INTERCORR 2008
28º Congresso Brasileiro de Corrosão
2nd International Corrosion Meeting
Mar Hotel, Recife / PE • 12 a 16 de maio de 2008

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação do comportamento do aço inoxidável super duplex 25%Cr soldado e material de base tratado termicamente, com relação à tenacidade à fratura ao ar e em água do mar sintética com a utilização de proteção catódica

Raphael Aragonês Leite[1], Marlon Brandi Correa[2], Rodrigo Miguel Borré [3], Charles Guilherme Kuhn[4]

Abstract

Duplex stainless steels combine excellent corrosion resistance properties with great mechanical properties. However the temperature range for application of these alloys is limited to 280ºC because they can experience embrittlement as a consequence of thermal cycles.
The studied material was the 25% Cr duplex stainless steel welded as the recommended practice. Evaluations of fracture toughness were made on different welded joints. The present work also study the influence of two different ageing heat treatments – at 550 °C for 2 h and at 850 °C for 35 min – on base material in order to evaluate its resulting fracture toughness.
All the regions were also evaluated under possible aggressive conditions (cathodic polarization in synthetic sea water). The used technique was the prescribed load sequence step loading in this environment, under -1100mV $_{SCE}$ cathodic protection.
The results shown that the welded joints fracture toughness behavior were very affected when associated with corrosion environment under cathodic protection and when heat treated at 850 ºC in comparison with in air data.

[1] Engenheiro de Materiais – Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF/UFRGS)
[2] Engenheiro Metalúrgico – Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF/UFRGS)
[3] Engenheiro de Materiais – Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF/UFRGS)
[4] Engenheiro Mecânico – Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF/UFRGS)

Resumo

Os aços inoxidáveis super duplex são ligas que combinam excelentes propriedades de resistência à corrosão com ótimas propriedades mecânicas. Porém, a aplicação destes materiais se restringe a faixas de temperatura que não ultrapassem o valor de 280 °C, devido ao aparecimento de fragilização pela conseqüência de qualquer ciclo térmico.
O material estudado foi o 25% Cr *super duplex*, soldado de acordo com os procedimentos corretos para estes materiais. Foi avaliado o comportamento de tenacidade à fratura em diferentes regiões da junta soldada. Também se estudou dois tratamentos térmicos de envelhecimento diferentes – a 550 °C por 2 h e 850 °C por 35 min –, no material base, avaliando, posteriormente, o comportamento de tenacidade à fratura.
Todas as regiões estudadas foram posteriormente avaliadas em condições possivelmente agressivas (polarização catódica, em água do mar sintética). A técnica utilizada foi a de step loading com carga prescrita, no meio em questão, sob proteção catódica de -1100mV_{ECS}.
Os resultados mostraram que o comportamento da junta soldada foi bastante afetado quando associado ao meio com utilização de proteção catódica, assim como o material tratado termicamente na temperatura de 850 °C, quando comparados à tenacidade à fratura ao ar.

Palavras-chave: fragilização, tenacidade à fratura, aço inoxidável super duplex, proteção catódica.

Introdução

Aços inoxidáveis *duplex* são caracterizados por uma estrutura bifásica constituída de ferrita e austenita com relação volumétrica de, usualmente, 50% de cada e por combinarem resistência à corrosão à alta resistência mecânica (1). Desta classe deriva uma próxima geração de duplex: os aços inoxidáveis *super duplex*, os quais possuem uma maior quantidade de cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio, resultando em ainda melhores propriedades de resistências aos diferentes tipos corrosão (2). Estas qualidades têm tornado este material cada vez mais presente em aplicações de alta responsabilidade, tais como indústrias química, petroquímica, nuclear, etc (3).

Entretanto, pelos altos teores de liga, quando submetidos a aportes térmicos, são bastante susceptíveis a precipitações de fases intermetálicas deletérias às suas propriedades, diminuindo tenacidade e resistência a meios corrosivos. Desta forma a soldagem destes materiais tem sido um problema constante para a engenharia devido à formação de tais fases frágeis na zona termicamente afetada na solda destes aços e conseqüente desbalanço volumétrico entre austenita (α) e ferrita (γ), além de alterações na partição dos elementos constituintes de cada fase (4). Desta forma procedimentos específicos de soldagem devem

ser estritamente seguidos para que se possa manter a tenacidade e a resistência à corrosão na junta soldada como um todo.

Estas ligas têm sido muito usadas em aplicações *offshore*, principalmente em equipamentos submersos em água do mar. Nestas condições de serviço estes materiais estão freqüentemente ligados a outros componentes, estes, sob proteção catódica. Embora tais materiais estejam protegidos de qualquer dissolução anódica, outros mecanismos prejudiciais induzidos pelo meio e pelo uso de polarização catódica podem ocorrer, principalmente em aços de média e alta resistência (5). Geralmente denominado como fragilização pelo hidrogênio, assunto de extrema relevância devido às graves conseqüências até hoje documentadas, normalmente catastróficas, devido à rápida propagação de trincas ocasionando uma fratura do tipo frágil.

Este trabalho avalia a tenacidade à fratura de uma classe de aço inoxidável *super duplex* protegida catodicamente em água do mar sintética, utilizando-se de ensaios de *step loading* no meio em questão. Foram testadas regiões de solda, metal base e material submetido a diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento.

1. Revisão bibliográfica

A fragilização pelo hidrogênio é assunto de extrema relevância devido às graves conseqüências até hoje documentadas, normalmente catastróficas, devido a rápida propagação de trincas ocasionando uma fratura do tipo frágil. Para que a fragilização ocorra, o hidrogênio na forma atômica deve estar disponível. A reação de redução da molécula de água em água do mar sintética com a utilização de proteção catódica é mostrada na equação a seguir. Esta reação ocorre na interface metal/solução, resultando em hidrogênio atômico e o íon hidroxila.

$$H_2O + é \rightarrow H_{ADS} + OH^-$$

A maior conseqüência dessa reação é adsorção do hidrogênio atômico na superfície metálica e por meio de difusão e movimento de discordâncias chega a regiões de defeitos na estrutura cristalina dos metais ou permanecendo como elemento em solução sólida intersticial. A severidade do fragilização pelo hidrogênio depende da quantidade de hidrogênio envolvido, da habilidade deste hidrogênio em ser absorvido na superfície metálica e da taxa de difusão deste elemento na estrutura cristalina do material.

Um dos pontos que tem merecido grande atenção é a existência de um valor limite do fator intensidade de tensões aplicado (K_{EAC}), abaixo do qual não ocorre propagação de trinca. Alguns modelos já foram formulados para explicar este fato.

Troiano e colaboradores (6, 7), ainda no final da década de 50, contribuíram de forma significativa para a compreensão do fenômeno de fratura assistida pelo hidrogênio. Os autores utilizaram corpos de prova entalhados de vários materiais na condição de previamente hidrogenados, chegando as seguintes constatações:

I) A carga suportada pelos corpos de prova entalhados diminuía com o nível de hidrogenação a que era submetido o material.

II) Havia uma carga mínima (valor crítico de carga) abaixo do qual a fratura não vinha a ocorrer.

III) À medida que fosse utilizado um entalhe mais agudo a carga suportada pelo corpo de prova era menor.

IV) Um recozimento à baixa temperatura (150°C) por 24 horas, a fim de possibilitar a saída do hidrogênio, propiciava a recuperação da resistência à fratura do material.

V) A nucleação de trincas ocorria de forma subsuperficial tendo sido verificado que, quanto menos agudo o entalhe utilizado, mais para o interior do material estas eram formadas.

Estes fatos levaram Troiano et al. (6), a sugerirem que a formação de trincas e sua propagação era controlada por uma combinação entre a concentração de hidrogênio no material e a tensão aplicada.

Os resultados obtidos por Troiano com corpos de prova entalhados incentivaram Brown (8, 9), a utilizar a metodologia da mecânica da fratura, com corpos de prova pré-fissurados que oferecem resultados que podem ser utilizados diretamente em projetos. De qualquer maneira, ainda hoje é recomendado o uso de corpos de prova entalhados, principalmente para investigar as interfaces preferenciais para a nucleação de trincas.

Os modelos propostos para explicar a existência do valor limite de propagação de trinca no fenômeno de fratura assistida pelo hidrogênio, sugerem que a iniciação do trincamento ocorre quando a tensão máxima local exceder a tensão coesiva de interfaces enfraquecidas pela ação do hidrogênio. Os modelos postulam que há um efeito sinérgico da concentração de hidrogênio e o nível de tensões alcançado.

Uma constatação é definitiva: a concentração de hidrogênio é maior exatamente na região de maior triaxialidade à frente do entalhe. Em outras palavras, justamente na região em que o campo de tensões atinge o seu valor máximo haverá maior concentração de hidrogênio.

Isto explica a ênfase dada na utilização de corpos de prova entalhados ou pré-fissurados. É quase uma unanimidade entre os pesquisadores que o campo de tensões hidrostático à ponta de uma trinca é o componente mais importante, sendo o parâmetro, que governa o processo de fratura assistida pelo hidrogênio.

Nair e colaboradores (10) fazem referência a trabalhos que tentam provar que a elevação de tensões hidrostáticas é uma condição necessária para a fratura assistida pelo hidrogênio. Para verificar a importância do hidrogênio comparativamente ao mecanismo de dissolução eletroquímica em estudos de corrosão sob tensão, foram testados corpos de prova sob modo

I de carregamento (tração pura, presença do efeito hidrostático de tensões) e sob o modo III (torção pura, ausência do efeito hidrostático de tensões). A constatação de ocorrência de propagação de trinca apenas para o modo I de carregamento é tida como uma evidência da importância da triaxialidade de tensões na fratura assistida pelo meio, na presença de hidrogênio.

Por esta linha de raciocínio, o marcante aumento da susceptibilidade à ação do hidrogênio com a elevação do limite de escoamento de ligas metálicas está associado ao aumento da tensão principal e ao aumento da triaxialidade de tensões decorrente. Para um dado nível de atividade de hidrogênio associado a um meio, o aumento da triaxialidade de tensões reduz o valor da tensão de fratura requerida para a propagação da trinca.

2. Procedimento experimental

2.1. Soldagem das chapas

Foram soldadas duas chapas material classificado como aço inoxidável super duplex, de dimensões de 570mm x 300mm x 120mm. A solda executada foi uma solda de topo com chanfro do tipo "V". A energia de soldagem utilizada esteve entre os valores aconselháveis para os aços inoxidáveis super duplex que estão entre 0,2 a 1,5 kJ/mm dependendo da espessura e da geometria da junta soldada (11). O alto aporte térmico deve ser evitado por produzir baixas taxas de resfriamento, aumentando o risco de sensitização (12) e de formação de fases intermetálicas. O aporte térmico muito baixo também deve ser evitado, pois leva a formação de altas quantidades de ferrita e a conseqüente precipitação de nitretos de cromo nesta fase. Portanto, cuidados especiais têm que ser tomados para que o tempo de resfriamento entre 1200°C e 800°C (ΔT_{12-8}) fique dentro da faixa entre 4 a 15 segundos, considerado como sendo o parâmetro chave para o sucesso da soldagem de aços inoxidáveis super duplex (2).

Foram utilizados dois processos de soldagem, TIG para o passe de raiz e segundo passe, e o restante da junta foi soldada com o processo de eletrodo revestido. O gás de proteção utilizado foi o argônio com pureza de 99,997%, utilizando-se uma vazão aproximada de 14 L/min. A temperatura máxima de interpasse não ultrapassou o valor de 150 °C como recomendado pela literatura (13).

O consumível utilizado foi o da marca comercial *Thermanit 25/09 Cut*, eletrodo esse enriquecido com níquel em torno de 3% a mais que o material de base, favorecendo a nucleação da fase austenítica no metal de solda (14).

2.2. Tratamentos térmicos

Foram separadas duas partes do material de base recebido, as quais receberam tratamentos térmicos de envelhecimento, sendo uma fração tratada a 850 °C por 35 minutos e outra a 550 °C por 2 horas, ambas resfriadas ao ar.

2.3. Corpos de prova

A partir da chapa recebida foram confeccionados corpos de prova do tipo *compact tension* (CT), sendo os entalhes e pré-trincas posicionadas, paralelamente à direção de laminação, no material base (MB), ao longo do metal de solda (MS) e da zona afetada pelo calor (ZTA). Também se usinou corpos de prova do material tratado termicamente. Cada corpo de prova (CP) foi produzido de acordo com a norma ASTM E 1820-99 (15). A Figura 1 e a Figura 2 ilustram as dimensões dos CPs produzidos.

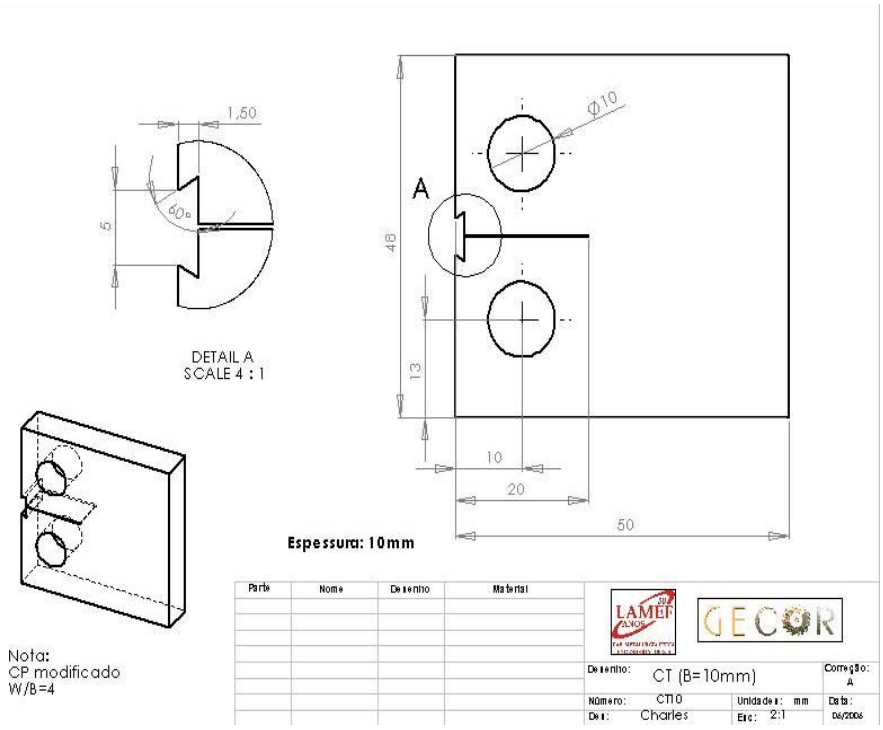

Figura 1. Desenho técnico dos CPs de metal base tratados termicamente.

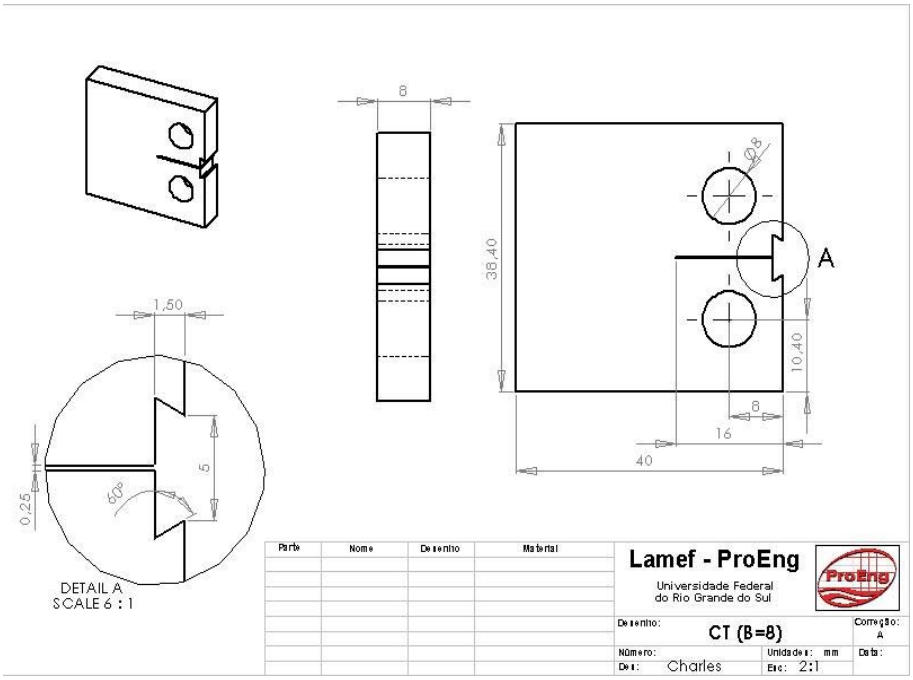

Figura 2. Dimensões dos CPs com entalhes na ZTA e no MS.

Os corpos de prova foram pré-trincados a 20 Hz com um K (fator de intensidade de tensões) final de 18 MPa*m$^{1/2}$, considerando uma relação de a/W de 0,5. Utilizou-se para abertura da pré-trinca uma máquina servo-hidráulica de ensaios mecânicos da *Material Testing Systems*, modelo MTS 810.

De cada condição do material também foram usinados três corpos de prova para ensaios Charpy, de acordo com a norma ASTM E 23 de 2004 (16).

2.4. Sistema para ensaios de *step loading*

O dispositivo montado para a realização dos ensaios contém uma cuba de acrílico para conter a água do mar sintética – preparada conforme a norma ASTM D 1141-98 (17) –, com capacidade de 13 litros; uma célula de carga marca HBM com faixa de medida de até cinco toneladas ligada a um indicador universal, marca Novus, que faz o sistema de leitura da mesma, e um braço de alavanca que amplifica a carga utilizada. O corpo de prova CT é isolado das garras por um revestimento elastomérico colocado nestas. Os pinos que permitem a fixação do corpo de prova à garra são revestidos com teflon, para que não haja um contato entre o material da garra e o aço inoxidável *super duplex*. A aplicação de carga permite o modo I de carregamento (tração).

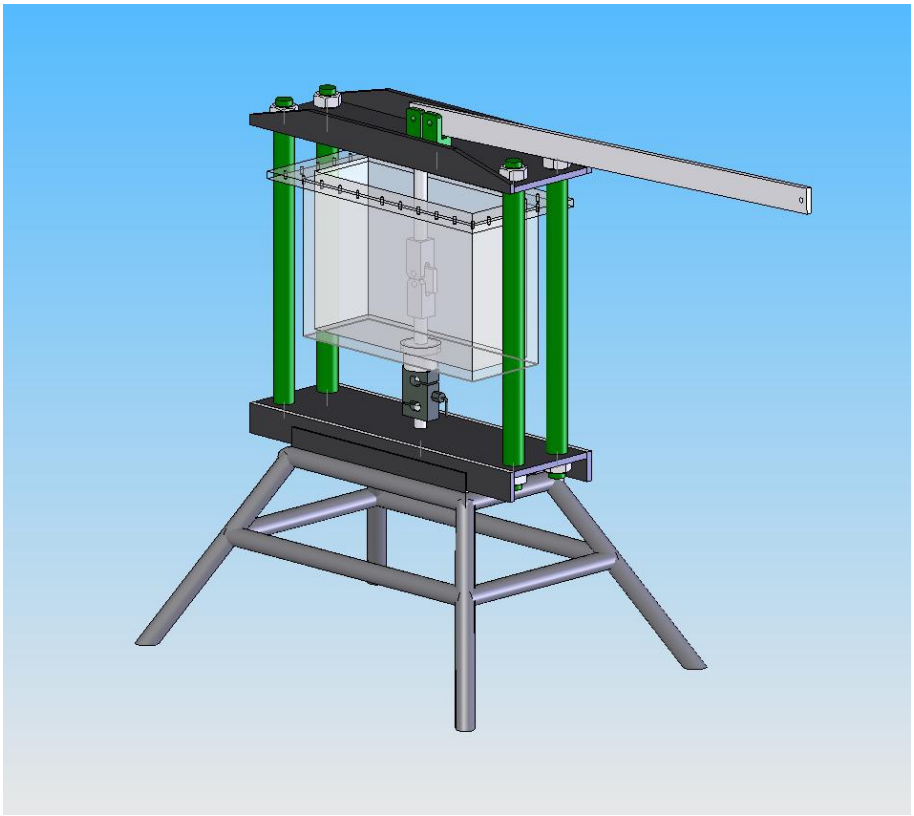

Figura 3. Ilustração do sistema de ensaios SL (sem os pesos e a parte eletroeletrônica).

Com relação à eletroquímica da proteção catódica foi utilizado um potenciostato de quatro canais da *ACM Instruments* para a monitoração dos potenciais. Os contra eletrodos utilizados são fabricados em titânio revestido com óxidos de metais nobres. Os eletrodos de referência são de calomelano saturado.

2.5. Análises metalográficas

Foi obtida uma amostra da chapa recebida onde se efetuou um corte transversal ao cordão de solda para a realização do procedimento metalográfico. A amostra foi embutida, lixada, polida e atacada eletroliticamente com diversos reagentes químicos, para a melhor observação da microestrutura do material. Dentre os reagentes utilizados estão o ácido oxálico 10%, KOH 56% e o NaOH 20%. O metal base e as frações tratadas termicamente também foram analisados metalograficamente.

Para a quantificação da fração volumétrica das fases na microestrutura do material utilizou-se o software analisador de imagens *Image Tools* com o processamento de imagens em tons de cinza para que os pontos brancos e pretos pudessem ser diferenciados, obtendo-se assim a percentagem relativa de cada fase. Foram realizadas três medidas em três imagens metalográficas diferentes do MB, da ZTA e do MS, podendo-se assim ter um valor representativo médio de cada fase na chapa utilizada.

Para a quantificação do espaçamento austenítico na microestrutura dos materiais de base e da ZTA também se fez uso do mesmo software, citado anteriormente, com o processamento

de imagens em tons de cinza para que a medida média da fase de tonalidade escura (ferrita) fosse medida. Foram obtidas imagens metalográficas no sentido de laminação das chapas dos materiais estudados, onde, via software, traçaram-se linhas transversais à direção de laminação. A partir destas linhas subtraíram-se as linhas que atravessavam a fase austenítica, ficando apenas as linhas que atravessavam a fase ferrítica. Desta forma se obteve a medida da média do espaçamento austenítico para três regiões diferentes do material de base para os dois materiais recebidos considerando o aumento de 200x no microscópio óptico. O espaçamento austenítico foi medido no plano onde o pré-trincamento por fadiga foi realizado, ou seja, perpendicular à direção de laminação das chapas recebidas Para melhorar as micrografias usadas na quantificação, utilizou-se um filtro para uniformizar a luz usada pelo microscópio óptico para a obtenção das imagens.

A avaliação do espaçamento austenítico para o metal de solda não foi necessária, pois a microestrutura mostrou-se bem mais refinada em comparação ao material base.

2.6. Ensaios Charpy

Para a realização do ensaio de impacto Charpy utilizou-se um total de três corpos de prova para cada condição de material. O ensaio foi feito na temperatura de 20°C e a norma de referência utilizada foi a ASTM E 23 (16). O ensaio foi feito para o metal de base e para os tratados termicamente a 850 °C por 35 minutos e a 550 °C por 2 horas. O entalhe em "V" foi aberto na direção perpendicular à de laminação.

2.7. Microdurezas

O ensaio de microdureza foi realizado utilizando-se uma carga de 200 g onde se traçou um perfil de microdureza Vickers ao longo da região do metal de solda e regiões adjacentes. A medida toma como centro a região central do metal de solda. As fases austenítica e ferrítica do material base também foram medidas, assim como o material tratado termicamente, para a identificação das fases observadas na microestrutura.

2.8. Ensaios de tenacidade à fratura ao ar

Os ensaios foram realizados na máquina de ensaios servo-hidráulica *Material Testing Systems MTS 810* levando os corpos de prova até a fratura. O ensaio fornece resultados de carga ou K (fator de intensidade de tensões) em função da medida da abertura da boca da trinca (CMOD). Os gráficos resultantes de cada fratura estão em função de K em relação à medida da abertura da boca da trinca, que é monitorada por um extensômetro de fratura do tipo *Clip Gage*.

Os corpos de prova tipo *compact tension* (CT) foram ensaiados até a fratura sendo obtido o K resultante ao longo do ensaio. Os CPs ensaiados foram classificados de acordo com a localização das pré-trincas – ZTA, metal de solda, metal de base – ou com o tratamento térmico utilizado – tratado termicamente a 550 °C e tratado termicamente a 850 °C.

2.9. Ensaios de *step loading*

Os ensaios de *step loading* (SL) consistiram de passos de carregamento da ordem de uma unidade de K (fator intensidade de tensões = 1 MPa*m^1/2). Com o CP instalado no sistema construído para os ensaios, devidamente submerso em água do mar sintética e sob aplicação da proteção catódica a 1100 mV_{ECS}, utilizou-se uma carga constante por 24 h e, após o término deste tempo pré-estabelecido, a carga aplicada era aumentada de maneira a variar o K em uma unidade. O término do ensaio, para se estabelecer o K_{EAC}, é a fratura do corpo de prova. Como esses ensaios demandam um tempo muito grande, iniciou-se como o primeiro passo de SL uma carga associada a um K=5, no segundo passo o K foi igual a 10 e, no terceiro, o K=15. Depois dos três primeiros passos a variação do K foi de 1 unidade como mencionado no início deste parágrafo. O término do ensaio é a fratura do corpo de prova.

2.10. Cálculo do K

A partir das dimensões utilizadas nos corpos de prova é possível calcular o fator de intensidade de tensões nos corpos de prova em função da carga aplicada nos mesmos através da seguinte equação prevista na norma ASTM 1820-99 (15):

$$K = \frac{P}{B * W^{1/2}} f(a/W)$$

Onde:

K é o fator de intensidade de tensões [$MPa.m^{1/2}$]
P é a carga Aplicada [kN];
B é a espessura do corpo de prova [cm];
W é a largura do corpo de prova [cm];
f(a/W) é o fator de forma para a geometria.

2.11. Análises das fraturas

Para melhor análise dos micro-mecanismos de fratura nos CPs *compact tension* ensaiados, fez-se uso de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) para obtenção das fractografias. As imagens são obtidas logo após a pré-trinca de fadiga. Os corpos de prova que foram protegidos catodicamente foram limpos com ácido nítrico a 60°C, por vinte minutos (conforme a norma ASTM G1-03 (18)) para a remoção do carbonato de cálcio e do hidróxido de magnésio precipitados durante o ensaio.

3. Resultados e discussões

3.1. Tratamentos térmicos

A Figura 4 mostra o diagrama TTT (transformação-tempo-temperatura) para as fases precipitadas em função dos elementos de liga do aço inoxidável duplex.

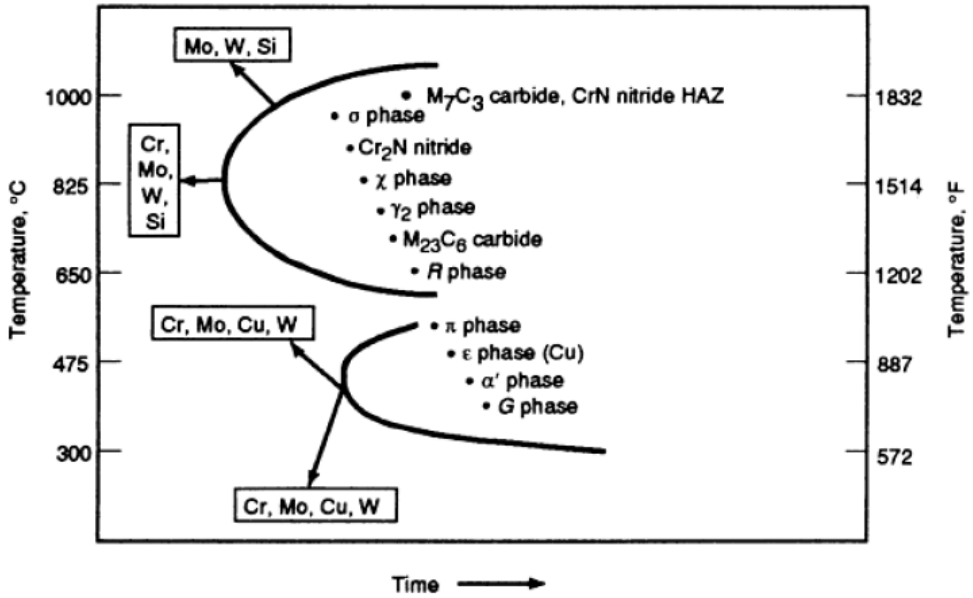

Figura 4. Diagrama TTT mostrando o efeito dos elementos de liga nas reações de precipitação de aços inoxidáveis duplex (2).

Levando em consideração o diagrama da Figura 4, o tratamento térmico a 850 °C por 35 minutos, com posterior resfriamento ao ar, levará uma precipitação maior na quantidade de fases dos aços inoxidáveis duplex, sendo que nessa faixa de temperaturas (600 °C - 1000 °C) precipitam as fases mais deletérias.

Segundo T. Otárola et al. (19) existem duas faixas de temperatura distintas no diagrama transformação-tempo-temperatura de aços duplex onde temperaturas até 600 °C a principal transformação é o aparecimento da fase *alpha prime (α')*. Entre 600 °C e 1000 °C ocorre o aparecimento da fase mais prejudicial, a sigma (σ), mas também nitretos, carbonetos, fase χ e fase γ_2 também aparecem freqüentemente.

Na faixa de temperatura entre 850 °C e 900 °C o tempo de incubação para a precipitação da fase σ está por volta de cinco minutos para os aços inoxidáveis duplex e super duplex. Quando esses aços são expostos a temperaturas abaixo da de solubilização, o equilíbrio termodinâmico é quebrado e o sistema procura um estado termodinâmico mais estável através da precipitação de fases intermetálicas, nitretos e carbonetos. O aumento na

quantidade de elementos de liga Cr, Mo e W aceleram cinética de formação da fase σ, sobretudo para temperaturas mais altas.

Uma significativa diminuição na quantidade de ferrita (α) ou um aumento na dureza indica a fragilização por precipitação de fases intermetálicas. A resistência ao impacto é ainda mais indicativa, pois é afetada antes que um aumento de dureza seja detectado. A Figura 5 ilustra a relação tempo temperatura que conduz a uma fragilização devido à precipitação de fases intermetálicas. O diagrama mostra a perda de 50 % da resistência ao impacto para determinadas faixas de temperatura e tempo onde ocorrem precipitações intermetálicas em aços inoxidáveis duplex e super duplex.

Pode-se observar que para o aço UNS S32750 (SAF 2207), classificado como um aço inoxidável *super duplex*, a faixa de temperaturas entre 850 °C e 950 °C necessita de um tempo extremamente curto para reduzir à metade a tenacidade do material. Se observarmos a temperatura de 550 °C para esse mesmo material, no diagrama da Figura 5, o tempo necessário para causar o mesmo dano é muito maior. A cinética de precipitação da fase *alpha prime* é máxima na temperatura de 475 °C, por isso também é conhecida como "fragilização a 475 °C".

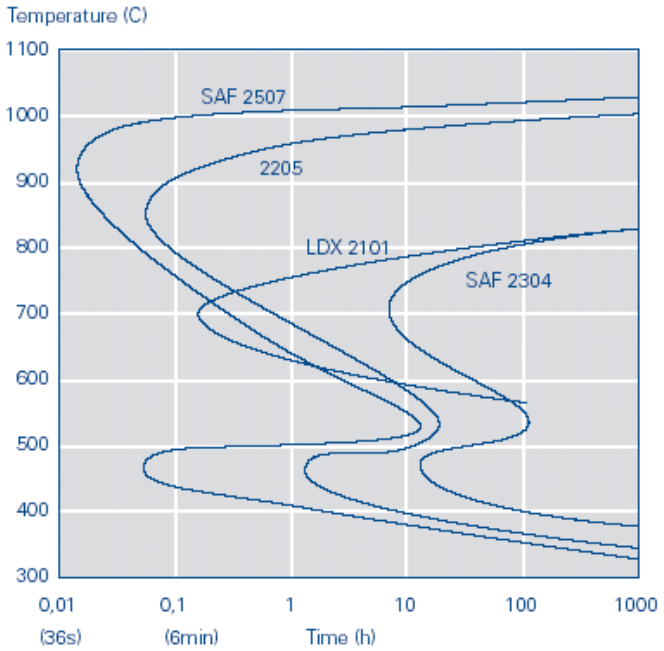

Figura 5. Diagrama apresentando curvas com redução em 50 % da resistência ao impacto em relação ao material solubilizado e temperado em água (20).

3.2. Análises metalográficas

Na Figura 6 uma micrografia do material base utilizando reagente KOH 56 % aparece, em escuro, a matriz ferrítica. Apesar de revelada a ferrita (α), com o aumento de 200 vezes quase não se visualiza os grãos evidenciando a fina granulometria do material.

A micrografia da Figura 7 revela a zona termicamente afetada. O ataque utilizado foi com o reagente NaOH 20%, o que se mostrou o mais adequado para a observação de fases

precipitadas na zona termicamente afetada. Pode-se observar a precipitação no interior da α e em algumas interfaces ferrita-austenita.

Para o metal de solda o reagente usado para o ataque foi o KOH 56%. Podem-se ver nitidamente as fases γ e α, Figura 8.

A respeito dos materiais tratados termicamente, as micrografias da Figura 9 e da Figura 10 identificam a microestrutura do material tratado a 550 graus por 2 horas. Analisando a microestrutura não se observa nenhuma precipitação nesta condição neste material. Com este ataque, revelam-se os grãos da ferrita, podendo ser observado o quanto esses grãos são refinados nesta microestrutura de aço *super duplex*. O material tratado termicamente a 850°C foi atacado com o mesmo reagente (KOH 56%) e pelas micrografias se pode observar uma grande quantidade de fase sigma formada que chega quase a transformar toda a matriz ferrítica nesta mesma. Provavelmente essa nucleação e crescimento de fase σ vem acompanhada de outras fases secundárias precipitadas que não são discerníveis em microscopia óptica e ajudam a formação da mesma. A Figura 11 e a Figura 12 revelam a fase σ em escuro na matriz (marrom escuro), enquanto a fase ferrítica não transformada aparece em colorido e a austenita não é atacada (branca).

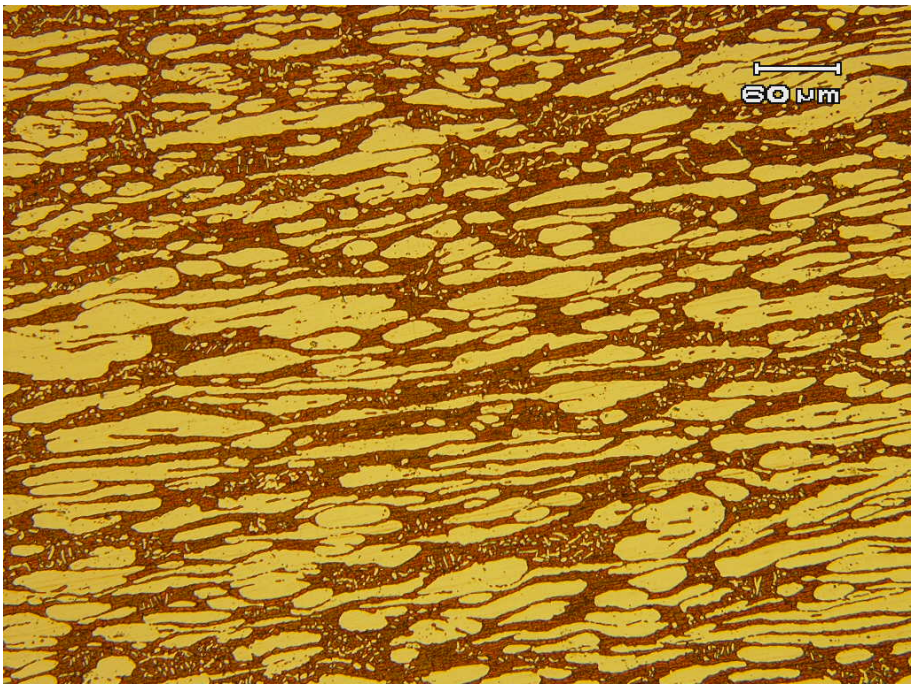

Figura 6. Material de base reagente KOH (200X). Grãos ferríticos ultrafinos revelados em escuro.

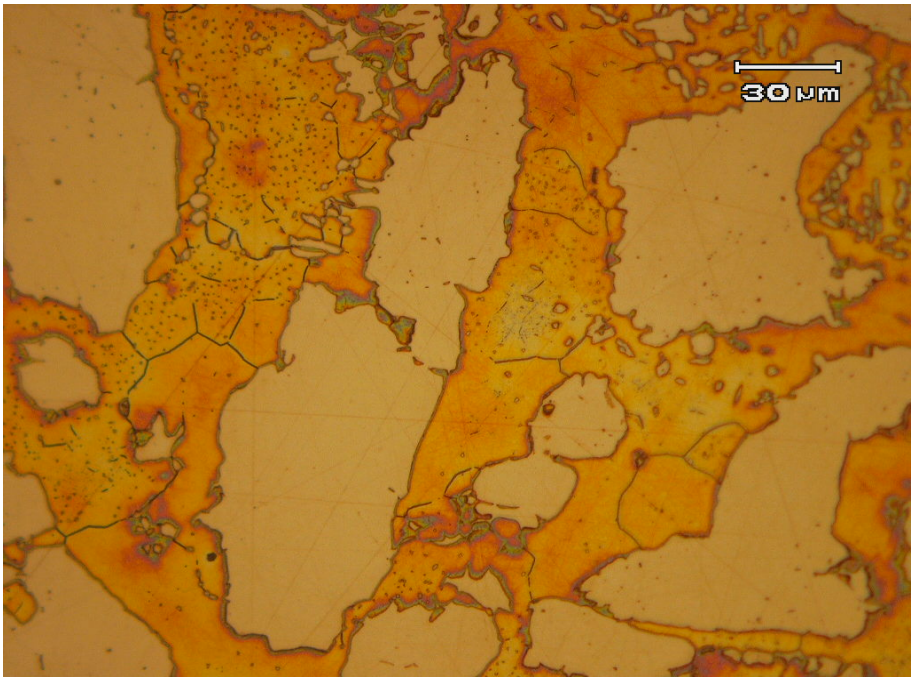

Figura 7. Precipitação de fases no interior da fase ferrítica encontradas na ZTA e nas interfaces austenita-ferritia. Ataque com reagente NaOH (500X).

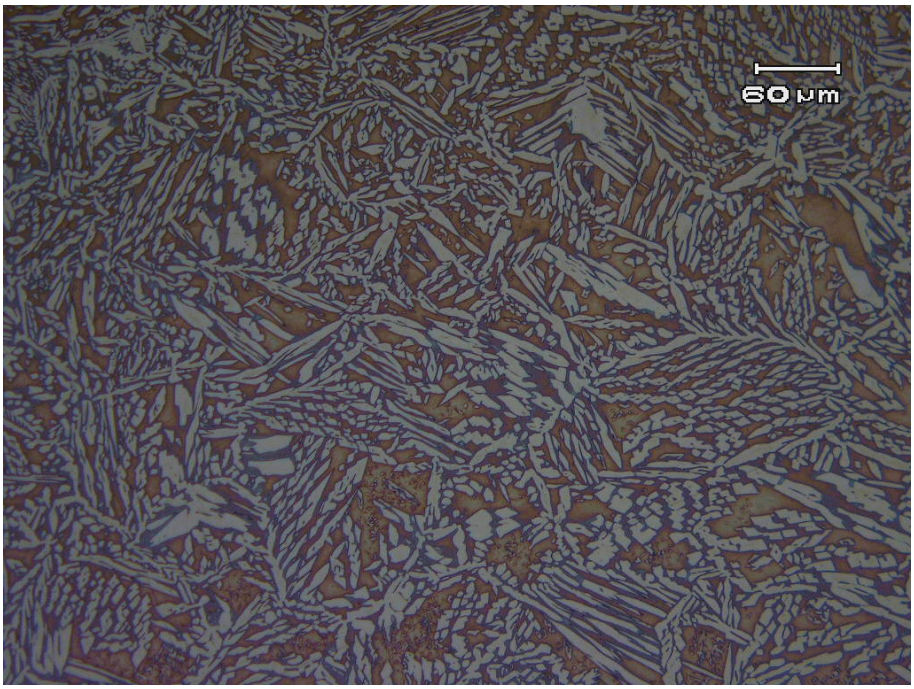

Figura 8. Metal de solda, em escuro matriz ferritica e mais claro a austenita. Ataque KOH 56%, (200X).

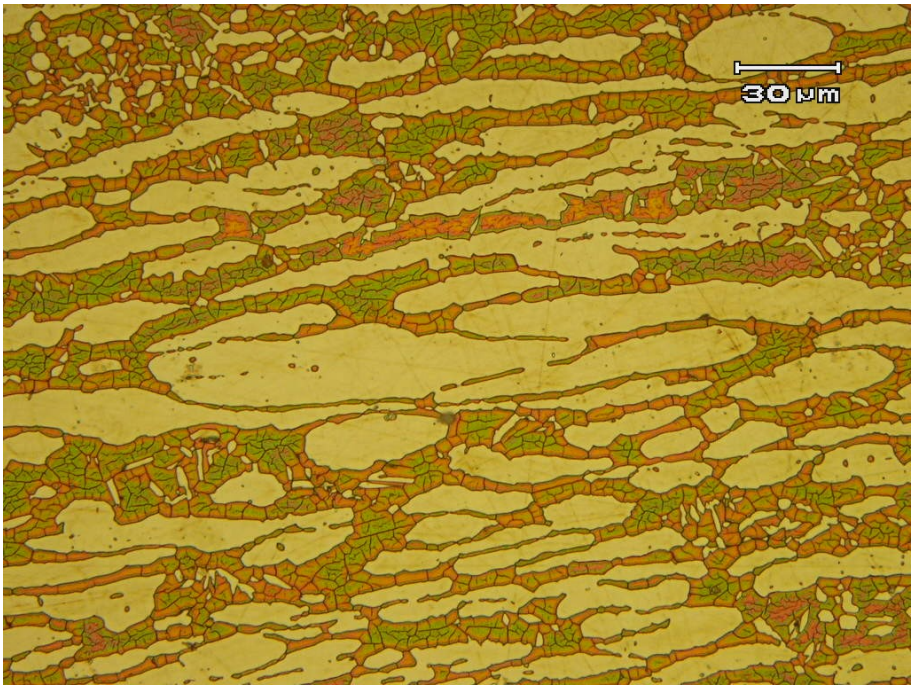

Figura 9. Material tratado termicamente a 550 °C; ataque KOH 56% (500X).

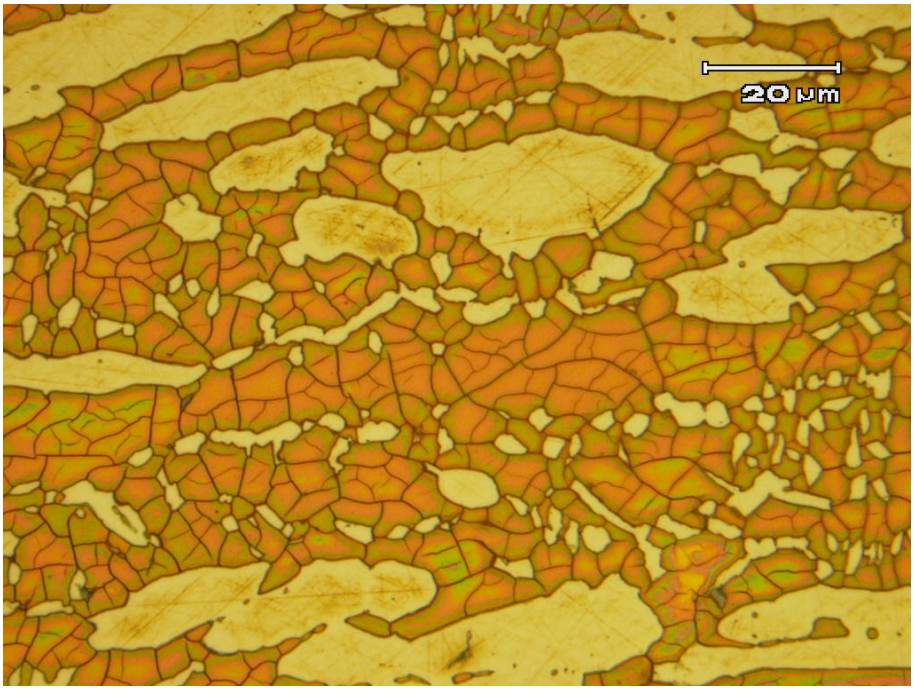

Figura 10. Material tratado termicamente a 550 °C; ataque KOH 56% (1000X).

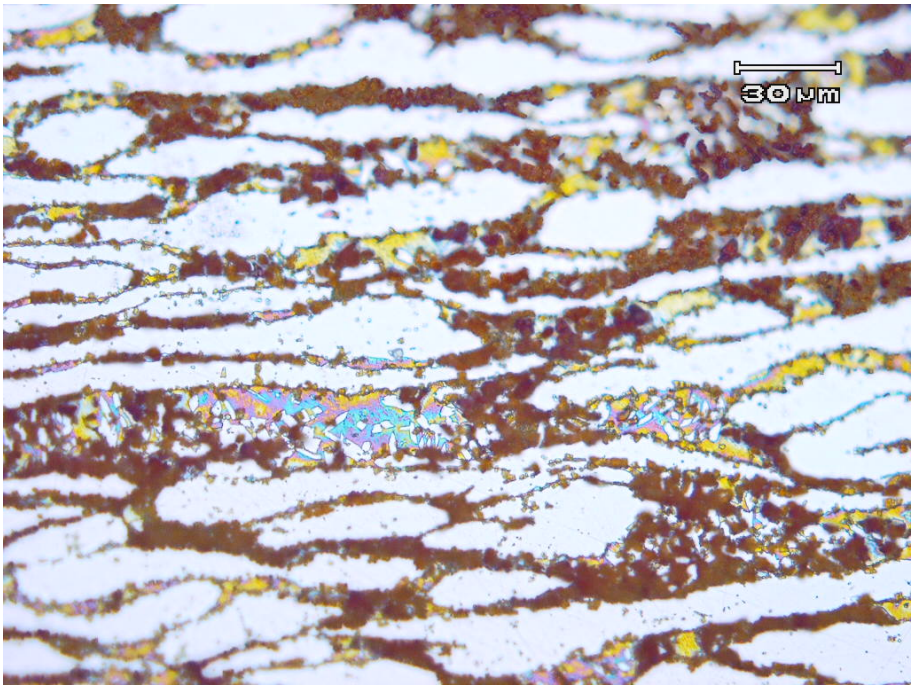

Figura 11. Micrografia material tratado termicamente a 850 °C; ataque KOH (500X).

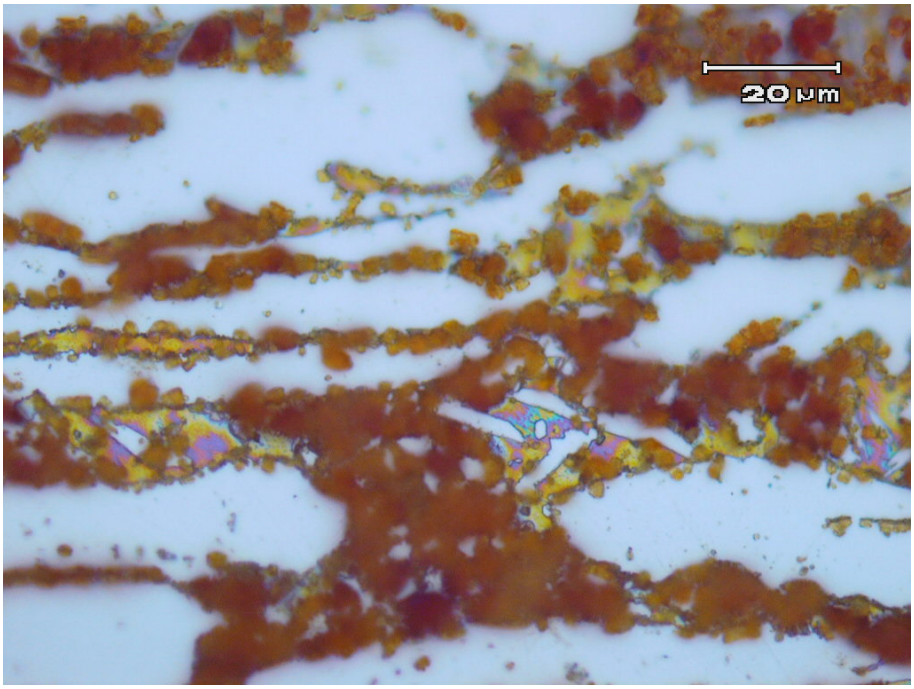

Figura 12. Micrografia material tratado termicamente a 850 °C; ataque KOH (1000X).

Contagem de fases

Os aços inoxidáveis duplex e *super duplex* são projetados metalurgicamente para conterem iguais proporções de austenita (γ) e ferrita (α) em sua microestrutura, na condição solubilizada. Esta característica microestrutural possibilita a estes aços adquirirem melhores propriedades com a proporção equilibrada destas fases. Com a garantia de um balanço microestrutural equilibrado esses aços podem fornecer uma boa combinação de resistência, ductilidade e resistência à corrosão.

Foram realizadas três medidas em três imagens metalográficas diferentes do material de base, podendo-se assim ter um valor representativo médio de cada fase da chapa usada para o estudo. Os resultados para o metal base (MB), zona termicamente afetada (ZTA) e metal de solda (MS) estão apresentados nas três tabelas a seguir.

Na região do metal de solda após três medidas em três imagens metalográficas diferentes os resultados mostram um desbalanço em relação à quantidade de austenita. A percentagem dos pontos em preto representou a fase ferrítica enquanto que a percentagem dos pontos em branco representou a fase austenítica. O valor médio para as três medidas foi de 66,87% de fase ferrítica e 33,13% de fase austenítica, portanto a quantidade de austenita no metal de solda é baixa. Deve-se evitar uma quantidade baixa desta fase, pois a tenacidade à fratura é prejudicada.

Para a zona termicamente afetada também foram feitas três medidas em três imagens metalográficas diferentes. O valor médio para as três medidas foi de 46,08 % de fase ferrítica e 53,92% de fase austenítica. Esta queda na fase ferrítica pode ser um indício de algum fenômeno associado à fragilização, pois a ferrita decompõem – se numa reação eutetóide em austenita mais fase sigma quando sofre processos associados a ciclos térmicos.

Tabela 1. Contagem de fases para o MB.

Imagens Metalográficas	Percentagem de ferrita	Percentagem de austenita
1/3	53,19%	46,81%
2/3	54,05%	45,95%
3/3	50,21%	49,79%
Média	52,48%	47,52%

Tabela 2. Contagem de fases para a ZTA.

Imagens Metalográficas	Percentagem de ferrita	Percentagem de austenita
1/3	53.39%	46,61%
2/3	48,08%	51,92%
3/3	47,43%	52,57%
Média	49,63%	50,37%

Tabela 3. Contagem de fases para a região do MS.

Imagens Metalográficas	Percentagem de ferrita	Percentagem de austenita
1/3	70,52%	29,48%
2/3	63,98%	36,02%
3/3	67,95%	32,05%
Média	67,48%	32,52%

Avaliação do Espaçamento Austenítico

O trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio (HISC –Hydrogen Induced Stress Cracking) se propaga de maneira frágil pela fase ferrítica pelo mecanismo de clivagem. A trinca pode ser imobilizada pela fase austenítica dependendo do tamanho da trinca e do nível de tensões associado a estrutura trincada. Conseqüentemente, todas as técnicas de fabricação envolvendo aços inoxidáveis *duplex* e *super duplex* que diminuem o espaçamento austenítico são favoráveis para esses materiais quando protegidos catodicamente. Estudos têm mostrado que materiais com distribuição mais refinada da fase ferrítica são mais resistentes ao tricamento sob tensão induzido pelo hidrogênio (HISC) do que os materiais com distribuição mais grosseira. Requerimentos como o da norma DNV-RP-F112 (21) que avaliam a redução do risco ao trincamento associado ao hidrogênio estipula um tamanho do espaçamento austenítico crítico de 30 micrômetros. Acima deste valor, os equipamentos fabricados em aços inoxidáveis *duplex* e *super duplex* estariam mais sujeitos ao HISC. Desta forma foi medido o espaçamento austenítico do material estudado – do material de base e da ZTA, respectivamente – via microscopia óptica.

Os valores para o metal base (MB) ficaram abaixo do limite estabelecido pela norma supracitada, apresentando valores em torno de 11 μm.

Tabela 4. Espaçamento austenítico para o MB e ZTA da liga estudada.

Medida	MB	ZTA
1/3	10,1134 μm	7,7236 μm
2/3	11,7851 μm	6,8713 μm
3/3	11,2318 μm	7,6581 μm
Média	11,0434 μm	7,4177 μm

3.3. Ensaios Charpy

A Tabela 5 abaixo apresenta os valores de energia absorvida para o material de base (MB) no estado como recebido, numerados como corpos de prova 1, 2 e 3; o tratado termicamente à 550 °C (T550), numerados como 4, 5 e 6; e para o material envelhecido à 850 °C (T850), CPs de número 7 a 9. Nota-se uma queda acentuada na tenacidade do material tratado termicamente devido a uma grande quantidade de fases secundárias

precipitadas e nucleadas, principalmente a sigma, que deterioram a tenacidade, ductilidade e a resistência à corrosão deste material.

Tabela 5. Resultados dos ensaios Charpy.

CP	Identificação do material	Entalhe	T (°C)	Energia Pot. (kpm)	Energia absorvida (kpm)	Energia absorvida (J)	Média (J)
1/9	MB	V	20	30	24,20	236,99	
2/9	MB	V	20	30	24,60	240,90	239,60
3/9	MB	V	20	30	24,60	240,90	
4/9	T550	V	20	30	25,20	246,78	
5/9	T550	V	20	30	25,20	246,78	247,43
6/9	T550	V	20	30	25,40	248,74	
7/9	T850	V	20	30	0,30	2,94	
8/9	T850	V	20	30	0,30	2,94	2,94
9/9	T850	V	20	30	0,30	2,94	

3.4. Microdurezas

Os perfis de microdureza Vickers da solda e regiões adjacentes do material está representado no Gráfico 1, A Tabela 6 mostra a microdureza obtida através das regiões do MS, ZTA e MB. O que podemos notar é que a dureza relativa à ZTA é um pouco mais alta que as demais, o que é provavelmente devido à precipitação de fases oriundas dos ciclos térmicos de soldagem reveladas na metalografia. Os resultados mostram apenas um ponto destoante dos demais que se encontra no metal de solda e, basicamente, os valores não apresentam uma mudança significativa na dureza ao longo das regiões analisadas. As microdurezas obtidas ficaram dentro do limite estabelecido pela Norsok (22), que é de no máximo 350 vickers.

A Tabela 7 mostra a microdureza do material base, considerando a fase austenítica e ferrítica e a microdureza dos materiais tratados termicamente em ambas as condições, considerando também as fases ferríticas, austeníticas e sigma (σ), encontrada no material tratado termicamente em temperatura mais elevada. Os resultados mostram que a dureza da ferrita fica um pouco maior do que a austenita em todas as condições. A dureza do material tratado termicamente a 550 ºC apresenta valores muito próximos ao do metal base, o que pode nos levar a conclusão que apesar de sofrer um processo para precipitação de fases, estas não são detectadas por meio de microdureza. E por final o tratado termicamente a 850 ºC confirma por meio da microdureza a existência da fase sigma vista no ensaio metalográfico.

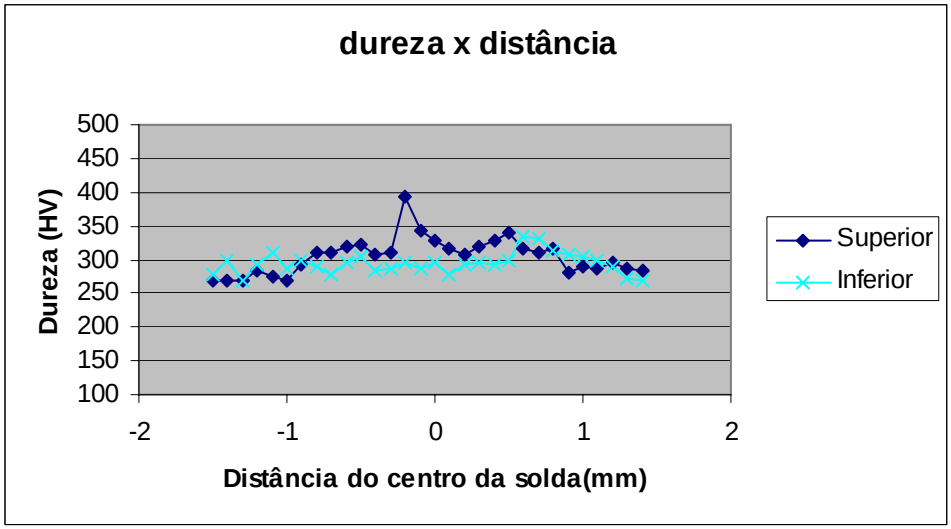

Gráfico 1.

Tabela 6. Microdurezas das regiões da junta soldada.

Região	MS	ZTA	MB
Dureza $HV_{0.2}$	304	340	304
	318	349	278
	310	318	292
	x	323	285
Média	311	333	290
Desv. Padrão	7	14	11

Tabela 7. Microdurezas nas condições tratadas termicamente e no material base.

Condição	Metal Base		Tratado Termicamente (850ºC)			Tratado Termicamente (550ºC)	
	Ferrita	*Austenita*	*Ferrita*	*Austenita*	*Fase σ*	*Ferrita*	*Austenita*
Dureza $HV_{0,2}$	310	280	315	300	480	309	276
	301	293	320	295	456	315	294
	305	298	308	291	472	310	289
Média	305	290	314	295	469	311	286
Desv. Padrão	5	9	6	5	12	3	9

3.5. Tenacidade à fratura ao ar

O material tratado termicamente a 850 ºC apresentou a menor tenacidade, como previsto, devido à maior precipitação de fases incluindo a fase sigma (σ). O fator de intensidade de tensões na fratura ficou em torno de 80 $MPa*m^{1/2}$. O material tratado termicamente a

550 ºC não apresentou queda na sua tenacidade. Nesta faixa de temperatura pode aparecer a chamada fragilidade a 475 ºC devido a formação da fase *alpha prime (α')* que acaba por deteriorar a tenacidade dos aços inoxidáveis *duplex* e *super duplex* acompanhada de aumento de dureza da matriz, que não foi observada na microdureza como mostra a Tabela 7. Esta fase precipita coerentemente na matriz ferrítica na forma de partículas sub-microscópicas muito finas de uma maneira que não se consegue a sua observação por meio da microscopia ótica. A cinética de precipitação desta fase é muita mais lenta do que aquelas dos precipitados de alta temperatura como a σ e Chi (χ). Desta forma não é razoável esperar a perda de tenacidade devido à formação desta fase no resfriamento do processo resultante de solda ou operações de recozimento. Isto se mostra coerente pelo menos para o tratamento térmico feito a 550 ºC por duas horas, devido a cinética de precipitação de esta fase ser lenta nessa temperatura para esse material.

O corpo de prova com pré-trinca no metal de solda foi o que apresentou o menor fator intensidade de tensões no momento da fratura em relação à ZTA e ao metal de base, não tendo o menor valor apenas em relação ao material tratado termicamente a 850 ºC. Isto pode ser explicado pela menor quantidade da fase austenítica, o que acaba por diminuir a tenacidade à fratura nesta região. Esta constatação foi realizada na metalografia do metal de solda pela contagem de fases utilizando o software *Image Tools*. O corpo de prova com pré-trinca na ZTA teve um valor um pouco menor de K em relação ao corpo de prova com pré-trinca no metal de base. Constata-se assim que a precipitação de fases durante a soldagem não prejudicou a tenacidade do material de forma considerável, garantido que o procedimento de soldagem foi bem executado sem dar um aporte térmico que favorecesse a precipitação de fases intermetálicas e suas conseqüências prejudiciais ao material.

Os resultados são mostrados no gráfico e na tabela a seguir.

LEGENDA:

- **Metal de solda**
- **Zona Termicamente Afetada**
- **Metal de Base**
- **Material Base Tratado Termicamente a 850°C**
- **Material Base Tratado Termicamente a 550°C**

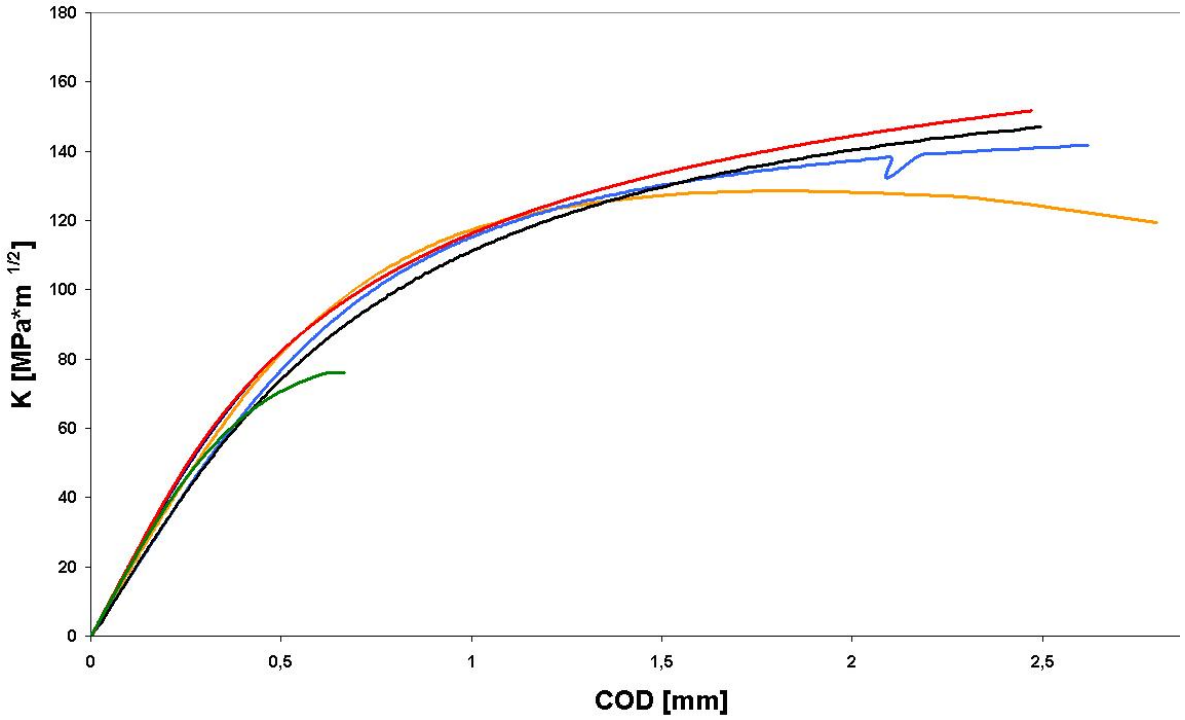

Gráfico 2. Gráfico do fator intensidade de tensões pela abertura da boca da trinca versus CMOD.

Tabela 8. Resultados dos ensaios de tenacidade à fratura ao ar.

Região	K aparente máximo	Tenacidade (J máx.)
Metal base	165 MPa*m$^{1/2}$	508,20 KJ/mm^2
Matérial tratado a 550 °C	152 MPa*m$^{1/2}$	696,05 KJ/mm^2
Matérial tratado a 850 °C	80 MPa*m$^{1/2}$	57,98 KJ/mm^2
Metal de solda	141 MPa*m$^{1/2}$	225,81 KJ/mm^2
ZTA	165 MPa*m$^{1/2}$	2084,96 KJ/mm^2

3.6. Ensaios de *step loading* – Resultados de K_{EAC}

Todos os ensaios realizados até o momento utilizaram um potencial de proteção catódica de 1100 mV_{ECS}. O material base, na condição como recebido, entalhado e com pré-trinca, não apresentou susceptibilidade à fratura assistida pelo hidrogênio. Os ensaios também mostram que o mesmo (como recebido, solubilizado) entalhado e com trinca de fadiga, porém tratado termicamente por 2 horas a 550 °C, também não apresentou fratura. Já o material de base que sofreu tratamento térmico a 850 °C por 35 minutos, apresentou um K_{EAC} de apenas 37 $MPa*m^{1/2}$, o mais baixo entre todas as condições até agora ensaiadas.

A respeito dos materiais com entalhe e pré trinca de fadiga na região da ZTA e do metal de solda, estes fraturaram com K_{EAC} bem próximos. Foram ensaiados um total de 4 corpos de prova, dois relativos à ZTA e dois ao MS. Os valores obtidos do K_{EAC} dos corpos de prova da ZTA foram de 75 e 73 $MPa*m^{1/2}$, e o K_{EAC} do metal de solda foi de 74 $MPa*m^{1/2}$ para os dois ensaiados.

Tanto o corpo de prova com pré trinca de fadiga na ZTA como no metal de solda apresentam susceptibilidade à fratura assistida pelo hidrogênio, sendo que ambas as regiões (ZTA e MS) são preocupantes quando se tem defeitos associado a tensões.

Estes resultados, quando comparados com o K obtido no ensaio de tenacidade à fratura ao ar, onde não há carregamento com hidrogênio, mostra que há um decréscimo na tenacidade do CP com trinca na ZTA em torno de 50% e o com trinca no metal de solda, em torno de 30 %. O material tratado termicamente a 850 °C por 35 minutos também apresentou uma queda na tenacidade em torno de 50% quando hidrogenado.

Tabela 9. Valores de tenacidade médios obtidos nos ensaios de SL.

Região	K_{EAC}
Metal base	–
Matérial tratado a 550 °C	–
Matérial tratado a 850 °C	37 $MPa*m^{1/2}$
Metal de solda	74 $MPa*m^{1/2}$
ZTA	74 $MPa*m^{1/2}$

3.7. Análises das fraturas

Fractografias dos corpos de prova foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Com o objetivo de analisar o comportamento do material ensaiado ao ar e em ambiente fragilizante, o foco principal foi a observação do micro-mecanismo de propagação instável de trinca, na região imediatamente após a pré-trinca de fadiga, área

esta de maior concentração de tensões e conseqüente maior concentração de hidrogênio (nos casos dos ensaios de SL).

A Figura 13 mostra o mecanismo de fratura dúctil, por coalescimento de micro-cavidades, observado em todas as regiões estudadas da chapa soldada (fraturados ao ar).

A superfície de fratura da Figura 14 é referente ao material tratado termicamente por 35 minutos a 850°C. Pode - se observar com o auxílio do MEV que a superfície de fratura apresentou mecanismo do tipo misto, ou seja, notam-se planos preferenciais onde ocorre clivagem, em maior parte na superfície, e ocorrência também de coalescimento de micro cavidades. No material envelhecido a 550 °C também se observou mecanismo misto de fratura, porém evidenciando-se *dimples*.

Todos os CPs – exceto os não rompidos no ensaio – que foram ensaiados em meio contendo água do mar sintética e proteção catódica, seguindo a metodologia do ensaio de SL, independentemente da região onde a pré-trinca foi originada, apresentaram mecanismo frágil de fratura.

A Figura 15 revela o mecanismo de fratura frágil, fratura por clivagem, do material, região da zona termicamente afetada, submetida ao ensaio de *step loading* (SL).

Desta forma fica evidente que a fratura das regiões do material soldado estudados muda de um mecanismo predominantemente dúctil para frágil quando o material é exposto à proteção catódica. Ao compararem-se os ensaios de tenacidade à fratura ao ar com o ensaio de SL, podemos observar nas fractografias que a influência do hidrogênio na fratura é marcante. O hidrogênio presente favorece a formação de um mecanismo de fratura frágil de clivagem. Existe a mudança do mecanismo de *dimples*, dúctil ou misto (clivagem e *dimples*) sem a presença do hidrogênio, para clivagem nas fraturas onde os corpos de prova foram carregados com hidrogênio no potencial de -1100 $mV_{ECS.}$

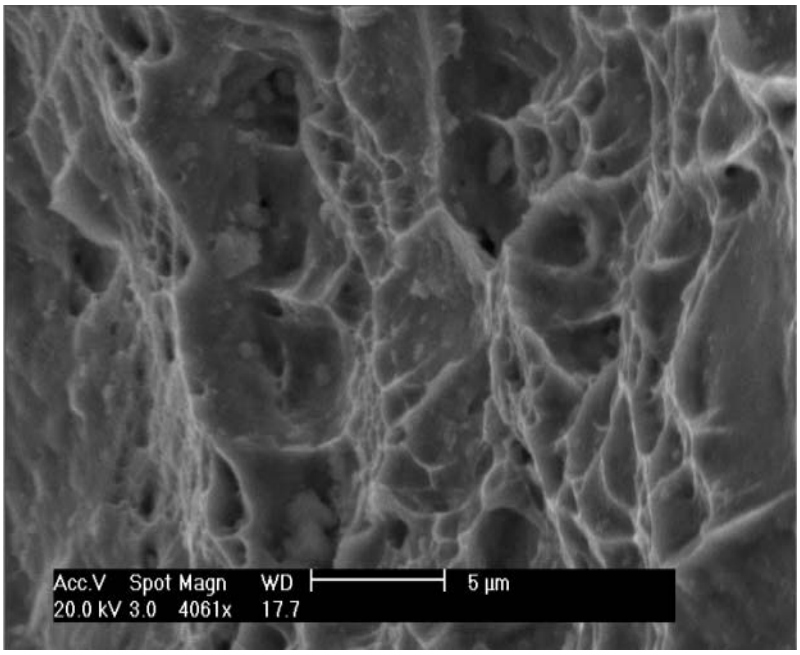

Figura 13. Superfície de fratura do metal de base (ensaio ao ar).

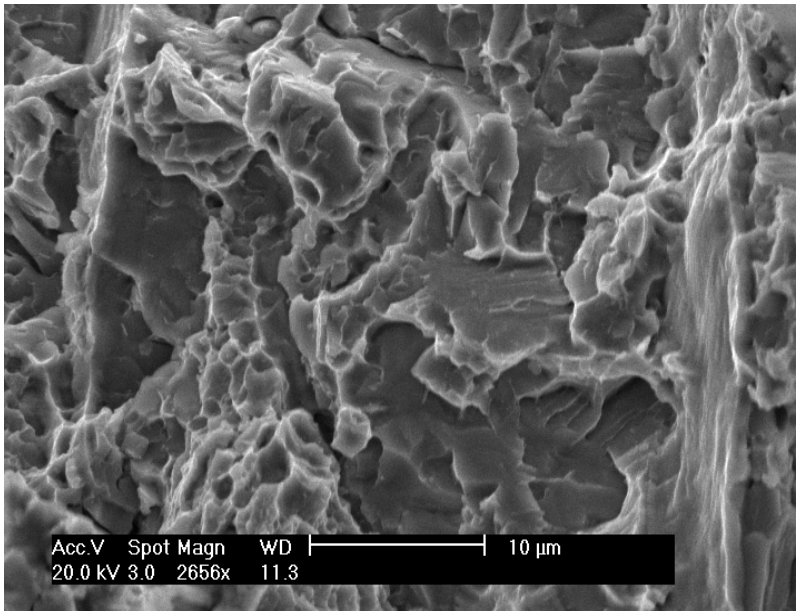

Figura 14. Superfície de fratura do metal de base tratado termicamente 850°C (ensaio ao ar).

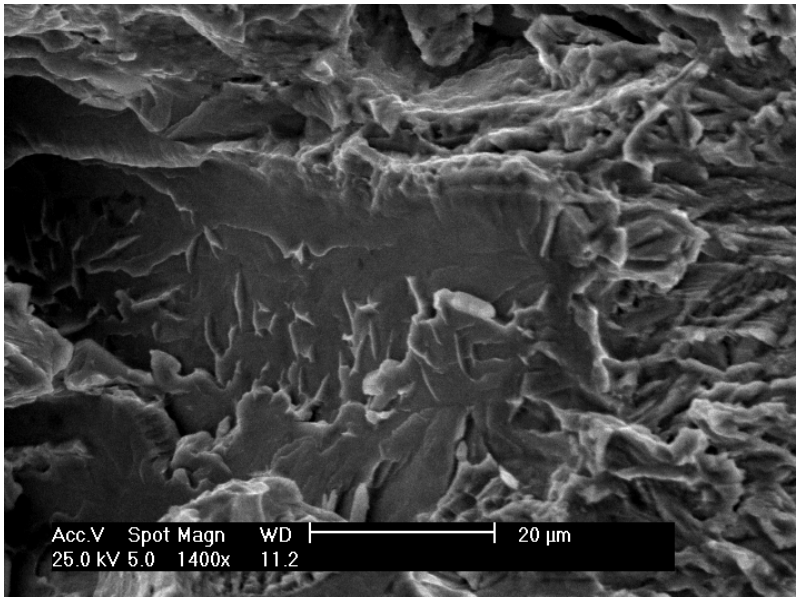

Figura 15. Micrografia (em MEV) do corpo de prova da ZTA (ensaio SL).

4. Conclusão

O aço inoxidável *super duplex* estudado apresentou proporções equilibradas das fases ferrítica e austenítica, tanto para o material de base quanto para a zona termicamente afetada pela soldagem. O desbalanço de fases com relação ao metal de solda, com quase 70% de ferrita contra 30% de austenita, torna essa região bastante susceptível à fragilização pelo hidrogênio.

O espaçamento austenítico para o material de base ficou bem abaixo do limite mínimo especificado por normas como a DNV (21) que estabelecem valores de até 30µm. Tais especificações, em conjunto com determinados níveis de tensões e deformações e juntamente com o balanço de fases na microestrutura tem como objetivo evitar a fragilização pelo hidrogênio induzida por tensões. Os valores encontrados para esta região estão em torno de 11µm. O espaçamento austenítico da zona termicamente afetada teve valores abaixo dos 10µm para material estudado, ficando menor que a região do material de base.

Observou-se, via metalografia, a formação de fases intermetálicas na zona termicamente afetada seguindo o contorno de grão ferrítico, na matriz ferrítica e nas interfaces ferrita/austenita do material estudado. Estas no entanto não foram capazes de deteriorar a tenacidade à fratura ao ar quando comparamos ao material de base neste mesmo ensaio.

Observou-se que o mecanismo de fratura muda de uma fratura do tipo dúctil para frágil (clivagem) quando este material é protegido catodicamente no potencial de -1100 mV_{ECS} para o metal de solda e ZTA.

As regiões do metal de solda e zona termicamente afetada para o material estudado estão susceptíveis a falha catastrófica quando protegidos catodicamente a -1100 mV_{ECS}, na presença de um defeito tipo trinca de fadiga, considerando a geometria dos corpos de prova utilizados neste estudo.

O material de base tratado termicamente a 850 °C apresentou uma grande quantidade de fase sigma na microestrutura. Tanto o ensaio de tenacidade ao entalhe Charpy quanto o de tenacidade à fratura ao ar confirma a deterioração metalúrgica desta condição tratada termicamente. A queda de tenacidade na presença de um meio fragilizante (proteção catódica -1100mV_{ECS}), quando na presença de um defeito tipo trinca, na presença de uma microestrutura com fases intermetálicas, principalmente a fase sigma, e polarizadas catodicamente mostrou ser a mais prejudicial, obtendo o valor mais baixo de K_{EAC}.

O material de base tratado termicamente a 550°C e o material de base como recebido não apresentaram a fratura nessas condições de ensaio e geometria.

5. Referências bibliográficas

1. Liou, Horng-Yih; Hsieh, Rong-Iuan; Tsai, When-Ta. Microstructure and pitting corrosion in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels. **Materials Chemistry and Physics**, v. 74, p.33-42, 2002.
2. ASM - AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **ASM Speciality Handbook**: **Stainless Steels**; Materials Park.; 1994.
3. Iacovello, F., Casari, F., Gialanella, S. Effect of “475˚C embrittlement” on duplex stainless steels localized resistance. **Corrosion Science**, v. 47, p.909-922, 2005.
4. Perren, R. A. et al. Corrosion resistance of super duplex stainless steel in chloride ion containing environments: investigations by microeletrochemical method I. Precipitation-free states. **Corrosion Science** v. 43, p.707-726, 2001.

5. Francis R, Byrne G, Warburton GR. Effects of cathodic protection on duplex stainless steels in seawater. **Corrosion**, NACE, 53(3): 234-40.
6. Troiano, A. R., The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, **Transcriptions of ASM**, vol. 52, p. 54-80, 1960.
7. Johnson, H. H., Orlet, J. G. E Troiano, A. R., Hydrogen Crack Initiation and Delayed Failure in Steel, **Trans. Met. Soc. Of AIME**, v.212, p. 526-541, 1958.
8. Brown, B. A., A New Stress-Corrosion Cracking Test for High-Strength Alloys, **Materials Research and Standards**, vol. 6, nº 3, p. 129-135, 1966.
9. Brown, B. F. e Beachen, C. D., A Study of the Stress Factor in Corrosion Cracking by Use of the Pre-Cracked Cantilever Beam Specimen. **Corrosion Science**, vol. 5, p. 745-750, 1965.
10. Nair, S. V., Tien, J. K, e Bates, R. C., On the Criteria for Hydrogen Assisted Fracture at the Threshold Stress Intensity, **Metallurgica**, v. 17, nº 5, p. 639-641, 1983.
11. International Organization for Standardization. **ISO/TR 17671-3**. Welding. Recommendations for welding of metallic materials – Part3: Arc welding of stainless steels. 2002.
12. Jana, S. Effect of heat imput on the haz properties of two duplex stainless steels, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 33 (3), p. 247-261. 1992.
13. A.W. Stephenson, P.C Gouch, and J.C.M Farrar. The weldability of super duplex stainless steels alloys – Welding consumables and procedure development for zeron 100, Proc.Lnt.Inst.welding annual assembly conference, july 1991.
14. Muthupandi, V. et al. Effect of weld metal chemistry and heat imput on the structure and properties of duplex stainless steels welds, **Materials Science and Engeeniring**, A358 (1-2), p. 9-16., 2003.
15. American Society for Testing Materials. **ASTM E1820-99**. Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness. 1999.
16. American Society for Testing Materials. **ASTM E 23**. Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials. 2004.
17. American Society for Testing Materials. **ASTM D1141-98**. Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. 2003.
18. American Society for Testing Materials. **ASTM G1-03**. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. 2003.
19. Otárola, T. et al. Embrittlement of a superduplex stainless steel in the range of 550-700 °C. the range of 550–700C. **Engineering Failure Analysis**, v.12, p. 930-941, 2005.
20. **Outokompu Home Page**. http://www.outokumpu.com/stainless. Acessado em 08/11/2007.

21. Det Norske Veritas. **DNV-RP-F112**. Design of Duplex Stainless Steel Subsea Equipment Exposed to Cathodic Protection. 2006.

22. Norsok Standard M601-94. **Welding and inspection of piping**. Lysaker, Norway: Standards Norway; 2004.