



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO-MICROESTRUTURA NO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO-MARTENSÍTICO

Beatriz Akel Filgueiras

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 Engenheira Metalúrgica.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro
Janeiro de 2016

ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO-MICROESTRUTURA NO AÇO
INOXIDÁVEL FERRÍTICO-MARTENSÍTICO

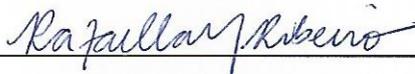
Beatriz Akel Filgueiras

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 ENGENHEIRA METALÚRGICA.

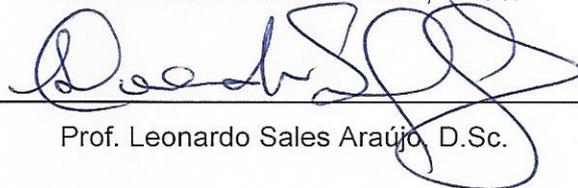
Examinado por:



Prof. Dilson Siva dos Santos, D.Sc.



Prof. Rafaella Martins Ribeiro, D. Sc.



Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JANEIRO de 2016

Filgueiras, Beatriz Akel

Estudo da interação do hidrogênio-microestrutura no aço inoxidável ferrítico-martensítico/Beatriz Akel Filgueiras – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2016.

xviii, 69 p.: il.; 29,7cm

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 66-69

1. Fragilização por Hidrogênio 2. Aço Inoxidável Ferrítico-Martensítico 3. Austenita Retida
- I. Santos, Dilson Silva. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica. III. Estudo da interação do hidrogênio-microestrutura no aço inoxidável ferrítico-martensítico.

Dedico este trabalho aos meus pais, irmão e avós,
Cláudia, Mauro, Lucas, Maria do Carmo, Akel, Delzuíta e Mauro.

Agradecimentos

À Deus por permitir que tudo isso se tornasse realidade, por ser aquele que me dava força toda vez que eu pedia quando não estava mais aguentando, por ser fonte de inspiração para todos nós e principalmente por ter colocado todas essas pessoas maravilhosas que citarei a baixo na minha caminhada.

Aos meus pais, Cláudia e Mauro por todo apoio nos momentos mais difíceis da minha vida, por serem muito mais do que pais, vocês são meus amigos. Por acreditarem em mim até mais do que eu. Eu devo tudo da minha vida ao amor de vocês.

Ao meu irmão, Lucas por ser meu porto seguro, amigo, confidente, por ser meu maior exemplo na vida.

Aos meus avós maternos e paternos, em especial á minha avó, Maria do Carmo, por cuidar de mim com amor e amizade, por me escutar e ser minha amiga. Ao meu avô Akel, por ter sido meu ídolo e mestre.

Ao meu professor e orientador Dilson Santos, por ter me orientado durante todos esses anos dispondo sempre de tempo para me ensinar, pelos conselhos e boas conversas.

A todos os meus familiares pela compreensão nos momentos em que precisei me ausentar para me dedicar à engenharia, assim como por todo carinho, pela força e pela torcida constante.

A toda equipe do Laboratório de Propriedades Mecânicas, em especial ao Leandro Martins, sem você esse projeto não seria realidade. Aos professores Rafaella Martins, Monique Osório e Leonardo Sales, à querida amiga, Thais Pintor que sempre esteve presente me apoiando e dando força. À Camila, Virgínia, Amanda, Rafael, Gabriel, Leonardo, Renata, Manoel, Mário e Ângela por sempre estarem dispostos a ajudar.

Às minhas amigas de infância, Ana Carolina Ramos, Carolina Labanca, Gabriela Tabet, Raphaela Cunha, pela compreensão nos momentos de ausência e por sempre estarem do meu lado durante toda minha vida.

Às minhas amigas de faculdade que levarei para vida toda, Bianca Gomes, Flávia Drummond, Paula Ordunã e Larissa Gouvêa por todo apoio, força, estudo em

conjunto, abraços, enfim por estarem próximas sempre. A faculdade tornou-se mais fácil com vocês.

Aos meus amigos, Guilherme Londres e Pietro Cosentino pelas conversas, viagens, conselhos, enfim por serem irmãos para toda hora.

Aos meus amigos do intercâmbio, Luana, João Guilherme, Igor, Ludmila, Juliana, Victor, Felipe Peter, Marcel, Aleksander, Thiago, Daniel, Jorge, Antônio, Bárbara e Bernardo.

A todos os professores da Metalmat, que muito contribuíram com a minha formação e me deram o privilégio de compartilhando conhecimento e mantendo sempre viva em mim a paixão pela engenharia metalúrgica.

Aos amigos e colegas de Metalmat e todos os outros amigos e colegas que ajudaram de alguma forma durante esses anos de muita alegria e desafios.

Aos colegas de mestrado, Ariella Fontes, Débora Molter, Maurício e Nicole Villalva por me ajudarem a continuar os estudos.

A todos os funcionários da Escola Politécnica pela atenção e ajuda ao longo dessa caminhada, em especial à Sônia por sempre nos salvar e nos fazer sorrir, mesmo em meio ao desespero.

Obrigada a todos!

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

Estudo da interação do hidrogênio-microestrutura no aço inoxidável ferrítico-martensítico.

Beatriz Akel Filgueiras

Janeiro/2016

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Curso: Engenharia Metalúrgica

A necessidade de buscar materiais capazes de operar em ambientes cada vez mais severos motiva o estudo da microestrutura de aços e da interação do hidrogênio com essa microestrutura. Esses aços ficam expostos à ambientes com baixo pH, presença de cloretos, e pressão de H_2S , além de hidrogênio protônico gerado a partir da proteção catódica. Esses efeitos combinados podem levar à fratura após fragilização por hidrogênio, gerando prejuízos econômicos e ambientais.

Aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM) e duplex possuem boa resistência mecânica aliada à resistência à corrosão, contudo não se mostram suficientes para serem usados nas novas condições de exploração enfrentadas pelas indústrias de petróleo e gás. Os AISM são mais susceptíveis à corrosão em ambiente com presença de H_2S e os aços duplex apresentam elevado custo.

O desenvolvimento de um novo aço surge como uma alternativa para atender aos requisitos das condições de operação. Foi investigado no presente trabalho a interação do hidrogênio com a microestrutura do aço ferrítico-martensítico, tratado termicamente em diferentes condições. Para tal, ensaios de dessorção a temperatura programada de amostras previamente hidrogenadas eletroliticamente e permeação de hidrogênio por via gasosa foram realizados. Como resultado, obteve-se as temperaturas de dessorção para cada amostra em diferentes taxas de aquecimento, revelando o caráter do aprisionador de hidrogênio. Os valores para difusividade aparente, solubilidade e permeabilidade também foram determinados, para uma das amostras.

Palavras-chave: Fragilização por hidrogênio, aço inoxidável ferrítico-martensítico, austenita retida.

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

Interaction study of hydrogen-microstructure in martensitic-ferritic stainless steel.

Beatriz Akel Figueiras

Janeiro/2016

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Course: Metallurgical Engineering

The need to find materials capable of operating in increasingly harsh environments motivates the study of steel microstructure and the interaction of hydrogen with this microstructure. These steels are exposed to environments with low pH, the presence of chlorides and H₂S pressure, besides protonic hydrogen generated from cathodic protection. These combined effects can lead to fracture after hydrogen embrittlement, causing economic and environmental damage.

Supermartensitic stainless steels (SMSS) and duplex steels have good mechanical strength combined with corrosion resistance, however are not sufficient to be used in the new operating conditions faced by the oil and gas industries. The SMSS are more susceptible to corrosion in an environment with the presence of H₂S and duplex steels have high cost.

The development of new steel is an alternative to meet the requirements of operating conditions. Therefore, thermal desorption spectroscopy tests with previously electrolytically hydrogenated samples and hydrogen permeation by gas stripping were carried out. As a result, desorption temperature was obtained for each sample at different heating rates, showing the type of the hydrogen traps. The values for diffusivity, solubility and permeability were also determined for one of the samples.

Keywords: Hydrogen embrittlement, martensitic-ferritic stainless steel, retained austenite

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIações	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS (AISM).....	3
2.1.1. PROPRIEDADES MECÂNICAS	6
2.1.2. EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA	10
2.1.3. PROCESSO MANNESMANN	14
2.1.4. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE PRODUTOS OCTG	15
2.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS E MICROESTRUTURA	17
2.2.1. PRECIPITAÇÃO DE FASES.....	18
2.2.1.1. FASE SIGMA.....	18
2.2.1.2. FASE CHI	18
2.2.1.3. CARBONETOS E CARBONITRETOS.....	18
2.2.2. MARTENSITA	20
2.2.3. AUSTENITA RETIDA.....	21
2.2.4. FERRITA δ	24

2.3.	O HIDROGÊNIO NOS AÇOS.....	25
2.3.1.	INTERAÇÃO METAL-HIDROGÊNIO	26
2.3.2.	SOLUBILIDADE	28
2.3.3.	DIFUSIVIDADE E PERMEABILIDADE	30
2.4.	EFEITOS DO HIDROGÊNIO NOS AÇOS	31
2.4.1.	APRISIONADORES DE HIDROGÊNIO	31
2.4.2.	FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO	34
2.5.	TÉCNICAS DE ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM OS METAIS	36
2.5.1.	DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)	36
2.5.2.	PERMEAÇÃO GASOSA	38
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1.	MATERIAIS	39
3.2.	EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	40
3.3.	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	41
3.3.1.	MICROSCOPIA ÓTICA.....	41
3.3.2.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-FEG - FIELD EMISSION GUN).....	42
3.3.3.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	42
3.4.	ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM O AÇO	43
3.4.1.	ENSAIO DE HIDROGENAÇÃO ELETROLÍTICA.....	43
3.4.2.	DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)	43

3.4.3.	PERMEAÇÃO GASOSA	44
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1.	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	45
4.1.1.	MICROSCOPIA ÓTICA	45
4.1.2.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-FEG)	48
4.1.3.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	53
4.2.	ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM O AÇO	54
4.2.1.	DESORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA.....	54
4.2.2.	PERMEAÇÃO GASOSA	61
5.	CONCLUSÃO	64
6.	BIBLIOGRAFIA	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama ternário de Fe-Cr-C na seção 0,2%C. Adaptado de [9].	5
Figura 2 - Diagrama experimental mostrando os limites da austenita, martensita e ferrita como função das concentrações de Cr-Ni-Mo com 0,01%C após austenitização a 1050°C e resfriamento ao ar. Adaptado de [9].	6
Figura 3 - Influência do teor de C sobre a tenacidade e temperatura de transição dos aços, e comparação com aços inoxidáveis supermartensítico. Adaptado de [11] [12].	8
Figura 4 - Ensaio Charpy de um AISM contendo 2% e 14% de ferrita δ em matriz martensítica não revenida. Adaptado de [8].	9
Figura 5 - Variação das propriedades mecânicas em função da temperatura de revenimento. Adaptado de [14].	10
Figura 6 - Diagrama Fe-Cr para teor de C abaixo de 0,1%. Adaptado de [15].	11
Figura 7 - Efeito do Ni na estabilidade do campo austenítico no diagrama de fases Fe-Cr. Adaptado de [15].	12
Figura 8 - Efeito do Mo no campo austenítico do diagrama Fe-Cr. Adaptado de [18].	13
Figura 9 – (a) Efeito do Mo na resistência à corrosão por CO ₂ a 180° para duas concentrações diferentes de Ni (amostras imersas por 7 dias). (b) Efeito do Mo na resistência à corrosão sob tensão induzida por sulfetos (tensão aplicada: 100% da tensão de escoamento). Composição base: 0,025C-13Cr-0,45Mn. Adaptado de [9].	13
Figura 10 - Ilustração do esquema do laminador perfurador, mostrando o posicionamento oblíquo dos rolos laminadores e a passagem do mandril abrindo a cavidade. Adaptado de [21].	15
Figura 11 - Região de aplicação em termos de pH e pressão parcial de H ₂ S para os aços Super 13Cr [20].	16
Figura 12 - Tratamento térmico de AISM para obtenção de austenita retida. Adaptado de [24].	17

Figura 13 - Esquema da característica microestrutural da martensita em ripa. Adaptado de [15].....	21
Figura 14 - Microestruturas de amostras revenidas a 600°C (a) por 6 horas e (b) por 12 horas [14].....	23
Figura 15 - Variação de curva para austenita retida em revenimento a diferentes temperaturas, mantido por 3 horas [14].....	23
Figura 16 - Perda de redução de área em amostras de testes de tração após hidrogenação como função da porcentagem de austenita retida. Adaptar de [29].	24
Figura 17 - 14% de ferrita δ nos contornos e no interior da martensita. Adaptado de [13].....	25
Figura 18 - Sítios intersticiais O (octaédricos), T (tetragonais) da rede cristalina cúbica de face centrada, hexagonal compacta (hc) e cúbica de corpo centrado (ccc). Adaptado de [32].	26
Figura 19 - Etapas de dissolução de hidrogênio nos metais a partir de uma fase gasosa. Adaptado de [33].....	27
Figura 20 - Representação esquemática da dependência da energia de formação de defeito com o potencial químico, de acordo com a equação X2. Adaptar de [34].....	28
Figura 21 - a) hidrogênio nos interstícios da rede cristalina, b) hidrogênio adsorvido na superfície, c) absorvido na subcamada, d) localizado nos contornos de grão, e) nas discordâncias, f) nas lacunas [24].	32
Figura 22 - Morfologia e natureza da interface Austenita retida (RA)/matriz. (a) austenita retida grosseira. (b) austenita em ripas. Adaptado de [37].	33
Figura 23 - Perfil da energia potencial da reação de dessorção de hidrogênio. Adaptado de [40].	36
Figura 24 - Diagrama do espectro de dessorção térmica [33].....	37
Figura 25 - Ilustração esquemática de célula de permeação gasosa [31].	38

Figura 26 - Esquema ilustrativo do corte das amostras como recebidas da fábrica [24].	40
Figura 27 - (a) Blocos como recebidos (1000Q, AA e AB), (b) pequenos blocos usados em análise metalográfica, (c) lâmina cortada para ser usada nos testes de TPD (corte paralelo à direção de laminação) e (d) disco usado na permeação gasosa.	41
Figura 28 - Esquema do dispositivo TPD. Onde TC é o controlador, T é o termopar, S é a amostra e F é o forno. Adaptado de [33].	44
Figura 29 - Microestruturas analisadas com microscópio ótico referentes à amostra 1000Q, seção longitudinal do tubo. (a) Aumento de 100X. (b) Aumento de 200X.(c) Aumento de 500X.	46
Figura 30 - Microestruturas analisadas com microscópio ótico referentes à amostra AB, seção longitudinal do tubo. (a) Aumento de 100X. (b) Aumento de 200X.(c) Aumento de 500X.	47
Figura 31 - Microestruturas analisadas com microscópio ótico referentes à amostra AA, seção longitudinal do tubo. (a) Aumento de 100X. (b) Aumento de 200X.(c) Aumento de 500X.	48
Figura 32 - Microestruturas obtidas em MEV-FEG referentes à amostra 1000Q, seção longitudinal do tubo. (a) Aumento de 1000X. (b) Aumento de 2000X.(c) Aumento de 5000X. (d) Aumento de 20000X.	49
Figura 33 - (a) Análise de EDS da seção longitudinal do tubo amostra 1000Q. (b) Espectro do ponto selecionado.	50
Figura 34 - Microestruturas obtidas em MEV-FEG referentes à amostra AB, seção longitudinal do tubo. (a) Aumento de 2000X. (b) Aumento de 5000X.(c) Aumento de 10000X. (d) Aumento de 20000X.	51
Figura 35 - (a) Análise de EDS da seção longitudinal do tubo amostra 1000Q. (b) Espectro do ponto selecionado.	52
Figura 36 - Microestruturas obtidas em MEV-FEG referentes à amostra AA, seção longitudinal do tubo. (a) Aumento de 2000X. (b) Aumento de 5000X.	52

Figura 37 - Difratoograma das amostras 1000Q, AA e AB.....	54
Figura 38 - Resultados do ensaio de TDS para a amostra AB. Taxas de aquecimento 9,12 e 17 °C/min.....	56
Figura 39 - Curva de deconvolução do TDS da amostra AB para as taxas de aquecimento de (a) 9, (b) 12 e (c) 17 °C/min.	58
Figura 40 - Resultados do ensaio de TDS para a amostra AA. Taxas de aquecimento 9,12 e 17 °C/min.....	59
Figura 41 - Curva de deconvolução do TDS da amostra AB para as taxas de aquecimento de (a) 9,(b) 12 e (c) 17 °C/min.	60
Figura 42 - Curva de permeação gasosa da amostra AB a 350 °C.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição típica dos aços inoxidáveis supermartensíticos. Adaptado de [6].....	4
Tabela 2 - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis supermartensíticos. Adaptado de [10].	7
Tabela 3 - Identificação das amostras, parâmetros dos tratamentos térmicos e microestrutura do aço.....	39
Tabela 4 - Composição química do AIFM estudado (% em peso) [26].	39
Tabela 5 - Temperatura de dessorção da amostra 1000Q para as diferentes taxas de aquecimento 6, 9 e 12 °C/min. Adaptado de [26].	55
Tabela 6 - Temperatura de dessorção da amostra AB para as diferentes taxas de aquecimento 9,12 e 17 °C/min.	56
Tabela 7 - Temperaturas de dessorção dos picos 1 e 2 obtidos através da deconvolução de cada taxa de aquecimento.	58

Tabela 8 - Temperatura de dessorção da amostra AA para as diferentes taxas de aquecimento 9,12 e 17 °C/min.	59
Tabela 9 - Temperaturas de dessorção dos picos 1 e 2 obtidos através da deconvolução de cada taxa de aquecimento.	61
Tabela 10 - Valores encontrados para coeficiente de difusão, solubilidade e permeabilidade do AIFM AB.....	63

LISTA DE ABREVIações

A_{c1} : Temperatura de início da transformação austenítica no aquecimento

A_{c3} : Temperatura de início do campo completamente austenítico no aquecimento

A_{c4} : Temperatura de início da transformação ferrítica no aquecimento

A_{c5} : Temperatura de início do campo completamente ferrítico no aquecimento

AIM: Aço inoxidável martensítico

AIMS: Aço inoxidável supermartensítico

AIFM: Aço inoxidável ferrítico-martensítico

C: Carbono

CCC: Cúbica de corpo centrado

CFC: Cúbica de face centrada

C_L : Concentração de equilíbrio do hidrogênio dissolvido na rede

CP: Corpo de prova

Cr: Cromo

D: Difusividade do hidrogênio

D_{ap} : Coeficiente de difusão aparente do hidrogênio

DRX: Difração de raios – X

EDS: Espectroscopia por dispersão de energia de raios – X

Fe: Ferro

HEDE: *Hydrogen Enhanced Decohesion* (aumento da decoesão causada pelo hidrogênio)

HELP: *Hydrogen Enhanced Localized Plasticity* (aumento da plasticidade local pelo hidrogênio)

HIC: *Hydrogen Induced Cracking* (trinca induzida por hidrogênio)

H^+ : Próton

H_2 : Molécula de hidrogênio

K: Solubilidade do hidrogênio

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MEV-FEG: Microscopia eletrônica de varredura com *Field Emission Gun*

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

MO: Microscopia óptica

Mo: Molibdênio

M_s e M_f : Temperatura de início e fim, respectivamente, da transformação martensítica durante o resfriamento

N: Nitrogênio

Ni: Níquel

OCTG: *Oil country tubular goods* (bens tubulares para indústria de óleo)

Ppm: Parte por milhão

SCC: *Stress Corrosion Cracking* (corrosão sob tensão)

SSC: *Sulfide Stress Cracking* (corrosão sob tensão induzida por sulfeto)

SiC: Carbetos de Silício

SOHIC: *Stress-Oriented Hydrogen Induced Cracking* (trinca induzida por hidrogênio orientada por tensão)

TCC: Tetragonal de corpo centrado

TDS: *Thermal Desorption Spectroscopy* (dessorção a temperatura programada)

TTDF: Temperatura de transição dúctil-frágil

α : Ferrita alfa

δ : Ferrita delta

γ : Austenita

γ_{ret} : Austenita retida

Φ : Permeabilidade do hidrogênio

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da sociedade motiva a indústria petrolífera a buscar soluções para suprir a crescente necessidade da população. Os novos poços a serem explorados no pré-sal demandam investimento em pesquisas de novas tecnologias para obter-se materiais capazes de operar em condições severas de elevada pressão, baixo pH e presença de agentes corrosivos, como CO_2 , H_2S , O_2 e cloretos, este é o caso dos tubos sem costura OCTG (*oil country tubular goods*).

Esses tubos são de aço inoxidável supermartensítico (AISM), também conhecido como super 13Cr, que apresenta boa resistência à corrosão (generalizada e localizada) e boas propriedades mecânicas [1,2]. Os AISM também oferecem elevada soldabilidade e desde meados dos anos 1990, procedimentos de solda para eles são conhecidos, por esses motivos são cada vez mais utilizados nas indústrias de petróleo e gás [3]. Esses aços apresentam-se como uma opção econômica, oferecendo bom desempenho em ambiente corrosivo ao ser comparado a aços comuns ao carbono, que necessitam de revestimento ou inibidores e aços inoxidáveis duplex, de custo mais alto [4]. Contudo, os super 13Cr e o duplex não se mostram suficientes para atuar nas novas condições extremas de exploração, então uma nova classe de aços está sendo desenvolvida, são os aços inoxidáveis ferrítico-martensíticos (AIFM) [5]. A composição desse aço inoxidável é 14% Cr (em peso), 5% Ni (em peso), 3% Mo (em peso) e 0,01% C (em peso), originando uma microestrutura final formada por martensita ($\approx 78\%$) e ferrita δ ($\approx 22\%$), e dependendo do tratamento térmico realizado, apresenta quantidades diferentes de austenita retida e fase chi.

Os tubos e estruturas em operação estão sujeitos à ocorrência de trincas originadas por falhas induzidas por hidrogênio, que podem causar falhas catastróficas. Uma das principais fontes de hidrogênio é a proteção catódica de tubulações enterradas ou submersas [6], seu objetivo é proteger o aço da corrosão, mas também gera hidrogênio protônico que se difunde no material. O H_2S presente mesmo em pequenas quantidades, proveniente da água ou óleo transportado, causa a fragilização por hidrogênio, onde o hidrogênio pode ser absorvido e penetra na estrutura metálica, causando fratura frágil em materiais dúcteis.

Com o intuito de entender como o hidrogênio pode afetar o aço em uso, o presente trabalho tem como objetivo estudar a interação do hidrogênio com a microestrutura do aço inoxidável ferrítico-martensítico (14%Cr em peso) que foi

submetido a diferentes tratamentos térmicos e resultou em microestruturas diferentes. Para atingir esse objetivo foram realizados testes de dessorção a temperatura programada em amostras previamente hidrogenadas eletroliticamente, revelando que o hidrogênio estava aprisionado por dois tipos diferentes de armadilhas e que a amostra com maior teor de austenita retida apresenta maior dificuldade em liberar o hidrogênio. Testes de permeação por via gasosa foram executados de modo a se determinar a difusão, solubilidade e permeabilidade de cada amostra analisada.

Nas análises microestruturais realizadas em microscópio eletrônico de varredura, a amostra solubilizada e temperada em água revelou ser um aço composto por martensita não revenida e ferrita δ . Sabe-se, no entanto, que existe uma pequena quantidade de austenita retida, praticamente imperceptível em MEV e que também não foi detectada em difração de raios-X.

A microestrutura das duas amostras revenidas após solubilização apresentou martensita revenida, ferrita δ e austenita retida, evidenciadas tanto no MEV quanto no DRX, sendo que a amostra com duplo revenimento contém quantidade maior de austenita (22%).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS (AISM)

Aços inoxidáveis supermartensíticos tiveram um expressivo aumento em sua utilização nas indústrias químicas, de papel e petróleo e gás. Devido ao seu baixo custo de produção comparado com os materiais duplex, eles são aplicados em diferentes propósitos, como tanques químicos, petroleiros, equipamentos de controle de poluição, tubos de alta pressão para geração de energia, na indústria de petróleo tubos onshore e offshore, como na fabricação de tubos sem costura [6].

A combinação de elevada resistência mecânica, boa tenacidade, soldabilidade e resistência à corrosão, tornam os AISM apropriados para serem utilizados em ambientes marinhos [7]. Em sua composição química, esses aços apresentam como elementos de liga cromo (11-13% em peso), níquel (4-7% em peso) e molibdênio (1-3% em peso), com pequena quantidade de nitrogênio ($\leq 0,002\%$ em peso), carbono ($\leq 0,02\%$ em peso), fósforo e enxofre (P, S $\leq 0,003\%$ em peso) [8].

Os AISM são divididos em três grupos, baixa (11Cr-2Ni), média (12Cr-4,5Ni1,5-Mo), e alta (12Cr-6,0-Ni2,5Mo) liga. A alta liga possui a menor temperatura de início de transformação martensítica M_S ($\approx 200^\circ\text{C}$) e, conseqüentemente, austenita retida mais estável [6]. Dependendo do ciclo de têmpera, a porcentagem de austenita retida pode variar de 5-30%. A Tabela 1 ilustra a composição química dessas ligas.

Tabela 1 - Composição típica dos aços inoxidáveis supermartensíticos. Adaptado de [6].

% em peso	Baixa Liga	Média Liga	Alta Liga
	11Cr-2Ni	12Cr-4,5Ni-1,5Mo	12Cr-6Ni-2,5Mo
C (%máx)	0,015	0,015	0,015
Mn (%máx)	2,0	2,0	2,0
P (%máx)	0,030	0,030	0,030
S (%máx)	0,002	0,002	0,002
Si (%máx)	0,4	0,4	0,4
Cu (%máx)	0,2-0,6	0,2-0,6	0,2-0,6
Ni	1,5-2,5	4,0-5,0	6,0-7,0
Cr	10,5-11,5	11,0-13,0	11,0-13,0
Mo	0,1	1,0-2,0	2,0-3,0
N (%máx)	0,012	0,012	0,012
Fe	Balanço	Balanço	Balanço

O diagrama Fe-Cr-C (seção com 0,2% em peso de carbono) mostrado na Figura 1 permite observar que a microestrutura martensítica sem a presença de ferrita delta pode ser obtida para um aço dentro da região de austenita monofásica em altas temperaturas (região chamada de sigma-loop), ao se realizar, após austenitização, têmpera ao ar para ocorrer transformação martensítica. O teor de Cr acima de 13% em peso acarreta a formação de ferrita em altas temperaturas, a qual permanece na estrutura após a têmpera.

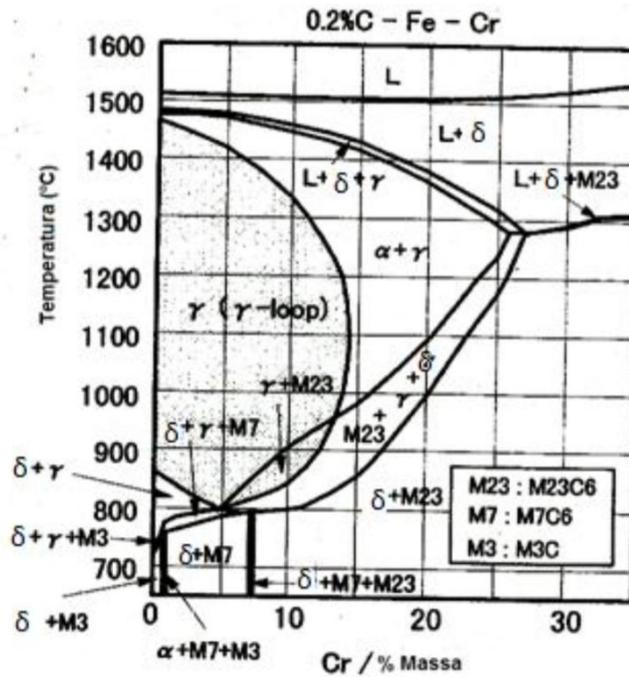


Figura 1- Diagrama ternário de Fe-Cr-C na seção 0,2%C. Adaptado de [9].

A combinação dos elementos Cr, Ni e Mo pode levar à formação de uma microestrutura desejada de acordo com os teores (Figura 2) e o tratamento térmico realizado, podendo obter-se uma estrutura totalmente martensítica, ou martensita com austenita retida e ferrita delta, sendo esta última o caso do aço inoxidável ferrítico-martensítico.

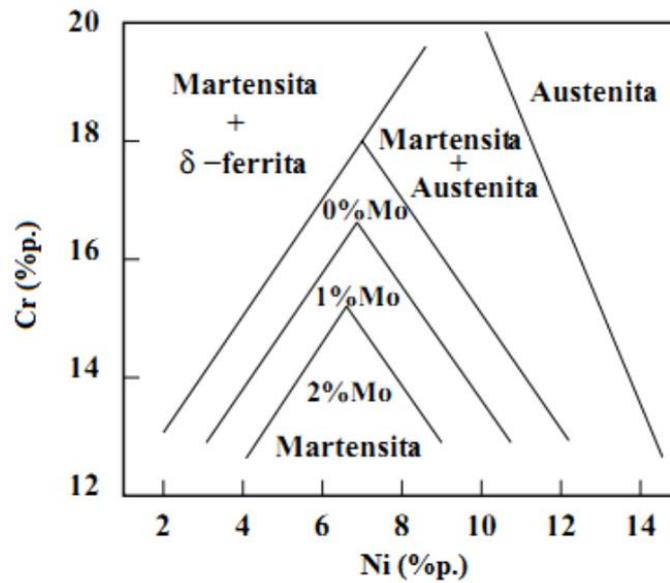


Figura 2 - Diagrama experimental mostrando os limites da austenita, martensita e ferrita como função das concentrações de Cr-Ni-Mo com 0,01%C após austenitização a 1050°C e resfriamento ao ar. Adaptado de [9].

2.1.1. PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas do AISM estão relacionadas com a quantidade de elementos de liga adicionados, além de dependerem fortemente dos tratamentos térmicos a que o aço foi submetido. O efeito da composição química pode ser observado na Tabela 2, para as 3 ligas com mesmo tratamento térmico.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis supermartensíticos. Adaptado de [10].

Liga	LE (MPa)	LRT (MPa)	Resistência ao impacto (J) Charpy-V à -20°C	Resistência ao impacto (J) Charpy-V à -40°C
Baixa Liga 11Cr-2Ni	598	753	129	120
Média Liga 12Cr-4,5Ni- 1,5Mo	769	918	193	187
Alta Liga 12Cr-6Ni- 2,5Mo	733	931	130	116

Os aços supermartensíticos, possuem estrutura cúbica de corpo centrado e com isso apresentam temperatura de transição dúctil-frágil, com fratura de aspecto dúctil predominando em altas temperaturas, e em baixas temperaturas é observado ruptura por clivagem. A tenacidade ao impacto mesmo em baixas temperaturas é alcançada com a combinação de baixo teor de carbono aliado a tratamentos térmicos adequados (Figura 3).

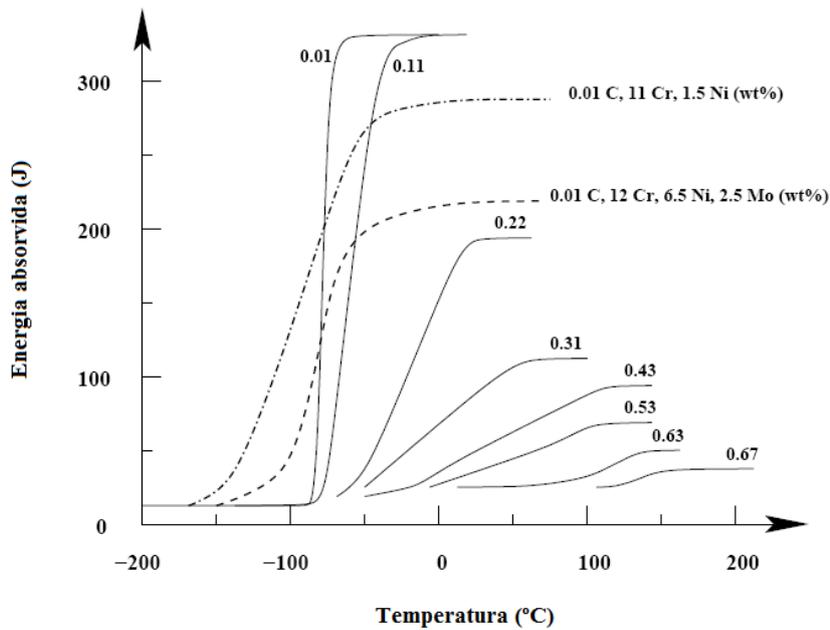


Figura 3 - Influência do teor de C sobre a tenacidade e temperatura de transição dos aços, e comparação com aços inoxidáveis supermartensítico. Adaptado de [11,12].

Carrouge *et al* [13] estudaram os efeitos da ferrita δ no impacto das propriedades mecânicas de um aço inoxidável supermartensítico. O material foi submetido a diferentes tratamentos térmicos para obtenção de diferentes teores de ferrita δ , e posteriormente foram realizados ensaios Charpy na zona termicamente afetada pelo calor. Como o tamanho de grão é o mesmo, este fator não interfere nos resultados no ensaio. As curvas de transição apresentadas para os aços compostos de martensita+14%ferrita δ e martensita+2%ferrita δ estão na Figura 4. O aço contendo uma quantidade menor de ferrita δ apresenta temperatura de transição dúctil-frágil (TTDF) considerada melhor, de -86°C quando comparado com -46°C correspondente à microestrutura com maior teor de ferrita δ .

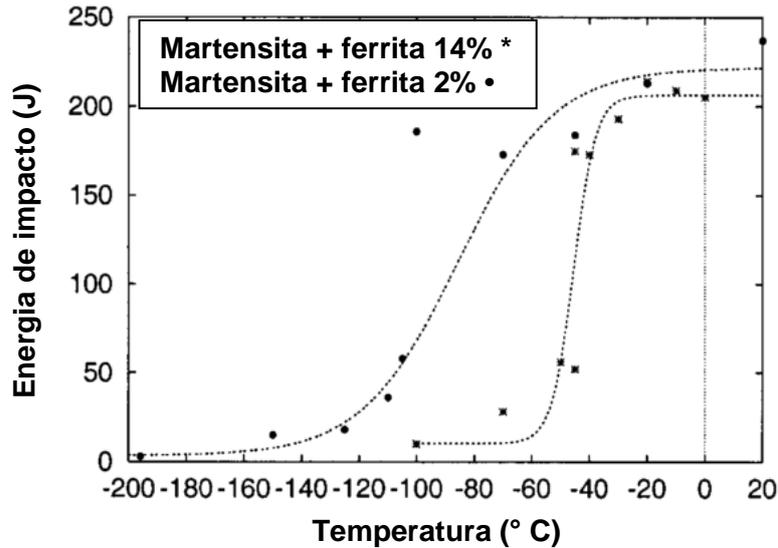


Figura 4 - Ensaio Charpy de um AISM contendo 2% e 14% de ferrita δ em matriz martensítica não revenida. Adaptado de [8].

Zou *et al* [14] investigaram a influência da temperatura de revenimento na microestrutura e nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável supermartensítico submetido a tratamentos térmicos de 520 a 720°C por 3 horas e resfriado em ar. A Figura 5 (a) mostra a variação da resistência à tração, limite de escoamento e alongamento para diferentes temperaturas de revenimento. Pode ser observado que ao aumentar a temperatura de 520 para 560°C, os valores para resistência à tração e para o limite de escoamento caem e aumentam para o alongamento. A resistência à tração e o limite de escoamento continuam caindo para temperaturas de 560 a 600°C, enquanto o alongamento atinge um máximo a 600°C. De 600° a 680°C, há um pequeno aumento da resistência à tração e do limite de escoamento e uma queda significativa do alongamento, seguido de outra queda brusca após 680°C, ao mesmo tempo que a resistência à tração e o limite de escoamento apresentam um aumento elevado. A partir da Figura 5 (b) pode-se analisar a influência das diferentes temperaturas de revenimento na dureza do material. Ao aumentar a temperatura, a dureza aumenta de 28 para 32 HRC, atingindo um valor máximo para tratamento com temperatura de revenimento de 680°C por 3 horas.

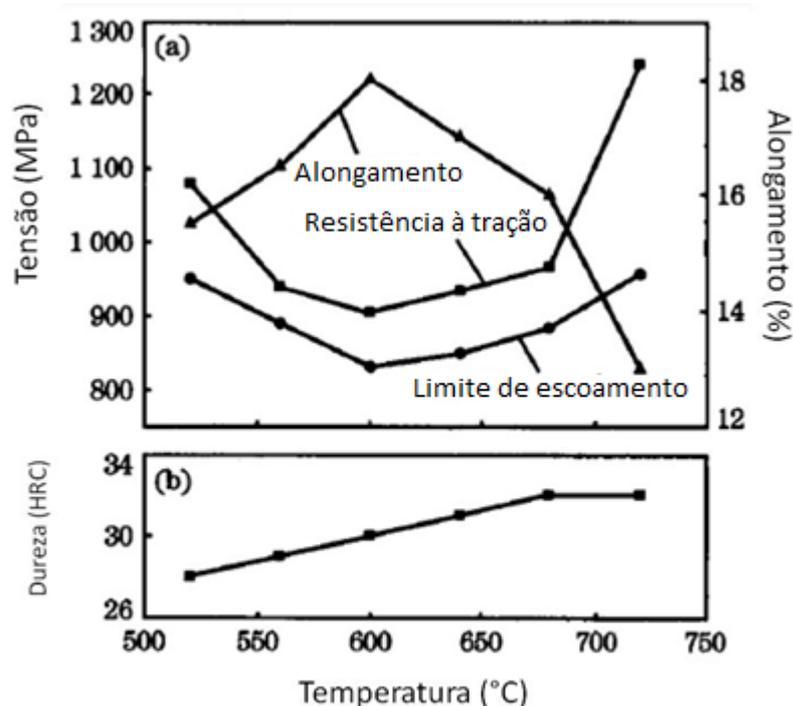


Figura 5 - Variação das propriedades mecânicas em função da temperatura de revenimento. Adaptado de [14].

2.1.2. EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA

Os elementos de liga possuem papel importante no que se refere às propriedades mecânicas dos materiais. Dependendo da quantidade em que são adicionados e do tratamento térmico realizado, eles conferem determinada microestrutura e proporcionam elevada resistência mecânica aliada à ductilidade e tenacidade, além de boa resistência à corrosão, fadiga e ao desgaste. O efeito dos elementos de liga pode ser visto a seguir:

CROMO

O cromo, quando adicionado a partir de 10,5% em peso, tem como principal efeito a formação de um filme de óxido passivo que protege contra a corrosão e dá nome a essa classe de aços inoxidáveis. Uma alta quantidade de cromo (Cr >13 % em peso), no entanto, leva à formação preferencial da fase ferrita δ , o que é considerado prejudicial para a resistência mecânica e à corrosão dos AISI. A Figura 6 representa o diagrama ternário Fe-Cr-C e mostra para uma liga com 0,01% de C em peso, como as transformações variam ao se modificar o conteúdo de Cr em determinada

temperatura. Ao aumentar a temperatura, permitindo o alcance do campo austenítico, é possível obter-se martensita após têmpera [13]. Observa-se que para 12% a 14% em peso de Cr, em altas temperaturas, há um campo bifásico que corresponde à ferrita derivada da solidificação e martensita formada após resfriamento rápido [5].

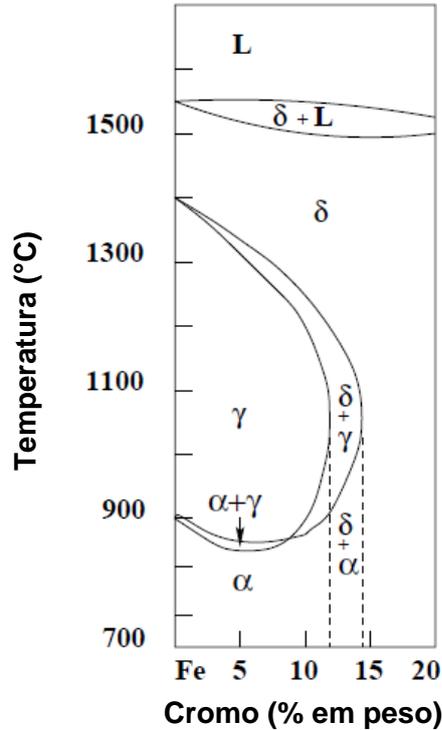


Figura 6 - Diagrama Fe-Cr para teor de C abaixo de 0,1%. Adaptado de [15].

CARBONO E NITROGÊNIO

Carbono e Nitrogênio são átomos intersticiais e, assim, atuam como endurecedores por solução sólida. Eles são estabilizadores do campo γ em aços inoxidáveis, o que aumenta a temperabilidade da liga. Uma alta quantidade de nitrogênio ($N > 0,002\%$ em peso) leva à formação de compostos ligados ao nitrogênio, para aços microligados são formados nitretos do tipo NX ($X=Ti, Nb, V$), isso previne a precipitação de carbonitretos de cromo ou molibdênio, mantendo esses elementos em solução sólida e garantindo as propriedades de resistência à corrosão. Quando o carbono está presente em concentração elevada ($C > 0,02\%$ em peso) pode ocorrer o processo de sensitização onde há precipitação preferencial de carbeto do tipo M_7C_3 ou $M_{23}C_6$ ($M=Cr, Fe, Ni$) no contorno de grão austenítico [13,16] o que torna o aço

mais susceptível à corrosão intergranular em ambientes severos. Baixa quantidade de carbono ($C < 0,01\%$ em peso) e nitrogênio propiciam boa soldabilidade [6].

NÍQUEL

Níquel é estabilizador da austenita em altas temperaturas, como pode ser observado na Figura 7, prevenindo a formação de ferrita delta. A presença de níquel nos AISM diminui a temperatura de A_{c1} [4]. Uma maior quantidade de austenita retida pode ser observada após a transformação da austenita em martensita, quando se tem uma alta quantidade desse elemento ($Ni > 5,5\%$ em peso). Uma quantidade apropriada de níquel melhora as propriedades mecânicas, como tenacidade e aumenta a resistência à corrosão. O níquel atua como uma barreira moderada para a difusão do carbono [16], retardando a precipitação de carbonetos do tipo $Cr_{23}C_6$.

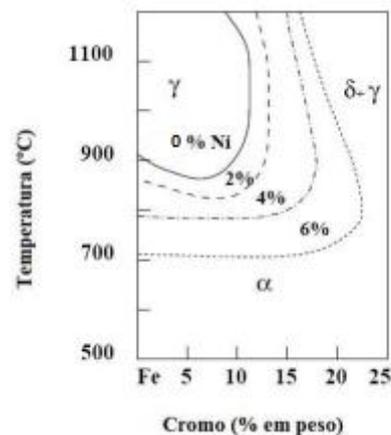


Figura 7 - Efeito do Ni na estabilidade do campo austenítico no diagrama de fases Fe-Cr. Adaptado de [15].

MOLIBDÊNIO

Como pode ser observado na Figura 8, com o aumento do teor de molibdênio, há diminuição do campo austenítico, ele é estabilizador de ferrita δ . O molibdênio é adicionado com a finalidade de aumentar a resistência à corrosão em altas temperaturas (Figura 9 (a)) e à corrosão sob tensão induzida por sulfetos (SSC), como pode ser visto na Figura 9 (b) [9], ao formar uma camada de óxido passivadora em meio contendo cloreto.

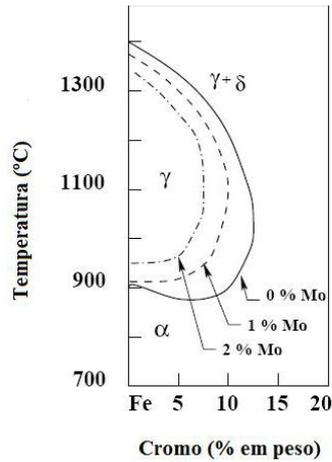


Figura 8 - Efeito do Mo no campo austenítico do diagrama Fe-Cr. Adaptado de [17].

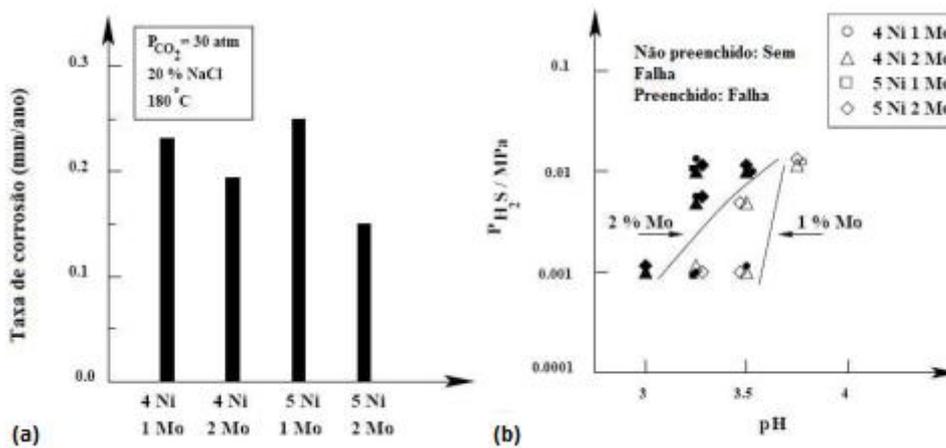


Figura 9 – (a) Efeito do Mo na resistência à corrosão por CO_2 a 180° para duas concentrações diferentes de Ni (amostras imersas por 7 dias). (b) Efeito do Mo na resistência à corrosão sob tensão induzida por sulfetos (tensão aplicada: 100% da tensão de escoamento). Composição base: 0,025C-13Cr-0,45Mn. Adaptado de [9].

MANGANÊS

O manganês pode ser adicionado em até 2% em peso para substituir o níquel, que é um elemento caro [18]. Ele é estabilizador da austenita e também é considerado desoxidante [19].

OUTROS ELEMENTOS DE LIGA

O silício deve ser adicionado em quantidades inferiores a 0,7% em peso, do contrário reduziria o campo austenítico. Ele é estabilizador da ferrita delta e

considerado um ótimo desoxidante durante o refinamento do aço. O cobre estabiliza a austenita e atua melhorando a ductilidade e aumentando a dureza e a resistência mecânica do aço após o revenimento [19].

Enxofre e fósforo afetam a tenacidade dos aços em baixas temperaturas. Alta quantidade de enxofre poder levar à formação de sulfeto de magnésio, reduzindo a resistência à corrosão ao formar trincas quando está sob tensão [8]. O fósforo pode segregar nos contornos de grão, o que pode causar a fragilização e reduzir a resistência à corrosão.

2.1.3. PROCESSO MANNESMANN

O processo de laminação conhecido como Mannesmann consiste da fabricação de tubos sem costura por meio da deformação a quente dos mesmos. Uma barra arredondada maciça é submetida à tensões cíclicas de compressão ao passar por dois rolos posicionados de forma oblíqua. No centro da sua seção transversal é introduzido um mandril cônico giratório que irá produzir uma trinca longitudinal na barra, formando um furo. A laminação é feita a quente e o tubo é submetido a tais tensões, com o intuito de diminuir o limite de escoamento e facilitar a sua deformação.

O mandril apresenta, em sua extremidade, formato adequado para explorar da melhor maneira a cavidade formada na barra devido à aplicação da tensão e, a partir dela, retirar material para formar o tubo. Um resumo do que foi apresentado sobre tal processo pode ser visto na Figura 10.

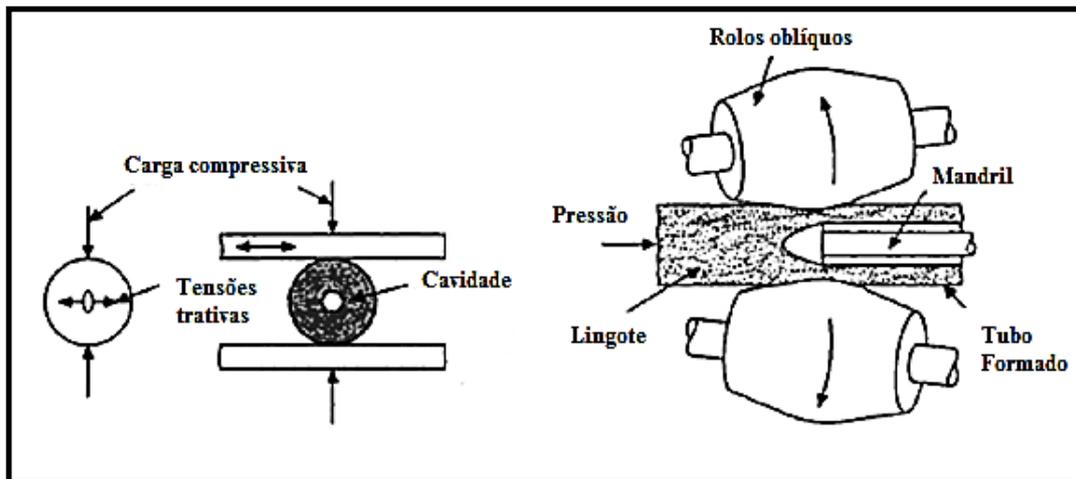


Figura 10 - Ilustração do esquema do laminador perfurador, mostrando o posicionamento oblíquo dos rolos laminadores e a passagem do mandril abrindo a cavidade. Adaptado de [20].

O tubo sem costura não pode ser considerado um produto acabado, após a retirada de material ele ainda é submetido às operações de laminação que empregam cilindros especialmente desenvolvidos para ajustar o diâmetro interno e externo e a espessura das paredes, garantindo a forma desejada [20]. Ao reduzir o diâmetro há aumento do comprimento do tubo formado.

Posteriormente, para adequar o tubo sem costura de aço inoxidável às condições OCTG, ele passa por têmpera e revenimento, o que reduz a dureza da martensita e garante o ajuste necessário das propriedades mecânicas, tamanho de grão e resistência à corrosão. Os grãos da microestrutura resultante se apresentam alinhados à direção de laminação.

2.1.4. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE PRODUTOS OCTG

Os tubos sem costura operam em condições severas e por isso estão sujeitos à sofrer degradação nas propriedades de serviço causadas pelo hidrogênio [21]. A integridade dos produtos tubulares, OCTG (*oil country tubular goods*), usados para perfuração, revestimento do poço de petróleo e injeção de fluidos, está sujeita a alguns fatores prejudiciais como alta pressão de H_2S , que pode ter como consequência a fragilização por hidrogênio, fenômeno no qual o hidrogênio precipita nas cavidades internas e se combina com outro átomo de H formando uma molécula, que imprime uma pressão local prejudicial [21].

A pressão parcial de H₂S para poços petrolíferos denominados *sour service* é determinada pela norma NACE MR0175 [22] e ultrapassa 0,34 KPa ou 0,05 psi, o que pode causar a corrosão sob tensão induzida por sulfetos – *Sulfide Stress Corrosion* (SSC). A corrosão sob tensão – *Stress Corrosion Cracking* (SCC) acontece para temperaturas mais elevadas. As condições de temperaturas de até 180°C, com pressões parciais de CO₂ e H₂S de até 10 MPa (1450 psi) e 0,1 MPa (14,5 psi), respectivamente, pH igual ou superior a 3,5 e com concentração de cloretos de até 180000 ppm combinadas, são suportadas pelos aços inoxidáveis supermartensíticos em operação [19].

A Figura 11 relaciona o valor do pH com a pressão na condição de operação do AISM em questão, os valores limites correspondem à área quadriculada amarelo-vermelha delimitada pelo triângulo. A linha vertical indicando 0,05 psi de H₂S marca o início da região *sour service*.

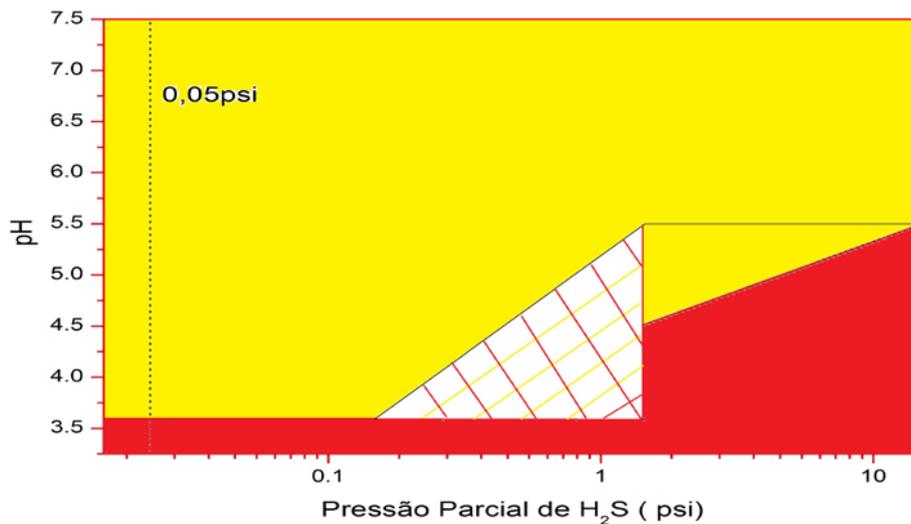


Figura 11 - Região de aplicação em termos de pH e pressão parcial de H₂S para os aços Super 13Cr [19].

2.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS E MICROESTRUTURA

Podem ser aplicados diferentes tratamentos térmicos nos AISM e dependendo da sua composição química, com presença de elementos ferritizantes e austenitizantes, eles originarão uma microestrutura diferente, podendo ter a martensita revenida (ccc) com presença de ferrita δ (ccc), austenita retida (cfc) e precipitados.

A microestrutura da amostra como recebida do aço inoxidável ferrítico-martensítico é composta por martensita e ferrita δ . Quando é feito revenimento eleva-se a temperatura para valores entre A_{c1} e A_{c3} , assim, parte da martensita existente no aço se transforma em austenita reversa e após permanecer algum tempo na temperatura de austenitização o aço é temperado e a austenita reversa permanece retida após o resfriamento, sendo chamada de austenita retida. Para obtenção de maiores quantidades de austenita retida pode ser feito outro tratamento de revenimento. A Figura 12 mostra as etapas de tratamento térmico citadas acima.

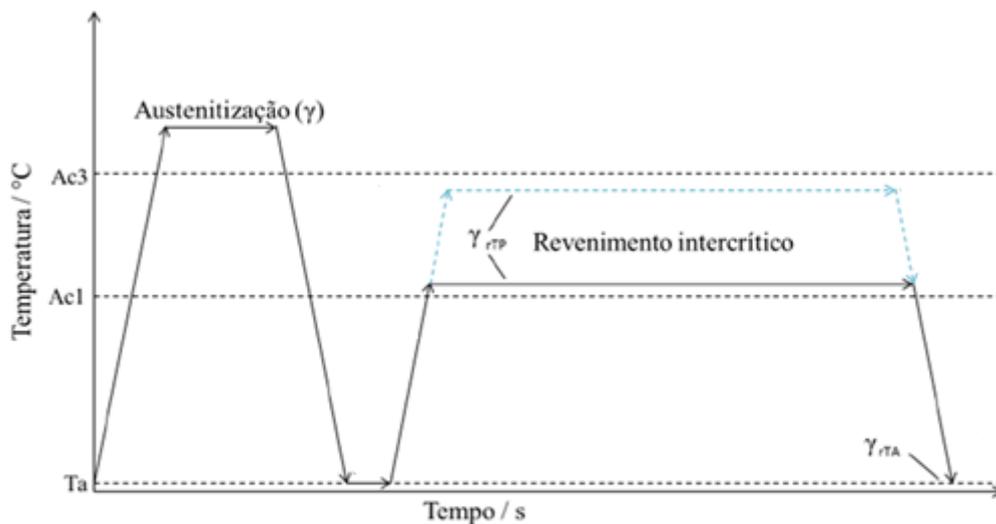


Figura 12 - Tratamento térmico de AISM para obtenção de austenita retida. Adaptado de [23].

2.2.1. PRECIPITAÇÃO DE FASES

2.2.1.1. FASE SIGMA

A fase sigma pode ser encontrada em diagrama binário Fe-Cr e corresponde à transformação eutetóide da ferrita delta em fase σ e austenita. A interface δ/γ se apresenta como um local preferencial para essa fase se formar, mas também ocorre nos contornos de grão de δ/δ . Para ocorrer a precipitação dessa fase intermetálica, há consumo do Cr, Mo e Nb da matriz, empobrecendo-a, o que resulta em uma redução da ductilidade, resistência mecânica e à corrosão. Não ocorre difusão de carbono na fase σ [24].

2.2.1.2. FASE CHI

A fase chi, em sua forma mais conhecida $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$, é considerada prejudicial para a estrutura do material, sendo responsável pela diminuição na ductilidade, resistência mecânica e resistência à corrosão. Ela é cúbica de corpo centrado e pode precipitar na interface δ/δ , dentro dos grãos ferríticos e na interface δ/γ [25]. Tem formação preferencial em relação à fase sigma [26].

2.2.1.3. CARBONETOS E CARBONITRETOS

$M_{23}C_6$

Quando a estrutura de AISI entra em operação em altas temperaturas, na faixa de 600 a 950°C, pode ocorrer a precipitação do carbeto $M_{23}C_6$, que possui estrutura cfc. A adição de N retarda a formação desse carbeto, o nitrogênio não é solúvel no $M_{23}C_6$, e este é estabilizado quando uma pequena quantidade de C é substituída por N [26]. Por ser rico em Cr, reduz a resistência à corrosão da liga. São encontrados nas finas ripas da martensita e funcionam como sítio nucleador de austenita reversa [19].

MX

Com o intuito de evitar a formação dos carbeto $M_{23}C_6$, que causam sensitização e afetam negativamente as propriedades mecânicas, adiciona-se elementos como V, Nb, Ti, Zr, Hf e Ta, estes irão formar carbeto do tipo MX, preferencialmente ao $M_{23}C_6$. Esses precipitados estabilizadores formam finos de carbeto e nitreto e funcionam como endurecedores por solução sólida conferindo boas propriedades (excesso de Nb e Ti pode causar perda de ductilidade) [26].

M_2X

O precipitado do tipo de $M_2(C,N)$ geralmente acontece quando existe elevado teor de C e N junto com Mo, tendo formação preferencial em comparação com precipitados do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$. Eles podem aparecer em materiais que sofreram um ou dois tratamentos de revenimento [26]. São precipitados contendo Mo e Cr, dessa forma fragilizam o material, reduzindo a ductilidade e resistência mecânica e à corrosão.

M_6C

Esse tipo de carbeto encontra-se em aços inoxidáveis austeníticos com Mo, possuem estrutura cfc e apresentam solubilidade ao nitrogênio, diferentemente do $M_{23}C_6$. Se manifestam nos AISM com alto teor de Mo e N e são prejudiciais às propriedades do material. A formação do M_6C é favorecida em alto teor de Nb [26].

M_7C_3

É encontrado em materiais que possuem altos níveis de C [26] e é rico em Cr e solubiliza Fe e Mn, possuem estrutura cúbica [19].

M_3C

Precipitado com estrutura ortorrômbica, é rico em Fe [19].

2.2.2. MARTENSITA

A transformação martensítica é atérmica, ou seja, não depende de tempo ou temperatura, apenas da ocorrência de um resfriamento rápido, no qual não há tempo para que ocorra difusão do C na austenita. O Fe (γ) precisa se transformar em Fe (α), contudo a estrutura do Fe (α) não consegue acomodar o excesso de carbono e ocorre uma distorção da rede cristalina, formando uma estrutura tetragonal de corpo centrado (tcc), onde o parâmetro “c” da célula é maior que os outros dois parâmetros “a”. A fração de martensita formada pode ser obtida pela equação de Koistinem e Marburger [27]:

$$V_m = \exp(-0,011 X (M_s - T_q)) \quad (1)$$

Onde V_m é a fração de martensita, T_q é a temperatura de têmpera e M_s é a temperatura de início de formação da martensita.

Os AISM são produzidos em sua maioria por transformação martensítica para atingir-se o endurecimento desejado, e por apresentarem uma baixa quantidade de carbono, originam martensita em ripas. As ripas são muito finas e se alinham paralelamente umas às outras em grandes áreas, essas áreas são chamadas de pacotes. Uma ilustração pode ser vista na Figura 13. Devido à temperabilidade dos aços inoxidáveis supermartensíticos a têmpera pode ser feita ao ar.

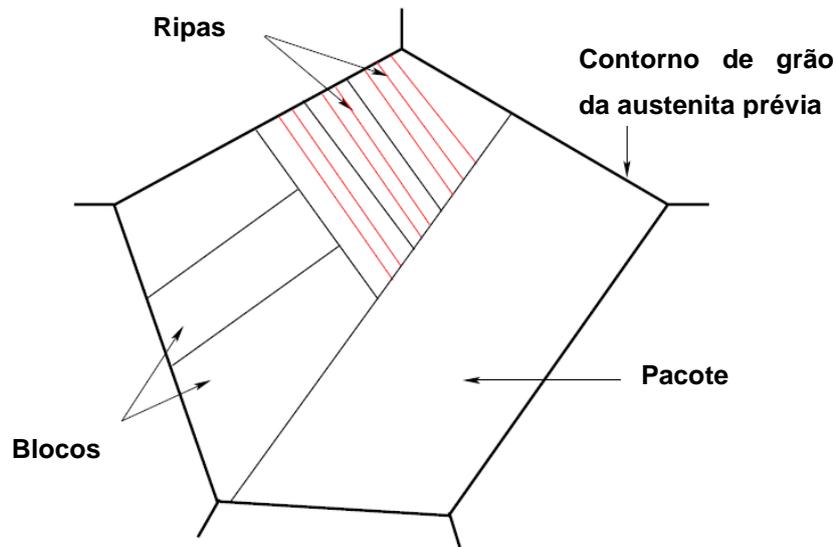


Figura 13 - Esquema da característica microestrutural da martensita em ripa. Adaptado de [15].

A martensita corresponde a uma supersaturação em carbono em solução sólida (intersticial) e apresenta grande quantidade de discordâncias, conferindo aumento de dureza. Ela pode fragilizar o aço e para reverter essa situação são feitos tratamentos térmicos de revenimento, para alívio de tensões na microestrutura.

2.2.3. AUSTENITA RETIDA

O AIFM possui microestrutura composta por martensita e ferrita, com alguma austenita retida. A austenita retida pode se originar a partir do tratamento térmico de revenimento para alívio de tensões e redução da fragilidade da martensita. Primeiramente o aço é levado a uma temperatura aproximadamente 600°C, pouco acima de A_{c1} (A_{c1} é a temperatura que corresponde ao início da transformação austenítica) [25] e mantido por um tempo determinado, nesse momento a martensita vai perdendo a tetragonalidade, carbeto vão se formando a partir dos carbonos que estavam presos na rede tetragonal, e tem-se o aparecimento de austenita reversa. Ao realizar a têmpera, austenita reversa, enriquecida em carbono e níquel, pode permanecer como austenita retida, estável mesmo após o resfriamento em temperatura ambiente [13], isso devido à sua composição química e a um fator estrutural associado à alta densidade de discordâncias em sua subestrutura. A microestrutura final possível nesse caso é martensita macia, austenita retida finamente dispersa precipitada nos

contornos das ripas de martensita, e ferrita δ , além de carbonitretos [15]. A presença da austenita retida pode afetar a ductilidade, propriedades mecânicas e de fadiga do material [25].

Em relação ao hidrogênio, a austenita retida apresenta baixa difusividade e alta solubilidade, sendo considerado um forte aprisionador de hidrogênio, temporário ou permanente, e é necessária uma elevada energia de ativação para liberação do H [28].

A austenita finamente dispersa, segundo Bilmes *et al* [28], é responsável por aumentar a resistência mecânica dos aços mesmo em temperaturas sub zero. Ele realizou ensaio mecânico Charpy para avaliar o metal de solda de aços martensíticos 13CrNiMo tratados com revenimento e têmpera, apresentando austenita retida. Os autores concluíram que a austenita retida é termicamente estável, contudo ela não se apresentou mecanicamente estável quando passou por laminação a frio.

Foi relatado por Zou *et al* [14], que dentre os aços inoxidáveis supermartensíticos da classe 00Cr13Ni4Mo, aquele que revelou propriedades mecânicas superiores após passar por testes de tração e dureza, foi tratado termicamente por revenimento a 1040°C por 1 hora seguido de resfriamento em água e duplo revenimento a 600°C por 3 horas, com têmpera em água. Esse material apresentou 11,5% de austenita retida, resistência à tração de 905 MPa, limite de escoamento igual a 832 MPa e alongamento de 18%, com Dureza HRC igual a 30. A microestrutura de dois aços estudados, apresentando pronunciada diferença de concentração de austenita retida pode ser observada na Figura 14. Nesse estudo ele ainda constatou que a quantidade de austenita retida aumenta com a temperatura de revenimento até atingir um máximo em 600°C, a partir desse valor o teor de austenita retida decresce, como pode ser visto na Figura 15.

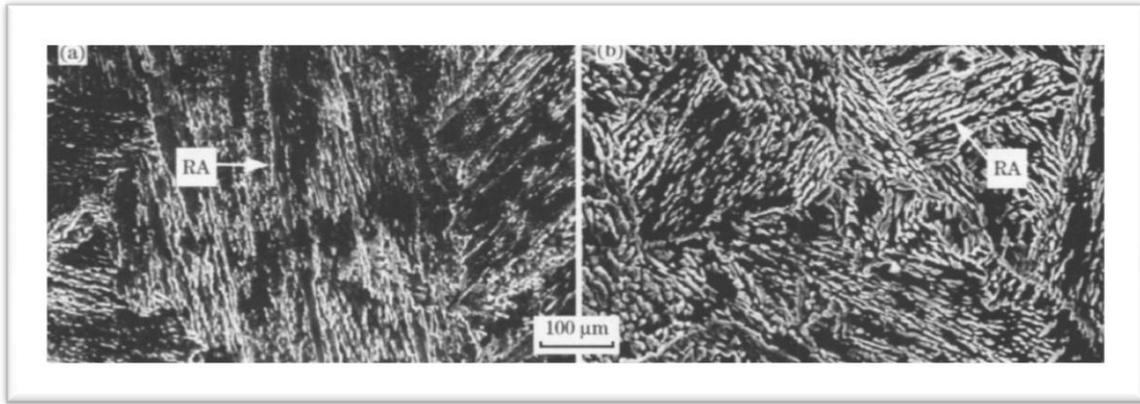


Figura 14 - Microestruturas de amostras revenidas a 600°C (a) por 6 horas e (b) por 12 horas [14].

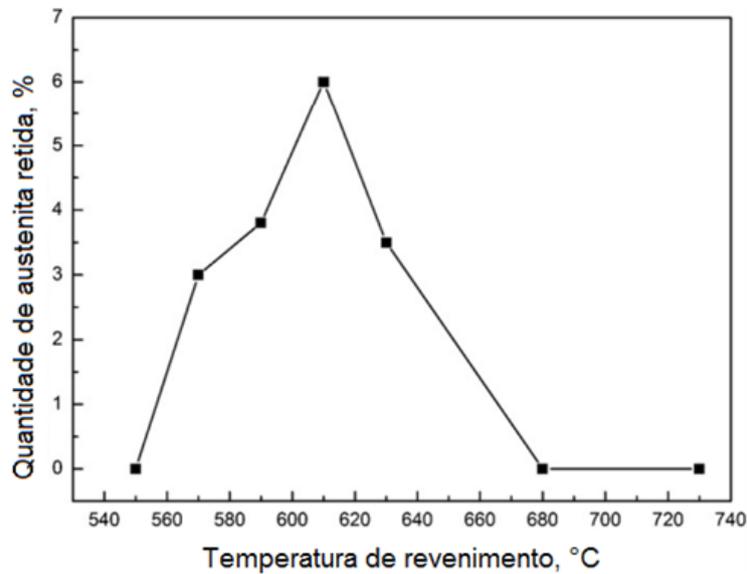


Figura 15 - Variação de curva para austenita retida em revenimento a diferentes temperaturas, mantido por 3 horas [14].

Estudos realizados por Solheim *et al* [29] investigaram o efeito da austenita retida na fragilização por hidrogênio nos AISM, através de testes de tração em amostras com diferentes teores de austenita retida. Eles explicaram que, como a austenita retida possui maior solubilidade de hidrogênio que a matriz martensítica, ela favorece o processo de fragilização por hidrogênio. O resultado dos testes comprovou o esperado, amostras com quantidades maiores de austenita retida, ao serem hidrogenadas, apresentaram uma notável redução na ductilidade, como pode ser visto na Figura 16.

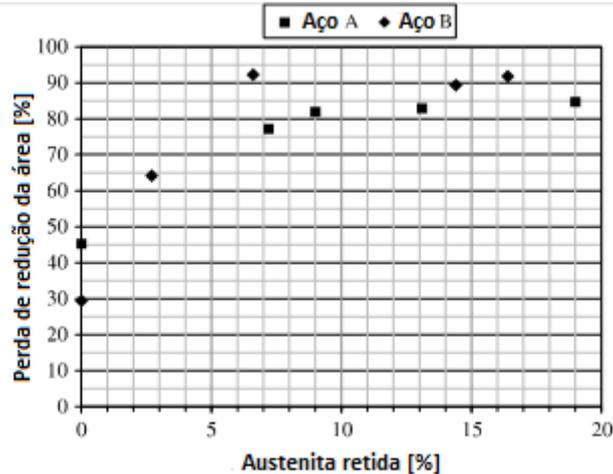


Figura 16 - Perda de redução de área em amostras de testes de tração após hidrogenação como função da porcentagem de austenita retida. Adaptado de [29].

2.2.4. FERRITA δ

A ferrita δ (ccc) pode ser obtida dependendo da composição química do aço inoxidável supermartensítico e da temperatura austenítica à qual ele é submetido. A microestrutura final do AIFM no presente trabalho é composta por martensita (78%), ferrita δ (22%) e austenita retida, assim, ele é chamado de aço inoxidável ferrítico-martensítico. Foi relatado por alguns autores que a ferrita δ pode trazer efeitos indesejados sobre a dureza, tenacidade e resistência à corrosão do aço.

Carrouge *et al* [13] realizou tratamentos térmicos para obtenção de AISM com ferrita δ presente em 3 em diferentes concentrações na microestrutura, para depois avaliar seu efeito nas propriedades mecânicas do material. Imagens no MEV (Figura 17) mostraram que em estruturas ferrítico-martensíticas, a ferrita δ pode ser encontrada tanto nos contornos de grão quanto dentro dos grãos martensíticos. Comprovou-se que a dissolução da ferrita δ é um processo lento, por isso, apesar do material ser elevado à temperatura de reaustenitização (1100°C) por um tempo considerável (1 hora), ainda encontra-se uma pequena porcentagem de ferrita δ na microestrutura (Figura 17).

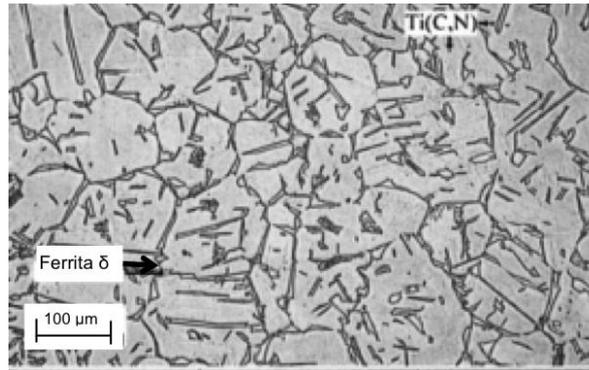


Figura 17 - 14% de ferrita δ nos contornos e no interior da martensita. Adaptado de [13].

2.3. O HIDROGÊNIO NOS AÇOS

O hidrogênio, por ser um elemento muito pequeno, consegue dissolver de forma intersticial e permear na maioria dos materiais. Isso demonstra a importância do estudo da sua solubilidade e difusividade em certos materiais, já que estruturas que operam em ambientes de elevada pressão, estão sujeitas à fragilização, podendo levar a um dano catastrófico [30].

As posições preferenciais para o hidrogênio dissolvido na rede cristalina de ligas metálicas são os interstícios octaédricos das estruturas cúbicas de face centrada e tetraédrico das redes cúbicas de corpo centrado [31]. A estrutura cristalina da γ , cúbica de faces centradas (cfc), da ferrita α e σ , cúbica de corpo centrado (ccc) e da martensita, tetragonal de corpo centrado (tcc), com os sítios aprisionadores podem ser observadas na Figura 18.

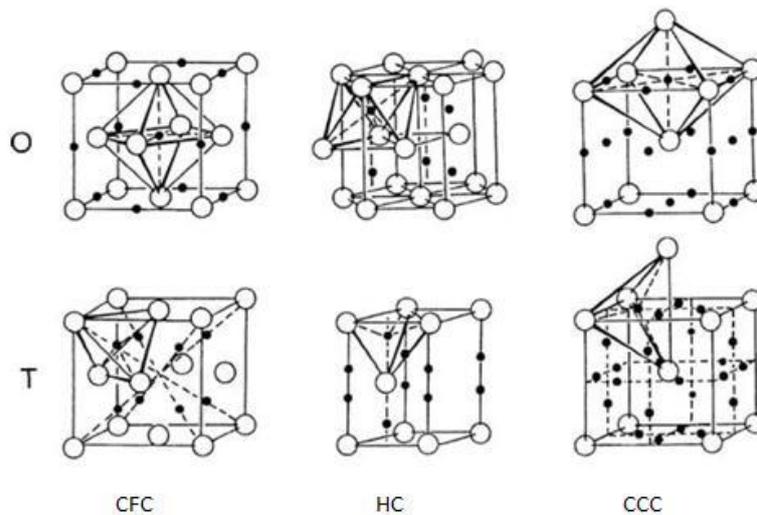


Figura 18 - Sítios intersticiais O (octaédricos), T (tetragonais) da rede cristalina cúbica de face centrada, hexagonal compacta (hc) e cúbica de corpo centrado (ccc). Adaptado de [32].

O coeficiente de difusão do hidrogênio na austenita (cfc) é menor em comparação à difusividade na ferrita (ccc), isso se deve à e geometria dos sítios aprisionadores, que estão mais distantes um do outro na estrutura cfc, dificultando a mobilidade do hidrogênio entre eles. Por outro lado, o tamanho dos sítios em cfc são maiores, conseqüentemente a austenita tem capacidade para solubilizar maior quantidade de hidrogênio [20,31].

2.3.1. INTERAÇÃO METAL-HIDROGÊNIO

A molécula de hidrogênio presente no ambiente pode ser originada como subproduto de proteção catódica, do ambiente corrosivo com H_2S ou da pressão parcial de gás hidrogênio. A interação do hidrogênio com o metal acontece em quatro etapas, H_2 entra em contato com o metal e ocorre a adsorção na superfície (etapa I). A molécula se dissocia (etapa II), formando 2 átomos de hidrogênio e elétron. A partir desse momento o átomo de hidrogênio pode então ser absorvido (etapa III) para dentro do material e H^+ se difunde pela rede cristalina (etapa IV), possibilitando sua interação com defeitos e lacunas da rede, precipitados e partículas de segunda fase [31]. Caso o átomo não seja absorvido, ele permanece na superfície e pode se recombinar com outro átomo, e a molécula volta para o meio. A Figura 19 representa de maneira esquemática essas etapas.

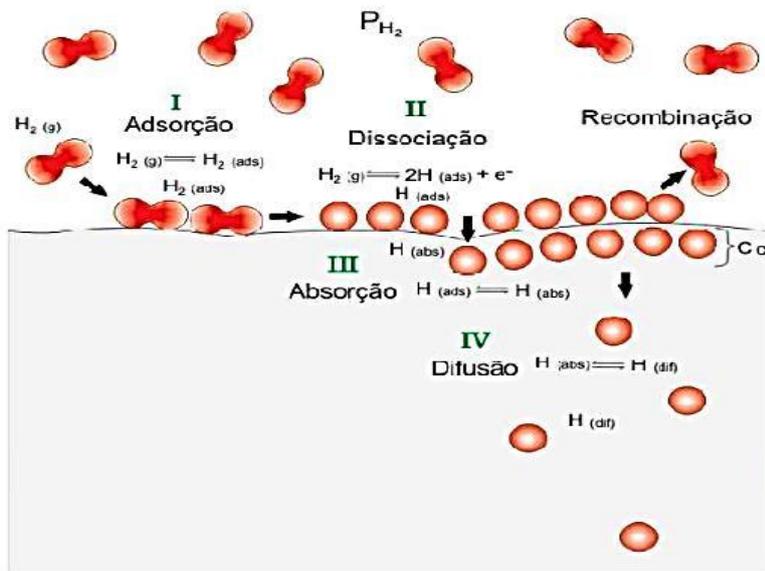


Figura 19 - Etapas de dissolução de hidrogênio nos metais a partir de uma fase gasosa. Adaptado de [33].

Segundo Kirchheim *et al* [34], quando o H⁺ se difunde pelo material e segrega nos contornos de grão ou de fases, ele reduz a energia interfacial, de acordo com a equação (2).

$$\left. \frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right|_{V,T,A,n_m} = - \left. \frac{\partial n_i}{\partial A} \right|_{V,T,\mu_i,n_m} \quad (2)$$

Onde, neste caso, γ é a energia da interface, μ_i é o potencial químico do elemento (impureza), n_i é o número de átomos do elemento e n_m é o número de átomos da matriz.

Pode-se perceber que o aumento do potencial químico do elemento, reduz a energia interfacial, com isso fica mais fácil a formação de vazios e, posteriormente, trincas. Uma versão simplificada da equação (2), é a equação (3).

$$d\gamma = -\Gamma_i d\mu_i \quad (3)$$

Com Γ_i igual ao número de átomos segregados na interface.

A Figura 20 demonstra a relação desses parâmetros.

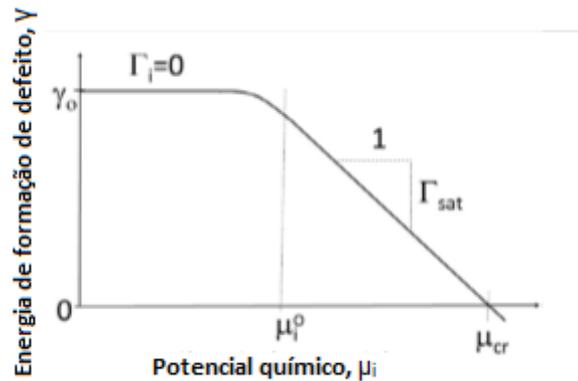


Figura 20 - Representação esquemática da dependência da energia de formação de defeito com o potencial químico, de acordo com a equação 3. Adaptado de [34].

Quando o defeito é completamente saturado pelo elemento que está se segregando (Γ_{sat}), nesse caso, o hidrogênio, passa a valer a relação linear entre o potencial químico e a energia superficial.

2.3.2. SOLUBILIDADE

A solubilidade de um material determina o quanto ele é capaz de armazenar determinado elemento em sua matriz, sendo assim uma característica importante no estudo de novos materiais.

Neste caso, será relatado a solubilidade (K) do hidrogênio, para isso, tem-se a equação 4 para o equilíbrio do gás hidrogênio em contato com o metal [30]:



No equilíbrio, o potencial químico do gás (μ_{H_2}) deve ser igual ao potencial químico do hidrogênio intersticial, assim:

$$\frac{1}{2}\mu_{H_2} = \mu_H \quad (5)$$

Considerando que o hidrogênio dissolvido representa uma solução, o comportamento real do gás hidrogênio, a equação 5 se apresenta como:

$$\frac{1}{2}(\mu_{H_2} + RT \ln f) = \mu_H + RT \ln C_L \quad (6)$$

Onde C_L é a concentração de hidrogênio dissolvido na rede cristalina do metal, f é a fugacidade, R é a constante ideal dos gases e T a temperatura. Sendo a diferença do potencial químico do hidrogênio no metal no estado estacionário relacionada com a diferença de entalpia de formação do hidrogênio atômico no material (ΔH) e a entropia de formação (ΔS):

$$\mu_H - \frac{1}{2}\mu_{H_2} = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

O equilíbrio entre o hidrogênio dissolvido na rede cristalina dos metais e o hidrogênio molecular do meio, é dado por:

$$C_L = K \cdot f^{0.5} \quad (8)$$

Sendo a concentração de equilíbrio (C_L) do hidrogênio dissolvido na rede, proporcional à solubilidade (K) e à fugacidade (f).

A relação de Arrhenius também permite obter o valor da solubilidade a partir da interação do H com o metal:

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (9)$$

Vale ressaltar que a solubilidade (K) está relacionada apenas com a temperatura, enquanto a concentração de hidrogênio (C_L) é função tanto da temperatura como da fugacidade.

2.3.3. DIFUSIVIDADE E PERMEABILIDADE

O principal mecanismo de difusão do hidrogênio nos aços é por difusão intersticial na rede cristalina. Por isso ele depende fortemente tanto das propriedades do elemento que está se difundindo, como raio atômico, massa e energia de ativação para difusão [31], como da estrutura do metal em questão. Tem-se maior difusão e menor solubilidade na rede cúbica de corpo centrado (ferrita), em comparação com a rede cúbica de face centrada (austenita). A estrutura da martensita tende a ser mais compacta que a estrutura cúbica de corpo centrado, assim a taxa de difusão do hidrogênio pela matriz martensítica, encontra-se entre a ferrita e a austenita [6].

O coeficiente de difusão do hidrogênio (D) pode ser calculado usando-se a primeira lei de Fick [30]:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial t} \quad (10)$$

Na qual J representa o fluxo de átomos, que se dá na direção contrária ao gradiente de concentração de H na amostra (dC/dt) e, este último se relaciona com a difusividade (D). Ao assumir que o fluxo atinge um estado estacionário em uma placa semi-infinita, pode-se obter:

$$J_{\infty} = D \frac{(C_{x=0} - C_{x=t})}{t} \quad (11)$$

Onde C é a concentração, x é a variação da concentração de H na espessura e t é a espessura transversal total da amostra. Assumindo que a espessura da amostra é desprezível e utilizando equilíbrio químico, a equação do fluxo pode ser expressa como:

$$J_{\infty} = \frac{DK}{t} \sqrt{f} \quad (12)$$

Onde t é a espessura da amostra, f é a fugacidade e a relação D_xK (difusividade vezes solubilidade) é definida como sendo a permeabilidade (Φ) do material. A difusividade e a permeabilidade são fenômenos termicamente ativados,

com isso dependem da temperatura e podem ser expressas através da lei de Arrhenius:

$$D = D_0 \times \exp \frac{-E_D}{RT} \quad (13)$$

$$\Phi = \Phi_0 \times \exp \frac{-E_\Phi}{RT} \quad (14)$$

Onde D_0 é o coeficiente de difusão máximo, E_D a energia de ativação do mecanismo, Φ_0 é a permeabilidade máxima, E_Φ a energia de ativação do mecanismo de permeabilidade, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura em Kelvin [31].

2.4. EFEITOS DO HIDROGÊNIO NOS AÇOS

2.4.1. APRISIONADORES DE HIDROGÊNIO

Aprisionadores de hidrogênio podem ser defeitos da rede cristalina do metal, discordâncias, vazios, contornos de grãos, inclusões, precipitados, impurezas, interfaces entre fases, para materiais com mais de uma fase [31,34]. A energia de ligação para o aprisionamento de hidrogênio em aços inoxidáveis (cfc) é relativamente baixa, corresponde a 10 kJmol^{-1} para discordâncias, resultando em uma baixa solubilidade de H [30]. Ao aprisionar o hidrogênio os defeitos estão reduzindo as tensões induzidas pelo hidrogênio na rede.

A Figura 21 ilustra as possíveis interações que o hidrogênio pode ter com a rede do aço.

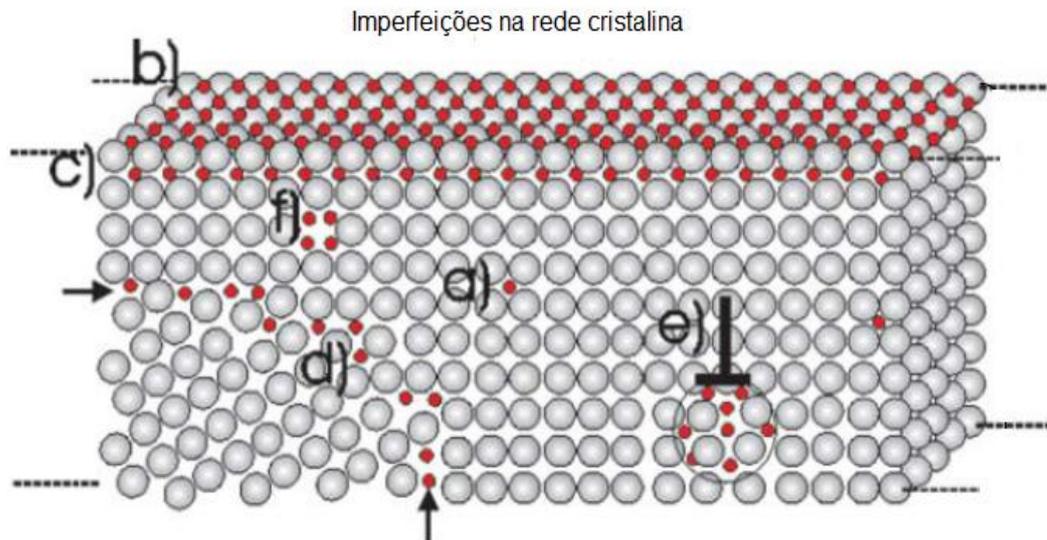


Figura 21 - a) hidrogênio nos interstícios da rede cristalina, b) hidrogênio adsorvido na superfície, c) adsorvido na subcamada, d) localizado nos contornos de grão, e) nas discordâncias, f) nas lacunas [23].

Como foi revisado anteriormente, os efeitos do hidrogênio na recombinação na superfície, difusão e aprisionamento são fortemente dependentes da temperatura. Os sítios aprisionadores podem ser caracterizados em função da energia de ligação para o aprisionamento do hidrogênio. Sítios que possuem elevada energia de ligação com o hidrogênio são chamados de irreversíveis e armazenam hidrogênio tanto em temperaturas ambientes, como em baixas temperaturas, em contrapartida, sítios reversíveis possuem baixa energia de ligação e em ambientes de baixas temperaturas podem liberar o H [23].

Em Langley [35] foi revisado o aprisionamento, difusão e recombinação do hidrogênio em aços inoxidáveis austeníticos. A energia de liberação do hidrogênio (E_T) foi medida e calculada a partir de testes experimentais, e é definida como sendo a soma da energia de ligação com o hidrogênio (E_b) com a energia de migração (E_D).

Silverstein *et al* [36] estudaram o comportamento do hidrogênio em sítios aprisionadores de aço duplex. O efeito prejudicial que o H irá provocar no metal está diretamente relacionado com a natureza do sítio, se é reversível ou irreversível, já que esta característica influencia a difusão. Foi relatado que a hidrogenação catódica produz sítios reversíveis (energia abaixo de 60 kJ/mol) e um irreversível (energia acima de 60 kJ/mol), apresentando valores baixos para energia de ativação (máximo 63 kJ/mol), enquanto a hidrogenação gasosa apresentou valores maiores (máximo 77 kJ/mol), tendo um sítio reversível em baixas temperaturas e um irreversível em altas

temperaturas. O aparecimento de sítios irreversíveis após hidrogenação pode ser atribuído à formação da fase austenita rica em hidrogênio (γ^*), e valores altos de energia de ativação são obtidos quando há dissociação da fase σ .

Foi investigado por Szost *et al* [37] o poder aprisionador da interface coerente α/γ_{ret} de um aço nanobainítico. Após testes de absorção de hidrogênio com amostras apresentando quantidades diferentes de austenita retida, foi possível classifica-la como um aprisionador reversível. O pico de dessorção referente à γ_{ret} foi encontrado em aproximadamente 493°C. A γ_{ret} presente nas ripas finas, não é considerada benéfica ao material, já que, por possuir baixa energia de ligação com o hidrogênio, pode deixar que ele se difunda pela matriz, fragilizando-o, uma ilustração pode ser vista a seguir na Figura 22.

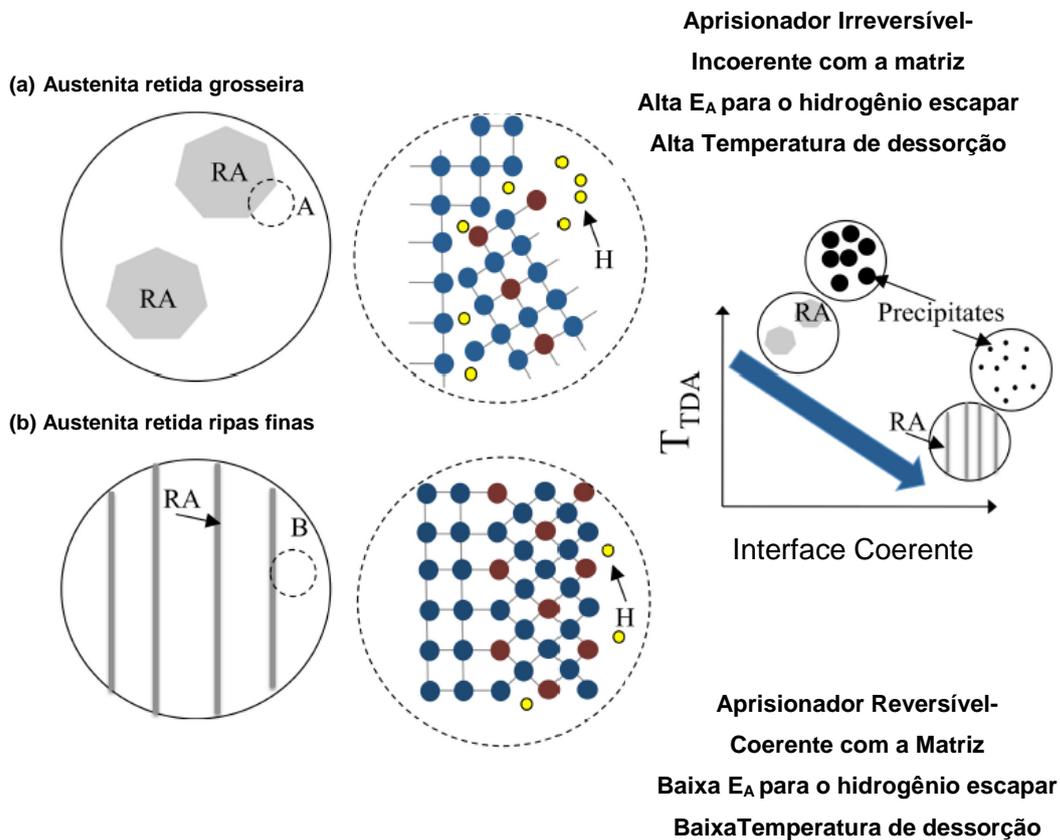


Figura 22 - Morfologia e natureza da interface Austenita retida (RA)/matriz. (a) austenita retida grosseira, (b) austenita em ripas. Adaptado de [37].

2.4.2. FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

Estudos sobre o hidrogênio forneceram o entendimento que a difusão de hidrogênio pela rede cristalina de aços é altamente perigosa, podendo levar à fragilização do material [37]. No caso dos produtos OCTG que operam em ambientes marinhos, as fontes do íon hidrogênio podem ser a proteção catódica, soldagem e subprodutos da corrosão induzida por sulfetos.

Os aços inoxidáveis ferrítico-martensíticos são vulneráveis à fragilização por hidrogênio, a matriz ferrítica é mais propícia à fragilização e formação de trincas, porque ela apresenta elevado coeficiente de difusão do H. Em situação de proteção catódica, o H, originado como subproduto, pode promover fratura intergranular na fase ferrita [26]. O hidrogênio pode ocasionar a transição de fratura dúctil para fratura frágil, mesmo em temperaturas próximas a ambiente, quando entra em contato com as ligas supermartensíticas e ferrítico-martensíticas, que são de elevada resistência.

Diferentes tipos de mecanismos de fragilização por hidrogênio são estudados com a finalidade de explicar as interações que ocorrem nos metais. Alguns deles serão discutidos a seguir [38].

AUMENTO DA PLASTICIDADE LOCAL PELO HIDROGÊNIO (*HYDROGEN ENHANCED LOCALIZED PLASTICITY-HELP*): é o mecanismo no qual o hidrogênio em solução sólida aumenta a mobilidade das discordâncias e cria regiões localizadas de alta deformação. Isso ocorre porque a presença de H reduz a interação das discordâncias entre elas e entre os outros obstáculos, resultando numa região de alta deformação cercada por uma área mais dura (menos dúctil).

AUMENTO DA DECOESÃO CAUSADA PELO HIDROGÊNIO (*HYDROGEN ENHANCED DECOHESION-HEDE*): a presença de hidrogênio reduz forças atômicas localizadas em campos de tensões, como a ponta de uma trinca ou de uma discordância, devido à sua alta solubilidade. Resultando em uma diminuição da tensão necessária para separar duas metades de um sólido, podendo resultar em fratura frágil.

TRINCA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO (*HYDROGEN INDUCED CRACKING-HIC*): corresponde ao aparecimento de trincas ou bolhas, formadas quando o hidrogênio se

difunde pelo material e se combina na forma molecular, orientadas na direção de laminação da placa. Levam o componente à fratura por redução efetiva de espessura do material, na presença ou não de tensão. Locais onde existem inclusões são preferenciais para nuclear essa fragilização, em decorrência da diferença do coeficiente de expansão das duas espécies.

CORROSÃO INDUZIDA POR SULFETOS (*SULFIDE STRESS CRACKING-SSC*):

resulta da associação de altas tensões trativas aplicadas ao material e meio corrosivo (água e H₂S). Gera pequenas trincas que se propagam da direção perpendicular à das tensões aplicadas e pode levar à fratura transgranular, pode ocorrer em temperatura ambiente. As trincas podem surgir mesmo em estado de tensão abaixo do limite de resistência à tração.

TRINCA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO ORIENTADA POR TENSÃO (*STRESS-ORIENTED HYDROGEN-INDUCED CRACKING-SOHIC*):

é uma forma clássica de HIC, que se inicia pelo mecanismo de SSC, onde a trinca tem uma orientação específica em relação à tensão aplicada e/ou residual. Tende a se empilhar na direção da espessura do tubo Recorrente em regiões de solda.

Sebastián *et al* [3], realizaram testes em aços inoxidáveis supermartensíticos soldados com diferentes gases de proteção e levados posteriormente à tratamento térmico. Os resultados mostraram uma forte dependência do aumento da fragilização por hidrogênio com o aumento de dureza.

Mesquita *et al* [39] investigaram o comportamento à corrosão do tipo SSC de dois aços supermartensíticos utilizados por indústrias de petróleo e gás em ambientes com presença de cloreto. Os aços foram submetidos a tratamentos térmicos diferentes, e o aço com quantidade inferior de austenita retida apresentou maior estabilidade e passivação em meio com diferente pH e P_{H₂S}. A maior resistência desse aço é atribuída à alta concentração de Mo. Além disso, os autores sugerem que o teor entre 10-20% de austenita retida não influencia muito as propriedades em SSC, apresentando apenas influência positiva nos resultados de corrosão localizada.

2.5. TÉCNICAS DE ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM OS METAIS

2.5.1. DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (*Thermal Desorption Spectroscopy - TDS*)

O teste de dessorção a temperatura programada é uma técnica que envolve a detecção do hidrogênio que se dessorve de uma amostra sujeita a um aquecimento gradual e controlado. Entre outros objetivos, ele é utilizado para encontrar a temperatura a qual acontece a dessorção do hidrogênio, chamada de temperatura de dessorção. No gráfico (taxa de dessorção do hidrogênio versus temperatura) plotado após o teste, o pico que aparece corresponde à temperatura de dessorção. Também há casos, em que aparecem mais de um pico, evidenciando a presença de outra armadilha, que pode ser outra fase no material.

Os sítios aprisionadores são caracterizados de acordo com o valor para a energia de ativação de dessorção (E_A), a energia de ligação (E_B), e a densidade de sítios e a fração de ocupação dos mesmos. A energia de barreira (E_S) representa a diferença entre a energia de ativação (E_{aT}) necessária para o hidrogênio ser liberado do sítio aprisionador (S_T), e a energia de ligação (E_B). A energia de ativação para difusão (E_{aD}) se comporta como uma barreira à difusão de hidrogênio, quando ele vence essa barreira, passa a se difundir entre sítios normais da rede (S_N). Como está representado na Figura 23 [33].

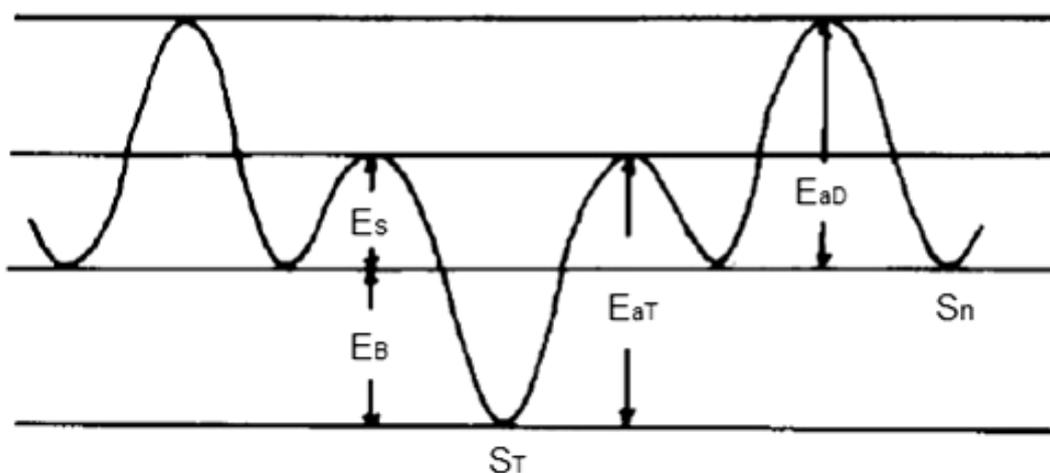


Figura 23 - Perfil da energia potencial da reação de dessorção de hidrogênio. Adaptado de [40].

O processo de dessorção é termicamente ativado, como já foi revisado, e o hidrogênio se dessorve em temperaturas diferentes dependendo da energia de ligação do sítio aprisionador, comportando-se como uma sonda para obtenção de informações úteis do material estudado. Um perfil desse fenômeno pode ser observado na Figura 24.

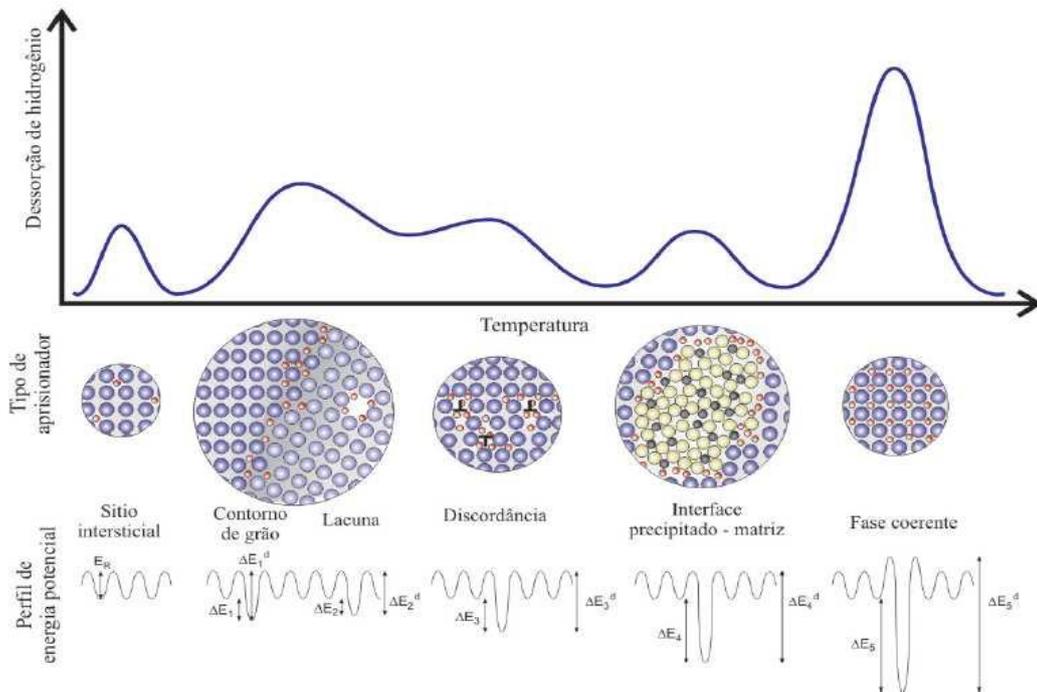


Figura 24 - Diagrama do espectro de dessorção térmica [33].

A energia de ativação pode ser calculada através do método de Kissinger [33]:

$$\frac{\partial[\ln(\Phi/T_C^2)]}{\partial \ln(1/T_C)} = -\frac{E_A}{R} \quad (15)$$

Onde R é a constante dos gases, β é a taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), T_p é a temperatura do pico de dessorção ($^{\circ}\text{C}$) e E_A é a energia de ativação da dessorção (kJ/mol). Através da inclinação da reta obtida pela curva β/T_p^2 em função de $1/T_p$.

Se a energia de ativação da difusão no rede for muito elevada, comparada com a energia de ativação da dessorção, a evolução do hidrogênio é controlada pela difusão.

2.5.2. PERMEAÇÃO GASOSA

A permeação por via gasosa é feita a partir da temperatura ambiente até 600°C nos testes feitos no estudo em questão, com seus resultados pode-se calcular o coeficiente de permeabilidade (ϕ), a difusividade aparente (D_{app}) e a solubilidade aparente (S_{app}) do hidrogênio [33].

Nesse ensaio uma amostra funciona como uma barreira a ser permeada, uma pressão de hidrogênio é injetada de um lado do equipamento, e de acordo com a temperatura de ensaio, o hidrogênio reage com o metal e se difundirá com determinada velocidade até a superfície do outro lado da amostra. As medidas de pressão de entrada e do fluxo de saída são monitoradas durante o teste, sendo a primeira pelo computador e a segunda por um fluxímetro.

A figura 25 é uma representação esquemática da célula de permeação via gasosa utilizada para ensaios no laboratório de propriedades mecânicas da COPPE/UFRJ.

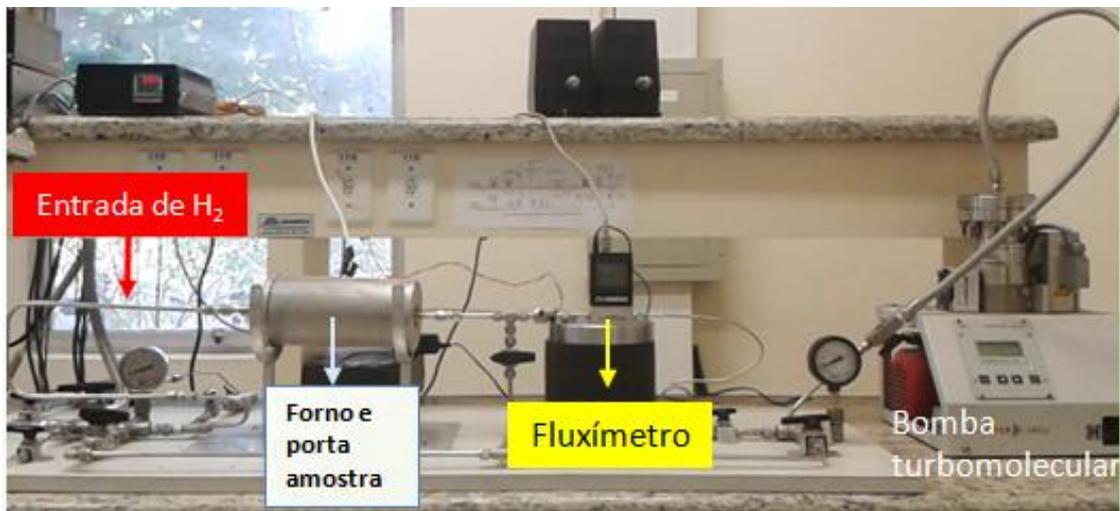


Figura 25 - Ilustração esquemática de célula de permeação gasosa [31].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

O material utilizado nos testes foi fornecido pela empresa Vallourec do Brasil, e corresponde a amostras retiradas de um tubo sem costura de aço inoxidável ferrítico-martensítico produzido através do processo Mannesmann. O material recebido possuía 3 microestruturas diferentes, sendo uma na forma solubilizada a 1000°C por 30 minutos, seguida de têmpera (1000Q), e outras duas que passaram por tratamento térmico de revenimento pós-têmpera. Os parâmetros dos tratamentos realizados e a microestrutura final obtida estão listados na Tabela 3 - Identificação das amostras, parâmetros dos tratamentos térmicos e microestrutura do aço.

Tabela 3 - Identificação das amostras, parâmetros dos tratamentos térmicos e microestrutura do aço.

Amostra	Tratamento Térmico	Microestrutura
Austenita Baixa (AB)	600°C 1h, têmpera em água	20% Ferrita; 78% Martensita; 2% Austenita Retida; $\sigma = \pm$ 4,6%
Austenita Alta (AA)	670°C 1h, têmpera em água; 600°C 1h, têmpera em água	20% Ferrita; 58% Martensita; 22% Austenita Retida; $\sigma = \pm$ 1,0%

O AIFM já foi avaliado em outro trabalho [26] e sua composição química está listada na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química do AIFM estudado (% em peso) [25].

C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	S	P
0,012	14,00	5,00	3,00	0,32	0,2	0,002	0,014

3.2. EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras recebidas estavam na forma de barras de aço retiradas do interior do diâmetro dos tubos sem costura após laminação (Figura 26), com dimensões desconhecidas.

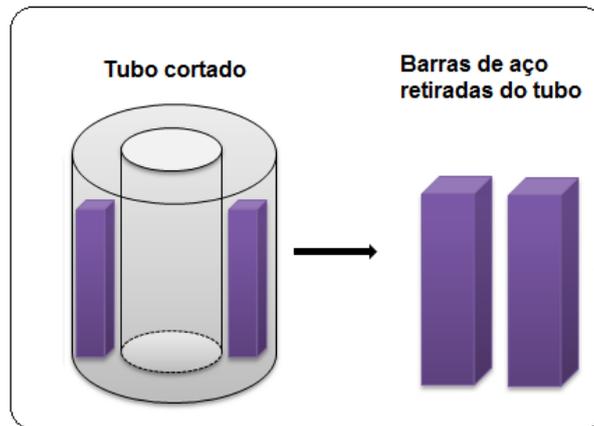


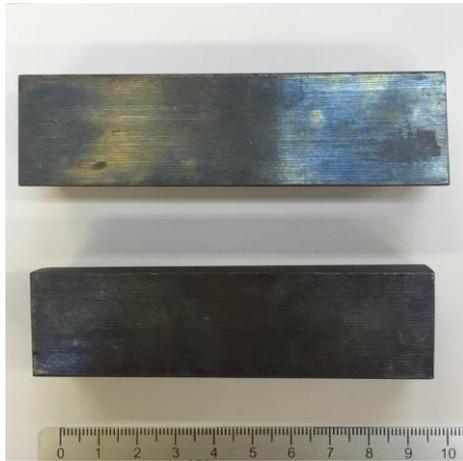
Figura 26 - Esquema ilustrativo do corte das amostras como recebidas da fábrica [23].

As três diferentes microestruturas sofreram quatro tipos diferentes de corte para que elas pudessem ser usadas nos equipamentos de ensaio, sendo que em todas elas a área de interesse era correspondente à seção paralela à direção de laminação, isso porque o fluxo de hidrogênio ocorre de fora das paredes do tubo para dentro do material.

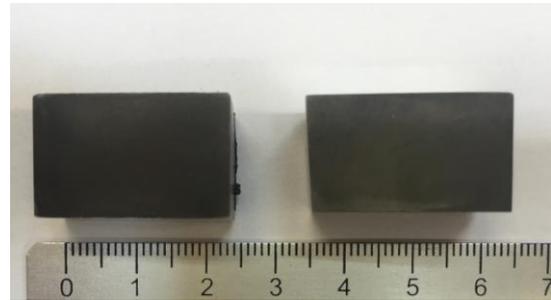
Blocos de aproximadamente 20 mm de altura foram cortados das barras de aço (Figura 27(a)) no equipamento Arotec do laboratório de multiusuário COPPE/UFRJ, e foi feito um corte na região paralela à laminação, próximo ao centro da espessura delimitada pelas paredes interna e externa do tubo, para ser utilizado em análise metalográfica (Figura 27(b)).

Foram produzidas chapas retangulares com 1 mm de espessura, 20 mm de largura e altura desconhecida. Um redimensionamento a partir dessas chapinhas foi necessário, então seções retangulares menores foram produzidas com o disco de corte ISOMET pertencente ao laboratório de propriedades mecânicas PROPMEC/COPPE/UFRJ, para serem utilizadas em ensaios de hidrogenação e TPD (Figura 27(c)).

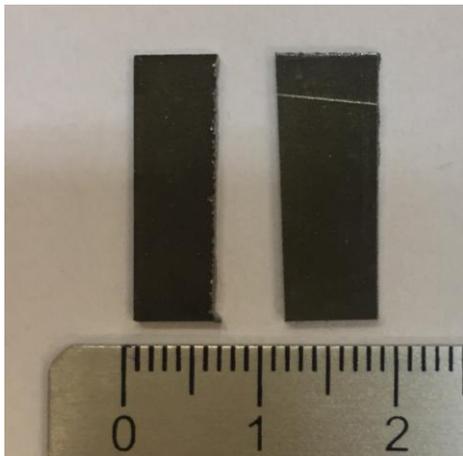
As amostras para serem utilizadas na permeação gasosa foram cortadas por eletroerosão em discos de 20 mm de diâmetro e 1 mm de espessura (Figura 27(d)).



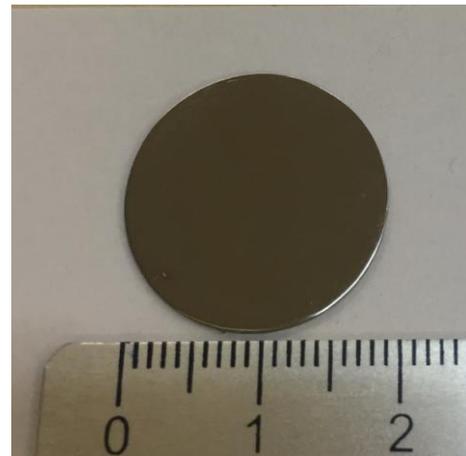
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 27 - (a) Blocos como recebidos (1000Q, AA e AB), (b) pequenos blocos usados em análise metalográfica, (c) lâmina cortada para ser usada nos testes de TPD (corte paralelo à direção de laminação) e (d) disco usado na permeação gasosa.

3.3. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.3.1. MICROSCOPIA ÓTICA

Foi utilizado o microscópio óptico Olympus BX 60M para fazer um reconhecimento da microestrutura. As amostras passaram por preparo metalográfico com sequência de lixamento com lixas SiC de granulometria de 100, 220, 400, 600 e

1200, seguido de polimento com pasta de diamante de 3 e 1 μm . Para a visualização ser possível, a superfície a ser analisada precisa ser atacada. Foram feitos testes para identificar-se o melhor ataque (que revela melhor imagem) para esse aço, e o ataque químico colorido Behara II (para aços de elevada resistência à corrosão) segundo *ASM Metals Handbook: Metallography and Microstructures* [41] foi o escolhido. As proporções determinadas pela solução estoque são 800 ml de H₂O destilada, 400 ml de HCl, 48 g de NH₄HF₂ e 1-2 g de K₂S₂O₅.

3.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-FEG - FIELD EMISSION GUN)

Com intenção de identificar a microestrutura e suas características, foi utilizado primeiramente o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6460, do laboratório de microscopia eletrônica de PEMM/COPPE-UFRJ e posterior análise foi feita no equipamento MEV-FEG no laboratório LME IME, com detector de elétrons retro espalhados com tensão de operação de 30kV, equipamento que permite obtenção de imagens com elevada resolução e maiores aumentos. As análises foram realizadas com feixes de elétron secundário para a caracterização da microestrutura e EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry) permitiu a determinação de elementos químicos presentes. A preparação metalográfica das amostras foi similar à aplicada para observação no microscópio ótico.

3.3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X foi realizada no laboratório de ensaios não destrutivos, corrosão e soldagem LNDC/COPPE/UFRJ. Os parâmetros utilizados foram radiação Cu- α com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, varredura de 2θ de 30 a 90°, passo de 0,02° e tempo de leitura de 2s por passo. Os resultados da difração de raios-X podem revelar a estrutura austenítica, carbonetos ou fases secundárias que não foram distinguidos por microscopia. As amostras foram lixadas e polidas.

3.4. ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM O AÇO

3.4.1. ENSAIO DE HIDROGENAÇÃO ELETROLÍTICA

Para fazer o teste TDS, é necessário que a amostra esteja saturada de hidrogênio, e isso é alcançado fazendo-se o ensaio de hidrogenação, que nesse caso foi do tipo eletrolítico. As amostras eram pequenos retângulos com largura aproximadamente de 0,5 cm, e altura variando de 0,17 a 0,28 cm, de acordo com dimensões que cabem no reator de vidro do TDS. As espessuras devem ser menor que 0,1 cm para garantir um tempo de hidrogenação razoável, sendo assim foram calculadas para cada amostra, levando em consideração o coeficiente de difusão. As amostras 1000Q, AA e AB foram lixadas com lixas d'água (SiC) de 100 até 1200 e polidas em panos de 3 e 1 μm .

Para realizar a hidrogenação eletrolítica é aplicada uma corrente catódica, que simula a proteção catódica, numa célula contendo as amostras em solução de NaCl 3,5% e pH = 4, no intuito de reproduzir as condições da água do mar.

É criada uma diferença de potencial através de uma fonte, pertencente à PROPMEC/COPPE/UFRJ. O hidrogênio gerado por $\frac{1}{2}H_2 \leftrightarrow H_{ads} + e^-$, é adsorvido na superfície das amostras, é absorvido na forma protônica e se difunde. A densidade de corrente (J) utilizada foi de 43 mA/cm², seu cálculo foi feito a partir valor de corrente obtido na permeação eletrolítica em estudos anteriores (I = -20 mA) [25], e da área exposta da amostra (A = 0,465 cm²). O tempo (t_∞) de ensaio é calculado para que se atinja o valor de fluxo estacionário (J_∞), e nesse estudo variou de 72 a 144 horas, dependendo da condição das amostras.

3.4.2. DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (*Thermal Desorption Spectroscopy* - TDS)

O equipamento para realizar o ensaio TPD presente no PROPMEC/COPPE/UFRJ, possui um reator de vidro, onde as amostras hidrogenadas eletroliticamente são colocadas e submetidas a um fluxo contínuo de gás hélio, que atua como gás de arraste do hidrogênio liberado durante o aquecimento. Os gases são conduzidos até um espectrômetro de massa, este recebe a informação e identifica

o fluxo do elemento em questão. O ensaio permite qualificar e quantificar o aprisionamento do hidrogênio (Figura 28).

Antes de se iniciar o teste, as amostras são pesadas em balança de precisão para futuros cálculos. O ensaio de dessorção foi feito para quatro diferentes taxas de aquecimento, 9, 12 e 17°C/min, a partir da temperatura ambiente até 550°C, quando se inicia o resfriamento.

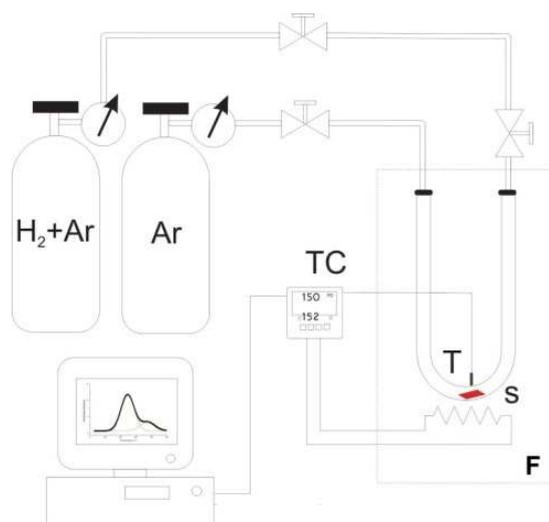


Figura 28 - Esquema do dispositivo TDS. Onde TC é o controlador, T é o termopar, S é a amostra e F é o forno. Adaptado de [33].

3.4.3. PERMEAÇÃO GASOSA

Para realizar a permeação gasosa no laboratório PROPMEC/COPPE/UFRJ, as amostras em forma de discos de aproximadamente 20 mm de diâmetro e 1 mm de espessura receberam o mesmo tratamento de lixamento e polimento citado no processo de preparação das amostras para hidrogenação. Com o intuito de impedir a recombinação do hidrogênio em molécula, foi feita deposição de paládio na superfície que fica em contato com a entrada de gás hidrogênio. A deposição de paládio foi realizada no laboratório de superfícies e filmes finos COPPE/UFRJ, foi feita limpeza do substrato por 40 minutos, 50 W RF, self-bias de aproximadamente 310 V. O alvo utilizado foi Pd com 75 W DC, aproximadamente 530 V e 140 mA, em um tempo de 190s, resultando numa camada de Pd de cerca de 50 nm.

A fonte para esse ensaio é o hidrogênio gasoso, do lado da amostra que contém paládio foi colocada uma pressão de hidrogênio igual a 10 bar, e depois a fonte é fechada, sendo reaberta se for necessário para manter esse valor de pressão. Como a permeação ocorre por diferença de pressão, no lado oposto é feito vácuo, a pressão é igual a 0. O ensaio tem início quando se eleva a temperatura, neste caso foi usado 350 °C. Aplica-se a pressão de hidrogênio e ele começa a se difundir pela amostra, o fluxo de hidrogênio, que passa pelo material é medido por um fluxímetro. O equipamento fornece um gráfico fluxo versus tempo, com medida de fluxo em massa, isso possibilita posteriormente a obtenção de dados como, coeficiente de difusão, solubilidade e permeabilidade do material estudado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.1.1. MICROSCOPIA ÓTICA

Amostra 1000Q

Essa amostra é composta por duas fases levemente identificadas por cores diferentes: ferrita δ , cores mais claras e martensita, mais escura. Não se observou presença de austenita retida ou precipitados. Os grãos aparecem alongados indicando a direção de laminação. A Figura 29 mostra as micrografias da 1000Q.

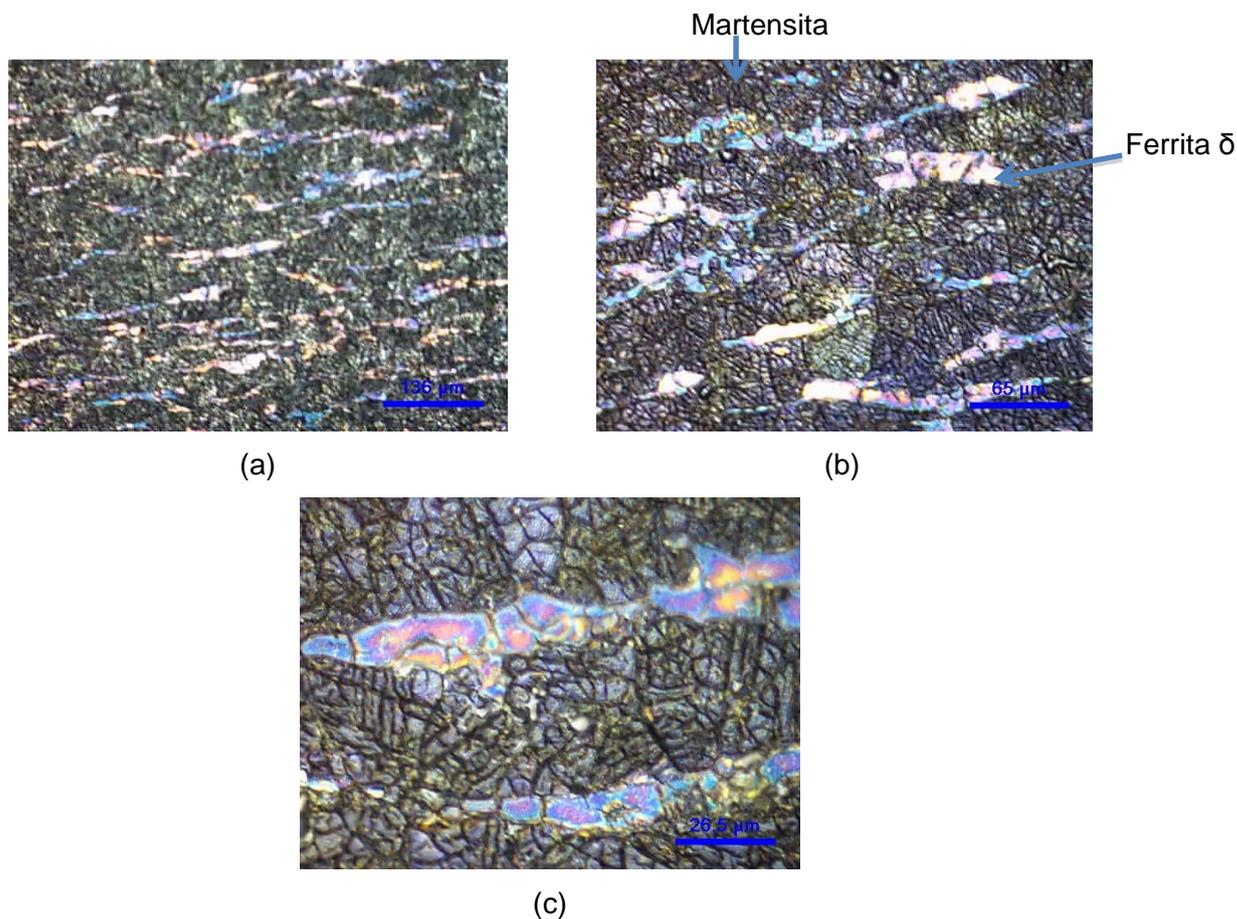


Figura 29 - Microestruturas analisadas com microscópio óptico referentes à amostra 1000Q, seção longitudinal do tubo. (a) Aumento de 100X, (b) aumento de 200X e (c) aumento de 500X.

Amostra AB e AA

As micrografias das amostras AB e AA correspondem à Figura 30 e Figura 31, respectivamente. Na Figura 30 a martensita aparece em cor escura e a ferrita δ adquiriu colocação mais clara. Identifica-se discretamente que a martensita é em ripas, e estas, quando se encontram dispostas paralelamente, formam pacotes. Na Figura 31 é possível analisar a existência das fases martensita, também em tom escuro, e ferrita δ , de coloração mais clara, Com esse aumento não foi revelado austenita retida.

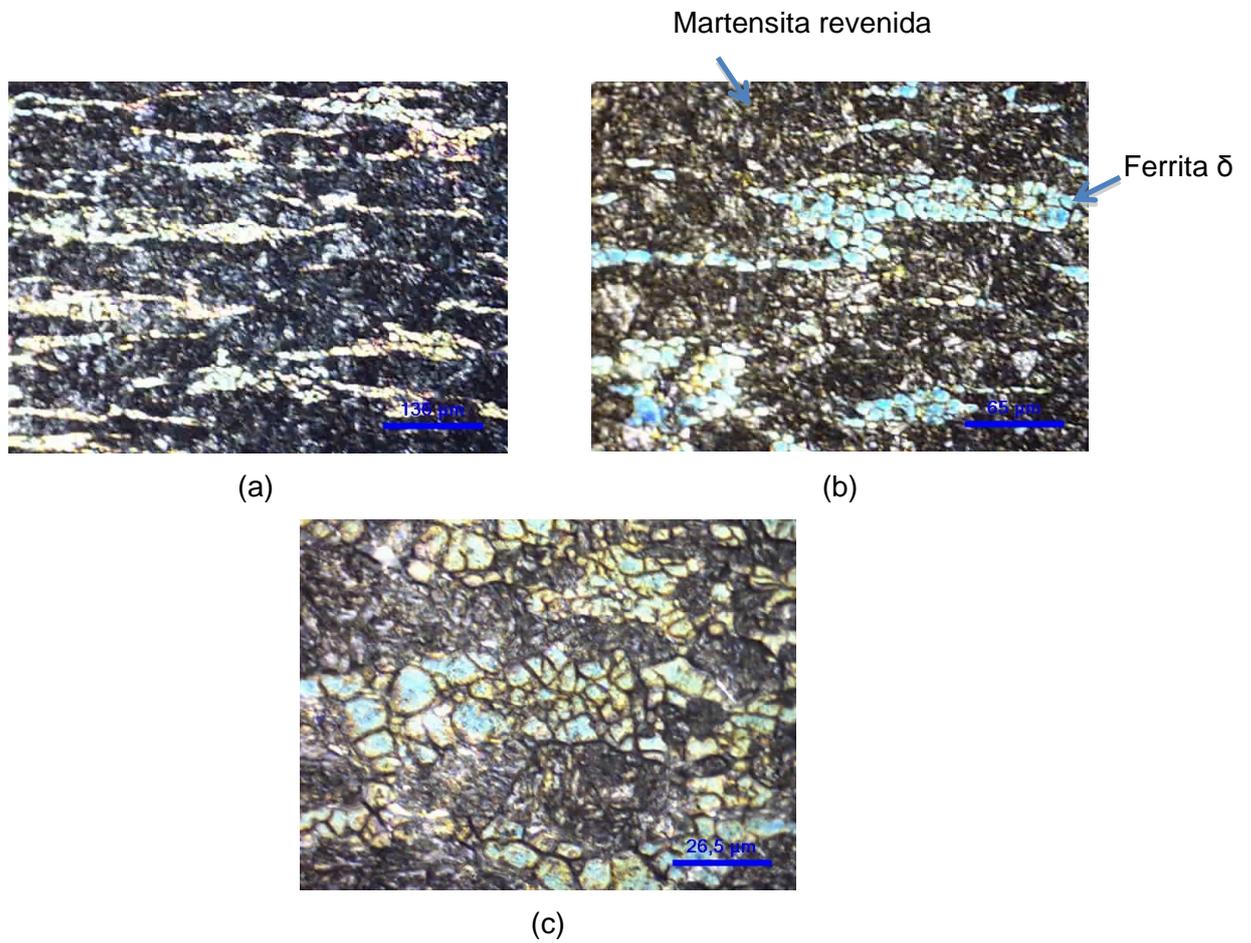


Figura 30 - Microestruturas analisadas com microscópio óptico referentes à amostra AB, seção longitudinal do tubo. (a) Aumento de 100X, (b) aumento de 200X e (c) aumento de 500X.

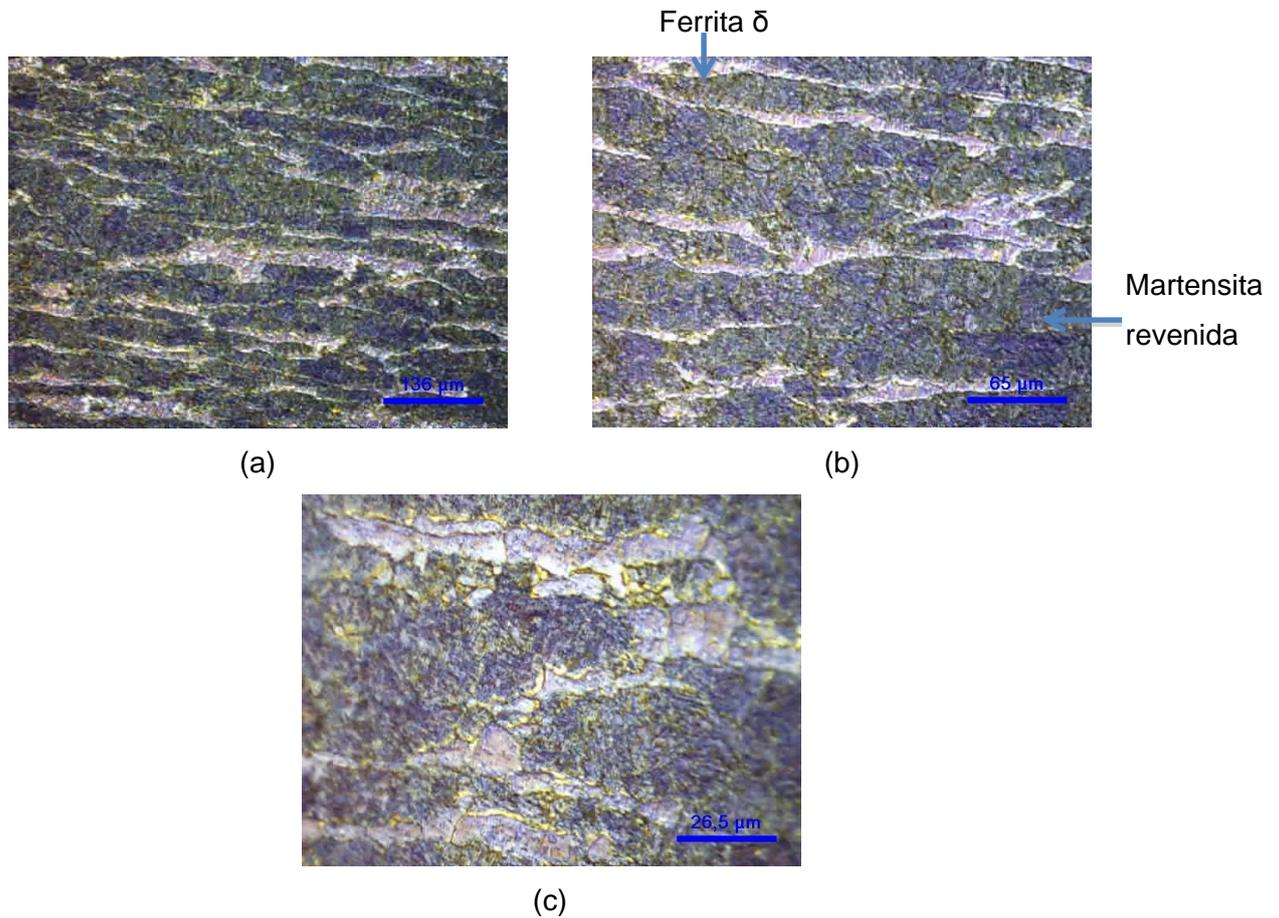


Figura 31 - Microestruturas analisadas com microscópio óptico referentes à amostra AA, seção longitudinal do tubo. (a) Aumento de 100X, (b) aumento de 200X e (c) Aumento de 500X.

4.1.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-FEG)

Amostra 1000Q

A amostra 1000Q, apresentou em suas imagens da seção longitudinal, microestrutura composta por martensita em ripas (característica de ligas com baixo C) e ferrita δ , como é visto na Figura 32. Observa-se a presença de pouca austenita retida.

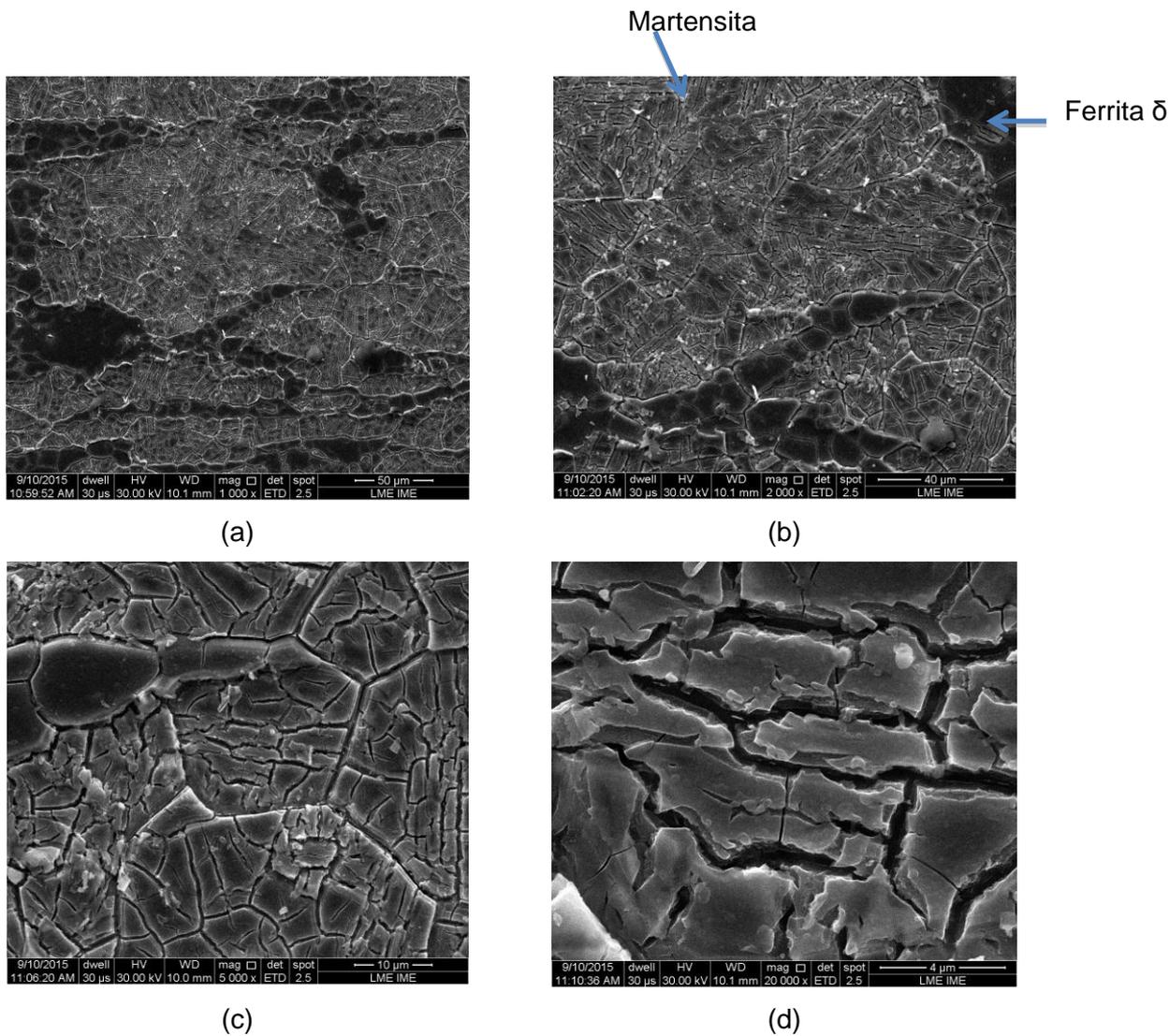
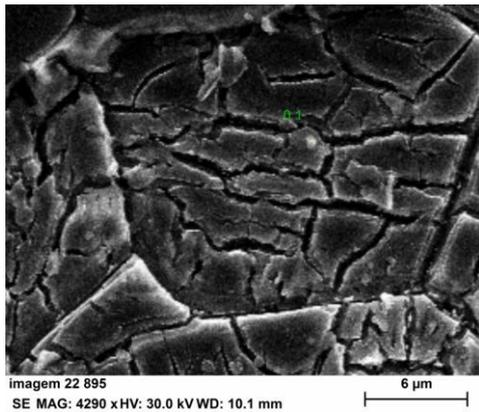
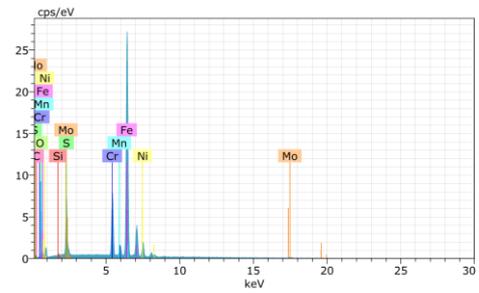


Figura 32 - Microestruturas obtidas em MEV-FEG referentes à amostra 1000Q, seção longitudinal do tubo. (a) Aumento de 1000X, (b) aumento de 2000X, (c) aumento de 5000X e (d) Aumento de 20000X.

A Figura 33 mostra o espectro do EDS da amostra 1000Q, possibilitando observar, em determinado ponto, a composição Fe-Cr, não há presença de precipitados.



(a)

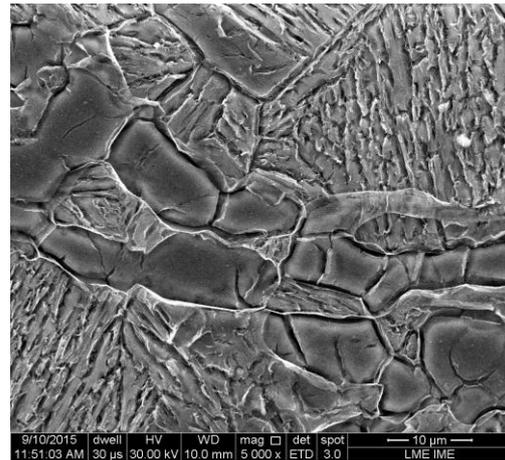
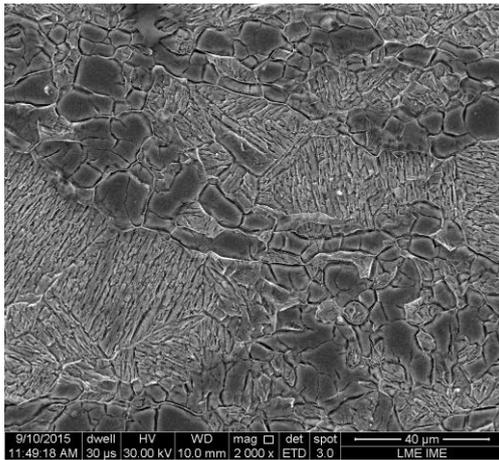


(b)

Figura 33 - (a) Análise de EDS da seção longitudinal do tubo amostra 1000Q. (b) Espectro do ponto selecionado.

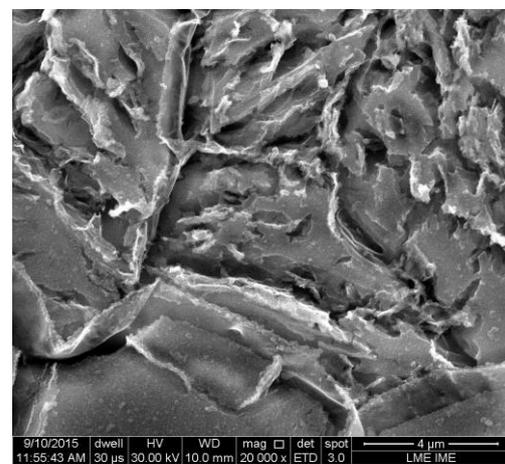
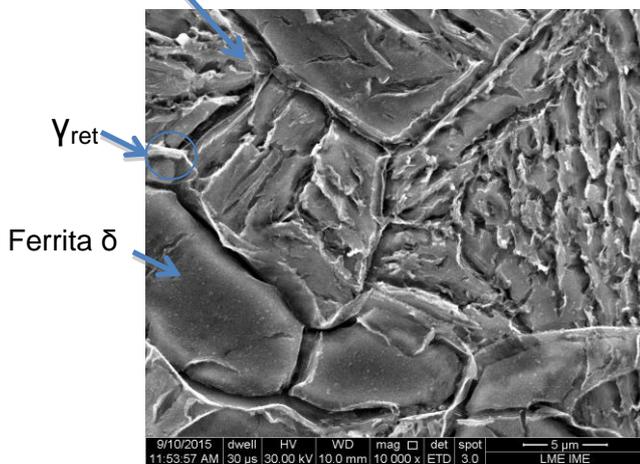
Amostra AB e AA

O resultado de identificação da microestrutura da amostra AB obtido no MEV-FEG pode ser observado através da Figura 34, que mostra uma matriz composta por martensita e ferrita δ com austenita retida. As ripas da martensita orientadas, formando os pacotes ficam bem evidentes. Com grandes aumentos também se observa claramente a presença de austenita retida, de cor mais clara, nos contornos de grão das ripas de martensita.



Martensita (a)

(b)

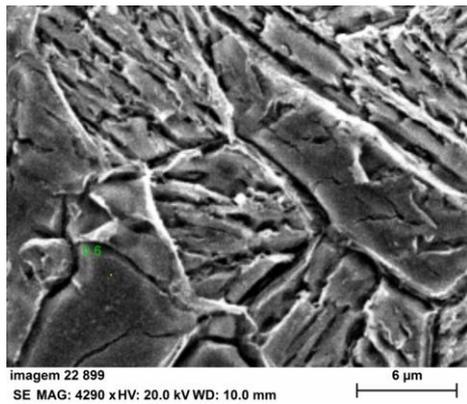


(c)

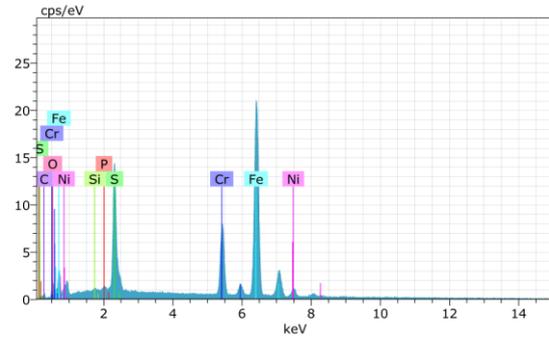
(d)

Figura 34 - Microestruturas obtidas em MEV-FEG referentes à amostra AB, seção longitudinal do tubo. (a) Aumento de 2000X, (b) aumento de 5000X, (c) aumento de 10000X e (d) aumento de 20000X.

Com a finalidade de interpretar melhor a imagem e os pontos destacados, através da identificação dos componentes, foi feito EDS da amostra AB (Figura 35). O EDS é utilizado para verificar a presença de uma fase ou precipitado, que podem se formar durante tratamento térmico.



(a)

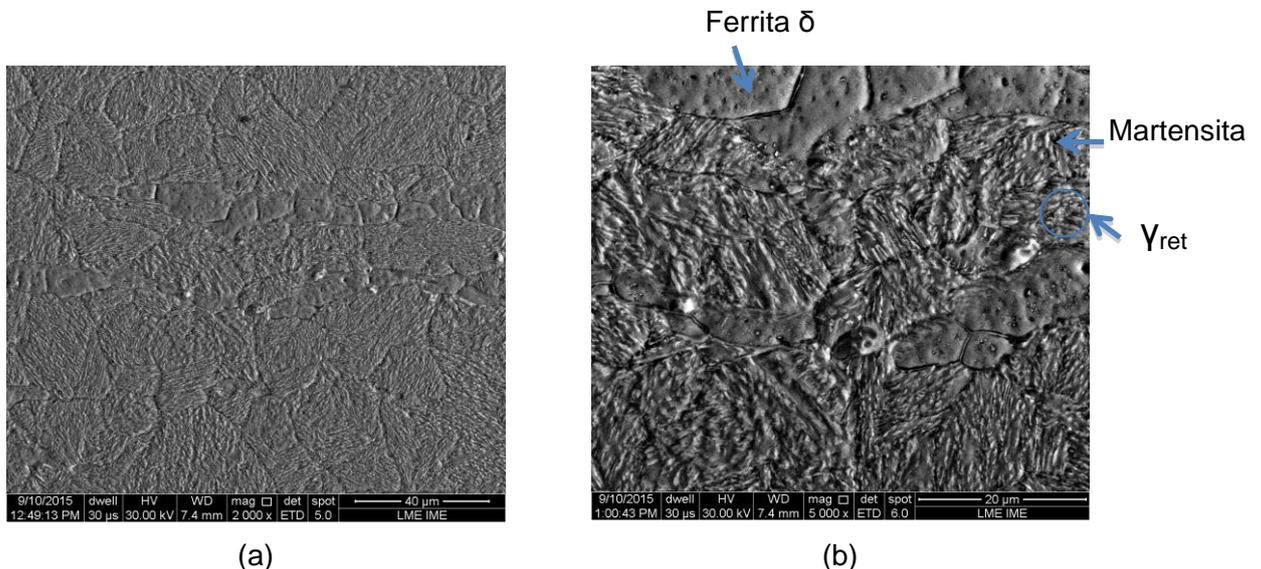


(b)

Figura 35 - (a) Análise de EDS da seção longitudinal do tubo amostra AB. (b) Espectro do ponto selecionado.

O resultado do EDS, apresentou picos evidentes para os elementos Fe, Cr, Ni e S, com isso conclui-se que não houve precipitação de fase nessa região, não há presença de carbeto. Se houvesse Mo, ele estaria como um precipitado, podendo ser a fase chi ($Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$), que é deletéria para o material.

As imagens da microestrutura da amostra AA obtida nessa análise estão na Figura 36, onde os pontos brancos, que nessa amostra estão em maior quantidade que as demais, são austenita retida na matriz de martensita mais ferrita.



(a)

(b)

Figura 36 - Microestruturas obtidas em MEV-FEG referentes à amostra AA, seção longitudinal do tubo. (a) Aumento de 2000X. (b) Aumento de 5000X.

Austenita retida, estável em temperatura ambiente é possível na presença de níquel que reduz a temperatura A_{c1} para aproximadamente 600 °C. Isso retarda os processos que ocorrem no revenimento. Ao atingir temperaturas acima de A_{c1} a martensita é revenida, mas também existe uma parcela que se transforma em austenita instável (reversa), que no resfriamento pode originar martensita tensionada e martensita revenida com presença de austenita estável precipitada. No segundo revenimento, em temperatura mais baixa, ocorre a precipitação de austenita nos contornos das ripas de martensita [4].

O tratamento de duplo revenimento provocou a nucleação de mais austenita retida, resultando na amostra AA (22% γ_{ret}), que apresenta maior quantidade de linhas brancas na microestrutura obtida. Enquanto a amostra AB (2% γ_{ret}) que foi revenida uma vez em temperatura um pouco mais baixa (600 °C), tem menos linhas claras. Vale ressaltar que ao aumentar a temperatura no revenimento, existem mais condições para nucleação e crescimento da austenita retida, e com duplo revenimento, austenita que já estava na microestrutura ainda pode crescer, sendo assim, a microestrutura da amostra AA, possui γ_{ret} presentes em maiores quantidades, tanto finamente precipitadas nas ripas de martensita como as de forma mais grosseira.

4.1.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As amostras 1000Q, AA e AB foram analisadas no teste de DRX no equipamento BRUKER, gerando os difratogramas da Figura 37. A 1000Q não apresentou pico correspondente à austenita retida, enquanto as duas amostras revenidas sim. Os picos, para as três amostras, correspondentes à ferrita δ estão nos planos (110), (200) e (211) no intervalo analisado, como a matriz é ferrítica-martensítica, esses planos também se referem à martensita. A fase austenítica aparece nos planos (111), (200) e (220). Fica claro na figura 37, a evolução do pico da austenita retida proporcionalmente ao seu teor na amostra para as duas diferentes microestruturas que receberam tratamentos térmicos particulares, sendo que a AA, com maior quantidade de austenita (22%), revela picos mais evidentes.

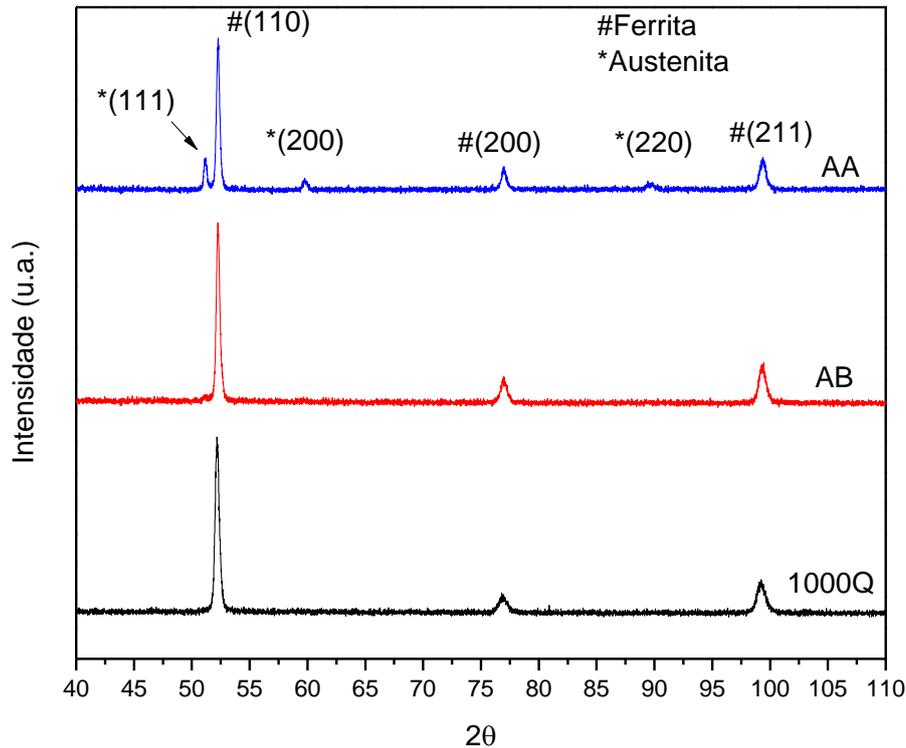


Figura 37 - Difratoograma das amostras 1000Q, AA e AB.

4.2. ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM O AÇO

4.2.1. DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA

O teste de dessorção a temperatura programada pode fornecer informações úteis a respeito do sítio aprisionador de hidrogênio, pois através dele é possível analisar em qual temperatura ocorre a dessorção de H (liberação) e com isso, calcular a energia de ligação, classificando o sítio como aprisionador reversível ou irreversível [25].

Trabalhos anteriores [25] analisaram as curvas do TDS para a amostra 1000Q do AIFM para taxas de aquecimento de 6, 9 e 12°C/min, resultando nas curvas apresentadas na Figura 38. Percebe-se um primeiro pico a baixas temperaturas, relacionado a fracos aprisionadores de hidrogênio e um segundo pico para as duas taxas de aquecimento mais altas, em maior temperatura, que é característica de um

aprisionador forte, neste caso a austenita retida. Os valores para as temperaturas de cada pico estão listados na Tabela 5.

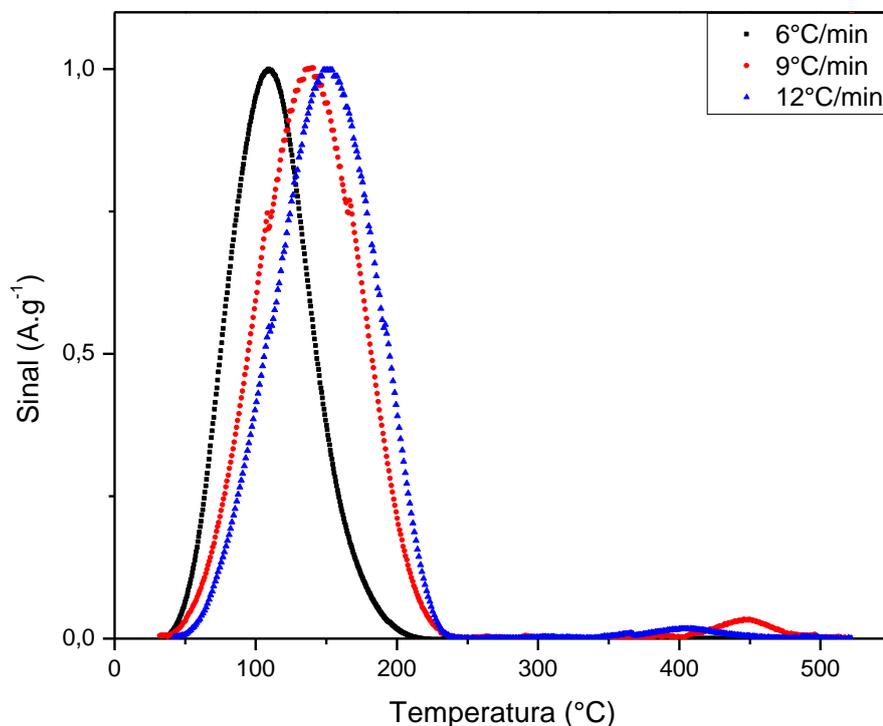


Figura 38 - Resultados do ensaio de TDS para a amostra 1000Q. Taxas de aquecimento 6, 9 e 12°C/min. Adaptado de [25].

Tabela 5 - Temperatura de dessorção da amostra 1000Q para as diferentes taxas de aquecimento 6, 9 e 12°C/min. Adaptado de [25].

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura do pico 1 (°C)	Temperatura do pico 2 (°C)
6	109	-
9	138	446
12	153	408

No presente trabalho, os testes foram feitos para detectar a natureza dos aprisionadores nos AIFM. Foram usadas 3 amostras para cada tipo de aço revenido (AA e AB) após terem sofrido hidrogenação eletrolítica, com densidade de corrente igual a 43mA/cm² e por tempo calculado de acordo com a espessura em questão. A

Figura 39 se refere aos testes realizados para a amostra AB em diferentes taxas de aquecimento (9, 12 e 17°C/min). Na

Tabela 6 encontram-se os valores para as temperaturas de dessorção equivalentes aos picos.

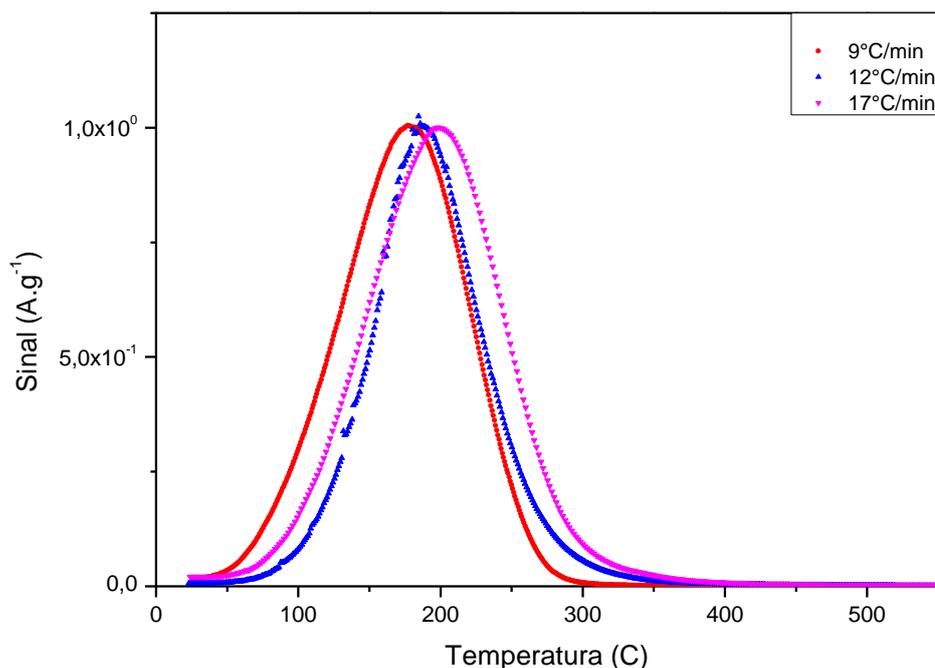


Figura 39 - Resultados do ensaio de TDS para a amostra AB. Taxas de aquecimento 9,12 e 17°C/min.

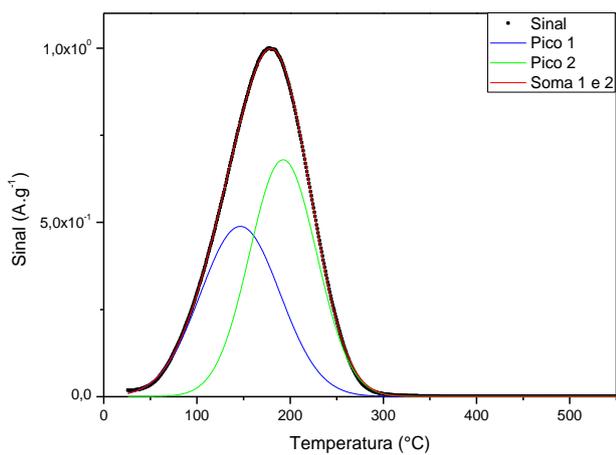
Tabela 6 - Temperatura de dessorção da amostra AB para as diferentes taxas de aquecimento 9,12 e 17°C/min.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura de pico (°C)
9	178
12	188
17	200

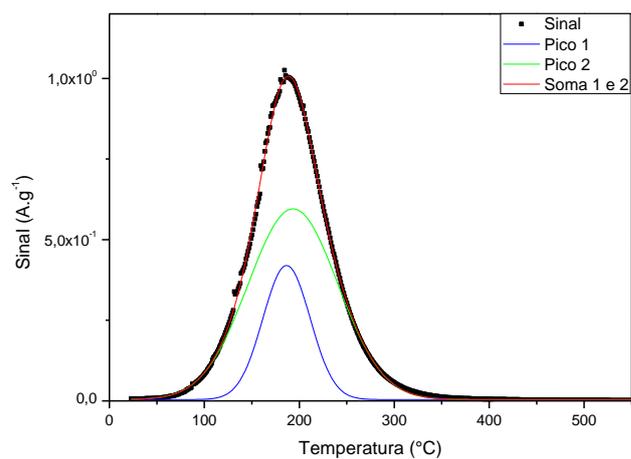
Todos os picos se apresentam em baixas temperaturas, o que representa o aprisionamento do hidrogênio por sítios com energias de ligação mais baixas. Os picos correspondem a temperaturas maiores para maiores taxas de aquecimento, indicando

que a cinética de dessorção é dependente da temperatura [25]. Isso é explicado porque o processo que ocorre é difusional e para uma alta taxa de aquecimento, não há tempo suficiente para a difusão ocorrer, enquanto em baixa taxa, há tempo para o hidrogênio se difundir e ser liberado antes, em menor temperatura [36].

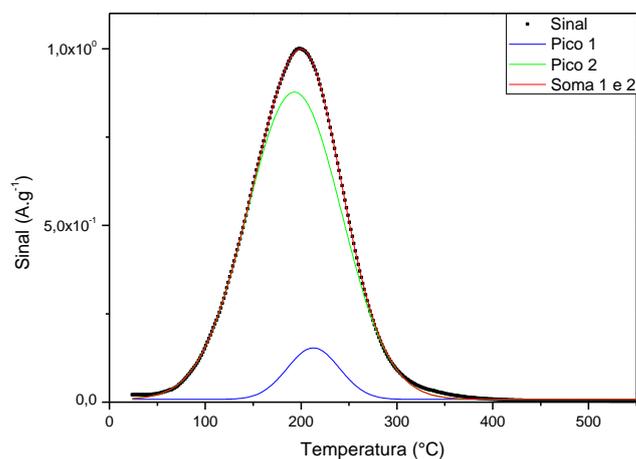
O processo de deconvolução dos picos da AB (Figura 40) permite identificar que os picos visualizados no gráfico da Figura 39 são na verdade a soma de dois picos. Esses dois picos menores possuem temperaturas de dessorção diferentes, cada uma correspondendo a um tipo de aprisionador, os valores encontrados para as temperaturas dos picos 1 e 2 de acordo com cada taxa de aquecimento estão na Tabela 7. Para a menor temperatura, sabe-se que há maior probabilidade do hidrogênio estar aprisionado por discordâncias e em solução sólida, pois são sítios que possuem menor energia de ligação. Para a temperatura maior, do segundo pico, o hidrogênio pode ter sido aprisionado por discordâncias ou carbetos, armadilhas que possuem maior energia de ligação comparada com as citadas anteriormente. Nesse caso, a temperatura de dessorção do pico 2 foi praticamente a mesma para as três taxas de aquecimento (192 e 193°C), enquanto a temperatura do pico 1 aumentou de acordo com o aumento da taxa, de 147 a 212°C. Constata-se, que a curva se desloca para a direita devido ao tempo de liberação e difusão do hidrogênio liberado por essas armadilhas.



(a)



(b)



(c)

Figura 40 - Curva de deconvolução do TDS da amostra AB para as taxas de aquecimento de (a) 9, (b) 12 e (c) 17°C/min.

Tabela 7 - Temperaturas de dessorção dos picos 1 e 2 obtidos através da deconvolução de cada taxa de aquecimento.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura do pico 1 (°C)	Temperatura do pico 2 (°C)
9	147	192
12	186	193
17	212	192

A amostra AA foi avaliada nas mesmas taxas de aquecimento realizadas para a amostra AB (9, 12 e 17°C/min) e o resultado está no gráfico da Figura 41. Como pode ser visto na Tabela 8, também apresentou aumento da temperatura de pico com aumento da taxa de aquecimento, por motivos similares. Esses picos que estão em baixa temperatura de dessorção indicam que o hidrogênio estava aprisionado de forma reversível e hidrogênio difusional.

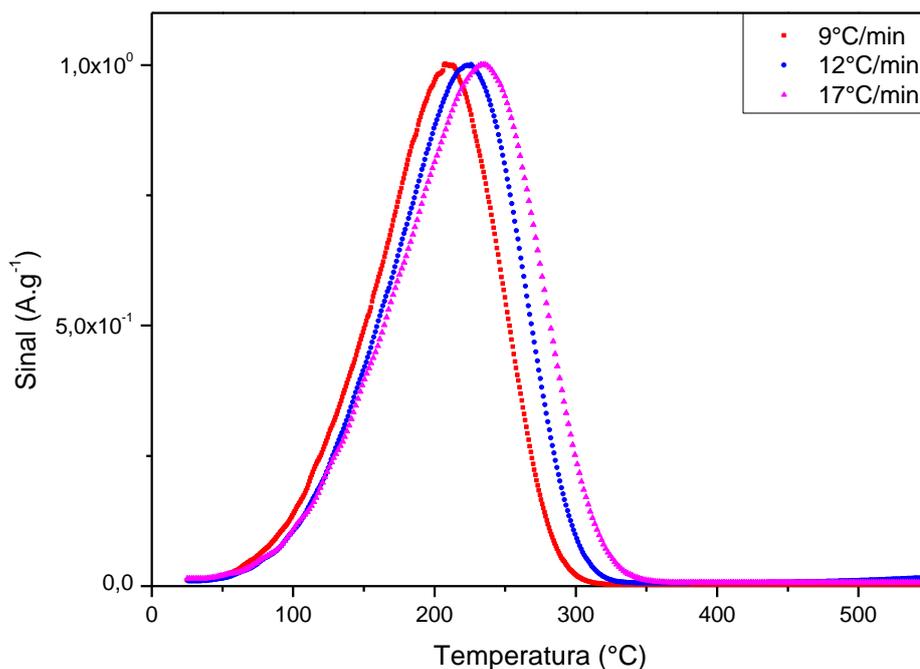


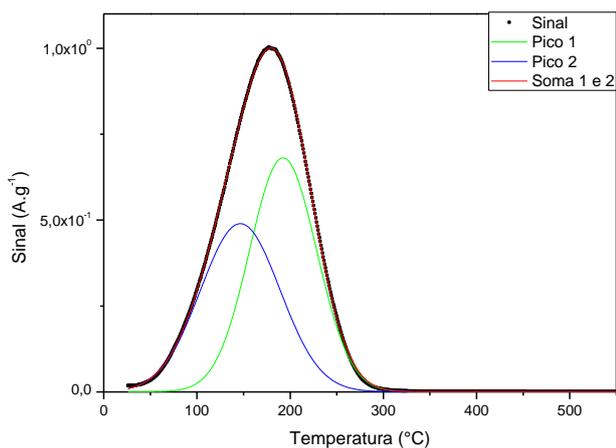
Figura 41 - Resultados do ensaio de TDS para a amostra AA. Taxas de aquecimento 9,12 e 17°C/min.

Tabela 8 - Temperatura de dessorção da amostra AA para as diferentes taxas de aquecimento 9,12 e 17°C/min.

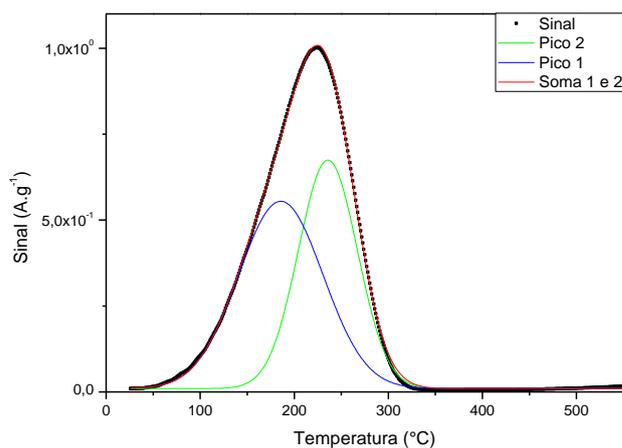
Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura de pico (°C)
9	210
12	225
17	236

A deconvolução das curvas para a amostra AA está evidenciada na Figura 42. Como foi apresentado para a amostra AB, os picos menores compõem o pico maior, e cada um desses picos representa um tipo de sítio aprisionador. O primeiro pico da deconvolução representa o hidrogênio que estava retido em discordâncias e solução

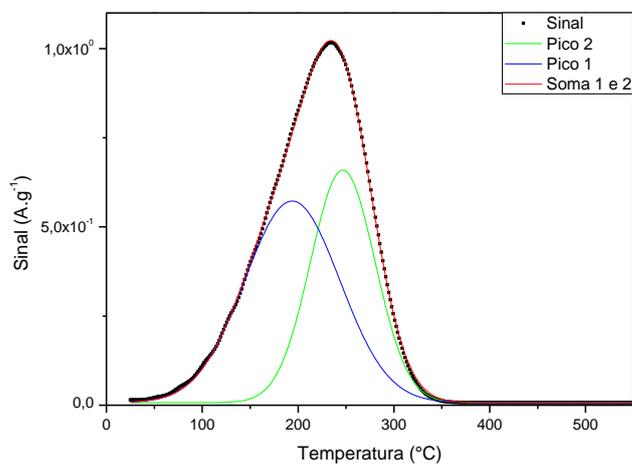
sólida e no segundo pico da deconvolução ele está nas discordâncias e carbetos. Neste caso, as temperaturas dos picos 1 e 2 se mostram bem distintas, elas estão listadas na Tabela 9, sendo uma menor (menor poder aprisionador) que a outra. O pico 2 é maior que o pico 1 para todas as taxas de aquecimento, o que pode ser atribuído ao aprisionamento feito pelas discordâncias. À medida que se aumenta a taxa de aquecimento, aprisionadores vão sendo privilegiados e a difusão ocorre mais rápida, como consequência, os picos convoluídos mudam de intensidade.



(a)



(b)



(c)

Figura 42 - Curva de deconvolução do TDS da amostra AB para as taxas de aquecimento de (a) 9, (b) 12 e (c) 17°C/min.

Tabela 9 - Temperaturas de dessorção dos picos 1 e 2 obtidos através da deconvolução de cada taxa de aquecimento.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura do pico 1 (°C)	Temperatura do pico 2 (°C)
9	146	192
12	185	235
17	193	246

Ao comparar os valores das temperaturas de pico apresentadas nos gráficos para as amostras AB e AA, observa-se que a AA apresenta temperaturas de dessorção maiores, isso ocorre devido à maior fração de austenita retida. Como este aço sofreu duplo revenimento, a matriz contém menos discordâncias, mas há presença de austenita fina e grosseira, que desempenham um papel de aprisionador mais forte comparado à amostra AB.

4.2.2. PERMEAÇÃO GASOSA

A curva de permeação gasosa obtida para a amostra AB a 350°C e pressão de hidrogênio de 10bar é apresentada na Figura 43 e corresponde ao fluxo de hidrogênio que permeou até o lado oposto da amostra.

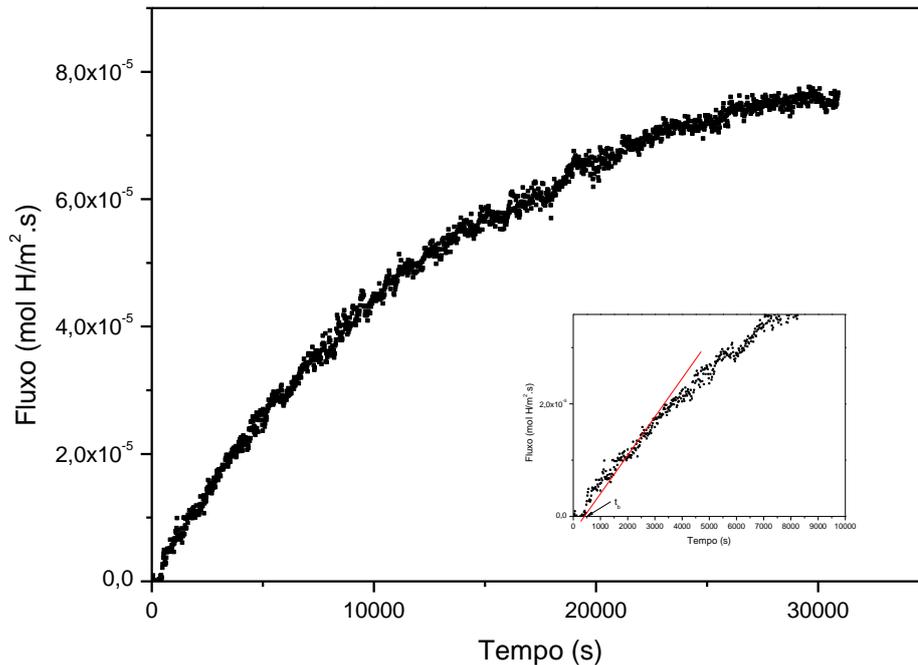


Figura 43 - Curva de permeação gasosa da amostra AB a 350 °C.

A partir do gráfico obtido, foi traçado uma tangente à curva e encontra-se o tempo chamado de t_b . Sabendo que a espessura da amostra (L) é de 1 mm, é possível fazer os cálculos utilizando as fórmulas explicadas neste trabalho, derivadas da primeira e segunda Leis de Fick, e encontrar os valores para o coeficiente de difusão aparente, solubilidade e permeabilidade do hidrogênio no aço ferrítico-martensítico estudado.

A fórmula abaixo é usada para o cálculo do coeficiente de difusão aparente (D_{app}) utilizando o t_b :

$$D_{app} = \frac{L^2}{20t_b} \quad (16)$$

A permeabilidade (Φ) corresponde a:

$$\Phi = J \times L \quad (17)$$

E a solubilidade (K) é calculada a partir dos valores encontrados acima:

$$K = \frac{\phi}{D} \quad (18)$$

A Tabela 10 abaixo mostra os valores encontrados a partir das informações extraídas do gráfico:

Tabela 10 - Valores encontrados para coeficiente de difusão, solubilidade e permeabilidade do AIFM AB.

Difusividade (m²/s)	Solubilidade (mol H₂ m⁻³ Pa^{-1/2})	Permeabilidade (mol H₂ m⁻² s⁻¹ Pa^{-1/2})
3,9 x 10 ⁻¹⁰	0,194	7,6 x 10 ⁻¹¹

Gesnouin *et al* [4] realizaram em seus estudos testes de permeação a 70 °C e mostraram que o coeficiente de permeação de hidrogênio em aços inoxidáveis supermartensíticos diminui com o aumento de austenita retida presente no material. Foram encontrados valores da ordem de 10⁻¹³ mol H₂ m⁻² s⁻¹ Pa^{-1/2} para permeabilidade, mostrando-se em concordância para os valores encontrados no presente trabalho, já que a permeabilidade é maior em maior temperatura. Valores para o coeficiente de difusividade para um aço com quantidade aproximadamente de 2% de austenita retida também se mostraram coerentes. Sendo que para maiores quantidades de austenita retida, os autores encontraram um valor menor de difusividade. Essas constatações confirmam o esperado, pois a austenita retida é um forte sítio aprisionador para os átomos de hidrogênio, possui elevada energia de ativação (55 kJ mol⁻¹) [25], demandando um longo tempo para o hidrogênio se difundir para fora da interface austenítica. Ao verificar a correspondência dos valores para essas propriedades do material deve ser levado em consideração que as temperaturas são diferentes e maiores temperaturas implicam em maiores coeficientes de difusão.

Esse trabalho apresenta como um dos objetivos a avaliação da relação da espessura com a difusão, ao comparar esses valores com trabalhos anteriores [25], para tentar entender como a microestrutura da amostra se dispõe ao longo da espessura do tubo, que pode ser atravessada pelo hidrogênio.

Estudos anteriores [25] avaliaram a permeação eletroquímica de hidrogênio em amostras com menor espessura e em temperatura ambiente, encontrando valores um

pouco menores para difusividade (da ordem de 10^{-12}), solubilidade e permeabilidade (da ordem de 10^{-13}), situação coerente ao considerar no presente trabalho o teste de permeação foi feito em 350°C . Futuros trabalhos ainda serão necessários para poder chegar às conclusões da relação dessas grandezas com a espessura.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho estudou a microestrutura de duas amostras produzidas com tratamentos térmicos diferentes a partir da amostra solubilizada e temperada. A amostra 1000Q apresentou tanto nas imagens metalográficas, quanto no DRX microestrutura composta apenas por martensita e ferrita δ , contudo outros estudos relatam a presença de uma pequena quantidade de austenita retida.

Os tratamentos térmicos realizados permitem concluir que maior temperatura de revenimento resulta num aumento de fração volumétrica de austenita retida, γ_{ret} , tal como foi visto nas imagens do MEV-FEG e pelo DRX para as amostras AA e AB.

A amostra AB com menor teor de austenita retida (2%) apresentou microestrutura ferrítico-martensítica com austenita precipitada finamente nas ripas da martensita revenida. O resultado de TDS para essa amostra revelou a presença de dois tipos de sítios aprisionadores.

A amostra com maior quantidade de austenita retida (22%), AA, revelou nas imagens do MEV-FEV, microestrutura composta por martensita mais ferrita δ e um teor considerável de austenita retida (fina e grosseira), o que pode ser confirmado pelo DRX, os picos de austenita são mais elevados em comparação com as outras amostras. No TDS não foi possível observar a temperatura de dessorção para sítios irreversíveis, apenas um pico para cada taxa de aquecimento em temperaturas mais baixas, indicando aprisionamento fraco. Ao fazer a deconvolução do pico, ficou evidente a presença de dois tipos de aprisionadores com energias de ligação diferentes. A faixa de temperaturas dos picos para a amostra AA variou de 210 a 236°C enquanto para a amostra AB foi de 178 a 200°C , demonstrando que o aprisionamento do H na amostra AA é mais forte devido à maior quantidade de austenita retida.

Através do teste de permeação por via gasosa da amostra AB a 350°C foi possível calcular os valores para o coeficiente de difusão aparente ($D_{app} = 3,9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$), solubilidade ($K = 0,194 \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-3} \text{ Pa}^{-1/2}$) e permeabilidade ($\Phi = 7,6 \times 10^{-11} \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1/2}$).

6. BIBLIOGRAFIA

1. H. MARCHEBOIS, J. L. B. O.-J. SCC performance of a Super 13Cr Martensitic Stainless Steel for OCTG: three-dimensional fitness-for-purpose mapping according to PH₂S, pH and chloride content. **NACE Corrosion Conference**, Houston, 2007.
2. LI, X.; BELL, T. Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3,5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions. **Corrosion Science**, n. 48, p. 2036-2049, 2006.
3. SEBASTIÁN, Z.; ESTELA, S.; HERNÁN, S. Effects of Welding Procedure on Corrosion Resistance and Hydrogen Embrittlement os Supermartensitic Stainless Steel Deposits. **Journal of Iron and Steel Research**, p. 124-132, 2013.
4. GESNOUIN, C. et al. Effect of post-weld heat treatment on the microstructure and hydrogen permeation of 13CrNiMo. **Corrosion Science**, Argentina, p. 1633-1647, Novembro 2004.
5. GARCIA, D. C. S. et al. Influence of microstructure in the hydrogen permeation in marsentic-ferritic stainless steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1-8, 2015.
6. OLDEN, V.; THAULOW, C.; JOHNSEN, R. Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels. **Materials and Design**, p. 1934-1948, 2008.
7. PEREDA, M. D. et al. Microelectrochemical corrosion study of super martensitic welds in chloride-containing media. **Corrosion Science**, p. 3934-3941, 2011.
8. RODRIGUES, C. A. D. et al. Effect of phosphorus content on the mechanical, microstructure and corrosion properties of supermartensitic stainless steel. **Materials Science & Engineering A**, p. 75-83, 2016.
9. KONDO, K. E. A. Alloy design of super 13Cr martensitic stainless steel (Development of super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe-1). **Supermartensitic Stainless Steels** , Bélgica, p. 11-18, 1999.
10. KIMURA, M. E. A. Corrosion resistance of high-strength modified 13% Cr steel. **Corrosion Journal**, 1997.
11. RIBENOLT, J. A.; HARRIS, W. J. Effect of Alloying Elements on Notch Toughness

- of Pearlitic Steels. **Transactions of the american society for metals** , n. 43, p. 1175-1201, 1951.
12. WOOLLIN, P. The Weldability of Improved Martensitic Stainless Steels. **Welding Institute Internal Report**, 1998.
 13. CARROUGE, D.; BHADSHIA, H. K. D. H.; WOOLLIN, P. Effect of δ -ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones. **Science Technology of Welding and Joining**, 377-389 2004.
 14. ZOU, D.-N. et al. Influence of Tempering Process on Mechanical Properties of 00Cr13Ni4Mo Supermartensitic Stainless Steel. **Journal of Iron and Steel Research**, p. 50-54, 2010.
 15. CARROUGE, D.; BHADSHIA, P. H. K. D. H.. Microstructural change in high temperature heat-affected zone of low carbon weld- able “13 %Cr” martensitic stainless steels. **Stainless Steel World**, p. 2002.
 16. MATTAR JÚNIOR, A. R. **Influência dos elementos de liga Cu-Ni-Mo nas propriedades mecânicas e na austemperabilidade do ADI**. Tese de M.Sc. Programa de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo. São Carlos. 2009.
 17. FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. Nova York: Springer Verlag, 1988.
 18. DELLA ROVERE, C. A. et al. Corrosion behavior of radial friction welded supermartensitic stainless steel pipes. **Materials and Design**, p. 318-327, 2015.
 19. REZENDE, D. D. M. **Estudo da fragilização pelo hidrogênio no aço super 13Cr modificado**. Projeto de Graduação, Programa de Engenharia Metalúrgica DEMM/UFRJ. Rio de Janeiro. 2014.
 20. KAUSHISH, J. P. **Manufacturing Processes**. 2. ed. [S.l.]: PHI, 2010.
 21. MAZANCOVÁ, E.; HAVEL, S.; MAZANEC, K. Influence of sour environment on hydrogen embrittlement of steel for oil country tubular goods (OCTG). **Int. J. Ves. & piping**, p. 427-438, 1992.
 22. (2011), A. M. 1.-3. **ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-3 (2011)**: Petroleum and natural gas industries — Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production — Part 3 : Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys. [S.l.]: [s.n.].
 23. FRANCO, C. **Efeitos do hidrogênio e h₂s na microestrutura e propriedades do**

- aço inoxidável super 13cr sob diferentes tratamentos térmicos.** Tese de M. Sc. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais Coppe/UFRJ. Rio de Janeiro. 2015.
24. ESCRIBA, D. M. et al. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, p. 1214-1219, 2009.
 25. GARCIA, D. C. D. S. **The influence of microstructure on the hydrogen embrittlement in martensitic-ferritic stainless steel.** Tese de D.Sc. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFMG. Belo Horizonte. 2015.
 26. LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering**, p. 39-104, 2009.
 27. KOISTINEN, P. P.; MARBURGER, R. E. A General Equation Prescribing The Extent of The Austenite-Martensite Transformation in Pure Iron-Carbon Alloys and Plain Carbon Steels. **Acta Metallurgica**, p. 59-60, 1959.
 28. BILMES, P. D.; SOLARI, M.; LLORENTE, C. L. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr–NiMo martensitic steel weld metals. **Materials Characterization**, p. 285-296, 2001.
 29. SOLHEIM, K. G. et al. The role of retained austenite in hydrogen embrittlement of supermartensitic stainless steel. **Engineering Failure Analysis**, p. 140-149, 2013.
 30. MARCHI, C. S.; SOMERDAY, B. P.; ROBINSON, S. L. Permeability, solubility and diffusion of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures. **International Journal of Hydrogen Energy**, Califórnia, v. 32, p. 100-116, 2007.
 31. PINTOR, T. D. B. **Desenvolvimento de testes híbridos de permeação de hidrogênio em metais e ligas metálicas.** Projeto de Graduação, Programa de Engenharia de Materiais DEMM/UFRJ. Rio de Janeiro. 2015.
 32. FUKAI, Y. **The metal-hydrogen system.** 2. ed. BERLIM: SPRINGER, 1993.
 33. TORRES, L. F. L. **Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo envelhecido.** Tese de D.Sc. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro. 2011.
 34. KIRCHHEIM, R.; SOMERDAY, B.; SOFRONIS, P. Chemomechanical effects on the separation of interfaces occurring during fracture with emphasis on the hydrogen-iron and hydrogen-nickel system. **Acta Materialia**, p. 87-98, 2015.
 35. LANGLEY, R. A. Hydrogen trapping, diffusion, and recombination in austenitic stainless steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 128-129, p. 622-628, Dezembro

- 1984.
36. SILVERSTEIN, R. et al. Evaluation of hydrogen trapping mechanisms during performance of different hydrogen fugacity in a lean duplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 601-608, Novembro 2015.
 37. SZOST, B. A.; VEGTER, R. H.; RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, P. E. J. Hydrogen-Trapping Mechanisms in Nanostructured Steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 44, p. 4542-4550, 2013.
 38. OKAMOTO, M. A. **Danos causados pelo hidrogênio em aços API 5L X65 e X80**. Projeto de Graduação, Engenharia Metalúrgica USP. São Paulo. 2010.
 39. MESQUITA, T. J. et al. Corrosion and metallurgical investigation of two supermartensitic stainless steels for oil and gas environments. **Corrosion Science**, p. 152-161, 2014.
 40. LEE, J.; LEE, S. Hydrogen trapping phenomena in metals with B.B.C. and F.C.C. crystal structures by the desorption thermal analysis technique. **Surface and Coatings Technology**, v. 28, p. 301-314, 1986.
 41. HANDBOOK; ASM. **Metallography and Microstructure**. [S.l.]: Collor Metallography, v. 9, 2004.