



Estudo de Resistência a Corrosão e Fragilização por Hidrogênio em Aço 9% Ni

Jonas da Silva de Sá

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

Orientador: *José Antônio da Cunha
Ponciano Gomes*

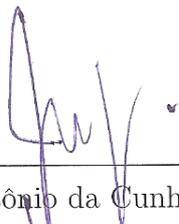
Rio de Janeiro
Fevereiro de 2015

Estudo de Resistência a Corrosão e Fragilização por Hidrogênio em Aço 9% Ni

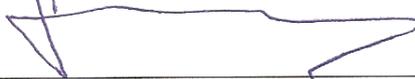
Jonas da Silva de Sá

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

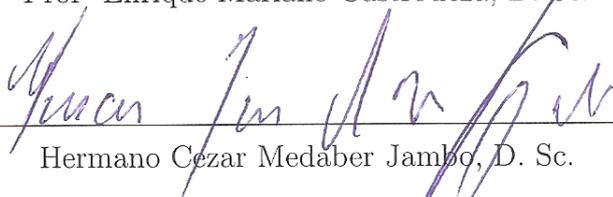
Examinada por:



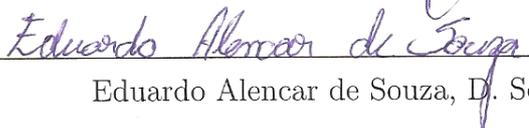
Profº José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D. Sc.



Profº Enrique Mariano Castrodeza, D. Sc.



Hermano Cezar Medaber Jambo, D. Sc.



Eduardo Alencar de Souza, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
FEVEREIRO DE 2015

Sá, Jonas da Silva de

Estudo de Resistência a Corrosão e Fragilização por Hidrogênio em Aço 9% Ni / Jonas da Silva de Sá. – Rio de Janeiro: UFRJ/ESCOLA POLITÉCNICA, 2015.

XI, 42 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Projeto de Graduação – UFRJ/POLI/Escola Politécnica/Engenharia Metalúrgica, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 43-45.

1. Introdução. 2. Revisão Bibliográfica. 3. Materiais e Métodos. 4. Resultados. 5. Conclusões.

I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Estudo de Resistência a Corrosão e Fragilização por Hidrogênio em Aço 9% Ni.

Agradecimentos

Agradeço, sobretudo, aos meus pais, Wagner e Marisa, sempre presentes e me apoiando por todo meu caminho, nos melhores e piores momentos.

A toda minha família, base de toda minha formação pessoal e moral, sempre atentos e atenciosos.

A todos os meus professores que tive ao longo da formação acadêmica, aos que foram mestres do conhecimento e principalmente aos que foram sábios amigos.

Ao meu orientador José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, por todo apoio e aprendizado cedido.

A equipe do Laboratório de Corrosão, principalmente: D. Sc. Eduardo Alencar de Souza e técnico Alecir Zenaide de Oliveira, que sempre estiveram ao lado de todos no laboratório, fornecendo apoio, atenção.

A Vallourec pelo fornecimento do material e apoio no projeto de pesquisa.

Ao Rafael Gama, pelo convite para trabalhar com esse tema, e apoio desde a parte teórica até a parte prática.

A equipe de soldagem da unidade CTR da White Martins: Marcos Lobato, Jeferson Costa, José Henrique de Paula e Paulo Cesar Souza pelo apoio e aprendizado.

E a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

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

Estudo de Resistência a Corrosão e Fragilização por Hidrogênio em Aço 9% Ni

Jonas da Silva de Sá

Fevereiro/2015

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Curso: Engenharia Metalúrgica

Atualmente, existe uma grande preocupação com o uso de ligas metálicas em ambientes industriais, como na indústria química e petroquímica, devido às falhas por corrosão, corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio. O presente projeto destina-se ao estudo da resistência à corrosão sob tensão em presença de sulfeto e fragilização pelo hidrogênio, em tubos de aço 9% Ni. Historicamente essa é uma aplicação nova para esse material, visto que ele é normalmente utilizado para aplicações criogênicas de armazenamento e transporte de gases naturais liquefeitos (GNL). Foram realizados ensaios de polarização catódica e anódica, ensaio de baixa taxa de deformação (BTD) de acordo com a norma ASTM G129-00/2006, em água do mar sintética e em solução contendo tiosulfato de sódio. Os resultados mostraram que o metal base estudado apresentou susceptibilidade à corrosão sob tensão em presença de sulfeto e fragilização pelo hidrogênio. Esta susceptibilidade foi comprovada com os resultados dos ensaios de tração BTD, tendo sido constatada uma queda significativa no alongamento e tempo de ruptura, em comparação aos ensaios realizados ao ar na mesma taxa de deformação.

Palavras-chave: 9% Ni, Corrosão sob Tensão, Fragilização por hidrogênio.

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

Study of corrosion resistance and hydrogen embrittlement in 9% Ni steel

Jonas da Silva de Sá

February/2015

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Course: Metallurgical Engineering

There is currently a major concern with the use of metal alloys in industrial environments, such as chemical and petrochemical industry due to failure by corrosion, stress corrosion and hydrogen embrittlement. The present project is intended to study the resistance to stress corrosion cracking in the presence of sulfide and hydrogen embrittlement in the 9% Ni steel. Historically this is a new application for this material, since it is usually used for cryogenic applications, such as storage and transportation of liquefied natural gas (LNG). Cathodic and anodic polarization tests were performed, slow strain rate test (SSRT) according to ASTM G129-00 / 2006 in synthetic sea water and in solutions containing sodium thiosulfate. The results showed that the studied base metal was susceptible to stress corrosion in the presence of sulfide and hydrogen embrittlement. This susceptibility was confirmed with the results of SSRT, has been noted a significant drop in stretching and rupture time, compared to tests conducted in air at the same strain rate.

Keywords: 9% Ni, Stress corrosion cracking, Hydrogen embrittlement.

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Histórico e Aplicações	3
2.2	Aspectos Normativos	3
2.3	Metalurgia Física	4
2.4	Tratamentos Térmicos	8
2.5	Corrosão	13
2.5.1	Formas de Corrosão	14
2.5.2	Corrosão sob Tensão	14
2.6	Fragilização pelo Hidrogênio	15
2.6.1	Fragilização causada por sulfeto	16
3	Materiais e Métodos	18
3.1	Considerações Iniciais	18
3.2	Material	18
3.3	Eletrólitos	19
3.4	Ensaio Eletroquímico	21
3.4.1	Polarização Anódica e Catódica	21
3.5	Ensaio Mecânico	22
3.5.1	Ensaio de Tração BTM	22
3.5.2	Análise Fractográfica no MEV	24
4	Resultados	25
4.1	Ensaio Eletroquímico	25
4.1.1	Polarização Anódica e Catódica	25
4.2	Ensaio Mecânico	29
4.2.1	Ensaio de Tração BTM	29
4.3	Análise Fractográfica no MEV	36
4.3.1	Ensaio ao ar	36
4.3.2	Ensaio em água do mar sintética	37
4.3.3	Ensaio em tiosulfato de sódio	39

5	Conclusões	41
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	42
6	Referências Bibliográficas	43

Lista de Figuras

2.1	Diagrama de fases Fe-Ni	4
2.2	Diagrama CCT para o aço 9 % Ni	5
2.3	Microestrutura martensítica típica de chapa do aço 9% Ni.	6
2.4	Curva de transição (E_{cv} x T) em função do aumento percentual de níquel	7
2.5	Influência do controle dos elementos de liga na tenacidade e limite de escoamento	8
2.6	Tenacidade do aço 9% Ni em função da porcentagem de austenita retida.	9
2.7	Austenita retida (%) vs. tempo de revenimento.	10
2.8	Micrografia do aço 9% Ni com diferentes percentuais de austenita retida.	11
2.9	Tenacidade do aço 9% Ni em função da temperatura de revenimento.	12
2.10	Micrografias de acordo com a temperatura de revenimento.	13
2.11	Esquema das formas de corrosão pela aparência da superfície mais comuns.	14
2.12	Efeito do ambiente na ductilidade de um aço (a) aço policristalino com 3% Si e (b) corpos-de-prova de ensaio de tração de aço inox 304L: 1- Testado ao ar 2- Testado a 10 ksi H ₂	15
2.13	Efeito da pressão parcial de H ₂ S no valor de S _c	17
3.1	Dimensões do material recebido.	19
3.2	Célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos.	21
3.3	Eletrodo de trabalho para célula eletroquímica.	22
3.4	Ilustração do CP de tração BTD.	23
3.5	Ensaio de tração BTD em célula eletroquímica.	23
4.1	Curvas de polarização anódica e catódica da amostra A do aço 9% Ni na solução 1.	26
4.2	Curvas de polarização anódica e catódica da amostra B do aço 9% Ni na solução 1.	26
4.3	Curvas de polarização anódica e catódica da amostra C do aço 9% Ni na solução 1.	27

4.4	Curvas de polarização anódica e catódica da amostra A do aço 9% Ni na solução 2.	28
4.5	Curvas de polarização anódica e catódica da amostra B do aço 9% Ni na solução 2.	28
4.6	Curvas de polarização anódica e catódica da amostra C do aço 9% Ni na solução 2.	29
4.7	Curvas de Tensão x Deformação do aço 9% Ni ao ar, sob taxa de deformação de $4,8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	30
4.8	Curvas de Tensão x Deformação do aço 9% Ni na solução 1, sob taxa de deformação de $4,8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	31
4.9	Curvas de Tensão x Deformação do aço 9% Ni na solução 2, sob taxa de deformação de $4,8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	32
4.10	Gráfico dos valores médios de redução de área para os diferentes ensaios realizados.	33
4.11	Curvas de tensão x deformação da amostra A do aço 9% Ni ao ar, e nas soluções 1 e 2.	34
4.12	Curvas de tensão x deformação da amostra B do aço 9% Ni ao ar, e nas soluções 1 e 2.	34
4.13	Curvas de tensão x deformação da amostra C do aço 9% Ni ao ar, e nas soluções 1 e 2.	35
4.14	MEV: Microfractografia da superfície de fratura da amostra C do aço 9% Ni submetido ao ensaio de tração BTD ao ar.	36
4.15	MEV: Microfractografia das superfícies de fratura da amostra A, submetidas ao ensaio de tração BTD ao ar.	37
4.16	MEV: Microfractografia das superfícies de fratura da amostra B, submetidas ao ensaio de tração BTD ao ar.	37
4.17	MEV: Microfractografia da superfície de fratura da amostra A do aço 9% Ni submetido ao ensaio de tração BTD na solução 1.	38
4.18	MEV: Microfractografia da superfície de fratura da amostra B do aço 9% Ni submetido ao ensaio de tração BTD na solução 1.	38
4.19	MEV: Microfractografia da superfície de fratura da amostra C do aço 9% Ni submetido ao ensaio de tração BTD na solução 1.	39
4.20	MEV: Microfractografia da superfície de fratura da amostra A do aço 9% Ni submetido ao ensaio de tração BTD na solução 2.	39
4.21	MEV: Microfractografia da superfície de fratura da amostra B do aço 9% Ni submetido ao ensaio de tração BTD na solução 2.	40
4.22	MEV: Microfractografia da superfície de fratura da amostra C do aço 9% Ni submetido ao ensaio de tração BTD na solução 2.	40

Lista de Tabelas

2.1	Normas ASTM de Fabricação dos Aços 9% Ni	4
2.2	Influência da taxa de resfriamento e espessura da chapa na microes- trutura.	6
2.3	Propriedades mecânicas para o aço 9% Ni em função do tempo e temperatura de revenimento.	12
2.4	Solubilidade e difusividade do H na austenita e na ferrita a 20°C . . .	16
3.1	Faixa de composição química do aço 9% Ni recebido	18
3.2	Tratamentos térmicos realizados	19
3.3	Composição química e pH da solução de água do mar sintética.	20
3.4	Composição química da solução estoque nº 1 para preparo da água do mar sintética.	20
3.5	Composição química da solução estoque nº 2 para preparo da água do mar sintética.	20
3.6	Composição química e pH da solução de tiosulfato de sódio 10 ⁻³ M . .	21
4.1	Tabela dos valores obtidos para os ensaios BTD ao ar	30
4.2	Tabela dos valores obtidos para os ensaios BTD na solução 1	31
4.3	Tabela dos valores obtidos para os ensaios BTD na solução 2	32

Lista de Abreviaturas e Símbolos

α	Ferrita
γ	Austenita
σ	Tensão
ε	Deformação
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials.</i>
atm	Pressão atmosférica
BTD	Ensaio de Tração a Baixa Taxa de Deformação
CCT	<i>Continuous Cooling Transformation</i>
CP	Corpo de Prova
Def	Deformação total
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_{cv}	Energia de impacto Charpy-V
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
FPSO	<i>Floating production storage and offloading</i>
K_{IC}	Tenacidade a fratura
LE	Limite de escoamento
LR	Limite de resistência a tração
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
min	Minutos.
mm	Milímetro
V_{ECS}	Diferença de potencial em relação ao ECS
GNL	Gás natural liquefeito.
R.A.	Redução de área
S_C	Tensão crítica
SSC	<i>Sulfide stress cracking.</i>
TRIP	<i>Transformation Induced Plasticity</i>
T_{rup}	Tempo de ruptura
WAG	<i>Water Alternating Gas</i>

1. Introdução

A constante demanda por novos materiais é consequência da adequação dos equipamentos e toda a cadeia produtiva aos novos cenários desafiadores da indústria do petróleo. Ambientes e condições cada vez mais adversas são encontradas e desafiam a engenharia de materiais de maneira que o processo de seleção e desenvolvimento de novas concepções tornam-se etapas extremamente importantes para o sucesso e segurança dos empreendimentos emergentes.

Nesse contexto, pesquisadores e indústrias trabalham com o objetivo de viabilizar a aplicação de materiais tradicionais, no desenvolvimento de novas ligas e processos de fabricação a fim de resistir aos meios e solicitações mecânicas impostos pelos cenários de exploração e produção de petróleo atuais.

A adequação da utilização de materiais em novas aplicações vem sendo cada vez mais adotada como alternativa tecnológica e econômica. No entanto, faz-se necessária uma extensa avaliação do comportamento dos mesmos sob as condições operacionais aos quais serão submetidos. Nesse panorama, pode-se associar, por exemplo, a utilização dos aços 9% Ni em linhas de injeção de CO₂ pertinentes ao processo de tratamento primário encontrados em módulos de FPSOs [1] cujo objetivo é a separação das fases óleo, água e gás para tratamento.

Esses aços são historicamente utilizados no armazenamento e transporte de GNL [1] onde propriedades mecânicas de tenacidade e ductilidade são requeridas em temperaturas criogênicas (-196°C). Além disso, o aço 9% Ni possui a capacidade de resistir ao colapso dúctil propagante e apresenta boa soldabilidade. Entretanto, a utilização desse material em aplicações voltadas para plantas de processo está atrelada a algumas condições como, por exemplo, a inexistência de umidade e o baixo teor de contaminantes.

O emprego do aço 9% Ni nesses sistemas é baseado em algumas premissas de projeto, tais como [1]:

- Injeção de CO₂ seco e em altas pressões.
- Inexistência de contaminantes.
- Injeção com presença variável de correntes leves, ou seja, com a associação de gás natural.
- Sistema de injeção de CO₂ integrado ao sistema WAG.

As operações de descompressão e expansão consequentes da integração do sistema de injeção de CO₂ com o WAG acarretam na queda de temperatura do inventário e entorno para valores de aproximadamente -100°C. Além disso, as situações de descompressão do gás são extremamente lentas em virtude da troca de fases trazendo como efeito o potencial aumento da susceptibilidade a fratura dúctil propagante, pois a taxa de propagação de defeitos pode ser por vezes maior que a taxa de descompressão do sistema e não haver resistência ao colapso dúctil proveniente do embotamento da trinca [2].

Em adição, as situações transientes podem vir a acarretar o possível e remoto acúmulo de fluido contaminado com a presença de H₂S residual ($[H_2S] < 400$ ppm) carregado pelo sistema [1]. Tal fato desperta a preocupação de projetistas e pesquisadores [2] quanto a aplicação do aço 9% Ni no sistema em questão uma vez que poucas são as informações e históricos a respeito do comportamento desse material quando submetido a condições adversas de meio associadas a solicitações mecânicas provenientes das operações de compressão/descompressão.

Tendo em vista as propriedades requeridas e poucas informações de literatura a respeito do comportamento dos aços 9% Ni em meios ácidos, o presente projeto de pesquisa objetiva estudar efeito de tratamentos térmicos na resistência a corrosão e na susceptibilidade a fragilização por hidrogênio.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Histórico e Aplicações

O desenvolvimento do aço 9% Ni foi realizado em 1940 como alternativa aos materiais utilizados em aplicações criogênicas (aços inoxidáveis austeníticos, ligas de níquel e ligas de alumínio) com o intuito de redução de custos e obtenção uma outra liga capaz de manter tenacidade em aplicações criogênicas. Após o seu desenvolvimento, o aço 9% Ni é reconhecido desde 1954 pelo código ASME [3] como material empregado em aplicações criogênicas da ordem de -196°C através de tratamentos térmicos segundo especificações normativas.

O aço 9% Ni é historicamente concebido e aplicado na construção de tanques [4] de grande porte utilizados para armazenamento e transporte de gases liquefeitos (oxigênio e nitrogênio) e GNL em embarcações de contenção do tipo navios-tanque e em tanques de armazenamento contendo produtos criogênicos. Os aços ao níquel não apresentam um comportamento inoxidável e podem sofrer oxidação em muitos ambientes.

2.2 Aspectos Normativos

A fabricação e concepção dos aços 9% Ni está baseada em algumas normas ASTM que delimitam as faixas de composição química, processos de fabricação e propriedades mecânicas. A Tabela 2.1 apresenta as normas aplicáveis.

Tabela 2.1: Normas ASTM de Fabricação dos Aços 9% Ni

ASTM A333	Tubos de aço com e sem costura para serviços de baixa temperatura [5].
ASTM A420	Conexões de tubulação forjadas de aço carbono e aço ligado para serviços de baixa temperatura.
ASTM A522	Flanges, conexões e válvulas de aço 8% e 9% Ni forjadas ou laminadas para serviços de baixa temperatura.
ASTM A353	Especificação de chapas para vaso de pressão, de aço 9 % Ni duplamente normalizado e revenido [6].
ASTM A553 Type I	Especificação de chapas para vaso de pressão, de aço 8% e 9 % Ni temperado e revenido [7].

2.3 Metalurgia Física

O efeito do níquel como elemento de liga em aços com baixo teor de carbono [8] pode ser melhor entendido através da interpretação do diagrama de fases binário Fe-Ni visto na Figura 2.1. No diagrama fica evidente que a adição de Ni ao Fe reduz progressivamente a temperatura de transformação da austenita para ferrita. A presença de 0,10 - 0,15 % de carbono altera as relações de fase devido a formação de carbonetos nos domínios de temperatura e composição onde a fase ferrítica é predominante.

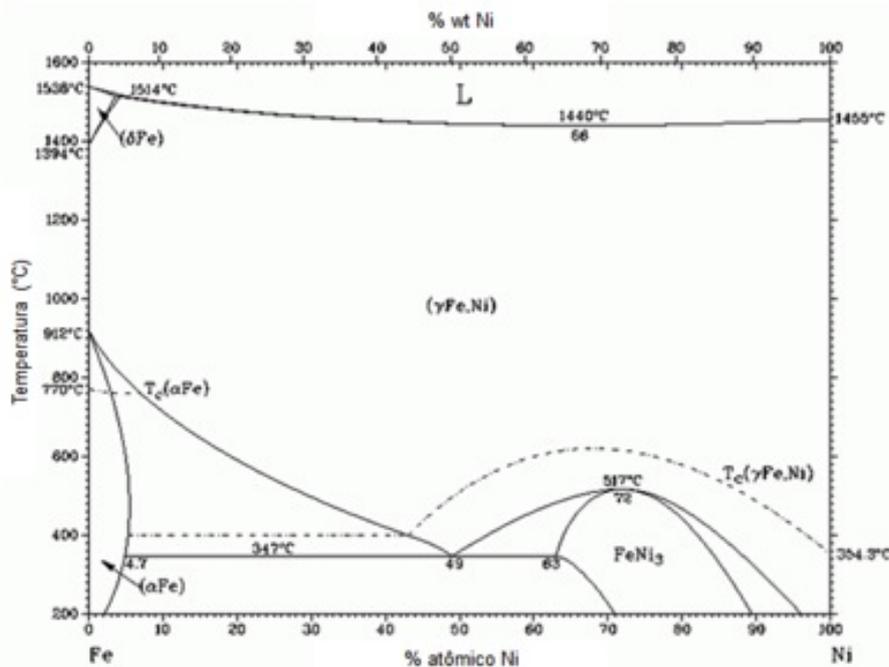


Figura 2.1: Diagrama de fases Fe-Ni (Adaptado de CAVALLI [9]).

É importante perceber através do diagrama CCT (Figura 2.2) que as

transformações de fase se tornam extremamente lentas a temperaturas baixas [10] e, portanto, as condições de equilíbrio não são normalmente atingidas. A presença das fases predominantes em função do tempo e temperatura de tratamento pode ser verificada através dos diagramas CCT apresentado na Figura 2.2.

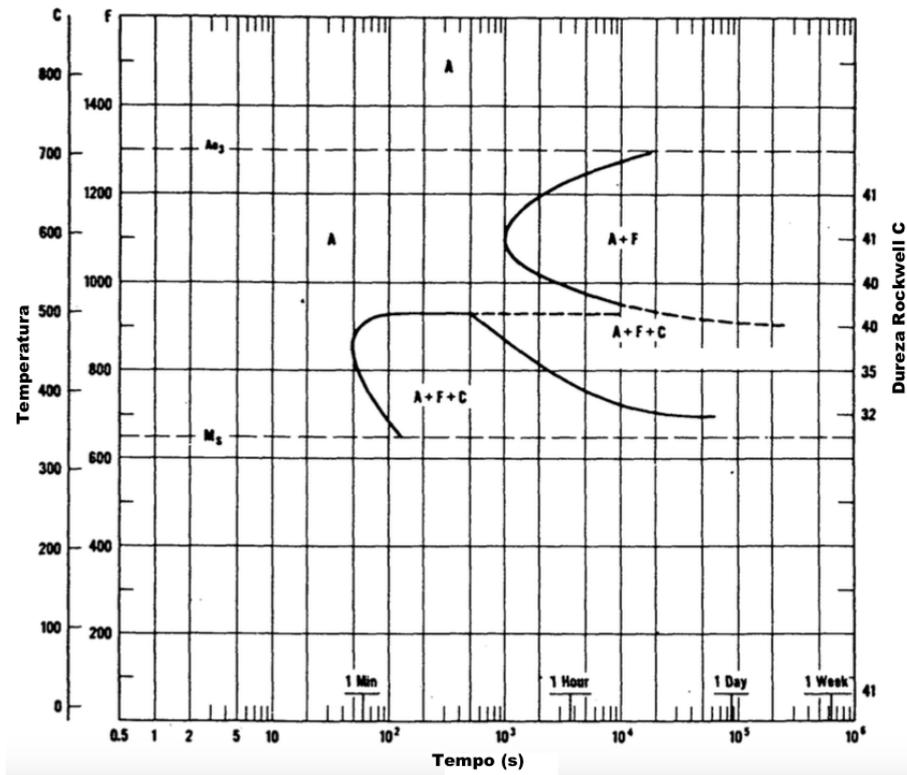


Figura 2.2: Diagrama CCT para o aço 9 % Ni (Adaptado de PENSE [8]).

Após resfriamento ao ar a partir do campo austenítico, o aço 9% Ni (ASTM A353-553) analisado por PENSE [8] mostra uma microestrutura martensítica com uma pequena presença de austenita retida e com teores de bainita aumentando à medida que a velocidade de resfriamento é reduzida, como pode ser visto na Tabela 2.2. Essas microestruturas podem ser modificadas por outros tratamentos térmicos para aplicação em serviço. A Figura 2.3 apresenta uma micrografia típica para aços 9% Ni.

Tabela 2.2: Influência da taxa de resfriamento e espessura da chapa na microestrutura (Adaptado de PENSE [8]).

Velocidade de resfriamento em função da espessura (C/s)

Espessura	13 mm	25 mm	51 mm	102 mm
Têmpera	33 C	11 C	4 C	1,4 C
Normalização	1 C	0,5 C	0,3 C	0,14 C

Microestrutura resultante nos aços ao Ni em cada espessura

Chapa	Tratamento Térmico	A203A	A203D	A645	A353-553
13 mm	Norm.	F, P	F, P	F, P, M	M, B
	Têmpera	M, F P	M, F, P	M, (F)	M, (A)
25 mm	Norm.	F, P	F, P	F, P	M, B
	Têmpera	F, P, (M)	F, M, P	M, F, P	M, (A)
51 mm	Norm.	F, P	F, P	F, P	M, B
	Têmpera	F, P	F, P	F, M, P	M, (A)
102 mm	Norm.	F, P	F, P	F, P	M, B
	Têmpera	F, P	F, P	F, P, M	M, B

F = Ferrita pró-eutetóide, P = Perlita, M = Martensita, B = Bainita, A = Austenita retida.



Figura 2.3: Microestrutura martensítica típica de chapa do aço 9% Ni. [1].

Os tratamentos térmicos são requeridos em função da obtenção de melhores comportamentos em baixas temperaturas. Para essa avaliação é exigido o teste de impacto (E_{cv}) a fim de verificar a tenacidade dos materiais submetidos a temperaturas criogênicas. O gráfico da Figura 2.4 mostra as curvas obtidas no teste de impacto para o níquel, aço-liga níquel e aço de baixo carbono para efeito

comparativo [9].

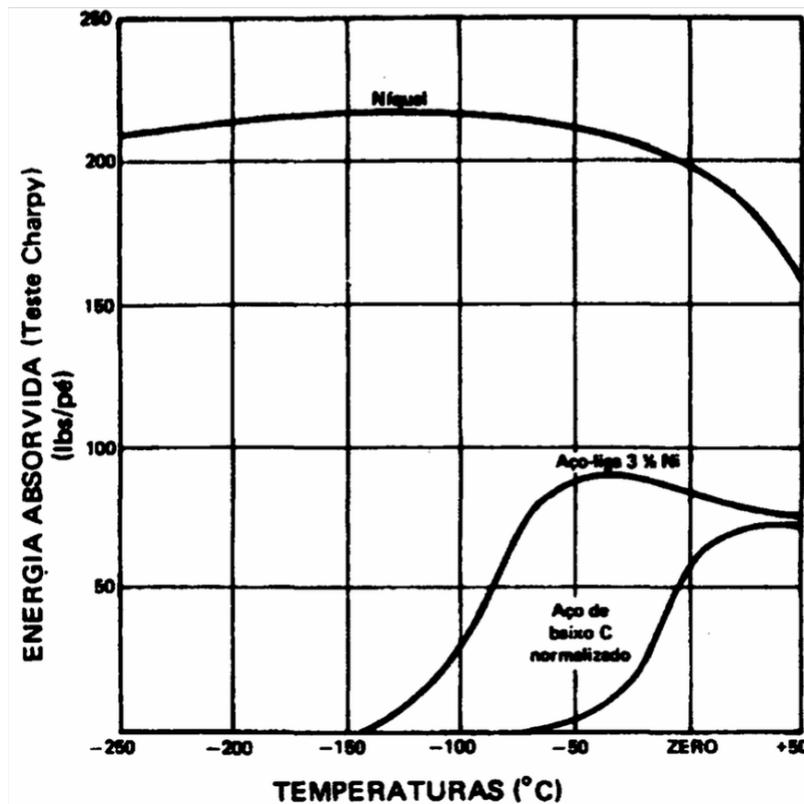


Figura 2.4: Curva de transição ($E_{cv} \times T$) em função do aumento percentual de níquel (Adaptado de CAVALLI [9]).

Pode-se observar que os aços-liga contendo níquel exibem a transição dúctil-frágil, mas a faixa de transição é tanto mais baixa quanto maior for a quantidade de níquel presente. Além disso, a adição de níquel aos aços liga pode trazer diversos efeitos em aplicações criogênicas. Essencialmente, esses efeitos envolvem o tamanho de grão, distribuição de carbonetos ao longo da microestrutura, geração de descontinuidades e, em teores maiores deste elemento, a retenção da austenita (γ). Além disso, o níquel também aumenta a temperabilidade do aço e suprime a ferrita pro-eutetóide e favorece estruturas bainíticas e martensíticas de maior ductilidade. Quando em solução sólida, o níquel é relatado por facilitar a geração de discordâncias a baixas temperaturas gerando menor nível de tensões relacionada a força coesiva e, conseqüentemente, resultando no ganho em tenacidade [8].

Para manter este ganho de tenacidade é necessário ter uma quantidade reduzida de carbono e nitrogênio como elementos de endurecimento, a fim de evitar a fragilidade e obter boa soldabilidade, enquanto que, ao mesmo tempo deve-se manter o suficiente para obter das propriedades características dessa liga [11].

Desta forma, o ideal segundo TOUSSAINT [11] é manter os teores de nitrogênio abaixo de 50 ppm e de carbono abaixo de 0.050wt%, assim como reduzir

o teor de fósforo e enxofre para ordem de 50 e 10 ppm, respectivamente, já que a fragilidade a temperaturas criogênicas é frequentemente associada a elementos residuais. O efeito do controle dos elementos de liga na tenacidade a temperaturas criogênicas pode ser observado na Figura 2.5.

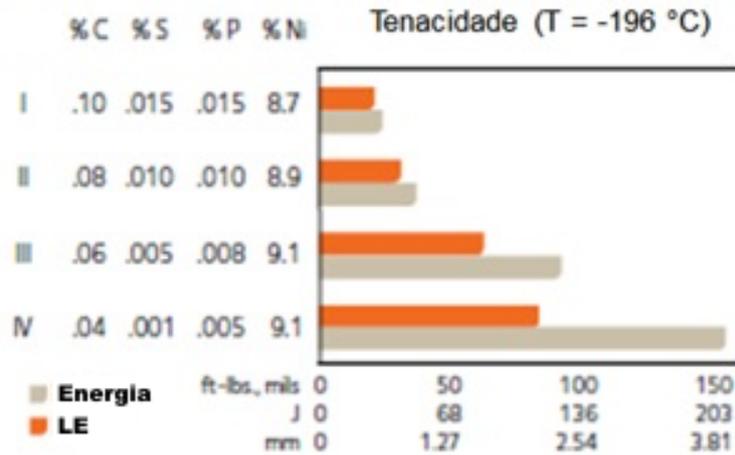


Figura 2.5: Influência do controle dos elementos de liga na tenacidade e limite de escoamento (Adaptado de SHICK [12]).

2.4 Tratamentos Térmicos

Além da análise química deve-se levar em consideração a extrema importância do efeito dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas da liga.

Para a norma ASTM A353 [6], os aços 9% Ni são submetidos a um ciclo de tratamento térmico de dupla normalização seguido de revenimento. A primeira normalização ocorre aquecendo o aço a 900°C seguido de resfriamento ao ar, produzindo uma microestrutura resultante composta de martensita e bainita. A segunda normalização ocorre aquecendo o aço a 790°C seguido de resfriamento ao ar, que refina os grãos de martensita e bainita. O revenimento realizado entre 565 e 610°C causa a reversão de 10 a 15% de austenita [8], que se mantém estável tanto por resfriamento ao ar quanto em água.

Para norma ASTM A553 [7], os aços 9% Ni são temperados em água a partir de 800°C e revenidos na faixa de 565 a 610°C. O que resulta [8] em melhores resultados de limite de escoamento e tenacidade a -196°C do que aqueles obtidos na rota de dupla normalização.

A norma ASTM A333 [5], abrange diferentes temperaturas de tratamento térmico, dependendo do Grau desejado.

Ambas rotas são susceptíveis a fragilização por revenimento caso sejam expostas a temperaturas de 370 a 540°C por longos períodos de tempo. Tempos

de patamar excessivos durante o revenimento também são indesejáveis, devido ao efeito da instabilidade da austenita, que se decompõe para martensita durante o resfriamento e traz como consequência a redução da ductilidade.

NIPPES e BALAGUER [10] mostram que se o revenimento for realizado dentro do campo bifásico ($\alpha + \gamma$) acima da menor temperatura crítica (580°C), o maior teor de níquel estabiliza a austenita e o produto final apresenta de 5 a 10% em volume de austenita retida. Esta segunda fase aumenta a resistência em baixa temperatura, ao promover a remoção dos interstícios, o que previne a formação precipitados fragilizantes como carbonetos e nitretos. Como resultado tem-se a redução do limite de escoamento e aumento da habilidade de endurecimento em serviço que traz como consequência o aumento da tenacidade a fratura desse material.

A retenção da austenita após o revenimento tem sido considerada [8] um fator fundamental para alcançar tenacidade em baixas temperaturas em ligas Fe-Ni. A Figura 2.9 evidencia que o percentual de austenita retida contribui diretamente para a tenacidade dos aços 9%.

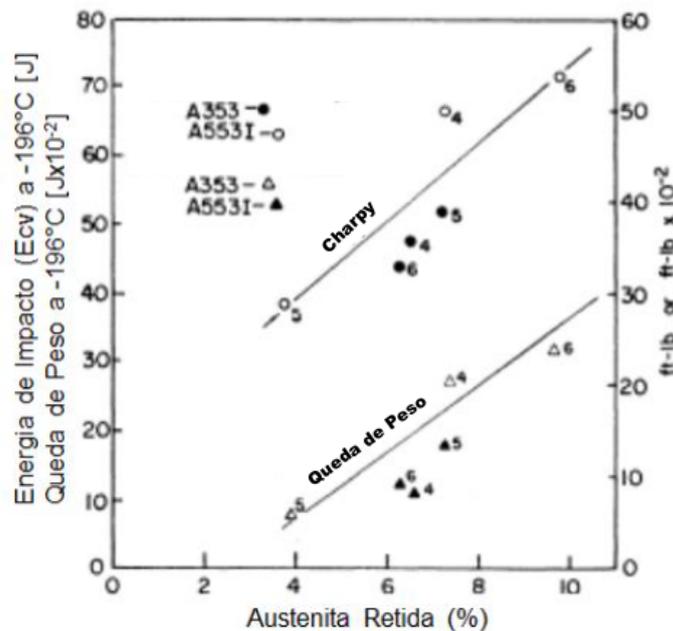


Figura 2.6: Tenacidade do aço 9% Ni em função da porcentagem de austenita retida (Adaptado de PENSE [8]).

MARSHALL *et al.* [13] sugerem que a austenita retida aumenta a tenacidade em baixa temperatura nos aços 9% Ni pela eliminação do carbono e outros elementos deletérios da matriz martensítica. STRIFE [16] descobriu que a formação de austenita retida impede a precipitação de cementita, e que isso resulta em uma diminuição correspondente na temperatura de transição dúctil

frágil. SCHWARTZ [14] sugere que a tenacidade em baixas temperaturas aumenta em função da austenita retida devido ao mecanismo TRIP observado na ponta de trincas, causando o embotamento das mesmas e, conseqüentemente, o atraso ou congelamento da propagação. KIM e SCHWARTZ [15] propuseram que mecanismos adicionais, incluindo o embotamento da trinca de clivagem ao entrar em regiões de austenita retida podem operar em menor grau do que o efeito da remoção dos interstícios.

STRIFE e PASSOJA [16] realizaram uma série de tratamentos térmicos de revenimento a fim de obter diferentes percentuais de austenita retida em função das temperaturas e tempos diferentes. O gráfico da Figura 2.7 mostra que o percentual de austenita retida observado após a realização dos revenimentos é função do tempo e possui um valor máximo em cada condição tratada. Esse comportamento pode ser explicado uma vez que a austenita formada no início do processo de transformação é rica em elementos de liga, mas a medida em que o tempo de revenimento aumenta, a austenita continua a crescer de maneira que os solutos se rearranjam ao longo do maior volume da austenita. Com isso, na medida em que o tempo de revenimento aumenta, o teor de elementos de liga na austenita por unidade de volume diminui, fazendo com que a sua estabilidade seja reduzida. A queda na estabilidade da austenita pode chegar a tal ponto que quando resfriada até baixas temperaturas, ela se transforma rapidamente em martensita, resultando em uma queda no volume de austenita retida.

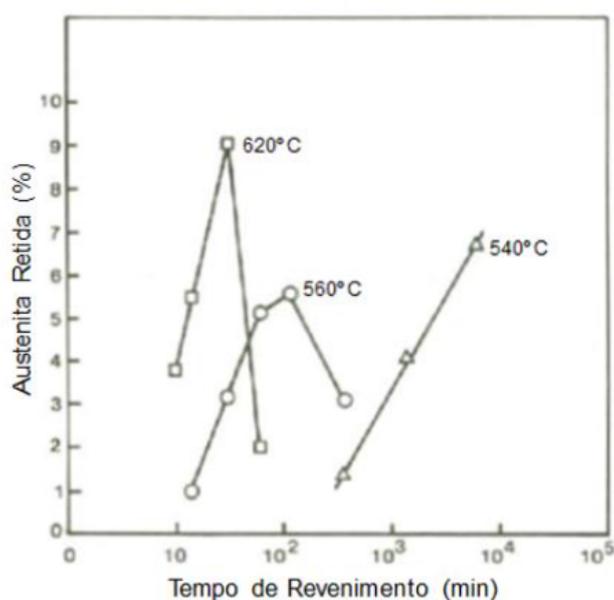


Figura 2.7: Austenita retida (%) vs. tempo de revenimento (Adaptado de STRIFE e PASSOJA [16]).

Para investigar o efeito da austenita retida nos carbonetos precipitados do aço 9% Ni, STRIFE e PASSOJA [16] selecionaram dois tratamentos térmicos de revenimento: (a) 1h a 540°C (0,5% de austenita retida) e (b) 1h a 590°C (5,2 % de austenita retida). A Figura 2.8 apresenta as micrografias de cada amostra obtidas através de microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) bem como as fases presentes em cada temperatura de revenimento adotada.

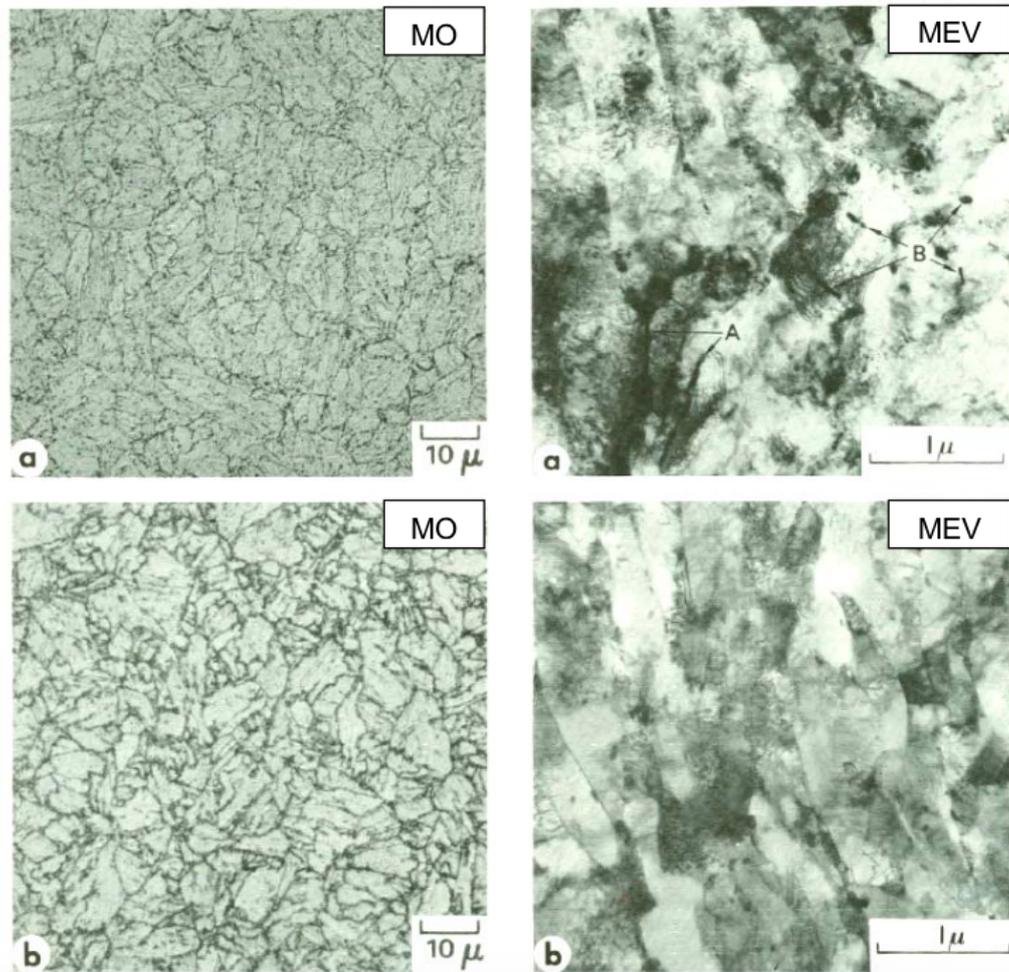


Figura 2.8: Micrografia do aço 9% Ni com diferentes percentuais de austenita retida (Adaptado de STRIFE e PASSOJA [16]).

Nas imagens obtidas através de MO pode-se observar em (a) a precipitação generalizada de carbonetos ao longo de toda a matriz enquanto que em (b), a precipitação de carbonetos ocorre em menor quantidade, e a austenita aparece como glóbulos nos contornos das ripas de martensita. Já as imagens obtidas através de MEV mostram a presença de filmes de carbonetos nas ripas de martensita em (a) e grãos livres de deformação e de precipitação de carbonetos em (b). A partir disso, é possível concluir que o tempo de revenimento é fundamental para a obtenção de diferentes microestruturas, e conseqüentemente, diferentes propriedades mecânicas.

Tabela 2.3: Propriedades mecânicas para o aço 9% Ni em função do tempo e temperatura de revenimento (Adaptado de STRIFE e PASSOJA [16]).

Revenimento (*)	LE (MPa)	LR (MPa)	Alongamento (%)	K_{IC} (MPa \sqrt{m})	E_{CV} (J)	Austenita retida (%)
1h 550°C	1137	1161	22,2	177	136	<0,5
24h 550°C	1058	1125	25,6	179	141	4,1
1h 590°C	998	1157	24,3	189	144	5,2

(*)Têmpera em água após cada etapa.

A Tabela 2.3 mostra que o limite de escoamento é reduzido em função do aumento do tempo de revenimento ou da temperatura, enquanto o limite de resistência apresentou-se relativamente constante. Além disso, pode-se observar a importância do percentual de austenita retida na tenacidade desses aços.

SAITOH *et al.* [17] corroboram com os resultados apresentados por STRIFE e PASSOJA [16] apresentando resultados da variação da tenacidade (E_{CV}) em função da temperatura de revenimento de aços 9% Ni.

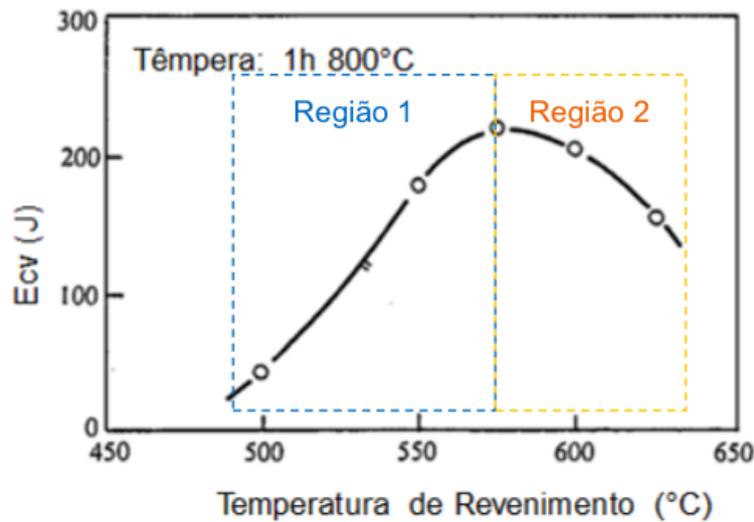


Figura 2.9: Tenacidade do aço 9% Ni em função da temperatura de revenimento (Adaptado de SAITOH [17]).

O gráfico da Figura 2.9 explica a variação dos valores de energia de impacto como função da temperatura de revenimento de maneira que:

- $400^{\circ}\text{C} < T_{\text{revenimento}} < 500^{\circ}\text{C}$: Região de fragilização ao revenido;
- $500^{\circ}\text{C} < T_{\text{revenimento}} < 600^{\circ}\text{C}$: Estabilidade da austenita;
- $T_{\text{revenimento}} > 600^{\circ}\text{C}$: Instabilidade da austenita.

A Figura 2.10 mostra as micrografias referentes aos tratamentos térmicos de revenimento em diferentes temperaturas [17]. Ela evidencia que com o aumento

da temperatura de revenimento, de 575°C para 625°C, para um mesmo tempo de tratamento, os carbonetos (região escura) evoluem para austenita retida.

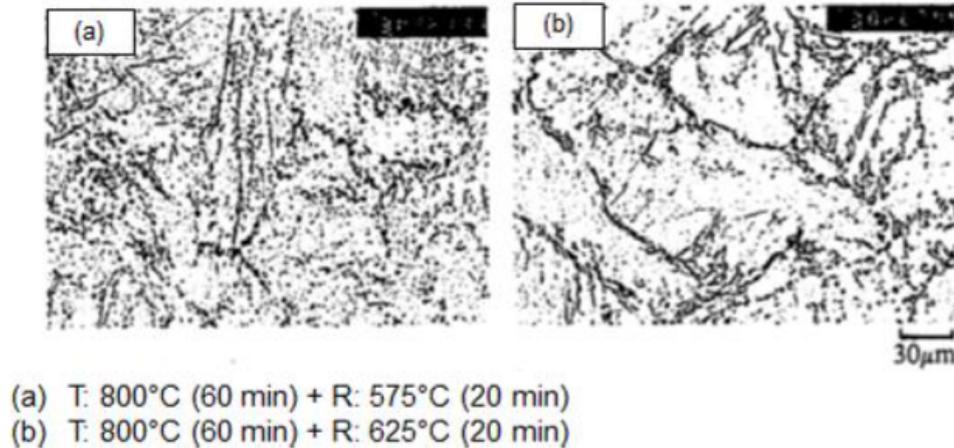


Figura 2.10: Micrografias de acordo com a temperatura de revenimento [17].

2.5 Corrosão

A corrosão consiste [18] na deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associado a esforços mecânicos. A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos como ligas ferrosas e não ferrosas, ou não metálicos, como plásticos, cerâmicos ou concretos. A ênfase deste trabalho será sobre a corrosão do aço 9% Ni.

Este processo pode resultar em alterações prejudiciais, [19] sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso. Ao se considerar o emprego de materiais na construção de equipamentos ou instalações é necessário que estes resistam a ação degradante do meio corrosivo, mantendo as propriedades mecânicas e as características de fabricação. Assim, a seleção de um material que possua resistência a corrosão insuficiente para uma aplicação específica, pode se tornar um erro de alto custo, devido aos prejuízos diretos e indiretos que podem advir do processo corrosivo.

A corrosão eletroquímica é um processo espontâneo, [18] passível de ocorrer quando o metal está em contato com um eletrólito, onde acontecem, simultaneamente, reações anódicas e catódicas. É mais frequente na natureza e se caracteriza por realizar-se necessariamente na presença de água, na maioria das vezes a temperatura ambiente e com a formação de uma pilha de corrosão.

2.5.1 Formas de Corrosão

As formas segundo as quais a corrosão pode manifestar-se [20] são definidas principalmente pela aparência da superfície corroída (Figura 2.11), sendo as principais a corrosão uniforme, corrosão por placas, corrosão alveolar, corrosão por pites, corrosão intergranular ou intercrystalina, corrosão transgranular ou transcristalina, entre outras.

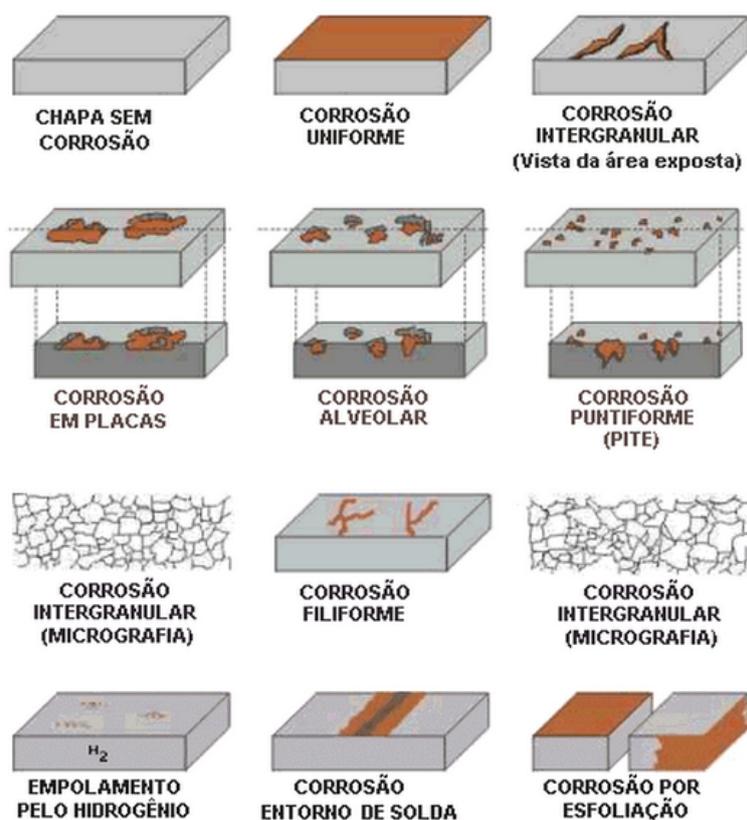


Figura 2.11: Esquema das formas de corrosão pela aparência da superfície mais comuns [20].

2.5.2 Corrosão sob Tensão

A corrosão sob tensão ocorre [18] quando um material, submetido a tensões de tração (aplicadas ou residuais), é colocado em contato com um meio corrosivo específico, sob condições tais que nem a sollicitação mecânica nem a corrosão ambiente isoladamente conduziriam a fratura.

A CST ocasiona um processo destrutivo [21] por trincamento em um curto espaço de tempo, sem que haja deterioração substancial do metal de base. Durante a CST, as trincas são geradas na superfície, e propagam-se na direção perpendicular à direção do esforço, de forma transgranular (através dos grãos) e/ou intergranular

(ao longo dos contornos dos grãos). Estes dois modos de propagação [22] podem coexistir na mesma trinca, ou uma trinca pode iniciar de um modo e mudar para outro. As condições metalúrgicas do material, como dureza, deformação, fases presentes, são fatores frequentemente decisivos.

2.6 Fragilização pelo Hidrogênio

No caso dos metais de alta resistência, observa-se uma mudança do aspecto da superfície de fratura [23], mudando de uma estrutura rica em dimples pequenos para uma superfície de fratura de clivagem, conforme a quantidade de hidrogênio absorvido aumenta, ou seja, uma transição no mecanismo de fratura dúctil para frágil.

A fragilização por hidrogênio pode ocorrer nos estágios iniciais da fabricação do aço ou em algum estágio posterior [24], como durante o processo de soldagem, tratamento térmico, galvanização, reação catódica durante a corrosão, etc. No caso da proteção catódica, seu efeito fragilizante é ampliado para potenciais mais negativos (superproteção catódica), pois a quantidade de hidrogênio gerado aumenta, levando a fragilização mais severa do metal.

Apesar de não haver um mecanismo completamente aceito, o efeito deletério [25] da introdução e retenção de hidrogênio após alcançar um valor crítico na tenacidade e na ductilidade dos aços é um fato bem estabelecido, conforme ilustrado na Figura 2.12.

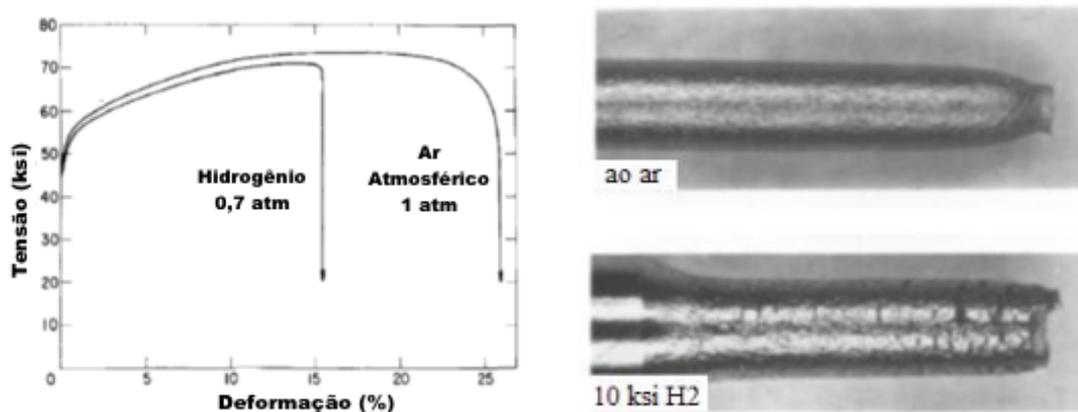


Figura 2.12: Efeito do ambiente na ductilidade de um aço (a) aço policristalino com 3% Si e (b) corpos-de-prova de ensaio de tração de aço inox 304L: 1- Testado ao ar 2- Testado a 10 ksi H₂ (Adaptado de BERNSTEIN [25]).

A fragilização pelo hidrogênio [18] ocorre quando o hidrogênio atômico, com

seu pequeno volume, penetra o metal, e difunde-se rapidamente para regiões com descontinuidades, como inclusões e vazios. Ao se encontrar com outros átomos de hidrogênio, reage, dando origem ao hidrogênio molecular (H_2) de maior volume, isso provoca um aumento da pressão localmente, e da origem a formação de bolhas.

Por ser um fenômeno difusional [26], seu efeito depende fortemente da estrutura e parâmetros de rede cristalina da fase em questão, já que é o que define a quantidade, proximidade, energia e tamanho dos interstícios. Um exemplo deste aspecto é a diferença da difusividade e solubilidade do hidrogênio nas fases γ e α dos aços, exposto na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Solubilidade e difusividade do H na austenita e na ferrita a 20°C (Adaptado de TURNBULL [26]).

	Solubilidade (átomos H/He)	Difusividade (m^2/s)	S_γ/S_α	D_γ/D_α
Ferrita	$2,8 \times 10^{-8}$	$6,0 \times 10^{-12}$	$2,5 \times 10^3$	$5,5 \times 10^{-5}$
Austenita	$7,0 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-16}$		

Demonstrando assim o impacto da microestrutura na difusão/solubilidade em termo das fases presentes e suas proporções, sendo assim uma microestrutura mais susceptível a fragilização do que a outra.

2.6.1 Fragilização causada por sulfeto

A Fragilização causada por sulfeto (SSC, do inglês *sulfide stress cracking*) [27] ocorre quando as ligas suscetíveis reagem com o meio contaminado com sulfeto de hidrogênio (H_2S), formando sulfetos metálicos e hidrogênio atômico como derivados da reação. O hidrogênio atômico ou se combina formando H_2 ou se difunde para dentro da matriz. Como o enxofre suprime a recombinação do hidrogênio, ocorre a redução da quantidade de H_2 formada na superfície, aumentando assim a quantidade de hidrogênio atômico que se difunde para a matriz metálica, e promovendo a fragilização por hidrogênio.

Esse fenômeno requer uma atenção especial na indústria de óleo e gás, pois as matérias primas processadas contém consideráveis quantidades de H_2S . TRESEDER e SWANSON [29] mostraram que aços com teor maior do que 1% de níquel são suscetíveis a fragilização causada por sulfeto para durezas bem abaixo de 22 R_C . SNAPE [30] sugeriu que a causa dessa suscetibilidade pode ser atribuída a presença de martensita não revenida, resultante da ação de alguns elementos de liga, como ocorre em aços carbono-manganês. Para os aços carbono-manganês, os limites de dureza e tratamentos térmicos são bem conhecidos. No caso dos aços ao níquel [28], os requisitos de tratamento térmico devem ser estudados, e métodos de

inspeção devem ser desenvolvidos antes que possam ser usados com segurança em meios ácidos.

TRESEDER e SWANSON [29] e HUDGINS [31] mostraram que a fragilização causada por sulfeto pode ocorrer mesmo sob baixa pressão parcial de H_2S . Os resultados [28] mostram que os materiais suscetíveis possuem valor de S_c maior do que 10 para pressão parcial de H_2S de 0,001 atm (Figura 2.13).

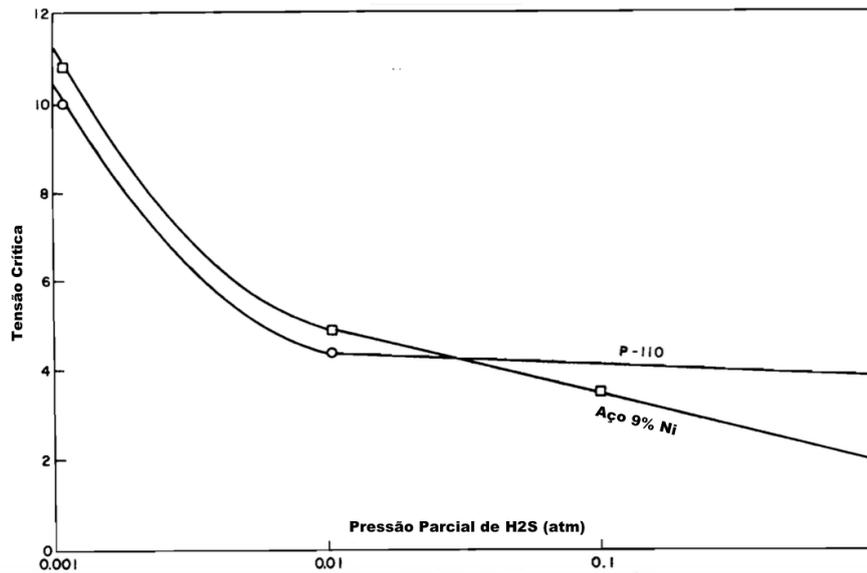


Figura 2.13: Efeito da pressão parcial de H_2S no valor de S_c (Adaptado de TUTTLE [28]).

3. Materiais e Métodos

3.1 Considerações Iniciais

Neste trabalho foi estudado o efeito do hidrogênio nos aços 9% Ni de composição química nominal definida segundo a Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Faixa de composição química do aço 9% Ni recebido

%	C	Mn	P	S	Si	Ni
Min	-	-	-	-	0.20	8.70
Max.	0.08	0.80	0.015	0.015	0.32	9.60

As técnicas realizadas neste trabalho foram: polarização anódica e polarização catódica; permeação de hidrogênio; ensaio de BTD ao ar e em soluções de tiosulfato de sódio 10^{-3} M e água do mar sintética e análise de imagens no MEV.

3.2 Material

Foram fornecidas amostras de tubos de aço 9% Ni na condição de laminado, sem ter sofrido nenhum tipo de tratamento térmico (“bruto de laminação”), com dimensões de acordo com a ilustração na Figura 3.1, cada tubo foi cortado ao meio em “meia-cana”, e cada parte foi submetida a um diferente tratamento térmico como listado na Tabela 3.2. A escolha dos tratamentos térmicos foi baseada nos limites superior (605°C) e inferior (565°C) de temperatura de revenimento permitidos pela norma ASTM A 333/A 333M [5].

Como verificado por STRIFE e PASSOJA [16], espera-se que tais temperaturas e tempos de tratamentos térmico resultem em microestruturas com diferentes percentagens de austenita retida, como foi visto na Figura 2.7, sendo maior na amostra B do que na amostra A. O que é considerado [8] um fator fundamental para alcançar tenacidade em baixas temperaturas (Figura 2.9). Por último, a amostra C foi analisada na condição de como recebida, para verificar a condição fornecida pelo fabricante.

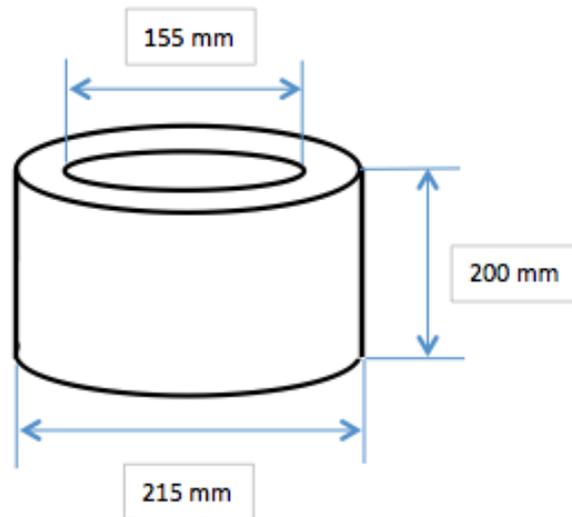


Figura 3.1: Dimensões do material recebido.

Tabela 3.2: Tratamentos térmicos realizados

Amostra	Têmpera			Revenimento		
	Temp.	Tempo	Resfriamento	Temp.	Tempo	Resfriamento
A	800°C	1,5h	Água	565°C	1,5h	Ar
B				605°C	3,0h	Ar
C	Como Recebido					
D	Extra					

3.3 Eletrólitos

Os eletrólitos utilizados foram soluções de:

- Solução 1: Água do mar sintética preparada de acordo com a norma ASTM D1141 [33].
- Solução 2: Tiosulfato de sódio $10^{-3}M$ [32].

A água do mar sintética simula o meio de água do mar que, sob polarização catódica, gera hidrogênio, pois o potencial de trabalho encontra-se em condições favoráveis termodinâmicas e eletroquímicas para a redução do hidrogênio, neste caso há a simulação de uma super proteção catódica.

Para o preparo de 2L da solução de água do mar sintética foi necessário dispor separadamente de duas soluções estoques de composição obtida na norma, chamadas solução estoque n° 1 e solução estoque n°2. Depois de obtidas, as soluções estoques, 49,068g de cloreto de sódio e 8,188g de sulfato de sódio anidro foram dissolvidos em 1L de água. Em seguida, adicionou-se 40ml da solução estoque n° 1 lentamente

com forte agitação em agitador magnético e então 20ml da solução estoque n° 2. A quantidade requerida da solução foi diluída e poucos mililitros de uma solução 0,1M de hidróxido de sódio foram adicionados para ajustar o pH para 8,2. A composição química e o pH da água do mar sintética são mostrados nas Tabelas 3.3, 3.4 e 3.5.

Tabela 3.3: Composição química e pH da solução de água do mar sintética [33].

Composição da água do mar sintética	Massa / Volume	pH
$NaCl$ (cloreto de sódio)	49,068g	8,2
Na_2SO_4 (Sulfato de sódio anidro)	8,188g	
Solução Estoque n° 1	40ml	
Solução Estoque n° 2	20ml	
$NaOH$ (Hidróxido de sódio)	Poucos ml	

Tabela 3.4: Composição química da solução estoque n° 1 para preparo da água do mar sintética [33].

Solução Estoque n° 1	Concentração (g/L)
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	555,6
$CaCl_2$	57,9
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	2,1

Tabela 3.5: Composição química da solução estoque n° 2 para preparo da água do mar sintética [33].

Solução Estoque n° 2	Concentração (g/L)
KCl	69,5
$NaHCO_3$	20,1
KBr	10,0
H_3BO_3	2,7
NaF	0,3

A solução de tiosulfato de sódio foi utilizada sob polarização catódica a fim de proporcionar as condições termodinâmicas e eletroquímicas para produção de gás sulfídrico (H_2S) a partir de íons tiosulfato. A partir do H_2S tem-se a redução do hidrogênio que ao ser absorvido pelo material pode causar a fragilização do mesmo.

A composição química e o pH da solução de tiosulfato de sódio $10^{-3}M$ estão apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Composição química e pH da solução de tiosulfato de sódio $10^{-3}M$

Composição de tiosulfato de sódio $10^{-3}M$	Concentração	pH
$NaCl$ (cloreto de sódio)	5%	2,7
$Na_2S_2O_3$ (tiosulfato de sódio)	$10^{-3}mol/L$	
CH_3COOH (ácido acético)	0,5%	

3.4 Ensaios Eletroquímicos

3.4.1 Polarização Anódica e Catódica

Para o estudo do comportamento eletroquímico dos aços 9% Ni foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (E_{corr}) e levantamento de curvas de polarização anódicas e catódicas em cada eletrólito.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em célula convencional de três eletrodos, como ilustrado na Figura 3.2, utilizando os aços 9% Ni como eletrodos de trabalho, um fio de platina como contra-eletródo e ECS como eletródo de referência.

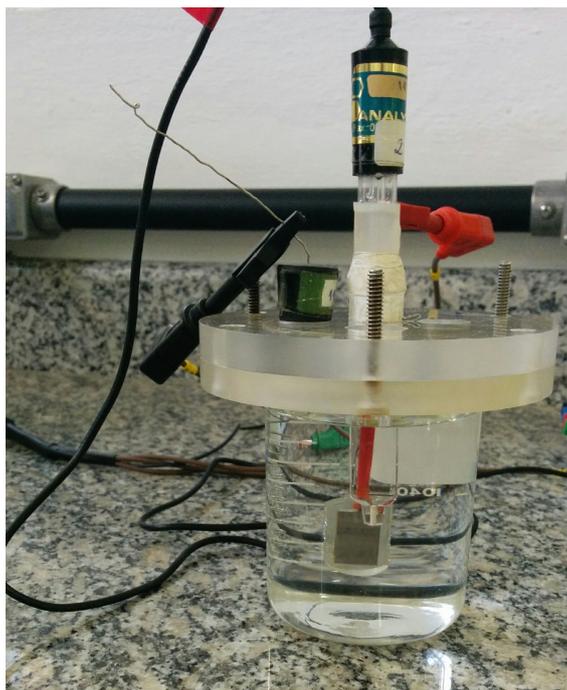


Figura 3.2: Célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos.

Os eletrodos de trabalho utilizados no experimento foram embutidos em resina epóxi, deixando exposta uma área de aproximadamente 1 cm^2 , polidos em lixas de diferentes granulometrias (320, 400 e $600\ \mu\text{m}$), limpos em etanol e secos com auxílio de ar quente. Finalmente, para minimizar a formação de frestas aplicou-se esmalte na interface metal/resina de embutimento. O eletrodo de trabalho para

célula eletroquímica pode ser observado na Figura 3.3.

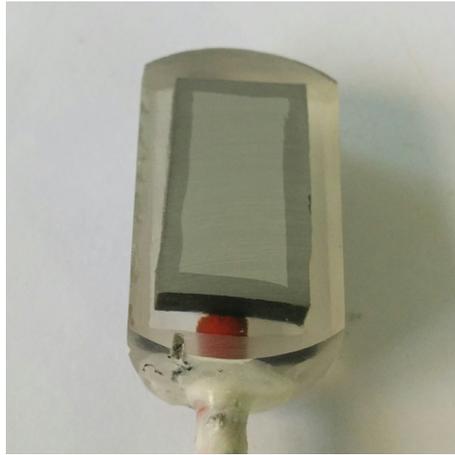


Figura 3.3: Eletrodo de trabalho para célula eletroquímica.

Os ensaios de polarização foram realizados com o auxílio do equipamento Autolab PGSTAT 302N e do software NOVA 1.9, para a determinação do E_{corr} e determinação de curvas de polarização.

O potencial de circuito aberto do eletrodo de trabalho imerso em cada solução foi monitorado por 1 h até que o mesmo se estabilizasse. Em seguida, curvas de polarização catódica ou anódica foram realizadas. Os gráficos obtidos mostram uma leitura do potencial em milivolts (mV) versus o logaritmo da densidade de corrente ($E \times \log j$) em micro ampere por centímetro quadrado ($\mu A/cm^2$).

As curvas de polarização foram medidas com uma velocidade de varredura de 20 mV/min a partir do potencial a circuito aberto, aplicando-se um potencial de 800 mV_{ECS} acima e abaixo do E_{corr} de cada material. Os ensaios foram repetidos duas vezes para verificar reprodutibilidade.

3.5 Ensaios Mecânicos

3.5.1 Ensaio de Tração BTD

Para analisar o efeito do hidrogênio nos aços estudados, foram realizados ensaios de tração a baixa taxa de deformação ao ar, e em soluções de água do mar sintética e tiosulfato de sódio. O ensaio de tração BTD ao ar foi realizado com intuito de obter as propriedades originais do material em estudo, para que se tenha um padrão de comparação em relação aos corpos de prova testados na segunda etapa, os quais eram imersos em meio corrosivo.

Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios de tração BTD foram do tipo “*sub-size*” produzido de acordo com a norma ASTM G129-00/2006. O formato dos CPs

de tração se encontra ilustrado na Figura 3.4, assim como suas medidas e dimensões.

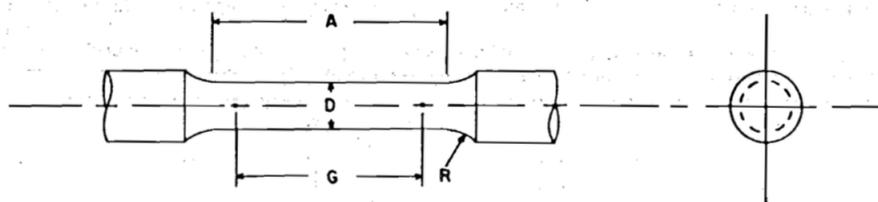


Figura 3.4: Ilustração do CP de tração BTM.

Os ensaios de tração BTM foram realizados inicialmente ao ar. Nestes trabalhos os corpos de prova foram traçados a uma taxa de deformação constante de $4,9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ até sua ruptura, e com aplicação de uma carga inicial de 50kgf (490N) a temperatura ambiente.

Em seguida, foram realizados os ensaios de tração BTM em solução de água do mar sintética com aplicação de um potencial de -1100 mV_{ECS} , e em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M com aplicação de um potencial de -950 mV_{ECS} . Ambos os casos em uma célula eletroquímica de três eletrodos, com o CP de tração do aço estudados como eletrodo de trabalho, o fio de platina como contra-eletrodo e o ECS como eletrodo de referência. Na Figura 3.5 pode ser visto a célula eletroquímica montada para o ensaio de tração BTM.



Figura 3.5: Ensaio de tração BTM em célula eletroquímica.

A análise comparativa das curvas de σ vs. ε do ensaio de tração BTB foi feita tendo como base os seguintes parâmetros:

- Deformação total (Def.):

Calculada pela fórmula: $Def = \frac{L_f - L_i}{L_i}$, sendo L_i o comprimento inicial e L_f o comprimento final após a ruptura do corpo de prova.

- Redução de área (R.A.):

Calculada pela fórmula: $R.A. = \frac{D_i^2 - D_f^2}{D_i^2} * 100$, onde D_i é o diâmetro inicial e D_f o diâmetro final da região de estrição da amostra após a ruptura.

- Tempo de ruptura (T_{rup}):

Obtido a partir dos dados gerados pelo software da máquina de tração BTB.

3.5.2 Análise Fractográfica no MEV

Realizou-se a análise fractográfica para auxiliar na avaliação dos resultados dos ensaios de corrosão sob tensão. Para tal, os CPs rompidos foram imersos em Reagente Clark por 20 segundos, para remover resíduos de óxido na superfície antes de serem levados para o MEV.

4. Resultados

4.1 Ensaio Eletroquímico

4.1.1 Polarização Anódica e Catódica

Para avaliar o comportamento eletroquímico das diferentes condições de tratamentos térmicos do aço 9% Ni, foram determinadas curvas de polarização anódicas e catódicas desse aço nas soluções estudadas. Nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 são apresentadas as curvas de polarização anódicas e catódicas na solução 1 das amostras A, B e C respectivamente.

O aço 9% Ni apresentou na solução 1 (água do mar sintética) resultados similares para todas as condições de tratamento térmico, apresentando um potencial de corrosão de 525 mV_{ECS} . Na polarização anódica comportamento de dissolução ativa, o que é evidenciado pelo aumento contínuo da corrente até altas densidades de corrente, onde o ensaio foi interrompido para conservar o material.

Segundo KELLY *et al.* [34], quando a reação catódica ocorre em velocidade elevada, a reação é controlada por transferência de carga, ou seja, o aumento contínuo da corrente até o potencial de -580 mV_{ECS} ocorre apenas por transferência de carga. No intervalo de potencial de -580 mV_{ECS} até -1000 mV_{ECS} , a densidade de corrente varia com menor intensidade, isto porque neste intervalo a reação eletroquímica passa depender também do transporte de massa, ou seja, quando a curva de polarização catódica apresenta uma linha vertical significa que a reação catódica está sendo controlada pelo transporte de massa. Isto indica que a taxa de reação catódica independe do potencial aplicado. Neste regime a velocidade de reação catódica na interface é rápida o suficiente para esgotar as espécies reagentes presentes. A velocidade de renovação das espécies reagentes na interface por difusão através do eletrólito se torna uma limitação cinética. A reação catódica pode estar sendo controlada por um “misto” de transferência de carga e transporte de massa ou pelo controle total do transporte de massa.

Contudo, abaixo do potencial de -1000 mV_{ECS} há um aumento mais acentuado da densidade de corrente devido a intensificação da redução do hidrogênio [34]. Pois nesta faixa de pH e potencial o material se encontra em condições termodinâmicas e eletroquímicas favoráveis para a redução da água e geração de H_2 , de acordo com o diagrama de Pourbaix Fe-Ni [35].

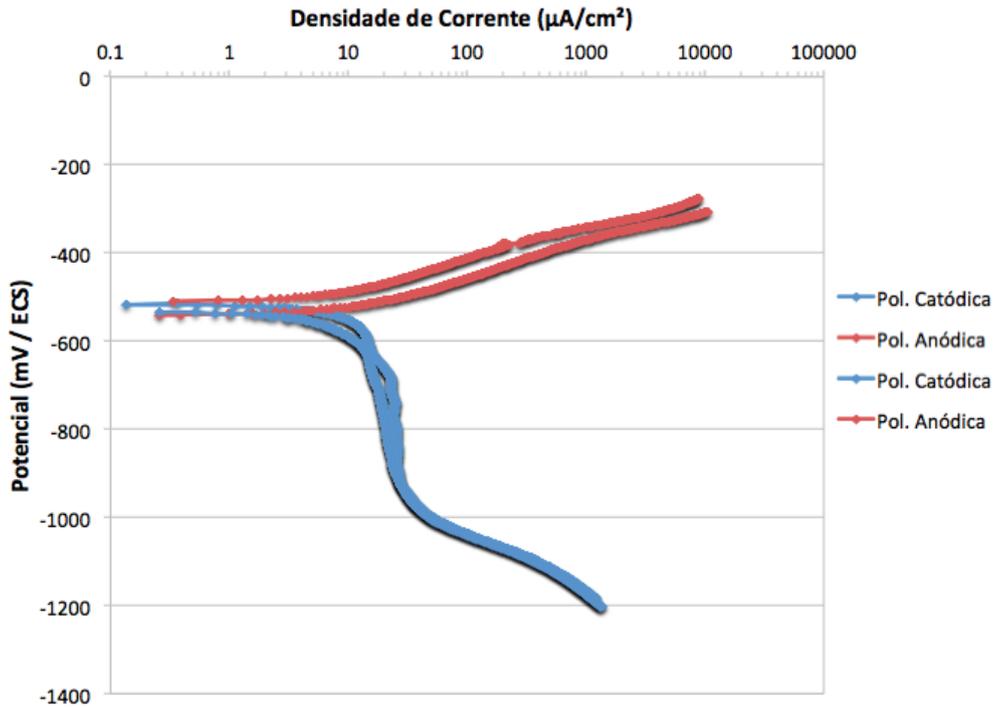


Figura 4.1: Curvas de polarização anódica e catódica da amostra A do aço 9% Ni na solução 1.

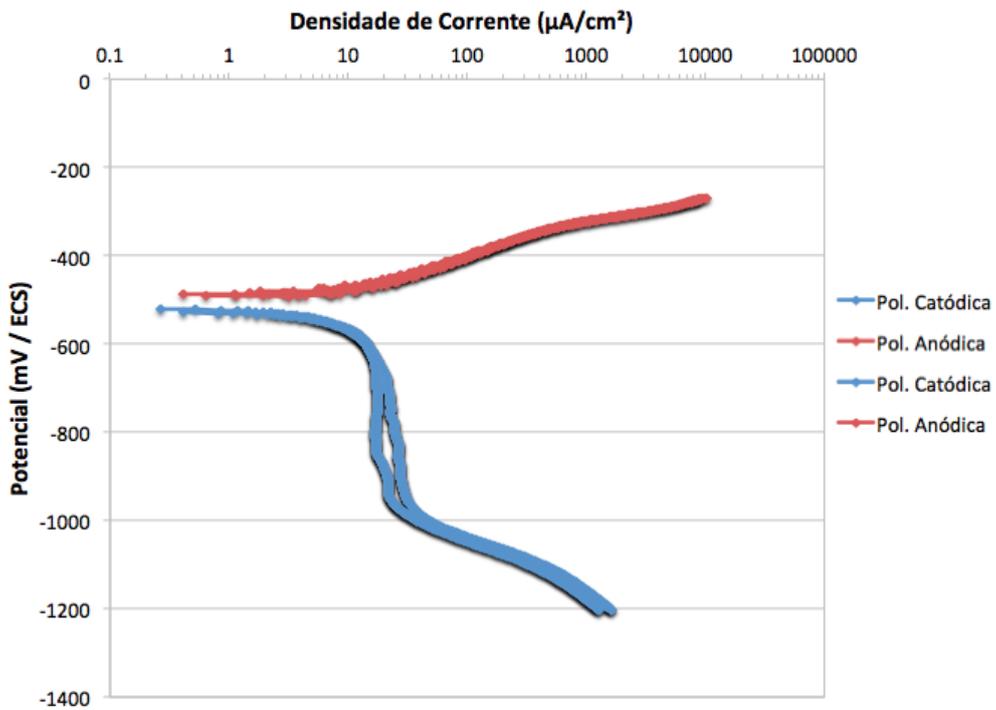


Figura 4.2: Curvas de polarização anódica e catódica da amostra B do aço 9% Ni na solução 1.

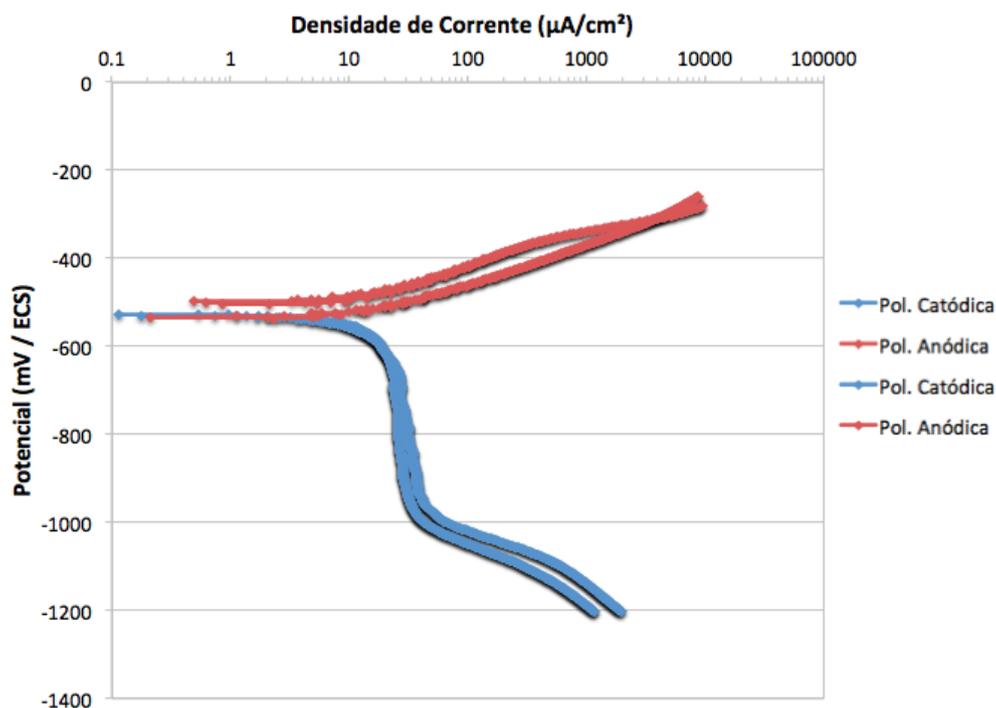


Figura 4.3: Curvas de polarização anódica e catódica da amostra C do aço 9% Ni na solução 1.

Em seguida, nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 são apresentadas as curvas de polarização anódicas e catódicas na solução 2 das amostras A, B e C respectivamente.

O aço 9% Ni apresentou na solução 2 (tiosulfato de sódio $10^{-3}M$) resultados similares para todas as condições de tratamento térmico, apresentando um potencial de corrosão de $535 mV_{ECS}$. Na polarização anódica comportamento de dissolução ativa, o que é evidenciado pelo aumento contínuo da corrente até altas densidades de corrente, onde o ensaio foi interrompido para conservar o material.

Segundo KELLY *et al.* [34], quando a reação catódica ocorre em velocidade elevada, a reação é controlada por transferência de carga, ou seja, o aumento contínuo da corrente até o potencial de $-600 mV_{ECS}$ ocorre apenas por transferência de carga. No intervalo de potencial de $-600 mV_{ECS}$ até $-950 mV_{ECS}$, a densidade de corrente varia com menor intensidade, a reação catódica pode estar sendo controlada por um “misto” de transferência de carga e transporte de massa.

Contudo, abaixo do potencial de $-950 mV_{ECS}$ a curva apresenta uma tendência de linha vertical, o que significa que a reação catódica está sendo controlada pelo transporte de massa [34]. Isto indica que a taxa de reação catódica independe do potencial aplicado. Neste regime a velocidade de reação catódica na interface é rápida o suficiente para esgotar as espécies reagentes presentes. A velocidade de renovação das espécies reagentes na interface por difusão através do eletrólito se torna uma limitação cinética.

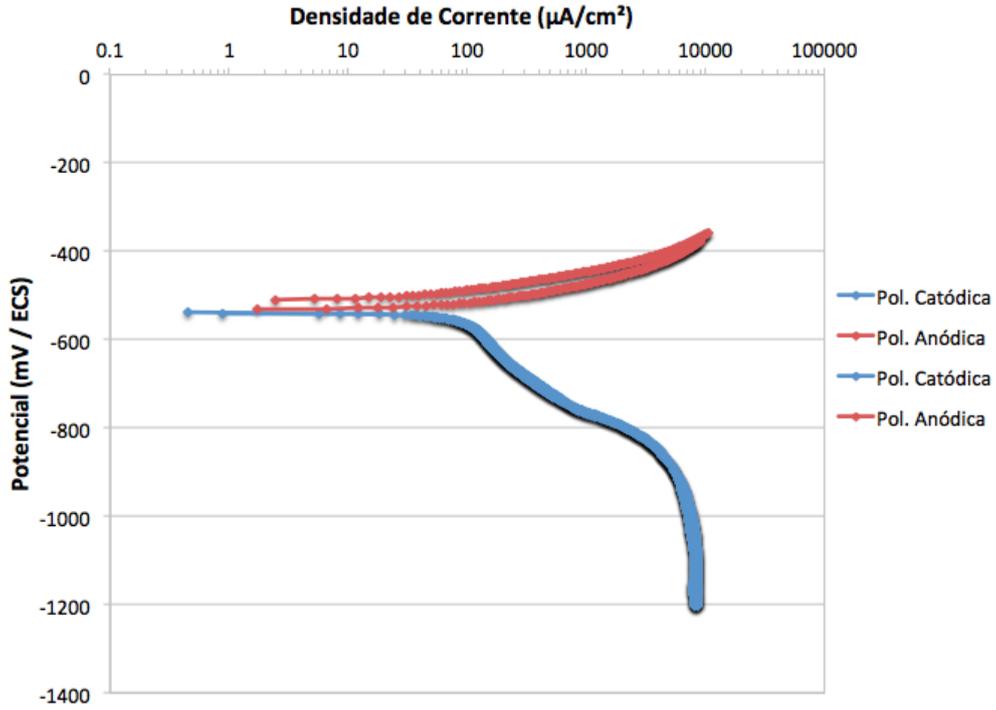


Figura 4.4: Curvas de polarização anódica e catódica da amostra A do aço 9% Ni na solução 2.

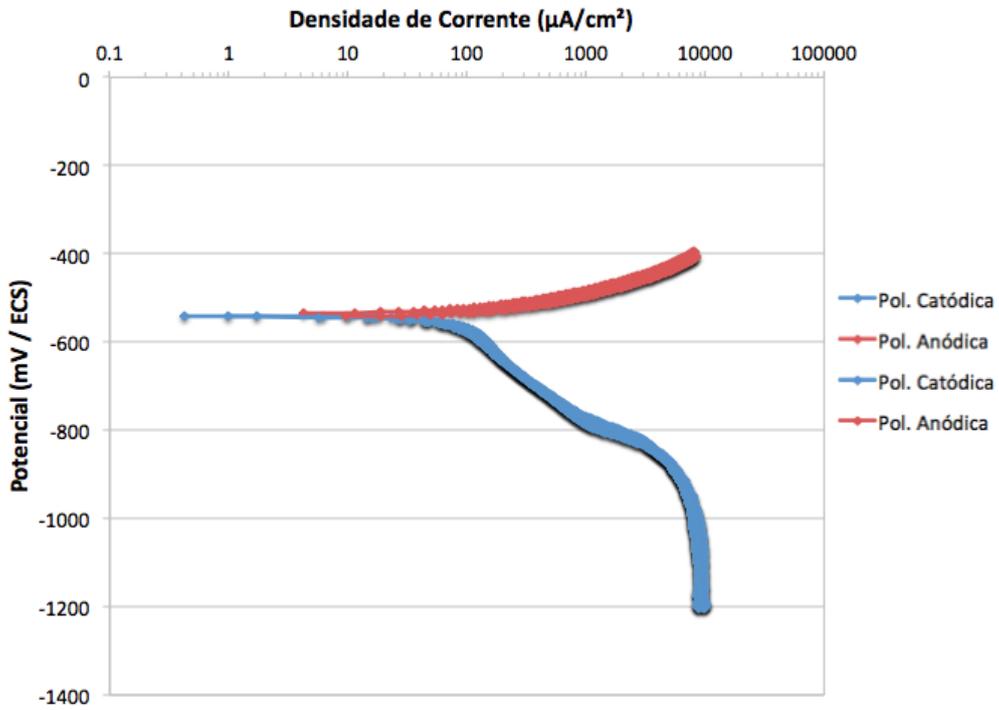


Figura 4.5: Curvas de polarização anódica e catódica da amostra B do aço 9% Ni na solução 2.

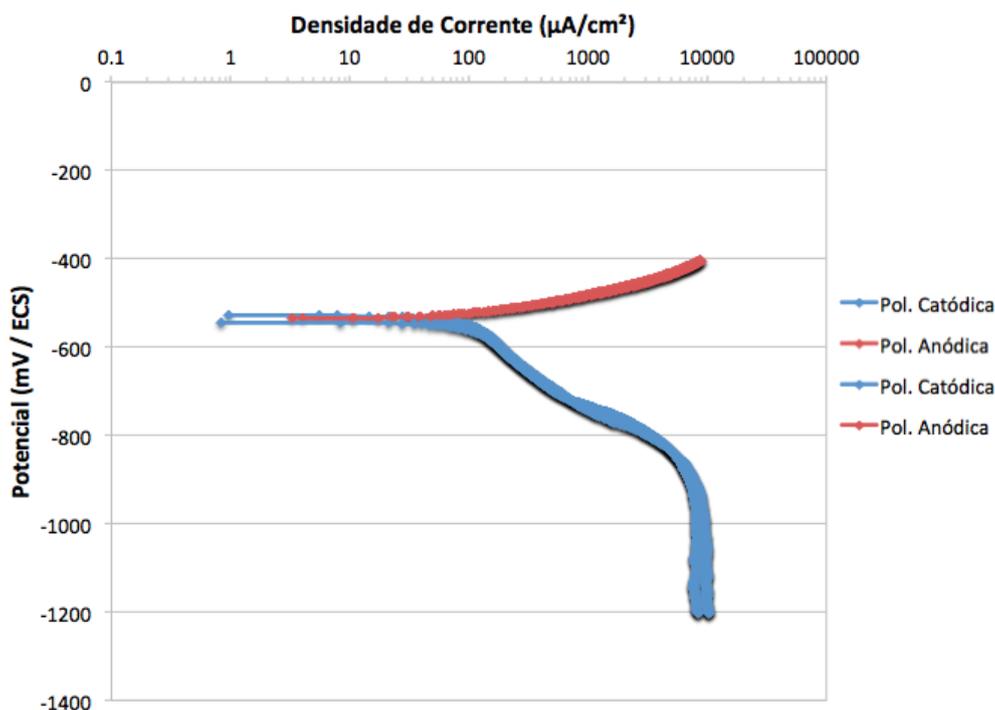


Figura 4.6: Curvas de polarização anódica e catódica da amostra C do aço 9% Ni na solução 2.

4.2 Ensaios Mecânicos

4.2.1 Ensaio de Tração BTD

Os ensaios de tração BTD foram realizados para analisar os efeitos do hidrogênio no aço 9% Ni quando sob tensão. Foi utilizado um potencial eletroquímico de -1100 mV_{ECS} na solução 1, e -950 mV_{ECS} na solução 2. Na solução 2 (tiosulfato de sódio 10^{-3}M) o potencial foi aplicado para promover a reação de geração de H_2S na superfície metálica, induzindo a redução do hidrogênio, e na solução 1 (água do mar sintética) para promover a condição de superproteção catódica. As curvas de tensão versus deformação obtidas nestes ensaios são utilizadas para comparar com as obtidas nos ensaios ao ar.

A reprodutibilidade de resultados tanto no ar quanto em solução, foi muito boa. Para proporcionar uma melhor visualização dos resultados obtidos em cada uma das condições ensaiadas, será apresentada apenas uma curva representativa dos ensaios (ao ar e em solução), seguido por uma tabela com os principais parâmetros identificados em todos ensaios.

Os resultados de curvas de σ vs. ε obtidos dos ensaios ao ar podem ser vistos na Figura 4.7, e na Tabela 4.1.

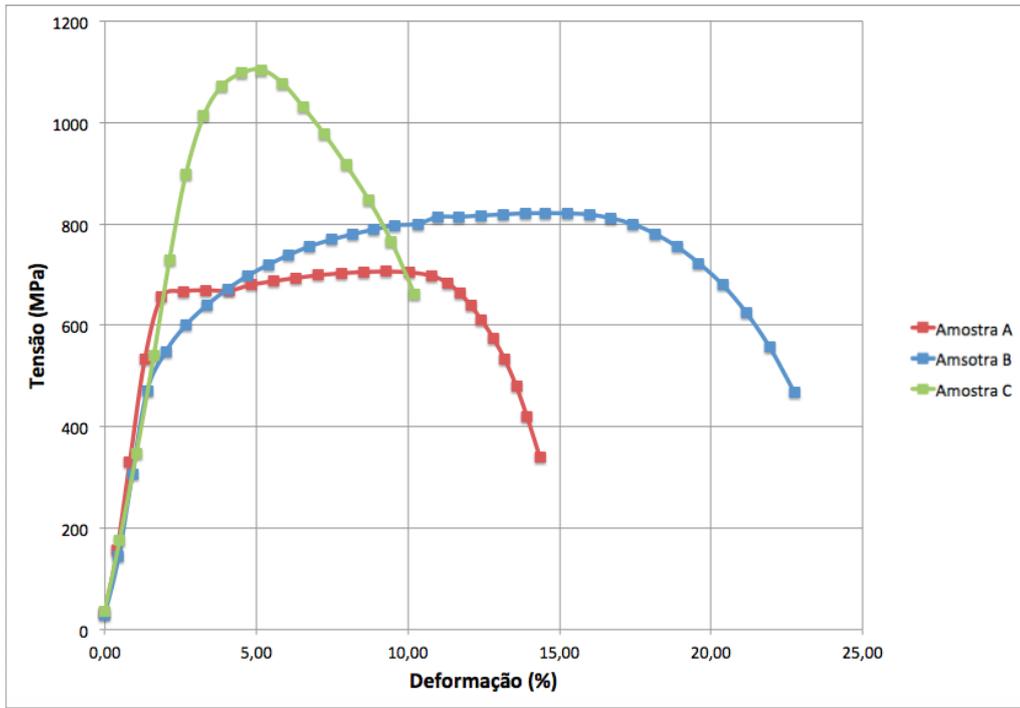


Figura 4.7: Curvas de Tensão x Deformação do aço 9% Ni ao ar, sob taxa de deformação de $4,8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Tabela 4.1: Tabela dos valores obtidos para os ensaios BTD ao ar

	L.R. (MPa)	Def. (%)	R.A. (%)	Tempo (h)
Amostra A	689,0	15,14	82,70	7,62
	706,3	14,41	84,39	10,45
Amostra B	821,6	22,82	78,14	13,8
	801,3	23,70	78,50	13,0
Amostra C	1104,5	10,71	78,64	6,9
	1080,9	10,86	62,04	6,9

Nesse gráfico pode-se observar a influência do tratamento térmico nas propriedades mecânicas do material, de modo que a maior temperatura de revenimento da amostra B ativa mais a microestrutura, e o maior tempo do revenimento permite que a difusão e as mudanças de fase ocorram, o que resulta em maior ductilidade da amostra B do que da amostra A. A curva referente a amostra C, comprova o fato de essa amostra não ter sofrido tratamento térmico devido ao formato característico da curva, com elevado limite de resistência, e deformação total reduzida.

As curvas σ vs. ϵ obtidas em solução podem ser vistas nas Figuras 4.8 e 4.9, e os principais parâmetros exibidos nas Tabelas 4.2 e 4.3, e correspondem ao comportamento mecânico sob tração dos materiais eventualmente afetados pela absorção de hidrogênio, promovida sob efeito de superproteção catódica ou do H_2S .

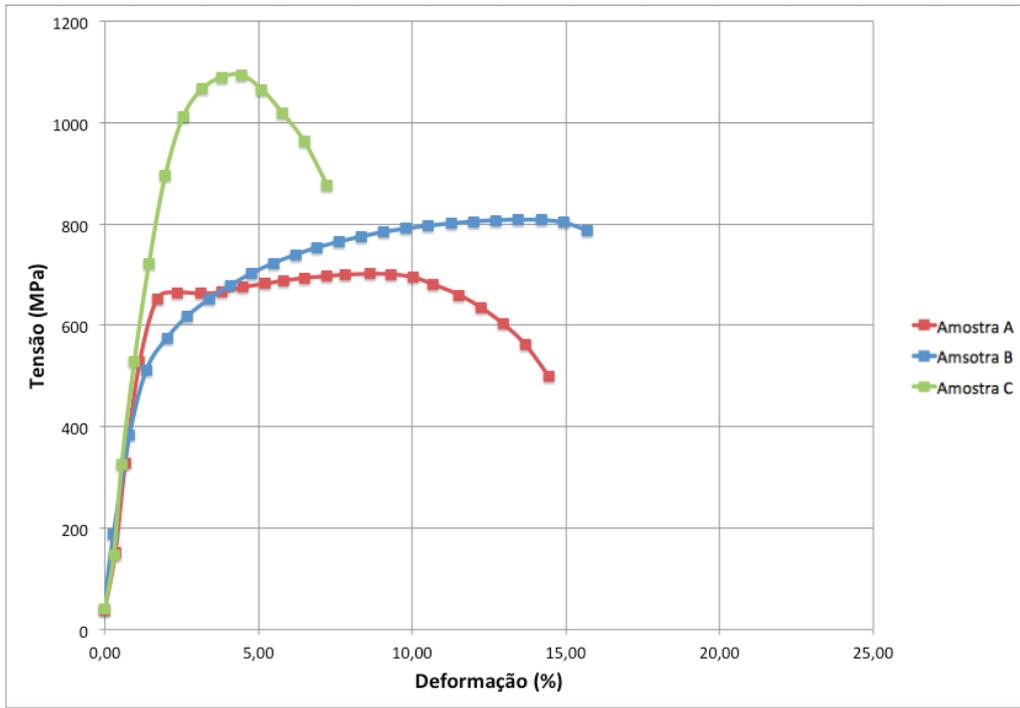


Figura 4.8: Curvas de Tensão x Deformação do aço 9% Ni na solução 1, sob taxa de deformação de $4,8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Tabela 4.2: Tabela dos valores obtidos para os ensaios BTB na solução 1

		L.R. (MPa)	Def. (%)	R.A. (%)	Tempo (h)
Água do Mar Sintética (Solução 1)	Amostra A	704,2	12,89	33,29	8,07
		701,0	14,81	44,84	9,3
	Amostra B	803,7	13,56	47,89	8,6
		808,7	16,47	19,62	9,4
	Amostra C	1094,0	7,75	52,01	5,7
		1077,2	8,23	41,56	5,9

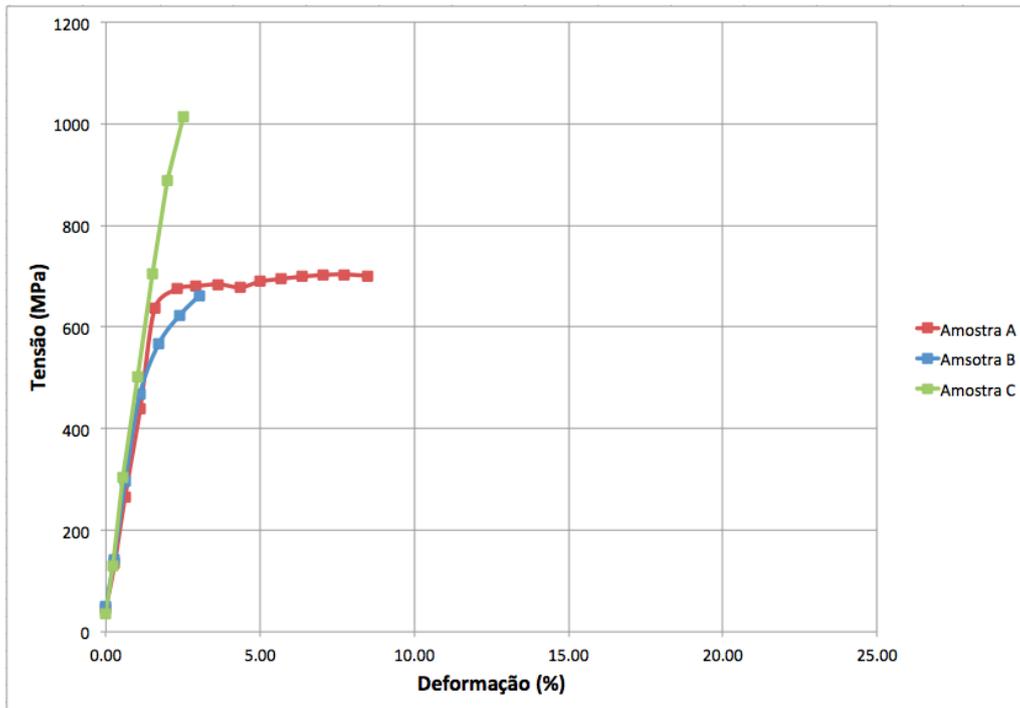


Figura 4.9: Curvas de Tensão x Deformação do aço 9% Ni na solução 2, sob taxa de deformação de $4,8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Tabela 4.3: Tabela dos valores obtidos para os ensaios BTD na solução 2

		L.R. (MPa)	Def. (%)	R.A. (%)	Tempo (h)
Tiosulfato de Sódio (Solução 2)	Amostra A	703,7	3,31	15,45	2,6
		711,1	7,91	16,57	4,9
	Amostra B	661,6	3,30	13,57	2,7
		596,3	2,91	16,92	2,2
	Amostra C	1015,4	2,73	25,87	2,6
		879,3	2,36	18,24	2,2

De acordo com os dados das Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 as propriedades mecânicas, como limite de escoamento e limite de resistência a tração mantêm resultados similares para os ensaios ao ar e nas soluções 1 e 2. Contudo, na deformação total, pode ser observada uma diferença significativa de valores nos dois meios, que ficou mais evidente na solução 2 (tiosulfato de sódio 10^{-3}M), como mostra o gráfico de barras comparativo da Figura 4.10 que possui os valores médios de redução de área dos ensaios realizados.

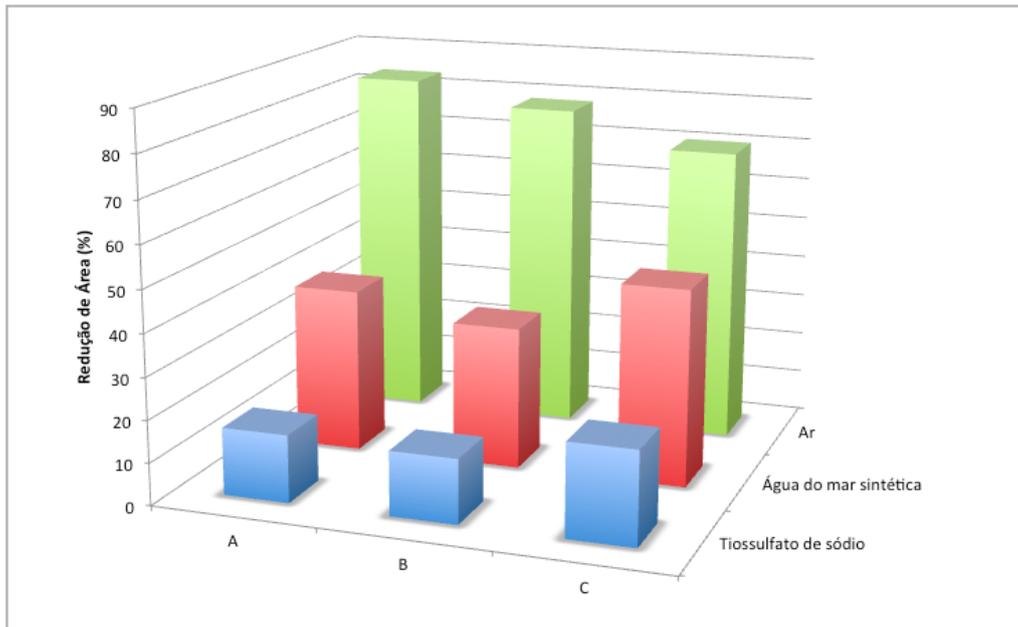


Figura 4.10: Gráfico dos valores médios de redução de área para os diferentes ensaios realizados.

O efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas do aço 9% Ni pode ser observado de forma global comparando-se as curvas σ vs. ϵ em cada meio, para cada condição de tratamento térmico, como mostram as Figuras 4.11, 4.12 e 4.13.

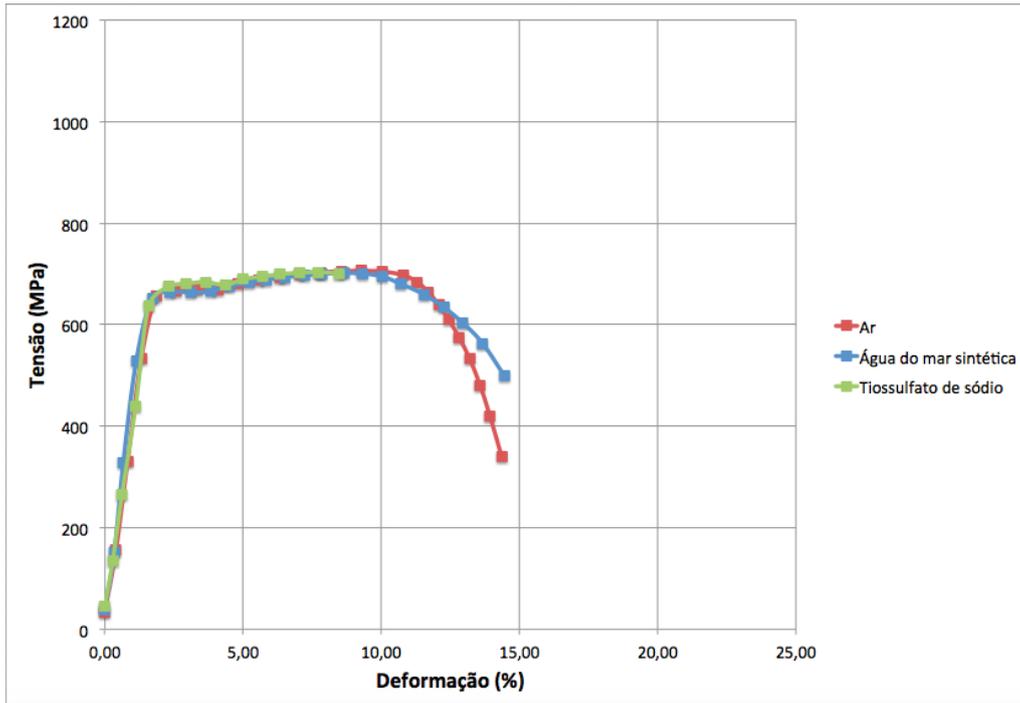


Figura 4.11: Curvas de tensão x deformação da amostra A do aço 9% Ni ao ar, e nas soluções 1 e 2.

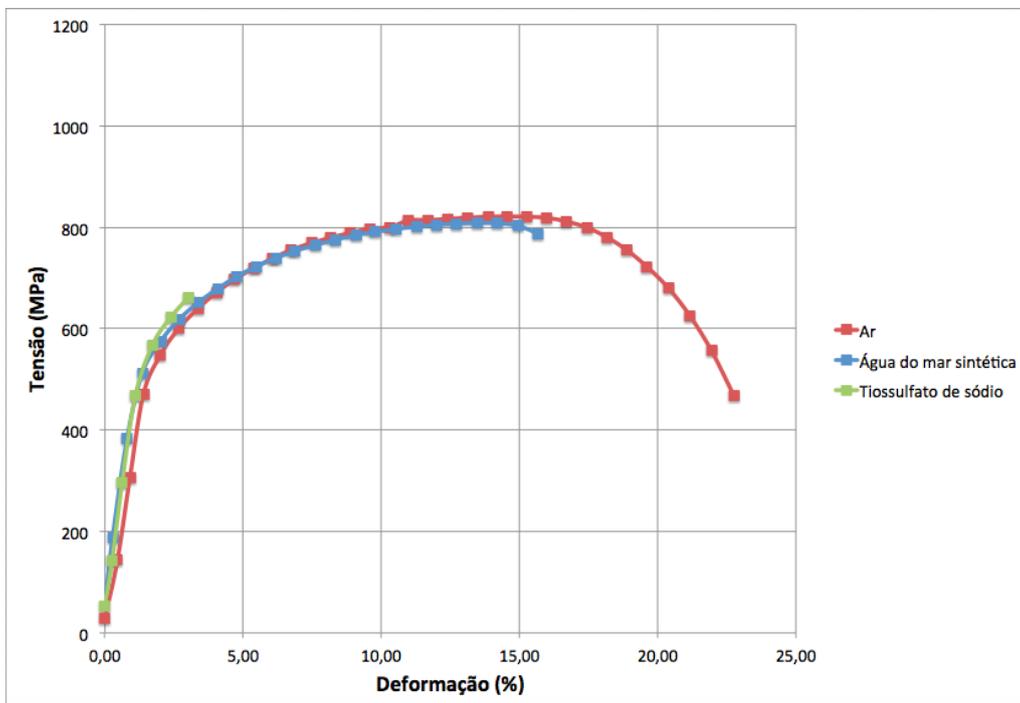


Figura 4.12: Curvas de tensão x deformação da amostra B do aço 9% Ni ao ar, e nas soluções 1 e 2.

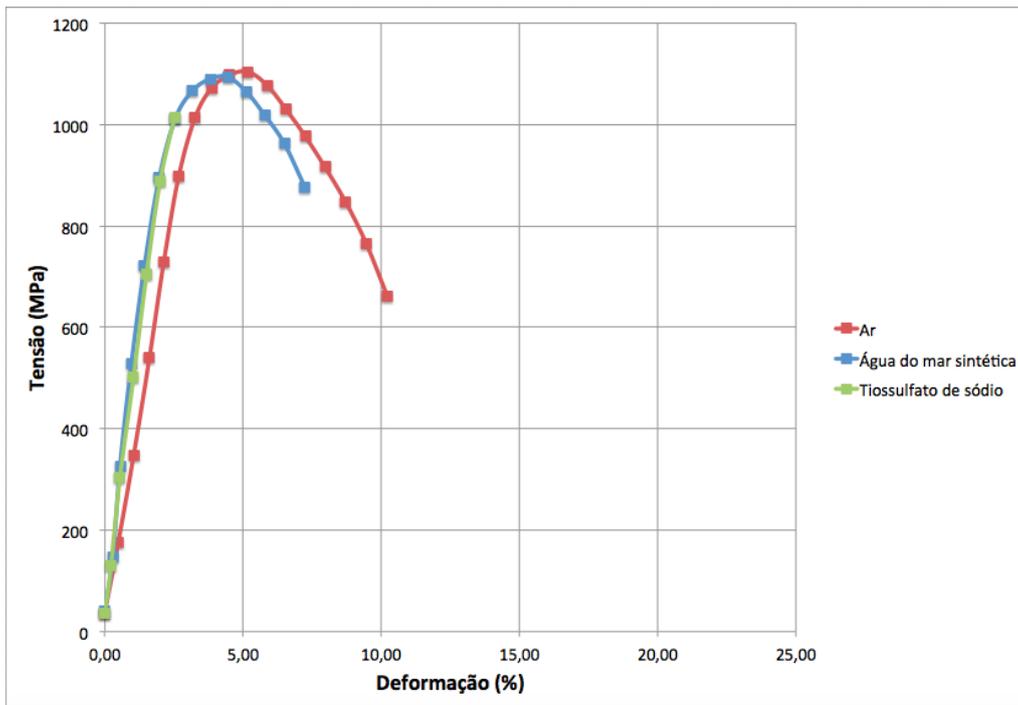


Figura 4.13: Curvas de tensão x deformação da amostra C do aço 9% Ni ao ar, e nas soluções 1 e 2.

Na figura 4.11 pode-se observar que na amostra A não houve alteração significativa do limite de escoamento e limite de resistência, de modo que todas as curvas em solução acompanham as curvas de ensaios ao ar, até o ponto de ruptura correspondente a cada ensaio. A deformação total e a redução de área também não apresentaram variação significativa para os ensaios na solução 1 em relação aos ensaios ao ar. Porém os corpos de prova ensaiados na solução 2 apresentaram considerável perda de ductilidade. Deste modo, a amostra A não sofreu fragilização por hidrogênio significativa na solução 1 quando tracionado a uma taxa de deformação de $4,8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, apesar de apresentar uma pequena perda de ductilidade, diferente do que aconteceu quando ensaiada na solução 2.

A amostra B (Figura 4.12) apresentou desempenho semelhante a amostra A, de modo que não houve alteração significativa do limite de escoamento e limite de resistência, levando todas as curvas em solução a acompanhar as curvas de ensaios ao ar, até o ponto de ruptura correspondente a cada ensaio. Entretanto, os corpos de prova ensaiados na solução 1 apresentaram leve perda de ductilidade, apesar de esta diferença não ser significativa para evidenciar uma fragilização do material. Porém, os ensaios na solução 2 apresentaram considerável perda de ductilidade, o que evidencia uma fragilização do material.

A amostra C (Figura 4.13) mostrou desempenho semelhante a amostra B, apresentando leve perda de ductilidade na solução 1, o que não sugere fragilização do aço, e perda considerável na solução 2, característico de fragilização por hidrogê-

nio.

TUTTLE [28] também realizou estudos com o aço 9% Ni, onde tinha como objetivo avaliar seu desempenho em ambientes contendo H_2S . Sua conclusão foi que aços de baixa e média liga, contendo mais do que 1% de Ni são susceptíveis a fragilização em meios aquosos contendo H_2S para pressões parciais maiores do que 0.001 atm, mostrando desempenho similar ao encontrado nesse trabalho.

4.3 Análise Fractográfica no MEV

4.3.1 Ensaios ao ar

Os corpos de prova da amostra C ensaiados ao ar apresentaram superfícies de fratura com as três regiões características de fratura dúctil [36], na qual é possível observar a presença do coalescimento de microcavidades (dimples), como observado na Figura 4.14a. A superfície de fratura apresenta forma elíptica, logo, foi considerado o menor eixo da superfície de fratura para a medida do diâmetro. A Figura 4.14b mostra a visão lateral do corpo de prova da amostra C na região de estrição, para observar o quanto o material foi capaz de se deformar até sua ruptura. Também é possível observar na superfície lateral do corpo de prova dimples na região de estrição, característico de fratura dúctil do aço. A fratura observada no corpo de prova da amostra C no ensaio de tração BTM ao ar foi do tipo taça e cone.

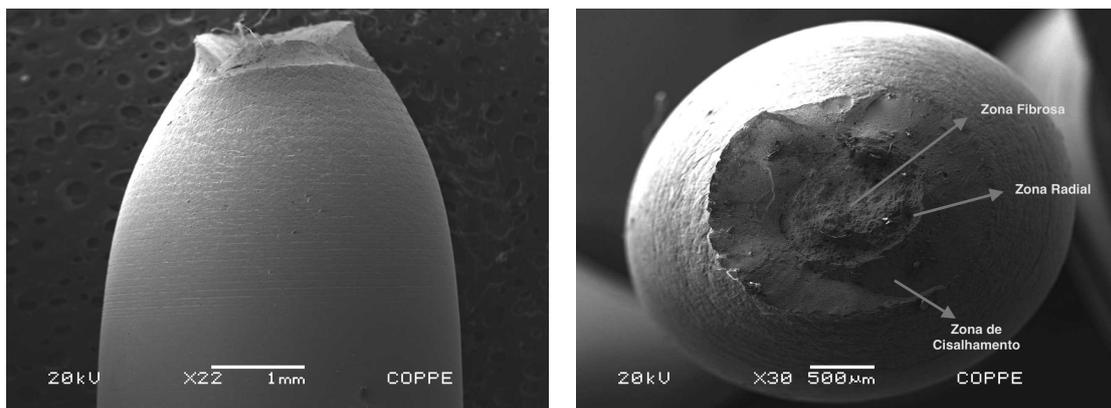


Figura 4.14: MEV: Microfractografia da superfície de fratura da amostra C do aço 9% Ni submetido ao ensaio de tração BTM ao ar.

Assim como a amostra C, os corpos de prova das amostras A e B também apresentaram características de fratura dúctil [36], pois é possível observar a presença de dimples ao longo da superfície de fratura do metal (Figuras ??a e ??b respectivamente), indicando fratura dúctil. A superfície de fratura também

apresentou forma elíptica, logo, foi considerado o menor eixo da superfície de fratura para a medida do diâmetro. As mesmas regiões características de fratura dúctil podem ser observadas nos corpos de prova das amostras A e B ensaiados ao ar, como podem ser vistos nas Figuras 4.15 e 4.16 respectivamente.

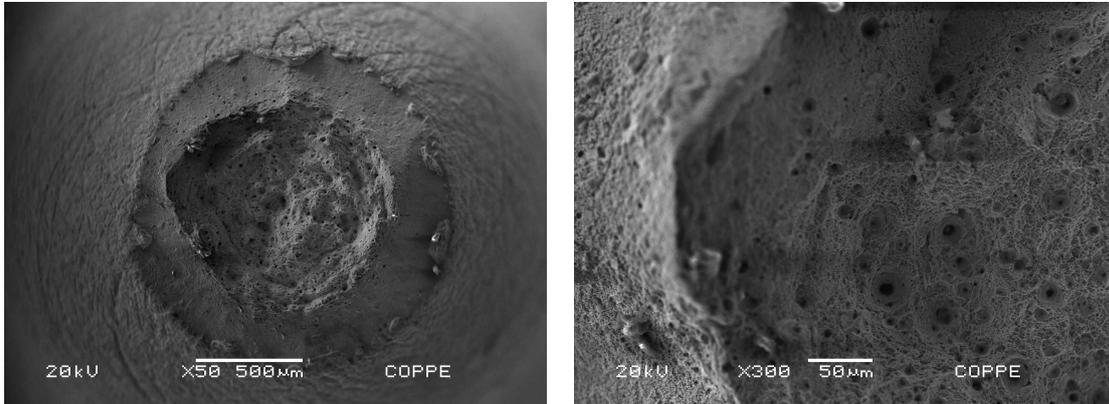


Figura 4.15: MEV: Microfractografia das superfícies de fratura da amostra A, submetidas ao ensaio de tração BTD ao ar.

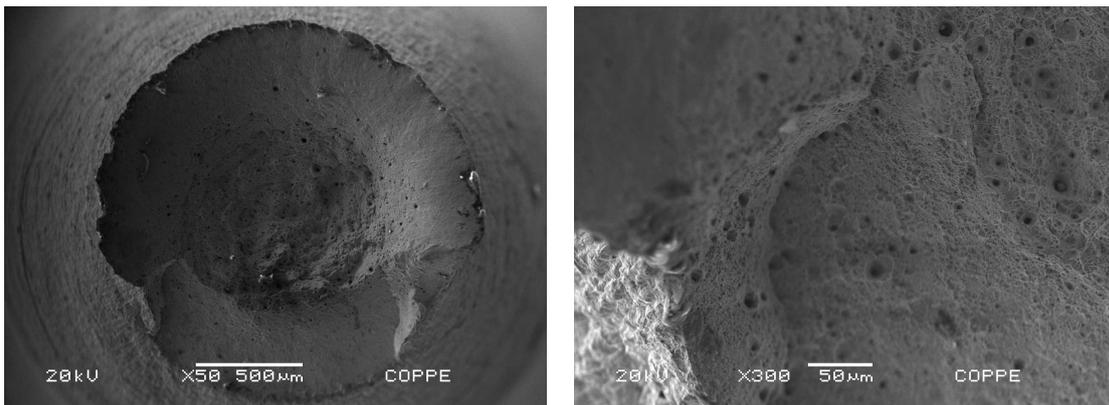


Figura 4.16: MEV: Microfractografia das superfícies de fratura da amostra B, submetidas ao ensaio de tração BTD ao ar.

4.3.2 Ensaio em água do mar sintética

Os ensaios na solução 1 (água do mar sintética) apresentam uma superfície de fratura caracterizada por fratura dúctil (Figura 4.17) similar aos corpos de prova ensaiados ao ar. Segundo o livro ASM Metals Handbook [36], quando o efeito do hidrogênio é sutil, ou seja, quando há pequena variação da redução de área, não há diferenças perceptíveis na estrutura das microcavidades. Entretanto, as microcavidades se tornam mais numerosas e rasas quando há maior perda de ductilidade. Outra característica visível em todos corpos de prova ensaiados na

solução 1 é a presença de trincas secundárias visíveis na vista lateral (Figuras 4.18 e 4.19). Tal característica é evidência de fragilização por hidrogênio.

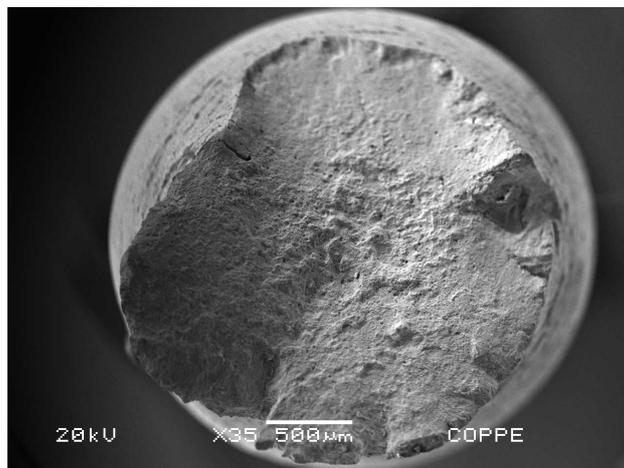


Figura 4.17: MEV: Microfractografia da superfície de fratura da amostra A do aço 9% Ni submetido ao ensaio de tração BTD na solução 1.

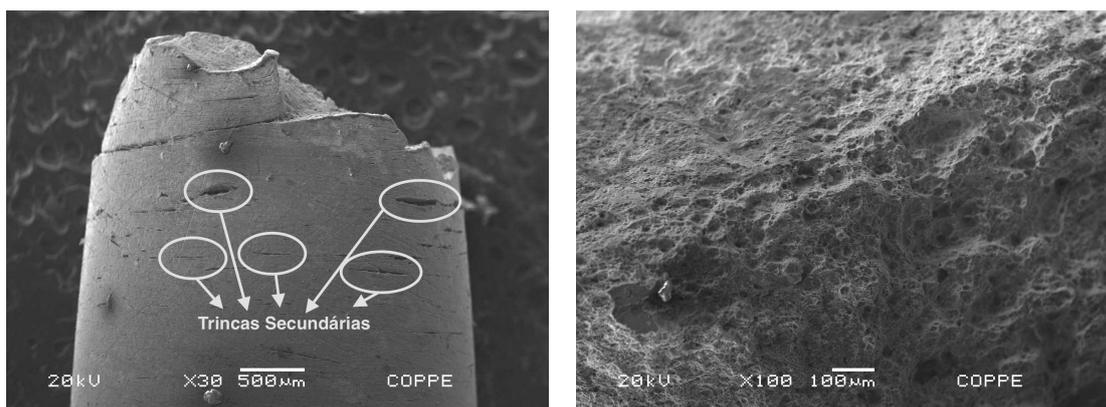


Figura 4.18: MEV: Microfractografia da superfície de fratura da amostra B do aço 9% Ni submetido ao ensaio de tração BTD na solução 1.

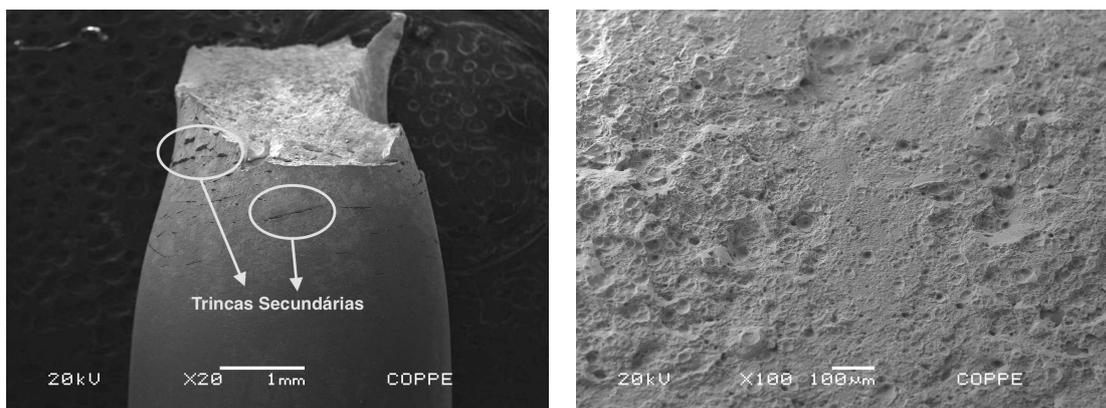


Figura 4.19: MEV: Microfractografia da superfície de fratura da amostra C do aço 9% Ni submetido ao ensaio de tração BTB na solução 1.

4.3.3 Ensaios em tiosulfato de sódio

A observação por MEV das superfícies de fratura obtidas a partir dos ensaios na solução 2 (Figuras 4.20, 4.21 e 4.22), mostram duas morfologias de fratura, dúctil e por clivagem, com microcavidades mais rasas, característica de redução da ductilidade por fragilização por hidrogênio [36]. Diferente dos corpos de prova ensaiados na solução 1, não é possível identificar a presença de trincas secundárias visíveis na visão lateral (Figuras 4.20, 4.21 e 4.22).

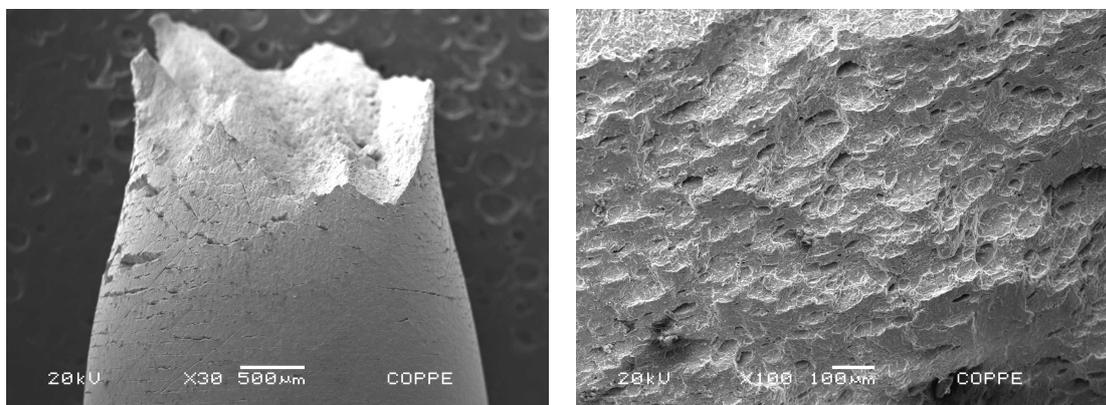


Figura 4.20: MEV: Microfractografia da superfície de fratura da amostra A do aço 9% Ni submetido ao ensaio de tração BTB na solução 2.

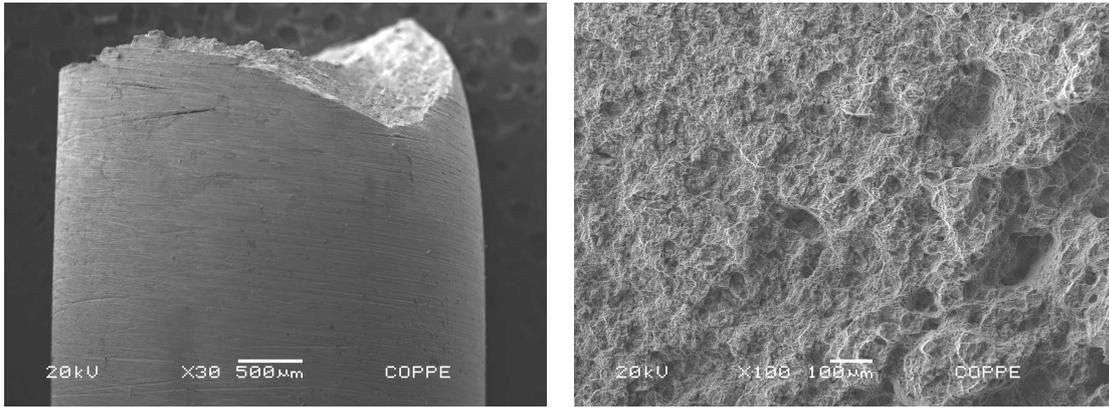


Figura 4.21: MEV: Microfractografia da superfície de fratura da amostra B do aço 9% Ni submetido ao ensaio de tração BTD na solução 2.

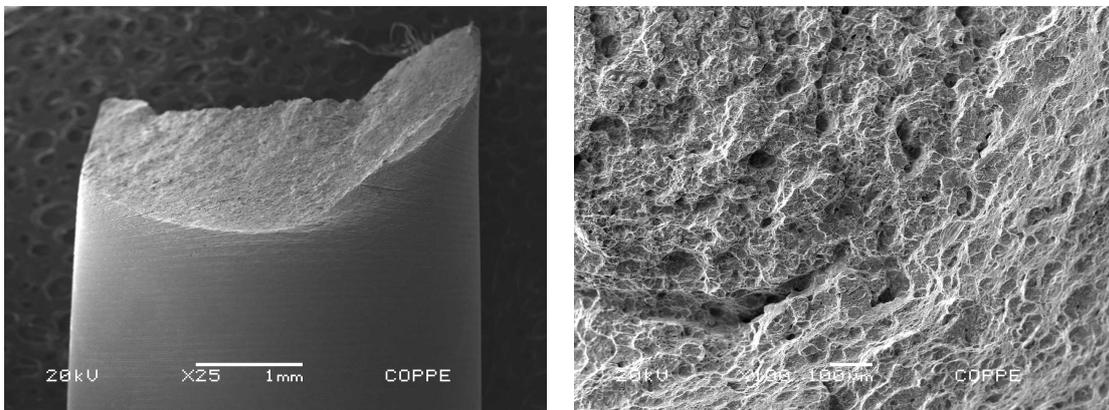


Figura 4.22: MEV: Microfractografia da superfície de fratura da amostra C do aço 9% Ni submetido ao ensaio de tração BTD na solução 2.

5. Conclusões

1. Os métodos de análise de polarização anódica mostraram que o tratamento térmico, não influenciou no comportamento eletroquímico do aço 9% Ni nas soluções estudadas, onde todas condições sofreram dissolução ativa, típica de corrosão uniforme independente da condição de tratameno térmico.
2. Como identificado por STRIFE e PASSOJA [16] a maior temperatura e tempo de revenimento ativa mais a microestrutura, resultando em um maior volume de austenita revertida. Os diferentes tratamentos realizados nesse trabalho mostraram que o maior volume de austenita revertida contribui para um ganho de ductilidade identificado nos ensaios de tração BTM.
3. O aço 9% Ni apresenta redução de hidrogênio nas condições aplicadas em ambas as soluções. Isso mostra que em ambos os meios e nas condições aplicadas é possível se obter uma condição favorável para simular um meio com elevado teor de hidrogênio, sendo mais elevado na solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M .
4. Apesar de ter sido identificada a presença de trincas secundárias longitudinais nos CPs ensaiados em água do mar sintética com proteção catódica, o efeito nas curvas tensão vs deformação foi menor do que na solução de tiosulfato de sódio.
5. A susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio foi evidenciada nos ensaios em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M com proteção catódica, pela significativa redução da ductilidade nos ensaios de tração BTM assim como a mudança da morfologia de fratura.
6. A avaliação da superfície de fratura por MEV mostrou que o aço 9% Ni apresenta morfologia de trincamento característica de fratura dúctil, do tipo taça e cone, nos ensaios ao ar e em água do mar sintética com proteção catódica para a taxa de deformação estudada, enquanto que na solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M apresentou fratura dúctil-frágil, com mecanismo de fratura por clivagem juntamente com o coalescimento de microcavidades (mais rasas), característico de um efeito mais forte do hidrogênio. Além disso, foi identificada a presença de trincas secundárias longitudinais somente nos ensaios realizados

em água do mar sintética, evidenciando uma leve ação do hidrogênio como elemento fragilizante nesse meio.

7. Dos tratamentos térmicos estudados, a amostra revenida a 565°C por 1,5h se mostrou a mais resistente a fragilização por hidrogênio em ambas soluções estudadas.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

1. Finalizar da caracterização microestrutural.
2. Identificar se há relação entre a quantidade de austenita retida com as propriedades identificadas nesse trabalho.
3. Estudar melhor a interação do hidrogênio com o material.
4. Estudar a região da solda, visto que é a região naturalmente de maior heterogeneidade e anisotropia mais susceptível à falhas, tanto mecânicas quanto químicas (corrosão).

Referências Bibliográficas

- [1] ZEEMANN, A., “*Aços 9% Ni*”, Compartilhar 2013, Vargem Grande, Rio de Janeiro, 2013.
- [2] Retirado do site da empresa Núcleo Inox, acessado em 09/2013, disponível em: http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/apresent_petrobras_desafios_sele%C3%A7%C3%A3o_materiais_v2.pdf
- [3] ASME VIII, “Boiler and Pressure Vessel Code”, 2013.
- [4] AVERY, R.E.; PARSONS, D., “*Welding Stainless and 9% Nickel Steel Cryogenic Vessels*”, **Welding Journal**, nº 14037, pp. 45-50, 1995
- [5] ASTM, “*Standard Specification for Seamless and Welded Steel Pipe for Low-Temperature Service*”, 2004.
- [6] ASTM, “*Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, 9 Percent Nickel, Double-Normalized and Tempered*”, 1993.
- [7] ASTM, “*Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Quenched and Tempered 8 and 9 Percent Nickel*”, 1995.
- [8] PENSE, A.W.; STOUT, R.D., “*Fracture Toughness and Related Characteristics of the Cryogenic Nickel Steels*”, The International Nickel Company, 2013.
- [9] CAVALLI, A., “*Aços-Liga*”, Apostila, Centro Universitário Padre Anchieta, São Paulo, 2013.
- [10] NIPPES, E.F.; BALAGUER, J.P., “*A Study of the Weld Heat-Affected Zone Toughness of 9% Ni Steel*”, Welding Research Supplement, 237-243, Setembro, 1986.
- [11] TOUSSAINT, P.; PILLOT, S.; CHAUVY, C., “*Challenges, Properties, and Features of 9% Nickel Steel Plates for LNG Storage and Transport: Towards Ultra-Large Design*”, Industeel, France, 2011.
- [12] SHICK, J., “*9% Nickel Steel: For use at cryogenic temperatures*”, Arcelor Mittal, USA, 2010.

- [13] MARSCHALL, C. W., HEHEMANN, R. F., TROIANO, A. R., *"The characteristics of 9% nickel low carbon steel"*, ASM 55, pp. 135-148, 1962.
- [14] SCHAWRTZ, L. H., *"Final report to AISI"*, In: Project 66-32, Dept. of Mat. Sci. and Eng., Northwestern University, Evanstown, 1976.
- [15] KIM, K. J., SCHAWRTZ, L. H., *"On the effects of intercritical tempering on the impact energy of Fe-9Ni-0.1C"*, Materials Science and Engineering, V 33, pp. 5-20, 1978.
- [16] STRIFE, J.R.; PASSOJA, D.E., *"The Effect of Heat Treatment on Microstructure and Cryogenic Fracture Properties in 5 Ni and 9 Ni Steel"*, American Society for Metals and the Metallurgical Society of AIME, Volume 11A, 1980.
- [17] SAITOH, N.; YAMABA, R.; MURAOKA, H. *et al.*, *"Development of Heavy 9% Nickel Steel Plates with Superior Low-Temperature Toughness for LNG Storage Tanks"*, Nippon Steel Technical Report No. 58, 1993.
- [18] GENTIL, V. *"Corrosão"*. LTC – Livros Técnicos e Científicos, Editora S.A., ed. 4, Rio de Janeiro, 2003.
- [19] POURBAIX, M., *"Lições de Corrosão Eletroquímica"*, 3^a ed., CEBELCOR, Bruxelas, pp. 250-360, 1987.
- [20] Retirado do site da empresa IOPE, acessado em 09/2014, disponível em: < http://www.iope.com.br/3i_corrosao_2.htm>.
- [21] FERREIRA, G.L.M. *"Estudo da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão e à Corrosão – Fadiga do Aço API X65 Aspergido Termicamente Utilizado em Componentes Offshore"*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil, 2003.
- [22] BRASIL, F. *"Estudo de Corrosão Sob Tensão em tubos de aço inoxidável AISI 304 L, aspergidos termicamente com alumínio por arco elétrico"*, Tese de M.Sc.. Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.
- [23] LOUTHAN, M.R., CASKEY, G.R., DONOVAN, J.A. *et al.* *"Hydrogen Embrittlement of Metals"*, Materials Science and Engineering, vol. 10, 1972.
- [24] MARCELO, A. L.; TOKIMATSU; R. C.; FERREIRA, I. *"Hydrogen embrittlement in an AISI 1045 steel component of the sugarcane industry"*, Material and Design, Surrey, v.16, 468-474, 2009.

- [25] BERNSTEIN, I. M., "*The Role of Hydrogen in the Embrittlement of Iron and Steel*", Materials Science and Engineering, 1969.
- [26] TURNBULL, A., HUTCHINGS, R. B., "*Analysis of hydrogen atom transport in a twophase alloy*", Materials Science and Engineering, 1994.
- [27] WATANABE Y., ISHIKAWA H., TAMEHIRO H. *et al.*, "*Second International Conference on Interaction of Steels with Hydrogen in Petroleum Industry Pressure Vessel and Pipeline Service*", TUV Osterreich, Vienna, Austria, 1994.
- [28] TUTTLE, R.N., 1970, "*Selection of Materials Designed for Use in a Sour Gas Environment*", Materials Protection, Volume 9, Number 4, Texas, USA.
- [29] TRESEDER, R. S., SWANSON, T. M, "*Corrosion*", Fevereiro, 1968.
- [30] SNAPE, E, "*Corrosion*", Setembro, 1968.
- [31] HUDGINS, C. M, "*Materials Protection*", Fevereiro, 1969.
- [32] MORAES, F. D., BASTIAN, F. L., GOMES, J. A. C. P, "*Influence of Dynamic straining on hydrogen embrittlement of UNS G41300 and UNS S31803 steels in a low H₂S concentration environment*". In: Corrosion Science 47, pp. 1325-1335, 2005.
- [33] ASTM, "*Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*", 1998.
- [34] KELLY, R. G., SCULLY J. R., SHOESMITH, D. W., BUCHHEIT, R. G., "*Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*". Ed.: Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, 2002.
- [35] REVIE, R. W., "*Uhlig's Corrosion Handbook*", John Wiley & Sons, Inc., ed. 2, 2000.
- [36] ASM HANDBOOK COMMITTEE, "*Fractography*", **ASM Handbook**, Vol. 12, Ed. 9, 1987.