



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

EFEITO DA MICROESTRUTURA NA TENACIDADE À FRATURA DE UMA JUNTA SOLDADA DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO

Rômulo Saldanha Fagundes

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Prof. Oscar Rosa Mattos

Rio de Janeiro

Agosto/2014

EFEITO DA MICROESTRUTURA NA REDUÇÃO DE TENACIDADE À FRATURA
DE UMA JUNTA SOLDADA DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO

Rômulo Saldanha Fagundes

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE
ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA
A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinado por:

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc
Orientador

Eng. Kioshy Santos de Assis, M.Sc

Prof. Luiz Carlos Pereira, D. Sc

Rio de Janeiro

Agosto/2014

Fagundes, Rômulo Saldanha

Efeito da microestrutura na redução de tenacidade à fratura de uma junta soldada de aço inoxidável supermartensítico/ Rômulo Saldanha Fagundes. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2014.

XIV,62 p.: il. ; 29,7 cm.

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2014.

Referências Bibliográficas: p.60-62

1. Aço inoxidável supermartensítico 2. Mecânica da Fratura 3. Proteção Catódica.
- I. Mattos, Oscar Rosa. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica.III. Efeito da microestrutura na redução de tenacidade à fratura de uma junta soldada de aço inoxidável supermartensítico

Aos meus pais, familiares e amigos.

Agradecimentos

Aos meus pais Sebastião e Adelaide, por poderem me proporcionar tudo que eu tive até hoje na minha vida apoiando minhas decisões e me dando o suporte necessário para o meu crescimento pessoal e profissional. Eu sou a pessoa que sou hoje em dia e estou nessa posição de me formar graças a eles e ao esforço deles. Agradeço muito pelo exemplo que vocês são e por tudo que já fizeram e fazem por mim.

As minhas irmãs Erica e Letícia, que são duas pessoas que sempre estarão ali para mim quando eu precisar.

Aos amigos tanto da faculdade como de fora dela por estarem comigo sempre me apoiando e me ajudando a tomar as decisões mais corretas participando ativamente desses anos em que estive nessa jornada dentro da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e principalmente por não me deixarem desanimar nas horas de dificuldades. Os momentos com todos vocês jamais serão esquecidos.

À professora Renata Simão, por me ajudar em escolhas difíceis e dar todo o suporte necessário como coordenador do curso do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DMM).

Ao professor José Pontes por ser esse extraordinário orientador acadêmico o qual eu tive o prazer de discutir planos de trabalho e grades de períodos bem como escutar e aprender através de conselhos acadêmicos e profissionais.

Ao professor Oscar Rosa Mattos e ao Engenheiro Kioshy Santos de Assis por me apoiarem e darem todo o suporte e orientação necessários para a realização desse projeto.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Metalúrgica.

Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão por Sulfeto em Junta Soldada de Aço Inoxidável Supermartensítico

Rômulo Saldanha Fagundes

Agosto/ 2014

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Curso: Engenharia Metalúrgica

Foi realizada uma avaliação acerca da influência de alterações microestruturais na região termicamente afetada pelo calor (ZTA) de uma junta soldada em aço inoxidável supermartensítico com 12%Cr, obtida com o processo GTAW orbital automático, na redução da tenacidade à fratura em meios hidrogenados. A junta soldada de aço inoxidável supermartensítico foi submetida à um tratamento térmico de revenimento que consiste em ser aquecido à 620°C por 30 minutos, seguido de resfriamento ao ar. Foi utilizando um sistema fonte de aquecimento por indução que garante uma variação máxima de temperatura de $\pm 2^\circ\text{C}$ no processo. Este tratamento térmico teve por objetivos o revenimento da martensita e eliminação de austenita retida. Em seguida foram retirados corpos-de-prova para testes de microdureza Vickers, caracterização microestrutural e testes de tenacidade à fratura (*Crack Tip Open Displacement* – CTOD), seguindo os procedimentos descritos nas normas BS 7448-1 e BS 7448-2. Os ensaios de tenacidade foram realizados ao ar e em condições de proteção catódica (com sobretensão aplicada de -1050 mV) em dois diferentes intervalos de tempo de hidrogenação: 2 horas e 4 horas. Os entalhes nos corpos de prova

dos ensaios de tenacidade foram posicionados na ZTA de grãos grosseiros (ZTAGG), tendo em vista ser esta região aquela com as seguintes características: menor tenacidade à fratura e ser mais susceptível à transformação martensítica. Os resultados iniciais mostram que para os tempos de hidrogenação utilizados há sensível aumento nos valores de CTOD com aumento do tempo de hidrogenação de 2 horas para 4 horas. Outro aspecto interessante a ser ressaltado é que houve redução de dureza do metal de base, mas houve um considerável aumento de dureza do metal de solda. Aspectos microestruturais como revenimento da martensita e redução de austenita retida corroboram com a redução de dureza do metal de base. Com relação ao aumento nos valores de CTOD em função do tempo de hidrogenação, uma plausível explicação seria o aumento da solubilidade do hidrogênio devido a redução de dureza e aumento de ductilidade, ou seja, presença de sítios irreversíveis e/ou reversíveis com menor energia de aprisionamento.

Palavras-chave: Aço inoxidável supermartensítico, proteção catódica, CTOD.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for degree of Engineer.

Evaluation of Susceptibility to Stress Corrosion by Sulphide in Welded Joint of Stainless Steel Supermartensitic

Rômulo Saldanha Fagundes

August/ 2014

Advisor: Oscar Rosa Mattos

Course: Metallurgical Engineering

An assessment on the influence of microstructural changes in the heat affected zone (HAZ) of a welded joint from supermartensitic stainless steel with 12% Cr, obtained with the automatic orbital GTAW process, in the reduction of toughness fracture in air and hydrogenated environment was performed. The welded joint supermartensitic stainless steel was subjected to a heat treatment at 620 ° C for 30 minutes, followed by air-cooling using a induction heating source with a maximum temperature variation of ± 2 ° C. This heat treatment aimed to tempering of martensite and elimination of retained austenite. Then specimens for Vickers's microhardness, microstructural characterization and fracture toughness tests("Critical Tip Open Displacement" - CTOD, following procedure described in BS 7448-1 and BS 7448-2) were made in air and cathodic protection conditions (applied $\eta = -1050$ mV) at two different time intervals of hydrogenation: 2 hours 4 hours. Notches were placed in coarse grain on HAZ (CGHAZ), mainly because this region has the following characteristics: lower toughness fracture and high susceptibility to martensite transformation (chemical composition and grain size). The Initial results show that for hydrogenation times used were responsible by appreciable increase in the values of CTOD from air sample to samples after hydrogenation by 2 hours and 4 hours. Another interesting aspect to be highlighted is that there was a reduction of hardness on HAZ and a considerable hardness

increase in the weld metal. Microstructural aspects as tempering of martensite and reduction of retained austenite corroborate and justify the reduction in hardness of the HAZ. Relative to higher CTOD values in function of hydrogenation time, a plausible explanation would be to increase the solubility of hydrogen due to the reduction in hardness and an increase in ductility, in other words, the presence of irreversible and / or reversible sites with lower trapping energy.

Keywords: supermartensitic stainless steel, cathodic protection, CTOD

Sumário

1. Introdução	1
2. Objetivo	3
3. Revisão Bibliográfica	4
3.1. Soldagem e GTAW-automático	4
3.2. Junta Soldada, Chanfro e Posição de Soldagem	5
3.2.1. Microestrutura de Fusão de Solda.....	7
3.2.2. Características da Zona Fundida :.....	9
3.2.3. Características da Zona Termicamente Afetada (ZTA).....	10
3.3. Aços Inoxidáveis.....	11
3.3.1. Aços Inoxidáveis Supermartensíticos	13
3.4. Mecânica da Fratura	15
3.4.1. Mecânica da Fratura Elasto-Plástica	17
3.4.2. CTOD – Crack Tip Opening Displacement	17
3.5. Tipos de Danos Relacionados ao Hidrogênio	21
3.5.1. Efeitos do H ₂ S.....	22
3.5.2. Empolamento (Hydrogen Blistering - HB).....	22
3.5.3. Trincas induzidas por hidrogênio (Hydrogen Induced Cracking – HIC).....	22
3.5.4. Trincas induzidas por sulfetos (Sulfide Stress Cracking – SSC).....	23
3.5.5. Hidrogênio Oriundo da Proteção Catódica	24
4. Materiais e Métodos	27
4.1. Material Utilizado	27
4.2. Soldagem Gtaw-Automático	27
4.3. Tratamento Térmico Pós-Soldagem	28
4.4. Teste de Dureza	29
4.4.1. Microdureza Vickers.....	29
4.5. CTOD	29

4.5.1. Pré-trincamento por Fadiga.....	31
4.5.2. O teste de fratura	32
4.5.3. Cálculo do Valor de CTOD	33
4.6. Hidrogenação	34
4.6.1. Hidrogenação por proteção catódica.....	35
4.7. MEV e Microscopia Óptica.....	35
5. Resultados e Discussões	37
5.1. Tratamento térmico pós soldagem.....	37
5.3. Caracterização microestrutural	38
5.2. Microdureza Vickers	51
5.4. Testes de Tenacidade	50
6. Conclusões	58
7. Trabalhos futuros	59
8. Referências Bibliográficas	60

Índice de Figuras

Figura 1: Soldagem GTAW: (a) Detalhe da região do arco, (b) montagem usual.	5
Figura 2: Tipos de Chanfro.....	5
Figura 3: Posição de Soldagem.....	6
Figura 4: Tipos de Junta.....	7
Figura 5: Seção transversal da região de uma solda obtida por processos que envolvem a fusão parcial do material de base.....	8
Figura 6: Diagrama esquemático mostrando diferentes alterações que ocorrem em ponto um ponto na zona fundida da solda de um aço doce.....	8
Figura 7: a) Estrutura da ZTA de aços carbono (esquemática) e b) Microestrutura da ZTA..	11
Figura 8: Diagrama de Schaeffler	12
Figura 9 – Variáveis abordadas na Mecânica da Fratura.....	16

Figura 10 - Figura ilustrativa do tratamento de Wells para estender o tamanho efetivo da trinca considerando o raio do volume deformado plasticamente	18
Figura 11 - Esquemático do sistema de rotação em ponto fixo que permite o cálculo de CTOD.....	19
Figura 12 - Aspecto típico da curva de ensaio de CTOD; distinção da parte plástica do deslocamento.....	20
Figura 13 - Curvas de CTOD ilustrando os diferentes tipos de CTOD crítico, adaptado de [18].....	21
Figura 14 - Tipos de danos causados por hidrogênio. SOHIC – Trincas Induzidas por Hidrogênio e Orientadas sob tensão, HIC – Trincas Induzidas por; SSC – Trincas Induzidas por Sulfetos; ZTA – Zonas Termicamente Afetada [20].	21
Figura 15 – Trinca induzida por hidrogênio em estrutura metálica.....	23
Figura 16 - Trincas induzidas por sulfeto podem ocorrer quando a corrosão por H ₂ S é aceleradas por tensões	23
Figura 17-Diagrama esquemático do diagrama de Pourbaix,quando em proteção catódica	25
Figura 18 - Curva de Polarização potencioestática anódica [29].	27
Figura 19 – Geometria e dimensões da junta soldada.....	27
Figura 20 – a)Sentido padrão das correntes e o campo magnético na bobina de um solenoide. b) Nota-se que a corrente parasita na amostra é oposta à bobina.	28
Figura 21 - a)Dimensões proporcionais e suas tolerâncias para um corpo de prova em barra com seção retangular. b) Posição do entalhe.....	30
Figura 22 - Ensaio de tenacidade à fratura na servo hidráulica da marca Instron modelo 8801.....	31
Figura 23 - Corpo de prova marcado e pronto para a pré-trinca.....	32
Figura 24 - Gráfico resultante - Carga x Deslocamento	33
Figura 25 - a) Projetor de Perfil usado na medição de pré-trinca b) Esquema da medição da pré-trinca.....	33
Figura 26 - Foto do sistema de hidrogenação por proteção catódica em solução aquosa 3,5% NaCl com sobretensão aplicada de -1,50V.....	35
Figura 27 – Gráfico do tratamento térmico pós soldagem.....	37

Figura 28: Caracterização microestrutural da região de grãos grosseiros antes do tratamento térmico pós soldagem. (a)-(c) região da raiz, (d)-(f) região do enchimento e (g)-(m) região do acabamento.....	38
Figura 29: Caracterização microestrutural da região de grãos grosseiros após tratamento térmico pós soldagem. (a)-(b) região da raiz, (c)-(f) região do enchimento e (g)-(i) região do acabamento.....	45
Figura 30 - Macrografias ilustrativas das regiões de interesse. (a) amostra sem tratamento térmico e (b) amostra com tratamento térmico.....	49
Figura 31: Exemplos dos resultados dos testes de CTOD obtidos. (a) amostra CR-AR, (b) amostra 2H-620°C/30MIN e (c) amostra 4H-620°C/30MIN.....	51
Figura 32: Valores de tenacidade a fratura em função do tempo de hidrogenação.....	53
Figura 33: Análises fractográficas das regiões de crescimento estável após testes de CTOD.....	54
Figura 34: Valores de crescimento estável com a dispersão encontrada.....	55

Índice de tabelas

Tabela 1 – Análise Química.....	27
Tabela 2: Parâmetros de soldagem utilizados para o aporte 1,1 kJ/mm.....	28
Tabela 3: Parâmetros do tratamento térmico pós soldagem.....	38
Tabela 4: Valores de microdureza Vickers (HV 0,1) para a amostra sem tratamento térmico.....	36
Tabela 5: Valores de microdureza Vickers (HV 0,1) para a amostra com tratamento térmico.....	36
Tabela 6: Resultados dos testes de CTOD (δ).....	50
Tabela 7: Valores de crescimento estável.....	55

Índice de abreviaturas

γ	Austenita;
σ	Fase Sigma
γ_2	Austenita Secundária
Δa	Crescimento estável de trinca
δ	CTOD - <i>Crack Tip Opening Displacement</i>
Nieq	Níquel equivalente;
Cr _{eq}	Cromo equivalente;
\bar{X}	Espaçamento interaustenítico;
95%IC	Intervalo de Confiança de 95%;
%AR	Acurácia Relativa, em %;

Índice de siglas

SMSS	Aços Inoxidáveis Supermartensítico;
CCC	Cúbica de Corpo Centrado;
CFC	Cúbica de Faces Centradas;
CMOD	<i>Crack Mouth Opening Displacement</i> ;
CTOD	<i>Crack Tip Opening Displacement</i> ;
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura;
MFEP	Mecânica da Fratura Elasto-Plástica;
MFLE	Mecânica da Fratura Linear Elástica
ZF	Zona Fundida;
ZTA	Zona Termicamente Afetada;

1. Introdução

A estrutura brasileira de abastecimento de petróleo, gás e derivados, interligando refinarias e centros de consumo, baseia-se principalmente na malha duto viária do país, que corresponde a cerca de 4,5% do transporte de toda a carga de gás, óleo e seus derivados. A extensão total desta malha ao final de 2010, incluindo oleodutos, polidutos e gasodutos, era de cerca de 22.000Km, estando assim em 16º lugar no ranking mundial. Toda esta malha, é até o momento, direta ou indiretamente, pertencente à Petrobrás, sendo que uma parcela significativa de sua extensão é constituída por dutos com mais de 10 anos de instalação.

A Petrobrás tem realizados estudos que mostram que dutos de transporte em atividade no país apresentam sérios problemas de corrosão interna e formação de depósitos, tanto orgânicos como inorgânicos. A seriedade e extensão destes problemas estão relacionadas ao tipo de produto transportado, condições de operação e localização, implicando em manutenção periódica dos mesmos e causando prejuízos, principalmente do ponto de vista do processo em si, pois há necessidade de interrupção não programada de atividades inerentes ao processo produtivo. Apesar de utilizar alguns procedimentos para impedir processos corrosivos, observa-se que em alguns casos os processos convencionais não são capazes de prolongar a vida útil do duto.

Os oleodutos são o meio de transporte preferencial tanto para atender o abastecimento das refinarias como para suprir a necessidade dos grandes centros consumidores de derivados. Estima-se que cerca de 500 milhões de hidrocarbonetos sejam transportados diariamente através dos oleodutos. A necessidade de desenvolver novas tecnologias para exploração e retirada de petróleo em águas profundas e ultras profundas nos fazem a superar novos desafios. No cenário global altamente competitivo, as empresas químicas e petroquímicas estão investindo em formas de aumento de produtividade operando em condições mais rígidas. Neste sentido, há intensa procura por avanços na área de materiais, os quais possam suportar as adversidades encontradas, ou mesmo avaliar materiais já existentes associados a medidas mitigadoras que aumentam sua vida útil.

O gás natural e o petróleo contêm H_2S , que é extremamente danoso aos aços usados no transporte e no processamento desses produtos. Carneiro e colaboradores (2002) apresentaram um estudo mostrando que programas de inspeção indicam estimativa onde 25% dos equipamentos que falham na indústria de refino do petróleo estão associados a danos causados pelo hidrogênio. A reação entre H_2S úmido e o aço gera hidrogênio

atômico, sendo uma parte desse hidrogênio absorvida pelo aço. Na ausência de carga a difusão do hidrogênio pode causar bolha (*blistering*) ou induzir trincas (HIC) iniciadas em fases duras ou em inclusões não metálicas presentes no aço [1].

Na presença de carga aplicada ou tensão residual, o processo de falha pode ocorrer por corrosão sob tensão assistida pelo sulfeto (*sulfide stress corrosion cracking* - SSCC) ou por trincas induzidas pelo hidrogênio e orientadas por tensão (*stress oriented hydrogen induced cracking* - SOHIC) [1].

Nessas condições os aços duplex e superduplex têm sido, nos últimos 20 anos, aplicados com sucesso. No entanto, na busca constante por novas tecnologias economicamente mais viáveis, novas famílias de aços inoxidáveis tem sido estudadas, principalmente as ligas contendo 13% Cr com adição de Mo e Ni. Estas ligas apresentam como principais vantagens serem extremamente resistente mecanicamente, boa soldabilidade e boa resistência à corrosão.

2. Objetivo

O presente trabalho tem a finalidade de realizar um estudo inicial acerca da influência do hidrogênio na tenacidade à fratura de uma junta soldada de aço inoxidável supermartensítico, especificamente na região termicamente afetada de grãos grosseiros (ZTAGG), submetida ao tratamento térmico pós soldagem de revenimento, além do estudo sobre a microestrutura e como sua modificação altera as propriedades mecânicas do aço.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Soldagem e GTAW-automático

A soldagem é uma “operação que visa obter a coalescência localizada produzida pelo aquecimento até uma temperatura adequada, com ou sem a aplicação de pressão e de metal de adição.”(Definição adotada pela AWS - American Welding Society). É um processo de interesse industrial usado amplamente na indústria de óleo e gás.

Existem diversos processos de soldagem, dentre eles o GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) também conhecido como TIG, sendo este procedimento que será utilizado no presente estudo. O GTAW é a técnica de soldagem a arco com eletrodo de tungstênio e proteção gasosa. Se encontra no grupo de soldagem por fusão, pois a junção das partes metálicas é pelo aquecimento seguido de fusão destas através de um arco elétrico estabelecido entre um eletrodo de tungstênio, não consumível, e as peças a unir. A proteção da poça de fusão e do arco para evitar a contaminação da atmosfera é feita por uma nuvem de gás inerte ou mistura de gases inertes. A soldagem pode ou não ser feita com a adição de metal de adição e, quando usada, é feita diretamente na poça de fusão.

A vantagem desse processo é o excelente controle da energia transferida para a peça, devido ao controle independente da fonte de calor e da adição de metal de enchimento, aliado com a eficiente proteção contra a contaminação, fazendo que a solda em metais de difícil soldabilidade tenha ótimos resultados.

Tem-se a possibilidade de soldar sem a adição de metal, pois é utilizado eletrodo não consumível. No entanto, isto é mais interessante quando deseja-se unir chapas finas. Além disso, não se tem o problema com a grande geração de fumos e vapores, pelo fato de não existir reações metal-gás e metal-escória.

Por ser um processo relativamente caro, é recomendado na utilização de metais de difícil soldabilidade como metais não-ferrosos e aços inoxidáveis [2].

A seguir é mostrado o esquema de soldagem do GTAW:

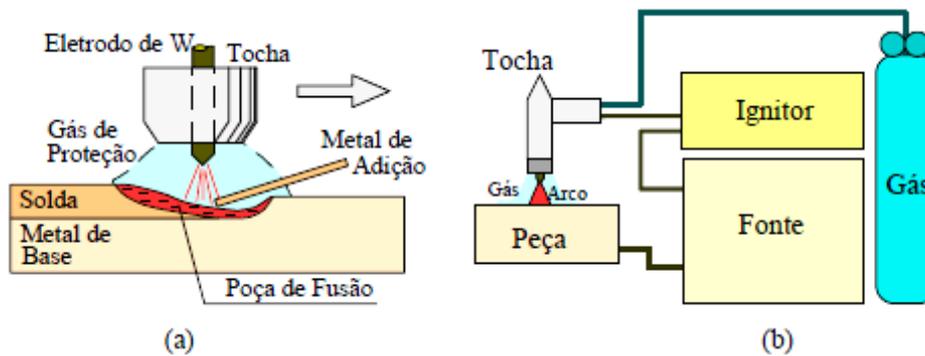


Figura 1: Soldagem GTAW: (a) Detalhe da região do arco, (b) montagem usual.

3.2. Junta Soldada, Chanfro e Posição de Soldagem

A junta soldada analisada é baseada no método de aplicação localizada de calor na região de união até a sua fusão e do metal de adição (quando este é utilizado), destruindo as superfícies de contato e produzindo a união pela solidificação do metal fundido. Chama-se então de junta a região onde as peças serão unidas por soldagem.

O tipo de chanfro a ser usado em uma soldagem específica é escolhido em função do processo de soldagem, espessura das peças, suas dimensões e facilidade de movê-las, facilidade de acesso à região da solda, entre outros. Os tipos de chanfro mais utilizados em soldagem são mostrados na Figura 2.

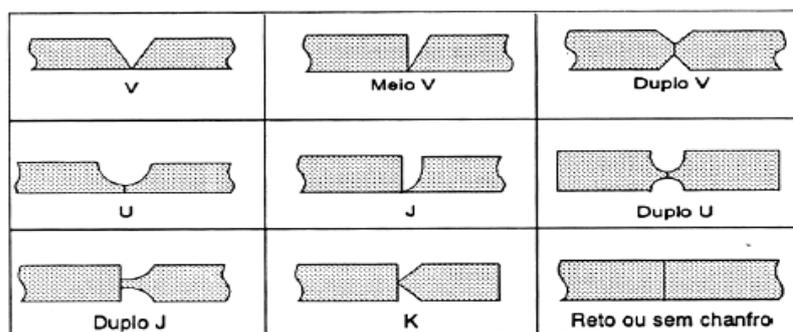


Figura 2: Tipos de Chanfro

A posição da peça a ser soldada e o do eixo da solda determinam a posição de soldagem, que pode ser plana, horizontal, vertical, sobrecabeça e circunferencial (Figura 3).

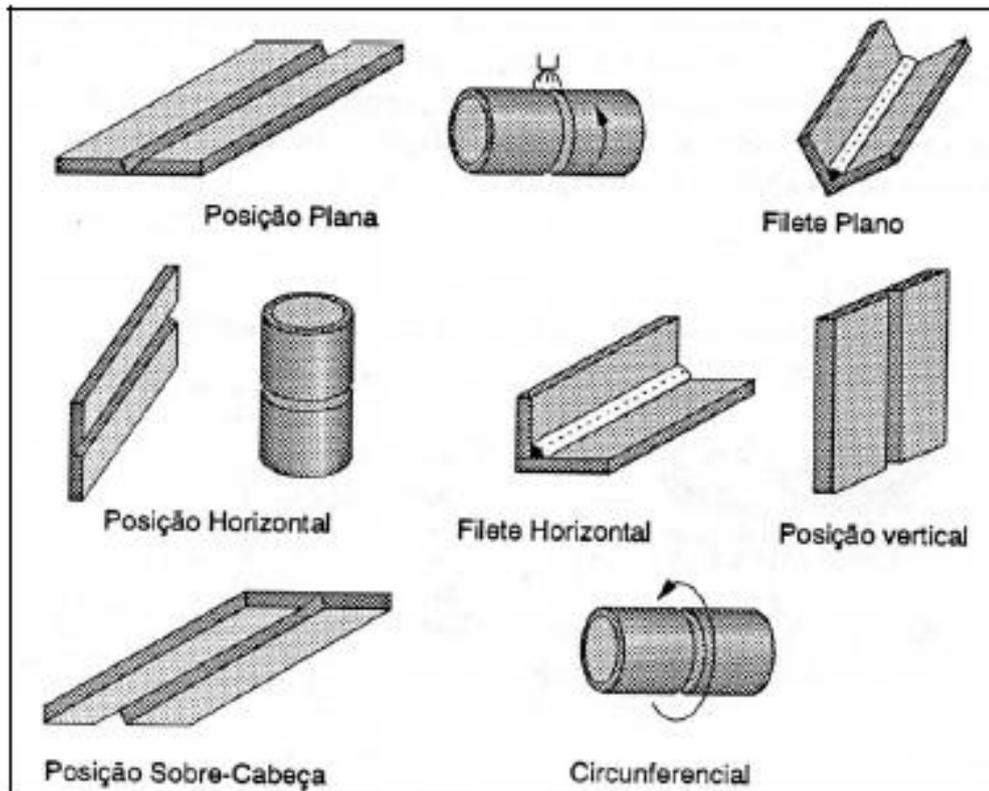


Figura 3: Posição de Soldagem

Para a formação de uma junta soldada de qualidade é necessário considerar os seguintes fatores :

- Aporte de calor ou de energia ;
- Rendimento térmico do arco elétrico ;
- Distribuição e picos de temperatura (ciclo térmico) durante a soldagem ;
- Tempo de permanencia nessas temperaturas ;
- Velocidade de resfriamento da zona da solda ;

A Figura 4 mostra os diferentes tipos de junta resultantes do diferentes chanfros e posições de solda [3]:

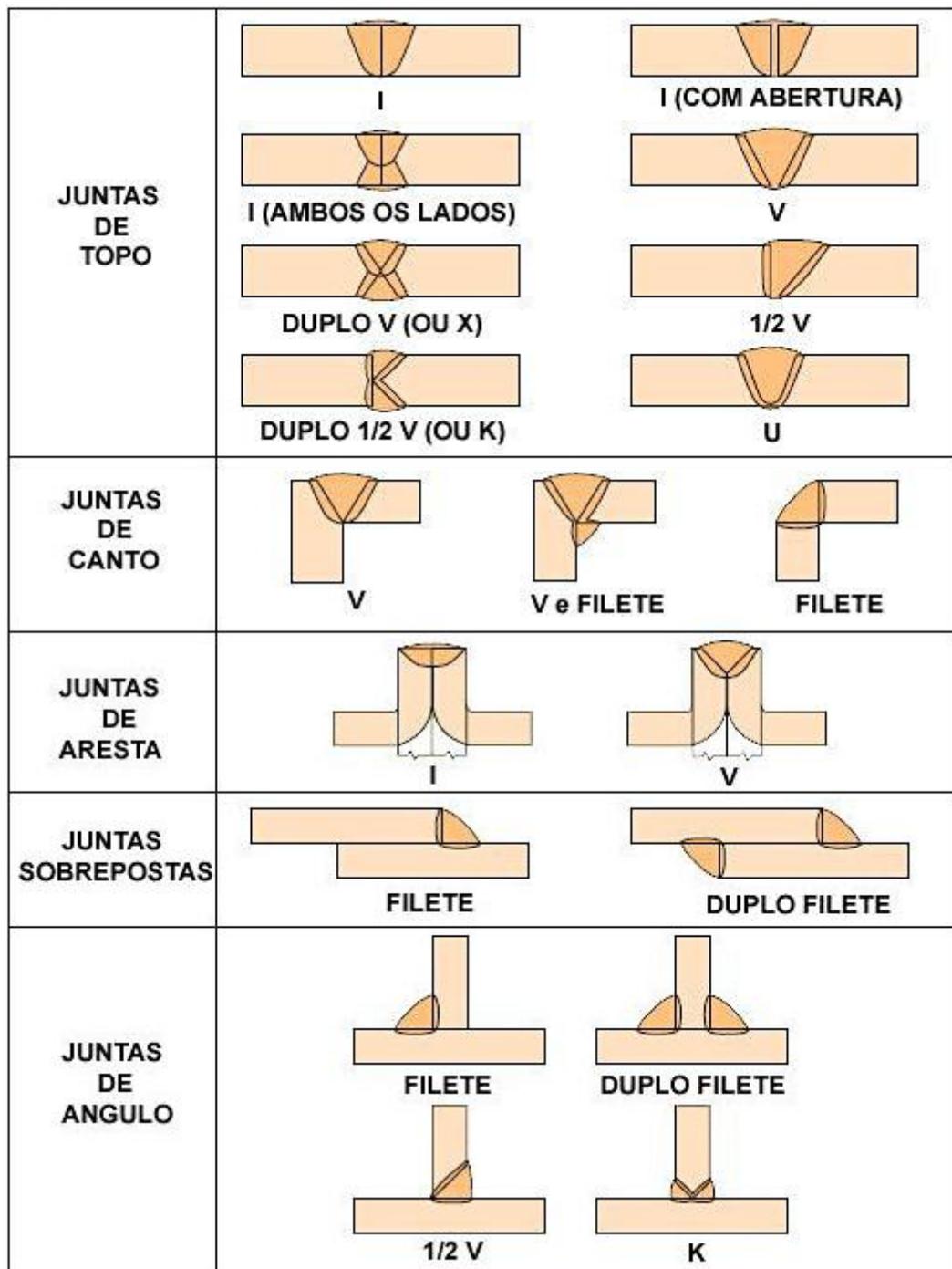


Figura 4: Tipos de Junta

3.2.1. Microestrutura de Fusão de Solda

A solda por fusão apresenta três regiões básicas (Figura 5):

- Zona Fundida (ZF): Região onde o material fundiu-se e solidificou-se durante a operação de soldagem. As temperaturas de pico nesta região foram superiores à temperatura de fusão do metal (T_f);

- Zona Termicamente Afetada ou Zona Termicamente Alterada (ZTA) ou Zona Afetada pelo Calor (ZAC): Região não fundida do metal de base que teve sua microestrutura e/ou propriedades alteradas pelo ciclo térmico de soldagem. As temperaturas de pico foram superiores a temperaturas críticas para o material em questão;
- Metal de Base (MB): Região mais afastada do cordão de solda e que não foi afetada pelo processo de soldagem. As temperaturas de pico são inferiores a temperaturas críticas para o material.

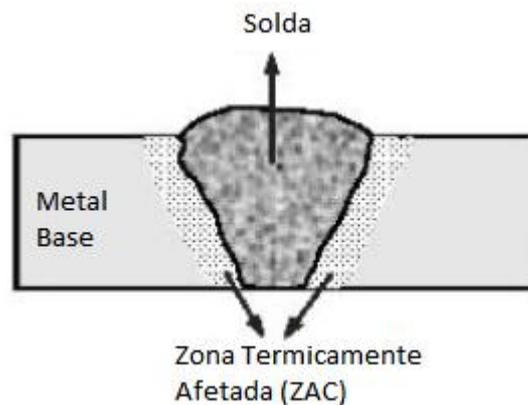


Figura 5: Seção transversal da região de uma solda obtida por processos que envolvem a fusão parcial do material de base.

O ciclo térmico de soldagem determina as alterações estruturais que uma dada região do material pode sofrer devido ao processo de soldagem. A Figura 6 mostra esquematicamente estas alterações na soldagem de um aço doce, para um ponto situada na zona fundida.

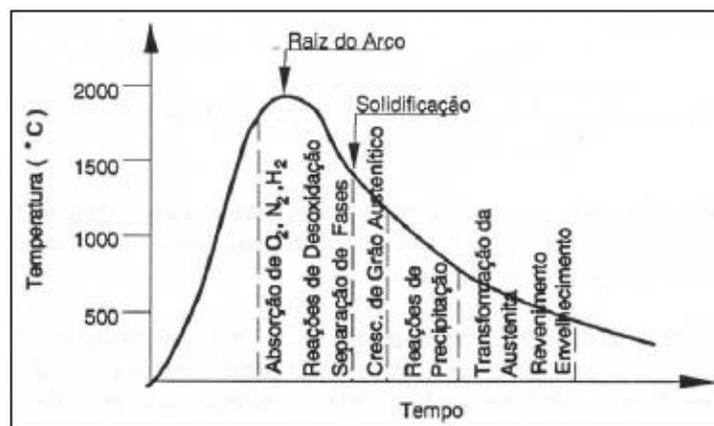


Figura 6: Diagrama esquemático mostrando diferentes alterações que ocorrem em ponto um ponto na zona fundida da solda de um aço doce.

3.2.2. Características da Zona Fundida

Nos processos de soldagem por fusão, a zona fundida pode ser formada sob as mais diversas condições. Nos processos mais comuns, isto é, na soldagem a arco com eletrodo consumível, o metal de adição fundido é transferido para a poça de fusão na forma de gotas, aquecidas a temperaturas muito elevadas, acima de 2000°C, no caso de aços.

Nas partes mais quentes da poça de fusão, localizadas logo abaixo do arco, o metal de adição é misturado, sob intensa agitação, ao metal de base fundido. Na parte posterior da poça, a temperatura cai e ocorre a solidificação. Nas regiões superaquecidas ocorre uma intensa interação do metal fundido com os gases e escórias presentes na região do arco. Estas interações envolvem a absorção de gases (por exemplo, hidrogênio pelo aço, alumínio ou cobre), a redução de óxidos, com a transferência de oxigênio para o metal, a transferência de elementos de liga e impurezas do metal fundido para a escória ou vice-versa e a volatilização de elementos com maior pressão de vapor (por exemplo, Zn, Cd, Cr e Al).

A composição química final da ZF depende da intensidade dessas interações, das composições químicas do metal de base e da adição e da participação relativa destes na formação da ZF. Esta participação relativa é conhecida como 'Coeficiente de diluição' ou simplesmente como 'diluição' (D), como definida abaixo :

$$D = \frac{\text{Massa do Metal de Base Fundido}}{\text{Massa Total da Solda}} \times 100\% \quad (1)$$

O valor pode variar entre 100% (soldas sem metal de adição) e 0% (brasagem).

Na parte posterior da poça de fusão, a temperatura cai até a temperatura de início da solidificação do material. Esta queda de temperatura faz com que diversas reações que ocorreram nas regiões mais quentes ocorram agora em sentido contrario. O material pode ficar supersaturado de gases em solução, como o hidrogênio e o nitrogênio, devido à redução da sua solubilidade com a queda de temperatura e solidificação. A evolução destes gases pode gerar porosidades na solda.

A solubilidade do oxigênio também cai com a temperatura e este passa a reagir com outros elementos. O produto destas reações pode ser um gás, que pode causar porosidades; um sólido ou um líquido insolúvel na poça que, se for capturado pela frente de solidificação, resultará em inclusões na solda. A formação de porosidades devido a reações do oxigênio com o carbono e a formação de inclusões, sua forma, tamanho e quantidade, dependem do processo e do procedimento de soldagem, da composição do meio de

proteção da poça de fusão e do arco (gases e escórias) e das composições do metal de base e de adição, em particular, da presença de desoxidantes.

Devido às elevadas velocidades de solidificação em soldagem, uma segregação suficiente para causar variações localizadas de microestruturas, propriedades e mesmos problemas de fissuração, particularmente no centro do cordão. As propriedades finais da zona fundida dependerão de sua estrutura final, incluindo as microestruturas de solidificação e a secundária, e a presença de descontinuidades [3].

3.2.3. Características da Zona Termicamente Afetada (ZTA)

As características da ZTA dependem fundamentalmente do tipo de metal de base e do processo e procedimento de soldagem, isto é, do ciclo térmico e da repartição térmica. De acordo com o tipo de metal que está sendo soldado, os efeitos do ciclo térmico poderão ser os mais variados. Em metais transformáveis, a ZTA será mais complexa. No caso dos aços carbono e aços baixa-liga, esta apresentará diversas regiões características (Figura 7).

Ao contrário do que ocorre com o metal de solda, não se pode alterar a composição química da ZTA. É necessário empregar-se aços com teores de carbono e de elementos de liga tais que as propriedades mecânicas de projeto sejam obtidas.

Na região mais próxima da solda ocorre um crescimento de grãos. Este crescimento dependerá do tipo de aço e da energia de soldagem. A estrutura final de transformação dependerá do teor de carbono e de elementos de liga em geral, do tamanho do grão austenítico e da velocidade de resfriamento.

A região de crescimento de grão (Fig.7.a - região a), compreende a região do metal de base, mais próxima da solda, que foi submetida a temperaturas próximas da temperatura de fusão. Nesta situação, a estrutura austenítica sofre grande crescimento de grão. Este crescimento dependerá do tipo de aço e da energia de soldagem (processos de maior energia resultarão em granulação mais grosseira). A estrutura final de transformação dependerá do teor de carbono e de elementos de liga em geral, do tamanho de grão austenítico e da velocidade de resfriamento. Ao aumentar qualquer um destes fatores a temperabilidade da região aumentará. De um modo geral, esta região é caracterizada por uma estrutura grosseira. Sendo a região mais problemática da ZTA de um aço, podendo ter menor tenacidade e até apresentar problemas de fissuração [3].

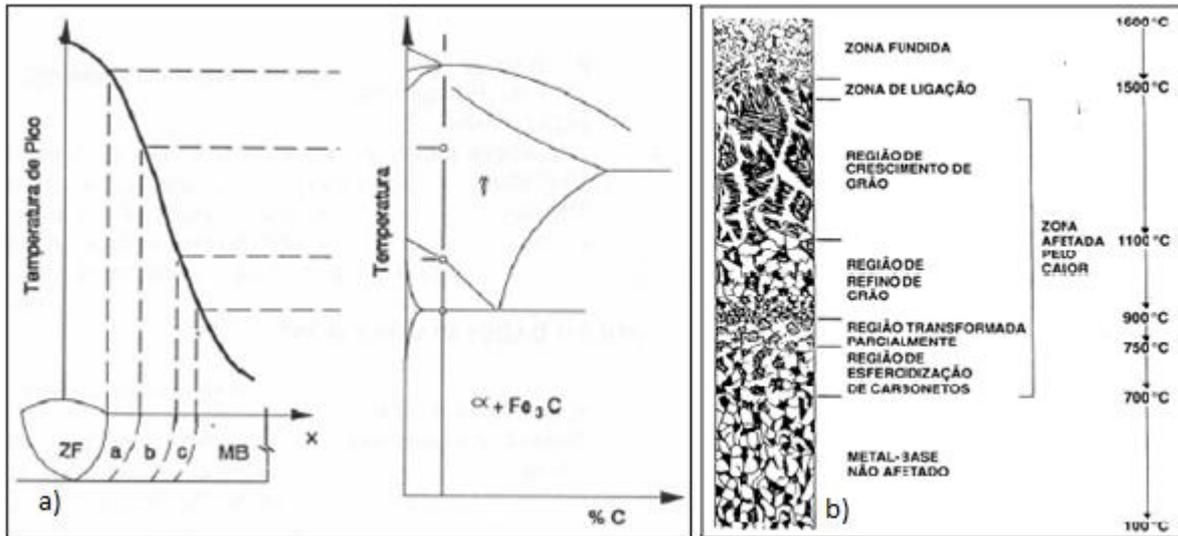


Figura 7: a) Estrutura da ZTA de aços carbono (esquemática) e b) Microestrutura da ZTA.

A figura 7 ilustra, de uma forma simples, o que acontece na soldagem de um aço, em relação à evolução dos tamanhos de grãos em diferentes regiões, desde a zona de fusão até o metal de base. Na região de grãos finos ocorre o refino dos grãos ferríticos, na região de grãos grosseiros acontece o crescimento excessivo de grãos, na região intercrítica advem o refino dos grãos perlíticos e por fim, na região subcrítica sucede o alongamento da perlita.

3.3. Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são aços de alta liga, geralmente contendo cromo, níquel, molibidênio em sua composição química. Estes elementos de liga, em particular o cromo, conferem uma excelente resistência à corrosão quando comparados com os aços carbono. Eles são, na realidade, aços oxidáveis. Isto é, o cromo presente na liga oxida-se em contato com o oxigênio do ar, formando uma película, muito fina e estável, de óxido de cromo. Ela é chamada de “camada passiva” e tem a função de proteger a superfície do aço contra processos corrosivos. Para que a película de óxido seja efetiva, o teor mínimo de cromo no aço deve estar ao redor de 11%. Assim, deve-se tomar cuidado para não reduzir localmente o teor de cromo dos aços inoxidáveis durante o processamento.

Os aços inoxidáveis são classificados, segundo a sua microestrutura, em aços inoxidáveis austeníticos, aços inoxidáveis ferríticos e aços inoxidáveis martensíticos. Existem outras variantes deste grupo, como, por exemplo os aços inoxidáveis duplex (50% de ferrita e 50% de austenita).

Esses aços tem como principais características :

- Resistência a corrosão em meios aquosos na presença de numerosos agentes orgânicos e minerais agressivos ; resistência à corrosão atmosférica é um caso particular.
- Resistência à corrosão em altas temperaturas em ambientes gasosos e ígneos.

A auto-proteção contra o ataque do oxigênio, o qual caracteriza os aços crômicos em temperatura ambiente, é também instituída para fornecer boa resistência à oxidação em altas temperaturas e composições “refratárias” especiais vem sendo desenvolvidas. Além disso, uma forma particular de resistência mecânica é requerida para esses aços. O comportamento mecânico dos metais em alta temperatura é consideravelmente diferente do comportamento em temperatura ambiente.

Para facilitar a análise, os elementos com características semelhantes foram agrupados no teores de Cromo e no Níquel equivalente que podem ser calculadas a partir das equações 2 e 3, respectivamente. A partir deste agrupamento foi construído o diagrama de Schaeffler, que relaciona a microestrutura de um aço trabalhado com a sua composição química. Este diagrama está representado na figura 8. Analisando-se o diagrama de Schaeffler, percebe-se a presença de três regiões distintas e que possuem somente uma fase: região completamente austenítica, outra ferrítica e outra martensítica. O diagrama mostra também regiões de duas e até três fases presentes.

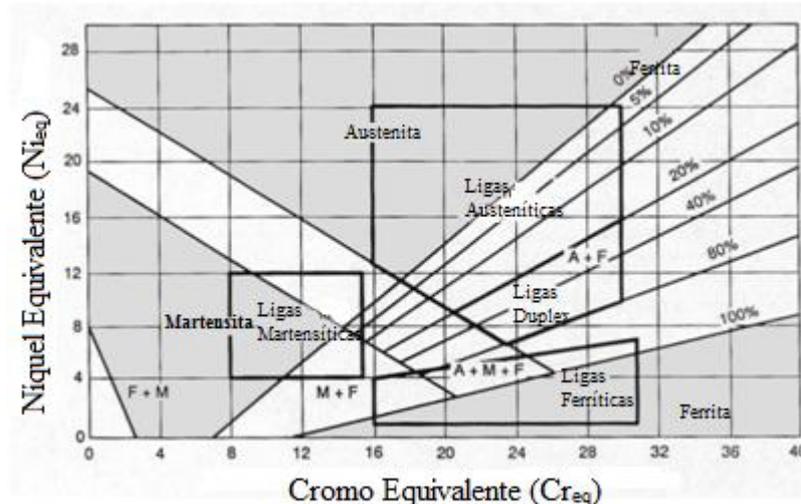


Figura 8: Diagrama de Schaeffler

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + (1,5 \times \%Si) + (0,5 \times \%Nb) \quad (2)$$

$$Ni_{eq} = (\%Ni + 30 \times \%C) + (0,5 \times \%Mn) \quad (3)$$

A composição da solda é afetada pela composição do metal de base, a composição de qualquer metal de preenchimento usado (e a diluição entre os dois), reage com o fluxo ou gás de proteção. Esses fatores são, por sua vez, amplamente controlados pela seleção do processo, parâmetros e estabilidade. O diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis é um exemplo de composição sendo controlada pela diluição. A composição do metal de solda e a microestrutura são predições baseadas nos parâmetros “estabilizador de ferrita” e “estabilizador de austenita” contido no metal de base, o níquel equivalente e o cromo equivalente do metal de preenchimento, e o nível de diluição. A microestrutura será predita como martensita, ferrita ou austenita, e o nível de ferrita na soldagem será estimada. Nessas soldas, número de ferrita abaixo 4 indica microestrutura no qual compostos de baixo ponto de fusão deve ser formado nos contornos de grãos e a solda pode ser susceptível à trinca quente. Reciprocamente, soldas com números de ferrita acima de 10 tem redução da resistência à corrosão e pode ser susceptível a formação de fase σ em altas temperaturas [5].

3.3.1. Aços Inoxidáveis Supermartensíticos

Aço inoxidável martensítico, API 5CT 13Cr tem sido largamente usado como OCTG (oil country tubular goods) por ter uma boa resistência a corrosão para meios com CO_2 com ou sem H_2S . Entretanto, a aplicação desse tipo de material para tubulações tem sido dificultada pela necessidade de pré-aquecimento para soldar e de tratamento térmico pós-soldagem para prevenir que a junta soldada não tenha redução da ductilidade e fragilização causada pelo sulfeto (SSC- Sulfide Stress Cracking) ocorra na zona termicamente afetada (ZAC) com alta dureza. Portanto, o convencional aço inoxidável duplex 22Cr tem sido usado para as tubulações, pois não precisa de pré-aquecimento e de tratamento pós-soldagem. Embora o custo do material do aço inoxidável duplex 22Cr seja alto e a resistência à corrosão da junta soldada esteja acima das especificações para as tubulações nos ambientes onde API 13Cr tem sido usado como OCTG [6].

O conceito básico é aumentar a eficácia do Cr contido no aço pela redução do teor de carbono, a adição de Níquel para manter a fase martensítica sem a ferrita δ e a adição de Molibdênio (Mo) para aumentar a resistência à corrosão localizada e/ou por enxofre. Sabendo que a redução do teor de carbono causa a redução do endurecimento do aço, a possibilidade para melhorar a soldabilidade foi a esperada. Além disso, a resistência à corrosão e a boa ductilidade, mesmo na ZAC, foi também alcançada pela modificação da composição convencional para o “aço de ultra baixo carbono” porque o aumento da dureza na ZAC é restringido suficientemente [7].

Tem sido bem reconhecido que o controle da microestrutura bem como o refino do tamanho de grão, estrutura homogeneizada, e a redução da segregação das impurezas ao longo dos contornos de grãos, é o fator mais efetivo para a melhoria da resistência a fragilização por sulfeto. Apesar de um típico aço inoxidável martensítico API13Cr tenha limite crítico de pressão parcial para H_2S para a ocorrência SSC bastante inferior para aço baixa liga apesar do alto teor de Cr. Ao aumentar o teor de elementos de liga tais como o Cr, Mo e o Ni, há uma redução no coeficiente de difusão do hidrogênio. Uma vez que o hidrogênio contido no aço é proporcional ao inverso do coeficiente de difusão do hidrogênio, o H contido em aços com alto teor de cromo torna consideravelmente grande se comparados aos aços baixa liga. Consequentemente aço com alto teor de cromo com baixo coeficiente de difusão tem maior susceptibilidade para fragilização por hidrogênio [7].

O C e o N devem se manter em níveis muito baixos, menores que 0,015%, com o objetivo de limitar a máxima dureza na zona termicamente afetada da junta soldada, permitindo uma boa soldabilidade e resistência a corrosão sob tensão. Os materiais laminados não fornece um balanço ótimo entre dureza-tenacidade. Além disso, os tratamentos térmicos são necessários para o refino de grão e amolecimento. Análise dilatométrica mostram que quando aquecidos acima de $800^{\circ}C$, a matriz é completamente austenítica. Ao resfriar, a transformação martensítica acontece em diferentes temperaturas dependendo dos teores dos elementos de liga e é quase-linear com níquel que é γ -estabilizador. A ausência de ferrita é total [8].

Dois tipos de técnicas de soldagem podem ser utilizadas para a solda desse tipo de aço. A primeira é a solda com preenchimento de material correspondente e a segunda é solda com preenchimento de material dissimilar. Aço inoxidável martensítico é mais difícil de soldar que o aço inoxidável ferrítico, por causa da mudança de fase austenita para martensita (cúbica de fase centrada para cúbica de corpo centrado) que ocorre durante o resfriamento após soldagem. Por causa dessa mudança no volume, aumenta a dureza e consequentemente perde-se ductilidade, então cuidado especial deve ser tomado para prevenir trincas. A maneira mais efetiva para evitar trincas é o pré-aquecimento e o controle de temperatura entre passos [9].

Para o aço martensíticos 16Cr5Ni, por exemplo, três efeitos metalúrgicos reduzem consideravelmente o risco de trinca de resfriamento [10]:

- Baixo teor de carbono (C) faz a martensita ser menos sensível a fragilização;
- A quase-homogeneidade da química do metal de solda e do metal de base faz com que a transferência de hidrogênio a partir da solda para a ZAC seja lenta;

- A baixa temperatura de início da transformação martensítica (M_s) desenvolva um menor nível de tensão de solda.

Para aços de 12 à 13Cr-2 à 4Ni, a temperatura M_s é maior ($\approx 300^\circ\text{C}$ comparado ao $\approx 150^\circ\text{C}$ do 16Cr5Ni) e as tensões de solda são mais próximas as do aço carbono. Entretanto, se pré-aquecido em torno de $200\sim 250^\circ\text{C}$, pode-se ter a ZAC livre de trincas de resfriamento [10].

A partir de alguns estudos sobre o TTPS em relação ao grão grosseiro na ZAC no aço inoxidável martensítico conclui-se que [11]:

- Molibdênio contendo carbonetos acompanhados da precipitação do carbono é a principal razão para a redução na dureza observada mediante têmpera;
- A tenacidade nas condições do tratamento térmico pós-soldagem é acompanhada do progresso da dureza, exceto para os tempos prolongados de revenimento à 620°C , para o qual a baixa dureza relativa e os valores da tenacidade são simultaneamente medidos. Essa baixa tenacidade deve estar associada com a tensão local estabelecida no metal devido a transformação da austenita para a martensita em baixas temperaturas durante o resfriamento a partir da temperatura de revenimento.

3.4. Mecânica da Fratura

No início da história do projeto de engenharia houve grande necessidade de conhecer as diferentes formas que um material ou componente poderia falhar. Com isso, os critérios de falha convencionais têm sido desenvolvidos para explicar a resistência à fratura de estruturas que suportam cargas estáticas ou dinâmicas [12].

Mecânica da fratura é o estudo do comportamento mecânico de materiais com defeitos submetidos a uma carga aplicada, que lida com o processo irreversível de ruptura devido à nucleação e crescimento de trincas. Essa formação de trincas depende fortemente da microestrutura, carga aplicada e meio em que a estrutura é exposta ou aplicada [13].

As características microestruturais desempenham um papel fundamental para processo de fratura. Defeitos e imperfeições que podem agir como núcleo de formação de trincas e levar ao processo de falha mesmo dentro do nível elástico de carregamento. As fraturas podem ser classificadas como dúctil, em que a ruptura é precedida por grande deformação que ocorre ao longo de um período de tempo relativamente longo sendo associado ao escoamento ou deformação plástica. Este processo é caracterizado pela grande quantidade de energia dissipada que está associada a grande deformação plástica,

resultando em crescimento lento de trincas devido ao encruamento na região da ponta da trinca. Por outro lado, a fratura que ocorre repentinamente precedida por pequena ou nenhuma deformação plástica é chamada de fratura frágil. É um processo de baixa energia dissipada, que pode levar a uma falha catastrófica, sem aviso prévio, tendo um crescimento de trinca com alta velocidade.

Basicamente, a mecânica da fratura tem três fatores que interagem no processo de fratura, como ilustrado na figura 9. É o estudo que tenta explicar e prever a interação entre as tensões atuantes na peça ou componentes (estado de carregamento), o tamanho dos defeitos presentes e a tenacidade à fratura (resistência ao crescimento de trincas) do material [30].

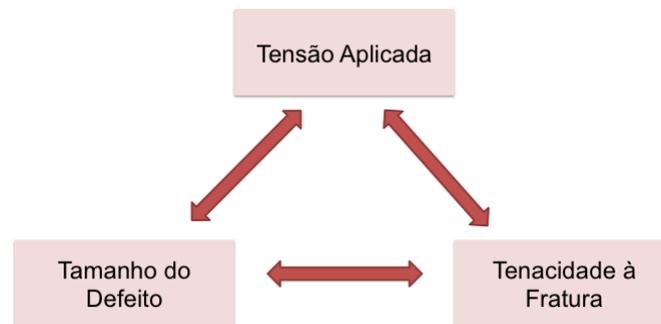


Figura 9 – Variáveis abordadas na Mecânica da Fratura

A segunda Guerra Mundial foi um marco histórico para Mecânica da Fratura, após diversas falhas em ferrovias, tubulações, tanques e navios ocasionadas pelo fenômeno da fratura frágil, o desenvolvimento dos estudos acarretou no estabelecimento de fundamentos da Mecânica da Fratura Elástica Linear (MFEL) por volta de 1960. Seus embasamentos teóricos tiveram origem a partir dos trabalhos de Griffith, na década de 20, sobre o valor teórico e experimental da tensão de fratura de um sólido frágil resultando no estudo do fenômeno de propagação instável de trinca, que foram aprimorados por volta da década de 50 por Irwin e Orowan. Assim esta ciência pôde ser aplicada na prática, primeiramente na indústria aeronáutica e em seguida em aplicações de aço como vasos de pressão, tubulações e estruturas *offshore* [14][15].

Existem métodos padronizados para a determinação da tenacidade à fratura sob condições de deformação plana, característica do estado triaxial de tensão, (K_{IC}), que são válidos quando o tamanho da zona plástica à frente da ponta de trinca é pequeno, e é utilizada, neste caso, MFEL. A teoria da MFEL limita-se ao estudo do comportamento de

fratura de materiais essencialmente frágeis, deixando de ser válida quando uma deformação plástica significativa precede uma falha. Já para materiais com características dúcteis, em que a plasticidade contribui intrinsecamente para o aumento de tenacidade pelo consumo de energia, os conceitos mais modernos são os da Mecânica da Fratura Elasto-Plástica (MFEP) e os métodos mais utilizados para lidar com essa relação linear são os CTOD e a integral J [16]. Por este trabalho estar analisando um aço inoxidável supermartensítico, o qual possui elevada resistência mecânica, porém com certa ductilidade, será dada maior importância para a MFEP.

3.4.1. Mecânica da Fratura Elasto-Plástica

Os materiais dúcteis apresentam considerável plasticidade na ponta da trinca, ou seja, têm comportamento não linear e que apresentam grande dissipação de energia durante o processo de falha. Por este fato a Mecânica da Fratura Elasto-Plástica (MFEP), pois o modelo MFLE era muito limitado para tais materiais.

Para uma determinada microestrutura, tamanho, níveis de carregamento e geometria não devem interferir na tenacidade à fratura. A fim de se medir de forma confiável a tenacidade à fratura, foi criado um parâmetro que descreve as condições da ponta da trinca de materiais elasto-plásticos denominado CTOD (Crack Tip Opening Displacement), o qual foi utilizado como um critério de fratura para este trabalho[14][17].

3.4.2. CTOD – Crack Tip Opening Displacement

Juntamente com os conceitos de K e J, outro importante parâmetro da mecânica da fratura é o “*crack-tip opening displacement*” (CTOD), proposto primeiramente por Wells. Wells se referiu a essa quantidade como “*crack opening displacement*” (COD), mas recentemente o nome foi mudado para CTOD para distinguir a quantidade da “*crack mouth opening displacement*” (CMOD), uma medida física do deslocamento da trinca aberta através da abertura da trinca na superfície do corpo de prova. Wells desenvolveu o CTOD com o objetivo de medir a intensidade do fator de tensão elástica para as condições do limite elasto-plástico. Utilizando a estimativa de Irwin referente ao tamanho da zona plástica e a solução do deslocamento elástico para o centro trincado em uma placa infinita, o CTOD(δ) foi aproximado para:

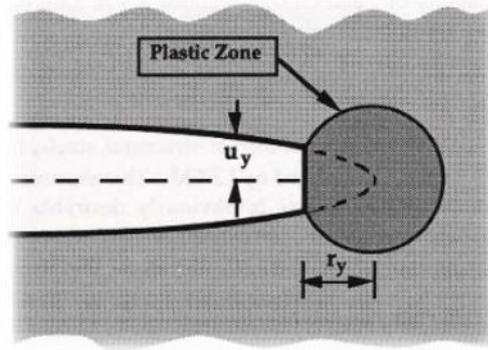


Figura 10 - Figura ilustrativa do tratamento de Wells para estender o tamanho efetivo da trinca considerando o raio do volume deformado plasticamente

$$\delta = \frac{4K_I^2}{E\sigma_{ys}} \quad (4)$$

Wells reconheceu que o fator $4/\pi$ é inconsistente com o balanço de energia (o qual iria requerer um fator unitário), e subsequentemente omitindo esse fator. O critério CTOD assume que a fratura ocorre quando um δ_c crítico medido na configuração da amostra é encontrado ou excedido: isto é $\delta \geq \delta_c$ na aplicação estrutural. A partir da equação acima, esse critério de deslocamento é equivalente ao critério K para a fratura linear elástica.

Por meio do modelo do campo de faixas de tensões planas proposto pelo Dugdale para materiais perfeitamente elásticos, Goodier e Field e Burdekin e Stone obtiveram uma expressão mais precisa do CTOD para o centro trincado em uma placa infinita tensionada:

$$\frac{8\sigma_{ys}a}{\pi E} \ln \sec\left(\frac{\pi\sigma}{2\sigma_{ys}}\right) \quad (5)$$

Para aplicações de tensões muito menores que a tensão limite, i.e., $\sigma \ll \sigma_{ys}$, a Eq. (5) é reduzida para:

$$\delta = \frac{K_I^2}{E\sigma_{ys}} \quad (6)$$

O desenvolvimento do CTOD e a relação com a Eq. (5) antecede o desenvolvimento da integral-J por muitos anos, e assim obtendo ampla aplicação na análise mecânica da fratura elasto-plástica durante os anos 1960. Aplicando a integral-J para o modelo de Dugdale, Rice and Rosengren foi obtido a seguinte relação geral entre J e CTOD:

$$J = m\sigma_{ys} \delta \quad (7)$$

onde $1 \leq m \leq 2$, sendo $m=1$ para condições de tensões planas [40].

A medição de CTOD em laboratório é usualmente feita sobre um corpo de prova tipo SEM (B) pré-trincado por fadiga e posto em um sistema de flexão em três pontos sujeito a carga crescente monotônica, onde o carregamento em função da abertura da boca da trinca (CMOD) é levantado. O CMOD é medido em geral com o auxílio de um clip-gauge e assumindo um modelo de rotação em um ponto fixo do corpo de prova, que permite a utilização de semelhança de triângulos para chegar ao CTOD de acordo com a norma BS 7448 parte 1 e 2(Figura 11).

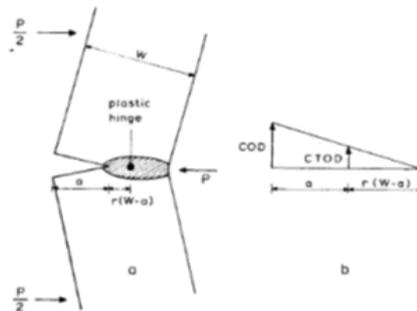


Figura 11 - Esquemático do sistema de rotação em ponto fixo que permite o cálculo de CTOD

Por levar em consideração não somente a parte plástica, mas também a parte elástica é necessário separar esses dois componentes, pois a parte de importância é a parte plástica que é referente a tenacidade do material. Essas duas componentes podem ser formuladas de acordo com as equações 8 e 9, onde r_p é o fator rotacional plástico, constante que varia entre 0 e 1 e definido como 0,4 para corpos de prova SEM(B) na norma BS7448.

$$\delta_{el} = \frac{K^2(1-\nu^2)}{2\sigma_{ys}E} \quad (8)$$

$$\delta_{pl} = \frac{r_p(W-a)V_p}{r_p(W-a)+a+z} \quad (9)$$

O V_p é determinado traçando uma reta paralela à reta ao comportamento elástico inicial, para o CTOD crítico de carga máxima, pega-se o ponto de carregamento máximo (Figura 12).

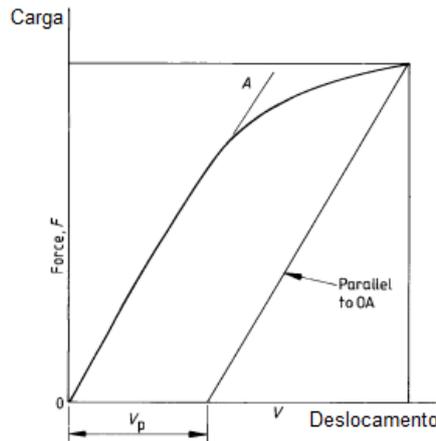


Figura 12 - Aspecto típico da curva de ensaio de CTOD; distinção da parte plástica do deslocamento.

Teoricamente, o valor de CTOD desejado seria aquele referente à carga x deslocamento imediatamente anterior ao crescimento da trinca (evolução da fratura), contudo durante o ensaio é possível ocorrer um lento crescimento estável da trinca antes do momento instável de fratura. Por ser difícil a detecção deste momento inicial de crescimento estável, toma-se como parâmetro em geral o CTOD crítico como o de carga máxima. Por se aplicar a toda gama de tenacidade de materiais, estipula-se três classificações de para este CTOD crítico [14][18].

- a) δ_c : referente a materiais de menor tenacidade, com mecanismos de clivagem, onde a carga máxima é alcançada pouco depois do regime elástico e se tem um crescimento estável de trinca inferior a 0,2 mm.
- b) δ_u : referente a materiais de tenacidade intermediária a alta, onde a carga máxima é alcançada já distante do regime elástico e se tem um crescimento estável de trinca superior a 0,2 mm.
- c) δ_m : referente a materiais de tenacidade alta, onde a carga máxima é alcançada já distante do regime elástico e é seguida de um platô de carga alta (por um aumento na curva R).

A figura 13 distingue os tipos de CTOD:

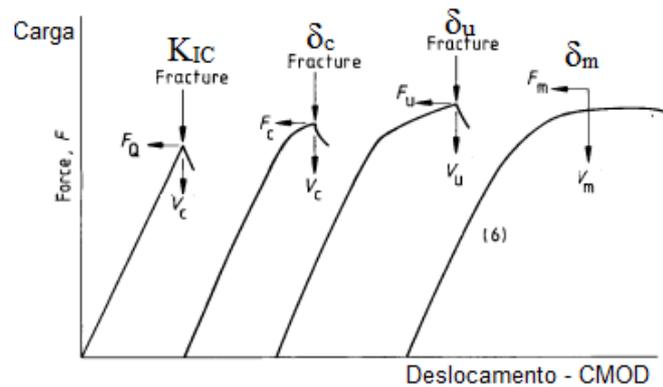


Figura 13 - Curvas de CTOD ilustrando os diferentes tipos de CTOD crítico, adaptado de [18]

Imediatamente após o término do ensaio de CTOD o corpo de prova é partido na região do entalhe para que a superfície de fratura seja estudada, então é medido o comprimento da trica a , através de uma média de nove pontos.

3.5. Tipos de Danos Relacionados ao Hidrogênio

Existem várias formas de ocorrer os danos por hidrogênio, dentre elas pode-se citar o empolamento (HB), trincas induzidas por sulfeto (SSC), trincas induzidas por hidrogênio (HIC) e ainda trincas induzidas por hidrogênio e orientadas sob tensão (SOHIC). Na figura 14 é possível observar, de forma esquemática, os tipos de danos por hidrogênio [19].

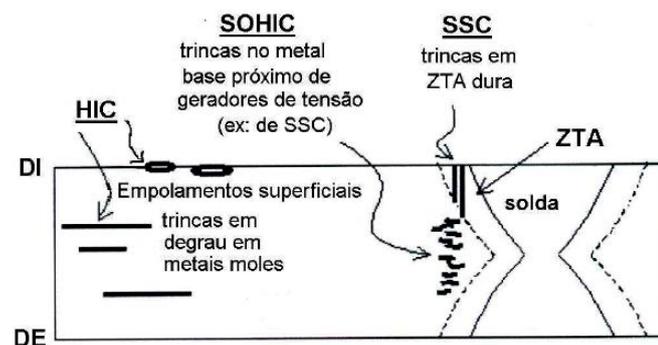


Figura 14 - Tipos de danos causados por hidrogênio. SOHIC – Trincas Induzidas por Hidrogênio e Orientadas sob tensão, HIC – Trincas Induzidas por; SSC – Trincas Induzidas por Sulfetos; ZTA – Zonas Termicamente Afetada [20].

A seguir, serão discutidos os mecanismos de danos introduzidos pelo hidrogênio, e em alguns casos ilustrados com imagens para melhor compreensão.

3.5.1. Efeitos do H₂S

A presença de H₂S no fluido sendo transportado exerce influência significativa na dissolução de ferro e na difusão de hidrogênio no metal, seja pela redução do pH ($\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$) ou pela inibição da reação de recombinação do hidrogênio na superfície do metal ($\text{H}^0 + \text{H}^0 \rightarrow \text{H}_2$) pela presença do íon HS⁻, considerando o inibidor efetivo do processo. Desta forma, grande parte do hidrogênio que deixaria rapidamente a superfície do metal na forma de bolhas, permanece mais tempo na superfície, aumentando a entrada do mesmo no material. Além desse aspecto, o H₂S pode atuar diretamente como fonte de H⁰ ao corroer o metal.

Segundo Kermani e colaboradores (2006), o anion HS⁻ se dissocia a S²⁻ e H⁺. O íon S²⁻ reage com o ferro formando um produto de corrosão escuro (FeS), comumente encontrado em serviço.

3.5.2. Empolamento (Hydrogen Blistering - HB)

Neste tipo de dano por hidrogênio, devido ao seu pequeno raio atômico, o hidrogênio atômico (H⁰) se difunde através do metal, até o mesmo encontrar um vazio, ou uma descontinuidade, onde o mesmo pode se combinar com outro (H⁰) formando o hidrogênio molecular ou gás de hidrogênio (H₂), o qual devido ao seu tamanho, não consegue se difundir em alguns metais aumentando a sua concentração neste local, o que aumentará a pressão interna desenvolvendo um campo de tensões localmente, que levará a formação de bolhas e chegar à geração de trincas [22].

3.5.3. Trincas induzidas por hidrogênio (Hydrogen Induced Cracking - HIC)

As trincas induzidas por hidrogênio é uma das mais prováveis conseqüências de aprisionamento de hidrogênio. Este tipo de dano é causado na ausência de carga externa, no qual a difusão do hidrogênio pode causar bolhas ou induzir trinca (HIC), iniciado em constituintes de fase dura e inclusões não metálicas [1].

Esta forma de trincamento é paralela à superfície da chapa de aço, é causada pela acumulação de hidrogênio molecular, formado a partir de hidrogênio atômico absorvido em inclusões não metálicas e outras descontinuidades dentro do aço. O hidrogênio molecular, diferentemente do hidrogênio atômico não consegue difundir através do aço, e à medida que

a concentração de hidrogênio aumenta a pressão no interior das descontinuidades também cresce [24], conforme demonstra a figura 15.



Figura 15 – Trinca induzida por hidrogênio em estrutura metálica

3.5.4. Trincas induzidas por sulfetos (Sulfide Stress Cracking - SSC)

Na presença de uma carga externa ou uma tensão residual, a falha pode ocorrer por *Sulfide Stress Cracking*. As SSC ou por trinca induzida por hidrogênio orientada por tensão (SOHIC) [1]. Nas SSC O hidrogênio atômico (H^0) concentrado em regiões de altas tensões residuais dificulta a deformação do metal, resultando em fragilização e possível ruptura. Estas trincas de rápida propagação, detectadas por análise de superfície, sendo que em aços de baixa resistência as trincas são transgranulares e em aços de alta resistência ocorrem trincas intergranulares [23].



Figura 16 - Trincas induzidas por sulfeto podem ocorrer quando a corrosão por H_2S é aceleradas por tensões

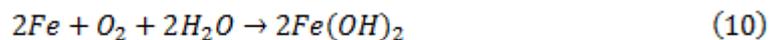
3.5.5. Hidrogênio Oriundo da Proteção Catódica

Trincas induzidas por hidrogênio a partir da proteção catódica é um resultado dos mecanismos interligados envolvendo eletroquímica, difusão, mecanismos de microfratura e carga externa [25]. Um exemplo são reações de corrosão e de polarização catódica durante a proteção catódica onde os metais estão em contato galvânico com um metal mais ativo. Com os potenciais altamente negativos, a sobre proteção pode gerar átomos de hidrogênio na superfície deste metal podendo levar à fragilização [26].

Um teste feito por Jang, et al., mostraram que dos três aços inoxidáveis testados mostraram o efeito da concentração da polarização devido a redução do oxigênio pela reação ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4 OH^-$) e a ativação da polarização devido a geração de hidrogênio ($2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$). Nesse mesmo experimento foi percebido que o ponto decisivo entre a polarização de concentração devido à redução do oxigênio e a ativação da polarização devido à geração de gás hidrogênio é o limite do potencial, o qual determina o potencial de proteção à corrosão.

Proteger catódicamente uma estrutura significa eliminar, por processo artificial, as áreas anódicas da superfície do metal fazendo com que toda a estrutura adquira comportamento catódico. Assim, o fluxo de corrente elétrica anodo/catodo deixa de existir e a corrosão é totalmente eliminada [28].

A corrosão metálica em meio aquoso aerado é descrita pela equação a seguir:



O produto, hidróxido de ferro II, geralmente é oxidado para Fe_3O_4 ou para hidrato de óxido férrico ($FeOOH$). Para um melhor entendimento, é conveniente considerar as reações metálicas e não-metálicas separadamente de acordo com as equações 11 e 12.



Para balancear as equações anteriores, em termos de carga elétrica, é necessário que 4 elétrons sejam fornecidos do lado direito da equação 11 e do lado esquerdo da equação 6. Assim somando e racionalizando-as, resulta-se na equação 10. Conclui-se, então, que a corrosão é uma reação que ocorre por um mecanismo eletroquímico envolvendo espécies químicas e elétricas.

A equação 11, que envolve o consumo do metal e a liberação de elétrons, é chamada de reação anódica enquanto a equação 12, que envolve o consumo das espécies dissolvidas no meio e de elétrons, é chamada de reação catódica. Para estas reações ocorrerem, todos os elétrons da reação anódica devem ser consumidos pela reação catódica, de forma que o metal desenvolve um potencial mais ou menos constante, denominado potencial de corrosão (E_{corr}) [29].

A figura 17 mostra uma representação da proteção catódica através do Diagrama de Pourbaix. Este diagrama representa a relativa estabilidade de fases sólidas e de íons solúveis, que são produzidos pela reação entre um metal e um meio aquoso, como função de dois parâmetros: o potencial do eletrodo e o pH do meio.

A partir dele podemos definir que proteger catódicamente significa polarizar o material até seu potencial de eletrodo atingir a região de imunidade, ou seja, deslocar o ponto 1 para o ponto 2. Em virtude das reações eletroquímicas no catodo, há sempre a elevação do pH e o ponto final da proteção é o ponto 3 [30].

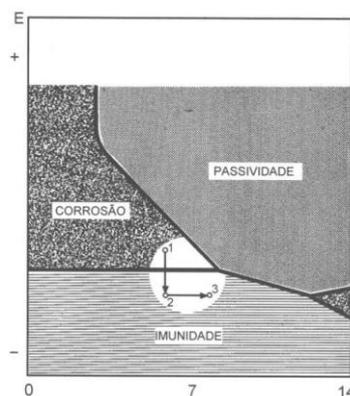


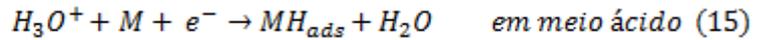
Figura 17 - Diagrama esquemático do diagrama de Pourbaix, quando em proteção catódica.

Existem dois tipos de proteção catódica que se baseiam no mesmo princípio de funcionamento que é a injeção de corrente elétrica na estrutura através do eletrólito. Na proteção catódica galvânica o fluxo de corrente elétrica origina-se da diferença de potencial entre o metal a proteger e o outro escolhido como anodo (com potencial mais negativo). No caso da proteção catódica por corrente impressa, o fluxo de corrente origina-se da força eletromotriz de uma fonte geradora de corrente elétrica contínua. Para a dispersão dessa corrente são utilizados anodos especiais inertes [29].

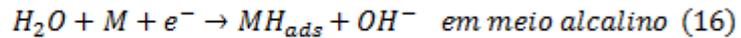
A reação de evolução do hidrogênio depende do eletrólito ao qual o metal está exposto, como mostrado nas reações a seguir [31]



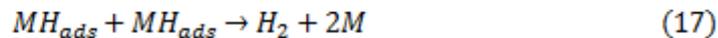
O próximo passo para que ocorra a evolução do hidrogênio consiste em qualquer descarga de prótons hidratados, em meio ácido:



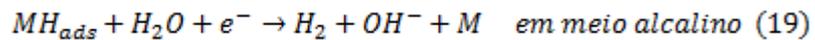
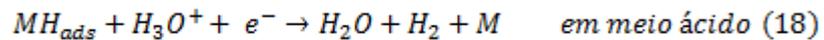
ou a eletrólise da água, em meio alcalino:



em que MH_{ads} representa o átomo de hidrogênio adsorvido na superfície do metal. O segundo passo depende do metal em questão e da densidade de corrente catódica. O desprendimento de átomos de hidrogênio da superfície do metal ocorre por dessorção química (recombinação catalítica), podendo ocorrer em meios ácidos ou em meios alcalinos:



ou por dessorção eletroquímica:



A taxa de cada reação depende das condições experimentais, a etapa eletroquímica mais lenta controla a velocidade de reação. Esse processo determina a densidade de corrente catódica, I_c , e o sobrepotencial, η :

$$\eta = a - b \log(I_c) \quad (20)$$

onde a e b são constantes independentes de I_c . Como pode ser visto na figura 18, quanto maior a densidade de corrente de troca, que depende da relação metal/meio, menor é o valor de η imposto para se obter a mesma densidade de corrente I_c . A inclinação da curva de Tafel, b , constitui um dos critérios que são necessários para determinar o mecanismo da reação de evolução do hidrogênio. Sabendo que diferentes mecanismos envolvendo diferentes taxas de reação, muitas vezes, tem o mesmo coeficiente de Tafel, a partir das medições de parâmetros eletroquímicos tais como a cobertura de hidrogênio, a densidade

de corrente de troca, o coeficiente de transferência, a ordem de reação, o número estequiométrico e o calor de adsorção é possível obter conclusões sobre o mecanismo provável da evolução do hidrogênio em vários metais [32] [33].

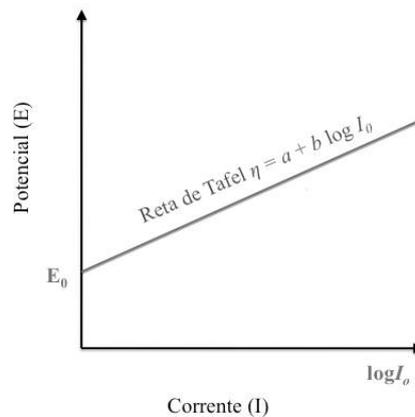


Figura 18 - Curva de Polarização potencioestática anódica [29].

4. Materiais e Métodos

4.1. Material Utilizado

O presente trabalho foi realizado com um aço inoxidável supermartensítico com amostras extraídas de um tubo. A composição química do aço utilizado é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise Química

Material	%wt						
	C	Mn	Si	Mo	Cr	Ni	Fe
SMSS 13Cr	0,008	0,47	0,18	2,44	12,08	6,47	Bal

4.2. Soldagem Gtaw-Automático

A soldagem foi realizada em um tubo com 19,05 mm de espessura de parede e 152,40 mm de diâmetro externo através do processo TIG (Tungsten Inert Gas) orbital. Foi preparada com chanfro meio V de acordo com a figura 19.

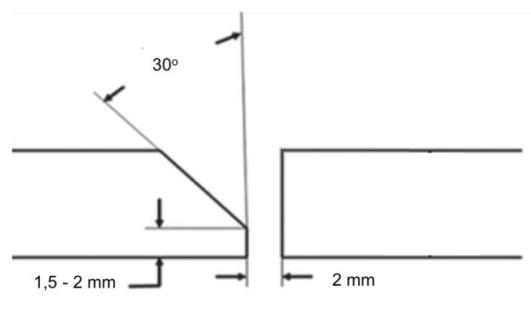


Figura 19 – Geometria e dimensões da junta soldada

Foi utilizado baixo aporte de calor. Como gás de proteção foi utilizado a composição 30% He + 2% N₂ + Balanço de Ar e como gás de purga foi utilizado 100%N₂. Já o consumível utilizado foi o 25.10.04L (25%Cr + 10%Ni + 4% Mo). Os parâmetros utilizados estão descritos nas Tabela 4:

Tabela 4: Parâmetros de soldagem utilizados para o aporte 1,1 kJ/mm				
Passe	I _m (A)	V _m (V)	V _s (mm/s)	H (kJ/mm)
Raiz	90	9,5	0,78	1,1
Reforço	110	9,5	0,95	1,1
Enchimento	150	9,3	1,27	1,1
Acabamento	150	9,3	1,27	1,1

4.3. Tratamento Térmico Pós-Soldagem

O método de aquecimento por indução é um método de aquecimento de materiais eletricamente condutores, em que é aplicado de um campo magnético variável onde as linhas de força entram na peça de trabalho. Nesse processo, a variação de um campo magnético induz um potencial elétrico, o qual pode, então, criar uma corrente elétrica dependendo do corpo e das características elétricas da peça. Essas são as chamadas correntes parasitas que dissipam energia e produzem o calor pelo contra fluxo da resistência de um condutor imperfeito.

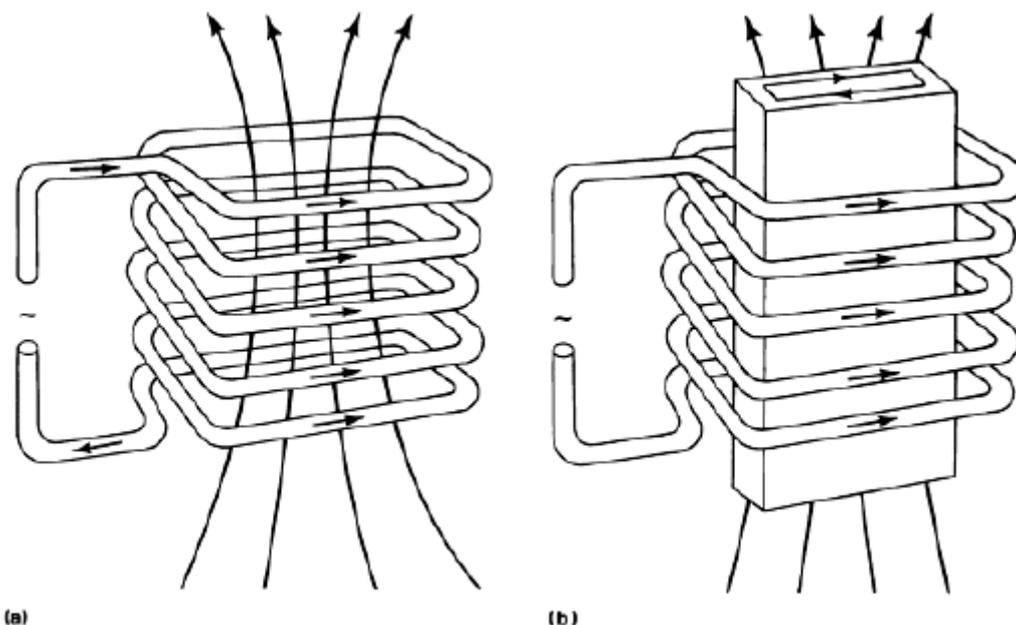


Figura 20 – a) Sentido padrão das correntes e o campo magnético na bobina de um solenoide. b) Nota-se que a corrente parasita na amostra é oposta à bobina.

A Figura 20 mostra esquematicamente como acontece a conversão de energia elétrica em energia calorífica. O equipamento utilizado para tal processo foi ProHeat 35

fabricado pela Miller Electric MFG Co., com potência máxima de 37KW e frequência variável de 5 KHz~30KHz.

O tratamento de revenimento foi realizado à uma temperatura em torno de 620°C por 30 minutos.

4.4. Teste de Dureza

4.4.1. Microdureza Vickers

Ao usar a terminologia “microdureza”, usualmente se refere a endentações provocadas por carregamentos menores que 1 kgf. O endentador pode ser a pirâmide de diamante Vickers ou a pirâmide alongada de Knoop. No teste realizado, foi utilizado a pirâmide de diamante Vickers. O procedimento de teste é muito semelhante ao do teste padrão Vickers, exceto que é feito numa escala microscópica, com instrumentos de precisão mais alta para medição da endentação. A superfície do teste necessita de um acabamento metalográfico. Quanto menor a carga de teste, maior o grau de acabamento superficial necessário.

Sendo utilizado a carga no valor de 100gf, foi realizado o teste com 12 à 15 penetrações distantes 0,5 mm em três áreas do corpo de prova (zona do passe de raiz, zona intermediária e zona de topo). Esse procedimento foi executado tanto o corpo de prova com tratamento térmico (CTT) quanto no sem tratamento térmico (STT).

4.5. CTOD

Os teste realizados seguiram as normas BS 7448-1 e BS 7448-2, os quais fornecem os parâmetros para os quais os corpos de prova devem seguir, bem como as tolerâncias em suas dimensões. Foi utilizadas amostras do tipo SEM (B) (flexão de três pontos) com geometria Bx2B (12x24mm) e orientação em relação à solda circunferencial NP. Para os ensaios de avaliação da ZTA o entalhe foi posicionado à 0,20 mm da linha de fusão, objetivando situar a pré-trinca na região de grãos grosseiros. O corpo de prova e as dimensões estão na figura 21.

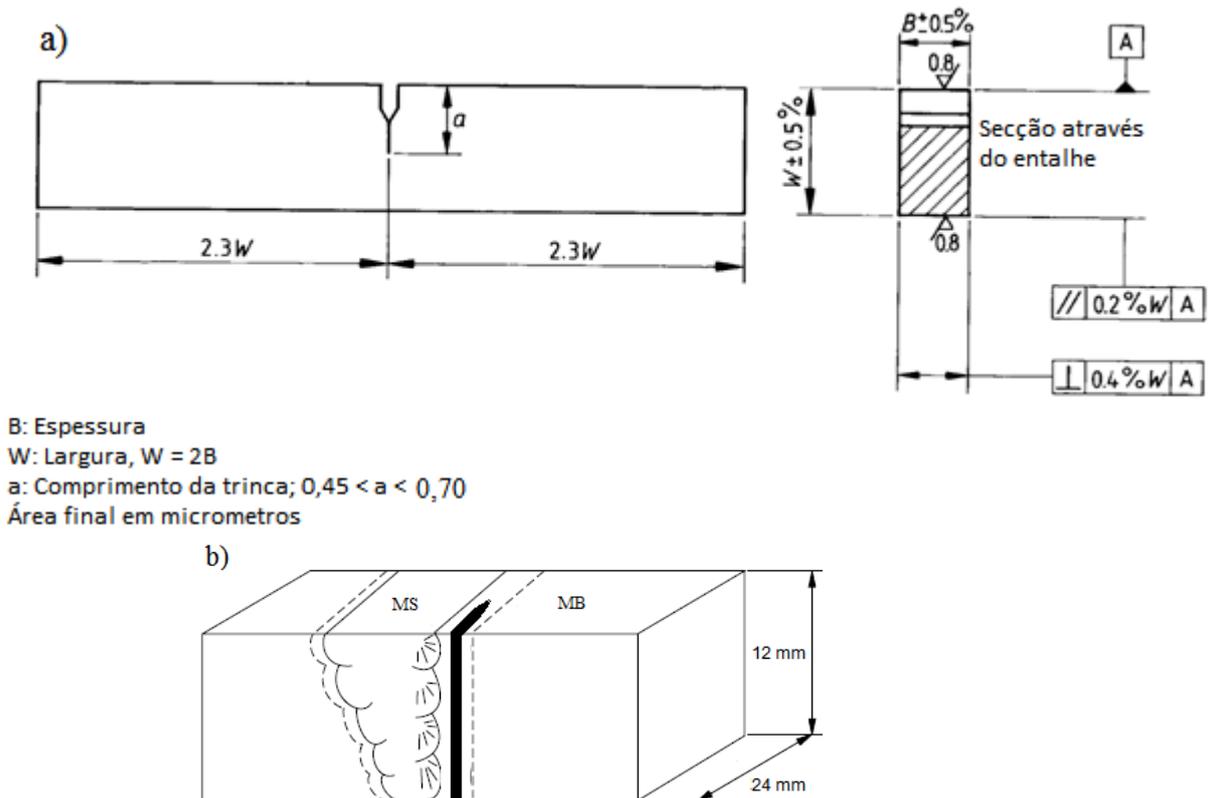


Figura 21 - a) Dimensões proporcionais e suas tolerâncias para um corpo de prova em barra com seção retangular. b) Posição do entalhe.

O entalhe se localiza na perpendicular em relação ao sentido da laminação, no caso dos ensaios de avaliação do metal de base, mas a orientação se manteve NP.

Os ensaios foram realizados na ZTA, trabalhamos com três corpos de prova válido para cada condição, expostos ao ar e com hidrogenação por imersão do corpo de prova pré-trincado em 3,5% NaCl, realizando assim ensaios de hidrogenação por proteção catódica para a ZTA para diferentes tempos: 2 e 4 horas, importante ressaltar que todas as amostras que utilizamos para este ensaio sofreram tratamento térmico pós soldagem. Para os testes mecânicos foi utilizado uma máquina de servo hidráulica da marca Instron modelo 8801 (Figura 22) com uma célula de carga de capacidade máxima de 100kN.



Figura 22 - Ensaio de tenacidade à fratura na servo hidráulica da marca Instron modelo 8801.

4.5.1. Pré-trincamento por Fadiga

Para realizar o ensaio de CTOD de acordo com a norma BS7448, é necessário provocar uma trinca na ponta do entalhe com o objetivo de avaliar a tenacidade em um defeito com ângulo de abertura similar aos defeitos internos do material, e para isso foi realizado um pré-trincamento por fadiga. A norma BS7448 estabelece que o tamanho mínimo desta trinca deve ser igual a 1,3mm ou 2,5% da altura W da amostra, com a finalidade de isolar a ponta da trinca no campo de deformação plástica gerado no processo de usinagem do entalhe. A norma estabelece que a soma da extensão do entalhe e da pré-trinca (a_0) esteja entre 45% e 70% do valor de W para junta soldada e entre 45% e 55% do valor de W no caso de material de base. A BS7448 limita a angulação da pré-trinca a um máximo de 10° e estipula que a variação entre as medidas de a_0 não deve ser maior que 10%, no caso da avaliação do material de base, ou 20% quando aplicado à junta soldada. Como a trinca é acompanhada visualmente, foram riscadas duas linhas à 1,3 mm e a outra à 2 mm da ponta do entalhe, e para verificação foi utilizado a lupa e por fim um microscópio óptico.



Figura 23 - Corpo de prova marcado e pronto para a pré-trinca

Então a amostra é colocada na servo hidráulica, aplicando uma força em torno de 0,6kN apenas para a fixação. Inicia-se um carregamento cíclico, propagando por fadiga esta pré-trinca até alcançar o tamanho desejado entre as linhas. A força máxima e mínima de carregamento são calculadas a partir das equações:

$$F_{m\acute{a}x} = \frac{B(W - a)^2(\sigma_{LE} + \sigma_R)}{4S} \quad (21)$$

$$F_{m\acute{i}n} = \frac{F_{m\acute{a}x}}{0,1} \quad (22)$$

Onde B a espessura do corpo de prova, W a altura, a o comprimento do entalhe, σ_{LE} o limite de escoamento, σ_R o limite de resistência e S a distância entre roletes.

4.5.2. O teste de CTOD

O teste foi realizado na servo hidráulica Inston 8801, com um carregamento controlado, a velocidade de transversão para os ensaios realizados ao ar foi de 1,0 mm/mim e para os ensaios hidrogenados de 0,01 mm/mim. A taxa minimizada para o corpo de prova hidrogenado tem o objetivo de observar o efeito do hidrogênio se difundido para a ponta da trinca conforme o ensaio avança. O tempo de realização ao ar durou menos de 30 minutos, enquanto os hidrogenados tiveram a duração entre 2 e 5 horas, todos ocorreram a temperatura ambiente.

Um clip-gauge auxilia na medição do deslocamento de abertura da boca da trinca. Enquanto que a carga aplicada é medida diretamente pela célula de carga acoplada. O gráfico resultante está ilustrado na Figura 24.

SMSS-HAZ-CP11

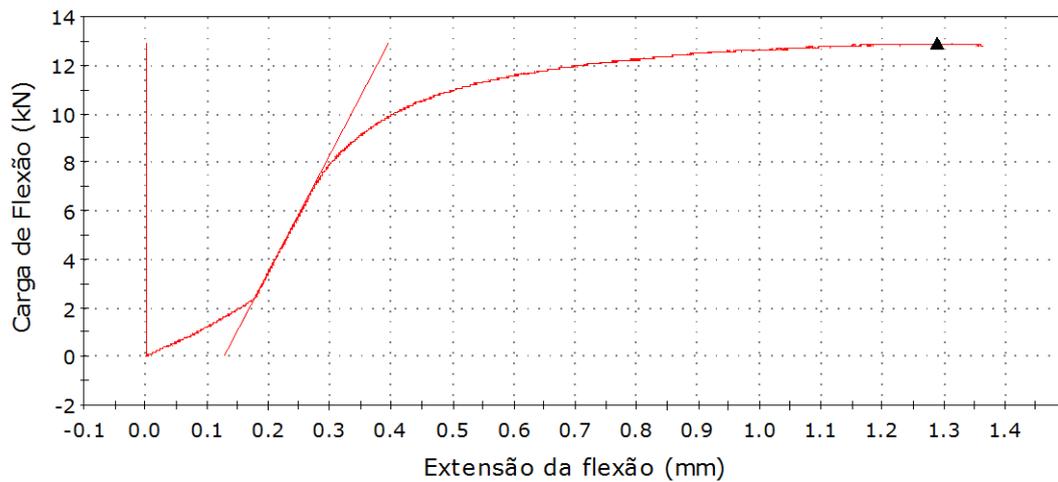


Figura 24 - Gráfico resultante - Carga x Deslocamento

O teste é finalizado ao chegar no ponto de carga máxima, então a amostra é retirada da máquina e quebra em uma prensa hidráulica manual, liberando assim a superfície de fratura para análise e medição da trinca. Feito a fratura é cortado um amostra de 10 mm a partir da fratura e levado para o projetor de perfil (figura 25 a) que será utilizado para a medição da pré-trinca e assim obtendo o a_0 necessário para o cálculo do CTOD.

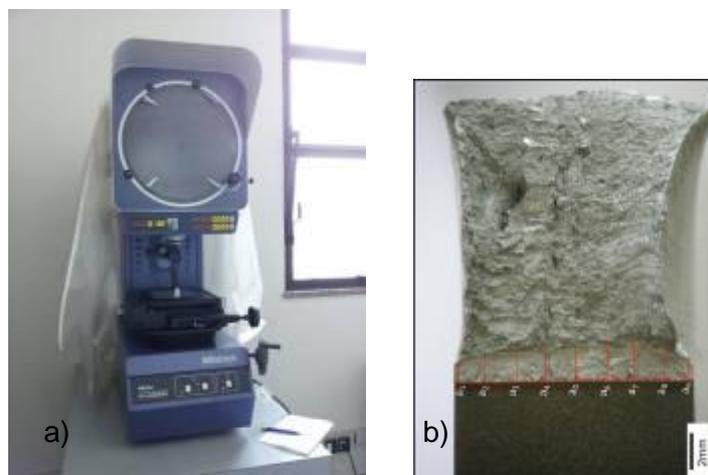


Figura 25 – a) Projetor de Perfil usado na medição de pré-trinca b) Esquema da medição da pré-trinca.

4.5.3. Cálculo do Valor de CTOD

É necessário ter o valor de a_0 para calcular o CTOD, então é medido os valores iniciais e finais da trinca de fadiga. Essa medição foi realizada no projetor de perfil (Figura 25) da seguinte maneira de acordo com a norma BS7448: são divididos em nove pontos

igualmente espaçados da pré-trinca, o primeiro ponto (a_1) está localizado a 1% de B do extremo da esquerda e o nono ponto (a_9) à 1% de B do extremo da direita. Obtidos os nove pontos, o a_0 é calculado pela equação 23.

$$a_0 = \frac{1}{8} \left(\frac{a_1 + a_9}{2} + \sum_{i=2}^8 a_i \right) \quad (23)$$

O valor de carga máxima e do deslocamento plástico V_p é obtido a partir do gráfico carga x deslocamento (Figura 24). Em posse de todas as informações (a_0 , dimensões do corpo de prova e as propriedades mecânicas) é possível calcular o valor de CTOD crítico através da equação 24.

$$\delta = \left[\frac{FS}{BW^{1.5}} f \left(\frac{a_0}{W} \right) \right]^2 \frac{(1 - \nu^2)}{2\sigma_{LE}E} + \frac{0,4(W - a_0)V_p}{0,4W + 0,6a_0 + z} \quad (24)$$

A função $f \left(\frac{a_0}{W} \right)$ é descrita na equação 25,

$$f \left(\frac{a_0}{W} \right) = \frac{3 \left(\frac{a_0}{W} \right)^{0,5} \left[1,99 - \left(\frac{a_0}{W} \right) \left(1 - \frac{a_0}{W} \right) \left(2,15 - 3,93 \left(\frac{a_0}{W} \right) + 2,7 \left(\frac{a_0}{W} \right)^2 \right) \right]}{2 \left(1 + 2 \frac{a_0}{W} \right) \left(1 - \frac{a_0}{W} \right)^2} \quad (25)$$

O presente trabalho levou em consideração o crescimento estável como um parâmetro de tenacidade, pois juntamente com o CTOD crítico de carga máxima pela razão $\delta/\Delta a$. Isso está diretamente ligado a tenacidade, podendo ser considerada como uma barreira para o crescimento de trinca, pode-se diferenciar a tenacidade entre dos matérias como o mesmo valor de CTOD pelo tamanho da região de crescimento estável. O que permitir o avança da trinca será o menos tenaz.

4.6. Hidrogenação

Afim de analisar a fragilização por hidrogênio o metal foi submerso em uma solução de 3,5% de NaCl após o pré-trincamento.

4.6.1. Hidrogenação por proteção catódica

A hidrogenação por proteção catódica em solução aquosa 3,5% de NaCl foi a opção escolhida pelo fato de representar muitas aplicações de tubulações expostas a meios moderadamente corrosivos protegidos por corrente impressa ou anodo de sacrifício, como dutos enterrados em solos ácidos ou submarinos.

A redução do hidrogênio junto ao metal se torna possível pelo fato da proteção catódica tornar a superfície do metal redutora. Para o procedimento foram utilizados 3 eletrodos (duas placas de grafite-CE, o corpo de prova-ET e o eletrodo de calomelano-ER) formando uma célula bem simples de trabalho. Foi utilizada uma fonte da OMNIMETRA INSTRUMENTOS MODELO PG-05 aplicando um potencial contínuo de -1,50V. O sistema montado segue na figura a seguir.



Figura 26 - Foto do sistema de hidrogenação por proteção catódica em solução aquosa 3,5% NaCl com sobretensão aplicada de -1,50V.

Como visto na Figura 26 os corpos de prova pré-trincados foram submersos e ligados por 2 e 4 horas, com o objetivo de analisar o efeito progressivo da hidrogenação.

4.7. MEV e Microscopia Óptica

A microscopia óptica implica em examinar os materiais usando luz visível para fornecer uma imagem ampliada de micro- ou macroestrutura. Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) é a análise onde a superfície da amostra é bombardeada através da emissão de elétrons que fornece informações para produzir a imagem. A microscopia óptica e, ocasionalmente, MEV são usados para caracterizar estrutura revelando contornos de grãos, contornos de fases, distribuição de inclusões, e evidências de deformações

mecânicas. A microscopia eletrônica de varredura é também utilizada para caracterizar superfícies fraturadas, circuitos integrados, corrosão, e outras superfícies irregulares [35].

Para a análise no MEV foi necessário realizar o lixamento e posterior polimento para assim ser atacada em duas etapas com soluções diferentes. O lixamento consiste na utilização de lixas com as seguintes granulometria: 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1200; em seguida os corpos de prova foram polidos com panos de polimento de 6, 3 e 1 micrômetro. Finalizado preparação foi feito o ataque eletrolítico com a solução de ácido oxálico que serviu apenas para caracterizar a região soldada, que ficou imersa em solução por 20 segundos à 3 volts. A região da ZTA foi atacada com a solução de 25 gramas de cloreto férrico, 25 mililitros de ácido clorídrico e 100 mililitros de água, esta técnica foi realizada por imersão.

5. Resultados e Discussões

5.1. Tratamento térmico pós soldagem

A seguir (Figura 27) o gráfico do tratamento térmico pós soldagem obtido, onde temos o tempo de patamar de 30 min na temperatura máxima de 620°C, conforme recomendado pelo fabricante do tubo.

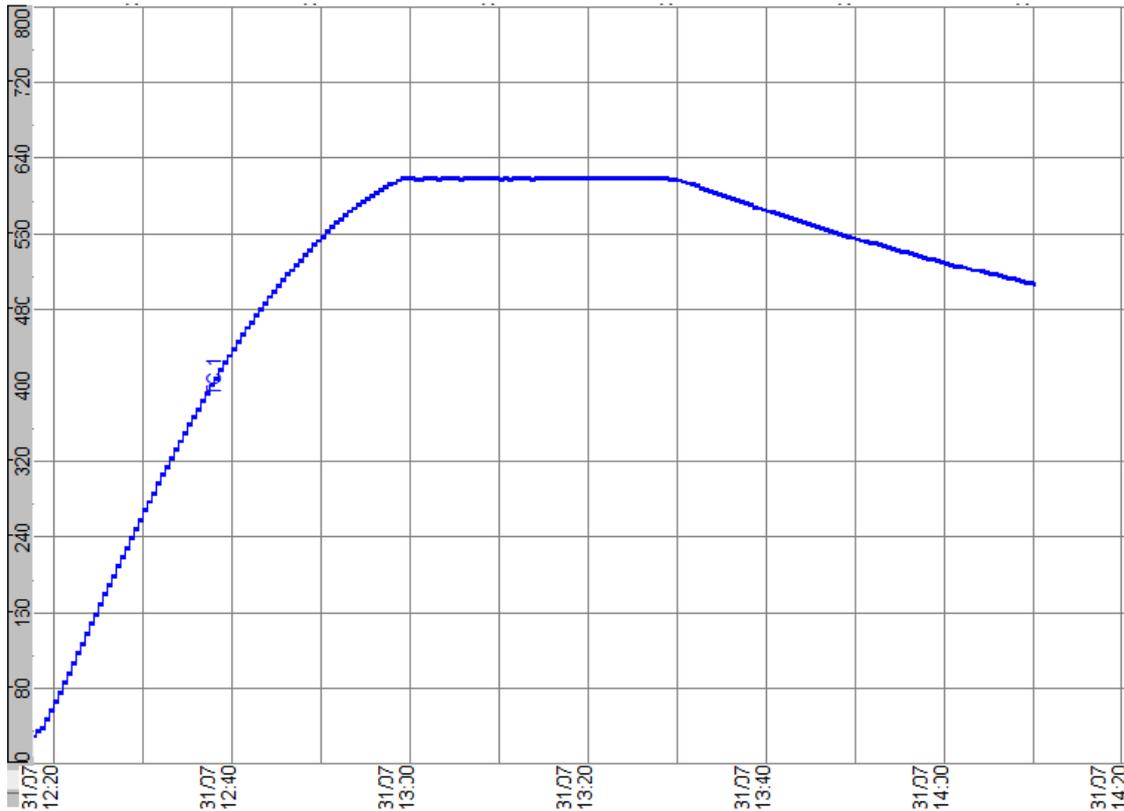


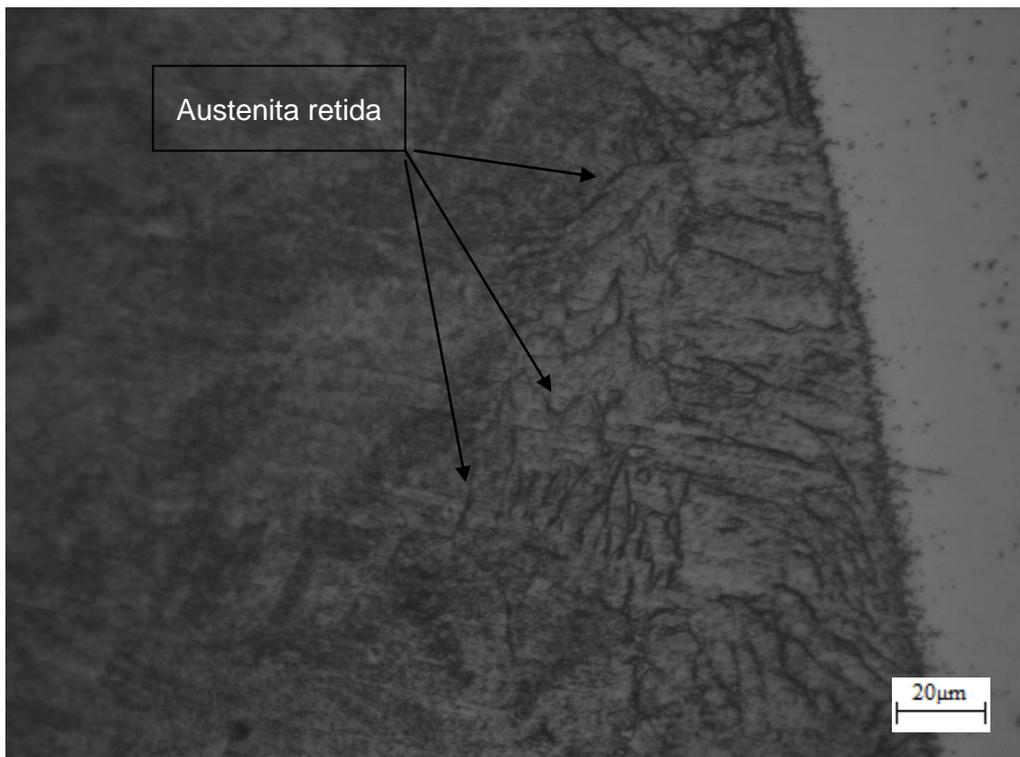
Figura 27 – Gráfico do tratamento térmico pós soldagem

A tabela 3 é composta por dados importantes do processo de tratamento térmico pós soldagem, como o taxa de aquecimento, temperatura de patamar e tempo de patamar.

Tabela 3: Parâmetros do tratamento térmico pós soldagem		
Taxa de aquecimento [°C/min]	Temperatura de patamar [°C]	Tempo de patamar [min]
19.6	620	30

5.2. Caracterização microestrutural

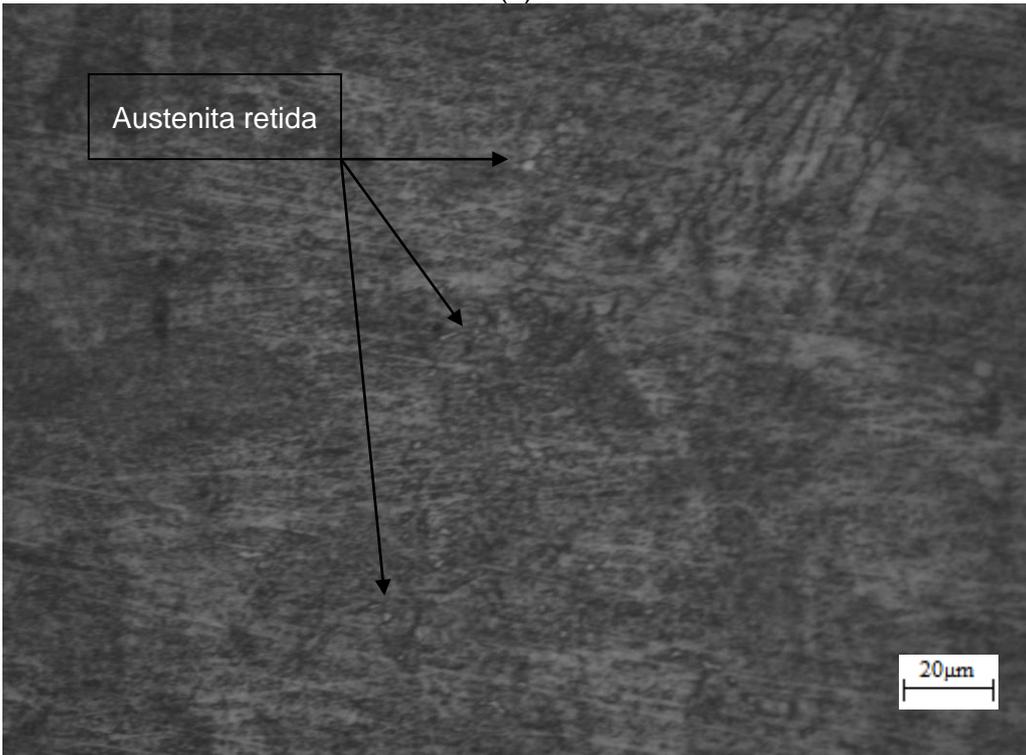
Esta etapa é crucial para entendimento tanto de questões relativas aos valores de microdureza obtidos quanto aquelas que serão apresentadas *à posteriori* acerca dos resultados dos testes de tenacidade á fratura e é o foco principal do presente trabalho. A caracterização microestrutural consistiu em investigar e identificar a presença de fases e/ou microconstituintes na região termicamente afetada de grãos grosseiros do ponto de vista da morfologia apresentada pelos mesmos após procedimento metalográfico (lixamento, polimento e ataque químicos). Os resultados são apresentados nas figuras 28 e 29.



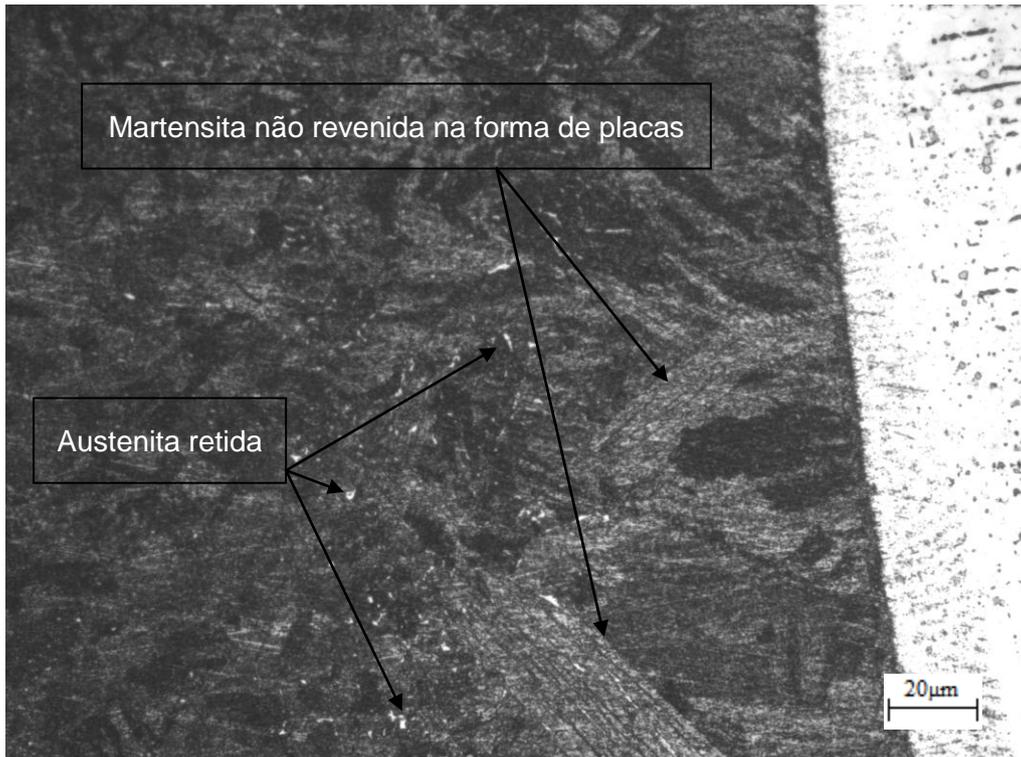
(a)



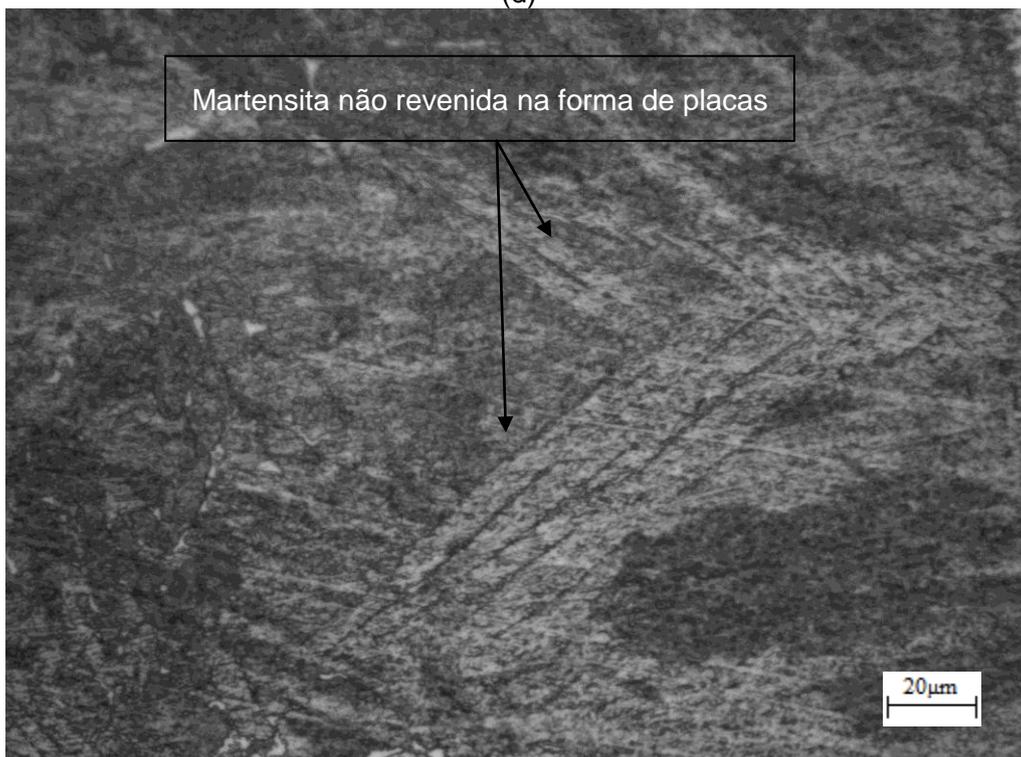
(b)



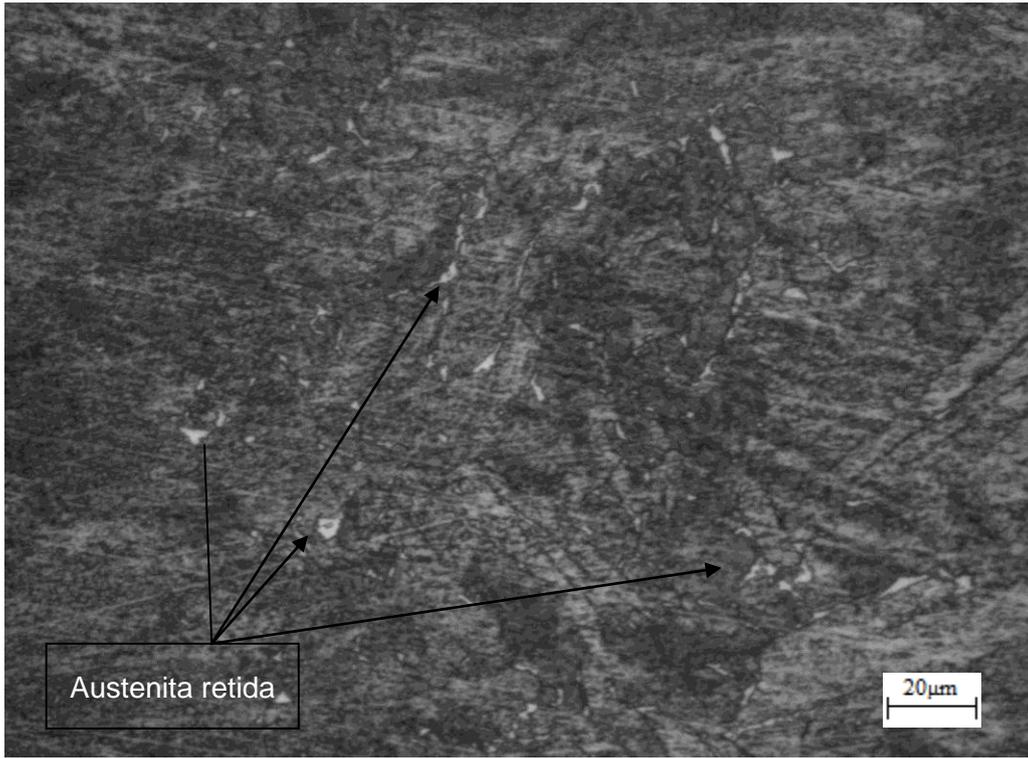
(c)



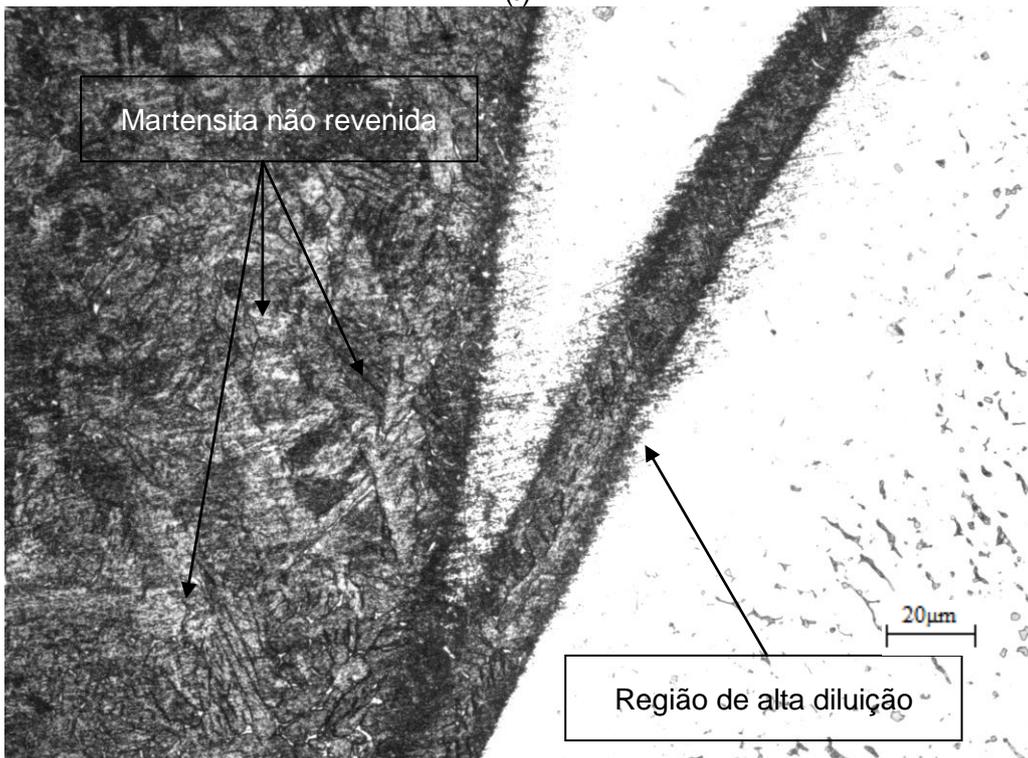
(d)



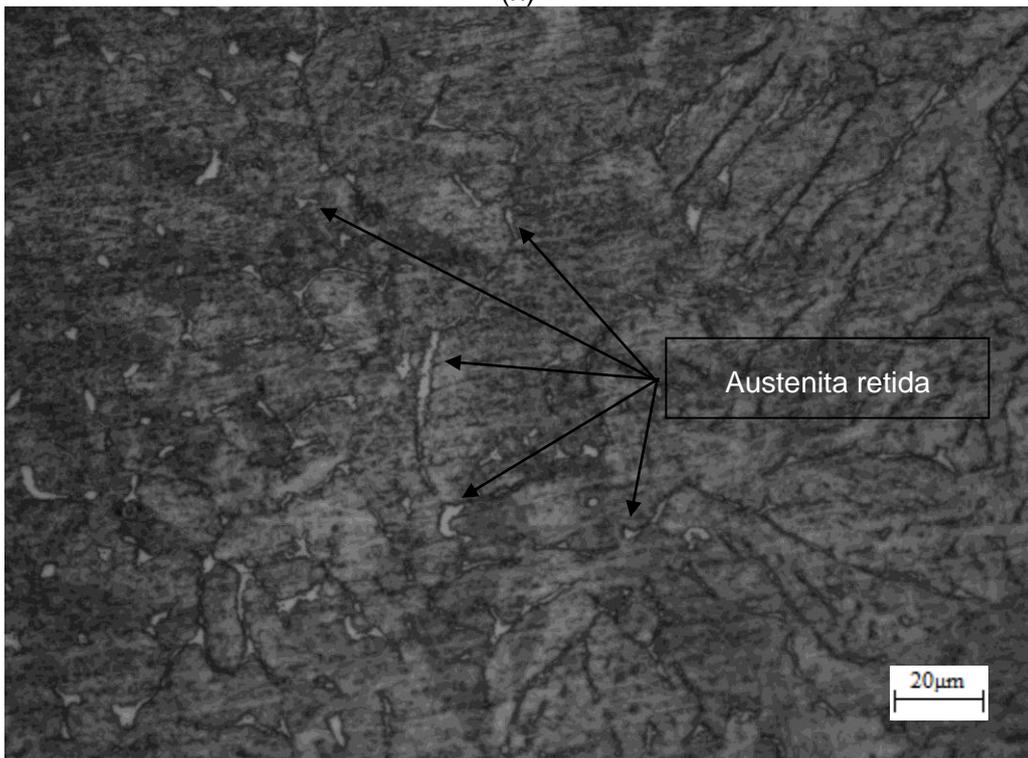
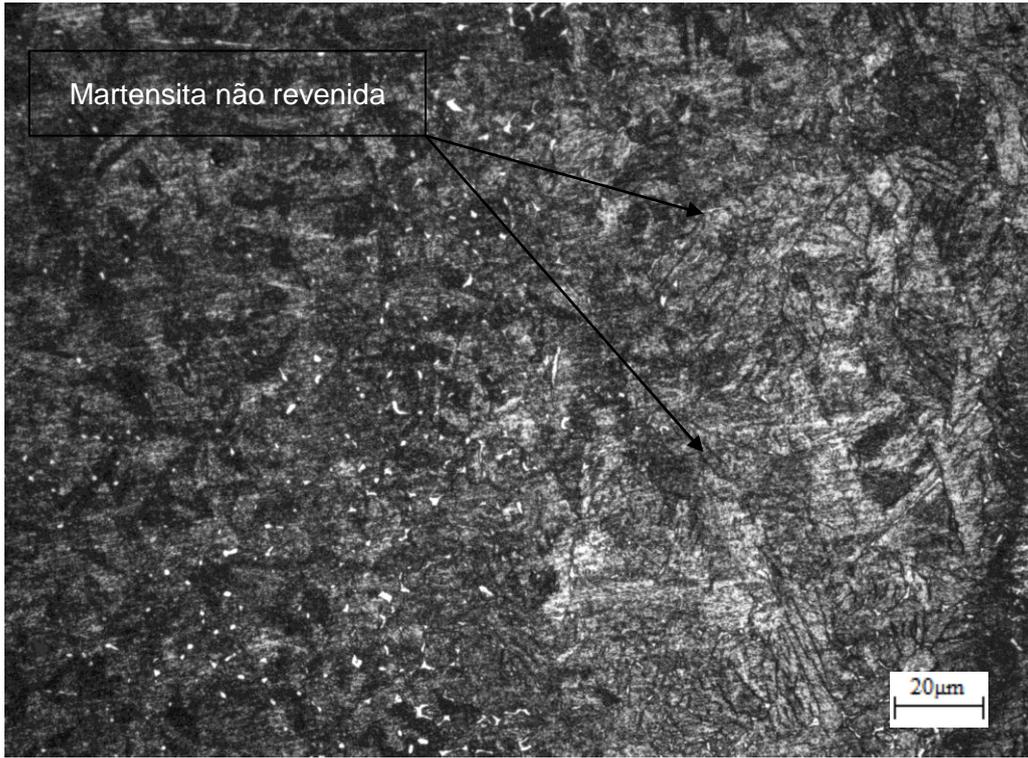
(e)

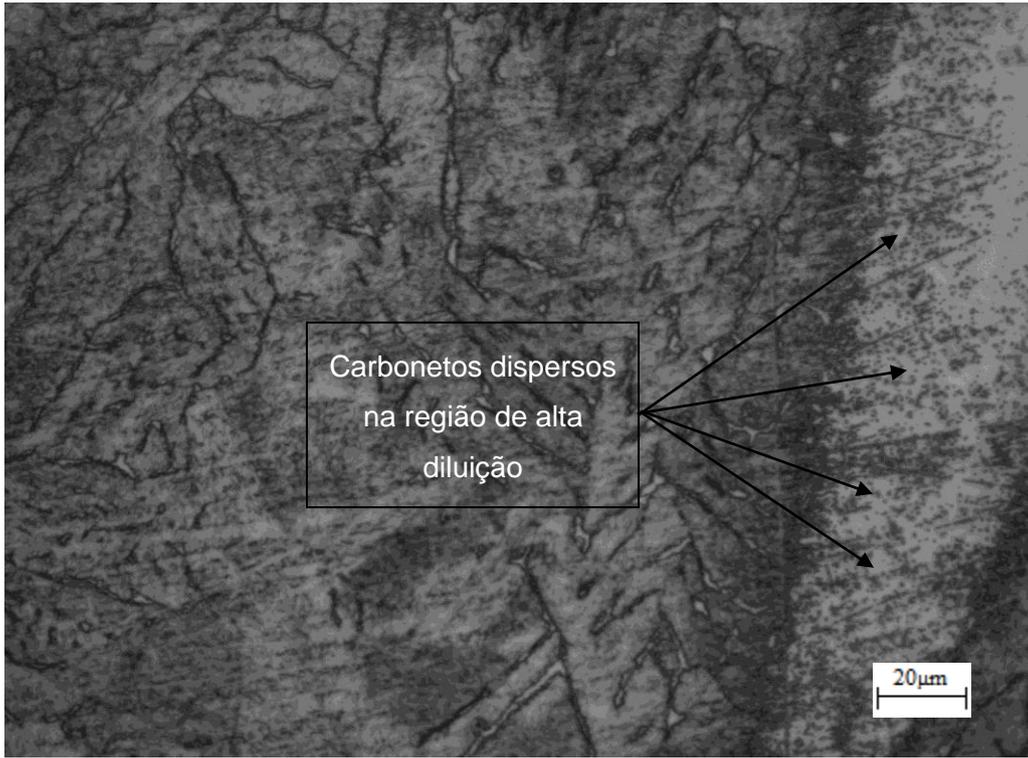


(f)

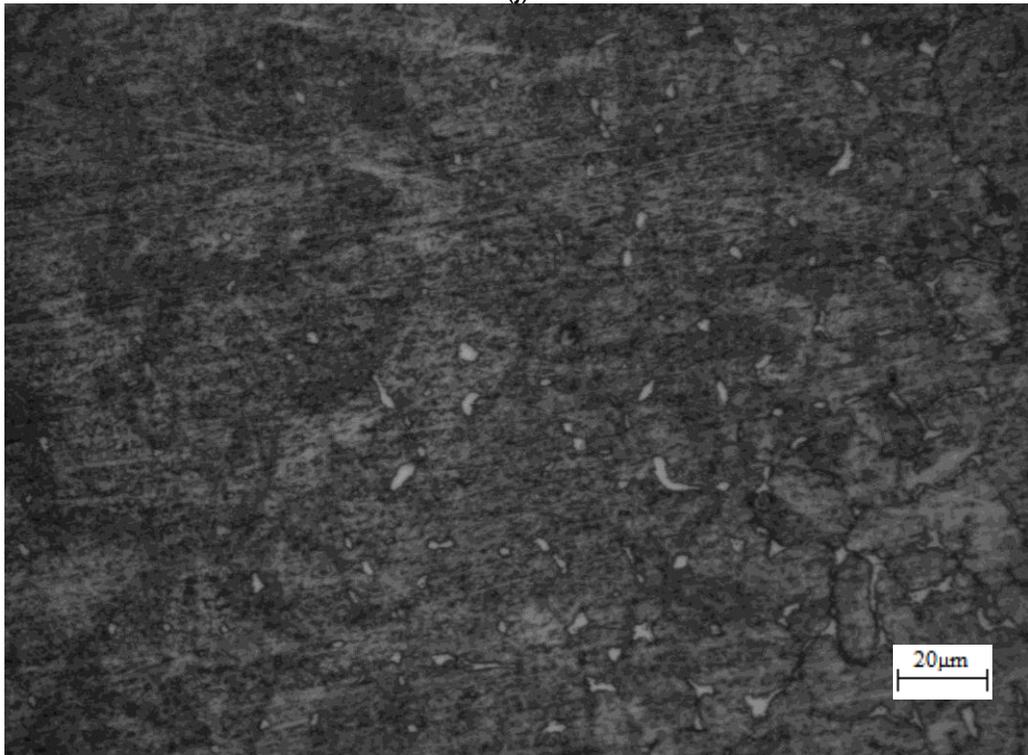


(g)

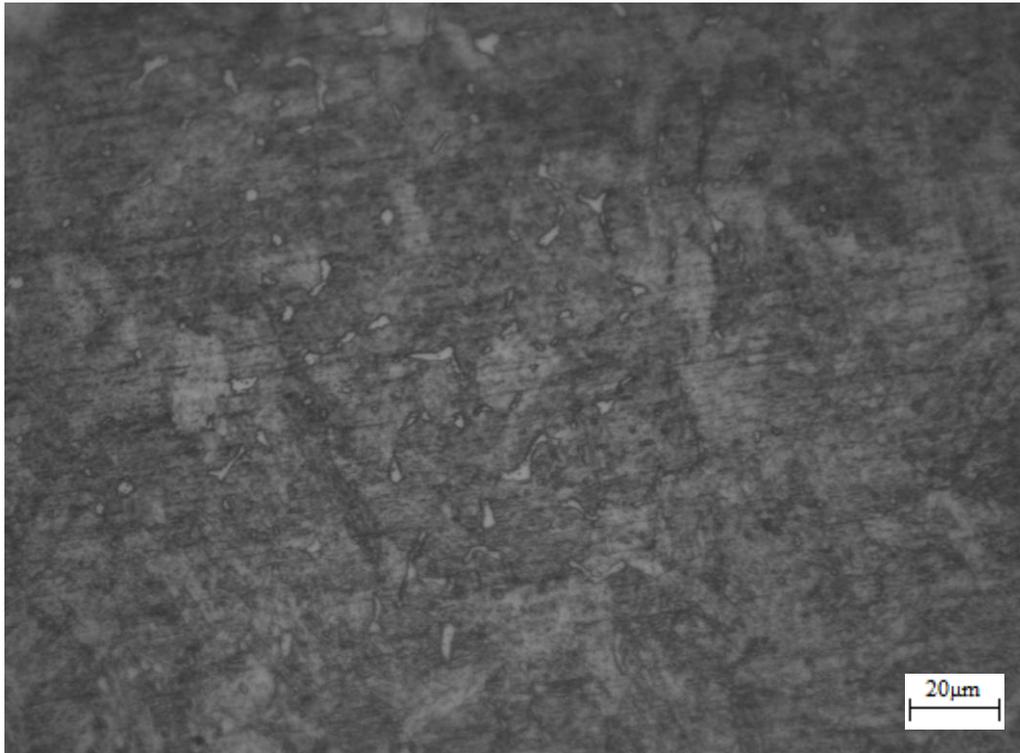




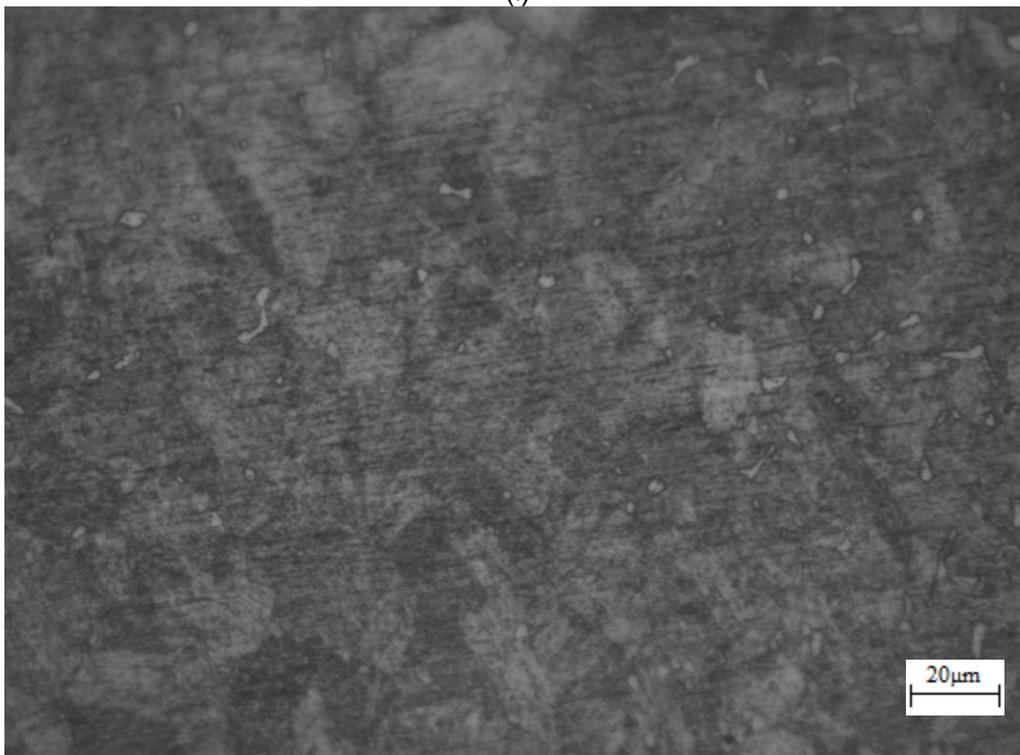
(i)



(k)



(l)



(m)

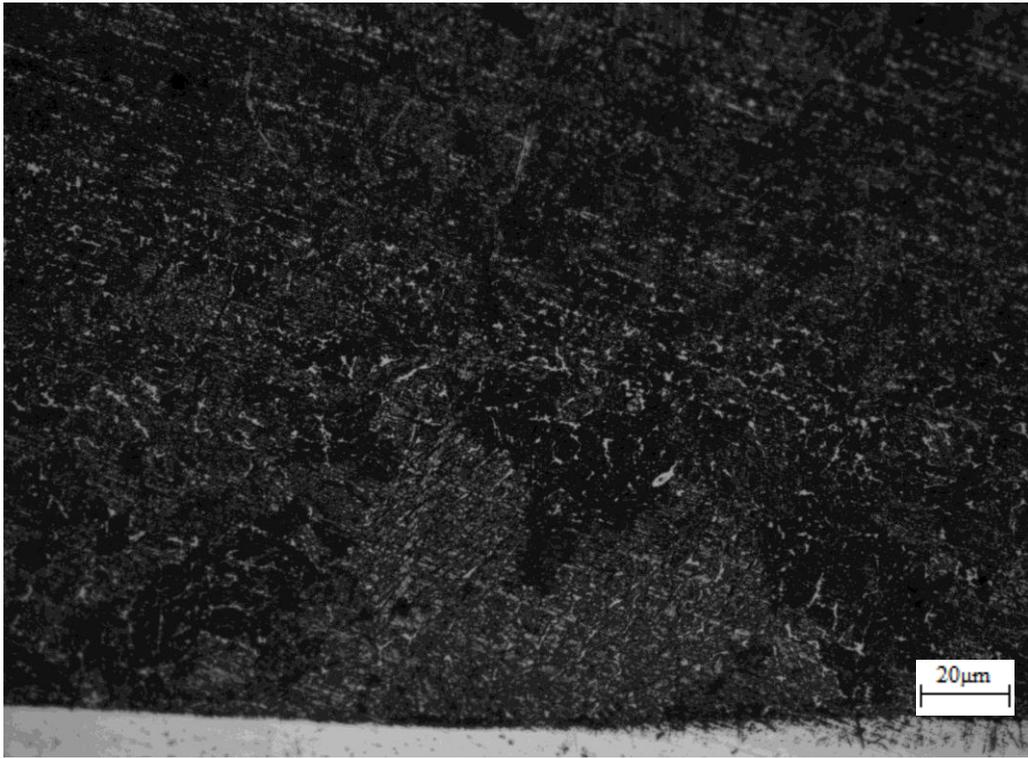
Figura 28: Caracterização microestrutural da região de grãos grosseiros antes do tratamento térmico pós soldagem. (a)-(c) região da raiz, (d)-(f) região do enchimento e (g)-(m) região do acabamento



(a)



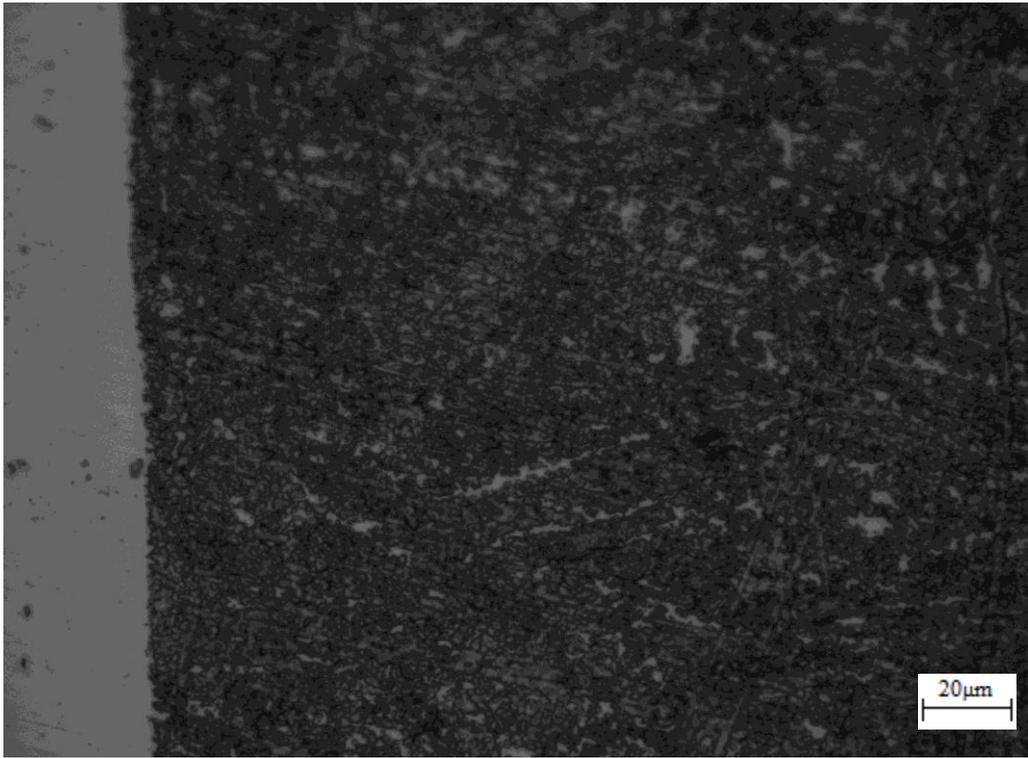
(b)



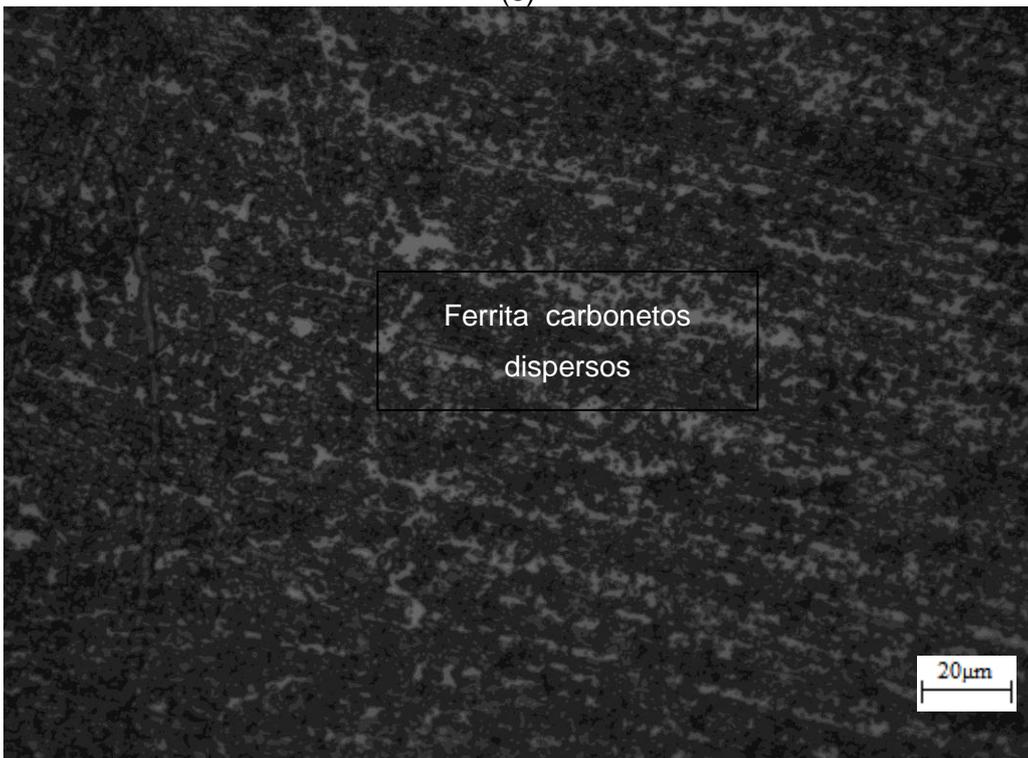
(c)



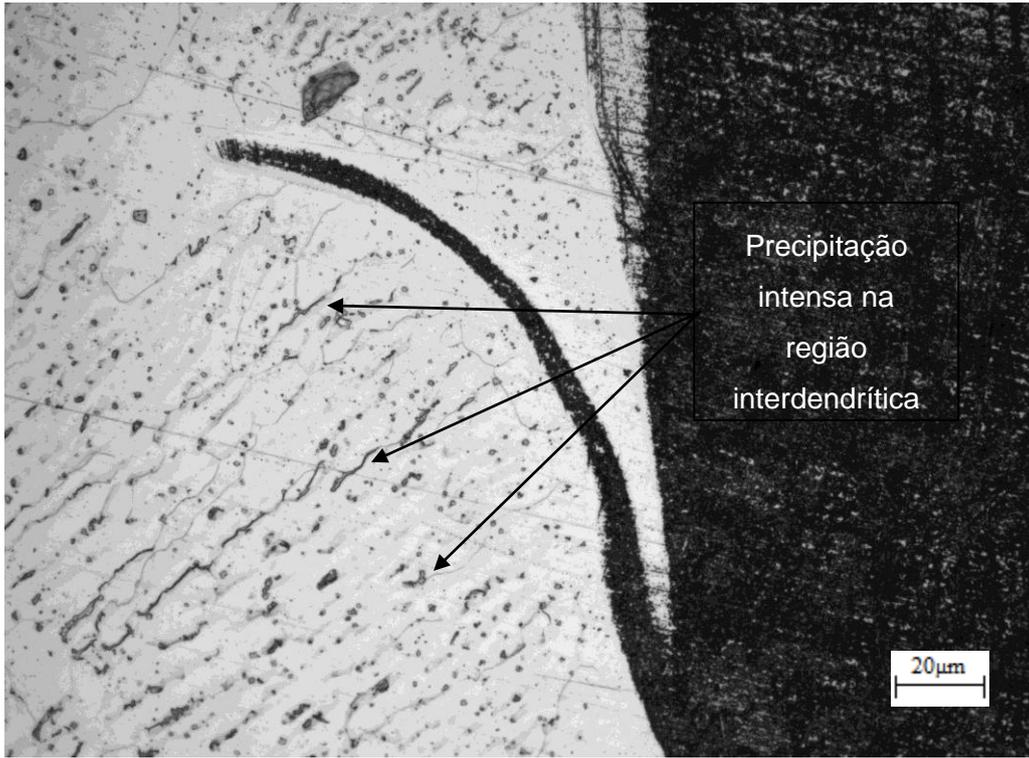
(d)



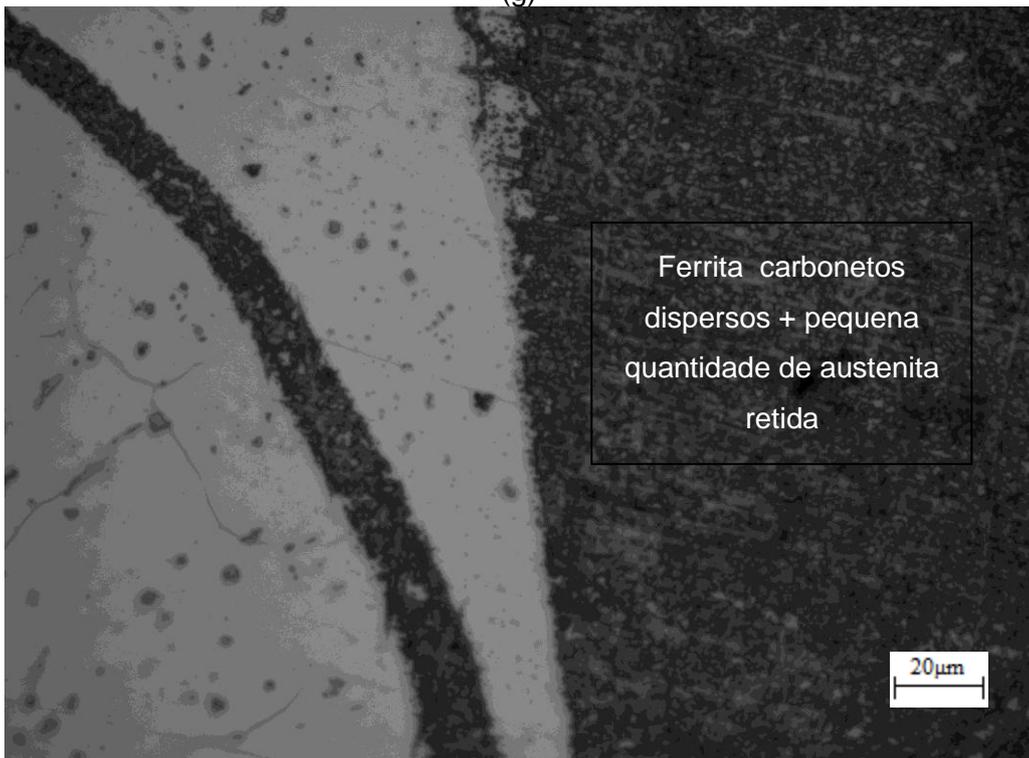
(e)



(f)



(g)



(h)

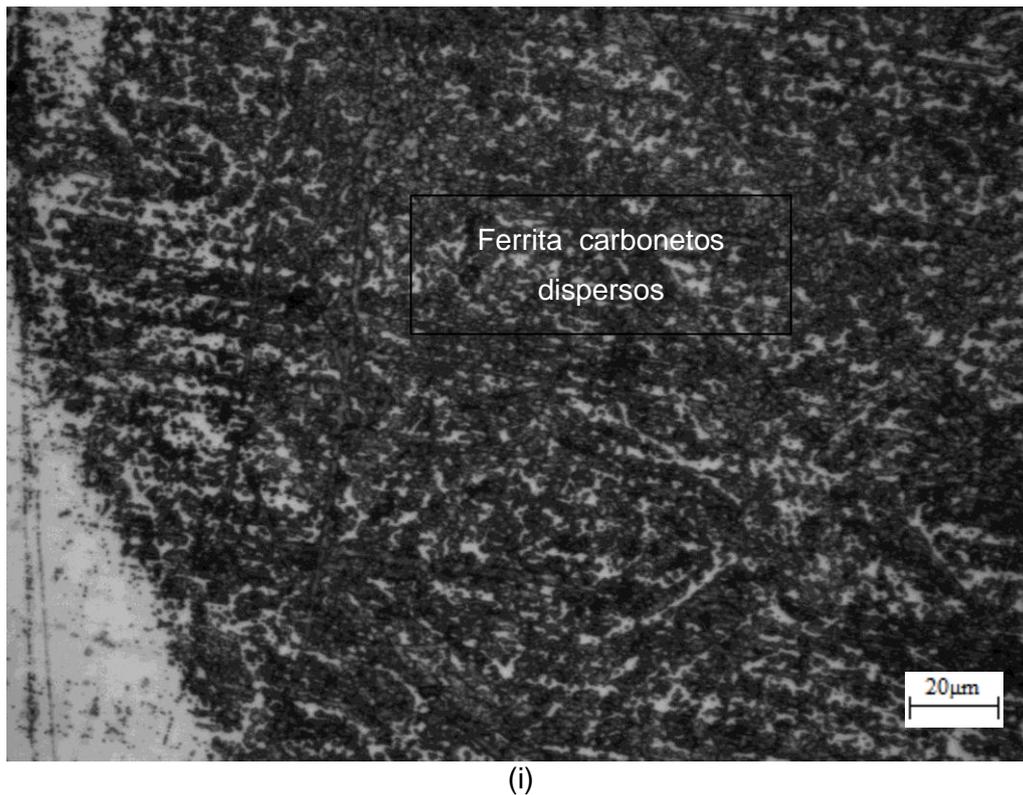


Figura 29: Caracterização microestrutural da região de grãos grosseiros após tratamento térmico pós soldagem. (a)-(b) região da raiz, (c)-(f) região do enchimento e (g)-(i) região do acabamento

A caracterização microestrutural mostra que o tratamento térmico pós soldagem reduziu consideravelmente a presença de austenita retida e ainda foi eficiente no revenimento da martensita. É possível observar ainda que a presença de austenita retida diminui da raiz para o enchimento, sendo mais intensa no enchimento. Certamente este fato está intrinsicamente ligado com a faixa de temperaturas e o intervalo de tempo em que fica exposta esta região (figura 28). Entretanto, foram constatadas a presença de austenita retida mesmo com tratamento térmico pós soldagem, principalmente na região do enchimento (figura 29). Foram observadas ainda a presença de intensa precipitação na região interdendrítica do metal de solda (figuras 28 e 29), tanto antes quanto após tratamento térmico. Esta precipitação pode ser a justificativa para os pontos de dureza elevada que foram observados nas indentações de microdureza Vickers. Isto mostra que existe um comprometimento e/ou limite entre o tratamento térmico pós soldagem (temperatura e tempo) ótimo para a região termicamente afetada de grãos grosseiros e a integridade microestrutural do metal de solda, de modo a otimizar o revenimento da ZTA de grãos grosseiro sem degradar as propriedades mecânicas e a composição do metal de solda. Contudo, o que deverá ser analisado neste primeiro momento é o efeito do tratamento térmico pós soldagem sobre a tenacidade à fratura da região termicamente afetada de grãos grosseiros. Como proposta para continuidade e trabalhos futuros será

proposto uma análise do tratamento térmico pós soldagem sobre a susceptibilidade à corrosão localizada do metal de solda, tendo em vista que este consumível possui alta susceptibilidade de precipitação de fases indesejáveis quanto submetidos em faixas de temperaturas entre 350°C-1000°C.

5.3. Microdureza Vickers

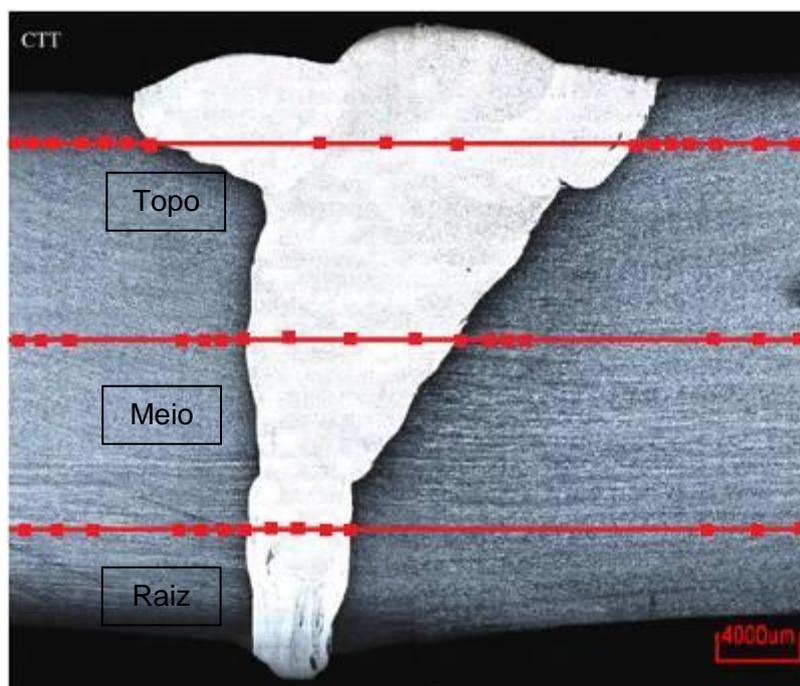
Nas tabelas 4 e 5 têm-se os valores de microdureza Vickers com carga de 100 gf (HV0,1) para as amostras obtidas da junta soldada antes e após tratamento térmico pós soldagem e na figura 30 apresentamos duas macrografias onde são indicados os pontos das indentações.

Tabela 4: Valores de microdureza Vickers (HV 0,1) para a amostra sem tratamento térmico

HV	MB			ZTA			LF	SOLDA			LF	ZTA			MB		
TOPO	267.5	271.6	279.3	278.1	301.3	360.3	300.5	151.0	213.6	151.5	265.5	275.7	340.5	279.0	272.5	253.8	286.9
MEIO	262.2	268.6	252.5	225.3	300.4	269.1	253.9	190.5	208.6	191.1	330.0	306.6	239.4	243.5	248.9	245.5	255.9
RAIZ	266.4	283.5	275.2	351.9	308.2	289.8	416.8	212.2	170.9	235.5	319.9	329.4	267.8	222.6	241.3	238.5	244.6

Tabela 5: Valores de microdureza Vickers (HV 0,1) para a amostra com tratamento térmico

HV	MB			ZTA			LF	SOLDA			LF	ZTA			MB		
TOPO	229.9	253.6	232.1	299.9	296.1	257.3	235.7	217.1	209.9	257.4	217.7	326.3	271.0	275.9	228.8	193.6	204.7
MEIO	234.0	279.9	263.8	281.1	265.3	273.3	188.4	203.0	224.3	239.2	225.0	241.7	165.1	257.7	254.0	196.7	250.6
RAIZ	255.9	268.3	250.3	290.9	277.5	265.5	177.1	261.0	264.7	319.8	348.2	369.0	263.7	274.3	260.7	271.2	262.3



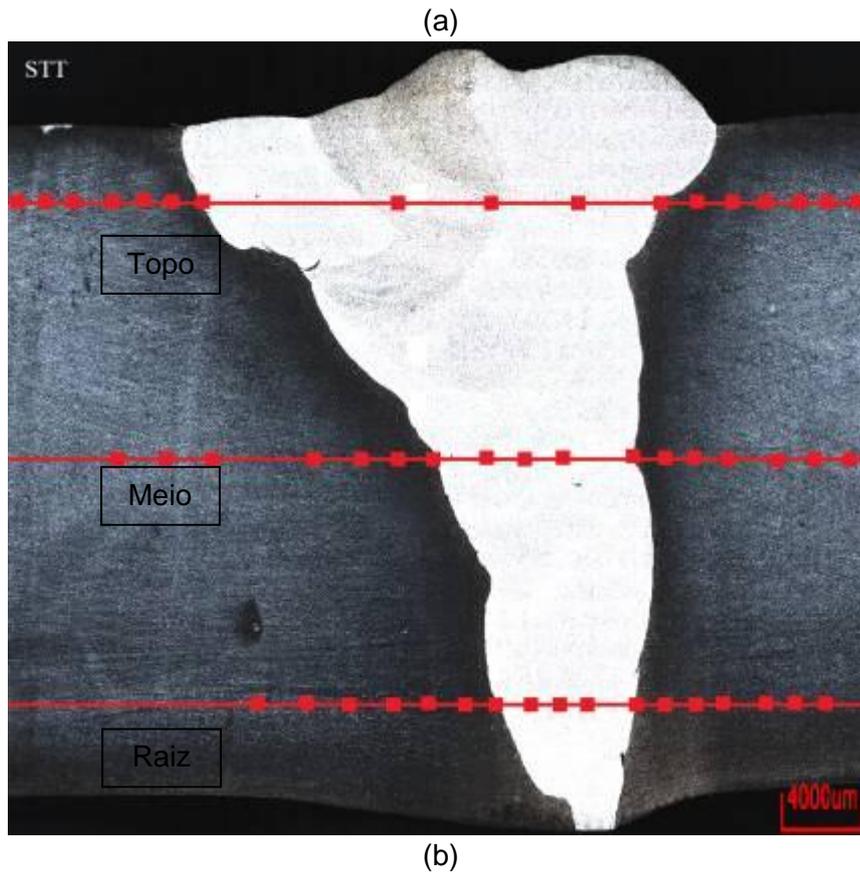
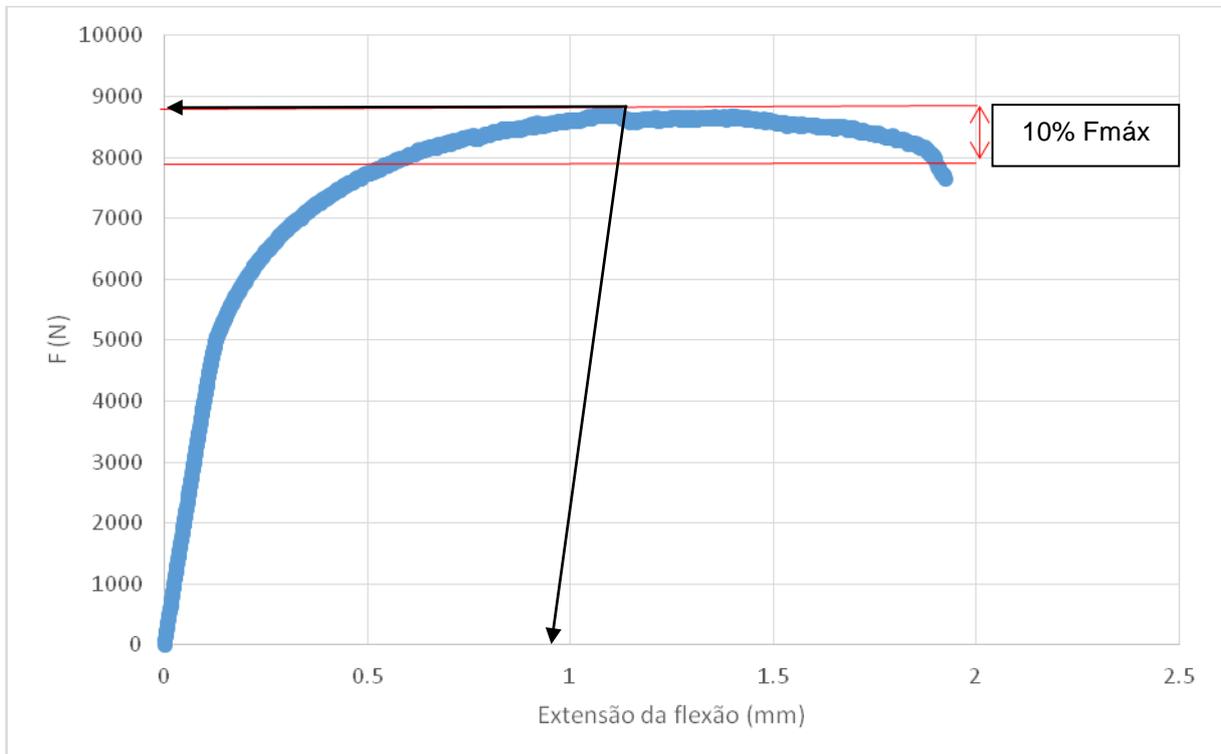


Figura 30 - Macrografias ilustrativas das regiões de interesse. (a) amostra sem tratamento térmico e (b) amostra com tratamento térmico

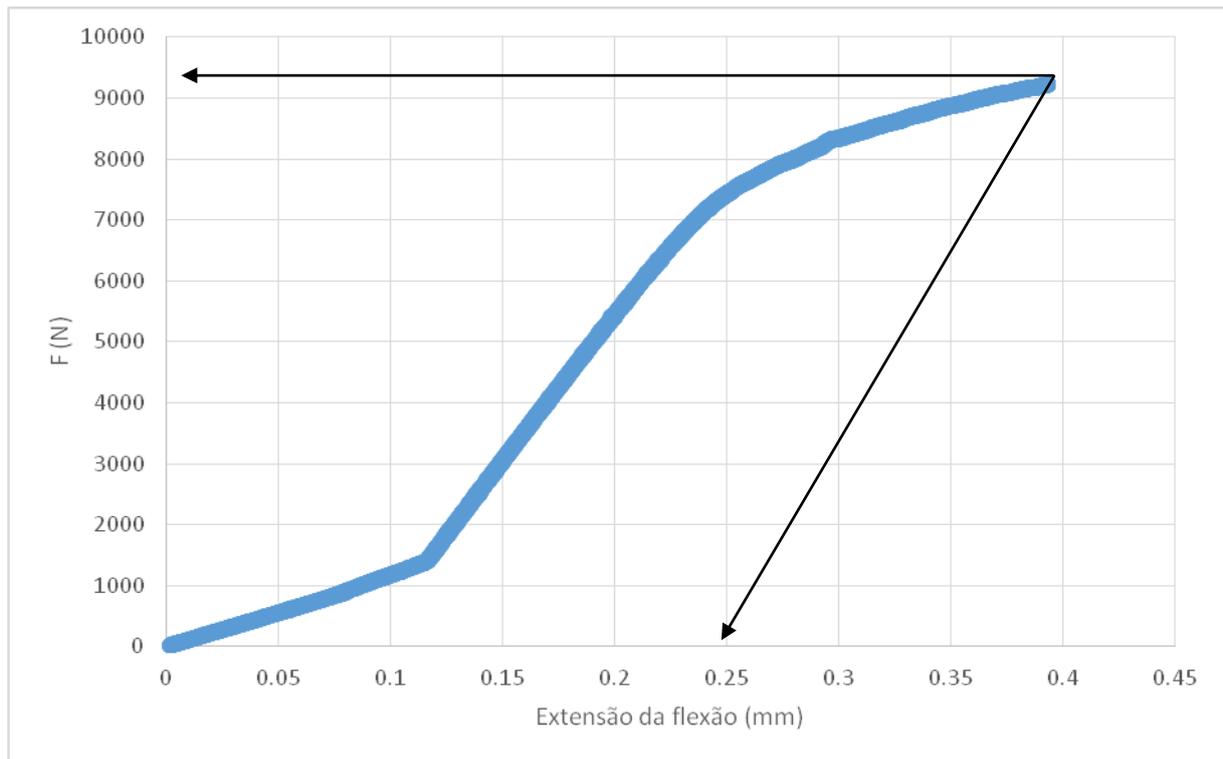
Fica evidente que o tratamento térmico foi efetivo na redução da dureza (especificamente na ZTA e na linha de fusão) como visto nas tabelas 4 e 5. Contudo, um aspecto interessante que foi observado é que houve um aumento de dureza no metal de solda (tabela 4 e 5). Isto é de suma importância, dado que o metal de adição utilizado e recomendado pelos fabricantes do metal de base é o consumível AWS 25.10.04L (arame sólido de aço inoxidável superduplex). Este consumível apresenta susceptibilidade à precipitação de fases intermetálicas quando expostos nas faixas de temperaturas entre 350°C-1000°C. A cinética de precipitação depende do tempo de exposição dentro deste intervalo de temperaturas. As fases intermetálicas que se formam apresentam como características principais, de forma resumida, pois não faz parte do escopo inicial deste plano de trabalho, maior dureza, menor ductilidade e alta concentração de elementos como Cr e Mo. Neste sentido, o aumento de dureza do metal de solda pode ter acontecido devido a precipitação de fases intermetálicas, fato que merece uma investigação minuciosa e que será colocado como proposta de continuação do presente trabalho.

5.4. Testes de Tenacidade

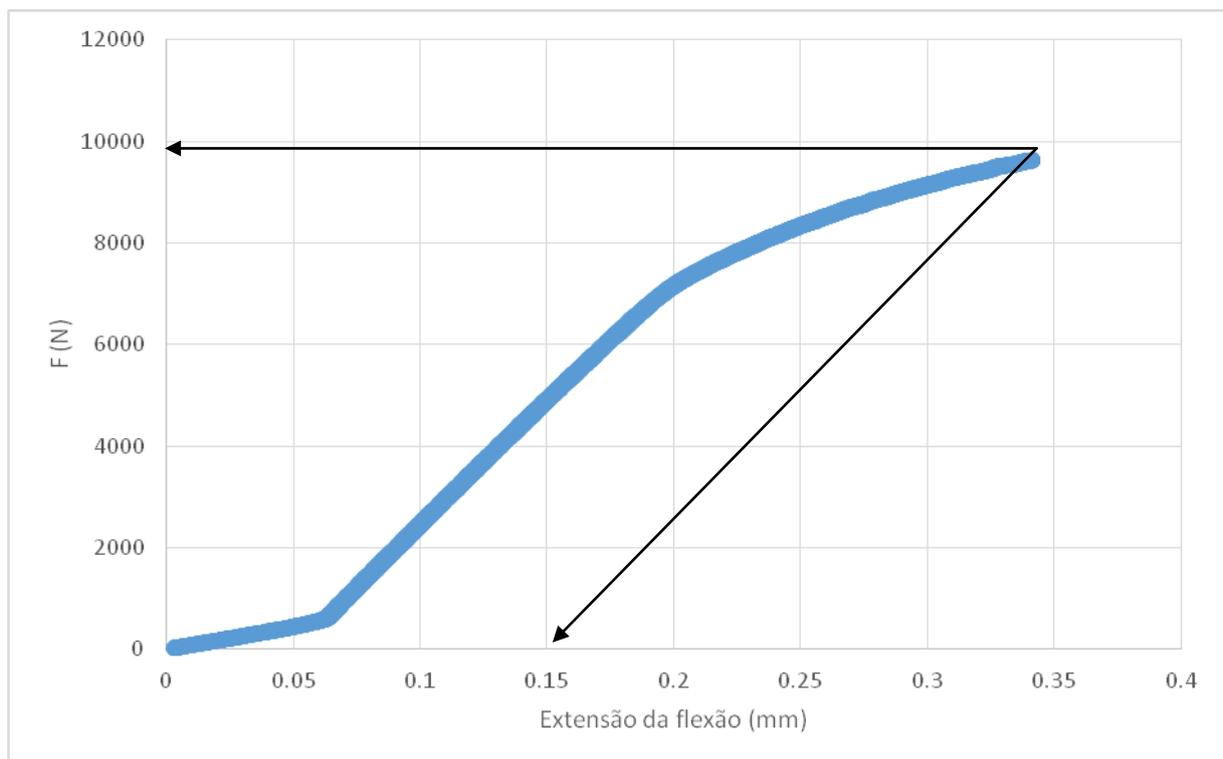
Este teste está sendo utilizado neste primeiro momento para caracterizar a tenacidade a fratura da região mais crítica da ZTA do aço inoxidável supermartensítico em condições ao ar e após hidrogenação em solução 3.5% NaCl. Esta metodologia e seus resultados são relevantes primeiramente porque este material é utilizado devido a sua alta tenacidade à fratura e em segundo momento porque constantemente existe a união por soldagem desta liga com ligas dissimilares, o que força a utilização de proteção catódica, seja por anodo de sacrifício seja por corrente impressa, e que o torna susceptível às condições de sobreproteção e, conseqüentemente, a fragilização pelo hidrogênio. Na tabela 6 e na figura 32 apresentamos os resultados dos testes de tenacidade a fratura, seguindo procedimento descrito nas normas BS 7448-1 e BS 7448-2, conforme citado anteriormente.



(a)



(b)



(c)

Figura 31: Exemplos dos resultados dos testes de CTOD obtidos. (a) amostra CR-AR, (b) amostra 2H-620°C/30MIN e (c) amostra 4H-620°C/30MIN

Tabela 6: Resultados dos testes de CTOD (δ) para as amostras com TTPS		
Amostra	δ (mm)	Desvio
CR-AR	0.551	0.155
2H-620°C/30MIN	0.799	0.106
4H-620°C/30MIN	1.264	0.485

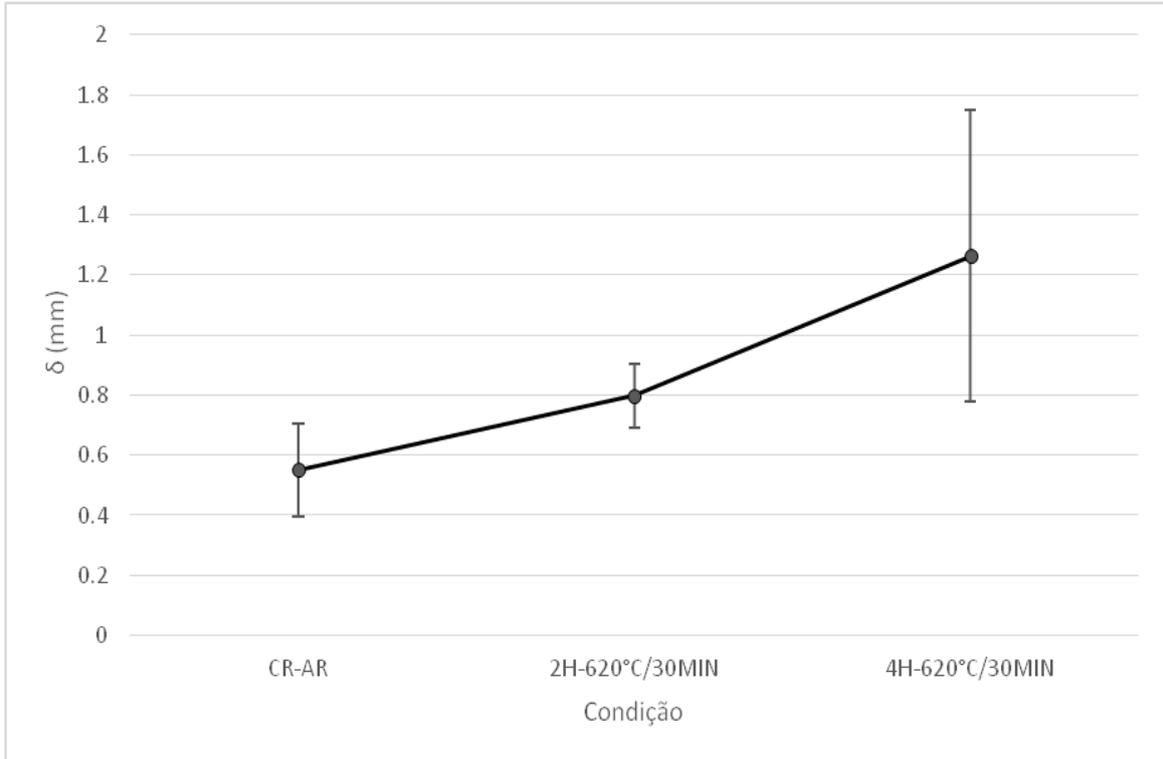


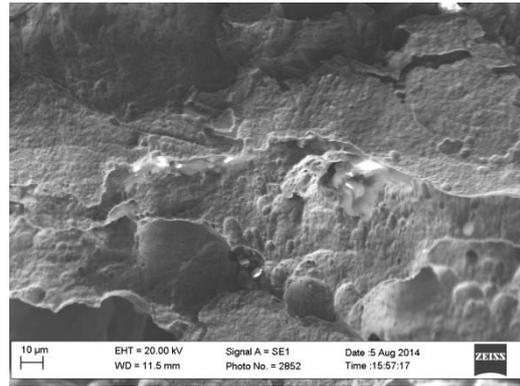
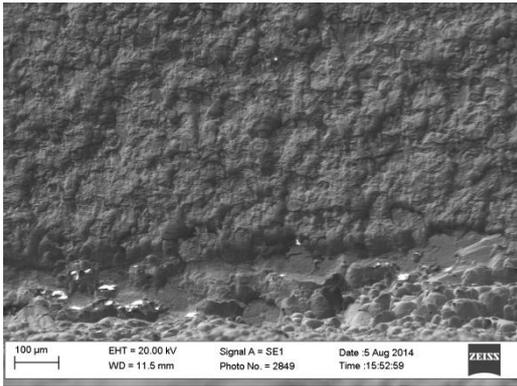
Figura 32: Valores de tenacidade à fratura em função do tempo de hidrogenação

Os valores de CTOD mostram que há uma redução significativa nos valores de CTOD para a amostra ao ar, ou seja, aquela que não foi hidrogenada e para a amostra 2H-620°C/30MIN. Entretanto, os resultados apresentados para a amostra 4H-620°C/30MIN mostram que se analisarmos a dispersão dos resultados (barra de erro do gráfico apresentado na figura 32) os valores de CTOD obtidos estão dentro daqueles obtidos para a amostra 2H-620°C/30MIN. Este fato pode estar relacionado ao fato de estarmos atingindo o valor máximo de concentração de hidrogênio (C_H) em que o efeito de “ancoramento” de discordância é significativo, ou seja, em que há intensa interação do hidrogênio no ancoramento das discordâncias nas amostras após tratamento térmico e assim o hidrogênio impediria a movimentação das mesmas durante o carregamento nos teste de abertura crítica da ponta da trinca (CTOD). Em outras palavras, para este limite de tempo de hidrogenação, para esta junta soldada e para esta velocidade de carregamento, estamos no limite de saturação de hidrogênio e acima deste, teremos redução significativa nos valores

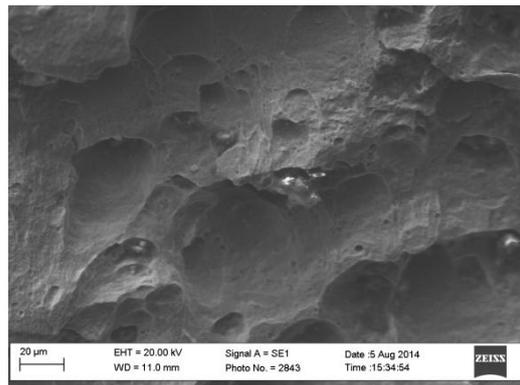
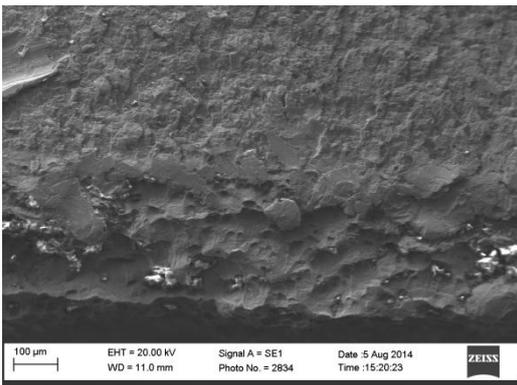
de CTOD em função do grande acúmulo deste elemento nos interstícios e imobilização das discordâncias, o que tenderia a degradação total da tenacidade à fratura. Há a necessidade, contudo, de avaliar o efeito de maiores tempos de hidrogenação para comprovar este fenômeno. Fato este que será apresentado como proposta para trabalhos futuros pode ser melhor visualizado na figura 31, onde há redução significativa na carga máxima da amostra ao ar para a amostra hidrogenada por 2 horas e não este mesmo efeito da amostra hidrogenada por 2 horas para a amostra hidrogenada por 4 horas.

Na figura 31 é possível observar um aumento significativo tanto na carga máxima da quanto na abertura da flexão (V_P) da amostra como soldada para a amostra 2H-620°C/20MIN. Entretanto, há uma leve estabilização em termos de carga máxima da amostra 2H-620°C/30MIN para a amostra 4H-620°C/30MIN e uma redução significativa da amostra 2H-620°C/30MIN para a amostra 4H-620°C/30MIN, o que corrobora a teoria de que poder-se-á estar chegando a saturação da concentração de hidrogênio nestas condições.

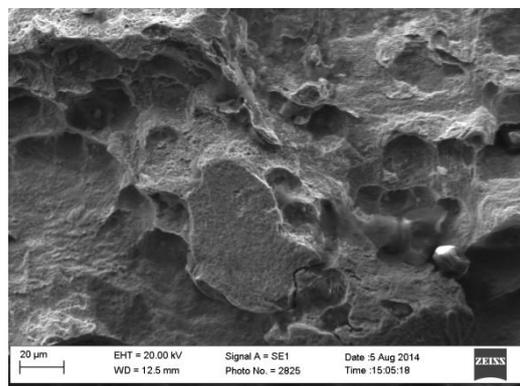
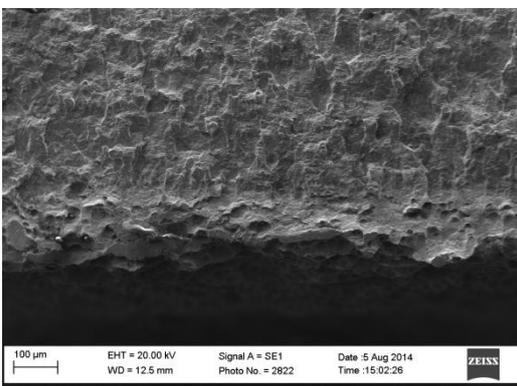
Após testes de CTOD, foram analisadas as regiões de crescimento estável, com intuito de identificar o micromecanismo de fratura atuante em função do tempo de hidrogenação. Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura são apresentados na figura 33.



CR-AR



2H-620°C/30MIN



4H-620°C/30MIN

Figura 33: Análises fractográficas das regiões de crescimento estável após testes de CTOD

Estas análises mostram claramente que o micromecanismo de fratura evoluiu de frágil por clivagem (amostra CR-AR) para dúctil por coalescimento de microvazios (“*Dimples*”) para as amostras 2H-620°C/30MIN 4H-620°C/30MIN (figura 33). Entretanto, é possível observar (mesmo que de forma qualitativa e visual, pois as micrografias estão com mesmo aumento e mesma distância focal) que há redução nos diâmetros dos *Dimples* da amostra 2H-620°C/30MIN para a amostra 4H-620°C/30MIN, o que corrobora o que vem sendo exposto como sendo o mecanismo de interação do hidrogênio com a tenacidade à fratura do material estudado. Na tabela 7 e na figura 34 apresentamos as medidas da região

de crescimento estável (todos os testes foram interrompidos quando a carga apresentou redução em 10% em relação à carga máxima, para que os valores de extensão do crescimento estável de trinca pudessem ser feitos em relação à um mesmo valor de referência).

Amostra	Δa (mm)	Desvio padrão
CR	0	0
2H-620°C/30MIN	0.334	0.012
4H-620°C/30MIN	0.155	0.043

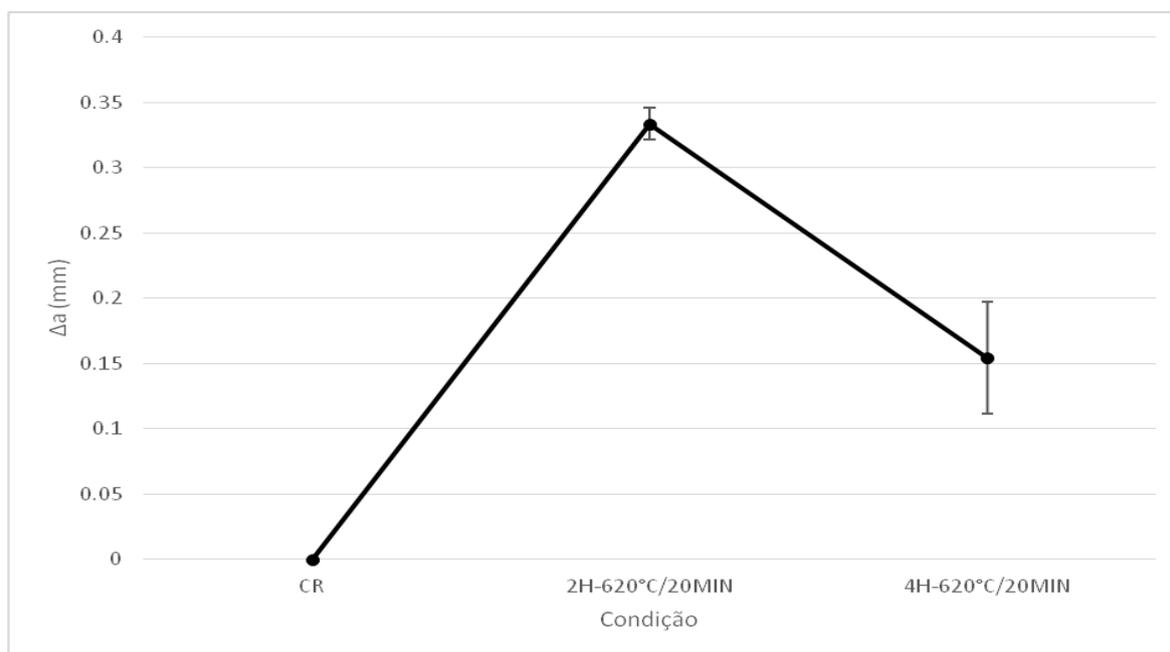


Figura 34: Valores de crescimento estável com a dispersão encontrada

Para os valores de CTOD obtidos e de crescimento estável, levando em consideração a dispersão encontrada, há fortes indícios de que o hidrogênio tem efeito de aumento significativo de tenacidade à fratura para pequenos tempos de hidrogenação, levando em consideração a resistência mecânica do material em estudo. Contudo, novos testes deverão ser realizados para:

- i. Encontrar os limites a partir do qual a concentração terá efeito deletério para o material em estudo;

Melhor caracterizar a evolução do crescimento estável em função do tempo de hidrogenação, pois, este é representativo do efeito do acúmulo deste elemento intersticial na região de maior plasticidade na frente da pré trinca de fadiga, que evolui durante o carregamento nos testes de CTOD.

6. Conclusões

Primeiramente foi visto que o tratamento térmico foi efetivo no que diz respeito à redução da dureza e aumento da tenacidade da região analisada (CGHAZ). Pelas imagens obtidas em microscopia óptica é possível observar que houve redução significativa de austenita retida, o que explica o aumento da tenacidade. Com relação aos corpos-de-prova sem tratamento térmico não foi possível realizar o pré trincamento, pois utilizando o mesmo critério de carga máxima durante o pré trincamento (80% do valor máximo permitido pela norma) as trincas se propagavam de forma instável, ocasionando em alguns casos o rompimento completo do corpo-de-prova. Em relação à dureza no metal de solda, foi observado que nas regiões interdendríticas houve uma intensa precipitação de fases. Fato este que pode estar relacionado a presença de fases intermetálicas, o que justificaria os pontos de alta dureza encontrados, contudo, novas análises deverão ser realizadas para comprovação deste fenômeno.

Com relação ao hidrogênio, as amostras expostas a pequenos períodos de tempo a obtiveram um aumento significativo no valor de CTOD, ou seja, houve um aumento da tenacidade com um crescimento estável apresentando um micromecanismo de fratura predominantemente dúctil. Este fenômeno pode estar relacionado ao fato de que para este intervalo de tempo as fontes atuam fornecendo hidrogênio e este tem efeito de aprisionamento parcial das discordâncias. Já para os intervalos de tempo de 4 horas vemos ainda um micromecanismo de fratura dúctil na região de crescimento estável, mas já há redução no valor de carga máxima, na abertura crítica (V_P), na extensão da região de crescimento estável e nos diâmetros dos *Dimples* encontrados, em outras palavras, existem fortes indícios de que estamos chegando no limite entre o efeito benéfico do hidrogênio e o de degradação das propriedades mecânicas (neste caso específico o de tenacidade à fratura).

7. Trabalhos futuros

Primeiramente, para assegurar a confiabilidade dos resultados seria importante aumentar o número de amostragem de cada condição, para assim reduzir a dispersão dos resultados. Testes com diferentes tempos de tratamento térmico podem ser feitos para encontrar as condições ótimas, na qual tenha-se maior tenacidade sem riscos de aumento de dureza no metal de solda. Outro ponto que merece atenção especial e que deve ser levado em consideração é o tempo de hidrogenação. São necessários testes com tempos maiores de hidrogenação para melhor caracterizar a influência do hidrogênio na tenacidade á fratura e então saber com mais precisão o ponto em que ocorre a fragilização do metal, dada pela redução substancial de tenacidade e mudança no micromecanismo de fratura da região de crescimento estável. Com relação ao metal de solda, em paralelo á caracterização da CGHAZ, dever-se-á realizar uma minuciosa investigação acerca dos efeitos do tratamento térmico pós soldagem nas transformações de fases desta região, principalmente a região adjacente á linha de fusão.

É recomendado também a utilização de outros aportes de calor para se saber o efeito tanto no surgimento da austenita retida na ZTA como o efeito no metal de solda, além de melhor delinear a relação do tamanho de grão com a tenacidade para condições de hidrogenação.

8. Referências Bibliográficas

1. CARNEIRO, R.A, "The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking", Research and Development Center, USIMINAS Steelworks, Brazil, janeiro 2002.
2. MARQUES, P.A, MODENESI, P.J, BRACARENSE, A.Q. Soldagem Fundamentos e Tecnologia. Vol. 3, p.18, 205-206,2009
3. FIGUEIREDO, K.M., Tecnologia da Soldagem, Apostila, p.62-71, 2005
4. CARDENET, J.J, CASTRO, R. Welding Metallurgy of Stainless and Heat-Resisting Steels. Cambridge University Press, 1974. p. 1-5.
5. ASM Metals HandBook Volume 6, Welding, Brazing and Soldering, 1993. p. 256-257
6. UEDA, M., TAKABE, H., AMAYA, H., KONDO, K., OGAWA, K., HIRATA, H., MLYAZAKI, Y., "Corrosion Performance of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel (Development of Super 13Cr Stainless Steel for Line Pipe)", Sumitomo Metal Industries Ltd., Japan, 1999.
7. KONDO, K., UEDA, M., OGAWA, K., AMAYA, H., HIRATA, H., TAKABE, H., MIYAZAKI, Y., " Alloy Design of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel (Development of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel for Line Pipe-1)", Corporate Research & Developmente Laboratories, Wakayama Steel Works, Sumitomo Metal Industries Ltd., Japan, 1999.
8. DUFRANE, J.J., "Metallurgical Basis for Development of Weldable Martensitic Stainless Steels", CLI-Fafer (Usinor Group), Belgium, 1999.
9. MERTENS, A., "High Strength Low Carbon Martensitic Casted Steels.", Newell Allard Steel-Foundry, Belgium, 1999.
10. BOCQUET,P., BONNEFOIS,B., FOUEL, J., "Weldable Martensitic Steel for Hydraulic Applications", CRMC, Creusot-Loire Industrie-France, 1999.
11. SOLBERG, J.K., LADANOVA, E.V.,RØRVIK, G., KVAALE, P.E., "Post Weld Heat Treatment Response of Coarse Grained Heat Affected Zone in a Supermartensitic Stainless Steel.", Dept. of Materials Technology and Electrochemistry, The Norwegian Univ. of Science and Technology, Trondheim, Statoil Research Centre, Statoil, Norway,1999.
12. Pook, L. Metal Fatigue. London: Springer, 2007
13. PEREZ, N. Fracture Mechanics. Boston: Kluwer Academic Publishers , 2004.
14. ANDERSON, T. L. Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications. 2. ed. Florida: CRC Press LLC, 1995.

15. BRANCO, C. M.; FERNANDES, A. A.; CASTRO, P. T. D. Fadiga de Estruturas Soldadas. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1999.
16. IPIÑA, J. E. P. Transição Dúctil-Frágil: análise estatística e resultados, avaliação de um valor mínimo e estudo do limite com o upper shelf. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2011
17. FORTES, C. Mecânica da Fratura. : Assistência Técnica Consumíveis - ESAB BR , 2003.
18. BRITISH STANDARDS INSTITUTION, Fracture Mechanics Toughness tests, BS7448 part 1 e 2, 1991.
19. GOUVEIA, A.S.,2007,Estudo do comportamento do Nióbio sob carregamentos e descarregamento de hidrogênio. Tese de mestrado.,Engenharia e Ciências dos materiais.,UFRP.,Paraná,Brasil.
20. SILVA, P.R. Estudo de aplicação de técnica eletroquímica para monitoramento da corrosão em unidades de craqueamento catalítico fluido. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 193p, 2002.
21. KERMANI, B., MARTIN, J., ESAKLUL, K. (2006) Materials Design Strategy: Effects of H₂S/CO₂ Corrosion on Materials Selection, Corrosion NACEexpo 2006 – Paper No. 06121.
22. CARTER, T. J.; CORNISH, L. A. Hydrogen in metals. Engineering Fracture Analysis. N.8, p. 113-121, 2001.
23. STRONG, R. C.; MAJESTIC, V. K. e WILHELM, S. M. Basic steps lead to successful FCC corrosion control. Oil & Gas Journal, v. 89, n. 39, p. 81-84. 1991.
24. MERRICK, R.D. An overview of hydrogen damage to steels at low temperatures. Materials Performance and Design, v. 28, n. 2, p. 53-55. 1989.
25. OLDEN, V., THAILOW, C., JOHNSEN, R. Modelling of Hydrogen Diffusion and Hydrogen Induced Cracking in Supermartensitic and Duplex Stainless Steels. Norway, 2008. p. 1-2.
26. ELHOUD, A.M, RENTOM, N.C, DEANS. Hydrogen Embrittlement of Super Duplex Stainless Steel in Acid Solution. UK, 2010. p. 2.
27. JANG, S., HAN, M., KIM, S. Electrochemical Characteristics of Stainless Steel using Impressed Current Cathodic in Seawater. Korea, 2008. p. 1-4.
28. GENTIL, V. Corrosão. 3. ed. Rio de Janeiro: 1996.
29. SHEIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. Corrosion - Corrosion Control. 3. ed. Oxford: Butterworth Heinemann, v. 2, 1994.
30. MARCELLA LAGES, Projeto de Graduação, Rio de Janeiro. 2014.p 24-26

31. ORIANI, R. A.; HIRTH, J. P.; SMIALOWSKI, M. Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys. Park Ridge: Noyes Publications, 1985.
32. AFROOZ, B. Hydrogen Embrittlement. Saarbrücken: Saarland University, 2011.
33. M., J. H. C.; S., F. Corrosão: Fundamentos, Monitoração de Controle. Rio de Janeiro: 2008.
34. DIETER, G.E.; Metalurgia Mecânica, v. 2, p.337-338, 1981.
35. WELLS A.A. Application of fracture mechanics at and beyond general yielding. Br Weld J 1963;10:563–70.
36. GOODIER J.N., Field FA. Plastic energy dissipation in crack propagation. In: Drucker DC, ilman JJ, editors. Fracture of solids. New York: Wiley; 1963. p. 103–18.
37. BURDEKIN F.M., STONE DEW. The crack opening displacement approach to fracture mechanics in yielding materials. J Strain Anal 1966;1:145–53.
38. DUGDALE D.S. Yielding of steel sheets containing slits. J Mech Phys Solids 1960;8:100–8.
39. RICE J.R., ROSENGREN G.F. Plane Strain deformation near a crack tip in a power law hardening material. J Mech Phys Solids 1968;16:1–12.
40. ZHU, X.K., JOYCE, A.J. Review of Frature Toughness (G, K, J CTOD, CTOA) Testing and Standardization. USA, 2012. p. 31-33.
41. KIM S J, OKIDO M, MOON K M. An electrochemical study of cathodic protection of steel used for marine structures [J]. The Korean Journal of Chemical Engineering, 2003, 20(3): 560-565.
42. ASM HandBook, Materials Characterization, v. 10 p.624, 1992.
43. ASM HandBook, Heat Treating, v. 10, p 400-405, 1991.