

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo preliminar de trincamento sob tensão de aços inoxidáveis duplex em água do mar sintética.

José A.P.Gomes¹, Jacqueline M. de Farias²

Abstract

The objective was to investigate in laboratory conditions the hydrogen induced cracking process of duplex stainless steels in artificial seawater. Two different duplex stainless steels - S31803 and S32760 - were tested under cathodic polarisation in seawater with a constant potential and Slow Strain Rate Testing. The potential used was below the limit prescribed by standards and considered as an overprotection condition. Hydrogen embrittlement of both materials was confirmed by the reduction of time to fracture and elongation. This effect was more severe for S31803 steel. The incidence of secondary cracks on the surface was observed. These results confirm the need of a lower cathodic potential limit to be considered to avoid the possibility of hydrogen induced cracking of duplex stainless steels in seawater .

Resumo

O objetivo do trabalho foi avaliar, em laboratório, o fenômeno de trincamento induzido pelo hidrogênio em aços inoxidáveis de estrutura duplex - S31803 e S32760 - em água do mar artificial. Os dois aços foram testados sob polarização catódica em água do mar sintética em um potencial de eletrodo constante e ensaios de tração sob baixa taxa de deformação. O potencial imposto foi em valor abaixo dos limites prescritos em normas, configurando o que se denomina como superproteção. A fragilização pelo hidrogênio de ambos os materiais foi confirmada pela redução do tempo de ruptura e da deformação total. Esse efeito foi mais severo no caso do aço S31803. A presença de trincas secundárias na superfície lateral foi observada. Os resultados confirmam a necessidade de se considerar um limite inferior de potencial catódico a ser considerado para se evitar o trincamento induzido pelo hidrogênio de aços inoxidáveis duplex em água do mar.

Introdução

Os aços inoxidáveis duplex – assim denominados por apresentarem em sua estrutura duas fases: austenítica e ferrítica – apresentam-se como resposta à necessidade de materiais mais resistentes à corrosão, conjugando a essa resistência à corrosão propriedades mecânicas adequadas. Apresentam, sob diversos aspectos, um avanço em relação aos aços inoxidáveis austeníticos e ligas com alto teor de níquel. Têm proposta de aplicação em diversos setores industriais, dentre eles o setor de óleo e de gás em seus diferentes segmentos, da produção ao refino. Apresentam elevada resistência à corrosão localizada em meios de elevados teores de cloreto aquecidos. Entretanto apresentam características peculiares no que se refere às

¹ Professor Associado, MSc, DSc – COPPE -UFRJ

² Graduanda – Engenharia Metalúrgica – EP-UFRJ

suas condições de conformação, a quente e a frio, e de soldagem, seja de fabricação ou de reparo. Existe a possibilidade de formação de fases intermetálicas que podem comprometer suas propriedades mecânicas e ainda a resistência à corrosão. Inúmeros trabalhos de pesquisa têm sido conduzidos, com objetivo de melhor entender os efeitos da temperatura e deformação sobre os aços duplex, adotando como metodologia básica a avaliação da influência de tratamentos térmicos na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex (1 a 4).

Neste trabalho são avaliados os efeitos do hidrogênio em dois aços inoxidáveis do tipo duplex, com estrutura mista austenita/ferrita. Os ensaios foram realizados em água do mar sintética preparada segundo a Norma ASTM D1141, para simular condições de uso sob proteção catódica. Foram utilizados ensaios de tração BTD, complementando alguns resultados de permeação de hidrogênio e ensaios eletroquímicos de polarização apresentados anteriormente. O estudo revelou diferenças de comportamento dos materiais nas soluções estudadas. Os resultados mostraram que no ensaio de permeação com a solução de tiosulfato o aço inoxidável martensítico 13Cr apresentou corrente de permeação significativa, enquanto que os aços S13Cr e duplex não apresentaram fluxos de hidrogênio. Em água do mar sintética nenhuma das três amostras apresentou corrente de permeação significativa quando polarizada catodicamente. O efeito causado pelo hidrogênio ocorre com a reação simples de corrosão que favorece a geração de H atômico que penetra no material, podendo provocar fragilização e trincamento. Essa condição se verifica em meios ácidos, nos quais as reações de oxidação são acompanhadas da reação de redução de hidrogênio. Pode ocorrer também em meios de qualquer acidez quando o material se encontra submetido a um potencial eletroquímico situado abaixo do potencial de equilíbrio termodinâmico $H-H^+$.

Revisão bibliográfica / Resultados / Discussão

Foram estudados dois diferentes aços inoxidáveis, S31803 e S32760. A composição química de cada material é apresentada na Tabela 1. A composição química da água do mar sintética utilizada é mostrada na Tabela 2

Tabela 1 – Composição química (%) dos aços avaliados

	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo
S31803	0,02	1,88	0,022	0,002	0,42	22,15	5,65	3,24
S32760	0,022	0,6	0,025	0,001	0,41	25,7	6,15	3,62
	Cu	N	W	V	Nb	Ti	Al	Mo
S31803		0,175						3,24
S32760	0,92	0,27	0,6	0,063	0,002	0,003	0,004	3,62

Tabela 2 – Composição da solução substituta da água do mar

Composto	Concentração (g/L)
NaCl	24,53
MgCl ₂	5,20
Na ₂ SO ₄	4,09
CaCl ₂	1,16
KCl	0,695
NaHCO ₃	0,201
KBr	0,101
H ₃ BO ₃	0,027
SrCl ₂	0,025
NaF	0,003

Os ensaios de tração sob baixa taxa de deformação foram realizados ao ar e em solução sintética de água do mar e foram feitos a uma taxa de deformação de $2 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ aproximadamente. Os ensaios foram realizados a potencial constante, simulando-se uma condição de proteção catódica de $-1200 \text{mV}_{\text{ecs}}$, ou seja, caracterizando uma condição além dos limites recomendados, em uma condição de superproteção catódica. Este ensaio foi realizado com os corpos-de-prova de tração no interior de uma célula de acrílico, onde foi colocado um eletrodo de referência de calomelano saturado, juntamente com um contra eletrodo de platina, compondo um sistema de polarização com corpo de prova de tração, que é o eletrodo de trabalho. A polarização do eletrólito foi feita com utilização de um potenciostato OMNIMETRA PG 05. Com isso pode ser observado os efeitos do hidrogênio na curva tensão vs. deformação dos materiais, comparando-as com as curvas similares obtidas ao ar. Os resultados estão expressos em termos de deformação relativa, para se observar o efeito do potencial aplicado na perda de ductilidade provocada pela absorção de hidrogênio. Compararam-se também os tempos de ruptura observados em cada condição.

Após a realização dos ensaios de tração BTB, foram feitas observações das amostras testadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Com o uso do MEV foi possível observar a superfície de fratura dos corpos de prova e também a superfície externa destes, que permaneceu em contato com o eletrólito e sob polarização. A observação da superfície de fratura permitiu caracterizar o micro-mecanismo de fratura em cada condição. A observação da superfície lateral permitiu verificar a incidência de trincas secundárias que possam ter se formado, afetando a resposta mecânica dos materiais.

A figura 1 mostra as curvas tensão vs. deformação obtidas para os dois materiais. Observa-se uma redução no alongamento total para ambos os aços quando ensaiados em água do mar sintética sob polarização catódica. Os resultados extraídos das curvas, em termos de tempo de ruptura – Tr e deformação final – Def% - podem ser vistos nas figuras 2 e 3.

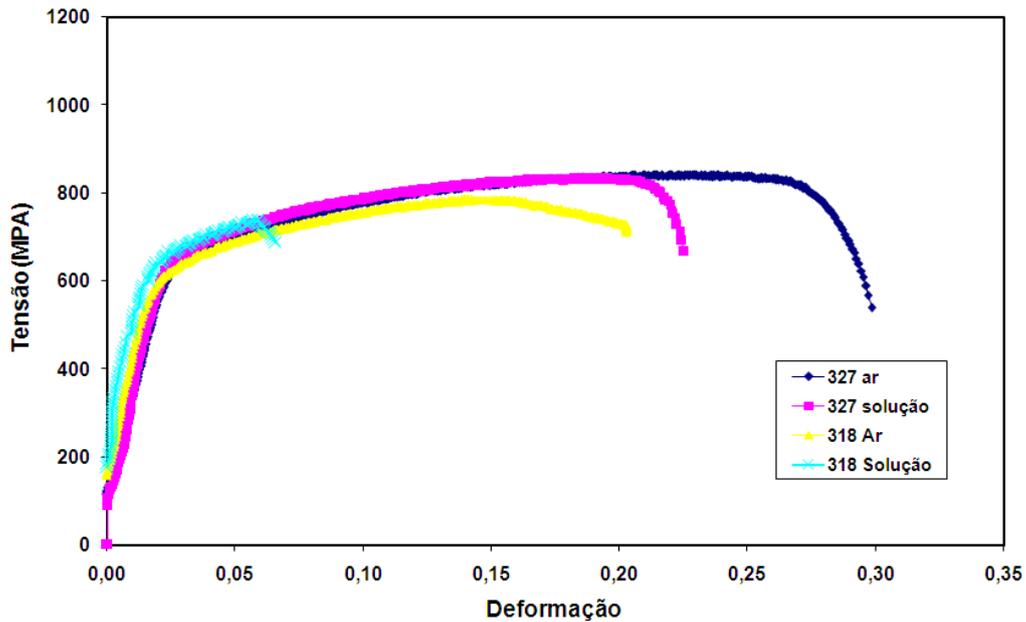


Figura 1 – Curvas tensão vs deformação obtidas nos ensaios de tração BTB

Os resultados das observações feitas em microscopia eletrônica de varredura dos dois materiais, em diferentes condições de ensaio e diferentes condições de observação podem ser vistos nas figuras 4 a 13.

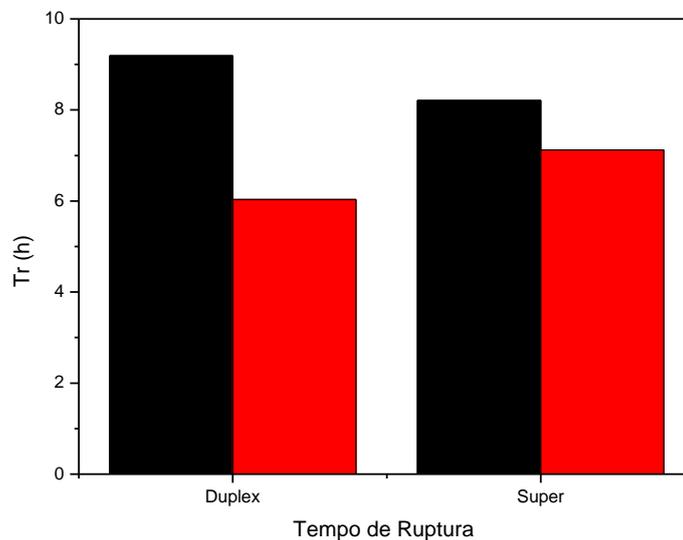


Figura 2 – Tempo de ruptura – Tr – extraídos das curvas tensão vs deformação obtidas nos ensaios de tração BTB.

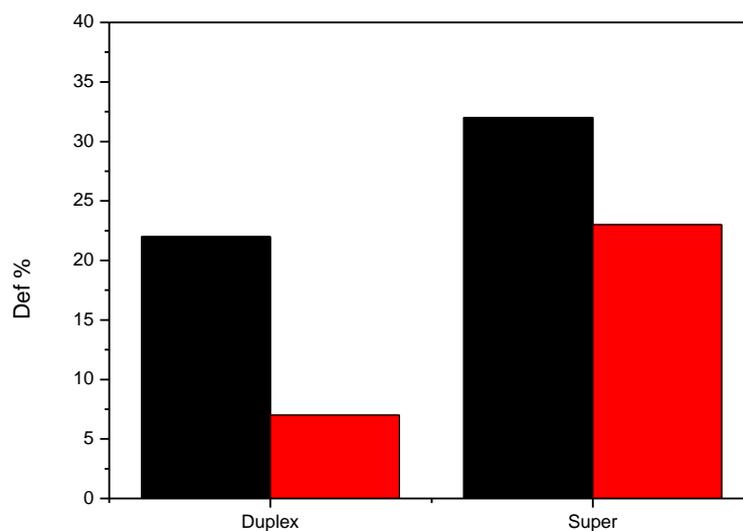


Figura 3 – Alongamento percentual – Def% – extraídos das curvas tensão vs deformação obtidas nos ensaios de tração BTB.

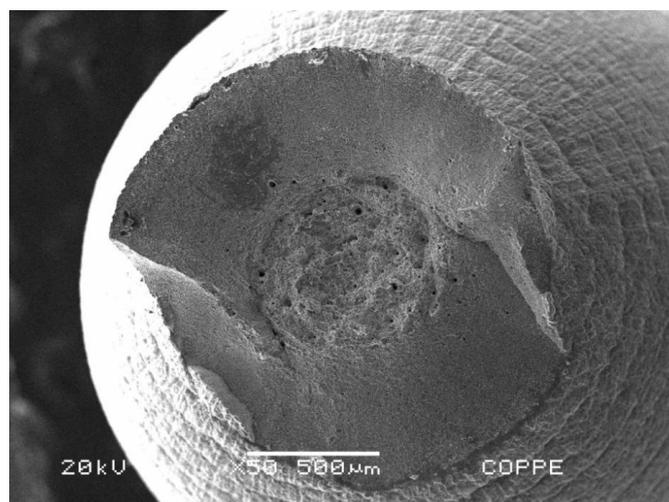


Figura 4 - Aço duplex S31803 ensaiado ao ar - aspecto geral da superfície de fratura – aumento 50X.

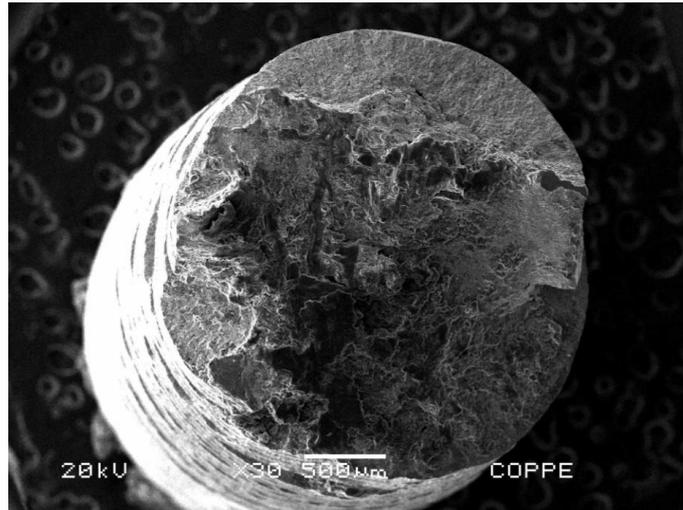


Figura 5 - Aço duplex S31803 ensaiado em água do mar sintética - aspecto geral da superfície de fratura – aumento 30X.

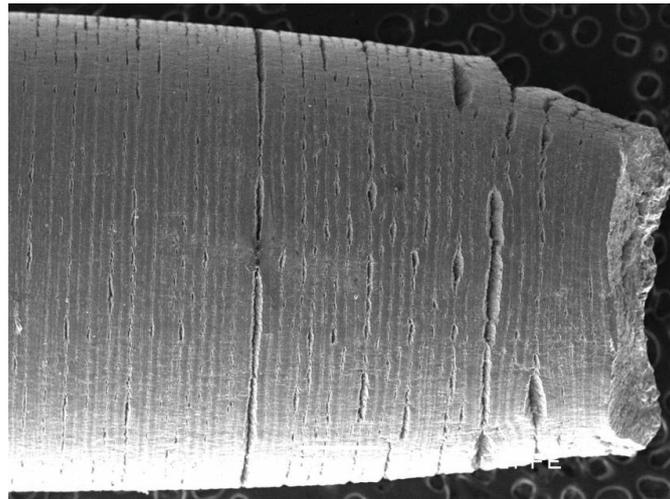


Figura 6 - Aço duplex S31803 ensaiado em água do mar sintética - aspecto da superfície lateral com trincas secundárias – aumento 30X.

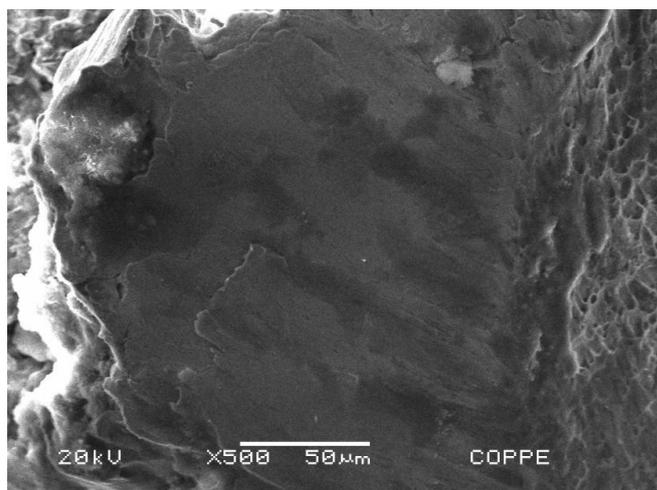


Figura 7 - Aço duplex S31803 ensaiado em água do mar sintética - superfície de fratura – aumento 500X.

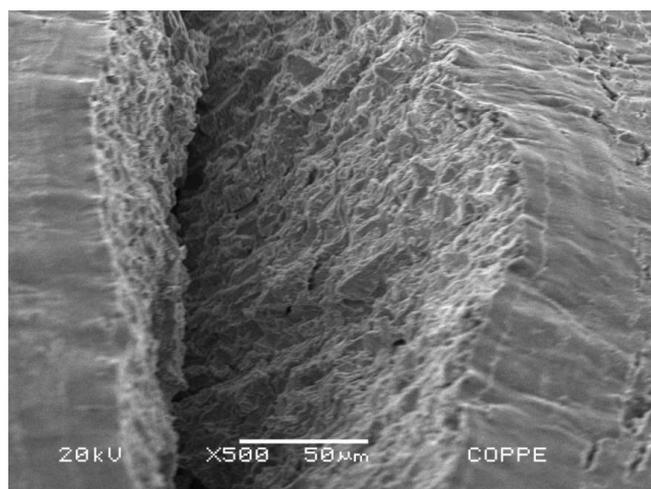


Figura 8 - Aço duplex S31803 ensaiado em água do mar sintética - aspecto da superfície lateral detalhe de trinca secundária – aumento 500X.

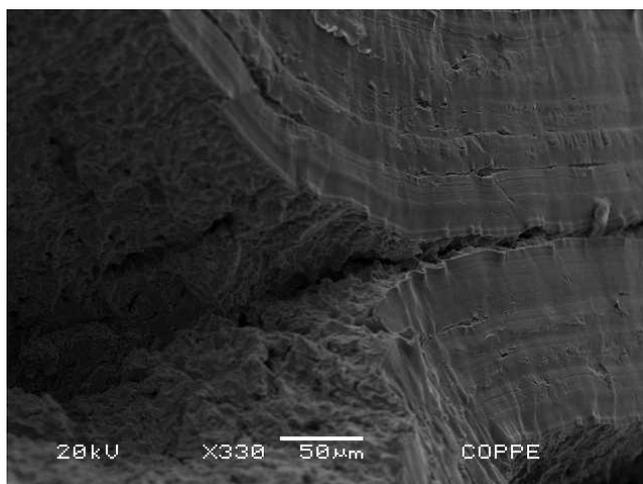


Figura 9 - Aço duplex S31803 ensaiado em água do mar sintética - aspecto da superfície lateral detalhe de trinca secundária obedecendo a um padrão supostamente microestrutural – aumento 330X.

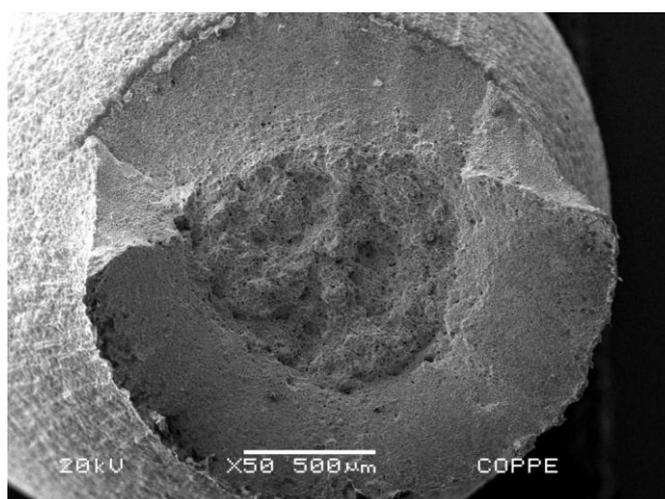


Figura 10 - Aço duplex S32760 – aspecto geral da superfície de fratura ao ar – Aumento 50X.

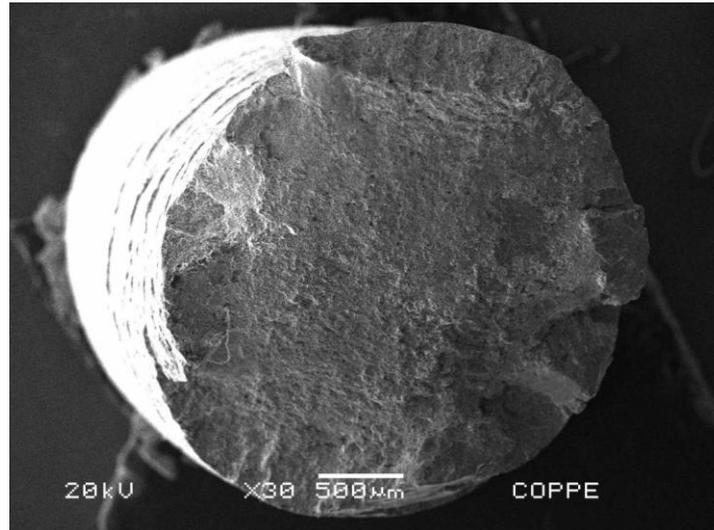


Figura 11 - Aço duplex S32760 – aspecto geral da superfície de fratura em água do mar sintética – Aumento 30X.

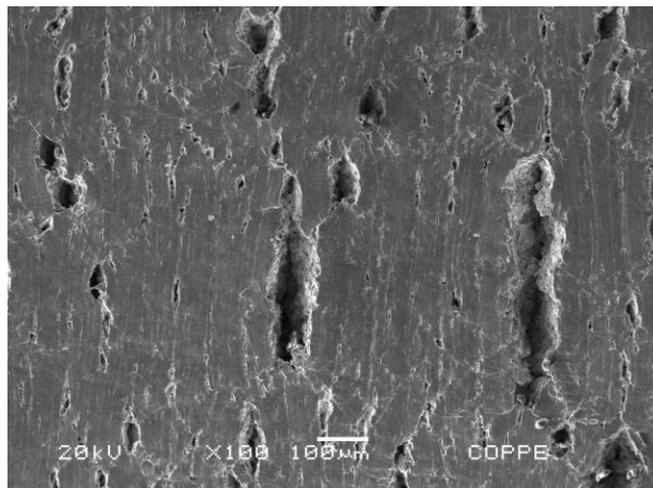


Figura 13 - Aço duplex S32760 – detalhe da superfície lateral contendo trincas secundárias após ensaio em água do mar sintética – Aumento 100X.

A partir da figura 2, se observa que há uma redução no tempo de ruptura quando o material é ensaiado em água do mar sob polarização catódica. Essa redução é mais intensa para o aço duplex, comparativamente ao que se verifica para o aço superduplex. Considerando-se parâmetros normalizados, segundo propõe a norma ASTM G129, a redução é a 65,6% no primeiro caso e a 86,7% no segundo caso. No que se refere à perda de plasticidade os resultados são qualitativamente os mesmos, porém com uma indicação de maior severidade do meio. A redução normalizada nos valores de deformação total até a fratura corresponde a 31,8% no primeiro caso e 71,2% no segundo caso. Valores próximos a 100% indicariam imunidade ao trincamento induzido pelo meio nas condições testadas. Ambos os parâmetros remetem a uma menor resistência do aço duplex em termos comparativos e a uma

confirmação da suscetibilidade ao trincamento induzido pelo hidrogênio em água do mar para os dois materiais na condição de superproteção catódica, ou seja, com o potencial eletroquímico de $-1200\text{mV}_{\text{ecs}}$.

O entendimento do mecanismo de perda de resistência mecânica dos materiais tem como referência inicial as observações feitas por microscopia eletrônica de varredura, realizadas após os ensaios de tração BTM. Nas figuras 4 a 9 se tem as observações feitas para o aço S31803. Constata-se uma mudança na morfologia de fratura ao se comparar a figura 4 (fratura ao ar) com a figura 5 (fratura em água do mar sintética). Além da menor redução de área se tem uma aparência diferenciada para a superfície de fratura do material ensaiado em água do mar. Pode-se identificar também a existência de trincas secundárias na superfície lateral. A formação de trincas secundárias no aço S31803 ensaiado em água do mar é mais evidente na figura 6, onde se mostra parte da superfície lateral de um dos corpos de prova. O aspecto diferenciado da superfície de fratura pode ser visto na figura 7, onde se tem uma morfologia típica de fratura por clivagem em um plano bem definido, não característico da morfologia de fratura ao ar do material. As figuras 8 e 9 apresentam observações feitas de algumas trincas secundárias, com maior aumento. Pode-se constatar que a localização das trincas tende a ser influenciada pelo padrão microestrutural do material, em função de diversos fatores, sendo um deles, provavelmente, a intensidade de deformação imposta a cada fase. Essa observação pode ser melhor entendida pela análise da figura 9. Entretanto, o melhor entendimento desse mecanismo depende da realização de outros experimentos, atualmente em curso no Laboratório de Corrosão da COPPE.

As observações análogas feitas para o aço S32760 estão mostradas nas figuras 10 a 13. O mecanismo de fratura afetado pelo meio pode ser visto pela comparação entre as figuras 10 e 11. A menor redução de área, bem como a presença de trincas secundárias, detalhadas na figura 12 se repetem. Uma observação mais próxima das trincas secundárias pode ser vista na figura 13. No caso do aço S32760, cabe ressaltar a menor suscetibilidade ao trincamento induzido pelo hidrogênio, como indicaram os parâmetros extraídos das curvas tensão vs deformação obtidas sob baixa taxa de deformação.

Os resultados aqui apresentados não permitem definir os fatores determinantes de uma maior ou menor suscetibilidade ao fenômeno. Contudo, a identificação do hidrogênio como elemento fragilizante dos materiais tem como base as condições eletroquímicas adotadas nos ensaios de tração. No potencial imposto, as reações anódicas são suprimidas na interface metal/solução, intensificando-se as reações de redução, sendo a principal a reação de redução de hidrogênio. Trincamento induzido pelo hidrogênio em aços duplex são relatados em trabalhos anteriores realizados em soluções de tiosulfato de sódio (8 e 9). Efeitos de hidrogênio em condições similares às aquelas adotadas nesse trabalho foram também avaliados com o uso da técnica de permeação de hidrogênio (10). Esse estudo revelou que, em água do mar sintética, sob polarização catódica, aços de estrutura duplex não apresentaram corrente de permeação de hidrogênio significativa. Uma confrontação com os resultados aqui descritos indicam que as estruturas duplex apresentam comportamento complexo no que se refere ao processo de hidrogenação, com diferentes capacidades de solubilização e permeação desse elemento em cada fase. Outro fator importante é a tendência a formação de filmes precipitados sobre a superfície polarizada catodicamente, que bloquearia, ainda que parcialmente, o fluxo de hidrogênio. Contudo, a formação de filmes observada nos ensaios de permeação de hidrogênio do trabalho anterior (10) não se verificou nos ensaios de tração BTM. Dois fatores devem ter contribuído para essa diferença de comportamento. O primeiro,

a existência de um processo de deformação contínua da superfície, potencialmente responsável pela remoção de filmes eventualmente formados. O segundo fator de diferenciação é a duração dos ensaios, muito menor no caso dos ensaios de tração, levando a um tempo insuficiente para a formação de precipitados na superfície.

Os resultados aqui mostrados são preliminares, constituindo um primeiro passo para realização de um programa mais amplo de pesquisa voltado para avaliação da suscetibilidade ao trincamento induzido pelo ambiente em aços duplex. Outras atividades encontram-se em andamento ou sendo planejadas, para que, a partir de uma abordagem experimental, se possa melhor entender os mecanismos e fatores determinantes do trincamento induzido pelo ambiente de aços inoxidáveis duplex.

Conclusões

- 1) Constatou-se a suscetibilidade ao trincamento induzido pelo hidrogênio em aços dos tipos duplex S31803 e S32760 em água do mar sintética sob polarização catódica.
- 2) O trincamento ocorre em potenciais considerados excessivamente catódicos de acordo com as normas e recomendações técnicas referentes às condições de proteção desses materiais em água do mar.
- 3) O trincamento é induzido por ação do hidrogênio, sendo mais severo no aço duplex S31803 em comparação com o aço S32760.

Referências bibliográficas

- 1) Investigation of the Kinetics of the Ferrite/Austenite Phase Transformation in the HAZ of a 2205 Duplex Stainless Steel Weldment - T. A. Palmer, J. W. Elmer, J. Wong, S. S. Babu, J. M. Vitek - 6th International Conference on Trends in Welding Research, Pine Mountain, GA., 2002.
- 2) Characterization of Low Temperature Ferrite/Austenite Transformations in the Heat Affected Zone of 2205 Duplex Stainless Steel Arc Welds - T.A. Palmer, J.W. Elmer, S.S. Babu, J.M. Vitek - The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Austenite Formation and Decomposition Chicago, IL, 2003.
- 3) The Development of Qualification Standards for Cast Duplex Stainless Steel - Steven W. Russel Carl D. Lundin - U. S. Department of Energy - Award Number - DE-FC07-00 ID13975 – 2005.
- 4) Metallurgical Evaluation of Cast Duplex Stainless Steels and Their Weldments - Songqing Wen Carl D. Lundin Greg Batten - U. S. Department of Energy - Award Number - DE-FC07-00 ID13975 – 2005.
- 5) Stress Corrosion Cracking of Duplex Stainless Steel in Water treatment Units – Hermano Cezar Medaber Jambo ; Jose Antonio Ponciano Gomes, - 10 th Middle East Corrosion Conference; Volume:1; 10th Middle East Corrosion Conference; Bahrain – 2004 .

6) Corrosion in Water Treatment Units of Refineries – Jose Antonio Ponciano Gomes, Hermano Cezar Medaber Jambo, European Corrosion Conference 2005; EUROCORR 2005; Lisboa; 2005.

7) Influence of Dynamic Straining on Hydrogen Embrittlement of UNS-G41300 and UNS-G41300 and UNS-S31803 Steels in a low H₂S Concentration Environment. - Flavio Dias de Moraes, Fernando Luiz Bastian, Jose Antonio Ponciano Gomes - Corrosion Science – 2003.

8) Estudo dos Efeitos Fragilizantes Pelo Hidrogênio Nos Aços UNS-G41300 e UNS 31803 Através de Ensaioes BTM Em Solução de Tiosulfato de Sódio – Flavio Dias de Moraes Dissertação de Mestrado COPPE-UFRJ – 1994.

9) Estudo de Permeação de Hidrogênio em Aços Inoxidáveis - José Antônio da C. Ponciano Gomes, Jacqueline M. de Farias - 10 COTEQ – Salvador, 2009.

* * *
