



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  

---

Escola Politécnica

INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO NAS PROPRIEDADES DE UM AÇO  
INOXIDÁVEL SUPER 13CR TEMPERADO E REVENIDO

Paulo Maurício de Paula Cysne

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

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro

Junho de 2018





UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais  
DMM/POLI/UFRJ



INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO NAS PROPRIEDADES DE UM AÇO  
INOXIDÁVEL SUPER 13CR TEMPERADO E REVENIDO

Paulo Maurício de Paula Cysne

PROJETO FINAL SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO DEPARTAMENTO  
DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS DA ESCOLA  
POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO  
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU  
DE ENGENHEIRO METALÚRGICO .

Aprovada por:

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

Prof. Adriana da Cunha Rocha, D.Sc.

Eng. Leandro Martins de Oliveira, M.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JUNHO DE 2018



de Paula Cysne, Paulo Maurício

Influência do hidrogênio nas propriedades de um aço inoxidável Super 13Cr temperado e revenido/ Paulo Maurício de Paula Cysne. – Rio de Janeiro: UFRJ/Escola Politécnica, 2018.

XII, 71 p.: il.; 29, 7cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/  
Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 61 – 71.

1. Fragilização pelo hidrogênio.      2. Super 13Cr.
3. Austenita retida.      I. Silva dos Santos, Dilson. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Influência do hidrogênio nas propriedades de um aço inoxidável Super 13Cr temperado e revenido.

*O fracasso não é a queda,  
e sim a permanência no chão.*  
– *Mary Pickford*

# Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, ao meu pai Péricles Penha Cysne. Meu melhor amigo e conselheiro que, mesmo sozinho, foi capaz de doar todo seu tempo e dedicação à minha criação e de meu irmão por mais de vinte anos. Você é o meu maior exemplo de garra e persistência. Sem você eu nunca teria chegado até aqui. Obrigado por tudo.

À minha mãe Rosângela e meu irmão Paulo Guilherme gostaria de deixar registrado todo meu agradecimento e reconhecimento na colaboração de vocês durante todo este tempo. Todo o amor e suporte foram fundamentais durante toda a vida.

À minha namorada Nayana Arruti agradeço principalmente por me fazer uma pessoa melhor. Em todos os momentos que desanimei você esteve comigo para dizer palavras de motivação e dar o melhor abraço do mundo. Para sempre "parceirinhos".

Aos amigos que ganhei durante a graduação, obrigado por contribuírem de forma positiva com minha formação pessoal. Especialmente aos meus amigos Caio Swan e João Louzada, gostaria de agradecer todas as caronas e ótimos momentos de conversas que muitas vezes foram altamente construtivas.

Ao meu orientador Dilson dos Santos gostaria de agradecer a oportunidade oferecendo este trabalho como TCC. Pude agregar muito conhecimento técnico e teórico que com certeza serão importantes para minha formação.

A todos os meus colegas de trabalho da Vallourec, agradeço por colaborarem de forma significativa com meu desenvolvimento profissional.

Aos colegas do laboratório PROPMEC. Rafael, Leandro, Débora, Camila, Ângela, Lígia, Léo Roberto, Renata, Amanda, Fábio e outros que não pude citar. Agradeço toda a ajuda pois sempre estiveram dispostos a me ajudar quando precisei.

À VSB gostaria de agradecer pelo material utilizado neste estudo.

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

## INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO NAS PROPRIEDADES DE UM AÇO INOXIDÁVEL SUPER 13CR TEMPERADO E REVENIDO

Paulo Maurício de Paula Cysne

Junho/2018

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Os aços inoxidáveis supermartensíticos 13Cr, conhecidos como Super 13Cr, são usados na produção de aços OCTG. Com adições de níquel e molibdênio como elementos de liga e redução do teor de carbono a valores extremamente baixos, estes aços conquistaram cada vez mais espaço no mercado de óleo e gás pois passaram a apresentar maior resistência à corrosão e melhor soldabilidade quando comparados com os 13Cr. No ambiente em que são utilizados, a presença de  $H_2S$  e o uso de proteção catódica funcionam como fontes de hidrogênio que são responsáveis por deteriorar abruptamente as propriedades mecânicas de metais e ligas.

Neste trabalho foram utilizadas técnicas para estudo da interação do hidrogênio com o material S13Cr. A permeação eletroquímica originou a curva de permeação, que obteve significativo desvio do comportamento sigmoidal e o coeficiente de difusão foi calculado em  $4 \times 10^{-13} m^2/s$ , através do resultado de TDS foi possível detectar picos de desorção de hidrogênio de algumas armadilhas como discordâncias, precipitados e austenita retida e para verificar as propriedades mecânicas foram realizados de ensaio de tração uniaxial que mostraram significativa fragilização do material quando submetido à presença do hidrogênio o que foi evidenciado pelas imagens da superfície de fratura.

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

THE INFLUENCE OF HYDROGEN ON THE PROPERTIES OF A  
QUENCHED AND TEMPERED S13CR STAINLESS STEEL

Paulo Maurício de Paula Cysne

June/2018

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Metallurgical and Materials Science Engineering

13Cr supermartensitic stainless steels, known as Super 13Cr, are widely used in the production of OCTG steels. With additions of nickel and molybdenum as alloying elements and reduction of the carbon content to extremely low values, these steels conquered more and more space in the oil and gas market since they began to present greater resistance to corrosion and better weldability when compared with the 13Cr. During its service, the presence of  $H_2S$  and the use of cathodic protection may work as hydrogen sources which are responsible for strong deterioration of its mechanical properties.

In this work, techniques were used to study the interaction between hydrogen and S13Cr material. Electrochemical permeation originated the permeation curve that presented significant deviation from the sigmoidal behavior and the calculated diffusion coefficient was  $4 \times 10^{-13} m^2/s$ , through the TDS result it was possible to detect hydrogen desorption peaks from some traps as discordance, precipitate and retained austenite. To verify the influence of hydrogen on mechanical properties, uniaxial tensile tests were performed and showed significant embrittlement when the material was submitted to the presence of hydrogen, it was observed also by the fracture surface images.

# Sumário

Agradecimentos	v
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xii
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>3</b>
2.1 Ligas resistentes à corrosão . . . . .	3
2.2 Aços inoxidáveis 13 Cr convencionais . . . . .	5
2.3 Aços inoxidáveis Super 13Cr . . . . .	6
2.3.1 Processo de fabricação . . . . .	10
2.3.2 Microestrutura dos aços supermartensíticos . . . . .	10
2.3.3 Tratamento térmico e austenita retida . . . . .	11
2.3.4 Elementos de liga . . . . .	15
2.3.5 Precipitados e suas influências . . . . .	20
2.4 Interação do hidrogênio com metais e ligas . . . . .	23
2.4.1 Solubilidade, concentração, permeabilidade e difusividade do hidrogênio . . . . .	24
2.4.2 Aprisionadores de hidrogênio . . . . .	28
2.4.3 Fenômenos de fragilização pelo hidrogênio . . . . .	30
2.4.4 Métodos para estudo do hidrogênio em metais e ligas . . . . .	32
<b>3 Materiais e métodos</b>	<b>37</b>
3.1 Materiais e métodos . . . . .	37
3.1.1 Preparação das amostras . . . . .	37



3.1.2	Caracterização microestrutural . . . . .	38
3.1.3	Estudo da interação metal hidrogênio . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>43</b>
4.1	Caracterização do material . . . . .	43
4.1.1	Análise Metalográfica . . . . .	43
4.1.2	Difração de Raio X . . . . .	47
4.2	Permeação eletroquímica . . . . .	49
4.3	Dessorção à temperatura programada ( <i>TDS</i> ) . . . . .	52
4.4	Propriedades mecânicas . . . . .	54
4.4.1	Tração uniaxial . . . . .	54
4.4.2	Análise Fractográfica . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>59</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>61</b>

# Lista de Figuras

2.1	Diagrama contínuo de Schaeffler. [1]. . . . .	4
2.2	Trinca gerada a partir de um pite em um aço Super 13Cr [2]. . . . .	7
2.3	Comparação da taxa de corrosão para um aço 13Cr, S13Cr e 22Cr. Adaptado de [3]. . . . .	8
2.4	Comparação da expectativa de vida em ambiente corrosivo para aço carbono, 13Cr e S13Cr. Adaptado de [4]. . . . .	8
2.5	Ilustração do processo <i>Mannesmann</i> de laminação. Adaptado de [5]. . . . .	10
2.6	Imagens da austenita retida e precipitados de nitreto de titânio. Adaptado de [6, 7]. . . . .	12
2.7	Fração de austenita reversa em função da temperatura do tratamento térmico de reversão. Adaptado de [8]. . . . .	13
2.8	Fração de austenita retida em função da temperatura do tratamento térmico de revenimento. Adaptado de [9]. . . . .	14
2.9	Ilustração da evolução da microestrutura de um AISM de acordo com o tratamento térmico escolhido para obtenção de $\gamma_{ret}$ . Adaptado de [10]. . . . .	15
2.10	Influência do cromo na microestrutura. Adaptado de [11]. . . . .	16
2.11	Influência do níquel na microestrutura. Adaptado de [11]. . . . .	17
2.12	Influência do molibdênio na microestrutura. Adaptado de [11]. . . . .	18
2.13	Fase $\chi$ precipitada. . . . .	22
2.14	Estruturas cristalinas CCC e CFC. Os pontos azuis representam os átomos de ferro enquanto que os vermelhos representam os interstícios octaédricos e tetraédricos. Adaptado de [12]. . . . .	25
2.15	Locais de armadilha de hidrogênio em uma microestrutura temperada e revenida. Adaptado de [13]. . . . .	29

2.16	Ilustração esquemática da célula de permeação eletroquímica utilizada neste trabalho. Adaptado de [14]. . . . .	33
2.17	Curva de permeação eletroquímica [7]. . . . .	33
2.18	Ilustração da energia potencial da dessorção do hidrogênio. Adaptado de [15] . . . . .	35
2.19	Ilustração esquemática de um típico equipamento de TDS. Adaptado de [16] . . . . .	36
3.1	Ilustração do corte das amostras como recebidas de fábrica [7]. . . . .	38
3.2	Difratômetro de raio X utilizado neste trabalho. . . . .	39
3.3	Imagens do teste de permeação eletroquímica realizado para este trabalho no laboratório PROPMEC/COPPE/UFRJ. . . . .	40
3.4	Aparato utilizado para a hidrogenação eletrolítica de um corpo de prova de tração. . . . .	41
3.5	Equipamento utilizado para realização do ensaio de TDS. . . . .	42
4.1	Microscopia ótica da amostra. . . . .	43
4.2	Microscopia eletrônica de varredura da amostra. . . . .	44
4.3	Análise por EDS de um precipitado encontrado. . . . .	46
4.4	Análise por EDS da matriz martensítica e dos precipitados encontrados na amostra. . . . .	46
4.5	Difratograma padrão do TiN simulado no PowderCell <sup>TM</sup> [7]. . . . .	48
4.6	Picos das fases presentes no material através do ensaio de DRX. . . . .	49
4.7	Indexação EVA no difratograma obtido. . . . .	49
4.8	Curva de permeação de hidrogênio experimental comparada com a curva teórica. . . . .	50
4.9	Curva experimental obtida do ensaio de TDS. . . . .	53
4.10	Curva experimental de TDS com picos deconvoluídos. . . . .	53
4.11	Curvas experimentais obtidas dos ensaios de tração uniaxial. . . . .	54
4.12	Imagens da superfície de fratura do material Super 13Cr como revenido. . . . .	56
4.13	Análise por EDS realizada para caracterização do precipitado encontrado no interior do <i>dimple</i> . . . . .	57
4.14	Imagens da superfície de fratura do material Super 13Cr hidrogenado. . . . .	58

# Lista de Tabelas

2.1	Propriedades mecânicas dos aços das classes 13Cr e Super 13Cr. Adaptado de [4]. . . . .	9
3.1	Faixa de composição do S13Cr definida pela norma NACE MR0175 [17]. . . . .	37
3.2	Parâmetros utilizados para ensaio de DRX com difratômetro da BRUKER AXS BRASIL. . . . .	39
4.1	Comparação dos valores teóricos e experimentais do ensaio de permeação eletroquímica. . . . .	51
4.2	Detalhamento dos picos encontrados no ensaio de TDS. . . . .	54
4.3	Dados obtidos da curva de tração uniaxial. . . . .	55

# Capítulo 1

## Introdução

Os aços inoxidáveis 13Cr convencionais tem sido utilizados com sucesso na fabricação de produtos OCTG (*oil country tubular goods*). O uso destes produtos ocorre em ambientes agressivos ao metal seja pela alta pressão parcial de  $CO_2$ , presença de  $H_2S$ , alta temperatura, presença de cloreto e outros.

Embora possuam alta resistência mecânica e tenacidade combinadas com considerável resistência à corrosão, o avanço tecnológico demanda prospecção de óleo e gás em reservatórios cada vez mais profundos e severos ao material. Desta forma, visando aumentar o tempo de vida destes materiais, modificações na composição química dos aços martensíticos convencionais foram realizadas visando aumentar suas propriedades de serviço, dando origem aos aços supermartensíticos, também conhecidos como Super 13Cr. Quando comparada com o martensítico convencional, estas novas ligas passaram a ter menor teor de carbono com adições significativas de níquel e molibdênio. Devido ao baixo custo de produção e alta resistência mecânica e de corrosão, estes aços tem sido bons substitutos para aços inoxidáveis superduplex e para aços carbono que necessitam muitas vezes de revestimentos ou cladeamento para produção de produtos OCTG [18, 19].

É amplamente documentado que as modificações realizadas tenham dado origem a ligas com notável aumento das propriedades mecânicas mas a aplicação destes materiais em ambientes agressivos ainda é uma preocupação da indústria. Os aços supermartensíticos são muito utilizados em ambientes denominados como *sour service*, que contém gás  $H_2S$ . Este gás no estado dissolvido, além de potencializar efeitos de corrosão, é fonte de geração de hidrogênio que é amplamente estudado quanto aos

seus efeitos de fragilização do metal. Sendo deletério às propriedades mecânicas de materiais metálicos, o hidrogênio pode causar falhas repentinas e catastróficas.

Por ser um metal muito utilizado em aplicações de engenharia, o Super 13Cr tem sido muito estudado para melhor compreensão dos mecanismos de fenômenos deletérios às suas propriedades, como a fragilização pelo hidrogênio. Desta forma, o presente trabalho tem o objetivo de estudar a interação do hidrogênio com Super 13Cr visando verificar o fenômeno de fragilização e seu mecanismo para posterior comparação com resultados já existentes na literatura.

Para alcançar este objetivo, foram utilizadas amostras do aço Super 13Cr temperadas e revenidas a 640°C. Estas amostras apresentam teor de austenita retida de 3,3% em volume, pouco superior a do material estudado por Franco [7] (*tratamento T<sub>1</sub>*). As hidrogenações realizadas neste trabalho foram todas realizadas em meios contendo 3,5% NaCl com pH 4 ajustado com ácido acético. Os tempos de hidrogenações foram determinados visando dar tempo suficiente para o hidrogênio permear toda a amostra para os ensaios de permeação eletroquímica e TDS e parte significativa da seção transversal das amostras para os ensaios de tração devido à grande resistência destes materiais à difusão do hidrogênio. Além disso, observações da microestrutura foram realizadas através de microscopia óptica e eletrônica de varredura. Para melhor entendimento do mecanismo de interação do hidrogênio com o material, ensaios de TDS foram realizados.



# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 Ligas resistentes à corrosão

As ligas resistentes à corrosão, conhecidas na literatura como CRA (*Corrosion Resistant Alloys*), são ligas que abrangem desde os aços inoxidáveis mais simples até as ligas a base de níquel e ligas a base de titânio [20]. São capazes de oferecer resistência ao processo de corrosão por longos períodos de tempo mesmo em ambientes agressivos.

Para ser caracterizada como CRA, a liga deve conter  $\%Cr \geq 12$  e pode ser classificada de diferentes formas de acordo com sua microestrutura, composição química, estrutura cristalográfica e mecanismo de endurecimento. As classificações possíveis para estes aços são: Martensíticos, Ferríticos, Austeníticos, Austeno-ferríticos (duplex) e Endurecíveis por precipitação [21]. No caso dos martensíticos a  $\%Cr$  é próxima de 12.

Para saber a influência dos principais elementos de liga na microestrutura de um CRA, faz-se uso do cromo equivalente e níquel equivalente denotados como  $Ni_{eq}$  e  $Cr_{eq}$  respectivamente de acordo com as Equações 2.1 e 2.2 onde a,b,c,...,g são constantes.

$$Ni_{eq} = \%Ni + a(\%Mn) + b(\%C) + c(\%N) \quad (2.1)$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + d(\%Si) + e(\%Mo) + f(\%Ti) + g(\%Nb) \quad (2.2)$$

Principalmente para os casos onde o aço é soldado, são utilizados os conceitos

de Ni e Cr equivalentes que contabilizam a influência de elementos de liga com propriedades semelhantes a eles na microestrutura final, ou seja, o Ni equivalente leva em conta as frações de elementos estabilizadores da austenita enquanto que o Cr leva em conta as frações de elementos estabilizadores da ferrita [22].

Plotando os valores de  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  em eixos diferentes, conseguimos relacioná-los com as microestruturas possíveis. Este tipo de diagrama ilustrado pela Figura 2.1 é conhecido como diagrama de Schaeffler o qual é construído fora do equilíbrio, principalmente para casos de soldagem de aços inoxidáveis, mas muito usado para estimar o poder austenitizante ou ferritizante dos elementos e poder prever a microestrutura de certas composições químicas.

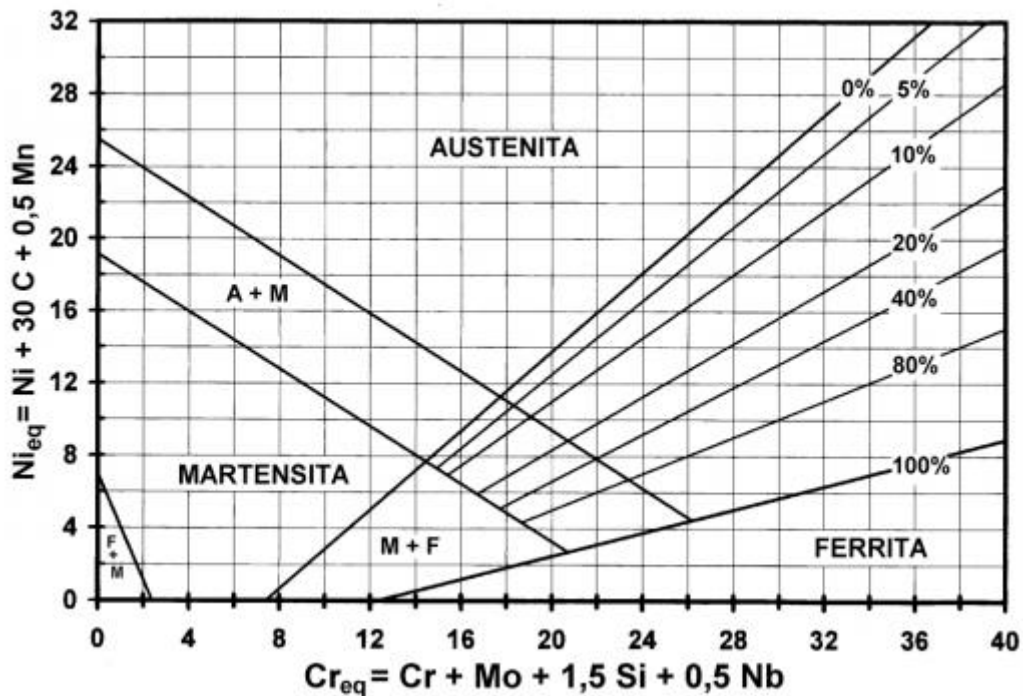


Figura 2.1: Diagrama contínuo de Schaeffler. [1].

Para o caso dos aços inoxidáveis que possuem microestrutura martensítica, é de extrema importância saber a temperatura onde se passa de austenita para martensita, ou seja, a temperatura de início da transformação martensítica ( $M_S$ ). Essa temperatura é função do teor dos elementos de liga presentes. A melhor aproximação

encontrada é mostrada pela Equação 2.3 [23].

$$M_S (^{\circ}C) = 539 - 423 (\%C) - 30,4 (\%Mn) - 12,1 (\%Cr) - 17,7 (\%Ni) - 7,5 (\%Mo) \quad (2.3)$$

## 2.2 Aços inoxidáveis 13 Cr convencionais

Por muitos anos a indústria do petróleo emprega aços martensíticos para aplicação na fabricação de válvulas. Em sua forma original, os aços 13Cr surgiram como aços fundidos substituindo os mais antigos inoxidáveis martensíticos 12Cr. Atualmente, os inoxidáveis 13Cr convencionais são aços martensíticos temperados e revenidos que englobam os da classe AISI 420 com capacidade de atuarem em ambientes corrosivos denominados *sour service*. Estes materiais possuem  $\%C \approx 0,1$  e  $12 \leq \%Cr \leq 14$ , conhecidos por possuírem elevada dureza, boa tenacidade, boa resistência à corrosão por  $CO_2$  entretanto, potencialmente susceptíveis à corrosão sob tensão assistida por sulfeto (SSC) quando em presença de meios contendo  $H_2S$  [24, 25].

Os aços inoxidáveis martensíticos convencionais são amplamente utilizados na indústria de óleo e gás pois os aços carbono se tornam materiais caros para serem utilizados em ambientes corrosivos uma vez que necessitam de revestimentos, cladeamento, entre outros processos. Este fato tornou os aços 13Cr mais atrativos. Estes materiais têm sido utilizados com sucesso em poços de produção de óleo e gás em temperaturas elevadas próximas a  $150^{\circ}C$ . Entretanto, o alto teor de carbono se apresenta como um problema para suas propriedades de soldagem o que pode limitar a algumas aplicações [26].

Com o passar do tempo e diminuição das reservas, os poços de extração de óleo e gás se tornam cada vez mais profundos, partindo dos 30 metros de profundidade abaixo do nível do mar em 1968 e chegando hoje em aproximadamente 6 mil metros em 2010. Dependendo do fluido que esteja sendo extraído, o material é submetido a concentrações de cloreto variam na faixa de 1000–200000ppm de cloreto, 100ppm de bicarbonato, pressões parciais de  $CO_2$  e  $H_2S$  nas faixas de 5–40bar e 4–100mbar respectivamente e o pH desse meio pode variar de 3,2 a 5,0 [24, 26].

Os aços 13Cr convencionais começaram a se tornar limitados quanto à sua aplicação em ambientes muito severos. A sua resistência mecânica e aumento da susceptibilidade à corrosão pelo CO<sub>2</sub> quando em temperaturas acima de 150°C passaram a ser limitantes para aplicação na extração de óleo e gás. Devido a essas limitações, frente ao novo perfil de poços de óleo e gás, surge a demanda por aços inoxidáveis martensíticos 13Cr com melhores propriedades que passariam a ser chamados de supermartensíticos 13Cr, Super 13Cr ou 13Cr modificados [7, 17].

## 2.3 Aços inoxidáveis Super 13Cr

Os aços inoxidáveis Super 13Cr são aços resultantes de modificações realizadas nos aços inoxidáveis 13Cr convencionais, visando melhorar suas propriedades mecânicas e de corrosão. Este tipo de liga pode ser classificado em três diferentes tipos: baixa liga ( $11Cr - 2Ni$ ), média liga ( $12Cr - 4,5Ni - l, 5Mo$ ) e alta liga ( $12Cr - 6Ni - 2, 5Mo$ ) [23, 24].

Estes aços modificados foram primeiramente usados na produção de tubos sem costura para a extração de óleo e gás e têm sido usados como uma boa alternativa econômica para os aços duplex e superduplex, principalmente o 22%Cr duplex *sour service*. Estes novos aços tem alta resistência à corrosão pelo CO<sub>2</sub>, elevada resistência mecânica e tenacidade, boa resistência à corrosão sob tensão assistida por sulfeto (SSC) [27], quando comparados aos 13Cr convencionais e boa soldabilidade quando comparados com o duplex 22%Cr [27, 28].

Devido às boas propriedades deste tipo de aço, são muito empregados em casos mais agressivos que demandem boa resistência mecânica e de corrosão. Por exemplo, fabricação de hélices marítimas, bombas hidráulicas mecânicas offshore, turbinas, peças de aeronaves e produtos tubulares – oil country tubular goods (*OCTG*) – que são tubos de aço sem costura para a perfuração, revestimento e de produção de óleo e gás (drilling, casing e tubing) [29, 30].

Os S13Cr têm a capacidade de formar uma camada passiva em ambientes salinos dentro de uma ampla faixa de temperaturas, oferecendo passividade à corrosão. Esta camada passiva é estabilizada por elementos de liga como Mo, Ni, N, Cu, Co, Ti e W [31]. Porém, quando são expostos a valores de pH muito baixos, ou seja, abaixo

da faixa de 3,5-3,8 e com auxílio de tensão, ocorre a depassivação, isto é, a quebra do filme passivo. Desta forma, o metal começa a sofrer com o processo de corrosão capaz de gerar hidrogênio atômico e este pode vir a se difundir para dentro do material, podendo causar danos catastróficos e repentinos em caso de falha pela fragilização por hidrogênio. Dependendo da concentração de íons agressivos à camada passiva no meio, como o cloreto, a proteção pode ser quebrada mesmo quando o metal não é exposto a um valor de pH muito baixo, dando origem à corrosão por pite. Nos supermartensíticos é comum trincas nuclearem a partir de pites conforme mostrado na Figura 2.2 [32]. Desta forma, mesmo que possua melhores propriedades quando comparados com os 13Cr convencionais, a aplicação dos S13Cr é sujeita às condições de campo como quantidade de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , íons cloreto, temperatura e pH.

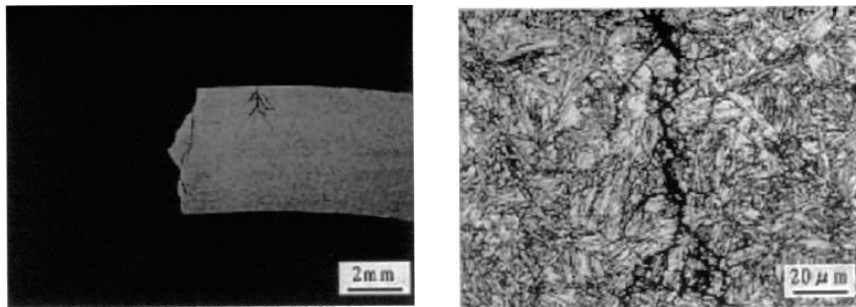


Figura 2.2: Trinca gerada a partir de um pite em um aço Super 13Cr [2].

A Figura 2.3 mostra a comparação da taxa de corrosão entre de um aço 13Cr convencional, Super 13Cr e 22%Cr em função da temperatura do meio e a Figura 2.4 em relação à variação de temperatura do meio.

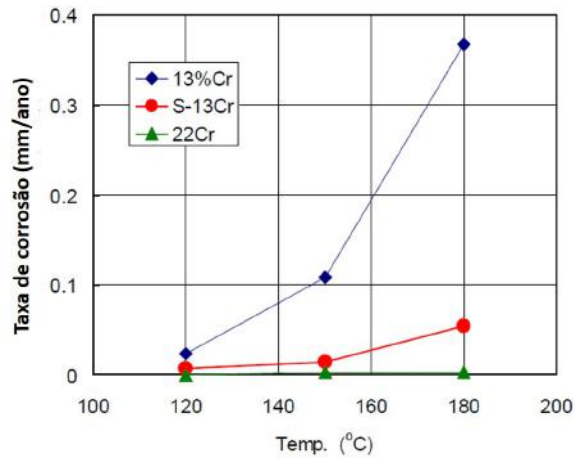


Figura 2.3: Comparação da taxa de corrosão para um aço 13Cr, S13Cr e 22Cr. Adaptado de [3].

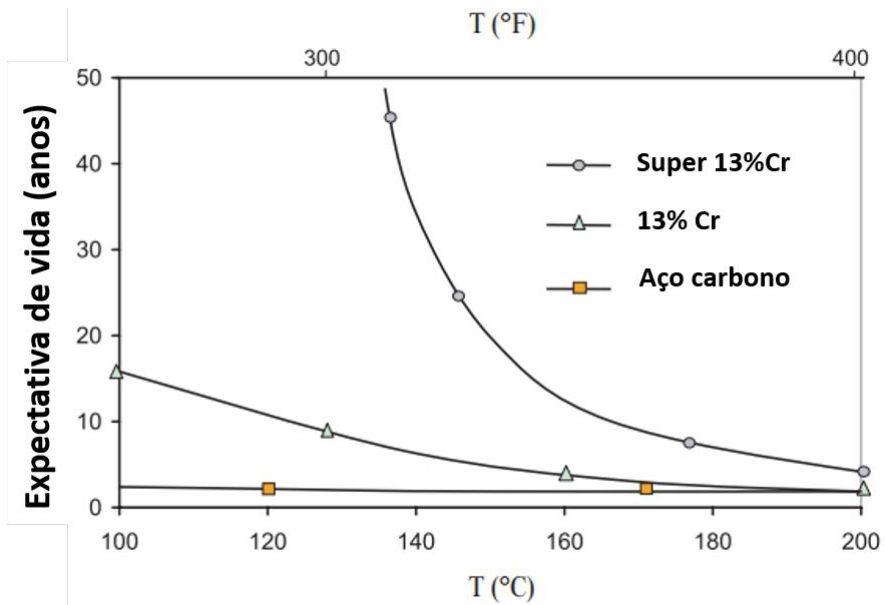


Figura 2.4: Comparação da expectativa de vida em ambiente corrosivo para aço carbono, 13Cr e S13Cr. Adaptado de [4].



Elementos de liga como Ti e Nb também podem ser adicionados como elementos estabilizantes que visam a formação de carbeto e nitreto. A formação de  $Ti, Nb(C, N)$  é capaz de refinar a microestrutura aumentando a resistência mecânica além de diminuir a chance de formação de precipitados ricos em cromo, mantendo-o em solução sólida prevenindo a corrosão generalizada e por pite [29, 32, 33].

Através da Tabela 2.1, fornecida pelo grupo Vallourec, é possível notar a diferença entre as propriedades mecânicas de aços 13Cr convencionais e modificados. Para os casos de aplicação *sour service*, a norma NACE MR0175 [17] limita a dureza desse tipo de material em valores iguais ou menores a 23HRC visando diminuir a susceptibilidade ao SSC. Entretanto, na prática industrial, obter a dureza dentro da especificação da norma é um desafio uma vez que para isto tratamentos de revenimento exigem equipamentos robustos e caros [25, 34].

Propriedades mecânicas					
	Limite de escoamento		Tensão máxima		Dureza
	ksi	MPa	ksi	MPa	HRC
<b>Aço 13Cr</b>					
VM 80 13Cr	80-95	552-655	95	655	<23
VM 90 13Cr	90-105	621-724	100	690	<26
VM 95 13Cr	95-110	655-758	105	724	<28
<b>Aço S13Cr</b>					
VM 95 13CrSS	95-110	655-758	105	724	<30
VM 110 13Cr 110	110-130	758-897	120	828	<34

Tabela 2.1: Propriedades mecânicas dos aços das classes 13Cr e Super 13Cr. Adaptado de [4].

### 2.3.1 Processo de fabricação

O processo de fabricação utilizado para obtenção de tubos sem costura com aplicação em *sour service* é o processo de laminação conhecido como *Mannesmann* ilustrado na Figura 2.5.

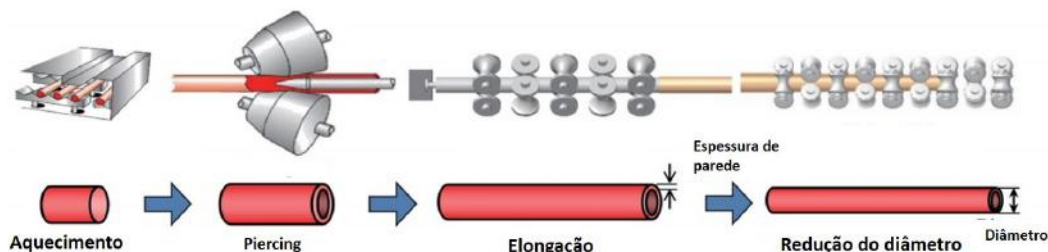


Figura 2.5: Ilustração do processo *Mannesmann* de laminação. Adaptado de [5].

Primeiramente o tarugo cilíndrico é aquecido a uma temperatura de laminação de aproximadamente  $1300^{\circ}\text{C}$  em um forno rotatório, em seguida submetido ao processo de laminação a quente onde há a presença de dois rolos laminadores que submetem a barra à uma pressão cíclica de compressão. Um mandril cônico exerce uma tensão na seção transversal que é capaz de gerar uma trinca longitudinal na barra, produzindo um furo. Assim, o mandril força o material para fora, abrindo a barra, diminuindo o diâmetro e aumentando o comprimento [35, 36].

O ajuste do diâmetro interno e externo e da espessura da parede do tubo são realizados em processos de laminação subsequentes. Para ajuste da microestrutura, tamanho de grão garantindo as propriedades mecânicas e de corrosão que atendam os requerimentos para tubos *OCTG*, os tubos sem costura são submetidos a tratamentos térmicos de têmpera e revenimento [37].

### 2.3.2 Microestrutura dos aços supermartensíticos

É conhecido o fato de que aços inoxidáveis supermartensíticos (*AISM*) possuem elevada temperabilidade, o que lhes garante formação de martensita quando resfriados a partir da temperatura  $M_S$  em qualquer que seja a taxa de resfriamento.

Os elementos de liga presentes na composição desta liga desempenham um papel fundamental na microestrutura. Embora a microestrutura desejável para este tipo de material seja a martensita revenida (*ccc*), alterações podem ser observadas

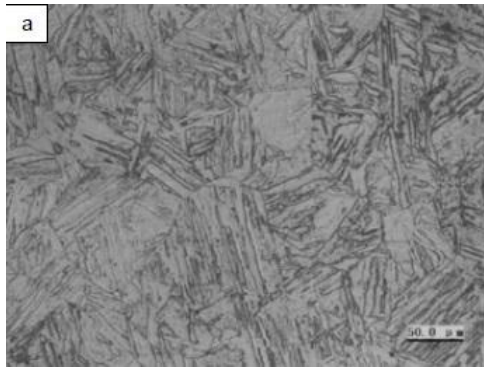
através da adição de elementos de liga. Estes elementos podem ser divididos em dois principais grupos: alfacênicos e gamagênicos. Os alfacênicos são aqueles capazes de estabilizar o campo da ferrita e como exemplo podem ser citados o cromo e o molibdênio que, dependendo de seus teores, promovem a formação de ferrita  $\delta$  (*ccc*) que é uma fase deletéria ao aço. Como elemento gamagênico pode-se citar principalmente o níquel que tem grande capacidade de estabilizar o campo austenítico aumentando a temperabilidade e, além disso, promover a presença de austenita em temperatura ambiente conhecida na literatura por austenita retida (*cfc*).

Geralmente, após o tratamento térmico de revenimento em temperaturas intercríticas, estes materiais apresentam uma microestrutura composta de martensita revenida em ripas dispostas paralelas umas às outras, como na Figura 2.6a. Esta morfologia da martensita é preferível para estes materiais uma vez que esta possui uma elevada densidade de discordâncias combinada com uma relativa maciez. A presença de carbonitretos é evidenciada pela Figura 2.6b e a austenita retida na temperatura ambiente nos contornos das ripas de martensita pela Figura 2.6c. Mesmo já tendo citado os carbonitretos, vale evidenciar a presença de precipitados de nitreto de titânio TiN dispersos pela matriz do material em materiais ligados com Ti como ilustrado na Figura 2.6d, pois estes desempenham uma interessante interação com o hidrogênio desempenhando papel de sítio aprisionador que é explicado em mais detalhes na seção 2.4.2.

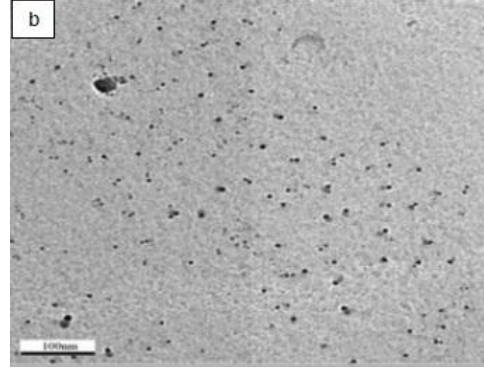
### 2.3.3 Tratamento térmico e austenita retida

Além dos elementos de liga, o tratamento térmico tem forte influência sobre nas propriedades dos aços supermartensíticos. Este contribui para a formação de fases presentes nos materiais que impactam diretamente as propriedades destes materiais. Na literatura é possível encontrar uma vasta gama de estudos a respeito da austenita retida ( $\gamma_{ret}$ ). Esta fase é citada por ser responsável em aumentar as propriedades de tenacidade e de corrosão dos aços supermartensíticos [6, 38, 39, 40]

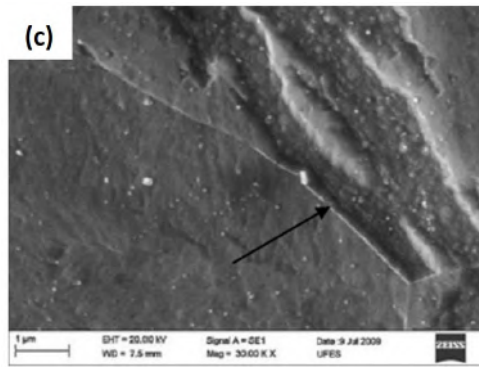
Os aços supermartensíticos ao serem resfriados em óleo ou mesmo ao ar podem formar facilmente martensita. Entretanto, esta martensita é muito dura e frágil e, levando em conta o meio de aplicação destes materiais, faz-se necessário o controle da dureza através do tratamento de revenimento intercrítico que se dá



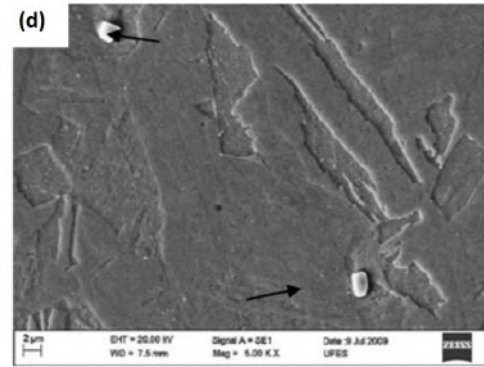
(a) Ripas de martensita observadas por MO.



(b) Carbonitretos observados por MET.



(c) Austenita retida observada por MEV.



(d) Precipitados de nitreto de titânio observados por MEV.

Figura 2.6: Imagens da austenita retida e precipitados de nitreto de titânio. Adaptado de [6, 7].

entre as temperaturas  $A_{C1}$  e  $A_{C3}$  que são temperaturas de início da transformação austenítica durante o aquecimento e completa transformação em austenita respectivamente [6, 38]. Devido a esta alta temperatura de revenimento, a martensita tende a se transformar em austenita denominada reversa ( $\gamma_{rev}$ ).

O tratamento térmico escolhido para a liga tem a capacidade de influenciar diretamente na formação de austenita retida no material em temperatura ambiente. Porém, antes é necessário o entendimento da formação da austenita reversa. A fase  $\gamma_{rev}$  é formada a partir da martensita que durante o revenimento entre temperaturas intercríticas, se transforma em  $\gamma_{rev}$ . De acordo com Lee et al. [8], quando a microestrutura martensítica de um AISM é submetida a baixas temperaturas de revenimento, isto é próximo de  $A_{C1}$ , a transformação de  $M'$  (*martensita revenida*) para  $\gamma_{rev}$  é difusional enquanto que para altas temperaturas, próxima de  $A_{C3}$ , a

transformação é adifusional. A Figura 2.7 mostra que com o aumento da temperatura de tratamento, maior é a fração de austenita reversa.

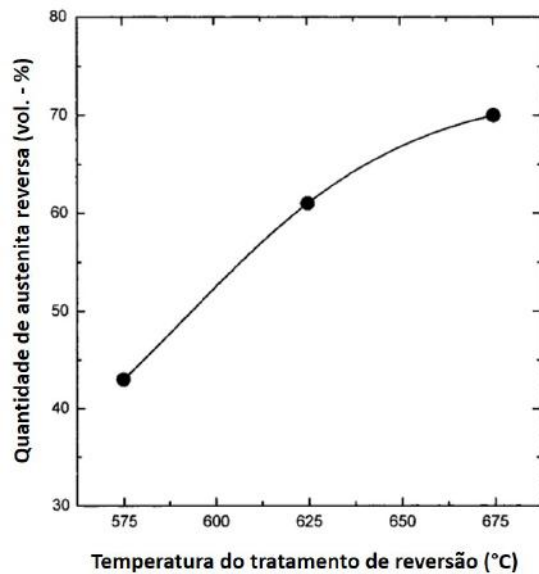


Figura 2.7: Fração de austenita reversa em função da temperatura do tratamento térmico de reversão. Adaptado de [8].

A austenita retida que é proveniente da austenita reversa pode ser formada a partir do tratamento térmico de têmpera com auxílio de elementos de liga afim de diminuir a temperatura  $M_S$  (*baixas quantidades*) ou durante o revenimento entre  $A_{C1}$  e  $A_{C3}$  (*maiores quantidades*). Para o caso da obtenção de austenita retida via tratamento térmico de revenimento, sua estabilidade depende da temperatura e tempo. Se  $A_{C1}$  é excedido em  $40^\circ\text{C}$ , somente uma pequena quantidade de austenita retida é formada. Como, neste caso, o processo é difusional, elementos de liga gamagênicos como níquel, carbono e nitrogênio enriquecem a austenita reversa e diminuem a  $M_S$  favorecendo a transformação martensítica incompleta e a retenção da austenita em temperatura ambiente. Entretanto, para temperaturas muito altas, a austenita reversa libera esses elementos para a matriz martensítica desestabilizando a austenita reversa e favorecendo a formação de martensita frágil também conhecida na literatura como “*fresh martensite*” ou “*martensita fresh*” [10, 39, 41]. Embora na Figura 2.7 se possa observar um aumento contínuo da fração de austenita reversa com a temperatura, a Figura 2.8 mostra que a fração de  $\gamma_{ret}$  tem um crescimento limitado até a temperatura de aproximadamente  $600^\circ\text{C}$ . A partir desta temperatura,

a austenita reversa perde sua estabilidade e se transforma em martensita frágil.

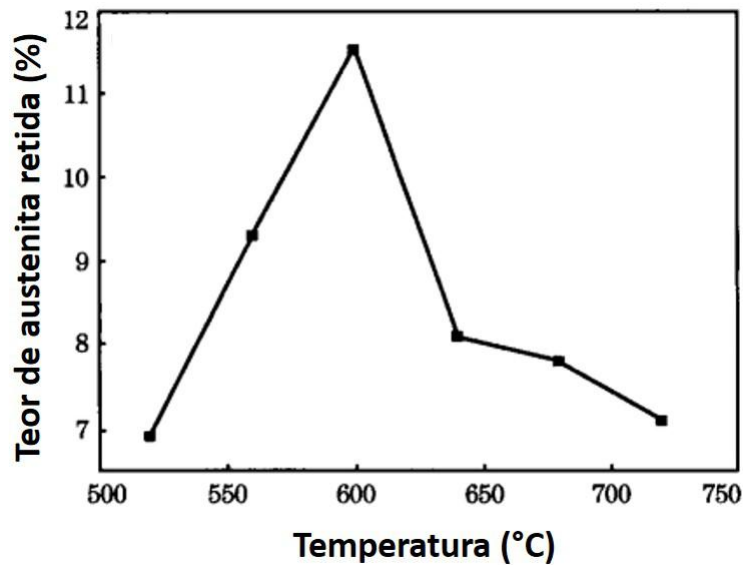
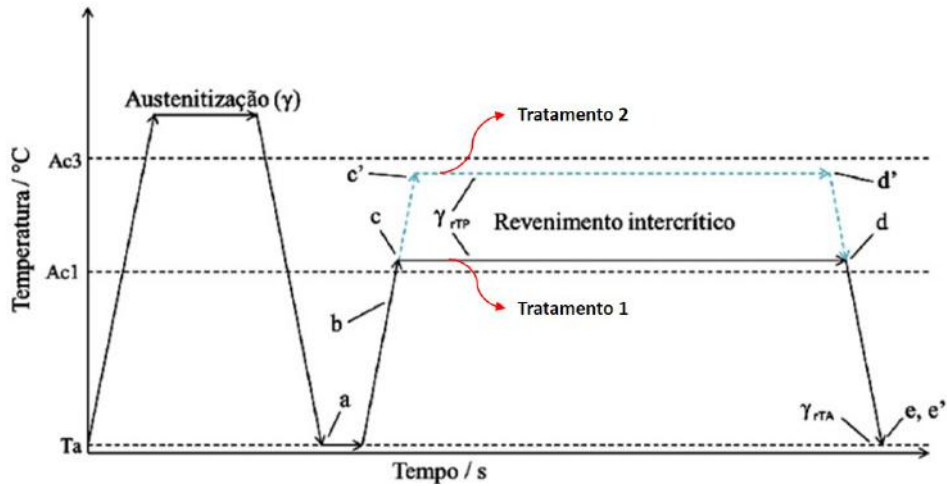


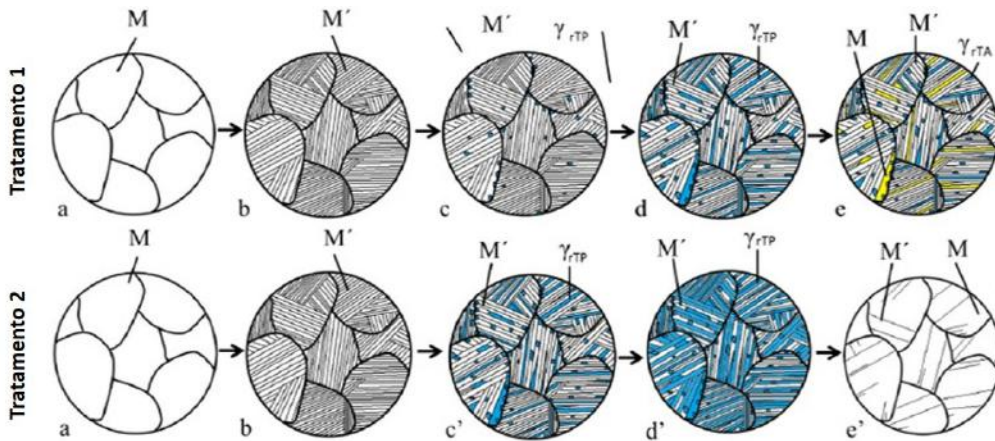
Figura 2.8: Fração de austenita retida em função da temperatura do tratamento térmico de revenimento. Adaptado de [9].

A Figura 2.9a ilustra dois tipos de tratamento térmico para os AISM. Ambos se iniciam com a têmpera a partir da temperatura austenítica e revenimento onde os dois tratamentos ilustrados se diferem, sendo o tratamento 1 com revenimento em temperatura pouco acima de  $A_{C1}$  enquanto que o tratamento 2 pouco abaixo de  $A_{C3}$ . A Figura 2.9b complementa a primeira pois mostra a evolução das microestruturas para o tratamento 1 (*linha de cima*) e tratamento 2 (*linha de baixo*). Primeiramente, obtêm-se martensita da têmpera que é dura e frágil. Visando melhorar as propriedades mecânicas, é realizado o processo de revenimento obtendo martensita revenida  $M'$ . É fácil observar na 2.9b c e c' a formação de de austenita reversa ( $\gamma_{rTP}$ ) proveniente da transformação de parte da martensita revenida e menor teor no tratamento 1 e maior no tratamento 2 devido ao fato da temperatura no tratamento 2 ser superior. Na 2.9b d e d' é possível um aumento no teor de austenita reversa nas ripas de martensita devido ao tempo de tratamento e que o teor continua superior no tratamento 2 devido à maior temperatura. Por fim, na 2.9b e e' vemos que ao ocorrer o resfriamento, o tratamento 1 gera a presença de austenita retida na temperatura ambiente ( $\gamma_{rTA}$ ) enquanto que o tratamento 2 gera a formação de martensita *fresh* que é frágil.





(a) Rotas de tratamento térmico para obtenção de austenita retida em um AISM [10].



(b) Evolução da microestrutura do AISM durante o tratamento de revenimento [10].

Figura 2.9: Ilustração da evolução da microestrutura de um AISM de acordo com o tratamento térmico escolhido para obtenção de  $\gamma_{ret}$ . Adaptado de [10].

Além do volume de austenita retida, a temperatura do tratamento de reversão da austenita também tem influência sobre a morfologia de  $\gamma_{ret}$ . Em temperaturas mais baixas, é formado um fino filme de austenita retida entre as ripas de martensita revenida enquanto que em altas temperaturas são formados, além do fino filme entre as ripas, grânulos de austenita retida no interior das ripas de martensita [8].

### 2.3.4 Elementos de liga

Os aços inoxidáveis supermartensíticos consistem basicamente em uma liga Fe-Cr-Ni-Mo com teores de carbono ultra baixos. Cada um destes elementos de liga

têm o papel de melhorar propriedades mecânicas e de corrosão e contam com a contribuição de alguns outros elementos de liga em menor teor.

## Cromo

O cromo é o principal elemento dos aços inoxidáveis pois quando seu teor é superior a 10% em peso, é responsável pela formação da camada passiva na superfície dando alta resistência à corrosão para este tipo de material. Esta camada é formada por óxido de cromo e quando maior o teor de cromo, maior sua estabilidade. Entretanto, deve-se tomar cuidado com o aumento do teor deste elemento de liga, quando se encontra acima de 15%, pode favorecer a formação de componentes intermetálicos que são prejudiciais à resistência à corrosão e quando abaixo de 13%, a resistência à corrosão localizada é prejudicada, ou seja, fica mais fácil a formação de pite [42]. Além disso, o cromo impacta de forma negativa na tenacidade pois é capaz de promover a formação de ferrita  $\delta$  deletéria ao material segundo a Figura 2.10 [43, 44].

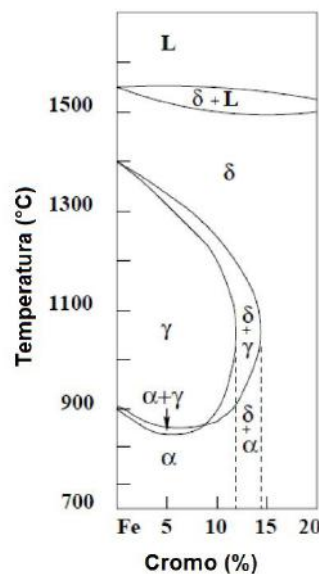


Figura 2.10: Influência do cromo na microestrutura. Adaptado de [11].

## Carbono

O carbono é um bom endurecedor quando presente em solução sólida de forma intersticial e capaz de estabilizar a austenita aumentando a temperabilidade do

aço. Também é capaz de formar carbeto desejáveis para o aumento da resistência mecânica com titânio, vanádio, nióbio, etc. Procura-se evitar a formação de carbeto do tipo  $M_{23}C_6$  com o cromo e molibidênio uma vez que estes são retirados de solução sólida ao se combinar com o carbono. Portanto, nos aços inoxidáveis supermartensíticos o carbono está limitado a teores abaixo de 0,03% em peso [45].

## Níquel

O níquel é um elemento altamente gamagênico, ou seja, favorece a formação de austenita. Quanto maior o teor deste elemento, maior é a temperabilidade da liga favorecendo a formação de martensita, prevenindo a formação de ferrita delta e aumentando o teor de austenita retida, ou seja, austenita em temperatura ambiente encontrada no aço quando resfriado a partir da temperatura de início da transformação martensítica  $M_S$ . Além disso, o níquel tem um papel importante na repassivação dos aços [7]. Como se pode observar da Figura 2.11, quando presente em teores superiores a 6%, boa quantidade de austenita retida é formada e quando abaixo de 4%, aumenta a formação de ferrita diminuindo a resistência à corrosão. Portanto, prefere-se o níquel em teores entre 4% e 6% [42].

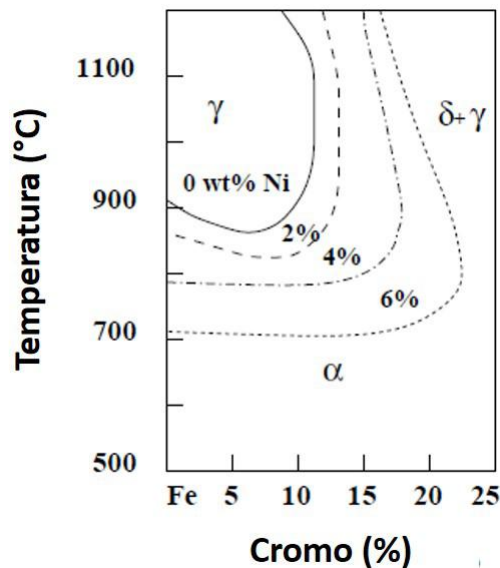


Figura 2.11: Influência do níquel na microestrutura. Adaptado de [11].

## Molibdênio

O molibdênio é um elemento que aumenta a resistência da liga à corrosão localizada. Também é responsável por estabilizar fases intermetálicas presentes em altas temperaturas como a fase Chi. É muito importante garantir este elemento em solução sólida a fim de prevenir a precipitação de fases intermetálicas que reduzem a resistência à corrosão e a tenacidade do aço. Seu teor geralmente é limitado entre 3% e 4% [42]. O molibdênio é estabilizador da ferrita delta, como se pode ver na Figura 2.12 e desta forma precisa ser compensado através da adição de elementos gamagênicos como níquel, carbono ou nitrogênio [11, 46].

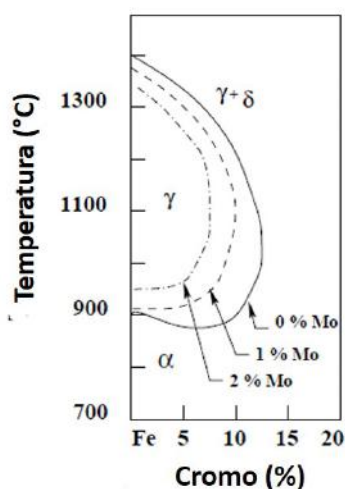


Figura 2.12: Influência do molibdênio na microestrutura. Adaptado de [11].

## Nitrogênio

O nitrogênio é um elemento gamagênico e capaz de aumentar a resistência mecânica da liga através do mecanismo de endurecimento por solução sólida e pela precipitação de nitretos e carbonitretos. O endurecimento da liga é algo desejável porém pode ser prejudicial às propriedades de corrosão como a resistência ao SSC e à fragilização por hidrogênio gerando trincas e inviabilizando a utilização do material em meios severos. Portanto, o teor de nitrogênio deve ser menor que 0,070% em peso. Mantendo o teor de nitrogênio abaixo deste valor, precipitados  $Cr_2N$  seriam evitados mantendo mais cromo em solução sólida melhorando as propriedades de corrosão ao evitar a sensitização. Desta forma, o teor de nitrogênio para este

material geralmente se encontra entre 0,001% e 0,070% em peso [11, 47, 42].

### **Nióbio**

O nióbio tem grande afinidade com o carbono e nitrogênio. Portanto, é capaz de suprimir a formação de precipitados com o cromo do tipo  $Cr_{23}C_6$  e  $Cr_2N$  durante o revenimento, mantendo o cromo em solução sólida e assim promovendo as propriedades de corrosão da liga. Além disso tem boa influência na prevenção da corrosão localizada [32] e aumento do teor de austenita reversa em aços supermartensíticos durante o tratamento de revenimento aumentando a tenacidade da liga [19]. Por outro lado, a presença de carbonitretos de nióbio em grandes quantidades diminui a trabalhabilidade da liga a quente e aumenta a resistência da austenita causando desgaste maior das peças dos equipamentos durante a laminação dos tubos sem costura [33, 42].

### **Titânio**

O titânio é capaz de refinar a microestrutura e diminuir a chance de corrosão intergranular e localizada devido à formação de precipitados de nitreto de titânio ( $TiN$ ) e carbeto de titânio ( $TiC$ ) que são muito estáveis e mantêm o cromo em solução sólida [32]. A fina dispersão destes precipitados aumenta a energia de impacto da liga favorecendo tenacidade da liga [29, 42, 48]. Além disso, este elemento é capaz de promover a formação de austenita retida que também favorece a tenacidade do material [48, 49].

### **Cobre**

O cobre é um elemento de liga gamagênico capaz de aumentar a resistência à corrosão generalizada da liga principalmente em ambientes contendo  $CO_2$  e misturas  $CO_2/H_2S$ . Além disso, também é capaz de aumentar a resistência mecânica e ao SSC através da precipitação de cobre em partículas finas e esféricas, entretanto, para isso é necessário um alto teor de cobre que é indesejável para este material uma vez que a trabalhabilidade a quente é prejudicada [11, 42]. O Cu também favorece a formação de austenita reversa durante o tratamento térmico [50].

## Manganês

O manganês é um elementos estabilizador da austenita e muito utilizado como elemento desoxidante e dessulfurante no processo de aciaria. Comparado com o níquel, este elemento se apresenta com menor custo e desta forma sendo um substituto com teor limitado a 2% em peso. Quando combinado com o enxofre é capaz de formar precipitados de sulfeto de manganês que devido à sua composição e forma são capazes de melhorar as propriedades de corrosão da liga principalmente ao pite [7, 42].

## Outros elementos de liga

O vanádio é um elemento estabilizador da ferrita e tem papel similar ao titânio e nióbio na formação de carbonitretos evitando a precipitação rica em cromo evitando a deterioração das propriedades de corrosão.

O fósforo e o enxofre são impurezas indesejáveis que estão limitadas a teores abaixo de 0,05% e 0,002% pois afetam diretamente a resistência ao SSC e ao trabalho a quente da liga respectivamente [51].

### 2.3.5 Precipitados e suas influências

A presença de precipitados nos aços inoxidáveis supermartensíticos podem ter importante papel em suas propriedades mecânicas, de corrosão e fragilidade ao hidrogênio. Tamanho e distribuição destes precipitados na matriz são fatores que afetam diretamente tais propriedades [52]. Algumas características notáveis e os efeitos dos principais precipitados contidos na liga são discutidos abaixo.

#### $M_7C_3$

Estes precipitados são ricos em ferro e em cromo combinados ao carbono. Possuem estrutura hexagonal ou ortorrômbica. Está presente em temperaturas mais elevadas (*acima de 500°C*) podendo coexistir com os carbeto do tipo  $M_{23}C_6$  entretanto, quando em temperaturas mais baixas, tende a se decompor em carbeto mais estáveis [53, 54, 55]. Foi relatada a diminuição da resistência à corrosão da liga devido à presença de precipitados  $M_7C_3$  após tratamento de revenimento [56].

## $M_{23}C_6$

Esses precipitados são de estrutura do tipo CFC, equiaxiais e ricos em ferro, cromo e molibdênio. São formados durante o tratamento de revenimento ou a partir da dissolução de outros carbeto. A nucleação e o crescimento deste precipitado ocorre em altas temperaturas e, desta forma, pode-se dizer que este é um precipitado metaestável em baixas temperaturas. Devido ao fato de serem ricos em cromo, tem efeito deletério nas propriedades de corrosão da liga. Se precipitam nas finas ripas de martensita servindo de sítios para nucleação da austenita reversa [53, 57]. Em alguns casos, estes carbeto podem servir como sítios de nucleação heterogênea para a austenita reversa [58].

## $M_6C$

Quando expostos durante longos tempos a altas temperaturas, os carbeto  $M_{23}C_6$  podem se decompor gerando carbeto do tipo  $M_6C$ . Estes carbeto possuem estrutura CFC, são ricos em Mo possuindo boa solubilidade de ferro, cromo e vanádio. Geralmente se apresentam como precipitados de composição ternária da qual 40% composta por Fe e se depositam nos contornos de grão [54, 55].

## $M_2(C, N)$

A precipitação dos carbeto do tipo  $M_2(C, N)$  é favorecida com o aumento do teor de elementos de liga como Mo e N. Estes precipitados se formam em detrimento da formação do  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$ . Quando se forma com o cromo, isto é,  $Cr_2N$ , diminui a participação do cromo em solução sólida deteriorando as propriedades de corrosão da liga [59].

## $Ti(C, N)$

A precipitação de carbeto ou nitreto de titânio é comum em aço supermartensítico que possuem titânio em sua composição. Este elemento de liga quando adicionado tende a melhorar as propriedades de corrosão da liga uma vez que diminui a chance de o carbono ou nitrogênio se ligarem ao cromo e mantendo-o em solução sólida. Quando finamente dispersos na matriz, os  $Ti(C, N)$  são benéficos nas propriedades mecânicas da liga com aumento da tenacidade [29]. Entretanto,

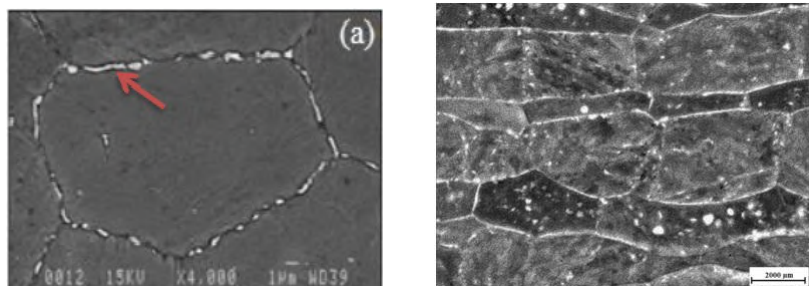
precipitados grosseiros de TiN geram grande discordância com a rede cristalina da matriz servindo como armadilha para o hidrogênio e, muitas vezes, é fonte de nucleação e propagação de trincas no material [52, 60].

### Fase Chi, $\chi$ , $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$

A fase chi depende do teor de cromo e molibdênio para se precipitar. Se forma durante o tratamento térmico nos contornos de grão da austenita e em discordâncias presentes na matriz. Esta fase apresenta estrutura CCC e se forma em baixas temperaturas, isto é, entre  $500^{\circ}C$  e  $800^{\circ}C$  [61, 62]. Devido ao fato de ser rica em cromo, pode provocar o fenômeno de sensitização quando precipitada nos contornos de grão. Este fenômeno pode acarretar em corrosão intergranular. Além disso, provoca diminuição das propriedades mecânicas da liga uma vez que retira cromo e molibdênio da solução sólida. Desta forma, a presença no material da fase chi é indesejada.

A fase  $\chi$  surge antes da fase sigma, podendo servir como sítio de nucleação e crescimento da fase sigma. A fase chi é termodinamicamente instável, desta forma, ao se iniciar a precipitação da fase sigma, a fase chi se solubiliza na estrutura da fase sigma [63, 64].

As Figuras 2.13a e 2.13b mostram a presença da fase chi em ligas FeCrNiMo e ferrítico-martensítica respectivamente.



(a) Nos contornos de grão. Adaptado de [61].

(b) Nos contornos e interior dos grãos [65].

Figura 2.13: Fase  $\chi$  precipitada.



## Fase Sigma, $\sigma$

A fase sigma é composta principalmente de ferro, cromo, molibdênio e silício que são elementos estabilizadores da ferrita. Esta fase tende a se formar em contornos de grão ou outros locais de interface, principalmente em junções triplas entre grãos. Esta fase é termodinamicamente estável na temperatura aproximada de 950°C e acima desta retorna à sua condição instável [61, 62].

## 2.4 Interação do hidrogênio com metais e ligas

A absorção de hidrogênio por metais torna estes materiais muito mais frágeis à fratura. Este fenômeno é chamado de fragilização por hidrogênio que é de grande preocupação industrial. Uma pequena quantidade de hidrogênio pode causar uma abrupta transição de fratura dúctil pra frágil [12].

Quando materiais metálicos estão expostos a ambientes *sour service*, submetidos à proteção catódica ou algum processo de fundição ou soldagem, se tornam vulneráveis ao hidrogênio. Para que o hidrogênio possa penetrar a rede metálica, primeiramente é necessária a chegada da molécula de  $H_2$  na superfície metálica seguida de sua adsorção por forças de Van der Waals na superfície do material, dissociação desta molécula em prótons ainda adsorvidos, penetração destes prótons na primeira barreira da superfície do metal para finalmente vir ocorrer a difusão do hidrogênio em seu estado atômico pela rede cristalina do material.

O processo citado está resumido nas equações abaixo:



Por ser um átomo muito pequeno, o hidrogênio tem alto coeficiente de difusão em metais e ligas, isto é, consegue se difundir com muita facilidade pelos interstícios da estrutura cristalina do material [66]. Este elemento jamais se difunde em sua forma molecular  $H_2$  por ser muito grande comparado com a rede cristalina de metais portanto, sua difusão só é possível quando se encontra em sua forma atômica  $H^+$ . Sua difusividade é muito mais alta que qualquer outro átomo que consiga se difundir em metais [67].

A Figura 2.14 mostra que em estruturas CFC, o hidrogênio se difunde por interstícios octaédricos enquanto que em estruturas CCC os sítios são tetraédricos que solubilizam, isto é, comportam maiores e menores quantidades de hidrogênio respectivamente devido aos seus tamanhos. Este fato reflete diretamente na difusividade do hidrogênio, ou seja, quanto maior a solubilidade deste átomo nos interstícios das redes cristalinas, menor é a difusividade já que leva mais tempo para total saturação dos interstícios. Devanathan et al. [68] encontraram valores de coeficiente de difusão para o hidrogênio iguais a  $10^{-10} m^2s$  e  $10^{-16} m^2s$  em redes CCC e CFC respectivamente, comprovando que o hidrogênio se difunde mais rapidamente em estruturas CCC.

No caso da martensita que tem estrutura tetragonal de corpo centrado (*TCC*), o coeficiente de difusão se encontra entre os valores da austenita (*CFC*) e da ferrita (*CCC*) [66]. Olden et al. [66] encontraram valores da ordem de  $10^{-13} m^2s$  até  $10^{-12} m^2s$  para a difusividade do hidrogênio em aços supermartensíticos.

### 2.4.1 Solubilidade, concentração, permeabilidade e difusividade do hidrogênio

Para que se possa melhor compreender o papel do hidrogênio em metais e ligas, é fundamental entender e quantificar propriedades físicas importantes deste elemento tais como 1 - solubilidade e concentração, 2 - permeabilidade e 3 - difusividade. Estas propriedades são influenciadas pela microestrutura, composição química e estado de tensões do material [17].

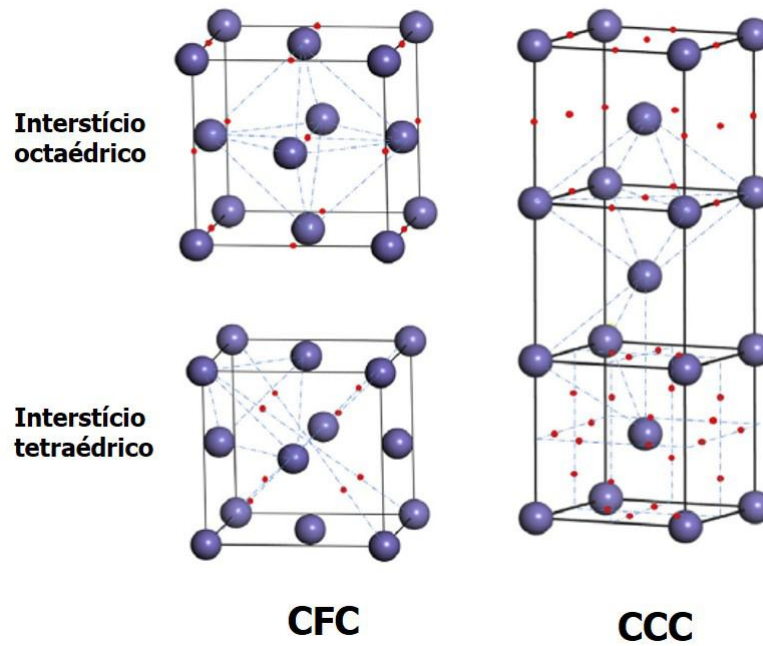


Figura 2.14: Estruturas cristalinas CCC e CFC. Os pontos azuis representam os átomos de ferro enquanto que os vermelhos representam os interstícios octaédricos e tetraédricos. Adaptado de [12].

### Solubilidade e concentração

A solubilidade ( $S$ ) é a quantidade de átomos de hidrogênio na rede cristalina do material. A solubilidade é calculada pela Equação 2.8. Como se pode observar, esta propriedade é dependente da temperatura.

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (2.8)$$

Onde  $S_0$  é a constante de equilíbrio,  $T$  é a temperatura ( $K$ ),  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$ ) e  $\Delta H$  é a variação de entalpia de formação de hidrogênio no metal em ( $KJ/mol$ ).

Durante a análise, deve-se ter muito cuidado para não confundir a solubilidade com a concentração. Vale repetir que a solubilidade é a quantidade de átomos de hidrogênio na rede cristalina do material enquanto que a concentração representa a soma da quantidade presente na rede cristalina com a quantidade de hidrogênio presente nos sítios aprisionadores. Para estudo do fluxo de hidrogênio no material, o uso da solubilidade é interessante enquanto que para se estudar a fragilização é

mais interessante levar em consideração a concentração do hidrogênio no material [69].

Para melhor explicar a concentração de hidrogênio dissolvido, vale a explicação breve de fugacidade ( $f$ ). A fugacidade é a representação da atividade de um gás real e muito importante quando é levado em conta o comportamento real da fase gasosa em sistemas de alta pressão. A fugacidade é então expressa pela Equação 2.9:

$$f = P \exp\left(\frac{Pb}{RT}\right) \quad (2.9)$$

Onde  $P$  é a pressão,  $b$  é o volume finito de moléculas de gás o qual é a aproximado para uma constante quando em valores baixos de pressão,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura.

Por fim, vale explicitar a Equação 2.10 que representa a concentração de hidrogênio dissolvido no material:

$$c_L = S f^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

## Permeabilidade

A permeabilidade é definida como o transporte difusional no estado estacionário dos átomos de hidrogênio através de um material que é capaz de suportar uma diferença de pressão, ou seja, a permeabilidade é a medição de quantos mols de hidrogênio passam por uma dada espessura em um dado tempo [69].

Quando o transporte do hidrogênio é controlado pelo processo de difusão, este segue as leis de Fick que são as leis que regem os fenômenos de difusão. A primeira lei de Fick é explicitada na Equação 2.11 descreve o fluxo de hidrogênio ( $J$ ) no estado estacionário, na qual é possível perceber que é diretamente proporcional ao gradiente de concentração e inversamente proporcional à espessura da amostra.

$$J = -D \left(\frac{dc}{dx}\right) \quad (2.11)$$

A segunda lei de Fick, enunciada pela Equação 2.12, descreve o fluxo no regime transiente e não mais no estacionário como a primeira lei. Esta depende do gradiente de concentração e da taxa de variação desta concentração causada pela difusão em

um dado ponto do sistema.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.12)$$

Onde D é o coeficiente de difusão que funciona como um indicativo de velocidade de transporte do hidrogênio. O sinal negativo na primeira lei indica que a direção do fluxo, ou seja, da difusão de hidrogênio é contrária ao gradiente de concentração.

Assumindo um estado estacionário que permita o uso da primeira lei de Fick, pode-se obter o fluxo de hidrogênio no estado estacionário representado pela equação 2.13:

$$J_{\infty} = D \frac{(c_{x=0} - c_{x=L})}{L} \quad (2.13)$$

Onde  $J_{\infty}$  é o fluxo no estado estacionário, c é a concentração, x a posição e L a espessura da amostra.

Além disso, substituindo a Equação 2.10 na Equação 2.13, pode-se obter a Equação 2.14 que também representa o fluxo estacionário mas agora em função da fugacidade e solubilidade.

$$J_{\infty} = \frac{DS}{L} f^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

Onde o produto DS, por fim, representa a permeabilidade  $\Phi$  medida em  $\frac{molH_2}{m.s}$  e expressa na Equação 2.15. Vale lembrar que essa relação, muitas vezes chamada de lei de Richardson pode não ser válida para alguns casos como de altas pressões e temperaturas, entretanto, para muitas aplicações de engenharia é válida.

$$\Phi = DS \quad (2.15)$$

Levando em conta que a permeabilidade está diretamente ligada ao conceito de difusão, é fácil notar que é uma propriedade termicamente ativada e, desta forma, pode ser expressa pela Equação 2.16 que apresenta a permeabilidade como uma dependência com a temperatura do tipo Arrhenius.

$$\Phi = \Phi_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (2.16)$$

Onde  $\Phi_0$  é uma constante e  $E_A$  a energia de ativação de um processo termicamente ativado.

## Difusividade

A difusividade ( $D$ ) é uma propriedade muito importante para o estudo do hidrogênio. Ela fornece fortes indicativos de como o hidrogênio se difunde por um material de espessura  $L$  sendo um deles a velocidade com que este elemento é transportado pela rede do material.

A difusividade também é conhecida como coeficiente de difusão é muito importante para ensaios como o de hidrogenação no qual é interessante saber o tempo necessário para se atingir total solubilidade do hidrogênio em determinado material.

Assim como a permeabilidade, a difusividade também é uma propriedade termicamente ativada e pode ser escrito pela Equação 2.17:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (2.17)$$

Onde  $D_0$  é o coeficiente de difusão do hidrogênio na rede cristalina do material independentemente da temperatura,  $E_A$  a energia de ativação,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura.

O coeficiente de difusão é obtido através de ensaios de permeação eletroquímica onde é forçada a entrada de hidrogênio através de uma película metálica de espessura  $L$ . O valor é obtido a partir dos tempos de cada etapa do ensaio de permeação e neste trabalho fez-se uso do  $t_\infty$  que é o tempo necessário para se atingir o fluxo estacionário de hidrogênio calculado pela equação 2.18 [70]. As equações para cálculo do coeficiente de difusão são obtidas a partir da solução analítica da 2ª lei de Fick e explicitadas na seção 2.4.4.

### 2.4.2 Aprisionadores de hidrogênio

A difusão e distribuição do hidrogênio através de um material depende fortemente da interação entre os átomos da rede cristalina e o hidrogênio além da presença de heterogeneidades na rede cristalina. As heterogeneidades podem ser divididas nos seguintes grupos:

- Contornos;
- Interfaces diversas;
- Precipitados e incoerência com a matriz;
- Discordâncias;
- Lacunas residuais.

Além das posições intersticiais, a Figura 2.15 mostra que o hidrogênio também pode ocupar a vizinhança destas heterogeneidades devido ao fato de alguns serem locais de alta difusão e além disso serem capazes de gerar campos de tensões que são capazes de atrair o hidrogênio.

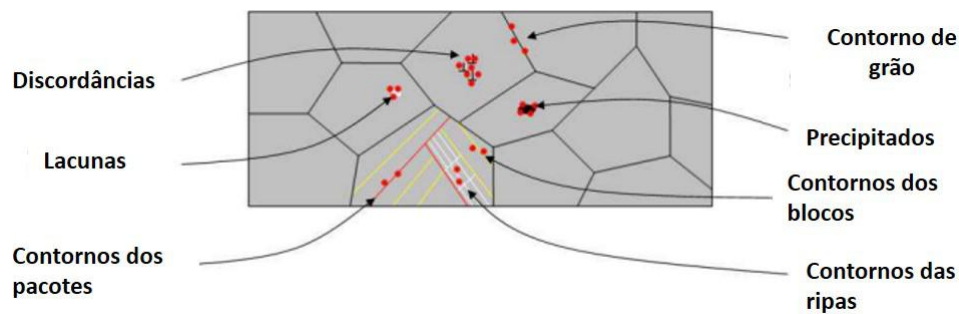


Figura 2.15: Locais de armadilha de hidrogênio em uma microestrutura temperada e revenida. Adaptado de [13].

O hidrogênio pode ficar aprisionado em uma armadilha por diferentes razões. A força motriz para o aprisionamento pode ser química, quando o hidrogênio forma um gás ( $H_2$  ou  $CH_4$ ) ou quando forma hidretos. Também pode ser mecânica, quando o hidrogênio é submetido a um campo de tensões na matriz. A segunda forma é a principal forma de atração e retenção do hidrogênio em armadilhas.

As armadilhas podem ser classificadas em fracas, intermediárias ou fortes de acordo com a força de atração entre o hidrogênio e a armadilha. Essa interação é medida através da energia térmica necessária para ocorrer a dessorção do hidrogênio da armadilha [71]. Abaixo são exemplificados alguns tipos de armadilhas com suas determinadas classificações [72]:

- **Armadilhas fracas:** Nesta classe estão incluídas as discordâncias e átomos de soluto como cromo e molibdênio. No caso das discordâncias, têm uma energia de ligação em torno de 20kJ/mol enquanto que os átomos de soluto metade desta energia;
- **Armadilhas intermediárias:** Ripas de martensita e os contornos de grão da austenita prévia que possuem energia de ligação em torno de 50kJ/mol;
- **Armadilhas fortes:** Inclusões não metálicas, partículas esféricas, interface das ripas martensíticas e contornos de grão da austenita prévia, segregação de finos e impurezas. Estes têm energia de ligação entre 100 e 120 kJ/mol. Devido a esta alta energia, o hidrogênio consegue ficar aprisionado mesmo em altas temperaturas.

Para o caso dos aços Super 13Cr vale ressaltar a interação da austenita retida como armadilha para o hidrogênio. Esta fase possui grande incoerência com a fase martensítica e, desta forma, se torna, muitas vezes, um forte aprisionador para o hidrogênio. Na austenita retida o hidrogênio possui um coeficiente de difusão da ordem de  $10^{-16}m^2s$  e alta solubilidade enquanto que na estrutura martensítica o coeficiente de difusão é da ordem de  $10^{-12}m^2s$  e menor solubilidade. Como pode-se ver, o hidrogênio se move muito mais lentamente na austenita retida e a forte incoerência entre as redes da  $\gamma_{ret}$  e da martensita aumenta a solubilidade do hidrogênio no material, o que permite maior quantidade deste átomo no material. Devido à discrepante diferença de capacidade de locomoção do hidrogênio nestas duas fases, pode-se classificar a austenita retida como um forte aprisionador reduzindo a quantidade de hidrogênio na matriz martensítica [73].

### 2.4.3 Fenômenos de fragilização pelo hidrogênio

A fragilização pelo hidrogênio é a deterioração das propriedades de materiais metálicos decorrente das condições de operação ou processamento destes materiais. É um fenômeno que ocorre em baixas temperaturas, ocorrendo facilmente em temperatura ambiente. Com isso, pode causar danos catastróficos sem que haja possibilidade de detecção prévia.



Este problema tem sido de grande preocupação principalmente na indústria de óleo e gás onde são empregados tubos estruturais e de extração feitos de metais susceptíveis à fragilização como, pro exemplo, o Super 13Cr. Estes materiais são muitas vezes empregados em ambientes extremamente severos e muitos ainda soldados o que potencializa o perigo de falha [74].

- **Hydrogen Enhanced Decohesion (HEDE):** Também chamada de decoesão favorecida pelo hidrogênio, trata-se de um mecanismo onde o hidrogênio intersticial é capaz de dilatar localmente a rede reduzindo a força de coesão entre os átomos da rede cristalina e, por consequência, favorecendo a fratura. Uma vez formada a trinca, o hidrogênio gasoso se adsorve na ponta desta e evolui para entrar no material e fragilizando a ponta da trinca [75];
- **Hydrogen Enhanced Local Plasticity (HELP):** A plasticidade localizada favorecida pelo hidrogênio é o fenômeno em que a movimentação de discordâncias na ponta da trinca é favorecida pela presença de hidrogênio atômico e, além disso, a coalescência de vazios na ponta da trinca favorece sua propagação [76].;
- **Bolhas internas, HIC e SOHIC:** São comuns em aços de baixa resistência em ambientes contendo  $H_2S$  ou submetidos à proteção catódica. O fenômeno de HIC (*Hydrogen-Induced Cracking*) são as trincas que surgem geralmente em interfaces de baixa energia, como de inclusões, devido à combinação do átomo de hidrogênio que gera grande pressão, causando a decoesão entre os átomos da rede, provocando a trinca. Este fenômeno não necessita de tensão externa para ocorrer. Por outro lado o SOHIC (*Stress-Oriented Hydrogen-Induced Cracking*) é o equivalente do HIC, porém, com presença da tensão residual gerada pelo HIC que é capaz de orientar os átomos de hidrogênio em pilhas na direção da espessura do material, causando trinca de forma orientada [77, 78];
- **Sulfide Stress Cracking (SSC):** A trinca induzida pelo sulfeto ocorre apenas em materiais que são susceptíveis a este fenômeno de degradação onde podemos citar os metais e ligas de alta resistência submetidos à tensão trativa

em ambientes contendo concentração suficiente de  $H_2S$  geralmente sofrem falha por SSC. Consiste em mais um fenômeno de degradação pelo hidrogênio no qual a fonte de hidrogênio é proveniente do  $H_2S$  dissolvido em meio aquoso. O  $H_2S$ , conhecido como um "veneno catódico" para metais e ligas, tem o papel de aumentar a dissolução anódica do material além de retardar a recombinação do hidrogênio [78].

#### 2.4.4 Métodos para estudo do hidrogênio em metais e ligas

Para melhor entender como o hidrogênio interage com um determinado material, são empregadas algumas técnicas que possibilitam quantificar algumas propriedades deste elemento quando em contato com a rede atômica do material em estudo. Esta seção tem como intenção introduzir apenas duas delas pois serão utilizadas neste trabalho.

##### Permeação eletroquímica

O ensaio de permeação eletroquímica permite o cálculo de propriedades do hidrogênio como difusividade, solubilidade e permeabilidade. Além disso, permite a análise da cinética de permeação.

O ensaio eletroquímico é composto por uma célula de dois compartimentos no meio dos quais há a amostra que consiste em uma lâmina metálica de espessura  $L$  do material a ser estudado conforme ilustrado na Figura 2.16. De um lado é gerado o hidrogênio enquanto que do outro é detectado. Neste trabalho, a geração de hidrogênio foi de acordo com o modo galvanostático-potenciostático [70] onde é aplicada uma corrente catódica no lado da geração para que ocorra a redução do hidrogênio e um potencial levemente anódico no lado da detecção para oxidação do hidrogênio que, após permear a amostra, chega ao outro lado gerando uma corrente anódica que é detectada pelo equipamento. O registro da corrente com o tempo é equivalente ao registro do fluxo de hidrogênio através do material conforme mostrado na Figura 2.17.

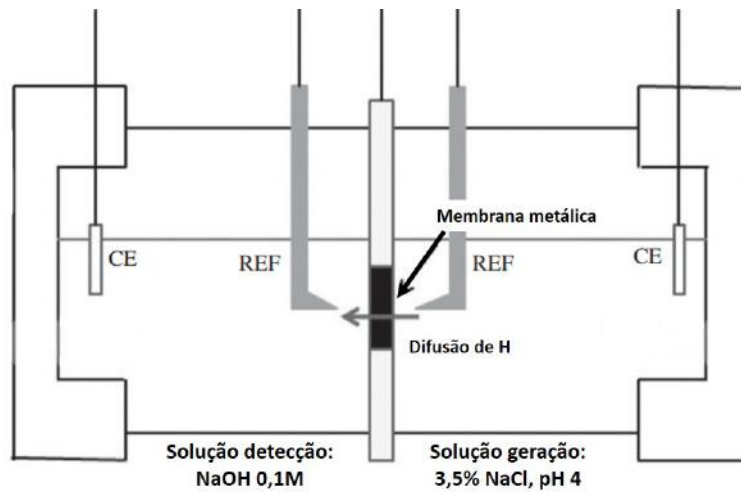


Figura 2.16: Ilustração esquemática da célula de permeação eletroquímica utilizada neste trabalho. Adaptado de [14].

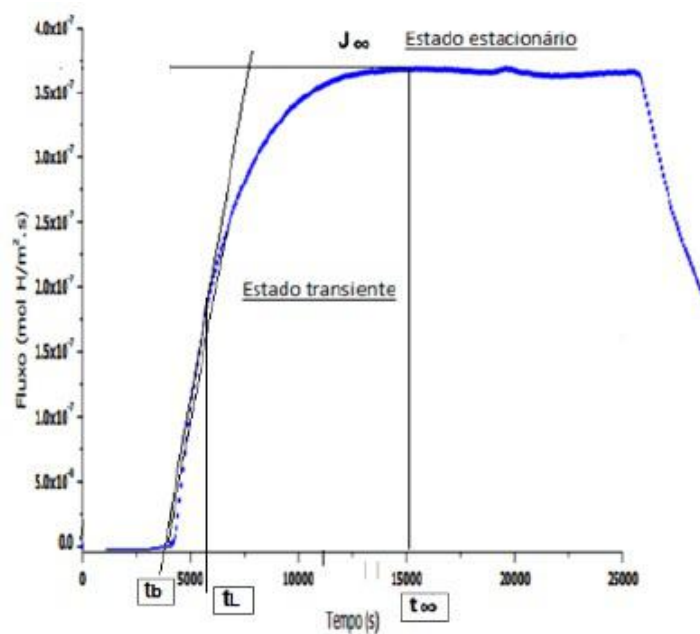


Figura 2.17: Curva de permeação eletroquímica [7].

O perfil da curva é dado pela Equação 2.18 [70]:

$$J = J_{\infty} \left[ 1 + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^n \exp \left( \frac{-n^2 \pi^2 D t}{L^2} \right) \right] \quad (2.18)$$

Para entendimento dos dados obtidos do ensaio de permeação eletroquímica, é importante ressaltar pontos interessantes da curva. A curva é dividida basicamente em dois momentos, o primeiro é o estado transiente da difusão e o segundo o estado estacionário. Podemos ver que o fluxo de hidrogênio ( $J$ ) aumenta até atingir um fluxo estacionário, indicativo de que toda a amostra foi saturada pelo hidrogênio. Os tempos de hidrogenação podem ser calculados conforme [70]:

- $t_b = 0,76 \frac{L^2}{\pi^2 D}$ : É o tempo necessário para que o primeiro átomo de hidrogênio atravesse a amostra e chegue no lado da detecção;
- $t_L = \frac{3 \ln 3}{2} \frac{L^2}{\pi^2 D}$ : É o tempo necessário para que aproximadamente 63% da amostra encontra-se saturada pelo hidrogênio;
- $t_{\infty} = \frac{1}{2} \frac{L^2}{D}$ : É o tempo necessário para que toda a amostra seja saturada com hidrogênio.

### Dessorção em temperatura programada

A técnica de dessorção à temperatura programada, muito conhecida na literatura como *Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)*, é uma técnica muito importante para a determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos do hidrogênio nos processos de dessorção ou decomposição. Além disso, muito eficiente na identificação de armadilhas para o hidrogênio contidas no material.

Durante a experimentação por esta técnica, a amostra geralmente é aquecida por uma rampa linear da temperatura com o tempo  $\beta(t) = \frac{dT}{dt}$  e a pressão parcial dos átomos e moléculas dessorvidas da amostra é medida [79]. Um dos objetivos é encontrar a temperatura na qual ocorre a dessorção do hidrogênio, chamada de temperatura de dessorção que é identificada pelo pico que aparece no diagrama de taxa de dessorção *versus* temperatura após a realização do teste.

A Figura 2.18 ilustra as barreiras energéticas importantes a serem estudadas para que se possa caracterizar as armadilhas para o hidrogênio, são elas: ( $E_{aT}$ ), energia de ligação ( $E_B$ ). Além disso, estuda-se a densidade e a fração de ocupação destes

sítios aprisionadores. A energia de barreira  $E_S$  corresponde à diferença entre  $E_{aT}$  e  $E_B$ . Vale ressaltar que a energia de ativação é a mínima energia necessária para que o hidrogênio consiga se soltar do sítio que o aprisiona. A energia de ativação para a difusão ( $E_{aD}$ ) é a mínima energia necessária para que ocorra a difusão do hidrogênio pela rede após ser liberado do aprisionador, portanto, quando  $E_{aD}$  é vencida, o hidrogênio consegue se difundir para os sítios normais ( $S_N$ ) da rede.

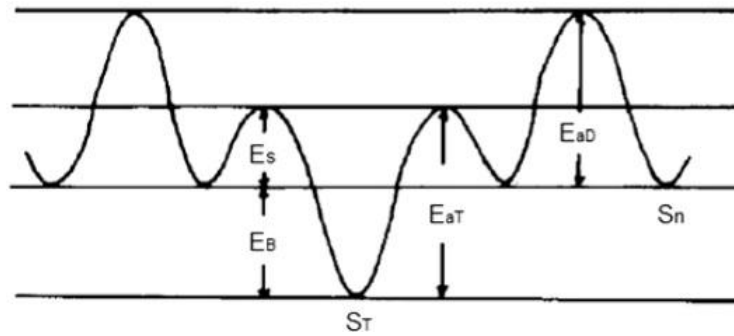


Figura 2.18: Ilustração da energia potencial da desorção do hidrogênio. Adaptado de [15]

Como a análise é feita em termos de energia de ativação e o equipamento de TDS é programado em termos de temperatura, a energia de ativação pode ser calculada pelo método de Kissinger dado pela Equação 2.20.

$$\frac{\partial \ln (\beta / T_p^2)}{\partial (1 / T_p)} = -\frac{E_{aT}}{R} \quad (2.19)$$

Onde  $\beta$  é a taxa de aquecimento,  $T_p$  a temperatura de pico em °C,  $E_{aT}$  a energia de ativação em KJ/mol e R a constante dos gases. Da Equação 2.20, a  $E_{aT}$  é calculada pela inclinação da reta do diagrama de  $\ln (\beta / T_p^2)$  versus  $1 / T_p$  [80].

Muitas técnicas para o estudo da desorção de hidrogênio podem ser utilizadas, entre elas a técnica de TDS ilustrada pela Figura 2.19. A amostra é colocada em um forno e conforme a temperatura aumenta de acordo com uma dada taxa, o hidrogênio consegue se difundir e escapar das regiões de armadilhas saindo da amostra. O gás hélio transporta o hidrogênio que escapou da amostra até o cromatógrafo. Com a diferença de peso molecular entre os gases, a quantidade de gás hidrogênio pode ser obtida [81].

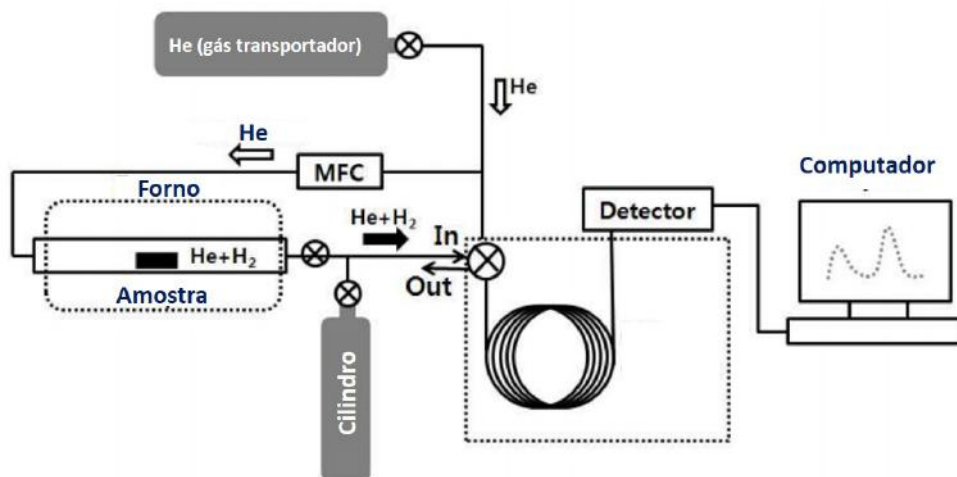


Figura 2.19: Ilustração esquemática de um típico equipamento de TDS. Adaptado de [16]

# Capítulo 3

## Materiais e métodos

### 3.1 Materiais e métodos

O material utilizado para este estudo é um aço inoxidável supermartensítico 13% cromo proveniente de um tubo sem costura fabricado através do processo *Mannesmann* pela empresa Vallourec Soluções Tubulares do Brasil (*VSB*). O tubo passou por processo de têmpera e revenimento visando obter a microestrutura e propriedades mecânicas desejadas. A faixa de composição da liga é encontrada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Faixa de composição do S13Cr definida pela norma NACE MR0175 [17].

%	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Ti	V	S
Mín	-	11,5	4,5	1,5	-	-	0,01	-	-
Máx	0,03	13,5	6,5	3,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,005

#### 3.1.1 Preparação das amostras

As amostras são provenientes de barras extraídas no sentido da laminação de um tubo produzido pela VSB conforme mostrado na Figura 3.1.

As amostras após serem temperadas, passaram por tratamento térmico de revenimento a 640°C durante trinta minutos e em seguida resfriadas ao ar. Estas amostras são citadas no trabalho de Franco [7] como amostras  $T_2$  e tiveram a austenita retida quantificada em 3,3% em volume.

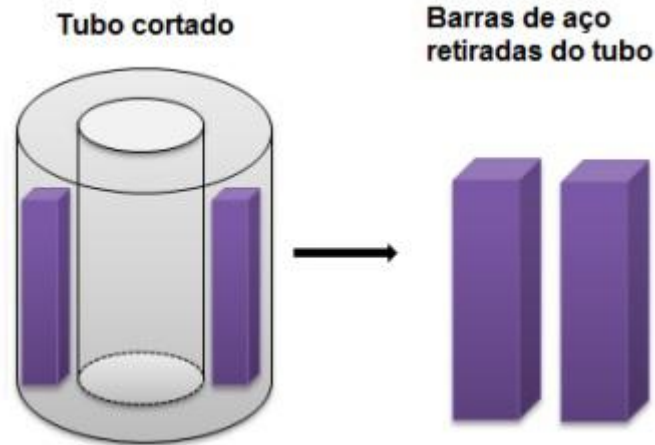


Figura 3.1: Ilustração do corte das amostras como recebidas de fábrica [7].

### 3.1.2 Caracterização microestrutural

#### Microscopia ótica

A microscopia ótica foi realizada com a intenção de se obter imagens da microestrutura. As imagens foram obtidas com um microscópio ótico modelo Imager.Am1 da marca Zeiss no LNDC, PEMM/COPPE-UFRJ. Para isso, as amostras foram lixadas com lixa d'água da granulometria  $100\mu\text{m}$  até  $1200\mu\text{m}$  seguida de dois polimentos com pasta de diamante com granulometrias de  $3\mu\text{m}$  e  $1\mu\text{m}$  respectivamente. O ataque feito na superfície da amostra foi o Villela 3 composto de 95mL de álcool etílico, 5mL de ácido clorídrico e 1g de ácido pícrico. O tempo de ataque foi aproximadamente 1 minuto.

#### Microscopia eletrônica de varredura

Para a microscopia eletrônica de varredura, foi utilizado o microscópio JEOL JSM 6460LV localizado Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e de Microanálise do PEMM/COPPE – UFRJ. Para observação da microestrutura e enfoque na presença de austenita retida e precipitados, as amostras foram lixadas com lixa d'água da granulometria  $100\mu\text{m}$  até  $1200\mu\text{m}$  seguida de polimento com pasta de diamante com granulometrias de  $3\mu\text{m}$  e  $1\mu\text{m}$  respectivamente. Além disso, o ataque utilizado também foi o Villela 3. Para observação da superfície de fratura, as amostras passaram apenas por higienização em ultrassom com acetona para retirar



qualquer impureza do local de fratura.

### Difração de raio X

A técnica de difração de raio X foi utilizada para identificação da estrutura das fases presentes na amostra. Os ensaios de Difração de Raio X (*DRX*) foram realizados com difratômetro de raio X D8 ADVANCE da BRUKER AXS BRASIL pertencente ao Laboratório de Difração de Raio-X (*LDRX*). Os parâmetros escolhidos para este ensaio são descritos na Tabela 3.2

Tabela 3.2: Parâmetros utilizados para ensaio de DRX com difratômetro da BRUKER AXS BRASIL.

Parâmetros do ensaio de DRX	
Amostra	S13Cr
Varredura $2\theta$	$10^\circ - 90^\circ$
Velocidade	2s/step
Incremento	$0,02^\circ$
Radiação	Cu-K $\alpha$

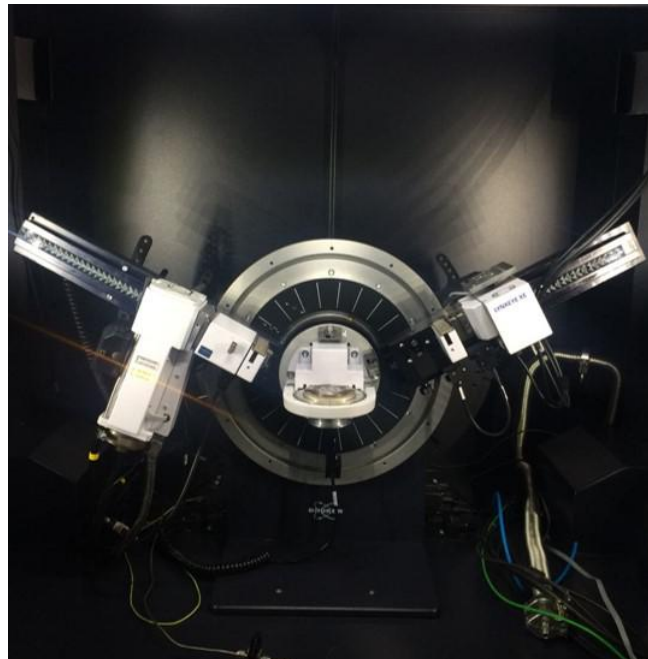


Figura 3.2: Difratômetro de raio X utilizado neste trabalho.

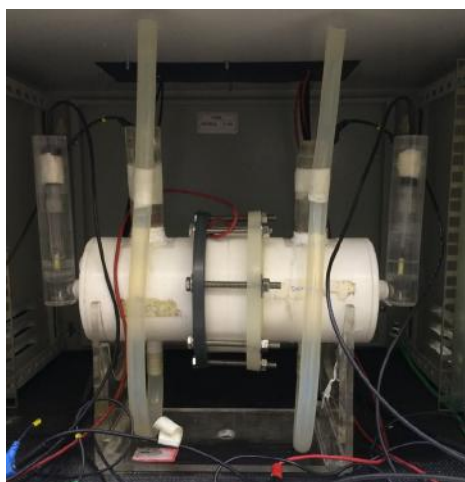
### 3.1.3 Estudo da interação metal hidrogênio

#### Permeação eletroquímica

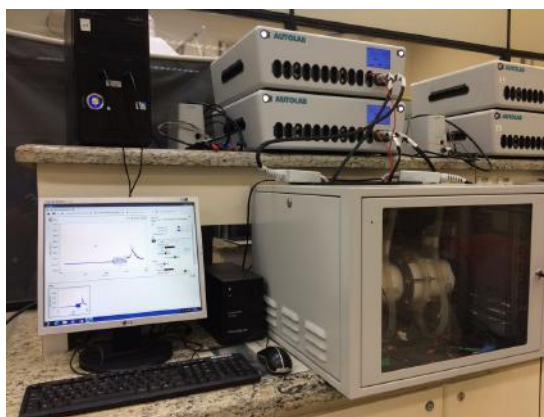
O ensaio de permeação eletroquímica fornece os primeiros dados referentes à interação do hidrogênio com a amostra como valores de difusividade, permeabilidade e solubilidade.

Para este ensaio, foram utilizados dois potenciostatos, um no modo galvanostático (*geração*) e o outro no modo potenciostático (*detecção*). Todos os parâmetros para realização do ensaio foram definidos e usados através do software NOVA 2.0. Além disso, foi usada uma célula eletroquímica composta de dois compartimentos onde um é dedicado à geração de hidrogênio (*lado catódico*) através da aplicação de corrente catódica de 20mA em solução ácida composta por NaCl 3,5% com pH 4 ajustado com ácido acético. O outro compartimento da célula, voltado para a detecção de hidrogênio após ser permeado pela amostra (*lado anódico*), é preenchido com solução de NaOH 0,1M.

As amostras utilizadas para este ensaio possuíam inicialmente dimensões de  $20 \times 20 \times 1\text{mm}$ . Estas tiveram sua espessura reduzida até 0,2mm e lixadas com lixas d'água com granulometrias de  $100\mu\text{m}$  até  $1200\mu\text{m}$  e polidas com pasta de diamante com granulometrias de  $3\mu\text{m}$  e  $1\mu\text{m}$ .



(a) Célula utilizada.



(b) Aparato de teste completo.

Figura 3.3: Imagens do teste de permeação eletroquímica realizado para este trabalho no laboratório PROPMEC/COPPE/UFRJ.

## Hidrogenação eletrolítica

As hidrogenações eletrolíticas foram feitas neste trabalho com a intenção de inserir hidrogênio no material através de carregamento catódico. Foram hidrogenadas as amostras que se destinaram aos ensaios de TDS e ensaios de tração uniaxial. Nos dois casos usou-se um contra eletrodo de platina com função de anodo em solução de NaCl 3,5% com pH 4 ajustado com ácido acético. A preparação das amostras ocorreu com lixas d'água variando sua granulometria de de 100 a 1200 $\mu\text{m}$  seguido de polimento com pasta de diamante com granulometrias de 3 $\mu\text{m}$  e 1 $\mu\text{m}$  respectivamente . A Figura 3.4 mostra a hidrogenação de um corpo de prova de tração utilizado neste trabalho.

O tempo necessário para completa saturação de hidrogênio foi estipulado a partir do coeficiente de difusão  $D_{exp}$  obtido da curva de permeação eletroquímica e a densidade de corrente seguiu o valor proposto por Franco [7] de 45mA/cm<sup>2</sup>. Levando em conta o  $D_{exp}$ , o tempo calculado para hidrogenação dos corpos de prova de tração foi de aproximadamente 54 dias, o que é impraticável em termos experimentais portanto, o tempo estipulado foi de 7 dias. Para este tempo de hidrogenação, levando em contra o coeficiente de difusão neste material, espera-se que o hidrogênio consiga permear a amostra em aproximadamente 0,7mm ao longo de sua direção radial.



Figura 3.4: Aparato utilizado para a hidrogenação eletrolítica de um corpo de prova de tração.

## Dessorção à temperatura programada

Os ensaios de TDS foram realizados em amostras previamente hidrogenadas por carregamento catódico com densidade de corrente de  $45\text{mA}/\text{cm}^2$  em solução 3,5% NaCl com pH 4 ajustado com ácido acético. O objetivo deste ensaio é quantificar o hidrogênio aprisionado na amostra e caracterizar os sítios aprisionadores presentes.

O equipamento utilizado mostrado na Figura 3.5 é composto por um reator de quartzo, um espectrômetro de massa quadrupolar e uma bomba de vácuo quadrupolar. A purga realizada foi com gás He. Após a purga, a amostra foi inserida no reator e submetida a um aquecimento até a temperatura de  $650^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $6^\circ\text{C}/\text{min}$  para que ocorresse a dessorção.



Figura 3.5: Equipamento utilizado para realização do ensaio de TDS.

## Ensaio de tração uniaxial

Os ensaios de tração uniaxial ao ar foram realizados nas amostras com e sem hidrogênio visando-se observar o efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas do aço Super 13Cr. A taxa de deformação utilizada para estes ensaios foi de  $1\text{mm}/\text{min}$ . O equipamento utilizado é da marca EMIC e pertence ao Laboratório de Propriedades Mecânicas (*PROPMEC*) do PEMM/COPPE - UFRJ.

# Capítulo 4

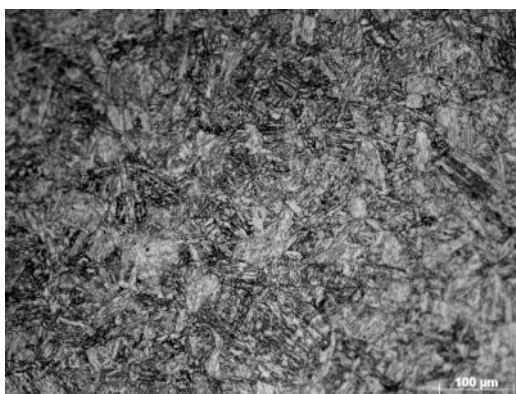
## Resultados e Discussões

### 4.1 Caracterização do material

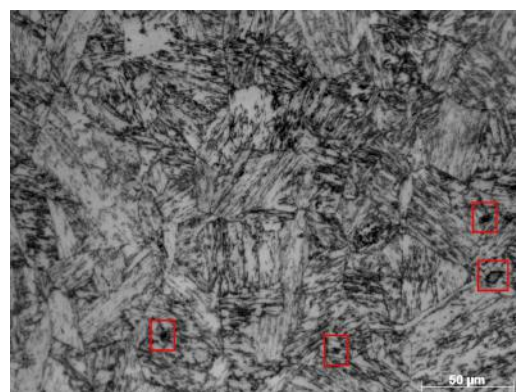
#### 4.1.1 Análise Metalográfica

##### Microscopia óptica

A Figura 4.1 mostra a micrografia da amostra obtida por microscopia óptica. É possível observar que a microestrutura é composta predominantemente por martensita revenida na qual se pode observar suas placas e ripas. Na Figura 4.1b pode-se notar a presença de grandes precipitados (*destacados*) o que indica que estes precipitados possuem um tamanho relativamente grande.



(a) Aproximação de 20X.



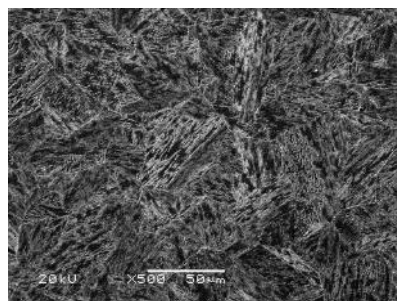
(b) Aprpximação de 50X.

Figura 4.1: Microscopia ótica da amostra.

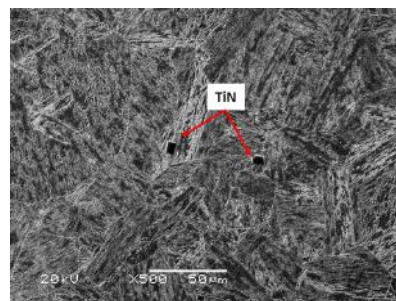


## Microscopia eletrônica de varredura

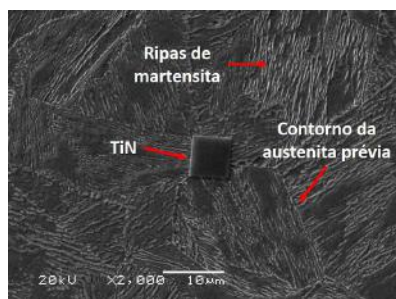
A Figura 4.2 mostra a microestrutura do material supermartensítico tratado a 640°C durante 30 minutos e resfriado ao ar utilizado neste trabalho. Através da observação da Figura 4.2a é possível notar a matriz de martensita revenida em ripas limitadas pelos grãos de austenita prévia, que são evidenciados na Figura 4.2c, além da presença de austenita retida de coloração esbranquiçada finamente dispersa em filmes entre as ripas de martensita que é notada em toda a Figura 4.2. Estas características microestruturais também são observadas na literatura por Ma [6], Franco [7] e Molter [82]. A presença da austenita retida finamente dispersa entre as ripas de martensita é amplamente reportada na literatura como tendo propriedades benéficas às propriedades de impacto de ligas supermartensíticas. Na Figura 4.2b pode-se observar a presença de precipitados de TiN que são vistos com mais detalhes pelas Figuras 4.2c e 4.2d. A presença destes precipitados é comum em aços supermartensíticos e outras ligas inoxidáveis do tipo Fe-Cr-Ni com adições de Ti que é incluído durante o processo de refino do aço com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas e de corrosão destes materiais [60, 83, 84].



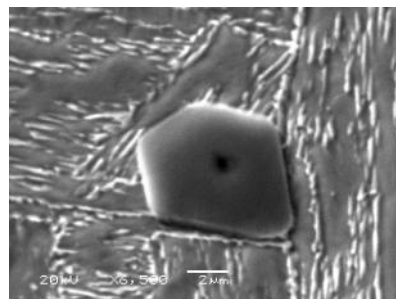
(a) Aumento de 500X.



(b) Aumento de 500X.



(c) Aumento de 2000X.



(d) Aumento de 6500X.

Figura 4.2: Microscopia eletrônica de varredura da amostra.

Michelic et al. [85] realizou um estudo sobre os precipitados de nitreto de titânio. De acordo com este estudo, é importante a distinção entre dois tipos de precipitados de TiN: 1) Partículas que se precipitam de forma homogênea imediatamente após a adição de Ti no metal líquido e 2) Partículas que se formam com o tempo durante o processo de resfriamento e solidificação da liga de forma heterogênea; as do primeiro tipo demandam maior energia de ativação para a nucleação enquanto que as do segundo tipo demandam menor energia. Portanto, pode-se dizer que em um primeiro momento os precipitados de nitreto de titânio (*como o da Figura 4.2c*) tendem a nuclear e crescer homogeneamente imediatamente após a adição do titânio enquanto que, em um segundo momento, com o passar do tempo e diminuição da energia de ativação, estes tendem a nuclear e crescer de forma heterogênea (*como o da Figura 4.2d*).

A literatura reporta diferentes morfologias para o carbonitreto de titânio e, além disso, diferentes tipos de impurezas que podem servir de sementes para sua nucleação heterogênea. Em diferentes estudos [60, 85, 86], são reportados como núcleos encontrados no interior de precipitados de TiN impurezas como óxidos de Al, Mg, Ca ou até mesmo seus respectivos sulfetos. Estes átomos são citados como formadores de elementos refratários, ou seja, suportam altas temperaturas e servem como sementes de nucleação. Acredita-se que Al e Mg possam ser fornecidos através do processo de refino do aço para retirar oxigênio residual, o cálcio através de CaO que colabora para o processo de formação da escória e possível enxofre para formação de sulfeto do carvão utilizado. Vale ressaltar que o enxofre neste tipo de material é mínimo pois além de todo processo de refino do aço, a Vallourec faz uso de carvão vegetal que contém teor muito baixo de enxofre.

As Figuras 4.3 e 4.4 representam os picos obtidos do EDS realizados na amostra com o objetivo de confirmar a presença dos precipitados de nitreto de titânio e composição da matriz e, desta forma, comparando com o que se encontra na literatura. Na Figura 4.3b é possível observar que o Ti é o elemento em maior quantidade no ponto 1 seguido de pouco de C e N. Mesmo que os resultados de EDS não permitam a precisa classificação do precipitado da Figura 4.3a como um carbeto ou nitreto de titânio, pela literatura pode-se confirmar que é um precipitado do tipo TiN. Na Figura 4.4a tem-se um precipitado de TiN que nucleou heterogeneamente e cresceu

em torno de uma impureza de óxido contendo Ca, Mg e Al confirmado pelas Figuras 4.3b e 4.4c. O oxigênio não é detectado pelo EDS provavelmente pelo tempo de duração do EDS no modo automático e pequeno tamanho da inclusão. A presença de precipitados do tipo TiC não pôde ser observada por MEV, provavelmente devido ao seu pequeno tamanho. A Figura 4.4d mostra a composição da matriz do material onde pode-se ver a presença de elementos como Fe, Cr, Ni e Mo em solução sólida.

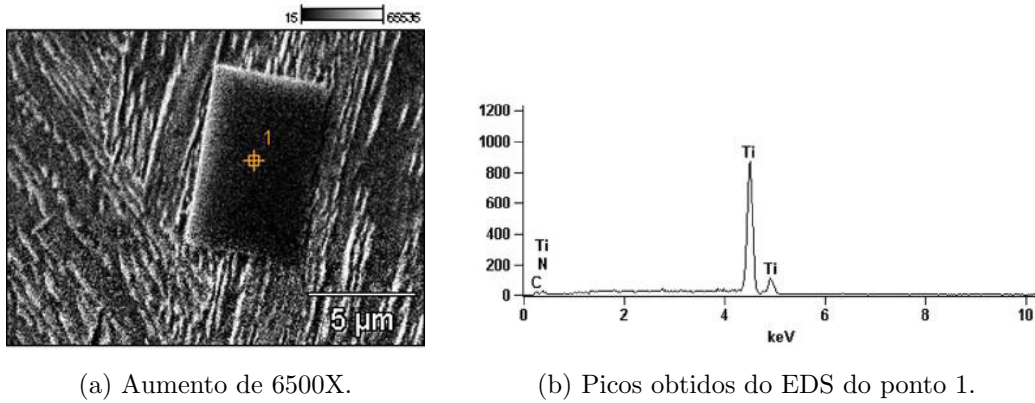


Figura 4.3: Análise por EDS de um precipitado encontrado.

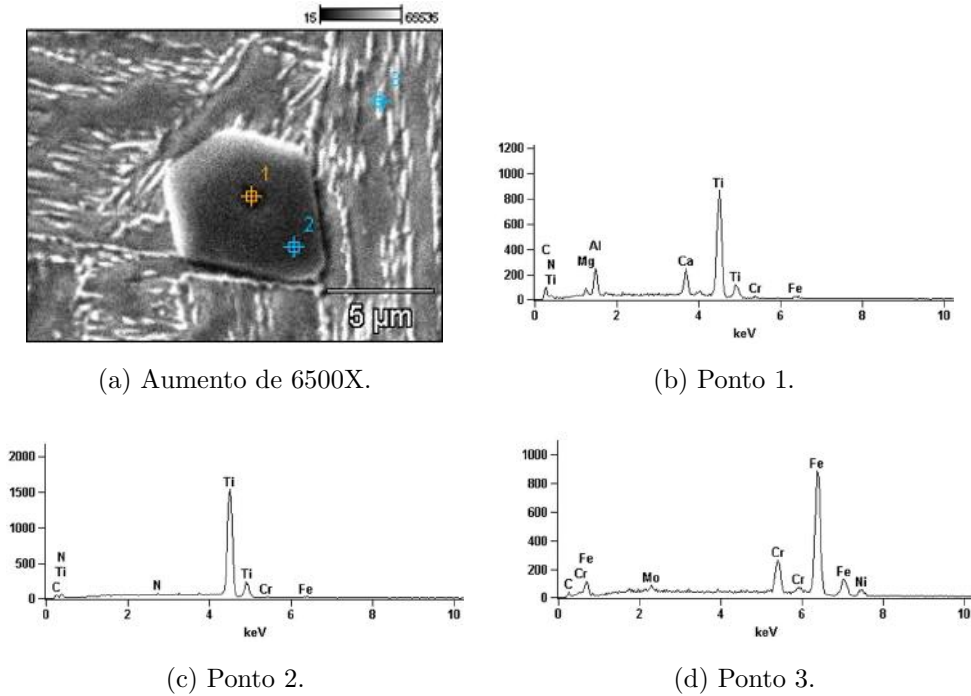


Figura 4.4: Análise por EDS da matriz martensítica e dos precipitados encontrados na amostra.



### 4.1.2 Difração de Raio X

O ensaio de DRX foi realizado com o objetivo de identificar as fases presentes no material e os parâmetros utilizados para este ensaio foram descritos na Tabela 3.2. Para identificação das fases e seus respectivos planos cristalinos, foi utilizado o banco de dados gerado a partir da literatura disponível com auxílio do software DIFFRAC.EVA™. O resultado é mostrado na Figura 4.6 onde é possível identificar as seguintes fases presentes:

- Ferrita ( $\alpha'$ ): Esta fase é identificada através da presença dos picos em ângulos  $2\theta$  de  $45^\circ$ ,  $65^\circ$  e  $82^\circ$ . Esta fase ocorre devido ao processo de obtenção da martensita por têmpera e posterior revenimento. A martensita é uma microestrutura metaestável de estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC) que quando é submetida à temperatura de revenimento, tende a se transformar em ferrita  $\alpha$  com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) que é termodinamicamente mais estável. Neste trabalho a martensita revenida é denominada por  $\alpha'$ . A detecção deste pico corrobora com muitos trabalhos relacionados a aços martensíticos encontrados na literatura [6, 7, 8, 56, 65, 82, 87];
- Austenita retida ( $\gamma_{ret}$ ): O pico da austenita é observado nos ângulos  $2\theta$  de  $43^\circ$  e  $51^\circ$  ficando muito colado no pico da ferrita e muito baixa intensidade, desta forma, sendo de difícil observação. A presença destes picos é reportada em trabalhos anteriores [7, 8, 56, 65] confirma a observação da austenita retida por MEV. O pico desta fase possui intensidade muito fraca indicando um baixíssimo teor de austenita retida neste material. O baixo teor de austenita retida se deve ao fato de um único tratamento de revenimento a  $640^\circ\text{C}$  por 30 minutos não ser suficiente para reverter altas quantidades de austenita. Este fato é confirmado por Franco [7] onde, para amostras com tratamento de revenimento simples a  $600^\circ$  ( $T_1$ ), tiveram que passar por um segundo revenimento para obtenção de maiores quantidades de austenita retida. Vale ressaltar que no presente trabalho o tratamento térmico de revenimento ocorre em temperatura maior do que o realizado por Franco e, de acordo com Lee et al. [8], deve conter um maior teor de austenita retida;

- Nitreto de Titânio ( $TiN$ ): A observação dos precipitados de TiN é dada pelos picos nos ângulos  $2\theta$  de  $51^\circ$  e  $73^\circ$ . No trabalho realizado por Franco [7], uma simulação realizada no software PowderCell<sup>TM</sup> para obtenção do difratograma padrão do TiN é realizada e exibida pela Figura 4.5. Através deste padrão é possível confirmar que os picos obtidos na amostra do presente trabalho consistem na presença do precipitado TiN.

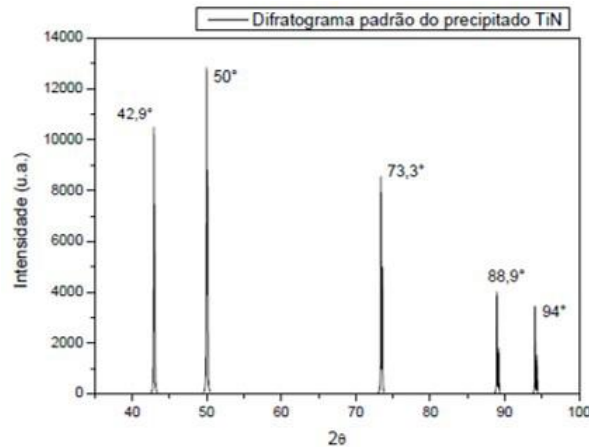


Figura 4.5: Difratograma padrão do TiN simulado no PowderCell<sup>TM</sup>[7].

- Carbetos ( $M_7C_3$ ): Pela indexação indicada pelo software DIFFRAC.EVA<sup>TM</sup> da BRUCKER, acredita-se que o pico presente em  $2\theta$  igual a  $42,5^\circ$  tenha ocorrido pela detecção de carbeto do tipo  $M_7C_3$ . Neste trabalho, estes precipitados não puderam ser observados nas imagens obtidas por MEV provavelmente devido ao pequeno tamanho. A presença destes precipitados ocorre durante o tratamento de revenimento e, quando enriquecidos em cromo, é deletéria às propriedades de corrosão intergranular de aços inoxidáveis [58, 88, 89].
- Sulfeto de Manganês e Molibdênio ( $MnMo_2S_4$ ): Embora a composição deste material possua enxofre como impureza residual devido ao uso de carvão vegetal com baixíssimo teor de enxofre, foi possível detectar no difratograma um pico em  $2\theta$  igual a  $40^\circ$ . Este pico não pôde ser confirmado pela indexação do software DIFFRAC.EVA<sup>TM</sup>. A indicação como precipitado contendo enxofre fica a nível apenas de suposição pois este não pôde ser confirmado.

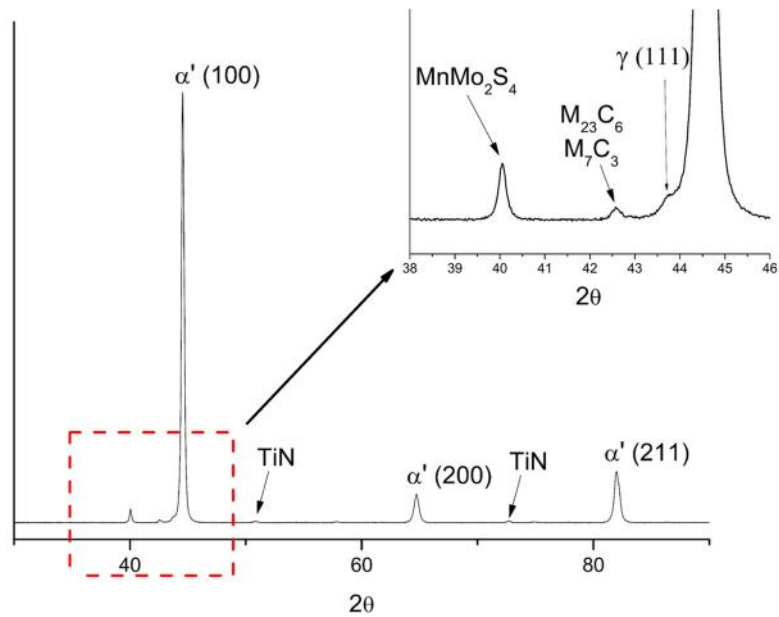


Figura 4.6: Picos das fases presentes no material através do ensaio de DRX.

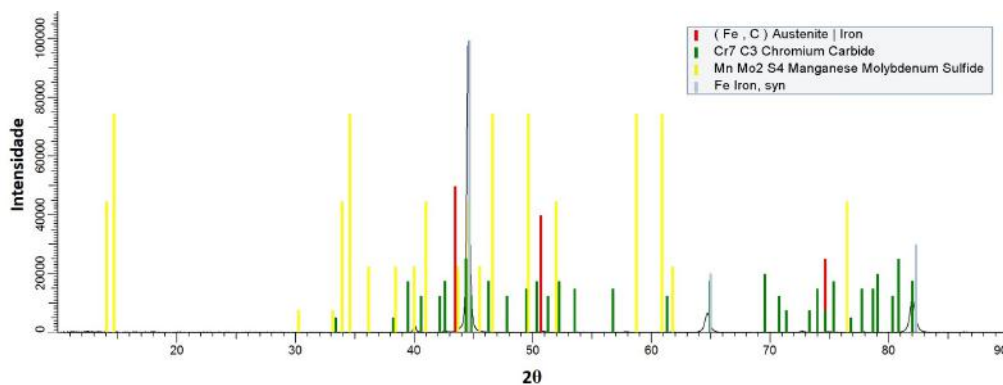


Figura 4.7: Indexação EVA no difratograma obtido.

## 4.2 Permeação eletroquímica

Na Figura 4.8 é possível observar a curva de permeação eletroquímica com geração de hidrogênio por carregamento catódico em uma amostra de espessura 0,2mm realizada neste trabalho. O diagrama representa o fluxo de hidrogênio através da amostra *versus* o tempo. A curva vermelha representa a curva de permeação de hidrogênio teórica obtida a partir da Equação 2.18 [70] com formato sigmoidal levando em conta que o material não possui nenhuma imperfeição que possa servir de armadilha para o hidrogênio e aprisioná-lo. Entretanto, como já explicado na subseção 2.4.2 deste trabalho, os materiais metálicos possuem imperfeições que ser-

vem de armadilhas para o hidrogênio e portanto, o comportamento do hidrogênio em uma amostra metálica real difere de uma ideal gerando diferença nos formatos das curvas. Desta forma, pode-se observar um formato duplo sigmoidal para a curva experimental obtida.

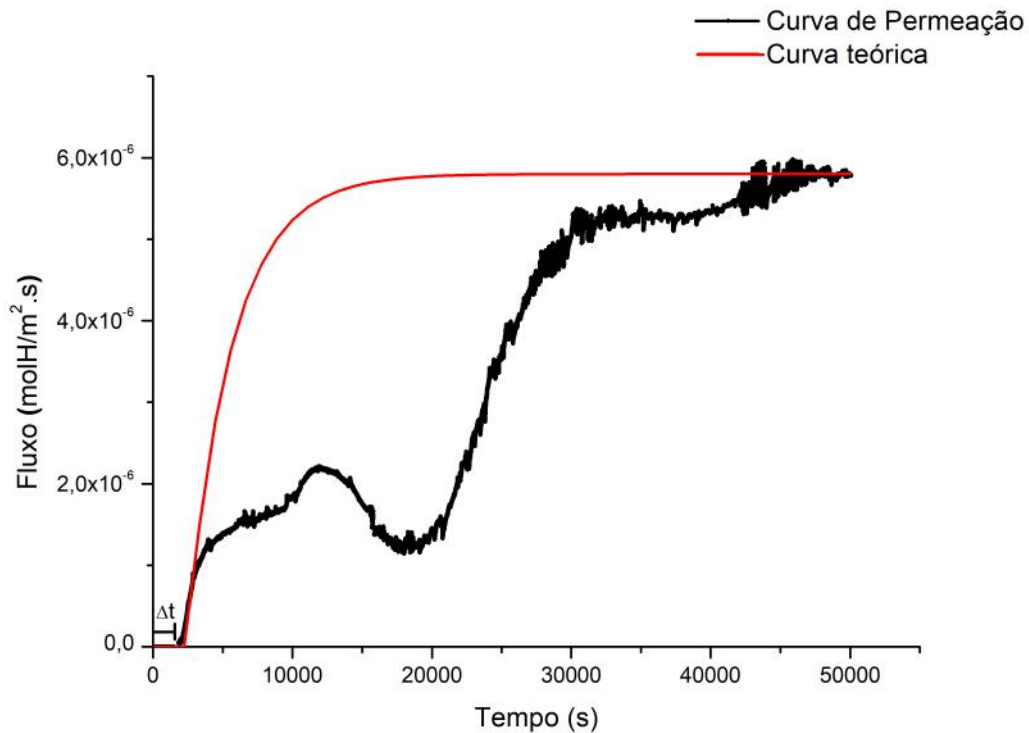


Figura 4.8: Curva de permeação de hidrogênio experimental comparada com a curva teórica.

A área entre a curva teórica e a curva experimental representa a quantidade de hidrogênio aprisionada na amostra. Através dos cálculos, pôde-se constatar que neste material, a quantidade de hidrogênio aprisionada é de  $827 \text{ mol/m}^3$  o que se aproxima de  $5 \times 10^{26}$  átomos de hidrogênio em um metro cúbico do material supermartensítico estudado.

Pode-se observar através da curva obtida que durante um intervalo de tempo  $\delta t$  aproximado de 2000 segundos, nenhum ou poucos átomos de hidrogênio conseguiram permear através da espessura da amostra. Este comportamento se deve à forte barreira imposta pelos aprisionadores contidos na amostra e também foi observado por Garcia et al. [65] e Franco [7] onde os aprisionadores mais fortes eram a fase chi e a austenita retida respectivamente. Eles concluíram que tanto fase chi ou

a austenita retida são fortes aprisionadores atrasando a permeação do hidrogênio através da amostra.

O material estudado é composto por martensita revenida e austenita retida e desta forma, quando se trata de armadilhas, deve-se lembrar que a interface entre austenita retida e martensita revenida representa a armadilha mais forte para o hidrogênio neste material pois a austenita apresenta difusividade muito baixa da ordem de  $10^{-16}m^2/s$  e alta solubilidade devido aos sítios tetraédricos sendo capaz de armazenar grande quantidade de hidrogênio. Além disso, não se pode desprezar a presença de precipitados que favorecem a formação de interfaces no material e que também funcionam como aprisionadores para o hidrogênio.

Na curva experimental obtida é possível observar um decréscimo na detecção do fluxo de hidrogênio entre 10000 e 20000 segundos e posterior subida da curva até se atingir o real fluxo estacionário. Isso significa que, enquanto tentava permear a amostra, o hidrogênio foi consumido pelas armadilhas até a saturação das mesmas para que voltasse a permear normalmente.

Os valores de coeficiente de difusão e permeabilidade teóricos e experimentais são comparados através da Tabela 4.1. Através desta é possível observar que o valor obtido para o coeficiente de difusão experimental  $D_{exp}$  se aproxima muito do valor teórico  $D_{teo}$ . O valor encontrado para a permeabilidade  $\phi_{exp}$  está em uma ordem de grandeza abaixo do valor teórico  $\phi_{teo}$ . Por fim, pode-se verificar que o valor da solubilidade do hidrogênio experimental  $S_{exp}$  é muito inferior ao valor teórico  $S_{teo}$ .

Tabela 4.1: Comparação dos valores teóricos e experimentais do ensaio de permeação eletroquímica.

<b>Comparação de valores teóricos e experimentais</b>			
	Coeficiente de Difusão (D)	Permeabilidade ( $\phi$ )	Solubilidade (S)
Teórico	$3 \times 10^{-13}$	$5,8 \times 10^{-10}$	2597
Experimental	$4 \times 10^{-13}$	$1,16 \times 10^{-9}$	1712

### 4.3 Dessorção à temperatura programada (*TDS*)

A técnica de TDS (*Thermal Desorption Spectroscopy*) ou DTP (*Dessorção à Temperatura Programada*) é muito sensível e precisa para o estudo da difusão do hidrogênio e seu mecanismo de aprisionamento em amostras de materiais cristalinos ou não cristalinos. Através desta técnica foi possível distinguir os tipos de sítios aprisionadores contidos na amostra de forma qualitativa ao analisar as temperaturas de pico para a dessorção do hidrogênio e esta depende da microestrutura do material [90].

A Figura 4.9 mostra a curva experimental obtida pelo ensaio de TDS realizada no material supermartensítico utilizado neste trabalho previamente hidrogenado eletroliticamente com uma densidade de corrente de  $45mA/cm^2$ .

Sabe-se que o hidrogênio aprisionado em um sítio mais fraco necessita de menor temperatura para ser liberado enquanto que quando em sítios mais fortes necessita de maior temperatura, ou seja, quanto mais forte for o sítio, maior a quantidade de energia térmica necessária para sua liberação [81].

Da Figura 4.9 é possível notar a presença de dois picos que se localizam em  $72^\circ C$ ,  $250^\circ C$ . O pico em  $72^\circ C$  é de fácil observação e bem definido entretanto, o pico maior provavelmente é formado pela união de mais de um pico. Desta forma, faz necessária a deconvolução do maior pico que pode ser observada na Figura 4.10.

Analisando a Figura 4.10, pode-se observar a presença de três picos. Acredita-se que o primeiro pico em  $72^\circ C$  se refira ao hidrogênio difusível na rede cristalina do material. O segundo pico em  $250^\circ C$  pode se referir ao hidrogênio aprisionado em aprisionadores relativamente fracos como discordâncias, clusters, campos de tensões elásticas e contornos de grão. Por fim, levando em conta a microestrutura de um AISM e o que se encontra na literatura [7, 82, 57], o terceiro pico em  $345^\circ C$  provavelmente represente o hidrogênio aprisionado em aprisionadores fortes como interfaces entre austenita retida e martensita revenida ou até mesmo precipitados e a matriz.

A Tabela 4.2 mostra em maior detalhamento os valores das temperaturas e faixas de temperaturas dos picos encontrados no ensaio de TDS.

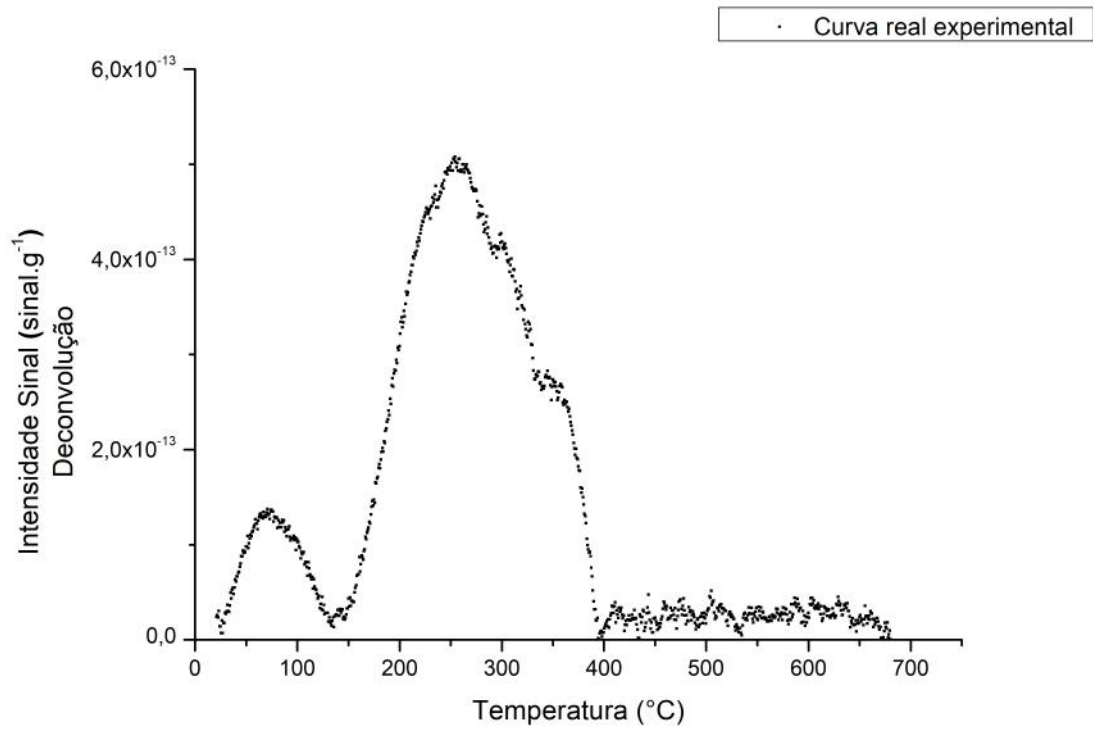


Figura 4.9: Curva experimental obtida do ensaio de TDS.

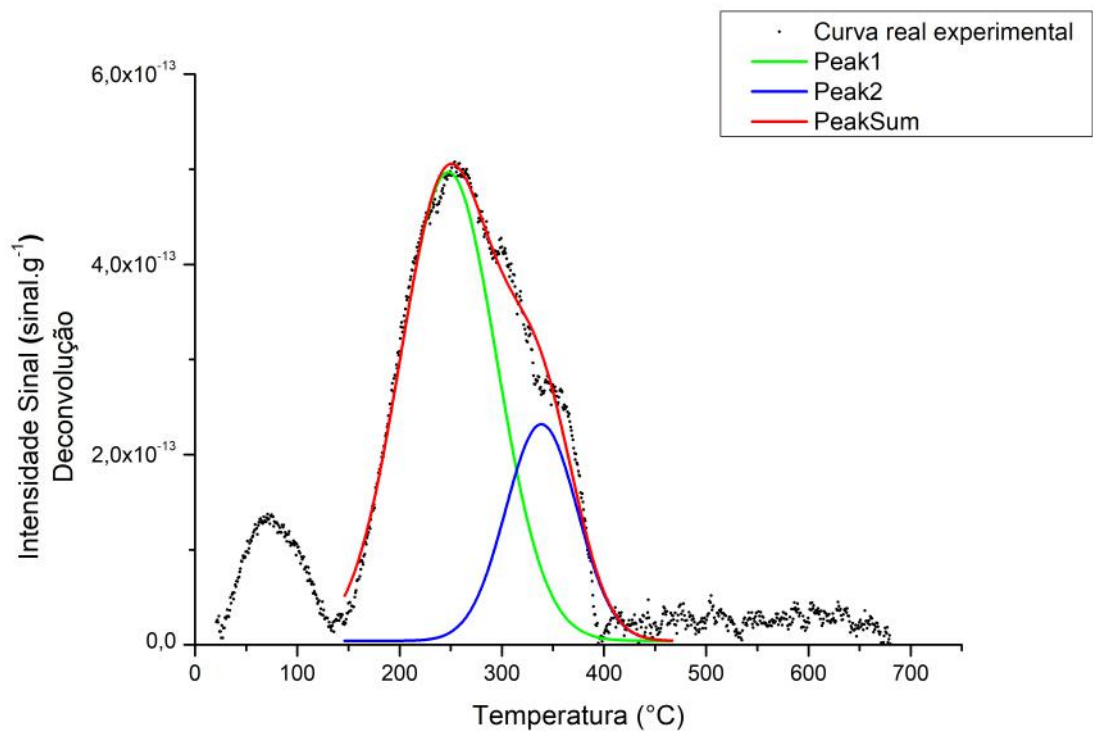


Figura 4.10: Curva experimental de TDS com picos deconvoluídos.

Tabela 4.2: Detalhamento dos picos encontrados no ensaio de TDS.

	Temperatura (°C)	Faixa de Temperatura (°C)
1° Pico	72	25 - 132
2° Pico	250	140 - 400
3° Pico	345	235 - 412

## 4.4 Propriedades mecânicas

### 4.4.1 Tração uniaxial

A Figura 4.11 mostra o resultado dos ensaios de tração uniaxial realizados em corpos de prova do material Super 13Cr como revenido e carregado catodicamente com uma densidade de corrente de  $45mA/cm^2$  em solução 3,5% NaCl com pH 4 ajustado com ácido acético.

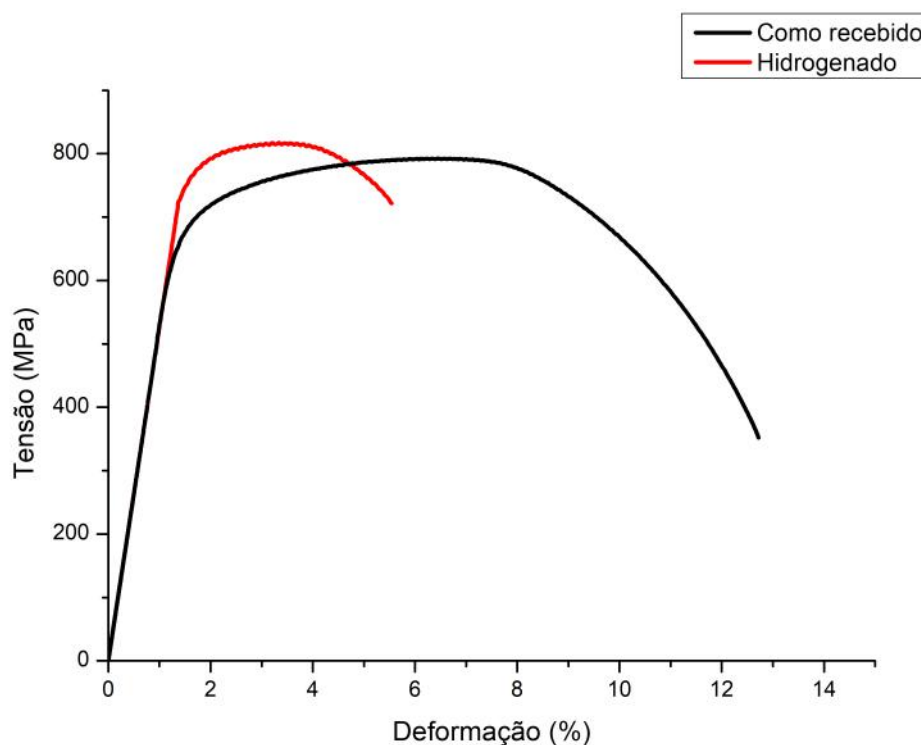


Figura 4.11: Curvas experimentais obtidas dos ensaios de tração uniaxial.

Comparando-se ambas as curvas, é possível notar abrupta queda da ductilidade e



tenacidade do material quando carregado catodicamente. A ductilidade do material exposto ao hidrogênio se reduziu em 50% tal como sua tenacidade. Além disso, pode-se perceber o aumento do limite de escoamento ( $\sigma_{LE}$ ) e do limite de resistência ( $\sigma_{LR}$ ) do material quando hidrogenado pois o hidrogênio é capaz de endurecer o material por solução sólida o que leva ao aumento de resistência e perda de ductilidade.

A Tabela 4.3 resume os valores encontrados para as propriedades dos corpos de prova como recebido e hidrogenado. Quanto mais a razão  $\frac{\sigma_{LE}}{\sigma_{LR}}$  se aproxima da unidade, maior é a indicação da perda de propriedades mecânicas do material.

Tabela 4.3: Dados obtidos da curva de tração uniaxial.

	$\sigma_{LE}$ (MPa)	$\sigma_{LR}$ (MPa)	Razão $\frac{\sigma_{LE}}{\sigma_{LR}}$
<b>Como recebido</b>	614	794	0,77
<b>Hidrogenado</b>	726	814	0,89

O mesmo comportamento para o Super 13Cr quando submetido à interação com o hidrogênio foi observado em outros trabalhos na literatura [7, 57, 82].

Franco [7] observou uma queda de 36% da ductilidade de seu material tratado com revenimento simples. Este valor é menor do que o encontrado neste trabalho de 50%. Acredita-se que esta diferença tenha ocorrido pelo fato das amostras utilizadas neste trabalho possuírem um pequeno aumento no teor de austenita retida quando comparadas com as utilizadas por Franco. Esta hipótese se sustenta pelo trabalho de Solheim et al. [?] no qual é observado que amostras com maior teor de austenita retida apresentam maiores quedas na ductilidade quando expostas ao hidrogênio.

## 4.4.2 Análise Fractográfica

### Amostra como revenida

Após o ensaio de tração, é de interesse analisar a superfície de fratura pois nela há evidências de como ocorreu a fratura além de efeitos do meio.

A Figura 4.12 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra como revenida após o ensaio de tração. A superfície apresenta considerável deformação com presença de *dimples* característicos

de fratura do tipo dúctil. Segundo a análise de EDS da Figura 4.13, os precipitados observados no interior dos *dimples* são os TiN.

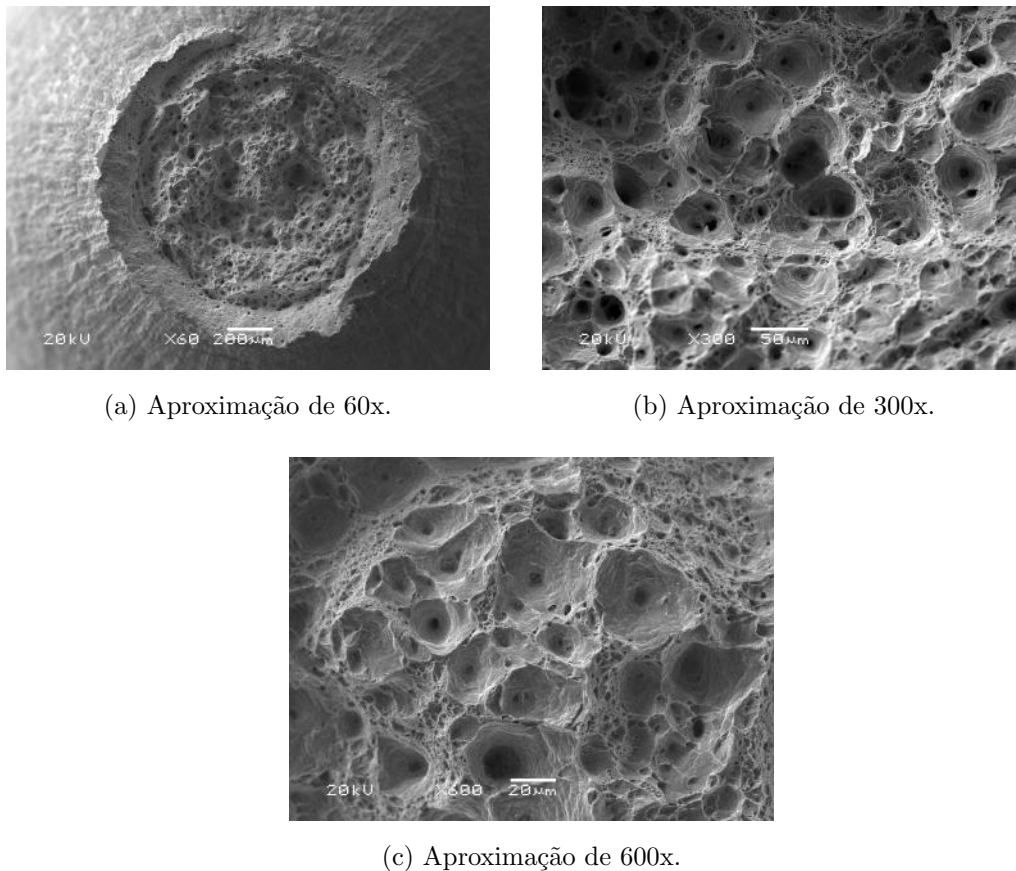


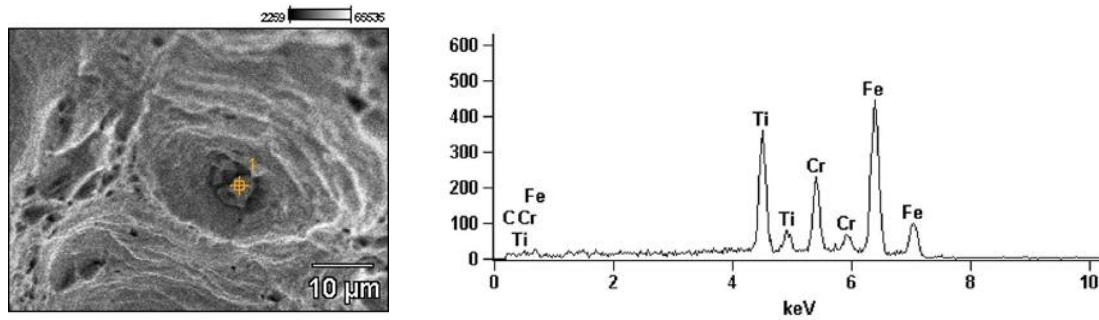
Figura 4.12: Imagens da superfície de fratura do material Super 13Cr como revenido.

### Amostra hidrogenada

A Figura 4.14 mostra a superfície de fratura da amostra hidrogenada e posteriormente tracionada de forma uniaxial.

A morfologia da superfície é predominantemente formada por *dimples* com certa deformação entretanto, pode-se observar evidências de fratura frágil com superfícies de clivagem nas regiões indicadas por setas que possuem aspecto mais plano quando comparada com a superfície de fratura dúctil caracterizada por *dimples*. Isso demonstra que o hidrogênio não permeou por toda a espessura da amostra uma vez que para isso o tempo de ensaio deveria ser de aproximadamente 54 dias e por questões práticas foi escolhido um tempo de 7 dias de hidrogenação.

Conforme já calculado anteriormente, estimou-se que ao levar em conta o valor

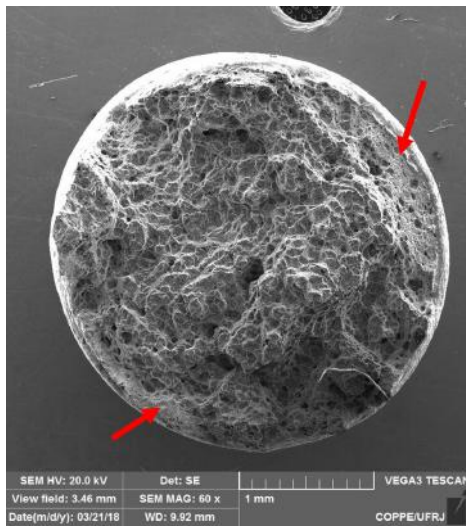


(a) Ponto de análise por EDS.

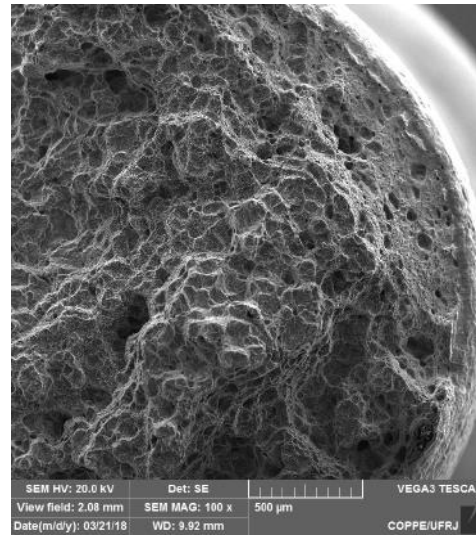
(b) Resultado do EDS.

Figura 4.13: Análise por EDS realizada para caracterização do precipitado encontrado no interior do *dimple*.

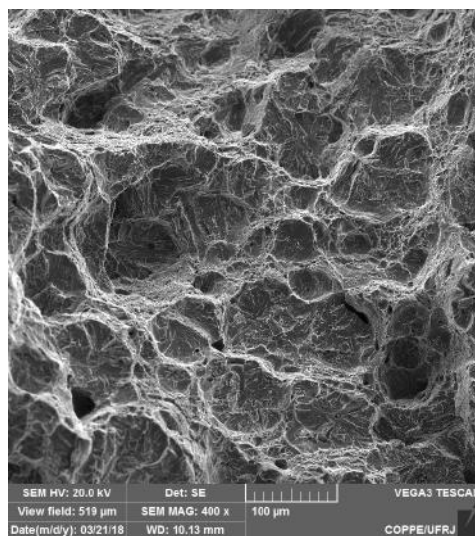
do coeficiente de difusão experimental de  $4 \times 10^{-13} m/s^2$  e o tempo de 7 dias, o hidrogênio conseguiria permear a amostra de Super 13Cr em aproximadamente 0,7mm ao longo da direção radial do corpo de prova. Entretanto, através das figuras pode-se observar que o hidrogênio conseguiu permear por aproximadamente 0,5mm.



(a) Aproximação de 60x.



(b) Aproximação de 100x.



(c) Aproximação de 400x.

Figura 4.14: Imagens da superfície de fratura do material Super 13Cr hidrogenado.

# Capítulo 5

## Conclusões

Neste trabalho foi estudada a interação do hidrogênio nas propriedades mecânicas e microestrutura de um aço inoxidável Super 13Cr. Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- A curva obtida do ensaio de permeação eletroquímica apresentou um desvio significativo do formato sigmoidal devido à presença de fortes aprisionadores de hidrogênio como interfaces de austenita retida/martensita revenida que proporcionou ao hidrogênio alta solubilidade e baixíssima difusividade;
- O coeficiente de difusão experimental obtido foi  $4 \times 10^{-13} m^2/s$  o que corresponde a uma ordem de grandeza abaixo do resultado obtido por Franco [7] para revenimento simples. Este decréscimo se deve a um leve aumento do teor de austenita retida de aproximadamente 0,3% no material utilizado neste trabalho. Este fato também acarretou em uma solubilidade calculada neste trabalho em uma ordem de grandeza acima;
- Através do ensaio de dessorção à temperatura programada não foi possível caracterizar por definitivo as armadilhas presentes na amostra entretanto, foram detectados três picos em diferentes temperaturas que permitem a indicação da dessorção de hidrogênio difusível da rede cristalina para o pico de menor temperatura, discordâncias e contornos de grão para o pico de temperatura intermediária e por fim, interfaces austenita retida/martensita e precipitados/matriz para o pico de maior temperatura;

- O ensaio de tração uniaxial demonstrou redução de aproximadamente 50% das propriedades mecânicas de ductilidade e tenacidade para o material quando exposto ao hidrogênio. Este valor se encontra um pouco acima para o valor encontrado por Franco [7] que encontrou redução de 36% devido ao fato de possuir pouco menos austenita retida em seu material. Além disso, pôde-se observar aumento da tensão de escoamento e limite de resistência devido ao endurecimento por solução sólida causado pelo hidrogênio no material;
- As superfícies de fratura observadas por MEV confirmaram os dados obtidos no ensaio de tração uniaxial. Para a amostra como revenida, a superfície se mostrou repleta de *dimples* caracterizando fratura dúctil. Para a amostra hidrogenada, a superfície de fratura ainda possui considerável deformação porém com evidências de fratura frágil de aproximadamente 5mm em sua direção radial.

# Referências Bibliográficas

- [1] MODENESI, P. J., *Soldabilidade de Algumas Ligas Metálicas*. 2011.
- [2] IBRAHIM, M. Z., HUDSON, N., SELAMAT, K., et al., “Corrosion behavior of Super 13Cr martensitic stainless steels in completion fluids”, *Corrosion*, , n. 03097, 2003.
- [3] SUNABA, T., HONDA, H., TOMOE, Y., et al., “Corrosion experience of 13%Cr steel tubing and laboratory evaluation of Super 13Cr steel in sweet environments containing acetic acid and trace amounts of H<sub>2</sub>S”, *Corrosion*, , n. 09568, 2009.
- [4] VALLOUREC, “VM 13% Cr Super 13% Cr steel grades for Sweet CO<sub>2</sub> corrosion service”, .
- [5] YAMANE, A., YAMANE, K., SHITAMOTO, H., *Development of Numerical Analysis on Seamless Tube and Pipe Process*, Tech. rep., Nippon Steel Sumitomo Metal, 02 2015.
- [6] MA, X., WANG, L., LIU, C., et al., “Microstructure and properties of 13Cr5Ni1Mo0.025Nb0.09V0.06N super martensitic stainless steel”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 539, pp. 271 – 279, 2012.
- [7] FRANCO, C., *Efeitos do hidrogênio e H<sub>2</sub>S na microestrutura e propriedades do aço inoxidável Super 13Cr sob diferentes tratamentos térmicos*, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, UFRJ, 2015.
- [8] LEE, Y.-K., SHIN, H.-C., LEEM, D.-S., et al., “Reverse transformation mechanism of martensite to austenite and amount of retained austenite after

- reverse transformation in Fe-3Si-13Cr-7Ni (wt-%) martensitic stainless steel”, *Materials science and technology*, v. 19, n. 3, pp. 393–398, 2003.
- [9] NING ZOU, D., HAN, Y., ZHANG, W., et al., “Influence of Tempering Process on Mechanical Properties of 00Cr13Ni4Mo Supermartensitic Stainless Steel”, *Journal of Iron and Steel Research, International*, v. 17, n. 8, pp. 50 – 54, 2010.
- [10] ESCOBAR ATEHORTUA, J. D., *Transformações de fase associadas ao processamento termomecânico do aço inoxidável supermartensítico 12Cr/6Ni/2Mo/0, 1Ti*, Dissertação de mestrado, UNICAMP, 2013.
- [11] CARROUGE, D., *Microstructural change in high temperature heat-affected zone of low carbon weldable 13 %Cr martensitic stainless steels*, Ph.D. Thesis, University of Cambridge, 2002.
- [12] HE, Y., LI, Y., CHEN, C., et al., “Diffusion coefficient of hydrogen interstitial atom in -Fe, -Fe and -Fe crystals by first-principle calculations”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 44, pp. 27438 – 27445, 2017.
- [13] VUCKO, F., AOUI, A., BOSCH, C., et al., “Mobility and trapping of hydrogen in high-strength steel”. In: *Eurocorr 2013*, pp. ISBN–978, 2013.
- [14] FIELDING, L. C. D., SONG, E. J., HAN, D. K., et al., “Hydrogen diffusion and the percolation of austenite in nanostructured bainitic steel”, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 470, n. 2168, 2014.
- [15] TORRES, L. F. L., *Influência da microestrutura na interação com o hidrogênio de um aço 2,25Cr-1Mo envelhecido*, Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.
- [16] RYU, J. H., *Hydrogen embrittlement in TRIP and TWIP steels*, Ph.D. Thesis, Pohang University of Science and Technology, 2012.
- [17] NACEMR0175/ISO15156-3, “Petroleum and natural gas industries-Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing environments in oil and gas production”, 2001.



- [18] 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. São Leopoldo, RS. Vol. 4, n. 3 (set./dez. 2008), p. 146-156*, 2008.
- [19] MA, X., ZHOU, C., WANG, L., et al., “Role of Nb in 13Cr super-martensitic stainless steel”, *Rem: Revista Escola de Minas*, v. 66, n. 2, pp. 179–185, 2013.
- [20] CRUM, J. R., “Defining Acceptable Environmental Ranges and Welding Procedures for Corrosion Resistant Alloys”, *NACE International*, 2009.
- [21] PEREIRA, E. A., *Avaliação da Resistência à Corrosão por Pites de Aços Inoxidáveis Austeníticos e Austeno-Ferríticos em Água do Mar Sintética com Diferentes Concentrações de Íons Cloreto, Presença de CO<sub>2</sub> e Temperaturas de 25 e 80° C*, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, UFRJ, 2010.
- [22] ISHIDA, M. A., *Avaliação comparativa de barras laminadas do aço AISI 316L com e sem tratamento térmico de solubilização*, Tese de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, 2009.
- [23] AKSELSEN, O., RORVIK, G., KVAALE, P., et al., “Microstructure-property relationships in HAZ of new 13% Cr martensitic stainless steels”, .
- [24] BARBOSA, C., ABUD, I., “Recent developments on martensitic stainless steels for oil and gas production”, *Recent Patents on Corrosion Science*, v. 3, n. 1, pp. 27–38, 2013.
- [25] GOOCH, T., “Heat treatment of welded 13% Cr-4% Ni martensitic stainless steels for sour service”, *Welding Journal-Including Welding Research Supplement*, v. 74, n. 7, pp. 213s, 1995.
- [26] TURNBULL, A., GRIFFITHS, A., *Corrosion and Cracking of Weldable 13 Cr Martensitic Stainless Steels: A Review*. National Physical Laboratory, 2002.

- [27] SOARES, R. B., LINS, V. D. F. C., “Corrosion resistance of rolled and rerolled super martensitic steel in media containing chlorides and hydrogen sulfide”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 22, n. 4, 2017.
- [28] TAVARES, S. A. S. M., ABREU, H. F., STROHAECKER, T. R., et al., “Influence of Heat Treatments on the Impact Toughness of a Ti-stabilized 12%Cr Supermartensitic Stainless Steel”, *Materials Research*, v. 20, pp. 469 – 473, 04 2017.
- [29] RODRIGUES, C., LORENZO, P., SOKOLOWSKI, A., et al., “Titanium and molybdenum content in supermartensitic stainless steel”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 460, n. Supplement C, pp. 149 – 152, 2007.
- [30] HERVÉ MARCHEBOIS, JEAN LEYER, B. O.-J., “SSC Performance Of A Super 13% Cr Martensitic Stainless Steel For Octg: Three-Dimensional Fitness-For-Purpose Mapping According To PH<sub>2</sub>S, Ph And Chloride Content”, *Corrosion*, , n. 07090, 2007.
- [31] ORTIZ-ALONSO, C., GONZALEZ-RODRIGUEZ, J., URUCHURTU-CHAVARIN, J., et al., “A Study of the Sulfide Stress Corrosion Cracking in a Supermartensitic Stainless Steel by Using EIS”, *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 10, pp. 5249–5263, 2015.
- [32] PICON, C. A., FERNANDES, F. A. P., TREMILIOSI-FILHO, G., et al., “Estudo do mecanismo de corrosão por pites em água do mar de aços inoxidáveis supermartensíticos microligados com Nb e Ti”, *Rem: Revista Escola de Minas*, v. 63, n. 1, pp. 65–69, 2010.
- [33] MA, X., WANG, L., SUBRAMANIAN, S. V., et al., “Studies on Nb Microalloying of 13Cr Super Martensitic Stainless Steel”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 43, n. 12, pp. 4475–4486, Dec 2012.
- [34] DE SANCTIS, M., LOVICU, G., BUCCIONI, M., et al., “Study of 13Cr-4Ni-(Mo)(F6NM) Steel Grade Heat Treatment for Maximum Hardness Control in Industrial Heats”, *Metals*, v. 7, n. 9, pp. 351, 2017.
- [35] VALLOUREC, *Production processes*, Tech. rep., Vallourec Group.

- [36] “Mannesmann precision tubes”, [http://www.smp-tubes.com/english/Production\\_sequence/](http://www.smp-tubes.com/english/Production_sequence/), [Online; acessado em 19/10/2017].
- [37] MARQUES, C. H., *Estudo e simulação numérica do ensaio de flexão quatro pontos no aço inoxidável Super 13Cr sob o efeito do hidrogênio em diferentes condições*, Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.
- [38] GESNOUIN, C., HAZARABEDIAN, A., BRUZZONI, P., et al., “Effect of post-weld heat treatment on the microstructure and hydrogen permeation of 13CrNiMo steels”, *Corrosion Science*, v. 46, n. 7, pp. 1633 – 1647, 2004.
- [39] RONG LIU, Y., YE, D., LONG YONG, Q., et al., “Effect of Heat Treatment on Microstructure and Property of Cr13 Super Martensitic Stainless Steel”, *Journal of Iron and Steel Research, International*, v. 18, n. 11, pp. 60 – 66, 2011.
- [40] LEI, X., FENG, Y., ZHANG, J., et al., “Impact of Reversed Austenite on the Pitting Corrosion Behavior of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel”, *Electrochimica Acta*, v. 191, n. Supplement C, pp. 640 – 650, 2016.
- [41] VILAÇA, G. G., *Análise cinética de aços supermartensíticos por difração de raios-X in-situ*, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.
- [42] NOLASCO, R., FERREIRA, M., LIMA, M., et al., *Martensitic-ferritic stainless steel, manufactured product and processes using the same*, Patent, Vallourec Tubos do Brasil.
- [43] ANDRÉN, H.-O., CAI, G., SVENSSON, L.-E., “Microstructure of heat resistant chromium steel weld metals”, *Applied Surface Science*, v. 87-88, pp. 200 – 206, 1995.
- [44] WANG, P., LU, S., XIAO, N., et al., “Effect of delta ferrite on impact properties of low carbon 13Cr–4Ni martensitic stainless steel”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 527, n. 13, pp. 3210 – 3216, 2010.

- [45] DIAS, G. P., *Avaliação da tenacidade à fratura de um aço inoxidável supermartensítico submetido à proteção catódica em água do mar*, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- [46] SINGH, S., NANDA, T., “Effect of Alloying and Heat Treatment on the Properties of Super Martensitic Stainless Steels”, *International Journal of Engineering Technology and Scientific Research*, v. 1, n. 1, pp. 6–9, 2013.
- [47] ÉRICA VIDAURRE SENATORE, *Avaliação da corrosão localizada em aços inoxidáveis 13Cr, 15Cr e 17Cr em meios contendo alto teor de íons cloreto e presença de CO<sub>2</sub>*, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, UFRJ, 2014.
- [48] LIAN, Y., HUANG, J., ZHANG, J., et al., “Effect of 0.2 and 0.5% Ti on the microstructure and mechanical properties of 13Cr supermartensitic stainless steel”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 24, n. 11, pp. 4253–4259, 2015.
- [49] RODRIGUES, C. A. D., PAGOTTO, J. F., MOTHEO, A. J., et al., “The effect of titanium on pitting corrosion resistance of welded supermartensitic stainless steel”, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, v. 52, n. 2, pp. 141–148, 2017.
- [50] YE, D., LI, J., JIANG, W., et al., “Effect of Cu addition on microstructure and mechanical properties of 15%Cr super martensitic stainless steel”, *Materials Design*, v. 41, pp. 16 – 22, 2012.
- [51] NAKATSUKA, S., OHE, T., AMAYA, H., et al., *Stainless steel for oil wells and stainless steel pipe for oil wells*, Patent, Nippon Steel Sumitomo Metal Corporation.
- [52] OMURA, T., NUMATA, M., TAKAYAMA, T., et al., “Super-high Strength Low Alloy Steel OCTG with Improved Sour Resistance”, *Ferrum- Bulletin of the Iron and Steel Institute of Japan.-2009.-14*, , n. 9, pp. 575–579.
- [53] MENDES, M. C., *Efeito da redução do teor de C sobre a resistência à fluência de juntas soldadas de um aço do tipo CrMoW (V)*, Dissertação de mes-

trado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, 2012.

- [54] KROUPA, A., VÝROSTKOVÁ, A., SVOBODA, M., et al., “Carbide reactions and phase equilibria in low-alloy Cr–Mo–V steels tempered at 773–993 K. Part II: Theoretical calculations”, *Acta materialia*, v. 46, n. 1, pp. 39–49, 1998.
- [55] JANOVEC, J., SVOBODA, M., VÝROSTKOVÁ, A., et al., “Time–temperature–precipitation diagrams of carbide evolution in low alloy steels”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 402, n. 1, pp. 288–293, 2005.
- [56] CAMILLO, A. P. C., DELLA ROVERE, C. A., AQUINO, J. M. D., et al., “Efeito do revenido na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis supermartensíticos”, *Rem: Revista Escola de Minas*, v. 63, n. 1, 2010.
- [57] REZENDE, D., *Estudo da fragilização pelo hidrogênio no aço Super 13Cr modificado*, Projeto de graduação, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
- [58] SONG, Y., PING, D., YIN, F., et al., “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, n. 3, pp. 614–618, 2010.
- [59] GESNOUIN, C., HAZARABEDIAN, A., BRUZZONI, P., et al., “Effect of post-weld heat treatment on the microstructure and hydrogen permeation of 13CrNiMo steels”, *Corrosion Science*, v. 46, n. 7, pp. 1633 – 1647, 2004.
- [60] MENG, F., WANG, J., HAN, E.-H., et al., “The role of TiN inclusions in stress corrosion crack initiation for Alloy 690TT in high-temperature and high-pressure water”, *Corrosion Science*, v. 52, n. 3, pp. 927 – 932, 2010.
- [61] XU, W., MARTIN, D. S., DEL CASTILLO, P. R. D., et al., “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, n. 1, pp. 24 – 32, 2007.
- [62] ANBURAJ, J., NAZIRUDEEN, S. M., NARAYANAN, R., et al., “Ageing of forged superaustenitic stainless steel: Precipitate phases and mechanical properties”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 535, n. Supplement C, pp. 99 – 107, 2012.
- [63] POHL, M., STORZ, O., GLOGOWSKI, T., “Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel”, *Materials Characterization*, v. 58, n. 1, pp. 65 – 71, 2007.
- [64] MAGNABOSCO, R., *Cinética de formação de fase sigma entre 700°C e 900°C no aço inoxidável superdúplex uns S32750 (saf 2507)*, Dissertação de mestrado, Centro Universitário da FEI, 2009.
- [65] GARCIA, D., CARVALHO, R., LINS, V., et al., “Influence of microstructure in the hydrogen permeation in martensitic-ferritic stainless steel”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 47, pp. 17102 – 17109, 2015, Special issue on 1st International Conference on Hydrogen Storage, Embrittlement and Applications (Hy-SEA 2014), 26-30 October 2014, Rio de Janeiro, Brazil.
- [66] OLDEN, V., THAULOW, C., JOHNSEN, R., “Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels”, *Materials Design*, v. 29, n. 10, pp. 1934 – 1948, 2008.
- [67] COSTA, L. R., *Susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio da junta soldada do aço 2, 25Cr-1Mo*, Dissertação de mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, 2011.
- [68] M. A. V. DEVANATHAN, Z. S., “The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium”, 1962.
- [69] MARCHI, C. S., SOMERDAY, B., ROBINSON, S., “Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pres-

- tures”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 1, pp. 100 – 116, 2007.
- [70] BOES, N., ZÜCHNER, H., “Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals”, *Journal of the Less Common Metals*, v. 49, n. Supplement C, pp. 223 – 240, 1976, Hydrogen in metals.
- [71] PRESSOUYRE, G., BERNSTEIN, I., “A quantitative analysis of hydrogen trapping”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 9, n. 11, pp. 1571–1580, 1978.
- [72] PARVATHAVARTHINI, N., SAIBABA, S., DAYAL, R., et al., “Studies on hydrogen permeability of 2.25%Cr – 1% Mo ferritic steel: Correlation with microstructure”, v. 288, pp. 187–196, 02 2001.
- [73] PARK, Y., MAROEF, I., LANDAU, A., et al., “Retained austenite as a hydrogen trap in steel welds”, *Welding Journal-New York-*, v. 81, n. 2, pp. 27–S, 2002.
- [74] PUNPRUK, S., GUNALTUN, Y., DAOPISSET, S., et al., “Sulphide Stress Cracking (SSC) Resistance Of 13% Cr And Super 13%Cr Stainless Steels Below Ph 3.5 In Low H2S Environment”. In: *CORROSION 2009*, 2009.
- [75] DE ASSIS, K. S., LAGE, M. A., GUTTEMBERG, G., et al., “Influence of hydrogen on plasticity around the crack tip in high strength steels”, *Engineering Fracture Mechanics*, v. 176, n. Supplement C, pp. 116 – 125, 2017.
- [76] BIRNBAUM, H., SOFRONIS, P., “Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 176, n. 1, pp. 191 – 202, 1994.
- [77] LI, J., GAO, X., DU, L., et al., “Relationship between microstructure and hydrogen induced cracking behavior in a low alloy pipeline steel”, *Journal of Materials Science Technology*, v. 33, n. 12, pp. 1504 – 1512, 2017.

- [78] KANE, R. D., CAYARD, M. S., “Roles of H<sub>2</sub>S in the behavior of engineering alloys: a review of literature and experience”, *CORROSION* 98, 1998.
- [79] SCHROEDER, S. L., GOTTFRIED, M., “Temperature-Programmed Desorption (TPD) Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)”, *Userpage. Chemie. Fu-Berlin. De*, pp. 1–22, 2002.
- [80] NAGUMO, M., “Hydrogen Trapping and Its Detection”, In: *Fundamentals of Hydrogen Embrittlement*, pp. 11–33, Springer Singapore: Singapore, 2016.
- [81] SONG, E. J., *Hydrogen desorption in steels*, Ph.D. Thesis, Pohang University of Science and Technology, 2015.
- [82] MOLTER, D. L., *Estudo da fragilização por hidrogênio de um aço inoxidável supermartensítico através da teoria da redução da energia interfacial.*, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, UFRJ, 2017.
- [83] LEBAN, M. B., TISU, R., “The effect of TiN inclusions and deformation-induced martensite on the corrosion properties of AISI 321 stainless steel”, *Engineering Failure Analysis*, v. 33, pp. 430 – 438, 2013.
- [84] DESCOTES, V., BELLOT, J., PERRIN-GUÉRIN, V., et al., “Titanium nitride (TiN) precipitation in a maraging steel during the vacuum arc remelting (VAR) process-Inclusions characterization and modeling”. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 143, n. 1, p. 012013, 2016.
- [85] MICHELIC, S., LODER, D., REIP, T., et al., “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.
- [86] HUR, D. H.; HAN, J. H. L. U. C. P. Y. S., “Microchemistry of Ti-Carbonitrides and Their Role in the Early Stage of Pit Initiation of Alloy 600”, *CORROSION*, v. 62, 07 2006.



- [87] TAO, X., LI, C., HAN, L., et al., “Microstructure evolution and mechanical properties of X12CrMoWVNbN10-1-1 steel during quenching and tempering process”, *Journal of Materials Research and Technology*, v. 5, n. 1, pp. 45 – 57, 2016.
- [88] CALDERÓN-HERNÁNDEZ, J. W., HINCAPIE-LADINO, D., FILHO, E. B. M., et al., “Relation Between Pitting Potential, Degree of Sensitization, and Reversed Austenite in a Supermartensitic Stainless Steel”, *Corrosion*, v. 73, n. 8, pp. 953–960, 2017.
- [89] LADANOVA, E., SOLBERG, J. K., ROGNE, T., “Carbide precipitation in HAZ of multipass welds in titanium containing and titanium free supermartensitic stainless steels Part 1 – Proposed precipitation mechanisms”, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, v. 41, n. 2, pp. 143–151, 2006.
- [90] TAL-GUTELMACHER, E., ELIEZER, D., ABRAMOV, E., “Thermal desorption spectroscopy (TDS)—Application in quantitative study of hydrogen evolution and trapping in crystalline and non-crystalline materials”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 445, pp. 625–631, 2007.