



INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A MICROESTRUTURA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS SOB REGIME ELÁSTICO

Carlos Henrique da Fonseca Marques

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

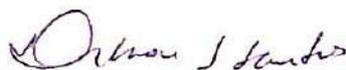
Rio de Janeiro
Dezembro de 2018

INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A MICROESTRUTURA DOS AÇOS
INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS SOB REGIME ELÁSTICO

Carlos Henrique da Fonseca Marques

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

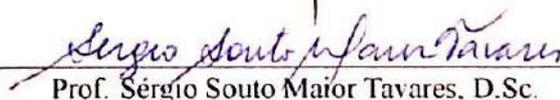
Examinada por:



Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.



Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.



Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.



Eng. Ricardo Nolasco de Carvalho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2018

Marques, Carlos Henrique da Fonseca

Interação do hidrogênio com a microestrutura dos aços inoxidáveis supermartensíticos sob regime elástico/ Carlos Henrique da Fonseca Marques. – Rio de Janeiro: UFRJ/ COPPE, 2018.

XIV, 98 p.: il.; 29, 7cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Dissertação (Mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 91 – 98.

1. Aços supermartensíticos. 2. Hidrogênio. 3. Regime elástico. I. Santos, Dilson Silva dos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*“Não é na ciência que está a felicidade,
mas na aquisição da ciência.”*

Edgar Allan Poe

Agradecimentos

Agradeço a minha família todo apoio e incentivo durante o mestrado, em especial a minha avó Neuza, minha irmã Janna, meu cunhado Bruno, minha afilhada Maria Júlia, meu pai Marcelo e Amanda.

A todos os amigos de coração que me ajudaram nesses últimos anos com sua presença e carinho, em especial, Isabela, Augusto, Bruno Dias, Leonardo Rocha e Gabriela.

Meus amigos de infância e irmãos Matheus, Igor, Pedro, Márcio, Selim, Jonas, Gabriel, Lucas, Felipe e Yuri. Sempre me aconselhando e dando conforto nos momentos bons e ruins.

Àqueles cuja amizade cresceu no mestrado e que juntos aprendemos mais; Luiz, Werley, Erick, Arthur, Paulo, Emanuel, Pedro, Alexandre, Anderson, Vitor, Renan, Felipe Al e outros.

Aos amigos de laboratório, que desempenharam papel crucial na execução desse trabalho, como Rafael, Robson, Leandro, Debora, Ligia, Bruna e Fábio.

Ao meu orientador Dilson, pela oportunidade concedida e incentivo nesses anos como aluno de graduação e, posteriormente, mestrado.

À Vallourec pelo fornecimento do material estudado e ao CNPq pela bolsa concedida durante esses 24 meses.

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

INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A MICROESTRUTURA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS SOB REGIME ELÁSTICO

Carlos Henrique da Fonseca Marques

Dezembro / 2018

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Os aços inoxidáveis Super 13Cr ou supermartensíticos são aços da família 13Cr com otimização de suas propriedades por meio da adição de elementos (níquel e molibdênio) e redução do teor de carbono. Em comparação aos convencionais, apresentam elevada resistência à corrosão em ambientes com CO_2 , H_2S e cloretos, alta resistência mecânica e tenacidade. Contudo, a sua utilização em condições severas traz problemas como perda de propriedades mecânicas e fragilização pelo hidrogênio. Sabendo que ocorrem diversas solicitações elásticas durante a operação, além da existência de tensões residuais originadas na fabricação, esse trabalho estudou a interação do hidrogênio com a microestrutura desse aço sob regime elástico.

Para esse fim, técnicas de estudo do hidrogênio, caracterização microestrutural e tração uniaxial - sobretudo com amostras hidrogenadas sob tensão constante - foram realizadas juntamente com análises numéricas. Os parâmetros de interação do hidrogênio e as microestruturas foram condizentes com a literatura, com presença de aprisionadores fortes como austenita retida refletindo nos resultados encontrados. Com o aumento do tempo, da corrente catódica e da carga aplicada, maiores fragilizações foram observadas, isto é, menores alongamentos. Em relação ao regime elástico, a concentração crítica de hidrogênio para a fratura foi estimada. Localmente, devido ao estado mecânico, elevadas concentrações são atingidas, tornando maior a probabilidade de mecanismos fragilizantes ocorrerem numa maior extensão - levando a perdas cada vez mais significativas no material.

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

HYDROGEN INTERACTION WITH THE MICROSTRUCTURE OF SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS UNDER ELASTIC LOADING

Carlos Henrique da Fonseca Marques

December / 2018

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The Super 13Cr stainless steel - or supermartensitic - belongs in the 13Cr steel family with enhanced properties by the addition of alloy elements (like nickel and molybdenum) and reduced carbon. They present higher corrosion resistance under CO_2 , H_2S , and chloride rich environments, and higher mechanical resistance and toughness. Therefore, under severe conditions, properties loss and hydrogen embrittlement may occur. With the understanding of mechanical stresses during manufacturing or operation, along with residual stresses, this work studied the interaction of hydrogen with the microstructure of the Super 13Cr steel under elastic loading.

For the purpose of this work, hydrogen study, microstructure characterization and uniaxial tension tests (especially with hydrogenated samples under uniform stress) were made cooperatively with numerical analyses. The hydrogen interaction parameters and the microstructure were according to the literature, with the results being affected by the presence of strong trap sites like the remaining austenite. With increasing of time, cathodic current and applied load, advanced embrittlement were observed, i.e., higher ductility loss. About the elastic regime, the critical concentration of hydrogen for fracture was obtained. Locally, because of the mechanical state, higher concentrations were achieved increasing the probability of embrittling mechanisms to happen in a larger extension - leading to even greater losses in the material.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiv
1. Introdução	1
1.1. Contextualização	1
1.2. Objetivo geral	3
1.3. Objetivos específicos	3
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1. Os aços inoxidáveis supermartensíticos	4
2.1.1. Aplicações	6
2.1.2. Processo de fabricação	8
2.1.3. Composição química	8
2.1.4. Microestrutura	11
2.1.5. Relação entre austenita retida e revenimento	13
2.1.6. Precipitados e sua influência	15
2.2. O hidrogênio nos metais e ligas	19
2.2.1. Os aprisionadores de hidrogênio	21
2.2.2. Termodinâmica da interação hidrogênio-metal	24
2.2.3. Técnicas experimentais para o estudo do hidrogênio em metais	27
2.2.4. Fontes de hidrogênio	30
2.2.5. Mecanismos de fragilização pelo hidrogênio	31
2.3. Análise mecânica	34
2.3.1. O comportamento mecânico dos materiais	34
2.3.2. Fratura dos materiais	35
2.3.3. Impacto do estado de tensões	36
2.3.4. Trincas por hidrogênio associada à tensão	41
3. Materiais e métodos	44
3.1. Material	44
3.2. Preparação de amostras	44
3.3. Métodos	46
3.3.1. Microscopia óptica	46

3.3.2. Difração de raios-X (DRX)	46
3.3.3. Permeação eletroquímica	46
3.3.4. Dessorção à Temperatura Programada (TPD)	47
3.3.5. Ensaio de tração e hidrogenação	48
3.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
3.3.7. Análise numérica	49
4. Resultados e discussão	52
4.1. Caracterização microestrutural	52
4.1.1. Micrografias	52
4.1.2. DRX	55
4.2. Análise da interação hidrogênio-metal	58
4.2.1. Permeação eletroquímica	58
4.2.2. TPD	62
4.3. Ensaio de tração uniaxial	65
4.3.1. Propriedades mecânicas	65
4.3.2. Comportamento mecânico após hidrogenação	66
4.3.2.1. Efeito da densidade de corrente	66
4.3.2.2. Efeito do tempo	68
4.3.2.3. Efeito da tensão elástica	69
4.4. Análise fractográfica	72
4.4.1. Como recebida	72
4.4.2. Efeito da densidade de corrente	72
4.4.3. Efeito do tempo	76
4.4.4. Efeito da tensão elástica	78
4.5. Cálculo da concentração de hidrogênio	80
4.6. Considerações finais	87
5. Conclusões	89
6. Sugestões para trabalhos futuros	90
Referências Bibliográficas	91

Lista de Figuras

1. Taxa de corrosão em função do teor de cromo em peso (Adaptado de [4]).	4
2. Taxa de corrosão em função da temperatura (Adaptado de [12]).	6
3. Expectativa de vida em função da temperatura (Adaptado de [13]).	7
4. Processo <i>Mannesmann</i> (Adaptado de [14]).	8
5. Influência do cromo na microestrutura (Adaptado de [15]).	9
6. Diagrama esquemático dos tratamentos térmicos e formação das fases (Adaptado de [20]).	12
7. Microestrutura no aço supermartensítico como temperado com (a) presença de TiN retangular e (b) precipitação fina de carbeto (Adaptado de [23]).	13
8. Microestrutura do aço temperado e com duplo revenimento (Adaptado de [23]).	13
9. Variação da quantidade de austenita retida em função a temperatura de revenimento (Adaptado de [25]).	14
10. Relação do coeficiente de difusão do níquel na matriz martensítica e da temperatura de revenimento (Adaptado de [26]).	14
11. Propriedades mecânicas do aço supermartensítico em função da temperatura de revenimento (Adaptado de [25]).	15
12. Micrografia da fase χ : (a) precipitada nos contornos de grão da austenita e (b) no interior do grão (Adaptado de [36]).	18
13. Sítios intersticiais das estruturas cristalinas CCC e CFC (Adaptado de [41]). . .	19
14. Entrada do hidrogênio em uma superfície metálica (Adaptado de [30]).	20
15. Exemplos de imperfeições aprisionadoras de hidrogênio (Adaptado de [48]). . .	21
16. Figura esquemática de liberação do hidrogênio de sítios aprisionadores mais comuns num ensaio de dessorção (E - energia potencial) (Adaptado de [30]). . .	22
17. Ilustração de célula de permeação eletroquímica (Adaptado de [30]).	28
18. Curvas características do método duplo potenciostático [58].	29

19. Tipos de comportamento em função da curva tensão versus deformação (Adaptado de [71]).	34
20. Concentração de hidrogênio pelo tempo (a) ZTA e (b) cordão de solda; através do MEF (Adaptado de [75]).	37
21. Fluxo de hidrogênio pelo tempo em regimes (a) elástico e (b) plástico; através de permeação eletroquímica (Adaptado de [47]).	38
22. Coeficiente de difusão aparente de hidrogênio em função da tensão aplicada (Adaptado de [47]).	38
23. Concentração de hidrogênio em função da tensão aplicada nos (a) sítios intersticiais (ou na rede), (b) aprisionadores reversíveis e (c) irreversíveis (Adaptado de [47]).	39
24. Morfologia típica do trincamento retardado em aços baixa liga: degraus (Adaptado de [76]).	41
25. Falhas em tubos soldados de Super 13Cr devido ao hidrogênio (Adaptado de [80]).	43
26. Esquema de corte do tubo, onde: (1) primeiro corte perpendicular 100 mm; (2) segundo corte paralelo 15 x 100 mm; (3) corte dos corpos de prova de tração, permeação e microscopia óptica; (4) corpo de prova de tração; (5) amostra de permeação, dessorção ou difração; e (6) amostra para microscopia óptica. . . .	45
27. Dimensões do corpo de prova utilizado na tração.	45
28. Célula utilizada na hidrogenação sob tensão.	49
29. Malha tetraédrica utilizada com escolha de elementos <i>Solid227</i> para correto acoplamento.	50
30. Disposição tridimensional da microestrutura.	52
31. Microestrutura do Super 13Cr obtida por microscopia óptica com aproximação de 500x.	53
32. Microestrutura do Super 13Cr obtida por microscopia óptica com aproximação de (a) 200x e (b) 1000x.	54
33. Tipos de precipitado TiN observados em microscopia óptica.	55

34. Difractograma expondo os picos das respectivas fases presentes e alguns possíveis precipitados.	57
35. Curva do fluxo de hidrogênio em função do tempo obtida da permeação e da re permeação, no primeiro ensaio.	58
36. Curvas dos fluxos de hidrogênio experimental e teórica em função do tempo obtidas da permeação, no primeiro ensaio.	59
37. Curvas dos fluxos de hidrogênio experimental e teórica em função do tempo obtidas da re permeação, no primeiro ensaio.	60
38. Curva do fluxo de hidrogênio em função do tempo obtida da permeação e da re permeação, no segundo ensaio.	61
39. Curvas dos fluxos de hidrogênio experimental e teórica em função do tempo obtidas da permeação, no segundo ensaio.	61
40. Curva de dessorção de hidrogênio, função do sinal recolhido pela temperatura, com a deconvolução dos picos através da gaussiana dos dados adquiridos. . . .	63
41. Curva tensão versus deformação do corpo de prova do material como recebido.	65
42. Curvas tensão versus deformação para amostras hidrogenadas com densidades de corrente distintas comparadas com a como recebida.	66
43. Curvas tensão versus deformação para amostras hidrogenadas variando tempo, densidade de corrente e tensão (sem e com 70%).	67
44. Alongamento versus densidade de corrente para casos sem tensão e 3 dias de carregamento e com 70% e 1 dia.	68
45. Curvas tensão versus deformação para amostras hidrogenadas com 45 mA/cm^2 variando tempo e tensão (sem e com 50%).	68
46. Alongamento versus tempo de carregamento para caso com tensão de 50% . .	69
47. Curvas tensão versus deformação para amostras hidrogenadas sob tensão. . . .	70
48. Alongamento versus tensão elástica aplicada.	71
49. Superfície de fratura da amostra como recebida.	72
50. Superfície de fratura da amostra hidrogenada com densidade de corrente de 45 mA/cm^2 por 3 dias.	73

51. Superfície de fratura da amostra hidrogenada com densidade de corrente de 110 mA/cm^2 por 3 dias.	74
52. Superfície de fratura da amostra hidrogenada com densidade de corrente de 45 mA/cm^2 , 1 dia e 70% do limite de escoamento.	75
53. Superfície de fratura da amostra hidrogenada com densidade de corrente de 110 mA/cm^2 , 1 dia e 70% do limite de escoamento.	76
54. Superfície de fratura da amostra hidrogenada com densidade de corrente de 45 mA/cm^2 , 1 dia e 50% do limite de escoamento.	77
55. Superfície de fratura da amostra hidrogenada com densidade de corrente de 45 mA/cm^2 , 3 dias e 50% do limite de escoamento.	78
56. Superfície de fratura da amostra hidrogenada com densidade de corrente de 45 mA/cm^2 , 1 dia e 90% do limite de escoamento.	79
57. Concentração de hidrogênio numa seção reta transversal ao corpo de prova sob tensão elástica; realizado no <i>Ansys</i> [®]	80
58. Concentração de hidrogênio numa seção reta transversal ao corpo de prova com evidência nos defeitos; realizado no <i>Ansys</i> [®]	81
59. Perfil de concentração para tempos de carregamento distintos em função da distância da superfície.	82
60. Perfil de concentração para carregamentos elásticos distintos em função da distância da superfície, com concentrações corrigidas em função da Equação 21.	83
61. Fractografias das amostras hidrogenadas sob tensão com aproximação 45x e com as respectivas distâncias de fratura frágil (1), região central dúctil (2) e região de transição demarcada entre (1) e (2).	84
62. Perfil de concentração para carregamentos elásticos distintos em função da distância da superfície, com aproximação na faixa de interesse.	85
63. Concentração e índice de fragilização versus tensão elástica aplicada.	85
64. Alongamento e índice de fragilização versus tensão elástica aplicada.	86

Lista de Tabelas

1. Tipos de aços supermartensíticos em função da composição.	5
2. Tabela comparativa entre as propriedades dos aços convencionais e dos Super 13Cr [13].	7
3. Tamanho e número de sítios intersticiais e parâmetros de rede [41].	19
4. Exemplos de sítios aprisionadores e suas características (Adaptado de [30, 50–52]).	23
5. Coeficientes de difusão do hidrogênio em diferentes aços inoxidáveis na temperatura ambiente.	30
6. Faixa de composição química.	44
7. Parâmetros do ensaio de DRX.	46
8. Ensaio mecânicos realizados e condições de hidrogenação utilizados.	48
9. Parâmetros físicos do hidrogênio obtidos da permeação, no primeiro ensaio; parâmetros “app” aparentes e “fit” teóricos.	59
10. Parâmetros físicos do hidrogênio obtidos da reperiência, no primeiro ensaio; parâmetros “app” aparentes e “fit” teóricos.	60
11. Parâmetros físicos do hidrogênio obtidos da permeação, no segundo ensaio; parâmetros “app” aparentes e “fit” teóricos.	62
12. Detalhamento dos picos de dessorção do hidrogênio obtidos.	64
13. Propriedades mecânicas do Super 13Cr.	65

1. Introdução

1.1. Contextualização

Os aços inoxidáveis martensíticos 13Cr têm sido utilizados como tubos sem costura para aplicação *OCTG* (*oil country tubular goods*) em condições severas de operação, tanto em altas temperaturas e pressões de trabalho, como também em meios ricos de CO_2 , ou ainda inseridos em ambientes corrosivos com presença de cloretos e outros.

Com o avanço tecnológico e a necessidade de materiais que resistissem à corrosão intensa e mantivessem suas propriedades mecânicas, modificações quanto a composição química foram realizadas com o objetivo de aumentar o tempo de vida útil desses materiais. Assim, foram introduzidos os aços supermartensíticos, ou Super 13Cr, com baixos teores de carbono e adições significativas de níquel e molibdênio. Devido a excelentes resistências mecânica e à corrosão além do seu baixo custo, esses aços têm sido utilizados em substituição aos aços inoxidáveis superduplex nas *OCTG* [1, 2].

Contudo, mesmo que a combinação de elementos de liga tenha melhorado significativamente suas propriedades mecânicas, a presença desses aços em meios agressivos ainda causa problemas à indústria e isso requer investigação. Ambiente contendo H_2S , por exemplo, na microestrutura dos aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM), além de causar corrosão, é fonte de hidrogênio, amplamente conhecido como causador de fragilização e alvo constante de pesquisas acerca da sua atuação nos materiais. As modificações microestruturais consequentes da presença de hidrogênio nos aços Super 13Cr causam problemas catastróficos devido principalmente à forte dependência das propriedades apresentadas por esse aço com a sua microestrutura.

Logo, o aço Super 13Cr tem sido o objeto de vários estudos na engenharia, sendo fundamental o melhor entendimento dos mecanismos para a ocorrência da fragilização pelo hidrogênio. Nesse contexto, o presente trabalho tem como o objetivo estudar a interação do hidrogênio com o aço citado e fornecer as informações necessárias para a prevenção dos problemas associados à essa fragilização no ramo industrial.

Ensaio mecânicos de amostras hidrogenadas com carregamentos elásticos ajudam a observar essa fragilização da microestrutura e consequente perda de ductilidade, visando o melhor entendimento do papel do estado de tensões associado à presença do hidrogênio [3]. O conhecimento da microestrutura estudada auxiliará na consolidação dos resultados acerca da fragilização observada nesses ensaios.

Portanto, essa dissertação tem como foco estudar a interação do hidrogênio com a microestrutura de um aço Super 13Cr, de modo a estipular uma correlação da influência de um regime elástico na fratura em presença de hidrogênio.

Após os ensaios e análises numéricas posteriores, foi visto que o aumento da tensão aplicada durante hidrogenação leva a uma maior fragilização do material, refletida em um menor alongamento. Ainda, uma concentração crítica de hidrogênio para a fratura é observada. Contudo, conforme maiores cargas são utilizadas, maiores concentrações locais e maiores extensões de fratura frágil são vistas, ocasionando nessa maior fragilização observada.

1.2. Objetivo geral

O objetivo principal desse trabalho é estudar o efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas em tração após hidrogenação sob influência de uma tensão elástica aplicada em um aço inoxidável supermartensítico. O efeito do hidrogênio em função do tempo e densidade de corrente também foram estudados, em conjunto com a carga elástica, representando diversas condições de carregamento.

1.3. Objetivos específicos

- Avaliar a D_{app} (coeficiente de difusão aparente), S_{app} (solubilidade aparente) e permeabilidade através do ensaio de permeação eletroquímica.
- Avaliar a microestrutura do aço estudado e sua interação com o hidrogênio.
- Através de ensaios mecânicos de tração (em corpos de prova cilíndricos hidrogenados com e sem tensão), analisar a fragilização pelo hidrogênio em função da variação da ductilidade.
- Com variação na densidade de corrente, tempo de carregamento e estado de tensões utilizados, relacionar os resultados com a atuação do hidrogênio sob essas condições na microestrutura.
- Em conjunto com as fractografias obtidas, observar a mudança do mecanismo de fratura.
- Validar numericamente, com uma ferramenta adequada, os parâmetros necessários para elucidar uma metodologia de trincamento pelo hidrogênio em função dos resultados experimentais.
- Estimar uma concentração de hidrogênio crítica para a fratura independente das condições de carregamento.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Os aços inoxidáveis supermartensíticos

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro e carbono que possuem cerca de 10% ou mais de cromo em solução, sendo tal quantidade a mínima necessária para a passivação em óxido na superfície do aço [4]. Esta adição tem intuito de prevenir a oxidação em determinados ambientes. É apresentado na Figura 1 o efeito da adição de cromo na diminuição da corrosão por ano do aço.

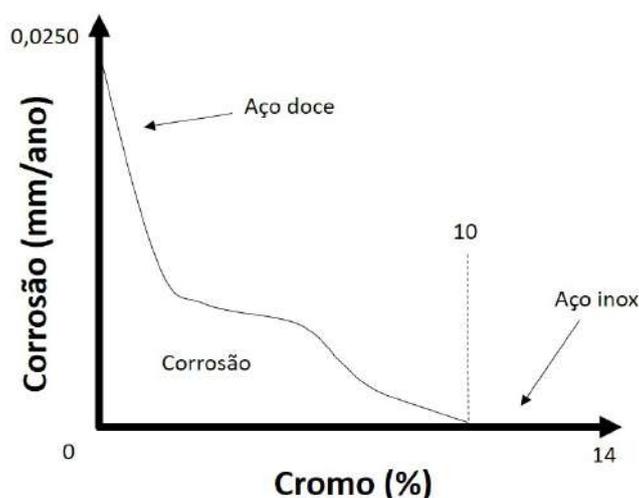


Figura 1: Taxa de corrosão em função do teor de cromo em peso (Adaptado de [4]).

Os aços inox martensíticos e, subsequentemente, os aços inox supermartensíticos, são primeiramente conhecidos pela relativa resistência à corrosão relacionada a uma alta resistência mecânica. Os aços da família dos 13Cr podem ser divididos em três classificações em função da quantidade de carbono: os que possuem por volta de 0,2% em massa de carbono; os de baixo carbono (teores abaixo de 0,06%); e os supermartensíticos com teores menores, abaixo de 0,03%.

Os aços inox supermartensíticos são ainda classificados como de baixa, média e alta liga, conforme a Tabela 1 [5, 6]. A temperatura de início da transformação martensítica é dependente dos elementos de liga presentes em um aço, e de fato, muito relevante para os tratamentos nele realizados.

Tabela 1: Tipos de aços supermartensíticos em função da composição.

Classificação	Cromo (% em peso)	Níquel (% em peso)	Molibdênio (% em peso)
Baixa liga	11,0	2,0	0,0
Média liga	12,0	4,5	1,5
Alta liga	12,0	6,0	2,5

O uso dos aços 13Cr em tubulações em ambientes ricos em CO_2 é uma solução geralmente utilizada devido ao cromo em solução sólida no aço ser suficiente para a redução dos efeitos de corrosão desse gás, por meio da diminuição das corrosões generalizadas, localizadas ou por carbeto de ferro [7]. A melhora da qualidade e resistência dos aços 13Cr e seu aprimoramento é de crescente interesse tanto para melhoria nas propriedades mecânicas quanto para substituir aços mais caros como o inoxidável duplex.

Os aços convencionais martensíticos 13Cr incluem aços como os *AISI 420*, populares em tubos *downhole* para produção de óleo e gás com alta resistência mecânica e ao CO_2 . Esses aços têm limitações em seu emprego acerca da temperatura de serviço acima de 100 °C e/ou com alta pressão parcial de CO_2 . Também há uma limitação em ambientes com altas concentrações de cloreto que prejudicam as propriedades dos aços. Por diversos motivos, além dos citados anteriormente, os aços 13Cr foram modificados de forma a otimizar tais propriedades e foram chamados de Super 13Cr [8, 9].

O desenvolvimento dos aços Super 13Cr visa a necessidade de preencher a lacuna entre os convencionais aços 13Cr, com suas conhecidas limitações, e os aços de alto custo como o duplex. Portanto, esses aços modificados possuem superior resistência ao CO_2 , alta resistência mecânica e tenacidade aliada à resistência à corrosão sob tensão assistida por sulfeto (*SSC*) quando comparados aos convencionais 13Cr. Além disso, eles têm boa soldabilidade e menor custo se comparado aos duplex [7, 10].

Os aços supermartensíticos foram modificados através da adição de níquel e molibdênio e a redução de teor de carbono. Em termos quantitativos, esses elementos variam na faixa de 4% a 6% e de 1% a 2% respectivamente, com um teor máximo de 0,03% de carbono. Além disso, elementos como titânio e nióbio também podem ser adicionados com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão intergranular [10].

2.1.1. Aplicações

Devido às suas propriedades, os aços Super 13Cr são aplicados em estruturas e componentes críticos como turbinas, hélices marítimas, peças de aeronaves e produtos tubulares, os *OCTG (oil country tubular goods)*. Eles são utilizados na forma de tubos sem costuras e em aplicações do tipo *drilling* (perfuração), *casing* (revestimento de poço de petróleo) e *tubing* (produção ou injeção de fluidos), e em ambientes *sour service*.

De acordo com a norma NACE MR0175 [9], os poços petrolíferos *sour service* são aqueles cuja pressão parcial de H_2S ultrapassa 0,34 kPa, sendo um problema quanto à corrosão sob tensão assistida por sulfetos (*SSC*).

Contudo, os Super 13Cr apresentam passividade em solução salina em uma ampla faixa de temperaturas, excluindo os casos onde o ambiente tem valores baixos de pH. A despassivação do aço inoxidável ocorre na faixa de pH entre 3,5 a 3,8. Abaixo dessa faixa ocorrerá corrosão e a geração de hidrogênio (agente fragilizante do aço) [11]. A corrosão por pite pode ser observada em pH superior a essa faixa. A aplicação do aço estudado é dependente das quantidades de CO_2 , de H_2S , temperatura, pH e do teor de cloreto no meio que ele se encontra [8, 9, 11, 12].

A Figura 2 ilustra a superior resistência à corrosão, tanto generalizada quanto localizada, do aço Super 13Cr quando comparado ao aço convencional 13Cr em elevadas temperaturas. Possui ainda baixa susceptibilidade ao *SSC* em baixas temperaturas, em ambientes com determinada quantidade de H_2S e alto teor de cloreto [12]. É apresentada na Figura 3 a expectativa de vida em função da temperatura para esses aços.

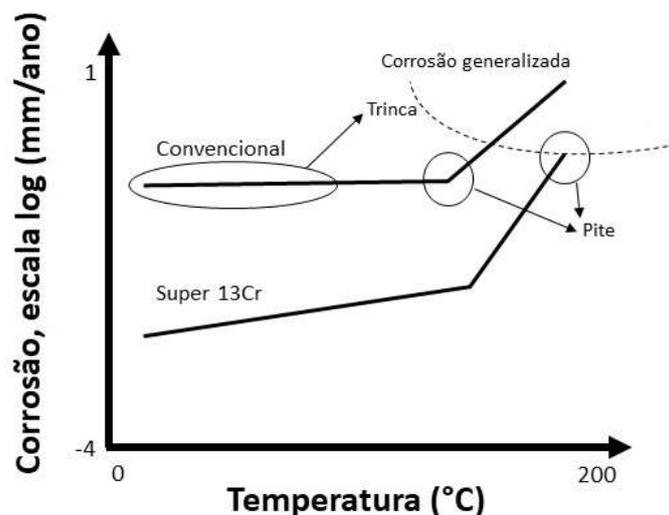


Figura 2: Taxa de corrosão em função da temperatura (Adaptado de [12]).

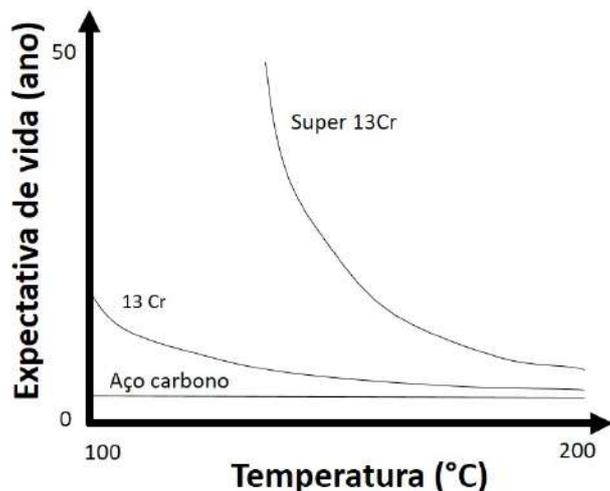


Figura 3: Expectativa de vida em função da temperatura (Adaptado de [13]).

Em relação às propriedades mecânicas, a Tabela 2 compara os aços 13Cr e os Super 13Cr [13]. Pode ser observado um ganho na dureza e no limite de escoamento assim como na tensão máxima para esses aços modificados com grau 110 ksi em relação aos 13Cr, devido a adição de elementos de liga. O máximo de dureza permitido por norma é de 27 HRC (283 HV), se sua aplicação for destinada a ambientes *sour service* [9], entretanto algumas petrolíferas admitem valores maiores como 28 HRC para os aços de grau 95 ksi e de 32 HRC para os de 110 ksi, por exemplo [6].

Tabela 2: Tabela comparativa entre as propriedades dos aços convencionais e dos Super 13Cr [13].

Aço Inoxidável	Limite de Escoamento		Tensão de Ruptura		Dureza
	Mín-Máx ksi	Mín-Máx MPa	Mín ksi	Mín MPa	
13Cr					
VM 80 13Cr	80-95	552-665	95	655	<23
VM 90 13Cr	90-105	621-724	100	690	<26
VM 95 13Cr	95-110	655-728	105	724	<28
Super 13Cr					
VM 95 13CrSS	95-110	655-758	105	724	<30
VM 110 13CrSS	110-130	758-897	120	828	<34

2.1.2. Processo de fabricação

A fabricação de tubos sem costura para aplicações em *sour service*, estudados neste trabalho, é feita através do processo de laminação conhecido como *Mannesmann* (Figura 4), um processo de deformação a quente.

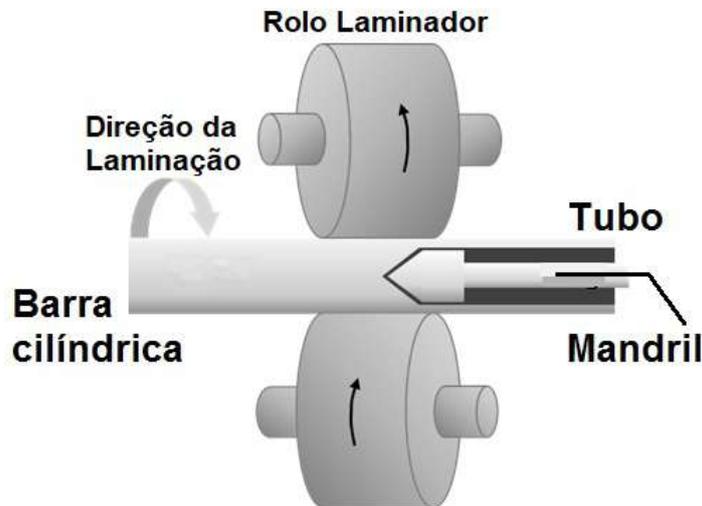


Figura 4: Processo *Mannesmann* (Adaptado de [14]).

No processo, uma barra cilíndrica aquecida é disposta entre dois rolos laminadores que a rotacionam e aplicam uma tensão cíclica de compressão. Um mandril cônico exerce uma tensão na seção transversal, que é capaz de iniciar uma trinca longitudinal na barra, produzindo um furo. Assim, o mandril força o material para fora, realizando uma abertura na barra, que irá reduzir de diâmetro e aumentar em comprimento.

O ajuste dos diâmetros interno e externo, e da espessura da parede, é realizado em etapas subsequentes por outros laminadores, formando o tubo final. Para refinar o tamanho de grão, garantir as propriedades mecânicas e de corrosão adequadas para uso *OCTG*, é necessário que os tubos sem costura sejam tratados termicamente através de têmpera e revenimento. Por fim, ensaios não destrutivos para verificação de possíveis defeitos e inspeção das dimensões ajustadas são feitos, como controle de qualidade do tubo.

2.1.3. Composição química

Constituídos essencialmente por uma liga de ferro, carbono, cromo, níquel e molibdênio, com pequenas adições de outros elementos, os aços Super 13Cr necessitam de quantidades significativas de elementos gamagênicos para a obtenção da fase austenita γ e, conseqüentemente, martensita após a têmpera. Adicionalmente, a melhoria

de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão derivam do controle de elementos de liga adicionados. Esses elementos apresentam efeitos específicos, como:

- Cromo:

A principal função do cromo é a formação da camada passivadora que protege o aço da corrosão; essa característica é adquirida a partir de 10% em peso, aproximadamente. Outra função é a estabilização da ferrita α , como demonstrado na Figura 5.

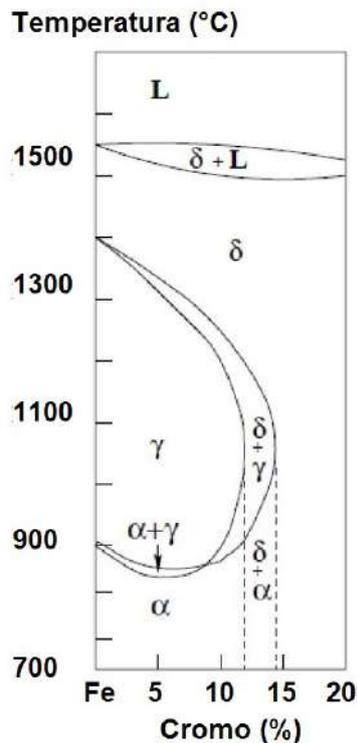


Figura 5: Influência do cromo na microestrutura (Adaptado de [15]).

Pode ser observada também a formação de ferrita δ , deletéria [16]. Ainda, um campo austenítico mais estável até certo limite ocorre, fator importante na obtenção de martensita através de tratamento térmico de têmpera [15]. Por fim, a adição de cromo até determinada quantidade retarda o fenômeno de sensitização - empobrecimento de cromo na matriz - e adia o processo de precipitação de carbeto $Cr_{23}C_6$, responsáveis por esse fenômeno [17]. Isso ocorre devido ao equilíbrio entre o cromo em solução sólida e precipitado como carbeto, entretanto elevadas adições não são interessantes do ponto de vista metalúrgico.

- Níquel:

O níquel é um elemento altamente gamagênico, isto é, estabiliza a austenita.

Ele aumenta a temperabilidade do aço com a redução da temperatura de início da transformação martensítica M_s . A presença de cromo intensifica o fator gamagênico da adição do níquel e potencializa a melhora na resistência à corrosão [17].

O controle da quantidade de níquel a ser adicionado deve ser rigoroso, uma vez que a sua presença excessiva reflete na permanência da fase austenita quando a temperatura M_s está abaixo da ambiente. Essa austenita não transformada em martensita é denominada austenita retida.

- Molibdênio:

O molibdênio apresenta característica alfacênica (estabiliza a ferrita). A sua adição melhora a resistência à corrosão localizada em altas temperaturas, reduz a susceptibilidade à corrosão sob tensão induzida por sulfetos (SSC) [15, 17] e aumenta o endurecimento por solução sólida. Teores superiores a 3% em peso acarretam no surgimento de fases intermetálicas secundárias, sendo necessário o seu controle [15].

- Carbono:

O carbono é um eficiente endurecedor por solução sólida intersticial. Também é estabilizador de austenita e desloca a curva TTT para a direita, aumentando a temperabilidade da liga com o aumento do seu teor. Ele promove a precipitação de carbeto com vanádio, titânio, nióbio, os quais contribuem para o aumento da resistência mecânica, porém, a precipitação de carbeto de cromo causa corrosão intergranular devido ao empobrecimento no teor de cromo em solução sólida na matriz [15, 18].

- Outros elementos de liga:

O manganês é utilizado em substituição ao níquel devido ao seu fator gamagênico e menor custo, sendo adicionado em teores de até 2% em peso [15, 18].

O cobre melhora a ductilidade, aumenta a dureza e a resistência mecânica após o revenimento, e também estabiliza a austenita [19].

Elementos como nióbio, titânio e vanádio são estabilizadores de ferrita e podem formar carbeto e/ou carbonitretos mais estáveis do que os de cromo, evitando a formação de precipitados com carbono e cromo, que reduziriam a resistência à corrosão da liga [15, 18]. O nióbio quando adicionado a um aço Super 13Cr, tem esse efeito potencializado quando esse aço apresenta pequeno teor de nitrogênio [2]. Esses elementos atuam também nas propriedades mecânicas do material, com aumento na resistência por solução sólida e precipitação.

Impurezas como enxofre e fósforo provenientes da redução do minério de ferro e/ou da fundição do aço devem sempre estar na menor quantidade possível. Teores entre 50 ppm a 200 ppm garantem boa trabalhabilidade à quente e evitam a corrosão sob tensão por sulfetos [12].

2.1.4. Microestrutura

Os aços supermartensíticos possuem elevada temperabilidade, e sua microestrutura após resfriamento contínuo (têmpera), partindo da temperatura de austenitização, resultará predominantemente em martensita. Em seguida, revenimentos simples ou duplos podem ser realizados.

Em geral, após tratamento térmico de revenimento em temperaturas intercríticas, os aços inoxidáveis supermartensíticos apresentam uma estrutura mista de martensita revenida, ou simplesmente ferrita com presença de carbeto, e austenita retida na temperatura ambiente. O tratamento de revenimento também pode acarretar na precipitação de carbeto e carbonitretos, esses formados ao longo dos contornos das ripas de martensita.

A Figura 6 mostra um diagrama esquemático do tratamento térmico e as microestruturas que se formam. Em (a), após completa austenitização e subsequente têmpera, há a formação de uma microestrutura martensítica frágil (M). Em (b), após a têmpera, é realizado o tratamento térmico de revenimento, em que a formação de ferrita é observada (martensita revenida - M'). Em (c1) e (c2), quando o tratamento de revenimento é realizado em temperaturas intercríticas, ocorre a transformação parcial da martensita (M) em austenita reversa ($\gamma_{reversa}$) e em temperaturas maiores de revenimento (c1) observa-se maior quantidade de austenita reversa presente no material. Em (d1) e (d2), mantendo-se o tratamento por um tempo determinado, ocorre o crescimento da austenita reversa. E em (e1) e (e2), ao realizar o resfriamento do aço, parte da austenita reversa fica retida (γ_{retida}) na temperatura ambiente e parte transforma-se em martensita frágil (M). Para uma temperatura de revenimento intercrítica maior, uma completa transformação da austenita retida em martensita frágil é observada (e2). Com a formação de martensita frágil é necessária a realização de um segundo tratamento de revenimento para transformação completa em ferrita.

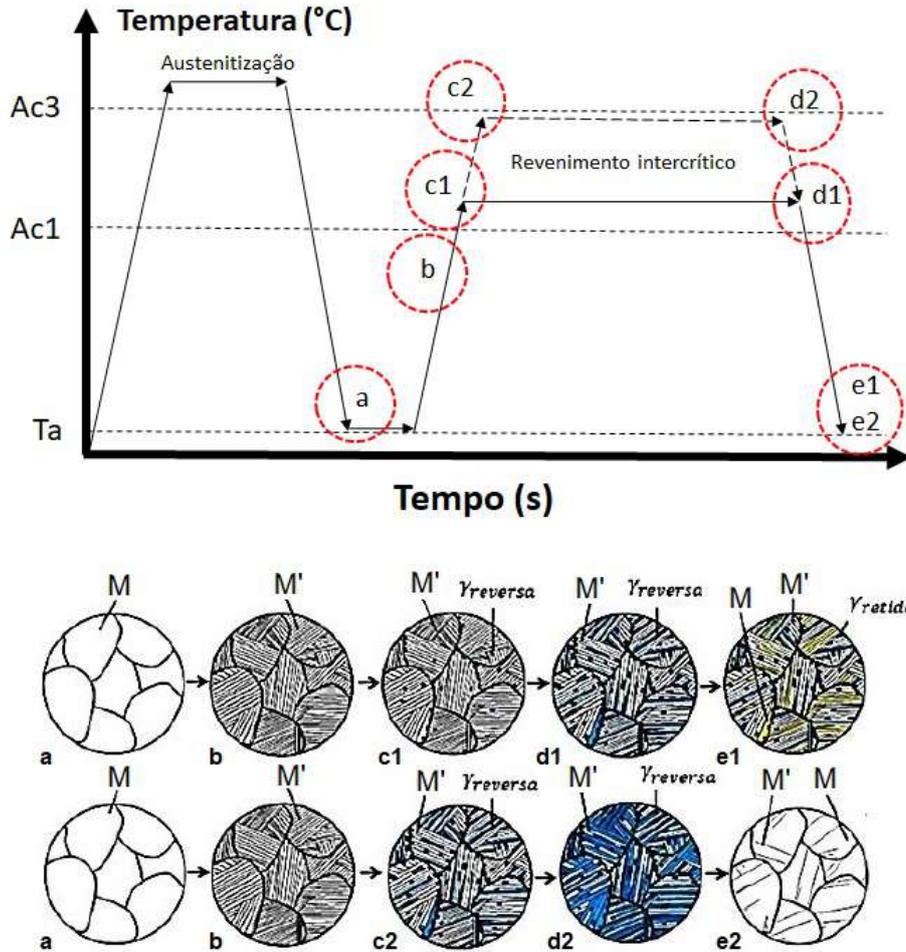


Figura 6: Diagrama esquemático dos tratamentos térmicos e formação das fases (Adaptado de [20]).

A martensita do aço estudado tem morfologia de ripas finas de baixa dureza e boa tenacidade, contendo elevada densidade de discordâncias e distribuem-se paralelamente umas às outras [21]. Song *et al.* [22] reportam que, quando um tratamento de revenimento adequado é realizado, propriedades mecânicas como a tenacidade ao impacto e a ductilidade também podem ser melhoradas devido à formação de austenita retida.

A Figura 7 mostra a microestrutura de um Super 13Cr (AISM) na condição como temperado. É possível observar precipitados com morfologia retangular (Figura 7(a)), identificados como nitreto de titânio (TiN). Uma fina dispersão de precipitados pode ser observada na Figura 7(b). Alguns autores reportaram esses precipitados como carbeto de titânio (TiC), relacionando melhores propriedades mecânicas a uma fina precipitação desses carbeto [22, 23]. A precipitação deles ainda inibe o empobrecimento de cromo na matriz, impedindo a formação de carbeto de cromo com a menor disponibilidade de

carbono, sendo ela possível no processo de revenimento do aço.

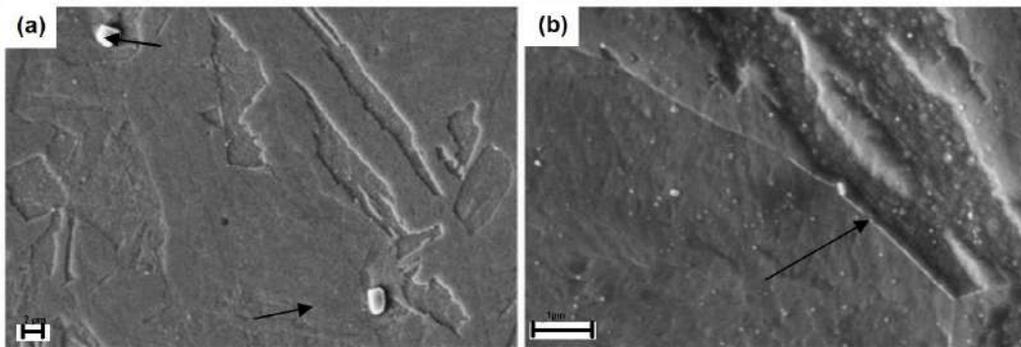


Figura 7: Microestrutura no aço supermartensítico como temperado com (a) presença de TiN retangular e (b) precipitação fina de carbetos (Adaptado de [23]).

A Figura 8 mostra a microestrutura de um aço supermartensítico após têmpera e dois revenimentos. Observa-se uma grande quantidade de austenita retida localizada nos contornos das ripas da martensita [23].

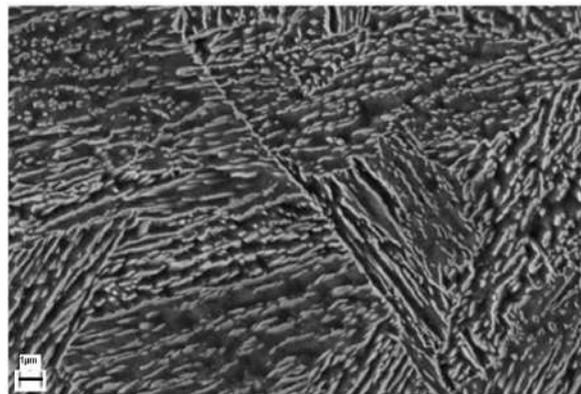


Figura 8: Microestrutura do aço temperado e com duplo revenimento (Adaptado de [23]).

2.1.5. Relação entre austenita retida e revenimento

A austenita retida γ_{retida} é formada durante têmpera ou após o revenimento em temperaturas intercríticas entre A_{c1} e A_{c3} e sua quantidade é dependente da composição química do aço e da temperatura e do tempo de tratamento. Em maiores temperaturas mais austenita retida pode ser obtida, porém somente até certo limite no qual a austenita perde sua estabilidade e ocorre transformação em martensita frágil [24]. O efeito da quantidade de austenita retida com a temperatura de revenimento é apresentado na Figura 9.

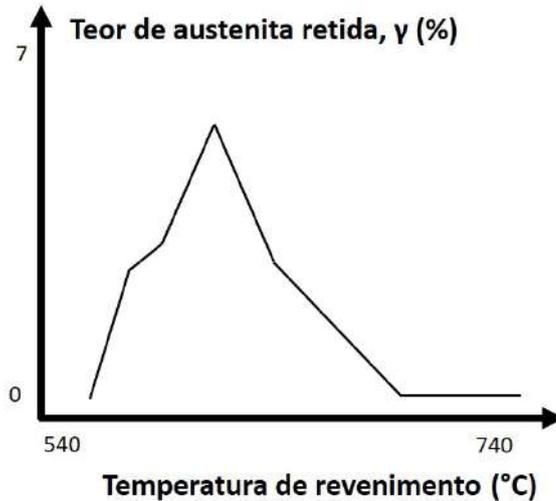


Figura 9: Variação da quantidade de austenita retida em função a temperatura de revenimento (Adaptado de [25]).

Wen *et al.* [26] reportam que a difusão dos elementos presentes no aço está ligada com a formação de austenita retida no material, seguindo a equação de *Arrhenius*, onde difusividade e temperatura estão relacionadas. É observado que o coeficiente de difusão é baixo em temperaturas menores, com um aumento exponencial a partir de certa temperatura. Isso é relacionado com uma maior possibilidade de formação de austenita retida na faixa de temperaturas inferiores do que na de temperaturas superiores, o que causa uma difusão mais lenta. A Figura 10 apresenta a variação do coeficiente de difusão do níquel com a temperatura de revenido.

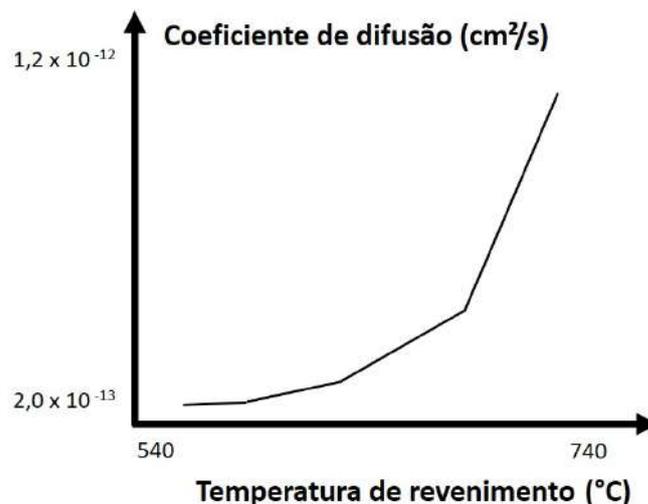


Figura 10: Relação do coeficiente de difusão do níquel na matriz martensítica e da temperatura de revenimento (Adaptado de [26]).

Como visto na microestrutura, a austenita retida está distribuída nos contornos

de ripas e finamente dispersa na matriz, e tem sido relatada como efetiva na melhora da ductilidade e tenacidade, embora em detrimento da resistência mecânica, como pode ser visto na Figura 11.

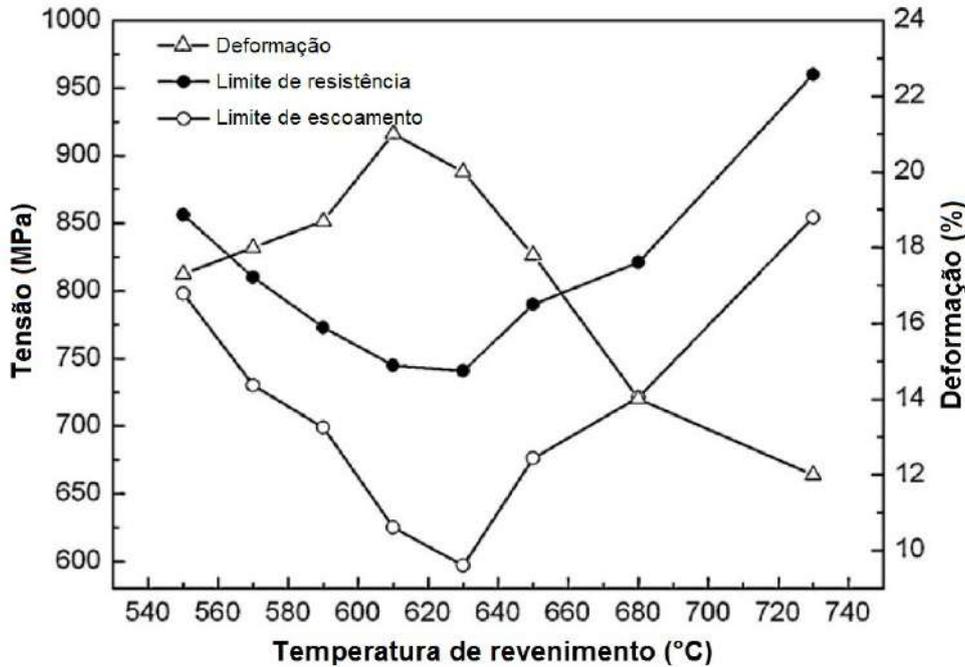


Figura 11: Propriedades mecânicas do aço supermartensítico em função da temperatura de revenimento (Adaptado de [25]).

Como observado na Figura 11, até certa temperatura há um aumento da ductilidade e uma diminuição dos limites de escoamento e tensão máxima, causados pela quantidade de austenita retida presente na microestrutura. Entretanto, o efeito do aumento da densidade de discordâncias deve ser considerado, pois ele promove ganho na resistência e perda na ductilidade.

É bem estabelecido que as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão são influenciadas pelas condições de revenimento utilizadas e, conseqüentemente, pelo teor de austenita retida presente, além de outros fatores [21].

2.1.6. Precipitados e sua influência

Os precipitados desempenham papel importante nas propriedades mecânicas. Individualmente, a sua morfologia, distribuição, composição, quantidade e o seu tamanho estão associados a essas propriedades, à resistência a corrosão e à susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio. Diversos elementos de liga podem formar compostos intermetálicos como as fases σ e χ e/ou carbonitretos e carbeto, com

o nitrogênio e carbono atuando como forma de evitar perda de cromo em solução.

A seguir, temos alguns precipitados e sua influência nos aços supermartensíticos:

- M_7C_3 :

O M_7C_3 é um precipitado que possui estrutura hexagonal rica em cromo e ferro. É considerado carbeto secundário, se decompondo em outros mais estáveis em temperaturas baixas. Sendo assim, sua presença está condicionada a temperaturas mais elevadas, em torno de 500 °C, onde podem coexistir com outros precipitados, como o $M_{23}C_6$ [27, 28].

- $M_{23}C_6$:

O $M_{23}C_6$ é formado durante o revenimento ou devido à dissolução de outros precipitados. Ocorre em altas temperaturas e necessita de tempo longo o suficiente para nucleação e crescimento. Logo, esse precipitado é considerado metaestável em baixas temperaturas. Possui uma estrutura cúbica de face centrada com alta solubilidade de ferro e manganês, sendo rico em cromo. A precipitação desses carbetos nos contornos de grão intervém na resistência à corrosão, na sensitização e nos danos por hidrogênio, além de reduzir a dureza do material. A morfologia desses precipitados depende do tipo de contorno onde ocorre a precipitação e da temperatura [29–31].

- M_6C :

O M_6C pode ser formado através da transformação do $M_{23}C_6$. Ele é rico em molibdênio e possui boa solubilidade de ferro, cromo e vanádio. Normalmente apresenta-se como um precipitado ternário, com um teor de ferro em torno de 40% e estrutura cúbica de face centrada [28, 32].

- $M_2(C, N)$:

Estes carbonitretos se precipitam nos Super 13Cr durante o revenimento. As presenças de nitrogênio e molibdênio causam o aumento da formação desse precipitado em detrimento dos precipitados $M_{23}C_6$ e M_7C_3 . Com a precipitação do $Cr_2(C, N)$ ocorre a perda do cromo da solução sólida e uma diminuição da resistência à corrosão é observada [33].

- Nb, Ti (C, N):

Os carbetos e carbonitretos de titânio e nióbio são usualmente encontrados nos aços supermartensíticos. Essa precipitação é desejável nesses aços, pois evita a

formação de precipitados ricos em cromo, promovendo efeitos muito positivos sobre resistência à corrosão. Somado a isso, são observadas melhorias nas propriedades mecânicas, como o aumento da energia de impacto. Esse aumento se deve ao fato dos precipitados finamente dispersos na matriz promoverem o refino do grão austenítico [34]. Nagao *et al.* [35] citam o efeito de nanoprecipitados (Ti, Mo) C como benéfico no combate à fragilização por hidrogênio nos aços martensíticos com morfologia em ripas, aumentando o número de aprisionadores de hidrogênio até a saturação deles quando a susceptibilidade à fragilização retorna. Entretanto, precipitados como TiN grosseiros podem atuar como sítios para nucleação e propagação de trincas nos aços, além de apresentar um efeito negativo sobre a energia absorvida no impacto. Eles são formados durante fundição da liga e inevitáveis na microestrutura, por isso, seu tamanho deve ser controlado.

- Fase χ ($Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$):

O aparecimento desta fase depende do teor de cromo e de molibdênio nos aços inoxidáveis de alta liga e baixo carbono, ocorrendo particularmente nos contornos de grãos da austenita e em discordâncias. Esta fase é frágil e apresenta estrutura cúbica de corpo centrado, e sua precipitação ocorre entre 500 e 800°C. Quanto maior o tempo de envelhecimento, maior o tamanho médio da partícula da fase χ [36, 37].

Quando precipitada nos contornos de grãos, há redução do teor de cromo, o que leva à corrosão intergranular. Além disso, sua precipitação causa diminuição do limite de escoamento devido ao empobrecimento de elementos em solução sólida. Esses fatores tornam a fase χ indesejável no material [36].

A fase χ surge previamente à fase σ , atuando como núcleo para sua precipitação. A fase χ é termodinamicamente instável e, ao iniciar a precipitação da fase σ , ela se solubiliza lentamente na estrutura de σ [38]. A Figura 12 apresenta micrografias mostrando a fase χ precipitada nos contornos e no interior do grão.

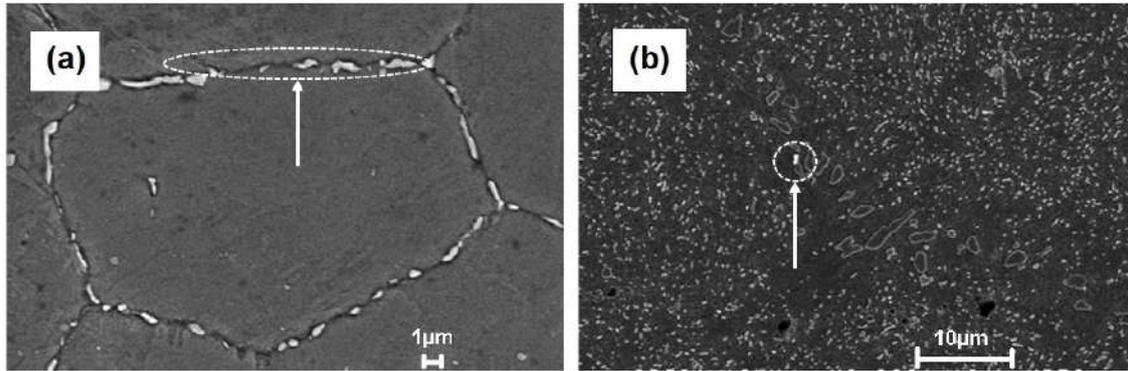


Figura 12: Micrografia da fase χ : (a) precipitada nos contornos de grão da austenita e (b) no interior do grão (Adaptado de [36]).

- Fase σ :

É uma fase de estrutura tetragonal composta majoritariamente por ferro, cromo e molibdênio, além de silício, todos alfacênicos [39]. Em presença de ferrita δ - rica em elementos formadores da fase σ e pobre nos estabilizadores de austenita - é observada maior chance de precipitação de σ . É encontrada na interface δ - γ ou δ - δ em tratamentos térmicos com elevadas temperaturas. A sua precipitação causa o empobrecimento da matriz em cromo e molibdênio, por exemplo, e está associada à perda de ductilidade, tenacidade e de resistência à corrosão [40]. Um controle adequado na formação da ferrita δ torna-se necessário, devido a sua contribuição na formação da fase σ .

2.2. O hidrogênio nos metais e ligas

O hidrogênio atômico se difunde pela estrutura cristalina dos materiais através dos interstícios de forma mais rápida que qualquer outro átomo intersticial ou substitucional. Sua massa colabora para uma menor energia de ativação para a difusão e um elevado coeficiente de difusão. Sua locomoção se dá pela forma iônica (H^+), através de saltos intersticiais, preferencialmente nos sítios octaédricos nas estruturas CFC (cúbica de face centrada) da austenita e tetraédricos de CCC (cúbica de corpo centrado) da ferrita, representados na Figura 13 [41]. A estrutura TCC (tetragonal de corpo centrado) da martensita se origina do cisalhamento de planos em distâncias menores que as interatômicas durante resfriamento com distorção da rede e inclinação dos sítios da estrutura CCC, assim a difusão se assemelha à ferrita.

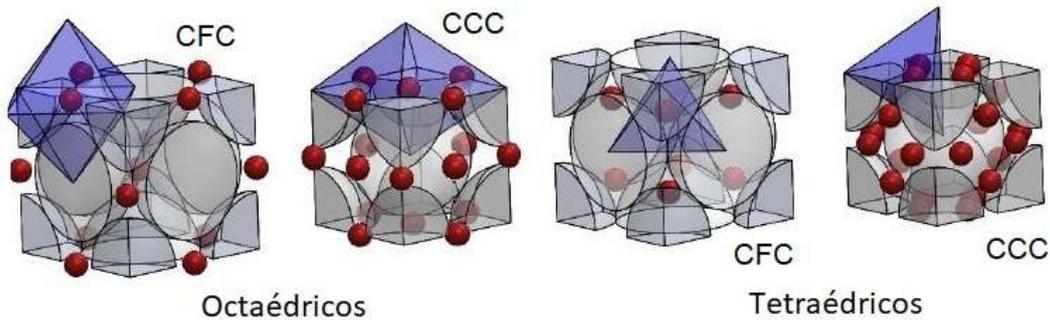


Figura 13: Sítios intersticiais das estruturas cristalinas CCC e CFC (Adaptado de [41]).

Sob a óptica da estrutura cristalina, a solubilidade do hidrogênio na austenita é maior do que na ferrita. Isso ocorre porque o tamanho do interstício octaédrico da estrutura cristalina CFC é significativamente maior do que o interstício tetraédrico da estrutura CCC. Porém a energia de ativação para o salto de sítio octaédrico para outro sítio octaédrico é elevada, o que resulta em um baixo coeficiente de difusão. Na microestrutura martensítica, a taxa de difusão do hidrogênio está entre a da ferrita e da austenita [41–43]. A quantidade e o tamanho dos sítios intersticiais disponíveis nas células unitárias citadas são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Tamanho e número de sítios intersticiais e parâmetros de rede [41].

Estrutura	CFC		CCC	
	Octaédrico	Tetraédrico	Octaédrico	Tetraédrico
Número de sítios	1	2	3	6
Tamanho dos sítios	0,414	0,225	0,155	0,291

A interação metal-hidrogênio primeiramente acontece na superfície. Um meio rico em hidrogênio (por exemplo, meios corrosivos com H_2S), promove a dissociação e a entrada do hidrogênio na superfície do material. O transporte do hidrogênio é feito em etapas: convecção (do íon ou gás na direção da superfície), adsorção física (ou fisissorção), adsorção química (ou quimissorção), penetração através da superfície e difusão [44].

A partir da molécula de gás, a absorção do hidrogênio na rede do metal deve ser precedida pela adsorção da molécula na superfície e dissociação em átomos adsorvidos. Por último, ocorre a difusão. A cinética de cada uma das etapas depende fortemente da textura superficial e da quantidade e distribuição das impurezas. Em geral, uma ou mais etapas podem controlar a cinética global do processo de dissolução do hidrogênio no metal. Por via eletroquímica, se o hidrogênio iônico é forçado para a superfície metálica, a etapa da dissociação na superfície não é necessária [45, 46]. A Figura 14 ilustra as etapas descritas.

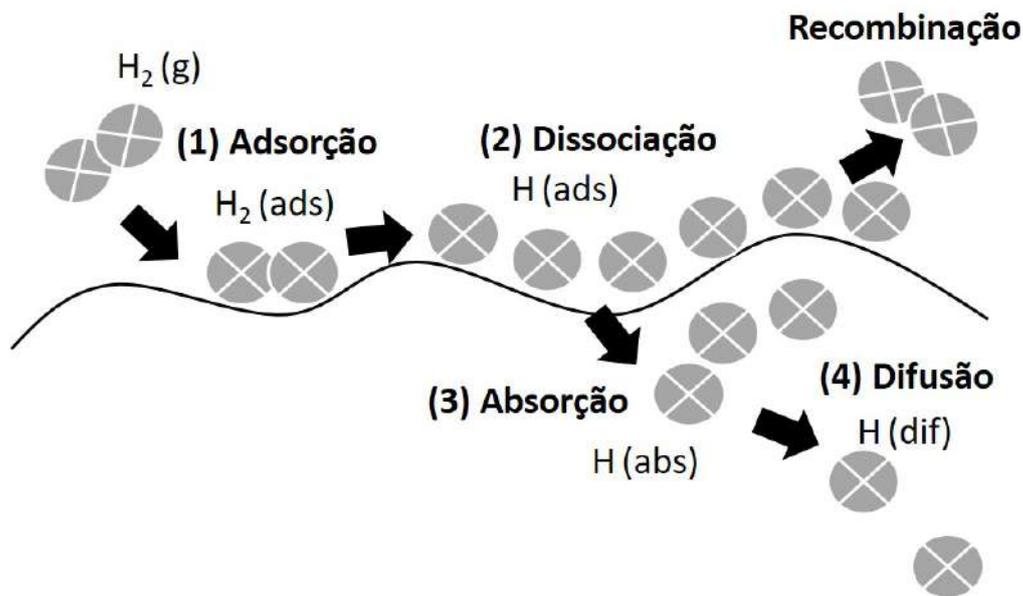


Figura 14: Entrada do hidrogênio em uma superfície metálica (Adaptado de [30]).

É observada na Figura 14 a convecção do H_2 até a superfície metálica, seguida da adsorção pela interação eletrostática de *Van der Waals* (interação física), compartilhamento eletrônico com os átomos da superfície (interação química) e dissociação em hidrogênio atômico. Depois, os átomos são absorvidos na subsuperfície para assim se difundirem para dentro do metal pelos sítios de menor energia. Entre as etapas de dissociação e absorção pode ocorrer a recombinação.

As reações referentes a cada etapa estão expressas nas Equações 1 a 4 a seguir [30]:



2.2.1. Os aprisionadores de hidrogênio

O hidrogênio não somente ocupa os sítios intersticiais, como também ocupa locais na microestrutura onde existam regiões de maior energia, tais como: lacunas, discordâncias, átomos de soluto, contornos de grão, precipitados, entre outros, que podem promover o aprisionamento do hidrogênio [47].

O hidrogênio não está homoganeamente distribuído dentro dos materiais, podendo estar segregado em imperfeições como as da Figura 15.

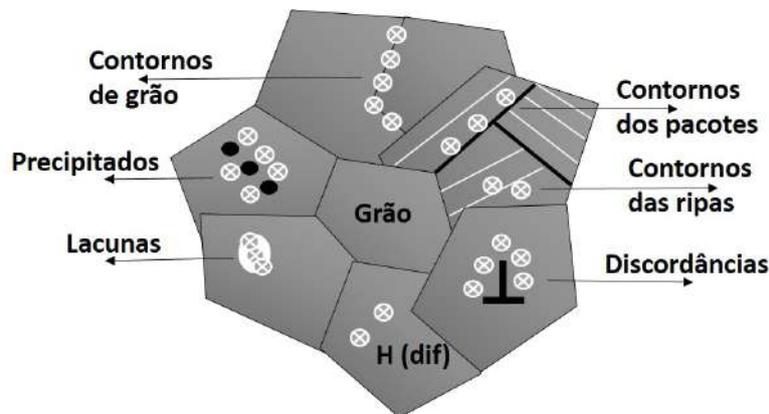


Figura 15: Exemplos de imperfeições aprisionadoras de hidrogênio (Adaptado de [48]).

As principais consequências do aprisionamento repercutem no aumento da solubilidade aparente, diminuição de coeficiente de difusão aparente (aumentando o tempo de difusão), mudança na cinética de entrada e promoção do aumento de concentração local, geralmente favorecendo mecanismos de fragilização [30].

Os sítios aprisionadores podem ser classificados em função de sua reversibilidade, considerando o tempo de permanência médio do hidrogênio neles. Eles podem ser reversíveis se a liberação do hidrogênio ocorrer devido a uma baixa variação de temperatura ou concentração. Já os irreversíveis atuam como sumidouros de

hidrogênio, pois o tempo de permanência é maior que o de difusão, um exemplo são precipitados incoerentes, onde somente em determinadas temperaturas há a liberação do hidrogênio [30]. Outras formas de ocorrência de dessorção de hidrogênio em função da temperatura são ilustradas na Figura 16.

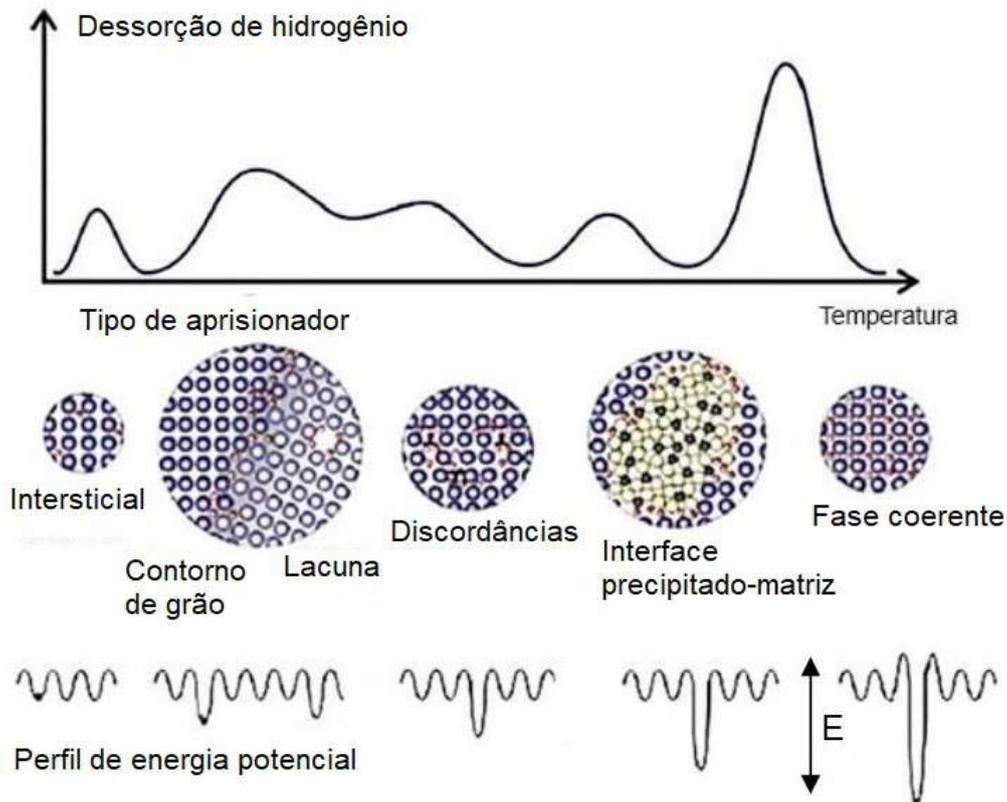


Figura 16: Figura esquemática de liberação do hidrogênio de sítios aprisionadores mais comuns num ensaio de dessorção (E - energia potencial) (Adaptado de [30]).

É possível identificar que para a liberação existe também uma energia associada. Portanto, outra classificação dos sítios é baseada na energia de ligação ou de ativação do sítio aprisionador com o átomo de hidrogênio: quanto maior a energia de ligação do hidrogênio com esse sítio, maior será a temperatura para liberá-lo do aprisionamento. Observa-se que a energia para o hidrogênio se mover de um interstício ao outro é a mesma que ele necessita para se mover para um sítio aprisionador. Porém, para realizar o salto desse sítio é requerida uma quantidade maior de energia.

Essa classificação apresenta essencialmente três classes de aprisionadores [49]:

- Aprisionadores fracos:

Nesta categoria estão as discordâncias e contornos de grão de mesma fase (α/α), que possuem energia de ativação em torno de 20 kJ/mol. Também podem

ser incluídos os átomos de soluto como o cromo e o molibdênio, que apresentam energia de ativação equivalente à metade da energia das discordâncias.

- Aprisionadores intermediários:

Estão incluídos nesta categoria as ripas de martensita e precipitados coerentes ou semicoerentes, que possuem energia de ativação de aproximadamente 50 kJ/mol.

- Aprisionadores fortes:

Estão nesta classe inclusões não metálicas, precipitados incoerentes, interface das ripas martensíticas com precipitados e contornos de grão de diferentes fases (α/γ). A energia de ativação está em torno de 60 a 100 kJ/mol. Essa alta energia garante que o hidrogênio fique aprisionado em elevadas temperaturas.

A Tabela 4 apresenta a energia de ativação e temperatura máxima para a liberação do hidrogênio para diferentes aprisionadores. Baseados nas energias descritas anteriormente são listados os aprisionadores reversíveis e irreversíveis reportados na literatura.

Tabela 4: Exemplos de sítios aprisionadores e suas características (Adaptado de [30, 50–52]).

Tipo de sítio	Temperatura de Pico (°C)	Energia de Ativação (kJ/mol)	Material
Aprisionadores reversíveis			
Contorno de grão	112	17,2	Ferro puro
Discordâncias	215	26,8	Ferro puro
Micro vazios	305	35,2	Ferro puro
Lacunas	-	38,0 - 48,0	-
TiC (coerente)	-	46,0	-
TiC (semicoerente)	230	55,8	Baixo carbono
Martensita	-	30,0	-
Aprisionadores irreversíveis			
TiC (incoerente)	710	86,9	Médio carbono
MnS	495	72,3	Baixa liga
Austenita retida	600	55,0	<i>Dual phase</i>
Discordâncias Mistas	-	58,6	-

Muitos dos aprisionadores mencionados na Tabela 4 estão presentes na microestrutura dos aços Super 13Cr, como interfaces entre fases e precipitados, austenita retida, contornos de ripas, discordâncias *etc* [53]. Esse aprisionamento pode causar fragilização local do material e iniciação de uma trinca.

Outro aprisionador a se mencionar são os precipitados de titânio (que podem ser relacionados a outros tipos de elementos como nióbio e vanádio) que, em função da sua natureza, podem aprisionar de forma irreversível o hidrogênio. Entretanto, diversos estudos reportam que esses aprisionadores podem ser benéficos ou maléficos à fragilização. Isso está relacionado com a sua quantidade, sua dispersão, sua incoerência e seu tamanho [35, 54].

2.2.2. Termodinâmica da interação hidrogênio-metal

Do ponto de vista termodinâmico, para a compreensão da interação do hidrogênio com o metal é necessária a extrapolação do comportamento ideal para o real encontrado nas operações em engenharia. A partir de equações de estado, relações entre as variáveis e o estado termodinâmico do sistema podem ser feitas [55], como por exemplo, o comportamento dos gases ideais é dado pela Equação 5:

$$V_m = \frac{RT}{P} \quad (5)$$

Onde:

- V_m é o volume molar do gás ideal e R é a constante universal dos gases ideais.
- T é a temperatura e P é a pressão absolutas do sistema.

O potencial químico μ , ou energia livre de Gibbs parcial molar, de qualquer sistema é expresso pela Equação 6 [55]:

$$\frac{d\mu}{dP} = V_m \quad (6)$$

Após a substituição da Equação 5 na 6 e considerando para o hidrogênio em função de sua atividade, temos:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(\alpha_H) \quad (7)$$

Onde:

- μ_0 é o potencial químico padrão do hidrogênio.
- α_H é a atividade do hidrogênio.

Usualmente, assume-se que todos os gases têm comportamento ideal em pressões infinitamente baixas [55]. Desvios da condição de gás ideal surgem, por exemplo, de interações eletrônicas entre as moléculas e do volume finito do gás sendo mais aparente em altas pressões e baixas temperaturas. Para condições reais o termo fugacidade f deve ser introduzido. A fugacidade é frequentemente descrita como a atividade de um gás real. Para pressões de hidrogênio menores que 40 MPa, aproximadamente, a fugacidade é igual à pressão de hidrogênio. A fugacidade se relaciona com o potencial químico do hidrogênio gasoso através da Equação 8 [55].

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(f) \quad (8)$$

Para o hidrogênio atômico dissolvido no material, um comportamento de solução diluída é observado:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(C_H) \quad (9)$$

Onde:

- C_H é a concentração de equilíbrio do hidrogênio dissolvido na rede do metal.

Assumindo haver equilíbrio entre a molécula e os átomos de hidrogênio no metal e que o potencial químico do gás deve ser igual ao do hidrogênio dissolvido, a concentração de hidrogênio que está dissolvida e em equilíbrio pode ser descrita pela Lei de *Sievert*, conforme Equação 10:

$$C_H = S \times \sqrt{f} \quad (10)$$

Onde:

- S é a solubilidade do hidrogênio.

Exceto em condições muito específicas, a solubilidade do hidrogênio pode ser determinada através de medições de concentração [55].

Assim como a solubilidade, a difusividade e a permeabilidade são propriedades físicas que dependem da microestrutura do material, da composição química e do estado de tensões do material [9].

Quando a difusão é a etapa controladora do processo de transporte do hidrogênio, é possível estimar o perfil de concentração de hidrogênio dissolvido no material pela solução da equação de *Fick* desprezando o tempo das outras etapas do processo [56]. As grandezas

que descrevem o processo podem ser encontradas ao serem resolvidas as equações da primeira e da segunda lei de *Fick* [57].

A primeira lei de *Fick* considera a relação entre o gradiente de concentração ∇C e o fluxo de átomos transportados (J) [44], descrevendo esse fluxo no regime estacionário. O sinal negativo na equação indica que a direção da difusão é contrária ao gradiente de concentração. Considerando uma condição unidimensional para efeitos de generalização, a lei é expressa por:

$$J = -D \times \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (11)$$

Onde:

- D é a difusividade.
- $\frac{\Delta C}{\Delta x}$ é o gradiente da concentração na direção x .

A segunda lei de *Fick*, Equação 12, descreve o fluxo no regime transiente, que depende do gradiente de concentração e da taxa de variação desta concentração causada pela difusão em um ponto do sistema.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (12)$$

Onde:

- $\frac{\partial C}{\partial t}$ é o gradiente de concentração pelo tempo.
- $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ é a taxa de variação da concentração por uma distância x em um tempo t .

Por fim, a permeabilidade de hidrogênio é geralmente definida como o transporte de átomos em estado estacionário através de um material sobre o qual é aplicado um gradiente de pressão [55]. Supondo uma condição de estado estacionário em uma placa semi-infinita, a primeira lei de *Fick* para a difusão pode ser reescrita como:

$$J_{\infty} = \frac{D \times (C_{x=0} - C_{x=L})}{L} \quad (13)$$

Onde:

- C é a concentração.
- L é a espessura.

Usando o equilíbrio químico para um gás real e supondo que a pressão parcial de hidrogênio é nula em um dos lados da placa, o fluxo difusional pode ser expresso como demonstrado pela equação a seguir [55]:

$$J_{\infty} = \frac{D \times S}{L} \times \sqrt{f} \quad (14)$$

Onde:

- O produto $D \times S$ é a permeabilidade ϕ .

2.2.3. Técnicas experimentais para o estudo do hidrogênio em metais

Atualmente, existem inúmeras técnicas de estudo da interação do hidrogênio com o metal, como a polarização potenciodinâmica, dessorção à temperatura programada para estudo mais profundo de aprisionamento *etc.* Uma das técnicas experimentais mais utilizadas para obtenção dos parâmetros de interação do hidrogênio e metal é a permeação eletroquímica (podendo também ser por via gasosa).

A facilidade de montagem, baixo custo e flexibilidade são predominantes na escolha desse método, porém seu grande limitante é a sua inviabilidade em testes que utilizem temperaturas distintas da ambiente, quando ele é feito com solução aquosa. Em 1973 Boes e Züchner [58] reportaram soluções matemáticas que possibilitaram o cálculo dos parâmetros de difusividade, solubilidade e permeabilidade de um gás numa membrana metálica. Estas soluções são usadas até hoje por muitos autores.

A quantificação do fluxo de hidrogênio sempre foi um empecilho no cálculo da técnica, contudo, é possível estimar a quantidade de hidrogênio utilizando a lei de *Faraday* e também as grandezas do problema de permeação do hidrogênio em uma amostra.

A técnica de permeação consiste na utilização de uma amostra em forma de película como barreira entre dois vasos, que serão preenchidos com uma solução eletrolítica. A partir da dissociação das moléculas da solução são originados íons de hidrogênio. No lado do compartimento de geração é aplicado um potencial catódico ou uma corrente catódica, gerando hidrogênio na superfície do material, que é absorvido e permeado através da membrana metálica. No compartimento de detecção (outro lado da célula), o hidrogênio é quantificado em função de uma corrente anódica, originada na oxidação do próprio hidrogênio devido à aplicação de um potencial fracamente anódico. Na Figura 17 temos um exemplo de célula eletroquímica.

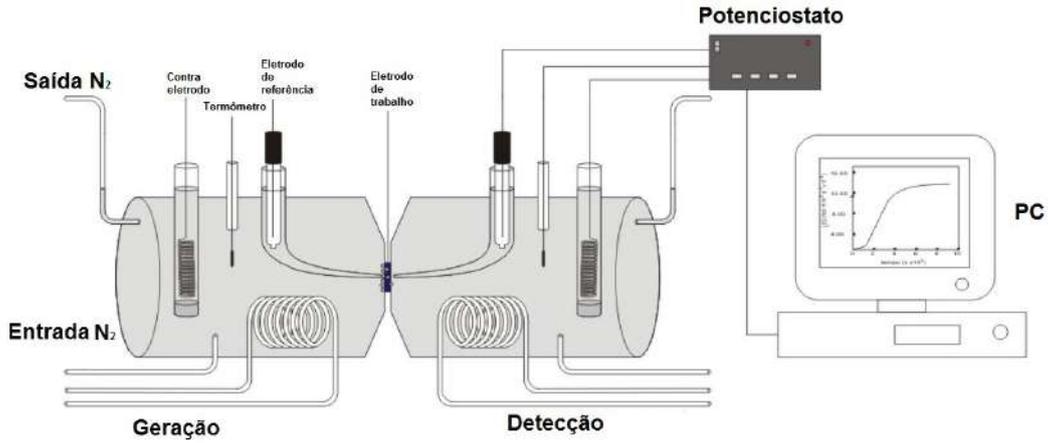


Figura 17: Ilustração de célula de permeação eletroquímica (Adaptado de [30]).

Logo, o fluxo de hidrogênio é proporcional a corrente de oxidação lida pelo potenciostato.

$$J = \frac{I}{F \times A} \quad (15)$$

Onde:

- J é o fluxo mássico de hidrogênio e I é a corrente de oxidação.
- F é a constante de *Faraday* e A é a área da membrana exposta à solução.

Como mencionado, a quantidade de hidrogênio (C_{H0}) na superfície da amostra, em mol/m², pode ser calculada pela Lei de *Faraday*:

$$C_{H0} = J_{\infty} \times t_{\infty} \quad (16)$$

Onde:

- J_{∞} é o fluxo no estado estacionário.
- t_{∞} é o tempo para alcançar o estado estacionário de permeação.

O transporte de hidrogênio através da amostra e sua concentração em função do tempo são descritos pela segunda lei de *Fick* (Equação 12). Então, para a análise dos resultados obtidos nos ensaios é necessário encontrar soluções de $C(x, t)$ para a segunda lei de *Fick* que satisfaçam as condições iniciais e de contorno estabelecidas. Para algumas técnicas é necessário saber a variação da corrente anódica, que pode ser obtida através da primeira lei de *Fick* (Equação 11).

A Figura 18 apresenta o perfil de concentração e a curva de corrente em função do tempo do método duplo potenciostático, evidenciando a região transiente do hidrogênio e a estacionária (reta horizontal), na qual a concentração do hidrogênio na geração é igual

à na detecção. Em outras técnicas, como o degrau potencioestático, embora as regiões transientes e estacionárias possuem aspecto sigmoidal similar, os perfis são distintos.

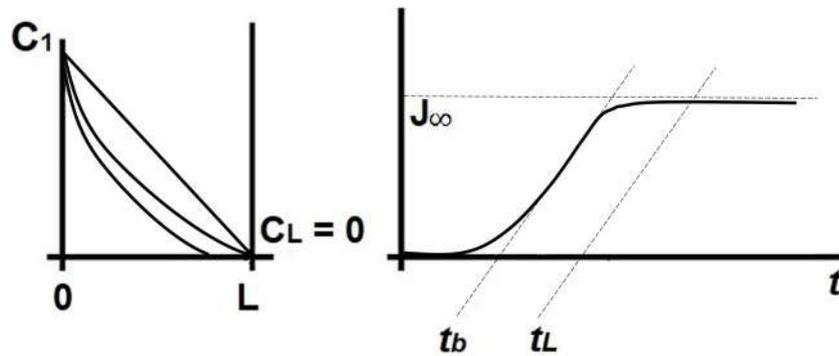


Figura 18: Curvas características do método duplo potencioestático [58].

É definido como t_b (*breakthrough time*) o tempo obtido a partir da intersecção da tangente ao ponto de inflexão, no qual ocorre o início da permeação de hidrogênio na amostra. O tempo t_b pode ser usado para o cálculo da difusão aparente D_{app} do material dependendo da técnica utilizada [58], como exemplo, a galvanostática (Equação 17).

$$D_{app} = \frac{0,76 \times L^2}{\pi^2 \times t_b} \quad (17)$$

O tempo t_L ou t_∞ (*time lag*) para o primeiro átomo de hidrogênio emergir do lado oposto da amostra em regime estacionário é obtido pela Equação 18. Esse tempo é a intersecção da linha tangente - obtida anteriormente em t_b e extrapolada para a curva de permeação em J_∞ - com o eixo do tempo [58].

$$t_L = \frac{L^2}{2 \times D_{app}} \quad (18)$$

Na Tabela 5 estão dispostos diferentes valores de coeficientes de difusão em relação ao tipo de aço obtidos a partir de técnicas diferentes de permeação na temperatura ambiente.

Tabela 5: Coeficientes de difusão do hidrogênio em diferentes aços inoxidáveis na temperatura ambiente.

Aços inoxidáveis	Liga	Difusividade (m^2/s)	Referência
Ferrítico	Fe-Cr	$2,9 \times 10^{-5}$	[43]
Martensítico	AISI 410	$1,8 \times 10^{-12}$	[43]
Supermartensítico	13Cr	$2,5 \times 10^{-13}$	[43]
Supermartensítico	13Cr	$10^{-12} - 10^{-13}$	[59]
Supermartensítico	13Cr	$3,7 \times 10^{-12}$	[60]
Supermartensítico	13Cr	$5,6 \times 10^{-12}$	[61]
Martensítico-ferrítico	14Cr-Ni-Mo	$3,9 \times 10^{-12}$	[62]
Martensítico-ferrítico + γ_{retida}	14Cr-Ni-Mo	$7,8 \times 10^{-13}$	[62]
Duplex	SAF 2205	3×10^{-15}	[43]
Super Duplex	SAF 2507	$1,1 \times 10^{-15}$	[43]
Austenítico	-	$1,8 - 8 \times 10^{-16}$	[43]

2.2.4. Fontes de hidrogênio

A partir da compreensão da interação do hidrogênio com os metais, é importante citar as fontes que atuam como fornecedoras de hidrogênio atômico e que levam à fragilização do material com formação de trincas, bolhas *etc.* Processos eletroquímicos se mostraram fortemente fontes em potencial, como corrosão e proteção catódica, contudo o ambiente de operação e o processo de fabricação também podem atuar significativamente na entrada de hidrogênio. A seguir são apresentadas as fontes citadas:

- Ambiente de operação:

De acordo com a norma NACE MR0175 [9], o termo *sour service* se refere à exposição ao ambiente que contém H_2S e que tenha proporções suficientes para causar falhas do material através de mecanismos de fragilização que combinem corrosão e tensão. O H_2S pode atuar como fonte direta de hidrogênio na corrosão do metal. Quando submetido a esse ambiente, o ferro é removido da superfície do aço e é formado um sulfeto férrico, configurando perda mássica característica de processos corrosivos, e produção de hidrogênio atômico, podendo esse ser absorvido. Em adição, a presença de H_2S é considerada inibidora do processo de recombinação do hidrogênio atômico gerado, seja pela redução do pH ou em função de íons presentes. Desse modo, ocorre um maior tempo de contato entre o

hidrogênio atômico e a superfície do metal.

Ainda, a presença de cloretos na água do mar aumenta a condutividade elétrica da água facilitando o fluxo de elétrons, tendo efeito prejudicial na resistência à corrosão e favorecendo a formação de hidrogênio atômico [13].

- Proteção catódica:

Como forma de proteção de estruturas que estejam em contato direto com meios corrosivos e ambientes contendo H_2S e CO_2 , um potencial negativo, abaixo do potencial circuito aberto, é aplicado de forma que seja atingida a região de imunidade do ferro. Embora a proteção catódica reduza a corrosão colocando o metal na região de imunidade, geralmente, leva à região de geração de hidrogênio atômico [63, 64].

Tubulações enterradas ou submersas, como oleodutos, gasodutos e adutoras são as instalações mais comuns onde se aplica a técnica de proteção catódica por corrente impressa.

- Fundição e soldagem:

Nos processos de fundição é necessário um rigoroso controle da atmosfera e condições de umidade para que seja evitada a contaminação do aço pelo hidrogênio. Processos de soldagem também podem introduzir significativas quantidades de hidrogênio provenientes dos materiais contidos nos eletrodos, no fluxo ou do ambiente em casos que não há gás de proteção (umidade no ar). Tratamentos térmicos pré e pós-soldagem são empregados frequentemente para garantir uma menor tensão residual no cordão de solda e eliminar o hidrogênio que foi impregnado, respectivamente. Esses processos podem, por exemplo, evitar o surgimento de trincas a frio pós-soldagem [64].

2.2.5. Mecanismos de fragilização pelo hidrogênio

A interação hidrogênio-material é fortemente relacionada à microestrutura, com a segregação e difusão em defeitos ou fases microestruturais. Essa interação causa perda de propriedades mecânicas e fragilização.

O fenômeno de fragilização ocorre em baixas temperaturas, sendo habitual à temperatura ambiente. A fragilização é responsável pela falha prematura de equipamentos em ambientes contendo hidrogênio a faixas de temperaturas entre -33 a 150 °C e de pressões de 0 a 16 MPa. A falha se deve pela perda de resistência mecânica

e ductilidade devido à absorção do hidrogênio, à sua difusão no material e ao possível aprisionamento em defeitos, contornos, discordâncias *etc.*

O acúmulo de hidrogênio na estrutura promove redução das forças das ligações interatômicas e causa condições propícias a nucleação e propagação de trincas até a fratura. Elas não são de fácil detecção e podem tornar a falha catastrófica [65].

Os aços em geral possuem alta susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio, perdendo sua ductilidade e comprometendo a vida útil desses materiais. Mecanismos para explicar esse fenômeno têm sido propostos e a partir deles, formas de fragilização se manifestam; a seguir, alguns mecanismos e algumas formas são definidos e descritos:

- Aumento da mobilidade de discordâncias:

O aumento da mobilidade de discordâncias decorre da redução da barreira de energia elástica presente entre discordâncias vizinhas, resultando em uma interação com o hidrogênio. A movimentação delas ocorre mais facilmente na presença do hidrogênio [66].

- Redução da energia de formação de defeitos:

A presença do hidrogênio na vizinhança de defeitos ocasiona uma queda na energia livre de formação de novos defeitos. Em muitos metais o hidrogênio tem grande influência na formação e estabilização de lacunas. Essa queda facilita a formação de novas lacunas, aumentando a probabilidade de que elas coalesçam e formem microvazios. De maneira análoga, esse efeito ocorre com as discordâncias. Devido ao campo de tensão de uma discordância, os sítios intersticiais abaixo do plano de deslizamento de uma discordância em aresta são expandidos, fazendo com que os átomos de soluto segreguem nesta região. O excesso de soluto leva à redução da energia de formação das discordâncias [67, 68].

- *Hydrogen Enhanced Decohesion (HEDE)* ou decoesão favorecida por hidrogênio:

Descrita por Oriani [69], trata-se de um mecanismo no qual o hidrogênio intersticial reduz as forças de coesão por dilatação da rede atômica e, por consequência, reduz a energia a fratura. A adsorção do hidrogênio gasoso ocorre na ponta da trinca e, após a sua dissociação no interior do material, a fratura inicia na região de deformação hidrostática maior.

- *Hydrogen Enhanced Local Plasticity (HELP)* ou plasticidade localizada favorecida por hidrogênio:

É caracterizada pelo favorecimento da movimentação das discordâncias nos

planos cristalográficos preferenciais na ponta da trinca devido à presença de hidrogênio atômico [70]. Há coalescência de microvazios ao longo desses planos, causando a fratura devido ao aumento da plasticidade local.

- Teoria da redução da energia interfacial (conceito “defactante”):

A teoria da redução da energia interfacial é originada da teoria de Gibbs, comumente utilizada para o estudo de interfaces líquido-líquido ou líquido-gás [67]; no processo de fratura de materiais, no qual novas superfícies são formadas, a teoria da redução da energia interfacial pode ser aplicada e utilizada para avaliar a redução da energia interfacial causada pela presença do hidrogênio.

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

É definida como a fratura plana que ocorre quando o hidrogênio se difunde pelo aço e se combina na forma molecular em sítios aprisionadores. Neles, a recombinação gasosa do hidrogênio aumenta a pressão local, podendo nuclear trincas que conseqüentemente levam à falha da estrutura. Os sítios capazes de gerar essa fragilização são aqueles de alto teor de impurezas, como inclusões [9].

- *Hydrogen Induced Stress Cracking (HISC)*:

É definida como a trinca que ocorre na presença de hidrogênio e tensões trativas (residuais ou aplicadas) e em materiais que não são resistentes à corrosão assistida por sulfetos (SSC), porém que apresentam elevada resistência à corrosão sob tensão em proteção catódica. Por esse motivo, estruturas martensíticas não revenidas devem ser evitadas em ambientes onde a proteção catódica seja aplicada [9].

- *Sulfide Stress Cracking (SSC)* ou trinca assistida por sulfeto:

É aquela produzida ao envolver corrosão e tensões trativas (aplicadas ou residuais), na presença de água e H_2S , que contribui para o aumento da taxa de corrosão em solução aquosa e do retardo da recombinação do hidrogênio [9]. Nessa forma de fragilização, o átomo de hidrogênio é produzido pela corrosão ácida na superfície do material, se difunde e pode reduzir a ductilidade e aumentar a susceptibilidade à fratura. É uma forma da *HISC*.

- *Stress-oriented Hydrogen-induced Cracking (SOHIC)* ou trinca induzida por hidrogênio orientada por tensão:

É uma forma de *HIC* na qual as trincas são formadas perpendicularmente à tensão principal (residual ou aplicada), empilhando-se na direção da espessura do material. Sua presença é recorrente em materiais soldados [9].

2.3. Análise mecânica

2.3.1. O comportamento mecânico dos materiais

Para se descrever melhor o comportamento mecânico dos materiais, é preciso entender como o regime de trabalho deles está relacionado ao estado de tensões ou deformações onde serão utilizados. Portanto, a utilização de métodos numéricos para a simulação de resultados experimentais necessita de uma correta descrição das propriedades dos materiais.

Em um sistema mecânico, quando uma peça em contato com outras se apresenta como mais robusta e rígida em relação às demais, ela pode ser simplificada como um objeto perfeitamente rígido. Já materiais que sofrem deformação apreciável devem ser descritos de forma mais complexa. Eles se comportam inicialmente de forma linear elástica ou elasto-plástica. Quando há pouco efeito do encruamento no material, o comportamento pode ser aproximado como perfeitamente plástico [71]. A Figura 19 apresenta os tipos de comportamentos possíveis para os materiais no geral.

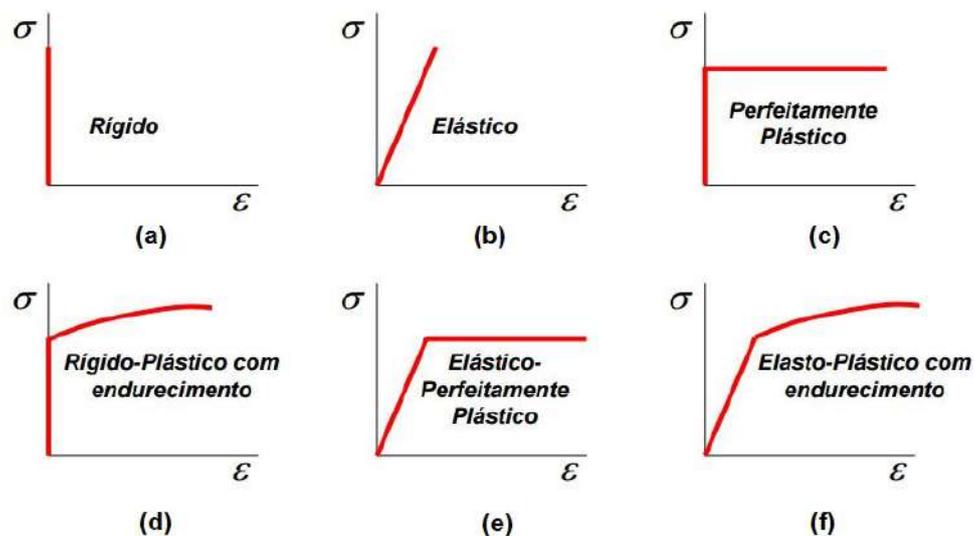


Figura 19: Tipos de comportamento em função da curva tensão versus deformação (Adaptado de [71]).

Os materiais que possuem certo comportamento plástico apresentam uma tensão máxima na qual ainda suportam deformação no regime elástico, porém com algum acréscimo de tensão sofrem deformação plástica, ou seja, definitiva. Existem alguns critérios de falha que indicam onde o escoamento de um material inicia.

Um critério amplamente utilizado é o de *Von Mises*, Equação 19. Num ponto sujeito a um estado de deformação, o escoamento se inicia quando a média quadrática

das diferenças das tensões aplicadas se iguala ao limite de escoamento, e então, a partir desse ponto, há deformação plástica. Essa teoria engloba a ideia de distorção de energia separando a deformação total em duas componentes: hidrostática e de desvio baseado nos esforços cisalhantes [71].

$$\sigma_{vm}^2 = \frac{1}{2}[(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + 6(\tau_{23}^2 + \tau_{31}^2 + \tau_{12}^2)] \quad (19)$$

Onde:

- σ_{vm} é a tensão de *Von Mises*.
- σ_{ii} e τ_{ij} são as tensões correspondentes ao tensor de *Cauchy* sendo a última, cisalhante.

2.3.2. Fratura dos materiais

O processo de fratura dos materiais é dependente de três fatores essencialmente correlacionados: a existência de uma tensão crítica, a pré-existência de uma trinca e um valor de tenacidade a fratura não suficiente. É denominado como tenacidade à fratura uma propriedade mecânica do material de resistir ao crescimento de uma trinca de tamanho inicial a até a fratura devido a uma sollicitação externa, e como propriedade é independente do tamanho, geometria e níveis de carregamento, para um material com uma determinada microestrutura.

A tenacidade à fratura do material pode ser avaliada através de diversos parâmetros. Os parâmetros mais destacados para a avaliação da tenacidade à fratura são aqueles que utilizam um corpo de prova que possua uma trinca aguda o suficiente na raiz do entalhe, de forma a garantir, dentro de certos limites, a máxima severidade possível de tensões e concentração. Esses ensaios são: tenacidade à fratura em deformação plana (K_{IC}), deslocamento da abertura da ponta da trinca crítico (CTOD) e o parâmetro crítico em termos da integral J (J_{IC}) [72].

O ensaio K_{IC} é empregado para materiais frágeis em que a condição de comportamento linear elástico permanece até a ruptura. As principais normas técnicas que tratam deste ensaio são a ASTM E 399, ASTM E 1820 e BS 7448 [72, 73].

Os ensaios J_{IC} e CTOD caracterizam a resistência à fratura em condições elasto-plásticas, onde ocorre a propagação estável da trinca antes da fratura final. As principais normas técnicas que tratam deste ensaio são a ASTM E 1920, ASTM E 1820 e BS 7448.

Como pode ser observado, dependendo do comportamento do material duas abordagens da mecânica da fratura distintas existem: linear elástica e elasto-plástica [72, 73].

A primeira surgiu em função das limitações na aplicação dos conceitos tradicionais para prever o comportamento dos materiais quanto à presença de descontinuidades internas e superficiais. O parâmetro K , chamado fator de intensidade de tensões, é uma medida que quantifica o campo de tensões em frente a ponta de uma trinca. Ele é uma função das tensões aplicadas e do tamanho da trinca e permite avaliar se a combinação delas causaria falha no material quando comparamos ao valor crítico (tenacidade à fratura). Por sua vez, a segunda surgiu em função das limitações na aplicação do critério de K_{IC} da mecânica da fratura linear elástica em materiais dúcteis, onde a existência de uma zona plástica de tamanho significativo em relação à espessura invalida as considerações de tensões elásticas na ponta da trinca controlando o processo de fratura. Sob tais situações, são utilizados diversos métodos para lidar com relações não lineares entre o campo de tensões e o de deformações, como, por exemplo, o CTOD e a integral J [72].

2.3.3. Impacto do estado de tensões

Com o desenvolvimento da tecnologia e da computação, algoritmos vêm sendo desenvolvidos como forma de compreender numericamente os problemas de engenharia ocorridos na indústria. Na pesquisa, a comparação dos resultados experimentais com os obtidos via simulação numérica do estado de tensões são cada vez mais corriqueiros como forma a validar metodologias.

Os métodos mais comuns como, diferenças finitas e elementos finitos, são geralmente empregados devido à sua representação, muitas vezes próximas da realidade, das condições de contorno de um determinado problema. Para tal finalidade, ferramentas computacionais foram desenvolvidas utilizando tais conceitos, com interfaces leves e totalmente manipuláveis, seja na escolha de nós, malha, geometria das peças *etc.* Com essas, um levantamento do estado de tensões em um material devido a tensões impostas pode ser feito, por exemplo.

Jiang *et al.* [75] relacionaram a presença de tensões residuais numa junta soldada de aço 16MnR com a presença de hidrogênio com o auxílio do método de elementos finitos (MEF) com o programa *Abaqus*[®]. Em primeiro momento, uma permeação eletroquímica foi realizada em cada zona da junta - base, solda e ZTA – com os coeficientes de difusão determinados para implementação numérica.

No cálculo numérico, o efeito da tensão residual foi considerado mostrando a diferente distribuição do hidrogênio com e sem a presença dessas tensões. A tensão residual acelera a difusão aparente e causa um aumento na concentração do hidrogênio, com uma maior distribuição próxima a ZTA e centro do cordão - sendo essas regiões também de máxima tensão. A Figura 20 mostra o efeito das tensões residuais na junta.

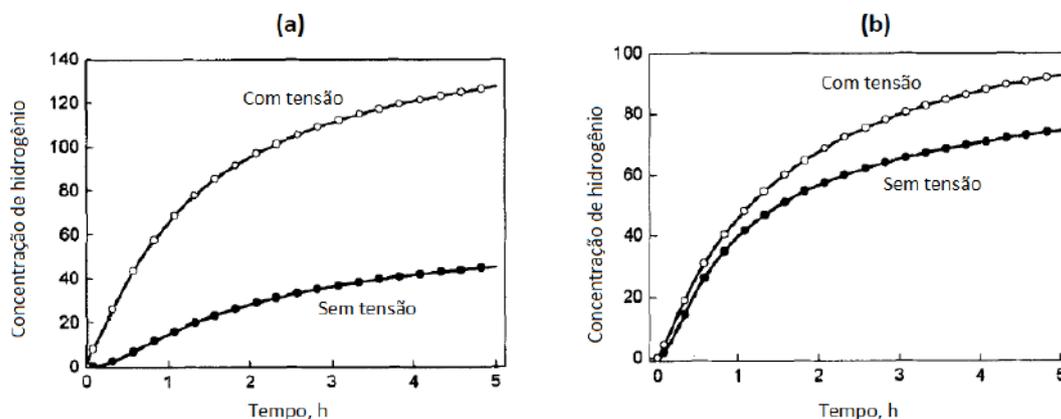


Figura 20: Concentração de hidrogênio pelo tempo (a) ZTA e (b) cordão de solda; através do MEF (Adaptado de [75]).

Como pode ser observado, a fragilização pelo hidrogênio é principalmente descrita por trincas formadas em ambientes contendo hidrogênio, causadas pela interação desse átomo na difusão e aprisionamento na microestrutura. O estado mecânico ou de tensões que o material se encontra é crucial na compreensão das consequências da entrada do hidrogênio e posterior danos no material.

De acordo com o processo de fabricação, muitos defeitos como discordâncias e lacunas permanecem nos materiais e têm papel importante na difusividade, solubilidade e aprisionamento do hidrogênio e devem ser levados em conta em um domínio elástico. Dessa maneira, tais aspectos são fundamentais para elucidar a origem dos conceitos físicos que favorecem a ruptura dos materiais devido a uma perda de ductilidade, decoesão, formação de microvazios *etc.*

Como mostrado anteriormente, inúmeros modelos têm sido extensivamente discutidos, por exemplo, HELP, HEDE e mais recentemente, o conceito “defactante” foi introduzido por Kirchheim [67]. Com isso, o conceito que abrange um estado específico de tensões e sua ligação com o comportamento do hidrogênio na microestrutura foi apresentado por Frappart *et al.* [47]. Os autores reportaram em estudo o comportamento de aços martensíticos (tratados termicamente com têmpera e revenimento) sob regime elástico, utilizando técnicas de permeação eletroquímica associada com tensões e os seus

efeitos na difusão, solubilidade e aprisionamento do hidrogênio [47].

Os resultados obtidos nos testes eletroquímicos são apresentados na Figura 21, onde pode ser observado um aumento no patamar estacionário do fluxo nos domínios elástico e microplástico (até 80% do limite de escoamento) e menores patamares para regimes plásticos (maiores que 90%).

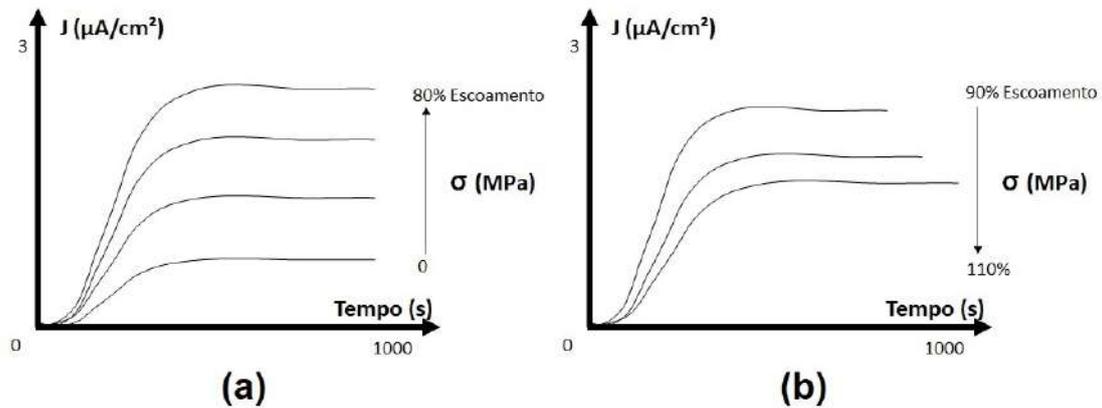


Figura 21: Fluxo de hidrogênio pelo tempo em regimes (a) elástico e (b) plástico; através de permeação eletroquímica (Adaptado de [47]).

No regime elástico, o coeficiente de difusão do hidrogênio permanece constante e sua concentração global (soma das concentrações na rede e em aprisionadores) aumenta conforme aumentamos a tensão aplicada, como representado nas Figuras 22 e 23. Quando temos uma plasticidade generalizada, isto é, tensões aplicadas iguais ou maiores que o limite de escoamento do material, temos um declínio rápido da difusividade. Essa tendência pode estar relacionada com a multiplicação de discordâncias e com o aumento da densidade de aprisionadores [47].

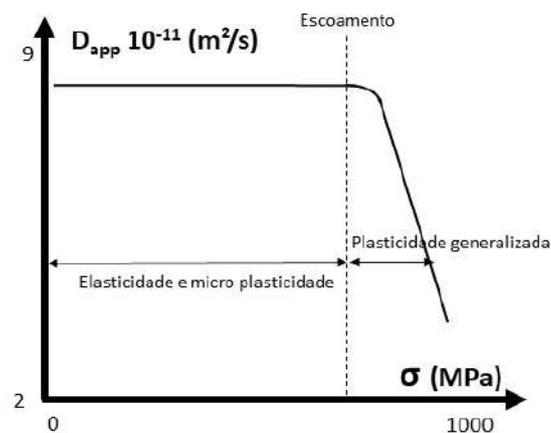
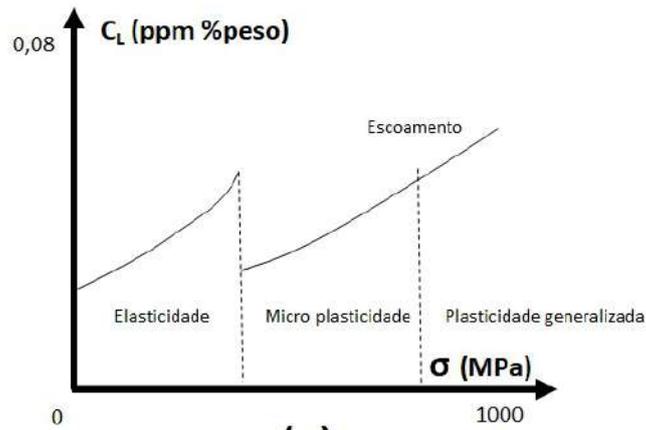
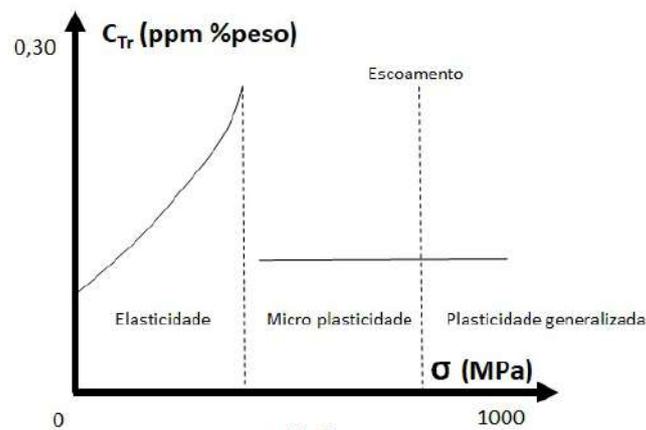


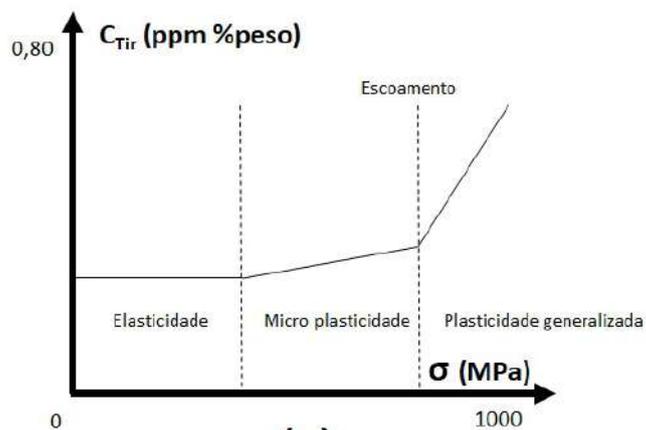
Figura 22: Coeficiente de difusão aparente de hidrogênio em função da tensão aplicada (Adaptado de [47]).



(a)



(b)



(c)

Figura 23: Concentração de hidrogênio em função da tensão aplicada nos (a) sítios intersticiais (ou na rede), (b) aprisionadores reversíveis e (c) irreversíveis (Adaptado de [47]).

As concentrações na rede e em aprisionadores reversíveis e irreversíveis de hidrogênio não necessariamente seguem comportamento idêntico ao da difusão, e eles

também não possuem similaridades entre si. A solubilidade, ou concentração na rede, aumenta com a tensão, contudo uma queda na mudança de regime microplástico é visto, o que significa a perda de consistência metalúrgica na transição entre a elasticidade e microplasticidade [47].

A concentração em sítios reversíveis aumenta mais rapidamente se comparado à anterior, porém após a queda na transição de regime, não existe alteração; a plasticidade de fato pouco afeta os sítios elásticos de aprisionamento. Em contrapartida, a concentração de hidrogênio aprisionada em sítios irreversíveis é constante no regime elástico, aumentando de forma lenta e mais acelerada nos regimes microplástico e plástico, respectivamente [47].

Tendo em vista a mudança de parâmetros físicos, a influência do campo de tensões no potencial químico é significativa, sendo, no aspecto termodinâmico, modificador do potencial químico μ dos solutos intersticiais. Essa observação pode ser representada pela Equação 20:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(C_{H0}) - \sigma_m V_H \quad (20)$$

Onde:

- σ_m é a tensão hidrostática na rede.
- C_{H0} e μ_0 são a concentração e o potencial químico do hidrogênio sem tensão, respectivamente.
- V_H é o volume parcial molar de hidrogênio.

O volume parcial molar de hidrogênio (V_H) tem valores no ferro próximo de $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, porém não é constante nos domínios mecânicos mencionados. Embora seja similar para regimes plásticos, na elasticidade é visto um valor de $16,3 \times 10^{-6}$, dependendo do campo de deformação interno de determinado material, ou seja, é dependente da concentração de lacunas presente e da morfologia das ripas no caso de aços martensíticos. Isso demonstra uma relação direta desse parâmetro com o tratamento térmico empregado durante fabricação do material estudado [47].

A partir dessa relação, uma nova equação baseada na concentração pode ser deduzida:

$$\ln \left(\frac{C_H}{C_{H0}} \right) = \frac{\sigma_m V_H}{RT} \quad (21)$$

2.3.4. Trincas por hidrogênio associada à tensão

Um dos problemas mais recorrentes relacionados à fragilização são as trincas por hidrogênio (HIC), geralmente, retardadas após processos de soldagem devido ao estado de tensões na junta formada.

Allen *et al.* [76] relataram a formação de trincas em aço baixo carbono soldados pelo processo de arco submerso ou *line pipes*. Tais defeitos surgem após a soldagem e são denominados *Chevron cracks* ou *delayed cracking*.

Foi observado pelos autores um processo de multi-etapas e a morfologia do trincamento foi explicada pela nucleação de trincas nos contornos de grãos colunares; posteriormente ocorre a união dessas trincas devido a movimentação do hidrogênio pelas discordâncias das bandas de deslizamento (Figura 24). As causas aparentes para o surgimento dessas trincas à frio seriam a presença do hidrogênio no fluxo de proteção ou consumível e as tensões residuais da soldagem [76].

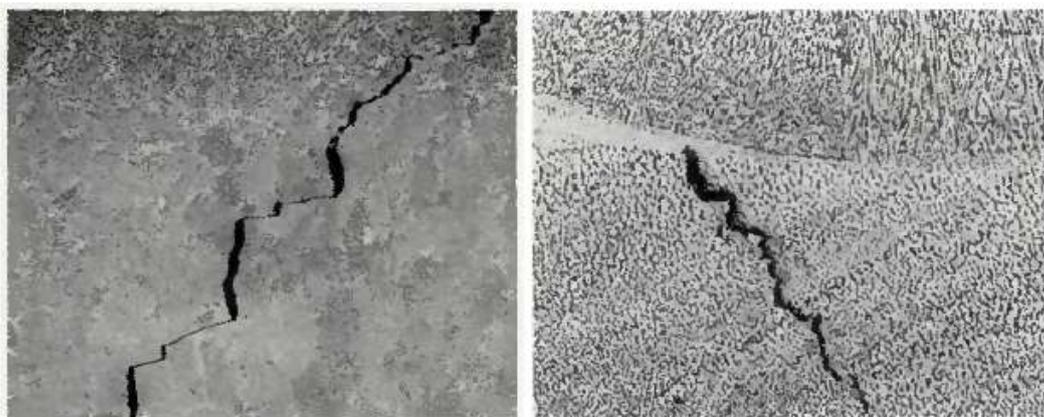


Figura 24: Morfologia típica do trincamento retardado em aço baixa liga: degraus (Adaptado de [76]).

A partir do aquecimento do fluxo foi visto uma umidade relativa menor quanto maior a temperatura e, conseqüentemente, uma menor quantidade de hidrogênio no cordão de solda. De fato, fluxos com menor umidade apresentaram também menor incidência de trincas, explicitando a gravidade da presença de hidrogênio [76].

Com a presença de tensões residuais longitudinais provenientes da solidificação do cordão de solda, uma deformação plástica é concentrada intercolunamente na ferrita proeutetóide como forma de aliviar essa presença. Com certa concentração de hidrogênio, microtrincas surgem com a perda de coesão e perda de ductilidade. Conforme a trinca avança, o tamanho da zona plástica na frente da trinca aumenta, causando embotamento; Nesse momento, bandas de deslizamentos numerosas são

formadas por essa zona a 45° em relação à direção longitudinal. Há empilhamento de discordâncias na vizinhança dos contornos de grão colunares e concentração de tensões no topo, nucleando novas trincas devido à decoesão em ferrita proeutetóide ou inclusões. O transporte de hidrogênio por discordâncias auxilia a formação dessas novas microtrincas e o crescimento dessas novas trincas e seus embotamentos, junto ao conjunto de segmentos formados pela repetição da nucleação na banda de deslizamento, causa um relaxamento das tensões e a parada do crescimento dessas trincas intercolunares. Uma zona de fragilização surge, promovendo escoamento entre as frentes das microtrincas, com trincas horizontais transcolunares assistidas pelo hidrogênio, produzindo, assim, uma macro trinca [76].

Villalobos *et al.* [77] relataram, através de micrografias de aços microligados carregados com hidrogênio, perdas de propriedades devido a fragilização. Os mecanismos de mobilidade de discordâncias e coalescências de vazios (HELP e AIDE, respectivamente) com crescimento de trincas são os principais responsáveis pelo surgimento de fraturas frágeis com a migração do hidrogênio para defeitos e ponta de trincas.

Mohtadi-Bonab *et al.* [78] realizaram um estudo extensivo da susceptibilidade ao HIC em aços baixo carbono. Carregamentos eletroquímicos com diferentes durações foram feitos em conjunto a testes de permeação em diferentes camadas do tubo (central e superficial) e testes de tração em amostras hidrogenadas. Uma microestrutura majoritariamente composta de ferrita poligonal foi observada, porém com presença de M-A (martensita-austenita retida) em pequenas ilhas em amostras centrais. Uma grande quantidade de aprisionadores foi relatada devido à pouca susceptibilidade ao HIC e um mesmo comportamento foi visto nas camadas do tubo, contudo com maior densidade na região central do que na superficial. Uma perda significativa de ductilidade foi observada no ensaio de tração na amostra hidrogenada. Um carregamento elástico durante a hidrogenação aumenta a ocorrência de HIC devido a expansão da rede atômica com o carregamento.

Beidokhti *et al.* [79] analisaram a influência de certos elementos de liga - titânio e manganês - na susceptibilidade a trincas de hidrogênio em juntas soldadas de aços baixa liga. A adição de titânio muda a natureza das inclusões (anteriormente de manganês), que atuam como aprisionadores benéficos para o material em termos de HIC e SSC, porém há formação de bainita e M-A desfavorável. Foi observada também uma maior resistência ao HIC e SSC com uma fração de ferrita acicular maior.

A Figura 25 mostra as falhas em tubos de Super 13Cr que sofreram fragilização

pelo hidrogênio em ambientes contendo H_2S , sendo a Figura 25(a) e 25(b) falhas ocorridas em função da aplicação de proteção catódica na tubulação e de defeitos no revestimento do tubo, e a Figura 25(c) e 25(d) falhas ocorridas na solda pela absorção de hidrogênio no processo de soldagem [80].

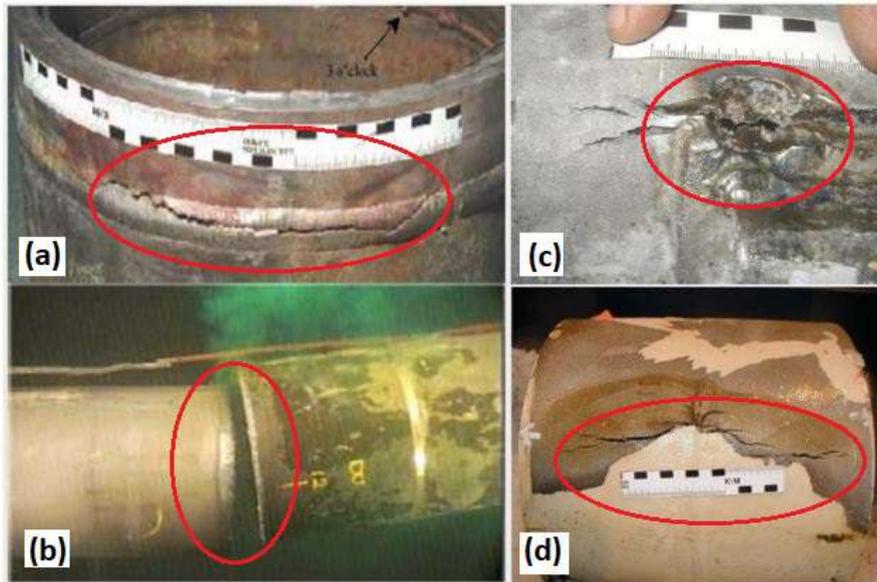


Figura 25: Falhas em tubos soldados de Super 13Cr devido ao hidrogênio (Adaptado de [80]).

3. Materiais e métodos

3.1. Material

O aço inoxidável supermartensítico estudado foi fornecido pela empresa *Vallourec Soluções Tubulares do Brasil S.A.* e fabricado pelo processo *Mannesmann* em forma de tubo sem costura, com aproximadamente 400 mm de comprimento, 250,83 mm de diâmetro externo e 16,97 mm de espessura.

A faixa de composição química para os Super 13Cr, de acordo com a norma NACE MR0175 [9], se encontra na Tabela 6.

Tabela 6: Faixa de composição química.

Super 13Cr VM110 13CrSS (% peso)								
C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Ti	V	S
Máx. 0,03	11,5 - 13,5	4,5 - 6,5	1,5 - 3	<0,5	<0,5	0,01 - 0,5	<0,5	<0,05

3.2. Preparação de amostras

As amostras utilizadas neste estudo foram obtidas de acordo com o desenho esquemático apresentado na Figura 26. Primeiramente foi retirada uma seção de 100 mm de comprimento do tubo, perpendicularmente ao seu eixo longitudinal (1). Desta seção do tubo foram retiradas barras de 15 x 100 mm de comprimento na direção paralela ao eixo longitudinal do tubo (2). A barra (3) foi usinada de forma a obter-se: o corpo de prova de tração (com as dimensões ilustradas na Figura 27, segundo norma E8/E8M - 16a [81]) (4); amostras quadradas com aproximadamente 15 mm de lado e espessura inferior a 500 μm para permeação eletroquímica, dessorção programada e difração de raios-X (5); e cubos de 15 mm de lado para microscopia óptica (6).

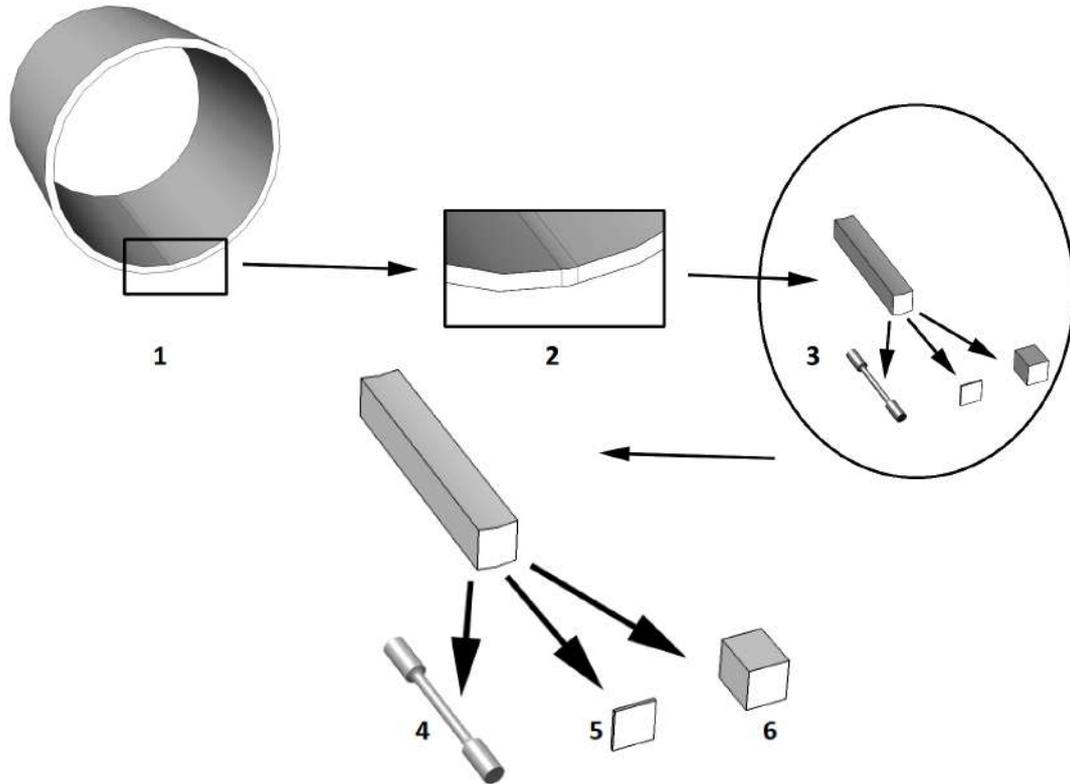


Figura 26: Esquema de corte do tubo, onde: (1) primeiro corte perpendicular 100 mm; (2) segundo corte paralelo 15 x 100 mm; (3) corte dos corpos de prova de tração, permeação e microscopia óptica; (4) corpo de prova de tração; (5) amostra de permeação, dessorção ou difração; e (6) amostra para microscopia óptica.

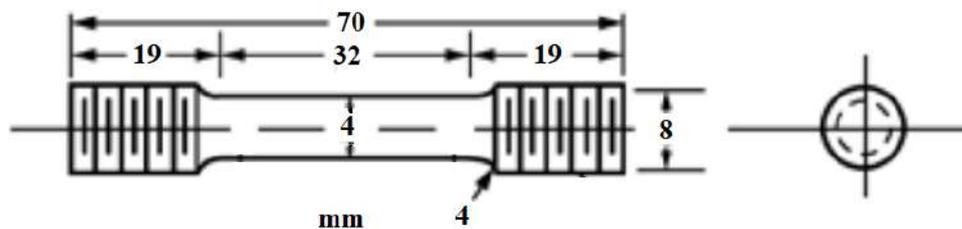


Figura 27: Dimensões do corpo de prova utilizado na tração.

As amostras tiveram os lados de análise lixados na sequência de 100 a 1200 e polidos com pasta de diamante de granulometrias de 6, 3 e 1 μm , para garantir que imperfeições superficiais não interferissem na adsorção do hidrogênio e para o ataque químico na microestrutura.

3.3. Métodos

3.3.1. Microscopia óptica

As análises de microscopia óptica foram realizadas através do uso do microscópio *Imager M2m* da *Zeiss*[®], do Laboratório Nacional da Tecnologia da Soldagem LNTSOLD do PEMM - COPPE/UFRJ, com o modo de utilização de campo claro. O modo de campo claro permite a visualização da luz refletida diretamente, mostrando cores e contrastes reais com maior definição, sendo o mais utilizado para caracterização.

O ataque químico para revelação da microestrutura foi feito com a solução Villela 3, composta por 95 ml de álcool etílico, 5 ml de ácido clorídrico e 1 g de ácido pícrico, por aproximadamente 1 minuto.

3.3.2. Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para identificação da estrutura das fases presentes no material estudado. Os ensaios de DRX foram realizados com difratômetro de modelo D8 DISCOVER da BRUKER AXS BRASIL pertencente ao Laboratório de Propriedades Mecânicas PROPMEC do PEMM - COPPE/UFRJ. Os parâmetros escolhidos para este ensaio são descritos na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros do ensaio de DRX.

Radiação	Cu-Kα ($\lambda=1,5418$)	
Varredura 2θ	40 a 130°	40 a 52°
Velocidade de varredura	0,1 s/step	1 s/step
Incremento	0,01°	0,005°

3.3.3. Permeação eletroquímica

Os ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas PROPMEC do PEMM - COPPE/UFRJ.

Utilizou-se a técnica galvanostática-potenciostática e uma célula eletroquímica com um compartimento para geração e outro para a detecção de hidrogênio. Foram usados contra-eletrodos (CE) de platina, calomelano saturado como eletrodo de referência (ER) e o eletrodo de trabalho era a amostra a ser permeada. Uma solução de 3,5% NaCl com ph igual a 4 (adição de ácido acético) foi usada para geração de

hidrogênio e uma de 0,1 M de NaOH para detecção.

A amostra foi inserida entre os dois compartimentos. Primeiro, a solução de NaOH 0,1 M foi adicionada ao compartimento de detecção (lado potenciostático) para que fosse realizada a medição do potencial de circuito aberto (OCP, *open circuit potential*).

O potencial medido foi aplicado ao compartimento de detecção de modo a oxidar cada hidrogênio que permeasse. Posteriormente, o compartimento de geração (lado galvanostático) foi preenchido com a solução mencionada e a corrente catódica constante de 20 mA (densidade de corrente de 45 mA/cm^2) foi aplicada de forma a gerar hidrogênio.

A oxidação do hidrogênio no compartimento de detecção produziu uma corrente anódica proporcional ao fluxo de hidrogênio, segundo Equação 15. Cada elétron da corrente anódica corresponde a um átomo de hidrogênio que atravessou a espessura da amostra.

Os ensaios foram realizados até que a corrente atingisse o patamar estacionário, duas vezes consecutivas (permeação e repermeação) para certificação do total preenchimento dos aprisionadores presentes na amostra.

3.3.4. Dessorção à Temperatura Programada (TPD)

O ensaio de dessorção à temperatura programada de hidrogênio foi realizado no Laboratório de Propriedades Mecânicas PROPMEC do PEMM - COPPE/UFRJ.

A técnica é utilizada para determinar a distribuição do hidrogênio ao longo da rede cristalina de um metal. Sabendo que o hidrogênio pode ser aprisionado em diferentes locais da rede, cada aprisionador é caracterizado por um pico com uma energia de ativação específica para sua liberação, fornecida ao material com aumento de temperatura.

Depois da amostra ser hidrogenada com uma densidade de corrente adequada (45 mA/cm^2) e garantindo total preenchimento nela, uma rampa de temperatura contínua de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ até $800 \text{ }^\circ\text{C}$ foi implementada. Durante o aquecimento num reator em vácuo, o fluxo de gás que desorve da amostra devido ao aquecimento é capturado por um filamento e é medida a condutividade térmica do hidrogênio presente. Dessa forma, um sinal é emitido e capturado, fornecendo os picos representativos dos aprisionadores presentes na microestrutura.

3.3.5. Ensaios de tração e hidrogenação

Os ensaios de tração foram realizados em equipamento EMIC no Laboratório de Propriedades Mecânicas PROPMEC do PEMM - COPPE/UFRJ, com deslocamento do travessão de 1 mm/min e taxa de deformação de $7,1 \times 10^{-4} s^{-1}$ em função do comprimento do extensômetro usado (23,6 mm).

A Tabela 8 especifica as condições para cada tipo de ensaio realizado, convencional e sob tensão. Nela são apresentados a identificação das amostras ensaiadas e o número de ensaios feitos em cada condição. É possível observar também a quantidade de hidrogênio disponível na solução, segundo Equações 16 e 21, para cada combinação de parâmetros empregados nas hidrogenações. Todas as hidrogenações foram feitas em solução idêntica à utilizada na permeação eletroquímica.

Tabela 8: Ensaios mecânicos realizados e condições de hidrogenação utilizados.

Identificação	Condição de hidrogenação	Quantidade de hidrogênio ($10^3 molH/m^2$)	Número de ensaios
CR3	Como recebida	0	3
CP1	45 mA/cm ² , 3 dias	10,9	1
CP2	110 mA/cm ² , 3 dias	26,1	1
CP3	45 mA/cm ² , 1 dia, 50%	5,1	2
CP4	45 mA/cm ² , 1 dia, 70%	5,9	1
CP5	110 mA/cm ² , 1 dia, 70%	14,0	1
CP6	45 mA/cm ² , 1 dia, 90%	6,7	2
CP7	45 mA/cm ² , 3 dias, 50%	15,3	1

O material como recebido foi tensionado de forma a avaliar suas propriedades mecânicas e comparar o seu comportamento com cada condição de hidrogenação. Nas amostras hidrogenadas, os efeitos do tempo de carregamento (1 e 3 dias), da densidade de corrente (45 e 110 mA/cm² ou corrente de 180 e 430 mA, respectivamente) e da tensão elástica aplicada (50, 70 e 90% do limite de escoamento) foram analisados de forma a avaliar a criticidade de cada carregamento utilizado.

Para o ensaio sob tensão, no equipamento EMIC, após testes nas amostras hidrogenadas sem tensão e como recebida, uma célula foi fixada de maneira a aplicar

uma carga elástica constante de 50, 70 e 90% do limite de escoamento durante hidrogenação (Figura 28).



Figura 28: Célula utilizada na hidrogenação sob tensão.

3.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foi realizado no microscópio eletrônico de varredura *VEGA3 TESCAN* do Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise do PEMM - COPPE/UFRJ as análises de fractografia das amostras de tração (como recebida e hidrogenadas sem e sob tensão). As fractografias têm o intuito de permitir a observação da mudança do tipo de fratura (dúctil para frágil) de modo a verificar a fragilização pelo hidrogênio com a utilização da técnica de elétrons secundários, a fim de detectar de modo mais claro as nuances do relevo.

3.3.7. Análise numérica

Utilizando análise de elementos finitos no *Ansys® 17.0 Workbench*, foi possível analisar qualitativamente a influência de uma tensão axial aplicada num corpo de prova cilíndrico na migração de hidrogênio em um material com comportamento bilinear e limite de escoamento igual ao obtido no ensaio mecânico.

Levando em consideração a primeira lei de *Fick* e o potencial químico modificado por um estado de tensões (Equações 11 e 20), é possível representar um

fluxo atômico para uma análise transiente estrutural acoplada à difusão. Os parâmetros físicos do hidrogênio utilizados foram: coeficiente de difusão, concentração máxima na rede (produto da solubilidade, massa molecular e fugacidade), coeficiente de expansão linear devido a difusão e volume parcial de hidrogênio.

Com a escolha adequada de malha e elementos para o determinado problema (Figura 29), as condições de contorno foram aplicadas de forma a reproduzir uma força perpendicular à seção útil do corpo de prova mantendo uma extremidade fixa. O acoplamento da migração do hidrogênio foi implementado através de comandos *APDL*, no qual a difusão estrutural e seus parâmetros foram fixados. A solução fornecida contou com a concentração atômica ao longo do corpo de prova através do tempo devido a presença de uma tensão hidrostática no material.

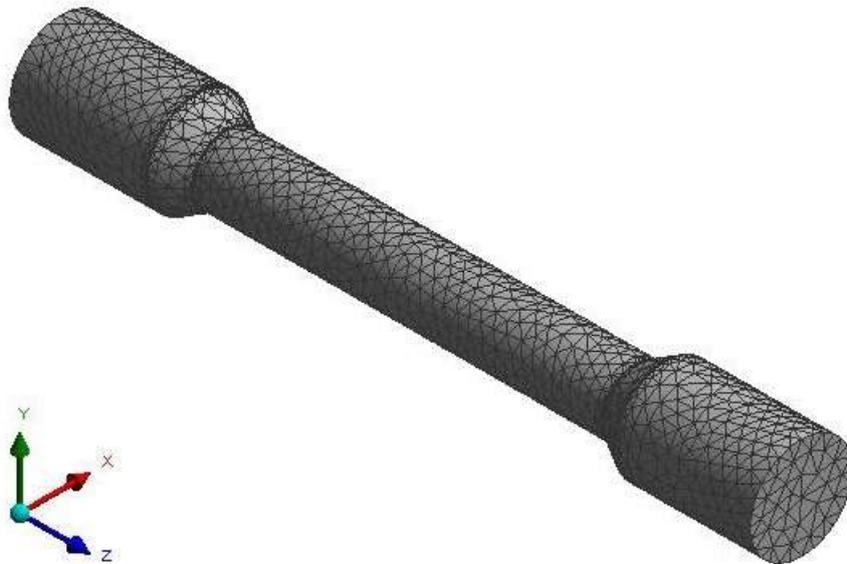


Figura 29: Malha tetraédrica utilizada com escolha de elementos *Solid227* para correto acoplamento.

Para a completa compreensão da concentração necessária de hidrogênio para ocorrência de fratura, uma solução analítica do perfil de concentração foi realizado, segundo Equações 21 e 22, sendo o perfil uma função da distância e do tempo [58]. A partir das imagens obtidas no MEV e com o auxílio do programa de processamento de imagens *Image J*, uma determinada distância de fragilização em que ocorre mudança de mecanismo de fratura foi obtida. Esse valor pôde ser empregado no perfil obtido, extraíndo assim uma concentração crítica para o rompimento do material estudado em cada condição de carregamento elástico aplicado.

$$C(x, t) = \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} \sin \left(\frac{(2n+1)\pi x}{2s} \right) \exp \left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4s^2} \right) \right) \times C_H \quad (22)$$

Onde:

- s é a distância entre a superfície e o centro do material.
- x possui intervalo $0 \leq x \leq s$ e $t \geq 0$.

Um índice de fragilização também pôde ser obtido, onde ele é proporcional ao K aplicado durante hidrogenação. Esse índice é descrito segundo Equação 23 [72], onde o tamanho de trinca crítico a se refere à região dúctil observada nas fractografias em cada condição de tensão aplicada. A intersecção entre a concentração de hidrogênio e o K_{ap} é a concentração crítica para a fratura.

$$K_{ap} = \sigma \sqrt{\pi a} \quad (23)$$

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização microestrutural

4.1.1. Micrografias

Através do microscópio óptico, imagens das direções principais do tubo foram obtidas para analisar possíveis alongamentos cristalográficos oriundos do processo de fabricação. De uma maneira geral, uma microestrutura sem alongamentos foi vista, o que sugere uma considerável isotropia de propriedades mecânicas, se a textura não for considerada. A Figura 30 mostra uma visão tridimensional da microestrutura encontrada.

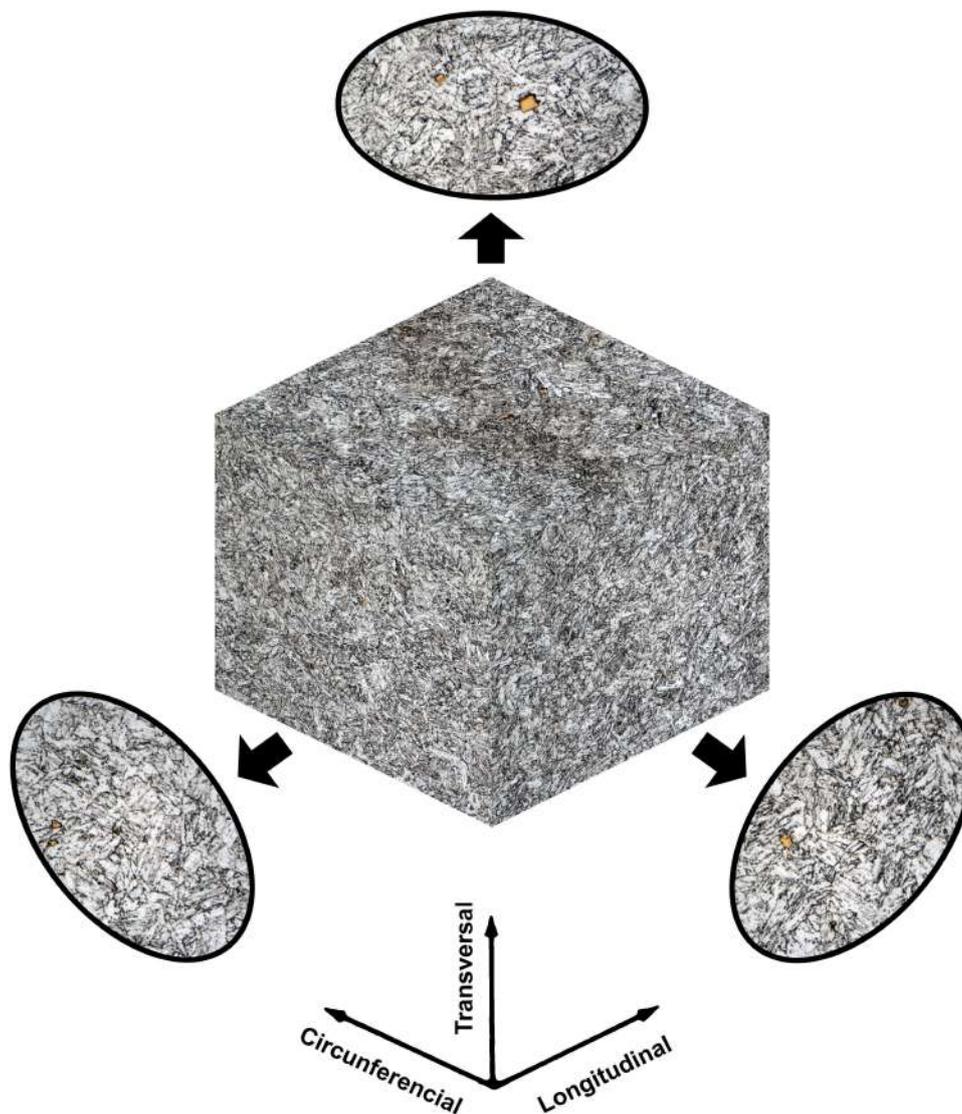


Figura 30: Disposição tridimensional da microestrutura.

Na Figuras 31 e 32 podemos observar nas micrografias a presença de ferrita (fase branca) e carbeto dispersos em cor escura oriundos de um tratamento térmico de revenimento, no qual houve a transformação de martensita em ferrita devido à perda de tetragonalidade. Porém há uma provável formação de austenita retida, sendo necessária uma investigação através de difração de raios X; diversos trabalhos confirmam sua presença na condição temperado e revenido [59, 61, 62].

Ainda é possível notar a presença de precipitados de tamanhos variados (pontos brancos e amarelos na Figura 32(b)), principalmente o nitreto de titânio, TiN, de formato retangular e cor amarelada. Em diferentes estudos, eles são reportados com núcleos de impurezas em seu interior, como óxidos de Al, Mg, Ca ou até mesmo seus respectivos sulfetos [61, 82]. Os precipitados grosseiros podem atuar como fontes de formação de trincas, reduzindo a resistência mecânica do aço, além de agirem como sítios aprisionadores de hidrogênio.

A partir dessas observações, nota-se uma grande quantidade de interfaces na microestrutura, dentre possíveis contornos de ripas, contornos de pacotes, contornos de austenita prévia e interfaces entre precipitados, como $M_{23}C_6$ e TiN, e matriz. É sabido que esses locais são preferenciais para o acúmulo de hidrogênio e consequente formação de trincas e fragilização do material.

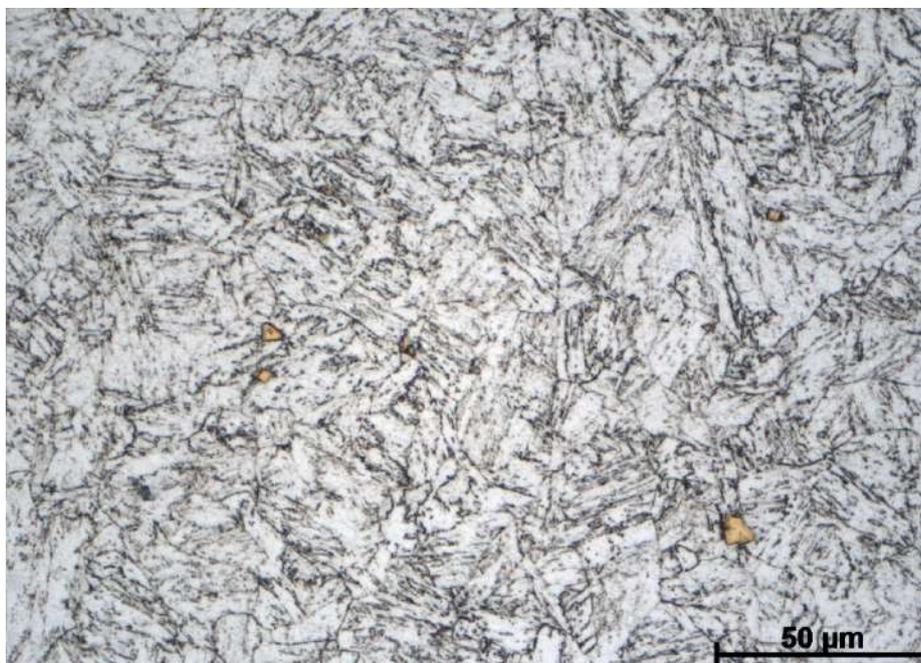


Figura 31: Microestrutura do Super 13Cr obtida por microscopia óptica com aproximação de 500x.



(a)



(b)

Figura 32: Microestrutura do Super 13Cr obtida por microscopia óptica com aproximação de (a) 200x e (b) 1000x.

Michelic *et al.* [82] reportaram sobre os precipitados de titânio em um aço inoxidável ferrítico, adicionados como forma de evitar a sensitização desse aço e a consequente perda da resistência à corrosão. Na caracterização, fica evidente a distinção entre quatro tipos de precipitados de TiN, juntamente com o TiC e Ti(C,N).

O tipo 1 refere-se ao formado por nucleação homogênea imediatamente após a adição de Ti no metal líquido. O do tipo 2 está relacionado com o TiN com um núcleo de óxido (em certos casos, sulfetos ou oxi-sulfetos). Neste caso, esses precipitados são formados por nucleação heterogênea a partir do óxido. Diferentes inclusões não

metálicas podem atuar como potenciais sítios de nucleação. Os autores encontraram núcleos formados por CaO , SiO_2 , MgS e MgO . O do tipo 3 atua como como sítio de nucleação, formando ao seu redor TiC ou Ti(C,N) , algumas vezes combinado com certa quantidade de Nb . Por fim, o do tipo 4 encontra-se na forma de clusters, aglomerados de TiN . Os TiN que precipitam de forma tardia, durante o resfriamento, tendem a se aglomerar [82]. A Figura 33 apresenta os tipos observados nas micrografias realizadas.

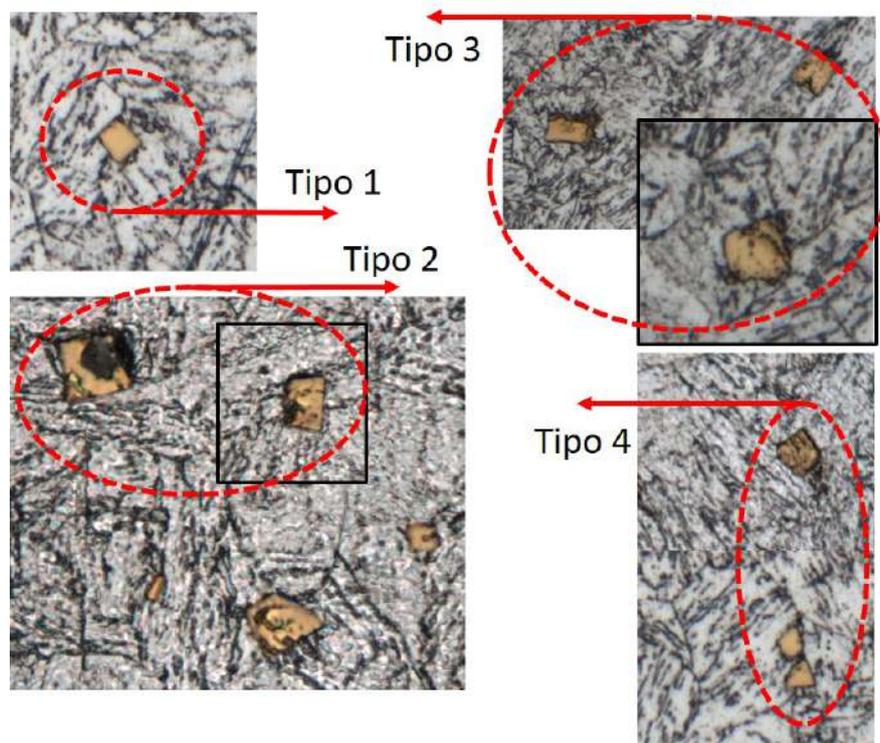


Figura 33: Tipos de precipitado TiN observados em microscopia óptica.

Portanto, a microestrutura observada é consistente com a encontrada na literatura para aços supermartensíticos, como nos trabalhos de Molter [59], Franco [61], Dabah [80] e outros.

4.1.2. DRX

O ensaio de difração foi realizado com o objetivo de identificar as fases presentes para melhor caracterizá-las. Para confirmação dessas fases e seus respectivos planos cristalinos em função do pico originado, foi utilizado o banco de dados gerado a partir da literatura com o auxílio do programa *DIFFRAC.EVA*TM.

O difractograma é apresentado na Figura 34 com a varredura em faixas, velocidades, e incrementos diferentes para melhor visualização de picos mascarados. As fases presentes são:

- Ferrita (α'):

Essa fase é identificada através da presença de picos nos ângulos 2θ de 45, 65, 82 e 116°. Como mencionado, a martensita presente após a têmpera é revenida de forma a perder sua tetragonalidade, porém mantendo uma alta densidade de discordâncias. Dessa maneira a estrutura cristalina CCC é observada. A detecção desses picos em aços martensíticos corrobora fielmente com a literatura [21, 59, 61, 62, 80].

- Austenita retida (γ_{retida}):

O pico CFC de austenita é observado nos ângulos 43 e 51°, sendo ambos de baixas intensidade e próximos ao pico de ferrita, o que dificulta a sua constatação. De fato, depois de uma varredura mais lenta e estreita, foi confirmada sua presença, também encontrada e reportada em estudos anteriores em análises mais detalhadas por DRX e MEV [59, 61, 62]. Nesses trabalhos, essa fase se localizava finamente distribuída entre as ripas de martensita revenida e homogeneamente distribuída pela microestrutura, além de pelos contornos de grãos. É importante ressaltar que essa morfologia não previne a propagação de trincas ao longo das ripas, mas alivia a concentração de tensão causada pelas discordâncias na ferrita, aumentando a tenacidade ao impacto do material [24]. Franco [61] realizou diferentes tratamentos térmicos para obtenção de teores variados de austenita, mas a intensidade vista no difractograma obtido sugere um revenimento simples e, assim, teor próximo a 3% dessa fase.

- TiN:

A observação dos precipitados TiN é dada pelo pico de 42,9°, contudo sem distinção de morfologia, pois todos apresentam estrutura CFC. Um pico de 98° pode ser relacionado a sua presença, necessitando de maiores investigações para afirmação.

- Sulfeto de Manganês e Molibdênio ($MnMo_2S_4$):

Muito embora em sua composição haja enxofre residual do processo siderúrgico com baixíssimos teores, foi possível detectar parte de um pico em 2θ igual a 40°. Desse modo, a indicação desse precipitado é baseada em suposições, não havendo confirmação.

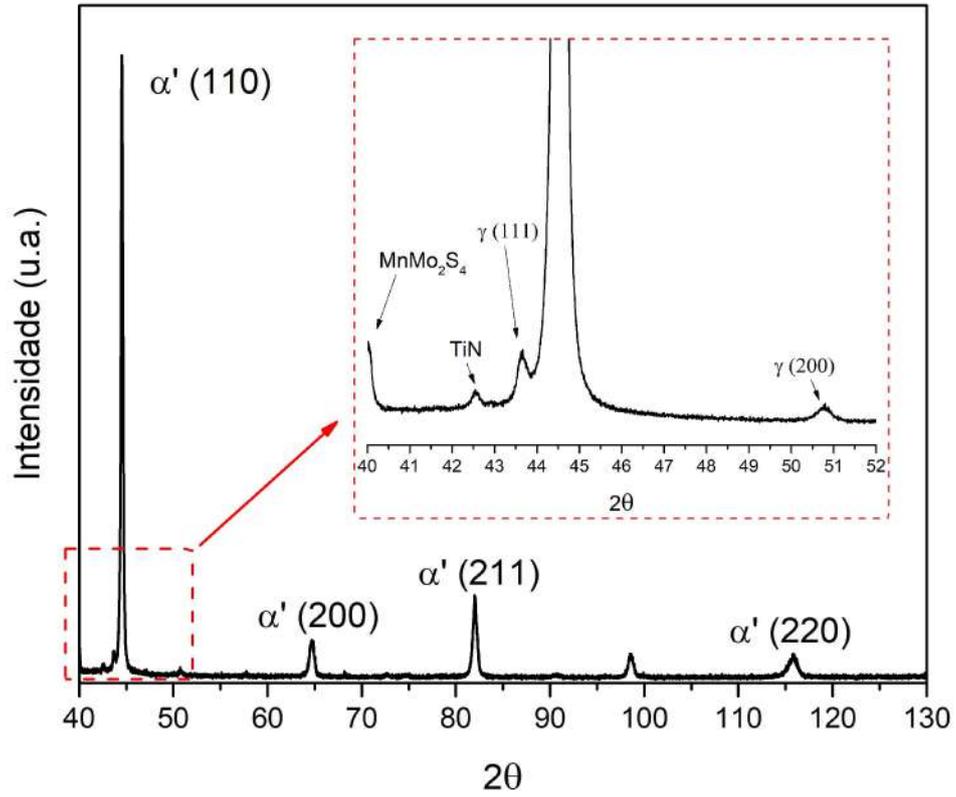


Figura 34: Diffractograma expondo os picos das respectivas fases presentes e alguns possíveis precipitados.

4.2. Análise da interação hidrogênio-metal

4.2.1. Permeação eletroquímica

A Figura 35 mostra as curvas de permeação e reperiênciação do material estudado de uma amostra de 0,44 mm de espessura. Como não houveram atrasos para os inícios das permeações ocorrerem, sugere-se que nenhum bloqueio de hidrogênio aconteceu devido a algum aprisionador forte em ambos os casos [62].

Podemos observar que a curva de reperiênciação é significativamente maior do que a de permeação, isto é, possui um patamar estacionário mais elevado. Tal comportamento é explicado pela presença de aprisionadores no material; é suposto que o hidrogênio foi bloqueado nestes sítios, não sendo capaz de se difundir pela amostra durante o primeiro ensaio. Desse modo, não houve a completa saturação, para que na segunda etapa (reperiênciação) ocorresse o total preenchimento. A austenita retida é considerada como o sítio aprisionador responsável por esse bloqueio.

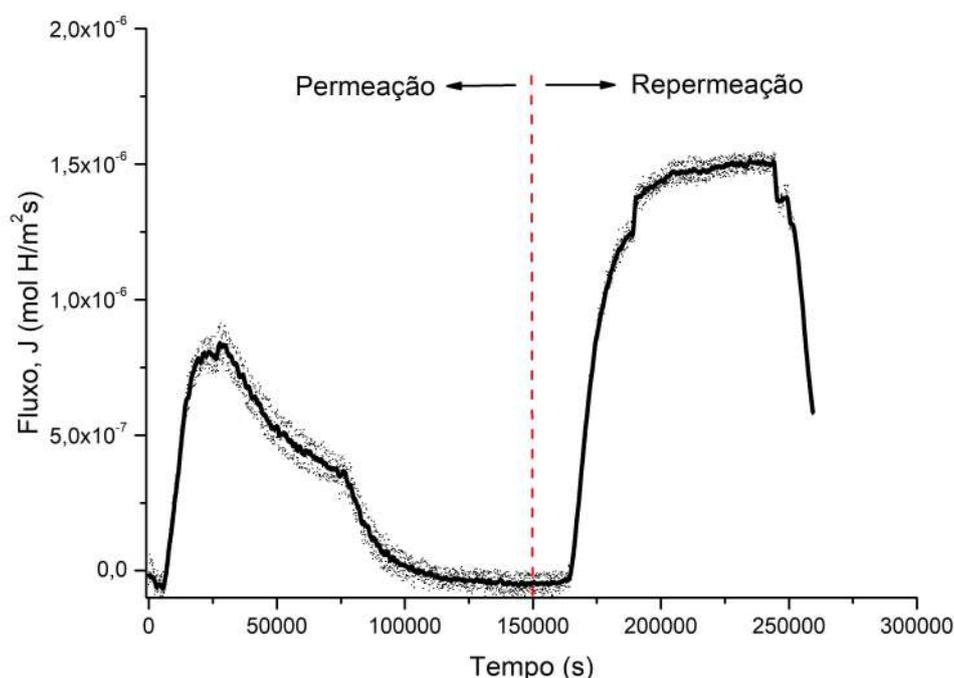


Figura 35: Curva do fluxo de hidrogênio em função do tempo obtida da permeação e da reperiênciação, no primeiro ensaio.

Todas as curvas foram ajustadas segundo a Equação 24 [58], para via de comparação dos resultados experimentais com o esperado teoricamente, e é obtida através da solução matemática da primeira e segunda Lei de *Fick*.

$$J = \left(1 + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^n \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{L^2} \right) \right) \times J_{\infty} \quad (24)$$

As Figuras 36 e 37 apresentam as curvas experimentais e teóricas de permeação e as Tabelas 9 e 10 apresentam os respectivos parâmetros encontrados (segundo equações das seções 2.2.2 e 2.2.3). Ambas demonstraram bons ajustes pela Equação 24.

A causa do decréscimo no fluxo máximo durante a permeação é sugerido como o consumo do hidrogênio pelos aprisionadores, impedindo que ele permeie pela espessura, como mencionado anteriormente.

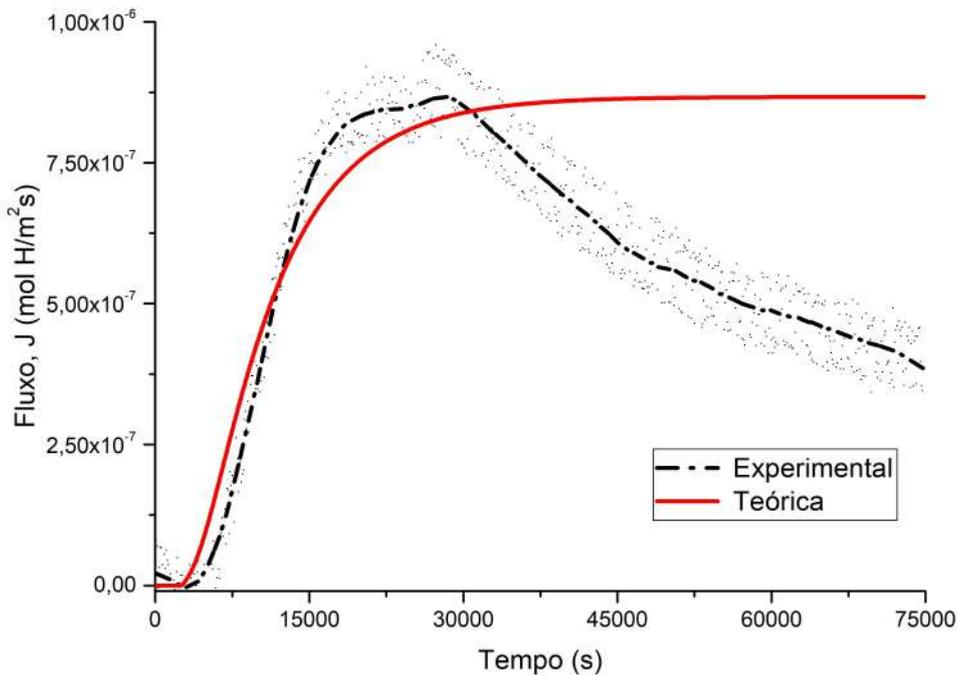


Figura 36: Curvas dos fluxos de hidrogênio experimental e teórica em função do tempo obtidas da permeação, no primeiro ensaio.

Tabela 9: Parâmetros físicos do hidrogênio obtidos da permeação, no primeiro ensaio; parâmetros “app” aparentes e “fit” teóricos.

D_{app} $\left(\frac{m^2}{s}\right)$	D_{fit} $\left(\frac{m^2}{s}\right)$	ϕ_{app} $\left(\frac{molH}{m.s}\right)$	ϕ_{fit} $\left(\frac{molH}{m.s}\right)$	S_{app} $\left(\frac{molH}{m^3}\right)$	S_{fit} $\left(\frac{molH}{m^3}\right)$
$3,0 \times 10^{-12}$	$2,7 \times 10^{-12}$	$3,9 \times 10^{-10}$	$3,8 \times 10^{-10}$	130	142

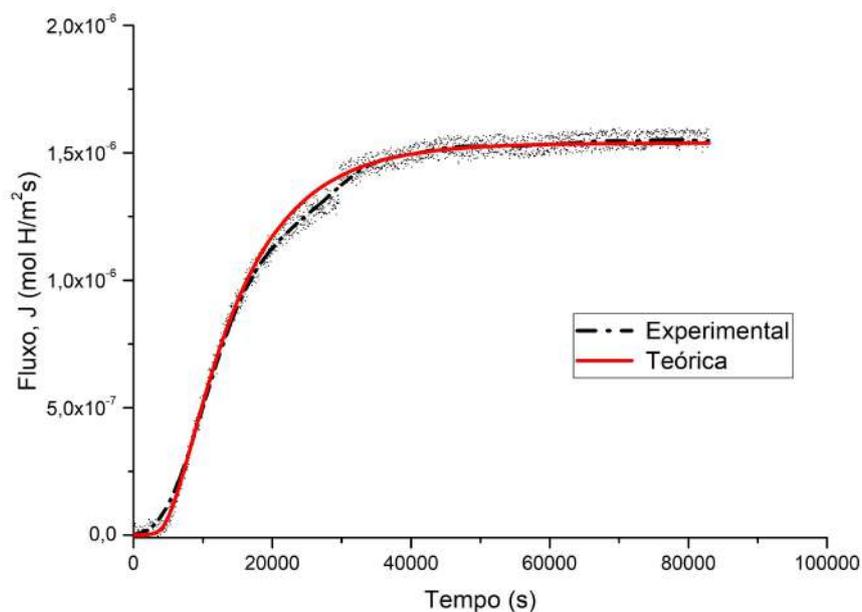


Figura 37: Curvas dos fluxos de hidrogênio experimental e teórica em função do tempo obtidas da permeação, no primeiro ensaio.

Tabela 10: Parâmetros físicos do hidrogênio obtidos da permeação, no primeiro ensaio; parâmetros “app” aparentes e “fit” teóricos.

D_{app} $\left(\frac{m^2}{s}\right)$	D_{fit} $\left(\frac{m^2}{s}\right)$	ϕ_{app} $\left(\frac{molH}{m.s}\right)$	ϕ_{fit} $\left(\frac{molH}{m.s}\right)$	S_{app} $\left(\frac{molH}{m^3}\right)$	S_{fit} $\left(\frac{molH}{m^3}\right)$
$3,4 \times 10^{-12}$	$2,1 \times 10^{-12}$	$6,8 \times 10^{-10}$	$6,8 \times 10^{-10}$	-	-

Os valores obtidos são próximos, com mesma ordem de grandeza no caso do coeficiente de difusão. Como esperado, a diferença pode ser atribuída ao preenchimento parcial durante a primeira permeação, o que permitiu uma mais fácil difusão de hidrogênio pela matriz (mais rápida durante a segunda permeação). O valor de solubilidade não foi levado em consideração em primeiro momento, visto que o limite de saturação não foi atingido e, portanto, não representa a solubilidade total.

Com o objetivo de constatar o fato de o limite de solubilidade não ter sido atingido, um novo ensaio foi realizado com amostra de menor espessura. Com 0,41 mm, foi obtido um aspecto similar ao anterior nesse ensaio, com a permeação apresentando maior fluxo estacionário (Figura 38).

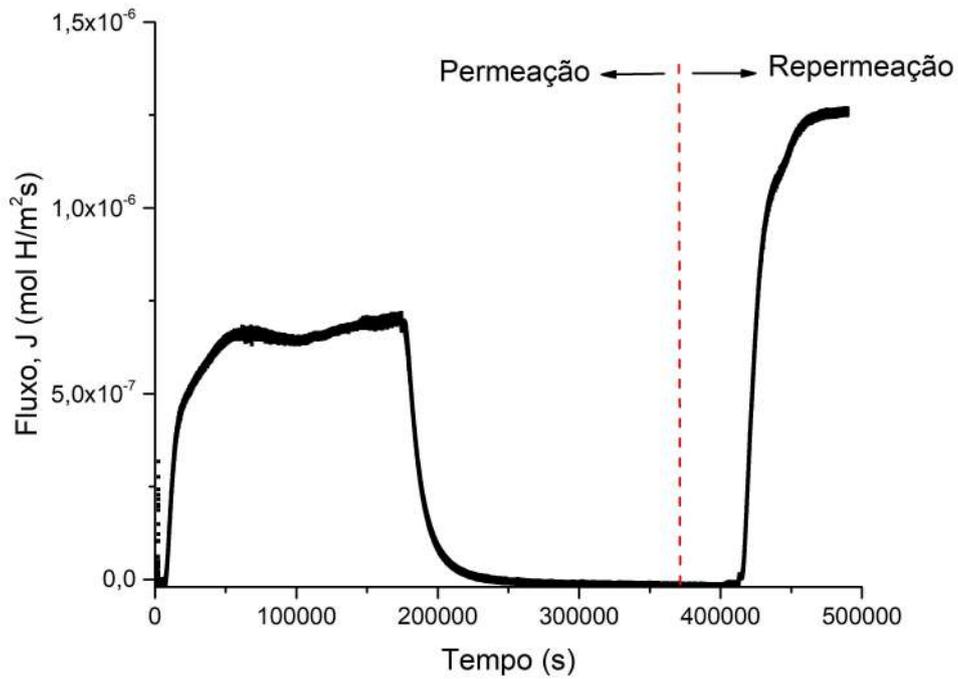


Figura 38: Curva do fluxo de hidrogênio em função do tempo obtida da permeação e da re-permeação, no segundo ensaio.

A Figura 39 e Tabela 11 mostram as curvas obtidas via experimental e teórica e os parâmetros obtidos, respectivamente. Podemos constatar uma leve curva duplo sigmoideal, ocasionada pelas diferentes interfaces presentes (ferrita e ferrita/austenita retida).

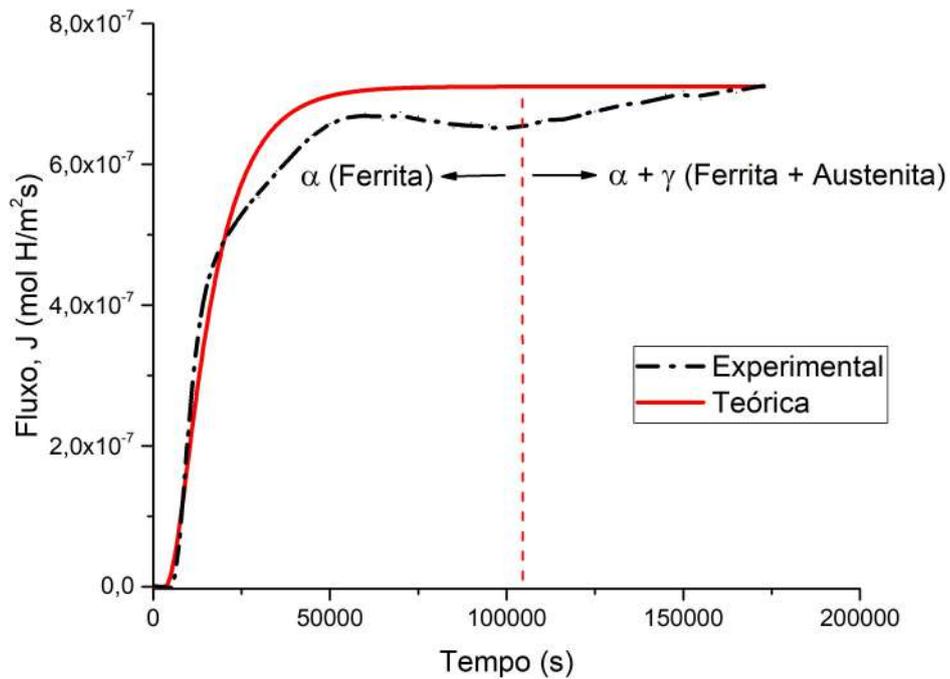


Figura 39: Curvas dos fluxos de hidrogênio experimental e teórica em função do tempo obtidas da permeação, no segundo ensaio.

Tabela 11: Parâmetros físicos do hidrogênio obtidos da permeação, no segundo ensaio; parâmetros “app” aparentes e “fit” teóricos.

D_{app} $\left(\frac{m^2}{s}\right)$	D_{fit} $\left(\frac{m^2}{s}\right)$	ϕ_{app} $\left(\frac{molH}{m.s}\right)$	ϕ_{fit} $\left(\frac{molH}{m.s}\right)$	S_{app} $\left(\frac{molH}{m^3}\right)$	S_{fit} $\left(\frac{molH}{m^3}\right)$
$2,2 \times 10^{-12}$	$1,6 \times 10^{-12}$	$2,9 \times 10^{-10}$	$2,9 \times 10^{-10}$	132	182

Como nota, é importante ressaltar a inviabilidade de uma média dos parâmetros de permeação, em virtude da grande influência da microestrutura local nos valores, mesmo as amostras tendo sido retiradas do mesmo material e direção. Ensaio em amostras mais espessas são necessárias para esse fim, mas julgando pelo tempo de ensaio elevado, temperaturas maiores deveriam ser adotadas. Contudo, boa semelhança nos parâmetros encontrados pode ser vista nos dois ensaios realizados.

4.2.2. TPD

A técnica de dessorção à temperatura programada é bastante utilizada na avaliação dos aprisionadores presentes em amostras de materiais metálicos. De forma qualitativa foi possível distinguir os tipos de aprisionadores presentes no material estudado ao observar os picos encontrados e suas respectivas temperaturas. Essas temperaturas dependem de características metalúrgicas e microestruturais do material e proporcionam informações relevantes sobre os mecanismos de fragilização possíveis.

A Figura 40 apresenta a curva experimental obtida com hidrogenação de 45 mA/cm^2 e de solução idêntica à da permeação durante 1 dia. Nela é também apresentada a deconvolução com os diferentes picos encontrados a partir de um ajuste dos dados experimentais; picos de grande intensidade e largura concernem na junção de vários picos.

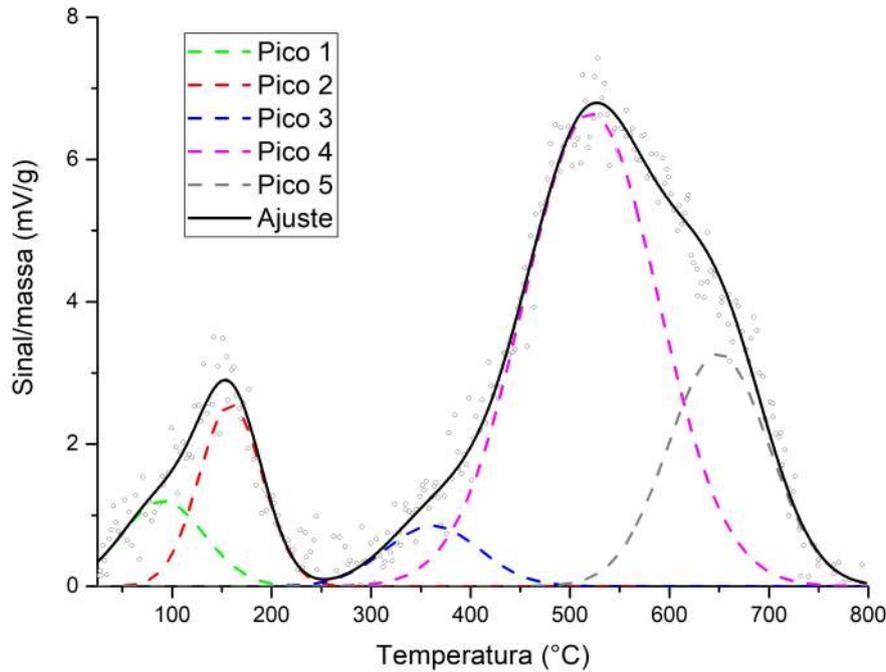


Figura 40: Curva de desorção de hidrogênio, função do sinal recolhido pela temperatura, com a deconvolução dos picos através da gaussiana dos dados adquiridos.

Como visto na seção 2.2.1, o hidrogênio aprisionado em sítios fracos é liberado em baixas temperaturas, e em contrapartida, o que está aprisionado em fortes é somente liberado em temperaturas mais elevadas, ou seja, existe diferença nas energias necessárias para sua liberação [25].

Pode-se notar picos em temperaturas moderadas (até 300 °C) referentes ao hidrogênio difusível na rede cristalina, e aprisionados de forma reversível ou fraca (picos 1 e 2, respectivamente). O segundo pico provavelmente se refere a discordâncias, campos de tensão elásticas e contornos de grãos de mesma fase.

Os picos 3, 4 e 5 representam aprisionadores fortes, e levando em consideração o que pode ser visto na literatura e na microestruturas dos Super 13Cr [59, 61], podem ser associados ao hidrogênio confinado nas interfaces de austenita retida com ferrita e/ou precipitados com a matriz. Garcia *et al.* [62] avaliaram no aço 14% Cr, com certo teor de austenita retida, pico de desorção em torno de 490 °C relativo a ela.

A austenita retida presente é classificada como forte aprisionador devido a sua baixa difusividade e elevada solubilidade de hidrogênio [30], e a natureza da interface com a ferrita, tal como sua morfologia, influenciam no aprisionamento. Se precipitada finamente, gera interfaces mais coerentes, contudo quando se encontra de forma mais volumosa gera interfaces incoerentes. Essa diferença dita a sua força de aprisionamento

e os diferentes picos podem ser concatenados em razão dessa diferença (picos 3 e 4) [50, 52]. Qualquer divergência com a literatura reside na diversidade de teores de austenita encontrados nos aços estudados.

O último pico a temperaturas elevadas pode ser relacionado a precipitados com alta incoerência, como TiN grosseiros, TiC ou até austenita retida muito volumosa, o que atrasou o início da dessorção.

A Tabela 12 apresenta as temperaturas para cada pico, além das faixas e áreas, encontradas no ensaio.

Tabela 12: Detalhamento dos picos de dessorção do hidrogênio obtidos.

Picos	Temperatura (°C)	Faixa ΔT (°C)	Área (°C/g)
1	91	0 - 200	125,3
2	160	60 - 270	204,2
3	360	240 - 490	101,5
4	520	290 - 755	1125,6
5	650	495 - 800	414,2

Para melhor comparação, é interessante comentar que a variação na taxa de aquecimento, tempo, corrente de hidrogenação e método de aquisição de sinal podem influenciar no formato e posição dos picos nas curvas experimentais, o que denota a análise qualitativa dos resultados apresentados. Isso sugere que taxas de aquecimento maiores transladam a curva de dessorção para direita, por exemplo, o que pode causar certa divergência com a literatura. Do mesmo modo, ensaios com aquisição de sinal por espectrômetro podem ter uma perda associada, mascarando picos de liberação, porém com menor ruído nos dados.

4.3. Ensaio de tração uniaxial

4.3.1. Propriedades mecânicas

O ensaio da amostra como recebida teve como objetivo a obtenção das propriedades mecânicas do aço estudado. A Figura 41 apresenta a curva tensão versus deformação obtida com os valores de limite de escoamento, limite de resistência e alongamento expostos na Tabela 13. A partir desses valores, principalmente do alongamento, comparações com amostras hidrogenadas foram feitas.

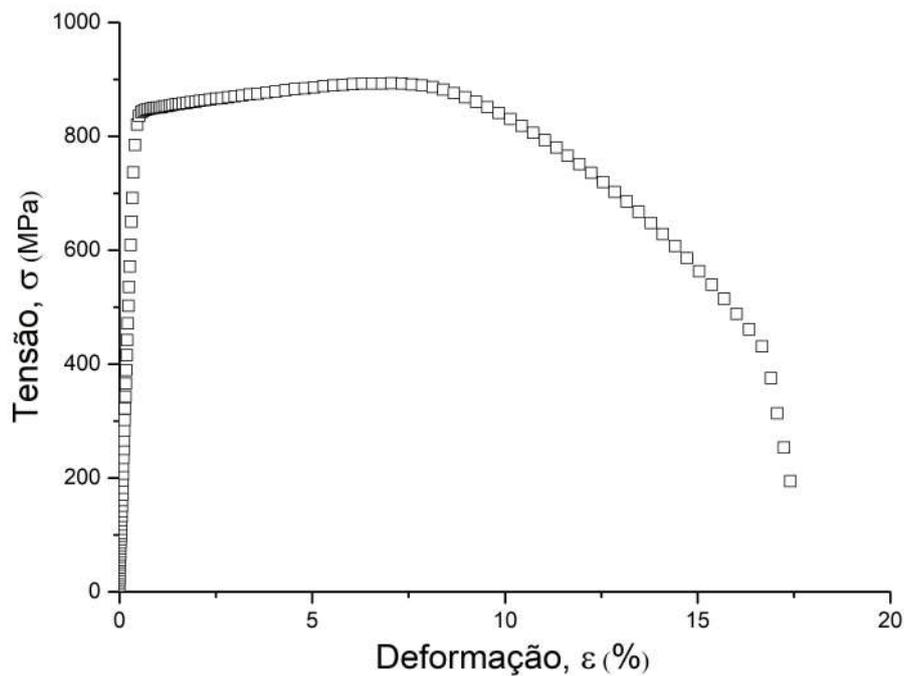


Figura 41: Curva tensão versus deformação do corpo de prova do material como recebido.

Tabela 13: Propriedades mecânicas do Super 13Cr.

Limite de escoamento, σ_{LE} (MPa)	Limite de resistência, σ_{RT} (MPa)	Alongamento (%)
841 ± 2	891 ± 3	17,4

Conforme a Tabela 2, podemos observar propriedades condizentes com o esperado segundo fabricante [13] e norma [9]. Em paralelo à literatura, valores próximos foram obtidos por estudos anteriores [59, 61, 62], o que novamente sugere revenimento simples após têmpera como tratamento térmico.

4.3.2. Comportamento mecânico após hidrogenação

Nessa seção são apresentadas as curvas tensão versus deformação das amostras hidrogenadas. Nelas podemos ver as diferentes condições empregadas, como tempo de carregamento, densidade de corrente e tensão elástica aplicada e seus efeitos, como as alterações ocorridas em relação à como recebida no alongamento. A partir do valor de σ_{LE} , as frações dos carregamentos elásticos para aplicação no equipamento foram obtidos e expressas como porcentagem.

4.3.2.1. Efeito da densidade de corrente

Na Figura 42 é mostrada a curva representando uma densidade de corrente de 45 mA/cm^2 e uma mais elevada de 110 mA/cm^2 . Como esperado, com uma maior corrente atingimos uma maior fragilização. Isso ocorre devido a maior concentração de hidrogênio disponível na superfície da adsorção e a maior fugacidade em correntes mais altas, porém uma corrente muito alta poderia ocasionar a formação de bolhas, que atrapalhariam na absorção do hidrogênio.

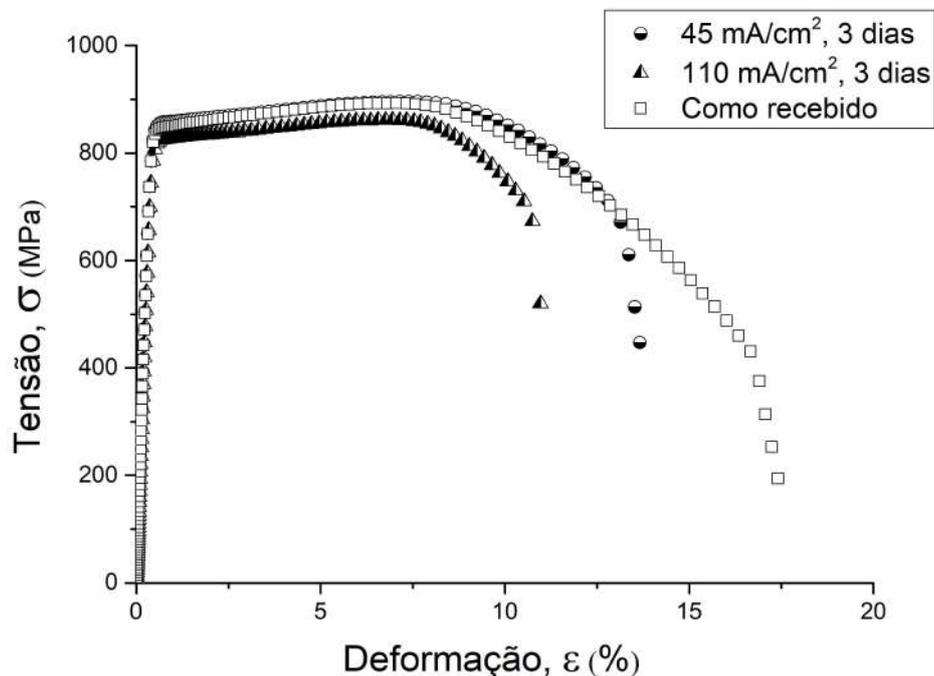


Figura 42: Curvas tensão versus deformação para amostras hidrogenadas com densidades de corrente distintas comparadas com a como recebida.

Uma maior concentração de hidrogênio disponível implica em uma maior concentração ao longo do material. Isso ocorre devido ao maior fluxo de hidrogênio a

permear na amostra, representando numa maior probabilidade de mecanismos de fragilização aconteceram.

Quando é aplicada uma tensão no carregamento (Figura 43), podemos observar uma perda no alongamento ainda maior. Para tempos menores de hidrogenação, a fragilização é maior com uma tensão. De forma análoga, isso é também visto para densidade de corrente menores e com tensões durante carregamento. Essa maior fragilização sugere que a aplicação de uma carga tem maior contribuição na fragilização do material.

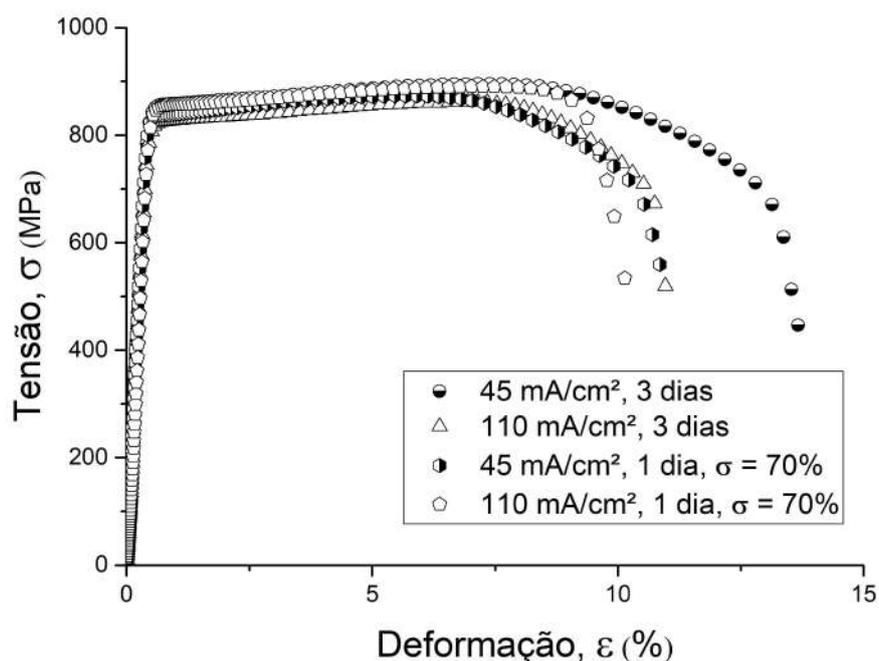


Figura 43: Curvas tensão versus deformação para amostras hidrogenadas variando tempo, densidade de corrente e tensão (sem e com 70%).

A Figura 44 apresenta a variação no alongamento e a consequente fragilização graças a combinação de carregamentos. Em teoria, tempos menores fornecem concentrações de hidrogênio pela distância inferiores a tempos maiores. Como visto na Figura 42, densidade de corrente menor possui uma menor oferta de hidrogênio e portanto, menores concentrações pela distância. Desse modo, maiores valores desses parâmetros causariam menores alongamentos, contudo, a criticidade de uma tensão elástica durante carregamento mostra que para menores valores, há maior fragilização devido a carga aplicada na hidrogenação.

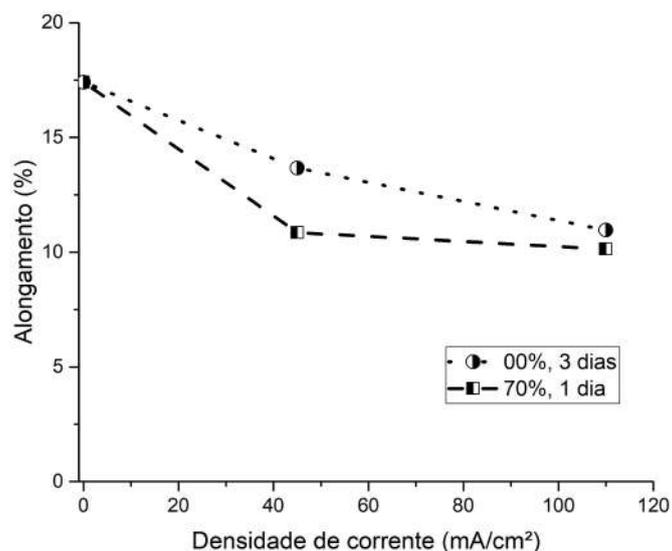


Figura 44: Alongamento versus densidade de corrente para casos sem tensão e 3 dias de carregamento e com 70% e 1 dia.

4.3.2.2. Efeito do tempo

Como forma de averiguar melhor o impacto do tempo de carregamento, para uma mesma densidade de corrente e tensão, diferentes tempos foram adotados. Foi observado que há uma significativa perda de ductilidade por efeito de um maior tempo (Figura 45). Em adição, com uma tensão, é possível observar também maiores fragilizações.

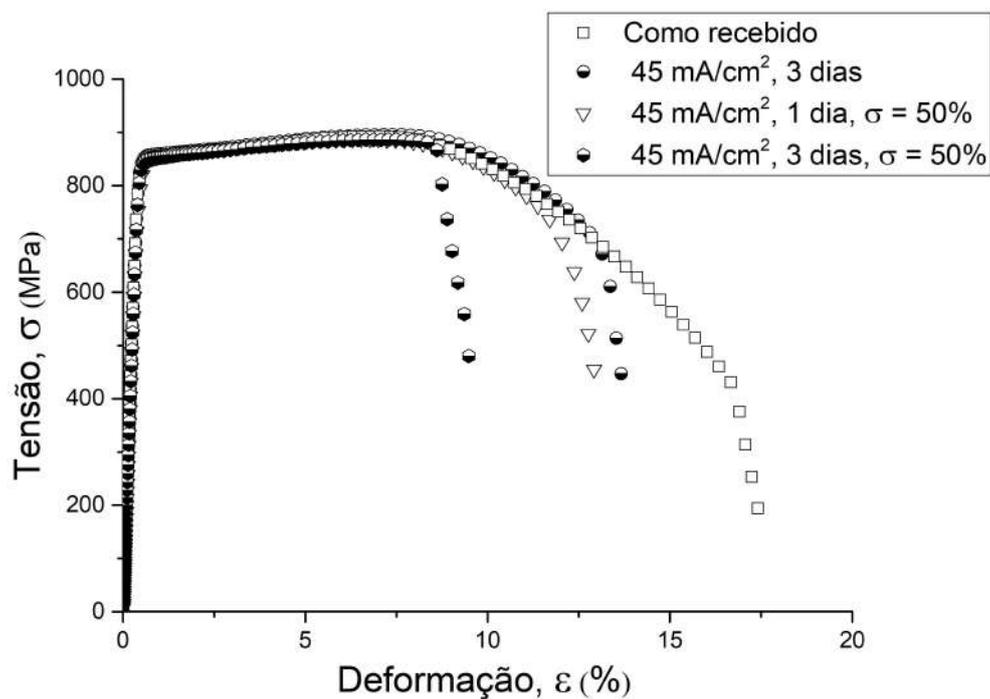


Figura 45: Curvas tensão versus deformação para amostras hidrogenadas com 45 mA/cm^2 variando tempo e tensão (sem e com 50%).

Como representado na Figura 46 a seguir, o alongamento de fato teve uma perda considerável com o maior tempo. Novamente, concentrações de hidrogênio pela distância são maiores para tempos mais longos, isto é, maior preenchimento é alcançado. Podemos afirmar que há maior probabilidade de ser adquirida uma concentração de hidrogênio necessária para a fratura ao longo do material. Associada a uma tensão, tem-se uma maior fragilização.

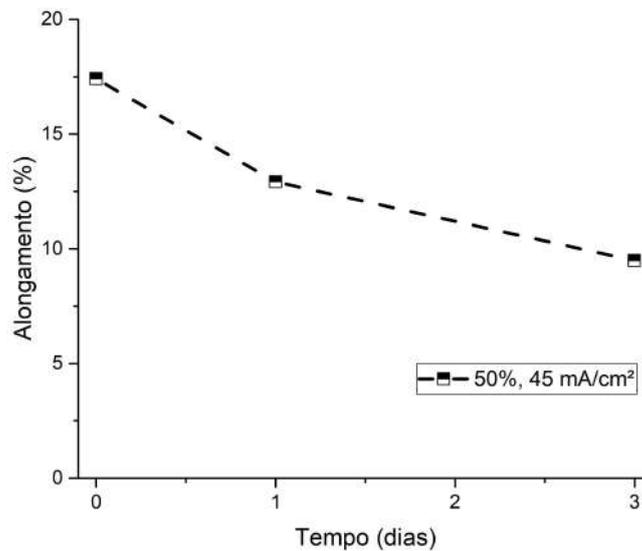


Figura 46: Alongamento versus tempo de carregamento para caso com tensão de 50%

4.3.2.3. Efeito da tensão elástica

Como fator de maior relevância, a tensão elástica foi variada em função da mesma densidade de corrente (45 mA/cm^2) e tempo (1 dia), e exposta na Figura 47. Com base nos resultados é constatado que para maiores tensões aplicadas, há menor ductilidade. Pode-se dizer que devido a frações crescentes de carga, concentrações de tensão mais severas ocorrem. Isso representa maior influência do estado mecânico, não somente na forma de preenchimento do hidrogênio (ou seja, sua migração durante hidrogenação), como também na facilidade de ocorrerem mecanismos deletérios na microestrutura.

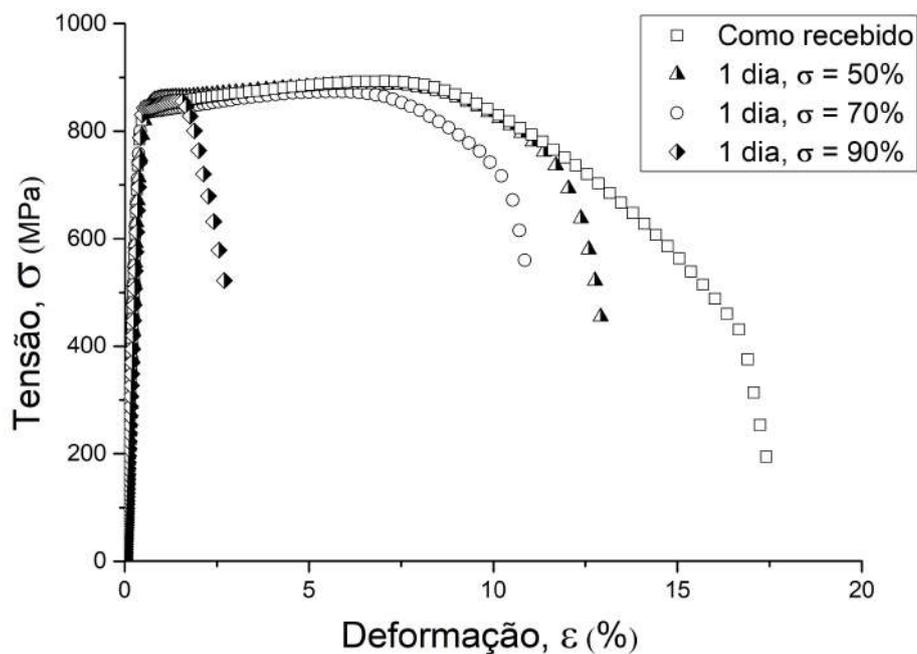


Figura 47: Curvas tensão versus deformação para amostras hidrogenadas sob tensão.

Na Figura 48 é notada uma queda apreciável de redução de área conforme maiores cargas são aplicadas, o que denota uma fragilização crescente no material. Muito embora o coeficiente de difusão caia quando são iniciadas cargas em domínios microplásticos (maiores ou iguais a 90%) [47], o que levaria, em teoria, a menores fragilizações, porém isso não é observado. A queda na ductilidade mostra que o efeito de uma tensão elevada é suficiente para que mecanismos sejam ativados e uma concentração de hidrogênio crítica para a microestrutura seja mais facilmente atingida localmente.

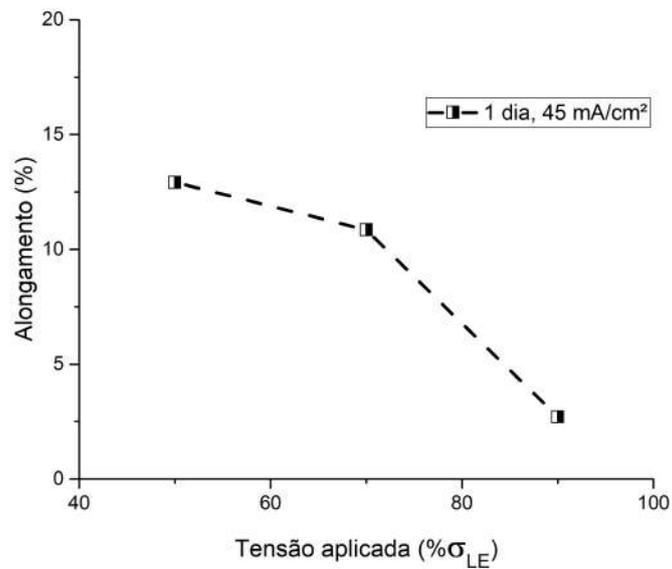


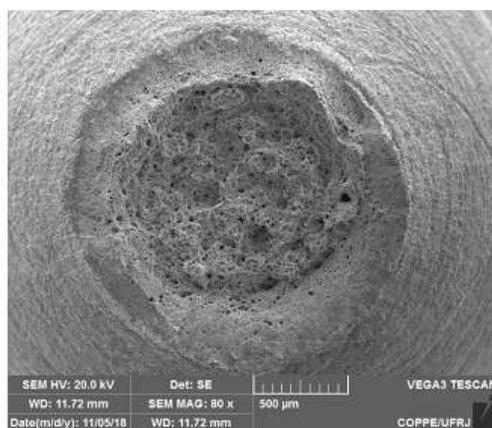
Figura 48: Alongamento versus tensão elástica aplicada.

Esse comportamento sugere uma transição com uma queda brusca no alongamento conforme maiores tensões são aplicadas. Essa transição é semelhante à transição dúctil-frágil de metais com estrutura cristalina CCC e pode representar um método interessante na avaliação da fragilização pelo hidrogênio devido a uma carga elástica atuando no material, onde à medida que há o aumento da carga, maiores fragilizações ocorrem.

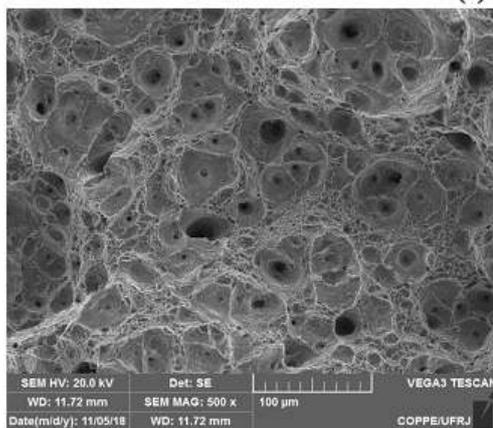
4.4. Análise fractográfica

4.4.1. Como recebida

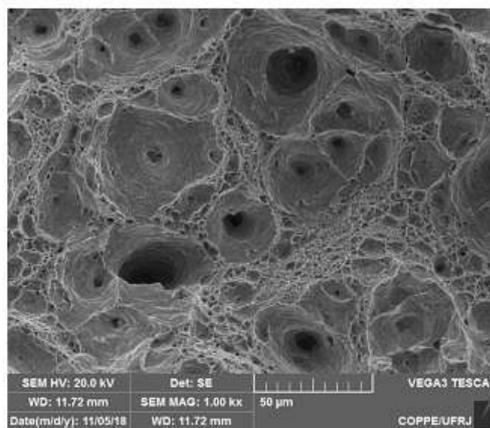
A Figura 49 mostra a fractografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra como recebida. A superfície de fratura apresenta uma deformação considerável (grande redução de área). A presença de *dimples* pode ser notada, característica de fratura dúctil. Sua formação é provavelmente iniciada em partículas de segunda fase, como precipitados e inclusões, com o TiN sendo o mais provável no interior dos *dimples*.



(a) 80x - CR3



(b) 500x



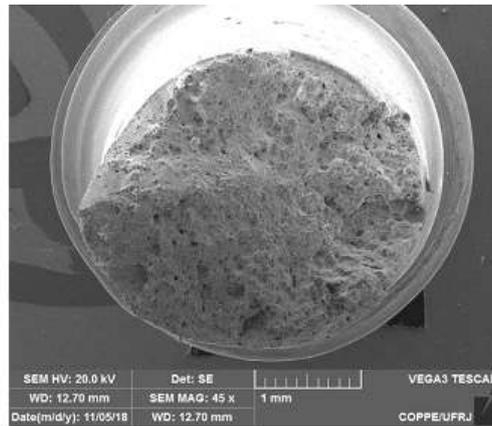
(c) 1000x

Figura 49: Superfície de fratura da amostra como recebida.

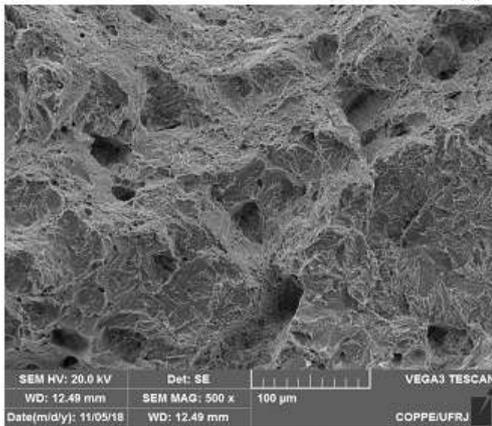
4.4.2. Efeito da densidade de corrente

As Figuras 50 e 51 mostram as amostras hidrogenadas por carregamento catódico durante 3 dias com densidades de corrente de 45 e 110 mA/cm^2 , respectivamente. A análise da superfície remonta a fraturas frágeis, com características como baixa redução de área, diminuição no tamanho dos *dimples* e regiões com facetas de quasi-clivagem ao

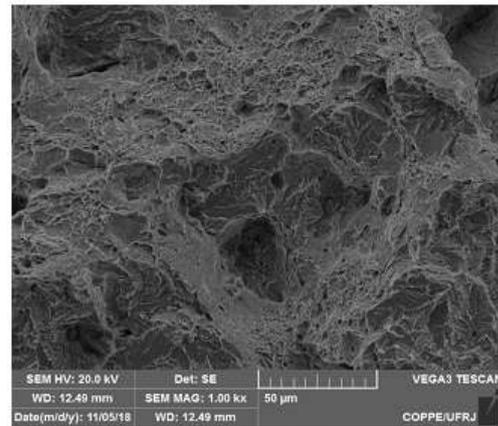
redor de partículas de segunda fase. Além disso, observa-se a presença de microtrincas no interior de algumas partículas, que são formadas nas inclusões através do mecanismo de decoesão entre a matriz e as partículas de segunda fase. A diferença entre a variação na corrente é clara na maior fragilização ocorrida com densidade maior. Assim, uma maior oferta de hidrogênio leva a maiores perdas no material e são verificados menos *dimples* e mais regiões de clivagem.



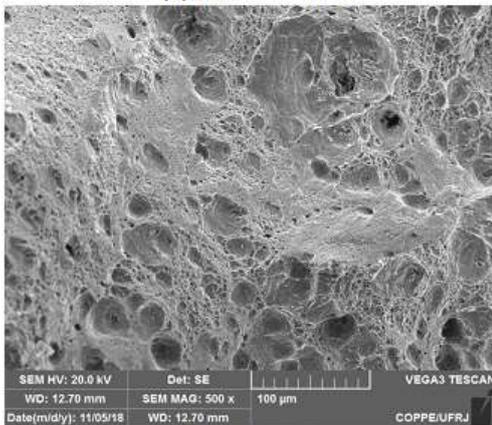
(a) 45x - CP1



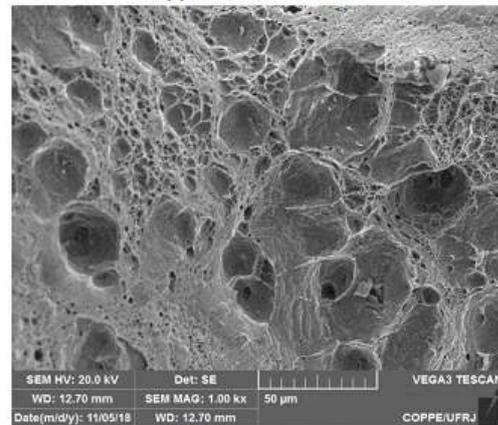
(b) 500x - borda



(c) 1000x - borda

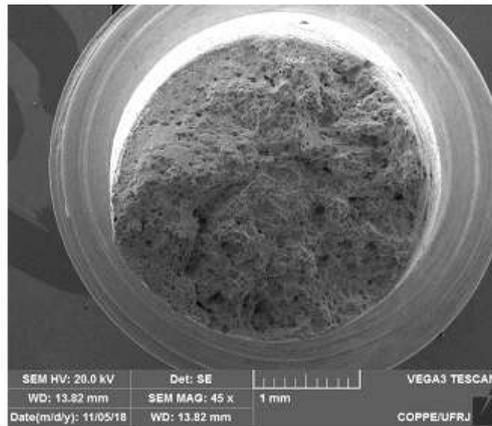


(d) 500x - centro

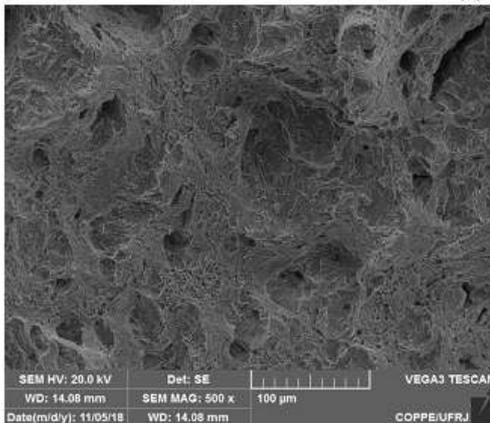


(e) 1000x - centro

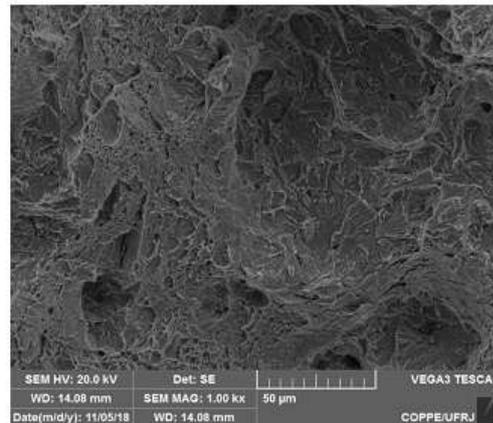
Figura 50: Superfície de fratura da amostra hidrogenada com densidade de corrente de 45 mA/cm^2 por 3 dias.



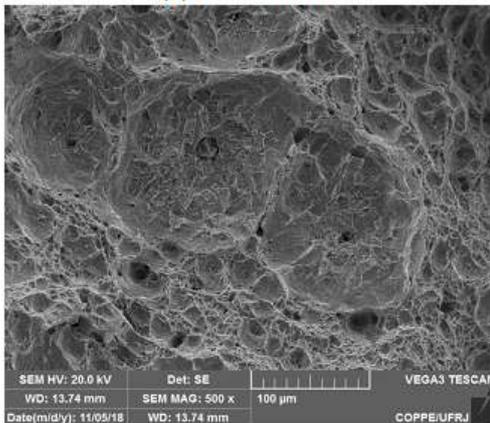
(a) 45x - CP2



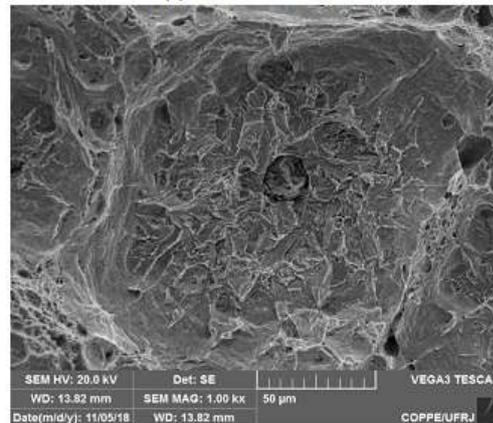
(b) 500x - borda



(c) 1000x - borda



(d) 500x - centro



(e) 1000x - centro

Figura 51: Superfície de fratura da amostra hidrogenada com densidade de corrente de 110 mA/cm^2 por 3 dias.

As Figuras 52 e 53 mostram as amostras hidrogenadas por carregamento catódico durante 1 dia e carga elástica de 70% com densidades de corrente de 45 e 110 mA/cm^2 , respectivamente. De maneira análoga as Figuras 50 e 51, é visto que maiores densidades de corrente levam a menores deformações e maior aspecto frágil. Mesmo com o tempo reduzido (menor extensão da região frágil), a maior carga elástica forneceu maiores perdas se compararmos com a Figura 54, o que repercute numa grande influência do estado de

tensões na formação de defeitos, por exemplo.

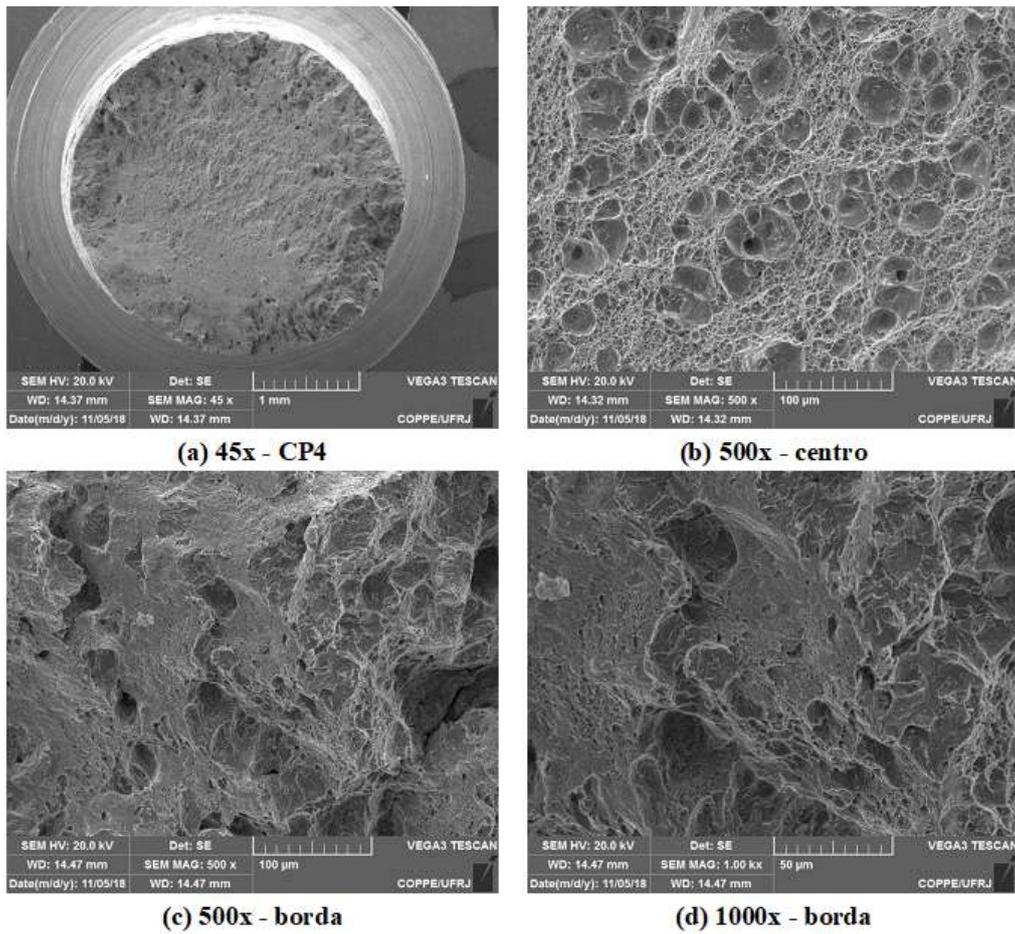


Figura 52: Superfície de fratura da amostra hidrogenada com densidade de corrente de 45 mA/cm^2 , 1 dia e 70% do limite de escoamento.

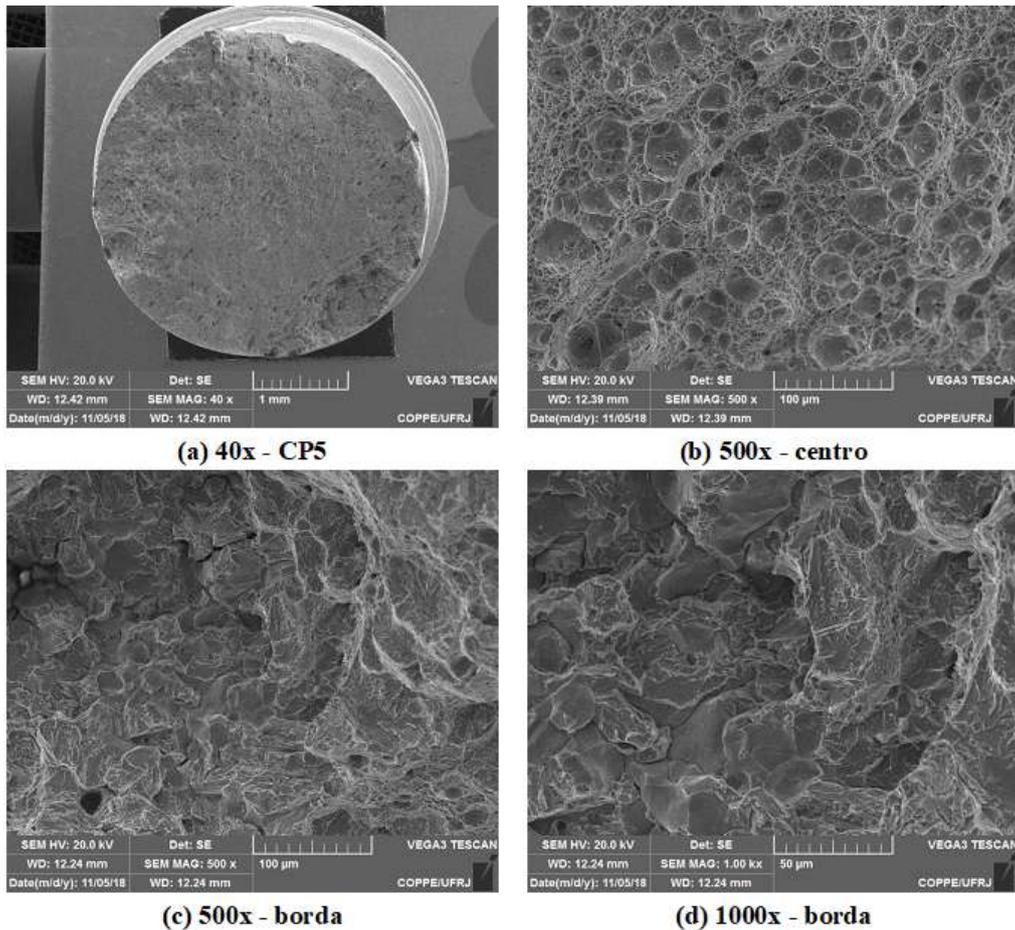
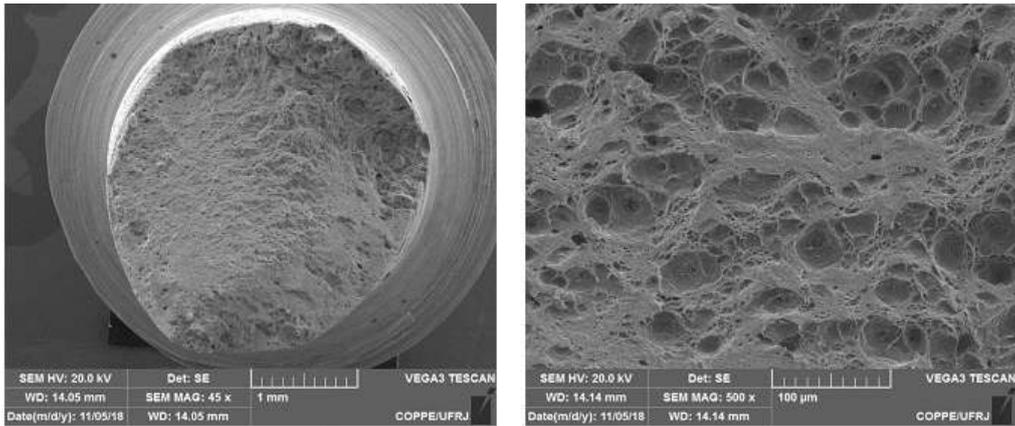


Figura 53: Superfície de fratura da amostra hidrogenada com densidade de corrente de 110 mA/cm^2 , 1 dia e 70% do limite de escoamento.

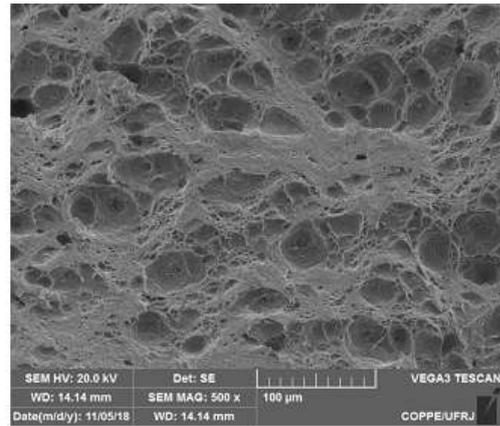
4.4.3. Efeito do tempo

As Figuras 54 e 55 mostram as amostras hidrogenadas por carregamento catódico durante 1 e 3 dias com densidade de corrente de 45 mA/cm^2 e carga elástica de 50%, respectivamente. Podemos observar uma menor redução de área em comparação com as amostras sem aplicação de carga elástica, com maior gravidade quanto mais longo é o tempo de carregamento. O reflexo dessa gravidade consiste na larga região frágil encontrada, ou seja, temos uma extensão até o centro da amostra que não é observada em tempos menores.

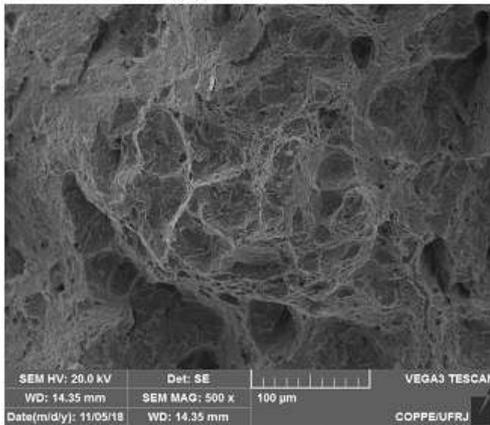
Morfologicamente, as regiões próximas a borda apresentam quasi-clivagem, porém com maior tempo de hidrogenação também é visto no centro esse aspecto frágil. A amostra hidrogenada por 1 dia apresenta no centro aspecto dúctil.



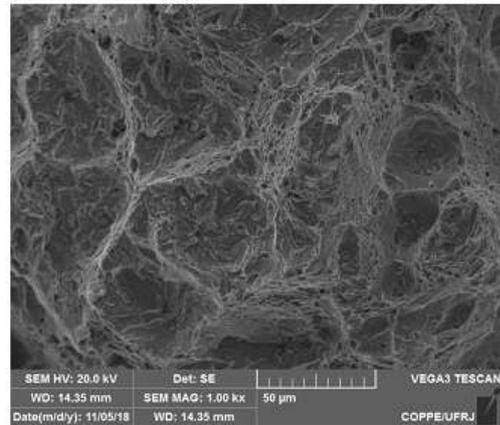
(a) 45x - CP3



(b) 500x - centro

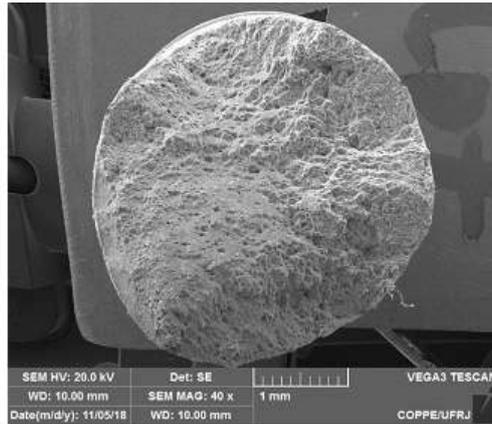


(c) 500x - borda

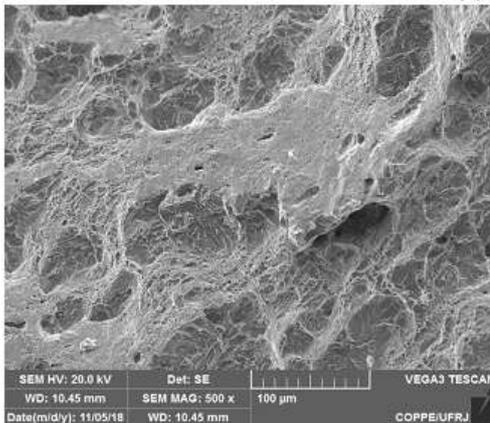


(d) 1000x - borda

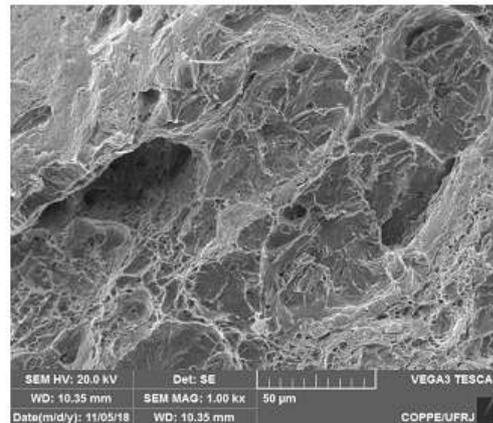
Figura 54: Superfície de fratura da amostra hidrogenada com densidade de corrente de 45 mA/cm^2 , 1 dia e 50% do limite de escoamento.



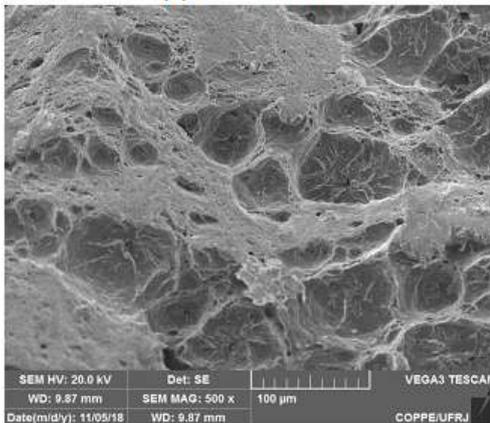
(a) 40x - CP7



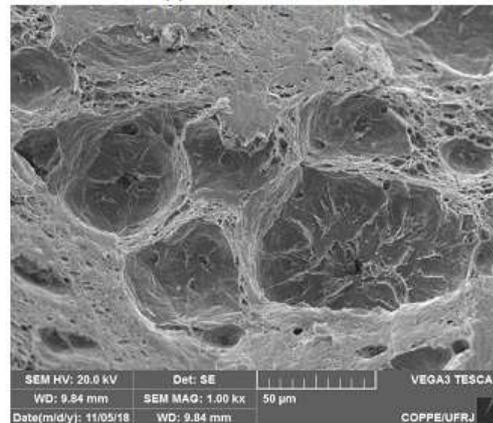
(b) 500x - borda



(c) 1000x - borda



(d) 500x - centro



(e) 1000x - centro

Figura 55: Superfície de fratura da amostra hidrogenada com densidade de corrente de 45 mA/cm^2 , 3 dias e 50% do limite de escoamento.

4.4.4. Efeito da tensão elástica

A Figura 56 mostra a amostra hidrogenada durante 1 dia e carga elástica de 90%, com densidade de corrente de 45 mA/cm^2 . Nela pode ser observada a maior severidade de carregamento através de uma região frágil acentuada, mesmo com menores tempo e corrente. A presença de facetas de quasi-clivagem bem definidas expressa o porquê do

comportamento mecânico com baixíssimo alongamento. Como mencionado, mesmo que a difusividade seja mais lenta ao se aproximar de um regime plástico [47], uma taxa elevada de formação de defeitos devido à tensão aplicada e à presença de hidrogênio torna mais provável a ocorrência de mecanismos fragilizantes.

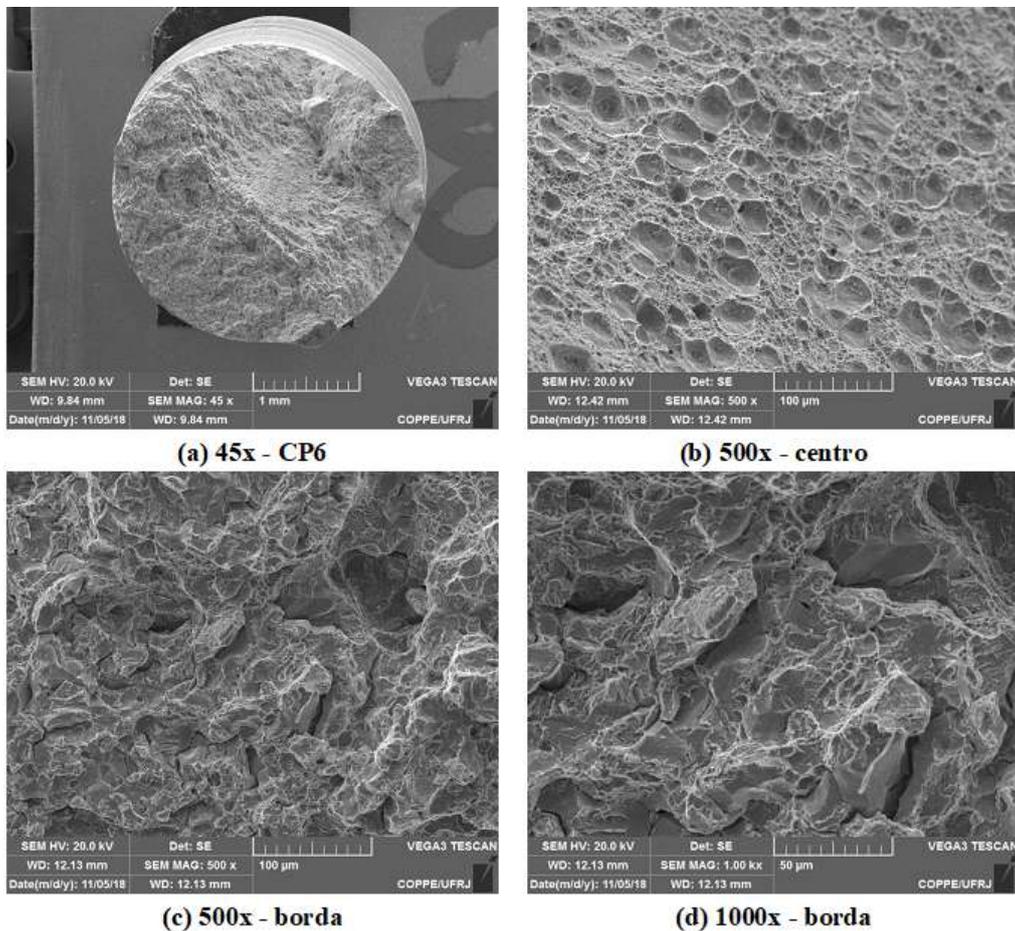


Figura 56: Superfície de fratura da amostra hidrogenada com densidade de corrente de 45 mA/cm^2 , 1 dia e 90% do limite de escoamento.

Em última análise, todas as regiões centrais possuem característica dúctil, com *dimples*. Contudo, amostras com maiores densidades de corrente e maiores tempos de hidrogenação possuem maior aspecto de fratura frágil, assim como extensão frágil. Do mesmo modo, amostras com maiores tensões aplicadas, embora tenham o centro predominantemente dúctil, têm aumento na extensão frágil quanto maior é a carga usada.

A presença do hidrogênio atua sinergicamente com a tensão, influenciando na mudança de mecanismo de fratura. O estado de tensões e o acúmulo de hidrogênio facilitam a ocorrência de mecanismos que propiciam a formação de trincas e causam a diminuição da tenacidade à fratura. Com isso, a ruptura do material ocorre com menor ductilidade, conforme maiores concentrações de tensão e de hidrogênio são alcançados.

4.5. Cálculo da concentração de hidrogênio

Para o melhor entendimento da interação do hidrogênio com o material em função de uma carga constante, uma modelagem da migração atômica foi realizada. A Figura 57 apresenta o corpo de prova utilizado sob carga elástica constante com saturação de átomos de hidrogênio. A partir do momento $t = 0$, tem-se a sua movimentação para regiões de maior concentração de tensão (no caso, o adocçamento entre o comprimento útil e a rosca). Outro ponto interessante é o aumento da concentração de hidrogênio, que é explicada pela expansão da rede cristalina devido a força axial imposta. Essa expansão da rede provoca uma maior solubilidade aparente. Este fato se repete de maneira crescente conforme aumentamos a carga utilizada.

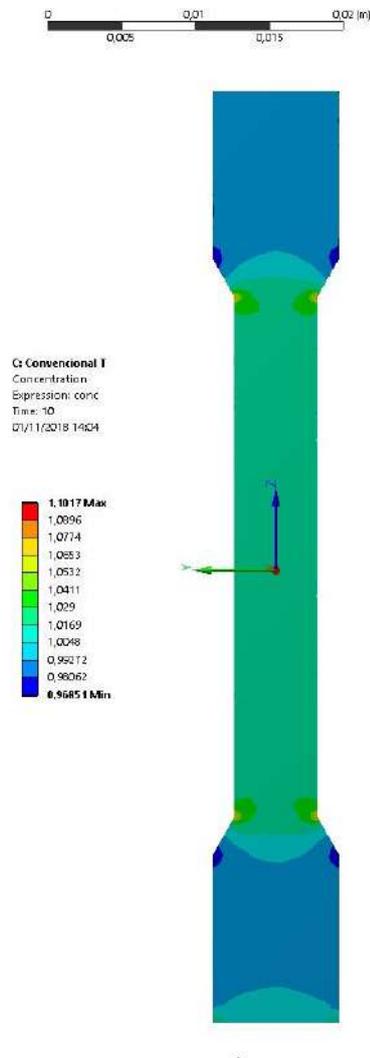


Figura 57: Concentração de hidrogênio numa seção reta transversal ao corpo de prova sob tensão elástica; realizado no *Ansys*[®].

Quando adicionadas heterogeneidades no material, como vazios e esferas de composição distinta (Figura 58), um efeito idêntico é observado: há uma concentração de tensão e, conseqüentemente, migração e aumento local da concentração de hidrogênio ao redor desses defeitos. Esses vazios e esferas representam precipitados e/ou lacunas com diâmetro de aproximadamente $10 \mu m$. Em relação à microestrutura, heterogeneidades ou defeitos como precipitados (TiN, TiC *etc*) e interfaces entre diferentes fases e/ou grãos são exemplos de potenciais segregadores de hidrogênio devido ao seu aprisionamento e, como visto na simulação realizada, causam concentração de tensões com migração do hidrogênio.

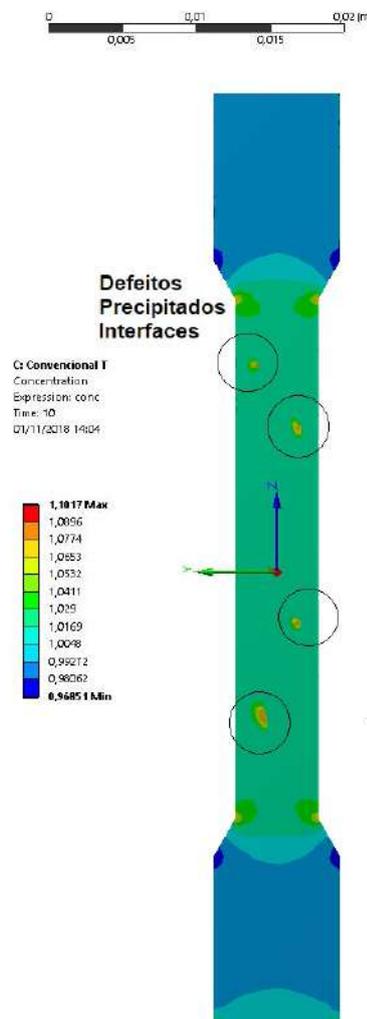


Figura 58: Concentração de hidrogênio numa seção reta transversal ao corpo de prova com evidência nos defeitos; realizado no *Ansys*®.

É sabido que uma tensão elástica aplicada ao material causa a movimentação do hidrogênio para concentradores, sejam geométricos ou microestruturais, e o aumento da concentração local do átomo. Esse efeito é adicionado ao próprio aprisionamento de

hidrogênio nos defeitos microestruturais. Em conjunto com os resultados de tração obtidos, nota-se que maiores cargas aumentam a fragilização, independente do efeito dela no coeficiente de difusão (diminuição desse parâmetro) [47]. Portanto, em um mesmo tempo e corrente de carregamento, a probabilidade de se atingir uma condição crítica para a mudança de mecanismo de fratura é maior em frações maiores de tensão, e com isso uma maior região frágil é observada.

Para estimar essa concentração necessária à fratura, um perfil pode ser levantado em função da distância da superfície do corpo de prova utilizado nos ensaios de tração, segundo Equação 22, e é mostrado na Figura 59. Nela podemos observar a variação da concentração em tempos distintos e em função do diâmetro da amostra, sem aplicação de tensão e com coeficiente de difusão de $2,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. A hidrogenação ocorre na superfície da amostra, com o preenchimento de hidrogênio até o centro em um tempo t . A saturação de hidrogênio (total preenchimento) acontece a partir de pelo menos 100 dias, com aproximadamente 11 dias necessários para o início do regime estacionário. Isso mostra o quão lenta é a difusão no material estudado. Com a utilização de 1 e 3 dias como parâmetros de hidrogenação, a diferença nos perfis pode ser constatada. O eixo da concentração é representado pela fração de hidrogênio na amostra, sendo a concentração disponível na superfície igual a 1 - é possível multiplicar essa fração pela solubilidade aparente obtida experimentalmente e encontrar um valor em $\text{mol H}/\text{m}^3$.

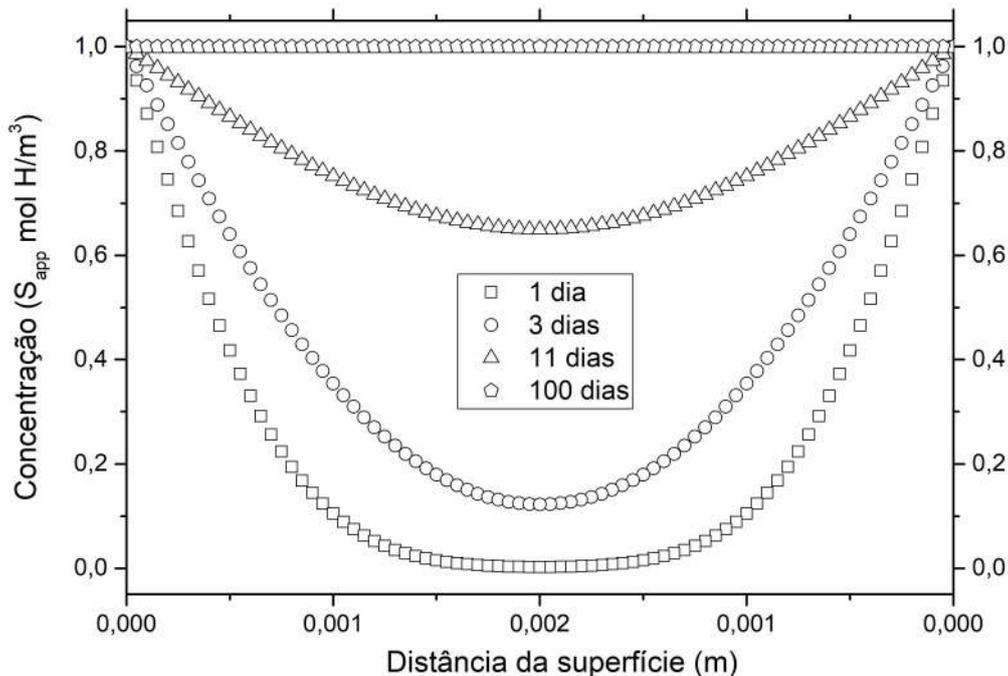


Figura 59: Perfil de concentração para tempos de carregamento distintos em função da distância da superfície.

Com a Equação 21, pode-se estimar a concentração de hidrogênio na amostra em função da tensão aplicada. Como visto, a expansão da rede e a criação de aprisionadores reversíveis causam o aumento da solubilidade aparente e da concentração [47]. Com isso, a Equação 22 fornece perfis diferentes dos apresentados anteriormente. A Figura 60 os mostra em função da distância da superfície e dos parâmetros do ensaio sob tensão (1 dia e 45 mA/cm^2).

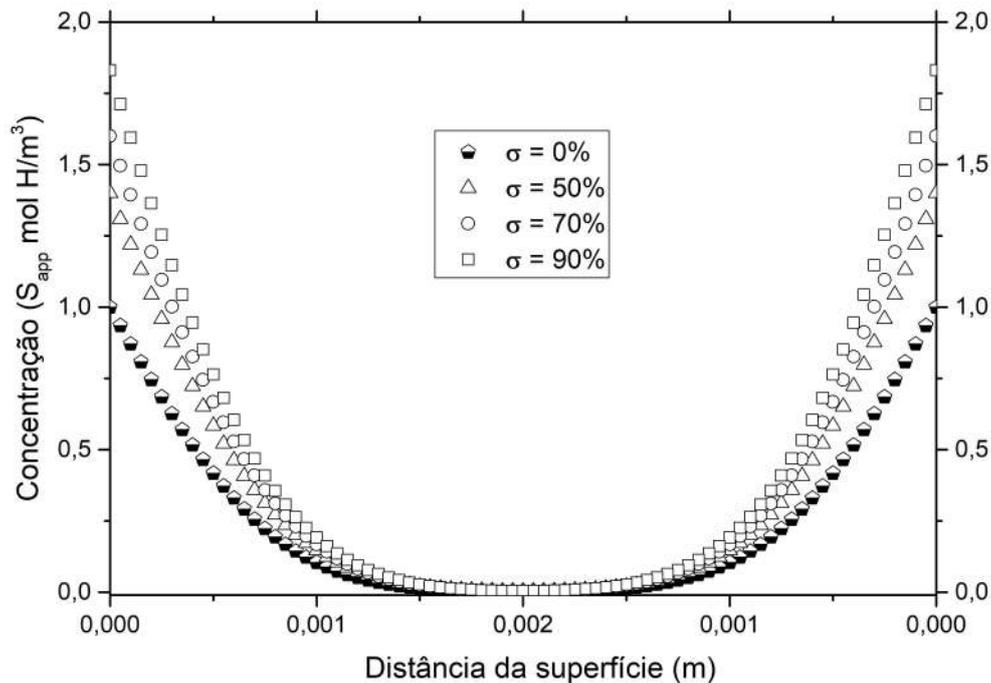
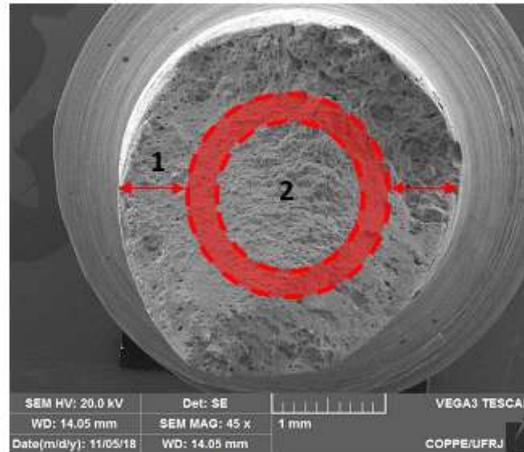
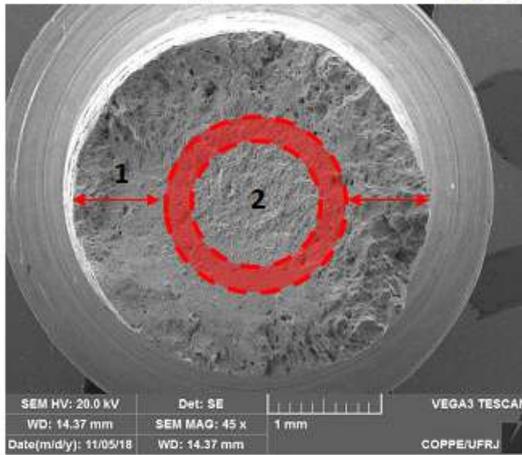


Figura 60: Perfil de concentração para carregamentos elásticos distintos em função da distância da superfície, com concentrações corrigidas em função da Equação 21.

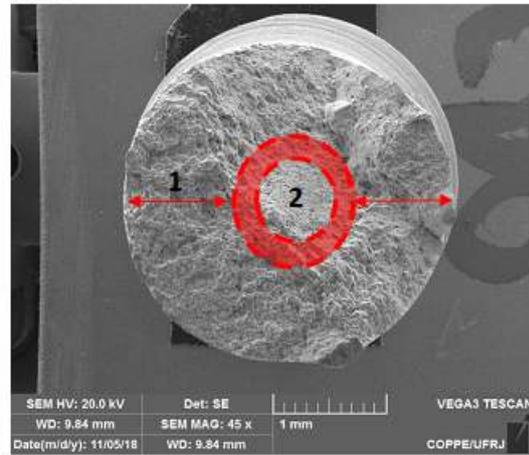
Para estimar a concentração crítica à fratura, foi preciso determinar qualitativamente a distância de fratura frágil para cada caso. Como as fractografias não estão alinhadas e retas (além da mínima redução de área sofrida), uma porcentagem da razão entre a distância frágil e a total da amostra foi estipulada, para em seguida ter-se a distância frágil real. A partir desse valor em metros, podemos extrair graficamente essa concentração. A Figura 61 apresenta as fractografias vistas na seção anterior para cada tensão elástica e a distância medida na mudança de mecanismo, sendo o centro demarcado dúctil. Existe ainda uma área de transição compreendida entre a região frágil e a região dúctil.



(a) CP3 - 50%



(b) CP4 - 70%



(c) CP6 - 90%

Figura 61: Fractografias das amostras hidrogenadas sob tensão com aproximação 45x e com as respectivas distâncias de fratura frágil (1), região central dúctil (2) e região de transição demarcada entre (1) e (2).

A Figura 62 mostra a obtenção gráfica dos valores críticos para cada tensão. Os valores obtidos mostram pequenas concentrações necessárias para a fratura ocorrer. Como localmente em defeitos microestruturais temos uma maior concentração de hidrogênio, conforme é elevada a tensão aplicada mais facilmente são alcançados os requisitos para a fratura: presença de hidrogênio em excesso, estado de tensões e microestrutura susceptível. Mesmo que globalmente a concentração pareça menor, os mecanismos de fragilização são iniciados.

De maneira semelhante, foi elaborado um índice de fragilização em função do K aplicado durante hidrogenação. Com esse índice, uma melhor percepção dessa suposição é conseguida, onde um maior valor representa uma maior probabilidade da fratura ocorrer. Esse índice é fundamentado na mecânica da fratura, onde um tamanho de trinca crítica $2a$ é atingido no centro do corpo de prova de aspecto dúctil, levando a posterior fratura frágil

e ruptura. A Figura 63 mostra essas relações.

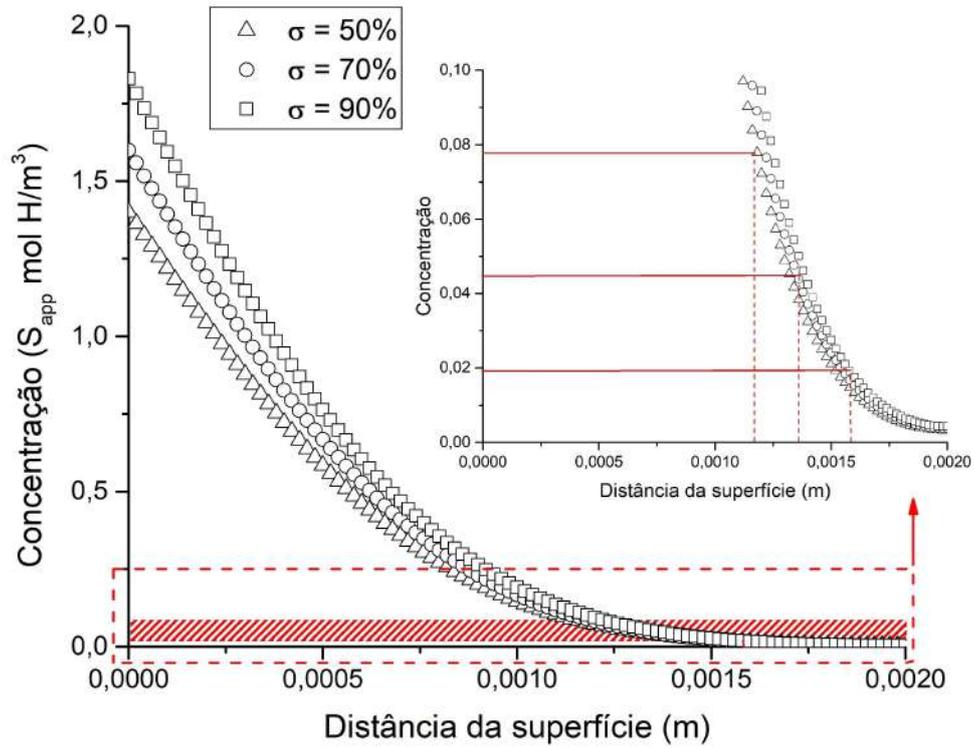


Figura 62: Perfil de concentração para carregamentos elásticos distintos em função da distância da superfície, com aproximação na faixa de interesse.

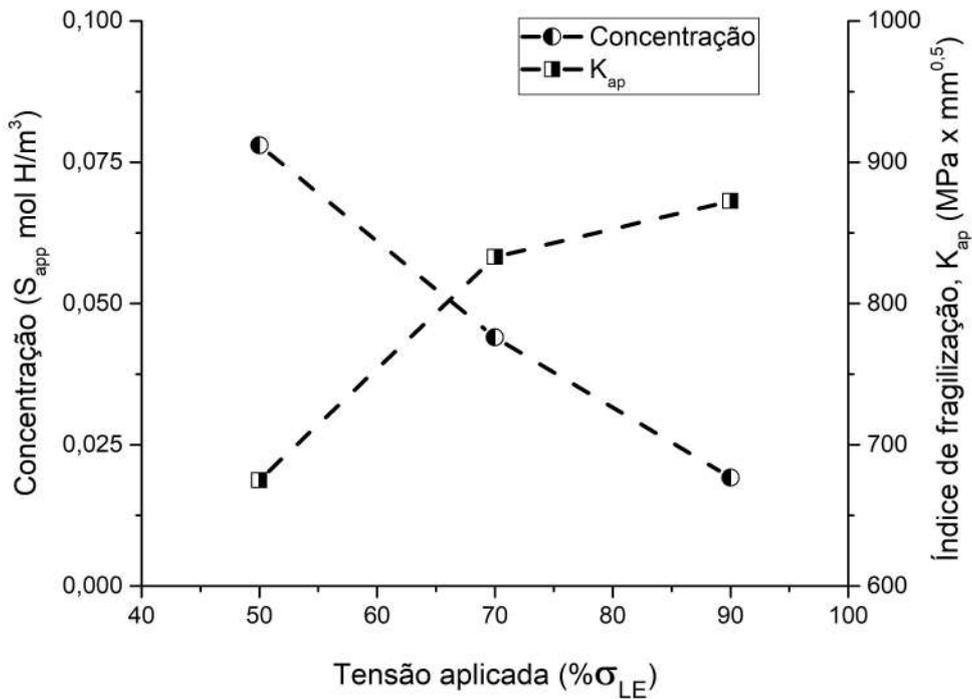


Figura 63: Concentração e índice de fragilização versus tensão elástica aplicada.

É possível observar a existência de uma faixa reduzida de concentração. Pode-se afirmar que, devido a uma imprecisão da determinação da transição de fratura frágil para dúctil (presença de regiões mistas), esses valores podem convergir para um absoluto dentro dessa faixa, mais precisamente na intersecção entre as concentrações estimadas (proporcional a tenacidade à fratura) e o índice - o que colaboraria com a literatura acerca do hidrogênio e mecânica da fratura. Uma concentração de $0,051 \times S_{app}$ ou $6,7 \text{ molH}/\text{m}^3$ de hidrogênio seria crítica para os aços supermartensíticos, independente das condições impostas, e a severidade do meio tornaria mais provável a fragilização.

Ao analisarmos o comportamento do índice, é observado que a sua variação é inversamente proporcional à perda de alongamento para cada condição de carregamento. A Figura 64 apresenta a comparação entre esses parâmetros, atuando também como forma de validação para a medida de susceptibilidade à fragilização através do índice. Um maior estado de tensões reflete num maior índice e menor alongamento

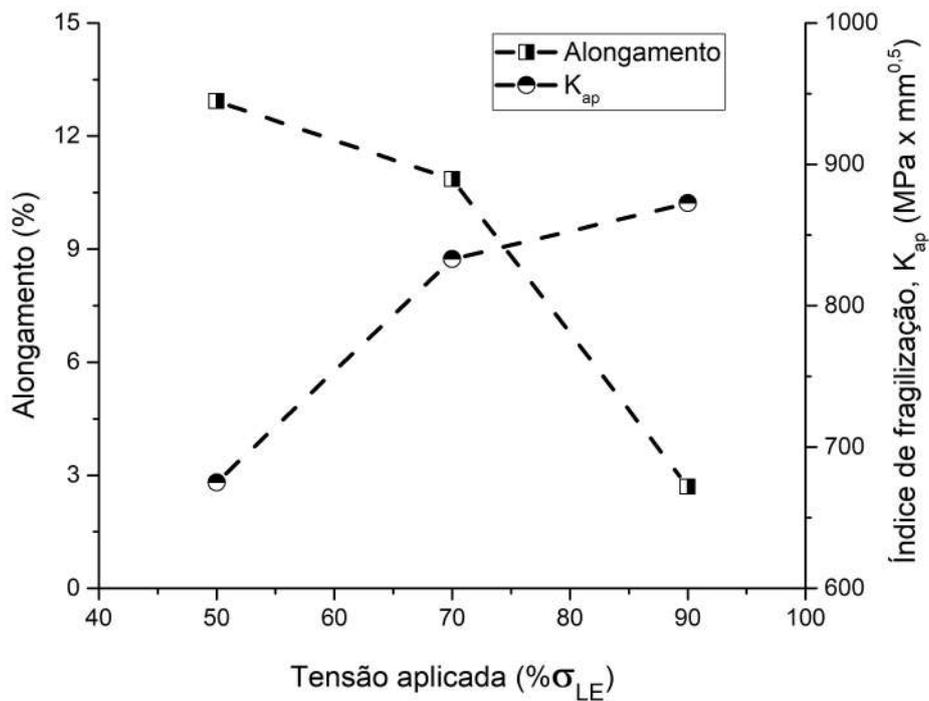


Figura 64: Alongamento e índice de fragilização versus tensão elástica aplicada.

4.6. Considerações finais

Finalmente, é observado que a microestrutura do aço estudado é predominantemente martensita revenida ou ferrita e austenita retida (confirmado pelo DRX), com precipitados como carbeto $M_{23}C_6$ e TiC e carbonitreto Ti(C,N), além do TiN originado na fundição. Pode-se afirmar ainda que existe a presença de inclusões no interior do TiN. Essas inclusões são possíveis concentradores de tensões e aprisionadores de hidrogênio.

As curvas de permeação de hidrogênio sofreram um leve desvio do formato sigmoidal, estando relacionado com a presença de sítios aprisionadores. Correspondentes à austenita retida, atuam como bloqueio forte da difusão, tornando-a mais lenta e aumentando a solubilidade no material.

O coeficiente de difusão encontrado foi na ordem de $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ e solubilidade de aproximadamente $131 \text{ molH}/\text{m}^3$. Esses valores corroboram com a literatura para aços supermartensíticos, com valores mais baixos de difusividade e mais elevados de solubilidade se comparados com aços ferríticos, devido a presença de austenita retida - principalmente - e de outros aprisionadores.

Com o auxílio do ensaio de desorção, foi possível confirmar e distinguir os diferentes potenciais aprisionadores da microestrutura, em função de sua reversibilidade, em ordem crescente: hidrogênio difusível, discordâncias, contornos e interfaces entre grãos, precipitados e austenita retida. Novamente, podemos observar a influência da austenita formada no tratamento de revenimento e seu impacto na interação do hidrogênio.

As propriedades mecânicas encontradas estão dentro da faixa apresentada em norma e na literatura.

Os parâmetros de hidrogenação utilizados foram: tempo, densidade de corrente e tensão. Tanto tempo quanto densidade de corrente maiores levam a maiores perdas de ductilidade ou alongamento no material. Tempos mais longos refletem em um maior preenchimento de hidrogênio ao longo da espessura do corpo de prova, enquanto correntes catódicas maiores promovem maior oferta de hidrogênio na superfície (desde que não influencie significativamente na fugacidade). Ambos aumentam a concentração de hidrogênio na amostra.

Em relação a tensão aplicada, conforme elevamos a porcentagem do limite de escoamento aplicado, pode ser observado um menor alongamento. Uma maior carga permite que concentradores de tensão atuem intensificando o estado mecânico do

material de forma a aumentar a concentração de hidrogênio.

Mesmo que cargas próximas do regime plástico sejam aplicadas e levem a diminuição do coeficiente de difusão com o aumento de aprisionadores irreversíveis, observa-se uma fragilização acentuada nessa condição. O estado de tensões aumenta a taxa de formação de defeitos e essa maior taxa propicia uma ruptura mais rápida, com a ativação dos mecanismos de fratura associados ao hidrogênio como maior formação de lacunas e trincas.

As imagens obtidas no MEV confirmaram a fragilização com a mudança de mecanismos de fratura com presença de *dimples* (dúctil) para quasi-clivagem (aspecto frágil). Os precipitados TiN surgem como ponto de iniciação de trincas devido a sua morfologia. A presença de inclusões no interior deles ainda causa um maior aprisionamento de hidrogênio e facilita a formação de trincas. Tempo e densidade de corrente maiores apresentaram maiores extensões de fratura frágil, mesmo que no centro todas as amostras tenham apresentado considerável aspecto dúctil. Com a presença de hidrogênio, os mecanismos de fragilização descritos na seção 2.2.5 podem ser responsáveis por essa mudança de fratura.

Por análise numérica, o estado de tensão também influencia na migração de hidrogênio para regiões de maior concentração de tensões, com aumento da concentração de hidrogênio local e, conseqüentemente, da solubilidade aparente. Os concentradores não somente podem ser geométricos, mas também heterogeneidades microestruturais.

O perfil de concentração estimado pela tensão aplicada e a extensão de fratura frágil permitiram obter as concentrações críticas para o rompimento do corpo de prova. Menores concentrações juntamente com maiores extensões de fratura frágil (ou menores tamanhos de trinca críticos) podem ser estimadas para cargas elásticas mais elevadas. Porém mesmo com uma imprecisão do método, um valor crítico foi encontrado, que quando atingido leva à ruptura final.

5. Conclusões

Os efeitos do hidrogênio e sua interação com a microestrutura do aço inoxidável Super 13Cr foram estudados no presente trabalho. Com base nos resultados obtidos e na discussão apresentada, algumas conclusões podem ser realizadas e são apresentadas a seguir:

- O aço estudado apresenta baixa susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio, com exceção quando em condições extremas de carga elástica aplicada. Isso garante seu uso nas diversas aplicações apresentadas, desde que um controle das tensões de operação e uma inspeção dos conectores da tubulação sejam feitas de forma rigorosa. Tempos longos e densidade de corrente elevada não oferecem risco devido à extensiva manutenção e ao próprio controle operacional.
- Uma concentração crítica de hidrogênio para a fratura foi estimada e oferece uma quantidade de hidrogênio necessária para a fragilização do aço e seu rompimento para qualquer estado mecânico, sendo essa concentração dependente exclusivamente da microestrutura do material. O valor obtido foi de $6,7 \text{ molH}/\text{m}^3$.
- A simulação numérica revelou uma influência do estado de tensões na migração de hidrogênio, onde regiões de concentração de tensões tendem a apresentar maiores concentrações de hidrogênio. Essas regiões podem ser relacionadas com defeitos microestruturais e com essa migração, há uma maior probabilidade de ser alcançado uma concentração crítica para a fratura.

6. Sugestões para trabalhos futuros

De acordo com o presente trabalho, são sugeridos para trabalhos futuros:

- Em termos microestruturais, um estudo da influência do teor de austenita retida é interessante, não somente na difusão do hidrogênio, mas também na metodologia de estudo sobre o comportamento do material no regime elástico.
- Validar para outros materiais e diversos tratamentos térmicos o comportamento mecânico após hidrogenação observado aqui, colaborando com a discussão realizada. Como exemplo, aços *dual phase*, juntas soldadas com tensão residual, fundidos *etc*, nas mais diversas solicitações mecânicas possíveis.
- Mostrar o real formato da permeação replicando de forma a assegurar o comportamento do hidrogênio na microestrutura; realizar sob tensão elástica, averiguando a variação do fluxo e solubilidade. Verificar também o efeito da elasticidade na formação de aprisionadores na microestrutura através de ensaios de dessorção.
- Realizar uma maior discretização das porcentagens de cargas aplicadas, de forma a estender por toda elasticidade e estudar o que ocorre quando há plasticidade. Assim, será possível o completo entendimento do impacto do estado de tensões.
- Desenvolver a análise numérica apresentada no trabalho para preenchimento do hidrogênio - não somente sua saturação - com o uso dos parâmetros o mais exato possível, de forma a obtermos um resultado quantitativo da distribuição de concentração ao longo do material considerando também a sua microestrutura.

Referências Bibliográficas

- [1] DIAS, G. P., REGULY, A., STROHAECKER, T. R. “Fracture toughness evaluation of supermartensitic stainless steel submitted to cathodic protection in seawater environment”, *Estudos Tecnológicos em Engenharia*, v. 4, n. 3, pp. 146–156, 2009.
- [2] MA, X. P., WANG, L. J., LIU, C. M., et al. “Role of Nb in low interstitial 13Cr super martensitic stainless steel”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 528, n. 6812–6818, pp. 146–156, 2011.
- [3] DOS SANTOS, D. S., COSTA, L. R. O., LEMUS, L. F. “Hydrogen embrittlement susceptibility of welded 2¼Cr-1Mo steel under elastic stress”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, pp. 17128–17135, 2015.
- [4] CHIAVERINI, V. *Aços e Ferros Fundidos*. 7 ed. São Paulo, Brasil, ABM, 1996.
- [5] AKSELSEN, O. M., RORVIK, G., KVAALE, P. E. “Microstructure-Property Relationships in HAZ of New 13%Cr Martensitic Stainless Steels”, *Welding Research*, pp. 160–167, 2004.
- [6] ATEHORTUA, J. D. E. *Transformações de Fase Associadas ao Processamento Termomecânico do Aço Inoxidável Supermartensítico 12Cr/6Ni/2Mo/0,1Ti*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, 2013.
- [7] MARCHEBOIS, H., EL ALAMI, H., LEYER, J. “Sour Service Limits of 13%Cr and Super 13%Cr Stainless Steels for OCTG: Effects of Environmental Factors”, *NACE International Corrosion 2009 Conference & Expo*, , n. 09084, 2009.
- [8] MENG, J., CHAMBERS, B., YUNOVICH, M. “Whats is Really Known About Using 13Cr Tubulars in Sour Service?” *Materials Performance (NACE International)*, v. 50, n. 8, pp. 72–78, 2011.
- [9] ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-3. *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*. 2011.
- [10] SUNABA, T., HONDA, H., TOMOE, Y. “Corrosion Experience of 13%Cr Steel Tubing and Laboratory Evaluation of Super 13Cr Steel in Sweet Environments

Containing acetic acid and trace amounts of H₂S”, *NACE International Corrosion 2009*, , n. 09568, 2009.

- [11] LINNE, C. P., BLANCHARD, F., GUNTZ, G. C. “Corrosion Performances of Modified 13Cr for OCTG in Oil and Gas Environments”, *Corrosion 97*, , n. 28, 1997.
- [12] SUMITOMO METAL INDUSTRIES LTD. *Martensitic Stainless Steels for Use in Oils Wells*. European Patent Specification: Bulletin 1997/30 EP 0 565 117 B1, 1997.
- [13] VALLOUREC ONLINE. *V&M 13%Cr & Super 13%Cr steel Grades for Sweet CO₂ Corrosion Service*. http://www.vallourec.com/OCTG/EN/E-Library/gradesbrochures/Lists/Publications/13CR_4v_1210.pdf. Acessado em: 09 jul. 2016.
- [14] ROTARY TUBE PIERCING. *Roll Piercing or Mannesmann Process*. http://thelibraryofmanufacturing.com/rotary_tube_piercing.html. Acessado em: 30 jul. 2016.
- [15] CARROUGE, D. *Microstructural change in high temperature heat-affected zone of low carbon weldable 13%Cr martensitic stainless steels*. Tese de doutorado, University of Cambridge, Cambridge, Inglaterra, 2002.
- [16] KIMURA, K., YAMAOKA, S. “Influence of high pressure normalizing heat treatment on microstructure and creep strength of high Cr steels”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 387-389, pp. 628–632, 2004.
- [17] MARIANO, N. A., PEREIRA, V. F., RODRIGUES, C. A. D. “Caracterização da temperabilidade e das curvas de transformação de fases de aços inoxidáveis martensíticos do tipo FeCrNi”, *Revista Escola de Minas*, v. 60, n. 1, pp. 163–167, 2007.
- [18] BHADSHIA, H. K. D. H., HONEYCOMBE, R. W. K. *Steels Microstructure and Properties*. Elsevier Ltd., 2006.
- [19] SINGH, R. *Applied Welding Engineering: Processes, Codes and Standards*. 2 ed. Oxford, United Kingdom, Elsevier Ltd., 2016.
- [20] ATEHORTUA, J. *Transformações de fase associadas ao processamento termomecânico do aço inoxidável super martensítico 12Cr/6Ni/2Mo/0,1Ti*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Engenharia Mecânica, Campinas, Brasil, 2013.

- [21] MA, X. P., WANG, L. J., LIU, C. M. “Microstructure and Properties of 13Cr5Ni1Mo0.025Nb0.09V0.06N Super Martensitic Stainless Steel”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 539, pp. 271–279, 2012.
- [22] SONG, Y. Y., PING, D. H., YIN, F. X. “Microstructural Evolution and Low Temperature Impact Toughness of a Fe- 13%Cr – 4%Ni – Mo Martensitic Stainless Steel”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 527, pp. 614–618, 2010.
- [23] SILVA, G. F., TAVARES, S. S. M., PARDAL, J. M. “Influence of Heat Treatments on Toughness and Sensitization of a Ti- alloyed Supermartensitic Stainless Steel”, *Journal of Material Science*, pp. 7737–7744, 2011.
- [24] YU-RONG, L., DONG, Y., QI-LONG, Y. “Effect of Heat Treatment on Microstructure and Property of Cr13 Super Martensitic Stainless Steel”, *Journal of Iron and Steel Research, International*, v. 18, pp. 60–66, 2011.
- [25] SONG, Y., LI, X., RONG, L., et al. “The Influence of Tempering Temperature on the Reversed Austenite Formation and Tensile Properties in Fe – 13%Cr – 4%Ni – Mo Low Carbon Martensite Stainless Steels”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 528, pp. 4075–4079, 2011.
- [26] WEN, J., KUN-YU, Z., DONG, Y. “Effect of Heat Treatment on Reversed Austenite in Cr15 Super Martensitic Stainless Steel”, *Journal of Iron and Steel Research, International*, v. 20, pp. 61–65, 2013.
- [27] MENDES, M. C. *Efeito da redução do teor de C sobre a resistência á fluencia de juntas soldadas de um aço do tipo CrMoW(V)*. Dissertação de mestrado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.
- [28] JANOVEC, J., SVOBODA, M., VYROSTKOVÁ, A. “Time-temperature-precipitation Diagrams of Carbide Evolution in Low Steels”, *Materials Science and Engineering: A*, pp. 288–293, 2005.
- [29] ZAPPA, S., SVOBODA, H. G., SURIAN, E. S. “Supermartensitic Stainless Steel Deposits: Effects of Shielding Gas and Postweld Heat Treatment”, *Welding Journal*, v. 92, pp. 297–303, 2013.
- [30] TORRES, L. F. L. *Influência de microestrutura com a interação do hidrogênio com o aço 2.25Cr-1Mo envelhecido*. Tese de doutorado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2011.

- [31] STEINER, R. *ASM Metals Handbook, Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys*, v. 1. 10 ed. Metals Park, Ohio, ASM International, 1990.
- [32] VYROSTKOVÁ, A., KROUPA, A., JANOVEC, J. “Carbide reactions and phase equilibria in low alloy Cr-Mo-V steels tempered at 773-993K. Part I: experimental measurements”, *Acta Materialia*, v. 46, n. 1, pp. 31–38, 1998.
- [33] GESNOUIN, C., HAZARABEDIAN, A., BRUZZONI, P. “Effect of Post-Weld Heat Treatment on the Microstructure and Hydrogen Permeation of 13CrNiMo Steels”, *Corrosion Science*, v. 46, pp. 1633–1647, 2004.
- [34] RODRIGUES, C. A. D., LORENZO, P. L. D., SOKOLOWSKI, A. “Titanium and Molybdenum Content in Supermartensitic Stainless Steel”, *Materials Science and Engineering: A*, p. 149–152, 2007.
- [35] NAGAO, A., MARTIN, M. L., DADFARNIA, M., et al. “The effect of nanosized (Ti,Mo)C precipitates on hydrogen embrittlement of tempered lath martensitic steel”, *Acta Materialia*, v. 74, pp. 244–254, 2014.
- [36] XU, W., SAN MARTIN, D. “Modelling and Characterization of Chi-phase Grain Boundary Precipitation during Aging of Fe–Cr–Ni–Mo Stainless Steel”, *Materials Science and Engineering/ A*, v. 467, pp. 24–32, 2007.
- [37] ANBURAJ, J., NAZIRUDEEN, S. S. M., NARAYANAN, R. “Ageing of Forged Superaustenitic Stainless Steel: Precipitate Phases and Mechanical Properties”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 535, pp. 99–107, 2012.
- [38] ROMANA, R. *Cinética de Formação de Fase Sigma entre 700°C e 900°C no Aços Inoxidável super duplex UNS S32750 (SAF 2507)*. Dissertação de mestrado, Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, Brasil, 2009.
- [39] WERNICK, J. H. “Topologically Close-Packed Structures”, *Intermetallic Compounds*, 1967.
- [40] ESCRIBA, D. M., MATERNA-MORRIS, E., PLAUT, R. L. “Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel”, *Materials Characterization*, v. 60, n. 11, pp. 1214–1219, 2009.
- [41] FUKAI, Y. *The Metal-Hydrogen System*, v. 9. Springer Series in Material, Science Letters, 2005.
- [42] TURNBULL, A., CARROLL, M. W., FERRISS, D. H. “Analysis of Hydrogen Diffusion and Trapping in a 13% Chromium Martensitic Stainless Steel”, *Acta Materialia*, v. 37, pp. 2039–2046, 1989.

- [43] OLDEN, V., THAULOW, C., JOHNSEN, R. “Modelling of Hydrogen Diffusion and Hydrogen Induced Cracking in Supermartensitic and Duplex Stainless Steels”, *Materials and Design*, v. 29, pp. 1934–1948, 2008.
- [44] MIRANDA, P. E. V., RODRIGUES, J. A. *Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações em Engenharia*. 1 ed. Rio de Janeiro, Editora Didática Científica Ltda, 1994.
- [45] ORIANI, R. A. “A brief survey of useful information about hydrogen in metals”, *International Symposium on Cold Fusion and Advanced Energy Sources, Belarusian State University*, 1994.
- [46] SUH, D., EAGAR, T. “Mechanistic understanding of hydrogen in steels welds”, *Proceedings of International Workshop Conference on Hydrogen for welding applications*, 1988.
- [47] FRAPPART, S., FEAUGAS, X., CREUS, J. “Hydrogen Solubility, Diffusivity and Trapping in a Tempered Fe-C-Cr Martensitic Steel under Various Mechanical Stress States”, *Materials Science and Engineering: A*, pp. 384–393, 2012.
- [48] FLAVIEN, V., ASDIN, A., CÉDRIC, B., et al. “Mobility and trapping of hydrogen in highstrength steel”, *European Federation of Corrosion Eurocorr*, 2013.
- [49] PARVATHAVARTHINI, N., SAROJA, S., DAYAL, R. K. “Studies on Hydrogen Permeability of 2,25%Cr-1%Mo Ferritic Steel: Correlation with Microstructure”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 288, pp. 187–196, 2001.
- [50] 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, n. 10, pp. 4542–4550, 2013.
- [51] YONG-WEI, S., JI-ZHI, C., JUN, L. “Investigation into hydrogen Diffusion and Susceptibility of Hydrogen embrittlement of High Strength 0Cr16Ni5Mo Steel”, *Journal of iron and steel research, International*, v. 22, pp. 961–968, 2015.
- [52] PARK, Y. D., MAROEF, I. S., LANDAU, A. “Retained Austenite as a Hydrogen Trap in Steel Welds”, *Welding Research*, pp. 27–35, 2002.
- [53] VIANNA, C. S., OLIVEIRA, S. P., MIRANDA, P. E. V. “Influência de aprisionadores na difusão do hidrogênio em aço API P-110”, *Revista Matéria*, 2000.

- [54] WEI, F. G., HARA, T., TSUZAKI, K. “Nano Precipitates design with hydrogen trapping character in high strength steels”, *Effects of hydrogen on materials: Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference*, pp. 448–455, 2008.
- [55] SAN MARCHI, C., SOMERDAY, B. P., ROBINSON, S. L. “Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, pp. 100–116, 2007.
- [56] MUTSCHELE, T., KIRCHHEIM, R. “Segregation and diffusion of hydrogen in grain boundaries of palladium”, *Scripta Metallurgica*, v. 21, pp. 135–140, 1987.
- [57] LAGRECA, E. R. *Desenvolvimento de ligas a base de paládio para o uso com hidrogênio*. Dissertação de mestrado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2009.
- [58] BOES, N., ZÜCHNER, H. “Electrochemical methods for studying diffusion permeation and solubility of hydrogen in metals”, *Journal of the Less-Common Metals*, v. 49, pp. 223–240, 1976.
- [59] MOLTER, D. L. *Estudo da fragilização por hidrogênio de um aço inoxidável super martensítico através da teoria da redução da energia interfacial*. Dissertação de mestrado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2017.
- [60] MEYER, V. R. *Propriedades mecânicas de um aço inoxidável supermartensítico em presença de hidrogênio*. Dissertação de mestrado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.
- [61] FRANCO, C. S. G. *Efeitos do hidrogênio e H₂S na microestrutura e propriedades do aço inoxidável Super 13Cr sob diferentes tratamentos térmicos*. Dissertação de mestrado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.
- [62] GARCIA, D. C. S., CARVALHO, R. N., LINS, V. F. C., et al. “Influence of microstructure in the hydrogen permeation in martensitic-ferritic stainless steel”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, pp. 17102–17109, 2015.
- [63] GENTIL, V. *Corrosão*. 3 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 1996.

- [64] DÍAZ, A., ALEGRE, J. M., CUESTA, I. I. “A review on diffusion modelling in hydrogen related failures of metals”, *Engineering Failure Analysis*, v. 66, pp. 577–595, 2016.
- [65] OLIVEIRA, S. P., MIRANDA, P. E. V. “Caracterização Crítica de Hidrogênio para a Fragilização por Hidrogênio dos Aços”, *Revista Matéria*, v. 5, pp. 1–14, 2000.
- [66] ROBERTSON, I. M. “The effect of hydrogen on dislocations dynamics”, *Engineering Fracture Mechanics*, v. 68, pp. 671–692, 2001.
- [67] 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*, v. 99, pp. 87–98, 2015.
- [68] DEUTGES, M., BARTH, H. P., CHEN, Y., et al. “Hydrogen diffusivities as a measure of relative dislocation densities in palladium and increase of the density by plastic deformation in the presence of dissolved hydrogen”, *Acta Materialia*, v. 82, pp. 266–274, 2015.
- [69] ORIANI, R. A. “The diffusion and trapping of hydrogen on steel”, *Acta Metallurgica*, v. 18, pp. 147–157, 1970.
- [70] BIRNBAUM, H. K., SOFRONIS, P. “Hydrogen enhanced localized plasticity - a mechanism for hydrogen related fracture”, *Material Science Engineering: A*, v. 176, pp. 191–202, 2001.
- [71] DIETER, G. E. *Metalurgia Mecânica*. 2 ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1981.
- [72] JANSSEN, M., ZUIDEMA, J., WANHILL, R. J. H. *Fracture Mechanics*. 2 ed. New York, United States of America, Spon Press, 2004.
- [73] JOSE, L. A. C. *Avaliação da tenacidade à fratura do tubo de revestimento aplicado na indústria petrolífera*. Dissertação de mestrado, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, Brasil, 2011.
- [74] YU, S. Y., CHOI, H. S., LEE, S. K., et al. “An optimum design of on-bottom stability of offshore pipelines on soft clay”, *International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering*, v. 5, pp. 598–613, 2013.
- [75] JIANG, W. C., GONG, J. M., TANG, J. Q., et al. “3-D finite element analysis of the effect of welding residual stress on hydrogen diffusion in hydrogen contained environment”, *Acta Metallurgica*, v. 20, n. 5, pp. 347–354, 2007.

- [76] ALLEN, D. J., CHEW, B. “The Formation of Chevron Cracks in Submerged Arc Weld Metal”, *WELDING RESEARCH SUPPLEMENT*, pp. 212–221, 1983.
- [77] VILLALOBOS, J. C., SERNA, S. A., CAMPILLO, B., et al. “Evaluation of mechanical properties of an experimental microalloyed steel subjected to tempering heat treatment and its effect on hydrogen embrittlement”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, pp. 689–698, 2017.
- [78] MOHTADI-BONAB, M. A., ESKANDARI, M. “An extensive study of hydrogen-induced cracking susceptibility in an API X60 sour service pipeline steel”, *International Journal of Hydrogen Energy*, , n. 41, pp. 4185–4197, 2016.
- [79] BEIDOKHTI, B., DOLATI, A. “Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking”, *Materials Science and Engineering A*, , n. 507, pp. 167–173, 2009.
- [80] DABAH, E. *Hydrogen Interaction with Supermartensitic Stainless Steel studied by Energy Dispersive X-Ray Diffraction*. Tese de doutorado, Otto-Von-Guericke-Universität Magdeburg, Magdeburg, Alemanha, 2016.
- [81] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *E8/E8M - 16a: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*. West Conshohocken (Philadelphia), 2015.
- [82] MICHELIC, S., LODER, D., REIP, T. “Characterization of TiN, TiC and Ti(C,N) in titanium-alloyed ferritic chromium steels focusing on the significance of different particle morphologies”, *Materials Characterization*, v. 100, pp. 61–67, 2015.