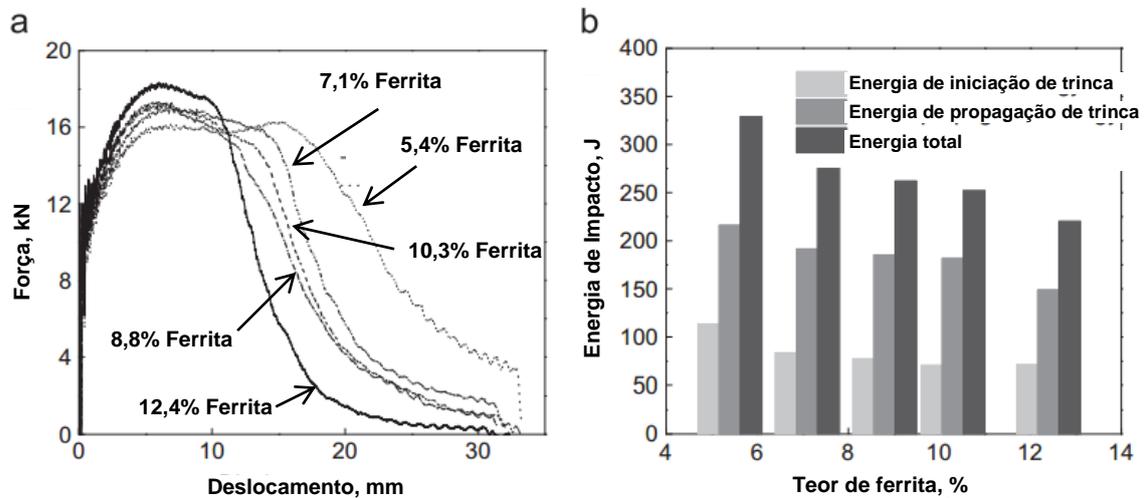


Figura 6-a: gráfico mostrando a variação do comportamento mecânico em amostras envelhecidas de aço duplex em função da quantidade de ferrita. Figura 6-b: a mesma análise focando na energia de impacto. Adaptado de [22].

Na Figura 7 é observado que a temperatura de transição dúctil-frágil para os duplex está em torno de -50°C, mas a energia absorvida é sensível ao teor de elementos de liga. Veja que a liga 316L não apresenta este fenômeno, pois a transição dúctil-frágil dos duplex é característica da fase ferrítica [20].

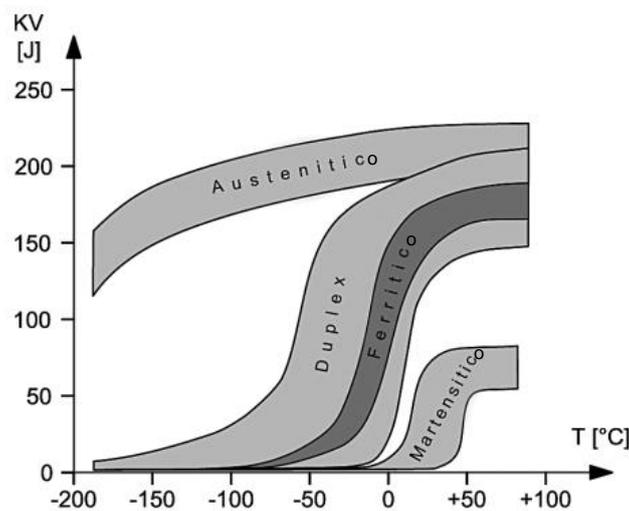


Figura 7 – Curvas de energia absorvida de impacto (KV) para aços inoxidáveis. Adaptado de [23].

O comportamento mecânico dos aços inoxidáveis duplex está intimamente relacionado com a característica de cada fase, combinando a ductilidade da austenita e o elevado limite de escoamento da ferrita. A Tabela 3 apresenta as propriedades de alguns duplex. Os materiais comparados foram solubilizados e recozidos.

Nos graus duplex (SAF 2304, 2205 e 2507) o aumento do teor de elementos de liga acarreta em um aumento da resistência e redução da tenacidade. Observando-se os diferentes graus duplex, nota-se que é possível ter propriedades melhores ou iguais dependendo da fração de fases e do tratamento termomecânico realizado.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas de diferentes classes de aços inoxidáveis solubilizados e recozidos (Adaptado de [24]).

Grau	Norma	Resistência ao escoamento 0,2% (MPa)	Limite de resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)	Tenacidade à Fratura em T _{amb} (J)	Resistência à tensão em fadiga (MPa)
AISI 304	UNS S30400	210	515-690	45	> 300	120+/-120
AISI 430	UNS S43000	205	450	20	-	-
SAF 2304	UNS S32304	400	600-820	25	300	245+/-245
SAF 2205	UNS S31803	450	680-880	25	250	285+/-285
SAF 2507	UNS S32750	550	25	230	300+/-300	

A vida em fadiga dos aços duplex é maior que a dos aços austeníticos e são consequência de seu alto valor de tensão de escoamento. A comparação entre essas classes de aços é apresentada na Figura 8.

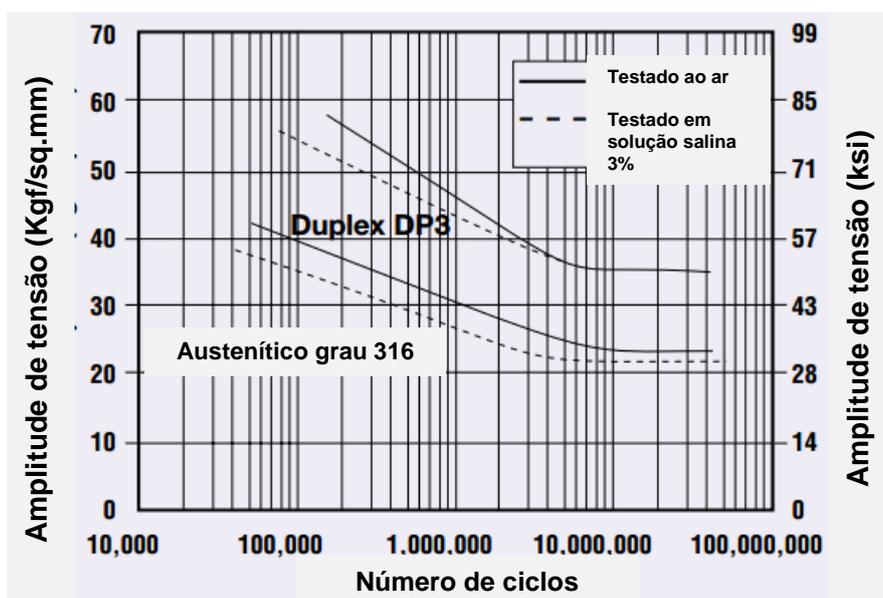


Figura 8 - Vida em fadiga em aços austeníticos e duplex. Adaptado de [25].

Para avaliar a resistência à corrosão por pites dos aços, utiliza-se o fator PRE (*Pitting Resistance Equivalent*), calculado pela Equação 1 [9]. Quanto maior for o PRE da liga, maior a resistência à corrosão. A Tabela 4 apresenta os PRE de algumas classes duplex. Veja que quanto mais ligado o aço, maior é o PRE resultante e melhor a resistência à corrosão.

$$PRE = \%Cr + 3,3x\%Mo + 16x\%N \quad (1)$$

Tabela 4 - PRE de alguns aços inoxidáveis duplex. Adaptado de [20].

AISI/UNS	%Cr	%Mo	%N	PRE	Microestrutura
S32304	23	-	0,1	25	Duplex
S31803	22	3,1	0,2	35	Duplex
S32750	25	4	0,3	43	Duplex

A resistência à corrosão sob tensão dos aços inoxidáveis duplex é superior aos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos [9]. Tal resistência aumenta se o material possuir maior teor de elementos de liga, como observado na Figura 9. Na região abaixo das curvas não ocorre corrosão sob tensão e o material com a melhor performance neste meio é o super duplex SAF 2507.

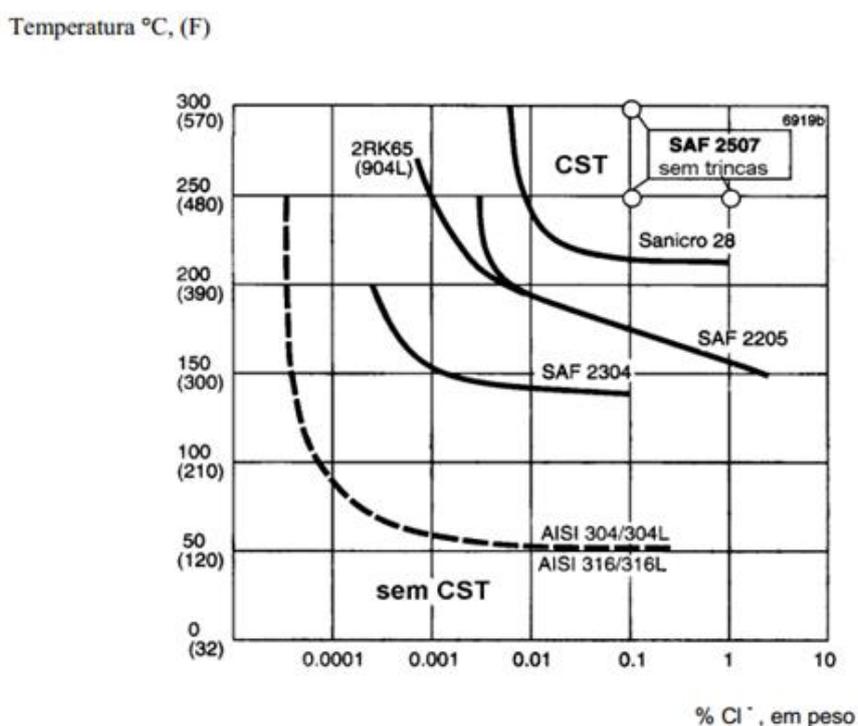


Figura 9 - Resistência à corrosão sob tensão em solução neutra contendo cloretos (aproximadamente 8 ppm de oxigênio) [20].

Portanto, as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex dependem da quantidade de ferrita e austenita, da morfologia dessas fases, da orientação destas em relação às cargas aplicadas ou com o plano de fratura, além de sua composição química. Essas propriedades também variam com a temperatura ou taxa de deformação, assim como nos demais aços, sobretudo devido ao aparecimento de fases deletérias.

3.2. Metalurgia Física dos Aços Duplex

A Figura 10 apresenta um diagrama de fases Ferro-Cromo que serve como base para o entendimento dos aços inoxidáveis, exibindo as microestruturas possíveis em função da temperatura e composição química. A Figura 11 ilustra o diagrama de fases Ferro-Níquel, mais relacionado aos aços austeníticos.

Apesar da abordagem por diagramas ternários ser mais recomendada para aços duplex, veja que os binários fornecem informações a respeito da faixa de composição e de temperatura que permite o aparecimento da fase de interesse para cada dupla de elementos. O campo de fase austenita aumenta muito do diagrama de cromo para o de níquel, ressaltando a importância deste elemento gamagêneo em possibilitar a combinação de fases austenita-ferrita nos duplex. A presença de fase σ também é marcante no diagrama Fe-Cr.

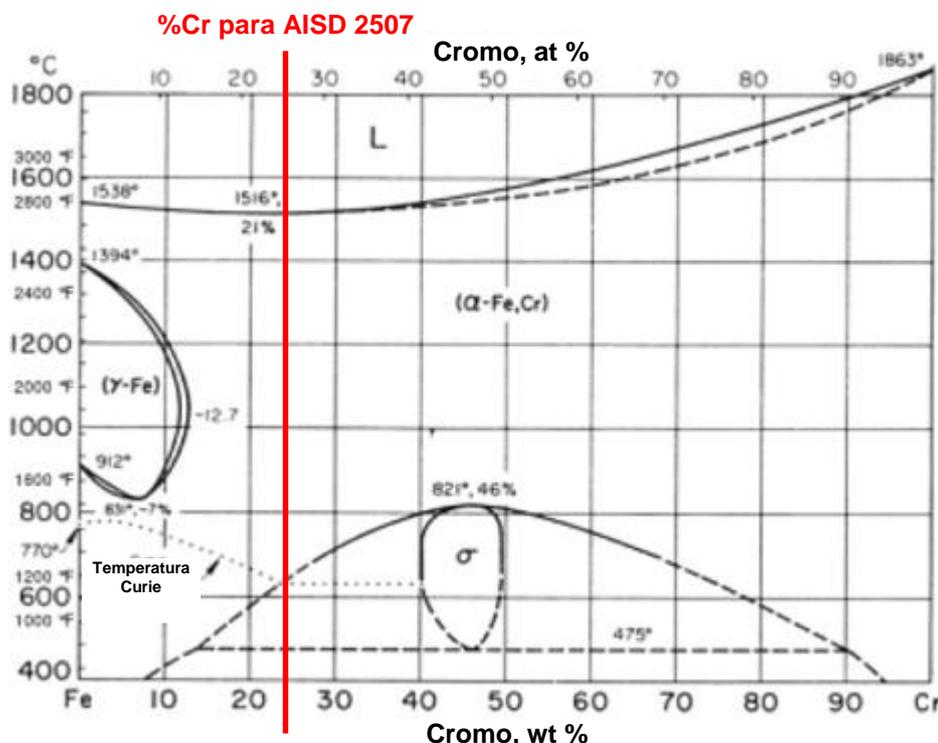


Figura 10 - Diagrama Fe-Cr para aços inoxidáveis. Note que na faixa de composição do AISD 2507, esta não toca a região austenítica. Porém, ressalta-se que a adição dos elementos gamagêneos expande essa zona, levando à microestrutura bifásica. (Adaptado de [10]).

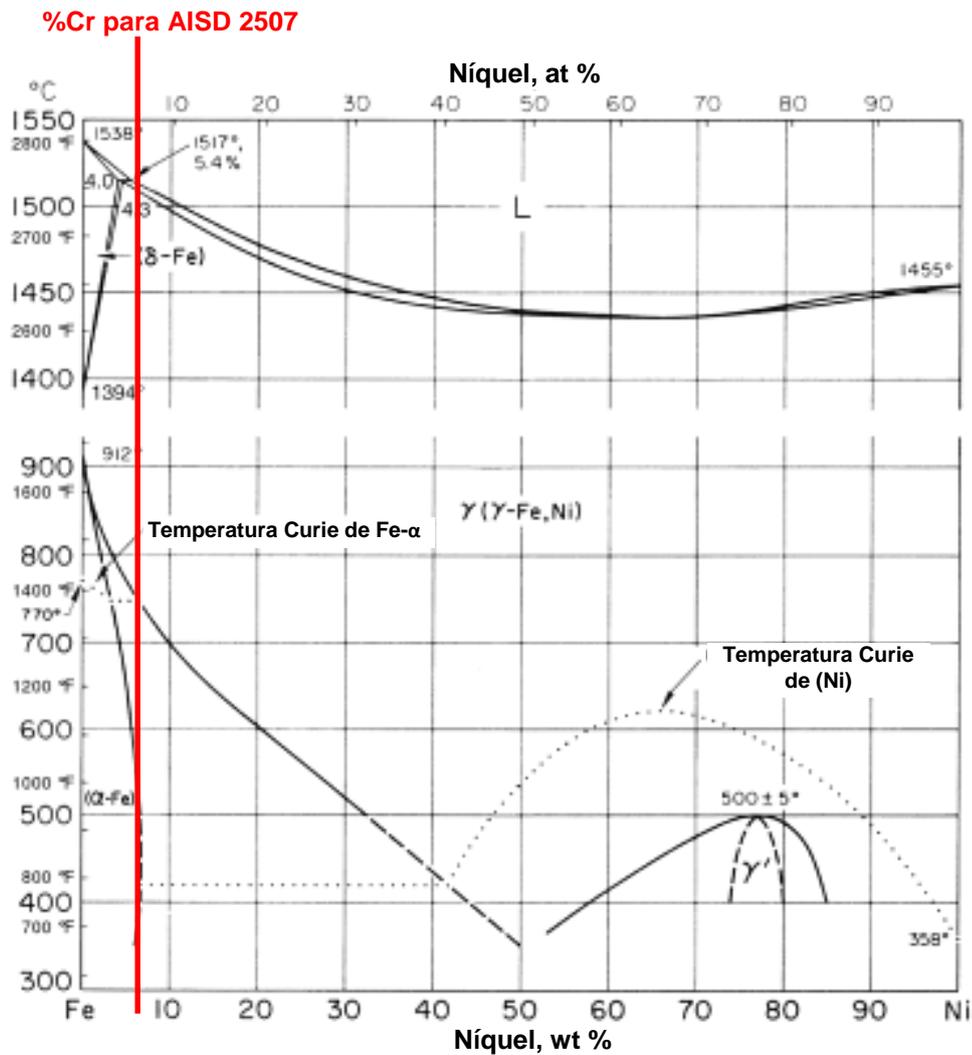


Figura 11 - Diagrama Fe-Ni para aços inoxidáveis. Veja que o níquel é um elemento gamagêneo, favorecendo a formação de fase austenita no aço 2507. (Adaptado de [10]).

Os seguintes diagramas ternários Fe-Cr-Ni obtidos por Thermocalc[®] são apresentados nas Figura 12 e Figura 13. Uma faixa de temperatura bastante comum no processamento de aços inoxidáveis duplex é 1100°C, pois é aquela em que são normalmente tratados termicamente por solubilização.

Os campos bifásicos austenita-ferrita destes diagramas são regiões que possibilitam a produção dos aços duplex. Com a correta escolha de composições, seguida de tratamento térmico adequado, é possível obter estes aços. O resfriamento de 1000 a 650°C levou à formação de fase sigma no material, fato que requer atenção durante a fabricação [9].

Dessa forma, o tratamento de solubilização é geralmente concluído com um resfriamento suficientemente rápido para que não se atinja o equilíbrio, como apresentado pelo diagrama da Figura 13, evitando a formação de fase sigma.

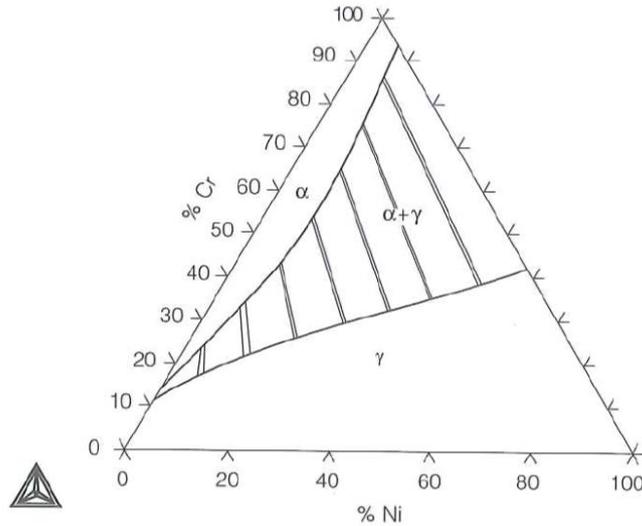


Figura 12 - Diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 1000°C [9]

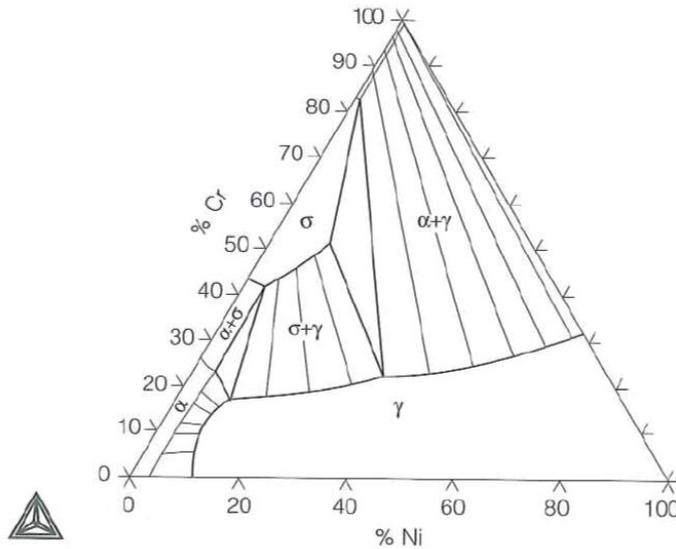


Figura 13 - Diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 650°C [9].

Uma das desvantagens em se trabalhar com ternários para qualquer tipo de liga é o fato de que este diagrama não leva em consideração a presença e influência de outros elementos de liga. Logo, pesquisadores desenvolveram formulações empíricas para expressar a quantidade cromo equivalente (Cr_{eq}) e avaliar a influência dos elementos estabilizadores de ferrita em comparação com o cromo.

Da mesma forma, foi desenvolvido o conceito de níquel equivalente (Ni_{eq}) para avaliar os elementos estabilizadores de austenita [19]. As seguintes Equações 2 e 3 relacionam os teores de Cr e Ni equivalentes [26, 19]:

$$\%Ni_{eq} = \%Ni + 0,5\%Mn + 30(\%C + N) \quad (2)$$

$$\%Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb \quad (3)$$

Assim, calcula-se o teor equivalente desses elementos e, com eles, verifica-se qual o campo correspondente no diagrama ternário para uma avaliação mais eficiente da microestrutura resultante.

Para complementar a análise, ainda é possível utilizar diagramas pseudobinários para estudar a microestrutura de aços inoxidáveis duplex. Na Figura 14 é ilustrado um diagrama pseudobinário para um aço duplex com 70% de ferro. Note que na faixa de composição dos aços duplex (18-27% cromo e 4-7% níquel), o campo de fases correspondente é o bifásico em diferentes temperaturas, com início de formação de fase sigma em temperaturas a partir de 800°C.

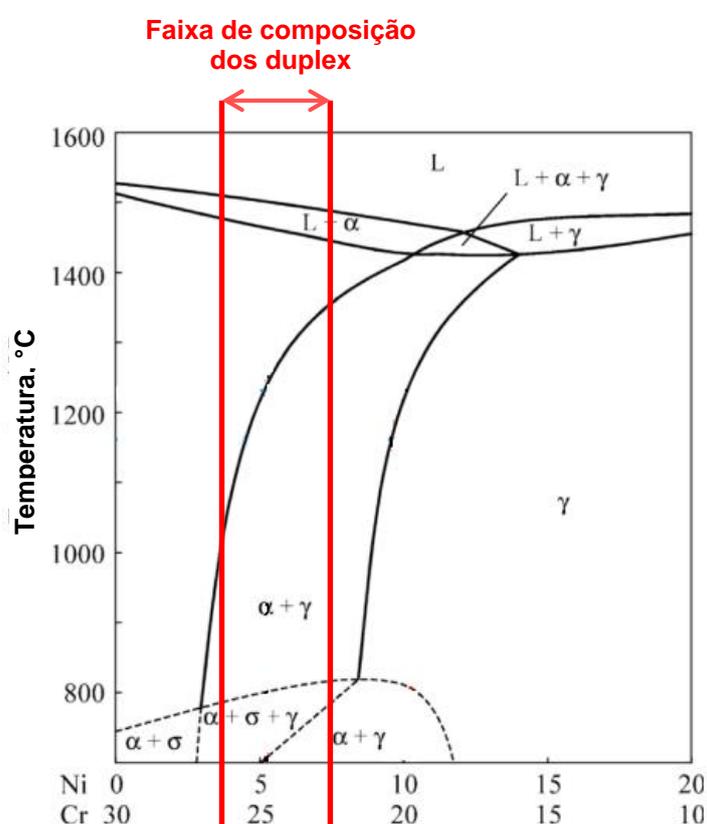


Figura 14 - Diagrama pseudobinário para aço duplex 70%Fe-Cr-Ni. Adaptado de [22].

Elementos gamagêneos como níquel, manganês, cobalto, carbono e nitrogênio estabilizam a fase austenita, aumentando seu campo no diagrama de fases, além de reduzir as temperaturas críticas A_1 e A_3 do diagrama Ferro-Carbono.

Elementos alfa-gêneos, como cromo, molibdênio, silício, nióbio e vanádio, são estabilizadores de fase ferrita, aumentando o campo desta fase no diagrama. Nos aços com composição de 12% de cromo, a ferrita é estável a temperatura ambiente até seu ponto de fusão.

A expansão do campo da ferrita causa uma retração no campo de austenita, conhecida como “*gamma loop*”. [10]. A Figura 15 apresenta como a adição de diferentes elementos de liga modifica a região do *gamma loop*.

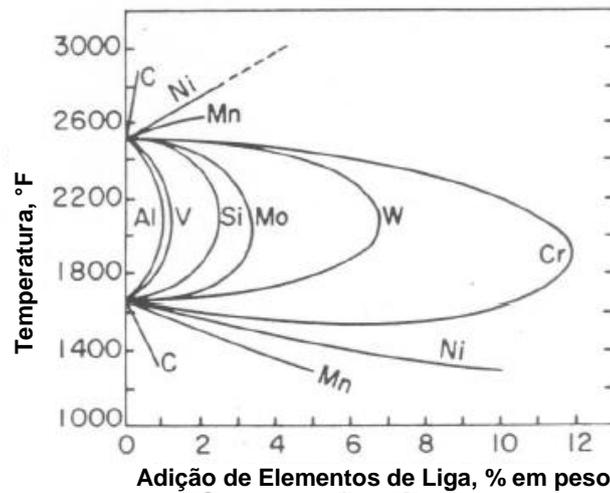


Figura 15 - Variação do campo austenítico em diferentes diagramas de fase com Ferro como elemento principal. Adaptado de [10].

O teor de elementos de liga influencia bastante no campo correspondente a cada microestrutura (ferrita ou austenita) no diagrama de fases. Para ilustrar este efeito, o diagrama pseudobinário obtido por Thermocalc® [9] da Figura 16 mostra como o teor de nitrogênio afeta a região bifásica do diagrama. Note que a ausência de nitrogênio, que corresponde às linhas tracejadas, desloca o campo bifásico para maiores concentrações de níquel equivalente e para maiores temperaturas.

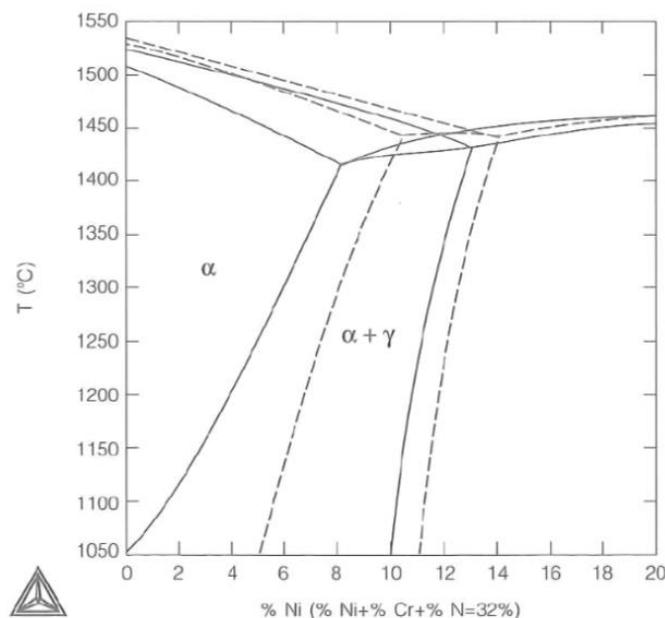


Figura 16 - Diagrama pseudobinário para equilíbrio de fases ferrita e austenita no sistema Fe-Cr-Ni-(N) contendo 68% de Fe. As linhas tracejadas indicam o equilíbrio quando não há nitrogênio no aço. As sólidas mostram o equilíbrio com 0,1% de nitrogênio [9].

3.3. Técnicas de Fabricação para Aços Duplex

Os aços duplex podem ser processados por diferentes rotas de fabricação, dentre as quais:

- Fundição;
- Conformação Mecânica (Laminação e Forjamento);
- Metalurgia do Pó seguido de processo HIP;
- Soldagem.

Cada uma das rotas terá impacto na microestrutura e propriedades do produto. As seguintes seções irão discutir cada uma destas rotas.

3.3.1. Fundição

O processo de obtenção de uma peça por meio de fundição é muito difícil, pois a metalurgia desses sistemas é muito complexa em razão do elevado teor de elementos de liga presentes.

A obtenção de componentes fundidos em aços inoxidáveis duplex e super duplex está relacionado, sobretudo, em exercer o melhor controle possível sobre a precipitação da fase sigma ou outras fases deletérias durante o resfriamento de solidificação após solubilização da liga, pois esses intermetálicos reduzem bastante a tenacidade do material resultante do processo [15].

Por exemplo, nos aços duplex obtidos por fundição em moldes de areia, é praticamente impossível evitar a precipitação da fase sigma durante a solidificação, pois a velocidade de resfriamento é muito baixa [15]. Geralmente, tarugos fundidos são sujeitos a tratamento térmico de solubilização seguido envelhecimento a fim de reduzir a quantidade de fases deletérias. A Figura 17 ilustra a microestrutura de um aço super duplex após a fundição da liga.

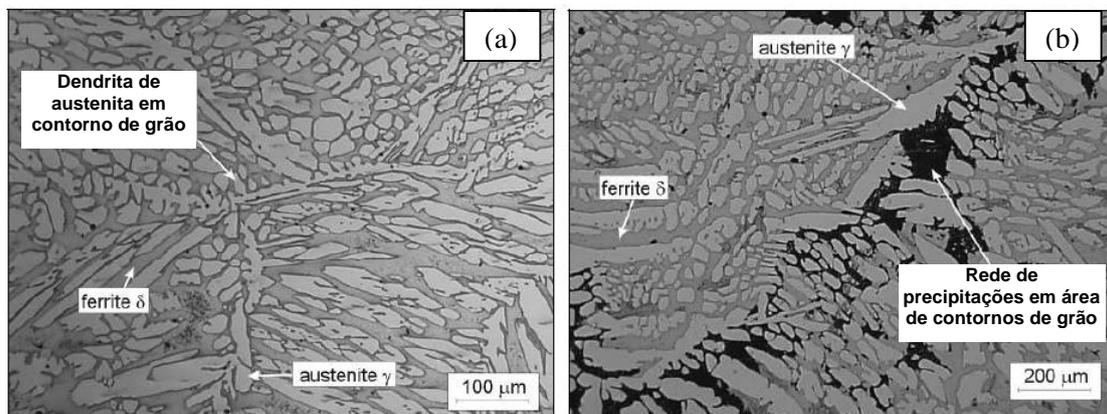


Figura 17 – Exemplos de aços duplex no estado bruto fundido. A Figura 17-a foi sujeita ao mesmo tratamento térmico que a Figura 17-b, porém possui menor teor de carbono na liga. A precipitação de intermetálicos na Figura 17-b foi maior. [27].

3.3.2. Laminação

Processos de laminação são comumente utilizados após a fabricação de tarugos de aço duplex, podendo ser a frio ou a quente, dependendo das propriedades finais desejadas. Após laminação a frio, geralmente é realizado um tratamento de recozimento para obter melhores propriedades mecânicas. Um traço marcante deste processo é a microestrutura final obtida, caracterizada por grãos alongados e cuja direção dos grãos dependem da direção do material.

Essa característica é observada na Figura 18, que mostra a diferença na morfologia microestrutural em função da direção de laminação, com grãos alongados alternando-se entre ferrita e austenita. Conseqüentemente, o material apresentará diferentes propriedades mecânicas em cada direção.

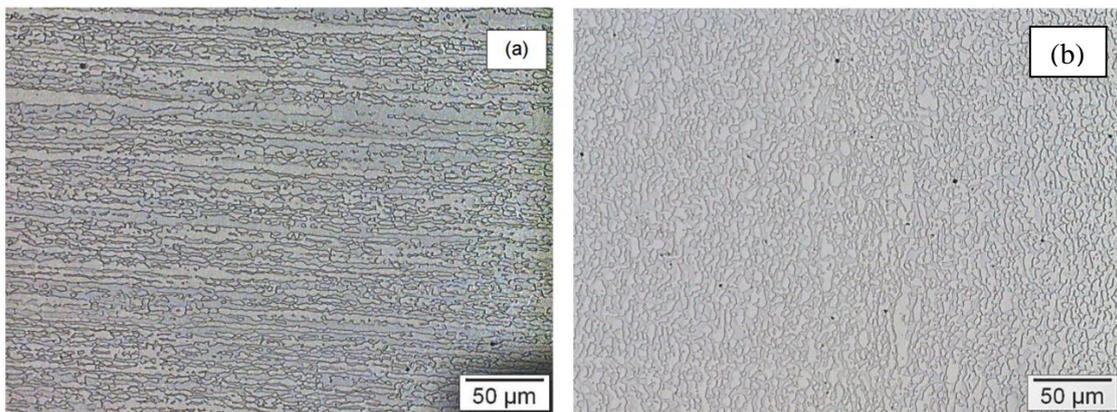


Figura 18 - Micrografias de AISD laminados em diferentes direções (longitudinal à esquerda e transversal à direita) [19].

3.3.3. Forjamento

O forjamento é um tipo de processo de conformação mecânica muito utilizado para fabricar peças metálicas. Em razão da exploração de petróleo em águas profundas, que acarretam em condições mais severas de operação, peças forjadas em aço duplex tem sido cada vez mais utilizadas [7].

A microestrutura de aços duplex forjados é caracterizada por uma distribuição bimodal de grãos de austenita em matriz ferrítica. A Figura 19 apresenta um exemplo de microestrutura de um aço super duplex forjado.

Nos espaçamentos interausteníticos, existem *clusters* ou grupamentos compostos por grãos pequenos de austenita entre ilhas de austenita. O tamanho dos grãos de austenita depende da região de análise da peça, pois se deve considerar a área a qual a força durante o forjamento se concentra.

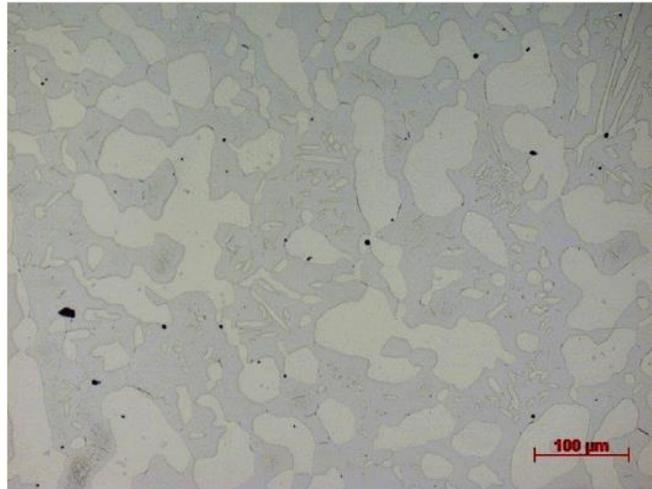


Figura 19 - Microestrutura de aço super duplex 2507 forjado na região de pescoço de um flange [7].

3.3.4. Metalurgia do Pó seguida de Prensagem Isostática a Quente

A metalurgia do pó seguida de prensagem isostática é um processo de fabricação recente em que pós metálicos especialmente preparados são prensados isostaticamente a quente para produzir componentes densos e de alta precisão dimensional [2].

O produto oriundo desta rota de fabricação possui propriedades isotrópicas, além de igual, ou melhor, combinação de propriedades mecânicas ou de resistência à corrosão que componentes forjados [28]. Isto se deve principalmente à microestrutura obtida, de granulação fina, baixo espaçamento austenítico e de igual morfologia em todas as direções do material [2]. A Figura 20 apresenta um exemplo de microestrutura obtida para aços super duplex. Note a equiaxialidade de grãos de ferrita (escuros) e de austenita (claros).

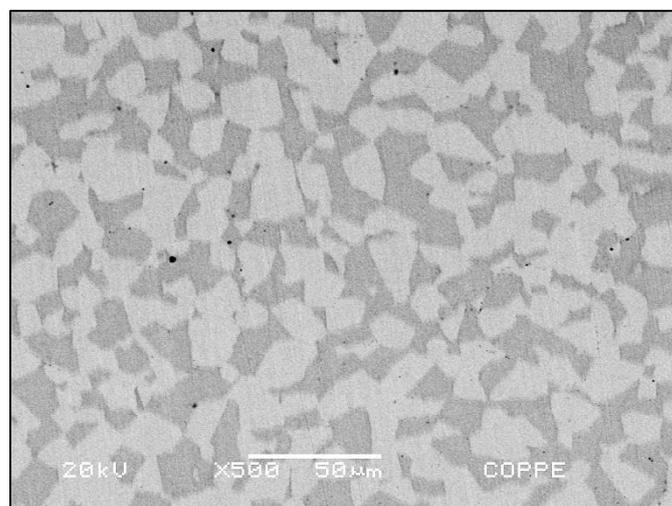


Figura 20 - Exemplo de microestrutura de AISD HIP (ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%).

3.3.5. Soldagem

A soldabilidade dos aços duplex é melhor que a dos aços ferríticos, porém é pior que aços austeníticos, devido à presença de ferrita. [13]. O processo de soldagem influencia bastante nas propriedades da solda, devido à diferença no aporte de calor em cada região.

A microestrutura local dependerá do calor disponível e tempo de resfriamento, como mostrado na Figura 21. Observa-se que dependendo da região da solda, diferentes temperaturas são presentes e, conseqüentemente, diferentes microestruturas são obtidas na zona fundida (predominantemente dendrítica), na Zona Afetada pelo Calor (ZAC) e no metal base.

Aços duplex geralmente solidificam numa estrutura de matriz ferrítica com nucleação e crescimento de austenita durante resfriamento na zona fundida. A soldagem pode ser com metais de adição (geralmente de alto teor de níquel para balanço de fases igual ao metal base) ou autógena (que não é recomendada para aços duplex, pois reduz tanto a tenacidade quanto a resistência à corrosão de tais aços devido à formação de fase ferrita em razão do rápido resfriamento e alta quantidade do metal base) [13]. A Figura 22 apresenta a diferença na microestrutura em soldas de aço duplex 2205 no metal base (a) e na zona fundida (b).

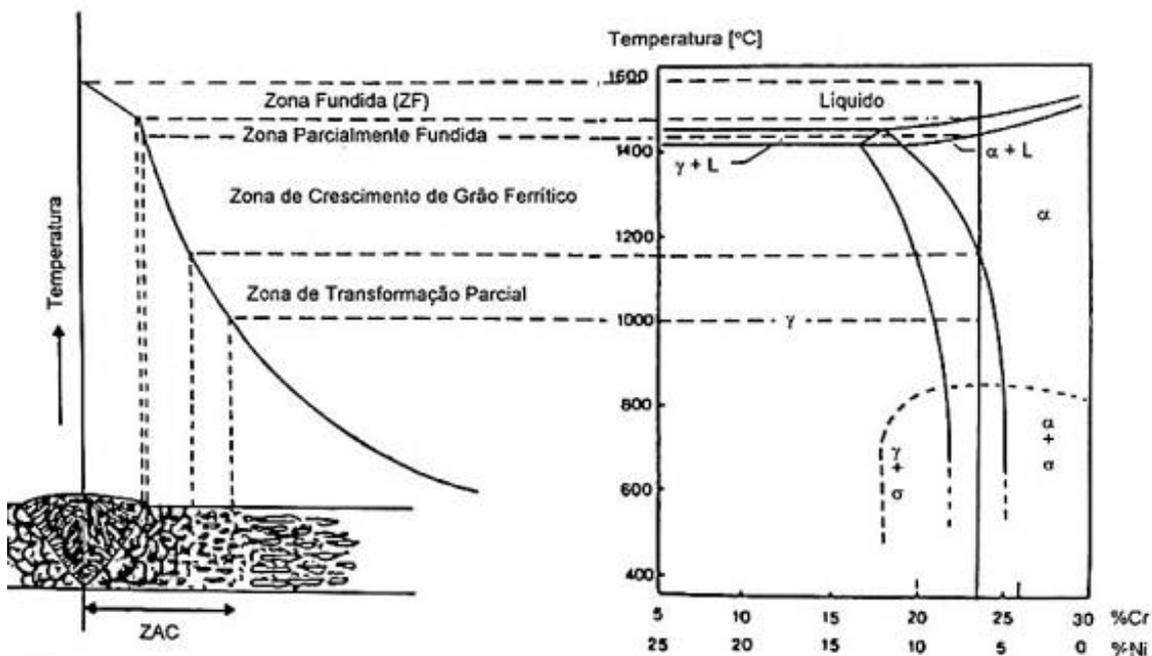


Figura 21 - Influência da temperatura na microestrutura em de soldagem de aços duplex [19].

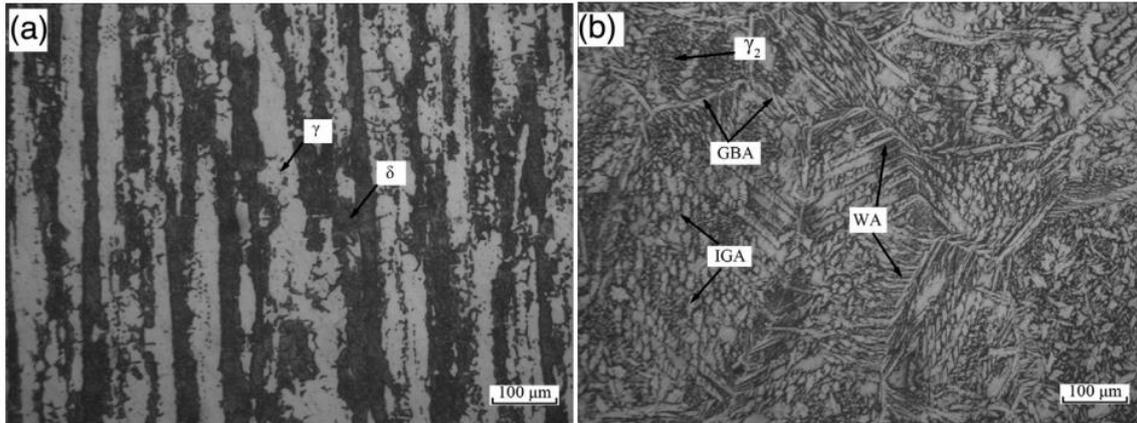


Figura 22 – Diferenças na morfologia microestrutural em aço 2205 duplex. A Figura 22-a corresponde ao metal base e a Figura 22-b à zona fundida [29]. Legenda: GBA: austenita de contorno de grão; IGA: austenita intergranular; WA: austenita de Widmånstten.

3.4. Aços Inoxidáveis Super Duplex SAF 2507

Aços inoxidáveis super duplex (AISD) são aços com maior teor de elementos de liga (tipo alta liga) em relação aos outros aços duplex. Exemplos de aços desta classe são os graus UNS S32750, UNS S32760 e UNS S32960 [30]. A Figura 23 apresenta um *manifold*. Ele consiste de um conjunto de válvulas para direcionamento da produção de petróleo e gás em leito submarino. Estes equipamentos são geralmente constituídos de AISD em razão da severidade de operação que requer materiais de alta performance contra a corrosão e alta resistência [31].

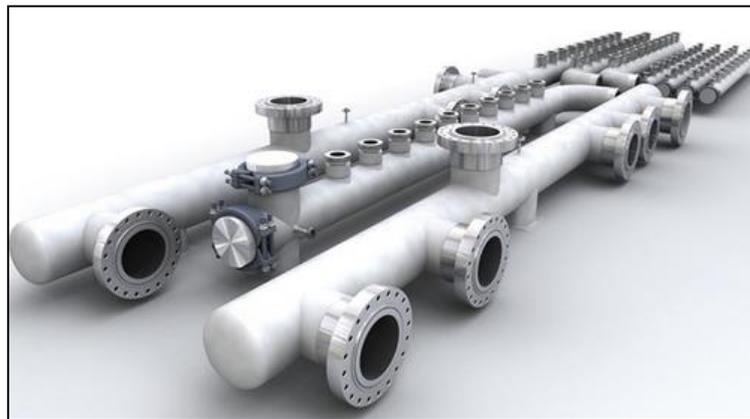


Figura 23 - Exemplo de *manifold* usado para exploração de petróleo em águas ultra-profundas constituído por aço super duplex [31].

O aço UNS S32750 ou SAF 2507 é um tipo de AISD muito utilizado na indústria em razão de sua excelente resistência à corrosão e alta resistência mecânica. AISD possuem elevada resistência à corrosão localizada, com número PRE maior que 40 [7].

Em razão o elevado teor de elementos de liga, a metalurgia dos AISD é complexa, como apresentado nos diagramas da Figura 24.

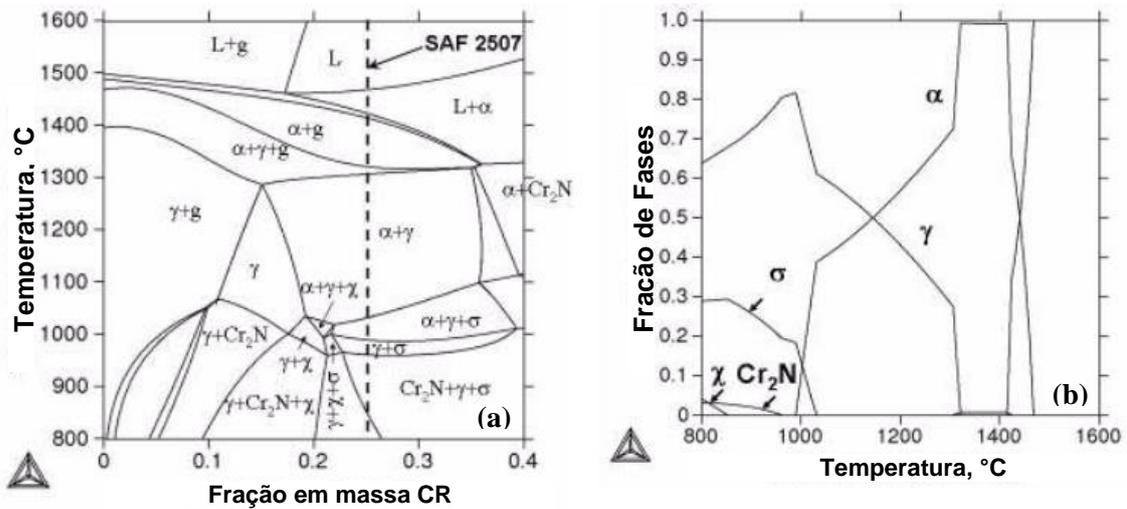


Figura 24 - Figura 24-a - Diagrama de fases do AISD 2507 calculada por ThermoCalc®, A composição do SAF 2507 é indicada pela linha tracejada. Figura 24-b - Frações de fases em função da temperatura para SAF 2507 calculadas por ThermoCalc® [32].

A composição do AISD é indicada pelas linhas tracejadas na Figura 24-a. O diagrama tem como elemento variável o cromo. Observa-se que aço se solidifica formando ferrita, ocorrendo após a formação de austenita em torno de 1300°C, originando a microestrutura duplex.

O balanço de fases austenita e ferrita pode ser controlado ao se selecionar o correto tratamento térmico. Para isto, utiliza-se o diagrama de frações de fase da Figura 24-b. Em 1200°C, aproximadamente, há uma fração de fases semelhante de austenita com ferrita [32].

A microestrutura visada é aquela constituída apenas de ferrita e austenita. Porém, ela é difícil de ser obtida em razão de parâmetros relacionados à velocidade de resfriamento ou de soldagem, que não são completamente controlados e podem gerar como consequência fases intermetálicas [32]. Note na presença de fase sigma e outros intermetálicos em função da temperatura até 1050°C na Figura 24-b.

Fases como sigma ou chi são termodinamicamente estáveis em torno de 1100°C a 1150°C, sendo a temperatura a qual estas ligas são geralmente tratadas durante solubilização. A Figura 25 apresenta um diagrama de fração mássica com um intervalo de temperaturas menor, mostrando a existência de outros intermetálicos como carbeto e nitretos que podem precipitar nos AISD.

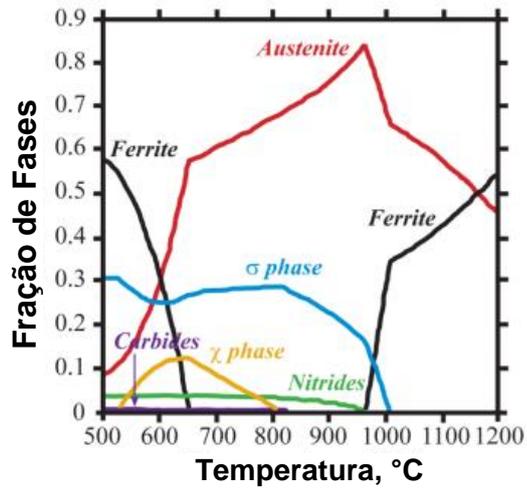


Figura 25 – Diagrama de fração de fases para AISD grau 2507 elaborado no Thermocalc® [33].

Para melhor analisar a precipitação de fases intermetálicas, utiliza-se o diagrama Tempo-Temperatura-Transformação (TTT). Na Figura 26 é mostrado o diagrama TTT de um AISD. Há dois joelhos que aparecem em diferentes tempos, porém um corresponde à formação de intermetálicos e outro devido ao fenômeno de fragilização em 475°C. Abaixo do joelho, a cinética é mais lenta, desfavorecendo a formação de intermetálicos. Acima do joelho, ocorre solubilização de intermetálicos. Portanto, evita-se a região em torno de 850°C devido à possibilidade de formação de intermetálicos.

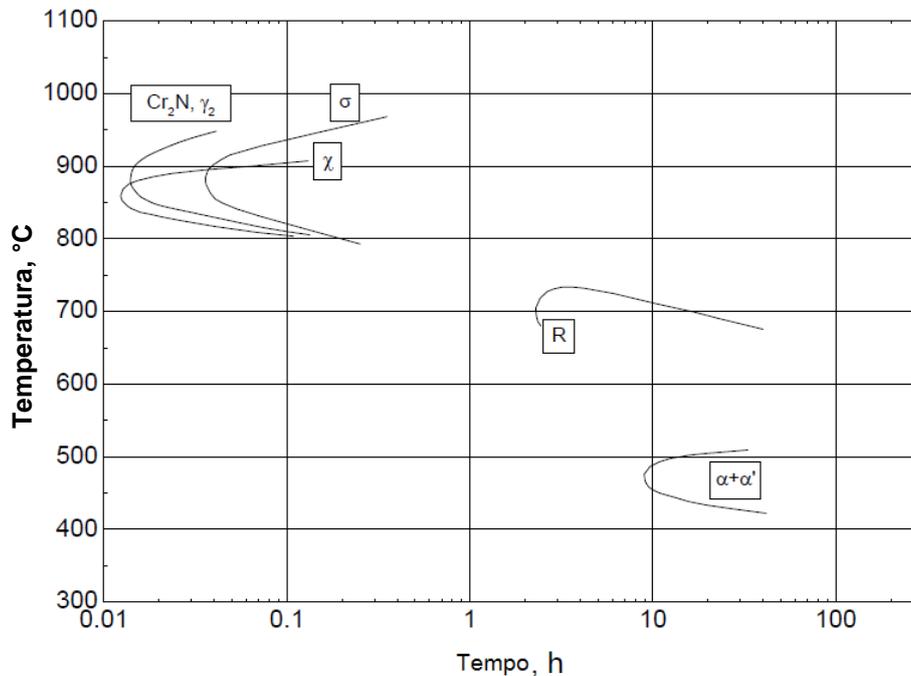


Figura 26 – Diagrama TTT para aço SAF 2507 super duplex. Curvas indicam 1% de fração volumétrica de precipitados. Adaptado de [24].

Portanto, a fabricação de AISD requer atenção devido à possibilidade de formação de fases deletérias devido ao alto teor de elementos como cromo e molibdênio [30]. Ressalta-se que estes aços podem ser laminados, forjados e processados por metalurgia do pó seguido de prensagem isostática a quente, oferecendo uma vasta possibilidade de microestruturas e propriedades mecânicas.

3.5. Fases deletérias

Várias fases intermetálicas ou deletérias precipitam em aços duplex devido ao tratamento térmico executado de maneira incorreta na faixa de 300 a 1000°C. A fase ferrítica se torna muito instável devido à grande presença de elementos de liga como cromo e molibdênio e baixa solubilidade à nitrogênio e carbono. Além disso, a cinética de difusão é maior em cristais CCC [30].

Em consequência, uma grande variedade de fases secundárias pode precipitar nos aços a partir da decomposição de ferrita durante envelhecimento isotérmico ou outros tratamentos. A precipitação de fases secundárias nos aços duplex é geralmente considerada em duas regiões de temperaturas: abaixo de 600°C e a partir de 800 a 1000°C [8].

As seguintes fases já foram observadas neste material: fase σ , Cr_2N , CrN , austenita secundária γ_2 , fase χ , fase R, fase π , M_7C_3 , M_{23}C_6 e fase τ [8, 24]. Tabela 5 lista alguns parâmetros de algumas dessas fases.

Tabela 5 - Parâmetros das fases secundárias encontradas em aços duplex. Adaptado de [8, 32].

Tipo de precipitado	Composição Nominal	Tipo de Rede	Temperatura de formação (°C)	Parâmetros de rede (nm)
σ	Fe 35-55 Cr 25-40 Mo 11-25	TCC	600-1000	a = 0,880 c = 0,454
Nitreto de Cr	Cr_2N	Hexagonal	700-900	a = 0,480 c = 0,447
Nitreto de Cr	CrN	Cúbica	N/A	a = 0,410-0,447
χ	$\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ Fe 35-50 Cr 20-35 Mo 20-22	CCC	700-900	a = 0,892
R	Fe 30-40 Cr 17-20 Mo 25-45	Hexagonal Romboédrica	550-650	a = 1,0903 c = 1,9342 a = 0,9011 $\alpha = 74^\circ 27' 30''$
π	$\text{Fe}_7\text{Mo}_{13}\text{N}_4$	Cúbica	550-600	a = 0,636-0,647
τ	Não determinada		550-650	a = 0,405 b = 0,484 c = 0,286
Carbeto	M_7C_3		950-1050	a = 0,452 b = 0,699 c = 1,211
Carbeto	M_{23}C_6	CFC	600-950	a = 1,0560-1,065

Na Figura 27 é observado um diagrama esquemático TTT de precipitação de fases no em diferentes aços duplex. O elevado teor de elementos de liga no aço 2507 acelera a cinética de precipitação de fases intermetálicas, como observado no deslocamento do Joelho pelas linhas tracejadas para menores tempos.

A cinética de precipitação de intermetálicos e sua influência na resistência à corrosão é uma função, portanto, da composição química da liga. Logo, os efeitos do tratamento de envelhecimento dependerão do aço utilizado. Estudos recentes em aços duplex e super duplex são buscam otimizar a composição química das ligas, visando melhorar a soldabilidade e a resistência à corrosão [34].

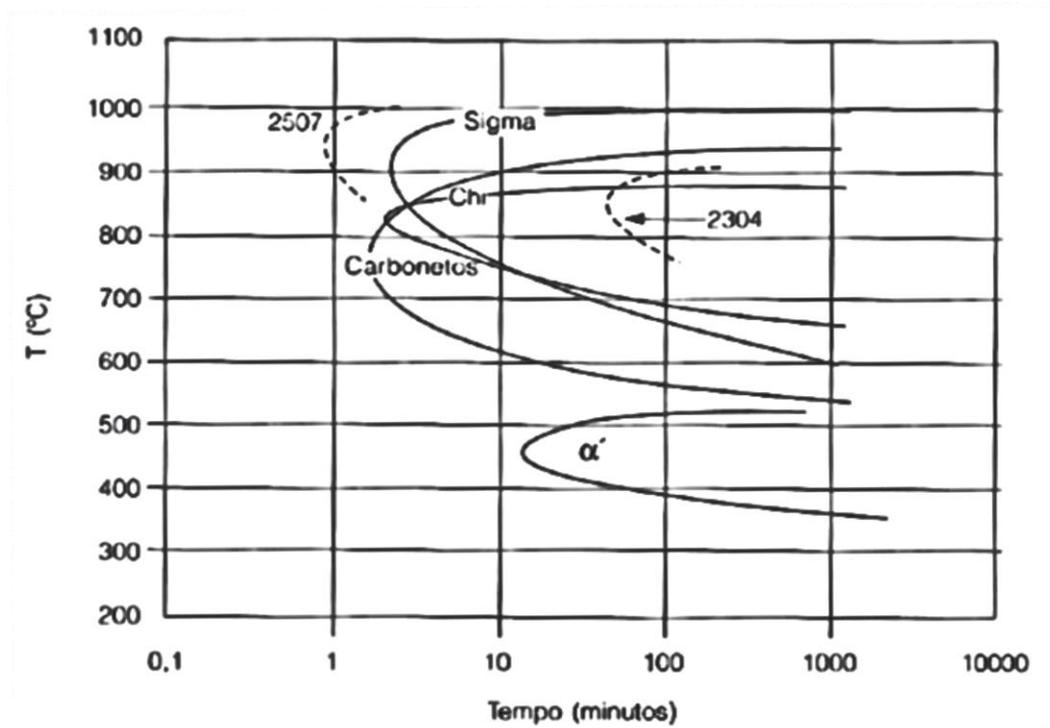


Figura 27- Diagrama TTT de precipitação em aço duplex grau 2505 após solubilização a 1050°C. As linhas pontilhadas indicam o início da precipitação de intermetálicos em duas outras composições típicas de aços duplex [9].

A Figura 28 ilustra a influência de diferentes elementos de liga em deslocar as curvas dos diagramas TTT. Note que alguns deslocam para maiores valores de temperatura, enquanto outros para menores valores.

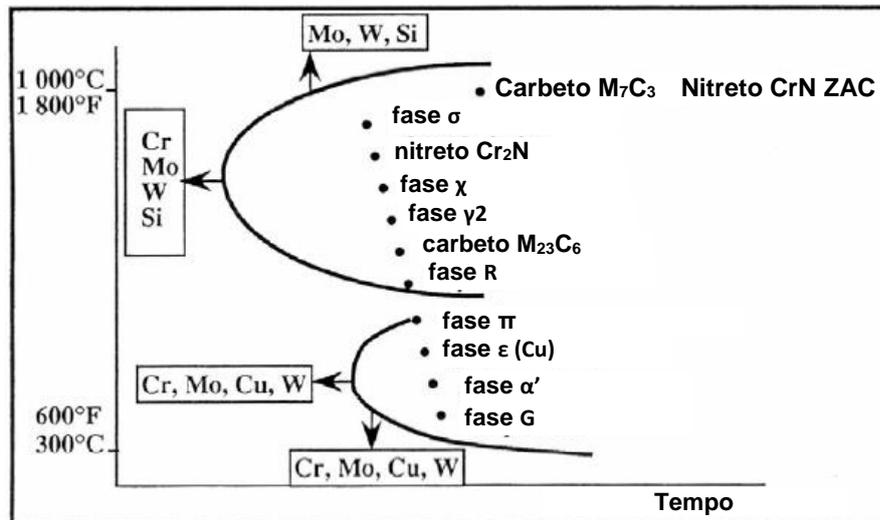


Figura 28 - Diagramas TTT e influência dos elementos de liga na precipitação de fases. Adaptado de [35].

3.5.1. Fase Sigma (σ)

A fase σ é sem dúvida a mais importante dentre as fases secundárias que precipitam em aços duplex devido a sua grande fração volumétrica e forte influência na tenacidade e comportamento de corrosão [30]. Uma fração de 4% em volume de fase σ já é capaz de resultar em grande redução na tenacidade ao impacto, chegando a valores menores que 27 J quando o normal está entre 230-300 J [8].

É possível encontrar fase σ em grande variedade de aços duplex, assim como alguns aços austeníticos. Ela geralmente precipita em grande fração volumétrica, possui estrutura cristalina tetragonal e é um intermetálico frágil geralmente composto por Cr, Mo e Si [8].

A precipitação de fase σ começa geralmente em contornos ferrita/austenita [24, 36]. O mecanismo principal de precipitação da fase σ se dá pela decomposição da ferrita, pela reação que fornece também austenita secundária. Além disso, quanto maior o teor de elementos de liga Cr, Mo, Si etc., mais o intervalo de precipitação da liga aumenta para tempos mais curtos, como mostra a Figura 28.

Isto não ocorre apenas para fase σ , mas também para as outras fases deletérias. A Figura 29 mostra a precipitação de fase σ na microestrutura nas interfaces entre as fases α e γ , assim como ocorre maior precipitação quando o teor de elementos de liga do aço é maior, devido à reorganização de elementos químicos para gerar fase σ .

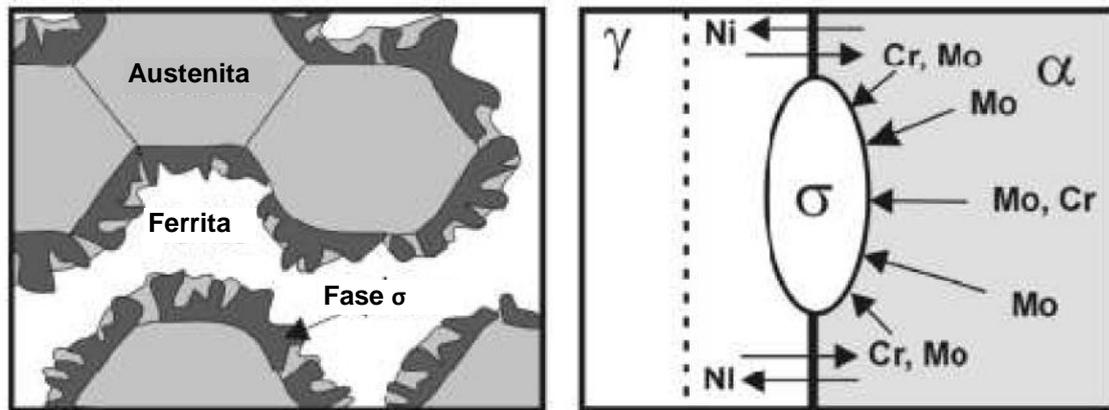


Figura 29 - Precipitação de fase sigma. Adaptado de [37].

Charles [38] reportou que o aumento de Cr e Mo em AISD levava a maior precipitação de fase σ em tempos mais curtos e maior faixa de temperaturas. Foi estudado também o efeito de tungstênio e cobre. Enquanto o tungstênio, como molibdênio, também favorece a precipitação de fase σ . Cobre não teve nenhum efeito considerável nas curvas.

Segundo Maehara *et al.* [39], o níquel acelera a cinética de precipitação da fase σ , apesar da fração volumétrica de equilíbrio ser reduzida. Trabalho a quente também mostrou que houve maior formação de fase σ , tal que uma deformação plástica entre 800 e 900°C foi capaz de aumentar a precipitação de fase σ .

3.5.2. Fase Chi (χ)

A fase intermetálica χ é comumente encontrada em aços duplex após envelhecimento em temperaturas na faixa de 700 a 900°C [8]. Precipita geralmente com a fase σ e seus efeitos na tenacidade e propriedades de corrosão são deletérios. Em razão de precipitarem juntas, é difícil a distinção entre essas fases no microscópio ótico. Logo, utiliza-se a difração de elétrons no MEV para observação da fase χ . Também é possível realizar a distinção usando o modo de elétrons retroespalhados no MEV, pois essas fases possuem diferentes contrastes, em que a fase χ possui maior contraste que a σ , pois é uma fase mais rica em molibdênio [19].

Seu efeito deletério é semelhante ao da fase σ , porém a fase χ precipita em intervalos de temperatura menores, onde há menores níveis de difusão [30]. Adicionalmente, a fase χ necessita de maiores teores de molibdênio para sua formação [24] e isto pode explicar porque a fração em volume de fase χ precipitada ser menor comparada à σ em aços duplex [30].

Apesar da fração volumétrica de fase χ não ser muito alta geralmente, ela consome quantidades significantes de cromo e molibdênio da matriz, formando

simultaneamente austenita secundária. Em razão disto, o material se torna mais susceptível à corrosão.

3.5.3. Austenita Secundária (γ_2)

Os aços inoxidáveis duplex solidificam primeiramente em estrutura ferrítica. Após o resfriamento desta fase, forma-se a austenita primária. Caso o resfriamento seja muito acelerado, a formação de austenita primária é prejudicada, originando uma microestrutura metaestável de elevado teor de ferrita.

Assim, a austenita secundária pode ser formada durante soldagem ou tratamento térmico a partir da ferrita [30], tendo uma diferente composição em relação à austenita primária, já que a composição de equilíbrio é uma função da temperatura.

A decomposição de ferrita pode ocorrer em temperaturas mais baixas, com diversos mecanismos de decomposição possíveis [8, 36]. Um destes é a reação eutetoide $\delta \rightarrow \sigma + \gamma$. Há também os mecanismos de precipitação de Widmannstätten e o processo martensítico [8].

A decomposição por reação eutetoide ocorre facilmente pela rápida difusão ao longo dos contornos de austenita e ferrita, produzindo uma típica estrutura eutetoide de fase σ e de austenita nos grãos precursores de ferrita. A transformação ocorre geralmente entre 700 e 900°C e é provocada pela precipitação de σ e redução do teor de cromo e molibdênio da matriz ferrítica. Além disso, a austenita secundária tem um maior teor de níquel e menores teores de cromo e molibdênio comparados à austenita primária, fato que causa perda da resistência à corrosão por pites [30].

A decomposição por precipitados de Widmannstätten ocorre à 650°C, envolvendo altas taxas de difusão. Já o processo martensítico envolve temperaturas menores que 650°C, cuja austenita precipita isotermicamente, obedecendo a um tipo de orientação [8].

3.5.4. Fase R

A fase R é um composto intermetálico rico em molibdênio, cujo intervalo de precipitação está entre 500 e 700°C [8], uniformemente distribuída pelos grãos de ferrita. A tenacidade e a resistência à corrosão são reduzidas em razão da precipitação de fase R [30]. Tanto precipitados intergranulares ou intragranulares foram observados para esta fase, de forma que estudos mostram que os precipitados intergranulares teriam efeitos mais deletérios [8], desde que tenham teores de molibdênio em aproximadamente 40% [19]. A fase R se torna instável após longos tempos de envelhecimento [24].

3.5.5. Fase π

A fase π precipita intergranularmente a 600°C após envelhecimento. Assim como a fase R, reduz bastante a tenacidade e a resistência à corrosão [8].

3.5.6. Fase G

A fase G precipita entre 300 e 600°C, com composição rica em níquel, silício e molibdênio. Esta fase precipita-se preferencialmente em sítios de discordâncias e nas interfaces ferrita/austenita em aços inoxidáveis duplex e sua composição depende dos elementos presentes no aço e nas condições de envelhecimento [19], geralmente em condições longas de exposição (7500 a 70000 horas) [8].

Além do efeito do mecanismo de decomposição espinoidal da ferrita em temperaturas entre 300 e 500°C, a precipitação de fase G foi mencionada como um dos possíveis mecanismos da fragilização a 475°C [8].

3.5.7. Carbetos (M_7C_3 ou $M_{23}C_6$)

Carbetos M_7C_3 ou $M_{23}C_6$ precipitam em temperaturas entre 950 e 1050°C e abaixo de 950°C, respectivamente [8], em aços duplex ricos em carbono. Os carbetos $M_{23}C_6$ possuem alta mobilidade e podem se formar primariamente a outras fases nos contornos de grão, atuando assim como sítios nucleadores para formação de austenita secundária ou fase σ [30]. Por isso, aços duplex mais modernos tem teor de carbono reduzido para evitar a formação destes compostos. Por exemplo, AISD SAF 2507 não apresentaram quaisquer carbetos precipitados em sua microestrutura [24].

3.5.8. Nitretos (Cr_2N ou CrN)

Nitretos de cromo costumam precipitar entre 700 e 900°C após resfriamento rápido ou tratamento térmico isotérmico [30]. O resfriamento em baixas taxas reduz a quantidade de nitretos devido ao aumento da formação de austenita, graças à dissolução de nitrogênio. A precipitação destes nitretos reduz a resistência à corrosão por pites [30].

Além disso, esta fase precipita na maioria das vezes intragranularmente. Em outros casos, intergranularmente nos contornos de grão. A morfologia dos nitretos também varia em função da estequiometria, sendo que Cr_2N tem forma de bastonetes e CrN de plaquetas [19]. O efeito dos nitretos nas propriedades mecânicas e de corrosão não é facilmente separado da fase σ , pois é observado que essas duas fases podem coexistir nos mesmos intervalos de temperatura [19].

3.6. Metalurgia do Pó e Prensagem Isostática a Quente (HIP)

O processo de compactação de pós metálicos (PM) ou cerâmicos pela aplicação de altas pressões ou temperaturas é utilizado para a obtenção de componentes densos. A compactação pode ser realizada por sinterização, forjamento de pó, prensagem isostática a frio ou a quente [28].

As melhores propriedades mecânicas e de resistência à corrosão são obtidas quando usando o processamento por prensagem isostática a quente - HIP [8], devido ao maior grau de densificação do componente obtido e à granulação fina da microestrutura decorrente das altas temperaturas e pressões.

Assim, a tecnologia PM HIP oferece diversas vantagens como produtos com microestrutura de granulação fina e isotropia de propriedades, além da redução de soldas necessárias ao componente. Além disso, produtos por PM HIP tem maior flexibilidade quanto à geometria do produto final, incluindo a fabricação de peças de grande porte. Todavia, envolve uma menor precisão dimensional em comparação a outros processos de compactação [40].

Adicionalmente, há uma redução de custos de processo devido à redução da necessidade de usinagem e à produção ser em batelada. Porém, o custo dos equipamentos é maior que em outros processos e o processo PM HIP somente é aplicado para pequenos níveis de produção (até 10000 por ano) [40].

Uma das maneiras de produzir o pó de matéria-prima é pelo processo de atomização. Este processo é amplamente usado na produção de aços inoxidáveis [28]. O pó é gerado quando se lança um spray de gás, geralmente argônio ou nitrogênio, contra uma liga fundida dentro de uma câmara especial. São formadas pequenas gotas que se solidificam numa alta taxa de resfriamento, produzindo uma microestrutura bastante refinada e com propriedades isotrópicas. Os pós produzidos possuem uma geometria altamente esférica, como observado na Figura 30.

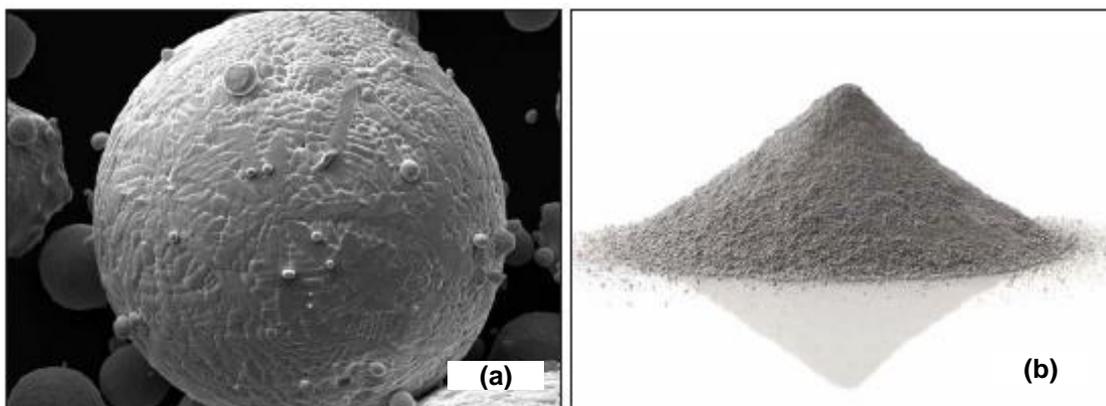


Figura 30 – Pós oriundos do processo de atomização. Na Figura 30-a, microscopia por MEV de pó atomizado. Na Figura 30.-b, exemplo de produto resultante da atomização [28].

Antes da atomização, a fusão da liga metálica ocorre dentro de uma câmara com atmosfera protetora (argônio) ou a vácuo, visando proteger constituintes reativos que poderiam formar óxidos. Após, o líquido fundido é lançado na câmara de atomização horizontalmente, com comprimento entre 6 e 10 m, para assegurar a solidificação das partículas de pó antes de atingirem o final da câmara. É possível fazer verticalmente, porém o método é mais caro [41].

A Figura 31 apresenta a câmara de atomização com detalhamento da zona de formação das partículas de pó. Nota-se que a injeção de gás em alta velocidade atingindo o líquido fundido o atomiza, de forma que partículas são geradas e ao solidificarem formam o pó.

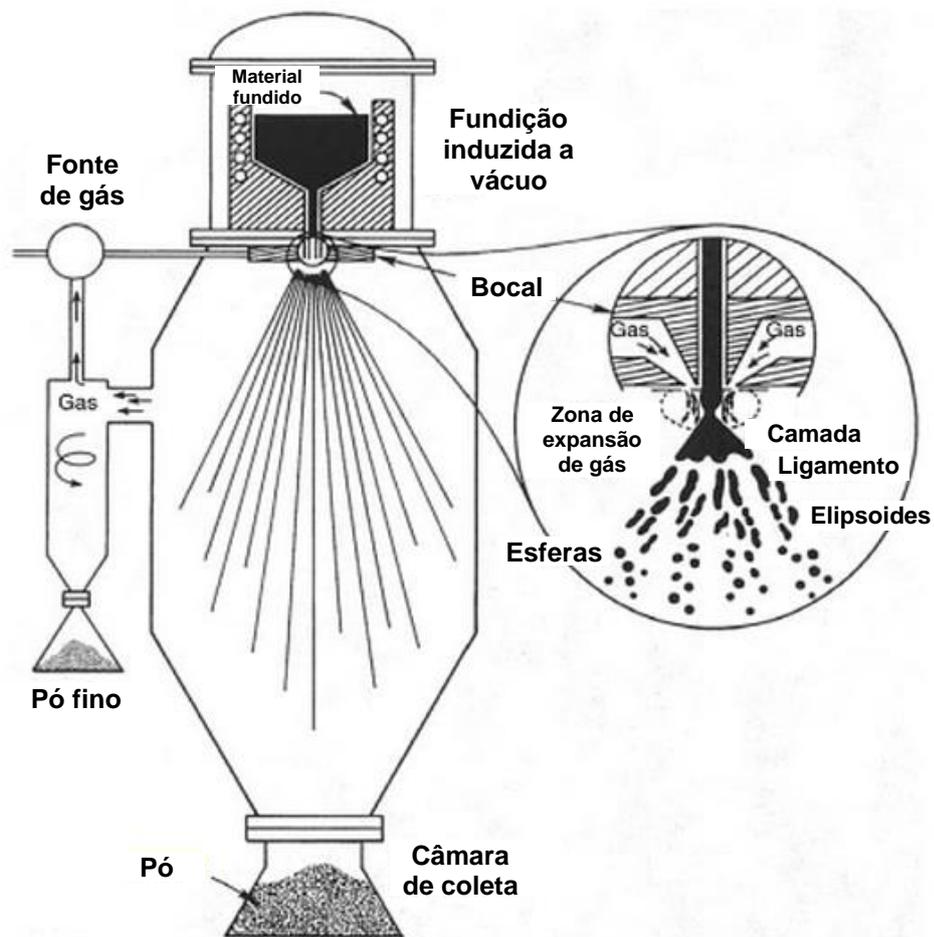


Figura 31 - Câmara de atomização de gás inerte com zona de atomização expandida. Adaptado de [41].

Assim, o pó é posteriormente compactado em um molde especial. O *design* e a fabricação desse molde são um dos mais importantes aspectos do processo HIP, pois estão relacionados à qualidade do produto final [41]. A Figura 32 mostra essa sequência de fabricação de turbinas a gás ou vapor pela rota PM HIP, que garante uma redução de custos na fabricação dessas turbinas [42].

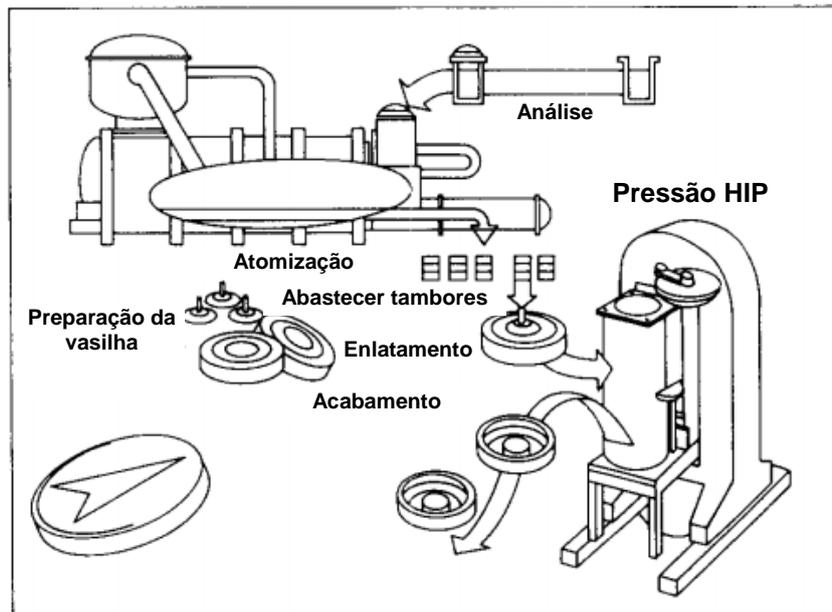


Figura 32 – Processo de fabricação de turbinas por rota PM HIP. Adaptado de [42].

Geralmente, utilizam-se pressões de aproximadamente 100MPa (ou até 300MPa) em alta temperatura (1200°C), causando a sinterização dos pós [40]. Os produtos HIP são compactos e são quase 100% densos, pois em razão da origem da metalurgia do pó, microporos são observados na microestrutura.

A Figura 33 apresenta uma comparação entre processos HIP e outros processos de compactação de pós. Note que em relação ao tamanho desejado do produto, o processo HIP é aquele que possibilita os maiores tamanhos. Porém, o processo produz geometrias menos complexas em relação aos outros processos.

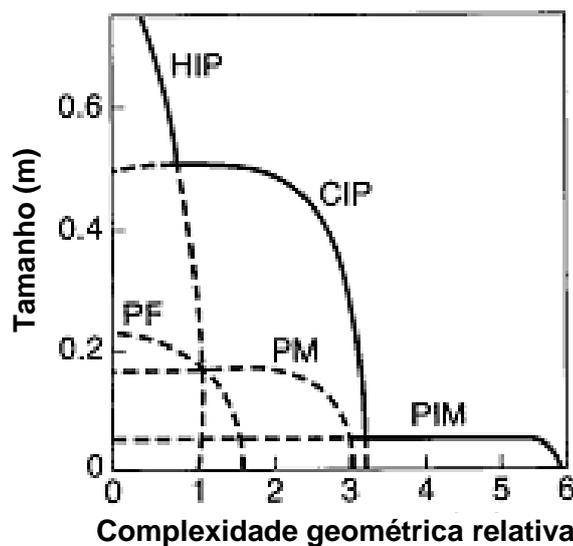


Figura 33 – Relação entre tamanho do produto e complexidade geométrica. CIP: Prensagem Isostática a Frio; PF: Forjamento de pós; PM: Metalurgia do Pó; PIM: Moldagem por Injeção de Pós; HIP: Prensagem Isostática a Quente [40].

3.6.1. Efeito da porosidade no processo PM HIP

O nível de porosidade nos aços processados por PM HIP afeta as propriedades mecânicas finais do material. A porosidade está intimamente ligada à densidade do produto que é relacionada às propriedades. Note que o processo HIP fornece peças quase com 100% de densificação [8], eliminando os macroporos da peça. Porém, a microestrutura ainda apresenta microporos em razão da origem do processo ser a metalurgia do pó.

Na Figura 34-a, o efeito da densidade em pós de ferro e cobre em diferentes granulometrias (fina ou grosseira) é avaliado. Observa-se que a densidade do produto compactado depende da pressão aplicada, sendo maior quanto maior for a pressão, aproximando-se do valor de densidade do metal na forma de corpo maciço.

Outro ponto importante é que a densidade é dependente da distribuição de tamanho de partículas [40]. Logo, se todas as partículas são do mesmo tamanho, sempre haverá uma porosidade quando elas são unidas. Partículas menores preenchem o espaçamento entre as partículas maiores, por isso se resulta num produto de maior densidade.

De acordo com a Figura 34-b, quanto maior a densidade, melhores são as propriedades mecânicas. A razão para isso é que quanto maior a densidade, maior é a quantidade de metal num mesmo volume e, dessa forma, maior será a resistência às forças externas [40].

Devido à fricção entre as partículas de pó e a superfície do molde, além da maneira que a força é aplicada (que varia em função da geometria do molde), a densidade em diferentes regiões da peça pode variar consideravelmente. Tal variação é minimizada se controlando a força atuante tornando-a mais uniforme a partir da escolha da geometria do molde e do nível de fricção.

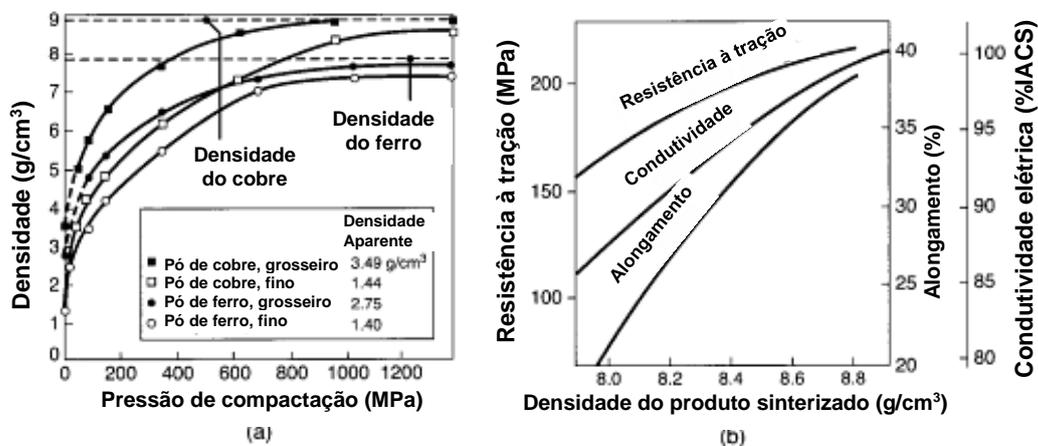


Figura 34 – Efeitos da densidade. Figura 34-a, relação entre a densidade obtida em função da pressão de compactação. Na Figura 34-b, propriedades mecânicas obtidas em função da densidade da peça sinterizada. Adaptado de [40].

3.7. Aços super duplex processados por PM HIP

AISD são fabricados por diversas rotas de processamento, resultando numa grande variedade de produtos, como chapas laminadas a quente, a frio, tubos, barras, fios, forjados, fundidos etc. Porém, a produção de geometrias complexas e com microestrutura refinada para AISD se tornou possível a partir da metalurgia do pó [8].

Desenvolvimentos relacionados à melhora das propriedades mecânicas dos AISD têm sido feitos objetivando a integridade estrutural dos equipamentos que operam nessas condições críticas de serviço. O processo PM HIP promove uma solução efetiva tanto em custo quanto num material tecnicamente superior [5] porque possuem menor custo de material comparado às ligas a base de níquel e os AISD HIP combinam microestrutura refinada e propriedades mecânicas isotrópicas, além de alta resistência à corrosão.

O gráfico da Figura 35 esquematiza as vantagens do uso de materiais HIP em relação a laminados ou forjados quanto à susceptibilidade à corrosão sob tensão induzida por hidrogênio (HISC). Este gráfico foi feito com base na norma DNV-RP-F112 [3]. A susceptibilidade ao HISC está relacionada às características microestruturais, como fração de ferrita presente, espaçamento austenítico e tamanho de grão.

A vantagem dos HIP está relacionada à sua microestrutura refinada e de baixo espaçamento austenítico em relação aos produtos obtidos em outros processos [2], fato que garante um menor limiar de nível de deformação necessária para nucleação e propagação de trincas, como apresentado no gráfico da Figura 36. Além disso, a possibilidade de produzir peças com geometria complexa no conceito *near net shape* também se apresenta como uma grande vantagem dos AISD HIP.



Figura 35 - Susceptibilidade à corrosão em função da técnica de fabricação [2].

Em relação às propriedades mecânicas, Andreassen [2] realizou ensaios mecânicos em aços super duplex para avaliar as diferenças nas propriedades em razão

do histórico de processamento. Para o aço forjado, o material selecionado foi um aço UNS S32760 e para o aço HIP, foi o grau UNS S32550 (Ferrallium).

O material HIP apresentou um maior valor de tensão de escoamento e de limite de resistência, além de níveis próximos de alongamento total, como observado na Tabela 6. Laitinen e Hänninem relataram que os grãos de aços duplex 25Cr-7Ni-3Mo-0,3N fabricados a partir da metalurgia do pó era 10 vezes mais finos que os mesmos aços forjados.

Além disso, indicaram que a resistência à corrosão-fadiga da microestrutura refinada de aços duplex produzidos pela rota da metalurgia do pó era superior que a do material forjado em solução de 100 ppm de cloro com 1000 ppm de íons SO_4^{2-} [43].

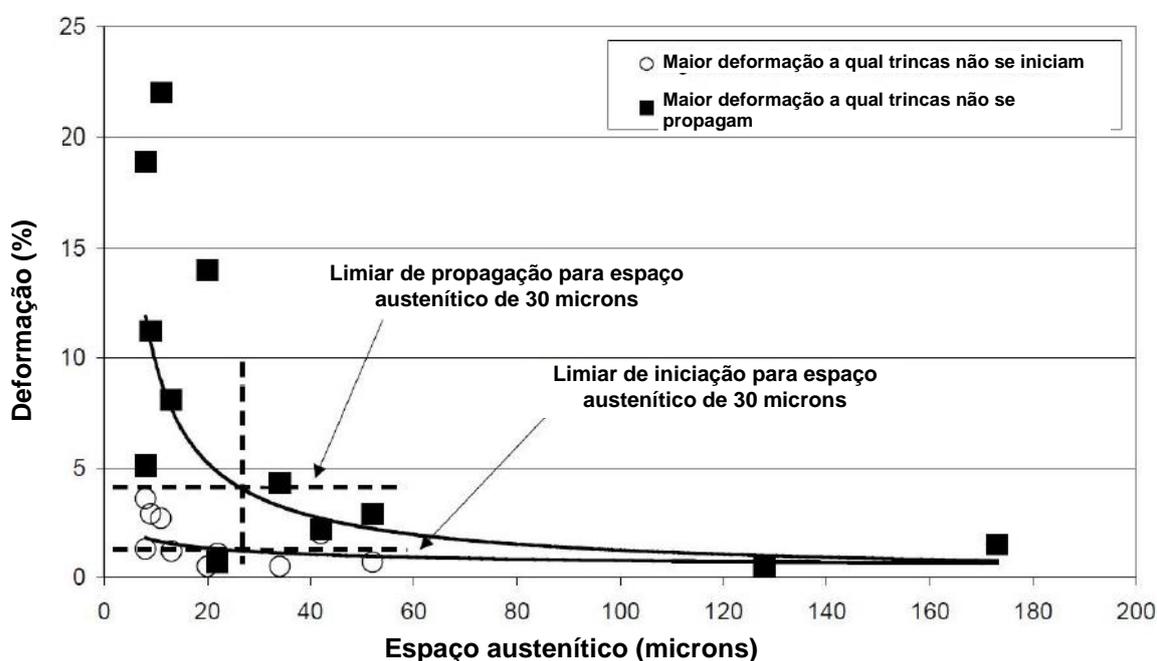


Figura 36 – Relação entre deformação medida e espaçamento austenítico para cálculo de deformação máxima a qual não ocorra nem iniciação nem propagação de trincas. Adaptado de [2].

Tabela 6 - Resultados após ensaios de tração em aços HIP e forjados. Adaptado de [2].

Material	Amostra	Módulo de Young (Gpa)	Tensão de escoamento YS (MPa)	Limite de resistência UTS(MPa)	UTS/YS (%)	Alongamento (%)
HIP UNS S32550	1	170,4	667,3	891,4	133,6	35,3
	2	184,5	653,3	888,5	136	39,8
Forjado UNS S32760	3	172,6	581,3	777,1	133,7	41,7
	4	176,5	589,8	782,4	132,7	42,9
	5	176,8	589,2	780,3	132,4	42,6

3.8. Fragilização por Hidrogênio

O Hidrogênio é um elemento que se difunde intersticialmente pela rede cristalina [44], ocorrendo o fenômeno de permeação de Hidrogênio através dos materiais. Entender os mecanismos de permeação, difusão e solubilização do hidrogênio atômico é importante, pois as propriedades mecânicas dos materiais estão relacionadas à sua presença e à interação de Hidrogênio com a microestrutura.

Atualmente, este assunto tem recebido maior atenção, pois a difusão e permeação de Hidrogênio são relevantes em altas pressões, fato que pode afetar a integridade estrutural de componentes, já que o Hidrogênio fragiliza os metais [45].

Nos últimos anos, vários relatos de falhas em equipamentos submarinos foram divulgados em razão do fenômeno de fragilização por Hidrogênio, definido como o surgimento de trincas prematuras em meios cujo Hidrogênio está presente em processos físicos e/ou químicos, gerando danos ao material. O fenômeno acontece devido aos processos de adsorção/absorção de Hidrogênio na superfície metálica, induzindo aos fenômenos de difusão e de aprisionamento de Hidrogênio em sítios da microestrutura [46].

Aços duplex, como possuem uma microestrutura bifásica de grãos de ferrita e de austenita, apresentam um mecanismo mais complexo de difusão de Hidrogênio. Veja na Tabela 7 as diferenças nos valores de difusividade e solubilidade de Hidrogênio entre ferrita e austenita.

Tabela 7 - Valores de coeficiente de difusão e solubilidade em fases do duplex. Adaptado de [47].

Fase	Coeficiente de Difusão de H (m ² /s)	Solubilidade de H (s pp mm/N ^{0.5})	Temperatura (°C)
Ferrita	6,0x10 ⁻¹¹	0,033	23
Austenita	1,4x10 ⁻¹⁶	32,51	23

Enquanto a difusividade na ferrita é de quatro a cinco ordens de grandeza superior à austenita, a solubilidade na austenita é duas ou três vezes superior que a ferrita em ordem de grandeza [47]. Dessa forma, o mecanismo de difusão de Hidrogênio pelo material é complexo, resultando de uma combinação dos mecanismos de difusão pela ferrita e pela austenita.

Na Tabela 8 é possível observar que fatores como a quantidade de austenita influenciam na difusividade da liga. Olsen [47] também verificou que a morfologia microestrutural também influencia bastante na difusividade resultante do material.

Tabela 8 - Valores de coeficiente de difusão e solubilidade para fases do aço duplex. Adaptado de [47].

Material	Coeficiente de Difusão (m ² /s)	Temperatura (°C) /Quantidade de austenita (%)
SAF 2205	6,4x10 ⁻¹⁴	25/-
2205	3,6 - 4,8 x10 ⁻¹⁴	25/42
SAF 2205	2,8 - 3,0 x10 ⁻¹⁵	22/49
URANUS B50	1,5x10 ⁻¹⁴	22/44
H25N5M	1,8x10 ⁻¹² - 1,0x10 ⁻¹³	25/40
SAF 2507	1,1x10 ⁻¹⁵	22/49

Segundo a literatura [7], para aços inoxidáveis duplex, acredita-se que os mecanismos de fragilização envolvem uma combinação dos mecanismos de redução na resistência coesiva induzida por Hidrogênio, principalmente na ferrita, e de plasticidade localizada promovida por Hidrogênio, sobretudo na austenita.

3.8.1. Modelos de Solubilidade, Difusividade e Permeabilidade de Hidrogênio

O maior controle da fragilização de Hidrogênio em aços é possível a partir do conhecimento das propriedades de difusão e da distribuição de Hidrogênio pela microestrutura. A solubilidade K (mol H²m⁻³) ou constante de Sieverts é definida como a quantidade de hidrogênio na rede do metal, expressada por uma reação tipo Arrhenius [45], pela Equação 4:

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (4)$$

Onde K₀ é coeficiente de equilíbrio, ΔH é a energia de formação H-metal (kJ/mol), R é a constante universal dos gases 8,31447 Jmol⁻¹ K⁻¹ e T é a temperatura (K). Note que a solubilidade é independente da fugacidade.

A difusão ocorre no estado estacionário ou no transiente. A equação que rege o estado estacionário é dada pela 1ª Lei de Fick. Assumindo um modelo de difusão linear, a expressão abaixo representa a difusão no estado estacionário [48], pela Equação 5:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (5)$$

Onde, J é fluxo de átomos de Hidrogênio na direção x (mol H m⁻².s⁻¹), D é a difusividade (m².s⁻¹) e dC/dx é o gradiente concentração de Hidrogênio. No estado

transiente, ou seja, quando o tempo é uma variável a ser considerada, a 1ª Lei de Fick não é mais aplicável, sendo substituída pela 2ª Lei de Fick, definida na Equação 6 [47]:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (6)$$

Cujo $\frac{\partial C}{\partial t}$ é concentração em função do tempo. A difusividade é dada pelo coeficiente de difusão D, sendo um fenômeno termicamente ativado. O coeficiente D é calculado a partir da expressão [45] da Equação 7:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (7)$$

Onde D_0 é coeficiente inicial de difusão do Hidrogênio ($m^2 \cdot s^{-1}$) e E_d é a energia de ativação da difusão (kJ/mol).

A permeabilidade do Hidrogênio (ϕ), em unidades ($mol \ H \ m^{-1} \cdot s^{-1}$) é definida como o transporte difusional de átomos no estado estacionário através de um material que está sujeito a uma diferença de pressão. É um fenômeno termicamente ativado, definido por uma equação de Arrhenius [45], pela Equação 8:

$$\phi = \phi_0 \exp\left(\frac{-E_\phi}{RT}\right) \quad (8)$$

Cujo ϕ_0 é coeficiente de permeabilidade de Hidrogênio ($mol \ H \ m^{-1} \cdot s^{-1}$) e E_ϕ é a energia de ativação da permeação (kJ/mol). A permeabilidade também pode ser definida em função de D e K a partir da expressão, a partir da Equação 9:

$$\phi = -DK \equiv K = \frac{\phi_0}{D_0} \exp\left(\frac{-(E_\phi - E_d)}{RT}\right) \quad (9)$$

Ao se realizar testes de permeação em modo potenciostático, ou seja, a diferença de potencial é constante, a concentração de Hidrogênio permanece constante na superfície de entrada e o fluxo se dá da seguinte forma na Equação 10 [49]:

$$J_H(t) = J_\infty \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{L^2}\right) \right] \quad (10)$$

Onde J_H é o fluxo de Hidrogênio difusivo passante em função do tempo; J_∞ é o fluxo no estado estacionário, n é o número de termos da série para as curvas teóricas de permeação de Hidrogênio, t é o tempo e L é a espessura do corpo de prova. Já no modo galvanostático, com controle do nível de corrente que se mantém constante na superfície de entrada, o fluxo obedece a seguinte expressão (Equação 11) [49]:

$$J_H(t) = J_\infty \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4L^2}\right) \right] \quad (11)$$

3.8.2. Tipos de mecanismo de fragilização

A fragilização é manifestada por fratura frágil e por ductilidade e resistência à tração reduzida [50]. Diferentes mecanismos de danos devido à fragilização por Hidrogênio são propostos na literatura e dependerão das características do material, das condições de hidrogenação e do nível de sollicitação mecânica [7]. Os principais tipos de são definidos a seguir de acordo com norma NACE MR0175 [51]:

- *Hydrogen Induced Cracking (HIC)*, ou Fragilização Induzida por Hidrogênio, cujo hidrogênio é oriundo da proteção catódica e operações de soldagem [47, 52]. É definida como a fratura plana que acontece quando o Hidrogênio se difunde pelo aço e, ao encontrar sítios aprisionadores, recombina-se na forma molecular de H₂. Logo, gera-se gás de Hidrogênio aumentando a pressão local. Assim, trincas são nucleadas e após, propagadas, ocasionando a falha. Os sítios capazes de gerar essa fragilização possuem alto teor de impurezas, como inclusões, por exemplo.
- *Hydrogen Induced Stress Cracking (HISC)*, ou fragilização por Hidrogênio sob tensões atuantes, que é um fenômeno similar à corrosão sob tensão, cujo Hidrogênio atua no processo corrosivo sob a ação de tensões trativas, que podem ser residuais ou aplicadas [53]. Esse processo ocorre bastante em equipamentos sob proteção catódica [53].
- *Sulphide Stress Cracking (SCC)* ou corrosão sob tensão por sulfetos é produzida ao combinar corrosão e tensões trativas (aplicadas ou residuais), em meio aquoso e de H₂S. Note que este processo de corrosão é anódico, ao contrário do HIC que é catódico [54]. O produto da interação entre sulfetos e a superfície é o Hidrogênio atômico como, podendo se difundir no metal e, assim, degradar as propriedades mecânicas. É uma forma da HISC.
- *Stress-Oriented Hydrogen Induced Cracking (SOHIC)* ou Trinca Induzida por Hidrogênio Orientada por Tensão, é um tipo de mecanismo HIC que se inicia pelo de SSC, logo produzindo um efeito combinado. Neste processo, as trincas são formadas perpendicularmente à tensão principal (residual ou aplicada). Esse mecanismo é comum em materiais soldados [53].

O resultado da interação Hidrogênio-microestrutura quanto ao aspecto micromecânico na região da ponta da trinca gerada na fragilização tem diversos mecanismos propostos, que influenciam no tipo de comportamento que o material irá

apresentar, como fratura transgranular ou intergranular. Os principais mecanismos são apresentados a seguir [7, 52]:

- Teoria da Decoesão (em inglês, *Hydrogen-Enhanced Decoesion* - HEDE): é baseado na hipótese que Hidrogênio intersticial reduz a resistência coesiva por dilatação da rede atômica, reduzindo a energia de fratura, ou seja, reduzindo a barreira energética para a decoesão de contornos de grão ou planos de clivagem.
- Plasticidade localizada promovida por hidrogênio (em inglês, *Hydrogen Enhanced Local Plasticity* - HELP): caracterizada pelo hidrogênio atômico aumentar a mobilidade de discordâncias através de um efeito de bloqueio elástico em planos cristalográficos preferenciais na ponta da trinca, causando localmente uma redução na resistência ao cisalhamento. Esse amolecimento local resulta em fissuração por coalescência de microvazios ao longo desses planos.
- Teoria da Pressão (em inglês, *Hydrogen Blistering*): consequência do acúmulo de Hidrogênio em descontinuidades microestruturais, gerando pressões que promovem a propagação e a nucleação das trincas. Manifesta-se em forma de pequenas bolhas superficiais ou *blisters*.

Adicionalmente, outros mecanismos são propostos pela literatura [7]:

- Teoria da interação com discordâncias: a partir do movimento de atmosferas de Cottrell concentradas de Hidrogênio, causando deslizamento plástico;
- Formação de hidretos seguida de clivagem entre planos;
- Deformação induzida por transformação de fases.

3.8.3. Interação Hidrogênio-Metal

O Hidrogênio que interage com a superfície metálica é oriundo de diversas fontes, como do H₂S na exploração de petróleo e gás, da contaminação por umidade em processos de soldagem, como produto da proteção catódica etc. Consequentemente, ocorre a dissolução de gás no metal quando o hidrogênio entrar em contato com a superfície metálica [53, 55].

A molécula de gás tende a se adsorver na superfície, sendo um fenômeno físico-químico. A adsorção será fisicamente - fisissorção ou quimicamente - quimissorção, gera hidrogênio na forma protônica. Após a dissociação, o hidrogênio pode se recombinar e gerar gás H₂, voltando à atmosfera ou ser absorvido pelo metal, atravessando a primeira camada superficial [55]. Após a penetração na superfície, o Hidrogênio passa a se difundir pelo metal. Portanto, são necessárias quatro etapas para início da difusão, sendo assim o processo dividido em quatro etapas.

A Figura 13 ilustra um esquema com as etapas da dissolução do Hidrogênio. Observe que quando Hidrogênio entra em contato com o metal primeiramente ocorre adsorção (I), seguida de dissociação ou recombinação molecular (II). Logo, os átomos são absorvidos (III) na subsuperfície ou ocorre recombinação atômica, gerando moléculas de H₂. Ao ultrapassar a camada da superfície, o Hidrogênio se difunde (IV) [53, 55]. As reações de cada etapa estão apresentadas a seguir [55].

(I) Adsorção física (Equação 12):



(II) Adsorção química (dissociação de moléculas – Equação 13):



(III) Absorção na superfície metálica (Equação 14):



(IV) Difusão e dissolução do H no metal (Equação 15):

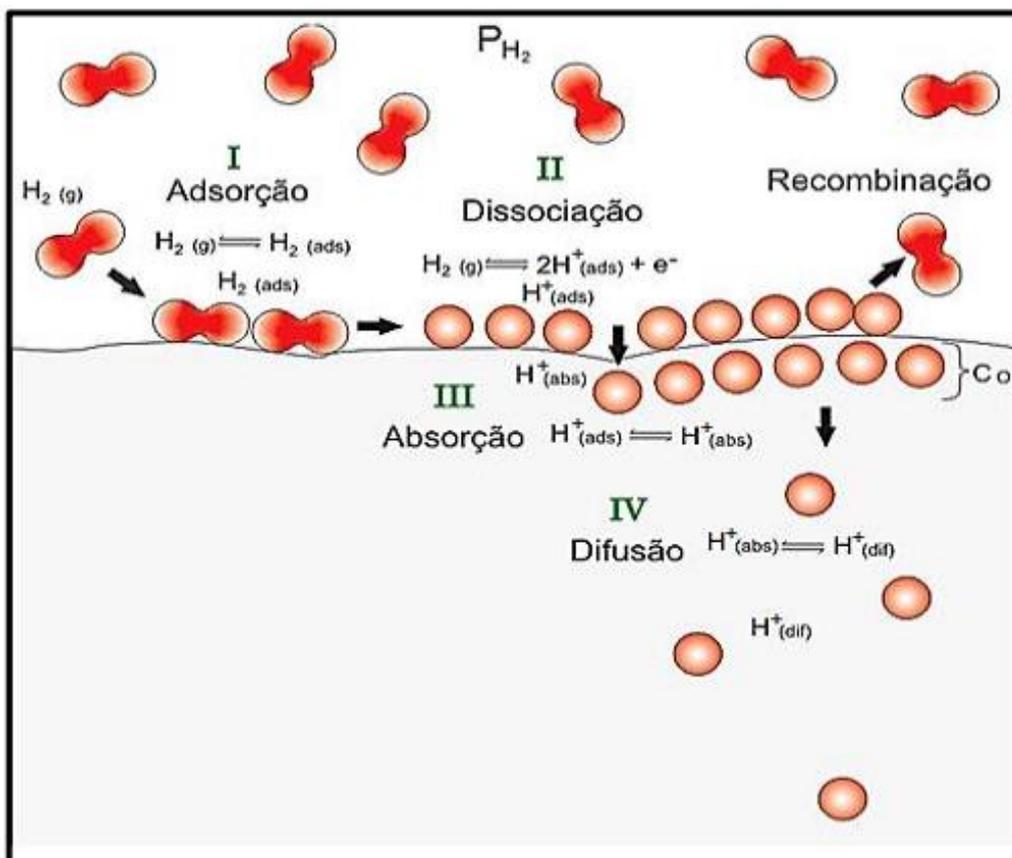


Figura 37 – Representação das etapas de interação entre o hidrogênio e a superfície metálica [55].

3.8.4. Localização do Hidrogênio na microestrutura (armadilhas)

Após a entrada no material, o Hidrogênio tende a se acumular em diversos tipos de locais na microestrutura, como contornos de grão, inclusões, vazios, discordâncias ou redes de discordâncias, átomos de soluto ou mesmo em solução sólida. Esses locais são os mais sensíveis à nucleação de trincas [54]. Note que no caso dos materiais HIP, os microporos apresentam uma alta energia livre de superfície, podendo atuar como sítios aprisionadores de hidrogênio.

O aprisionamento de Hidrogênio em sítios ou armadilhas na microestrutura aumenta sua solubilidade e reduz sua difusividade em aços. Os sítios são caracterizados por sua natureza, i.e., como reversíveis ou irreversíveis; saturados ou insaturados.

Sítios irreversíveis são capazes de armazenar o Hidrogênio por um tempo longo em temperatura ambiente ou baixas temperaturas. Eles atuam como possíveis sumidouros de Hidrogênio.

Sítios reversíveis são aqueles que o Hidrogênio pode ser liberado com uma diminuição da temperatura ou da concentração, difundindo-se em seguida. Sítios saturados são aqueles de alta concentração de Hidrogênio, já sítios insaturados tem baixa concentração.

Núcleos de discordâncias são armadilhas reversíveis e saturadas, enquanto lacunas e trincas são reversíveis, mas insaturadas [56]. A combinação ótima de uma alta energia de ligação ao Hidrogênio e de uma alta cinética de captura de caracterizam um bom sítio aprisionador [57].

Um átomo de Hidrogênio aprisionado requer uma energia substancialmente maior que a energia de migração na rede para escapar da armadilha. Logo, o tempo de residência médio do Hidrogênio para sair de uma armadilha é consideravelmente maior que o interstício da rede cristalina. Portanto, na presença de armadilhas, a difusividade aparente será menor e seria esta a razão das diferenças relatadas entre constantes de difusão de Hidrogênio em aço [56].

Para propagar uma trinca, uma concentração crítica de Hidrogênio deve ser alcançada em sítios potenciais de geração de trinca. Já que as armadilhas ou sítios aprisionadores variam a difusividade do metal, a iniciação da trinca é dependente das características do tipo de armadilha. Na literatura já foi reportado que sítios irreversíveis atuam apenas como sumidouros, porém sítios reversíveis podem atuar tanto como sumidouros quanto fontes de Hidrogênio, tendo uma maior influência na susceptibilidade à fragilização [57].

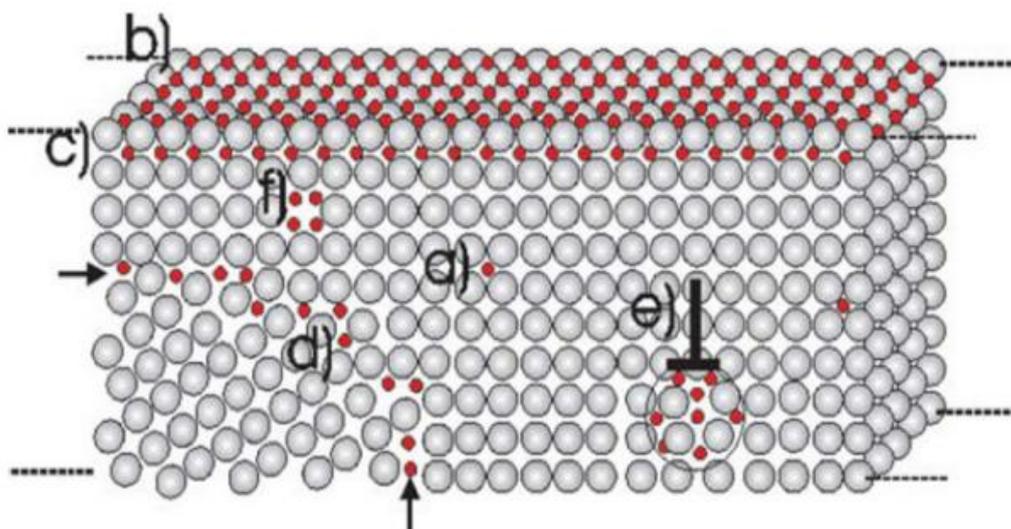


Figura 38 – Sítios aprisionadores de hidrogênio, onde as esferas cinzas e vermelhas representam os átomos da rede cristalina e de hidrogênio, respectivamente (Adaptado de [58]).

A Figura 38 ilustra alguns sítios aprisionadores. Em (a), a ocupação dos sítios intersticiais; (b) e (c) átomos de H dissolvidos em sítios superficiais e subsuperficiais, respectivamente; (d) segregação de hidrogênio nos contornos de grão; (e) acumulação de H em discordâncias do tipo aresta; e (f) hidrogênio aprisionados em uma lacuna.

3.8.5. Efeito da fragilização por Hidrogênio nas propriedades mecânicas

Em geral, materiais hidrogenados apresentam um efeito de degradação das propriedades mecânicas em razão dos mecanismos de fragilização por Hidrogênio. Zheng e Hardie [59] observaram que em ensaios com diversas taxas de deformação, dois aços duplex com diferentes microestruturas sofreram uma redução significativa na ductilidade após carregamento com Hidrogênio em altas temperaturas.

Marchi, Somerday *et al.* [60] relataram que aços duplex grau 2205 sofreram uma redução da ductilidade quando testados com atmosfera de gás Hidrogênio ou testados ao ar com materiais previamente hidrogenados. Usualmente, o efeito do hidrogênio via carregamento catódico durante ensaios de tração levam à redução da ductilidade e causam a fragilização de aços duplex [61].

Francis [62] concluiu que em altas cargas aplicadas, próximas à tensão limite de ruptura, são necessárias para que a austenita se deforme plasticamente e a trinca possa propagar através ou ao longo da interface de fases. Refino de grão também melhora a resistência à fragilização por hidrogênio ao dificultar a propagação da trinca.

A pré-trinca nucleada num material sujeito a tensões trativas se propaga por um processo de acúmulo de hidrogênio na ponta da trinca, ilustrado na Figura 39. A

extremidade da trinca é um concentrador de tensões, onde hidrogênio tem preferência em se acumular, gerando nuvem de hidrogênio na região (Figura 39-a).

Esta zona acumula hidrogênio, que pode se combinar e gerar gás H_2 , aumentando a pressão local e induzindo à fragilização (Figura 39-b) e conseqüente à propagação da trinca. Em seguida, forma-se outra nuvem de hidrogênio na ponta da trinca que acabou de se propagar (Figura 39-c) e o processo continua, com a propagação da trinca pelo material.

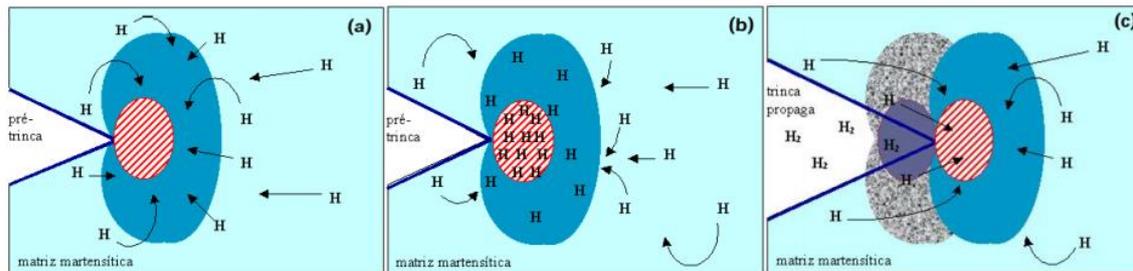


Figura 39 – Processo de propagação de trincas por hidrogênio. Na Figura 39-a, acúmulo local de hidrogênio na ponta da trinca. Na Figura 39-b, fragilização local e na Figura 39-c, propagação de trincas e continuação do processo. Referência [49].

Em aços inoxidáveis duplex, o mecanismo de propagação de trincas é uma combinação de efeitos da fase austenita e ferrita. Conforme aumenta a tensão na ponta da trinca, o primeiro evento de fratura a ocorrer é a formação de microtrincas por clivagem na ferrita. Segundo Marchi, Somerday *et al.* [60], microtrincas por clivagem são observadas na ferrita adjacentes à trinca do potencial plano de fratura ou ocasionalmente ortogonais a este patamar. Porém, isto não é observado na austenita, como mostrado na Figura 40-a.

Em AISD, as microtrincas por clivagem podem ser relativamente inclinadas ao plano de fratura e podem se propagar pelos planos adjacentes de ferrita. Conseqüentemente, o plano de fratura apresenta as características da Figura 40-b, onde a propagação segue um caminho pelos planos de clivagem da ferrita.

Como as trincas por clivagem se formam na ferrita, toda a tensão se concentra na austenita, causando a fratura num modo transgranular (região A da Figura 41). A propagação continua ao longo da interface austenita-ferrita (região B). Porém, a deformação local da austenita pode frear a propagação da trinca nesta fase, como observado na Figura 41, propagando-se interfacialmente. A fratura ao longo das interfaces encontram as trincas por clivagem na ferrita, gerando o plano de fratura.

Marchi, Somerday *et al.* [60], também avaliaram o efeito de fragilização por hidrogênio no grau SAF 2507 encruados ou recozidos nas propriedades mecânicas. Os resultados são apresentados na Figura 42. Corpos de prova foram previamente

expostos à atmosfera de gás hidrogênio nas condições: 138MPa de pressão, 300°C por 10 dias e após ensaiados a temperatura ambiente. Eles observaram que ocorre uma redução da ductilidade quando o aço é imerso em gás Hidrogênio ou quando testado em ar com Hidrogênio presente internamente no material, tanto para o material recozido quanto o encruado.

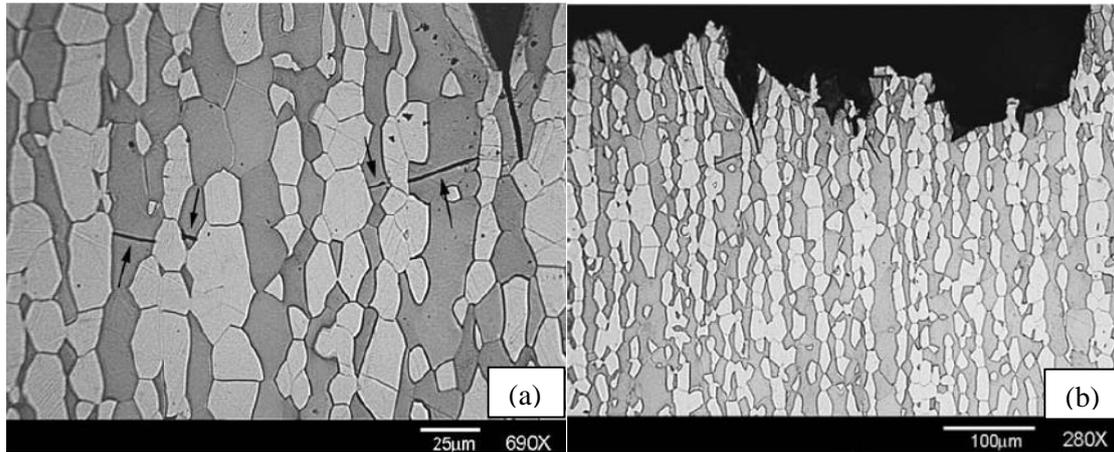


Figura 40 – Na Figura 40-a, microtrincas por clivagem na ferrita em AISD encruado (grãos alongados) indicadas por setas, sendo adjacentes à trinca gerada no topo da imagem. Na Figura 40-b, micrografia da zona de fratura. Ataque ácido Oxálico+NaOH [60].

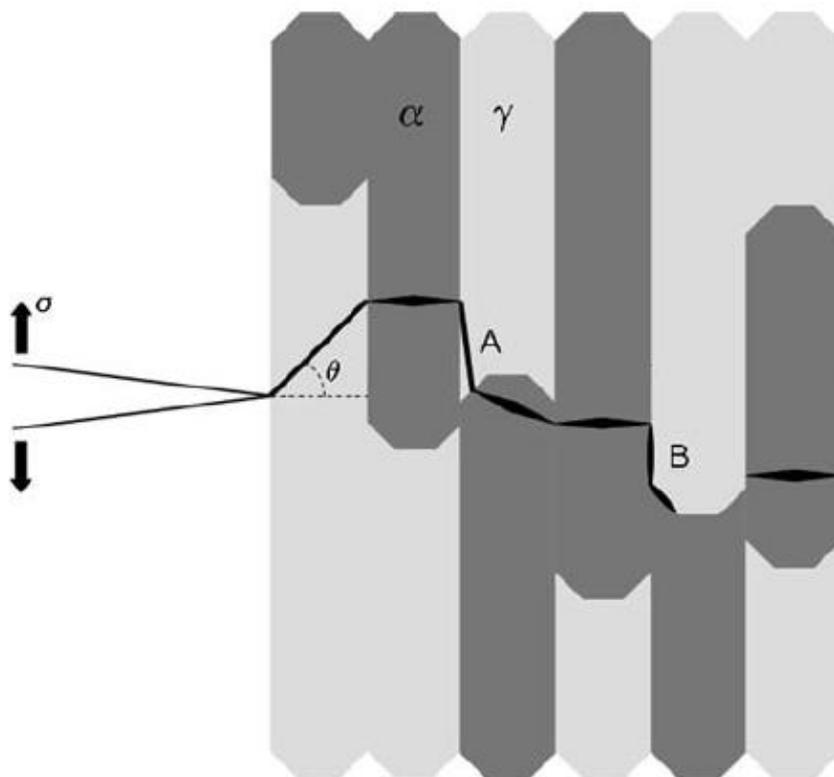


Figura 41 – Mecanismo de fragilização em aços duplex [60].

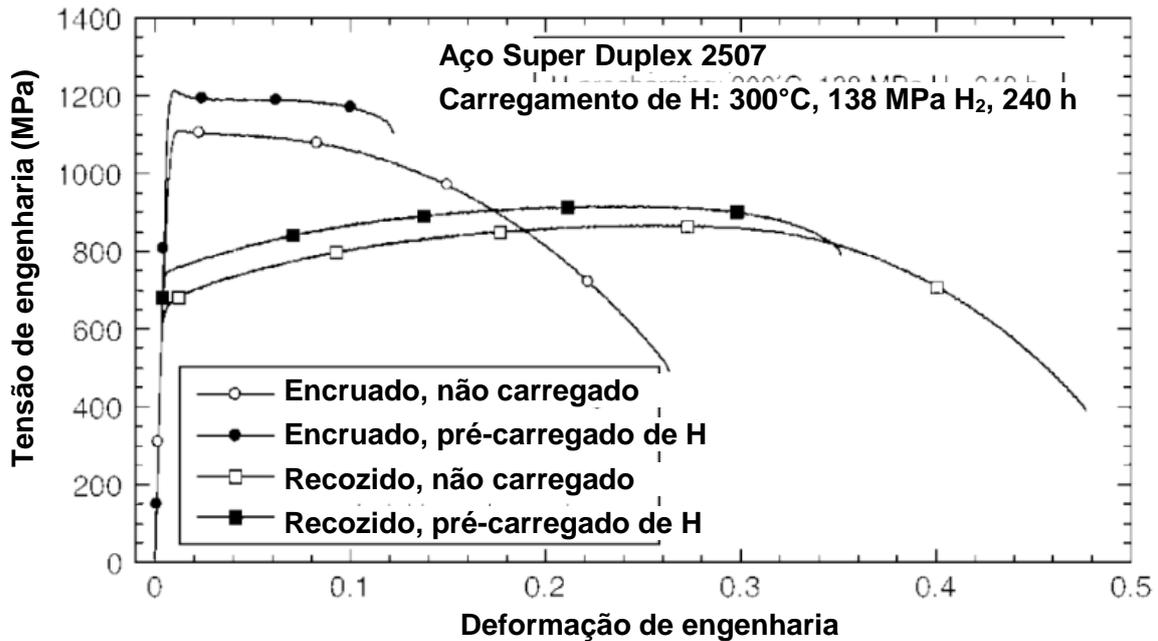


Figura 42 - Comportamento mecânico de aços recozidos e encruados com ou sem hidrogênio. Adaptado de [60].

Chou e Tsai [61] analisaram o efeito do tamanho de grão nas taxas de permeação e nas propriedades mecânicas em aços duplex. Na Figura 43-a, dois aços duplex 2205 com diferentes tamanhos de grão (7,59 μm – dados brancos e 13,89 μm – dados pretos) foram hidrogenados sob potencial catódico de -1500mV (SCE) aplicado em meio de NaCl de 26% em peso a temperatura ambiente.

Observa-se que o tempo para atingir o estágio estacionário na microestrutura refinada é maior que na grosseira. Além disso, a difusividade na microestrutura grosseira foi maior, indicando que quanto menor o tamanho de grão, menor a difusividade.

Quanto às propriedades mecânicas, o tempo de pré-hidrogenação também mostrou ter influência no limite de resistência a tração (UTS) e no alongamento uniforme (UEL). Quanto maior o tempo, maior o efeito de degradação das propriedades. Adicionalmente, foi verificado que quanto maior o tamanho de grão, maior o efeito de degradação, observado pela inclinação das curvas na Figura 43-b.

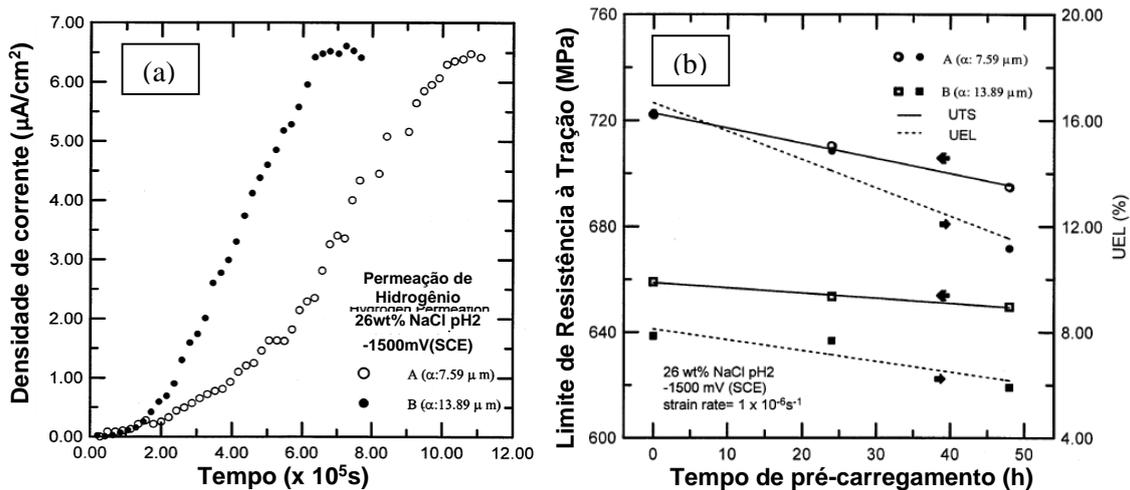


Figura 43 – Efeito do tamanho de grão nas propriedades do aço duplex 2205. Potencial catódico de -1500 mV, 26% wt. de NaCl. Adaptado de [60].

3.8.6. Transporte de Hidrogênio por discordâncias

Estudos recentes mostram que, após a observação da microestrutura localizada logo abaixo da superfície de fratura de amostras rompidas em meio de alta concentração de hidrogênio (alta fugacidade), a rede de discordâncias e o transporte de Hidrogênio por discordâncias móveis tem grande importância em estabelecer as condições locais para promover a falha do material [63].

Dadfarnia *et al.* [63] relatam que experimentos demonstram que o Hidrogênio é responsável por abundante plasticidade em grandes volumes do material antes do início da fratura e bem distante da ponta da trinca.

Em AID, a fragilização por Hidrogênio envolve uma combinação de mecanismos devido à microestrutura bifásica, cujos principais são o *Hydrogen Enhanced Decohesion* – HEDE para ferrita e o *Hydrogen Enhanced Localized Plasticity* – HELP para austenita [7]. Enquanto no modelo HEDE o dano pelo Hidrogênio ocorre na ponta da trinca da região de fratura quando a tensão excede o máximo local de resistência de coesão atômica, cuja resistência é reduzida pela presença de Hidrogênio, o modelo HELP considera que o Hidrogênio aumenta a mobilidade de discordâncias próximas à ponta da trinca em planos cristalográficos preferenciais.

A maior mobilidade de discordâncias resulta em deformação plástica local suficiente para permitir o avanço da trinca. A mobilidade de discordâncias é promovida devido ao acúmulo de Hidrogênio em torno delas, resultando na redução de energia elástica de interação entre discordâncias e obstáculos, resultando em um menor nível de tensão para mover as discordâncias [7, 63].

Dadfarnia *et al.* [63] afirma que evidências experimentais de transporte de Hidrogênio por discordâncias combinado com extensa plasticidade antes da ruptura sugerem que o transporte de discordâncias por Hidrogênio seria um componente crítico no mecanismo de falha. Logo, o Hidrogênio é suficiente para influenciar o comportamento das discordâncias na região da ponta da trinca, fato que não é considerado em alguns modelos de transporte de Hidrogênio em metais.

Nos modelos propostos por Sofronis e McMeeking [64] e Taha e Sofronis [65], sítios aprisionadores ou difusão induzida por tensão são considerados para o transporte de Hidrogênio, assumindo que o Hidrogênio reside tanto em sítios intersticiais da rede quanto em sítios aprisionadores reversíveis, como discordâncias.

Porém, esses modelos desconsideram o efeito de transporte de Hidrogênio por discordâncias móveis que, segundo Dadfarnia *et al.* [63], tem um largo efeito no acúmulo de hidrogênio na ponta da trinca em materiais com um menor coeficiente de difusão da rede cristalina. Além disso, quanto maior a energia de ligação do Hidrogênio com as discordâncias, maior será o efeito de acúmulo na ponta da trinca.

Em casos de carregamento de gás Hidrogênio na superfície metálica através da ponta da trinca, as discordâncias poderiam transportar Hidrogênio para a zona do processo de fratura em concentração muito maior que aquela que seria oriunda apenas da difusão pela rede cristalina, de acordo com o modelo proposto por Dadfarnia *et al.* [63].

Além disso, este modelo sugere que quanto maior for a taxa de carregamento (maior taxa de deformação), maior será o fluxo gerado de discordâncias, havendo um maior acúmulo de Hidrogênio na região da ponta da trinca, se a taxa de carregamento não causasse a quebra de nuvens de discordâncias.

Porém, Dadfarnia *et al.* [63] ressalta que quanto maior a taxa de deformação, pode não haver tempo suficiente para que se estabeleça um equilíbrio e, conseqüentemente, as discordâncias móveis transportarão pouco Hidrogênio, pois não há tempo suficiente para capturá-lo da superfície do material. Desta forma, este modelo também precisa ser modificado para se adequar ao equilíbrio dinâmico entre a rede cristalina e o Hidrogênio presente em casos com alta taxa de deformação.

Craidy *et al.* [7] realizaram ensaios de tração em amostras hidrogenadas em baixa taxa de deformação (10^{-5} s^{-1}) e alta fugacidade (10 a 100 bar de H_2) em AISD SAF 2507 forjados. Essas condições permitem que as discordâncias tenham tempo de capturar o Hidrogênio da superfície e transportá-lo pelo material, o que acarretaria em um maior nível de fragilização. Este efeito é observado na Figura 44, confirmando a existência do efeito de transporte de Hidrogênio por discordâncias geradas em baixa taxa de

deformação, que nestas condições possuem tempo suficiente para levar o Hidrogênio da superfície metálica até locais de início do processo de fratura.

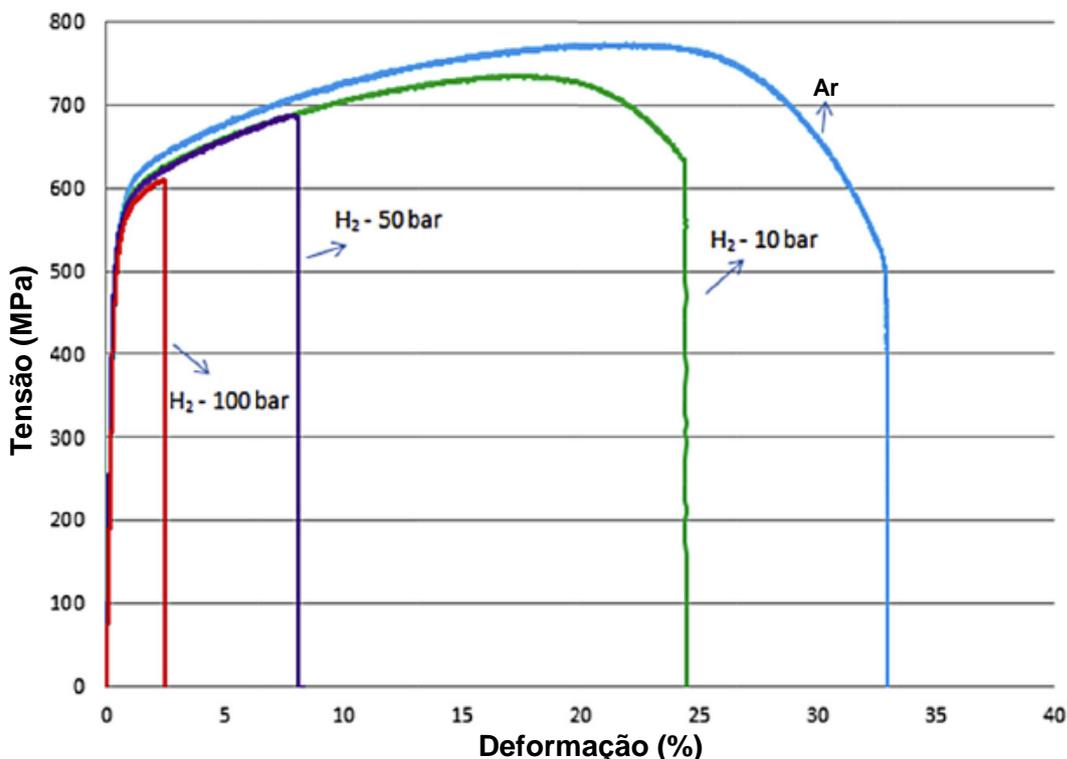


Figura 44 - Ensaios de tração em AISD 2507 forjado após hidrogenação em baixa taxa de deformação e alta fugacidade. Adaptado de [7].

3.8.7. Efeito da tensão elástica em sítios aprisionadores de Hidrogênio

O comportamento do Hidrogênio dissolvido em aços quando sujeitos à tensão elástica (tanto compressivas quanto trativas) tem consequências na distorção de rede e defeitos, levando a alterações na solubilidade e difusividade.

Bockris e Subramanyan [66] relatam que a resposta dos sítios armazenadores de Hidrogênio em aços quando sujeitos à tensão elástica são reversíveis. Na difusão, uma tensão elástica não produz nenhuma mudança no coeficiente de difusão de Hidrogênio, porém são observadas mudanças na solubilidade, e conseqüentemente, no potencial químico [66]. Portanto, a tensão altera o potencial químico de Hidrogênio.

O potencial químico de Hidrogênio sem tensão hidrostática atuante é definido pela Equação 16:

$$\mu_{H,0} = \mu_H^0 + RT \ln(C_{H,0}) \quad (16)$$

Onde $\mu_{H,0}$ é o potencial químico; μ_H^0 é o potencial químico inicial; R é a constante dos gases; T é a temperatura; e $C_{H,0}$ é a concentração de hidrogênio.

Em baixas concentrações, $C_{H,0}$ pode ser considerado igual à atividade. Porém, quando uma tensão hidrostática é aplicada, não há mais esta igualdade, onde ocorre mudança no potencial μ_H em razão da tensão aplicada, levando a uma concentração C_{H,σ_h} devido à tensão elástica. Portanto, o trabalho realizado no sistema por ação da tensão elástica ($\int_0^{\sigma_h} d\mu_H$) é definido como a Equação 17 [66]:

$$\int_0^{\sigma_h} d\mu_H = -RT \frac{C_{H,\sigma_h}}{C_{H,0}} \quad (17)$$

Frappart *et al.* [46] avaliaram o efeito da tensão na concentração de Hidrogênio em sítios aprisionadores (reversíveis e irreversíveis) em um aço Fe-Cr-C martensítico. Foi observado que a concentração de Hidrogênio em sítios reversíveis aumenta com a tensão elástica e o volume de Hidrogênio aprisionado é associado à baixa energia dos sítios aprisionadores.

Note que discordâncias atuam como sítios reversíveis e saturados. Logo, o Hidrogênio é aprisionado reversivelmente com tensões elásticas atuantes em discordâncias (acumulando-se em atmosferas de Cottrell) ou em distorções da rede.

Frappart *et al.* [46] também relataram que o coeficiente de difusão permanece constante no regime elástico, assim como Bockris e Subramanyan [66], porém, também em regime microplástico, indicando que os sítios reversíveis não influenciam significativamente a difusividade do Hidrogênio.

Quanto à solubilidade do Hidrogênio aprisionado irreversivelmente, ela se mantém constante no regime elástico e aumenta nos regimes microplástico e plástico, devido à ativação das discordâncias durante deformação plástica. Note que as discordâncias apresentam diferentes comportamentos quando em regime elástico ou plástico.

3.8.8. Efeito Mecanoquímico do Hidrogênio na separação de interfaces

O processo de propagação de trincas produz novas superfícies durante a fratura. Logo, a energia de superfície é parte do trabalho mecânico realizado neste processo e o potencial químico terá uma influência na formação de novas superfícies.

Kirchhein *et al.* [67] tratam essa interação mecanoquímica combinando o trabalho mecânico necessário à fratura (aspecto mecânico) e a Isoterma de Adsorção de Gibbs (aspecto químico).

Uma forma simplificada de descrever o fenômeno de segregação de átomos de impureza na interface seja de superfície, quanto em contornos de grão ou entre fases, que reduz a energia interfacial γ é dada pela Equação 18 [67]:

$$d\gamma = -\Gamma_i d\mu_i \quad (18)$$

Onde γ é a energia interfacial, μ_i é o potencial químico do átomo segregado (impureza) e Γ_i é o excesso de átomos de impureza segregando na interface em relação ao número de sítios após um pequeno incremento de área gerada pela formação da nova superfície. Essa forma simplificada é aplicada em casos de volume e temperatura constantes [67].

A partir da Equação 18 é possível plotar a curva da dependência da energia de formação de defeitos em relação ao potencial químico, apresentada na Figura 45. Se o potencial químico $d\mu_i$ é bem menor do que o potencial químico padrão μ_i^0 , a concentração de soluto e seu excesso são próximos de zero e, conseqüentemente, a derivada $d\gamma/d\mu_i$ da curva também será zero. Esta região corresponde à linha horizontal do gráfico da Figura 45.

Porém, quando o potencial químico $d\mu_i$ é bem maior do que o potencial químico padrão, ocorre uma saturação da interface onde $\Gamma_i = \Gamma_{sat}$ e se verifica uma queda da energia de superfície com o aumento de potencial químico, cuja inclinação da curva será igual a $-\Gamma_{sat}$. A transição da inclinação zero para Γ_{sat} ocorre no ponto que o potencial químico μ_i é igual ao padrão μ_i^0 .

O ponto de energia superficial nula ocorre quando há um potencial químico crítico μ_{cr} tem um excesso crítico de átomos de impureza Γ_{cr} que é aproximadamente igual a Γ_{sat} .

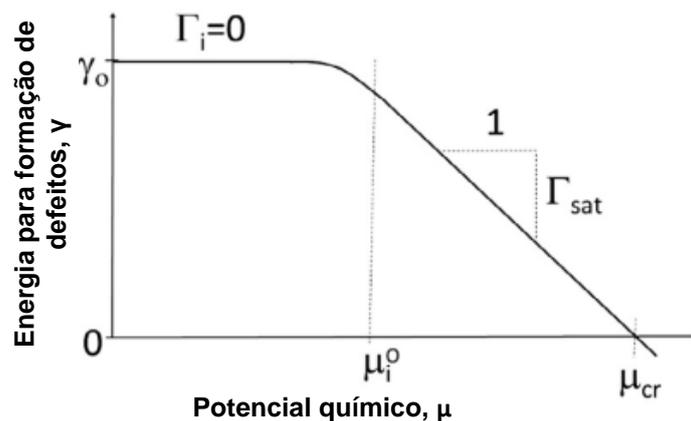


Figura 45 - Representação esquemática da dependência da energia de formação de defeitos no potencial químico. Adaptado de [67].

Observe que, de acordo com a Equação 19, o potencial químico de Hidrogênio é proporcional à concentração de átomos de Hidrogênio presentes. Dessa forma, quanto maior a concentração, maior será o potencial químico. De acordo com o gráfico da

Figura 45, quanto maior o potencial químico, menor será a energia superficial para formação de novas superfícies.

$$\mu_H = \mu_H^0 + RT \ln(C_H) \quad (19)$$

Portanto, o aumento do potencial químico de Hidrogênio facilita a criação de novas superfícies ou interface, ou seja, facilita a decoesão e formação de trincas no material, evidenciando o potencial fragilizador do hidrogênio nos materiais metálicos.

3.8.9. Contaminação por Hidrogênio

A contaminação por Hidrogênio ocorre de diversas formas, com destaque para a contaminação primária durante os processos de fundição para elaboração de ligas, em processos de soldagem, na proteção catódica e na eletrodeposição de metais.

Na fundição, o controle da atmosfera e condições de umidade é fundamental para evitar a contaminação da liga por hidrogênio. Em processos de soldagem, além do controle da atmosfera, tratamentos térmicos pré e pós soldagem são comumente empregados para garantir a saída de Hidrogênio do material, ao aumentar a cinética de difusão de Hidrogênio. Da mesma forma, a correta seleção dos eletrodos é uma medida para evitar a contaminação.

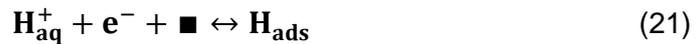
A proteção catódica é uma das técnicas usadas para controle da corrosão em ambientes corrosivos, como a água do mar ou equipamentos que estão em contato com fluidos com altos teores de H₂S e CO₂. Nestas condições, um alto potencial catódico é esperado devido à formação de hidrogênio na superfície [68]. Esta técnica é baseada no potencial de contato galvânico entre metais mais nobres (catodos) e de sacrifício (anodos), garantindo a proteção da peça de interesse (de maior potencial).

Aços inoxidáveis duplex são protegidos por proteção catódica a fim de evitar os efeitos da corrosão. A proteção catódica geralmente é realizada com anodos de sacrifício de alumínio com potencial em torno de -1000 mV segundo eletrodo padrão [8]. Neste potencial, Hidrogênio atômico é gerado como parte da reação catódica. Consequentemente, ele é absorvido pela superfície do material e acaba resultando na fragilização por Hidrogênio a partir da difusão deste elemento na microestrutura.

Um potencial de -800 mV_{Ag/AgCl} é considerado um potencial protetor de aços carbono e baixa liga, segundo a norma DNV-RP-B401 [69]. Abaixo de -800 mV já se observa uma produção considerável de hidrogênio na superfície, seguida de possível absorção que, com tensões atuantes, pode levar a falhas por HISC [70, 52]. Segundo premissas de projeto de proteção catódica, um potencial em torno de -1050 mV_{Ag/AgCl} e

-1030mV_{Ag/AgCl} na água do mar para anodos de alumínio e zinco, podendo variar entre -800mV_{Ag/AgCl} [2].

Por isso o projeto da quantidade de anodos na proteção catódica é importante, pois com uma proteção extra desnecessária, mais Hidrogênio é gerado na superfície, promovendo os mecanismos da fragilização. As reações das Equações 20, 21, 22, 23 e 24 descrevem o processo de contaminação de hidrogênio por proteção catódica, onde ■ denota um sítio na superfície [2]:



O Hidrogênio se forma pelas Equações 20 e Equação 21 durante a proteção catódica. Na Equação 22, o Hidrogênio absorvido na superfície ainda não se difundiu pelo o material.

É possível que o Hidrogênio escape da superfície metálica, gerando bolhas de gás Hidrogênio, conforme Equação 23 e Equação 24 [2]. Portanto, o efeito de uma proteção catódica aplicada de forma inadequada é a produção de átomos de Hidrogênio que irão interagir com a superfície metálica, levando à sua absorção na superfície, seguida de fragilização.

3.9. Técnicas de avaliação do Hidrogênio nos aços

Nos seguintes tópicos serão apresentados os principais métodos de análise e avaliação de Hidrogênio em aços.

3.9.1. Análises de Difração por Raios X (DRX)

Análises de Difração de Raios X (DRX) consistem na emissão de radiação, geralmente tipo Cu α , diretamente na amostra, realizando uma varredura completa em torno do material. Os feixes são refletidos por dois planos subsequentes e apresentarão

o fenômeno da difração, ocorrendo simultaneamente fenômenos de interferência construtiva e destrutiva de ondas, pela Lei de Bragg (Equação 25):

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (25)$$

Onde d_{hkl} é a distância interplanar; h,k,l são os índices do plano; θ é o ângulo de pico; n é um número inteiro, correspondente à ordem reflexão (geralmente igual a 1); e λ é o comprimento de onda irradiada. A análise de DRX também permite calcular os parâmetros de rede a partir dos ângulos de pico pela lei de Bragg. Como o comprimento de onda do Cu α é igual a 0,1542 nm e $n = 1$, deriva-se a expressão (Equação 26):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}} \quad (26)$$

Sendo “a” o valor do parâmetro de rede da fase analisada. Após calcular os valores dos parâmetros de rede de cada fase, identificados pelos ângulos de pico correspondentes e comparam-se os picos e os parâmetros de rede com resultados da literatura, conforme para aços duplex (microestrutura bifásica austenita/ferrita) na Tabela 9 [71].

Tabela 9 – Valores de parâmetro de rede para ferrita e austenita [71].

Fase	Plano	Parâmetro de rede "a" (nm)
Ferrita	110	0,29315
Austenita	111	0,36599

Note que em AID, é possível a formação de fases intermetálicas em função das condições impostas pelo tratamento termomecânico da liga. Por exemplo, a formação fase sigma (σ) [39].

A hidrogenação eletrolítica provoca mudanças consideráveis tanto na austenita quanto na ferrita. Segundo Glowacka *et al.* [72], na ferrita é observado um grande aumento do número da densidade de discordâncias, enquanto que na austenita ocorre um crescimento da densidade de falha de empilhamento.

Dessa forma, a hidrogenação eletrolítica também pode gerar fases por um mecanismo de transformação da austenita, formando tipos de martensítica induzida por hidrogenação eletrolítica, tais como martensita alfa linha (α') e martensita épsilon (ϵ_H) [72].

A martensita ϵ_H , também conhecida como martensita gerada por deformação, é oriunda de esforços compressivos na superfície que são devidos ao efeito de adsorção do Hidrogênio durante a hidrogenação catódica. Já a outra fase, martensita α'

ocorre devido a tensões trativas oriundas do processo de dessorção de Hidrogênio na superfície ou devido a fenômenos de envelhecimento [72, 73, 74].

Silverstein e Eliezer [73] observaram esse tipo de transformação em AISD hidrogenados eletroliticamente por três dias e envelhecidos em diferentes tempos à temperatura ambiente. Eles concluíram que, após análises de DRX e de microscopia ótica, os AISD não apresentavam traços de martensita α' , pois a reação predominante era a de transformação da austenita para martensita ϵ_H .

A análise dos picos do DRX ainda fornece a fração de fases entre ferrita e austenita pela seguinte equação para cálculo da fração de ferrita, utilizando os picos obtidos para cada fase, de acordo com a Equação 27 no caso de composição puramente bifásica [75]:

$$\% \alpha = \left[\frac{I_\alpha}{(I_\alpha + I_\gamma)} \right] \times 100 \quad (27)$$

Onde I_α e I_γ correspondem aos picos de ferrita e austenita, respectivamente. No caso da presença de outras fases ou intermetálicos, as intensidades destas deverão ser acrescentadas às intensidades de austenita e ferrita no denominador da equação.

3.9.2. Permeação Gasosa

A permeação gasosa, baseada nos trabalhos de Boes e Zücher sobre permeação eletroquímica [76], é um método que permite o cálculo da difusividade, da permeabilidade e da solubilidade de hidrogênio na amostra, incluindo o estudo cinético do processo de permeação através das curvas de permeação em altas pressões e temperaturas [53].

Neste teste, gás hidrogênio permeia através de uma membrana metálica de espessura L que é colocada no porta-amostras entre dois compartimentos por onde passará o fluxo de hidrogênio, conforme Figura 46. Neste local também há um forno para garantir o aquecimento da amostra.

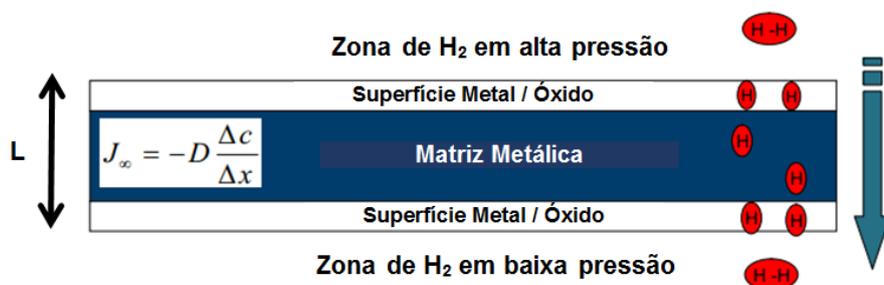


Figura 46 - Permeação de hidrogênio em membrana metálica genérica. Adaptado de [77].

A Figura 47 apresenta o arranjo da bancada de testes desenvolvida pelo Laboratório de Propriedades Mecânicas – PropMec/COPPE-UFRJ. Uma pressão constante de hidrogênio é aplicada no lado da amostra que recebe gás Hidrogênio de um reservatório acoplado ao sistema [78].

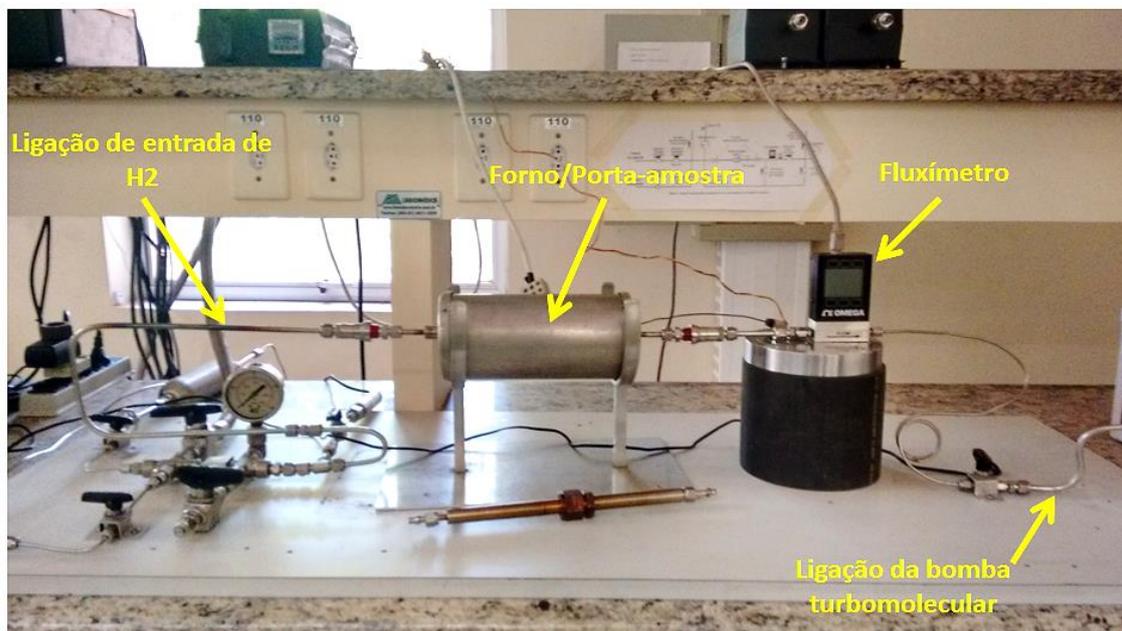


Figura 47 - Bancada de teste de permeação gasosa.

O gás reage com a superfície da amostra, ocorrendo assim os fenômenos de adsorção e absorção do gás. Assim, após a geração de íons H^+ , o Hidrogênio se difunde através da membrana metálica até atingir a face oposta à entrada de gás. Para forçar o fluxo de Hidrogênio, uma bomba de vácuo turbo molecular é acoplada ao lado oposto da superfície de entrada. Para medir o fluxo passante de Hidrogênio durante o teste, um fluxímetro é anexado à bancada de permeação gasosa.

Na face da amostra que recebe gás Hidrogênio, uma pressão constante é aplicada e assim a superfície se encontrará constantemente saturada de moléculas de gás. Após os fenômenos de adsorção e absorção, Hidrogênio na forma iônica permeará pela espessura da amostra e todo íon H^+ será fortemente sugado pela bomba turbomolecular, encontrando o fluxímetro em seu caminho, medindo o fluxo de Hidrogênio que atravessa a membrana.

Considera-se o fluxo de Hidrogênio como nulo na superfície de saída, ou seja, de concentração nula, e com valor constante diferente de zero na entrada, conforme Figura 48-a. O fluxo de Hidrogênio por tempo é mostrado na Figura 48-b.

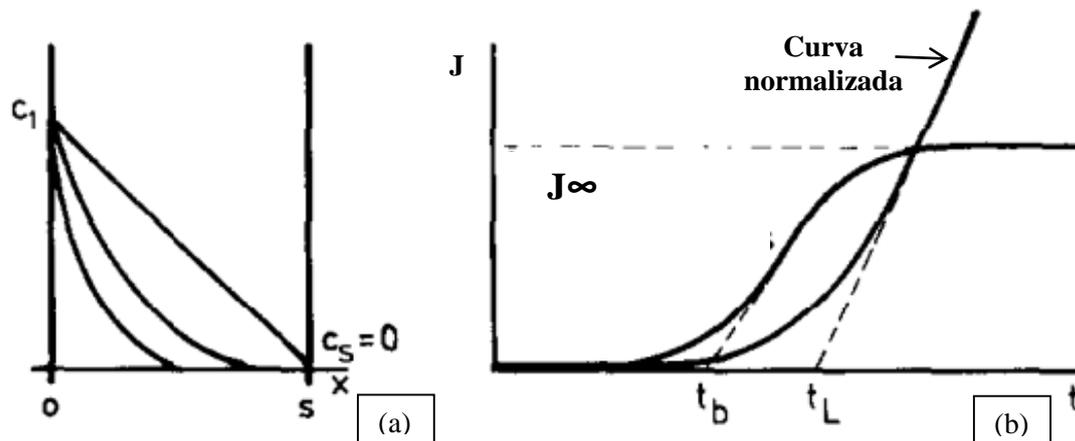


Figura 48 – Variação do perfil de concentração de hidrogênio através da espessura (a) e variação de fluxo hidrogênio de permeação através da membrana. (Adaptado de [76]).

Quando o primeiro íon de Hidrogênio atravessa toda a espessura, atingindo o compartimento de detecção, o tempo deste processo denomina-se t_b ou *breakthrough time*. Para calcular t_b através da curva de permeação, utiliza-se o método de intersecção da tangente no ponto de inflexão onde o fluxo é zero de acordo com a Figura 48-b. Com o valor t_b é calculado o coeficiente de difusão aparente (D_{ap}) partir da Equação 28 [79]:

$$D_{ap} = 0,5 \frac{L^2}{\pi^2 t_b} \quad (28)$$

O tempo necessário para o fluxo atingir o estado estacionário, ou seja, J_∞ , é definido como *time lag*, calculado pela Equação 29:

$$t_L = \frac{1}{6} \frac{L^2}{D_{ap}} \quad (29)$$

Dessa forma, obtendo-se o valor do coeficiente D_{ap} , conhecendo-se o fluxo no estado estacionário, pode-se calcular a solubilidade pela Equação 9. Para realizar cálculos de permeabilidade e solubilidade, utiliza-se a Equação 30. Nesta equação, a pressão de Hidrogênio na superfície de saída de gás da amostra é nula e a etapa que controlará o processo de permeação é a difusão de Hidrogênio. Logo, [79]:

$$\Phi = J_\infty \frac{L}{\sqrt{\Delta p_{H_2}}} = J_\infty \frac{L}{\sqrt{p_{\text{Entrada de } H_2}}} \quad (30)$$

A diferença entre permeação eletroquímica e gasosa é que a segunda possui um único perfil de concentração, já que o fluxo de gás na entrada é constante e de saída é nulo, graças à bomba à vácuo [78]. Além disso, a alta pressão de gás hidrogênio pode simular melhor determinadas condições de operação que equipamentos podem ser expostos em relação à cinética de adsorção de gases na superfície [76].

3.9.3. Espectroscopia de Dessorção Térmica Programada (TDS)

Uma reação de dessorção exemplifica a liberação de hidrogênio de uma armadilha ou sítio aprisionador. Assim, a técnica de dessorção à temperatura programa (*Thermal Desorption Spectroscopy* - TDS) permite o estudo da difusão do Hidrogênio absorvido, além dos mecanismos de captura por sítios aprisionadores dos átomos de gases presentes no material, a uma taxa de aquecimento.

O nível de energia em torno dos sítios aprisionadores é apresentado na Figura 49. Um hidrogênio capturado por uma armadilha tem uma energia de ligação característica E_b e um número de densidade N_t do sítio. E_d é a energia de ativação da difusão e E_a é a energia de ativação para o hidrogênio se dessorver da armadilha, sendo assim aquela que vai influenciar na força de um sítio aprisionador. Cada tipo de sítio possui uma energia de ligação. Porém, a energia de ligação de contornos de grão pode variar entre 10 a 59 kJ/mol, por exemplo [80]. Logo, os valores não podem ser usados na prática.

A taxa de dessorção é plotada em função da temperatura, aparecendo picos característicos da dessorção. Com o aumento da temperatura numa determinada taxa de aquecimento, o Hidrogênio preso à armadilha é capaz de escapar dela e difundir na rede. Em geral, armadilhas mais fortes liberam hidrogênio em maiores temperaturas [80].

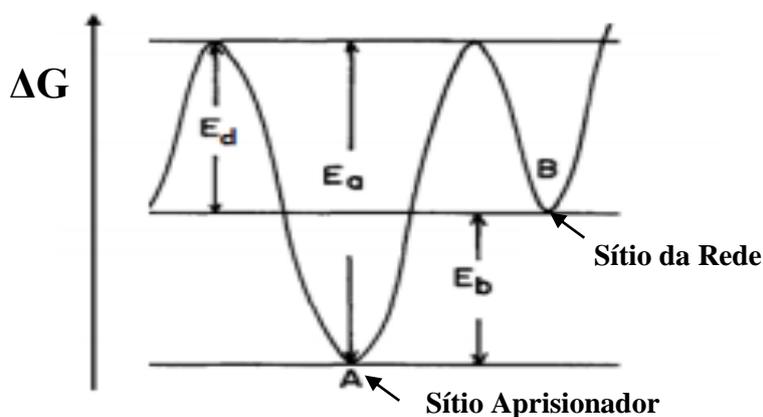


Figura 49 - Perfil da energia potencial da reação de dessorção de hidrogênio. Adaptado de [80].

Há vários métodos disponíveis para calcular E_a , entre eles, o método de McNabb-Foster e o modelo de Oriani [80].

Neste trabalho, foi escolhido o método de Kissinger proposto por Choo e Lee [81], cuja energia de ativação E_a (J/mol) pode ser calculada da Equação 31 [55]:

$$\frac{\partial \left[\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) \right]}{\partial \left[\frac{1}{T_p} \right]} = - \frac{E_a}{R} \quad (31)$$

Onde R é a constante dos gases (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹), β é a taxa de aquecimento (K/s), T_p é a temperatura do pico de dessorção (K). A energia de ativação E_a também é calculada pela inclinação da reta gerada por ln (β/T_p²) em função de 1/T_p.

A literatura [80] informa vários valores calculados para E_a em função do tipo de defeito e de material. A Tabela 10 apresenta alguns valores de energia de ativação para defeitos presentes em aços ferríticos.

Tabela 10 – Energias de ligação de algumas armadilhas da rede cristalina em aços ferríticos. Os valores entre parênteses indicam energias de ativação para escapar do sítio [80].

Tipo de armadilhas	Energia de Ligação (kJ/mol)	Referência	Tipo de armadilhas	Energia de Ligação (kJ/mol)	Referência
Contorno de Grão	(17)	Choo & Lee (1982)	Discordância	36	Hill & Johnson (1959)
Contorno de Grão	45, 47	Ono & Meshii (1992)	Discordância	59	Kumnick & Johnson (1980)
Contorno de Grão	59	Asaoka <i>et al.</i> (1977)	Discordância	(27)	Choo & Lee (1982)
Contorno de Grão Discordância	(22)	Wei <i>et al.</i> (2004)	Superfície	71	Chornet & Coughlin (1972)
Discordância	25	Oriani (1970)	Interface Fe- óxido	(51, 70)	Lee <i>et al.</i> (1984)

Szost *et al.* fizeram uma coletânea de valores de energia de ativação E_a da literatura para diferentes tipos de defeitos e materiais, conforme apresentado na Tabela 11. Observe que sítios reversíveis possuem menor E_a que irreversíveis e estudos de relacionados à E_a em austenita retida mostram que a temperatura de pico deste defeito e em torno de 500°C com E_a = 55 kJ/mol em aços super duplex [82].

O modelo atual de transporte de Hidrogênio em aços inoxidáveis duplex leva em consideração grandes diferenças de mobilidade entre a ferrita e austenita [47, 83]. Em razão disso, assume-se que o transporte de Hidrogênio através de aços duplex ocorre principalmente através da ferrita [84], em razão do maior coeficiente de difusão e menor solubilidade que a austenita.

Tabela 11 – Energias de Ativação para diferentes defeitos e materiais. Adaptado de [82].

Tipo de armadilhas	Temperatura de pico (K)	Energia de Ligação (kJ/mol)	Taxa de aquecimento (K/min)	Material
Sítios aprisionadores reversíveis de Hidrogênio:				
Contornos de grão	385,15	17,2	3	Ferro puro
Discordâncias	488,15	26,8	3	Ferro puro
Vazios	578,15	35,2	3	Ferro puro
Austenita retida	~493,15	-	2,6	Aço alto carbono
TiC (semicoerente)	~503,15	-	1,7	Aço baixo carbono
Interface Ferrita/Fe ₃ C	~393,15	18,4	2,6	Aço médio carbono
Discordâncias	478,15	-	2,6	Aço médio carbono
V ₄ C ₃ (coerente)	~493,15	30	2,6 . 1,7	Aço alto e baixo carbono
Sítios aprisionadores irreversíveis de Hidrogênio:				
TiC (incoerente)	~983,15	86,9	3	Aço médio carbono
MnS	~768,15	72,3	3	Aço baixa liga
Fe ₃ C	-	84	4	Aço médio carbono
Austenita retida	~873,15	55	4	Aço <i>Dual Phase</i> e Aço duplex

A partir da microestrutura bifásica dos duplex, é evidente que o caminho de difusão na ferrita não é livre, pois há grãos de austenita como obstáculos. De acordo com Owczarek e Zakroczymski [84], ao analisar as taxas de dessorção de Hidrogênio em aços duplex, o Hidrogênio pode ocorrer em duas formas: como Hidrogênio difusível absorvido na ferrita ou aprisionado reversivelmente por defeitos presentes na matriz e/ou em grãos de austenita. Dessa forma, é esperado que AID ou AISD apresentem como resultado no TDS dois picos, um relacionado ao Hidrogênio difusível que é preso em defeitos como contornos de grão ou vazios e um segundo pico em maior temperatura correspondente à difusão do Hidrogênio na austenita.

4. Materiais e Métodos

4.1. Material

O aço inoxidável super duplex Sandvik SAF 2507 processado por prensagem isostática a quente foi escolhido para este estudo em razão de sua alta aplicabilidade na indústria de petróleo gás para fabricação de peças de alta complexidade geométrica no conceito *near net shape* e uso em ambientes que requerem boa resistência mecânica e alta resistência à corrosão em meios com H₂S ou CO₂.

O material foi recebido na forma de tarugo de diâmetro de 15 cm de diâmetro por 20 cm de altura (Figura 50), processado por prensagem isostática a quente de pós metalúrgicos utilizados como matéria-prima. A composição química (% em peso) é apresentada na Tabela 12.



Figura 50 - Tarugo AISD HIP.

Tabela 12 – Composição química do AISD SAF 2507 (% em peso). Adaptado de [31].

C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	N (%)
≤0,03	≤0,8	≤1,2	≤0,035	≤0,015	25	7	4	0,3

4.2. Metodologia experimental

O escopo de testes e análises que será adotado nesta dissertação será apresentado a seguir:

4.2.1. Caracterização Microestrutural

Para realizar a caracterização microestrutural do AISD HIP na condição como recebido, ensaios metalográficos foram realizados pelo microscópio eletrônico de varredura - MEV modelo JEOL JSM 6460LV no modo de elétrons retroespalhados.

Duas amostras em forma de cubos do material como recebido com dimensões de 1 cm³ tiveram suas superfícies preparadas nas diferentes direções de processamento do tarugo, resultando em duas superfícies de análise, sendo uma na direção transversal do tarugo e outra na direção longitudinal. Dessa forma, foi possível verificar se há diferenças microestruturais nas diferentes direções do tarugo.

Após lixamento (lixas de granulometria de 200 a 1200) e polimento (pasta de diamante na sequência 6, 3 e 1 µm), o ataque utilizado para revelar a microestrutura dos cubos foi o ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico 10% com potencial de 3V e duração de 5 segundos, aproximadamente. Análises de espectroscopia por energia dispersiva (EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*) investigaram a presença de fases intermetálicas nos cubos analisados. As análises foram conduzidas sob tensão de aceleração de 20 kV e ampliação de 5000 vezes, com análises em três pontos diferentes na superfície de observação.

Uma amostra para ensaio de tração com dimensões de acordo com a norma ASTM E8/EM8-13 retirada do centro do tarugo também teve sua superfície preparada por lixamento e polimento (nas mesmas sequências utilizadas para os cubos) seguido de ataque eletrolítico. O objetivo foi acompanhar a evolução da microestrutura ao longo do eixo axial. Foram realizados aumentos de 100 a 10000 vezes com análises em diferentes regiões do corpo de prova, indo da extremidade superior à inferior. As amostras foram sujeitas a um ataque eletrolítico em solução de 20% NaOH com potencial a 3V e duração de 15 segundos, aproximadamente.

Simulações por meio do software Thermocalc[®] calcularam diagramas pseudobinários e de fração de fases, visando um melhor entendimento de quais são as fases possíveis ou intermetálicos que podem surgir no AISD em velocidades de resfriamento lentas o suficiente para permitir as condições de equilíbrio termodinâmico no sistema. A composição fornecida pelo fabricante foi utilizada na simulação, conforme Tabela 12. A base de dados utilizada no software para estas simulações foi a TCFE6.

4.2.2. Análises de Difração de Raios X (DRX)

O objetivo da análise DRX é observar os picos característicos do material com relação ao ângulo 2θ. Esta análise permite a verificação da estrutura e cálculo das frações volumétricas das fases presentes no AISD HIP, obtidas a partir dos picos característicos, de acordo com o exposto na literatura [75]. A presença de fases ou intermetálicos será avaliada nesta análise em função dos picos presentes.

As análises foram conduzidas utilizando um difratômetro de modelo Bruker D8 Discover com radiação Cu- α ($\lambda = 0,1542$ nm). Foi utilizada uma varredura de 20 a 90°, com passo de 0,02° em modo de escaneamento contínuo.

Apenas uma amostra foi analisada. Primeiramente, foi realizado o DRX na condição da amostra como recebido e, após, essa mesma amostra foi hidrogenada eletroliticamente por sete dias nas condições apresentadas na Tabela 13 e submetida à análise DRX. A amostra possuía dimensões 17,5 mm de comprimento, 10 mm de largura e 2 mm de espessura e foi usinada da base de um corpo de prova de tração não ensaiado. A Figura 51 apresenta a célula de hidrogenação eletrolítica com a amostra sendo hidrogenada.

Tabela 13 - Correntes catódicas e demais parâmetros para hidrogenação eletrolítica.

Corrente (A)	Densidade de corrente (A/cm ²)	Potencial (V)
0,06	$1,48 \times 10^{-2}$	3,6

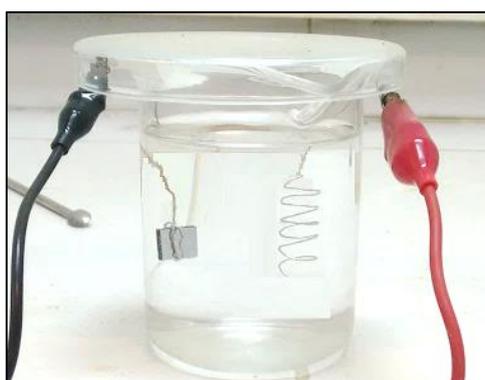


Figura 51 – Montagem da célula de hidrogenação eletrolítica em amostra para análise DRX.

4.2.3. Ensaio Mecânicos

Os ensaios mecânicos utilizaram corpos de prova com dimensões baseadas na norma ASTM E8/EM8-13 e foram usinados por eletroerosão. O equipamento utilizado na condução de todos os testes foi uma máquina de tração modelo EMIC DL 10000 com capacidade máxima de 100 kN, com ensaios realizados até a ruptura. As amostras possuíam um comprimento útil de aproximadamente 30 mm, largura de 6 mm e espessura de 2 mm.

Diferentes condições de hidrogenação foram conduzidas para avaliar diferentes mecanismos de fragilização por Hidrogênio. Assim, a metodologia de ensaios de tração seguiu a seguinte ordem de realização:

i) Ensaios de tração em amostras sem Hidrogênio (como recebido):

Ensaios de tração uniaxial em corpos de prova na condição como recebido foram realizados para obtenção das propriedades mecânicas do material, como tensão limite de escoamento, tensão limite de resistência (*Ultimate Tensile Strength* - UTS), deformação de escoamento, deformação total e tensão de ruptura. A Figura 52 apresenta um dos corpos de prova utilizados nestes testes.

A velocidade do ensaio foi de 0,5 mm/min (taxa de deformação inicial de $2,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) e o teste foram conduzidos à temperatura ambiente (aproximadamente 20°C), com duas repetições.



Figura 52 - Corpo de prova para ensaio de tração.

ii) Ensaios de tração em amostras hidrogenadas eletroliticamente em diferentes condições:

Realizaram-se ensaios de tração uniaxial em corpos de prova após hidrogenação eletrolítica em diferentes densidades de corrente para analisar o efeito de degradação das propriedades mecânicas do Hidrogênio.

A análise das propriedades mecânicas será a mesma do tópico acima sobre amostras na condição como recebido (tensão de escoamento, UTS, deformação total etc) e os testes serão realizados à mesma temperatura (aproximadamente 20°C) e velocidade (0,5 mm/min - taxa de deformação de $2,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). A hidrogenação dos corpos de prova é realizada eletroliticamente através de ensaios de polarização potenciodinâmica. Na célula (Figura 53) há o eletrólito (solução), o eletrodo de trabalho (amostra a ser hidrogenada), o eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de referência.

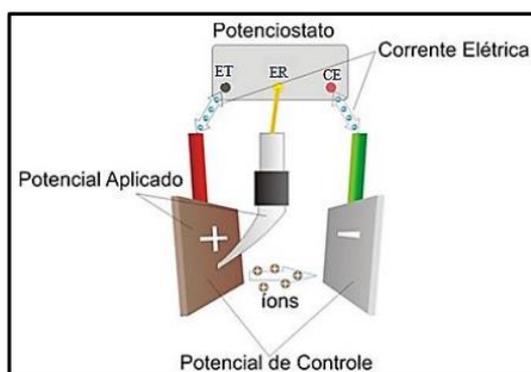


Figura 53 – Esquema de célula eletrolítica para polarização [85].

Aplica-se uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho (ET) e o eletrodo de referência (ER), controlando o nível de corrente elétrica que circula através da célula eletroquímica, entre o eletrodo de trabalho (amostra) e o contra eletrodo (CE) e a corrente elétrica varia em função do potencial aplicado.

Como no eletrodo de trabalho estão as amostras e corresponde ao catodo, reações de redução de íons H^+ presentes na solução ocorrem na superfície metálica, produzindo bolhas e, conseqüentemente, induzindo aos fenômenos de adsorção e absorção de Hidrogênio no material.

A célula de hidrogenação foi alimentada pelo modelo Autolab PGSTAT 100 de modo galvano/potenciostático. O contraeletrodo utilizado foi de platina, enquanto o eletrodo de trabalho era o próprio AISD HIP. Para cada densidade de corrente, duas amostras foram hidrogenadas em série na célula de hidrogenação. Foram selecionadas duas densidades de corrente para hidrogenação eletrolítica, apresentadas na Tabela 14. O tempo de hidrogenação das amostras para ambas as densidades de corrente foi de 12 dias e a solução utilizada foi de 3,5% NaCl. Observe que apenas o comprimento útil, que foi lixado e polido, foi exposto à hidrogenação, já que as demais partes do sistema foram vedadas com Teflon™.

Tabela 14 - Correntes catódicas e demais parâmetros para hidrogenação eletrolítica.

Corrente (A)	Densidade de corrente (A/cm²)	Potencial (V)
0,03	$3,73 \times 10^{-3}$	2,9
0,12	$1,48 \times 10^{-2}$	3,7

iii) Ensaio de tração em amostras hidrogenadas eletroliticamente sob carregamento elástico a 75% da tensão de escoamento:

Ensaio de hidrogenação sob tensão consistem na aplicação de uma tensão constante e elástica durante a hidrogenação do corpo de prova. O objetivo é observar o aumento da solubilidade de hidrogênio nas amostras decorrente da hidrogenação sob tensão elástica, com conseqüente degradação das propriedades mecânicas, conforme verificado na literatura [46].

Dois corpos de prova foram inseridos numa célula especial que comporta a solução e permite a aplicação de uma tensão uniaxial durante a hidrogenação eletrolítica, cuja célula é apresentada na Figura 54. Observe que apenas o comprimento útil, que foi lixado e polido, foi exposto à hidrogenação já que as demais partes do sistema foram vedadas com Teflon™. Para acoplar os corpos de prova à célula de hidrogenação, suas extremidades foram modificadas de forma a inserir um furo para enroscamento à célula, conforme Figura 55.

A célula de hidrogenação foi alimentada pelo modelo Autolab PGSTAT 100 de modo galvano/potenciostático. As duas amostras foram hidrogenadas em série sob o mesmo nível de tensão elástica, equivalente a 75% da tensão limite de escoamento do material (valor recomendado pela NACE). O tempo de hidrogenação foi de uma semana em uma solução 3,5% NaCl. O nível de tensão elástica foi escolhido com base em trabalhos anteriores de outros autores realizados no mesmo material [86].



Figura 54 – Célula para hidrogenação eletrolítica sob tensão elástica. Na figura à esquerda (a), esquema da célula, enquanto que na direita (b), um maior detalhamento dos corpos de prova. Observe que apenas o comprimento útil foi exposto à hidrogenação.

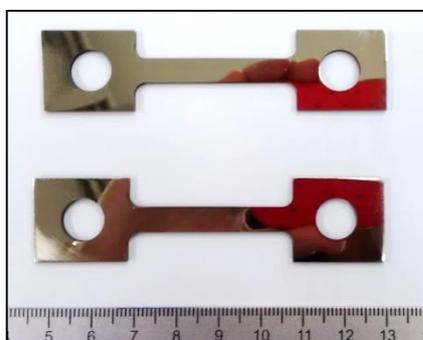


Figura 55 – Corpos de prova utilizados para teste de hidrogenação sob tensão.

A densidade de corrente escolhida para este teste foi de 0,03A, cujos parâmetros da hidrogenação eletrolítica são apresentados na Tabela 15. Este nível de corrente foi escolhido de forma a tornar possível a comparação dos efeitos de hidrogenação eletrolítica sob tensão elástica com os resultados da hidrogenação sem hidrogenação, cujo menor nível de corrente visa comprovar a gravidade do efeito fragilizador do Hidrogênio, mesmo em baixa densidade de corrente.

Tabela 15 - Correntes catódicas e demais parâmetros para hidrogenação eletrolítica.

Corrente (A)	Densidade de corrente (A/cm ²)	Potencial (V)	Carga usada durante hidrogenação (kN)
0,03	$3,73 \times 10^{-3}$	3,0	5,41

Após uma semana de hidrogenação eletrolítica nestas condições, ensaios de tração foram conduzidos em cada amostra à temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) e velocidade de ensaio de 0,5 mm/min (taxa de deformação de $2,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). A análise das propriedades mecânicas será a mesma dos tópicos anteriores (tensão de escoamento, UTS, deformação total etc).

iv) Ensaios de tração em baixa taxa de deformação em amostras hidrogenadas em ambiente com elevada fugacidade de H₂:

Ensaios de tração em ambiente de alta fugacidade de gás H₂ foram realizados para avaliar o efeito da atmosfera gasosa em alta pressão de Hidrogênio nas propriedades mecânicas em relação ao mecanismo de transporte de Hidrogênio por discordâncias geradas sob baixa taxa de carregamento. Amostras similares à da Figura 55 foram utilizadas neste teste. Foram conduzidos dois testes em amostras na condição como recebido à temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) e velocidade de ensaio de 0,01 mm/min (taxa de deformação 10^{-6} s^{-1}). A Figura 56 apresenta o arranjo deste teste.

As amostras foram hidrogenadas numa célula similar àquela utilizada para hidrogenação sob tensão, sendo acoplada à máquina de tração de forma que apenas o comprimento útil da amostra, que foi lixada e polida, esteja exposto ao ambiente de alta fugacidade de H₂, vedando-se as demais partes do sistema com Teflon™. Dessa forma, é garantindo que todo Hidrogênio que interage com o material seja proveniente da atmosfera e do material, considerando-se que a quantidade de Hidrogênio presente no aço não seja significativa. A célula de hidrogenação foi controlada pelo modelo Autolab PGSTAT 100 de modo galvano/potenciostático.

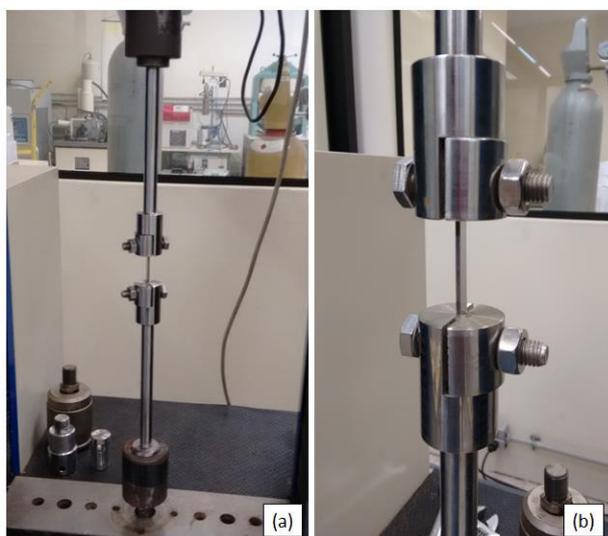


Figura 56 - Ensaio de tração a baixa taxa de deformação na amostra como recebida. À esquerda (a), apresenta-se o arranjo experimental. À direita, um maior detalhamento do corpo de prova.

Foram selecionados dois níveis de corrente: 2A e 3A, resultando nos seguintes parâmetros de ensaio apresentados na Tabela 16. Para cada nível de corrente, duas amostras foram testadas.

Tabela 16 - Correntes catódicas e demais parâmetros para hidrogenação eletrolítica em alta fugacidade de gás H₂.

Corrente (A)	Densidade de corrente (A/cm ²)	Potencial (V)
2A	1,1 x 10 ⁻¹	10
3A	1,6 x 10 ⁻¹	13

Antes de iniciar o ensaio de tração, houve um encharque de 30 minutos de hidrogenação eletrolítica dos corpos de prova, garantindo que ocorresse saturação de hidrogênio na superfície da amostra.

Após este tempo, o ensaio de tração foi conduzido à velocidade de 0,01 mm/min (taxa de deformação 10⁻⁶ s⁻¹) e à temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). A Figura 57 apresenta o arranjo experimental. A análise das propriedades mecânicas será a mesma dos tópicos anteriores (tensão de escoamento, UTS, deformação total etc).

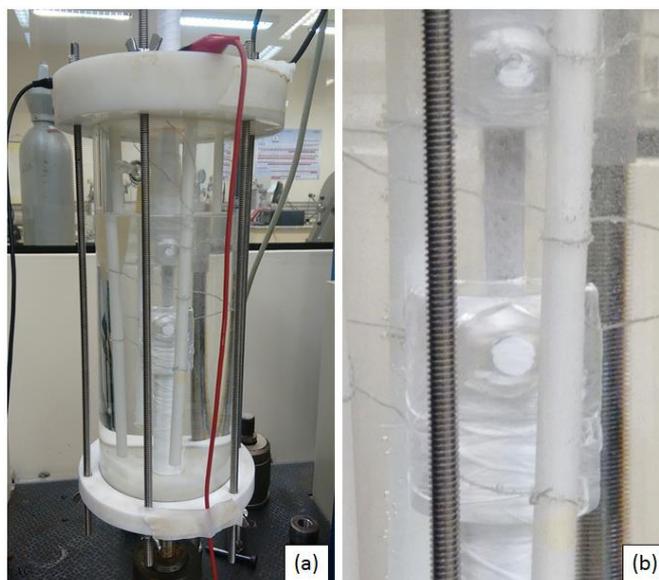


Figura 57 - Ensaio de tração a baixa taxa de deformação em amostras hidrogenadas em alta fugacidade de H₂. À esquerda (2), arranjo experimental com célula de hidrogenação. À direita, um maior detalhamento da amostra hidrogenada. Repare na grande formação de bolhas na superfície da amostra.

4.2.4. Fractografia

O objetivo da fractografia é analisar as superfícies de fratura resultantes dos ensaios de tração conduzidos no item 4.2.1. Assim, será avaliado como é alterada a superfície de fratura em função da presença de hidrogênio na microestrutura.

As superfícies de fratura foram analisadas após a realização dos ensaios de tração no MEV de marca JOEL, modelo JSM 6460LV. Foram utilizados aumentos de 20 a 10000 vezes e micrografias foram retiradas em três pontos diferentes para cada ampliação.

4.2.5. Testes de Permeação Gasosa

O objetivo da permeação gasosa é avaliar a influência da temperatura na permeabilidade e no coeficiente de difusão (D_H) do AISD HIP. Detalhes desta técnica já foram descritos na literatura [76, 87]. A bancada de testes utilizada foi a mesma desenvolvida no Laboratório de Propriedades Mecânicas – PropMec/COPPE-UFRJ.

Amostras com diâmetro de 20 mm e 0,43 mm de espessura foram usinadas de um cilindro retirado do tarugo e revestidas com uma película de paládio a fim de evitar a oxidação da superfície, já que a cinética de dissociação molecular do H_2 é lenta. Esse revestimento é necessário, pois facilita a etapa de adsorção, e conseqüentemente a permeação, evitando a formação de óxido de cromo na superfície. A Figura 58 mostra amostras utilizadas neste teste.

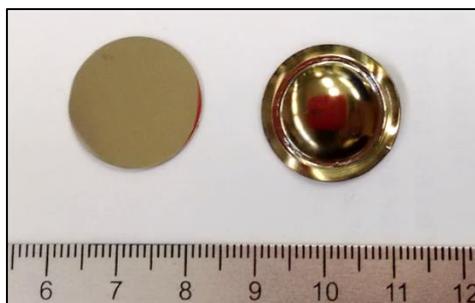


Figura 58 - Amostras utilizadas nos testes de permeação gasosa. À esquerda, amostra não testada e à direita, amostra após ensaio.

O diâmetro da glândula do porta amostras da bancada de permeação gasosa possui 13,8 mm de diâmetro. Os testes foram realizados à temperaturas de 350 à 500°C sob pressão de 20 bar de gás Hidrogênio.

4.2.6. Análises de Espectroscopia de Dessorção Térmica Programada (TDS)

Análises TDS detectam as armadilhas ou sítios aprisionadores de Hidrogênio (discordâncias, lacunas ou contornos de grão) presentes na microestrutura. Além disso, esta análise permite o cálculo das energias de ativação E_a detectadas pelos picos

resultantes da análise para, assim, poder correlacionar os tipos de armadilhas presentes no AISD HIP com as energias de ativação.

Um espectrômetro de massa quadrupolo do tipo prisma modelo QMA200-PFTFER pertencente ao Laboratório de Propriedades Mecânicas – PropMec/COPPE-UFRJ foi utilizado para essas análises. A bancada utilizada para as análises TDS é mostrada na Figura 59.

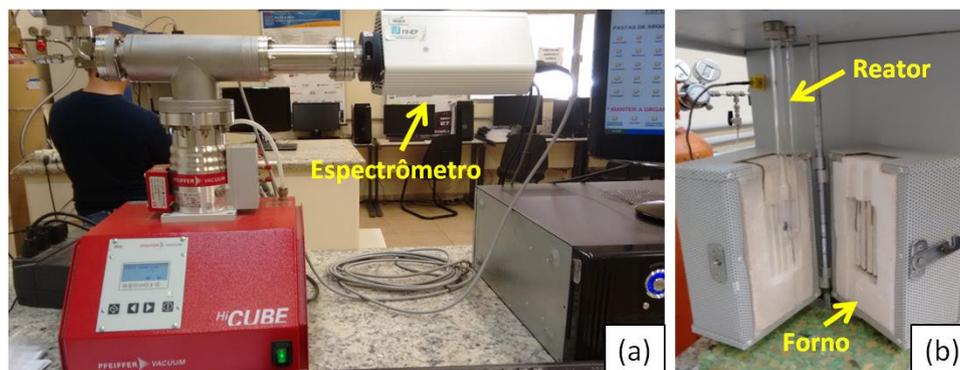


Figura 59 – Bancada de análise TDS.

Quatro taxas de aquecimento foram selecionadas para as análises TDS: 5, 10, 15 e 20°C/min. Assim, quatro amostras foram analisadas por TDS e suas dimensões e massa são detalhadas na Tabela 17.

As amostras foram usinadas de um disco de diâmetro 20 mm e foram hidrogenadas eletroliticamente, após lixamento e polimento, durante cinco dias à temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) nas condições apresentadas na Tabela 18. A Figura 60 mostra uma das amostras sendo hidrogenada. Note a formação de bolhas na superfície. A faixa de temperaturas das quatro análises TDS foi de 25 a 600°C.

Tabela 17 – Massa e dimensões das amostras utilizadas na análise TDS.

Amostra	Taxa (°C/min)	Massa (g)	Espessura (mm)	Largura (mm)	Comprimento (mm)
1	5	0,1041	0,19	3,64	15,03
2	10	0,1166	0,26	4,60	11,75
3	15	0,1119	0,28	4,20	11,99
4	20	0,1282	0,26	4,83	11,90

Tabela 18 – Dados de hidrogenação eletrolítica antes da análise TDS.

Amostra	Taxa (°C/min)	Corrente (A)	Densidade de corrente (A/cm ²)	Potencial (V)
1	5	0,03	5,48 x 10 ⁻²	3,2
2	10	0,03	5,55 x 10 ⁻²	3,2
3	15	0,03	5,96 x 10 ⁻²	3,2
4	20	0,03	5,22 x 10 ⁻²	3,1



Figura 60 – Amostra hidrogenada eletroliticamente para ensaio TDS. Observe a geração de bolhas na superfície metálica.

Ressalta-se que uma amostra foi usinada de um disco utilizado no teste de permeação gasosa em dimensões tais que permitissem sua entrada no reator do espectrômetro. No ensaio de permeação foram atingidas temperaturas superiores a 400°C. A massa da amostra utilizada nesta análise TDS após hidrogenação por 24 horas via permeação gasosa à alta temperatura é de 0,1355g. A taxa de aquecimento utilizada nesta análise foi de 10°C/min, com faixa de temperaturas indo de 25 a 700°C.

4.2.7. Diagrama esquemático da metodologia experimental

O esquema da Figura 61 resume a metodologia experimental adotada nesta dissertação de mestrado, dividida em três etapas.

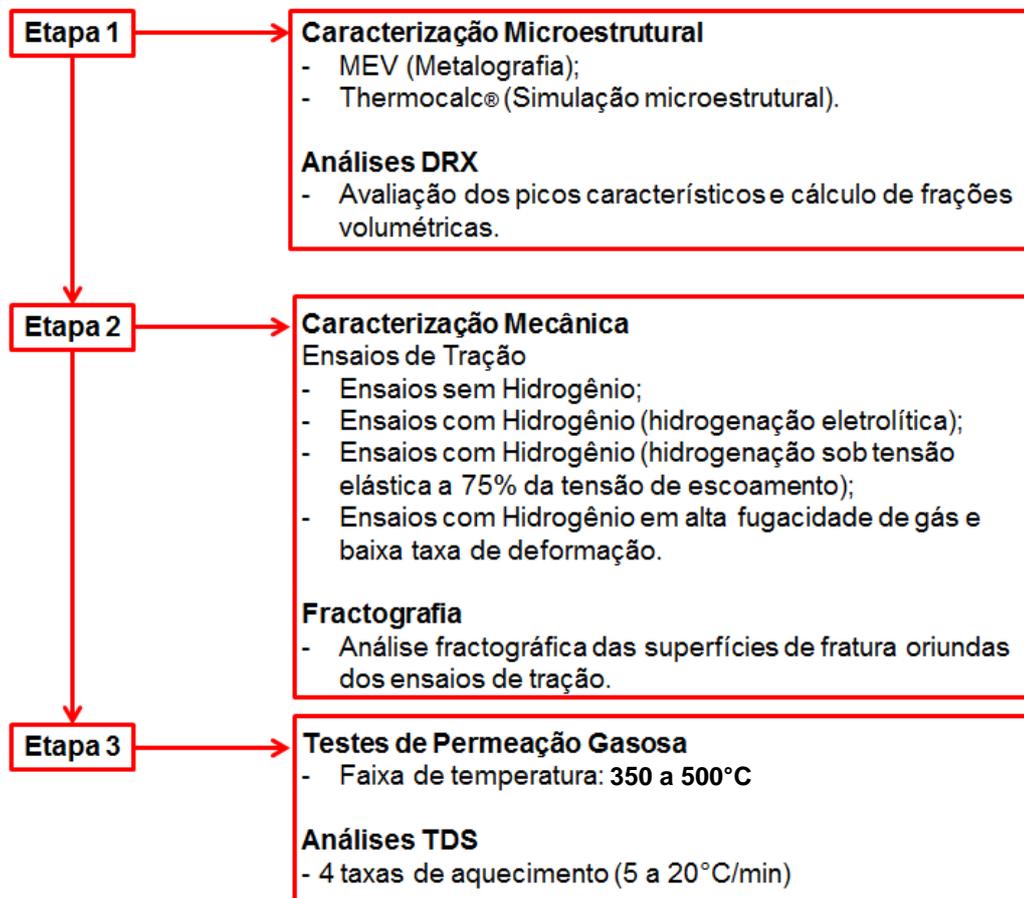


Figura 61 – Esquema da metodologia experimental.

5. Resultados e Discussão

A seguir serão apresentados os resultados experimentais desta dissertação de mestrado e suas discussões principais.

5.1. Caracterização Microestrutural

O objetivo desta seção é analisar qual a microestrutura existente no material como recebido, pois a morfologia microestrutural tem grande influência nos tipos de mecanismos de difusão de Hidrogênio. Consequentemente, a microestrutura também influenciará no nível de resistência do AISD HIP à fragilização por Hidrogênio.

5.1.1. Metalografia

A Figura 62 e a Figura 63 apresentam as micrografias do AISD HIP como recebido, obtidas por MEV nas direções transversal e longitudinal do tarugo, respectivamente. Observa-se que a microestrutura consiste de grãos de austenita (cinza claro) e de ferrita (cinza escuro), cujos pontos escuros são os poros resultantes do processo de fabricação caracterizado pela compactação de pós metalúrgicos.

O tamanho de grão calculado via processamento de imagens é de aproximadamente 15 μm para ambas as micrografias. Fases intermetálicas tais como fase σ , ϵ_{H} ou χ não foram detectadas por MEV.

Utilizando a Figura 62 e a Figura 63, a fração em volume de fases foi determinada por processamento de imagens, resultando em aproximadamente 52% de austenita e 48% de ferrita. Observe que a microestrutura em ambas as direções transversal e longitudinal do tarugo são similares, cujas fases austenita e ferrita apresentam praticamente a mesma granulometria.

Esta característica do AISD HIP é oriunda do seu processo de fabricação por compactação isostática a quente dos pós de aço inoxidável super duplex. A pressão é aplicada isostaticamente no molde contendo os pós metalúrgicos durante todo processo em alta temperatura. Logo, o tarugo resultante possuirá a mesma microestrutura em suas três dimensões e o AISD HIP apresenta propriedades isotrópicas, consequentemente.

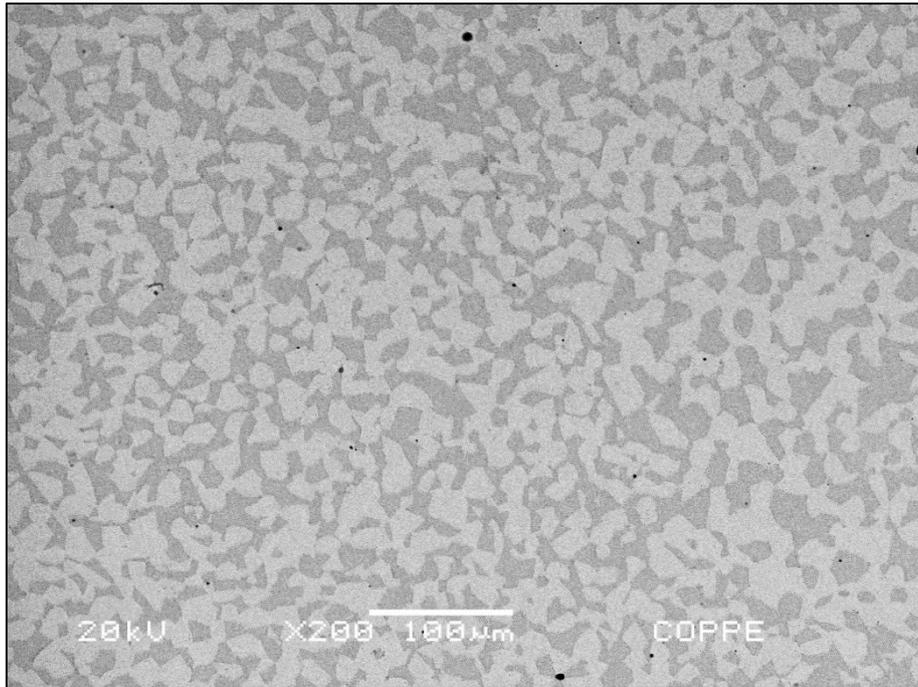


Figura 62 – Micrografia do AISD HIP observadas na direção transversal do tarugo. Ataque: Ácido Oxálico 10% a 3V e ampliação de 500x.

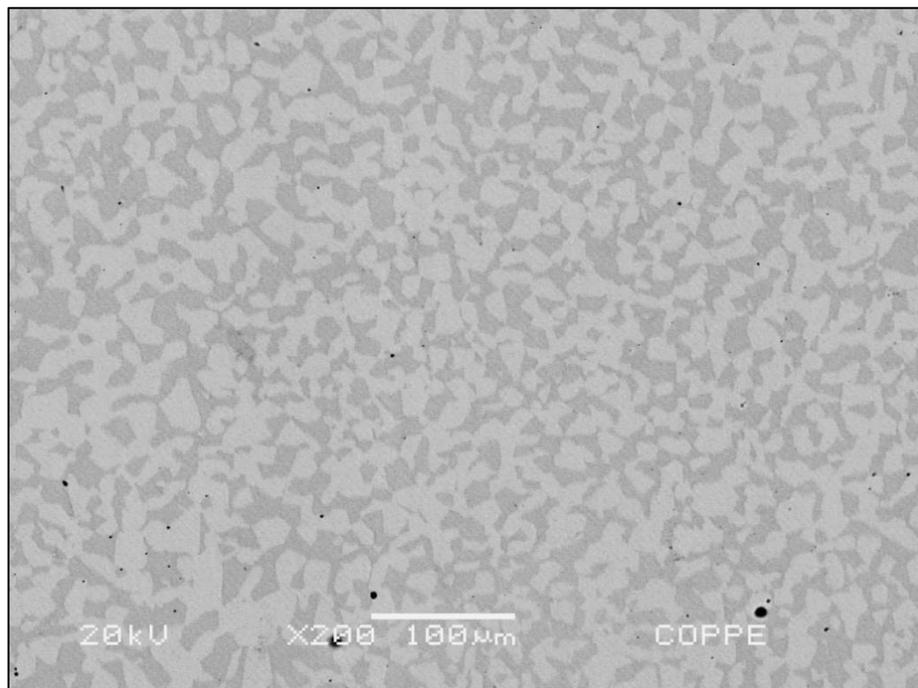


Figura 63 - Micrografia do AISD HIP observadas na direção longitudinal do tarugo. Ataque: Ácido Oxálico 10% a 3V e ampliação de 500x.

Análises EDS foram realizadas a partir de imagens obtidas em ambas as direções transversal e longitudinal para verificar a composição das fases presentes. Fases intermetálicas como fase σ ou fase χ não foram detectadas porque os pontos escuros que aparecem nas micrografias, quando analisados no EDS, não possuíam altas

quantidades de cromo ou molibdênio, características marcantes dessas fases intermetálicas e o sinal enviado ao ponto não retornava valores, fato que evidencia ser um vazio no local.

A característica mais interessante observada nas análises metalográficas foi a morfologia da interface entre as fases austenita e ferrita, apresentada com maior ampliação na Figura 64. Essa interface serrilhada possivelmente é relacionada ao processo de produção do material, caracterizado pela compactação de pós da matéria-prima em altas temperaturas, seguido de prensagem isostática.

Processos de compactação a frio dificultam a difusão no estado sólido. Porém, a alta temperatura e a alta pressão de compactação do processo HIP promovem o fenômeno difusional em ambas as fases que estão crescendo (austenita e ferrita), resultando numa interface com este aspecto serrilhado.

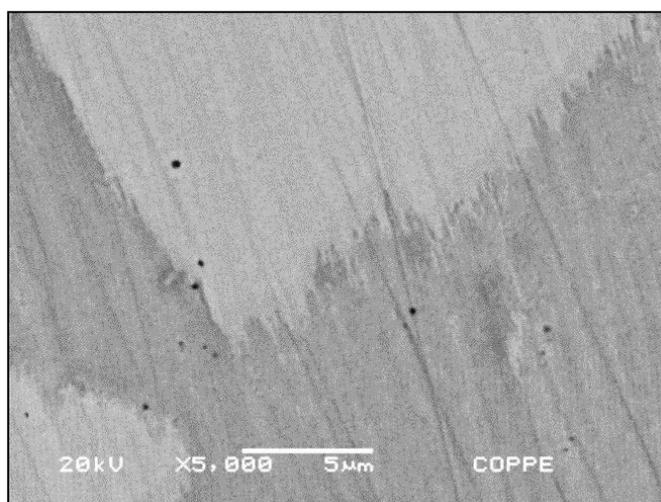


Figura 64 - Micrografias do AISD HIP observadas na direção transversal do tarugo. Ataque: Ácido Oxálico 10% a 3V e ampliação de 5000x.

A Figura 65 compara as micrografias de um AISD HIP e outro produzido por laminação a frio de mesmo grau (SAF 2507). Note que essa interface serrilhada não é observada em aços laminados a frio, como apresentado na Figura 65-b para o mesmo grau de aço. Além disso, note na diferença do caminho de difusão de hidrogênio pela interface austenita/ferrita que é mais tortuoso no material laminado.

Além disso, este tipo de interface não foi observado em aços do mesmo grau forjados, de acordo com Craidy *et al.* [7], apresentando interfaces lisas entre austenita e ferrita. A Figura 66 mostra essa diferença entre AISD HIP e forjados de mesmo grau.

Note a diferença do tamanho de grãos entre as imagens que possuem a mesma escala. De acordo com a norma DNV-RP-F112 [3], materiais produzidos pela rota HIP

possuem granulação mais fina que forjados ou laminados e as micrografias da Figura 66 comprovam esta diferença.

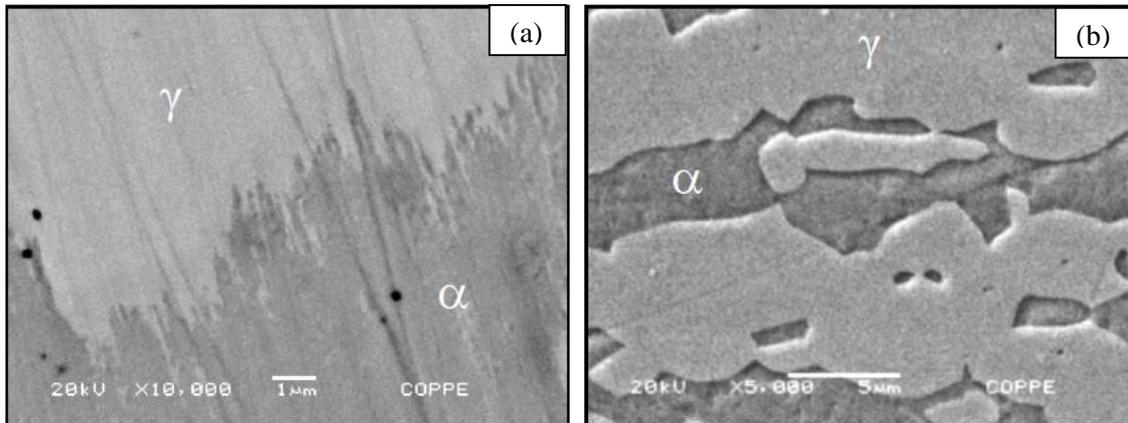


Figura 65 – Micrografias do AISD SAF 2507: (a) interface serrilhada entre austenita e ferrita do AISD HIP e (b) material laminado a frio apresentando uma interface completamente lisa (imagem cedida por Silva, B. [86]). Ambas imagens utilizaram ataque de ácido oxálico 10% a 3V.

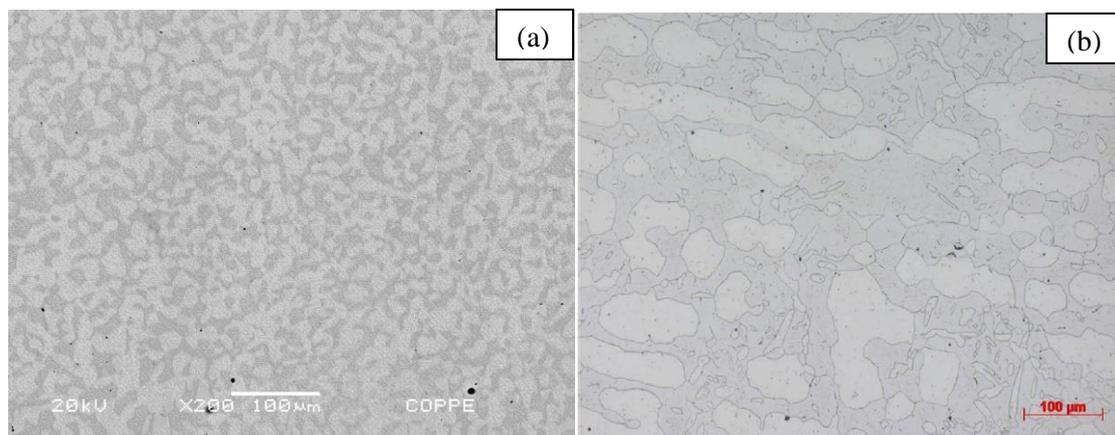


Figura 66 - Micrografias do AISD HIP SAF 2507: (a) interface serrilhada entre austenita e ferrita com grãos de 15 μm aproximadamente e (b) material forjado com interface completamente lisa apresentando ilhas de austenita (fase clara) numa matriz ferrítica (fase escura). Os grãos de austenita possuem aproximadamente 71 μm (Referência [7]). Ambas as imagens utilizaram ataque de ácido oxálico 10% a 3V e 5V, respectivamente.

Uma atenção especial deve ser feita às interfaces serrilhadas dos AISD HIP, resultante do processo de compactação isostática a quente porque elas podem contribuir com mais área de superfície entre as fases. Consequentemente, essa interface é uma região preferencial para solubilizar Hidrogênio, pois essa interface serrilhada possui maior área, logo maior é a região para solubilizar o Hidrogênio.

Trincas em aços super duplex geralmente se propagam através de clivagem na ferrita, enquanto que a ferrita atua como uma barreira ao processo [60]. Se o espaçamento interaustenítico for menor que 30 μm, a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio nos aços duplex pode ser reduzida de acordo com a norma DNV-RP-F112 [3]. A presença de poros na microestrutura do AISD HIP, oriundos do processo via

compactação de pós-metálicos especiais também podem atuar como sítios aprisionadores de hidrogênio no material.

A fim de verificar onde era predominante a formação da interface serrilhada no tarugo produzido por HIP, uma varredura metalográfica conduzida por MEV foi realizada ao longo do eixo longitudinal do tarugo. Um corpo de prova de tração foi usinado do centro do tarugo e foram retiradas imagens de sua superfície no topo (região 1 - zona mais periférica do tarugo), no centro (região 2) e na parte inferior da amostra (região 3 - zona mais próxima ao centro do tarugo), conforme esquema da Figura 67.

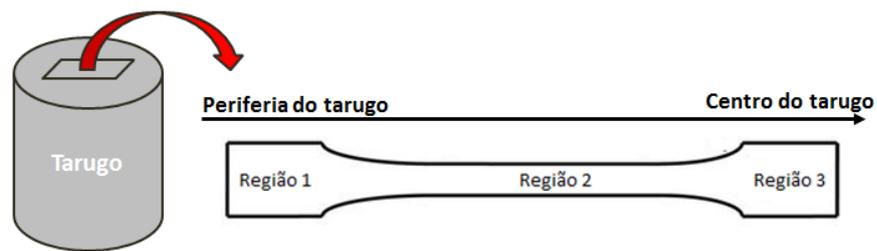


Figura 67 – Corpo de prova usinado do centro do tarugo para varredura metalográfica.

A Figura 68 mostra a micrografia retirada na região 1, localizada na periferia do tarugo. Alguns traços de serrilhamento entre as fases austenita e ferrita foram observados e destacados em amarelo. Note que as fases parecem mais serrilhadas em um lado do que no outro, indicando que o gradiente de pressão pode ter alguma influência na orientação do serrilhamento.

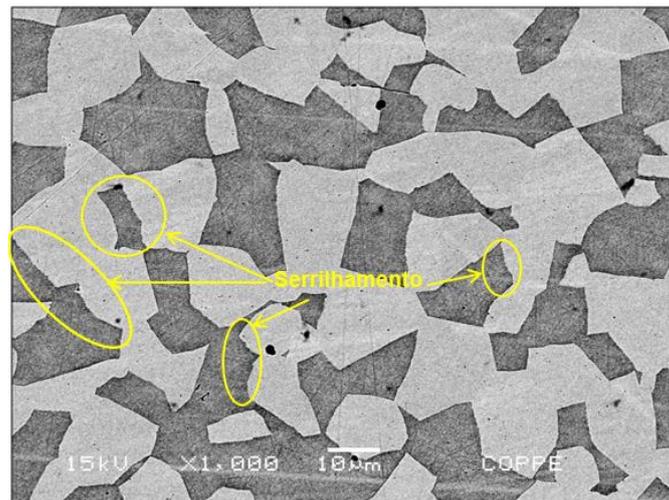


Figura 68 - Micrografia do AISD HIP SAF 2507 retirada na zona periférica do tarugo (região 1). Ataque: NaOH 20% a 3 V.

A Figura 69 mostra a micrografia retirada na região 2, localizada entre a periferia e o centro do tarugo. O serrilhamento entre as fases austenita e ferrita também é

observado nesta imagem, possuindo esta mesma característica do lado de uma fase ser mais serrilhado que outro.

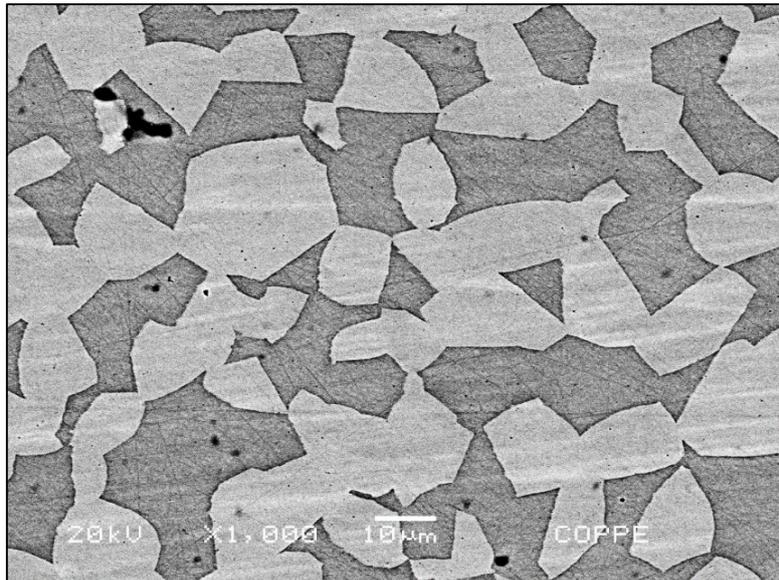


Figura 69 - Micrografia do AISD HIP SAF 2507 retirada entre a zona periférica e a zona central do tarugo (região 2). Ataque: NaOH 20% a 3 V.

Para melhor observação dessa diferença, a Figura 70, a Figura 71 e a Figura 72 apresentam ampliações de uma região da Figura 69. Na Figura 70, veja que o lado esquerdo da imagem apresenta uma interface serrilhada (aumento na Figura 71), enquanto o lado direito apresenta uma interface lisa (aumento na Figura 72).

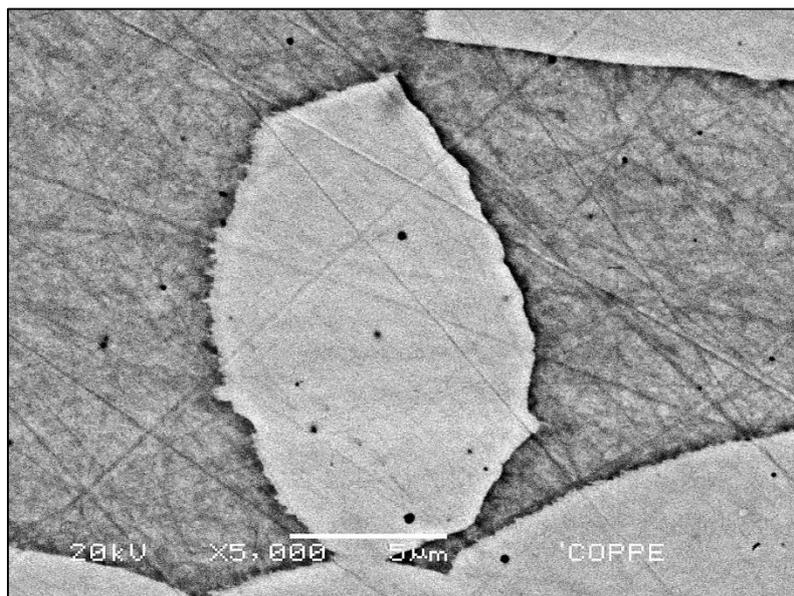


Figura 70 - Micrografia do AISD HIP SAF 2507 retirada entre a zona periférica e a zona central do tarugo (região 2). Ataque: NaOH 20% a 3 V.

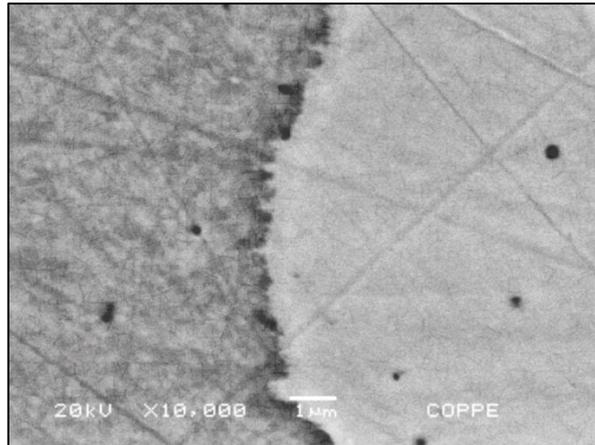


Figura 71 - Micrografia do AISD HIP SAF 2507 retirada entre a zona periférica e a zona central do tarugo (região 2). Ataque: NaOH 20% a 3 V.

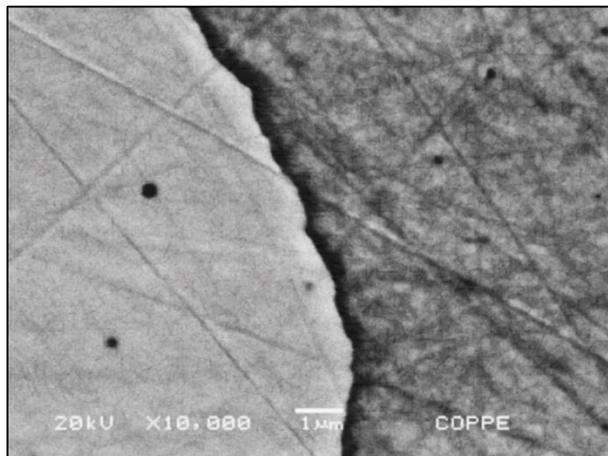


Figura 72 - Micrografia do AISD HIP SAF 2507 retirada entre a zona periférica e a zona central do tarugo (região 2). Ataque: NaOH 20% a 3 V.

Finalmente, a Figura 73 apresenta a micrografia retirada na região 3, localizada no centro do tarugo. Não foram observados traços de serrilhamento entre as fases austenita e ferrita nesta região da amostra.

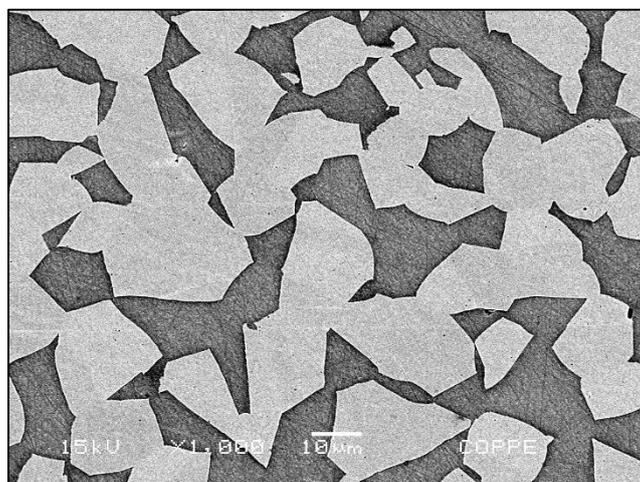


Figura 73 - Micrografia do AISD HIP SAF 2507 retirada na zona central do tarugo (região 3). Ataque: NaOH 20% a 3 V.

Portanto, a varredura metalográfica possibilitou concluir que a interface serrilhada era presente em maior intensidade na região externa ao tarugo do que na região interna (central) que apresentou uma interface mais lisa entre austenita e ferrita. O esquema da Figura 74 resume o que foi obtido.

A extremidade do tarugo é aquela mais sujeita aos efeitos das altas temperaturas e pressões presentes durante o processo HIP para fabricação da peça, já que estas regiões são aquelas que estão em contato direto com o molde metálico. Assim, os mecanismos de difusão, que são os prováveis responsáveis pela formação desta interface serrilhada entre austenita e ferrita, ocorrem em maior intensidade. Dessa forma, as extremidades do tarugo tendem a possuir uma maior evidência de serrilhamento do que na zona central do tarugo.

Esta característica do processo de fabricação HIP poderá influenciar quais as regiões da peça que possuirão maior tolerância à fragilização por hidrogênio. As regiões com mais área de superfície disponível, ou seja, aquelas que possuem maior presença da interface serrilhada são os locais com maior nível aprisionamento de hidrogênio na microestrutura, já que esta interface serrilhada pode funcionar como um sítio aprisionador de hidrogênio.

Conseqüentemente, essas regiões periféricas serão menos susceptíveis à fragilização por hidrogênio, pois maior é a quantidade de interface α/γ . No caso do tarugo observado, a região central é menos tolerante à fragilização por Hidrogênio do que a zona periférica, já que possui uma interface entre austenita e ferrita mais lisa.

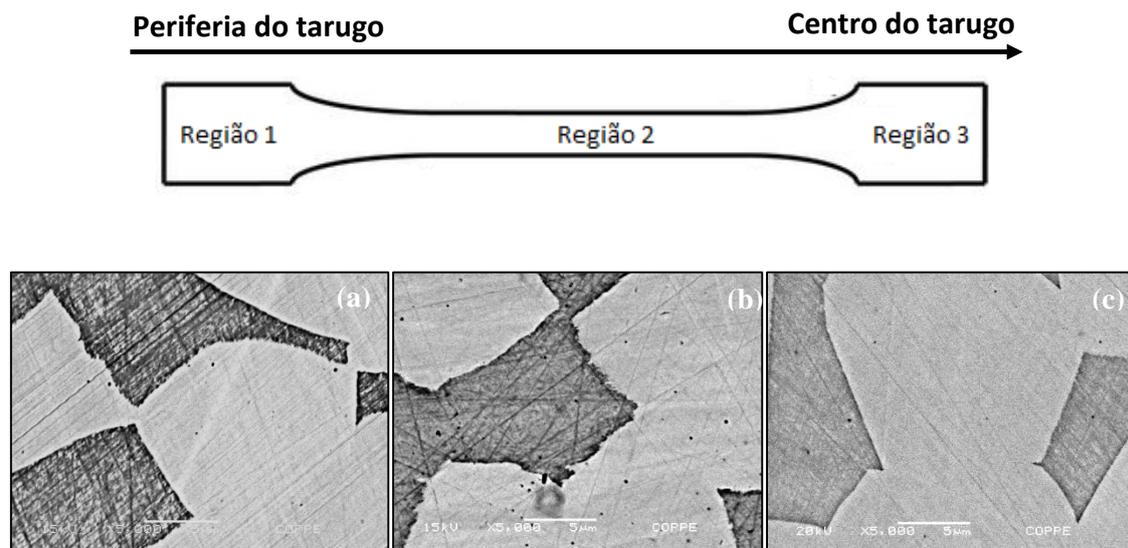


Figura 74 – Micrografias do AISD HIP em diferentes regiões do tarugo (a) região mais periférica, (b) intermediária e (c) central. Ataque: NaOH 20%.

5.1.2. Simulação microestrutural via Thermocalc®

A Figura 75 apresenta o diagrama de fração volumétrica de fases em função da temperatura obtidas através da simulação utilizando o Thermocalc®, a partir da composição química fornecida pelo fabricante apresentada na Tabela 11. Este diagrama foi elaborado em condições de resfriamento lentas o suficiente para garantir o equilíbrio termodinâmico do sistema. Essas condições de resfriamento já são configuradas no próprio *software* do Thermocalc®. O objetivo deste diagrama é auxiliar no entendimento de quais fases são possivelmente presentes no AISD HIP nesta composição específica em função da temperatura que se inicia o tratamento térmico ou à temperatura que o material está sujeito.

De acordo com o diagrama da Figura 75, nesta composição do AISD HIP, em temperaturas acima de 1200°C, austenita e ferrita são as únicas fases presentes na microestrutura. Em torno de 1100°C, é promovida a formação de Cr₂N, apesar deste intermetálico não ter sido detectado nas análises DRX (seção 5.2) e nas análises metalográficas (seção 5.1.1).

A precipitação de compostos intermetálicos como fase σ ou χ também ocorrem a partir de 1100 e 800°C, respectivamente, de acordo com o diagrama de fases, porém em baixas concentrações. A precipitação de fase sigma foi detectada por análise DRX e fase martensita ϵ_H não se formou após o resfriamento simulado pelo Thermocalc®.

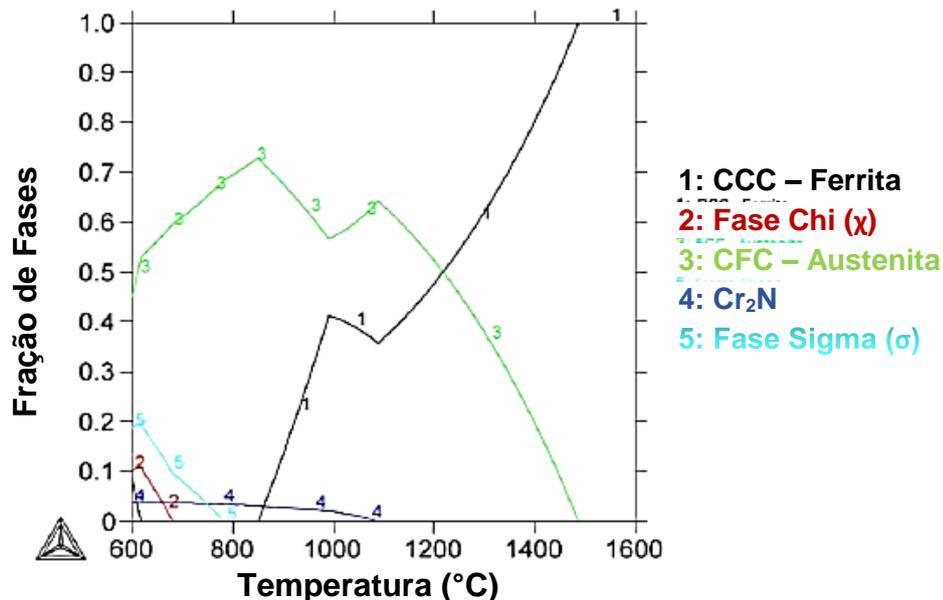


Figura 75 – Diagrama de fração em volume para AISD SAF 2507 HIP.

Esta simulação por Thermocalc® mostrou que dependendo do tratamento térmico ao qual o material é sujeito é possível a formação de fases intermetálicas no AISD HIP. Dados da literatura [30] informam que a fabricação de aços super duplex requer atenção

devido à possibilidade de formação de fases deletérias devido ao alto teor de elementos de liga, principalmente cromo (aproximadamente 25%) e molibdênio (em torno de 4%), dependendo da temperatura do tratamento térmico. A composição química dos AISD favorece a formação de fases deletérias tais como σ (35-55% Fe, 25-40% Cr, 11-25% Mo) e χ (35-50% Fe, 20-35% Cr, 20-22% Mo) [8,32].

Veja que no diagrama da Figura 75 uma temperatura adequada para iniciar o tratamento térmico de solubilização no AISD HIP é acima de 1100°C, pois as fases intermetálicas estão solubilizadas e o aço inicia o tratamento com uma microestrutura bifásica. A literatura [9] indica que 1000°C é uma temperatura comum para tratamento térmico por solubilização em aços inoxidáveis duplex. Porém, para AISD a solubilização é feita entre 1100 e 1150°C. Este dado mostra a importância da simulação via composição química da liga, pois seus resultados fornecem com mais precisão a temperatura à qual esta liga especificamente deve ser sujeita ao tratamento térmico, a fim de evitar a formação de fases deletérias e indesejáveis.

5.2. Análise de Difração por Raios X (DRX)

A Figura 76 e a Figura 77 apresentam os difratogramas resultantes da análise DRX para o AISD HIP nas condições como recebido e hidrogenado eletroliticamente por uma semana sob 0,06A de corrente catódica, respectivamente. Em ambos os casos, foram detectados os picos característicos da austenita e da ferrita com parâmetros de rede calculados em 3,659 Å e 2,931 Å, respectivamente. Estes valores foram calculados de acordo com a Lei de Bragg (Equação 25) e estão de acordo com aqueles informados na literatura, como mostrado na Tabela 19.

A fase σ foi detectada na análise DRX tanto no material como recebido quanto no material hidrogenado. Porém, a análise metalográfica por MEV não detectou esta fase. Já a fase martensita ϵ_H foi detectada pelo DRX apenas após hidrogenação eletrolítica. Os parâmetros de rede obtidos na análise e apresentados na Tabela 19 para fase σ e fase martensita ϵ_H também estão coerentes com a literatura. As frações de fase foram calculadas pela intensidade dos picos principais de acordo com a Equação 27 e estão listadas na Tabela 20.

Conforme discutido na seção 3.9.1, a hidrogenação eletrolítica pode originar fases por um mecanismo de transformação da austenita, decompondo-se em martensita épsilon (ϵ_H) [72]. A martensita ϵ_H , ou martensita gerada por deformação, apareceu no material devido aos esforços compressivos na superfície que são devidos ao efeito de adsorção do hidrogênio durante a hidrogenação catódica.

Apesar da baixa fração volumétrica de fases deletérias presentes (3% de fase σ e 3,08% de fase ϵ_H), estas fases são indesejáveis no AISD HIP porque sua presença pode favorecer os mecanismos de propagação de trincas, fato que reduz a tenacidade à fratura do material. A presença dessas fases é ainda mais grave em meios onde o Hidrogênio é presente, pois este, conforme discutido na seção 3.8.8, reduz a energia superficial para criação de novas superfícies, facilitando a nucleação de trincas no material.

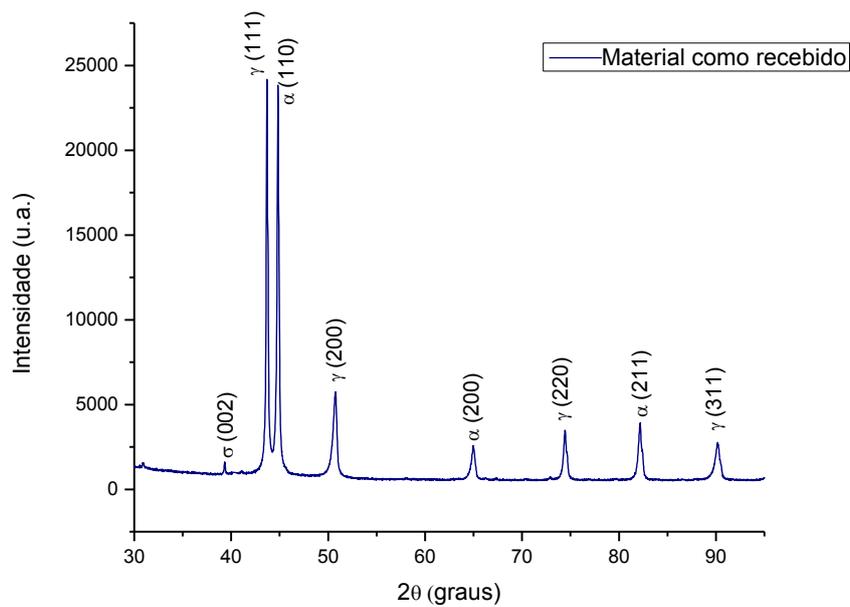


Figura 76 – Padrão de difração de raios X para AISD HIP SAF 2507 como recebido.

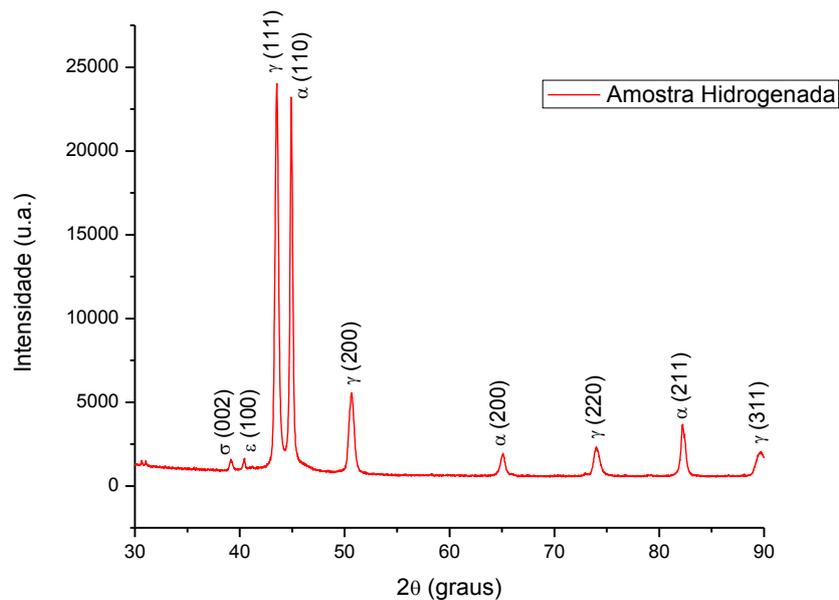


Figura 77 - Padrão de difração de raios X para AISD HIP SAF 2507 após hidrogenação eletrolítica de 7 dias sob corrente de 0,06A.

Tabela 19 – Parâmetros de rede cristalina obtidos para as fases detectadas na análise DRX.

Fase	Estrutura Cristalina	Parâmetro de rede "a" (nm) (Literatura)	Parâmetro de rede "a" (nm) (Calculado)	Parâmetro de rede "c" (nm) (Literatura)	Parâmetro de rede "c" (nm) (Calculado)
Austenita (γ)	CFC	0,36599 [71]	0,35375	-	-
Ferrita (α)	CCC	0,29315 [71]	0,29619	-	-
Sigma (σ) em liga Fe-Cr	TCC	0,879 [88, 89]	0,87998	0,454 [88, 89]	0,45947
Martensita Épsilon (ϵ_H)	TCC	0,2548 [90]	0,22326	0,4162 [90]	0,42545

Tabela 20 – Fração volumétrica de fases calculadas pela análise dos picos do DRX.

Amostra	Fração Volumétrica de fases (%)			
	Austenita (γ)	Ferrita (α)	Sigma (σ)	Martensita Épsilon (ϵ_H)
Material como recebido	48,14	48,61	3,25	-
Material hidrogenado	46,82	47,10	3,00	3,08

5.3. Ensaios Mecânicos, Fractografia e efeito do Hidrogênio nas Propriedades Mecânicas

Esta seção será dividida em quatro etapas as quais serão organizadas conforme o modo de hidrogenação das amostras para analisar os diferentes mecanismos de fragilização possíveis nos AISD HIP.

5.3.1. Ensaios Mecânicos no material como recebido e após hidrogenação eletrolítica (baixo nível de corrente catódica)

As propriedades mecânicas do AISD HIP nas condições como recebido e hidrogenado via hidrogenação eletrolítica durante 12 dias foram obtidas por ensaios de tração. As correntes utilizadas para hidrogenação eletrolítica foram 0,03A e 0,12A, cujas densidades de corrente são $3,73 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ e $1,48 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, respectivamente. Os ensaios foram conduzidos a uma taxa de deformação de $2,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. As curvas de tração são apresentadas na Figura 78 e os parâmetros mecânicos extraídos das curvas são mostrados na Tabela 21.

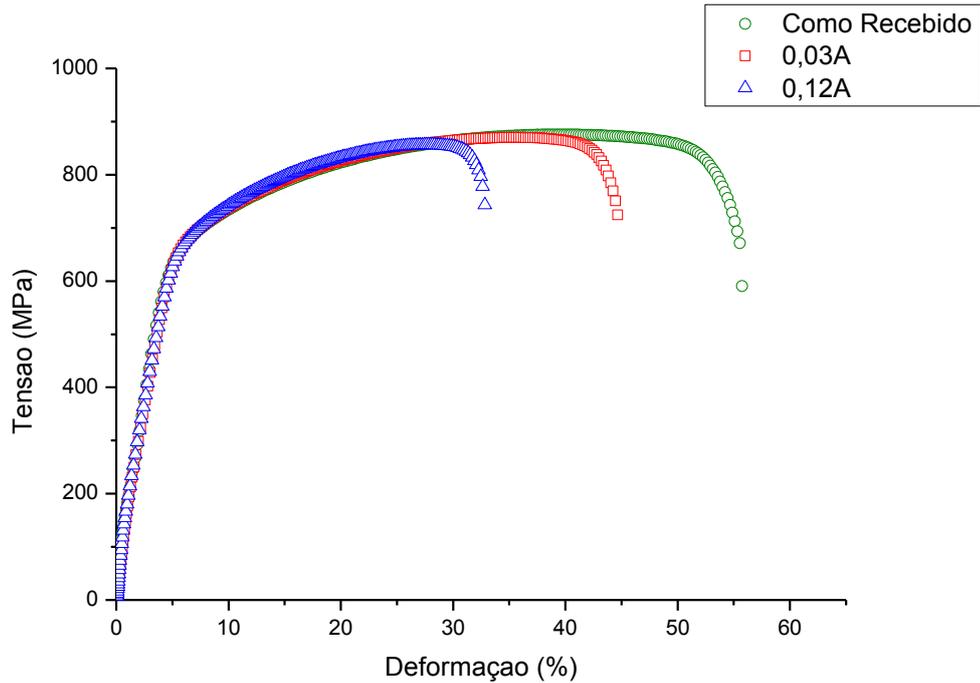


Figura 78 – Ensaio de tração no AISD HIP SAF 2507 nas condições como recebido e após hidrogenação eletrolítica por 12 dias (correntes catódicas de 0,03A e 0,12A).

Tabela 21 – Resultados das propriedades mecânicas médias do AISD HIP SAF 2507 como recebido e após hidrogenação catódica. Desvios padrão estão entre parênteses.

Amostra	Deformação de escoamento ϵ_Y (%)	Tensão de Escoamento σ_Y (MPa)	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)
Como recebido	5,5 (0,8)	655 (11)	876 (5)	55,6 (0,1)
0,03 A	6,1 (0,6)	672 (8)	870 (1)	44,5 (0,8)
0,12 A	5,8 (0,6)	663 (7)	856 (4)	32,9 (1,6)

Os resultados mostram que a permeação de hidrogênio através da superfície do material induziu à fragilização do material, em termos de redução da ductilidade e tenacidade (menor área na curva tensão-deformação), pois foi observada uma queda nos valores de limite de resistência à tração e de alongamento quando o AISD HIP foi hidrogenado. Inclusive, é notada uma grande redução dos valores de alongamento em todos os níveis de corrente, caindo de 55,6% do material não hidrogenado para 32,9% (queda de 40,8%) quando hidrogenado sob corrente de 0,12A.

Os valores de tensão e deformação de escoamento não variaram muito após a hidrogenação, considerando os desvios padrão obtidos. Porém, a hidrogenação eletrolítica levou a uma pequena queda nos valores de limite de resistência à tração,

indo de 876 MPa no material como recebido para 856 MPa após hidrogenação eletrolítica sob 0,12A de corrente (pequena queda percentual de 2,3%).

Ressalta-se que o tempo de hidrogenação (12 dias) não é suficiente para garantir a permeação do Hidrogênio da superfície metálica até o centro do corpo de prova, pois a difusão no estado sólido à temperatura ambiente no AISD é lenta (coeficiente de difusão da ordem de 10^{-15} m/s² [47]). Portanto, a fragilização induzida pela presença de Hidrogênio se deu principalmente na região próxima à superfície metálica e já foi suficiente para gerar uma queda no limite de resistência e no alongamento total do AISD HIP.

A microestrutura do AISD HIP influencia a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio sob tensão (*Hydrogen Induced Stress Cracking* - HISC) e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas. Essa influência ocorre em termos da quantidade de ferrita presente (que quanto maior, mais se facilitam os mecanismos do HISC) e o espaçamento interaustenítico (que quanto menor, mais resistente ao HISC é o material). A susceptibilidade de uma liga ao HISC também é fortemente influenciada pelas características de ingresso do Hidrogênio no material, medida pela eficiência de entrada de Hidrogênio e a força dos sítios aprisionadores [91], incluindo a temperatura de hidrogenação.

A entrada de Hidrogênio no AISD está relacionada à fugacidade; ao nível de corrente catódica ou pressão parcial de Hidrogênio aplicada no sistema; à qualidade superficial (presença de depósitos ou impurezas); e a capacidade de formação de óxidos na superfície metálica, devido à exposição ao ar.

Em geral, altas fugacidades são obtidas ao se aplicar um alto nível de corrente catódica ou altas pressões parciais de gás Hidrogênio, que tendem a quebrar estes óxidos superficiais que agem como barreiras à penetração de Hidrogênio. Ao quebrar estes óxidos os fenômenos de adsorção e absorção ocorrem mais facilmente. A aplicação da corrente catódica é geralmente mais efetiva em gerar Hidrogênio na superfície metálica do que um ambiente de alta fugacidade de gás hidrogênio, pois a resistência dos depósitos óxidos tende a ser menor. Logo, a hidrogenação ocorre mais facilmente no material.

Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos com o AISD HIP mostraram que quanto maior o nível de corrente catódica, um nível maior de fugacidade é obtido, gerando uma maior produção de Hidrogênio na superfície. Dessa forma, ocorreu um maior ingresso de Hidrogênio no AISD que induziu a uma queda nas propriedades mecânicas, pois houve tempo para adsorção, absorção e permeação de Hidrogênio.

Geralmente, quanto maior a corrente catódica aplicada, maior é a queda das propriedades mecânicas porque mais Hidrogênio é gerado na superfície. Isto induz à

maior ocorrência de fenômenos de adsorção e absorção de Hidrogênio através do material, já que um maior nível de corrente produziria mais Hidrogênio na superfície numa mesma duração de tempo. Porém, ressalta-se que existe um valor ótimo de corrente que induz à maior fragilização porque correntes muito altas geram altos níveis de fugacidade e de formação de bolhas de Hidrogênio, que atrapalham a ocorrência de fenômenos de adsorção na superfície metálica, já que o Hidrogênio não tem tempo para ser adsorvido na superfície.

A análise fractográfica das superfícies após ensaios de tração são apresentadas nas Figura 79, Figura 80 e Figura 81. Observa-se na Figura 79-a e Figura 79-b, as superfícies de fratura de amostras como recebidas são apresentadas na região central e periférica, respectivamente. Ambas as superfícies apresentaram um modo de fratura dúctil, caracterizado pela presença de *dimples* típicos do modo de fratura dúctil.

Já para as amostras hidrogenadas em 0,03A e 0,12A (Figura 80 e Figura 81, respectivamente), a análise fractográfica apresentou zonas com características de fratura frágil na região das bordas, com marcas de rios (resultantes do crescimento de trincas) e planos de clivagem (oriundos da rápida propagação de trincas). Porém, a região central das superfícies de fratura mostrou comportamento dúctil.

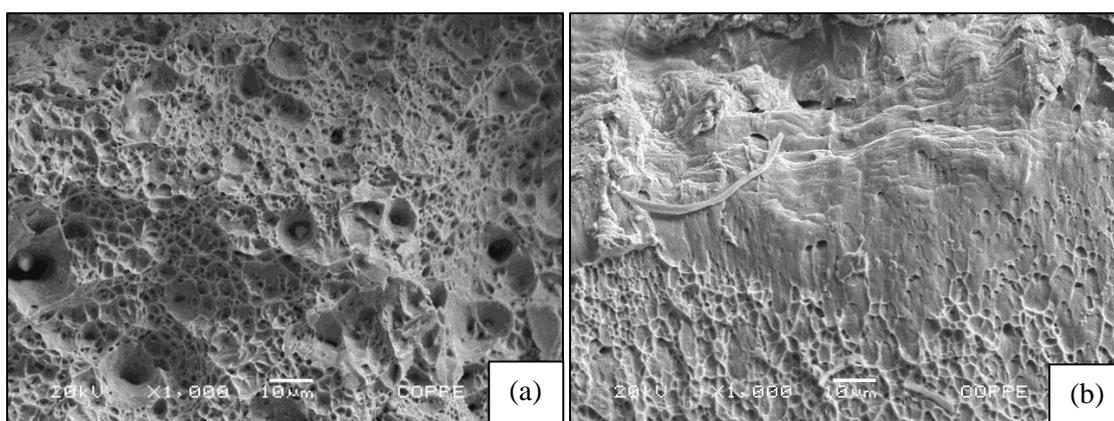


Figura 79 - Superfícies de fratura. Amostras como recebido – (a) centro e periferia (b).

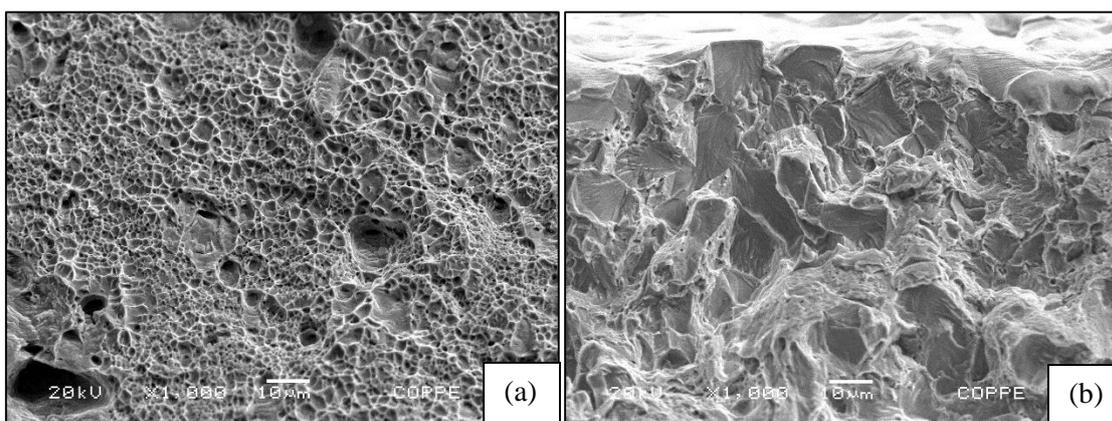


Figura 80 - Superfícies de fratura. Amostras hidrogenadas eletroliticamente por 12 dias a 0,03A – (a) centro e periferia (b).

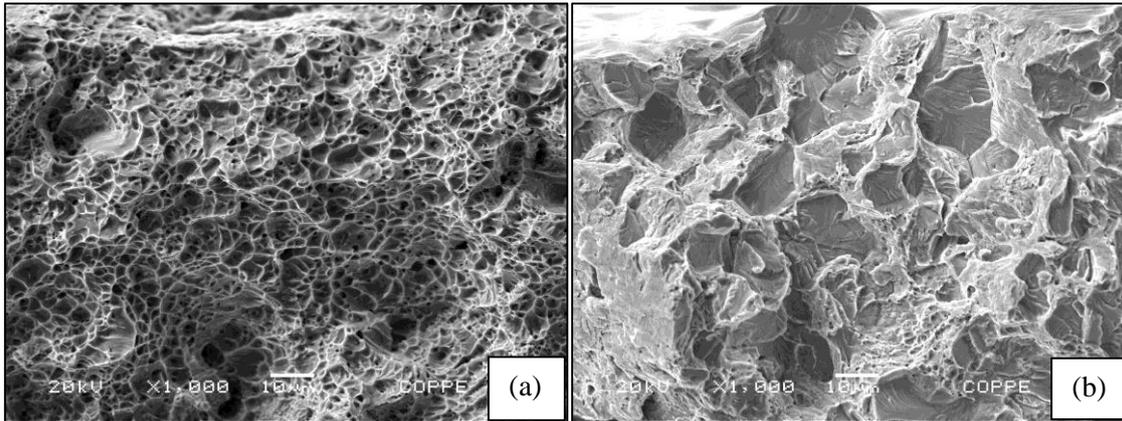


Figura 81 – Superfícies de fratura. Amostras hidrogenadas eletroliticamente por 12 dias a 0,12A – (a) centro e periferia (b).

Esta mudança de comportamento frágil-dúctil ocorre porque o tempo de hidrogenação eletrolítica de 12 dias não foi suficiente para garantir que o Hidrogênio permeasse da superfície metálica até o centro do corpo de prova. Note que o fenômeno de difusão no estado sólido à temperatura ambiente no AISD é lento.

Assim, a fragilização ocorreu principalmente na região próxima à superfície metálica, ou seja, nas bordas, permanecendo o centro do aço dúctil como o material como recebido.

O material começa a ser hidrogenado na superfície metálica, logo o caminho de permeação de hidrogênio é da periferia ao centro. Assim, essa será a primeira região a apresentar um comportamento frágil, caracterizado por um modo de fratura intergranular. Note que o modo de fratura do corpo de prova se modifica devido à hidrogenação, passando de dúctil para frágil, conforme Figura 82.

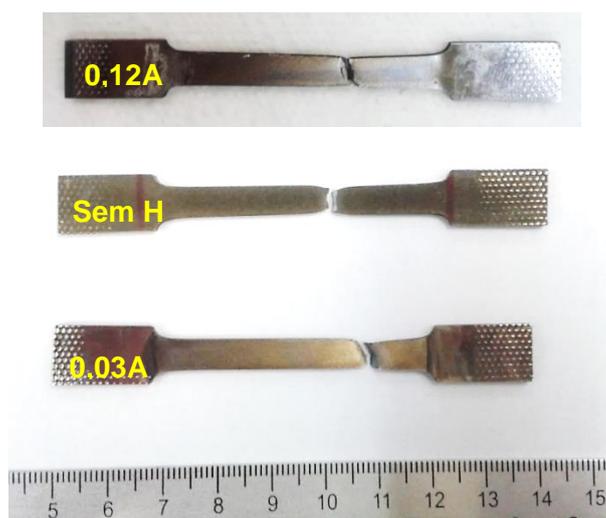


Figura 82 – Mudança de comportamento dúctil (antes de hidrogenação) para frágil (após hidrogenação) em diferentes níveis de corrente.

Trincas laterais secundárias foram observadas perpendicularmente à direção de carregamento nas amostras hidrogenadas nos dois níveis de corrente (0,03A e 0,12A). A Figura 83 mostra imagens retiradas durante o ensaio de tração de uma das amostras hidrogenadas sob corrente catódica de 0,03A. É possível observar as trincas laterais que se formaram na superfície do corpo de prova, resultantes do processo de fragilização devido à presença de Hidrogênio no aço.

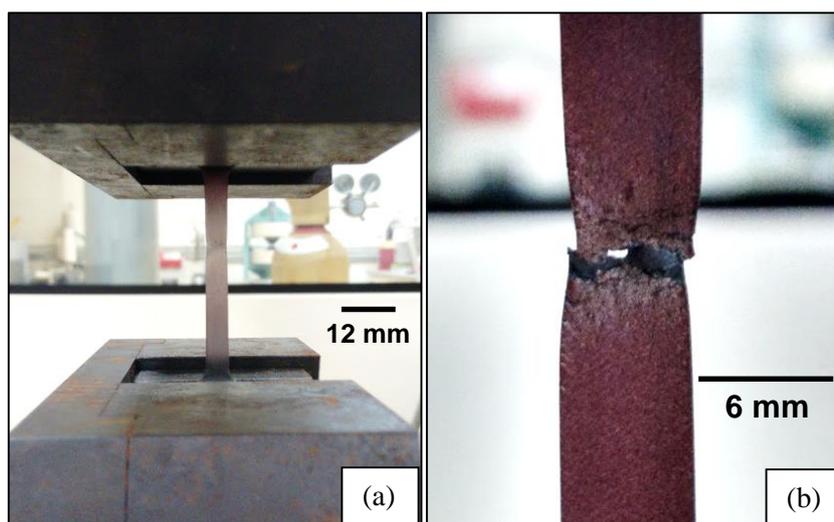


Figura 83 - Imagens do ensaio de tração de uma das amostras hidrogenadas sob 0,03A de corrente catódica. Em (a), momento que o material espesçoça. Em (b), momento da fratura do corpo de prova, evidenciando as trincas laterais perpendiculares ao eixo axial que se formaram durante o ensaio.

A Figura 84 apresenta mais imagens das trincas laterais geradas nas amostras hidrogenadas. Na Figura 84-a, observa-se de forma ampla a superfície de fratura na amostra hidrogenada a 0,12A, com suas trincas laterais evidenciadas na Figura 84-b. As imagens da Figura 84-c e Figura 84-d mostram que na superfície gerada diretamente abaixo da trinca, há regiões que apresentam comportamento de fratura frágil, devido aos planos de clivagem e marcas de rios presentes.

Isto significa que essas trincas laterais se propagaram pelo material de forma frágil. Essas trincas se propagaram mais facilmente no AISD HIP devido à presença de Hidrogênio na microestrutura porque este induz à fragilização na superfície metálica pelo fenômeno de HISC. Além disso, alguns autores [67] reportaram que o aumento do potencial químico de hidrogênio reduz a energia livre para formação de novas superfícies, fato que facilita a nucleação e crescimento de trincas no material.

A Figura 84-e apresenta a transição de comportamento frágil-dúctil que ocorre na superfície de fratura, já que este tempo de hidrogenação utilizado (12 dias) não é suficiente para que o Hidrogênio permeie da superfície até o centro do material. Portanto, o comprimento fragilizado é aquela até onde o Hidrogênio consegue permear no material.

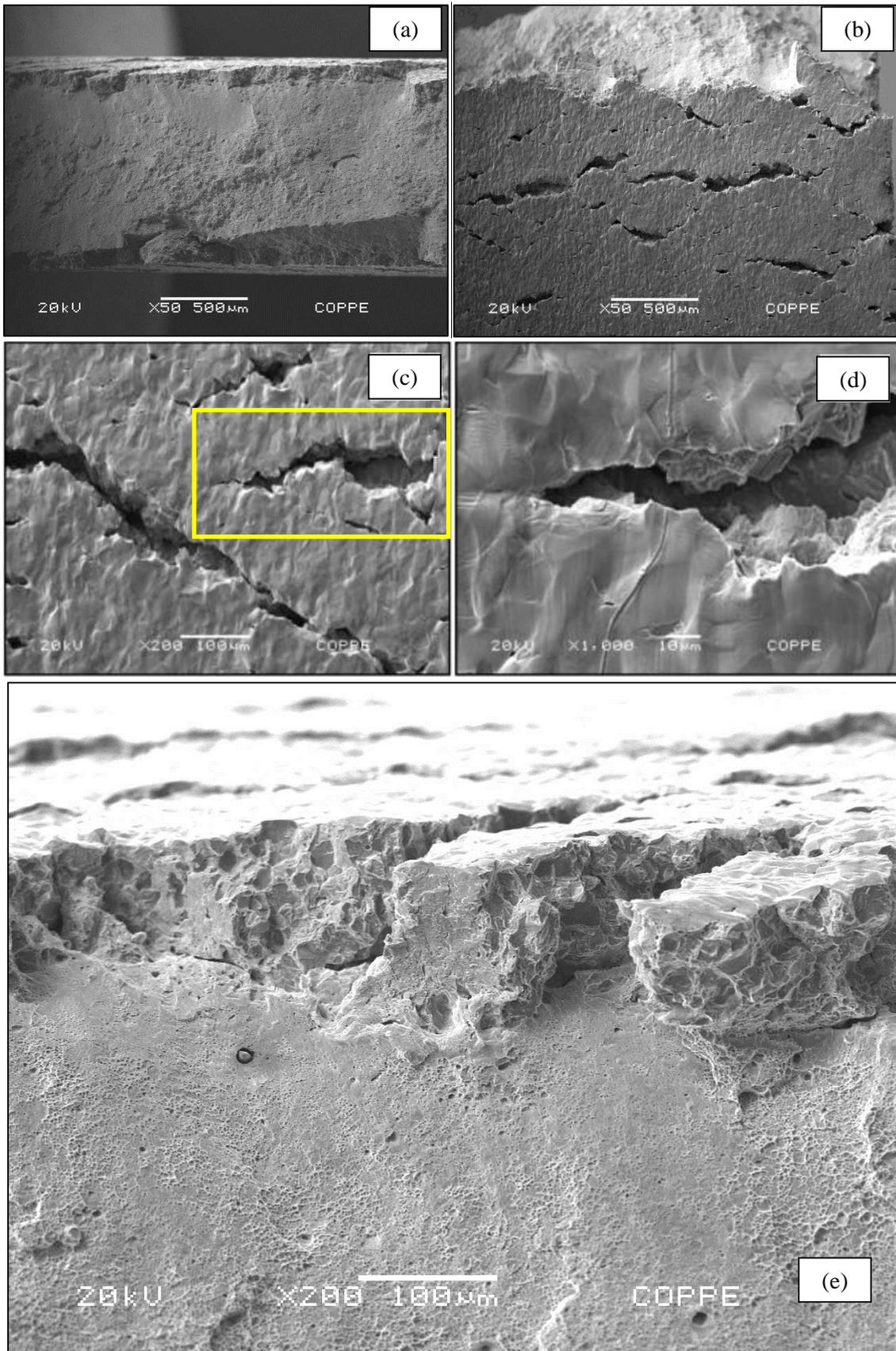


Figura 84 – (a) Superfície de fratura de amostra hidrogenada sob 0,12A de corrente catódica. (b) Trincas laterais secundárias geradas na mesma amostra. (c) Maior aumento das trincas secundárias com maior detalhamento da zona amarela em (d). (e) Transição de comportamento dúctil-frágil.

5.3.2. Cinética de deformação plástica

Para exprimir o comportamento de um material quando deformado plasticamente e observar seus estágios de encruamento, equações constitutivas são utilizadas. Exemplos dessas equações são as de Hollomon, Ludwig e Swift [92]. A equação de Hollomon (Equação 32) normalmente descreve curvas que apresentam um único estágio de encruamento, correlacionando a tensão atuante com o regime de deformação plástica:

$$\sigma = K\varepsilon^n \leftrightarrow \ln\sigma = \ln K + n * \ln\varepsilon \quad (32)$$

Onde ε é a deformação plástica verdadeira, K é o coeficiente de resistência e n é o expoente de encruamento. Os valores n e K são constantes para cada material. Utilizando a Equação 32, K e n são obtidos experimentalmente pelo logaritmo nos dois lados da equação, cuja inclinação da curva ou coeficiente angular da reta fornece o valor de n , que varia entre 0 (sólido perfeitamente plástico) à 1 (sólido elástico).

No caso do AISD HIP, primeiramente foram traçadas as retas segundo a Equação de Hollomon para verificar se este material possui um único estágio de encruamento. Note que o AISD HIP possui uma combinação de fases austenita e ferrita, que possuem coeficientes n diferentes entre si. Enquanto aços inoxidáveis ferríticos possuem valores de n entre 0,11 e 0,23 [93], aços inoxidáveis austeníticos apresentam valores em torno de 0,5 [94].

As amostras utilizadas nesta análise são as mesmas da seção 5.3.1, ensaiadas nas condições como recebido e hidrogenadas via hidrogenação eletrolítica a 0,03A e 0,12A por 12 dias. As curvas de Hollomon obtidas são apresentadas na Figura 85.

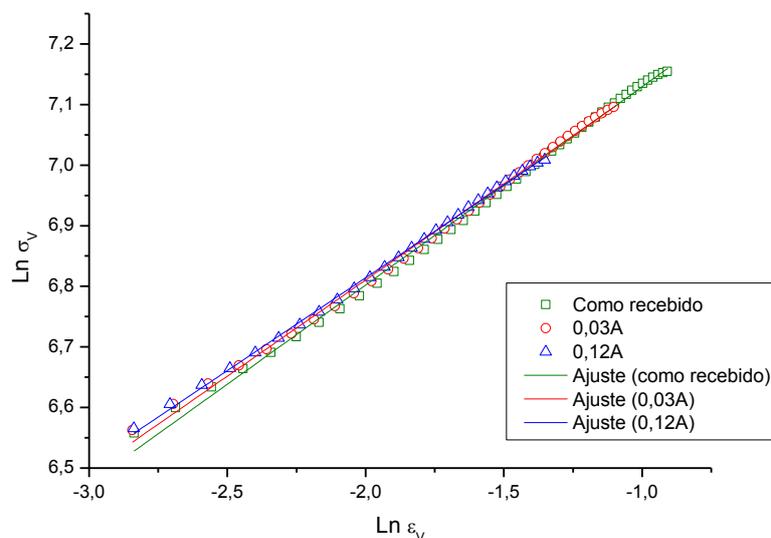


Figura 85 – Curvas experimentais e ajustes lineares calculados pela equação de Hollomon.

As curvas da Figura 86, Figura 87 e Figura 88 mostram os ajustes lineares calculados pela Equação de Hollomon para cada condição analisada. Observe que os pontos da curva desviam um pouco do ajuste linear realizado, mostrando que o AISD HIP possui mais de um estágio de encruamento, pois a Equação de Hollomon não é apropriada para descrever o fator de encruamento durante a deformação plástica dessa liga metálica.

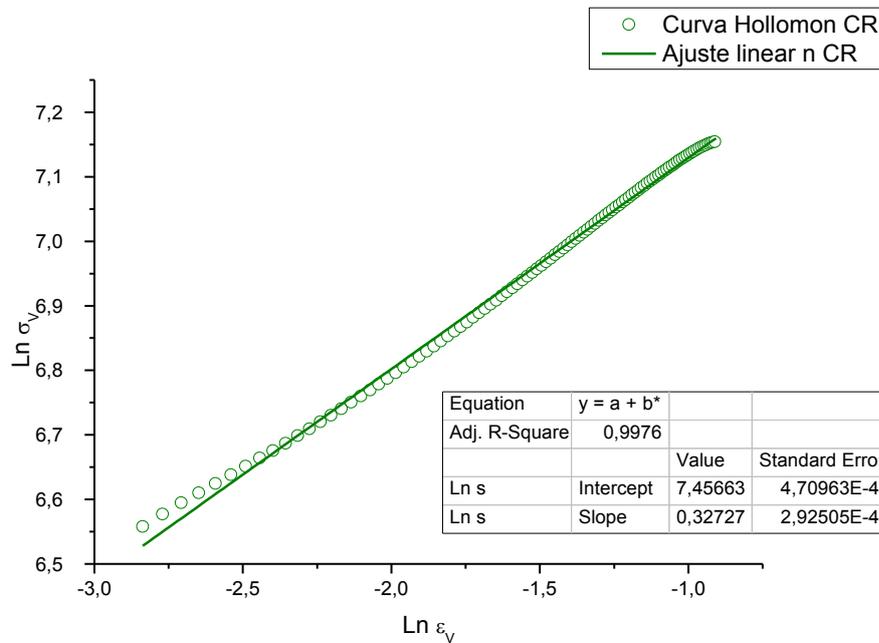


Figura 86 – Curva experimental e ajuste linear obtido pela equação de Hollomon no material como recebido. Ensaio de tração conduzido à taxa de deformação de $2,6 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

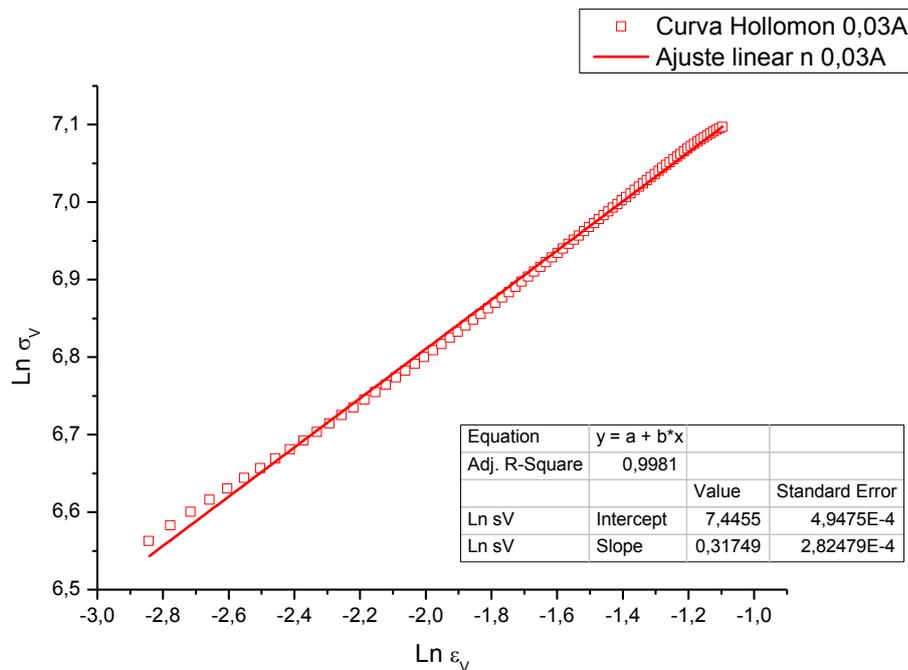


Figura 87 - Curva experimental e ajuste linear obtido pela equação de Hollomon no material hidrogenado a 0,03A. Ensaio de tração conduzido à taxa de deformação de $2,6 \times 10^{-4} \text{s}$.

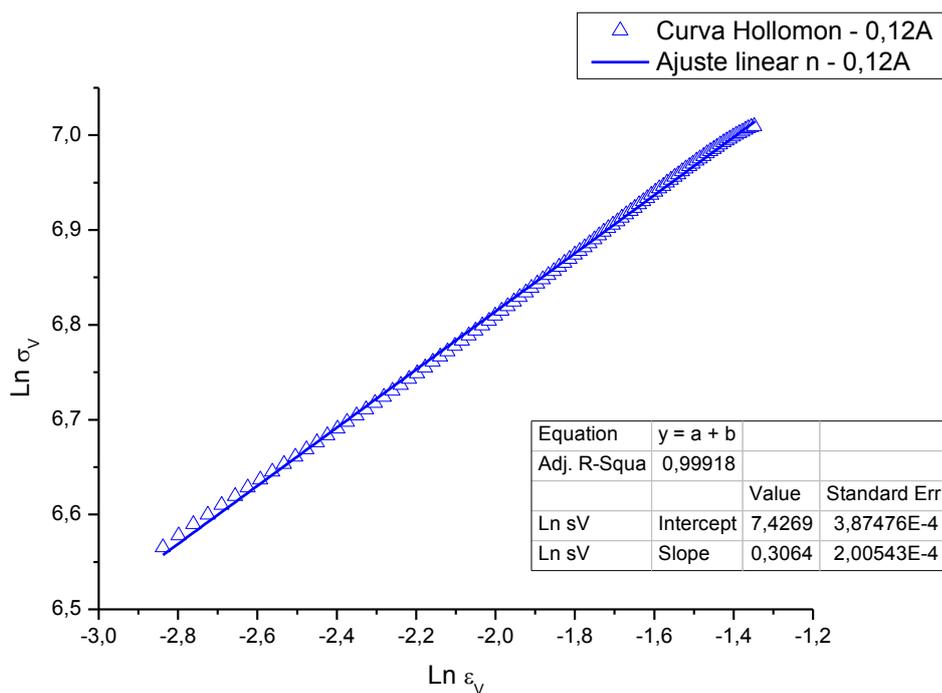


Figura 88 - Curva experimental e ajuste linear obtido pela equação de Hollomon no material hidrogenado a 0,12A. Ensaio de tração conduzido à taxa de deformação de $2,6 \times 10^{-4}$ s.

Os expoentes de encruamento n foram calculados pela inclinação das curvas do ajuste linear e os resultados são apresentados na Tabela 22. Observe que a fragilização induzida pela presença de hidrogênio na microestrutura não influenciou os valores de n . Além disso, os valores de n obtidos (entre 0,31 e 0,33) são valores intermediários entre os valores de aços inoxidáveis ferríticos (entre 0,11 e 0,23 [93]) e aços inoxidáveis austeníticos (0,5 [94]).

Tabela 22 – Cálculo do expoente de encruamento “n” e constante “K” pela Equação de Hollomon.

Amostra	n (Hollomon)	K (Hollomon)
Como recebido	0,33	7,46
0,03A	0,32	7,44
0,12A	0,31	7,43

Para explicitar o comportamento de encruamento neste aço, utiliza-se a Equação de Ludwik (Equação 33):

$$\sigma = \sigma_0 + K\varepsilon^n \leftrightarrow \ln \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \ln(n * K) + (n - 1) * \ln \varepsilon \quad (33)$$

Onde σ_0 é a tensão de escoamento. Enquanto a equação de Hollomon só exprime um estágio de encruamento, pois não possui um termo independente na equação, a

equação de Ludwik consegue descrever mais de um estágio porque possui como termo independente uma tensão inicial que é a tensão de escoamento σ_0 . Linearizando a Equação 33, será obtido um gráfico logarítmico cujo traço pode ser parabólico ou linear em dois estágios (representando dois estágios de encruamento).

As curvas para essa análise são as mesmas utilizadas nos cálculos com a equação de Hollomon, nas condições como recebido e hidrogenadas via hidrogenação eletrolítica a 0,03A e 0,12A. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 89, onde é evidenciado um formato parabólico.

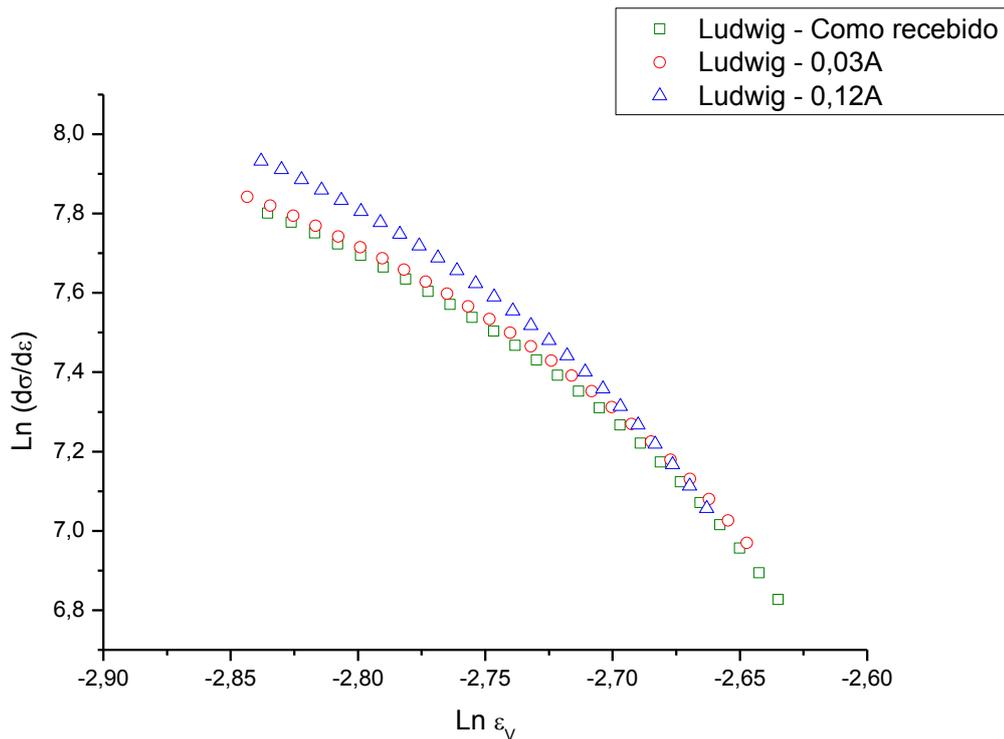


Figura 89 - Curvas experimentais e ajustes lineares calculados pela Equação de Ludwik.

As curvas da Figura 90, Figura 91 e Figura 92 mostram os ajustes lineares calculados pela equação linearizada de Ludwik para cada condição analisada. Observe que os pontos da curva se ajustam a duas retas, mostrando que o AISD HIP possui dois estágios de encruamento, sendo estes o estágio II (Encruamento Linear) e estágio III (Recuperação Dinâmica), respectivamente.

No estágio II ocorre um encruamento linear, cujo arranjo de discordâncias possui uma estrutura celular, em que se formam barreiras de Cottrell. Esse tipo de estágio é comum em materiais de elevada resistência mecânica, como aços inoxidáveis ferríticos. Já no estágio III ocorre a Recuperação Dinâmica, cujo encruamento possui concavidade negativa. O arranjo de discordâncias se dá em subgrãos e este tipo de estágio é mais atuante em materiais de elevada ductilidade, como aços inoxidáveis austeníticos.

Observa-se que o AISD HIP, como possui microestrutura bifásica austenita/ferrita, apresentou os dois estágios de encruamento em razão da sua composição bifásica. Note que dois estágios de encruamento é um comportamento típico de aços inoxidáveis austeníticos e não ferríticos.

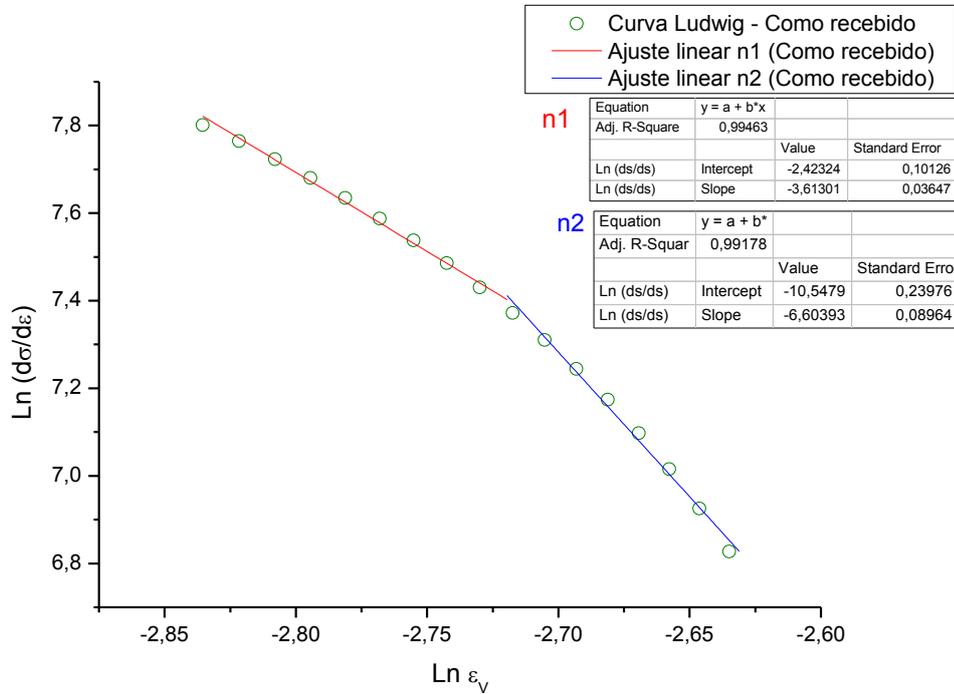


Figura 90 - Curva experimental e ajuste linear obtido pela Equação de Ludwik no material como recebido. Ensaio de tração conduzido à taxa de deformação de $2,6 \times 10^{-4} s^{-1}$.

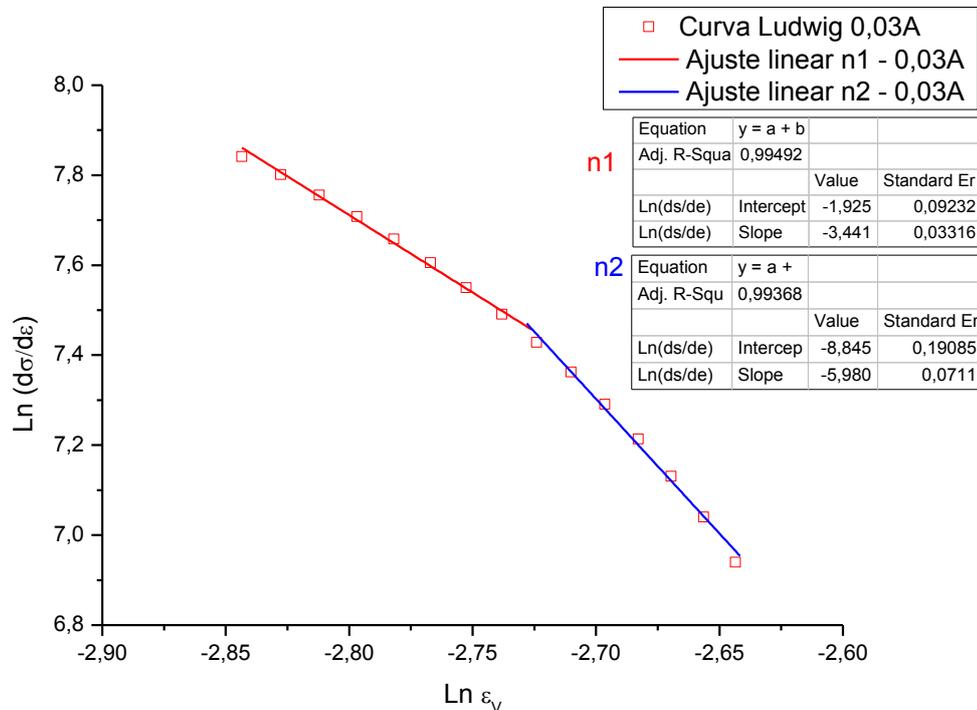


Figura 91 - Curva experimental e ajuste linear obtido pela Equação de Ludwik no material hidrogenado a 0,03A. Ensaio de tração conduzido à taxa de deformação de $2,6 \times 10^{-4} s^{-1}$.

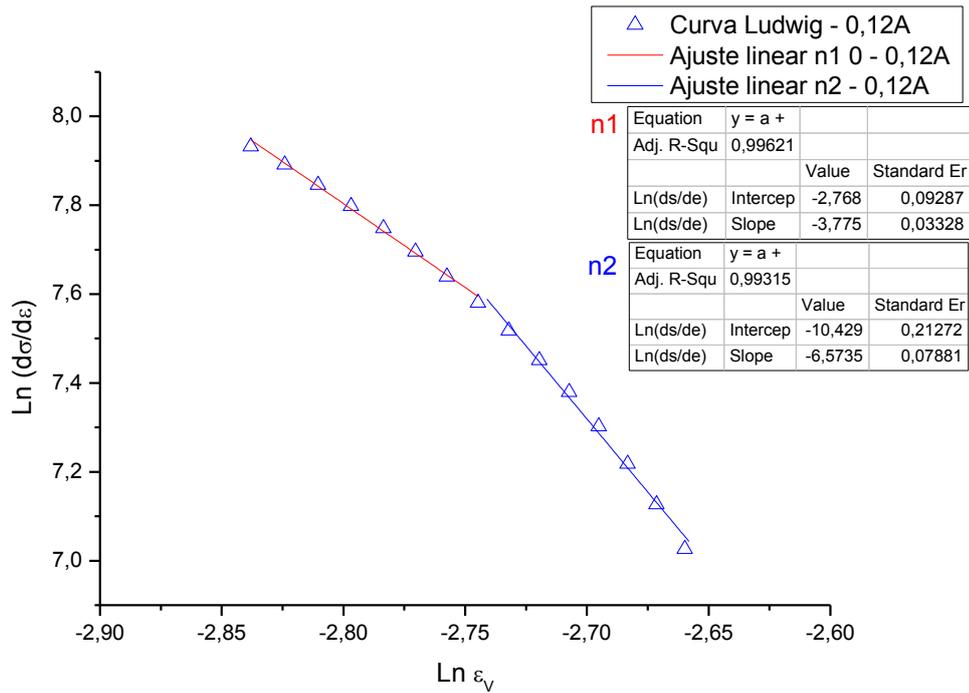


Figura 92 - Curva experimental e ajuste linear obtido pela Equação de Ludwik no material hidrogenado a 0,12A. Ensaio de tração conduzido à taxa de deformação de $2,6 \times 10^{-4}$ s.

O Hidrogênio não afetou os valores de n calculados por Hollomon e também não influenciou muito as inclinações das retas calculadas por Ludwik. Porém, o Hidrogênio afeta a cinética de deformação plástica, pois ele altera os domínios dos estágios de encruamento, deslocando as parábolas para direita e para cima (maiores taxas de encruamento e de deformação).

O Hidrogênio pode ancorar as discordâncias geradas durante a deformação plástica, formando atmosferas de Cottrell que reduzem a mobilidade das discordâncias. Essa redução da mobilidade de discordâncias reduz a ductilidade do material, cujos resultados da seção 5.3.1 de fato mostraram que a ductilidade das amostras hidrogenadas, em termos de alongamento de ruptura e limite de resistência à tração, foram menores em relação ao material como recebido.

Há outros mecanismos de fragilização possíveis em razão da presença de hidrogênio na microestrutura, como a formação de bolhas de hidrogênio (*Hydrogen Blistering*) que aumentam a tensão interna da rede cristalina, facilitando micromecanismos de fratura. Além disso, há os mecanismos de decoesão (*Hydrogen-Enhanced Decoesion* – HEDE), onde o hidrogênio intersticial reduz a resistência coesiva por dilatação da rede atômica, reduzindo a energia de fratura.

Portanto, o hidrogênio parece que não modifica os valores do expoente de encruamento no AISD HIP, apesar de sua presença fragilizar o material, levando à queda da ductilidade e resistência mecânica.

5.3.3. Ensaio de hidrogenação sob tensão elástica

Quando o Hidrogênio é dissolvido em aços sujeitos à tensão elástica (tanto compressivas quanto trativas), ocorre uma distorção da rede cristalina e dos campos de tensões em torno dos defeitos presentes. Assim, há alterações na solubilidade de Hidrogênio no material, cujo aumento da solubilidade de Hidrogênio poderia levar à maior fragilização no aço.

Visando comprovar este efeito estudado por Bockris e Subramanyan [66] e Frappart *et al.* [46], as propriedades mecânicas do AISD HIP foram avaliadas após uma semana de hidrogenação eletrolítica com as amostras sendo sujeitas simultaneamente a um carregamento elástico.

O nível de tensão de ensaio escolhido foi de 75% da tensão de escoamento do material, correspondendo a aproximadamente 460MPa. A corrente catódica foi de 0,03A para comparar com os resultados anteriores de materiais hidrogenados sem tensão elástica atuante. A taxa de deformação do ensaio mecânico após hidrogenação foi de $2,6 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. Note que essas condições dos ensaios de tração são as mesmas da seção 3.3.1. Os resultados são apresentados na Figura 93 e os parâmetros mecânicos extraídos das curvas são mostrados na Tabela 23.

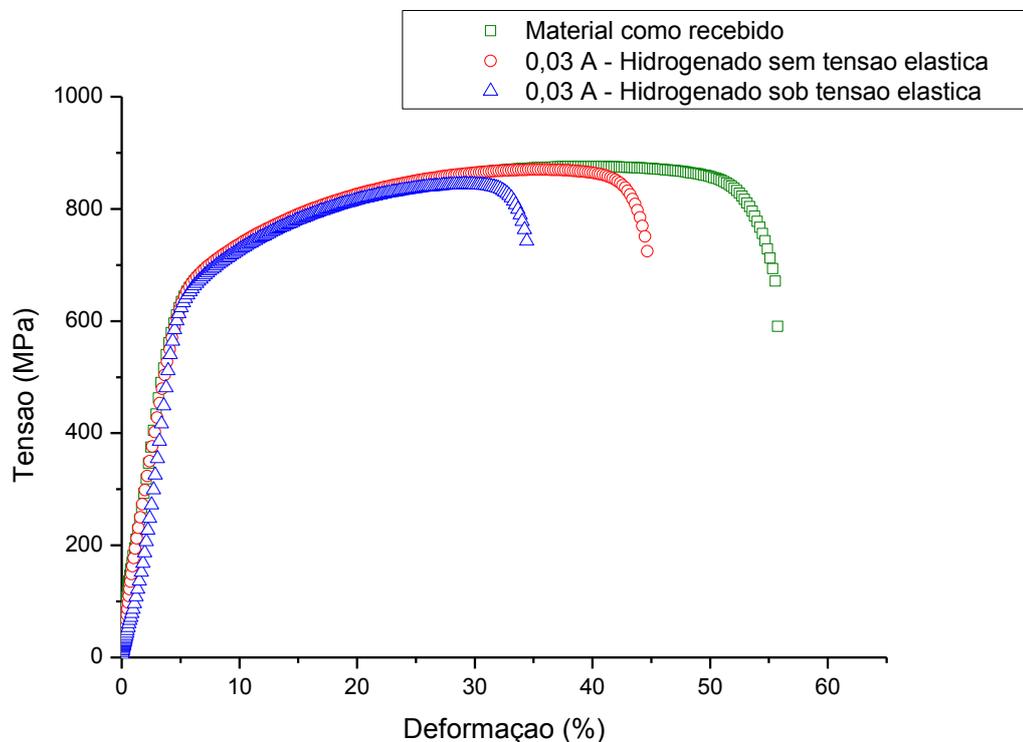


Figura 93 - Ensaio de tração no AISD HIP SAF 2507 nas condições como recebido, após hidrogenação eletrolítica por 12 dias em corrente catódica de 0,03A e após hidrogenação eletrolítica por 7 dias em corrente catódica de 0,03A sob tensão elástica (75% σ_Y).

Tabela 23 – Resultados das propriedades mecânicas médias do AISD HIP SAF 2507 como recebido, após hidrogenação eletrolítica com carregamento sem tensão elástica e após hidrogenação eletrolítica com carregamento sob tensão elástica. Desvios padrão estão entre parênteses.

Amostra	Deformação de escoamento ϵ_Y (%)	Tensão de Escoamento σ_Y (MPa)	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)
Como recebido	5,5 (0,8)	655 (26)	876 (5)	55,6 (0,1)
0,03 A (Hidrogenado sem $\sigma_{elástica}$)	6,1 (0,6)	672 (42)	870 (1)	44,5 (0,8)
0,03 A (Hidrogenado sob $\sigma_{elástica}$)	4,14 (0,2)	554 (3)	843 (8)	34,3 (0,8)

Os resultados dos ensaios de tração mostram que a permeação de Hidrogênio através da superfície metálica em ambas as formas de hidrogenação (com ou sem tensão elástica) induz à fragilização do AISD HIP. Porém, é evidente que no caso de hidrogenação eletrolítica sob tensão elástica a queda das propriedades mecânicas foi muito mais acentuada.

Por exemplo, enquanto a queda do limite de resistência e do alongamento total entre o material como recebido e hidrogenado sem tensão elástica foi de aproximadamente de 0,7% e 20%, respectivamente, temos que entre o material como recebido e hidrogenado sob tensão elástica as quedas foram em torno de 3,7% e 38%, respectivamente.

Enquanto no material hidrogenado sem tensão elástica os parâmetros mecânicos relativos ao escoamento praticamente não mudaram, considerando os desvios padrões, é notável que a presença da tensão elástica durante a hidrogenação levou a uma queda dos valores de tensão e deformação de escoamento de 15,4% e 24%, respectivamente, em comparação ao material como recebido.

Ressalta-se que esse efeito de maior fragilização devido à hidrogenação sob tensão elástica ocorreu num menor tempo, pois enquanto o material hidrogenado sem tensão elástica passou por 12 dias de hidrogenação, o material com tensão elástica teve apenas 7 dias de hidrogenação. Este dado mostra a intensidade deste efeito de alteração da solubilidade de hidrogênio nas propriedades mecânicas do AISD HIP.

As mudanças de solubilidade estão relacionadas às alterações do potencial químico de Hidrogênio e à influência na concentração de Hidrogênio em sítios aprisionadores na microestrutura. O aumento do potencial químico de hidrogênio, segundo Kirchhein *et al.* [67], também facilita a criação de novas superfícies, favorecendo a nucleação e crescimento de trincas, tornando o material mais frágil devido à presença de Hidrogênio.

As amostras hidrogenadas sob tensão elástica são mostradas na Figura 94, após o ensaio de tração. Macroscopicamente, o aspecto de fratura é frágil com a formação de trincas secundárias laterais na superfície do corpo de prova na direção perpendicular ao eixo de carregamento.

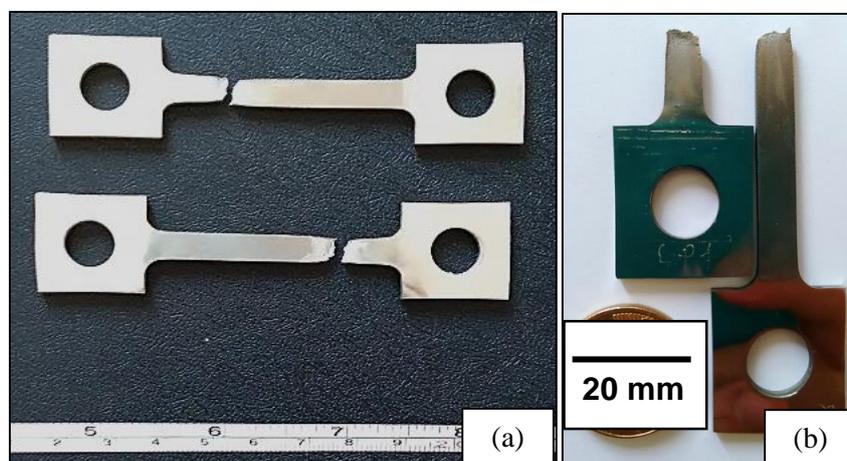


Figura 94 – Amostras hidrogenadas eletroliticamente (corrente 0,03A) por uma semana sob tensão elástica. (a) Aspecto de fratura das amostras. (b) Maior detalhe, evidenciando trincas secundárias na região próxima à superfície de fratura.

A análise fractográfica das superfícies após os ensaios de tração são apresentadas na Figura 95, na Figura 96 e na Figura 97. Na Figura 95-a e Figura 95-b, observa-se a vista geral das superfícies de fratura das duas amostras testadas.

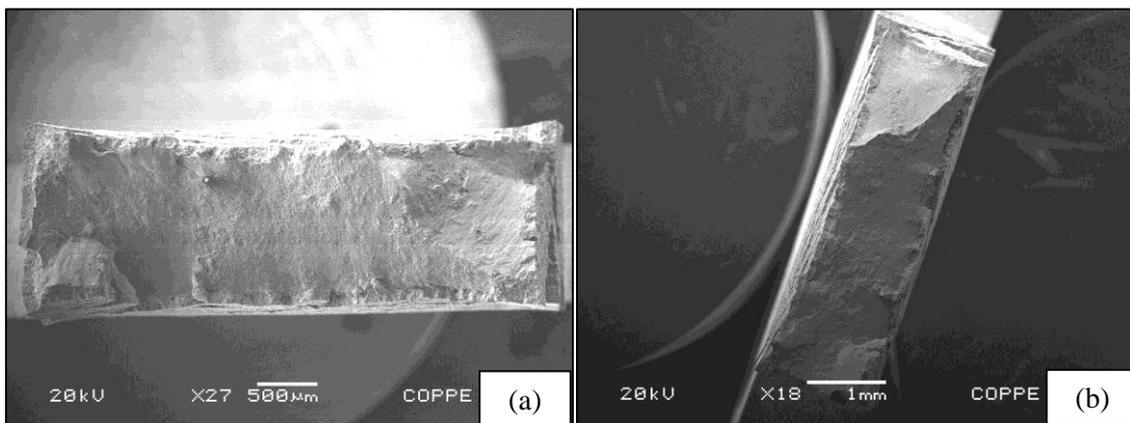


Figura 95 – Vistas da superfície de fratura das amostras hidrogenadas eletroliticamente (corrente = 0,03A) sob tensão elástica (75% σ_Y). Em (a), vista da amostra 1. Em (b), vista da amostra 2.

Macroscopicamente, a fratura parece do tipo frágil. Porém, foi observado na Figura 96 e na Figura 97 que as amostras apresentam na região central da superfície de fratura um aspecto dúctil, com *dimples* e coalescência de microvazios, enquanto que

a zona periférica, próxima às bordas, tem marcas de rios e planos de clivagem, evidenciando a fratura no modo frágil.

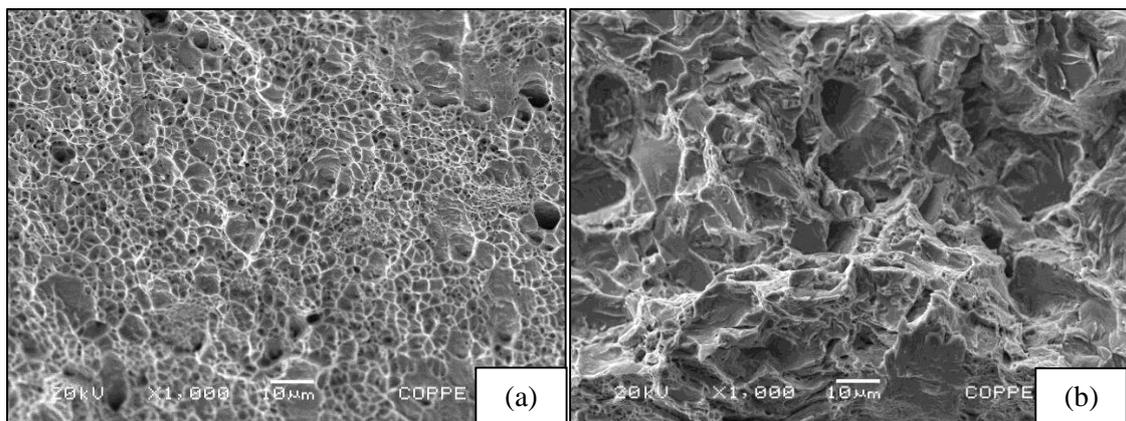


Figura 96 - Superfícies de fratura da amostra 1. A amostra foi hidrogenada eletroliticamente por 7 dias a 0,03A e sob tensão elástica – (a) região central e (b) região periférica.

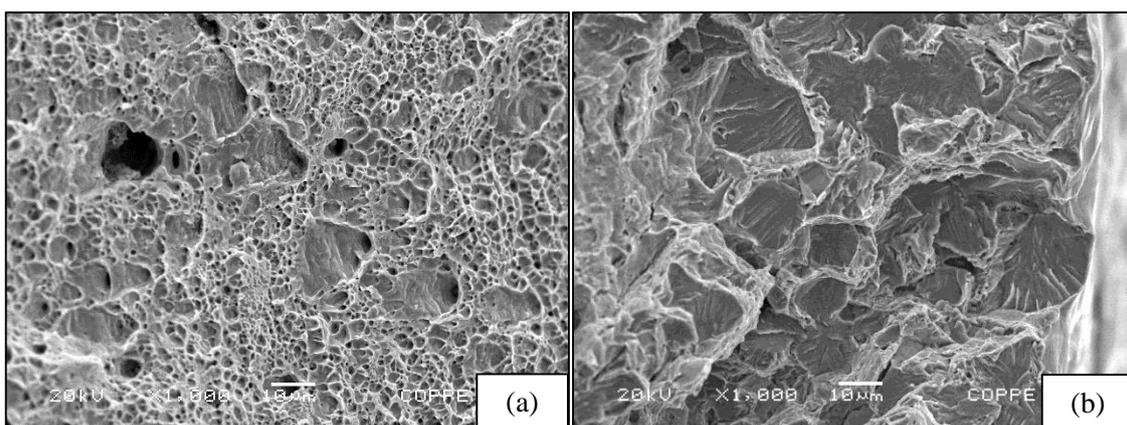


Figura 97 - Superfícies de fratura da amostra 2. A amostra foi hidrogenada eletroliticamente por 7 dias a 0,03A e sob tensão elástica – (a) região central e (b) região periférica.

A Figura 98 mostra a diferença de aspecto em maior aumento entre as regiões dúcteis e frágeis. Enquanto marcas de rios e planos de clivagem são características da fratura frágil, *dimples* são presentes nas zonas de fratura dúctil.

Essa transição dúctil-frágil tem aproximadamente 80 µm de comprimento, cuja medida foi realizada pela Figura 99. Note que o comprimento fragilizado é aquele até onde o Hidrogênio é capaz de permear no material com o tempo de hidrogenação de 7 dias. Nas amostras hidrogenadas por 12 dias sem tensão elástica, o comprimento fragilizado foi de aproximadamente 85 µm, valor próximo às amostras hidrogenadas com tensão elástica. Este dado mostra que o aumento da solubilidade devido à tensão elástica parece ter aumentado a difusibilidade do hidrogênio no AISD HIP.

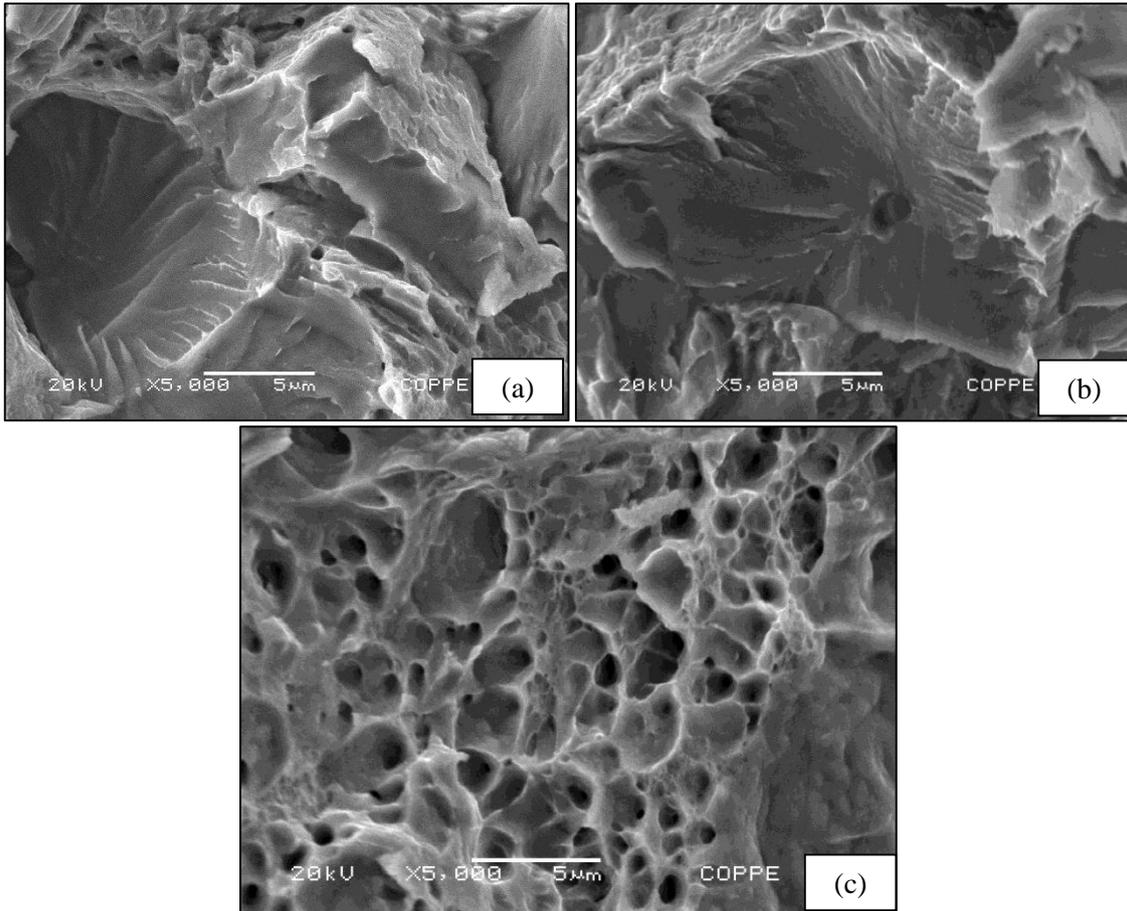


Figura 98 – Características da fratura. (a) Detalhes de marcas de rios e planos de clivagem na região próxima às bordas da amostra 1. (b) Detalhes de marcas de rios e planos de clivagem na região próxima às bordas da amostra 2. (c) Presença de *dimples* e coalescência de microvazios, sendo características de fratura dúctil na região central da amostra 2.

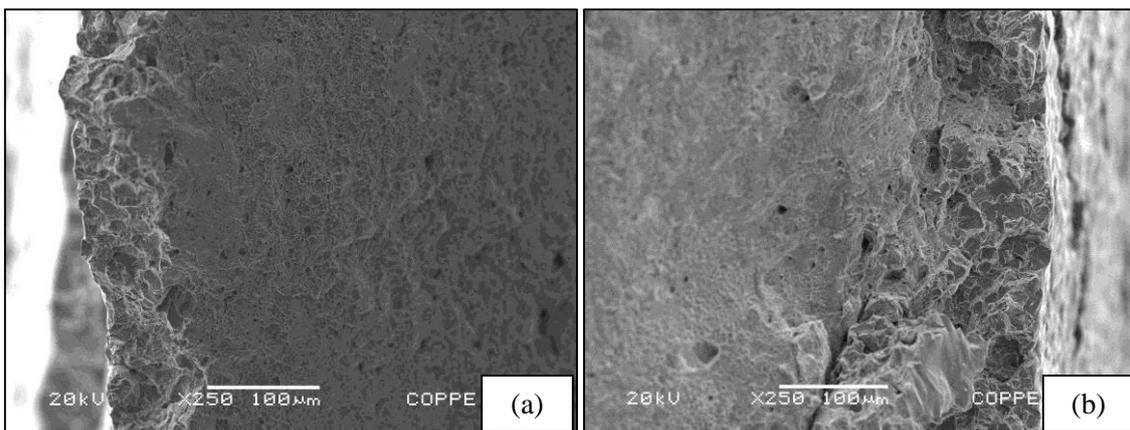


Figura 99 – Zonas de transição dúctil-frágil na amostra 2. Em (a), borda esquerda. Em (b), borda direita.

A Figura 100 mostra as trincas secundárias laterais geradas nas amostras hidrogenadas. Observa-se numa maior ampliação dessas trincas que a superfície logo abaixo delas é de aspecto frágil. Isto evidencia que a propagação de trincas ocorreu de forma frágil por meio de clivagem a partir da ferrita.

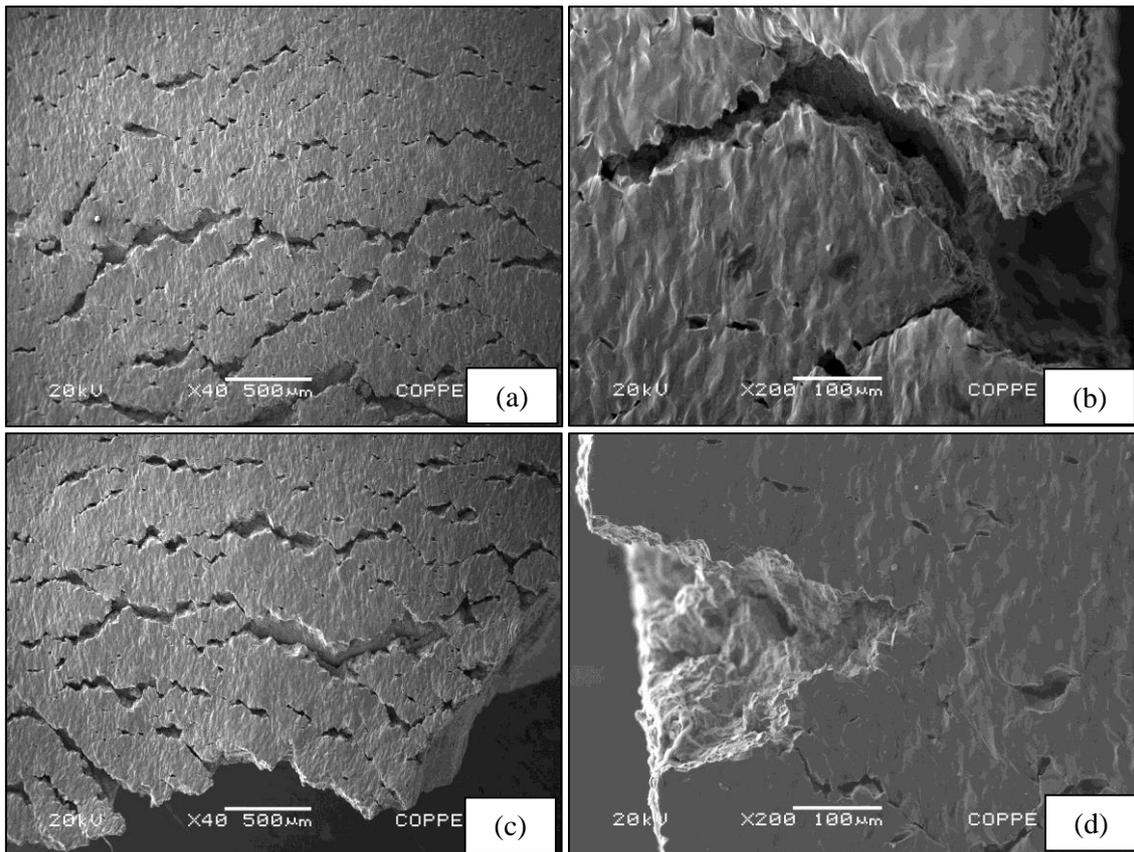


Figura 100 – Trincas secundárias laterais. Em (a) e (b), trincas geradas na superfície da amostra 1. Em (c) e (d), trincas geradas na superfície da amostra 2.

5.3.4. Ensaio de tração a baixa taxa de deformação em amostras hidrogenadas em alta fugacidade de H_2

Evidências experimentais na literatura [7, 63] apontam que o Hidrogênio pode ser transportado no material por discordâncias geradas durante deformação plástica em baixa taxa de deformação. Segundo Dadfarnia *et al.* [63], quanto maior for a taxa de deformação, maior é o fluxo gerado de discordâncias, levando a um maior acúmulo de Hidrogênio na região da ponta da trinca, se a taxa de carregamento não causar a quebra de nuvens de discordâncias.

Porém, se a taxa de deformação for muito alta, pode não haver tempo suficiente para que se estabeleça um equilíbrio e, conseqüentemente, as discordâncias móveis transportarão pouco Hidrogênio, pois não há tempo suficiente para que as discordâncias capturem o Hidrogênio da superfície do material.

Assim, ensaios de tração a baixa taxa de deformação em amostras hidrogenadas em alta fugacidade (alta geração de bolhas de gás H_2) foram realizados para verificar como este tipo de mecanismo de fragilização ocorre no AISD HIP. O material foi testado nas condições como recebido e sob corrente catódica de 2A e 3A, cujos níveis de

corrente geraram um alto nível de fugacidade e geração de bolhas na superfície metálica, conforme mostra a Figura 101.



Figura 101 – Grande geração de bolhas de H₂ em ambiente de alta fugacidade durante ensaio de tração em baixa taxa de deformação.

Os ensaios de tração foram conduzidos a uma taxa de deformação de aproximadamente 10^{-6} s^{-1} . A Figura 102 apresenta as curvas resultantes dos ensaios mecânicos e a Tabela 24 mostra os parâmetros mecânicos extraídos das curvas de tração. A duração dos ensaios foi em torno de um dia.

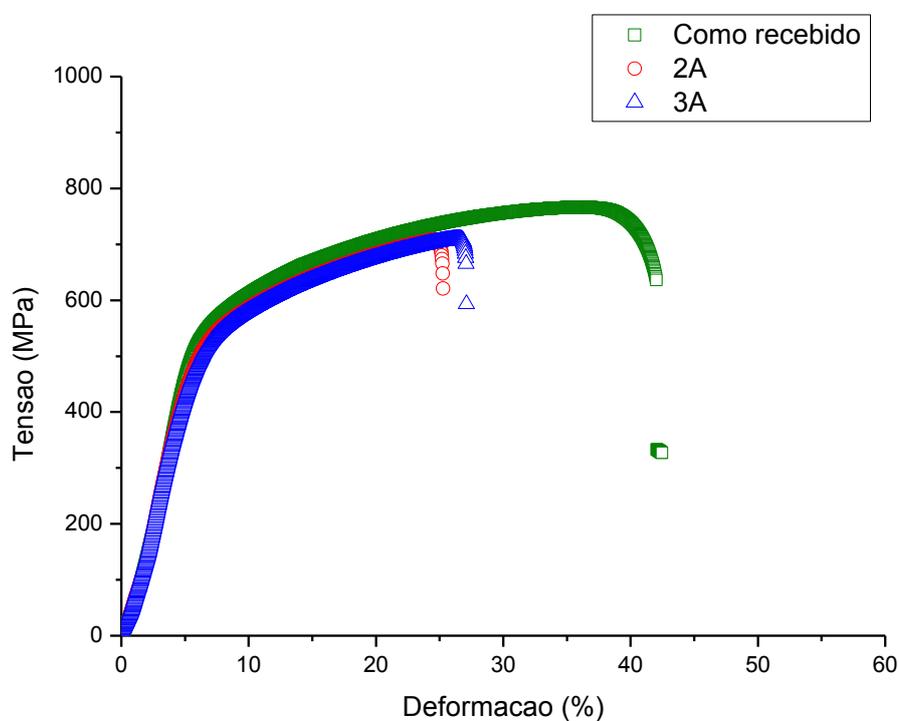


Figura 102 - Ensaio de tração no AISD HIP SAF 2507 nas condições como recebido e em alta fugacidade via hidrogenação eletrolítica (correntes catódicas de 2A e 3A).

Tabela 24 – Resultados das propriedades mecânicas médias do AISD HIP SAF 2507 como recebido e após hidrogenação eletrolítica em alta fugacidade e com ensaio a baixa taxa de deformação.

Desvios padrão entre parênteses.

Amostra	Deformação de escoamento ϵ_Y (%)	Tensão de Escoamento σ_Y (MPa)	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)
Como recebido	5,5 (0,5)	494 (10)	765 (31)	42,7 (2,7)
2A	4,7 (1,3)	411 (1)	693 (9)	25,4 (0,5)
3A	4,9 (0,8)	428 (5)	734 (11)	29,4 (1,8)

Ensaio mecânico a baixa taxa de deformação foram primeiramente realizados no material como recebido. A Figura 103-a mostra um ensaio deste tipo em andamento. É possível observar o local de empescoçamento da amostra, evidenciando que o material como recebido tem comportamento dúctil. Após, os ensaios foram conduzidos na célula de hidrogenação eletrolítica em alto nível de corrente catódica (2A e 3A), conforme Figura 103-b.

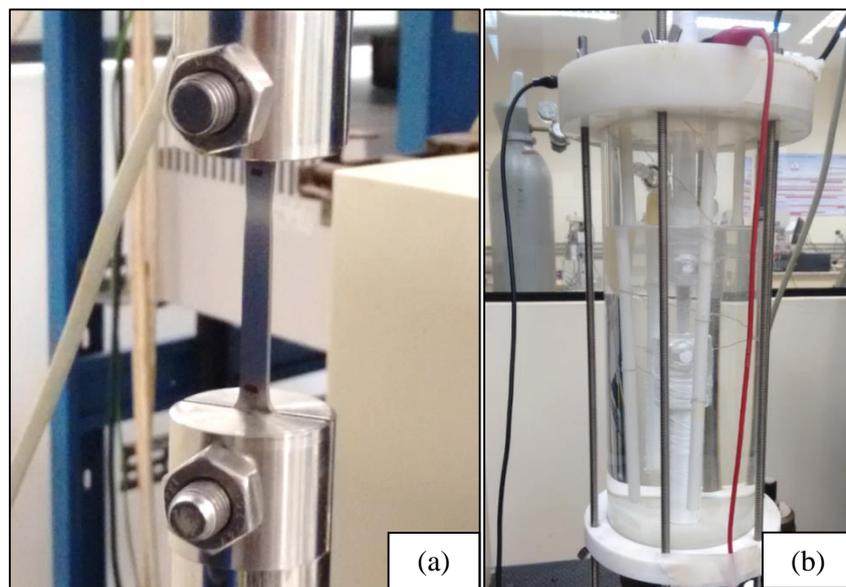


Figura 103 – Ensaio de tração em baixa taxa de deformação. Em (a), teste no material como recebido. Em (b), teste realizado sob corrente catódica em célula de hidrogenação.

Geralmente, altas fugacidades são obtidas ao se aplicar um alto potencial de corrente catódica ou em altos níveis de pressão no sistema. Essas condições tendem a quebrar óxidos que funcionam como barreiras para a penetração de Hidrogênio, permitindo que ocorram os fenômenos de adsorção de absorção de Hidrogênio na superfície metálica.

Os resultados mostram que houve uma queda na ductilidade e na tenacidade do AISD HIP após hidrogenação eletrolítica em ambos os níveis de corrente (2A e 3A). Porém, o nível de fugacidade influenciou no nível de redução das propriedades mecânicas. O alongamento total caiu de 42,7% do material como recebido para 25,4% quando o material foi hidrogenado a 2A (queda percentual de 40,5%) e para 29,4% quando hidrogenado a 3A (queda percentual de 31,1%).

Os valores de limite de resistência à tração também mostraram uma queda, indo de 765MPa no material como recebido para 693MPa quando o material foi hidrogenado a 2A (queda percentual de 9,4%) e para 734MPa quando hidrogenado a 3A (queda percentual de 4,1%).

Diferentemente dos casos em que o material foi hidrogenado em baixos níveis de fugacidade (baixa corrente catódica), a tensão de escoamento apresentou uma queda significativa após a hidrogenação para ambos os níveis de corrente. A tensão de escoamento foi de 494MPa no material como recebido para 411MPa quando o material foi hidrogenado a 2A (queda percentual de 16,8%) e para 428MPa quando hidrogenado a 3A (queda percentual de 13,4%).

O ensaio mecânico em baixa taxa de deformação origina discordâncias devido à deformação plástica que possuem tempo suficiente para transportar o Hidrogênio recém absorvido na superfície metálica. Essas discordâncias levam o Hidrogênio em direção ao centro da amostra, levando à fragilização do AISD HIP.

Os resultados obtidos sugerem que, mesmo em altos níveis de corrente, ou seja, de fugacidade, a produção de bolhas e saída de Hidrogênio da superfície do aço é mais rápida que o mecanismo de transporte por discordâncias. Este fato é evidenciado pela diferença nos resultados de 2A e 3A, em que houve um nível de corrente e fugacidade ótimas para maior efeito de fragilização no material, já que a queda das propriedades mecânicas foi mais acentuada no caso de corrente de 2A.

A geração de bolhas no caso de 3A foi tão forte que boa parte do Hidrogênio não foi adsorvido na superfície metálica, pois escapou na forma gasosa. Para corrente de 2A, a fugacidade um pouco menor permitiu que uma maior quantidade de Hidrogênio fosse adsorvido na superfície e, conseqüentemente, uma maior quantidade de Hidrogênio foi capturado pelas discordâncias geradas em baixa taxa de deformação, levando a uma maior fragilização do material.

O alongamento máximo de 2A foi maior que 3A. Logo, mesmo em maior nível de corrente, a produção de bolhas e saída delas da superfície foi muito mais rápido que o mecanismo de coleta de Hidrogênio pelas discordâncias geradas em baixa taxa de deformação. Isso significa também que há uma saturação ótima de Hidrogênio na superfície tal que a fragilização ocorra em maior intensidade.

Os aspectos de fratura das amostras após os ensaios de tração são mostrados na Figura 104, onde se observa que houve uma transição de aspecto de dúctil para frágil após a hidrogenação em ambos os níveis de corrente. A amostra hidrogenada a 2A apresentou diferenças na morfologia da zona de fratura entre as duas amostras testadas nesta condição, como apresentado na Figura 105.

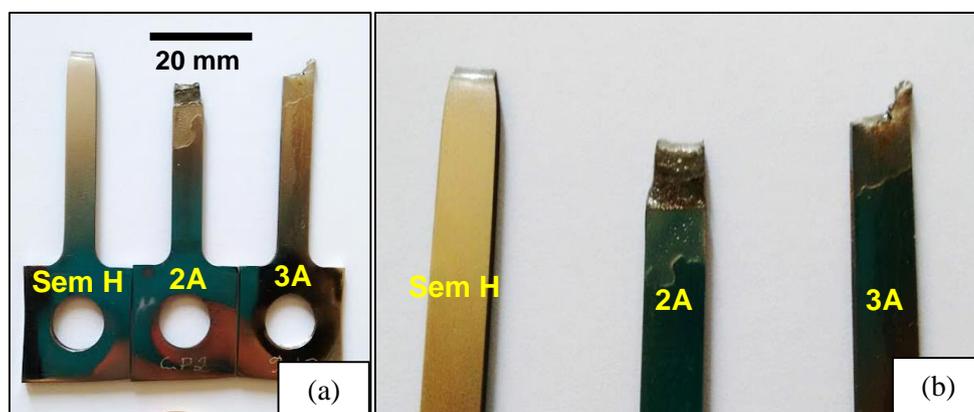


Figura 104 – Aspecto da fratura das amostras após ensaios mecânicos. Em (a), vista geral. Em (b), maior detalhamento das superfícies onde ocorreu a fratura. As marcas nas amostras são de resina protetora contra a formação de óxidos. Note que a amostra de 3A não apresentou empensoçamento.

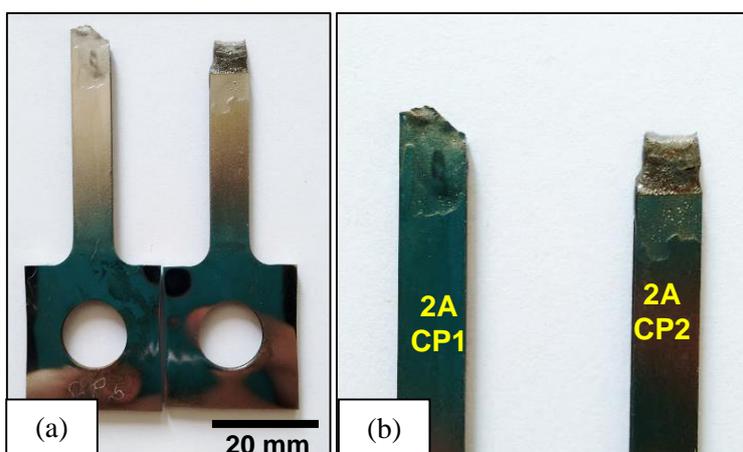


Figura 105 – (a) Aspecto das superfícies de fratura em amostras testadas sob hidrogenação eletrolítica a 2A. (b) Maior detalhamento da superfície de fratura das duas amostras (Corpo de Prova 1 – CP1 e Corpo de Prova 2 – CP2).

As vistas gerais das superfícies de fratura são mostradas na Figura 106, na Figura 107 e na Figura 108. Macroscopicamente, a amostra como recebida apresenta características de fratura dúctil, enquanto as amostras hidrogenadas apresentam traços de fratura frágil.

A fractografia da amostra hidrogenada a 2A apresentou zonas frágeis e dúcteis nas regiões periféricas da superfície. Possivelmente em razão da baixa taxa de carregamento e maior efetividade de entrada no material, o hidrogênio teve mais tempo

de avançar na espessura do corpo de prova através das discordâncias geradas durante a deformação plástica, gerando uma zona de fratura com um aspecto “trapezoidal”.

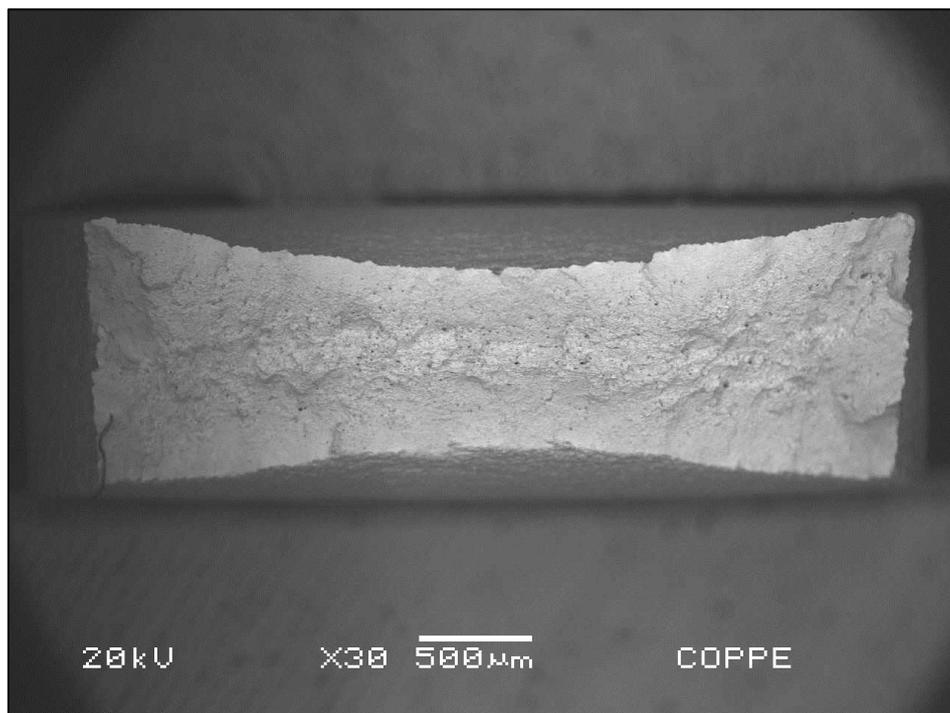


Figura 106 - Vista da superfície de fratura da amostra ensaiada em baixa taxa de deformação na condição como recebida.

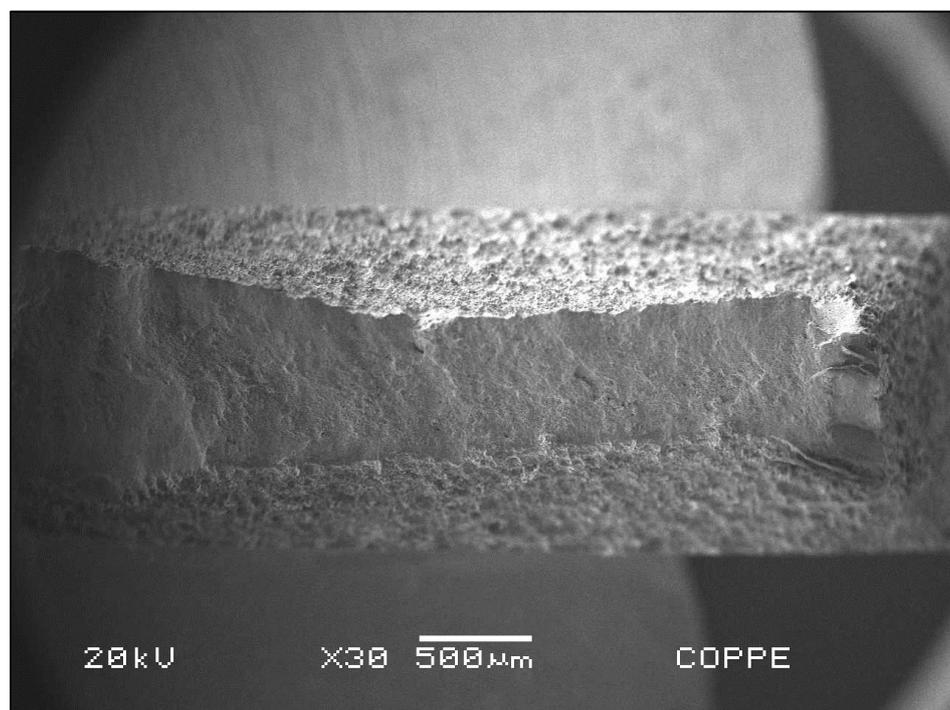


Figura 107 - Vista da superfície de fratura da amostra ensaiada em baixa taxa de deformação na condição hidrogenada em alta fugacidade (corrente catódica = 2A).

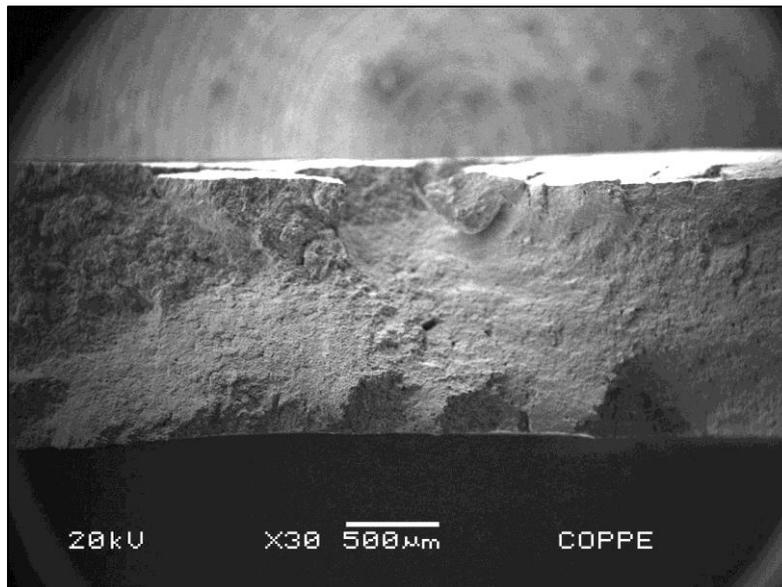


Figura 108 - Vista da superfície de fratura da amostra ensaiada em baixa taxa de deformação na condição hydrogenada em alta fugacidade (corrente catódica = 3A).

Na amostra de 3A, a análise da superfície de fratura mostrou que a ruptura foi mais plana que no caso de 2A, indicando que a velocidade de entrada de Hidrogênio no material foi diferente, devido aos diferentes níveis de fugacidade alcançados e eficiência na adsorção de hidrogênio na superfície.

As superfícies de fratura no centro e na região de borda das amostras são apresentadas na Figura 109, na Figura 110 e Figura 111. De acordo com as imagens destas figuras, as amostras na condição como recebido apresentaram tanto na borda quanto no centro superfícies de fratura de aspecto dúctil, com a presença de dimples e coalescência de microvazios.

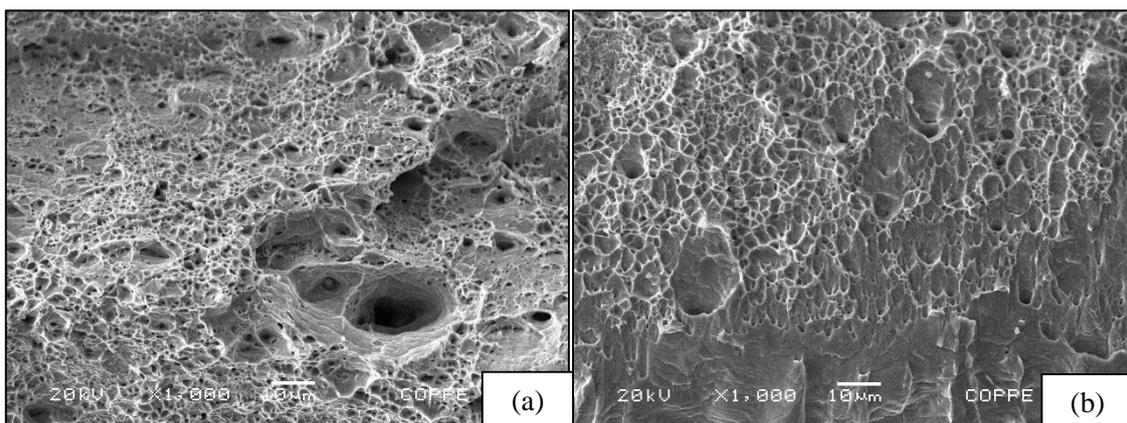


Figura 109 - Superfícies de fratura da amostra como recebida. Em (a) região central da amostra. Em (b) região periférica (bordas).

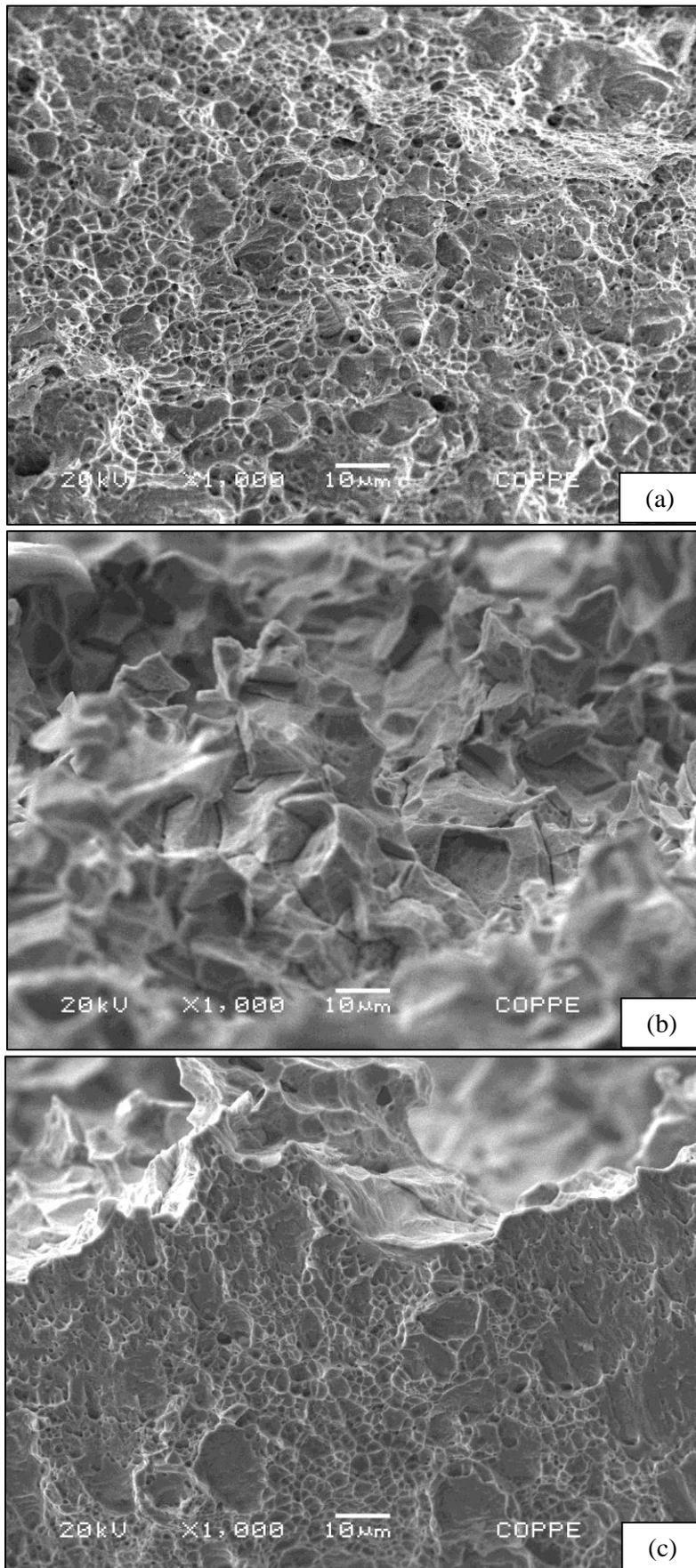


Figura 110 - Superfícies de fratura da amostra hidrogenada a 2A. Em (a) região central. Em (b) região periférica (borda) retirada na zona identificada como frágil. Em (c), zona dúctil da borda.

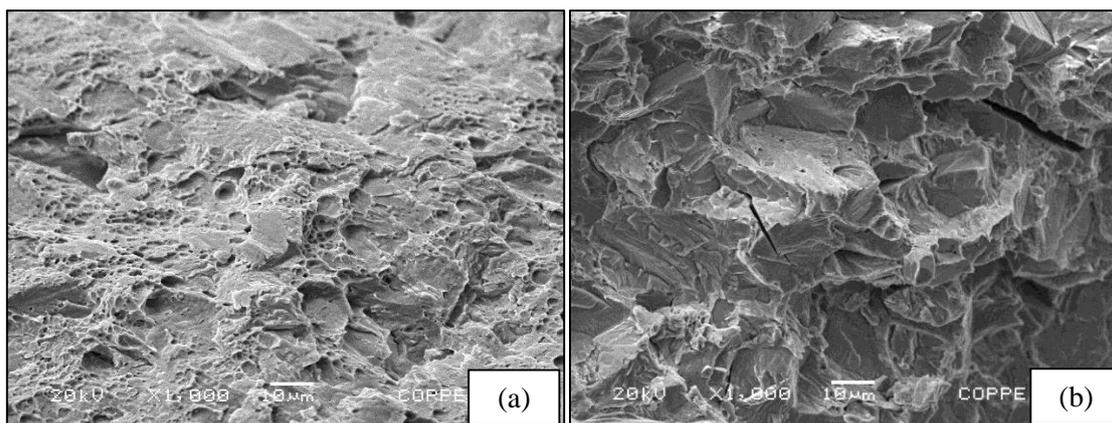


Figura 111 - Superfícies de fratura da amostra hidrogenada a 3A. Em (a), região central da amostra. Em (b) região periférica (borda) da amostra.

Já as amostras hidrogenadas via corrente catódica a 2A e 3A apresentam na região central da superfície de fratura um aspecto dúctil, com *dimples* e coalescência de microvazios, enquanto que a zona periférica, próxima às bordas, ocorre a fratura no modo frágil. Um fato interessante foi observado comparando-se as superfícies de fratura obtidas a hidrogenação de 2A e de 3A. Na Figura 112 é mostrada a superfície de fratura da amostra hidrogenada a 2A na zona frágil. Note que o modo de fratura parece intergranular.

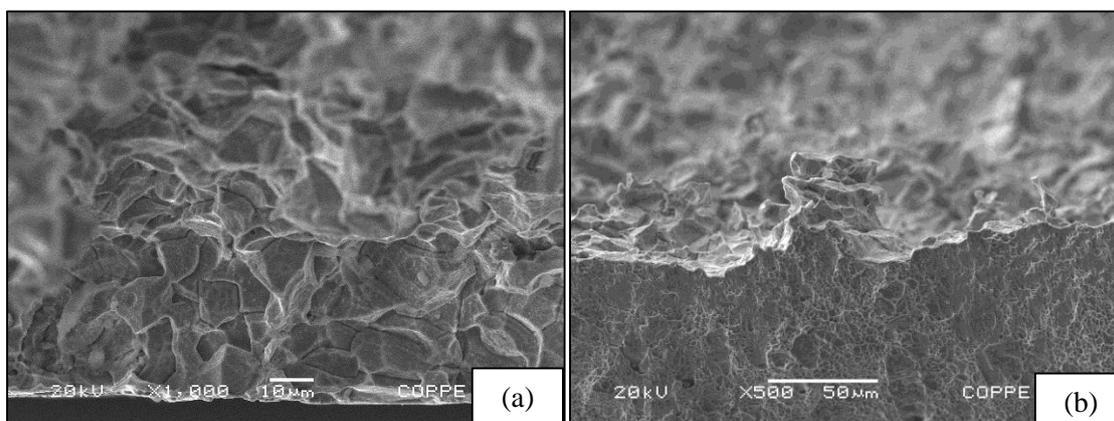


Figura 112 – Aspecto da amostra hidrogenada sob corrente catódica de 2A. Em (a), características de fratura intergranular. Em (b), zona de transição dúctil-frágil.

Já a Figura 113 mostra a superfície de fratura da amostra hidrogenada a 3A na zona frágil. Não foram observados traços de fratura intergranular, apenas de clivagem com marcas de rios. A Figura 114 mostra em maior aumento a diferença no aspecto de fratura entre as três amostras analisadas na fractografia. De fato, nota-se uma diferença no comportamento em fratura que provavelmente está relacionada ao tipo de mecanismo de fragilização por Hidrogênio ligada ao nível de fugacidade, à efetividade de adsorção de Hidrogênio e ao seu mecanismo de fragilização.

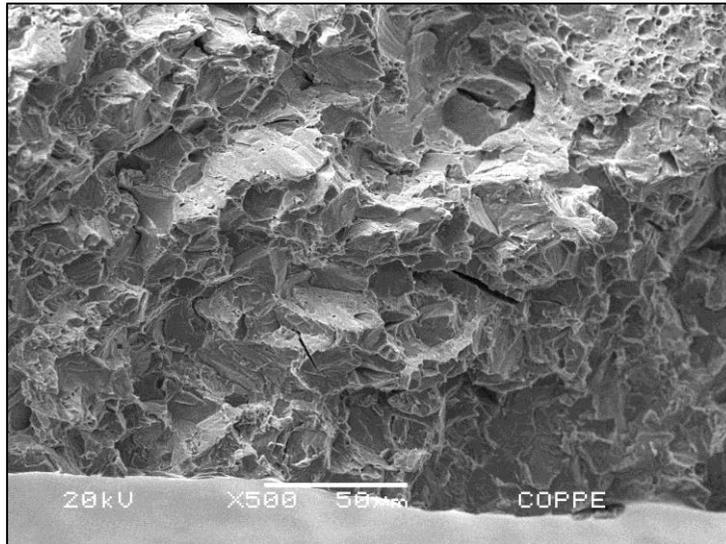


Figura 113 – Aspecto da amostra hidrogenada sob corrente de 3A, apresentando traços de fratura por clivagem.

Na amostra hidrogenada sob corrente catódica de 2A, o hidrogênio teve um maior nível de adsorção e absorção na amostra graças à maior efetividade de captura de hidrogênio pelas discordâncias. Assim, o hidrogênio avança mais pela espessura do material, fragilizando o AISD HIP via mecanismo de HELP. Possivelmente, esta é a origem da morfologia “trapezoidal” de uma das amostras fraturadas a corrente catódica de 2A, resultando em fratura pelos contornos de grão.

Já na amostra hidrogenada a 3A, a alta geração de bolhas e o alto nível de escape de hidrogênio da superfície metálica do AISD HIP é uma das possíveis explicações para que o Hidrogênio tivesse menos eficiência em permear no material, pois as discordâncias não conseguiram capturar muito Hidrogênio para avançar na espessura do corpo de prova, favorecendo o mecanismo de fragilização de Hidrogênio de decoesão (HEDE). Logo, quando o material atingiu seu limite de resistência, a superfície de fratura foi por clivagem.

Craidy *et al.* [7] conduziram ensaios de tração em baixa taxa de deformação (10^{-5} s^{-1}) e alta fugacidade (10 a 100 bar de H_2) em amostras hidrogenadas de AISD SAF 2507 produzidas por forjamento.

A Tabela 25 mostra alguns dos resultados mecânicos obtidos para este material. Note que os altos níveis de fugacidade foram obtidos por altas pressões aplicadas ao sistema, não por corrente catódica.

Os resultados de Craidy *et al.* [7] mostraram que o alongamento total após hidrogenação apresentou uma queda significativa, caindo de 35,7% do material testado ao ar para 8,3% numa pressão de 300 bar de H_2 , representando uma redução de 27,4% da ductilidade.

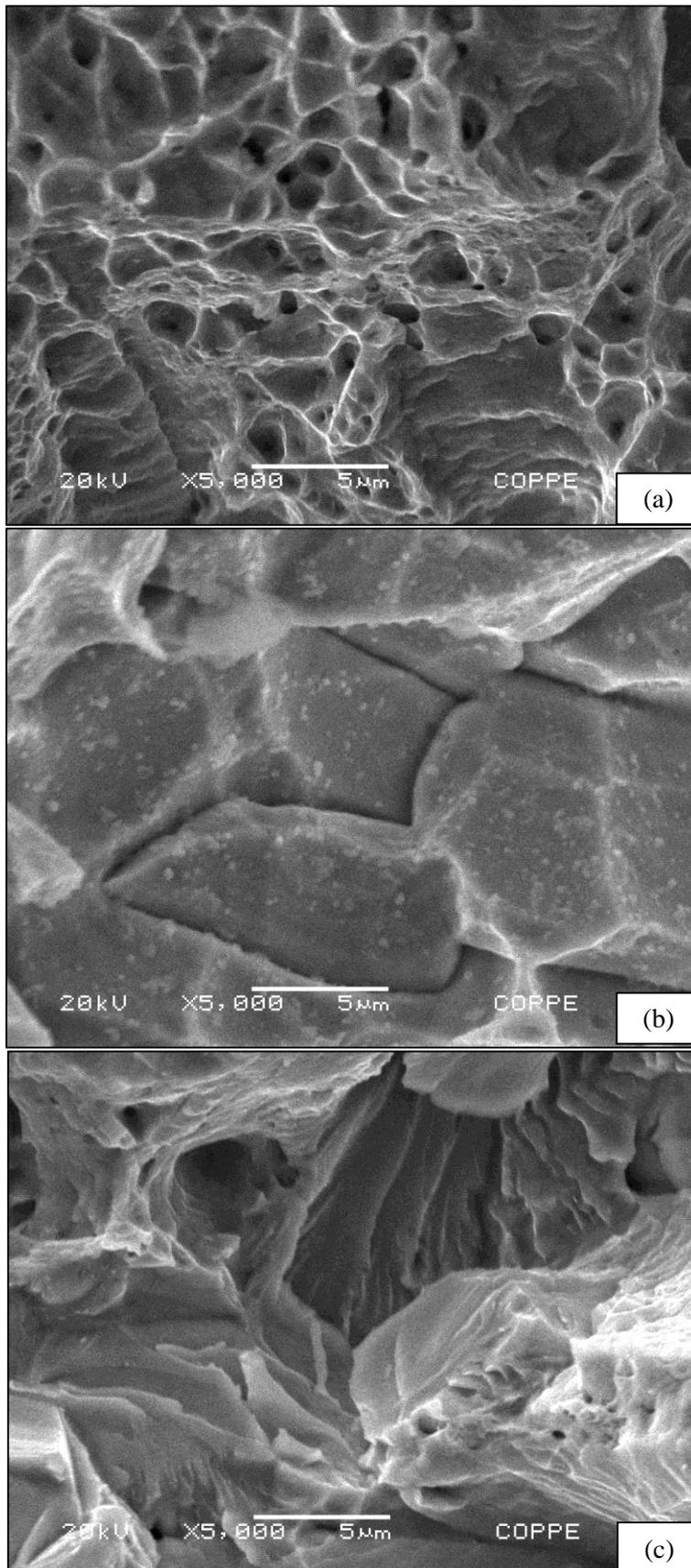


Figura 114 – Diferentes características de fratura. Em (a), amostra como recebida exibindo seus *dimples*. Em (b), amostra hidrogenada a 2A apresentando características de fratura intergranular. Em (c), amostra hidrogenada a3A apresentando planos de clivagem e marcas de rios na superfície de fratura.

Tabela 25 – Propriedades mecânicas médias de um AISD SAF 2507 forjado. Adaptado de [7].

Amostra	Tensão de Escoamento σ_Y (MPa)	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)
Ar	594	769	36
H ₂ , 300 bar	595	654	8
H ₂ , 50 bar	555	688	12
H ₂ , 10 bar	556	756	36

Ressalta-se que a queda de alongamento total do AISD HIP após hidrogenação eletrolítica a 2A foi de 17,3%, em relação ao material como recebido. Esses resultados mostram que a tolerância à fragilização por hidrogênio no AISD HIP em relação ao mesmo grau forjado é maior nessas condições experimentais de alta fugacidade e baixa taxa de deformação.

A tortuosidade do caminho de difusão do Hidrogênio nos AISD HIP, fator influenciado pelo espaçamento interaustenítico, é menor que nos AISD forjados, devido ao menor tamanho de grão oriundo do processo HIP. Esta característica de possuir uma estrutura de grãos mais refinados dos AISD HIP induz a uma maior tolerância aos efeitos de fragilização por Hidrogênio, representando uma vantagem do uso destes materiais.

5.4. Permeação Gasosa

Para calcular o coeficiente de difusão de Hidrogênio (D_H) no AISD HIP e verificar a influência cinética na difusão, ensaios de permeação gasosa foram realizados. A faixa de temperatura das análises foi de 350 a 500°C e as curvas de fluxo obtidas nos testes são apresentadas na Figura 115 à Figura 120, apresentando um comportamento tipo *Arrhenius*. Os coeficientes de difusão de hidrogênio calculados para cada temperatura são mostrados na Tabela 26.

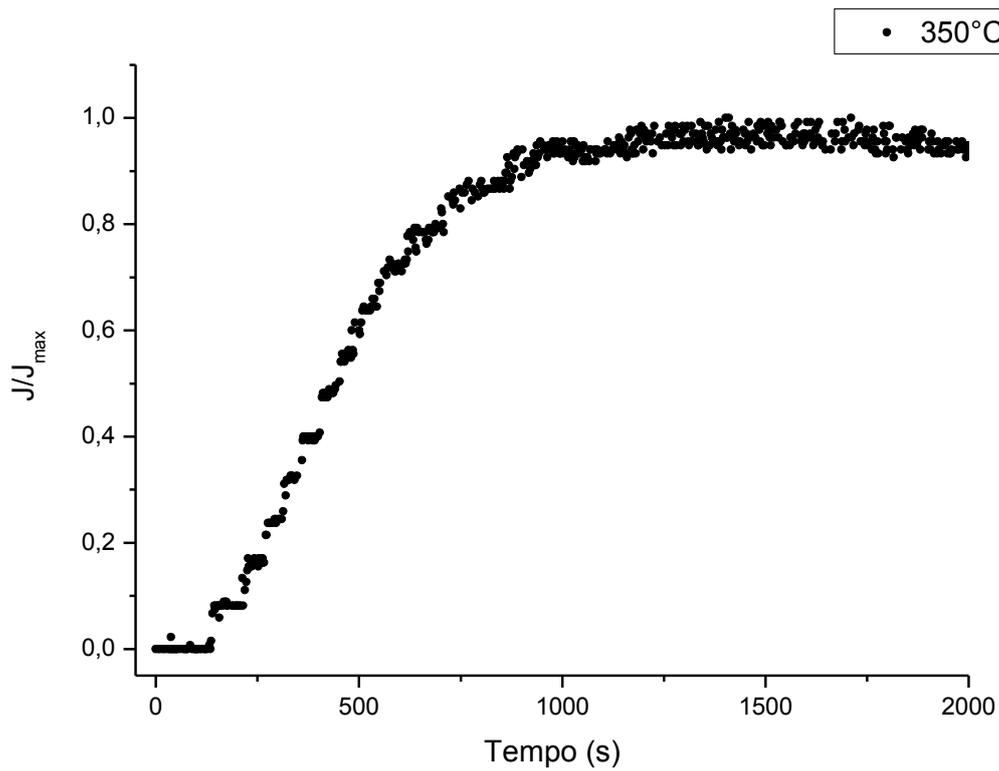


Figura 115 – Fluxo normalizado de hidrogênio por tempo em AISD HIP SAF 2507 à temperatura de 350°C.

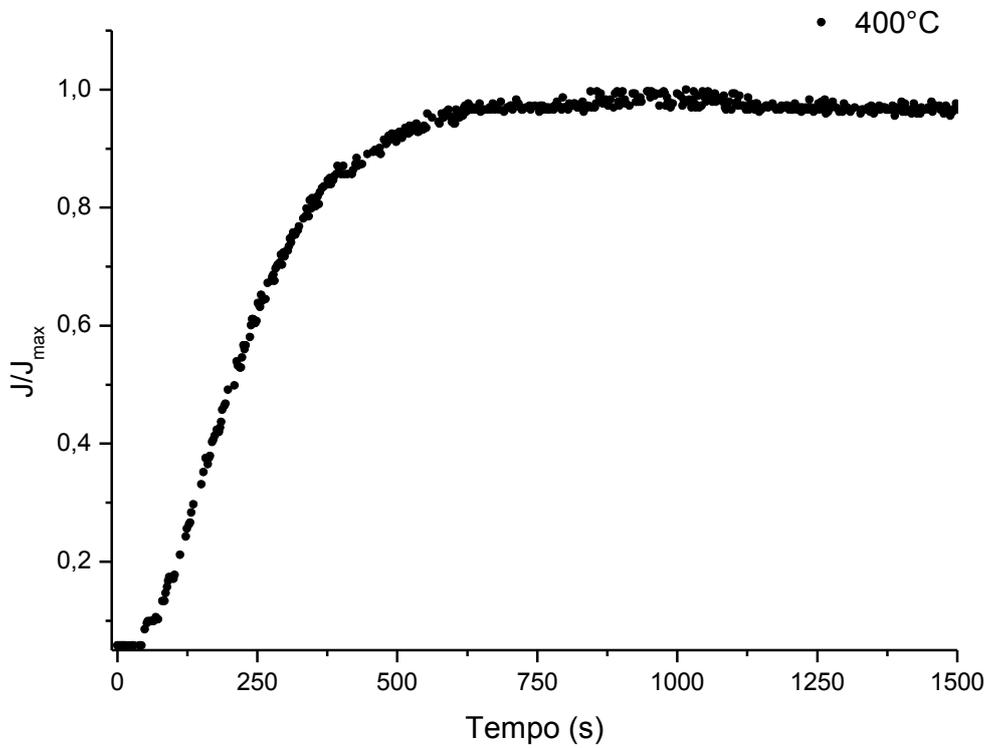


Figura 116 - Fluxo normalizado de hidrogênio por tempo em AISD HIP SAF 2507 à temperatura de 400°C.

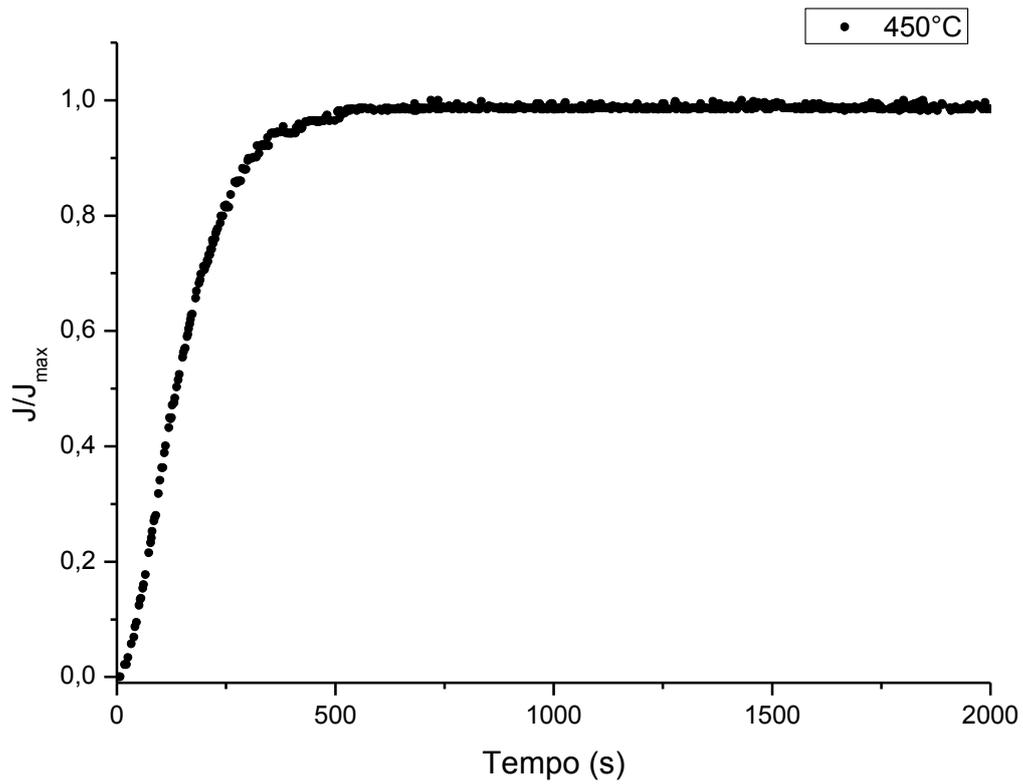


Figura 117 - Fluxo normalizado de hidrogênio por tempo em AISD HIP SAF 2507 à temperatura de 450°C.

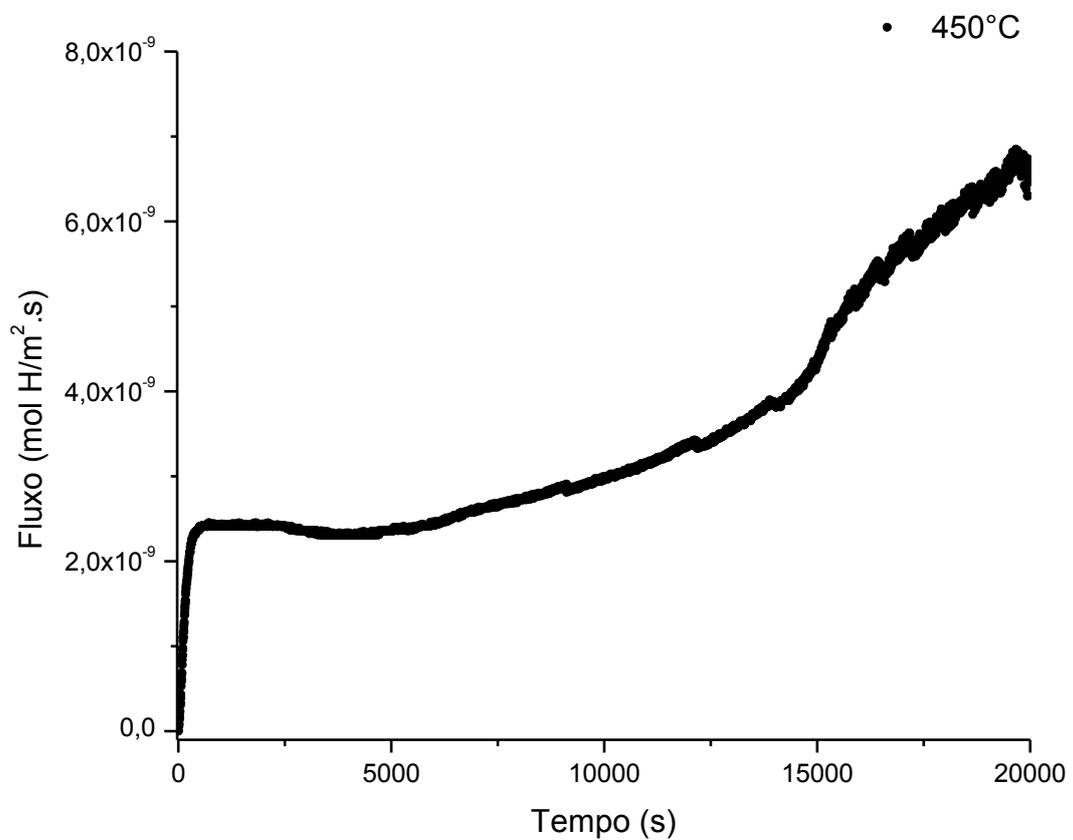


Figura 118 - Fluxo de hidrogênio por tempo em AISD HIP SAF 2507 à temperatura de 450°C. Note a formação de um segundo patamar de estado estacionário após 5000s, aproximadamente.

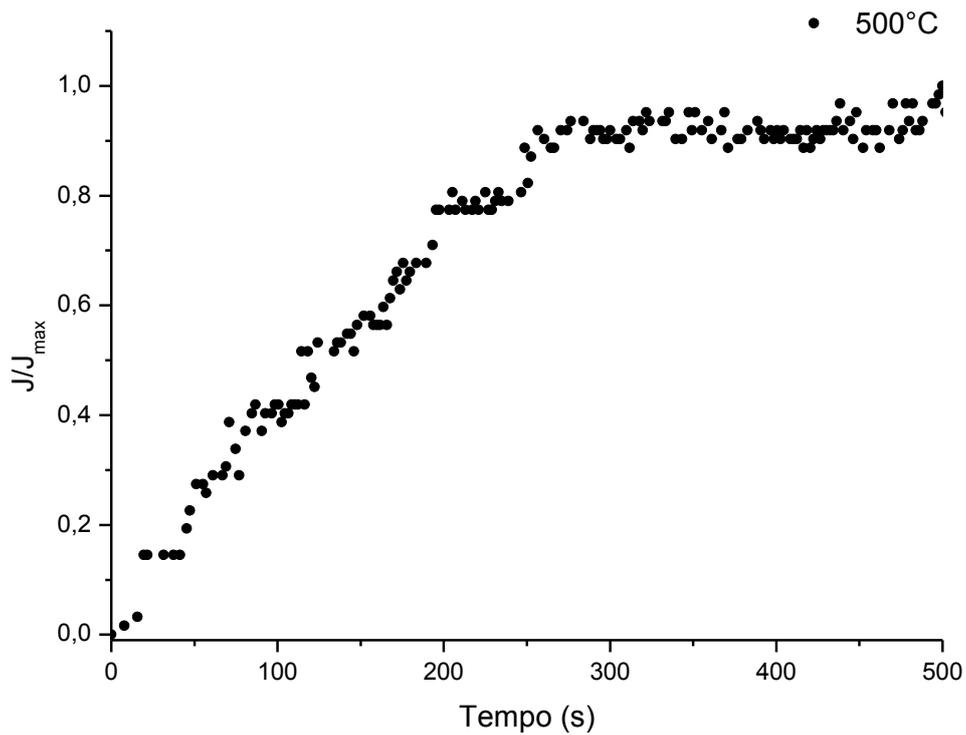


Figura 119 - Fluxo normalizado de hidrogênio por tempo em AISD HIP SAF 2507 à temperatura de 500°C.

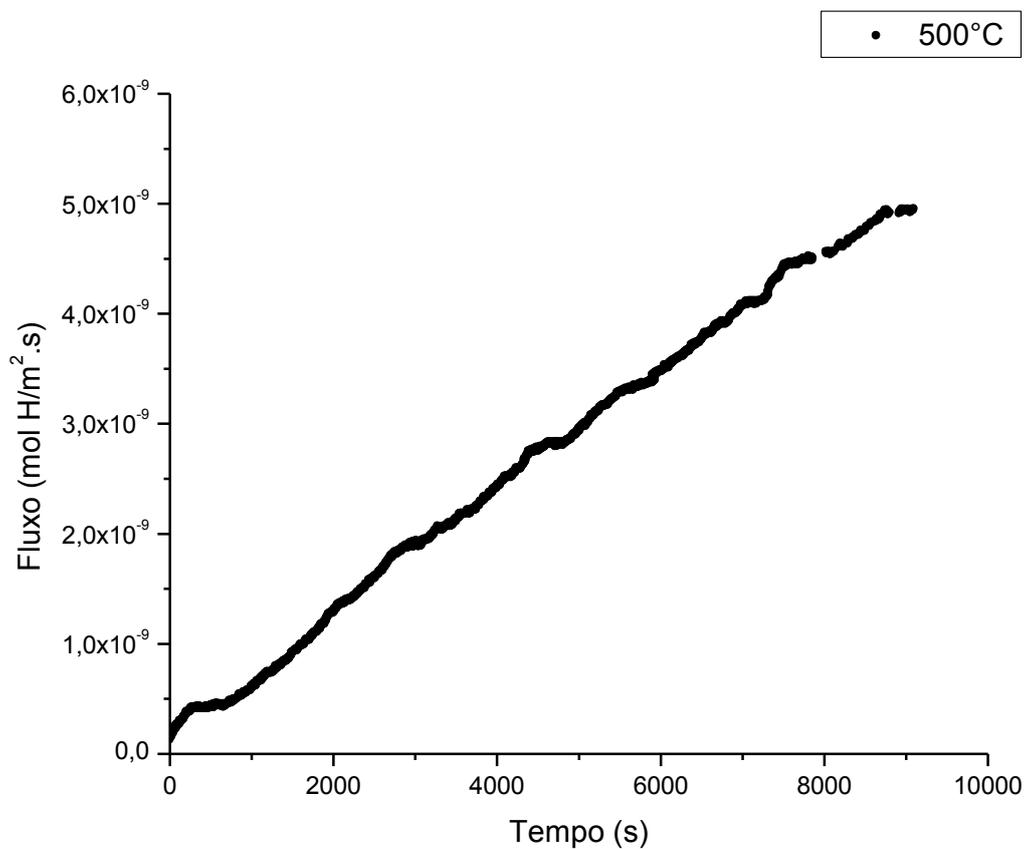


Figura 120 - Fluxo de hidrogênio por tempo em AISD HIP SAF 2507 à temperatura de 500°C. Note a formação de um segundo patamar de estado estacionário após 500s, aproximadamente.

Tabela 26 – Cálculo dos coeficientes de difusão, permeabilidade e solubilidade em função da temperatura de teste para o material AISD HIP SAF 2507.

Temperatura (°C)	D _H (m ² /s)
350	9,5*10 ⁻¹¹
400	2,4*10 ⁻¹⁰
450	6,1*10 ⁻¹⁰
500	2,6*10 ⁻⁹

O coeficiente D_H da austenita à temperatura ambiente é de 1,4*10⁻¹⁶ m²/s, enquanto que para ferrita o D_H é 6,0*10⁻¹¹ m²/s [47]. O valor de D_H para um aço super duplex SAF 2507 com fração de austenita em 49% foi calculado como 1.1*10⁻¹⁵ m²/s à temperatura ambiente e entre 3,8 e 4,5*10⁻¹⁴ m²/s à temperatura de 80°C [48].

Note que, de acordo com os valores da literatura, o coeficiente de difusão de aços super duplex é intermediário entre os valores obtidos para ferrita e austenita à temperatura ambiente. Além disso, o aumento da temperatura gera um aumento no valor do coeficiente de difusão e da solubilidade de Hidrogênio no material.

A ferrita é uma fase caracterizada por uma difusão mais rápida que a austenita. Porém, possui uma menor solubilidade de Hidrogênio que a austenita. Portanto, supõe-se que o transporte de Hidrogênio em materiais bifásicos como os aços duplex ocorra inicialmente através da ferrita, em razão de sua maior difusibilidade.

O coeficiente D_H calculado para o AISD HIP SAF 2507 pelos testes de permeação gasosa foi de 9,5*10⁻¹¹ m²/s e 2,6*10⁻⁹ m²/s para 350 e 500°C, respectivamente. Estes valores são maiores do que aqueles que a literatura informa para o mesmo aço [47, 48]. Porém, este resultado é esperado, afinal a temperatura desses ensaios foi superior à temperatura ambiente.

A difusão na austenita em AID ou AISD tem uma influência insignificante no coeficiente de difusão efetivo do material [48]. Além disso, a difusão é mais lenta nos AID ou AISD que nos aços inoxidáveis ferríticos, em razão do maior caminho de difusão do hidrogênio pela ferrita, devido à presença de ilhas de austenita (maior tortuosidade no caminho de difusão de hidrogênio) e também em razão do mecanismo de aprisionamento de hidrogênio na austenita ou na interface entre as fases [48].

As curvas de 450 e 500°C mostraram um comportamento diferente em relação às curvas em outras temperaturas de teste (350 e 400°C). Observe as Figuras 118 a 120. Enquanto as curvas de 350°C e 400°C atingiram o estado estacionário após determinado tempo, as curvas de 450°C e 500°C atingiram um primeiro patamar de estado estacionário (Figuras 117 e 119, respectivamente) e, após, exibiu um

comportamento duplo-sigmoidal (Figuras 118 e 120). Porém, o AISD HIP não chegou a atingir o segundo patamar de estado estacionário nestas temperaturas.

À temperatura ambiente, o caminho de difusão de Hidrogênio no AISD HIP, em razão de suas características microestruturais (grãos de ferrita e austenita equiaxiais de granulação fina com a presença de poros que podem funcionar como sítios aprisionadores de Hidrogênio), ocorre pela difusão na ferrita e pela interface ferrita/austenita. A austenita é um sítio aprisionador físico forte, ou seja, tem alta solubilidade de Hidrogênio, tendendo a se concentrar na interface.

Como a difusão do Hidrogênio dentro da austenita é lenta e esta fase é um sítio aprisionador forte, muito Hidrogênio se encontra aprisionado na interface austenita/ferrita. Isto significa que maior parte do Hidrogênio fica concentrada na interface entre as fases e não dentro da austenita. Por esta razão, não ocorre difusão através da austenita à temperatura ambiente e, dessa forma, a curva de permeação gasosa irá apresentar apenas um patamar de estado estacionário, sem apresentar um comportamento duplo-sigmoidal, já que a difusão pela austenita muito lenta.

Porém, ao aumentar a temperatura, a difusão do hidrogênio através da austenita começa a acontecer, pois a cinética de difusão se torna mais rápida devido à maior energia disponível no sistema. O esquema da Figura 121 mostra o que ocorre quando se aumenta a temperatura do sistema. Veja que enquanto à temperatura ambiente a difusão ocorre apenas pela interface austenita/ferrita, ao se elevar a temperatura o caminho de difusão começa a atravessar a austenita. Dessa forma, também aumenta o volume de hidrogênio presente dentro da fase austenita.

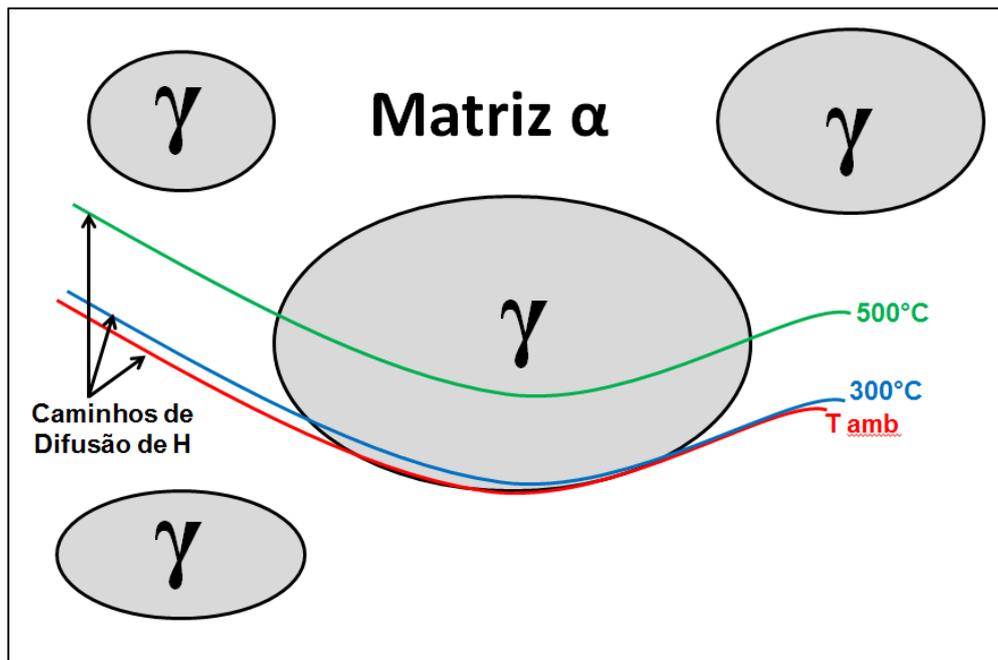


Figura 121 – Caminho difusional de hidrogênio em função da temperatura de teste.

Consequentemente, a curva do fluxo por tempo irá exibir um comportamento duplo-sigmoidal porque neste caso a difusão de hidrogênio pela fase austenita deixa de ser insignificante no material. Após o primeiro patamar do estado estacionário, a curva cresce continuamente, representando o comportamento de difusão de hidrogênio pela fase austenita.

No caso do material estudado (AISD HIP SAF 2507), somente a partir da temperatura de 450°C que houve energia suficiente para tornar possível a ocorrência deste comportamento duplo-sigmoidal. A Figura 122 mostra este comportamento com as regiões correspondentes a cada caminho de difusão de hidrogênio.

Note que o processo de difusão se inicia por um primeiro patamar, representando a difusão do Hidrogênio pela austenita. Conforme aumenta o fluxo de Hidrogênio pelo material, atinge-se o primeiro patamar de estado estacionário graças à difusão pela interface austenita/ferrita. Finalmente, devido à maior energia cinética devido à alta temperatura, ocorre difusão de Hidrogênio pela austenita, resultando num aumento do fluxo de hidrogênio com o tempo, tentando atingir um segundo estado estacionário.

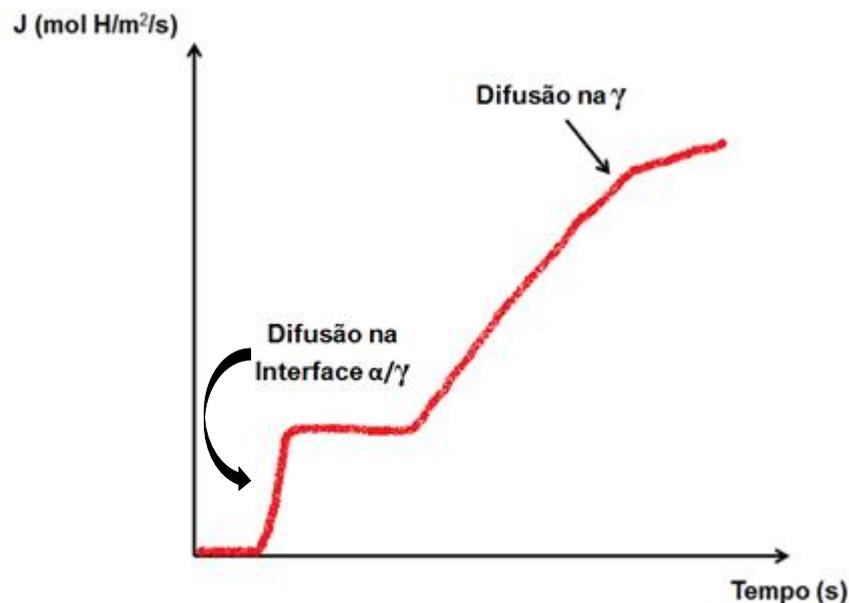


Figura 122 – Esquema representando o comportamento duplo-sigmoidal no AISD HIP em altas temperaturas de teste.

As conclusões acima mostram que os coeficientes de difusão calculados na Tabela 26 para o AISD HIP SAF 2507 correspondem àqueles da difusão de Hidrogênio na interface austenita/ferrita. Além disso, a partir dos valores de D_H calculados, pode-se concluir que o Hidrogênio se difunde preferencialmente pela ferrita, logo o primeiro patamar das curvas corresponde à difusão rápida nesta fase. Porém, a difusão de Hidrogênio será dificultada pela interface serrilhada austenita/ferrita no AISD HIP ou

outros tipos de armadilhas da rede cristalina, pois a austenita imobiliza os átomos de Hidrogênio.

A difusão é um fenômeno termicamente ativado e o aumento do coeficiente D_H com a temperatura comprova este efeito. A temperatura é o parâmetro que mais fortemente influencia a difusão, pois, a partir da Equação 7, verifica-se que a relação entre o coeficiente de difusão e a temperatura é exponencial ao inverso da temperatura. Linearizando a Equação 7, obtém-se a Equação 34:

$$\ln D = \ln D_0 + \left(-\frac{E_D}{R}\right) * \frac{1}{T} \quad (34)$$

Assim, é obtida a curva da Figura 125, da qual extraímos o valor da energia de ativação para difusão de hidrogênio pelo coeficiente angular e a constante D_0 pré-exponencial independente da temperatura pelo coeficiente linear. Os valores calculados são apresentados na Tabela 27.

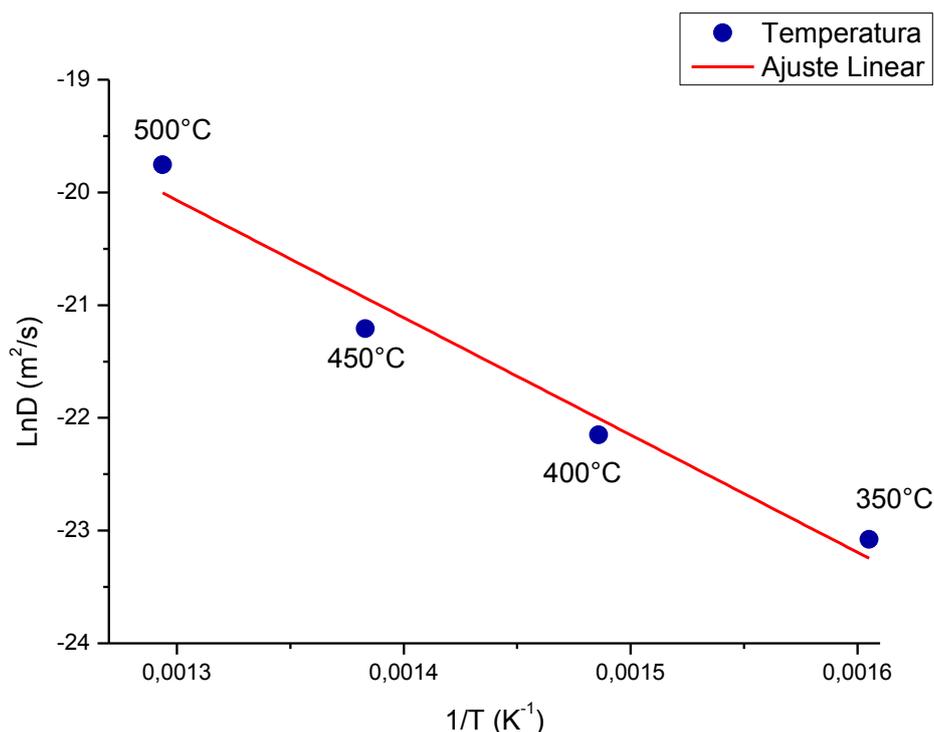


Figura 123 – Curva experimental do AISD HIP para cálculo da energia de ativação E_D e para difusão e constante D_0 .

Tabela 27 – Cálculo de parâmetros de difusão para AISD HIP SAF 2507.

Material	D_0 (m²/s)	Energia de Ativação E_D (kJ/mol)
AISD HIP SAF 2507	$1,5 \cdot 10^{-3}$	86,4

A energia de ativação corresponde à energia necessária para produzir a difusão de um mol de átomos pelo material. Assim, uma energia de ativação elevada resulta em um menor coeficiente de difusão.

De acordo com Olden [95], o valor de D_0 para ferrita é na faixa de $7,8 \cdot 10^{-8}$ à $2,2 \cdot 10^{-7}$ m²/s, enquanto que para a austenita está entre $1,1 \cdot 10^{-6}$ e $1,5 \cdot 10^{-6}$ m²/s. Já os valores de energia de ativação para difusão na rede cristalina pelo Hidrogênio é dada como 12,5 J/mol para ferrita e 42 J/mol para austenita.

Note que a energia necessária para ocorrência da difusão de Hidrogênio pela austenita é aproximadamente 3,4 vezes maior que aquela para difusão na ferrita. Isto reafirma o comportamento apresentado pela curva da Figura 122, que considera que no AISD a difusão ocorre primeiramente pela ferrita e, após alto estímulo cinético, pela austenita.

Hsu *et al.* [96] citaram que um AID SAF 2205, hidrogenado via corrente catódica entre 25 e 80°C, teve sua energia de ativação para difusão de hidrogênio estimada em torno de 40 kJ/mol, valores menores que o Monel 400 (44,7 kJ/mol) e Inconel 600 (43,8 kJ/mol).

Considerando que o AID SAF 2205 tem uma composição parecida ao AISD SAF 2507, cuja diferença entre estes graus se dá pelo maior teor de elementos de liga presentes no AISD, além de possíveis diferenças microestruturais dependendo do processo de fabricação, o valor da energia de ativação encontrado por Hsu *et al.* [96] é parecidos com aquele obtido neste trabalho para o AISD HIP (52,97 kJ/mol).

Olden *et al.* [48] cita que para o AISD SAF 2507, a energia de ativação E_D e a constante D_0 para difusão de Hidrogênio pela rede cristalina foram ajustados a 45 kJ/mol e $1,3 \cdot 10^{-7}$ m²/s, respectivamente. Os valores obtidos para o AISD HIP SAF 2507 ($E_D = 86,4$ kJ/mol e $D_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}$ m²/s) estão diferentes ao informado pela literatura, cuja diferença seria relacionada às diferenças microestruturais entre os materiais relacionadas ao tipo de processamento (forjamento, HIP, laminação etc).

Portanto, os resultados mostram que no AISD HIP a ferrita é caracterizada por uma maior taxa de difusão e uma menor solubilidade de Hidrogênio, enquanto a austenita exibe uma menor taxa de difusão e maior solubilidade. Assim, supõe-se que o transporte de Hidrogênio através do AISD HIP ocorrerá principalmente pela ferrita em temperaturas abaixo de 400°C. A partir de 500°C, a cinética de difusão começa a ser suficiente para difusão de Hidrogênio pela austenita.

5.5. Espectroscopia de Dessorção Térmica Programada (TDS)

Quando o aço está sob proteção catódica, ocorre o processo de entrada de Hidrogênio no material e a quantidade total de Hidrogênio que consegue ser absorvida é relacionada à quantidade total de Hidrogênio que pode ser gerado pela hidrogenação eletrolítica na superfície metálica. Parte do Hidrogênio que é gerado neste processo e que entra no aço é aprisionado em heterogeneidades da estrutura, chamadas sítios aprisionadores de hidrogênio. Estes são classificados como reversíveis ou irreversíveis, dependendo das características energéticas de ligação.

Sítios irreversíveis possuem um nível de energia de ligação alto o suficiente que apresentam uma taxa constante para dessorção de Hidrogênio, enquanto que sítios reversíveis podem dessorver o Hidrogênio mais facilmente [84]. Segundo Owczarek e Zakroczymski [84], a dessorção de Hidrogênio pode ocorrer de duas formas diferentes em um aço inoxidável duplex, de microestrutura bifásica: como Hidrogênio absorvido na ferrita e como Hidrogênio reversivelmente aprisionado por defeitos microestruturais e pelos grãos de austenita. Observe que a interface serrilhada pode atuar no aprisionamento de Hidrogênio, já a interface aumenta a área de austenita em relação a uma interface lisa, cuja fase é um aprisionador físico forte de Hidrogênio.

Análises TDS foram realizadas para avaliar os picos de dessorção do AISD HIP. A faixa de temperatura é entre 25 e 600°C. As amostras foram hidrogenadas eletroliticamente à temperatura ambiente por cinco dias antes das análises TDS. Os resultados da análise são apresentados na Figura 124 à Figura 127, para diferentes taxas de aquecimento, conforme Tabela 28. A Figura 128 apresenta todas as taxas de aquecimento em um mesmo gráfico, mostrando que o aumento da taxa de aquecimento desloca os picos para direita.

Na Tabela 28 são comparados os valores da taxa de aquecimento teórica (visada para o teste) e da taxa real (obtida efetivamente durante o teste). Os valores resultantes foram bastante próximos.

Tabela 28 – Comparativo da taxa teórica e taxa real (calculada) de aquecimento para análise TDS.

Taxa teórica (°C/min)	Taxa real (°C/min)
5	4,86
10	11,71
15	15,12
20	19,56

Nas curvas da Figura 124 à Figura 127, foram detectados dois picos associados a partir do processo matemático de deconvolução das curvas. Um terceiro pico de menor intensidade em torno de 500°C foi observado nas taxas de aquecimento de 10 e 15°C/min, não sendo observado nas taxas de 5 e 20°C/min. Os picos obtidos para cada taxa de aquecimento são mostrados na Tabela 29.

Os dois primeiros picos associados foram em temperaturas mais baixas em relação ao terceiro pico e correspondem a defeitos pontuais e discordâncias, pois são sítios aprisionadores mais fracos. O terceiro pico corresponde a um sítio aprisionador mais forte, podendo ser vazios ou lacunas, interfaces entre austenita e ferrita ou o Hidrogênio aprisionado na austenita. A curva da Figura 128 apresenta todas as análises no mesmo gráfico. Note que o aumento da taxa de aquecimento deslocou os picos de desdessorção para direita.

Tabela 29 – Picos de desdessorção obtidos na análise TDS do AISD HIP SAF 2507.

Taxa (°C/min)	Temperatura Pico 1 (°C)	Temperatura Pico 2 (°C)	Temperatura Pico 3 (°C)
5	165,3	231,5	-
10	205,5	293,1	497,5
15	213,2	314,6	511,3
20	200,0	317,1	-

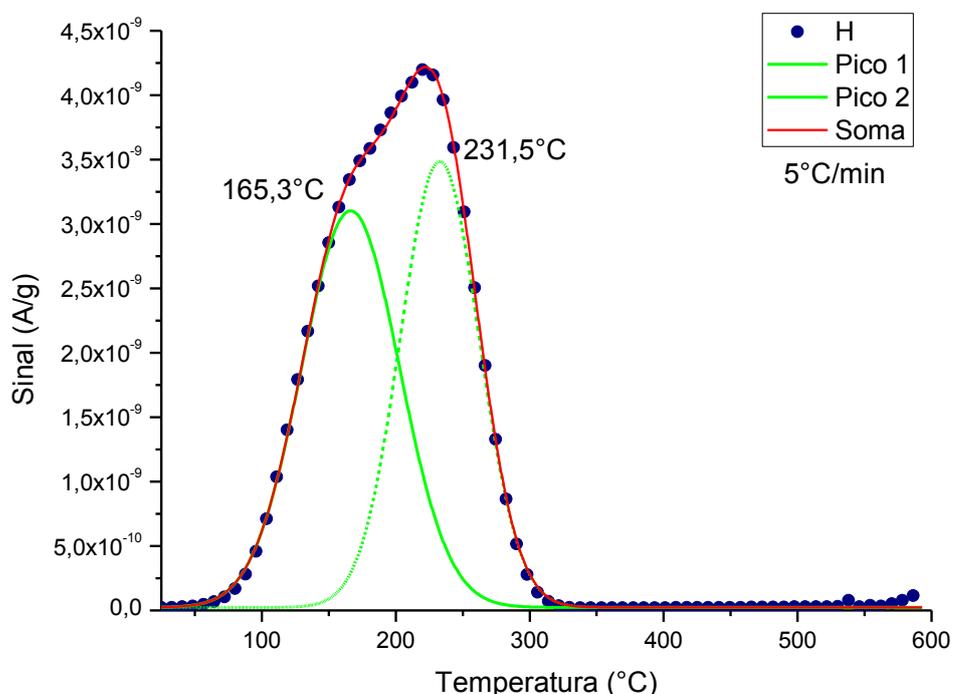


Figura 124 - Resultados da análise TDS e picos obtidos para AISD HIP SAF 2507. Taxa de aquecimento: 5°C/min.

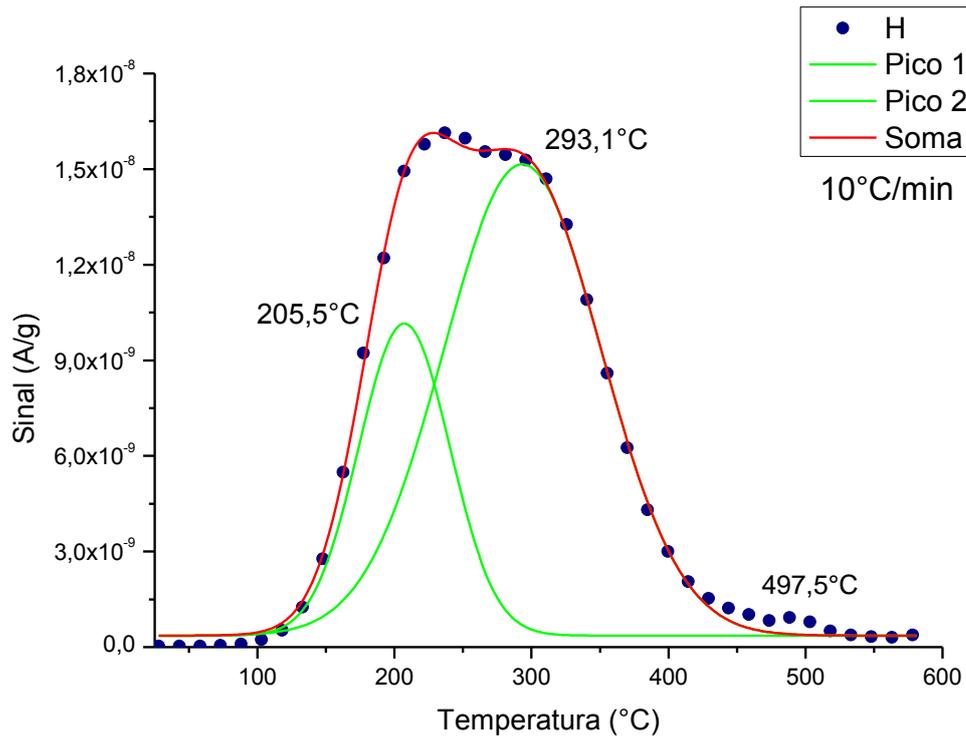


Figura 125 - Resultados da análise TDS e picos obtidos para AISD HIP SAF 2507. Taxa de aquecimento: 10°C/min.

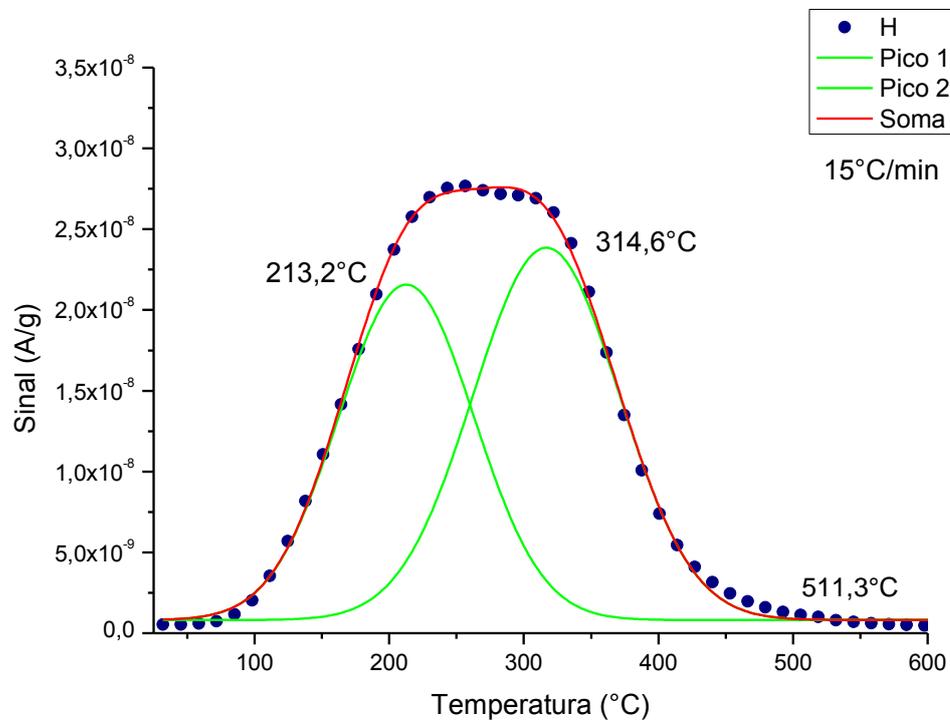


Figura 126 - Resultados da análise TDS e picos obtidos para AISD HIP SAF 2507. Taxa de aquecimento: 15°C/min.

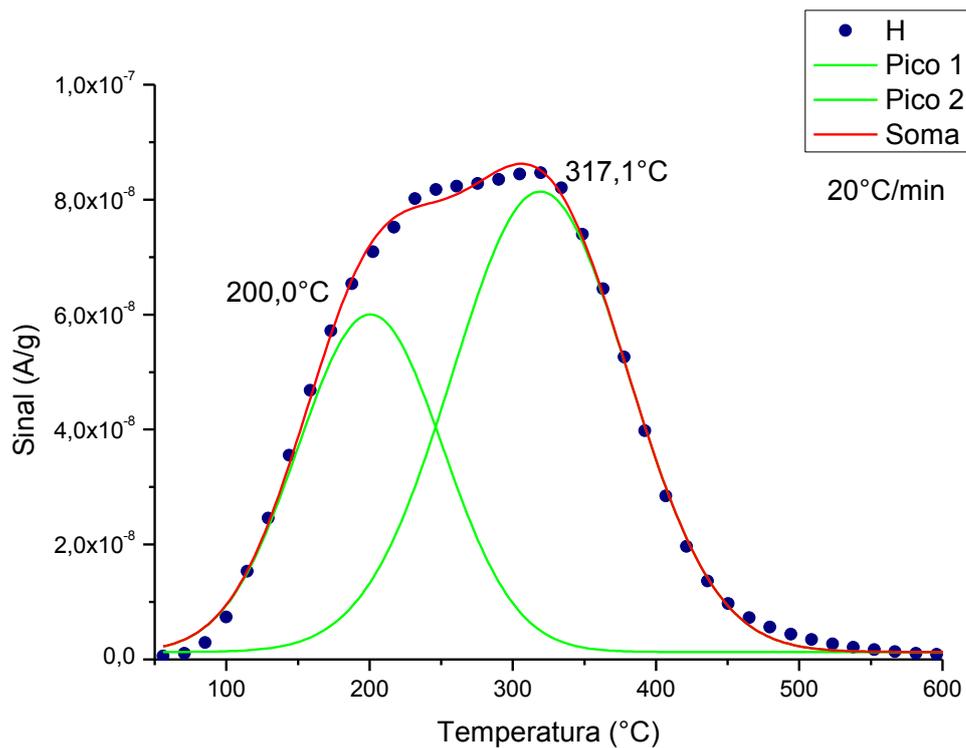


Figura 127 - Resultados da análise TDS e picos obtidos para AISD HIP SAF 2507. Taxa de aquecimento: 20°C/min.

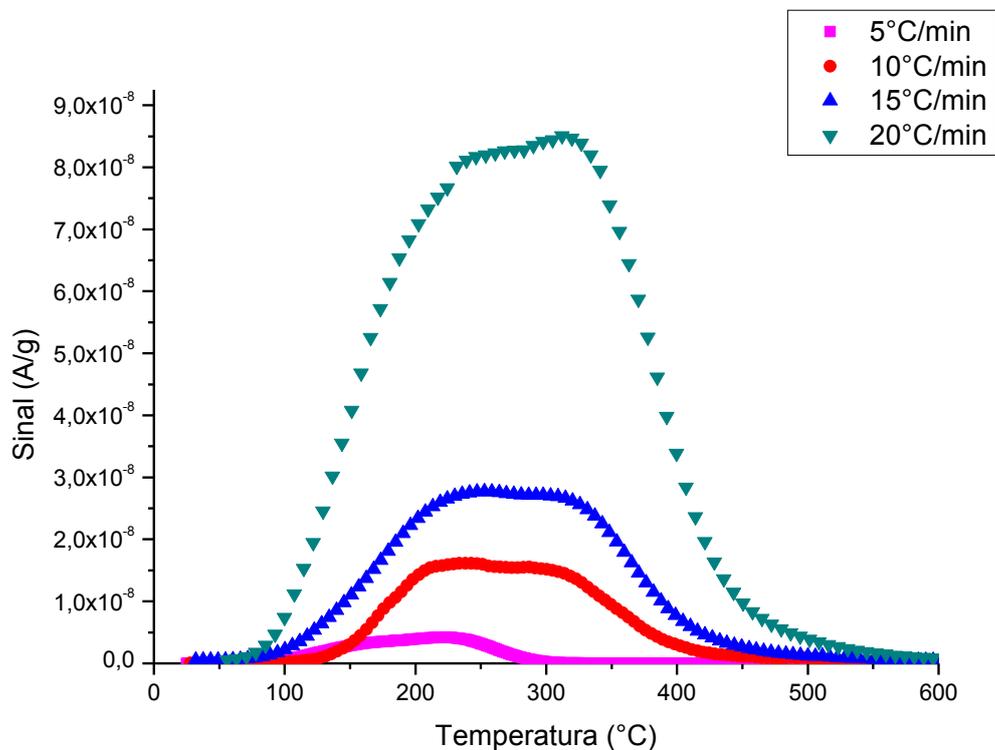


Figura 128 - Resultados da análise TDS e picos obtidos para AISD HIP SAF 2507. Gráfico apresentando todas as taxas de aquecimento.

As energias de ativação E_a foram calculadas visando obter os níveis energéticos correspondentes aos sítios aprisionadores. Para o cálculo, foi utilizado o método de Kissinger [81], cujas curvas são apresentadas na Figura 129, Figura 130 e Figura 131.

Ressalta-se que no caso do terceiro pico, foram utilizados apenas dois pontos para montar a curva, já que terceiros picos não foram detectados em duas taxas de aquecimento (5 e 20°C/min). As energias de ativação E_a calculadas são mostradas na Tabela 30.

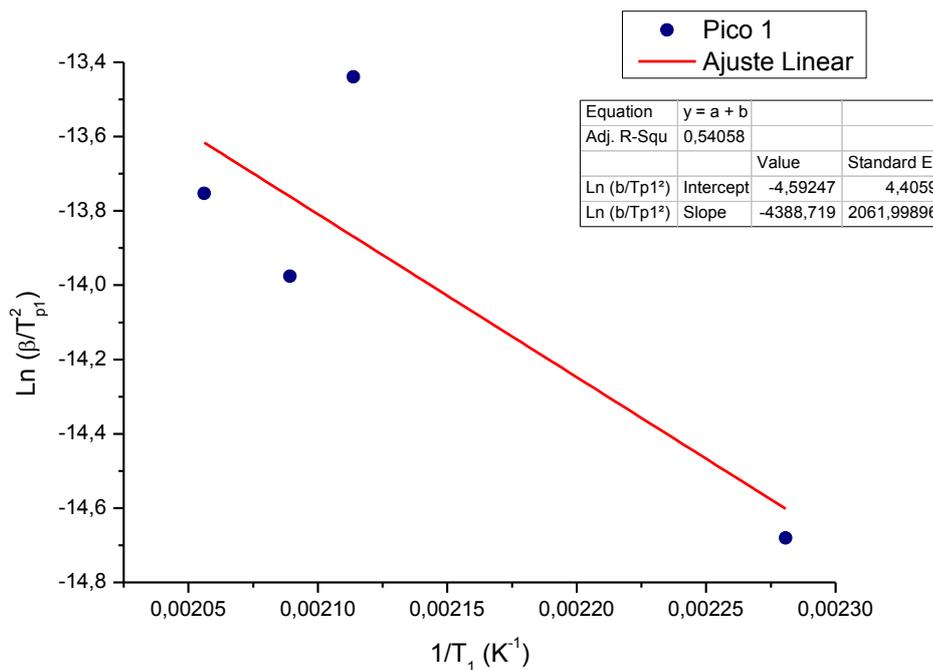


Figura 129 – Curva para cálculo da energia de ativação correspondente ao pico 1.

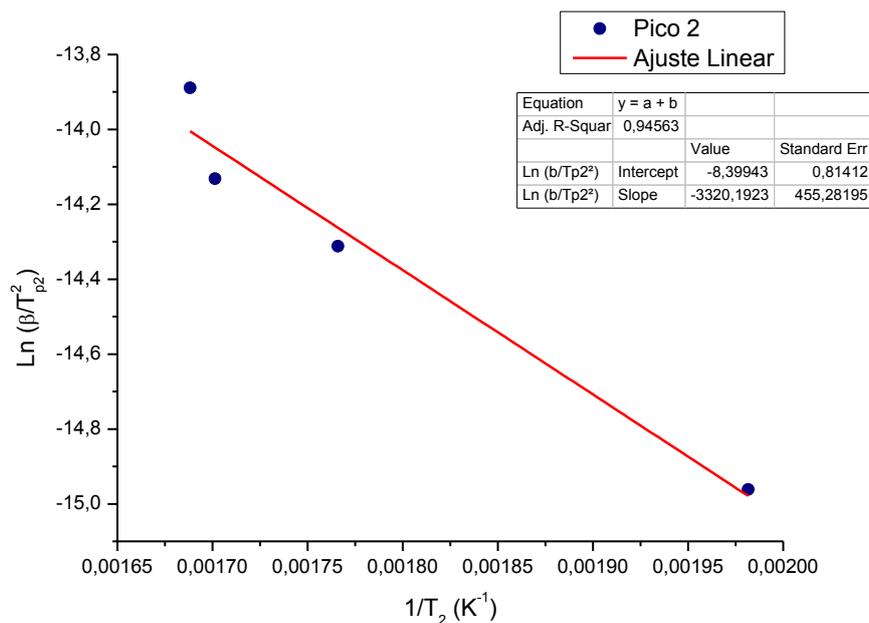


Figura 130 – Curva para cálculo da energia de ativação correspondente ao pico 2.

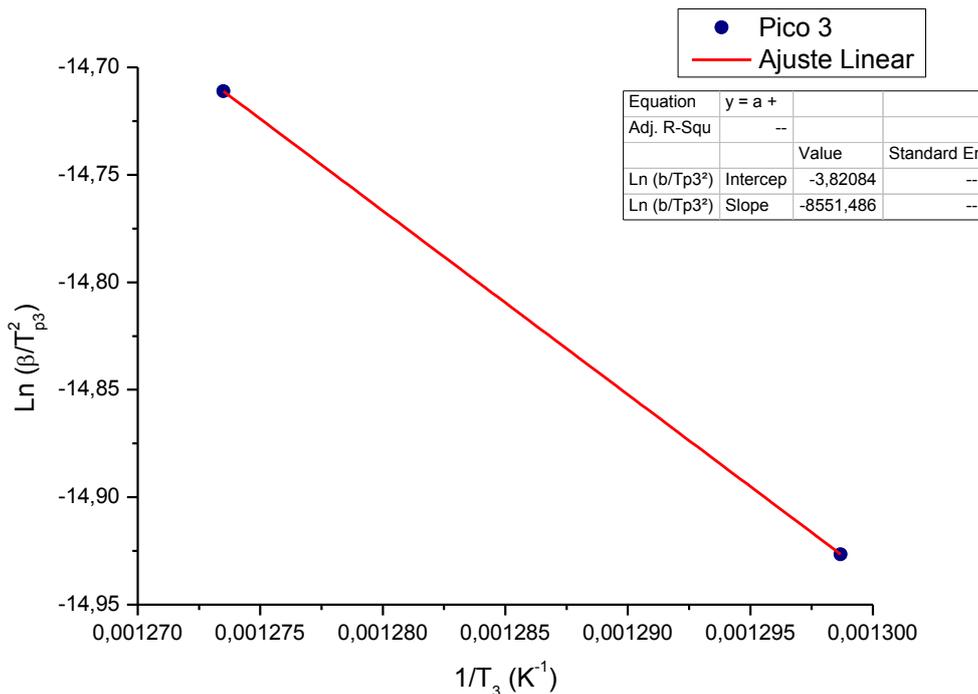


Figura 131 – Curva para cálculo da energia de ativação correspondente ao pico 3.

Tabela 30 – Energias de ativação calculadas pela análise TDS para AISD HIP SAF 2507.

Pico	Faixa de Temperatura de Pico (°C)	Ea (kJ/mol)
1	165 - 213	36,5
2	231 - 317	27,6
3	497 - 511	71,1

Silverstein e Eliezer [73] realizaram análises TDS em AISD SAF 2507 e afirmaram que nestes aços o fenômeno de aprisionamento pode ser classificado como aprisionamento por sítios reversíveis, de energia menor ou igual a 60 kJ/mol. Armadilhas foram detectadas e atribuídas aos campos de tensão elástica ou discordâncias (0 – 20 kJ/mol), discordâncias em hélice ou contornos de grão (20 – 30 kJ/mol) e sítios de mais alta energia de ativação, como contornos de grão de alto ângulo, vazios (poros), interface austenita/ferrita e *clusters* (~60 kJ/mol).

Dabah *et al.* [97] também realizaram estudos de TDS em AISD SAF 2507 e concluíram que as armadilhas dominantes neste material eram sítios reversíveis tais como campos de tensão em torno de discordâncias com $E_a = 20$ kJ/mol; contornos de grão (22,5 – 28,5 kJ/mol); núcleos de discordâncias (34,8 – 40,3 kJ/mol); vazios (poros) e interface ferrita/austenita (50,2 – 57,4 kJ/mol).

No AISD HIP SAF 2507, foram observados sítios aprisionadores de mais baixa energia entre 27,6 kJ/mol e 36,5 kJ/mol, correspondendo provavelmente a defeitos

como discordâncias e contornos de grão. Note que nas curvas obtidas, estes defeitos são associados a um mesmo pico.

Isto significa que, provavelmente em razão de se tratar de um material bifásico, a dessorção de hidrogênio nesses dois sítios aprisionadores diferentes ocorre ao mesmo tempo, já que eles possuem energias de ativação similares.

Portanto, os picos são associados no resultado da análise, sendo necessário um processo de deconvolução para separar os picos. O terceiro pico de mais energético possui $E_a = 71,1$ kJ/mol, nível similar às armadilhas como poros (característicos do processo HIP) e interfaces austenita/ferrita (cuja área disponível é maior em regiões com a interface serrilhada observada durante a caracterização microestrutural). A interface serrilhada também aumenta a área disponível entre as fases austenita/ferrita, aumentando o grau energético deste sítio aprisionador.

Este resultado é associado àquele da permeação gasosa, pois o nível de aquecimento obtido consegue fornecer energia suficiente para o Hidrogênio se libertar do sítio aprisionador mais forte e começar a se difundir pela austenita, por exemplo. Os sítios obtidos pelas amostras hidrogenadas a temperatura ambiente possuem baixa intensidade de sinal, fato que significa que pouco hidrogênio foi preso neste tipo de sítio aprisionador.

Para melhor analisar este efeito, uma análise TDS foi realizada em uma amostra hidrogenada via permeação gasosa, alcançando temperaturas de até 500°C durante a hidrogenação. A análise TDS foi conduzida a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O resultado desta análise é apresentado na Figura 132.

A Tabela 31 faz uma comparação entre os resultados obtidos entre a amostra hidrogenada via corrente catódica à temperatura ambiente e a amostra hidrogenada em alta temperatura via permeação gasosa.

O primeiro pico foi detectado e deconvolvido, resultando em dois picos que correspondem ao Hidrogênio difusível que é preso em defeitos como contornos de grão ou discordâncias. O segundo pico foi detectado em 577,5°C, correspondendo ao hidrogênio dessorvido de defeitos como a interface austenita/ferrita e poros (característicos do processo HIP), já que a amostra foi hidrogenada em altas temperaturas durante a permeação gasosa, em torno de 200 a 300°C. Portanto, este terceiro corresponde à difusão de Hidrogênio pela austenita.

Foi observado que a intensidade do sinal no terceiro pico foi mais alta do que a intensidade obtida pela análise da amostra hidrogenada à temperatura ambiente. Portanto, pode-se concluir que as altas temperaturas durante a hidrogenação via permeação gasosa forneceram condições cinéticas suficientes para que o Hidrogênio se difundisse pela interface austenita/ferrita e após absorvido pela austenita.

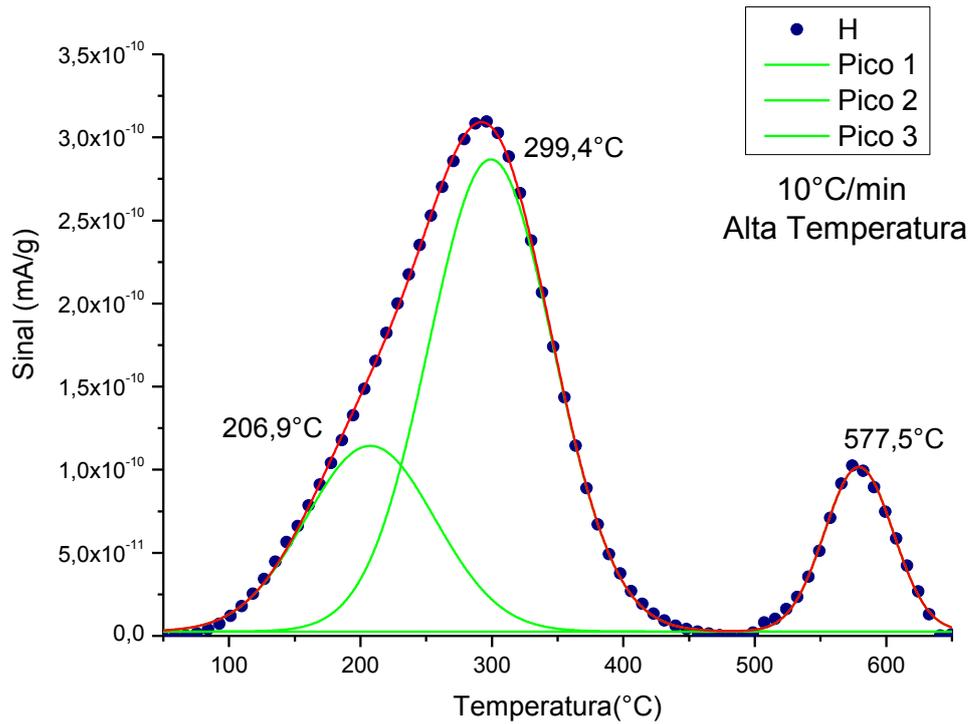


Figura 132 - Resultados da análise TDS e picos obtidos para AISD HIP SAF 2507 utilizando amostra hidrogenada em alta temperatura via permeação gasosa. Taxa de aquecimento: 10°C/min.

Tabela 31 – Comparação entre picos obtidos nas taxas de 10°C/min de amostra hidrogenada via corrente catódica e de 10°C/min de amostra hidrogenada via permeação gasosa em alta temperatura.

Taxa (°C/min)	Temperatura Pico 1 (°C)	Temperatura Pico 2 (°C)	Temperatura Pico 3 (°C)
10	205,5	293,1	496,9
10 (alta temperatura)	206,9	299,4	577,5

Nos resultados da permeação gasosa, observou-se que a partir da temperatura de 500°C, a curva de fluxo exibiu um comportamento bi-sigmoidal o qual não atingiu o segundo patamar de estado estacionário, cujo crescimento do fluxo estava associado à difusão de Hidrogênio pela austenita.

Os resultados da análise TDS estão coerentes com os resultados da permeação gasosa, pois enquanto a amostra hidrogenada à temperatura ambiente apresentou um sinal de dessorção baixo em relação do sítio correspondente à difusão de Hidrogênio pela interface austenita/ferrita, a amostra hidrogenada em temperaturas até 500°C apresentou um sinal alto para o pico relacionado a este tipo de dessorção.

6. Conclusões

Um mecanismo de falha muito comum em aços utilizados na indústria é a fragilização por Hidrogênio, cuja susceptibilidade é influenciada por suas características de ingresso na microestrutura. Logo, esta dissertação de mestrado realizou um estudo visando avaliar a influência do Hidrogênio na microestrutura e a susceptibilidade do AISD HIP à fragilização por Hidrogênio.

A análise microestrutural apresentou uma microestrutura refinada, equiaxial e isotrópica em ambas as direções transversal e longitudinal do tarugo, com poros e uma interface serrilhada entre austenita e ferrita presentes. A interface serrilhada em aços HIP resulta de fenômenos difusionais durante o processo de compressão isostática a quente que pode contribuir com mais área entre as fases ferrita e austenita, atuando assim como possíveis sítios de aprisionamento de hidrogênio.

A microestrutura dos AISD HIP também se mostrou mais resistente à fragilização por Hidrogênio em comparação aos aços forjados e laminados de mesma composição química, devido ao menor tamanho de grão, menor espaçamento interaustenítico e menor fator de tortuosidade (caminho difusível). Em razão destas características, menos hidrogênio difusível está presente na microestrutura, além de um menor caminho difusional, resultando numa maior resistência à fragilização por Hidrogênio.

A partir dos ensaios de tração, concluiu-se que a hidrogenação eletrolítica via corrente catódica, tanto em baixa quanto em alta fugacidade, leva à queda da ductilidade e do limite de resistência do AISD HIP. Dependendo das condições de hidrogenação, o material estará sujeito a diferentes mecanismos de fragilização que podem induzir a um maior ou menor efeito fragilizante pelo Hidrogênio.

O material hidrogenado em baixo nível de corrente apresentou o mecanismo HISC de fragilização. A hidrogenação sob tensão elástica levou à distorções da rede cristalina e alterações na solubilidade de hidrogênio no material, induzindo a um maior nível de fragilização que a hidrogenação sem tensão elástica. Em condições de alta fugacidade e ensaios a baixa taxa de deformação, foi observado o mecanismo de transporte de Hidrogênio por discordâncias que gerou um maior nível de degradação das propriedades.

A permeação gasosa determinou os coeficientes de difusão do Hidrogênio entre 350°C e 500°C, calculados em $9,5 \times 10^{-11}$ m²/s e $2,6 \times 10^{-9}$ m²/s, respectivamente. A constante D_0 pré-exponencial e a energia de ativação E_D também foram calculados em $1,5 \times 10^{-3}$ m²/s e 86,4 kJ, respectivamente. Foi observada uma diferença na mobilidade do Hidrogênio entre as fases austenita e ferrita, pois elas apresentam solubilidades e

coeficientes de difusão muito diferentes em termos de ordem de grandeza ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $D_{\alpha} \sim 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{\gamma} \sim 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$). Por isso, o mecanismo de difusão em AISD seria uma combinação da difusão de Hidrogênio por essas duas fases.

De fato, os resultados da permeação gasosa indicaram um caminho preferencial de difusão de Hidrogênio pela interface austenita/ferrita até 400°C . Foi verificado que acima de 450°C houve início de comportamento duplo-sigmoidal na curva de fluxo por tempo, ou seja, a difusão através da fase austenita deixou de ser insignificante no material. Portanto, foi proposto nesta dissertação um mecanismo de difusão de Hidrogênio pelo AISD HIP baseado nas diferentes características de difusão das fases austenita e ferrita.

A análise TDS reforçou os resultados da permeação gasosa, indicando dois picos de dessorção de Hidrogênio. O primeiro era ligado a sítios reversíveis presentes na microestrutura (como discordâncias e contornos de grão, de menor nível energético) e outro ao Hidrogênio difusível na austenita, poros e interface/serrilhada (de maior nível energético). Foi observado que quando a amostra era hidrogenada à temperatura ambiente, o pico de dessorção de Hidrogênio pela austenita era insignificante. Porém, quando hidrogenada em altas temperaturas, a amostra apresentou um pico de dessorção pela austenita mais intenso.

No atual contexto de mercado, principalmente de petróleo e gás, são necessários equipamentos com alta resistência à corrosão, boas propriedades mecânicas e geometria complexa. A partir dos resultados desta dissertação, verificou-se que os AISD HIP possuem essas características e, como grande vantagem, uma maior resistência aos mecanismos de fragilização por Hidrogênio em relação aos aços oriundos de outros processos de fabricação (forjamento e laminação a frio) devido às suas características microestruturais e menor espaçamento interaustenítico.

Além disso, o melhor entendimento dos mecanismos de fragilização por Hidrogênio obtido pelos estudos deste trabalho pode auxiliar no momento do projeto e da seleção de materiais em casos com condições de operações severas na presença de Hidrogênio, com risco de ocorrência dos mecanismos de HISC.

Finalmente, os produtos HIP estão no conceito *near net shape*, gerando uma economia na quantidade de material necessário à fabricação e eliminando passos como usinagem e soldagem, resultando num menor tempo de fabricação. Portanto, os AISD HIP se apresentam como uma ótima alternativa comercial à indústria para aplicações em ambientes com altas temperaturas e pressões envolvidas e na presença de Hidrogênio, devido aos bons resultados obtidos nesta dissertação.

7. Referências Bibliográficas

- [1] M. Lindenmo, "P/M-HIP Produced Components of Duplex Stainless Steels for Offshore and Other Demanding Applications," *Duplex Stainless Steels'91 Vol 2, Editions de Physique*, pp. 1289-1296, 1992.
- [2] Andersen, K., "HISC in Super Duplex Stainless Steels," Norwegian University of Science and Technology, 2013.
- [3] DNV-RP-F112 - Design of Super Duplex Stainless Steel under Cathodic Protection, 2008.
- [4] Lauvstad, G. Ø. ; Johnsen, R.; Bjurström, M., "Improved resistance towards hydrogen induced stress cracking (HISC) of hot isostatic pressing pressed (HIP) duplex stainless steels under cathodic protection," in *NACE International Conference*, 2007.
- [5] Byrne, G. et al., "Advantages of Hot Isostatic Pressing (HIP) production routes for process manifolds," p. 2, 1994.
- [6] "Sandvick Materials Technology," 22 09 2014. [Online]. Available: <http://www.smt.sandvik.com/en/materials-center/material-datasheets/hot-isostatic-pressed-hip-products/sandvik-saf-2205-pm/>. [Accessed 22 09 2014].
- [7] Craidy, P., Briottet, L., Santos, D., "Hydrogene - Microstructure - Mechanical properties interactions in super duplex stainless steel components," *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1-7, 2015.
- [8] Smuk, O., *Microstructure and Properties of Modern PM Super Duplex Stainless Steels*, Estocolmo: Royal Institut of Technology, 2004.
- [9] Costa e Silva. A.; Mei, P., *Aços e Ligas Especiais*, Edgard Blucher, 2006.
- [10] Krauss, G., *Steels: Processing, Structure, and Performance*, Second Edition, ASM International, 2015.
- [11] Chiaverini, *Aços e Ferros Fundidos*, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, 2005.
- [12] Davison, R., Redmond, J., "A guide to using duplex stainless steels," *Materials & Design*, vol. 12, no. 4, pp. 187-192, 1991.
- [13] Outokumpu, "Handbook of Stainless Steel," Finland, Outokumpu, 2013.
- [14] Davison, R., Laurin, T., Redmond, J., Watanabe, H., Semchyshe, M., "A review of worldwide developments in stainless steels," *Materials & Design*, vol. 7, no. 3, p. 111-119, 1986.
- [15] Martins, M.; Casteletti, L., "Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex - obtenção e caracterização," *Revista Fundação e Serviços*, ano 17, nº 169, 2007, São Paulo, 2007.

- [16] IMOA, Practical Guidelines for the fabrication of Duplex Stainless Steels, IMOA, UK, 2009.
- [17] Metals Handbook - Welding, Brazing and Soldering, ASM International vol 6, 1993
- [18] Tylek, I.; Kuchta, K., "Mechanical properties of structural stainless steels," in *Technical transactions*, Cracow, 2014.
- [19] Silva, B.; Santos, D., Susceptibilidade à Fragilização pelo Hidrogênio em tubos de Aço Inoxidável Super Duplex UNS 32750 sob Tensão Mecânica, Rio de Janeiro: Polimonografias, 2011.
- [20] Senatore, M.; Finzetto, L.; Perea, E., "Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L," <http://www.nucleinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/inox06/028.pdf>, 2006.
- [21] V. Chiaverini, Tecnologia Mecânica, Mc Graw Hill, 2 edição, 1986.
- [22] Shilei, L., Yanli, W., Xitao, W., "Effects of ferrite content on the mechanical properties of thermal aged duplex stainless steels," *Materials Science and Engineering: A*, pp. Volume 625, Pages 186–193, 2015.
- [23] B. Leffler, "Stainless steel and their properties," 30 01 2014. [Online]. Available: www.hazmetal.com.
- [24] J. Nilsson, "Overview: Super Duplex Stainless Steel," *Mat. Science Technology*, vol. 8, pp. 685-700, 1992.
- [25] C. Kovach, "High-Performance Stainless Steels," Nickel Development Institute, 2000, p. 96.
- [26] L. Lima, "Avaliação da soldabilidade do aço inoxidável superduplex," *Tese de M.Sc. PEM/UFPR*, 2006.
- [27] Dyja, D., Stradomski, Z., "Microstructural evolution in a duplex cast steel after quench ageing process," *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 28, no. 9, pp. 557-565, 2007.
- [28] EPMA, "Introduction to PM HIP Technology - A guide for designers and engineers," EPMA, 1st Edition, 2011.
- [29] Geng, S.; Sun, J.; Guo, L.; Wang, H., "Evolution of microstructure and corrosion behavior in 2205 duplex stainless steel GTA-welding joint," *Journal of Manufacturing Processes*, pp. Volume 19, Pages 32–37, 2015.
- [30] H. Sieurin, "Fracture Toughness Properties of Duplex Stainless Steels," Royal Institut of Technology, Stockholm, 2006.
- [31] Sandvik, "Sandvik Materials," Outubro 2014. [Online]. Available: <http://www.smt.sandvik.com/en/products/hot-isostatic-pressed-hip-products/hip-product-examples/manifolds/>.

- [32] Nilsson, J., Chai, G., "The physical Metallurgy of Duplex Stainless Steel," Sandvik Materials Technology.
- [33] Eleonora, B., Kivisäkk, U., Leygraf, C., Pan, J., "Study of Corrosion Behavior of a 2507 Super Duplex Stainless Steel: Influence of Quenched-in and Isothermal Nitrides," *Int. J. Electrochem. Sci.*, pp. 61-80 Vol 9, 2014.
- [34] Angelini, E., Benedetti, B., Rosalbino, F., "Microstructural evolution and localized corrosion resistance of an aged superduplex stainless steel," *Corrosion Science* , vol. 46 , p. 1351–1367, 2004.
- [35] Charles, J., *Super Duplex Stainless Steel: Structure and Properties.*, 2 edição, 1991.
- [36] Nilsson et al., "Relationship between pitting corrosion, toughness and microstructure of isothermally heat treated super duplex stainless steels," *Applications of stainless steels'92*, vol. Proc. Int. Conf. on Stainless Steels, pp. 280-289, 1992.
- [37] Bianchi, M.; Calliari, I; Mészáros, I., Effects of cold rolling on phase precipitation and phase transformation in a 2507 SDSS, Torino: Università Degli Studi Di Padova, 2011.
- [38] J. Charles, "Super duplex stainless steels: structure and properties," *Duplex Stainless Steels'91, Proc. 3rd Int. Conf. on Duplex Steels*, vol. Les Ulis Cedex A, no. Les éditions de physique vol 1 , pp. 151-168, 1991.
- [39] Maehara, Y.; Fujino, N.; Kunitake, T., "Effects of plastic deformation and thermal history on σ phase precipitation in duplex phase stainless steels," *Trans. ISIJ*, vol. 23, pp. 247-255, 1983.
- [40] Kalpakjian, Schmid, *Manufacturing, Engineering and Technology*, Pearson, 5th edition, 2006.
- [41] Kla, E., Samal, P. K. , "Powder Metallurgy Stainless Steels: Processing, Microstructures, and Properties".
- [42] R. Ekbohm, "Hot isostatic pressing/powder metallurgy in gas and steam turbines," *Materials & Design*, pp. Volume 11, Issue 1, Pages 37-42, 1990.
- [43] Laitinen, A., Hänninen, "Chloride-Induced Stress Corrosion Cracking of Powder Metallurgy Duplex Stainless Steels," *Materials Science Technology*, vol. 52, no. 4, pp. 295 - 306, 1996.
- [44] Callister, W., *Materials Science And Engineering: An Introduction*, 7th Edition, 2008.
- [45] San 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*, vol. 32, p. 100 – 116, 2007.
- [46] Frapparta, S.; Feugasb, X.; Creusb, J., Thebaulta F; Delattrea, L; Marcheboisa, H., "Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe–C–Cr martensitic

steel under various mechanical stress states," *Materials Science and Engineering A*, p. 384– 393, 2012.

- [47] Olden, V.; Saai, A.; Jemblie, L.; Johnsen, R., "FE simulation of Hydrogen Diffusion in Duplex Stainless Steel," *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1156-1163, 2014.
- [48] Olden, V., Thaulow, C., Johnsen, R., "Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels," *Materials & Design*, vol. 29, no. 10, p. 1934–1948, 2008.
- [49] J. M. Matsushita, Permeação e Hidrogênio em aço ultrabaixo Carbono: Influência da fração recristalizada e do acabamento superficial., Belo Horizonte - MG: UFMG (Tese de Ms.C.), 2012.
- [50] H. Nelson, "Treatise on materials science and technology," vol. 25, no. Briant CL, Banerji SK, editors. New York: Academic Press, pp. 275-359, 1983.
- [51] N. MR0175, Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production - Part 3 Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys., ANSI/15156-3/ISO, 2011.
- [52] Olden, V., Thaulow, C., Johnsen, R., Østby, E., Berstad, T., "Influence of hydrogen from cathodic protection on the fracture susceptibility of 25%Cr duplex stainless steel – Constant load SENT testing and FE-modelling using hydrogen influenced cohesive zone elements," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 76, p. 827–844, 2009.
- [53] D. Rezende and D. Santos, Estudo da Fragilização pelo Hidrogênio no aço super 13Cr modificado, Rio de Janeiro: Polimonografias, 2014.
- [54] J. Alsarraf, Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Super Duplex Stainless Steels, PhD THESIS: Cranfield University, 2010.
- [55] L. Torres, Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25%Cr-1Mo envelhecido, Rio de Janeiro: Tese de D.Sc COPPE/UFRJ, 2011.
- [56] Alfons H. M. Krom, Ad Bakker, "Hydrogen trapping models in steel," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 31, no. 6, pp. 1475-1482, 2000.
- [57] R. Sylverstein and D. Eliezer, "Hydrogen Trapping Mechanisms of Different Duplex Steels Alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 644, pp. 280-286, 2015.
- [58] K. Pundt, "Hydrogen in metals: microstructural aspects," *Annu. Rev. Mater. Res*, vol. 12, no. 36, pp. 555-608, 2006.
- [59] Zheng, W., Hardie, D., "Effect of Structural Orientation on the Susceptibility of Commercial Duplex Stainless Steels to Hydrogen Embrittlement," *Corrosion Science*, vol. 47, no. 10, pp. 792-799, 1991.
- [60] Marchi, C., Somerday, B., Zelinski, J., Tang, X., Shiroki, G., "Mechanical Properties of Super Duplex Stainless Steel 2507 after Gas Phase Thermal Precharging with

Hydrogen," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 38, no. 11, pp. 2763-2775, 2007.

- [61] Chou, S., Tsai, W., "Effect of Grain Size on the Hydrogen-Assisted Cracking in Duplex Stainless Steels," *Materials Science and Engineering A*, pp. 219-224, 1999.
- [62] R. Francis, "Environmental cracking and embrittlement of duplex stainless steels," *4th International Conference "Duplex Stainless Steels 94"*, vol. 3, 1994.
- [63] Dadfarnia, M. et al, "Modeling Hydrogen Transport by Dislocations," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 78, no. Elsevier, pp. 511-525, 2015.
- [64] Sofronis, P.; McMeeking, R.M., "Numerical analysis of Hydrogen Transport near a blunting Crack Tip," *Mech. Phys. Solids*, vol. 37, no. 3, pp. 317-350, 1989.
- [65] Taha, A.; Sofronis, P., "A micromechanics approach to the study of Hydrogen Transport and Embrittlement," *Eng. Fract. Mech*, vol. 68, no. 6, pp. 803-837, 2001.
- [66] Bockris, J., Subramanyan, P., "A Thermodynamic Analysis of Hydrogen in Metals in the presence of an applied stress field," *Acta Metallurgica*, vol. 19, no. 4, pp. 1205-1208. , 1971.
- [67] Kirchheim, R.; Somerday; Brian, Sofronis, P., "Chemomechanical effects on the separation of interfaces occurring during fracture with emphasis on the hydrogen-iron and hydrogen-nickel system," *Acta Materialia*, vol. 99, no. Elsevier, pp. 87-98, 2015.
- [68] Chain, C., Lin Peng., R. , Johansson, S., Kivisäkk, U., "19th European Conferens on Fracture (ECF19), Fracture Mechanics for Durability, Reliability and Safety," in *Hydrogen Induced Stress Cracking in Heterogeneous Materials*, Kazan, Russia, 2012.
- [69] DNV-RP-B401, Cathodic Protection Design - DNV GL, 2010.
- [70] Solheim, K.G., Solberg, J.K., "Hydrogen induced stress cracking in supermartensitic stainless steels – Stress threshold for coarse grained HAZ," *Engineering Failure Analysis*, vol. 32, no. 4035, p. 348–359, 2013.
- [71] P. Villars, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Asm International, 1998.
- [72] Glowacka, A.; Wozniak, MM.; Nolze, G.; Swiatnicki, W., "Hydrogen induced phase transformations in austenitic-ferritic steel," *Solid State Phenomena*, vol. 112, pp. 133-140, 2006.
- [73] Silverstein, R; Eliezer, D., "Hydrogen trapping mechanism of different duplex stainless steels alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 644, pp. 280-286, 2015.
- [74] Silverstein, R.; Eliezer, D.; Glam, S.; Moreno, D., "Evaluation of hydrogen trapping mechanisms during performance of different hydrogen fugacity in a lean duplex stainless steel," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 648, pp. 601-608, 2015.

- [75] Magnabosco, R., Spomberg, S., "Comparative study of ferrite quantification methods applied to duplex stainless steels," in *7th European Stainless Steel Conference - Science and Market*, Milão, 2011.
- [76] Boes, N., Zuchner, H., "Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 49, pp. 223-240, 1976.
- [77] Feng, Z. et al, "Permeation, Diffusion, Solubility Measurements: Results and Issues," 25 09 2007. [Online]. Available: http://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f10/pipeline_group_feng_ms.pdf. [Acesso em 09 09 2016].
- [78] T. B. Pintor, Desenvolvimento de testes híbridos para permeação de hidrogênio em metais e ligas metálicas, Rio de Janeiro: Poli Monografias, 2015.
- [79] E. R. Lagreca, Desenvolvimento de ligas a base de paládio para uso com hidrogênio, Rio de Janeiro: Tese M.Sc. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE UFRJ, 2009.
- [80] J. Song, Hydrogen Desorption in Steels, Tese de PhD - Pohang University of Science and Technology, 2015.
- [81] Choo, W.; Lee, J., "Thermal Analysis of Trapped Hydrogen in Pure Iron," *Metallurgical Transactions A*, vol. 13A, pp. 135-140, 1982.
- [82] Szost, B; Vegter, R.; Rivera-Diaz-del-Castillo, B., "Hydrogen-Trapping Mechanisms in Nanostructured Steels," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 44, no. Springer, p. 4542-4550, 2013.
- [83] Cassagne, T.; Busschaert, F., "A review on hydrogen embrittlement of duplex stainless steel," *NACE CORROSION*, p. Paper 05098, 2005.
- [84] Owczarek, E.; Zakroczymski, T., "Hydrogen transport in a duplex stainless steel," *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 3059-3070, 2000.
- [85] L. Oliveira, Estudo da Permeação de Hidrogênio no Aço 1%Cr-0,5%Mo em diferentes soluções eletrolíticas, Rio de Janeiro: Polimonografias/<https://pt.wikipedia.org/wiki/Potenciostato>, 2013.
- [86] Silva, B., Salvio, F., Santos, D., "Hydrogen Embrittlement of Super Duplex Stainless Steel Tube UNS S32750 under Mechanical Stress," in *Hydrogen-Materials Interactions, Proceedings of the 2012 International Hydrogen Conference ASME pp 245-253*, 2012.
- [87] Ribeiro, R.; Lemus, L.; Santos, D., "Hydrogen Gas Permeation Through Amorphous and Partially Crystallized Fe₄₀Ni₃₈Mo₄B₁₈," *Materials Research*, vol. 15, no. 5, pp. 818-820, 2012.
- [88] Kim, Y.; Ugurlu, O.; Jiang, C., Gleeson, B., "Microstructural Evolution of Secondary Phases in the Cast Duplex Stainless Steels CD3MN and CD3MWCuN," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 38, no. 2, pp. 203-211, 2007.

- [89] J. Lee, I. Kim and K. A., "Application of small punch test to evaluate sigma-phase embrittlement of pressure vessel cladding material," *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 40, pp. 664-671, 2003.
- [90] Borges, F.; Fernandes, F., "Iron Based Shape Memory Alloys: Mechanical and Structural Properties, Shape Memory Alloys - Processing, Characterization and Applications," in *Dr. Francisco Manuel Braz Fernandes (Ed.), Intech*, DOI: 10.5772/51877, InTech, DOI: 10.5772/51877. Av, pp. <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/44026.pdf>.
- [91] Lauvstad, G., Johnsen, R., Bjuström, M. et al., "Improved Resistance towards Hydrogen Induced Stress Cracking (HISC) of Hot Isostatically Pressed (HIP) Duplex Stainless Steels under Cathodic Protection," in *NACE International Vols NACE-07497 CORROSION*, Nashville, Tennessee, 2007.
- [92] G. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, New York: Third Edition, McGraw-Hill, 1986.
- [93] R. Lula, "Toughness of Ferritic Stainless Steels: A Symposium," in *p 23*, San Francisco, 1980.
- [94] J. R. Davis, "Tensile Testing, 2nd Edition," in *ASM International p 130*, 2004.
- [95] V. Olden, FE modelling of hydrogen induced stress cracking in 25% Cr duplex stainless steel, Trondheim, NTNU - Norwegian University of Science and Technology: Thesis for the degree of Philosophiae Doctor, 2008.
- [96] Hsu, J.; Tsai, S.; Shih, H., "Hydrogen Embrittlement of SAF 2205 Duplex Stainless Steel," *Corrosion Science*, vol. 58(10), pp. 858-862., 2002.
- [97] Dabah, E.; Lisitsyn, V.; Eliezer, D., "Performance of Hydrogen trapping and phase transformation in hydrogenated duplex stainless steels," *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, pp. 4851-4857, 2010.