

ESTUDO DA DIFUSIBILIDADE E SOLUBILIDADE DO HIDROGÊNIO NO AÇO
INOXIDÁVEL BIFÁSICO MARTENSÍTICO-FERRÍTICO

Beatriz Akel Filgueiras

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

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro
Março de 2019

ESTUDO DA DIFUSIBILIDADE E SOLUBILIDADE DO HIDROGÊNIO NO AÇO
INOXIDÁVEL BIFÁSICO MARTENSÍTICO-FERRÍTICO

Beatriz Akel Filgueiras

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

Examinada por:

Prof. Dilson Silva dos Santos, D. Sc.

Prof. Leonardo Sales Araújo, D. Sc.

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D. Sc.

Prof. Ricardo Nolasco de Carvalho, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL.

MARÇO DE 2019

Filgueiras, Beatriz Akel

Estudo da Difusibilidade e Solubilidade do Hidrogênio no Aço Inoxidável Bifásico Martensítico-Ferrítico/ Beatriz Akel Filgueiras. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

IX 102 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 96-102.

1. Fragilização pelo Hidrogênio. 2. Aço Inoxidável Martensítico-ferrítico. 3. Austenita Retida. I. Santos, Dilson Silva dos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

AGRADECIMENTOS

À Deus por estar sempre guiando meus passos e pensamentos, por me ajudar a ter força nos momentos difíceis para tornar tudo isso realidade e por colocar tantas pessoas especiais na minha vida.

Aos meus pais, Cláudia e Mauro, por todo amor, carinho, apoio, compreensão, educação e incentivo, por estarem do meu lado, me mostrarem sempre a solução dos problemas e me ensinarem a encarar sempre o lado bom das situações. Essa conquista é nossa.

Ao meu irmão, Lucas, por ter sido sempre uma inspiração de ser humano, por ser meu amigo e confidente, por me defender, me apoiar e me mostrar que precisamos nos esforçar para alcançar o que almejamos. À minha cunhada, Fernanda Riviera, pelo apoio, por me dar força nos estudos e por ser exemplo de perseverança.

Ao meu namorado, Eduardo Barboza, pelo amor, cuidado e carinho, por estar sempre presente me apoiando na realização dos meus sonhos e acreditando que juntos podemos realizar grandes conquistas.

Ao meu orientador, Dilson Silva dos Santos, pela orientação por todos esses anos, pelo apoio, confiança e paciência. Por ter disponibilizado seu tempo para me ensinar e aconselhar e pelas boas conversas.

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

Aos amigos que fiz durante o curso de mestrado, Virgínia Bertolo e Anderson pereira e que se tornaram grandes companheiros e confidentes, em quem me apoiei nos momentos de dificuldades do curso e hoje comemoramos juntos nossas realizações.

Às amigas da faculdade Taís Lemos, Flávia Drummond e Bianca Gomes, que estiveram ao meu lado em todas as etapas do mestrado, compartilhando as mesmas situações e sentimentos vividos.

Às minhas amigas de infância e aos amigos do trabalho, que entenderam todas as vezes em que eu tive que me ausentar e me deram suporte emocional e me apoiaram nessa grande realização pessoal e profissional.

A toda a equipe do Laboratório de Propriedades mecânicas, em especial ao Leandro Martins que esteve sempre disposto a ajudar nos ensaios, além das palavras amigas e de orientação que me faziam acreditar que tudo daria certo. À Ângela Cardenas que me auxiliou na realização e análise dos experimentos, sempre com muita paciência. Ao Rafael Lira por ter sido um grande ajudante e amigo durante todo o tempo que trabalhei no laboratório.

Aos professores Leonardo Sales, Sérgio Souto e Ricardo Nolasco por aceitarem fazer parte da banca e pelas orientações que já me deram durante o curso de graduação.

A todos do setor de pesquisa e desenvolvimento da empresa Vallourec Soluções Tubulares do Brasil.

A Capes pelo apoio financeiro a pesquisa.

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

ESTUDO DA DIFUSIBILIDADE E SOLUBILIDADE DO HIDROGÊNIO NO AÇO
INOXIDÁVEL BIFÁSICO MARTENSÍTICO-FERRÍTICO

Beatriz Akel Filgueiras

Março/2019

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O desenvolvimento da indústria de petróleo e gás gera a necessidade da utilização de materiais capazes de atuar em ambientes severos, com baixo pH, presença de cloretos, pressão de H₂S e hidrogênio protônico, para isso precisam ser resistentes à corrosão e à fragilização pelo hidrogênio. O aço inoxidável bifásico martensítico-ferrítico foi desenvolvido a partir do aço supermartensítico, com maior adição de cromo (14Cr), originando ilhas de ferrita delta dispostas na matriz martensítica, que garantem maior resistência à corrosão.

A motivação do estudo foi a questão da heterogeneidade da microestrutura bifásica, pois ela é difícil de ser avaliada criteriosamente em amostras finas, tendo em vista que estas podem ser pouco representativas. Por esta razão, o presente trabalho tem como objetivo estudar a “arquitetura da liga”, considerando a fração de área e a morfologia da ferrita delta na matriz martensítica e correlacioná-la com a difusividade e a solubilidade do hidrogênio no aço. Para atender estes objetivos, foi realizada análise microestrutural por MEV e MO e testes de hidrogenação a temperatura programada e de permeação eletroquímica de hidrogênio. Os testes eletroquímicos foram realizados em amostras finas de cerca de 0,5 mm, em temperatura ambiente.

A metodologia consistiu na obtenção da fração de área de ferrita na microestrutura das amostras, a partir das micrografias com o auxílio do software Imagem J. O ensaio de dessorção a temperatura programada revelou os aprisionadores presentes na amostra, que podem bloquear a difusão do hidrogênio. Os testes de permeação eletroquímica em amostras com diferentes quantidades de ferrita, revelaram a influência desta fase na aceleração da difusão de hidrogênio na microestrutura bifásica. Com base na comparação dos valores teóricos com os valores obtidos nos testes, chegou-se à conclusão de como a quantidade e distribuição da ferrita afetam os resultados obtidos para os parâmetros do aço.

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

ESTUDY OF HYDROGEN DIFFUSIBILITY AND SOLUBILITY IN FERRITIC-
MARTENSITIC STAINLESS STEEL

Beatriz Akel Filgueiras

March/2019

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The development of the oil and gas industry demands materials capable of performing in sour environments with low pH, presence of chlorides, pressure of H₂S and protonic hydrogen. They must be resistant to corrosion and embrittlement by hydrogen. The ferritic-martensitic stainless steel was developed from the supermartensitic steel, with addition of chromium (14 Cr), resulting in islands of delta ferrite arranged in the martensitic matrix, which provides greater resistance to corrosion.

This work investigates the heterogeneity of the biphasic microstructure. It presents difficulty to be evaluated in fine samples, considering that these may be less representative. For this reason, the present work aims to study the "alloy architecture" - considering the % of the area and the morphology of the delta ferrite in the martensitic matrix - to correlate it with the diffusivity and the solubility of the hydrogen in steel. To achieve these objectives, a microstructural analysis was performed by SEM and OM; tests of Thermal Desorption Spectroscopy and hydrogen electrochemical permeation were also conducted. The electrochemical tests were performed on fine samples of about 0.5 mm at room temperature.

The methodology consisted in obtaining the % of the ferrite area in the microstructure of the samples, from the micrographs with the aid of Image J. The TDS indicate the trap sites present in the sample, which could interfere in the diffusion of the hydrogen. The electrochemical permeation tests in samples with different amounts of ferrite revealed the influence of this phase on the acceleration of the diffusion of hydrogen in the biphasic microstructure. Based on the comparison of the theoretical values with the values obtained in the tests, it was discussed how the amount and distribution of the ferrite affect the results obtained for the steel parameters.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 – Aços bifásicos	3
2.2 – Aços inoxidáveis duplex.....	4
2.3 – Aços inoxidáveis supermartensíticos	5
2.4 – Aços inoxidáveis martensítico-ferríticos.....	6
2.4.1 – Microestrutura dos aços inoxidáveis martensítico-ferríticos	8
2.4.2 – Tratamento térmico e austenita retida	9
2.4.3 – Principais elementos de liga	13
2.4.4 – Precipitação.....	14
2.5 – As fases e sua interação com o hidrogênio	21
2.6 – Interação do hidrogênio com metais e ligas	25
2.6.1 – Solubilidade do hidrogênio.....	28
2.6.2 – Permeabilidade do hidrogênio	29
2.6.3 – Difusividade do hidrogênio.....	30
2.6.4 – Aprisionadores de hidrogênio	35
2.7 – Efeito do hidrogênio nos fenômenos de degradação dos aços.....	39
2.7.1 – Fragilização pelo hidrogênio	39
2.8 – Técnicas experimentais para estudar a interação hidrogênio- microestrutura.....	41
2.8.1 – Dessorção a Temperatura Programada (Thermal Desorption Spectroscopy - TDS).....	41
2.8.2 – Permeação eletroquímica.....	43
2.9 – Simulação Multiescala	46
3 – Materiais e Método	49
3.1 – Materiais	49
3.1.2 – Preparação das amostras.....	50
3.2 – Análise Metalográfica	53
3.2.1 – Microscopia Ótica (MO).....	53
3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
3.3 – Difração de Raios-X (DRX).....	54
3.4 – Técnicas experimentais para estudar a interação hidrogênio- microestrutura.....	54
3.4.1 – Ensaio de Hidrogenação Eletrolítica.....	54

3.4.2 – Dessorção a Temperatura Programada (Thermal Desorption Spectroscopy - TDS).....	55
3.4.3 – Permeação Eletroquímica.....	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1 – Microscopia Óptica.....	59
4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	60
4.2.1 – EDS.....	66
4.3 – Difração de Raios - X.....	66
4.4 – Técnicas experimentais para estudar a interação hidrogênio- microestrutura.....	67
4.4.1 – Dessorção a Temperatura Programada (Thermal Desorption Spectroscopy - TDS).....	67
4.4.2 – Permeação Eletroquímica.....	73
5. CONCLUSÕES.....	94
6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	96

1. INTRODUÇÃO

A indústria de petróleo requer a utilização de tubos de aços em estruturas *onshore* e *offshore* capazes de operar em meios agressivos com baixo pH, elevada pressão e temperatura e na presença de cloretos e H₂S [1]. Para isso, desde os anos 90 são desenvolvidos materiais que apresentam resistência à essas condições [2].

Os aços inoxidáveis martensíticos têm sido usados há mais tempo em ambientes severos, no entanto apresentam alto índice de falhas devido à problemas de corrosão e fragilização por hidrogênio, o que impulsionou o desenvolvimento dos aços inoxidáveis supermartensíticos (13Cr por exemplo). A adição de elementos como níquel, molibdênio e titânio, junto com a redução do teor de carbono, resulta em uma microestrutura com melhor desempenho em relação aos martensíticos, em razão da elevada tenacidade, boa resistência à corrosão e boa soldabilidade [3]. Outra classe bastante usada na fabricação de tubos de extração e transporte de petróleo é a dos aços inoxidáveis duplex, que apresentam elevada resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas [4]. No entanto, com o início da exploração em camadas mais profundas, ambos os aços se mostraram ineficientes: os aços duplex requerem tubos com paredes mais espessas, o que eleva os custos [4,5], enquanto os supermartensíticos não possuem resistência à corrosão suficiente em meio contendo H₂S e podem sofrer corrosão por pites com o aumento da temperatura e quantidade de cloretos [3,5]. Para atender às novas condições de exploração, muitos estudos têm sido realizados com o intuito de desenvolver aços inoxidáveis martensítico-ferríticos (AIMF).

Uma forma de melhorar a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas, mantendo baixo custo de produção é através da combinação dos elementos Cr, 14% em peso, Ni, 5% em peso e Mo, 3% em peso. Adição de Mo promove a formação de um filme passivo de óxido de cromo que protege o aço em ambiente com CO₂ [3], além de melhorar a resistência à corrosão localizada e à fragilização induzida por sulfetos [1]. O Ni aumenta o campo austenítico, prevenindo a formação de ferrita delta, e baixa quantidade de C garante boa soldabilidade. A microestrutura é obtida após solubilização em temperatura acima de A_{c3}, resfriamento até temperatura ambiente e posterior revenimento acima de A_{c1}, resultando em ferrita delta e martensita com diferentes teores de austenita retida e fase chi [5].

Esse estudo visa a utilização dos aços inoxidáveis martensítico-ferríticos na fabricação de tubos sem costura, produzidos através do processo Mannesmann. Por operarem em meios agressivos, esses materiais são susceptíveis à fragilização por hidrogênio, o qual é gerado pela proteção catódica ou como subproduto da corrosão em presença de H_2S [1]. A presença de hidrogênio faz com que ele seja absorvido e se difunda no material, podendo segregar na microestrutura. Uma vez que a ferrita apresenta elevado coeficiente de difusão, ela funciona como um curto-circuito para o hidrogênio, facilitando a sua permeação na estrutura. Além disso, a martensita também permite a mobilidade do hidrogênio em sua rede e a interface entre as duas fases funciona como um local de aprisionamento. Com o acúmulo de hidrogênio e a fragilização induzida por ele, o material pode vir a sofrer falhas catastróficas.

Tendo em vista os desafios apresentados por esta microestrutura bifásica, o objetivo do presente trabalho é estudar a disposição e tamanho das ilhas de ferrita na matriz martensítica e relacioná-las com o coeficiente de difusão do hidrogênio no aço inoxidável martensítico-ferrítico com pouca quantidade de austenita retida (igual a 2%).

Para esta finalidade, será realizada análise das micrografias feitas em MEV e MO e testes de permeação eletroquímica e gasosa de hidrogênio. A difusão do hidrogênio será avaliada nas diferentes amostras e será relacionada com a porcentagem de área e morfologia da ferrita delta. O valor teórico da difusividade do hidrogênio em aços bifásicos com diferentes quantidades de ferrita delta será calculado e comparado com o valor encontrado nos testes. A partir disso, pretende-se identificar a espessura da amostra necessária para prever a interação do hidrogênio com o aço inoxidável martensítico-ferrítico em operação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Aços bifásicos

Os aços bifásicos foram concebidos na década de 30, mas sua produção industrial para fins automobilísticos se consolidou na década de 70. Eles surgiram como uma solução alternativa, apresentando grandes vantagens em relação aos aços convencionais, por serem mais resistentes e dúcteis. Por estes motivos, se encaixam dentro da classe de Aços Avançados de Elevada Resistência (AHSS) e sua elevada resistência à tração pode ser observada na Figura 1, onde são chamados de DP. A composição química destes aços apresenta baixo teor de carbono (0,06 a 0,15%p), com adições de manganês (1,2 a 2,0%p) e silício (0,25 a 0,5%p) [6-8].

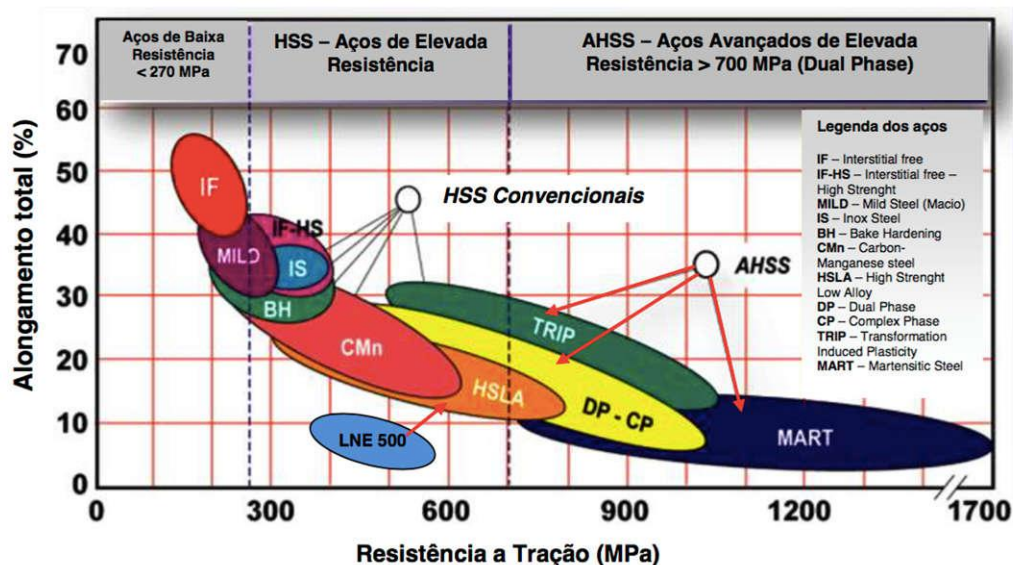


Figura 1 – Resistência à tração de aços de várias classes. Adaptado de [9].

A microestrutura é composta por uma matriz ferrítica macia, com ilhas de martensita como fase dura, também pode ser observado em alguns casos, pequenas quantidades de bainita. Uma ilustração esquemática pode ser vista na Figura 2. A ferrita é cúbica de corpo centrado (ccc) e o carbono, que se encontra em baixa quantidade nesta fase, está presente em solução sólida nos interstícios. A martensita geralmente é a fase secundária e sua resistência mecânica depende da quantidade de carbono que está em solução sólida supersaturada na sua estrutura. A bainita pode ser formada pela decomposição da austenita a temperaturas abaixo

da temperatura de formação da perlita e acima da temperatura de transformação martensítica [8].

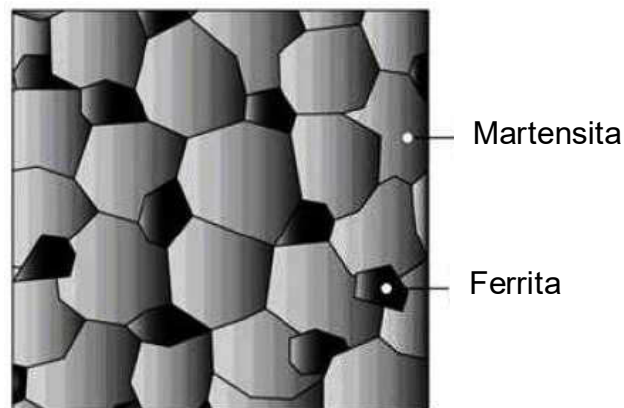


Figura 2 – Representação esquemática de uma microestrutura de um aço bifásico. Adaptado de [7].

No presente trabalho serão estudados os aços inoxidáveis martensítico-ferríticos, uma classe de aços bifásicos, evoluída a partir aço inoxidável supermartensítico. Eles estão sendo desenvolvidos para aplicação na indústria do petróleo e se diferenciam da microestrutura usual dos aços bifásicos por apresentarem matriz martensítica com ilhas de ferrita.

2.2 – Aços inoxidáveis duplex

Os aços inoxidáveis duplex (AID) foram desenvolvidos para serem usados inicialmente nas indústrias de papel e celulose. No entanto, passaram a ganhar posição de destaque na área de exploração de poços de petróleo por apresentarem boas propriedades mecânicas, como elevado limite de escoamento e boa capacidade de alongamento, e por sua alta resistência à ambientes agressivos contendo cloretos.

Os AID fazem parte de uma classe de materiais com microestrutura bifásica, são compostos por frações volumétricas aproximadamente iguais de ferrita e austenita. A proporção entre as fases é dada a partir do balanceamento dos elementos de liga e tratamento termomecânico [11].

O balanceamento das frações volumétricas das fases ferrita e austenita em torno de 50% é o ideal para obter-se um bom comportamento mecânico dos aços inoxidáveis duplex, isto porque a ferrita é uma fase mais frágil que garante a resistência à corrosão sob tensão. A austenita é dúctil, mas pode sofrer corrosão

sob tensão, então a interação das duas fases e dos elementos de liga garante boas propriedades mecânicas.

Uma das principais características dos aços inoxidáveis duplex é a resistência à corrosão. Essa propriedade está intimamente relacionada com os elementos de liga presentes, porque eles conferem as condições necessárias para o metal tornar-se passivo, isto é, formar um filme contínuo e aderente de óxidos que impede a penetração de oxigênio no metal. Tendo isso em vista, uma das formas de classificar os diferentes tipos de aços inoxidáveis duplex é através de uma expressão matemática (1) que relaciona a quantidade dos principais elementos de liga que contribuem para a resistência à corrosão por pites [12].

$$PRE_N = (\%Cr) + (3,3x\%Mo) + (16x\%N) \quad 1)$$

Cromo e níquel são elementos importantes para garantir a resistência à corrosão e seus teores nos aços inoxidáveis duplex convencionais são aproximadamente 22%p e 7%p, respectivamente. A elevada quantidade de elementos de liga faz que com os aços inoxidáveis duplex tenham alto custo, desse modo, outros aços apresentam-se como alternativas para serem usados na indústria petroquímica, como os aços inoxidáveis supermartensíticos [11,12].

2.3 – Aços inoxidáveis supermartensíticos

Aços inoxidáveis supermartensíticos apresentam elevada resistência à corrosão, boa soldabilidade, alta resistência mecânica e tenacidade. Tais características fazem com que eles sejam bons candidatos a diferentes aplicações nas indústrias de petróleo e gás. As boas propriedades mecânicas se devem à sua microestrutura, obtida através de tratamento térmico de têmpera e revenimento, que resulta em martensita revenida e austenita retida à temperatura ambiente. Suas características trazem como vantagens a redução da parede do tubo, do peso e dos custos da produção quando comparados aos aços duplex solubilizados [13].

Elementos importantes que estão presentes nos aços inoxidáveis supermartensíticos e seus teores são o cromo entre 11 a 13%p, níquel entre 4 a 6%p e molibdênio entre 1 a 2%p. A combinação destes elementos em quantidades adequadas resulta nas excelentes propriedades desses aços. As propriedades mecânicas de dois aços inoxidáveis supermartensíticos produzidos pela empresa

Vallourec e Sumitomo Tubos do Brasil (VSM) podem ser vistas na Tabela 1. É observada uma elevada dureza que está dentro da norma NACE/ISO 15156-3 [15] para materiais resistentes à corrosão e utilizados na produção de petróleo e gás [15].

Tabela 1 – Propriedades mecânicas dos aços supermartensíticos. Adaptado de [15].

Propriedades mecânicas do aço supermartensítico			
	Limite de escoamento	Tensão máxima	Dureza
	min – máx	min	HRC
	(Mpa)	(Mpa)	(máx)
VM 95 13CrSS	655–758	724	<30
VM 110 13CrSS	758–828	828	<34

Apesar desses aços possuírem excelentes propriedades mecânicas, eles podem sofrer problemas por fragilização por hidrogênio. Eles apresentam passividade em solução salina em uma vasta faixa de temperaturas, contudo, para valores de pH abaixo de 3,5, esse filme passivo se rompe e pode ocorrer a corrosão do material. Há geração de hidrogênio protônico devido ao processo de corrosão e este hidrogênio pode penetrar no material e danificá-lo [15]. Desse modo, a aplicação dos aços supermartensíticos se mostra restrita à alguns ambientes e dependerá da quantidade de CO₂ e de H₂S presentes, da temperatura, do pH e do teor de cloreto. As novas condições de exploração de petróleo na camada do pré-sal são extremas e os aços inoxidáveis supermartensíticos não se mostram tão resistentes a esse meio.

2.4 – Aços inoxidáveis martensítico-ferríticos

Os aços inoxidáveis martensítico-ferríticos originaram-se a partir da necessidade de um aprimoramento das propriedades mecânicas e de corrosão dos aços inoxidáveis supermartensíticos. Essa nova classe de aços se mostra mais apta a atuar em meios contendo alta concentração de cloretos, elevada quantidade de H₂S e baixo pH. Também como uma opção ao elevado custo dos aços inoxidáveis duplex, pois atendem às mesmas necessidades na proteção da corrosão.

A partir da combinação de elementos de liga adequada e tratamento térmico de têmpera e revenimento foi obtido uma microestrutura bifásica constituída por uma matriz martensítica (~78%) com ilhas de ferrita (~22%) e presença de austenita retida nas ripas da martensita. Dependendo do tratamento de revenimento aplicado,

diferentes quantidades de austenita retida e outros tipos de precipitados podem estar presentes, como a fase Chi (χ), deletéria ao material por diminuir a tenacidade.

A composição do aço inoxidável martensítico-ferrítico estudado é 14%Cr, 5%Ni, 3%Mo e 0,01%C em peso. O cromo é responsável por aumentar a resistência à corrosão, o molibdênio melhora a resistência à corrosão induzida por sulfetos (SSC) e o níquel é estabilizador da austenita, controla a formação de austenita retida [5].

Devido às excelentes propriedades apresentadas por esse aço, ele está sendo estudado para ser utilizado como produtos *oil country tubular goods* (OCTG), que são tubos de aço sem costura produzidos através do processo Mannesmann. Estes tubos têm como finalidade fazer perfurações, serem usados como revestimento de poços e atuar na produção de petróleo e gás e estão sujeitos a alta pressão de H₂S [15].

A quantidade de austenita retida presente na microestrutura dos aços inoxidáveis martensítico-ferríticos é um parâmetro que vai definir o desempenho destes aços durante a sua utilização. Em estudos feitos por Garcia [5], foram avaliadas as propriedades mecânicas de amostras desse aço como recebido, que passou por solubilização e têmpera e tratamento térmico de um e dois revenimentos, resultando em diferentes quantidades de austenita retida, 2 e 22% respectivamente. Os valores para limite de escoamento, resistência à tração e parâmetro de redução de área em testes de tração são mostrados na Tabela 2.

É possível perceber que o aço com alta quantidade de austenita retida (AA) apresenta menor limite de escoamento, resistência à tração e parâmetro de redução de área. O aço com baixa quantidade de austenita retida (AB) com maior valor redução de área em comparação com a AA, revela ductilidade um pouco maior, o que é esperado, dado que o aumento da austenita retida tende a gerar deformação plástica. Neste caso, a queda da ductilidade do material pode ser explicada pelo fato da austenita retida possuir elevada capacidade de armazenar hidrogênio reversivelmente, podendo ocasionar fragilização do material [5].

Tabela 2 – Resultados dos testes de tração feitos com as amostras do aço inoxidável martensítico-ferrítico AB e AA. Adaptado de [5].

	Limite de escoamento (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Redução de área (%)
AIMF AB	843	918	77,3
AIMF AA	694	847	65,0

2.4.1 – Microestrutura dos aços inoxidáveis martensítico-ferríticos

A microestrutura dos aços inoxidáveis martensítico-ferríticos é resultado da sua elevada temperabilidade, obtida através da composição química. A presença de elementos de liga afeta o diagrama de formação das fases existentes, por exemplo o molibdênio é estabilizador da ferrita δ , assim reduz o campo austenítico e as chances de formar martensita após o resfriamento. Já o níquel é estabilizador da austenita, dessa maneira, seu teor controla a formação da martensita e presença de austenita retida na microestrutura final [5].

A Figura 3 apresenta o diagrama ternário Fe-Cr-C para um aço inoxidável com teor de carbono abaixo de 0,01% em peso. Variando-se a quantidade de cromo presente no aço e a temperatura à qual ele é submetido, diferentes microestruturas podem ser geradas. Com o aumento da temperatura até atingir o campo austenítico, pode-se obter martensita após têmpera. A região tracejada representa a transformação para teores de cromo de 12 a 14% em peso, à qual os aços inoxidáveis martensítico-ferríticos se encaixam, e corresponde à ferrita originada da solidificação e à martensita formada com o rápido resfriamento da austenita [5,16].

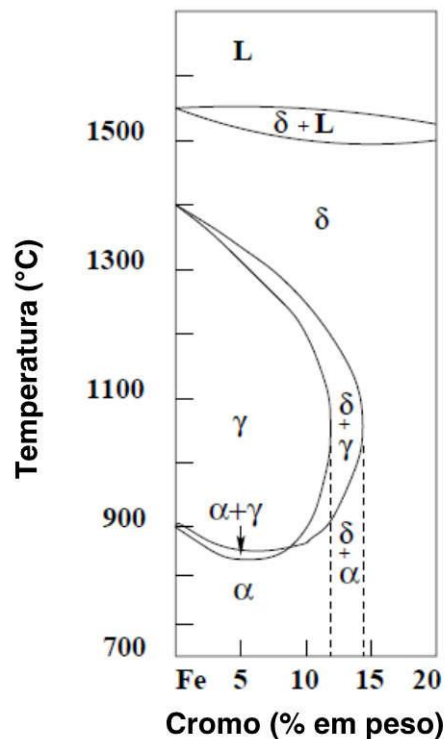


Figura 3 – Diagrama ternário Fe-Cr-C para teor de C abaixo de 0,01% em peso. Adaptado de [16].

Tendo em vista o diagrama explicado anteriormente, o resultado da microestrutura do aço do presente trabalho, após solubilização no campo austenítico e têmpera ao ar, é a combinação da fase predominante martensita (~78%) e ilhas de ferrita (~22%). Essa martensita formada inicialmente possui dureza elevada, dessa forma, é necessário fazer um tratamento térmico de revenimento, que resulta em uma microestrutura com maior ductilidade e tenacidade. Durante o resfriamento rápido, uma parte da austenita não tem tempo para se transformar e fica presa entre as ripas da martensita, levando à formação de austenita retida.

Na Figura 4 (a), tem-se um aço inoxidável martensítico-ferrítico que foi solubilizado e temperado (1000Q). A análise através do microscópio ótico permite ver a martensita em ripas, na cor marrom e a ferrita delta, em azul, não é possível observar austenita retida com o aumento usado. A imagem da Figura 4 (b) mostra a microestrutura do aço martensítico-ferrítico com pouca austenita retida (AB), onde estão presentes as fases martensita, ferrita delta e a austenita retida nas ripas da martensita, representada como pontos bem claros.

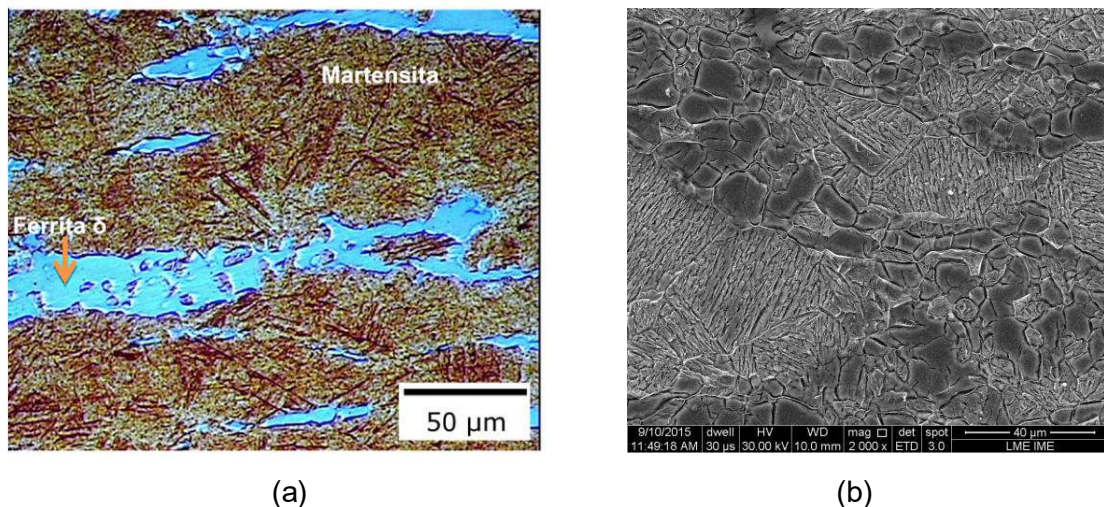


Figura 4 – Micrografias do aço inoxidável ferrítico martensítico (a) 1000Q com aumento de 100X, adaptado de [17] e (b) AB (baixa quantidade de austenita) com aumento de 2000X feito no MEV-FEG [5].

2.4.2 – Tratamento térmico e austenita retida

A quantidade de austenita retida presente em aços multifásicos motiva a busca do equilíbrio entre resistência e ductilidade para esses materiais. O aparecimento da austenita retida ocorre após a têmpera ou após o tratamento térmico de revenimento, sendo que, com o revenimento em temperaturas entre A_{C1} e

A_{C3} (região intercrítica), a austenita retida que já existia no aço pode aumentar em quantidade [18]. Tanto o tratamento de têmpera, como o de revenimento pode fazer com que elementos estabilizadores da austenita, como carbono e níquel, segreguem para dentro de grãos austeníticos, aumentando, assim, a estabilidade da austenita formada em altas temperaturas. Com isso, esta permanece estável, após o resfriamento, em temperatura ambiente [18].

O ciclo térmico dos aços inoxidáveis martensítico-ferríticos consiste primeiramente em uma solubilização e posterior têmpera, resultando em uma microestrutura dura e resistente que pode conter pequena quantidade de austenita retida. Para melhorar as propriedades mecânicas do material, faz-se o tratamento de revenimento, onde o aço é aquecido à temperatura intercrítica, nesse momento, martensita pode se transformar em austenita, chamada de austenita reversa. Quanto maior a temperatura, maior a quantidade de austenita reversa no aquecimento, sendo que esta pode se transformar em uma nova martensita ou obter estabilidade a partir dos elementos de liga, e ficar retida nas ripas da matriz martensítica, após o resfriamento [18].

Diferentes temperaturas de revenimento, tempos de realização do tratamento térmico e composições químicas dos aços, resultam em diferentes teores de austenita retida na microestrutura final, e como a quantidade de austenita retida na microestrutura está intimamente relacionada com as propriedades mecânicas exibidas pelo aço, esses fatores tornam-se tema de muitos estudos.

Em uma pesquisa feita por ZOU *et al.* [19] sobre a influência da têmpera em aços inoxidáveis supermartensíticos 00Cr13Ni4Mo, foi realizado tratamento térmico dos materiais de 520 a 720°C por 3 horas e resfriamento ao ar. Ele mostrou que a quantidade de austenita retida aumenta com a temperatura de revenimento, até atingir um máximo em 600°C, após esse valor, o teor de austenita retida começa a decrescer, como é visto no gráfico da Figura 5. Isto se deve ao aumento da quantidade de austenita reversa com o aumento da temperatura de revenimento. Em baixas temperaturas, até 600°C, locais contendo Ni são preferenciais para a nucleação de austenita reversa, dando origem à uma austenita rica em soluto e com baixa temperatura M_s , assim, essa fase é bem estável à temperatura ambiente. Já para temperaturas acima de 600°C, a nucleação dessa fase não ocorre preferencialmente em locais contendo Ni, então, após o resfriamento, essa austenita menos estável se transforma em martensita temperada. Neste estudo ainda foi relatado que, para temperaturas entre 680 e 720°C, a austenita começa a ficar menos estável e se transformar em martensita no resfriamento até temperatura

ambiente, com isso há aumento da resistência à tração e diminuição do alongamento.

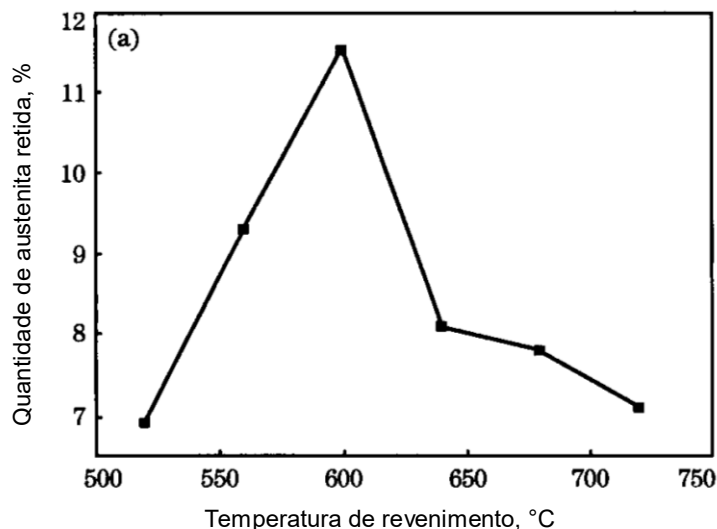


Figura 5 – Variação de curva para austenita retida em revenimento a diferentes temperaturas, mantido por 3 horas. Adaptado de [19].

Sicupira *et al.* [13] estudaram o efeito do volume de austenita retida presente em aços inoxidáveis supermartensíticos que passaram por dois revenimentos em temperaturas diferentes. O revenimento secundário das amostras foi em temperaturas variando de 600 a 800°C por 1 hora. Os autores avaliaram uma característica importante dos aços, o campo coercitivo, que pode ser relacionado com a densidade de discordâncias e tamanho de grão, além disso, também avaliaram a microdureza Vickers. A Figura 6 apresenta um gráfico do campo coercitivo e da microdureza Vickers para o aço supermartensítico em função da temperatura de revenimento. A partir desse gráfico pode ser observado que os dois parâmetros possuem um mínimo em 600°C, segundo os autores, isso se deve ao aumento da quantidade de austenita retida que é formada nessa temperatura. A partir de 600°C, há maior quantidade de martensita, esta contribui para o aumento da dureza e do campo coercitivo.

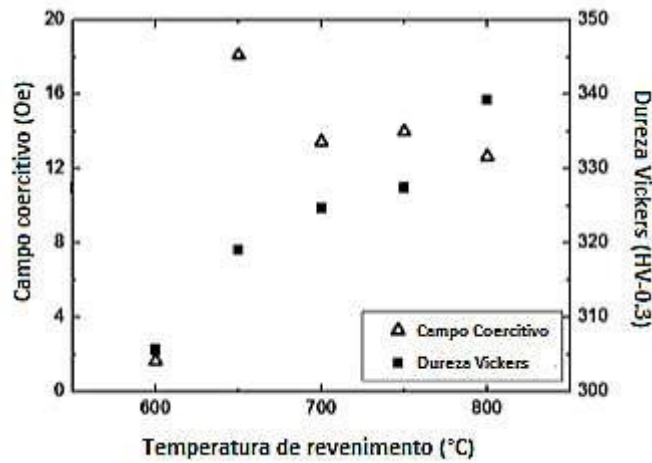


Figura 6 – Evolução do campo coercitivo e microdureza Vickers com a temperatura do segundo revenimento. Adaptado de [13].

Mesquita *et al.* [20] investigaram o comportamento de dois aços supermartensíticos com diferentes quantidades de austenita retida, das classes 1,4418 e 1,4542 SS, em meio contendo cloretos e H_2S . Neste caso, foi observado um aumento da resistência à corrosão por pites com o aumento da quantidade de austenita retida, no aço em uma solução contendo cloretos, como é apresentado no gráfico da Figura 7. Esse fato já era esperado pelos autores, pois a austenita é mais resistente à corrosão do que a martensita ou a ferrita, na maioria das condições de serviço. Em meios agressivos, a elevada estabilidade da austenita retida se deve à presença do níquel.

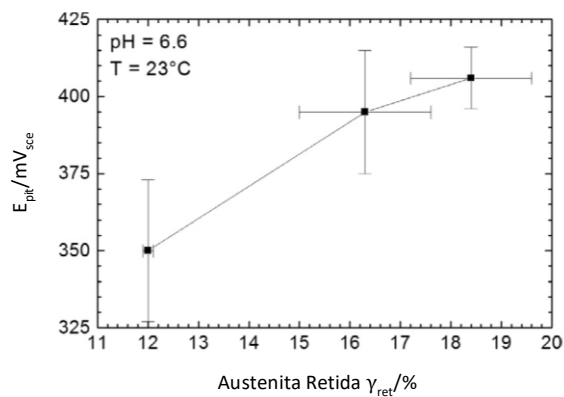


Figura 7 – Potencial de pite E_{pit} em função da quantidade de austenita retida para o aço 1,4418 SS. Adaptado de [20].

2.4.3 – Principais elementos de liga

Tendo em vista que as excelentes propriedades dos aços inoxidáveis são obtidas através da combinação dos elementos de liga com os tratamentos térmicos aplicados, o constante desenvolvimento dos aços para utilização em ambientes cada vez mais agressivos, resulta em composições de aços complexas [21].

O **chromo (Cr)** apresenta como uma das suas principais características, a capacidade de formação de um filme de óxido passivo que protege contra a corrosão. Para isso, ele é adicionado em quantidades superiores a 12% em peso, dando origem à classe dos aços inoxidáveis. Presente em grandes quantidades, o cromo pode formar carbeto e fases intermetálicas deletérias, como a fase sigma, reduzindo a resistência à corrosão, ductilidade e tenacidade do material e aumentando a dureza [12,22].

O **níquel (Ni)** é estabilizador da austenita em temperatura ambiente, pois ele faz com que a temperatura de transformação martensítica fique abaixo da temperatura ambiente, com isso obtém-se austenita retida. Ele pode atuar no refino de grão e reduz a temperatura de transição dúctil-frágil, fatores que melhoram as propriedades do aço. Elevada quantidade de níquel, no entanto, pode elevar a dureza do material, o que gera problemas para aços que precisam operar com alta ductilidade. Para manter as boas propriedades dos aços inoxidáveis é feito um ajuste dos teores de cromo, níquel e nitrogênio, obtendo-se, assim, proporções desejadas de martensita, austenita retida e ferrita delta [22].

O **molibdênio (Mo)** exerce o efeito de estabilizar a ferrita, reduzindo o campo de formação da austenita. Sua adição atua de forma positiva ao formar uma camada de óxido passiva, que promove a redução da taxa de corrosão uniforme, aumenta a resistência à corrosão localizada em temperaturas elevadas e à corrosão sob tensão induzida por sulfetos. Entretanto, a adição de molibdênio acima de 4% pode levar à formação de fases indesejadas, como a fase Chi [12].

O **carbono (C)** é um elemento fortemente estabilizador da austenita. Um de seus efeitos é o endurecimento do aço por tratamento térmico, resultando na formação de martensita com elevada dureza que garante resistência em alta temperatura. Contudo, a alta dureza da martensita resulta na susceptibilidade à fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão induzida por sulfetos. Além disso, quando o carbono está em excesso, ele pode reagir com o cromo, formando carbeto que precipitam no contorno de grão austenítico, facilitando a ocorrência de corrosão intergranular do aço. Para evitar tais problemas, o carbono deve estar

presente em baixas quantidades nos aços supermartensíticos, em torno de 0,01% [22].

O **nitrogênio (N)** exerce um grande efeito de endurecimento por solução sólida. Pode formar nitreto de cromo e nitretos com titânio, nióbio ou vanádio, estes evitam problemas relacionados à sensitização, garantindo a resistência à corrosão do aço. O nitrogênio é um forte estabilizador da austenita, podendo, assim, substituir o níquel já que tem menor custo e atua de maneira mais efetiva. A presença de nitrogênio melhora a resistência à corrosão localizada, por pites e frestas [12,15].

O **manganês (Mn)** pode ser adicionado para substituir o níquel. Ele aumenta a resistência mecânica do aço combinado com uma melhora na ductilidade. Na presença de enxofre, o manganês forma sulfeto de manganês (MnS). Assim, evita a formação do composto FeS, de baixo ponto de fusão, e promove um aumento na resistência à corrosão por pites devido à sua morfologia e composição. Contudo, a quantidade adicionada deve ser controlada, já que o MnS pode ser prejudicial à tenacidade [15, 22].

O **silício (Si)** atua no sentido de aprimorar a resistência à oxidação em altas temperaturas. Durante o refino do aço, ele é um ótimo desoxidante. Pelo fato de ser estabilizador de ferrita, deve ser adicionado em baixa quantidade, abaixo de 1% [12,15].

2.4.4 – Precipitação

A presença de alguns elementos no aço inoxidável, combinada com o tratamento térmico empregado e condições de operação, pode levar à precipitação de algumas fases. Essas fases influenciam as propriedades mecânicas do material, podendo levar a um endurecimento e aumento da resistência, quando há precipitação finamente dispersa, ou exercem um efeito deletério, como por exemplo, as fases chi e sigma que causam perda de tenacidade, e carbeto de cromo que levam à perda da resistência à corrosão ao retirar o cromo da matriz. Tendo em vista que se busca sempre um aprimoramento dos materiais, a formação desses precipitados é objeto de grande interesse na literatura [5].

2.4.1.1 – Fase chi (χ , Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀)

Aços com elevado teor de molibdênio podem sofrer uma perda de resistência, limite de escoamento e resistência à corrosão quando este elemento

reage com outros formando a fase χ . A fase χ é paramagnética e possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. Dependendo do tratamento térmico, da temperatura aplicada e do tempo de permanência, esses precipitados podem ser de tamanhos diferentes e apresentar diferentes distribuições, sendo que a precipitação é acompanhada por um aumento no parâmetro da rede. Com a precipitação da fase χ nos contornos de grão, essas regiões ficam empobrecidas em cromo (sensitização), podendo vir a sofrer corrosão intergranular [23]. A Figura 8 apresenta uma micrografia da fase χ precipitada no contorno de grão de um aço duplex.

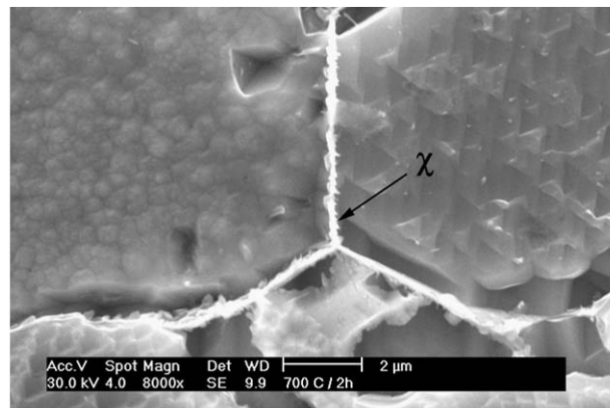


Figura 8 – Micrografia de microscópio eletrônico de varredura mostrando a fase chi precipitada em aço inoxidável duplex envelhecido a 700°C por 2 horas, seguido de têmpera em água [21].

A fase χ geralmente é encontrada junto com a fase σ , mas a primeira precipita nos contornos de grão das interfaces ferrita/ferrita preferencialmente à segunda, que precipita nos contornos de grão das interfaces ferrita/austenita e ferrita/ferrita. A fase χ é metaestável, assim suas partículas são consumidas com o tempo, originando a fase sigma. O diagrama TTP (tempo-temperatura-precipitação) da Figura 9 representa a cinética de precipitação das fases no aço, ele mostra que, em temperaturas de envelhecimento mais altas, tem-se preferencialmente a formação da fase σ , assim como para tempos mais longos em temperatura acima de 630°C [22].

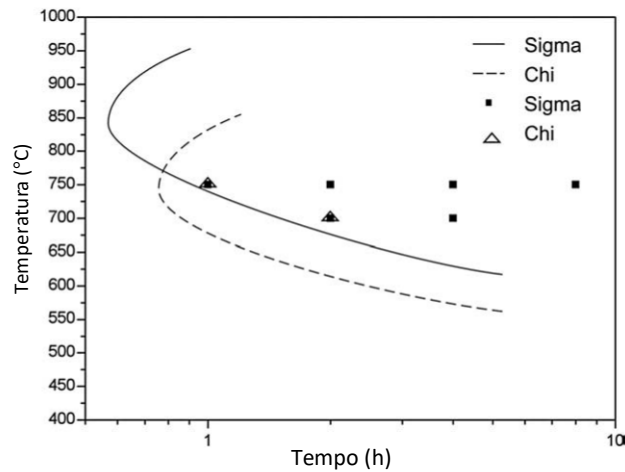


Figura 9 – Diagrama TTP semi-esquemático para precipitação das fases chi e sigma no aço inoxidável duplex. Adaptado de [21].

2.4.4.2 – Fase sigma (σ)

A fase σ é um composto intermetálico de ferro e cromo, em teores praticamente iguais, com certa quantidade de molibdênio. Ela pode ser formada em altas temperaturas, de 600 a 900°C, em aços inoxidáveis e sua estrutura cristalina é tetragonal [24]. Pelo fato de consumir cromo e molibdênio da matriz, essa fase reduz a resistência à corrosão [25], ela ainda danifica propriedades mecânicas, reduzindo a tenacidade, e com o aumento do seu teor, muda o tipo de fratura de transgranular para intergranular [26]. O carbeto do tipo $M_{23}C_6$ é conhecido como sendo precursor da fase σ , dessa forma, quando sua formação é retardada com a adição de elementos de liga, a fase σ também leva mais tempo para precipitar [27].

Na Figura 10 vê-se um diagrama esquemático que ilustra como ocorre o seu crescimento. A fase σ (t_1) é formada na interface austenita/ferrita, e com o tempo de envelhecimento (t_2), esse precipitado cresce preferencialmente do lado da ferrita, devido à elevada cinética de difusão do cromo e do molibdênio nesta fase. Dessa forma, a ferrita fica empobrecida destes elementos, originando a austenita secundária (t_2) [24].

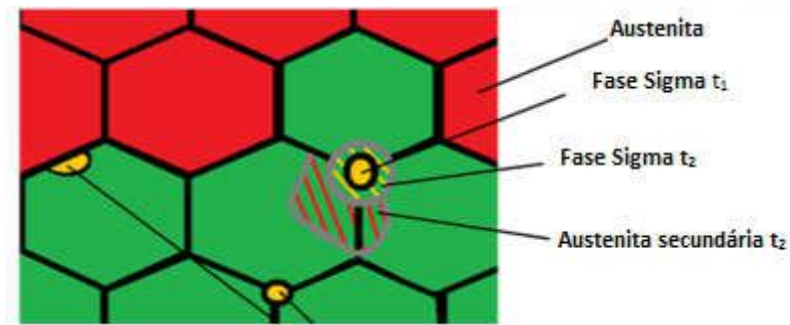


Figura 10 – Diagrama esquemático da precipitação e crescimento da fase sigma. Adaptado de [24].

O fato da formação e evolução da fase σ serem dependentes do tempo e da temperatura, é usado como motivação para muitos estudos de investigação da microestrutura de materiais. Perron *et al.* [25] analisaram o aço inoxidável austenítico (316Nb) submetido a diferentes tratamentos isotérmicos. Após os tratamentos, observou-se que a precipitação da fase σ , em condição de equilíbrio, na ferrita δ foi rápida, podendo ser seguida pela decomposição eutetóide, em σ mais austenita secundária. A fase precipitada nas diferentes condições pode ser observada nas micrografias da Figura 11 e, em análise mais aprofundada, foi relatado que a fase σ pode apresentar composições químicas distintas. Quando ocorreu a decomposição eutetóide ela apresentou-se rica em cromo (Cr) e ferro (Fe), provenientes da ferrita, e pobre em níquel (Ni), comparada com a matriz austenítica, já quando precipitou em equilíbrio, ela estava rica em molibdênio (Mo) e Ni, podendo ser enriquecida em Mo transportado pelo contorno de grão austenítico.

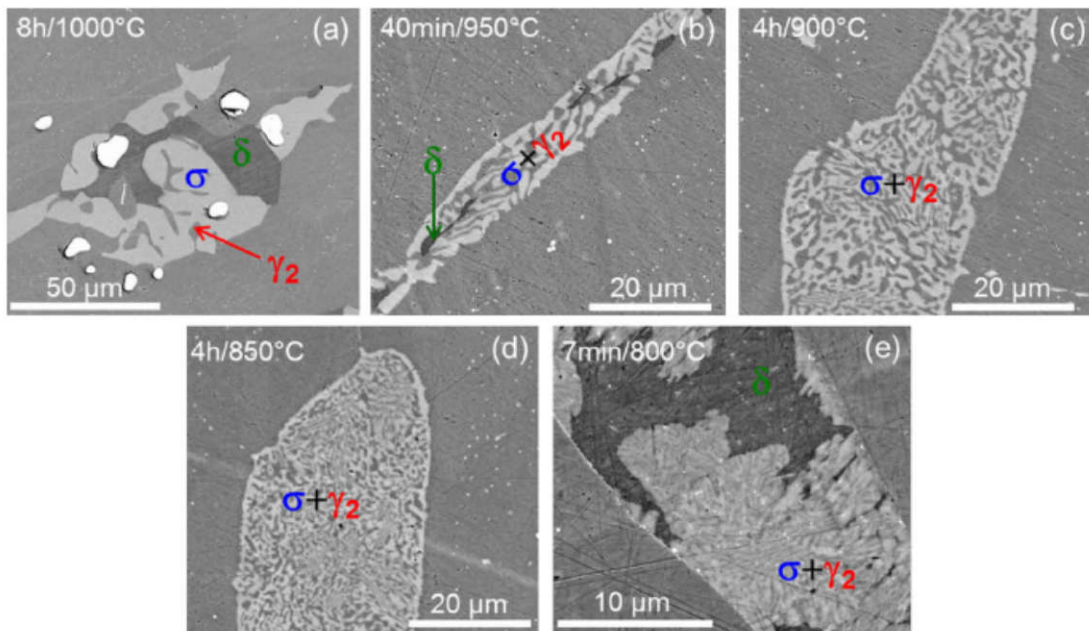


Figura 11 – Micrografias de microscópio eletrônico de varredura do aço inoxidável austenítico (316Nb) após diferentes tratamentos isotérmicos com ferrita δ residual e fase sigma precipitada. (a) 8 h/1000°C; (b) 40 min/950°C; (c) 4 h/900°C; (d) 4 h/850°C; (e) 7 min/800°C. A ferrita δ , austenita secundária e fase sigma estão representadas em cinza escuro, cinza médio e cinza claro, respectivamente. Os precipitados de Nb(C,N) estão representados pela cor branca [25].

Warren *et al.* [24] estudaram a evolução da fase σ no aço duplex 2205 com envelhecimento nas temperaturas entre 750-850°C, por períodos superiores a 100 horas. Os autores fizeram mapas de fases em EBSD para uma amostra de aço duplex submetido a tratamento térmico a 800°C por 1 hora, como mostra a Figura 12. A microestrutura é representada por austenita em vermelho, ferrita em verde e a fase σ em amarelo, mostrando uma distribuição típica da fase σ , com precipitação na interface austenita/ferrita, no contorno de grão ferrítico, em junção tripla e fase σ de maior tamanho ao redor de austenita secundária.

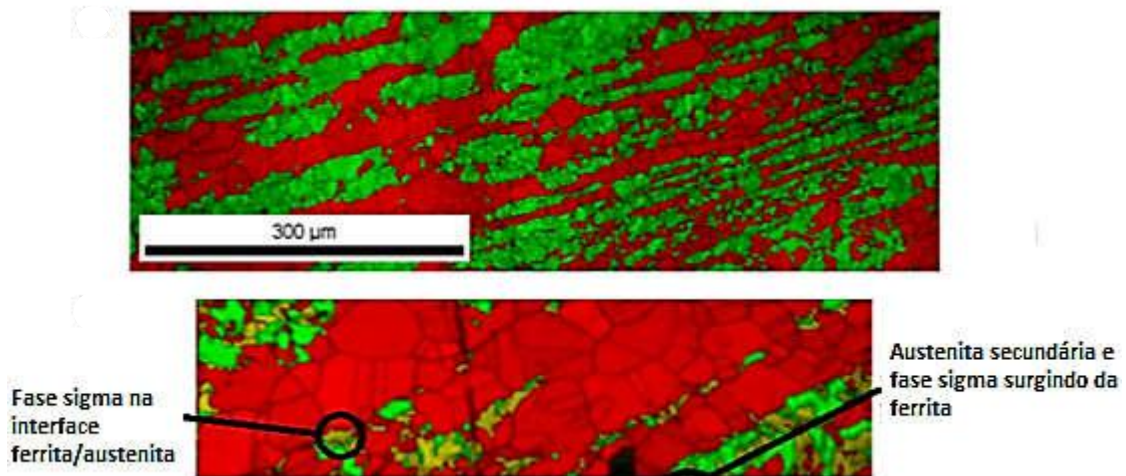


Figura 12 – Mapa de fases em EBSD para o aço duplex envelhecido a 800°C por 1 h. Adaptado de [24].

2.4.4.3 – M_7C_3

Quando o teor de carbono presente no aço é elevado, pode ocorrer a precipitação de carbeto do tipo M_7C_3 , de estrutura hexagonal, nos contornos de grão [30]. Esse precipitado é formado em altas temperaturas, em torno de 700°C, a partir da dissolução de outros e pode coexistir com precipitados distintos, como o $M_{23}C_6$. Em temperaturas mais baixas, o M_7C_3 se decompõe, fornecendo elementos para a formação de precipitações mais estáveis [15].

2.4.4.4 – $M_{23}C_6$

Com estrutura cfc, o carbeto do tipo $M_{23}C_6$ é formado em altas temperaturas a partir da associação de átomos de carbono com aglomerados ou durante o revenimento e necessita de tempo para nuclear [27]. Dependendo do local da precipitação, os carbeto assumem determinada forma, caso eles sejam formados em contornos de grãos planares eles estão em quantidade numerosa e possuem forma triangular, do contrário, se são formados em contornos de grãos serrilhados, são poucos e com forma planar ou facetada. Além disso, a formação de carbeto triangulares é favorecida com o aumento da desorientação dos contornos. Como os carbeto planares possuem menor energia interfacial associada, eles oferecem menos prejuízo à resistência à fadiga do material ao compará-los com os precipitados triangulares. O $M_{23}C_6$ pode trazer problemas às propriedades mecânicas e de corrosão do material. Então a sua formação pode ser retardada com a adição de elementos de liga no aço. Um exemplo é o nitrogênio, que desestabiliza

esse composto quando passa a substituir o carbono. Outra estratégia utilizada é a adição de elementos forte formadores de carbeto do tipo MC, consumindo, assim, preferencialmente o carbono em comparação ao $M_{23}C_6$. Dessa forma o cromo da matriz não será consumido, evitando o problema de sensitização. Tem-se ainda que a energia interfacial do MC é menor, então há menor comprometimento das propriedades mecânicas [27].

Zhang *et al.* [18] investigaram a quantidade de austenita retida formada durante o revenimento a 620°C em aços inoxidáveis supermartensíticos Fe-13%Cr-4%Ni. Foi observado que a quantidade de austenita retida cresce de forma parabólica com o tempo que o material permanece em alta temperatura, até atingir um máximo em aproximadamente 5 horas, depois decresce. Com a realização do tratamento térmico também foi notado precipitação do $M_{23}C_6$ na austenita retida, em todas as amostras, e o crescimento deste carbeto de 50 a mais de 100 nm quando o tempo de revenimento vai de 1 a 10 horas, o que pode ser visto na Figura 13. A formação e crescimento do precipitado acarretam o consumo de carbono e cromo da austenita reversa, fazendo com que o parâmetro de rede e o teor de cromo desta, diminuam quando o tratamento dura mais que 5 horas. Além disso, o efeito estabilizador que o carbono exerce sobre a austenita reversa fica prejudicado, então mais austenita reversa se transforma em martensita, reduzindo a quantidade de austenita retida.

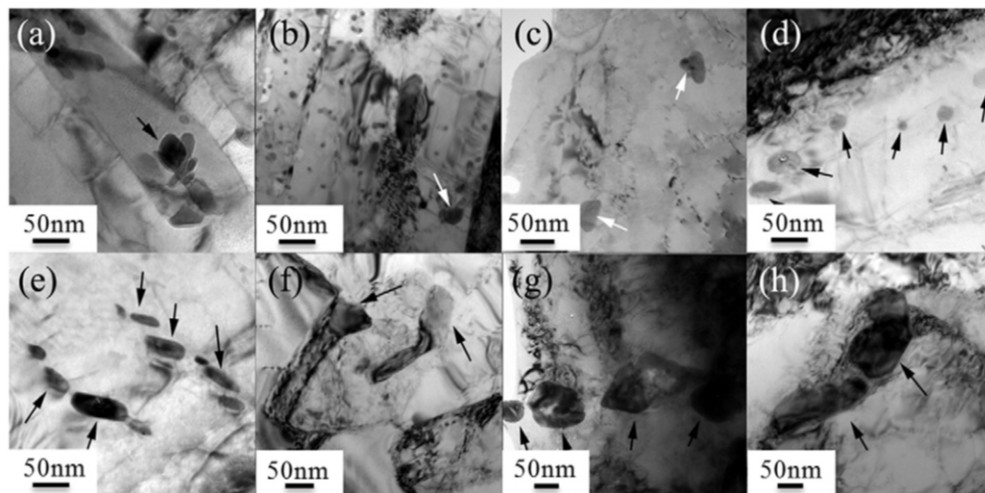


Figura 13 – Imagens de microscópio eletrônico de transmissão da morfologia do precipitado $M_{23}C_6$ nas amostras com diferentes tempos de revenimento (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 5 h, (e) 6 h, (f) 7 h, (g) 8 h, (h) 10 h [18].

2.4.4.5. – M₆C

Este é um tipo de carbeto frequentemente encontrado em aços inoxidáveis austeníticos e é rico em molibdênio. Ele possui estrutura cfc e tem capacidade de solubilizar uma pequena quantidade de nitrogênio. A formação do M₆C é facilitada em aços com alta presença de molibdênio, nitrogênio e nióbio [27].

2.4.4.6 – M(C,N)

Quando existem elementos com forte tendência de formar carbetos no aço inoxidável, há precipitação do tipo MC, que suprime a formação do M₂₃C₆ e evita a deterioração das propriedades mecânicas. Sabe-se que um material pode ser endurecido através da adição de elementos que provocam endurecimento por solução sólida ou da precipitação fina e dispersa de carbetos ou nitretos. Essa técnica é utilizada no aço inoxidável supermartensítico, onde o titânio é adicionado e forma carbonitretos que precipitam finamente na matriz martensítica e garantem melhorias nas propriedades mecânicas, como aumento da energia de impacto. Esses elementos estabilizadores, além de capturar o carbono, também têm como objetivo funcionar como endurecedores, contudo uma quantidade excessiva de nióbio e titânio pode levar à perda de ductilidade [15, 27].

2.5 – As fases e sua interação com o hidrogênio

A **martensita** é formada após um resfriamento rápido, no qual não se dá tempo para a difusão do carbono na austenita, dessa forma, ele fica preso gerando uma distorção da rede cristalina e formando uma estrutura tetragonal de corpo centrado. Essa fase apresenta elevada resistência mecânica e dureza, o que a torna desejável na formação do aço inoxidável martensítico-ferrítico, onde está presente em maior quantidade, sendo chamada de matriz. Como esse aço possui elevada temperabilidade, a têmpera pode ser feita ao ar e por causa do baixo teor de carbono a martensita formada é em ripas. A martensita apresenta em temperatura ambiente um coeficiente de difusão ao hidrogênio baixo e da ordem de $D_M=10^{-12}$ m²/s e certa solubilidade para o hidrogênio ($S_M=50$ mol/m³), com isso, o hidrogênio leva um tempo para percorrer o caminho e se solubilizar na matriz martensítica, mas as duas situações ocorrem.

A **ferrita delta (ferrita δ)** formada após a solidificação do aço do presente estudo permanece estável em temperatura ambiente. Os elementos de liga presentes nos aços, como o molibdênio, estabilizam essa fase, que apresenta estrutura cúbica de corpo centrado. Ela pode ser considerada benéfica ou maléfica, dependendo da sua fração volumétrica ou tipo de aço. No caso de aços inoxidáveis austeníticos ela minimiza o efeito da dissolução do cromo e previne a corrosão intergranular, o que é desejável. A ferrita δ normalmente é uma fase dúctil e bastante deformável mesmo à temperatura ambiente, contudo, quando há adição de elementos solúveis na liga, como o fósforo, ela pode tornar-se dura e frágil. Quando os grãos ferríticos são maiores eles reduzem a tenacidade do material no ensaio charpy [28]. Essa fase tem maior coeficiente de difusão ($D_{\alpha}=10^{-10}$ m²/s) que a martensita, e ao mesmo tempo menor solubilidade ($S_{\alpha}=0,1$ mol/m³), por isso deve haver um balanceamento ideal para controlar a difusão e consequente fragilização pelo hidrogênio nos aços.

Uma comparação entre as microestruturas dos aços inoxidáveis martensítico-ferríticos e dos aços inoxidáveis da família duplex pode ser feita. Ambos são considerados bifásicos, contudo, a análise das trincas formadas durante testes de tração, mostra que a direção de propagação das trincas é induzida por fatores diferentes, influenciados pelas microestruturas distintas. Nos aços duplex, compostos por ferrita mais austenita, o hidrogênio tende a se difundir preferencialmente na interface ferrita/austenita. Isto porque a ferrita difunde rápido o hidrogênio ($D_{\alpha}=10^{-10}$ m²/s) enquanto a austenita difunde muito mais lentamente ($D_{\gamma}=10^{-16}$ m²/s). Em contrapartida, a ferrita solubiliza pouco hidrogênio ($S_{\alpha}=0,1$ mol/m³) e a austenita tem coeficiente de solubilidade elevado ($S_{\gamma}=1000$ mol/m³), o que equivale a 10.000 vezes mais solubilidade na austenita. Por isso, a trinca percorre as interfaces das fases ferrita/austenita, locais onde há maior teor de hidrogênio, que reduz a energia interfacial deixando-as mais fragilizadas e fáceis de trincar (Figura 14 (a)). Nos aços martensítico-ferríticos este conceito pode ser levado em consideração, porém com alguns cuidados, isto porque, a diferença da difusividade e solubilidade da ferrita ($D_{\alpha}=10^{-10}$ m²/s e $S_{\alpha}=0,1$ mol/m³) e da martensita ($D_M=10^{-12}$ m²/s e $S_M=50$ mol/m³) não é tão grande, então o hidrogênio consegue se difundir e entrar em ambas as fases. Assim, a trinca irá se propagar na interface ferrita/martensita, mas não encontrará tanta dificuldade para continuar seu caminho pela martensita. Podendo percorrer a matriz até encontrar outra interface, como está evidenciado na Figura 14 (b).

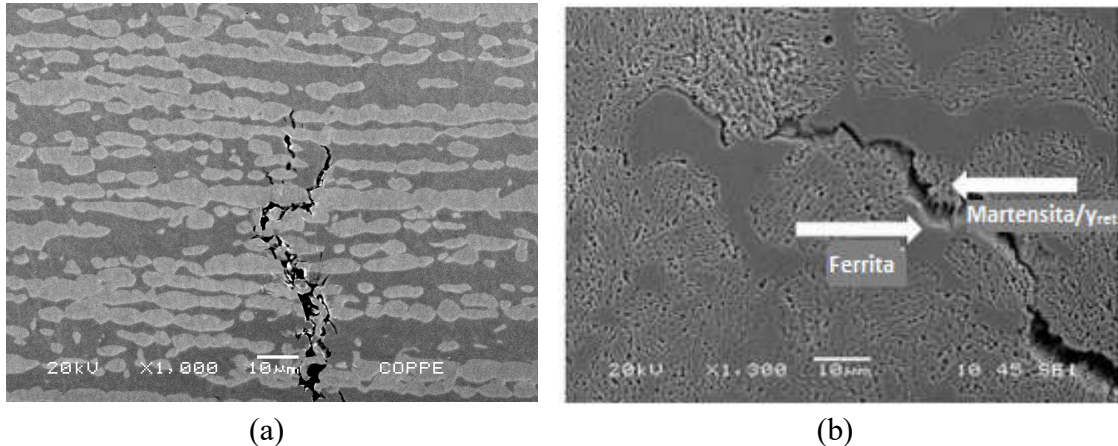


Figura 14 – Micrografias de trincas produzidas após testes de tração (a) de um aço inoxidável hiper duplex SAF 3207HD [12] (b) do aço inoxidável martensítico-ferrítico com 2% de austenita retida (AB) [5].

A **austenita retida** (γ_{ret}) localiza-se, nos aços inoxidáveis martensítico-ferríticos, nas ripas da martensita e possui solubilidade ao hidrogênio muito maior que a matriz [29], pois sua estrutura cúbica de face centrada faz com que mais elementos sejam comportados em sua rede cristalina [15]. Por outro lado, a difusividade do hidrogênio na austenita é baixa. Aços bifásicos que possuem austenita retida, apresentam a habilidade de aprisionar elementos, como o hidrogênio. Esse aprisionamento pode ser reversível ou irreversível. O primeiro caso ocorre quando a força de ligação do hidrogênio e a energia de ativação para a liberação do hidrogênio são baixas, enquanto o caso irreversível é observado quando esses fatores são altos. As características reveladas pela austenita retida fazem com que ela seja considerada um aprisionador reversível e irreversível [31].

Foi relatado por Gesnouin *et al.* [32], para um aço martensítico 13CrNiMo, que com o aumento da temperatura de revenimento de 400 a 670°C, o coeficiente de difusão aparente do hidrogênio no aço diminui. Isto se deve ao fato do aumento da porcentagem de austenita retida formada na microestrutura durante o tratamento térmico, já que essa fase apresenta difusividade ao hidrogênio bem mais baixa que a matriz martensítica.

No trabalho de Garcia [5], o aço inoxidável martensítico-ferrítico com diferentes quantidades de austenita retida (2% (LRA – *Low Retained Austenite*), 7% (RA – *Retained Austenite*) e 22% (HRA – *High Retained Austenite*)) foi estudado através da técnica de dessorção à temperatura programada (TDS), com o objetivo de investigar as características dos sítios aprisionadores. Concluiu-se que há uma tendência do aumento da temperatura de dessorção, ou seja, da temperatura máxima de liberação do hidrogênio, com o aumento da austenita retida, como pode

ser visto na Figura 15. O pico da primeira deconvolução corresponde ao hidrogênio que é aprisionado reversivelmente, indicando a presença de hidrogênio difusível, e quanto mais alta a temperatura de liberação, mais forte é o aprisionamento. Os experimentos ainda revelaram um pico para altas temperaturas, indicando que a austenita retida também exerce a função de aprisionador irreversível.

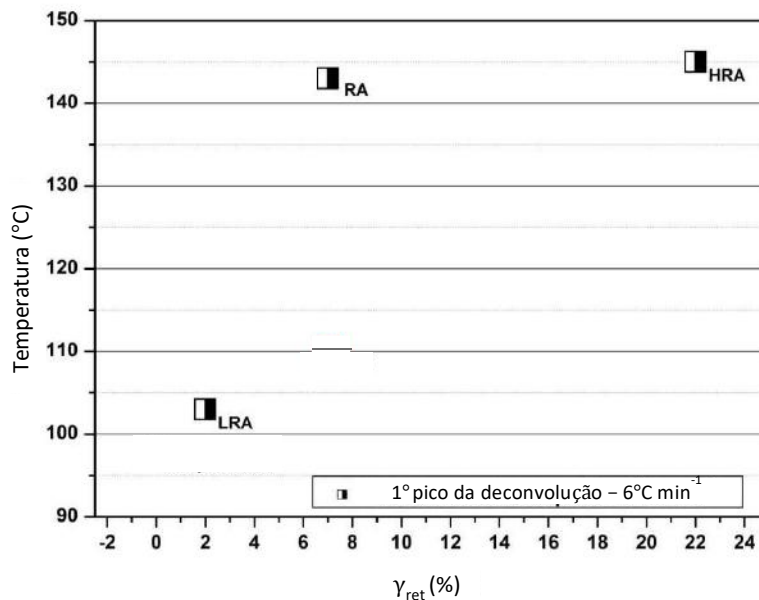


Figura 15 – Temperatura de dessorção do primeiro pico da deconvolução versus % de austenita retida. Adaptado de [5].

Se por um lado, a baixa difusividade que a austenita retida oferece ao hidrogênio, pode ser benéfica ao material, por outro, ela pode causar a fragilização por hidrogênio devido à alta solubilidade, superior à da martensita. Solheim *et al.* [29] realizaram testes de tração em aços inoxidáveis supermartensíticos com diferentes teores de austenita retida para avaliar o efeito da austenita na trinca por hidrogênio. Observaram que amostras com maiores quantidades de austenita retida, após passarem por hidrogenação, apresentaram uma redução da ductilidade bem maior comparadas à amostras com baixa porcentagem de austenita retida. A ductilidade foi medida pela redução de área dos corpos de prova no teste, e ao fazer a comparação dos resultados para um mesmo aço com e sem austenita retida, o resultado após hidrogenação apresenta uma queda brusca no valor para o aço com austenita. Os autores também concluíram que a quantidade de hidrogênio solubilizado nas amostras com mais austenita retida foi maior, o que realce a alta solubilidade da austenita retida.

Por apresentar esses efeitos de melhorias ou prejuízos aos materiais, a presença da austenita retida deve ser amplamente estudada.

2.6 – Interação do hidrogênio com metais e ligas

O hidrogênio, por ser um átomo pequeno, apresenta grande mobilidade na rede cristalina dos materiais. Ele ocupa os sítios intersticiais e por isso seu mecanismo de difusão é através dos interstícios [33]. Estruturas que operam em ambientes com presença de pressão de hidrogênio, estão sujeitas à ocorrência desse mecanismo, no qual o hidrogênio consegue permear e fragilizar o aço.

A ferrita, com estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), a austenita, com estrutura cúbica de faces centradas (cfc), e a martensita revenida de baixa tetragonalidade, composta por ferrita mais carbonetos, apresentam diferentes taxas de difusão e solubilidade ao hidrogênio de acordo com o tipo do sítio, que pode ser tetraédrico ou octaédrico. A Figura 16 apresenta a localização do hidrogênio em estruturas cristalinas com sítios tetraédricos e octaédricos. Sabe-se que na ferrita, o hidrogênio tem difusão preferencial nos sítios tetraédricos, diferentemente de outros átomos intersticiais, como carbono e nitrogênio. Já na austenita, o hidrogênio ocupa os sítios octaédricos e possui menor energia de dissolução, o que faz com que ele tenha maior solubilidade nesta fase [31,34].

Quando aços com microestrutura composta por martensita (com ou sem ferrita) são levados a tratamentos térmicos, resultando no aparecimento de austenita retida dispersa na matriz, ocorre um aumento da solubilidade e diminuição da difusividade do hidrogênio em comparação aos valores apresentados anteriormente. Isto ocorre, porque, em comparação com a estrutura ccc, a estrutura cfc, da austenita, apresenta mais posições intersticiais e de maior tamanho para o átomo se solubilizar. Além disso, o fator de empacotamento da estrutura cfc (74%) é maior que o da ccc (68%). Isso gera uma estrutura mais fechada, mais difícil de ser superada/ atravessada, o que diminui a taxa de difusão. Devido à significativa diferença entre solubilidade e difusividade para as fases, a austenita é considerada um aprisionador eficaz de hidrogênio em aços martensíticos com ou sem ferrita [29].

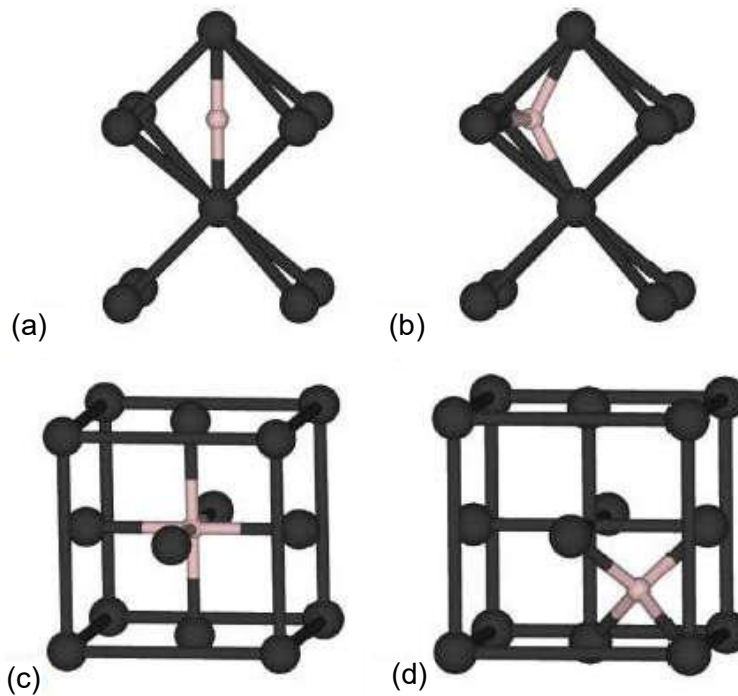


Figura 16 – Estrutura atômica para a dissolução de hidrogênio na (a) ferrita, sítio octaédrico, (b) ferrita, sítio tetraédrico, (c) austenita, sítio octaédrico e (d) austenita, sítio tetraédrico. Adaptado de [34].

Para uma melhor compreensão da fragilização que o hidrogênio provoca nos aços, é necessário entender como acontece seu ingresso, difusão e aprisionamento [35]. O hidrogênio presente no meio pode ser oriundo da proteção catódica, da pressão parcial de gás hidrogênio ou ser subproduto da corrosão do H_2S . Sua interação com metais e ligas ocorre de forma efetiva através de quatro etapas, representadas na Figura 17. As esferas rosas representam os átomos de hidrogênio, enquanto as esferas cinzas representam os átomos que compõem o metal. O hidrogênio molecular do ambiente tem seu primeiro contato com o metal através da sua superfície, onde ocorre a adsorção física (etapa 1), a partir daí o hidrogênio pode se dissociar, formando 2 átomos de hidrogênio e elétron, o que é chamado de adsorção química (etapa 2). Assim, o átomo de hidrogênio pode seguir dois caminhos, se recombinar formando uma molécula que voltará à atmosfera ou ser absorvido pelo material (etapa 3). Após a absorção ocorre a difusão (etapa 4) do hidrogênio atômico e sua interação com defeitos, lacunas, precipitados e partículas de segunda fase.

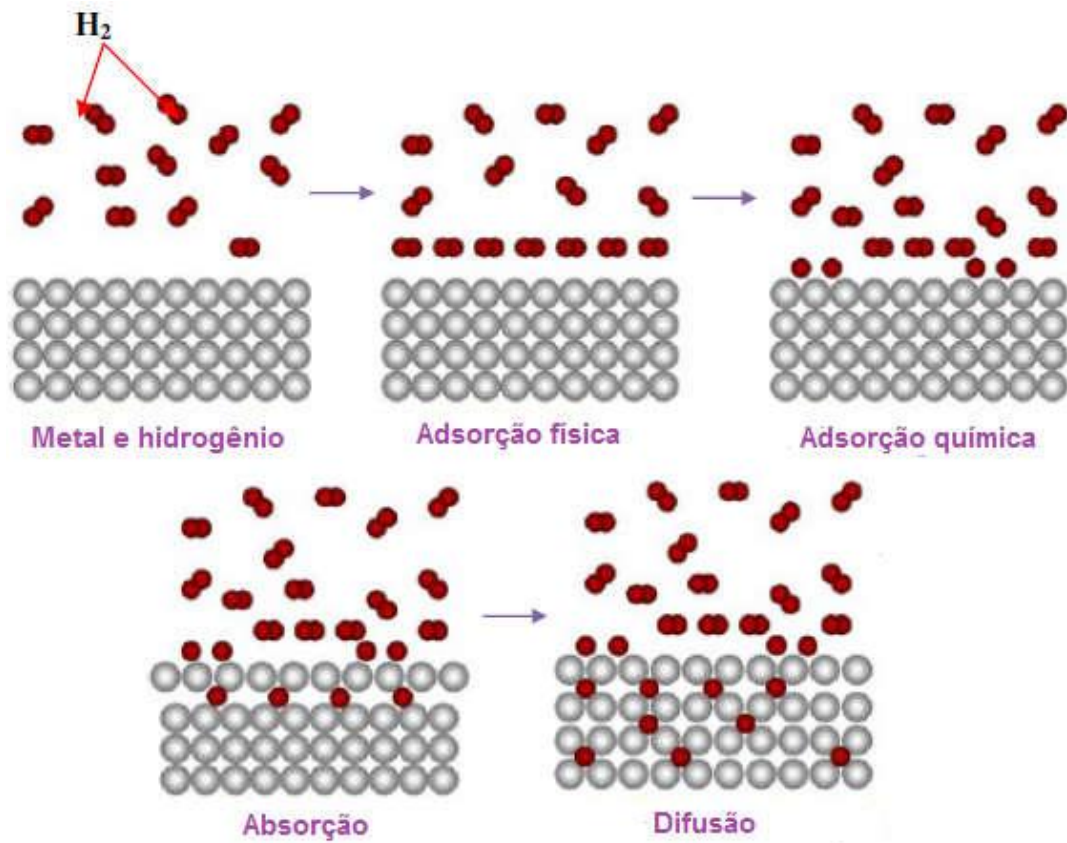
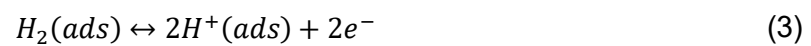


Figura 17 – Representação das quatro etapas da dissolução do hidrogênio. Adaptado de [33].

As etapas de adsorção, dissociação, absorção e difusão são caracterizadas pelas reações de (2) a (5) a seguir [36]:



Fatores como rugosidade e impurezas podem afetar a cinética das etapas explicadas anteriormente, e a cinética global do processo de dissolução do hidrogênio no metal, representada pela reação (6), pode ser controlada por uma ou mais dessas reações [36].



2.6.1 – Solubilidade do hidrogênio

A **solubilidade K** (molH/m³) de um material é determinada pela quantidade de hidrogênio presente na rede cristalina, que se dissolve ao ocupar sítios intersticiais, garantindo um equilíbrio dinâmico. Para sua determinação, o equilíbrio entre a molécula de hidrogênio e átomos de hidrogênio em um metal é considerado, como vê-se na reação (7) [37]:



Esta relação pode ser usada para outros gases também diatômicos. No equilíbrio, o potencial químico do gás deve ser igual ao potencial químico do hidrogênio dissolvido:

$$\frac{1}{2}\mu_{H_2} = \mu_H \quad (8)$$

Assume-se que quando o hidrogênio atômico se dissolve no material, ele se comporta como uma solução e, para o tempo inicial, a real relação do hidrogênio com o meio pode ser expressa pela equação (9):

$$\frac{1}{2}(\mu_{H_2} + RT \ln f) = \mu_H + RT \ln c_L \quad (9)$$

Sendo c_L a concentração de hidrogênio dissolvido na rede cristalina do metal, μ o potencial químico do gás, f a fugacidade, R a constante universal dos gases e T a temperatura em Kelvin. A fugacidade representa a atividade de um gás real e pode ser expressa em função da pressão e da temperatura.

Relaciona-se a diferença dos potenciais químicos do estado estacionário do átomo e do gás de hidrogênio, com a diferença da entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) de formação do hidrogênio atômico no material:

$$\mu_H - \frac{1}{2}\mu_{H_2} = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

A concentração de hidrogênio dissolvido na rede cristalina dos metais em equilíbrio com o gás do meio pode ser determinada relacionando-se as equações (9) e (10), assim, chega-se a:

$$c_L = K \cdot f^{0.5} \quad (11)$$

A equação de Arrhenius, dada na fórmula (12), é usada para determinar o valor da solubilidade de materiais em contato com hidrogênio gasoso. Pode ser observado que a solubilidade é função da temperatura e independe da fugacidade (pressão), diferentemente da concentração de hidrogênio (c_L), que depende tanto da temperatura, como da fugacidade. Além disto, a concentração se refere ao conjunto de átomos de hidrogênio na rede cristalina e nos sítios aprisionadores.

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (12)$$

Tem-se que ΔH é a entalpia de formação dos átomos de hidrogênio no metal (kJ/mol), T a temperatura em Kelvin e R a constante universal dos gases (8,314 J/molK).

2.6.2 – Permeabilidade do hidrogênio

A **permeabilidade Φ** (molH/m.s) do hidrogênio pode ser definida como o transporte difusional de átomos no material no estado estacionário que ocorre devido à uma diferença de pressão [37]. Essa medida fornece a informação de quantos mols de hidrogênio passam por uma unidade de medida em certo tempo [15].

Para o calcular a permeabilidade, sabe-se que a primeira Lei de Fick para difusão é [37]:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (13)$$

Assumindo um estado estacionário, obtém-se:

$$J_\infty = D \frac{(c_{x=0} - c_{x=L})}{L} \quad (14)$$

Onde que J_∞ é o fluxo de átomos no estado estacionário, D é a difusividade, c é a concentração e x é a posição em uma amostra de espessura L . Se a pressão parcial de hidrogênio for considerada desprezível de um lado da amostra ($c_{x=L} = 0$) e o equilíbrio químico para um gás real for como na equação (11), a equação do fluxo pode ser expressa como:

$$J_\infty = \frac{DK}{L} f^{1/2} \quad (15)$$

A permeabilidade é o produto DK e pode ser escrita como:

$$\Phi = DK \quad (16)$$

Esse parâmetro é termicamente ativado, sendo assim, segue uma dependência do tipo Arrhenius com a temperatura que pode ser expressa na forma geral:

$$\Phi = \Phi_0 \exp\left(\frac{-E_\phi}{RT}\right) \quad (17)$$

Na qual Φ_0 é a permeabilidade máxima e E_ϕ é a energia de ativação para ocorrer o mecanismo de permeabilidade. Admitindo que o transporte de hidrogênio nos metais é governado por difusão, é possível encontrar os valores para solubilidade, permeabilidade e difusividade [37].

2.6.3 – Difusividade do hidrogênio

A **difusividade D** (m^2/s) do hidrogênio no metal é um fator importante a ser pesquisado, pois a partir deste mecanismo, pode ocorrer fratura do material em questão, impulsionada pelo fenômeno de fragilização por hidrogênio. A difusão do hidrogênio acontece através dos sítios intersticiais e o coeficiente de difusividade é influenciado por fatores externos e internos, como proteção catódica, temperatura, óxidos na superfície, composição e microestrutura do material [31].

A difusividade, da mesma forma que a permeabilidade, é termicamente ativada e pode ser escrita como uma equação do tipo Arrhenius (18):

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (18)$$

Onde D_0 é o coeficiente de difusão intrínscico da rede cristalina independente da temperatura, E_D a energia de ativação do mecanismo de difusão, R a constante ideal dos gases e T a temperatura.

Uma das técnicas utilizadas para determinar os coeficientes de difusão dos aços é o ensaio de permeação eletroquímica [35]. O estado transiente da curva de permeação do hidrogênio no ensaio é representado pela segunda Lei de Fick, equação (19):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (19)$$

A partir desta fórmula, encontra-se uma equação para calcular o coeficiente de difusão aparente (D_{app}), utilizando os dados obtidos no teste [15]:

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

O termo t_b refere-se ao tempo necessário para que o primeiro átomo de hidrogênio seja detectado após permear pela espessura da amostra, representada por L [15]. No gráfico, o valor para este tempo é definido como a intersecção do eixo do tempo com a tangente ao ponto de inflexão da curva de permeação [38].

Os resultados dos ensaios de permeação obtidos graficamente, podem ser comparados e validados com os modelos teóricos calculados para a difusão efetiva (D_{eff}) do hidrogênio, de acordo com a decomposição da segunda Lei de Fick, equação (21), a partir da qual é possível plotar a curva teórica.

$$J = J_\infty \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D t}{L^2}\right) \right] \quad (21)$$

Onde J é o fluxo de hidrogênio em função do tempo t , J_∞ é o fluxo máximo, no estado estacionário e L a espessura da amostra.

Em alguns casos, ocorre um atraso para iniciar a permeação, denominado Δt . Este intervalo ocorre porque o hidrogênio é aprisionado por sítios mais profundos e não permeia a amostra de início. Quando os aprisionadores ficam saturados,

começa a permeação do hidrogênio seguindo a Lei de Fick e a curva obtida experimentalmente assemelha-se à teórica descontando o Δt [39].

Para esses casos, é calculado o valor da concentração de hidrogênio inicial (φ) necessária para preencher os aprisionadores profundos antes da permeação acontecer. Ao assumir que a densidade de corrente tem o mesmo valor que no fluxo estacionário de hidrogênio, J_{∞} , a concentração pode ser calculada pela Lei de Faraday como demonstrado na equação (32) [39].

$$\varphi = \frac{\Delta t i_0}{FAL} = \frac{\Delta t J_{\infty}}{L} \quad (22)$$

O valor encontrado para a concentração inicial de hidrogênio, consumido pelos aprisionadores, deve ser adicionado à solubilidade obtida através da área embaixo das curvas experimental e teórica, segundo a equação (23) [39].

$$K = \varphi + \frac{2}{L} \int_0^t J_c dt \quad (23)$$

Em estudo sobre o aço inoxidável supermartensítico com 3% de austenita retida [15], foram realizados testes de permeação eletroquímica para encontrar o coeficiente de difusão do aço. A curva da Figura 18 foi gerada afim de tornar possível a análise do comportamento do hidrogênio ao atravessar o aço supermartensítico. Como citado anteriormente, para o cálculo da difusão aparente, foi traçado a reta (em azul) passando pelo ponto de inflexão da curva, para encontrar t_b . O cálculo do coeficiente de difusão aparente médio resultou em $5,6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. O cálculo teórico é feito a partir da decomposição da segunda Lei de Fick (21), usando-se a espessura da amostra (L) e as variáveis retiradas do gráfico, fluxo máximo no estado estacionário (J_{∞}) e ponto de inflexão da curva (t_i), encontrado pela reta verde. A curva teórica resultante tem forma sigmoidal e apresentou um bom ajuste com a curva experimental, com excessão do tempo inicial para ocorrer a permeação no experimento, atribuído à presença de aprisionadores.

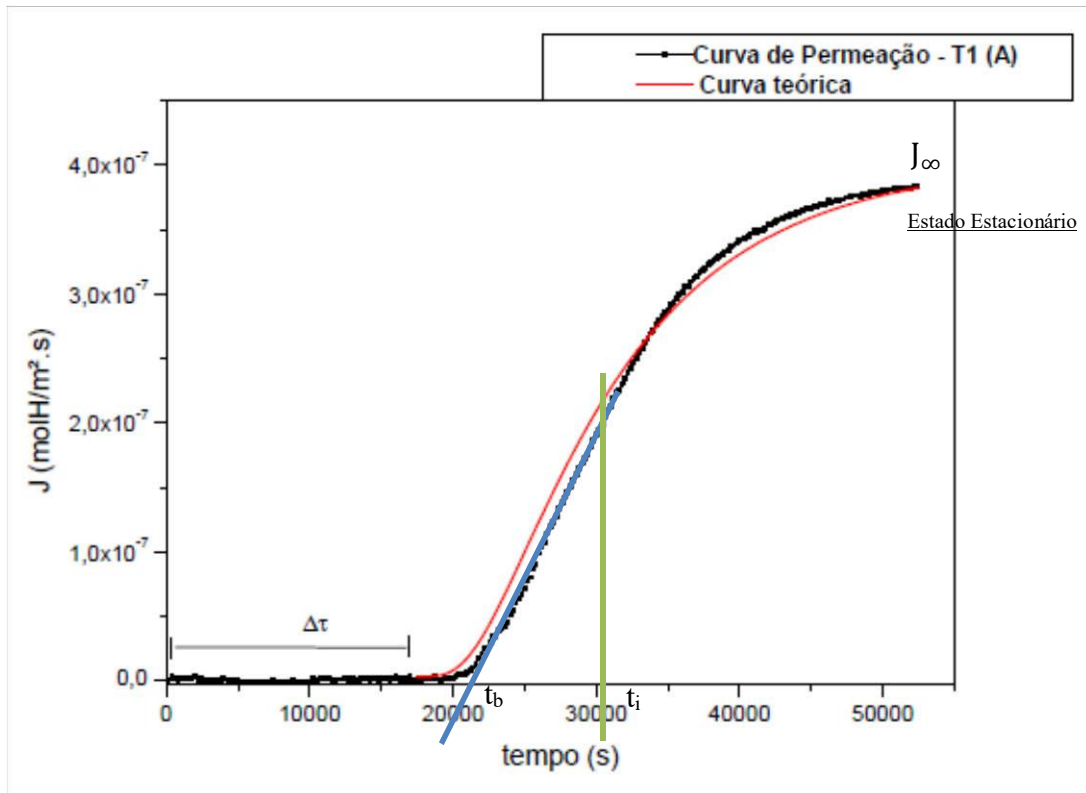


Figura 18 – Curvas de permeação experimental e teórica do aço inoxidável supermartensítico com 3% de austenita retida, indicando os tempos referentes às etapas de permeação e o fluxo no estado estacionário. Onde t_b é o tempo para que o primeiro próton de hidrogênio chegue ao lado de detção e t_i o tempo onde ocorre aproximadamente 63% da permeação. Adaptado de [15].

A Figura 19 representa a permeação no aço inoxidável ferrítico-martensítico com 7% de austenita retida, do estudo onde Garcia [5] investigou a interferência da quantidade de austenita retida e fase Chi presente no aço na difusão do hidrogênio. É possível perceber que o resultado experimental apresenta um desvio em relação à curva teórica que segue a Lei de Fick. Essa diferença foi atribuída à presença de armadilhas que aprisionam o hidrogênio e às fases que compõem a microestrutura. O coeficiente de difusão aparente foi encontrado solucionado a equação (14).

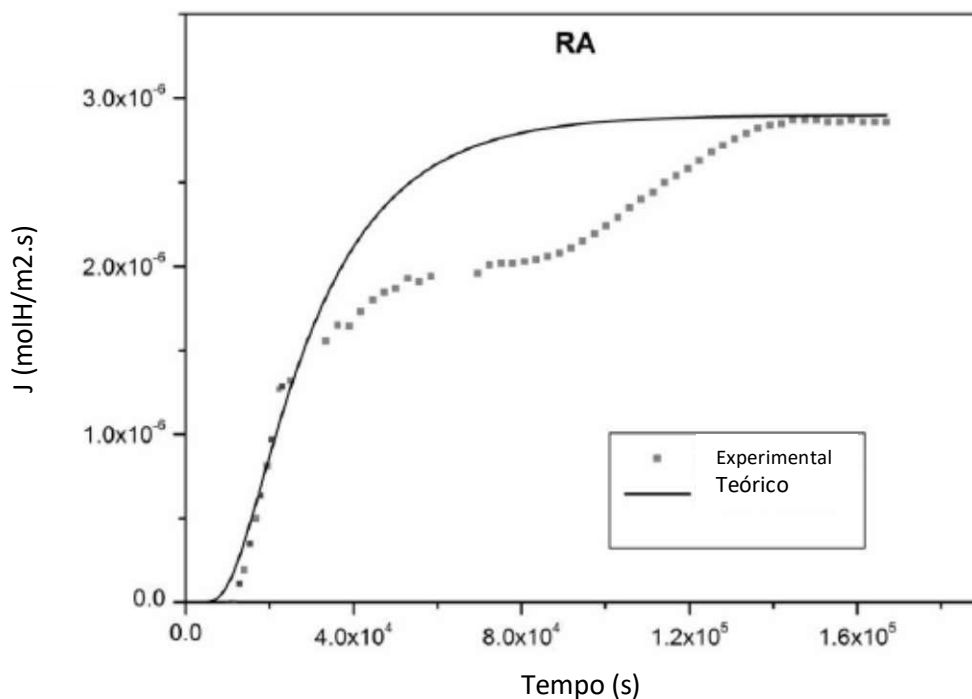


Figura 19 – Curvas de permeação experimental e teórica do aço inoxidável martensítico-ferrítico. Adaptado de [5].

A seguir, pode-se observar na Tabela 3, valores encontrados para os coeficientes de difusão aparente dos aços dos trabalhos citados nesta seção e de um aço duplex (SAF2205) formado por austenita e ferrita. O AIMF apresenta valores de coeficientes de difusão da ordem de 10^{-12} e 10^{-13} e ainda será discutido no presente estudo, a influência da quantidade e disposição das duas fases, ferrita e martensita, no caminho difusional do hidrogênio, além da interferência da austenita retida, como foi abordado por Garcia [5].

Tabela 3 – Valores dos coeficientes de difusão aparente para diferentes tipos de aços inoxidáveis.

Aços	Coefficiente de Difusão (m^2/s)	Temperatura de teste ($^{\circ}C$)	Teor de γ retida (%)
Aço inoxidável Supermartensítico [15]	$5,6 \times 10^{-12}$	$25^{\circ}C$	3
	$1,1 \times 10^{-12}$	$25^{\circ}C$	6
Aço inoxidável Martensítico-ferrítico [5]	$1,2 \times 10^{-12}$	$25^{\circ}C$	2
	$9,0 \times 10^{-13}$	$25^{\circ}C$	7
	$3,4 \times 10^{-13}$	$25^{\circ}C$	22
Aço inoxidável Duplex [31]	$1,1-1,4 \times 10^{-14}$	$22^{\circ}C$	49

2.6.4 – Aprisionadores de hidrogênio

Após as etapas de adsorção, absorção e difusão, o hidrogênio consegue se movimentar pela rede do material e pode sofrer o fenômeno de aprisionamento, o qual pode resultar na fragilização do material, acarretando em uma ruptura prematura da estrutura. A rede do material apresenta diferentes tipos de sítios aprisionadores, assim, para melhor entendimento da causa da falha, torna-se necessário o estudo da natureza desses sítios e da interação destes com o hidrogênio [40].

Classificados como potenciais armadilhas para o hidrogênio estão contornos de grão, defeitos na rede cristalina, vazios, discordâncias, inclusões, precipitados, impurezas, interfaces entre fases, entre outros. O hidrogênio difusível também se acumula em regiões que sofreram deformação plástica, assim como em locais com elevada tensão hidrostática, como à frente de pontas de trincas, devido à dilatação provocada na rede, e podem acelerar o crescimento da trinca por meio de diferentes mecanismos. Esses aprisionadores reduzem a quantidade de hidrogênio se movendo na estrutura, diminuindo a taxa de difusão [31]. A Figura 20 apresenta diferentes meios para o hidrogênio interagir e se acumular na estrutura metálica.

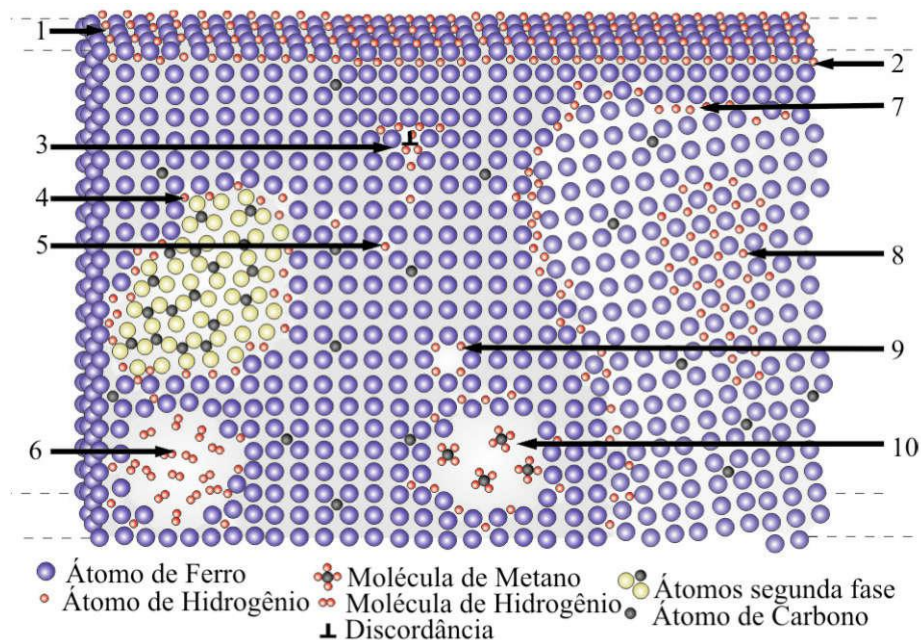


Figura 20 – Segregação do hidrogênio no metal (1) adsorvido, (2) absorvido, (3) em discordância, (4) na interface precipitado/matriz, (5) em sítio intersticial, (6) recombinaado em uma cavidade, (7) no contorno de grão, (8) formando uma fase coerente, (9) numa lacuna e (10) formando metano dentro de uma cavidade.

Adaptada de [36].

Os sítios aprisionadores são divididos em duas classes: reversíveis e irreversíveis. A classificação depende da energia de ligação que o sítio faz com o hidrogênio e da energia de ativação para a liberação deste átomo, porque isto determina a capacidade que o sítio apresenta de capturar e prender o hidrogênio. Sítios reversíveis liberam facilmente o hidrogênio, em baixas temperaturas (80 a 300°C) [41], como por exemplo, no revenimento, e apresentam energias de ligação abaixo de 60-70kJ/mol. Discordâncias, precipitados coerentes e microvazios são considerados reversíveis [31].

Sítios irreversíveis apresentam elevada energia de ligação com o hidrogênio, e sua liberação não ocorre em tratamentos térmicos comuns, mas sim em elevadas temperaturas. Como exemplo de sítios irreversíveis estão interfaces entre inclusões não metálicas e precipitados como MnS, TiC e Al₂O₃ [34]. A austenita retida nos aços bifásicos apresenta baixa difusividade ao hidrogênio, por isso é considerada um tipo de aprisionador, podendo ser reversível ou irreversível, como apontam alguns estudos [41].

A Tabela 4 mostra energias de ligação encontradas para alguns tipos de aprisionadores, que define sua capacidade de reter o hidrogênio. Essas energias foram obtidas através de testes de dessorção a temperatura programada, de onde também é possível extrair o valor da temperatura de pico, na qual o hidrogênio é liberado.

Tabela 4 – Sítios aprisionadores, suas temperaturas de dessorção e energias de ativação. Adaptado de [41].

Sítios Aprisionadores				
Tipo de sítio	Temperatura de pico (°C)	Energia de ativação (kJ/mol)	Material	Referência
Aprisionadores reversíveis:				
Contorno de grão	112	17,2	Ferro puro	[42]
Discordâncias	215	26,8	Ferro puro	[42]
Microvazios	305	35,2	Ferro puro	[42]
Austenita retida	220	---	---	[41]
TiC (semi-coerente)	230	55,8	Aço baixo carbono	[41]
Interface ferrita/Fe ₃ C	120	18,4	Aço médio carbono	[41]
Discordâncias	205	---	Aço médio carbono	[41]
V ₄ C ₃ (coerente)	220	30,0	Aço baixo e alto carbono	[41]
Aprisionadores irreversíveis:				
TiC (incoerente)	710	86,9	Aço médio carbono	[41]
MnS	495	72,3	Aço baixa liga	[41]
Fe ₃ C (incoerente)	---	84,0	Aço médio carbono	[41]
Austenita retida	600	55,0	Aço bifásico	[41]

Frappart *et al.* [40] comprovaram a eficácia de estudar o aprisionamento irreversível de hidrogênio em aços inoxidáveis martensíticos, através de testes não só de dessorção a temperatura programada como também de permeação eletroquímica. Pois as duas análises apresentaram resultados próximos na determinação da concentração de hidrogênio e energias de ligação deste com os sítios.

Kirchheim *et al.* [42] realizaram um estudo para explicar como as impurezas acarretam o fenômeno que leva à fragilização do material. O hidrogênio, assim como outras impurezas, pode ser introduzido no material durante a fabricação ou em serviço. Uma vez dentro da estrutura metálica, os átomos se difundem e segregam em interfaces, como superfícies e contornos de grão e de fases, reduzindo, dessa forma, a energia interfacial de acordo com a equação (24):

$$\left. \frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right|_{V,T,A,n_m} = - \left. \frac{\partial n_i}{\partial A} \right|_{V,T,\mu_i,n_m} \quad (24)$$

Onde γ é a energia da interface, μ_i é o potencial químico do elemento (impureza), n_i é o número de átomos de elemento e n_m é o número de átomos da matriz, A é a área interfacial e V e T são o volume e a temperatura, respectivamente. Uma expressão mais simplificada da equação (24) é a equação (25):

$$d\gamma = -\Gamma_i d\mu_i \quad (25)$$

Na qual Γ_i representa o número de átomos em excesso segregados na interface. Além de ser usada para interfaces, a equação (25) também é válida para defeitos pontuais, defeitos em linha, discordâncias, falhas de empilhamento, entre outros. Desta fórmula entende-se que o aumento do potencial químico, leva à redução da energia interfacial, isto é, diminuição da energia de formação de defeito, conseqüentemente aumenta a deformação, com formação de vazios e com posterior aparecimento de trincas.

A Figura 21 representa esquematicamente a relação dos parâmetros da equação (25), onde fica claro a dependência da energia interfacial com o potencial químico.

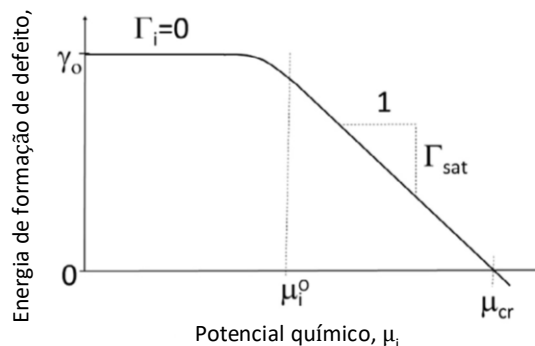


Figura 21 – Representação esquemática da dependência da energia de formação de defeito com o potencial químico. Adaptado de [42].

A partir da Figura 21, entende-se o que acontece nos dois extremos. Quando $\mu_i \ll \mu_i^0$, não há átomos segregados na interface ($\Gamma_i = 0$), já quando $\mu_i \gg \mu_i^0$, ocorre a completa saturação do defeito e $\Gamma_i = \Gamma_{sat}$. Para este segundo caso, é estabelecido uma relação linear entre o potencial químico e a energia interfacial, assim há diminuição da energia interfacial com o aumento do potencial químico, podendo levar à degradação do aço com a formação de vazios e trincas.

2.7 – Efeito do hidrogênio nos fenômenos de degradação dos aços

Partindo do princípio que o hidrogênio se difunde através dos interstícios e interage com defeitos presentes na rede do material, como explicado anteriormente, ele pode provocar problemas conhecidos como geração de lacunas, ataque pelo hidrogênio e fragilização pelo hidrogênio. O ataque pelo hidrogênio é observado em materiais que operam em elevadas temperaturas, já a fragilização ocorre para baixas temperaturas e é uma das causas de degradação que deve ser evitada nos aços inoxidáveis martensítico-ferríticos.

2.7.1 – Fragilização pelo hidrogênio

A fragilização pelo hidrogênio ocorre em ambientes ricos em hidrogênio e em relativamente baixas temperaturas, podendo ser em temperatura ambiente. As principais fontes de hidrogênio são a proteção catódica, que ao desempenhar seu papel de proteger o equipamento da corrosão gera hidrogênio como produto, hidrogênio proveniente do metal de solda [31] e subprodutos da corrosão induzida por sulfetos, em meios com presença de H₂S.

Aços utilizados por indústrias de petróleo e gás em estruturas *offshore* ou tubos, muitas vezes são danificados em razão das trincas induzidas por hidrogênio. Quando o hidrogênio é absorvido e se difunde no aço, pode se acumular em inclusões ou defeitos da rede, causando redução da ductilidade e da capacidade de suportar carga, o que resulta em trincamentos e falhas catastróficas [43].

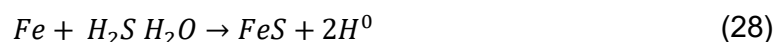
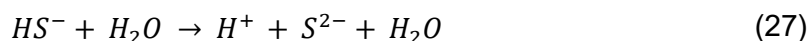
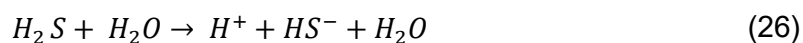
Os aços inoxidáveis martensítico-ferríticos são susceptíveis à fragilização por hidrogênio, quando estão em meio contendo íon hidrogênio sob níveis de tensão e sua microestrutura, composta por ferrita delta, martensita e austenita retida, apresenta relativa difusividade ao hidrogênio e capacidade de armazenamento [31]. A ferrita é vista como a fase mais favorável a sofrer a fragilização, visto que permite que o átomo se difunda e penetre mais facilmente [27]. A austenita retida consegue solubilizar bastante hidrogênio, mas sua estabilidade é muito importante. Caso ela sofra transformação martensítica, há expansão volumétrica com consequente aparecimento de concentradores de tensão local na matriz. Além disso, a martensita é frágil e a presença de hidrogênio pode levar ao aparecimento de microtrincas [31]. Nestas condições, com o acúmulo do hidrogênio, a estrutura pode vir a sofrer fratura frágil transgranular, mesmo em temperatura ambiente [43].

Existem algumas formas particulares de interação do hidrogênio com a rede do metal que provocam danos. Entre elas estão o aumento da decoesão causada pelo hidrogênio (*HEDE*), aumento da plasticidade local pelo hidrogênio (*HELP*), corrosão sob tensão induzida por sulfetos (*SSC*), trinca induzida por hidrogênio (*HIC*) e trinca induzida por hidrogênio e orientada por tensão (*SOHIC*).

Para acontecer o *HEDE* é necessário a pré-existência de uma trinca, que pode ser formada durante o carregamento eletrolítico. Neste caso o átomo de hidrogênio é transportado através da movimentação das discordâncias para dentro da trinca, onde se recombina, formando hidrogênio gasoso. As moléculas de hidrogênio se dissociam parcialmente e os átomos de hidrogênio se dissolvem na rede cristalina e migram para uma região de pressão hidrostática na frente da ponta da trinca. Assim, as ligações interatômicas dessa região ficam enfraquecidas e a há uma redução da energia para fratura, permitindo a abertura de uma microtrinca que se ligará a trinca já existente [44].

A hipótese do *HELP* é baseada na capacidade do hidrogênio aumentar a mobilidade das discordâncias [38] e diminuir a distância entre seus conjuntos de deslocamento. Isto cria uma plasticidade localizada com uma área mais dura ao redor e faz com que ocorra deformação plástica mais facilmente em regiões ricas deste átomo, proporcionando condições para o aparecimento de micro trincas e sua propagação [44].

O *SSC* é resultado da ação conjunta de tensão de tração (aplicada ou residual) e corrosão na presença de água contendo H₂S. O hidrogênio atômico é proveniente da corrosão que acontece na superfície do material [45], através de um mecanismo catódico, de acordo com as equações (26), (27) e (28) e conduz à fratura frágil do material.



A quantidade de hidrogênio atômico formado na superfície vai depender das condições do meio, como pH, pressão parcial de H₂S, temperatura de operação e a presença de outros elementos, incluindo enxofre e cianeto [46]. Materiais metálicos de alta resistência, zonas localizadas de alta dureza, metal de solda e zona termicamente afetada, são propensos a sofrer o fenômeno SSC. O aparecimento da trinca inicia-se a partir da superfície do metal e, em cordões de solda

circunferenciais, são transversais ao cordão, mas não é raro o surgimento de trincas longitudinais ou mistas [44,46].

Outros dois problemas, também relacionados à corrosão de H₂S em meio aquoso, são o **HIC** e **SOHIC**. O princípio deles é a penetração de hidrogênio atômico no material, que é produto da corrosão da superfície interna de tubos. Os átomos se acumulam e se combinam em sítios aprisionadores, formando hidrogênio gasoso, o que gera um aumento da pressão interna, resultando em trincas. Para ambos os casos a falha em aços ferrita-perlita de baixa resistência, ocorre como fratura dúctil [46].

O **HIC** é caracterizado por um trincamento planar que acontece em aços de baixa liga e carbono, e não necessita da aplicação de tensão externa para ocorrer, apesar de que a existência de tensões residuais pode agravar o problema [46]. Aços com altos níveis de impurezas apresentam condições favoráveis à ocorrência do **HIC**, pois possuem elevada densidade de inclusões planares e/ou regiões de microestrutura anômala produzida por segregação de impurezas. O primeiro estágio é o deslocamento da interface metal/inclusão seguido da expansão de micro vazios, formados pela alta pressão exercida pelo hidrogênio gasoso. As fissuras acontecem ao longo de inclusões não metálicas no interior da chapa, normalmente no sentido de laminação. Trincas geradas em planos adjacentes podem coalescer e se interligar, ficando com a aparência de escadas [45].

O **SOHIC** é um tipo especial do **HIC** que ocorre adjacente à junta soldada, devido à presença de tensões residuais [46]. Vê-se o aparecimento de uma rede de pequenas fissuras por hidrogênio, perpendiculares à direção da tensão principal, resultando em uma matriz de trincas com forma de escada [45]. Assim como o **HIC** ocorre em aços de baixa resistência.

2.8 – Técnicas experimentais para estudar a interação hidrogênio-microestrutura

2.8.1 – Dessorção a Temperatura Programada (Thermal Desorption Spectroscopy - TDS)

A técnica de Dessorção a Temperatura Programada é usada para caracterizar o aprisionamento do hidrogênio em estruturas metálicas. A interação dos defeitos com o hidrogênio, durante sua passagem pela rede do metal, pode

tornar o metal susceptível à fragilização por hidrogênio, uma vez que os aprisionadores tendem a prender-se e ligar-se a ele [48]. No teste de dessorção é feito um aquecimento gradual e controlado para detectar o hidrogênio que é liberado do aprisionamento. Ao medir a temperatura de dessorção do gás, a taxa de aquecimento e a energia de ativação, é possível caracterizar os sítios aprisionadores presentes na microestrutura, como pode ser visto na Figura 22 [49].

Baseando-se na cinética de dessorção do hidrogênio, a força da armadilha pode ser descrita com a equação (29) abaixo [49]:



Onde H é a concentração de hidrogênio difusível, S_A é o sítio aprisionador e HS_A é a concentração de hidrogênio aprisionado.

No modelo dado, tem-se a energia de ligação do átomo de hidrogênio ao sítio aprisionador (E_L). Essa energia pode ser reversível (E_{LR}), quando é menor e a ligação pode ser desfeita, ou irreversível (E_{LI}), quando apresenta um valor maior de energia. A energia de barreira (E_S) representa a energia que um átomo contido em um sítio normal, necessita para ser aprisionado no sítio aprisionador. A energia de ativação (E_{aT}) necessária para o hidrogênio ser liberado do sítio aprisionador (S_A) é igual a energia de ligação (E_L) somada à energia de barreira (E_S). A energia de ativação para difusão (E_d) representa a barreira que o hidrogênio precisa transpor para se difundir entre os sítios normais da rede (S_N) [48].

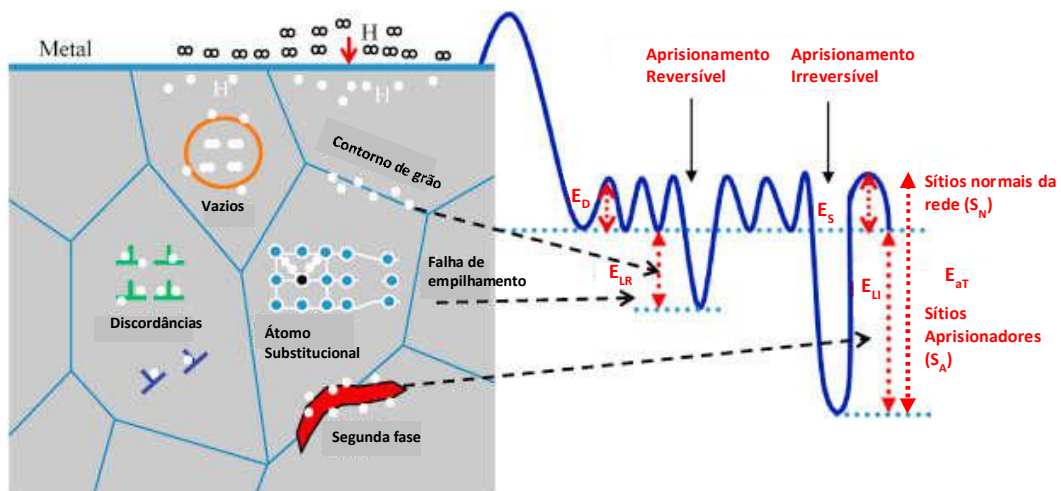


Figura 22 – Níveis de energia potencial para o processo de dessorção do hidrogênio e classificação dos aprisionadores reversíveis e irreversíveis. Adaptado de [48].

Uma vez que o processo de dessorção é termicamente ativado, e diferentes estruturas ligam-se mais ou menos fortemente ao hidrogênio, as temperaturas de dessorção para romper a ligação com o sítio aprisionador são distintas, assim o hidrogênio atua como uma sonda para a identificação do aprisionador presente no material estudado.

A energia de ativação pode ser calculada pelo método de Kissinger [49]:

$$\frac{\partial [\ln(\emptyset/T_C^2)]}{\partial \ln(1/T_C)} = -\frac{E_A}{R} \quad (30)$$

Onde T_C é a temperatura do pico de dessorção ($^{\circ}\text{C}$), \emptyset é a taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), E_A é a energia de ativação da dessorção (kJ/mol) e R é a constante dos gases. Ao aumentar a taxa de aquecimento, o pico de dessorção desloca-se para temperaturas mais altas. A energia de ativação pode ser calculada para cada pico do experimento através da inclinação da reta obtida pela curva $\ln(\emptyset/T_C^2)$ em função de $(1/T_C)$. Quando a energia de ativação na rede é elevada e supera a energia de ativação da dessorção, será medido o pico da evolução do hidrogênio controlada pela difusão [49].

2.8.2 – Permeação eletroquímica

O teste de permeação eletroquímica fornece dados para a determinação da difusão, solubilidade e permeabilidade do hidrogênio, variáveis que ajudam a caracterizar a interação deste com a microestrutura dos metais. O ensaio acontece em células eletrolíticas como a que está mostrada no esquema ilustrativo da Figura 23. A célula consiste em dois compartimentos, um lado é o catodo, onde há carregamento de hidrogênio e o outro é o anodo, onde é feita detecção e medição do fluxo de hidrogênio, separados pela amostra que fica no meio das duas células. Ambas as partes são preenchidas com soluções eletrolíticas que não se misturam, devido à presença da amostra [38].

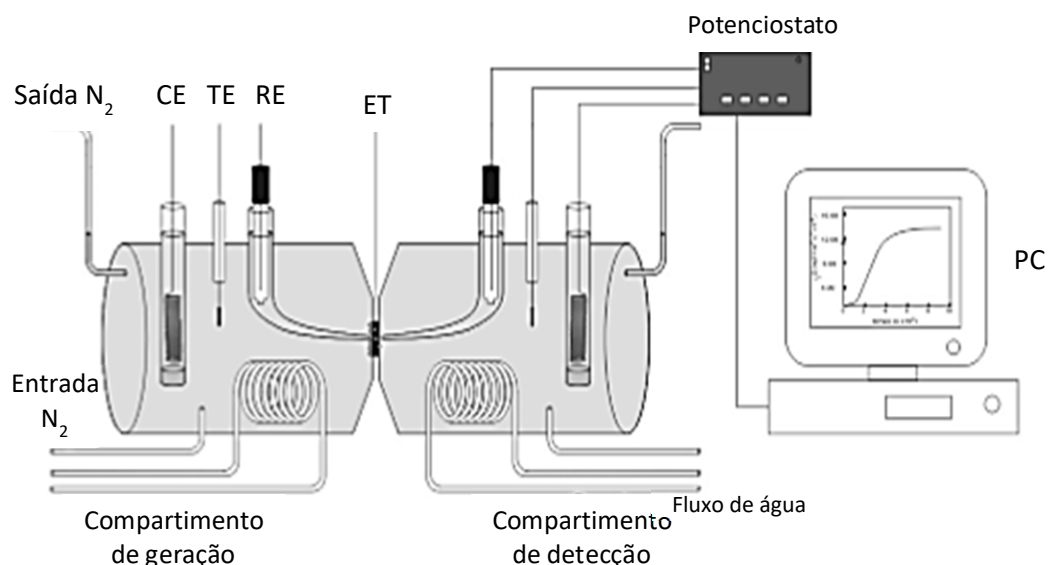


Figura 23 – Desenho esquemático de uma célula usada para testes de permeação eletroquímica de hidrogênio, onde estão presentes o contra eletrodo (CE), o eletrodo de referência (ER), o eletrodo de trabalho (ET), que é a amostra, e o termômetro (TE). Adaptado de [36].

O experimento realizado no presente trabalho, é do tipo Galvanostático-Potenciostático, desenvolvido por Devanathan and Stachurski [A] e que depois foi padronizado [B]. Nesse método, uma corrente constante é aplicada na célula do catodo, gerando um fluxo de hidrogênio na superfície da amostra, de acordo com a reação (31). O hidrogênio, após ser absorvida, permeia a espessura da amostra, segundo a Lei de Fick, até atingir a superfície no lado do anodo. Um potencial fracamente anódico é aplicado no lado de detecção, onde todo hidrogênio é oxidado a íon hidrogênio de acordo com a reação (32). Ao rastrear a corrente gerada pela reação (32), a taxa de permeação de hidrogênio pode ser medida [36,38].



A partir do teste de permeação eletroquímica, é obtida uma curva do fluxo de hidrogênio ($J = \text{molH}_2/\text{m.s}$), versus o tempo de permeação ($t = \text{s}$). A equação (33) demonstra o cálculo do fluxo de hidrogênio, J , onde I é a corrente de oxidação, medida em ampere, F é a constante de Faraday, e A é a área da amostra que fica exposta à solução na célula de permeação, em m^2 .

$$J = \frac{I}{FA} \quad (33)$$

A curva permite analisar a cinética de permeação e determinar os valores de difusividade, permeabilidade e solubilidade do metal estudado, através das fórmulas apresentadas na Tabela 5. Para os cálculos são utilizados o valor de t_b , correspondente ao tempo para que o primeiro próton chegue ao lado de detecção, e encontrado pela tangente ao ponto de inflexão da curva, o fluxo no estado estacionário (J_∞) e a espessura L da amostra.

Tabela 5 – Fórmulas para calcular a difusividade, permeabilidade e solubilidade no modo Galvanostático-Potenciostático, utilizando o tempo t_b , e L como a espessura da amostra [33].

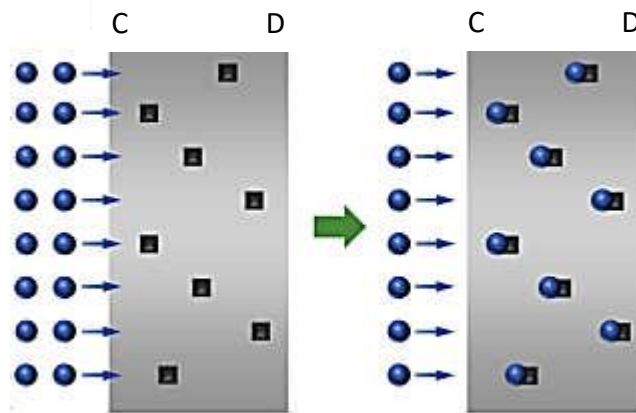
Tempo	Coefficiente de Difusão (m^2/s)	Permeabilidade ($molH/m.s$)	Solubilidade ($molH/m^3$)
t_b tempo de início da permeação	$D = \frac{L^2}{20t_b}$	$\Phi = DK = J_\infty L$	$K = \frac{2}{L} \int_0^t J_c dt *$

*Onde $\int_0^t J_c dt$ é a área abaixo da curva de permeação [15].

O ensaio é composto por duas etapas: absorção e dessorção. Na primeira etapa, é medida a variação temporal da corrente de permeação, com a aplicação da corrente de carregamento até a saturação da corrente de permeação. A etapa de dessorção se inicia após a saturação, quando a corrente de carregamento de hidrogênio é interrompida. Assim, mede-se o hidrogênio que está saindo da amostra no lado do anodo.

A Figura 24 ilustra a diferença do comportamento do hidrogênio nas duas etapas. No início da absorção (Figura 24 (a)), os átomos de hidrogênio vão preenchendo e ficam retidos nos sítios aprisionadores, por isso leva-se um tempo para começar a detecção do outro lado. Esta situação permanece até os átomos preencherem a grande maioria dos sítios aprisionadores e assim, o hidrogênio consegue atravessar a amostra sem ser capturado. Na dessorção (Figura 24 (b)), todos os sítios aprisionadores já estão preenchidos com hidrogênio, então os átomos de hidrogênio, presentes na rede cristalina das amostras, podem se movimentar para a superfície de detecção sem serem interrompidos pelas armadilhas [38].

(a) Absorção



(b) Dessorção

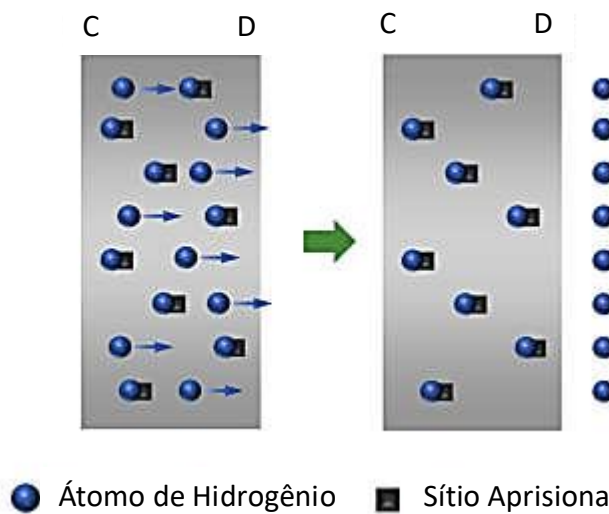


Figura 24 – Desenho esquemático da permeação de hidrogênio no metal, incluindo defeitos da rede nas etapas de (a) absorção e (b) dessorção. Os lados de carregamento e detecção estão indicados por C e D na figura, respectivamente. Adaptado de [38].

2.9 – Simulação Multiescala

O desenvolvimento de novos aços, como o aço inoxidável martensítico-ferrítico do presente trabalho, gera a necessidade de um estudo aprofundado da relação do comportamento de cada fase presente na microestrutura com o desempenho do equipamento construído com esse material. O princípio da simulação multiescala é analisar propriedades de um material em escala micro, relacionadas com a microestrutura, para entender como elas influenciam nas propriedades físicas e mecânicas do aço e assim, promover aprimoramentos nos novos materiais [8].

O método do elemento de volume representativo (RVE) é uma técnica bastante utilizada para modelagem micromecânica do comportamento dos aços, tanto em 2D como em 3D. RVE é um pequeno volume da microestrutura com características gerais que representam toda a estrutura, como fração volumétrica, morfologia e aleatoriedade das fases, a partir do qual é realizada uma modelagem de características específicas. Sendo assim, este método permite a caracterização quantitativa das estruturas em amostras pequenas, mas suficientemente grandes para representarem o material [8,48].

Imagens de RVEs podem ser geradas baseadas em microestruturas reais, como as de aços bifásicos. As fases ferrita e martensita são distintas em micrografias devido ao contraste gerado pela diferente coloração delas. Dessa forma, as micrografias podem ser convertidas em modelos 2D do RVE usando diferentes softwares (ex.: Clemex Vision PE), ou 3D (ex.: Digimat) e estes são usados para a simulação do processo de interesse. A Figura 25 ilustra imagens de RVEs 2D geradas em diferentes trabalhos. Na Figura 26 estão exemplos de RVEs 3D, representados por cubos, onde a ferrita é considerada a matriz e a martensita, inclusões [8]. Outra possibilidade avaliada por Brands *et al.* [8] apud [50] foi a construção do RVE 3D, através de um sistema de difração de elétrons retroespalhados (EBSD), equipado com feixe de íon focalizado (FIB), onde foi possível obter a fração volumétrica e morfologia da ferrita e martensita.

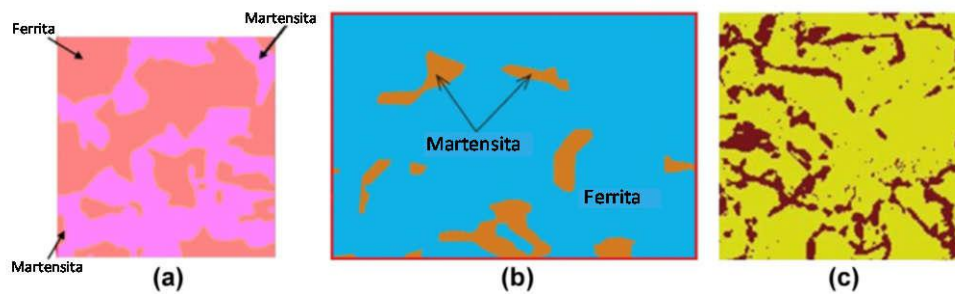


Figura 25 – RVEs 2D baseado na microestrutura real de aços, gerados por (a) Uthaisangsuk *et al.* [51], (b) Paul [52] e (c) Ramazani *et al.* [53]. Adaptado de [8].

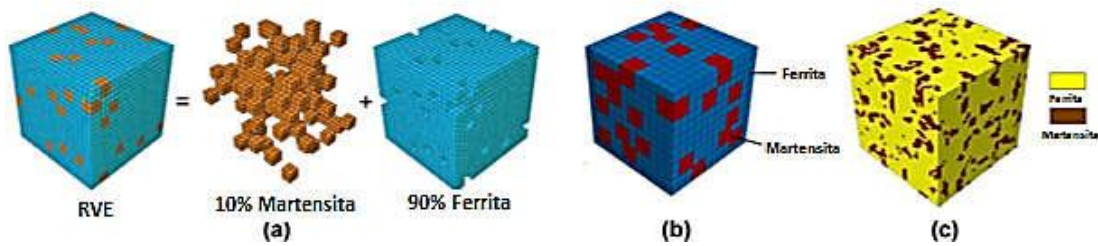


Figura 26 – RVEs 3D baseado na microestrutura real de aços, gerados por (a) Uthaisangsuk *et al.* [51], (b) Paul [52] e (c) Ramazani *et al.* [53]. Adaptado de [8].

O método RVE é dividido em 4 etapas. Primeiro é feita a definição e criação do RVE, como citado anteriormente. Depois, é definido o comportamento de cada fase para a variável em questão, no caso do presente trabalho seria a difusão. O terceiro passo é a aplicação das condições de contorno e simulação do resultado. Por último, é feita a homogeneização, técnica que relaciona o comportamento da microescala do material ao comportamento macroscópico. Assume-se então que o material é suficientemente homogêneo na macroescala, mas heterogêneo na micro, assim pode-se admitir uma abordagem de periodicidade local [8] apud [54]. Neste caso, heterogeneidades com diferentes morfologias na microestrutura, se repetem em pontos macroscópicos individuais. Com isso, a homogeneização computacional permite modelar efeitos de uma distribuição não uniforme da microestrutura na resposta macroscópica real, estabelecendo uma relação de propriedade da estrutura micro-macro [8].

Acredita-se que o método de utilizar RVEs, seria uma proposta de estudo a ser aprofundado de investigação da influência da distribuição aleatória das ilhas de ferrita, no comportamento da difusão do hidrogênio no material bifásico AIMF AB, ao longo de toda a espessura do aço. Embora a importância desse método seja reconhecida, no presente estudo não foi possível obter acesso às ferramentas necessárias para utilizar e encontrar bons resultados a partir dessa abordagem.

3 – Materiais e Método

3.1 – Materiais

O material estudado no presente trabalho foi fornecido pela empresa Vallourec Soluções Tubulares do Brasil, as amostras foram retiradas de um tubo sem costura de aço inoxidável martensítico-ferrítico (AIMF), produzido pelo processo Mannesmann para ser usado em condições severas por indústrias de petróleo e gás.

O aço como recebido foi solubilizado a 1000°C por 30 minutos e temperado, sendo composto por 78% de martensita e 22% de ferrita e denominado 1000Q [5]. Com a finalidade de produzir uma microestrutura mais resistente para ser estudada, o AIMF foi submetido a um revenimento a 600°C por 1 hora e posterior têmpera em água. Este tratamento resultou no aparecimento de aproximadamente 2% de austenita retida precipitada nas ripas da martensita, 78% de martensita e 20% de ferrita delta, como foi medido por Garcia [5]. Vai ser discutido mais a frente, que essa proporção entre as fases pode variar, de acordo com a parte do tubo de onde a amostra é retirada.

A amostra foi denominada de AB, austenita baixa, por causa da fração volumétrica de austenita presente nesse material, em relação a outros aços estudados por Garcia [5], em condições diferentes. Para atingir a microestrutura bifásica final é fundamental, o tratamento térmico, assim como os elementos de liga. Sua composição química está apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição química do aço inoxidável martensítico-ferrítico na condição como recebido. Composição química em percentagem em peso, balanço: ferro. Fornecido pelo fabricante [5].

C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	S	P
0,012	14,000	5,000	3,000	0,320	0,200	0,002	0,014

Uma foto reproduzindo a microestrutura do AIMF de referência (solubilizado e temperado) em três dimensões pode ser vista na Figura 27 [5]. As direções foram definidas como radial, seção perpendicular ao eixo do tubo; longitudinal, na qual os grãos vistos são alongados (panquecados) por ser paralela à direção de laminação do tubo; e direção transversal, perpendicular ao plano de laminação.

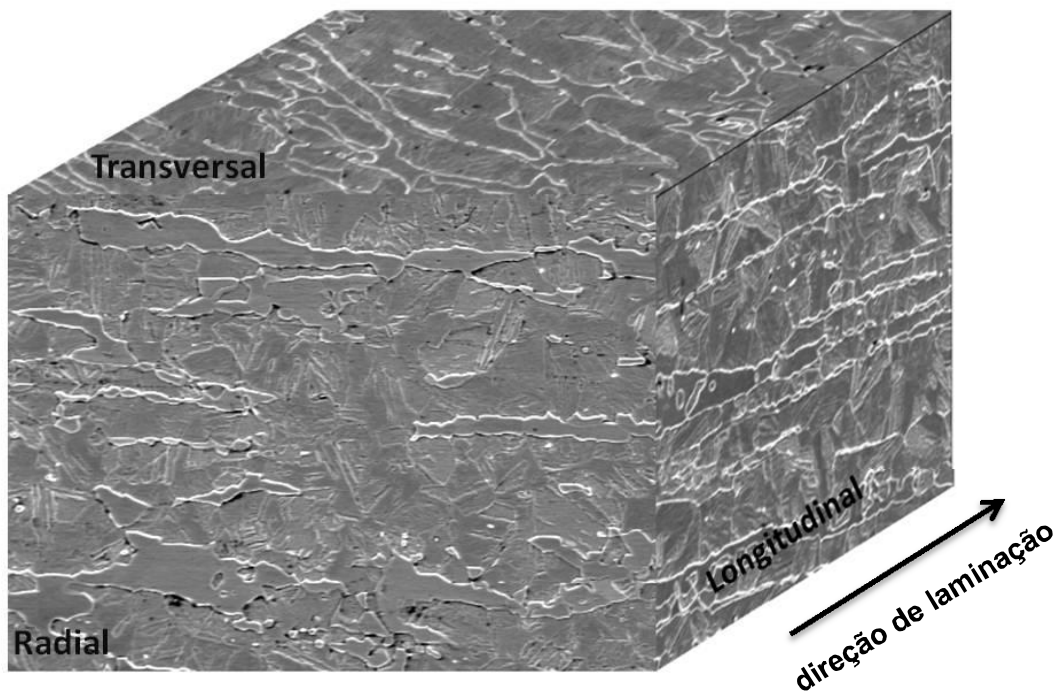


Figura 27 – Microestrutura do aço inoxidável martensítico-ferrítico solubilizado e temperado, nos três sentidos em relação à direção de laminação. Adaptado de [5].

3.1.2 – Preparação das amostras

As amostras recebidas foram retiradas do interior das paredes dos tubos sem costura, após terem passado pelos tratamentos térmicos citados anteriormente. O corte foi feito na direção de laminação, como pode ser visto na Figura 28.

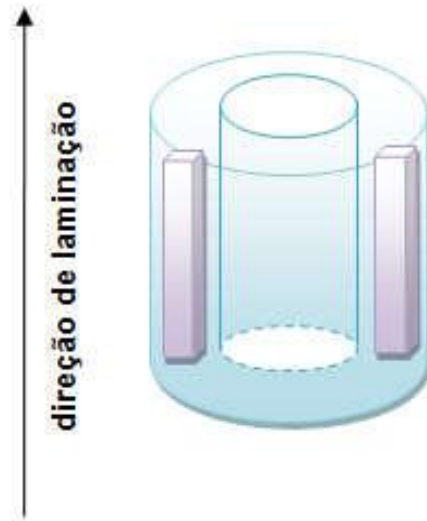


Figura 28 – Esquema ilustrativo mostrando região do corte longitudinal do tubo para obtenção das amostras e direção de laminação. Adaptado de [17].

A partir das barras de aço, foram feitos cortes por eletroerosão para produzir amostras específicas para cada tipo de análise. Inicialmente foram extraídos dois blocos de aço com dimensões 20,0 x 20,0 mm do interior das barras. A Figura 29 fornece uma visão de como foi feito o corte das amostras, na direção longitudinal, de fora para dentro do tubo. Para a realização da microscopia ótica, difração de raios-X e dessorção a temperatura programada, foram retiradas amostras da parte central de um dos blocos. O segundo bloco foi fatiado em chapas de 1,0 mm de espessura, paralelas à direção de laminação. Para a microscopia eletrônica de varredura e para o ensaio de permeação eletroquímica, as amostras foram analisadas especificamente na ordem em que foram retiradas, por isso são denominadas de amostra AB1, AB2, AB3, AB4 e AB5, partindo da parte mais externa do tubo para seu interior na direção longitudinal. Assim, pode ser investigado como a distribuição de ferrita no material influencia no coeficiente de difusão do hidrogênio pela espessura da parede do tubo.

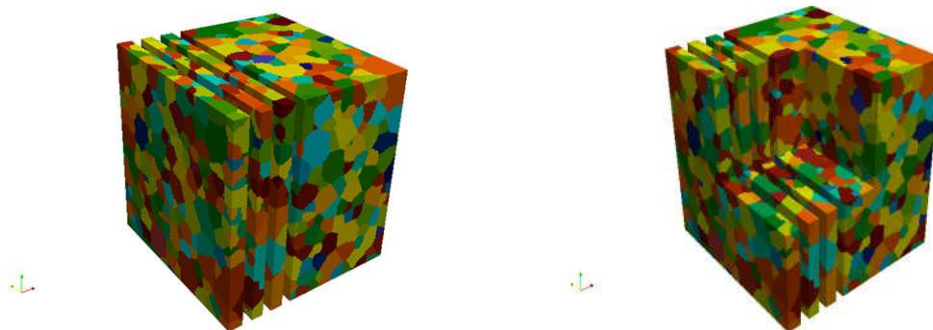


Figura 29 – Figura gerada no software DREAM.3D para representar a microestrutura de um aço vista em três dimensões.

As amostras, em formas de chapas, passaram por um redimensionamento com o disco de corte ISOMET, pertencente ao Laboratório de Propriedades Físicas e Mecânicas (PropMec) do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais PEMM/COPPE-UFRJ, para serem utilizadas nos ensaios de hidrogenação e TDS. Assim, foram produzidas seções retangulares menores, como pode ser visto na Figura 30 (a). As chapas usadas na microscopia, foram posteriormente lixadas, para ter redução da espessura e chegar a aproximadamente 0,5 mm para ficarem apropriadas para serem testadas na permeação eletroquímica (Figura 30 (b)).

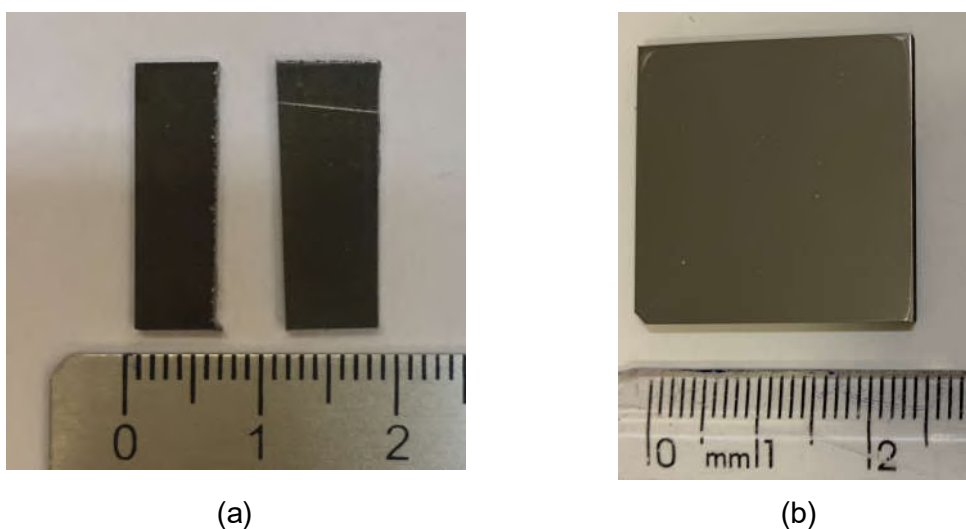


Figura 30 – Amostras do aço inoxidável martensítico-ferrítico usadas nos ensaios. (a) Dessorção a temperatura programada e (b) Permeação eletroquímica.

3.2 – Análise Metalográfica

3.2.1 – Microscopia Ótica (MO)

Através da microscopia ótica é possível analisar a microestrutura das amostras e entender a morfologia da ferrita. As imagens foram obtidas a partir do microscópio modelo GX 71 da marca Olympus localizado no laboratório da COPPE-UFRJ no departamento de Engenharia Metalúrgica. A amostra retirada do centro da parede do tubo, é preparada seguindo os procedimentos de lixamento com lixas d'água, com granulometria variando de 100 a 1200 e polimento utilizando pasta de diamante de 3 e 1 μm . Depois, atacada com o ataque colorido Behara II (para aços de elevada resistência à corrosão), segundo *ASM Metals Handbook: Metallography and Microstructures* [56], para ser feita melhor distinção das fases martensita e ferrita. As proporções determinadas pela solução estoque são 800 ml de água destilada, 400 ml de HCl, 48 g de NH_4HF_2 e 1-2 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens geradas por MEV permitem uma análise mais criteriosa da microestrutura já que chega a maiores aumentos. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6460 localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e de Microanálise do PEMM/COPPE-UFRJ. As imagens foram obtidas com feixes de elétron secundário e o EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*) foi feito para determinação dos elementos químicos presentes e interpretação das fases que compõem o aço. Após a observação das amostras AB1, AB2, AB3, AB4 e AB5 no MEV, foram examinados três campos com aumento de 500x de cada amostra no software “*Fiji – ImageJ*”, para obtenção dos valores da fração de área de ferrita por região. Posteriormente, neste trabalho, a quantidade desta fase é relacionada ao coeficiente de difusão do hidrogênio no aço. A preparação metalográfica das amostras é similar à aplicada para a observação no MO.

3.2.2.1 – Identificação da fração de área de ferrita

A rotina de tratamentos de imagem utilizada foi realizada usando o software “*Fiji – ImageJ v.1.52c*” [57]. Ela consistiu nas etapas de (i) ajuste da escala e

remoção da legenda, (ii) redução de ruído, (iii) binarização por limiar (Threshold) e (iv) processamento de imagem binária, com filtro de partículas com tamanho inferior a 10pxs.

Através da binarização por limiar, é estabelecido um valor de tom de cinza como valor de corte (limiar/threshold), para produzir uma imagem binária a partir de uma imagem em tons de cinza.

Após a obtenção da imagem binária e subtração do *background*, para as imagens analisadas no presente trabalho, foi possível obter o % da área que estava destacada em cada imagem, sendo a ferrita a fase de interesse.

3.3 – Difração de Raios-X (DRX)

Com a finalidade de determinar a estrutura e fases presentes no material, foram conduzidas análises de DRX. O difratograma pode revelar fases que não são distinguidas na microscopia, através dos picos de difração característicos para estas em relação ao ângulo 2θ .

O equipamento utilizado para o ensaio foi o Difratômetro de Raios-X da marca BRUKER, modelo D8 Discover, pertencente ao Laboratório de Metalurgia Física e Propriedades Mecânicas (PropMec) - PEMM/COPPE-UFRJ. Os parâmetros empregados foram radiação Cu- α com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, varredura de 2θ de 30 a 90°, passo de 0,02° e tempo de leitura de 2s por passo.

Foram utilizadas duas amostras, a primeira do aço AIMF 1000Q, apenas solubilizada e temperada e outra AB, que passou por tratamento térmico. Primeiramente as amostras foram lixadas e polidas, seguindo o mesmo procedimento das amostras do MO.

3.4 – Técnicas experimentais para estudar a interação hidrogênio-microestrutura

3.4.1 – Ensaio de Hidrogenação Eletrolítica

Para o teste TDS, as amostras utilizadas passam primeiro pelo ensaio de Hidrogenação Eletrolítica, onde hidrogênio é introduzido no metal de forma eletrolítica até a saturação do mesmo. O tempo de hidrogenação é calculado a partir da espessura da amostra e do coeficiente de difusão do metal, sendo assim, para

realizar o ensaio em tempo razoável, as peças de metal são lixadas até atingir espessura menor que 1 mm. As dimensões do retângulo foram determinadas para serem adequadas ao reator de vidro do TDS e a tempo de hidrogenação razoável, como pode ser visto na tabela 7.

Para passar pelo teste de hidrogenação eletrolítica, as amostras são lixadas com lixas d'água (SiC) de 100 até 1200 e polidas com pasta de diamante de 3 e 1 µm. Depois, são inseridas em uma célula contendo solução de NaCl 3,5% e pH = 4, para reproduzir as condições da água do mar, na qual é aplicada uma corrente catódica, que simula a proteção catódica.

Uma fonte, que pertence ao laboratório PROPMEC/COPPE/UFRJ, cria uma diferença de potencial na célula e o hidrogênio é gerado de acordo com a equação $\frac{1}{2}H_2 \leftrightarrow H_{ads} + e^-$. O hidrogênio livre adsorve na superfície da amostra, é absorvido na forma protônica e se difunde.

Com o valor da corrente na permeação eletrolítica ($I = -20$ mA), encontrada em estudos anteriores [5], e a área da amostra exposta (Tabela 7), foi calculado a densidade de corrente (J) utilizada, igual a 45 mA/cm². O ensaio é realizado até atingir-se o fluxo estacionário (J_∞) e o coeficiente de difusão aparente, encontrado por Garcia [5] para o AIMF AB, foi usado para calcular o tempo (t_∞) de realização. Este variou de 72 a 120 horas, dependendo da condição das amostras.

Tabela 7 – Condições da Hidrogenação para o teste TDS.

Amostra AB com taxas de aquecimento (°C/min)	Densidade de corrente (mA/cm²)	Espessura (mm)	Tamanho da amostra (mm²)	Tempo de hidrogenação (h)
9	45	0,7	4,3x19,6	96
12	45	0,8	4,9x19,8	120
17	45	0,6	4,8x20,1	72

3.4.2 – Dessorção a Temperatura Programada (Thermal Desorption Spectroscopy - TDS)

Após as amostras serem hidrogenadas eletroliticamente elas foram pesadas em balança de precisão para futuros cálculos. Depois disso, o ensaio foi realizado no equipamento TDS presente no PROPMEC/COPPE/UFRJ. O equipamento é composto por um reator de vidro, onde coloca-se as amostras, estas foram

submetidas a um fluxo contínuo de gás hélio, atuando como gás de arraste do hidrogênio liberado durante o aquecimento (Figura 31).

O ensaio de dessorção foi feito a partir da temperatura ambiente até 550°C, sendo controlado por três diferentes taxas de aquecimento, 9°C, 12°C e 17°C/ min, e posterior resfriamento. Os gases são conduzidos até um espectrômetro de massa, onde a informação recebida identifica o fluxo do elemento em questão. O ensaio permite qualificar e quantificar o aprisionamento do hidrogênio [58].

A análise do espectro do TDS é representada pela curva da taxa de dessorção *versus* temperatura. Ao variar a taxa de aquecimento, foram obtidos dados necessários para caracterizar os tipos de aprisionadores e a energia de ativação [58].

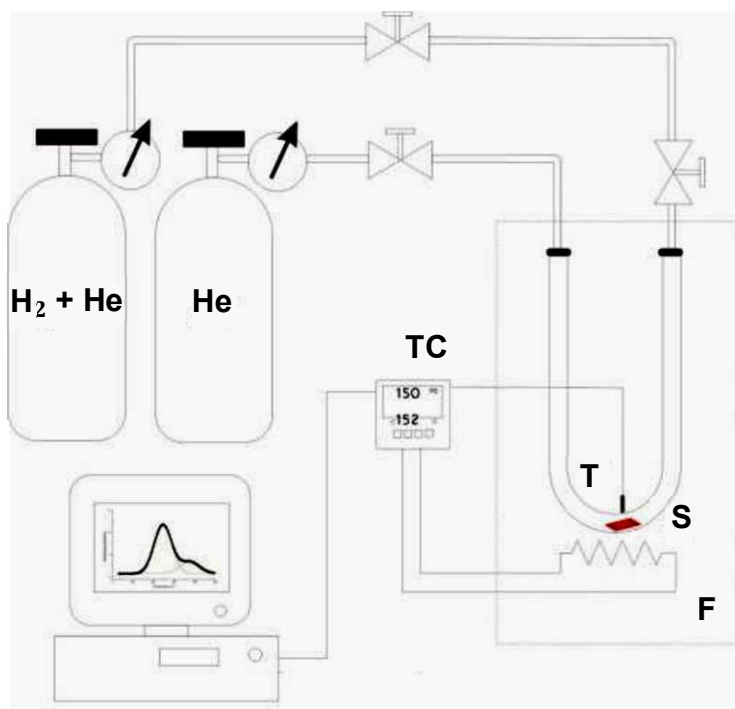


Figura 31 - Esquema do dispositivo TDS. Onde TC é o controlador, T é o termopar, S é a amostra e F é o forno. Adaptado de [36]

3.4.3 – Permeação Eletroquímica

No teste de permeação eletroquímica, o hidrogênio atravessa a espessura da amostra, possibilitando a aquisição de informações para o cálculo da solubilidade, permeabilidade e difusividade do átomo no material. O ensaio foi feito no Laboratório

de Metalurgia Física e Propriedades Mecânicas (PropMec)- PEMM/COPPE-UFRJ, no modo galvanostático-potenciostático utilizando-se dois potenciostatos (um para geração e outro para detecção do hidrogênio) do modelo AUTOLAB PGSTAT100N e uma célula eletroquímica de dois compartimentos. A Figura 32 mostra como é feita a montagem da célula eletroquímica. O compartimento 2 corresponde ao lado catódico, onde é aplicada uma corrente catódica, gerando hidrogênio. Para isto foi utilizada solução de NaCl 3,5% com pH 4 (balanceamento feito com CH_3COOH) e uma corrente catódica de 20 mA, calculada levando-se em consideração a área exposta de $0,465 \text{ cm}^2$ da amostra, o que significa uma densidade de 43 mA/cm^2 . No compartimento 1 foi usada solução NaOH 0,1 M, correspondendo ao lado anódico, de detecção. O hidrogênio foi oxidado a partir de um potencial levemente anódico, e a detecção da corrente de oxidação, proporcional ao fluxo de hidrogênio, foi feita por um potenciostato [5].

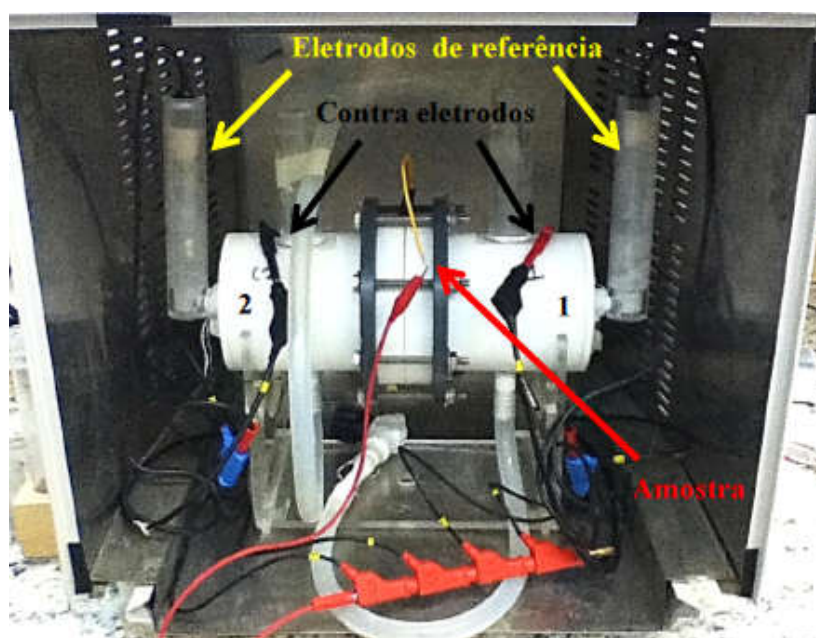


Figura 32 – Ilustração esquemática da célula de permeação eletroquímica, mostrando os eletrodos de referência, os contra eletrodos de platina, a amostra e os compartimentos 1 (solução NaOH - detecção) e 2 (solução NaCl - geração). Adaptado de [55].

Para a realização do ensaio, primeiramente é adicionado solução básica NaOH 0,1 M no compartimento 1 e aplica-se um potencial ligeiramente anódico. Este potencial é medido por um dos potenciostatos por meio do potencial de circuito aberto, para depois ser aplicado no lado de detecção. Quando a detecção se estabiliza, pode-se adicionar a solução salina de NaCl 3,5% e pH 4 no lado 2 da

célula. Com aplicação de corrente catódica de 20 mA, é gerado o hidrogênio gasoso. Este hidrogênio é absorvido pela amostra e se difundirá até atingir a outra superfície. A medição se inicia com a chegada do primeiro átomo ao lado da detecção e, ao final, a corrente de detecção atinge o patamar estacionário. Desse modo, a corrente de geração catódica pode ser desligada e é registrado um decaimento da curva.

As amostras, neste caso não podem ser muito espessas para um tempo de ensaio razoável, em razão disto, foram usadas peças com formato quadrado de aproximadamente 0,5 mm de espessura. As duas superfícies precisaram ser lixadas com lixas d'água de 100 até 1200 e polidas com pasta de diamante de 3 e 1 μm e devem estar limpas para não atrapalhar a adsorção do hidrogênio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Microscopia Óptica

A micrografia da amostra AB apresentada na Figura 33 é referente a um corte longitudinal do tubo que passou por processo de laminação, por isso evidencia a fase ferrita alongada e achatada em meio a matriz martensítica semi contínua. O ataque feito pelo Behara II cria um grande contraste entre as fases e revela a martensita em cor escura e a ferrita em colocação mais clara. Identifica-se discretamente que a martensita é em ripas, e estas, quando se encontram dispostas paralelamente, formam pacotes. Com esse aumento não foi revelado austenita retida.

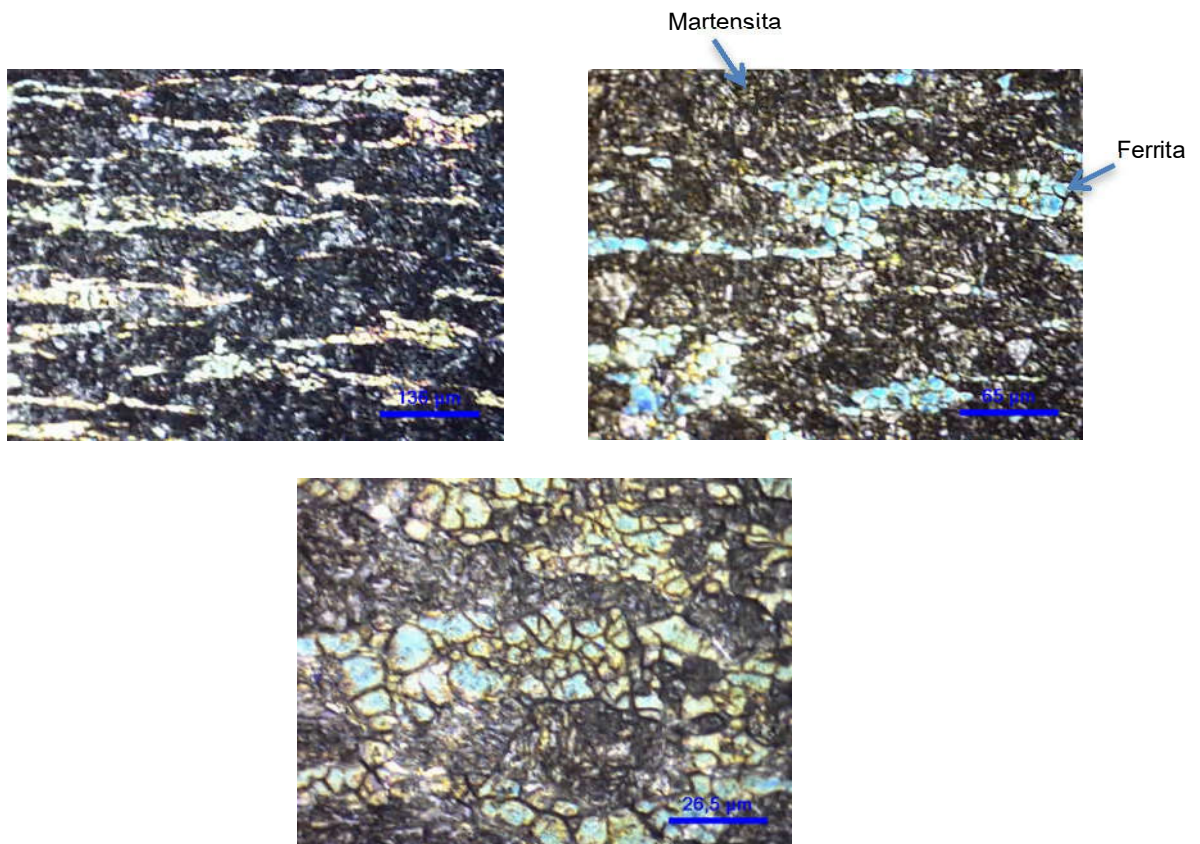


Figura 33 - Microestruturas analisadas com microscópio ótico referentes à amostra do aço bifásico na condição AB, seção longitudinal do tubo, com diferentes aumentos.

4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada com o intuito de obter as imagens da microestrutura bifásica através do feixe de elétrons secundários e analisar a quantidade de ferrita delta presente, sua forma e distribuição na matriz. A matriz martensítica pode ser identificada como a fase mais escura e com ripas, já a ferrita é observada como a fase mais clara e lisa.

A partir das imagens das amostras AB1, AB2, AB3, AB4 e AB5 do material bifásico, cada uma representando o corte em determinada profundidade da espessura do tubo, foi utilizado o software “*Fiji – Image J*” para analisar e medir a fração volumétrica da fase ferrita, afim de estimar a distribuição das ilhas de ferrita na microestrutura do equipamento como um todo.

O programa Image J contabiliza os pixels referentes a cada uma das fases devido à diferença de contraste entre as fases e calcula a proporção de cada uma. Os resultados encontrados são referentes às imagens das cinco amostras, com aumento de 500X e estão na Tabela 8. Posteriormente, esses valores serão relacionados com a difusão do hidrogênio no aço, uma vez que a ferrita funciona como um curto-circuito para a passagem deste átomo, a fração de área dessa fase na microestrutura, está sendo relacionado com a velocidade com que o hidrogênio percorre o metal, neste trabalho.

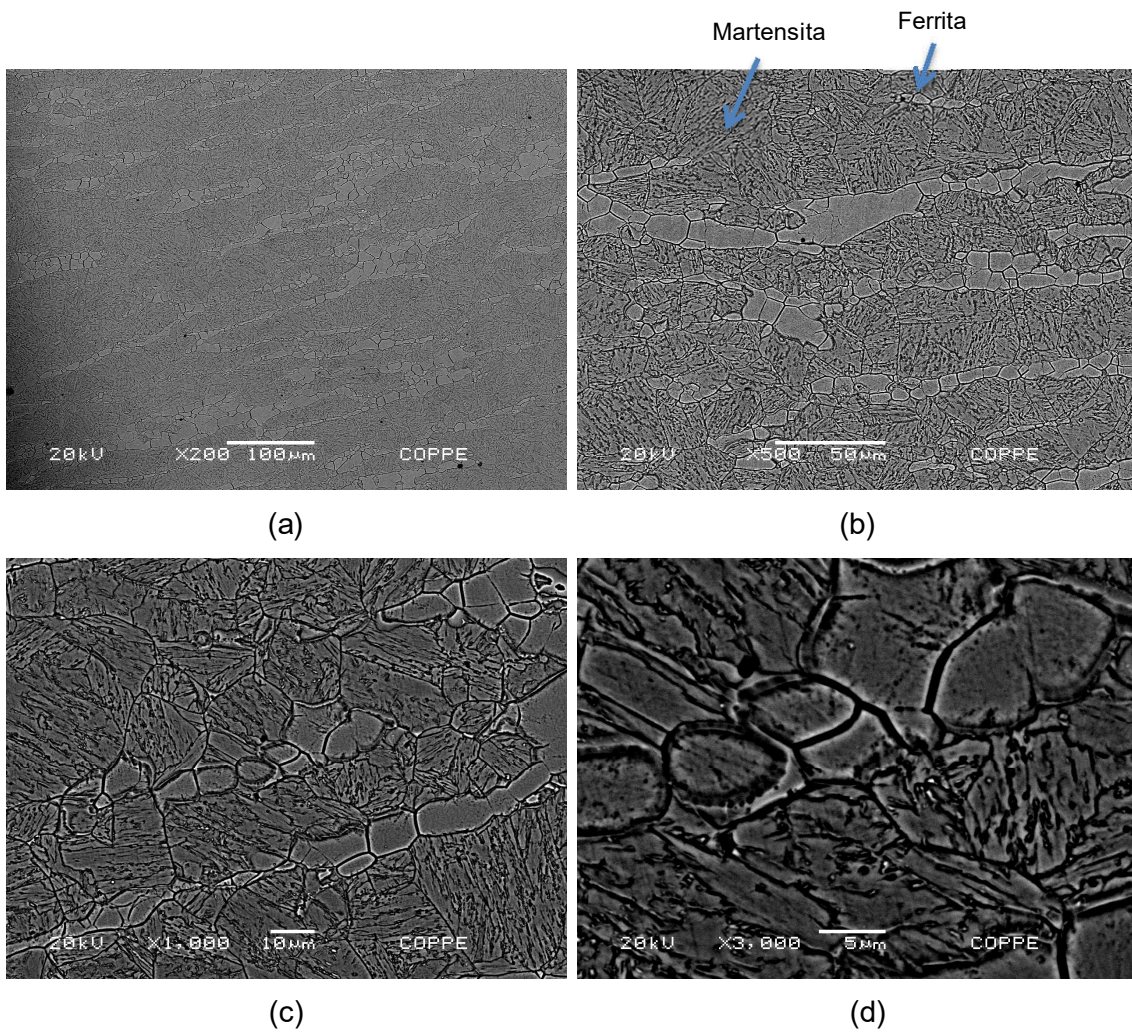


Figura 34 – Micrografias da amostra AB1 com aumentos de (a) 200X, (b) 500X, (c) 1000X e (d) 3000X.

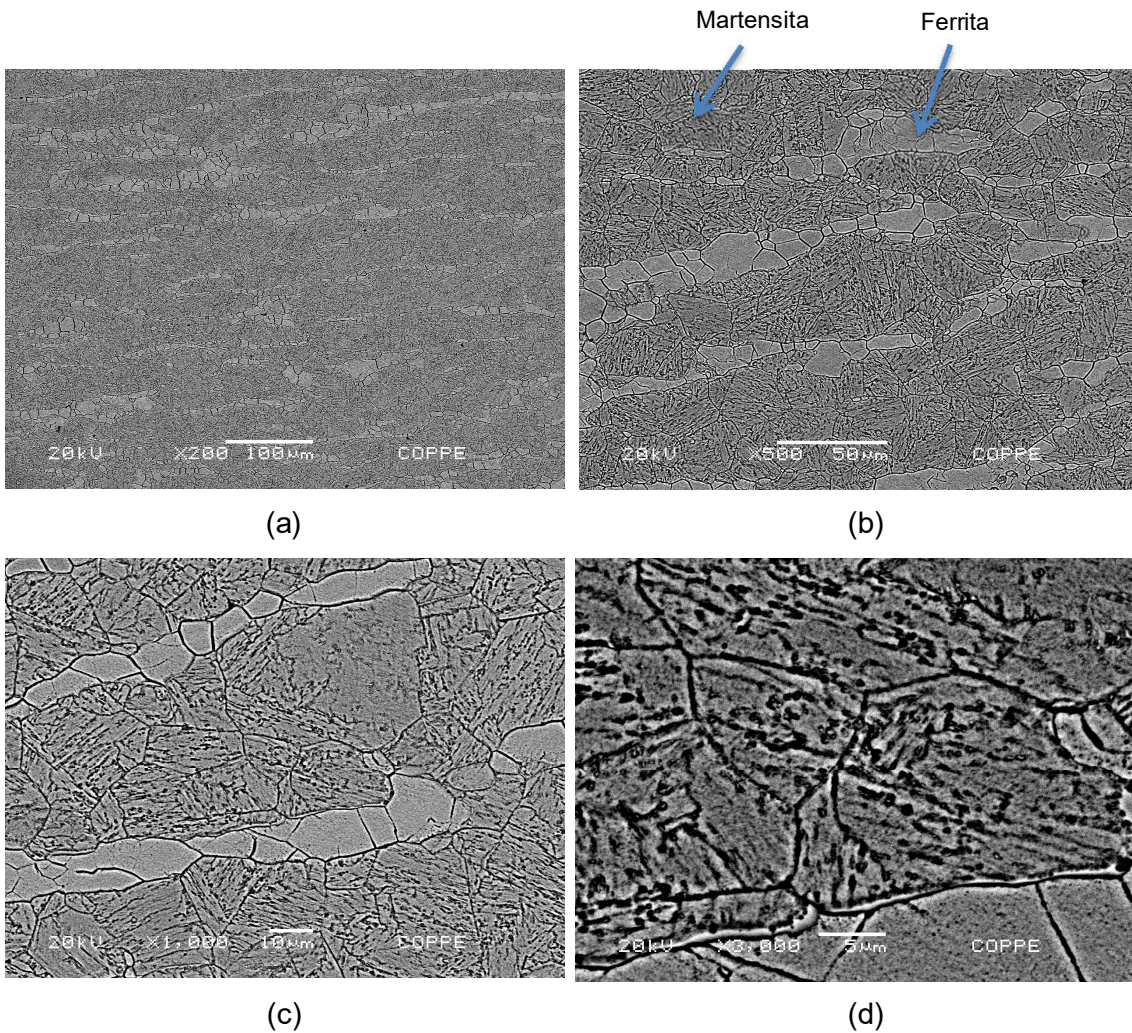


Figura 35 – Micrografias da amostra AB2 com aumentos de (a) 200X, (b) 500X, (c) 1000X e (d) 3000X.

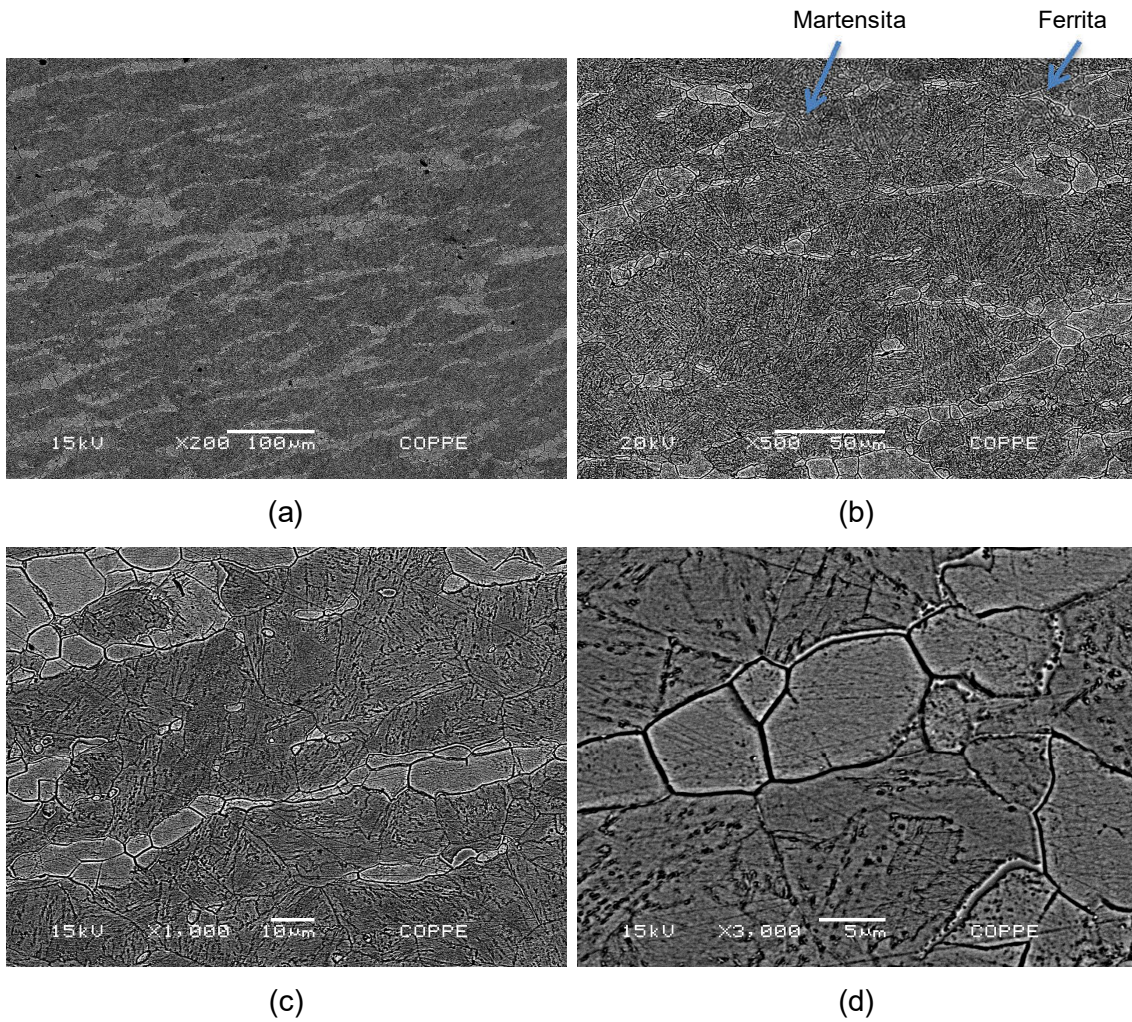


Figura 36 – Micrografias da amostra AB3 com aumentos de (a) 200X, (b) 500X, (c) 1000X e (d) 3000X.

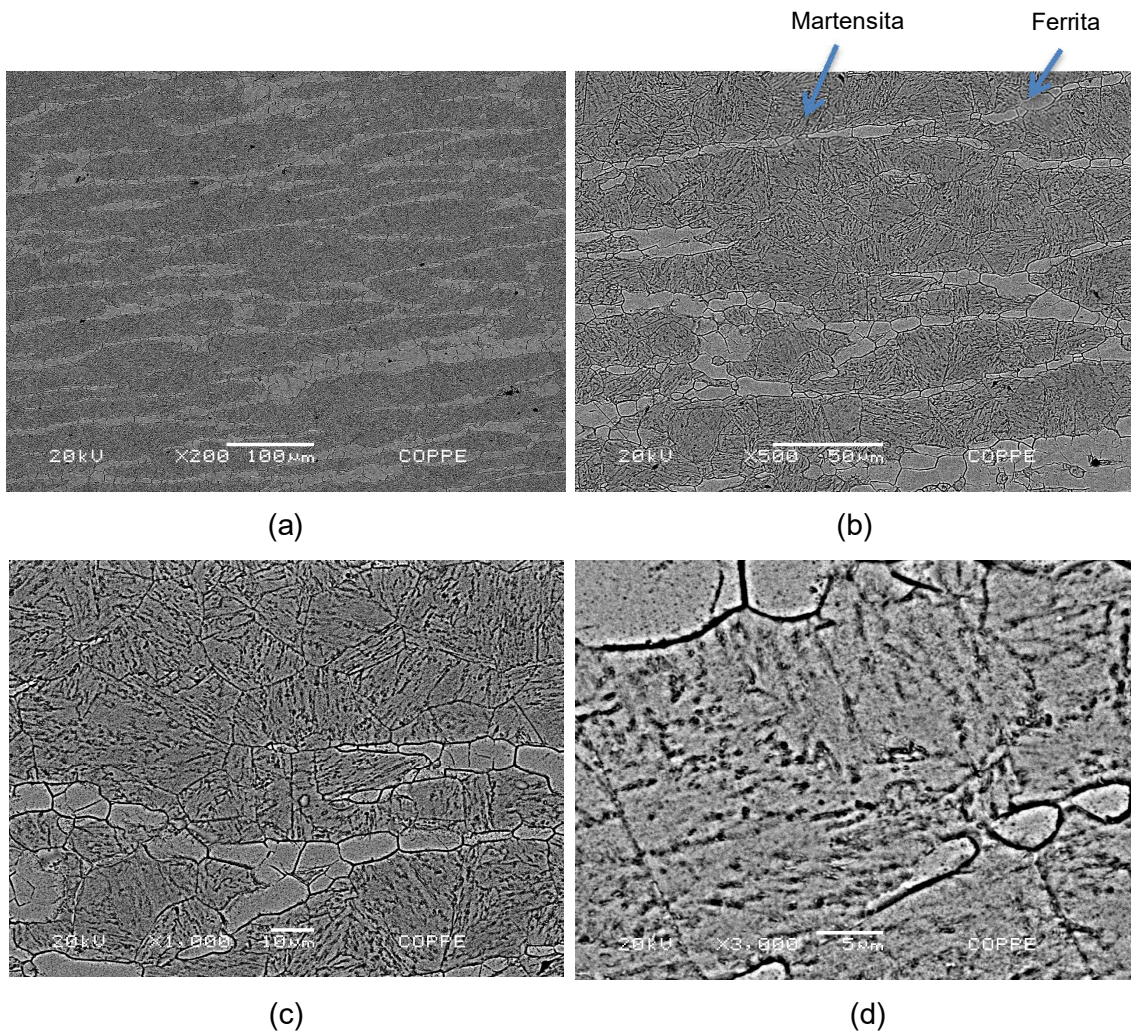


Figura 37 – Micrografias da amostra AB4 com aumentos de (a) 200X, (b) 500X, (c) 1000X e (d) 3000X.

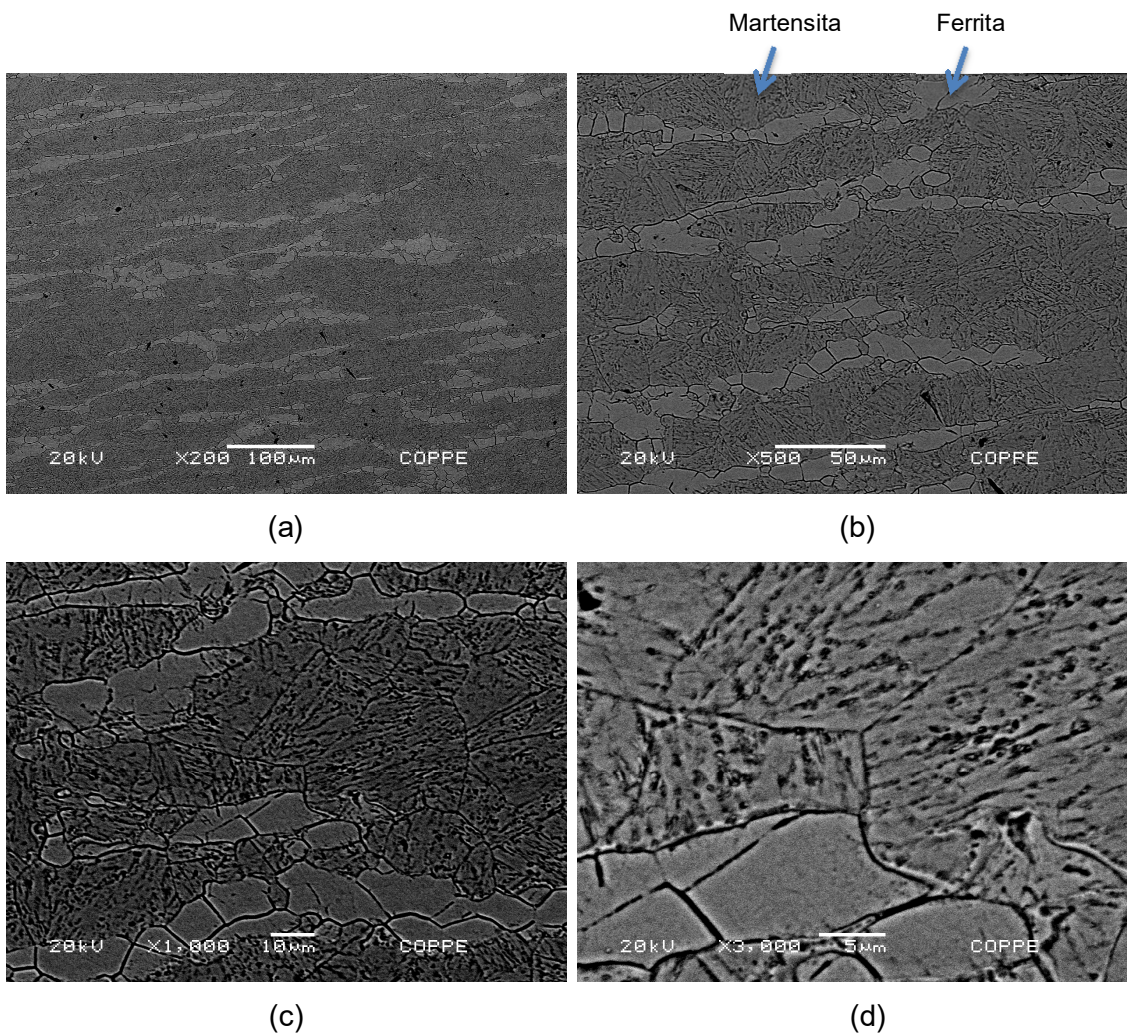


Figura 38 – Micrografias da amostra AB5 com aumentos de (a) 200X, (b) 500X, (c) 1000X e (d) 3000X.

Tabela 8 - % da área de Ferrita δ encontrado para cada amostra analisada no aumento de 500X.

Amostra (aumento 500X)	% área de Ferrita δ	Desvio padrão (p.p)
AB1	20,4%	1,2
AB2	25,9%	2,7
AB3	19,0%	1,5
AB4	19,1%	0,9
AB5	21,1%	0,8

4.2.1 – EDS

Por meio do EDS obtido para a amostra AB2 exposto na Figura 39, é possível averiguar a presença das fases que compõem o aço inoxidável martensítico-ferrítico. O ponto 1 corresponde à fase martensita, mais enriquecida em níquel (Ni), proveniente da austenita prévia e o ponto 3 à ferrita, que dissolve mais molibdênio (Mo) e pouco níquel (Ni).

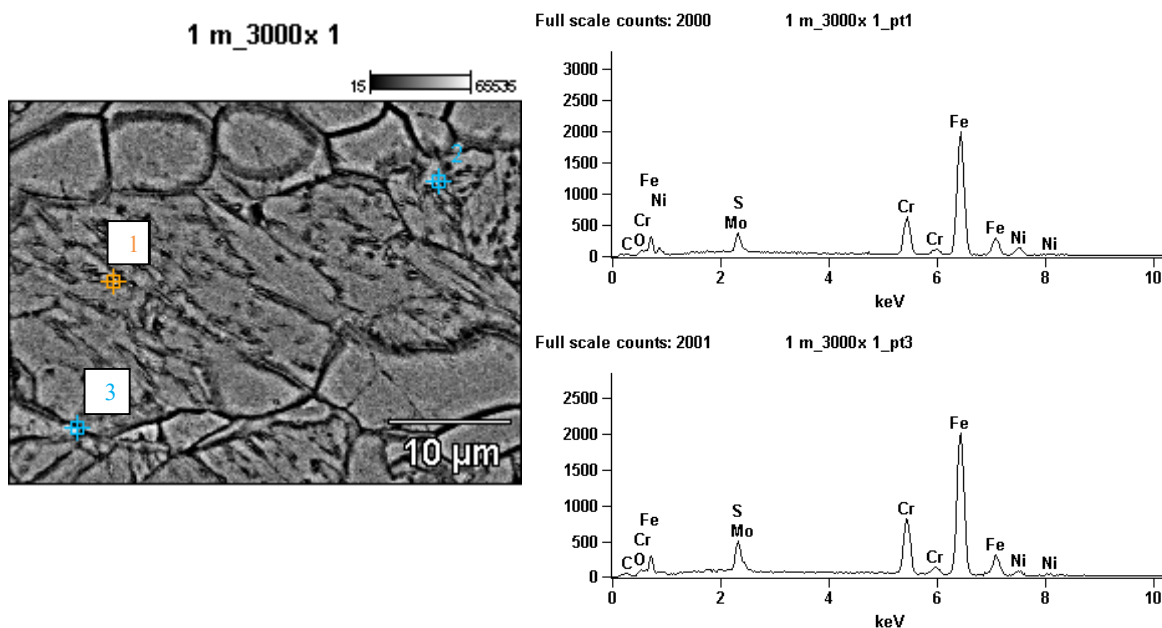


Figura 39 – Análise de EDS da amostra 3 e os espectros dos pontos 1 (ferrita) e 2 (martensita com austenita).

4.3 – Difração de Raios - X

Os difratogramas resultantes da análise de DRX das amostras do AIMF 1000Q e AB foram sobrepostos para efeito de comparação, como pode ser visto na Figura 40. As fases presentes podem ser identificadas observando-se os picos gerados. Para as duas amostras, 3 picos podem ser detectados com clareza e correspondem a estrutura da ferrita δ , ccc. Dessa maneira, a matriz do aço aparenta ser composta apenas por ferrita, mas sabe-se através análise de imagem que a microestrutura possui majoritariamente martensita, com ilhas de ferrita espalhadas, totalizando aproximadamente 22%.

Por se tratar de um aço baixo carbono, a tetragonalidade da martensita é menor, assim o parâmetro de rede da ferrita δ (ccc) é muito parecido com o parâmetro de rede da martensita pós-têmpera, então os picos para as duas fases, que compõem

a matriz do aço estudado, se sobrepõem [60]. No intervalo analisado, de 30 a 90°, observa-se que as reflexões correspondentes à ferrita δ e à martensita estão nos planos (110), (200) e (211).

No tratamento térmico do aço na condição AB, a temperatura de revenimento reverte a martensita em austenita, que fica estável após o resfriamento, dando origem à fase austenita retida [5]. A fase austenita é revelada nos picos de baixa intensidade que aparecem nos planos (111), (200) e (220), como pode ser visto no difratograma, em preto.

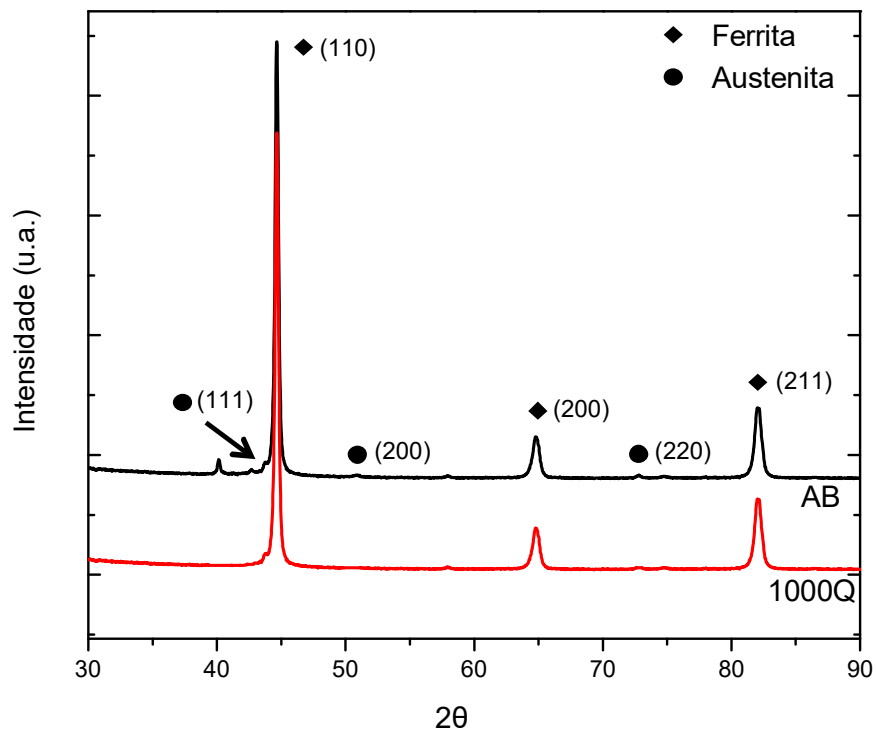


Figura 40 – Difratograma das amostras do AIMF 1000Q e AB.

4.4 – Técnicas experimentais para estudar a interação hidrogênio-microestrutura

4.4.1 – Dessorção a Temperatura Programada (Thermal Desorption Spectroscopy - TDS)

A dessorção a temperatura programada é uma técnica importante para a identificação dos sítios aprisionadores presentes na microestrutura. A análise da

temperatura do pico da curva do espectro do TDS pode ser usada para calcular a energia de ativação da liberação do hidrogênio da armadilha, e assim, caracterizar a microestrutura do material estudado [59].

O gráfico apresentado na Figura 41 corresponde ao teste do TDS para o AIMF AB, após ter passado por hidrogenação eletrolítica, com densidade de corrente igual a 43 mA/cm^2 e por tempo calculado de acordo com a espessura da amostra em questão, ficando em torno de 4 dias. A dessorção térmica foi feita para faixa de temperatura entre 25 e 550°C em três taxas de aquecimento, 9, 12 e 17°C/min .

Cada taxa de aquecimento apresentou apenas uma temperatura de pico, estando na faixa de baixos valores, até 200°C . Ao interpretar os resultados é possível observar que, um aumento na taxa de aquecimento, provoca um aumento da temperatura de pico, indicando que a cinética de dessorção é dependente da temperatura [58], enquanto o gradiente de concentração local de hidrogênio liberado, representado pela área embaixo da curva, mantém-se aparentemente o mesmo para as diferentes taxas. Uma vez que o processo que ocorre é difusional, para uma taxa de aquecimento mais alta, não há tempo suficiente para o hidrogênio se difundir, já em baixa taxa, a difusão ocorre e o hidrogênio é liberado em menor temperatura [48].

A fase austenita retida, formada após o tratamento térmico no AIMF AB, em baixa quantidade (2%), pode ocasionar um aprisionamento reversível de hidrogênio, devido à interface que faz com a martensita. Na literatura já foi estudado também a atuação da austenita como um aprisionador irreversível do hidrogênio, com alta energia de ativação e alta temperatura no espectro do TDS, nos casos em que o aprisionamento ocorre na interface austenita/martensita ou no interior da austenita [5,40]. No material do presente trabalho, não foi identificado a presença da austenita retida atuando como aprisionador irreversível na curva do TDS, pois os picos apareceram apenas para baixas temperaturas. Garcia [5] realizou o mesmo teste para um aço AIMF com maior quantidade de austenita retida (7%) e encontrou a temperatura de dessorção do hidrogênio para o segundo pico a 492°C , correspondente ao aprisionamento pela fase austenita retida.

A temperatura correspondente à cada taxa de aquecimento está apresentada na Tabela 9.

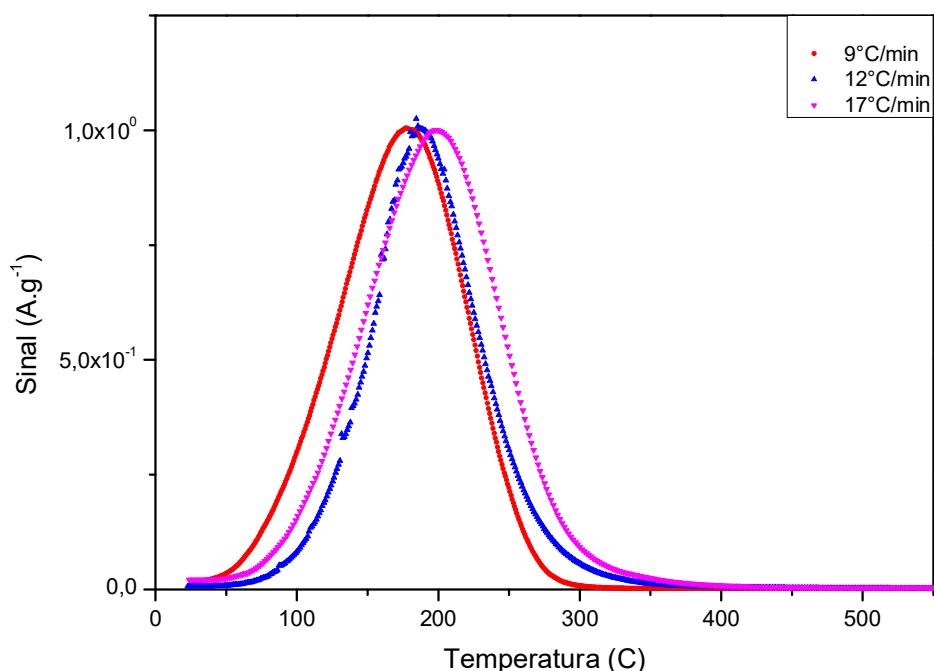


Figura 41 - Resultados do ensaio de TDS para o AIMF AB. Taxas de aquecimento 9,12 e 17°C/min.

Tabela 9 - Temperatura de pico da amostra AB e dados calculados a partir dessa temperatura para as diferentes taxas de aquecimento 9,12 e 17°C/min.

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

Após a análise inicial do espectro do TDS, foi feita a análise detalhada dos picos da amostra AB para as taxas de aquecimento de 9, 12 e 17°C/min. Esses picos em baixa temperatura podem ser resultado da combinação de diferentes picos, correspondentes a sítios aprisionadores distintos. Para uma melhor avaliação da microestrutura do material, tem-se na Figura 42 o resultado do processo de deconvolução dos picos.

Foi identificado, que a temperatura de dessorção do material estudado é composta por dois picos de baixa temperatura, representando dois tipos de aprisionadores diferentes. Essa combinação é feita a partir do melhor ajuste entre as curvas ou da maneira mais apropriada para cada caso estudado [41]. Observa-se que os picos andam para a direita no sentido do aumento da temperatura quando a taxa de

aquecimento é elevada, este fato está relacionado com o aumento do tempo de liberação do hidrogênio da armadilha e sua difusão na microestrutura do material. Além disso, a quantidade de hidrogênio liberada é maior para o pico 2 e pode ser mensurada pela área embaixo da curva da deconvolução [58].

Com o valor das temperaturas de dessorção encontradas para os picos 1 e 2 para as três taxas de aquecimento estudadas e usando as equações demonstradas no capítulo anterior do presente trabalho, foi possível calcular $\ln(\phi/T_{m\acute{a}x}^2)$ e $(1/T_{m\acute{a}x})$ para encontrar a energia de ativação dos possíveis aprisionadores presentes no AIMF AB. As temperaturas dos picos 1 e 2 e os resultados dos cálculos estão nas Tabelas 10 e 11. No gráfico de $\ln(\phi/T_{m\acute{a}x}^2)$ vs. $(1/T_{m\acute{a}x})$, visto na Figura 43, foi feito o ajuste linear para encontrar a linha de tendência dos pontos calculados para os dois picos e chegar às inclinações das retas.

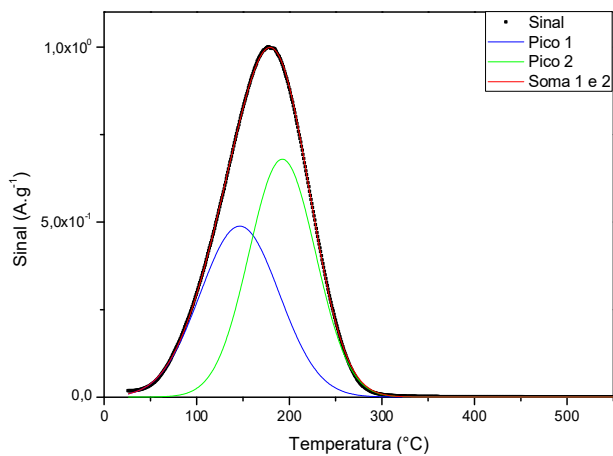
As energias de ativação para as armadilhas do material foram então calculadas a partir dos valores das inclinações. O ajuste linear coerente com a curva é demonstrado pelo valor de R^2 , neste caso o valor baixo encontrado para R^2 pode ser atribuído à variação de austenita retida na amostra e à densidade de ferrita delta. O pico 1 esteve presente nas temperaturas de 147 a 192°C e resultou em uma energia de ativação de 11 kJ/mol. As temperaturas do pico 2 estiveram entre 192 e 212°C e a energia de ativação encontrada foi de 38 kJ/mol.

Baseando-se nas energias de ativação calculadas, foi investigado quais seriam as armadilhas mais prováveis presentes no material estudado. Os autores Choo e Lee [61] encontraram em seus experimentos no ferro puro, valores para energia de ativação das discordâncias variando de 19 a 30 kJ/mol e energia de ativação do contorno de grão em torno de 20 a 58 kJ/mol. O primeiro sítio possui menor energia de ligação e pode ser alinhado ao resultado do pico 1 no presente trabalho, que esteve presente em temperaturas mais baixas. O segundo pico está relacionado ao aprisionamento por contorno de grão, de maior energia de ligação, uma vez que aparece em temperaturas um pouco mais altas e teve maior energia de ativação encontrada.

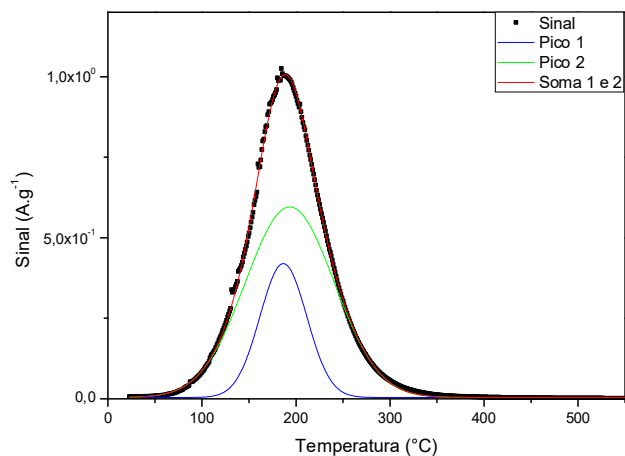
No teste de dessorção realizado para o AIMF na condição com quantidade de austenita igual a 7%, Garcia [5] encontrou energia de ativação do pico 1 igual a 22 kJ/mol e associou ao aprisionamento por discordâncias. Como esperado, esse valor é maior que o valor encontrado para o pico 1 do AIMF com 2% de austenita, representando um aprisionamento mais forte. O tratamento de duplo revenimento por 1 hora feito no aço com maior quantidade de austenita, reduziu a quantidade de defeitos na microestrutura e isso revela o aumento da solubilidade e da capacidade do material aprisionar o hidrogênio.

Escobar *et al.* [59] realizaram testes de dessorção para diferentes tipos de aços de alta resistência e para um ferro puro, com hidrogenação em tempos diferentes e para uma taxa de aquecimento. Os aços ferrítico-bainíticos, TRIP, Duplex, HSLA e o ferro puro apresentaram valores muito parecidos de energias de ativação dos dois picos em baixas temperaturas, variando entre 27 e 38 kJ/mol, o que foi associado ao fato das microestruturas serem complexas, com exceção do ferro puro, e apresentarem diferentes tipos de aprisionadores como discordâncias, fases, contornos de grãos, fases cristalográficas diferentes e partículas de segunda fase, que podem ligar-se ao hidrogênio.

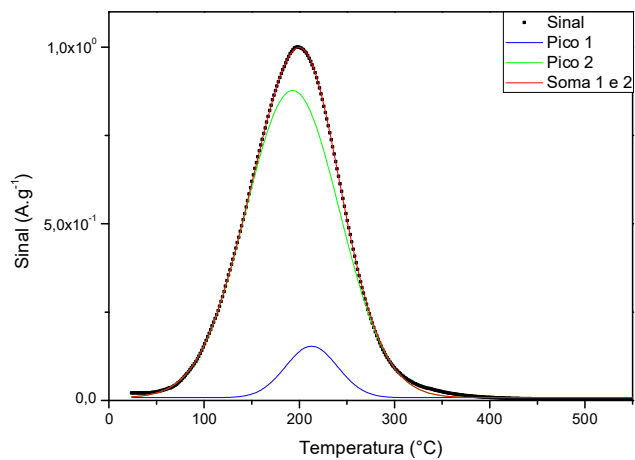
Os resultados encontrados são de estudos de aços distintos, com microestruturas diferentes, dessa maneira, espera-se que pequenas variações nos valores encontrados para as energias de ativação sejam aceitáveis. Um ponto importante observado nos resultados obtidos é que quanto maior a temperatura de dessorção, mais difícil torna-se a liberação do hidrogênio da armadilha.



(a)



(b)



(c)

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

Tabela 10 - Temperaturas de dessorção do pico 1 da deconvolução e dados calculados a partir dessas temperaturas para as taxas de aquecimento de 9, 12 e 17°C/min para o AIMF AB.

1° Pico				
Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura de pico (°C)	$\ln(\Phi/T^2_{\text{máx}})$	$1/T_{\text{máx}}$	Ea (kJ/mol)
9	147	-9,88	0,00238	11
12	186	-9,77	0,00218	
17	192	-9,45	0,00215	

Tabela 11 - Temperaturas de dessorção do pico 2 da deconvolução e dados calculados a partir dessas temperaturas para as taxas de aquecimento de 9, 12 e 17°C/min para o AIMF AB.

2° Pico				
Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura de pico (°C)	$\ln(\Phi/T_{m\acute{a}x}^2)$	$1/T_{m\acute{a}x}$	Ea (kJ/mol)
9	193	-10,09	0,00214	38
12	192	-9,80	0,00215	
17	212	-9,54	0,00206	

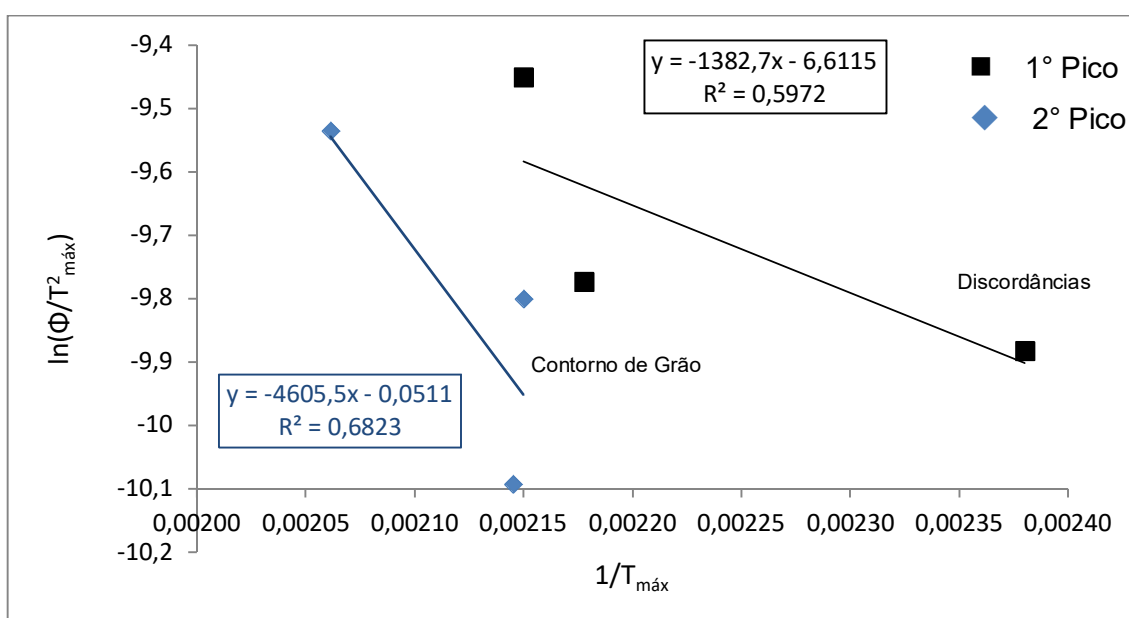


Figura 43 - $\ln(\Phi/T_{m\acute{a}x}^2)$ como função de $(1/T_{m\acute{a}x})$ para os dois picos da deconvolução da amostra AIMF AB.

4.4.2 – Permeação Eletroquímica

A permeação eletroquímica foi realizada em apenas uma etapa para as cinco amostras retiradas de dentro do diâmetro de forma longitudinal ao tubo, para que a penetração do hidrogênio ocorra de forma radial pela parede da amostra. O resultado de cada uma destas está apresentado separadamente a seguir na discussão e conclusão do trabalho.

É possível observar comportamentos diferentes para as curvas de permeação para cada parte do tubo, para as amostras AB1, AB3 e AB4 ocorreu apenas um patamar de fluxo de hidrogênio, já para as amostras AB2 e AB5 têm-se um duplo

sigmoidal, com um segundo patamar de fluxo estacionário. Esse comportamento ilustra o fato do AIMF AB ser composto por uma matriz martensítica com ilhas de ferrita dispersas de forma irregular na estrutura e austenita retida nos contornos de grão da martensita. Cada uma destas fases apresenta um coeficiente de difusão e, com isso, quando o átomo está atravessando uma região com presença das duas fases, a ferrita atua como um curto circuito e acelera a passagem do hidrogênio pela espessura da amostra. Quando o caminho percorrido, é em sua grande maioria, composto pela matriz martensítica, de menor coeficiente de difusão como já avaliado em estudos anteriores [5], o hidrogênio leva mais tempo para atravessar a amostra. Um esquema representativo da situação explicada pode ser visto na Figura 44.

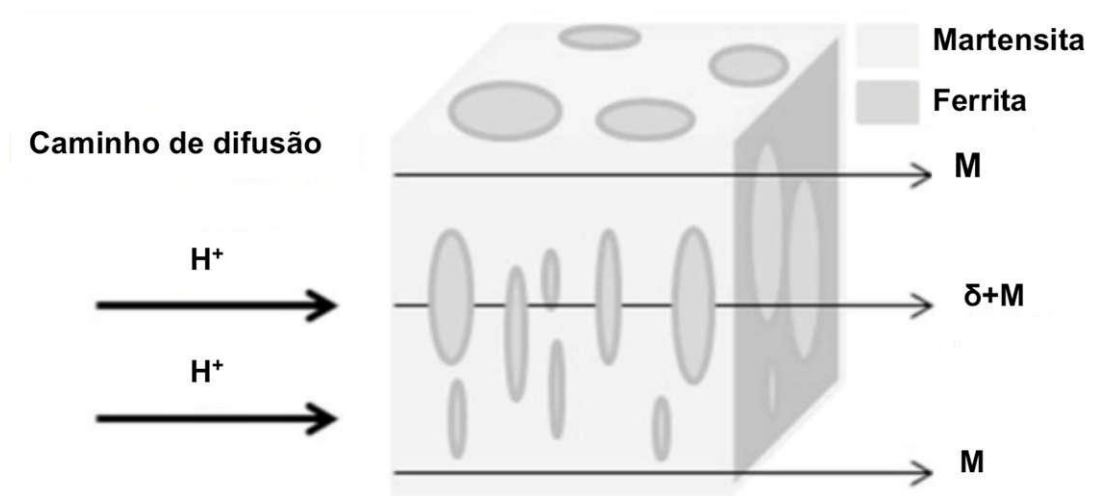


Figura 44 - Esquema do modelo de difusão em aços inoxidáveis martensítico-ferríticos. Adaptado de [5].

As curvas de permeação teóricas, em vermelho, foram traçadas para os cinco ensaios de permeação e mostram-se bem próximas às curvas experimentais, pontilhadas em preto. Uma vez que o modelo não considera a presença de sítios aprisionadores existentes na microestrutura dos metais, os resultados teóricos apresentam valores relativamente superiores aos experimentais [5]. A microestrutura do AIMF AB apresenta as fases martensita revenida, ferrita e austenita retida, que afetam a difusão do hidrogênio de diferentes maneiras.

Nos cinco casos estudados, a curva experimental leva um tempo para iniciar a permeação, que não é visto na curva teórica, assim foi calculado o Δt e o valor de ϕ , que revela a quantidade de hidrogênio aprisionada antes da permeação.

Os resultados dos coeficientes de difusão, permeabilidade e solubilidade, aparentes e efetivos estão nas tabelas mostradas após as figuras com as curvas dos ensaios das amostras AB1, AB2, AB3, AB4 e AB5.

Amostra AB1

Observa-se através da Figura 45 que o ensaio de permeação eletroquímica da amostra AB1 apresentou apenas um patamar de permeação. A curva teórica apresentou um bom ajuste com a curva experimental mas, devido à existência dos aprisionadores na microestrutura, vê-se uma pequena diferença entre os resultados teóricos e experimentais, uma vez que o modelo não considera o aprisionamento de hidrogênio, os valores teóricos encontrados são um pouco maiores. Há um longo intervalo Δt antes de iniciar a permeação no ensaio, igual a 10115 segundos, este tempo foi adicionado ao ajuste teórico para as curvas serem compatíveis. O atraso pode ser explicado pela presença de austenita retida nas ripas da martensita como principal aprisionador. O valor encontrado para a concentração de hidrogênio aprisionada antes do início da permeação, ϕ , neste caso, foi igual a $35,0 \text{ molH/m}^3$, sendo o maior entre as cinco amostras.

O coeficiente de difusão aparente calculado para a microestrutura estudada é igual a $1,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, muito próximo do valor encontrado para a curva teórica ($1,3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$), como pode ser visto na Tabela 12, ao lado da permeabilidade e solubilidade também calculadas. Olden [31] citou que o coeficiente de difusão na ferrita a 25°C é da ordem de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ e o na martensita de 10^{-12} e $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$. Sendo assim, espera-se que, na microestrutura bifásica, o coeficiente de difusão encontrado seja um valor entre os coeficientes de difusão das duas fases, podendo variar de acordo com a quantidade de cada fase presente. A martensita retarda a passagem do hidrogênio enquanto a ferrita delta atua como um curto-circuito para a difusão do hidrogênio, acelerando sua passagem pela microestrutura do material.

Os coeficientes de difusão encontrados aproximam-se mais dos valores reportados para a martensita, pois o aço estudado é composto por uma matriz desta fase que equivale a 78% da microestrutura total e os grãos de ferrita não estão conectadas de forma a acelerar o átomo ininterruptamente [5]. Ainda assim, amostras com maior quantidade de ferrita, tem mais chances de apresentar maior coeficiente de difusão resultante para o material. Em virtude disso, o hidrogênio é entendido como uma sonda que ajuda a identificar a microestrutura do aço analisado.

De acordo com a Lei de Fick (21), a solubilidade é diretamente proporcional à área embaixo da curva de permeação teórica e experimental, por isso pode ser observado uma pequena diferença entre os valores encontrados. Como já foi relatado, ainda é necessário considerar a concentração de hidrogênio que foi consumida antes do início da permeação, assim, este valor foi somado às solubilidades encontradas para as duas curvas. Dessa forma, a amostra AB1 apresentou solubilidade aparente

igual a 381 molH/m³ e efetiva igual a 526 molH/m³. A alta solubilidade está relacionada à elevada fração de área de martensita, fase responsável por dissolver grande quantidade de hidrogênio e apresentar baixa difusividade.

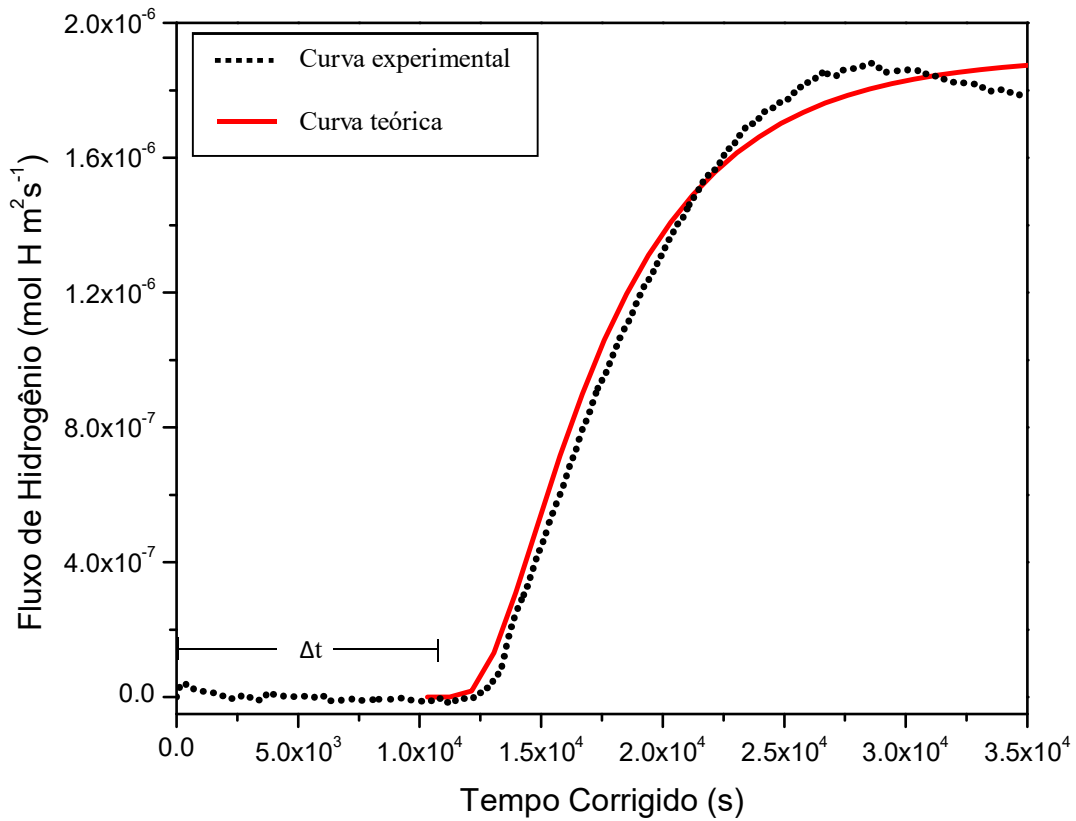


Figura 45 – Curvas de permeação eletroquímica de hidrogênio da amostra AB1.

Tabela 12 – Espessura da amostra (L) e dados experimentais vs. teóricos da difusividade (D), permeabilidade (Φ) e solubilidade (K) para a amostra AB1.

AB1	L (m)	D _{app} (m ² /s)	D _{eff} (m ² /s)	Φ (molH/m.s)	K _{app} (molH/m ³)	K _{eff} (molH/m ³)
1° Patamar	5,5x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻¹²	1,3x10 ⁻¹²	1,0x10 ⁻⁹	381	526

Amostra AB2

O ensaio de permeação na amostra AB2 resultou na curva vista na Figura 46. Nota-se que um comportamento de duplo sigmoide foi obtido e o valor do fluxo

máximo é praticamente duas vezes maior que o encontrado para a curva da amostra AB1. Com base no resultado visto e na análise microestrutural, entende-se que na primeira permeação o hidrogênio percorre as duas fases presentes no material estudado, martensita e ferrita delta, onde o coeficiente de difusão aparente encontrado é igual a $1,6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Já o segundo patamar de permeação é atribuído à difusão do hidrogênio na martensita, que apresenta valores mais baixos para difusividade na literatura [31] e, no experimento, apresentou valor igual a $5,0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$. Os valores de difusividade e solubilidade aparentes e efetivos, assim como a permeabilidade para os dois patamares de permeação, podem ser vistos na Tabela 13.

Após o atingimento do fluxo máximo na primeira permeação ($7,2 \times 10^{-7} \text{ molH/m}^2\text{s}$), parece que a amostra estava saturada e ele se mantém constante por um tempo. A interface martensita/austenita retida contribui significativamente para o efeito de bloqueio neste patamar, uma vez que a interface apresenta alta solubilidade, devido à baixa difusividade de hidrogênio na austenita, da ordem de $10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$, e elevada solubilidade, sendo capaz de armazenar grande quantidade de hidrogênio [15]. Quando ocorre a real saturação destes sítios, o hidrogênio passa a se difundir novamente pela microestrutura da martensita até atingir o segundo patamar de fluxo estacionário. Observa-se que o fluxo final do ensaio, igual a $3,9 \times 10^{-6} \text{ molH/m}^2\text{s}$, é uma ordem de grandeza maior que o fluxo da permeação no caminho bifásico. O modelo teórico, traçado a partir da equação (21), não considera a presença desses fatores que podem influenciar na difusividade, sendo assim, ele se distancia do traçado do duplo sigmoidal. O coeficiente de difusão efetivo resultante é um pouco maior que o experimental e igual a $1,7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. A solubilidade aparente encontrada para o experimento é igual a 611 molH/m^3 e para a teórica, 909 molH/m^3 .

A Figura 47 mostra a primeira permeação ampliada, onde pode ser observado um Δt igual a 8438 segundos, que corresponde ao aprisionamento de 11 molH/m^3 . Este valor é menor que o visto para a amostra AB1, revelando a presença de um menor número de sítios aprisionadores que retém o hidrogênio antes de ocorrer a permeação. Foi encontrado o ajuste teórico para esta curva através da solução da segunda Lei de Fick (21) e, após o Δt , que não segue a Lei de Fick, a curva de permeação experimental apresentou um bom ajuste com a curva teórica. Às solubilidades encontradas graficamente, foi adicionado o valor de φ , resultando em 611 molH/m^3 , para a aparente, e 909 molH/m^3 , para a efetiva.

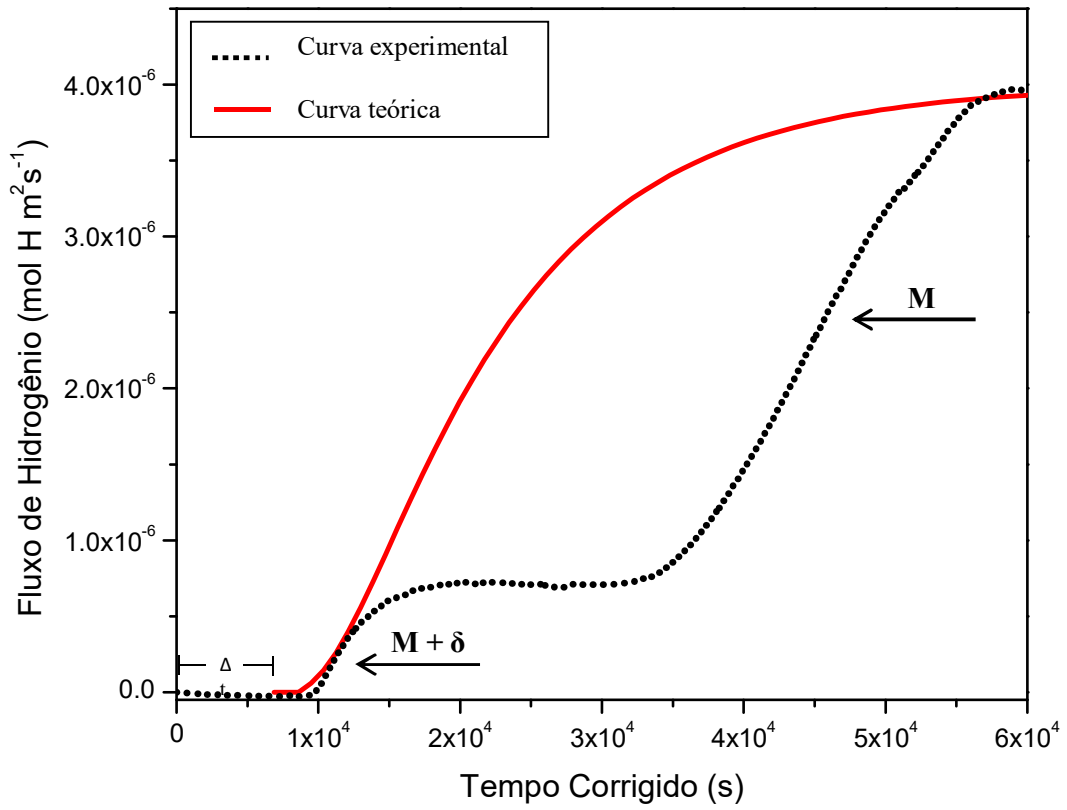


Figura 46 – Curvas de permeação eletroquímica de hidrogênio da amostra AB2.

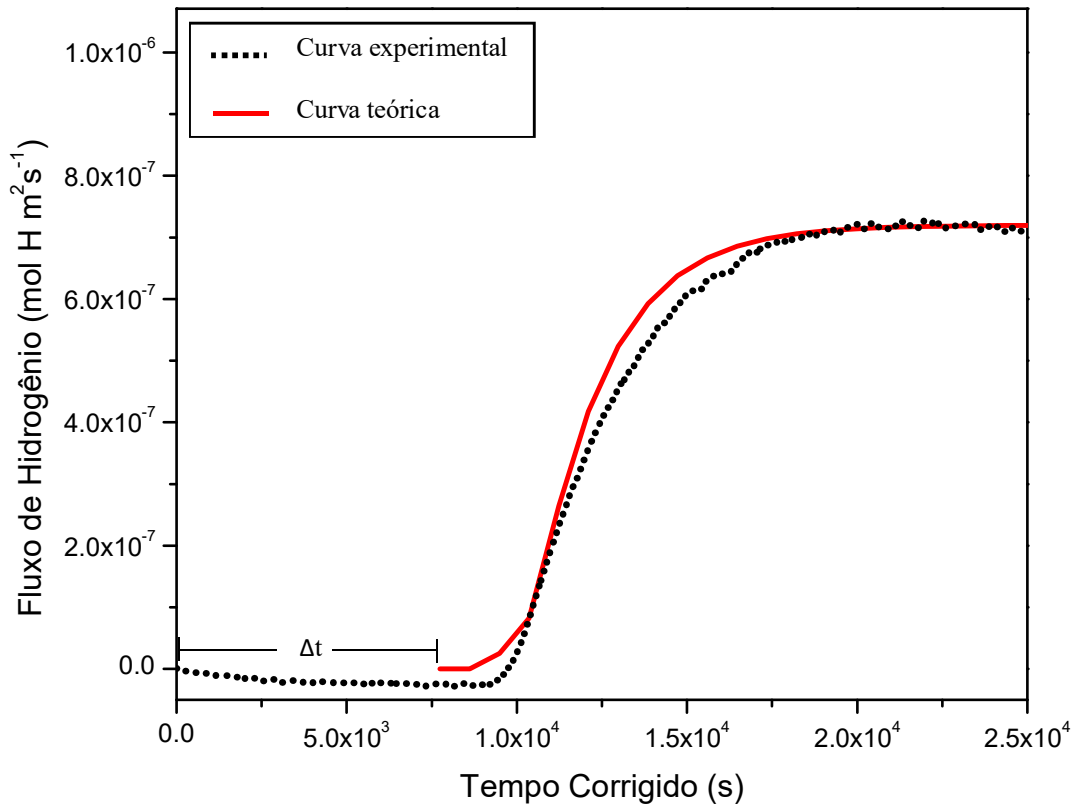


Figura 47 – Aproximação das curvas de permeação eletroquímica de hidrogênio da amostra AB2 para o primeiro patamar de permeação.

Tabela 13 – Espessura da amostra (L) e dados experimentais vs. teóricos da difusividade (D), permeabilidade (Φ) e solubilidade (K) para a amostra AB2.

AB2	L (m)	D_{app} (m^2/s)	D_{eff} (m^2/s)	Φ (molH/m.s)	K_{app} (molH/m ³)	K_{eff} (molH/m ³)
1° Patamar	$5,5 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-12}$	$1,7 \times 10^{-12}$	$4,0 \times 10^{-10}$	611	909
2° Patamar		$5,0 \times 10^{-13}$	-	$2,1 \times 10^{-9}$	-	-

Amostra AB3

A Figura 48 mostra as curvas de permeação experimental e teórica correspondentes à permeação da amostra AB3 e a Tabela 14 mostra o coeficiente de difusão, solubilidade e permeabilidade obtidos para as duas curvas.

Esta amostra foi retirada de uma parte mais centralizada da espessura do tubo em comparação com as amostras AB1 e AB2 e foi a amostra que apresentou a menor fração de área de ferrita delta (19%) na análise da microestrutura obtida com o MEV. Sugere-se então que a maior quantidade de área da matriz martensítica e menor % de ferrita, estão diretamente relacionados com a difusividade encontrada para esta amostra, tendo em vista que a martensita apresenta baixa difusividade de hidrogênio e a ferrita transporte com velocidade elevada. Foram encontrados, os menores coeficientes de difusão aparente e efetivo, iguais a $4,1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ e $4,4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$. Essa diferença ocorre, pois a Lei de Fick, que permite o cálculo do ajuste teórico, não considera a presença dos aprisionadores que existem na microestrutura.

Observa-se também uma diferença de tempo para iniciar a permeação entre os dois modelos analisados. O Δt encontrado foi de 23601 segundos, e em comparação com as amostras AB1 e AB2, revela a presença de armadilhas que bloqueiam o hidrogênio antes que ele consiga permear na amostra e iniciar o fluxo de hidrogênio. O elevado tempo antes de ocorrer a permeação sugere que há grande quantidade de austenita retida, isto pode acontecer devido a presença de Ni no interior da estrutura, pois esse elemento estabiliza a austenita. A concentração de hidrogênio aprisionada durante esse tempo, de acordo com a Lei de Faraday (22) foi de $15 \text{ molH}/\text{m}^3$. As solubilidades finais, somadas ao hidrogênio aprisionado irreversivelmente, encontradas para as curvas experimental e teórica são, respectivamente, $45 \text{ molH}/\text{m}^3$ e $47 \text{ molH}/\text{m}^3$.

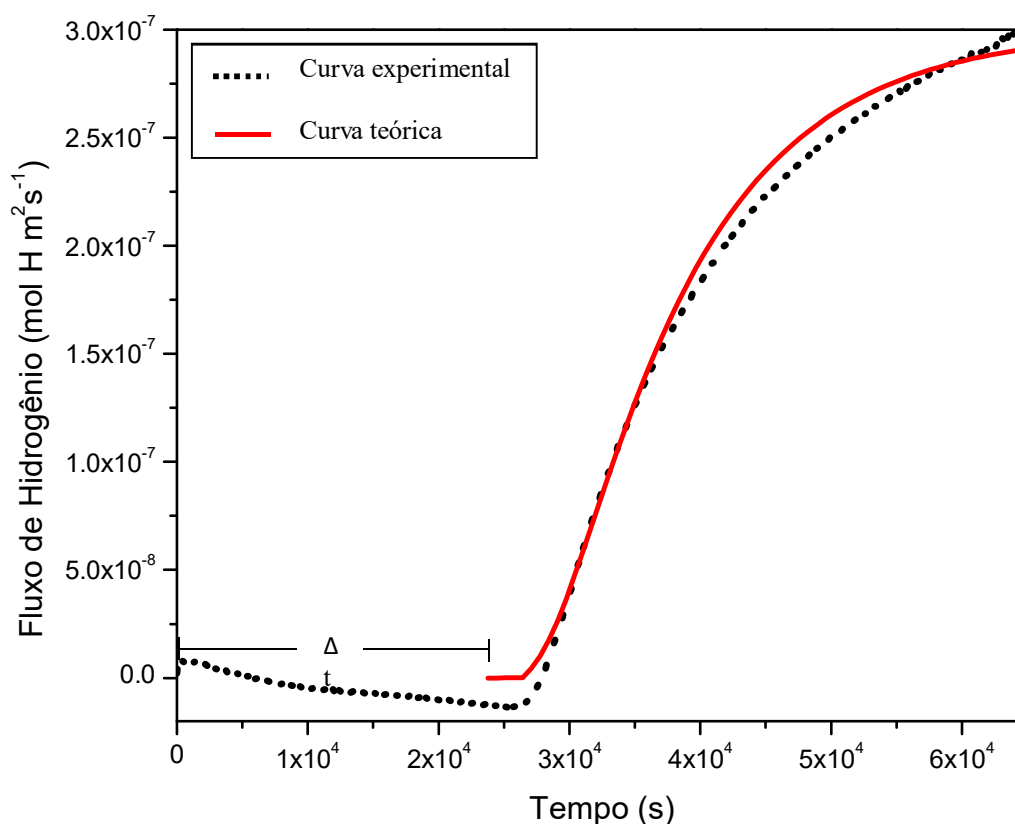


Figura 48 – Curvas de permeação eletroquímica de hidrogênio da amostra AB3.

Tabela 14 – Espessura da amostra (L) e dados experimentais vs. teóricos da difusividade (D), permeabilidade (Φ) e solubilidade (K) para a amostra AB3.

AB1	L (m)	D_{app} (m ² /s)	D_{eff} (m ² /s)	Φ (molH/m.s)	K_{app} (molH/m ³)	K_{eff} (molH/m ³)
1° Patamar	$4,7 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-13}$	$4,4 \times 10^{-13}$	$1,4 \times 10^{-10}$	45	47

Amostra AB4

A amostra AB4, retirada de uma parte do tubo em sequência à AB3, apresentou 19,1% de ferrita delta, representando uma diferença de 1 p.p entre as duas. Para a AB4 foi encontrado o mesmo valor para os coeficientes de difusão aparente e efetivo, $9,7 \times 10^{-13}$ m²/s e, como pode ser observado na Figura 49, as duas curvas plotadas tiveram um bom ajuste. O coeficiente de difusão é da mesma ordem de grandeza do encontrado para a amostra AB3 e são os dois menores valores no

presente trabalho, o que pode ser atribuído à menor área de ferrita, fase capaz de acelerar a permeação de hidrogênio nas microestruturas analisadas.

O período anterior à curva regida pela segunda Lei de Fick (21), foi igual a 8439 segundos e resultou no segundo maior armazenamento, 17 molH/m^3 de hidrogênio, segundo a Lei de Faraday (22). O valor da concentração de hidrogênio aprisionado irreversivelmente é somado à solubilidade encontrada através da área embaixo das curvas.

A partir disso, a solubilidade encontrada para o experimento foi de 343 mol/m^3 e o cálculo da solubilidade efetiva resultou em 484 mol/m^3 . Acredita-se que, esse valor enfatiza, além da alta solubilidade da matriz martensítica, que dissolve grande quantidade de hidrogênio, como acontece em AB3, o papel dos sítios aprisionadores presentes no AIMF AB4, neste caso principalmente, a presença da interface das fases martensita/austenita retida. Os valores de difusão, solubilidade e permeabilidade para a AB4 podem ser vistos na Tabela 15.

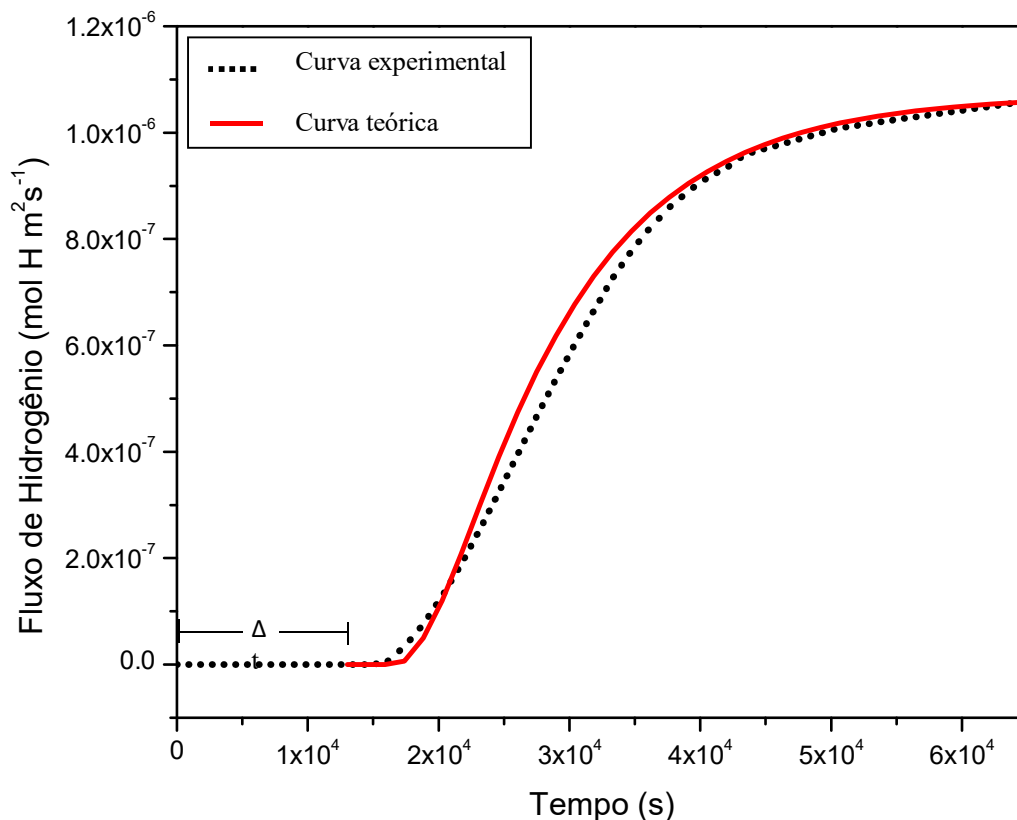


Figura 49 – Curvas de permeação eletroquímica de hidrogênio da amostra AB4.

Tabela 15 – Espessura da amostra (L) e dados experimentais vs. teóricos da difusividade (D), permeabilidade (Φ) e solubilidade (K) para a amostra AB4.

AB4	L (m)	D _{app} (m ² /s)	D _{eff} (m ² /s)	Φ (molH/m.s)	K _{app} (molH/m ³)	K _{eff} (molH/m ³)
1° Patamar	5,2x10 ⁻⁴	9,7x10 ⁻¹³	9,7x10 ⁻¹³	5,2x10 ⁻¹⁰	343	484

Amostra AB5

A análise do ensaio de permeação da amostra AB5 pode ser feita a partir da Figura 50. Observa-se a presença do duplo sigmoidal, assim como aconteceu com a amostra AB2, a este fato atribui-se a diferença da difusividade das fases distribuídas nas amostras, sendo martensita e ferrita presentes no caminho do hidrogênio referente ao primeiro patamar de saturação e o segundo patamar evidencia a passagem dos átomos através da martensita. A curva teórica obtida através da equação 31 afasta-se um pouco da curva experimental, por não considerar a heterogeneidade dessa distribuição das fases na microestrutura. Para a AB5, o primeiro patamar de permeação demonstra pouca estabilidade e logo se inicia o segundo patamar de permeação. O valor máximo atingido pelo fluxo estacionário, J_{∞} , é igual a $1,3 \times 10^{-6}$ molH/m².s.

Esta amostra apresentou o maior coeficiente de difusão aparente para o primeiro patamar de permeação ($D_{exp1} = 4,5 \times 10^{-12}$ m²/s), sendo este maior que o coeficiente de difusão do segundo patamar, onde a permeação ocorre apenas pela fase martensita, comprovado pelo valor encontrado para $D_{app2} = 4,0 \times 10^{-13}$ m²/s. O coeficiente efetivo encontrado foi igual ao aparente ($D_{eff} = 4,5 \times 10^{-12}$ m²/s), este resultado está em linha com o que se sabe em relação à difusão influenciada pela quantidade das fases presentes na microestrutura, pois a amostra AB5 apresentou a quarto maior fração de área de ferrita delta no segmento analisado.

O resultado do experimento da amostra AB5 mostra a elevada velocidade de permeação devido ao maior coeficiente de difusão em relação à amostra AB2. Ao comparar o fluxo máximo atingido pelas duas amostras, vê-se que o fluxo estacionário atingido pela AB5 é menor ($J_{\infty} = 1,3 \times 10^{-6}$ molH/m².s vs. $3,9 \times 10^{-6}$ molH/m².s), indicando um fluxo menor de hidrogênio sendo transportado, mas em maior velocidade. Isso sugere que, apesar da quantidade de ferrita analisada ser menor na área testada da AB5, as ilhas estão dispostas de forma a conectarem-se umas às outras, facilitando o

curto-circuito entre elas e acelerando a passagem do hidrogênio por essa parte do metal.

O Δt para a AB5 foi o menor encontrado neste trabalho, igual a 1850 segundos, revelando baixa quantidade de armadilhas que bloqueiam o hidrogênio antes que ele consiga permear na amostra e iniciar o fluxo. A concentração de hidrogênio inicialmente foi aproximadamente 2 molH/m^3 . A solubilidade encontrada para o experimento atinge 162 molH/m^3 e a solubilidade efetiva é igual a 233 molH/m^3 . Em comparação com as demais, esse resultado baixo pode ser atribuído à redução da área de martensita, fase que apresenta solubilidade mais alta e menor coeficiente de difusão em relação à ferrita, e aceleração do H pelas ilhas da fase ferrita delta interconectadas.

A aproximação da curva do primeiro patamar do ensaio de permeação vista na Figura 51, permite o cálculo da curva teórica a partir da segunda Lei de Fick (21). É possível observar que, após o atraso Δt , que foge à Lei de Fick, as curvas apresentam um bom ajuste. A Tabela 16 mostra os valores obtidos para os parâmetros experimentais e teóricos de permeação da amostra AB5.

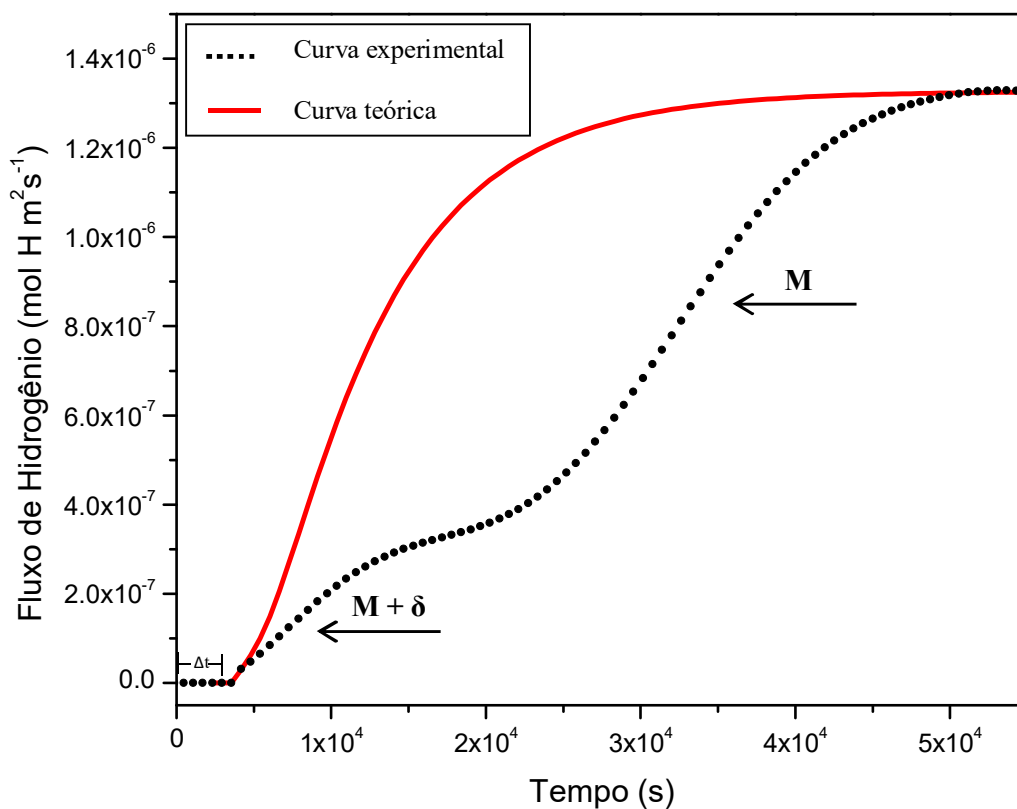


Figura 50 – Curvas de permeação eletroquímica de hidrogênio da amostra AB5.

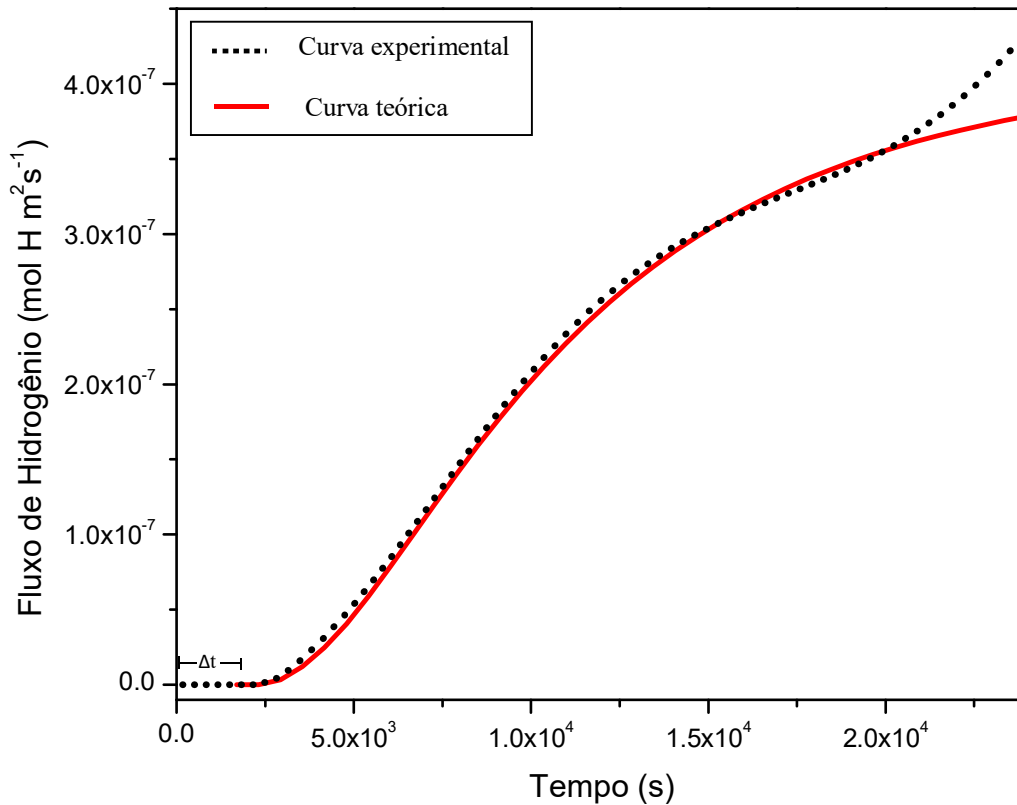


Figura 51 – Aproximação das curvas de permeação eletroquímica de hidrogênio da amostra AB5 para o primeiro patamar de permeação.

Tabela 16 – Espessura da amostra (L) e dados experimentais vs. teóricos da difusividade (D), permeabilidade (Φ) e solubilidade (K) para a amostra AB5.

AB5	L (m)	D_{app} (m^2/s)	D_{eff} (m^2/s)	Φ (molH/m.s)	K_{app} (molH/m ³)	K_{eff} (molH/m ³)
1° Patamar	5,2x10 ⁻⁴	4,5x10 ⁻¹²	4,5x10 ⁻¹²	2,1x10 ⁻¹⁰	162	233
2° Patamar		4,0x10 ⁻¹³	-	6,8x10 ⁻¹⁰	-	-

O aço inoxidável martensítico-ferrítico também foi estudado por Garcia [5], após passar por diferentes tratamentos térmicos, resultando em microestruturas finais distintas. Uma amostra passou por aquecimento de 1 hora a 1000°C e foi denominada de 1000Q, composta por 22% de ferrita e 78% de martensita. Outra amostra, chamada de RA, sofreu duplo revenimento, o primeiro a 625°C por 1 hora e o segundo a 600°C também por 1 hora e, após ambos, foi temperada em água. Esta amostra apresentou

como microestrutura resultante 20% de ferrita, 73% de martensita e 7% de austenita retida.

Para investigar a influência da austenita na microestrutura, Garcia [5] realizou testes de permeação eletroquímica, onde curvas experimentais obtiveram um bom ajuste com o modelo teórico traçado a partir da Lei de Fick, apesar dos desvios, que foram atribuídos à presença das duas fases no aço e aprisionadores, desconsiderados no cálculo teórico. A amostra 1000Q apresentou coeficientes de difusão aparente e efetivo da ordem de 10^{-12} m²/s e a amostra RA da ordem de 10^{-13} m²/s. Esses resultados mostram-se de acordo com os resultados encontrados no presente trabalho, onde o coeficiente de difusão diminui com a redução da fração de área de ferrita nas amostras (em AB1, AB2, AB3 e AB4), diretamente relacionado com o aumento da área da matriz martensítica, podendo obter maior quantidade de austenita retida nas ripas da martensita.

Gesnouin *et al.* [32] estudaram a influência do % de austenita retida em um aço inoxidável supermartensítico. A difusão no aço revenido em baixa temperatura, apresentando menos que 2% de austenita retida, foi até duas ordens de magnitude maior em comparação com os aços revenidos, que continham de 5 a 20% de austenita retida (10^{-11} versus 10^{-13} m²/s). Dessa maneira, ficou evidente a ação exercida por esse aprisionador na retenção do hidrogênio e atraso na permeação deste pelo aço supermartensítico. Entretanto, como foi reportado por Olden [31], a quantidade de austenita retida na microestrutura precisa ser bem avaliada para chegar-se à conclusão da qualidade do aço, uma vez que essa fase pode ser instável e transformar-se em martensita. Essa transformação causa dilatação volumétrica e gera concentradores de tensão locais, e, como a martensita é frágil, pode gerar microtrincas na presença de hidrogênio. Dessa maneira, vê-se que uma das vantagens do AIMF AB é a combinação das duas fases martensita e ferrita delta, com apenas 2% de austenita retida apresentou coeficientes de difusão da ordem de 10^{-12} a 10^{-13} m²/s.

Franco [15] estudou a difusão do hidrogênio em um aço supermartensítico com diferentes % de austenita retida, 3 e 6%, e denominou as amostras de T1 e T1', respectivamente. Para o aço com menor quantidade de austenita retida, ela encontrou coeficiente de difusão efetivo e aparente da mesma ordem de grandeza dos encontrados para as amostras AB1, AB2 e AB5 do presente trabalho, 10^{-12} m²/s. O aço na segunda condição apresentou menor coeficiente de difusão aparente em relação ao primeiro nos dois ensaios realizados, $1,1 \times 10^{-12}$ e $5,2 \times 10^{-13}$ m²/s, respectivamente, aproximando-se mais dos valores encontrados para as amostras AB3 e AB4 e para o segundo patamar de permeação das amostras AB2 e AB5, onde ocorre difusão apenas na fase martensita. Além disso, o aço na condição T1' apresentou solubilidade

bem mais alta que em T1 (1.937 *versus* 156 molH/m³). As diferenças dos coeficientes de difusão e das solubilidades do aço para as duas condições foram atribuídas ao aumento do % de austenita retida, pois assim há aumento de interfaces martensita/austenita retida, que atuam como sítios aprisionadores de hidrogênio, armazenando-o e dificultando sua permeação.

Para o AIMF AB estudado, as distinções nos coeficientes de difusão são atribuídas às fases presentes na amostra permeada, a fração de área de cada fase presente, à morfologia das ilhas de ferrita e à presença de austenita retida em maior ou menor quantidade nas ripas da martensita, em virtude do resfriamento desigual pela espessura do tubo durante o tratamento térmico.

Relacionando o % da área de Ferrita δ com o comportamento do hidrogênio no Aço Inoxidável Martensítico-ferrítico AB

Os gráficos das Figuras 52 e 53 mostram como a fração de área de ferrita na amostra se relaciona com o coeficiente de difusão do hidrogênio no AIMF AB. Já foi revisado que a ferrita funciona como um curto circuito para a difusão e pode acelerar mais ou menos o transporte de hidrogênio de acordo com a quantidade presente e sua disposição na microestrutura. No primeiro gráfico, onde a relação é feita com o coeficiente de difusão aparente, observa-se que pode ser considerado uma relação entre as duas variáveis, com o aumento da fração de área de ferrita, tem-se o aumento do coeficiente de difusão. Com exceção do coeficiente de difusão aparente para a amostra AB5, pois ela apresenta difusão mais acelerada em relação à amostra AB2, com maior área de ferrita. Acredita-se que isso pode ser relacionado com a disposição da ferrita nessa parte que foi analisada, formando uma interconexão que proporciona maior aceleração ao átomo de H. No gráfico da Figura 53 vê-se que o coeficiente de difusão efetivo aumenta de $4,3 \times 10^{-13}$, $9,7 \times 10^{-13}$, $1,2 \times 10^{-12}$ até $4,5 \times 10^{-12}$ m²/s e volta para $1,7 \times 10^{-12}$ m²/s, para o aumento da área de ferrita de 19,0% 19,1%, 20,4%, 21,1% a 25,9%, nas amostras AB3, AB4, AB1, AB5 e AB2, nesta ordem.

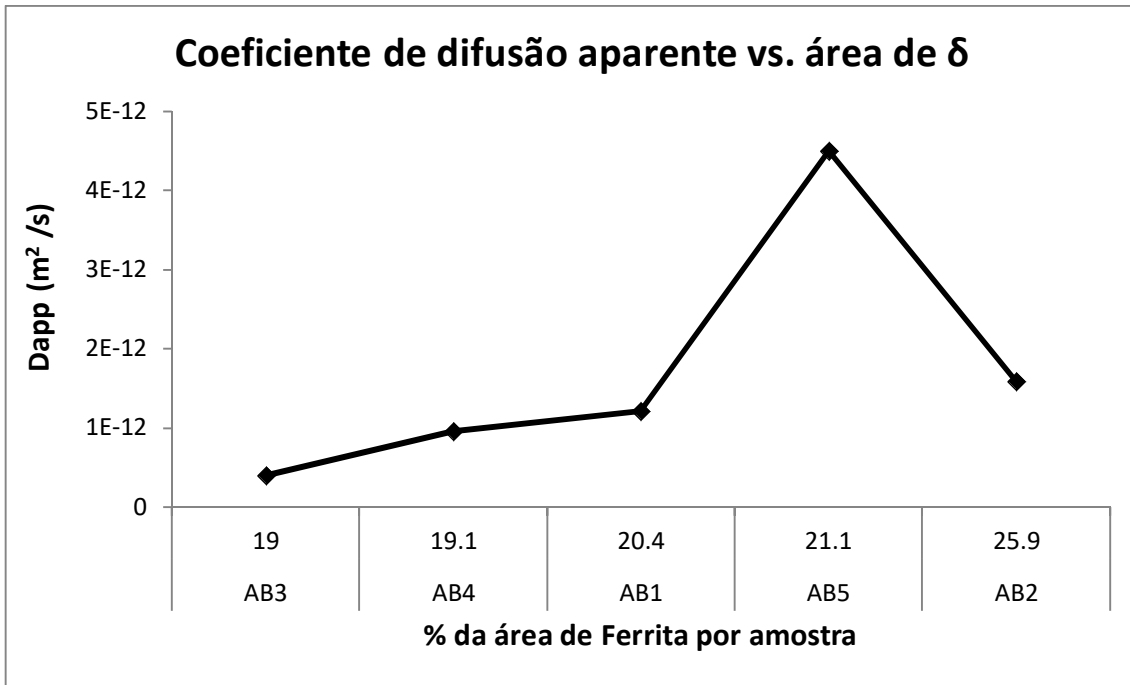


Figura 52 – Gráfico da relação do coeficiente de difusão aparente com a fração de área de ferrita na amostra.

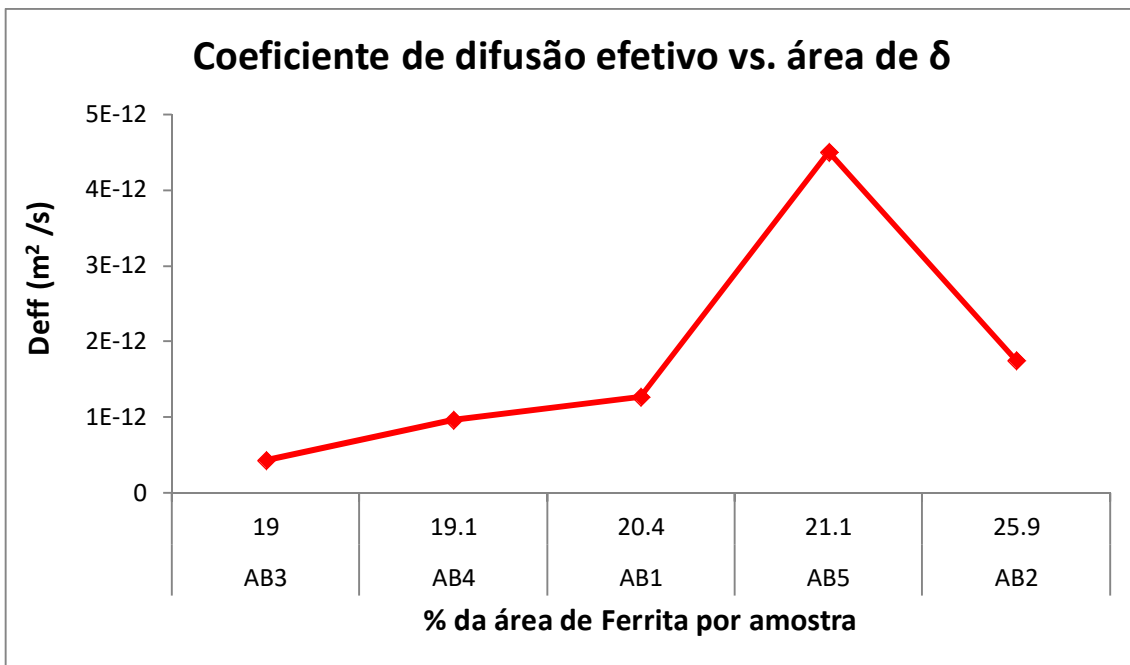


Figura 53 – Gráfico da relação do coeficiente de difusão efetivo com a fração de área de ferrita na amostra.

A mesma analogia pode ser feita com os coeficientes de solubilidade aparente e efetivo. Nas Figuras 54 e 55 está exposto graficamente como o coeficiente de solubilidade do hidrogênio se comporta em virtude da fração de ferrita delta na amostra do AIMF AB. Assim como aconteceu para a difusão, a solubilidade aumenta

com o aumento das ilhas de ferrita na microestrutura, com uma particularidade para a amostra AB5, onde há uma queda relevante de solubilidade.

As ilhas de ferrita atuam de forma a acelerar a permeação do hidrogênio pela parede do tubo e resultando em maior coeficiente de difusão [5,15,31,32]. Além disso, elas também contribuem para o aumento da solubilidade, uma vez que se tornam um caminho fácil para o hidrogênio entrar na microestrutura e ser aprisionado.

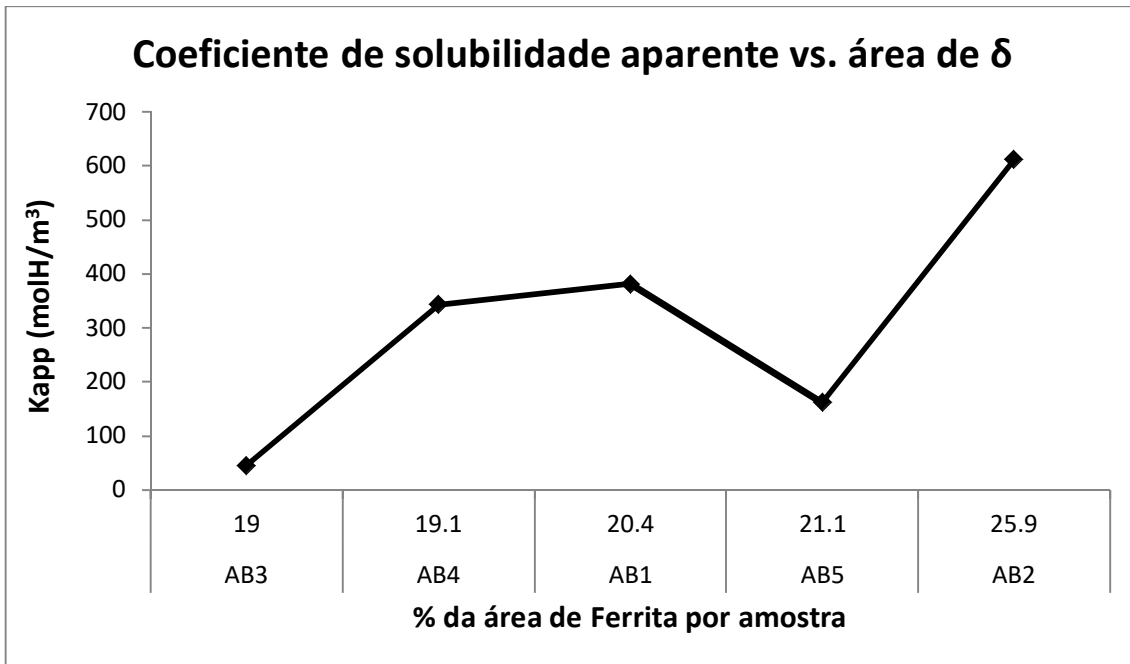


Figura 54 – Gráfico da relação do coeficiente de solubilidade experimental com a fração de área de ferrita na amostra.

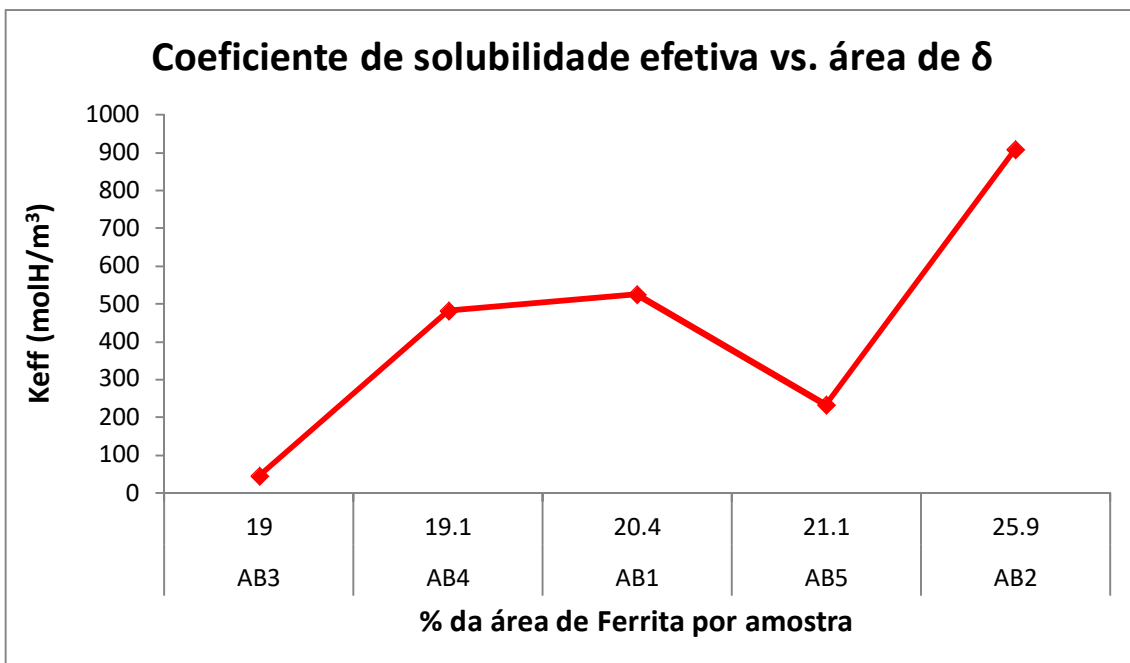


Figura 55 – Gráfico da relação do coeficiente de solubilidade teórico com a fração de área de ferrita na amostra.

Como os valores teóricos da difusão e solubilidade do hidrogênio não levam em consideração o efeito dos sítios aprisionadores, defeitos na microestrutura e a diferença do transporte em uma ou duas fases, eles são um pouco maiores que os medidos nos experimentos, e as curvas de permeação teórica e experimental apresentam uma pequena diferença nos valores, mas seguem a mesma forma.

Heterogeneidades da microestrutura bifásica influenciando os resultados, como mostrado acima, também foram vistas por Turnbull e Hutchings [62], onde propuseram que o transporte de hidrogênio em aços duplex, formados por ferrita e austenita é descontínuo e, por isso, não pode ser analisado através de equações de continuidade. Assim, desenvolveram modelos para chegar em um valor médio de condutividade no estado estacionário, apropriado para a combinação do meio formado pelas duas fases baseando-se, entre outros, em autores que estudaram condutividade térmica em compósitos [62] apud [63] e que também se depararam com essa particularidade de estruturas bifásicas.

No estudo do aço inoxidável duplex Uranus B50, com 44% de austenita embebida na matriz ferrítica, Turnbull e Hutchings [62] mostraram a existência de uma diferença na difusão do hidrogênio, que depende da disposição das ilhas de austenita. Como o hidrogênio se difunde muito lentamente através da austenita, ele precisa contornar as ilhas presentes na microestrutura, percorrendo caminhos distintos para permear. As imagens da Figura 56 representam as amostras de aço duplex que foram usadas na permeação, paralela à direção de laminação (transversal) (a) e perpendicular à direção de laminação (longitudinal) (b). A linha amarela representa o caminho provável percorrido por H, nos dois casos, onde é possível notar uma diferença significativa, sendo o primeiro em (a), mais rápido e o segundo em (b), tortuoso e mais lento, dificultado pela disposição das ilhas.

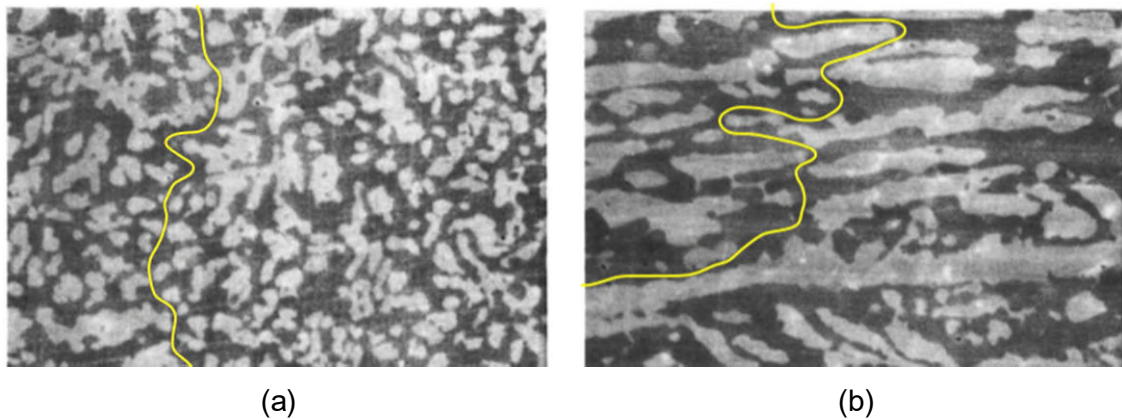


Figura 56 – Caminho, em amarelo, percorrido pelo hidrogênio na microestrutura do aço inoxidável duplex Uranus 50 em orientação (a) transversal e (b) longitudinal [62].

Para justificar esse comportamento, os autores usaram um fator microestrutural denominado tortuosidade, ω , que está relacionado com o tamanho, disposição e a fração volumétrica da fase dispersa na microestrutura. O valor de ω é menor para as ilhas orientadas perpendicularmente à direção do fluxo, amostra (b) longitudinal. Sendo que, para a amostra (a) transversal, ω aumenta em até 2 vezes do valor encontrado para a amostra na outra orientação. Turnbull e Hutchings [62] chegaram, então, à fórmula para a difusão efetiva no aço duplex, considerando a influência das ilhas de austenita, ao relacionar o coeficiente de difusão efetivo (D_{eff}) com ω , como mostrado na equação a seguir (34). Assim, quanto maior a tortuosidade, maior será a difusão efetiva.

$$D_{eff} = \frac{D_N \omega}{1 + \sum_{r=1}^n \frac{N_r k_r}{p_r}} \quad (34)$$

Onde D_N é o coeficiente de difusão do hidrogênio na rede e N , k e p são a densidade dos sítios aprisionadores reversíveis e as taxas de transferência para dentro e fora dos sítios, respectivamente. O somatório representa a soma desses fatores dos diferentes aprisionadores presentes na microestrutura.

Comparando a difusão do hidrogênio nos aços duplex com o AIMF AB, do presente estudo, conclui-se que o uso da influência do fator microestrutural, denominado por Turnbull e Ruchtings [62] como tortuosidade (ω), não é aplicável neste caso. Isto porque a difusão do hidrogênio ocorre nas duas fases, ferrita e martensita, apesar de ser mais lenta na martensita em até 3 ordens de grandeza.

A Figura 57 corresponde à imagem da microscopia da amostra AB5, com destaque para as características do aço já descritas anteriormente. As linhas em vermelho, na direção horizontal, estão evidenciando a interconexão da ferrita, uma vez

que as ilhas desta fase se alongam e conectam-se ao longo da microestrutura. Essa imagem corresponde a uma amostra retirada no corte longitudinal do tubo, que fica perpendicular ao fluxo de hidrogênio no experimento. Mas, micrografias dessa mesma microestrutura na direção longitudinal (Ex. Figura 27) e paralela ao fluxo, também revelam ilhas de ferrita achatadas e alongadas, que apresentam comportamento similar na interferência da difusão, assim, a interpretação pode ser a mesma.

O hidrogênio encontra livre caminho para percorrer a amostra de forma rápida por toda sua extensão, evidenciado pela linha amarela na horizontal, resultando em um coeficiente de difusão aparente elevado, fato que pode ser observado no gráfico D vs. %ferrita (AB5). A linha amarela na vertical representa uma comparação da rota de difusão do hidrogênio no AIMF AB com o que acontece no aço inoxidável duplex Uranus 50. Para o aço estudado, quando o fluxo de hidrogênio encontra uma microestrutura composta pelas duas fases, ele não faz um caminho tortuoso para desviar da matriz martensítica, sendo assim, ele percorre a extensão da amostra, sendo difundido de forma lenta ao atravessar a martensita e acelerado ao passar pela ferrita, o que resulta em um coeficiente de difusão médio entre as duas fases.

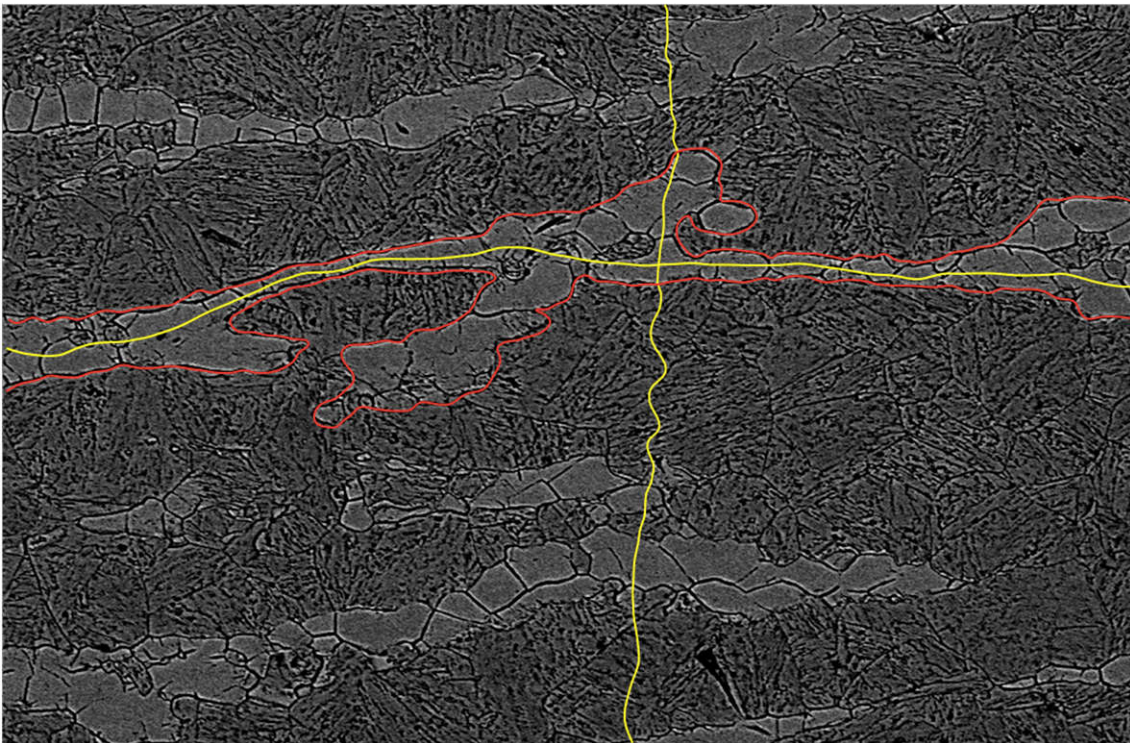


Figura 57 – Microestrutura do AIMF AB, com aumento de 500X, em orientação radial em relação ao tubo, com destaque para as linhas vermelhas evidenciando a interconexão das ilhas de ferrita e, em amarelo, os caminhos possíveis para difusão do hidrogênio na amostra.

Sabe-se a partir da literatura [64] que, quando a difusão ocorre em uma microestrutura bifásica em que as duas fases são consideradas dispostas em série, a equação (35) pode ser usada para encontrar o coeficiente de difusão efetivo (\bar{D}) do aço. Onde l_1 e l_2 são a largura das fases 1 e 2, l é a largura total da amostra e D_1 e D_2 representam os coeficientes de difusão das duas fases separadamente.

$$\frac{\bar{l}}{\bar{D}} = \frac{l_1}{D_1} + \frac{l_2}{D_2} \quad (35)$$

Esta expressão é usada para um fluxo unidirecional e pode ser representada visualmente como a permeação em uma microestrutura vista na imagem da Figura 58 (a). Ao interpretar os resultados do AIMF AB, entende-se que além dessa representação, que leva à conclusão da difusão média, podemos ter também uma forte atuação das ilhas de ferrita conectadas, que resultam em um coeficiente de difusão ainda maior, representado na Figura 58 (b). Assim, apesar da menor área de ferrita, a interconexão pode funcionar como um curto-circuito e resultar em uma permeação mais acelerada. O coeficiente de difusão aparente médio encontrado para o tubo do AIMF AB é igual a $1,7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

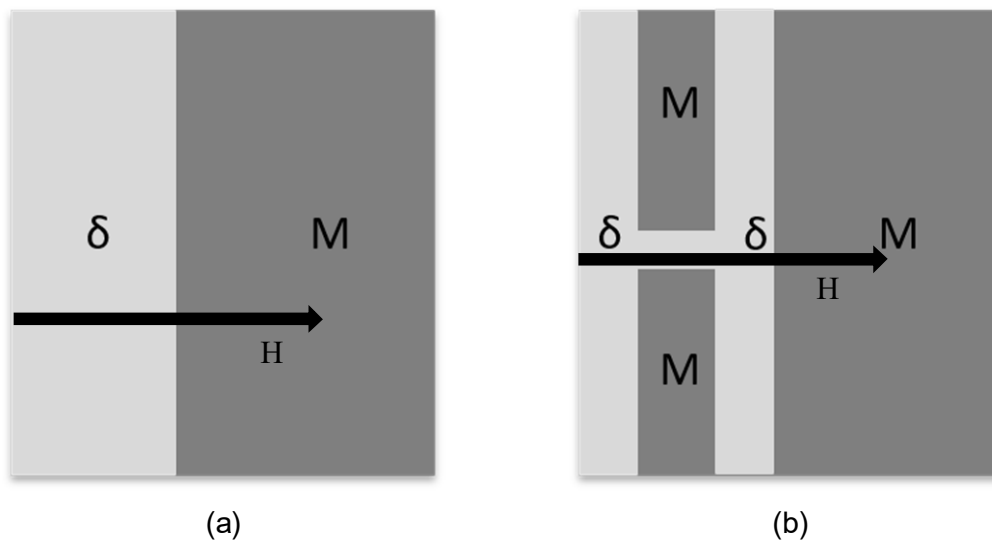


Figura 58 – Representação esquemática da difusão do hidrogênio em um material bifásico composto por ferrita delta (δ) e martensita (M) (a) em série e (b) com a presença de interconexão da fase com maior coeficiente de difusão.

5. CONCLUSÕES

As conclusões sobre o aço inoxidável bifásico martensítico-ferrítico, obtidas após a observação microestrutural e ensaios de dessorção a temperatura programada e de permeação eletroquímica são:

1. As imagens metalográficas das amostras estudadas, revelaram microestrutura composta por martensita, com de ilhas de ferrita δ na matriz, diferindo em quantidade e com distribuição aleatória destas ilhas. Com o uso do software “*Fiji – Image J*”, a porcentagem de área de ferrita em cada amostra foi identificado e correspondeu à 20,4%, 25,9%, 19,1%, 19,0% e 21,1% para as amostras AB1, AB2, AB3, AB4 e AB5, respectivamente.
2. O resultado de TDS para essa amostra revelou a presença de sítios aprisionadores reversíveis que se ligam ao hidrogênio com baixa energia e liberam o átomo em baixas temperaturas de aquecimento. Os valores de energia de ativação encontrados são iguais a 11 e 38 kJ/mol, estando relacionados a um aprisionamento fraco correspondente à discordâncias e contornos de grão, respectivamente.
3. Através dos testes de permeação eletroquímica à temperatura ambiente, realizados para as cinco amostras do AIMF AB, foi possível calcular os valores para o coeficiente de difusão aparente, solubilidade e permeabilidade, além disso, foi feito o cálculo dos valores teóricos para essas variáveis usando a Lei de Fick. Os valores teóricos apresentaram-se um pouco maiores que os experimentais, isso porque a Lei de Fick, usada para calcular a curva teórica, não considera a presença dos sítios aprisionadores presentes na amostra, que retardam a difusão do hidrogênio.
4. Duas amostras apresentaram curvas de permeação com duplo sigmoidal, esse fenômeno é atribuído à permeação do hidrogênio primeiramente por uma região que contém as duas fases, sendo que a ferrita é a fase que faz o curto-circuito, acelerando a difusão. O segundo patamar de permeação é atribuído à difusão do hidrogênio na martensita, na qual leva mais tempo para permear e tem alta solubilidade.
5. A correlação do coeficiente de difusão com a fração de área de ferrita na amostra, mostrou que pode haver relação entre estes dois fatores, uma vez que as amostras apresentaram maior coeficiente de difusão com o aumento da quantidade das ilhas de ferrita na microestrutura. Foi identificado ainda que a disposição desta fase também afeta o modo como o hidrogênio permeia a

amostra, podendo criar um curto-circuito na permeação quando estão interconectadas. Não foi identificado um padrão ao longo da espessura do tubo.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] MONNOT, M., NOGUEIRA, R.P., ROCHE, V., et al. Sulfide stress corrosion study of a super martensitic stainless steel in H₂S sour environments: Metallic sulfides formation and hydrogen embrittlement. **Applied Surface Science**, v. 394, p. 132-141, 2017.
- [2] DELLA ROVERE, C.A., RIBEIRO, C.R., ALCÂNTARA, N.G., et al. Local mechanical properties of radial friction welded supermartensitic stainless steel pipes. **Materials and Design**, v. 56, p. 423-427, 2014.
- [3] ZOU, D.N., LUI, R., LI, J., et al. Corrosion resistance and semiconducting properties of passive films formed on 00Cr13Ni5Mo2 supermartensitic stainless steel in Cl⁻ Environment. **Journal of Iron and Steel Research**, v. 21, p. 630-636, 2014.
- [4] CHAI, G., KANGAS, P. Super and hyper duplex stainless steels: structures, properties and applications. **Procedia Structural Integrity**, v. 2, p. 1755-1762, 2016.
- [5] GARCIA, D.C.D.S. **The influence of microstructure on the hydrogen embrittlement in martensitic-ferritic stainless steel**. Tese de D.Sc. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFMG. Belo Horizonte. 2015.
- [6] FONSECA, F.A.V., COSTA, F.S., TAISS, E.J.M., et al. Aço bifásico processado via linha de galvanização contínua – revisão e estágio atual de produção na USIMINAS/UNIGAL1. **42º Seminário de Laminação da ABM**, 2005.
- [7] DIAS, A.N.O. **Avaliação das propriedades mecânicas de um aço bifásico com diferentes microestruturas**. Tese de M. Sc. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais – Mestrado Profissional. Universidade Federal de Itajubá. Itajubá. 2013.
- [8] AMIRMALEKI, M., SAMEI, J., GREEN, D.E., et al. 3D micromechanical modeling of dual phase steels using the representative volume element method. **Mechanics of Materials**, v. 101, p. 27-39, 2016.

[9] Advanced Vehicle Concepts. Technical Transfer Dispatch, v.6. ULSAB-AVC Body Structure Materials 2001 Disponível em:

http://www.autosteel.org/~media/Files/Autosteel/Programs/ULSAB-AVC/avc_ttd6.ashx. Acesso em 31 ago. 2016.

[10] GORNI, A.A. Aços avançados de alta resistência: microestrutura e propriedades mecânicas. **Corte e Conformação de Metais**, p. 26-57, 2008.

[11] SENATORE, M., FINZETTO, L., PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. **Revista Escola de Minas**, v. 60, 2007.

[12] SALVIO, F.E.C. **Susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio em tubos de aço inoxidável hyper duplex uns s33207 sob tensão mecânica**. Projeto de Graduação, Programa de Engenharia Metalúrgica DEMM/UFRJ. Rio de Janeiro. 2012.

[13] SICUPIRA, F.L., SANDIM, M.J.R., SANDIM, H. R. Z., et al. Quantification of retained austenite by X-ray diffraction and saturation magnetization in a supermartensitic stainless steel. **Materials Characterization**, v. 115, p. 90-96, 2016.

[14] NACE International. **ANSI/NACE/MR0175/ISO15156-3: Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production**, 2010.

[15] FRANCO, C.D.S.G. **Efeitos do hidrogênio e h₂s na microestrutura e propriedades do aço inoxidável super 13cr sob diferentes tratamentos térmicos**. Tese de M. Sc. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais Coppe/UFRJ. Rio de Janeiro. 2015.

[16] CARROUGE, D., BHADESHIA, P.H.K.D.H. Microstructural change in high temperature heat-affected zone of low carbon weld-able “13 %Cr” martensitic stainless steels. **Stainless Steel World**, p. 16-23, 2002.

[17] REZENDE, D.D.M. **Estudo da fragilização pelo hidrogênio no aço super 13Cr modificado**. Projeto de Graduação, Programa de Engenharia Metalúrgica DEMM/UFRJ. Rio de Janeiro. 2014.

- [18] ZHANG, S., WANG, P., LI, D., et al. Investigation of the evolution of retained austenite in Fe–13%Cr–4%Ni martensitic stainless steel during intercritical tempering. **Materials and Design**, v. 84, p. 385-394, 2015.
- [19] ZOU, D.N., HAN, Y., ZHANG, W., et al. Influence of tempering process on mechanical properties of 00Cr13Ni4Mo supermartensitic stainless steel. **Journal of Iron and Steel Research**, p. 50-54, 2010.
- [20] MESQUITA, T.J., CHAUVEAU, E., MANTEL, M., et al. Corrosion and metallurgical investigation of two supermartensitic stainless steels for oil and gas environments. **Corrosion Science**, v. 81, p. 152-161, 2014.
- [21] ESCRIBA D.M., MATERNA-MORRISB E., PLAUTA R.L., et al. Chi- phase precipitation in a duplex stainless steel. **Material Characterization**, v. 60, p. 1214-1219, 2009.
- [22] ASM Metals Handbook. **Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys**. ASM International, v. 1, Metals Park, Ohio, 1990.
- [23] XU, W., SAN MARTIN, D., P.E.J. RIVERA DÍAZ DEL CASTILLO, P.E.J., 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, p. 24-32, 2007.
- [24] WARREN, A.D., HARNIMAN, R.L., GUO, Z., et al. Quantification of sigma-phase evolution in thermally aged 2205 duplex stainless steel. **Journal of Materials Science**, v. 51, p. 694-707, 2016.
- [25] PERRON, A., TOFFOLON-MASCLET, C., LEDOUX, X., et al. Understanding sigma-phase precipitation in a stabilized austenitic stainless steel (316Nb) through complementary CALPHAD-based and experimental investigations. **Acta Materialia**, v. 79, p. 16-29, 2014.
- [26] LLORCA-ISERN, N., LÓPEZ-LUQUE, H., LÓPEZ-JIMÉNEZ, I., et al. Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels. **Materials Characterization**, v. 112, p. 20-29, 2016.

- [27] LO, K.H., SHEK, C.H., LAI, J.K.L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering**, v. 65 p. 39-104, 2009.
- [28] CARROUGE, D., BHADSHIA, H.K.D.H., WOOLLIN, P. Effect of δ -ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones. **Science Technology of Welding and Joining**, v. 9, p. 377-389, 2004.
- [29] SOLHEIM, K.G., SOLBERG, J.K., WALMSLEY, J. et al. The role of retained austenite in hydrogen embrittlement of supermartensitic stainless steel. **Engineering Failure Analysis**, v. 34, p. 140-149, 2013.
- [30] BILMES, P.D., SOLARI, M., LLORENTE, C.L. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr–NiMo martensitic steel weld metals. **Materials Characterization**, v. 46, p. 285-296, 2001.
- [31] OLDEN, V., THAULOW, C., JOHNSEN, R. Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels. **Materials and Design**, v. 29, p. 1934-1948, 2008.
- [32] GESNOUIN, C., HAZARABEDIAN, A., BRUZZONI, P., et al. Effect of post-weld heat treatment on the microstructure and hydrogen permeation of 13CrNiMo. **Corrosion Science**, Argentina, v. 46, p. 1633-1647, 2004.
- [33] PUNDT, A., KIRCHHEIM, R. Hydrogen in Metals: Microstructural aspects. **Annual Reviews of Materials Research**, v.36, pp. 555-608, 2006.
- [34] SONG, E.J., BHADSHIA, H.K.D.H., et al. Effect of hydrogen on the surface energy of ferrite and austenite. **Corrosion Science**, v. 77, p. 379–384, 2013.
- [35] OUDRISS, A., CREUS, J., BOUHATTATE, J., et al. Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel. **Acta Materialia**, v. 60, p. 6814-6828, 2012.
- [36] TORRES, L.F.L. **Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo envelhecido**. Tese de D.Sc. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro. 2011.

[37] MARCHI, C.S., SOMERDAY, B.P., ROBINSON, S.L. Permeability, solubility and diffusion of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures. **International Journal of Hydrogen Energy**, Califórnia, v. 32, p. 100-116, 2007.

[38] IWAOKA, H., ARITA, M., HORITA, Z. Hydrogen diffusion in ultrafine-grained palladium: Roles of dislocations and grain boundaries. **Acta Materialia**, v. 107, p. 168-177, 2016.

[39] CARDENAS, A.L., SILVA, R.O., ECKSTEIN, C.B., et al. Hydrogen effect on 2.25Cr1Moe0.25V bainitic steel under aging heat treatment. **International Journal of Hydrogen Rnergy**, v. 43, p. 16400-16410, 2018.

[40] FRAPPART, S., OUDRISS, A., FEAUGAS, X., et al. Hydrogen trapping in martensitic steel investigated using electrochemical permeation and thermal desorption spectroscopy. **Scripta Materialia**, v. 65, p. 859-862, 2011.

[41] SZOST, B.A., VEGTER, R.H., RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, P.E.J. Hydrogen-Trapping Mechanisms in Nanostructured Steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 44, p. 4542-4550, 2013

[42] KIRCHHEIM, R., SOMERDAY, B., SOFRONIS, P. Chemomechanical effects on the separation of interfaces occurring during fracture with emphasis on the hydrogen-iron and hydrogen-nickel system. **Acta Materialia**, p. 87-98, 2015.

[43] Nace International. Hydrogen Embrittlement. Disponível em: <https://www.nace.org/Corrosion-Central/Corrosion-101/Hydrogen-Embrittlement/>. Acesso em 28 out. 2016.

[44] TEUS, S.M., SAVVAKIN, D.G., IVASISHIN, O.M., et al., Hydrogen migration and hydrogen-dislocation interaction in austenitic steels and titanium alloy in relation to hydrogen embrittlement. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.212>.

[45] Teses PUC-Rio. Corrosão. Disponível em: http://www2.dbd.pucRio.br/pergamum/tesesabertas/0511137_09_cap_03.pdf. Acesso em 29 out. 2016.

- [46] AL-ANEZI, M.A., AL-GHAMDI, T.A, AL-OTAIBI, W.L, et al. Prevention of Hydrogen Assisted Damage in Sour Service. **Journal of Failure Analysis and Prevention**, v. 14, p. 736-745, 2014.
- [47] SMANIO, V., FREGONESE, M., KITTEL, J., et al. Wet hydrogen sulfide cracking of steel monitoring by acoustic emission: discrimination of AE sources. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 5534-5542, 2010.
- [48] SILVERSTEIN, R., ELIEZER, D., TAL-GUTELMACHER, E. Hydrogen trapping in alloys studied by thermal desorption spectrometry. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 717, p. 511-522, 2018.
- [49] LEE, S., LEE, J. The trapping and transport phenomena of hydrogen in nickel. **Metall. Trans. A** v. 17, p. 181-187, 1986.
- [50] BRANDS, D., SCHRÖDER, J., BALZANI, et al. On the reconstruction and computation of dual-phase steel microstructures based on 3D EBSD data. **Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics**, v.11, p. 503-504, 2011
- [51] UTHAISANGSUK, V., PRAHL, U., BLECK, W. Modelling of damage and failure in multiphase high strength DP and TRIP steels. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 78, p. 469-486, 2011.
- [52] PAUL, S.K. Effect of material inhomogeneity on the cyclic plastic deformation behavior at the microstructural level: micromechanics-based modeling of dual-phase steel. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 21, n. 5, 2013.
- [53] RAMAZANI, A., MUKHERJEE, K., QUADE, H., et al. Correlation between 2D and 3D flow curve modelling of DP steels using a microstructure- based RVE approach. **Materials Science and Engineering**, v. 560, p. 129-139, 2013.
- [54] KOUZNETSOVA, V., GEERS, M.G.D., BREKELMANS, W.A.M. Multi-scale constitutive modelling of heterogeneous materials with a gradient-enhanced computational homogenization scheme. **International Journal for Numerical Methods in Fluids**, v. 54, p. 1235-1260, 2002.

[55] PINTOR, T. de B. **Desenvolvimento de testes híbridos de permeação de hidrogênio em metais e ligas metálicas**. Projeto de Graduação, Programa de Engenharia de Materiais DEMM/UFRJ. Rio de Janeiro. 2015.

[56] ASM Metals Handbook. **Metallography and Microstructure**. [S.l.]: Collor Metallography, v. 9, 2004.

[57] **Image J User Guide - Analyse**. Disponível em: <https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/146-30.html>. Acesso em: 12 dez. 2018.

[58] DABAH, DE., LISITSYN, V., ELIEZER, D. Performance of hydrogen trapping and phase transformation in hydrogenated duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, p. 4851-4857, 2010.

[59] ESCOBAR, D.P., VERBEKEN, K., DUPREZ, L., et al. Evaluation of hydrogen trapping in high strength steels by thermal desorption spectroscopy. **Materials Science and Engineering A**, v. 551, p. 50-58, 2012.

[60] Cullity, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3 ed . Massachussts, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956.

[61] CHOO W.Y., LEE J. Y. Thermal Analysis of Trapped Hydrogen in Pure Iron. **Metallurgical Transactions A**, v. 13A, p. 135-40, 1982.

[62] TURNBULL, A., HUTCHINGS, R.B. Analysis of hydrogen atom transport in a two-phase alloy. **Materials Science and Engineering**, v.177, p.161-171, 1994.

[63] HASSELMAN, D.P.H., JOHNSON, L.F. **Journal of Composite Materials**, v. 21, p. 508, 1987.

[64] Crank, J. **The Mathematics of Diffusion**. 2 ed. Londres, J.W. Arrowsmith LTD., 1975.