



Universidade Federal
do Rio de Janeiro
Escola Politécnica

ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO NO AÇO SUPER 13Cr MODIFICADO

Denise de Macena Rezende

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

Orientador: Dilson Silva dos Santos, D. Sc.

Rio de Janeiro

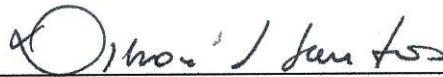
Agosto de 2014

ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO NO AÇO SUPER 13CR
MODIFICADO

Denise de Macena Rezende

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

Examinada por:



Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ (Orientador)



Prof. Leonardo Sales Araujo, D.Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ



Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ



Prof. Rafaella Martins Ribeiro, D.Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO de 2014

Rezende, Denise de Macena

Estudo da Fragilização pelo Hidrogênio no Aço Super 13Cr Modificado/Denise de Macena Rezende – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2014.

X, 78 p, il.: 29,7 cm

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p.72-78.

1. Fragilização por Hidrogênio 2. Super 13Cr Modificado
3. Austenita Retida

I. dos Santos, Dilson Silva II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Estudo da Fragilização pelo Hidrogênio no Aço Super 13Cr Modificado.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus pais, Joel e Sandra (em memória), por terem me ensinado a viver, me amado e me proporcionado a educação que tenho hoje, pois sem ela, não teria alcançado a Universidade Federal do Rio de Janeiro. Ao meu pai, por ter sido pai e mãe nesses últimos 8 anos.

Aos meus irmãos Jader e Marcos Danilo, por terem me proporcionado os melhores momentos da minha infância, e por estarem juntos nos momentos mais difíceis. Às minhas tias (Neves, Lourdes, Célia e Doralice) por terem sido um pouquinho da minha mãe, sempre me apoiando, me ensinando e estando ao meu lado.

To Rajasekhar, for all his love, partnership and teaching, even being far away.

Ao professor Dilson Silva dos Santos pela confiança no projeto, pelas oportunidades que tem me proporcionado e por todos os conselhos e orientação.

Aos professores Rafaella Martins Ribeiro, Leonardo Salles de Araujo e Luiz Henrique de Almeida por toda a sua ajuda, conselhos e por aceitarem fazer parte da banca.

Aos companheiros da PROPMEC, Leandro Martins, Monique Osório e Camila Franco por toda a disponibilidade, ajuda, conselhos e amizade. Ao Bruno Raphael por sua troca de experiências, à Sônia por toda a sua atenção e ajuda. A todos os companheiros de laboratório por sua ajuda e disponibilidade. A todos do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura por sua disponibilidade.

Ao professor Julio Afonso, do Instituto de Química da UFRJ, por toda a sua atenção e ajuda.

Aos técnicos do PEMM Robson, Wellington, Oswaldo, Nelson por estarem sempre dispostos a me ajudar, compreendendo toda a correria cotidiana, sempre muito atenciosos e realizando um trabalho de alta qualidade.

À BRUKER AXS BRASIL pelas excelentes análises de difração de raios-X.

A outros membros da minha família, que contribuíram de forma direta para a minha conquista e que sempre me trataram com muito carinho e atenção, em especial à Sheila, Edward, Lincoln, Leandro, Serginho, Vitória, Clara e Larissa Medeiros.

Às minhas amigas de infância ou longa data, que estiveram ao meu lado, entendendo todas as ausências, pacientemente, e em gratidão a todas essas décadas de amizade, em especial à Renata Demétrio, Claudia Azeredo e Brenda Duarte. Aos meus amigos Carol Reis, Pedro Ribeiro, Vivian Dias, Leandro Morani e Rafael Aboo por toda amizade, ajuda, companheirismo, risos e suavização dos momentos mais difíceis nessa década de UFRJ.

À Nicolle Villalva, Mayara Queiroz e Pedro Paulo Ribeiro por estarem sempre presentes.

À Thais Sequeira, Victor Hugo Oliveira, Jonas Caride, Ana Laura Biancolli, Gabriel Duarte e Gabriel Ferrer por um dos melhores anos que já tive em minha vida, tendo a honra de conhecê-los em Grenoble.

À Fundação COPPETEC pelo apoio Financeiro.

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

ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO NO AÇO SUPER 13CR MODIFICADO

Denise de Macena Rezende

Agosto/2014

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Curso: Engenharia Metalúrgica

Os aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM), também conhecidos como Super 13Cr, possuem elevadas resistência mecânica, à corrosão sob tensão causada pelo CO₂ e razoável soldabilidade. Entretanto, esses aços são mais susceptíveis à corrosão sob tensão causada por H₂S. Eles têm sido cada vez mais aplicados na fabricação dos produtos OCTG, *oil country tubular goods*, que são produtos tubulares para extração de petróleo operando em ambientes severos sob influência de CO₂, cloretos e sulfetos.

A fim de se evitar a corrosão em tubulações submersas ou enterradas, a proteção catódica é aplicada, o que gera hidrogênio que se difunde pelo aço. O H₂S presente no fluido, além de possuir efeito corrosivo, também é fonte de hidrogênio. Esses dois mecanismos de geração de hidrogênio somados aumentam a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio, podendo causar falhas catastróficas.

O presente trabalho tem por objetivo estudar a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio de um aço Super 13Cr modificado com adições de elementos de liga e tratado termicamente em diferentes condições. Para tal, ensaios de permeação eletroquímica e ensaios de tração com amostras previamente hidrogenadas por carregamento catódico à temperatura ambiente foram realizados. Tais ensaios foram desenvolvidos em solução de NaCl 3,5% com a mesma densidade de corrente, $j = 43 \text{ mA} / \text{cm}^2$. Como resultado, observou-se a mudança no comportamento da fratura, mostrando que o carregamento de hidrogênio no material foi suficiente para promover a fragilização. A austenita retida desempenha papel como sítio aprisionador de hidrogênio reversível ou irreversível.

Palavras-chave: Fragilização por hidrogênio, Super 13Cr modificado, austenita retida.

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

HYDROGEN EMBRITTLEMENT STUDY OF MODIFIED SUPER 13CR STAINLESS STEEL

Denise de Macena Rezende

August/2014

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Course: Metallurgical Engineering

Supermartensitic stainless steels, also known as Super 13Cr, have high mechanical strength, high resistance to stress corrosion caused by CO₂ and reasonable weldability. However, these steels are more susceptible to stress corrosion caused by H₂S. They have been increasingly used in the manufacturing of OCTG products, which are tubular products for oil operating in sour environments under the influence of CO₂, chlorides and sulfides.

In order to prevent the corrosion in submerged pipes, cathodic protection is applied, generating hydrogen that diffuses into the steel. The H₂S present in the fluid, in addition to the corrosive effect, is also a hydrogen source. These two mechanisms of hydrogen generation increase the susceptibility to hydrogen embrittlement, causing catastrophic failures.

The present work aims to study the susceptibility to hydrogen embrittlement of Super 13Cr steel modified with additions of alloying elements and heat treated under different conditions. In this investigation, electrochemical permeation tests and tensile tests were performed on samples hydrogenated by cathodic charging at room temperature. The tests were carried out in 3,5% NaCl solution with a current density, $j = 43 \text{ mA/cm}^2$. As a result, there was a change in the behavior of the fracture, showing that the accumulation of hydrogen in the material was enough to cause the embrittlement. The retained austenite plays a role as reversible or irreversible hydrogen trapping site.

Keywords: Hydrogen embrittlement, modified Super 13Cr, retained austenite.

LISTA DE SIMBOLOS

A_{c1} : Temperatura de início da transformação austenítica no aquecimento
 A_{c3} : Temperatura de início do campo completamente austenítico no aquecimento
 A_{c4} : Temperatura de início da transformação ferrítica no aquecimento
 A_{c5} : Temperatura de início do campo completamente ferrítico no aquecimento
AIM: Aço inoxidável martensítico
AISM: Aço inoxidável supermartensítico
C: Carbono
CCC: Cúbica de corpo centrado
CFC: Cúbica de face centrada
 C_L : Concentração de equilíbrio do hidrogênio dissolvido na rede
CP: Corpo de prova
Cr: Cromo
 C_{Tirr} : Concentração de hidrogênio em sítios irreversíveis
 C_{Trev} : Concentração de hidrogênio em sítios reversíveis
<C>: Concentração total de hidrogênio na amostra
D: Difusividade do hidrogênio
 D_0 : Coeficiente de difusão do hidrogênio
 D_{ap} : Coeficiente de difusão aparente do hidrogênio
DRX: Difração de raios – X
EDS: Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X
Fe: Ferro
HIC: *Hydrogen Induced Cracking* (trinca induzida por hidrogênio)
HISC: *Hydrogen Induced Stress Cracking* (trinca na presença de hidrogênio e tensões trativas)
H+: Próton
 H_2 : Molécula de hidrogênio
K: Solubilidade do hidrogênio
MEV: Microscopia eletrônica de varredura
MET: Microscopia eletrônica de transmissão
MO: Microscopia óptica
Mo: Molibdênio
 M_s e M_f : Temperatura de início e fim, respectivamente, da transformação martensítica durante o resfriamento
N: Nitrogênio
Ni: Níquel

OCP: *Open circuit potential* (Potencial de Circuito Aberto)

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

ppm: Parte por milhão

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

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

SiC: Carbetos de Silício

TCC: Tetragonal de corpo centrado

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

TTDF: Temperatura de transição dúctil-frágil

α : Ferrita alfa

δ : Ferrita delta

γ : Austenita

γ_{ret} : Austenita retida

Φ : Permeabilidade do hidrogênio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMATERNSÍTICOS (AISM)	2
2.1.1	Condições operacionais de produtos OCTG	4
2.1.2	Processo Mannesmann	6
2.2	EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA	7
2.2.1	Cromo	7
2.2.2	Carbono e nitrogênio	8
2.2.3	Níquel	8
2.2.4	Molibdênio	8
2.2.5	Manganês	9
2.2.6	Outros elementos de liga	9
2.3	TRATAMENTOS TÉRMICOS E MICROESTRUTURA	10
2.3.1	Precipitados	10
2.3.1.1	Carbonetos e carbonitretos	10
2.3.1.2	Fase σ	11
2.3.1.3	Fase χ	11
2.3.2	Martensita	12
2.3.3	Austenita retida	13
2.3.4	Ferrita δ	15
2.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS	17
2.5	O ESTUDO DO HIDROGÊNIO	19
2.5.1	Interação Metal-Hidrogênio	20
2.5.2	Solubilidade, Difusividade e Permeabilidade do Hidrogênio no aço	21
2.5.3	Aprisionadores de hidrogênio	23
2.5.4	Fragilização por hidrogênio	25
2.6	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA O ESTUDO DO HIDROGÊNIO	27
2.6.1	Polarização Potenciodinâmica	27
2.6.2	Permeação eletroquímica	29
2.6.3	Dessorção à Temperatura Programada	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	MATERIAIS	34
3.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	35
3.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	38

3.3.1	Análise Metalográfica	38
3.3.1.1	Microscopia Óptica	38
3.3.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	38
3.3.2	Difração de Raios-X	39
3.4	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA O ESTUDO DO HIDROGÊNIO	39
3.4.1	Polarização potenciodinâmica	39
3.4.2	Permeação Eletroquímica	40
3.4.3	Ensaio de Hidrogenação Eletrolítica	42
3.4.4	Dessorção à Temperatura Programada	44
3.4.5	Ensaio de tração uniaxial	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	46
4.1.1	Análise metalográfica	46
4.1.1.1	Microscopia Óptica	46
4.1.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	49
4.1.2	Difração de Raios-X	53
4.2	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA O ESTUDO DO HIDROGÊNIO	54
4.2.1	Ensaio de polarização	54
4.2.2	Ensaio de permeação eletroquímica	56
4.2.3	Ensaio de tração	60
4.2.4	Análise fractográfica	61
4.2.5	Dessorção à Temperatura programada	63
5	CONCLUSÃO	70
6	BIBLIOGRAFIA	72

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por petróleo nos últimos anos tem justificado o deslocamento da indústria para exploração de campos mais profundos. Como exemplo dessa nova tendência, é possível citar os poços do pré-sal que operam em condições severas: elevada pressão, temperatura e presença de agentes corrosivos tais quais CO_2 , H_2S , O_2 e cloretos. São nessas condições que trabalham os tubos sem costura OCTG (*oil country tubular goods*).

No início da década de 90, foram desenvolvidos os aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM), também conhecidos como Super 13Cr, em busca de aços com maior resistência mecânica, maior resistência à corrosão (generalizada e localizada) e melhor soldabilidade. A família dos aços Super 13Cr possui menor teor de C e maiores teores de Ni e Mo em relação aos seus precursores da família 13Cr. Os aços inoxidáveis supermartensíticos têm sido cada vez mais aplicados na fabricação dos produtos OCTG, sem necessidade de revestimento ou inibidores, como ocorre com os aços comuns ao carbono, e com custos mais baixos, quando comparados aos aços inoxidáveis duplex [1,2]. A combinação de elementos que variam aproximadamente de 11-15 % Cr (em peso), 2-6 % Ni (em peso) e 1-3 % Mo (em peso) com balanceamento de Fe, promove a formação de um filme óxido que protege o material dos efeitos corrosivos e também a microestrutura responsável pela resistência mecânica.

A aplicação de proteção catódica tem por objetivo evitar ou inibir a corrosão nos aços em linhas de condução de petróleo que estejam enterradas ou submersas e podem gerar hidrogênio protônico que se difunde pelo material. Ainda que na ausência de efeitos corrosivos agressivos, a proteção catódica pode causar por si só falhas na tubulação relacionadas ao hidrogênio [3]. O H_2S , mesmo presente em baixas concentrações no fluido que é transportado, seja ele óleo ou gás natural, é um agente corrosivo aos AISM, além de atuar como fonte de hidrogênio. Esses dois mecanismos de geração de hidrogênio somados aumentam a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio, diminuindo a vida útil do tubo, criando fenômenos catastróficos.

O presente trabalho tem por objetivo estudar a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio de um aço Super 13Cr modificado com adições de elementos de liga e tratado termicamente em diferentes condições. Para tal, ensaios de permeação eletroquímica e ensaios de tração com amostras previamente hidrogenadas por carregamento catódico foram realizados. Todos foram desenvolvidos em solução de NaCl 3,5% com a mesma densidade de corrente, $j = 43 \text{ mA} / \text{cm}^2$, e potencial de -1750 mV (ECS) indicando que uma

superproteção catódica foi aplicada, o que sugere que a evolução de hidrogênio na superfície do aço está acima do que é utilizado na prática industrial.

A microestrutura da amostra solubilizada e temperada em água é composta de martensita não revenida e ferrita δ . A presença de austenita retida não detectada através de DRX foi confirmada pelas análises da permeação eletroquímica (através da evolução de um terceiro sigmoidal na curva de permeação) e dessorção à temperatura programada (com picos de temperatura característicos da austenita). Foi observada a mudança no comportamento da fratura dessa amostra após hidrogenação, o que indica que o carregamento catódico nas condições citadas anteriormente enriqueceu de hidrogênio o material de forma suficiente a promover a fragilização.

As amostras revenidas após solubilização apresentaram em sua microestrutura martensita revenida, ferrita δ e austenita retida, que aumenta de fração volumétrica conforme se aumenta a temperatura do primeiro revenimento. Os ensaios de dessorção à temperatura programada revelaram que a austenita retida desempenha papel como sítio aprisionador de hidrogênio reversível ou irreversível.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS (AISM)

Os aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM) ou Super 13Cr, sistemas do tipo Fe-Cr-Ni-Mo, apresentam boa resistência à corrosão, boa tenacidade, elevada resistência mecânica e razoável soldabilidade [4], tendo vasta aplicação na fabricação de turbinas hidráulicas [5,6], corpo de válvulas [5], trocadores de calor e vasos de pressão [7], tubos de alta pressão para geração de energia [8], indústria de petróleo *onshore* e *offshore* na fabricação de tubos sem costura [8,9].

Os AISM apresentam em sua composição química considerável quantidade de elementos de liga, como Cr (a partir de 10,5 % em peso), Ni (4 – 6 % em peso) e Mo (0,5 – 2,5 % em peso) e baixo teor de C (< 0,03 % em peso). De tal modo, são mais eficientes que os aços inoxidáveis martensíticos convencionais 13Cr em termos de propriedades mecânicas, soldabilidade (devido ao baixo teor de C) e resistência à corrosão, como por exemplo, a causada pelo CO₂, que pode ser cessada com adições suficientes de Cr [2,9].

Os AISM podem ser subdivididos em três grupos: baixa liga (13Cr2,5Ni-1Mo), média liga (13Cr4,5Ni2Mo) e alta liga (13Cr6,5Ni2Mo) [10].

A Tabela 1 exemplifica a composição química de alguns aços das famílias 13Cr (martensítico), Super 13Cr (supermartensítico) e duplex.

Tabela 1: Composição química (% em peso) de alguns aços 13Cr, Super 13Cr e duplex [11].

	Nome da Liga	Categoria Cr-Ni-Mo	C _{max}	Cr _{max}	Ni _{max}	Mo _{Max}	Mn _{max}	Si _{max}
Martensítico	L80 13Cr	13-1-0	0,15-0,22	12-14	0,5	-	0,25-1	-
	UNS S41000	-	0,15	11,5-13,5	-	-	1	1
Supermartensítico	UNS S41426	13-5-2	0,03	11,5-13,5	4,5-6,5	1,5-3,0	0,5	0,5
	UNS S41427	-	0,03	11,5-13,5	4,5-6	1,4-2,5	1	0,5
Duplex	UNS S31803	22-5-3	0,03	21-23	4,5-6,5	2,5-3,5	2	1

A combinação dos elementos de liga como Cr, Ni e Mo em uma faixa de teor específico, objetiva a formação de uma estrutura completamente martensítica, como pode ser visto na Figura 1. Porém, outras fases como a ferrita e a austenita podem se formar durante os tratamentos térmicos e coexistirem com a martensita à temperatura ambiente.

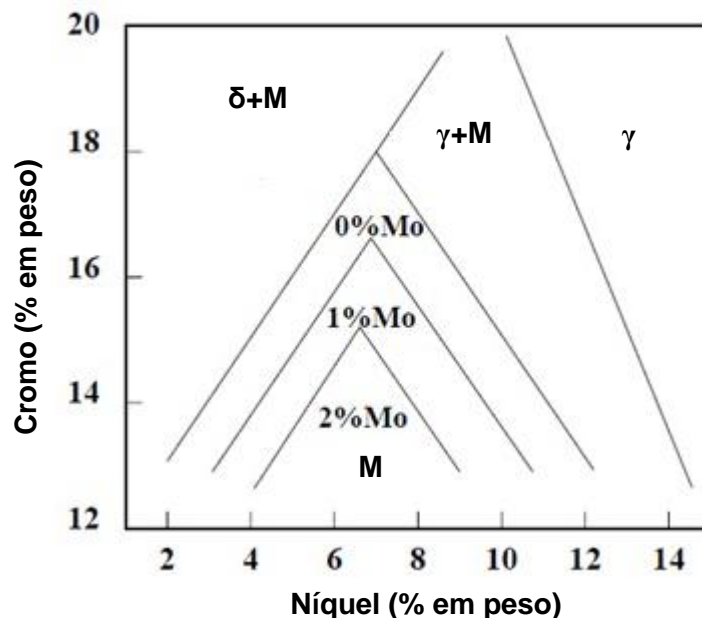


Figura 1: Diagrama experimental mostrando os limites da austenita, martensita e ferrita como função das concentrações de Cr-Ni-Mo com 0,01%C após austenitização a 1050°C e resfriamento ao ar. Adaptado de [12].

2.1.1 Condições operacionais de produtos OCTG

Os produtos OCTG (*oil country tubular goods*) são tubos sem costura do tipo *drilling* (perfuração), *casing* (revestimento do poço de petróleo) e *tubing* (produção ou injeção de fluidos) utilizados em ambientes *sour service*.

De acordo com a norma NACE MR0175 [11], os poços petrolíferos denominados *sour service* são aqueles cuja pressão parcial de H_2S ultrapassa 0,34 KPa ou 0,05psi, sendo problemáticos para a corrosão sob tensão induzida por sulfeto - *Sulfide Stress Corrosion* (SSC) - com máxima susceptibilidade à temperatura ambiente nos AISM. Entretanto, a máxima susceptibilidade nesses aços para a corrosão sob tensão - *Stress Corrosion Cracking* (SCC) - será em temperaturas mais elevadas, particularmente maiores que 60°C [11,13].

Os AISM são capazes de suportar temperaturas de serviço de até 180 °C, pressões parciais de CO_2 e H_2S de até 10 MPa (ou 1450 psi) e 0,1 MPa (ou 14,5 psi), respectivamente, com atuação do pH maior ou igual a 3,5 e com concentração de cloretos de até 180000 ppm quando esses fatores no limite são combinados simultaneamente. O domínio aceitável para a resistência à SCC e para SSC contrai se a concentração de cloreto aumentar, fazendo com que os limites de pressão parcial de H_2S e pH de aplicação sejam alterados para valores menores e maiores, respectivamente [14].

A região limite do pH em função da pressão parcial de H_2S para aplicação dos aços Super 13Cr é a quadriculada amarelo-vermelha, como pode ser visto na Figura 2, que indica em uma linha vertical pontilhada (0,05 psi de H_2S) o início da região considerada como *sour service*. Ao se variar para valores mais elevados a pressão parcial de H_2S , maior deverá ser o pH do meio para aplicação dos produtos.

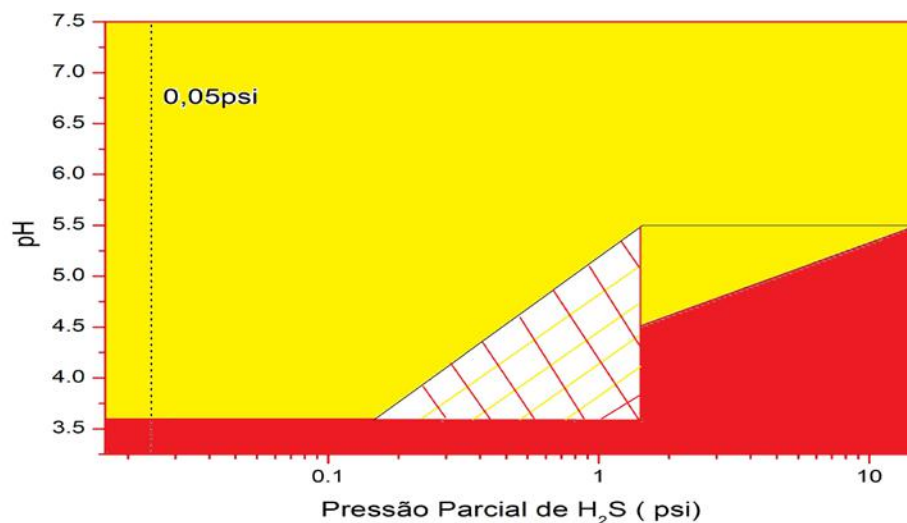


Figura 2: Região de aplicação em termos de pH e pressão parcial de H_2S para os aços Super 13Cr.

Os AISM para produtos OCTG possuem menor custo quando comparadas aos aços inoxidáveis duplex e não necessitam de revestimento ou inibidores, como os aços comuns ao carbono [1].

A dureza do aço da categoria 13-5-2 não pode ultrapassar 27 HRC e seu limite de escoamento é limitado a 724 MPa, de acordo com a Norma NACE MR0175 [11], se sua aplicação for destinada a ambientes *sour service*, os quais possuem agressividade determinada pelo teor de cloreto, pressões parciais de CO₂ e de H₂S e pH. O ajuste das propriedades mecânicas e de corrosão adequadas é alcançado através da adição de elementos de liga e tratamentos térmicos específicos, que podem formar precipitados finamente dispersos, aumentando as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão da liga.

A Tabela 2 apresenta as propriedades mecânicas de produtos OCTG (*casing* e *tubing*) de algumas ligas cuja aplicação se destina a ambientes *sour service*.

Tabela 2: Propriedades mecânicas dos aços da família 13Cr, Super 13Cr e duplex para aplicação em ambientes *sour service* [15].

	Grau	σ_{LE} (MPa)	σ_{MAX} (MPa)	Dureza (HRC)
13-5-2	80	552-655	621	27
	95	655-758	724	28
	110	758-865	793	32
13-1-0	80	552-655	655	23
	95	655-758	724	26
	110	758-865	827	32
22-5-3	65	448-621	621	26
	110	758-965	862	36
	125	862-1000	896	36

2.1.2 Processo Mannesmann

O processo de laminação conhecido como Mannesmann, como pode ser visto na Figura 3, consiste em fabricar tubos sem costura através de uma deformação a quente.

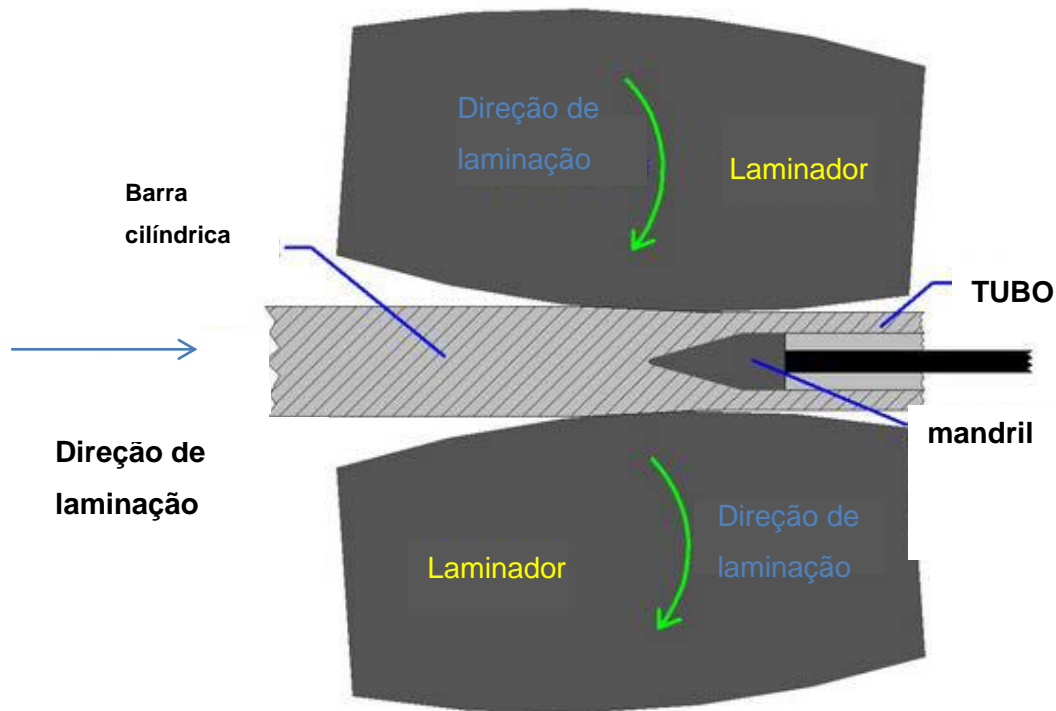


Figura 3: Esquema do laminador perfurador, mostrando o posicionamento oblíquo dos rolos laminadores e a passagem do mandril, ao abrir um diâmetro interno [16].

Uma barra cilíndrica aquecida é disposta entre dois rolos laminadores que a rotacionam e aplicam uma tensão cíclica de compressão. Os laminadores possuem certa angulação em relação ao eixo da barra, posicionando-se obliquamente. Um mandril cônico exerce uma tensão na seção transversal, que é capaz de iniciar uma trinca longitudinal na barra pré-aquecida, produzindo um furo. Assim, o mandril força o material para fora, realizando uma abertura na barra, que irá reduzir de diâmetro e aumentar em comprimento. O ajuste dos diâmetros interno e externo e da espessura da parede é realizado em etapas subsequentes por outros laminadores, ajustando a parede e os diâmetros interno e externo, formando o tubo propriamente dito. Para ajustar o tamanho de grão, garantir as propriedades mecânicas e de corrosão adequadas para uso OCTG, reduzindo a dureza da martensita, é necessário que os tubos de aço inoxidável sem costura sejam tratados termicamente através de têmpera e revenimento. Após esse processo de fabricação, os grãos da microestrutura resultante estarão alinhados à direção de laminação.

2.2 EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA

Com a finalidade de se obter as melhores propriedades mecânicas aliadas à resistência à corrosão, é imprescindível realizar balanceamento dos elementos de liga, para que, em concordância com os tratamentos térmicos, se alcance a microestrutura desejada e possa reduzir a ocorrência de efeitos deletérios. Para tal, é necessário o conhecimento dos efeitos dos elementos de liga, como pode ser visto a seguir.

2.2.1 Cromo

A característica principal dos aços inoxidáveis, que é a formação de uma camada óxida passiva protetora contra a corrosão, é essencialmente adquirida com a adição de Cr a partir de 10,5% em peso. Entretanto, Cr é um estabilizador de ferrita δ , microestrutura indesejável, e seus teores devem ser limitados até 12% em peso em um sistema do tipo Fe-Cr (Figura 4). Dessa maneira, o alcance do campo completamente austenítico em altas temperaturas é possível, propiciando a formação de martensita após têmpera [17]. Observa-se que entre 12% e 15% em peso de Cr, em altas temperaturas, há um campo bifásico de coexistência entre δ e γ . Campo completamente ferrítico também é alcançado se a temperatura for elevada próximo à linha *liquidus*.

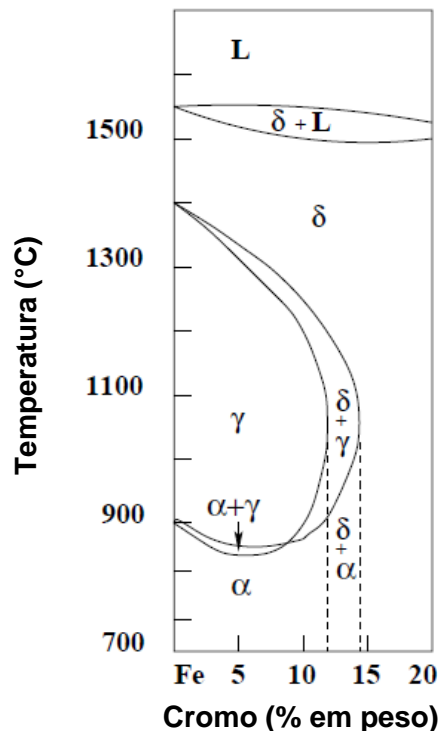


Figura 4: Diagrama de fase do sistema Fe-Cr-C, com teor de C abaixo de 0,01% em peso. Adaptado de [17].

2.2.2 Carbono e nitrogênio

O carbono e o nitrogênio são efetivos endurecedores por solução sólida por serem átomos intersticiais e são efetivos estabilizadores de γ , ampliando o campo austenítico em aços inoxidáveis, aumentando a temperabilidade da liga. O N, quando em solução sólida, é responsável por aumentar a resistência à corrosão por pites [18]. Adições de C e N devem ser realizadas em teores abaixo de 0,01% em peso para não elevar a dureza da martensita, o que poderia aumentar a sua susceptibilidade à corrosão por sulfetos e à fragilização por hidrogênio, gerando trincas [17,19], inviabilizando a sua utilização em meios severos. A precipitação de carbonetos ou carbonitretos do tipo Cr_{23}C_6 ou Cr_2N seria evitada, mantendo mais Cr em solução sólida, promovendo as propriedades de resistência à corrosão ao evitar o fenômeno de sensitização [18,20].

Após tratamento de revenimento, o carbono pode formar *clusters* ou precipitados, empobrecendo a martensita e a austenita [5].

2.2.3 Níquel

O Ni é um estabilizador de austenita, responsável pelo controle do crescimento de seus grãos. Se C e N (também estabilizadores de austenita) estão em baixos teores, a adição de Ni é necessária, pois aumenta a temperabilidade da liga, evitando a formação de ferrita δ [21, 22]. Seu efeito é observado no diagrama de fase da Figura 5 (a). Ele retarda o processo de precipitação de carbonetos do tipo Cr_{23}C_6 através do controle da difusão do C, aumenta a tenacidade do material e afeta as temperaturas de transformação de fase, como a temperatura de início da transformação martensítica no resfriamento (M_s) e temperatura de início da transformação austenítica no aquecimento (A_{c1}) [22].

2.2.4 Molibdênio

O Mo é um elemento estabilizador de ferrita δ , reduzindo o campo austenítico no diagrama de fases da Figura 5 (b), bem como a região martensítica após têmpera. Geralmente é utilizado na faixa de 0-3% em peso. Sua adição se deve à elevada capacidade de melhorar a resistência à corrosão localizada em altas temperaturas bem como de reduzir a susceptibilidade à corrosão sob-tensão induzida por sulfetos (SSC) [17,21], através da estabilização da camada óxida passivadora em meios contendo cloreto.

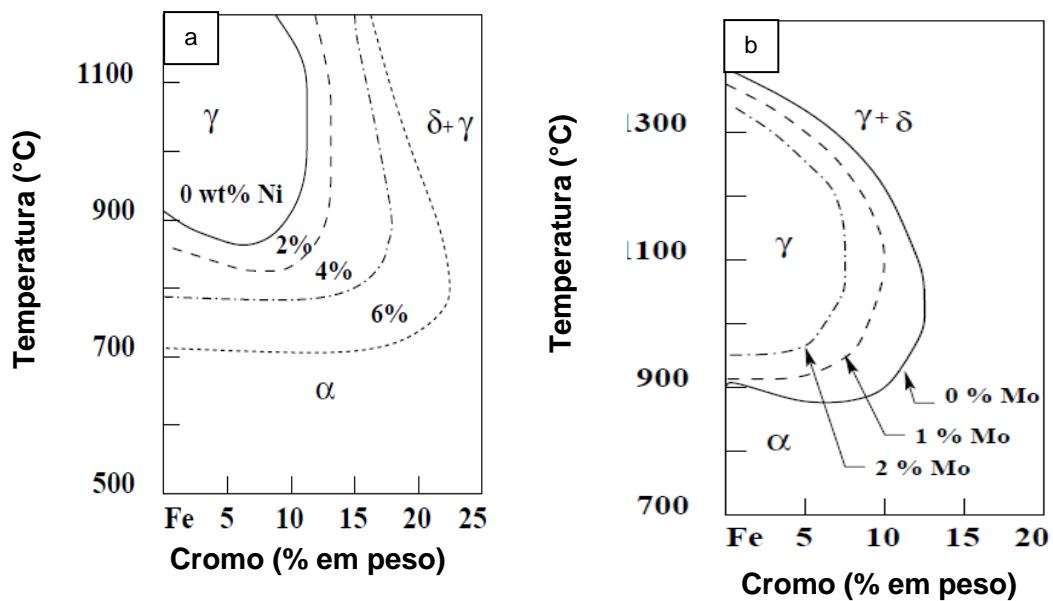


Figura 5: (a) Efeito do Ni na estabilidade da fase austenítica no diagrama de fase Fe-Cr (b) Efeito do Mo na estabilidade da fase austenítica no diagrama de fase Fe-Cr. Adaptado de [23].

2.2.5 Manganês

O Manganês é um elemento estabilizador da austenita, ampliando o seu campo no diagrama de fase e também considerado desoxidante. É utilizado na substituição do Ni, que é um elemento caro, sendo adicionado em até 2% em peso na liga [17,19]. Sua eficiência em estabilizar a austenita em temperatura ambiente, entretanto, é menor do que a do Ni.

2.2.6 Outros elementos de liga

O Cobre não só melhora a ductilidade, como também aumenta a dureza e a resistência mecânica dos AISM após o revenimento. É considerado um estabilizador de γ [21].

O Titânio, Nióbio e Vanádio, estabilizadores da ferrita δ, podem formar carbonetos ou carbonitretos, mais estáveis, evitando a formação de precipitados de Cr e Mo em tratamentos térmicos (como Cr₂N, por exemplo), menos estáveis, os quais reduziram a resistência à corrosão da liga [17,19]. São responsáveis por aumento de resistência e de tenacidade através de endurecimento por precipitação, quando o tratamento térmico promove o refinamento desses precipitados nos contornos das ripas de martensita [2,18].

O Silício é estabilizador de ferrita δ e excelente desoxidante durante o refinamento do aço. Sua concentração não deve exceder a 0,7% em peso para não reduzir o campo austenítico em altas temperaturas. Enxofre e Fósforo são considerados impurezas e devem

permanecer em baixíssimos teores (até 50 ppm e 200 ppm, respectivamente), para manter boa trabalhabilidade a quente e reduzir a corrosão induzida por sulfeto [17].

2.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS E MICROESTRUTURA

Apesar da martensita revenida (ccc) ser a microestrutura desejável em AISM, alguns estudos relatam o aparecimento de ferrita δ (ccc) [8,17,24], austenita retida (cfc) [5,18,25,26] e precipitados em amostras temperadas ou temperadas e revenidas. Esta variação microestrutural está diretamente relacionada aos tratamentos térmicos e à quantidade de elementos ferritizantes e austenitizantes, que podem formar compostos intermetálicos como as fases σ e χ e às quantidades de C e N, responsáveis pela formação de carbonetos e carbonitretos. A morfologia, a distribuição na matriz, a composição química, a quantidade e o tamanho desses precipitados e da austenita retida estão associados às propriedades de resistência mecânica e de corrosão do aço, bem como à susceptibilidade à fragilização por hidrogênio.

2.3.1 Precipitados

2.3.1.1 Carbonetos e carbonitretos

$M_{23}C_6$

Os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ possuem estrutura cúbica de face centrada e são os mais comumente relatados em AISM durante os tratamentos de solubilização ou revenimento [5,25,27]. É rico em Cr, o que faz com que a resistência à corrosão da liga diminua. Os carbonetos precipitam nas ripas finas da martensita e podem servir de sítio de nucleação para a austenita reversa [5].

MX

Estes carbonetos, nitretos ou carbonitretos precipitam nos AISM contendo Nb, Ti e V durante os tratamentos de solubilização ou revenimento. Por possuírem maior afinidade ao C e ao N, evitam a precipitação de carbonetos de cromo e molibdênio, melhorando a resistência à corrosão. São relatados por precipitarem de forma dispersa no interior das ripas da martensita [2,18], melhorando a resistência mecânica.

M₂X

Quando o teor de N e C na liga está elevado, os precipitados do tipo M₂C, M₂N ou M₂(C,N) se formam. Eles precipitam durante o revenimento a expensas de M₇C₃ e M₂₃C₆. São precipitados ricos em Mo e Cr, retirando estes elementos de solução sólida e reduzindo a resistência da liga à corrosão [8,28]. Precipitado do tipo Cr₂N tem estrutura cúbica [29].

M₆C

É um composto ternário rico em Fe, podendo conter Mo e Cr. Possui estrutura cúbica de face centrada que nucleia nos contornos de grão, podendo ser uma transformação do M₂₃C₆ [30].

M₇C₃

O M₇C₃ tem estrutura cúbica, é rico em Cr e solubiliza Fe e Mn [30]. Foram relatados [9,27] seus efeitos na diminuição da resistência à corrosão, precipitando após revenimento da martensita, sendo considerado um dos seus compostos mais estáveis.

M₃C

É um precipitado rico em Fe e possui estrutura ortorrômbica [30]. O seu aparecimento foi relatado para um AISI [8] durante tratamento de revenimento.

2.3.1.2 Fase σ

É uma estrutura tetragonal que se apresenta tanto na forma binária (como CrFe, MoFe, CrMn, MoMn, etc) como na ternária (CrFeSi, CrFeMo, CrNiMo, etc) [29]. A fase é um composto susceptível à precipitação em presença de ferrita δ rica em elementos formadores da fase σ , como Cr, Si, Mo e pobre nos estabilizadores de austenita (Ni, C, N). Ela pode ser encontrada na interface δ/γ ou δ/δ ao precipitar durante tratamento térmico em elevadas temperaturas. A sua precipitação causa o empobrecimento da matriz em Cr, Mo e Nb, e está associada à perda de ductilidade, tenacidade e de resistência à corrosão [31].

2.3.1.3 Fase χ

É uma estrutura cúbica de corpo centrado, que se apresenta nas formas binária, ternária e quaternária, sendo sua forma mais conhecida o Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀ com precipitações na interface δ/γ [29], com relatos de precipitações na interface δ/δ [31]. Assim como a fase σ , à perda de ductilidade, tenacidade e de resistência à corrosão.

2.3.2 Martensita

O principal mecanismo de endurecimento dos AISM é através da obtenção da martensita por têmpera. A obtenção da microestrutura desejada, completamente martensítica, depende do teor de C, dos elementos estabilizantes da austenita e da ferrita, dos tratamentos térmicos e do processamento do material, que são capazes de fornecer a dureza e as propriedades mecânicas adequadas para seu uso. No entanto, apesar de conferir ao aço o endurecimento e as propriedades mecânicas necessárias, a martensita (tcc) fragiliza o aço, necessitando de posteriores tratamentos de revenimento, tornando-se ferrita (ccc) e carbonetos, reduzindo a resistência mecânica e melhorando a ductilidade.

Os tratamentos térmicos, de acordo com a norma NACE MR0175 [11] para AISM UNS S4142-6 (composição nominal 13Cr-5Ni-2Mo) operando em ambientes *sour service*, consistem em solubilização em campo austenítico seguido de têmpera ao ar ou em óleo mais revenimento seguido de resfriamento ao ar, desde que a dureza e o limite de escoamento não ultrapassem respectivamente 27 HRC e 724 MPa. Duplo revenimento também pode ser solicitado, como ocorre para aço UNS S41427, seguindo as seguintes etapas:

- ✓ Austenitização entre 900 e 980 °C seguido de resfriamento ao ar ou têmpera no óleo;
- ✓ Primeiro revenimento entre 600 e 700 °C seguido de resfriamento ao ar;
- ✓ Segundo revenimento entre 540 e 620 °C seguido de resfriamento ao ar.

De uma forma geral, a têmpera em água não é necessária devido à elevada temperabilidade dos AISM e, além disso, um resfriamento severo pode causar trincas na microestrutura, através de uma mudança brusca no volume da austenita durante a transformação ou tensões térmicas [19,32].

A microestrutura da classe dos aços inoxidáveis martensíticos obtida após solubilização em campo austenítico e têmpera é geralmente de matriz martensítica, tetragonal de corpo centrado (tcc), metaestável, com C em solução sólida supersaturada, de dureza elevada e frágil. Por não envolver difusão, a fração volumétrica de martensita formada dependerá apenas do M_s e do M_f e não do tempo de transformação. As tensões causadas pelo C na rede tetragonal bloqueiam a movimentação das discordâncias, fazendo com que sua dureza seja superior a da austenita e a da ferrita [17].

A martensita se forma a partir dos contornos da austenita prévia, subdividindo-se em pacotes, blocos e ripas, como pode ser visto na Figura 6.

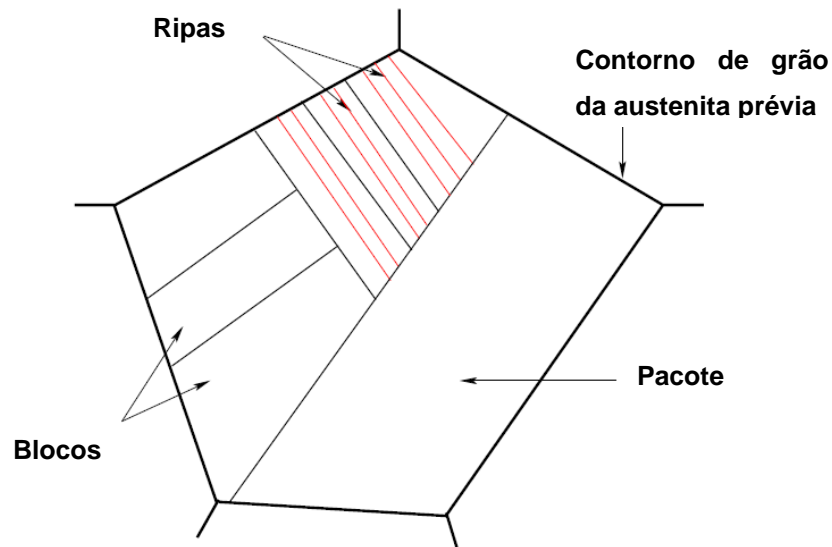


Figura 6: Esquema da característica microestrutural das martensita em ripa. Adaptado de [17].

A solubilização acima de A_{c3} (> 900 °C dependendo da liga) visa o alcance de um campo completamente austenítico para a posterior formação de martensita durante resfriamento. O revenimento após a têmpera surge da necessidade de conferir maior ductilidade e tenacidade à matriz martensítica, podendo decompor a martensita em ferrita e carbonetos (martensita revenida), componentes mais estáveis [9].

2.3.3 Austenita retida

Após o tratamento de solubilização seguido de têmpera, produzindo martensita frágil, o tratamento de revenimento se torna necessário e pode ser realizado em etapas sucessivas.

O primeiro revenimento à temperatura pouco acima de A_{c1} (na maioria das vezes acima de 600 °C, dependendo da liga) é o que acelera a recuperação da martensita, precipita alguns carbonetos (limitados pela baixa quantidade de C [17]) e induz a transformação da martensita em austenita, que se reforma, misturando-se à martensita revenida [20].

A estabilidade da austenita reversa está associada à grande quantidade de elementos de liga e à temperatura de austenitização logo acima de A_{c1} . Sendo a austenita reversa mais estável, enriquecida com Ni, C e N, o M_s diminui [19,25]. Após têmpera, a austenita retida estará presente à temperatura ambiente e, dessa maneira, a transformação da austenita em martensita, sob ausência de difusão, somente poderá ser realizada através

de tratamentos criogênicos [17]. O M_s dos AISM de mais alta liga têm sido calculado em torno de 200°C [17,32]. Quanto maior a quantidade de elementos de liga, menor o M_s .

Se a austenita reversa não é estável, se decompondo em temperaturas muito acima de A_{c1} , segregando Ni, C e N por difusão, o M_s aumenta e, após têmpera ela se transformará em martensita frágil, não-revenida.

O segundo revenimento (abaixo de A_{c1}) alivia as tensões da martensita recém-formada após o primeiro revenimento, diminuindo sua dureza e melhorando as propriedades mecânicas.

Foi relatada por BILMES *et al.* [8] a estabilidade térmica da austenita retida quando o resfriamento de um aço inoxidável martensítico 13CrNiMo se sucedeu até temperaturas subzero. Porém, a estabilidade mecânica não foi observada, pois durante laminação a frio, a mesma sofreu transformação martensítica. Os autores também sugerem que a alta estabilidade térmica da austenita não esteja simplesmente relacionada à composição química, mas também à alta densidade de discordâncias que dificultam o cisalhamento da microestrutura na transformação martensítica.

Foi destacado por KUMAR *et al.* [26] o aparecimento de austenita retida após o tratamento de solubilização seguido de resfriamento ao ar. Isso significa que em elevadas temperaturas, acima de A_{c3} , a austenita torna-se estável e precipita finamente ao longo dos contornos das ripas de martensita após resfriamento por têmpera. Entretanto, a sua detecção através de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X não foi possível devido à baixa fração volumétrica da fase precipitada, sendo necessário para tal o uso de métodos para determinação de fases ferromagnéticas.

Estudos realizados por MA *et al.* [18] em um AISM 13Cr5Ni1Mo com adição de Nb, V e N mostraram a precipitação de carbonitreto nos contornos das ripas de martensita após normalização a 1100 °C seguida de resfriamento ao ar Figura 7. Após aplicar diferentes tratamentos de revenimento acima de A_{c1} , percebeu-se que a fração volumétrica de austenita retida em temperatura ambiente aumentava com o aumento da temperatura de tratamento. Temperaturas abaixo de A_{c1} foram capazes apenas de reverter a martensita. A austenita foi identificada por DRX e MET e os carbonitreto por MET.

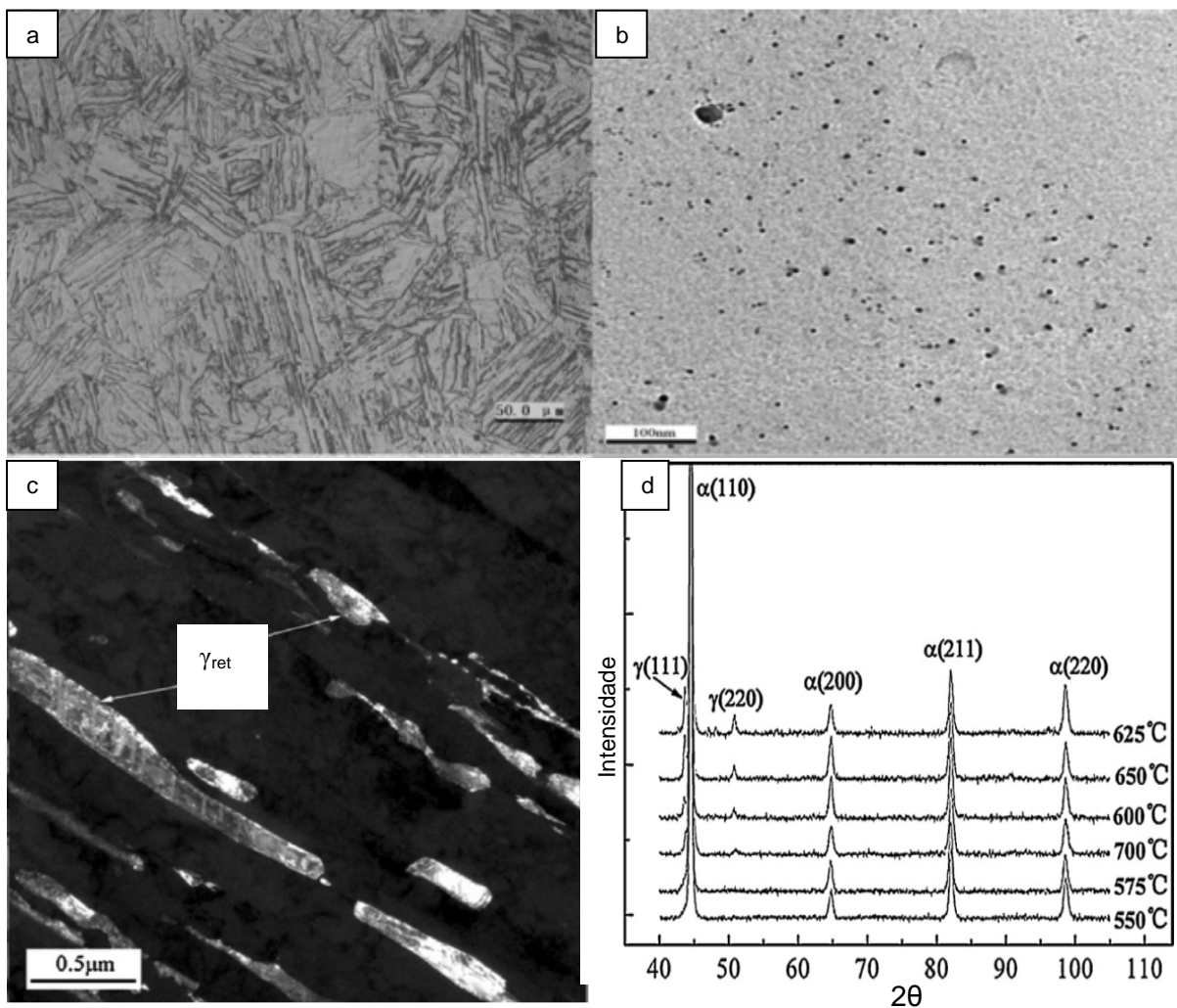


Figura 7: Aço AISM após solubilização a 1100°C (a) mostrando estrutura da martensita em ripas em MO (b) MET- carbonitretos (c) MET- austenita retida nas ripas de martenista após tratamento de revenimento a 625°C (d) DRX – evolução dos picos de austenita com o tratamento de revenimento. Adaptado de [18].

2.3.4 Ferrita δ

A ferrita δ (bcc) pode surgir a partir de um tratamento de solubilização inadequado, com temperaturas muito maiores que A_{c3} , para aquelas ligas que possuem campos completamente austeníticos. Entretanto, para aquelas que possuem alta quantidade de elementos ferritizantes, temperaturas mais baixas de solubilização são capazes de alcançar um campo bifásico ($\gamma+\delta$) durante a solubilização, formando ferrita δ e martensita em temperatura ambiente. A ferrita δ tem maior probabilidade de retenção à temperatura ambiente em AISM altamente ligados, que possuam elevada resistência à corrosão [17].

Em estudos realizados por BILMES *et al.* [8], verificou-se que um aço martensítico 13Cr-NiMo, após simples revenimento, possuía martensita, austenita retida e ferrita δ (Figura 8 (a)). Um tratamento de solubilização a 950 °C por 1h seguido de resfriamento ao ar foi capaz de dissolver a ferrita δ . Em seguida, foi realizado um duplo revenimento e, a

partir desse tratamento, observou-se martensita, austenita retida e carbonitretos M_2X (Figura 8 (b)).

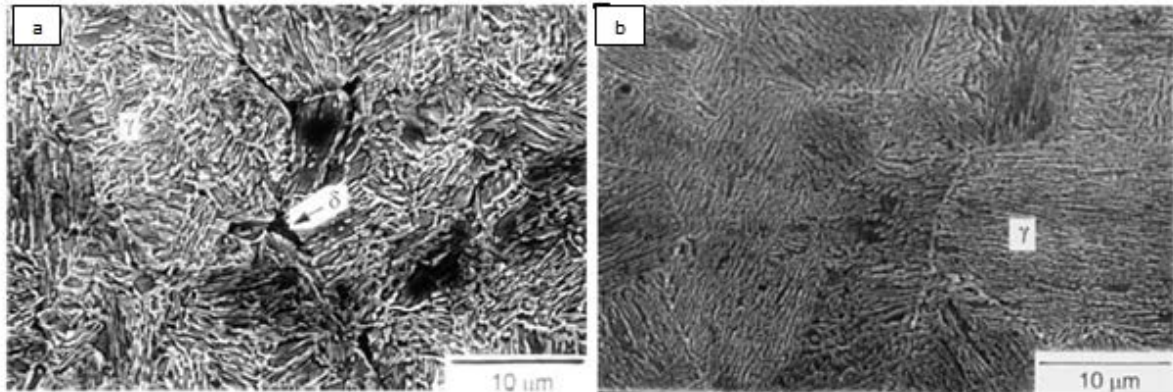


Figura 8: (a) MEV- γ_{ret} (branca) entre as ripas de martensita e ilhas de ferrita δ (escura) após revenimento simples (b) após solubilização e mais dois estágios de revenimento, a ferrita δ é dissolvida permanecendo martensita e γ_{ret} . Aumento de 3000x. Adaptado de [8].

CARROUGE *et al.* [24] verificaram que os tratamentos de solubilização em um AISM a diferentes temperaturas podem suprimir a formação de ferrita δ (Figura 9 (a)) ou aumentar sua fração volumétrica na matriz martensítica (Figura 9 (b)). Precipitados de Ti (C,N) dispersos na matriz também foram observados.

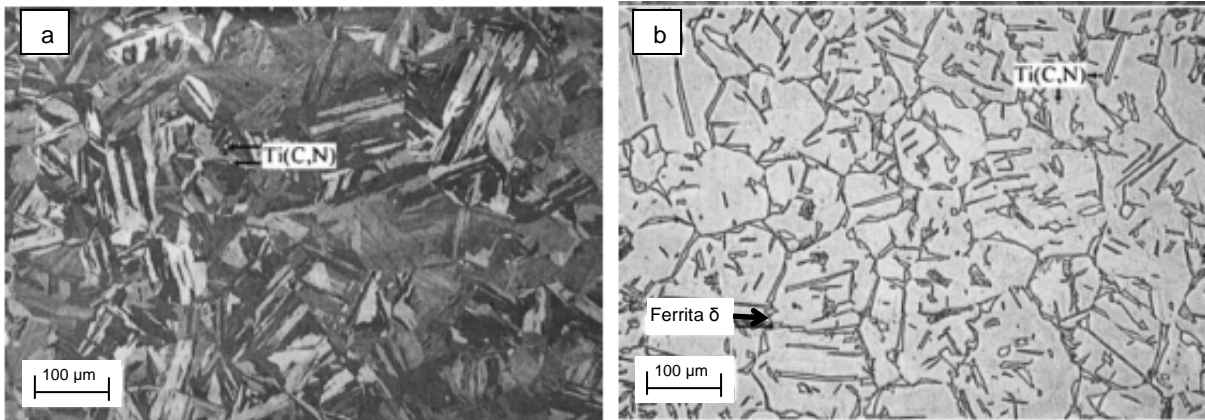


Figura 9: MEV (a) Matriz completamente martensítica após 1350°C por 15min seguido de têmpera em água (b) 14% de ferrita δ tanto nos contornos quanto no interior da martensita. Adaptado de [24].

2.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

CARROUGE *et al* [24], através de ensaios Charpy na zona termicamente afetada pelo calor de um AISM, estudaram os efeitos da ferrita δ nas propriedades mecânicas do referido aço. Quanto maior a fração volumétrica de ferrita δ presente no material, maior se apresentou a temperatura de transição dúctil-frágil (TTDF) (- 86 °C com 2 % de δ para - 46 °C com 14 %, como pode ser visto na Figura 10). Os autores também relacionaram o tamanho de grão ferrítico com a mudança no comportamento dúctil-frágil do aço, sendo esse um fator de grande influência na TTDF. Ainda no mesmo estudo, conforme observaram os autores, a precipitação de austenita retida e o revenimento da martensita são capazes de diminuir a dureza do material (Tabela 3).

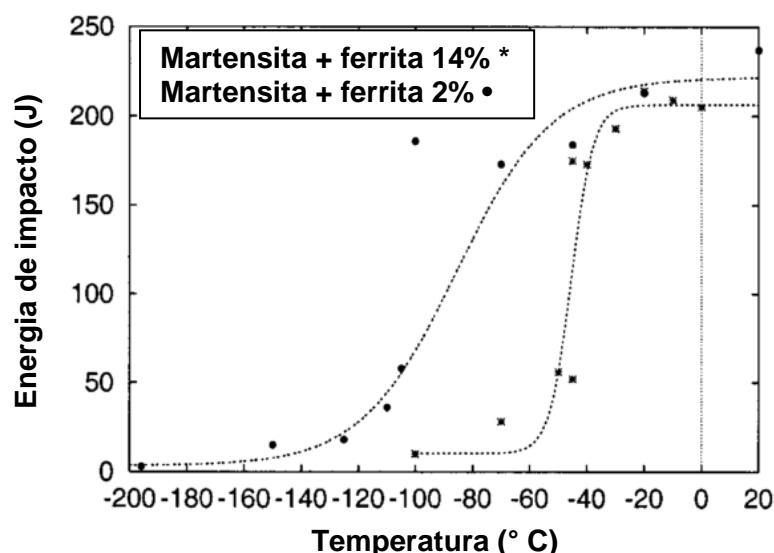


Figura 10: Ensaio Charpy de um AISM contendo 2% e 14% de ferrita δ em matriz martensítica não revenida. Adaptado de [24].

Tabela 3: Microdureza (HV10) de um AISM após diferentes tratamentos térmicos. Adaptado de [24].

Microestrutura	microdureza (HV)
Martensita revenida + γ retida	296 \pm 3
Martensita não revenida	317 \pm 8

A austenita que precipita finamente nos contornos das ripas melhora a tenacidade ao impacto e a ductilidade [5,32]. Ensaio Charpy realizados por SONG *et al.* [5] para uma liga 13Cr-4Ni-Mo mostram que a energia ao impacto aumenta com a fração volumétrica de austenita retida. As amostras duplamente revenidas (680 °C/4 h +600 °C / 4 h+resfriamento no forno) mostram maior tenacidade do que as amostras revenidas em um único estágio (680 °C / 4 h+resfriamento ao forno). Carbonetos formados no primeiro revenimento agiram

como sítios de nucleação da austenita reversa no segundo, uma vez que esta não foi detectada no primeiro revenimento, somente no segundo. A ferrita δ não foi observada neste estudo.

DIAS [20] mostrou em seu trabalho que amostras tratadas termicamente com duplo revenimento (670°C/1h30min + 600°C/1h+resfriamento ao ar formando martensita revenida, austenita retida, ferrita δ e carbonitretos) possuíam dureza superior às amostras revenidas em um único estágio, as quais contavam com quantidade de austenita retida maior (331 HV desta contra 341 HV daquelas). A redução da fração volumétrica de austenita retida também foi responsável por reduzir a energia ao impacto das amostras quando comparadas àquelas com revenimento simples.

A Figura 11 pertencente a MA *et al.* [18] mostra a variação do limite de escoamento conforme se aumenta a temperatura de tratamento térmico de revenimento (de 550 °C a 700 °C), mudando a fração volumétrica de austenita retida de um AISM. Os autores observaram uma queda no limite de escoamento conforme a fração volumétrica de austenita retida aumentava. A partir de 650°C, há decomposição da austenita reversa, aumentando o M_s , favorecendo a formação de martensita no resfriamento. O gráfico também mostra a influência da adição de elementos de liga, como N, Nb e V no aumento do limite de escoamento, devido à fina precipitação carbonitretos.

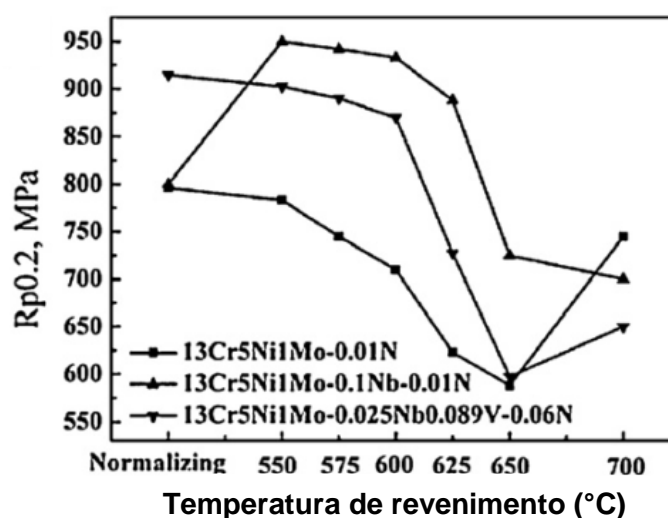


Figura 11: Variação do Limite de escoamento (MPa) com a temperatura de revenimento e, conseqüentemente, com a fração volumétrica de austenita retida. Amostra tratada com diferentes temperaturas de tratamento térmico. Adaptado de [18].

2.5 O ESTUDO DO HIDROGÊNIO

O hidrogênio, por ser um átomo pequeno, se difunde pela estrutura cristalina dos metais de forma intersticial. Sua difusividade é maior do que outros átomos que possam se deslocar nos sólidos [33].

As estruturas cristalinas γ , cúbica de face centrada (cfc), ferrita α e δ , cúbicas de corpo centrado (ccc), e martensita, tetragonal de corpo centrado (tcc), possuem sítios octaédricos e tetraédricos, que podem solubilizar mais ou menos hidrogênio de acordo com o tamanho do sítio [30]. Os sítios octaédricos e tetraédricos e a posição do átomo de hidrogênio em cada estrutura cristalina estão representados na Figura 12.

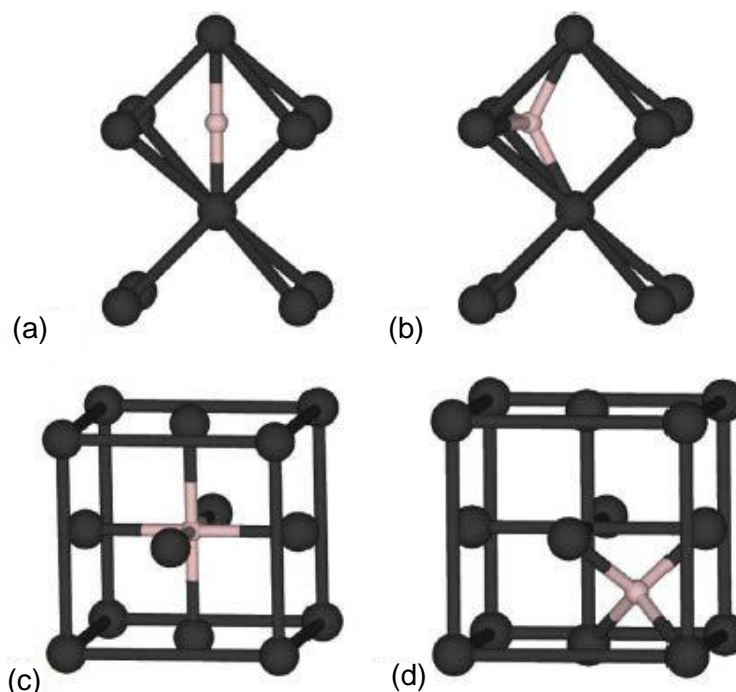


Figura 12: Estrutura atômica para dissolução de hidrogênio em (a) ferrita, sítio octaédrico (b) ferrita, sítio tetraédrico (c) austenita, sítio octaédrico (d) austenita, sítio tetraédrico, respectivamente. Adaptado de [34].

Os sítios que possuem maiores dimensões nas estruturas cfc são os octaédricos. Entretanto, em estruturas ccc, hexagonais e tcc, os maiores sítios são os tetraédricos. São nesses maiores sítios que o hidrogênio se solubilizará. Os maiores sítios em ccc são menores que os menores sítios em ccc. Logo, a austenita solubilizará mais hidrogênio do que a ferrita. Em contrapartida, a distância entre os sítios na estrutura ccc são menores, o que representa menor caminho de difusão e menor barreira de potencial para a difusão do hidrogênio entre os sítios. Na estrutura cfc essa distância é maior, o que dificulta a mobilidade do hidrogênio entre os sítios [33] (apud [30]).

2.5.1 Interação Metal-Hidrogênio

O hidrogênio molecular no meio onde está imerso o metal pode ser oriundo de diversas fontes, tais quais a corrosão do H₂S nesse mesmo metal, que libera hidrogênio como subproduto, proteção catódica ou pressão parcial de gás hidrogênio. Ao encontrar a superfície do metal, a molécula tende a adsorver na superfície (através da adsorção física e química), para então dissociar na forma protônica. Uma parte do hidrogênio que dissociou pode se recombinar em moléculas de H₂ ou absorver no metal, atravessando a primeira camada superficial. A partir deste ponto, o hidrogênio se difunde pelo material e interage com o mesmo de diversas formas [30]. A Figura 13 apresenta um esquema ilustrativo com as etapas da dissolução do hidrogênio.

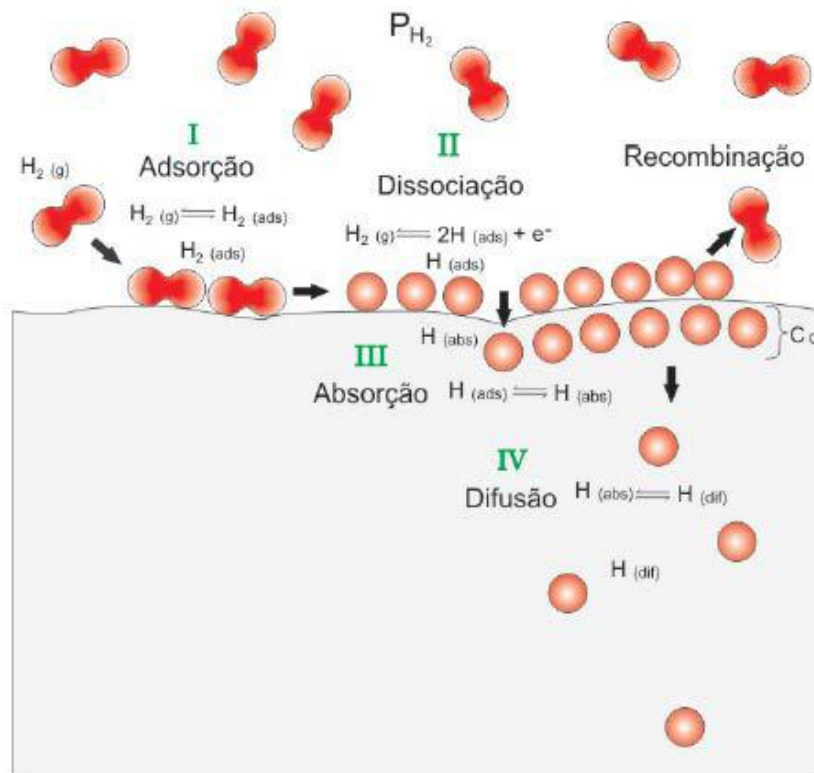
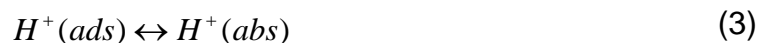


Figura 13: Etapas da dissolução do H em um metal a partir de uma fase gasosa. Adptado de [30].

As reações de adsorção, dissociação, absorção e difusão estão expressas nas equações 1 a 4 [30]:





A concentração inicial de hidrogênio na camada subsuperficial após absorção é chamada de C_0 .

Ao se difundir, o hidrogênio pode ser encontrado não somente em sítios da rede, mas também segregado em imperfeições atômicas ou microestruturais, tais como lacunas, átomos de soluto, discordâncias, contornos de grão, vazios e partículas de segundas fases [35].

2.5.2 Solubilidade, Difusividade e Permeabilidade do Hidrogênio no aço

A solubilidade, a difusividade e a permeabilidade são propriedades físicas que dependem da microestrutura do material, da composição química e do estado de tensões do material [11].

A **solubilidade** K ($\text{mol H}^2\text{m}^{-3}$) ou constante de *Sieverts* pode ser definida pela medida da quantidade de hidrogênio na rede do metal. Ela independe da fugacidade f , que é a atividade de um gás real em altas pressões e baixas temperaturas, e é dependente da temperatura, podendo ser expressa através de uma relação do tipo Arrhenius [11]:

$$K = K_0 \exp \frac{-\Delta H}{RT} \quad (5)$$

Onde K_0 é coeficiente de equilíbrio, ΔH é a energia de formação H-metal (kJ/mol), R é a constante universal dos gases $8,31447 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, T é a temperatura (K). No equilíbrio a concentração do gás hidrogênio no meio onde está inserido o material é igual à concentração do hidrogênio atômico dissolvido na rede e essa relação pode ser expressa como [11]:

$$C_L = K f^{1/2} \quad (6)$$

Onde C_L é a concentração de equilíbrio do hidrogênio dissolvido na rede ($\text{mol H}_2\text{m}^{-3}$).

A concentração total de hidrogênio na amostra $\langle C \rangle$ durante a permeação de hidrogênio se deve à soma da concentração de hidrogênio em aprisionadores (tanto reversíveis C_{Trev} quanto irreversíveis C_{Tirr}) com a concentração de hidrogênio em sítios da rede (C_L) [36].

$$C_{Tirr} = \langle C \rangle - C_L - C_{Trev} \quad (7)$$

Assumindo que a difusão de hidrogênio no material ocorre de maneira linear, de uma região com elevada concentração para uma de baixa concentração, a primeira Lei de Fick pode ser expressa como [32]:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (8)$$

Onde, J é fluxo de átomos de hidrogênio na direção x (mol H₂ m⁻² s⁻¹), D é a difusividade (m² s⁻¹) e $\frac{dC}{dx}$ é o gradiente concentração de hidrogênio.

A **difusividade**, por ser termicamente ativada, pode ser descrita como equação do tipo Arrhenius [32]:

$$D = D_0 \exp \frac{-E_D}{RT} \quad (9)$$

Onde D₀ é coeficiente de difusão do hidrogênio (m² s⁻¹), E_D é a energia de ativação da difusão (kJ/mol).

A **permeabilidade** Φ do hidrogênio (mol H₂ m⁻¹ s⁻¹) é geralmente definida como o transporte difusional no estado estacionário de átomos através de um material que suporta uma diferença de pressão. Assim, como a difusividade, a permeabilidade Φ do hidrogênio é termicamente ativada e pode ser escrita através de uma equação do tipo Arrhenius [37]:

$$\phi = \phi_0 \exp \frac{-E_\phi}{RT} \quad (10)$$

Assumindo o estado estacionário e a pressão parcial de hidrogênio desprezível no lado de chegada em uma placa semi-infinita, a primeira Lei de Fick (equação (8)) para difusão pode ser reescrita através da equação (11) [37]:

$$J_\infty = D \frac{C_L}{L} \quad (11)$$

Onde J_∞ é o fluxo no estado estacionário e L é a espessura da placa (m). Substituindo a equação (6) na equação 11, o fluxo no estado estacionário pode ser descrito como [37]:

$$J_\infty = D \frac{Kf^{1/2}}{L} \quad (12)$$

A permeabilidade Φ pode ser definida através do produto entre D e K:

$$\phi = DK \quad (13)$$

2.5.3 Aprisionadores de hidrogênio

O hidrogênio não está homoganeamente distribuído dentro dos materiais. Ele pode ser encontrado em sítios da rede ou segregado em imperfeições atômicas ou microestruturais, tais como lacunas, átomos de soluto, discordâncias, contornos de grão, vazios, partículas de segundas fases [35] e campos de tensões elásticas [37], como pode ser visto na Figura 14. Nessas regiões localizadas, o tempo médio de residência de um átomo de hidrogênio é consideravelmente mais longo do que um sítio intersticial normal da rede. Em alguns casos, essas regiões agem como sumidouros que retêm o átomo de hidrogênio.

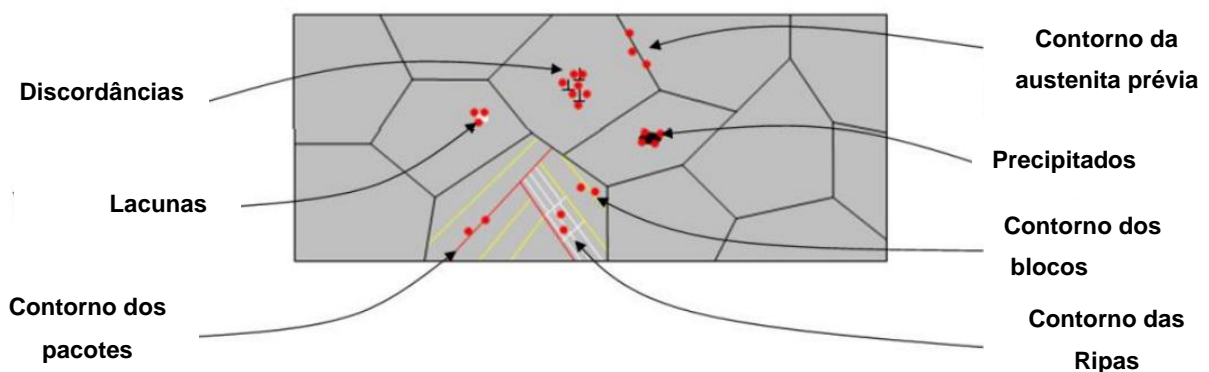


Figura 14: Aprisionadores de hidrogênio em uma microestrutura temperada e revenida. Adaptado de [38].

Segundo TORRES [30], as principais consequências do aprisionamento de hidrogênio em metais e ligas são o aumento da solubilidade aparente, a diminuição do coeficiente de difusão aparente (aumentando o tempo de difusão), mudança da cinética de penetração (devido às mudanças na atividade do hidrogênio na superfície) e promoção do aumento da concentração local, favorecendo mecanismos de fragilização.

Os sítios aprisionadores podem ser classificados de diversas maneiras. Uma delas é quanto à reversibilidade do sítio, considerando o tempo médio de permanência do hidrogênio dentro dele. Um sítio pode ser classificado como reversível se a liberação do hidrogênio ocorrer devido a mudanças na concentração de hidrogênio ou na temperatura. Já os irreversíveis podem atuar como sumidouros de hidrogênio, pois o tempo de permanência do hidrogênio excede o tempo de difusão, como por exemplo, as lacunas [30], liberando-os somente em temperaturas mais elevadas.

Outra forma de classificação é através da energia de ligação do átomo de hidrogênio com os sítios aprisionadores. Sítios fracos possuem energia de ligação de até 20 KJ/mol e estão incluídas as discordâncias, precipitados finos, átomos de soluto de Cr e Mo [39], microvazios [40]; sítios intermediários com energia de ligação de aproximadamente 50

KJ/mol, como as ripas de martensita e contornos de grão da austenita prévia; sítios fortes, de 100-120 KJ/mol, como inclusões não metálicas, partículas esféricas, interfaces das ripas de martensita [39]. Quanto maior a energia de ligação do hidrogênio com o sítio, maior será a temperatura para liberá-lo do aprisionamento.

SZOST *et al.* [40] averiguaram que a interface coerente α/γ_{ret} constituiu-se como aprisionador reversível em um aço nanobainítico. Os autores apontam que alguns estudos também têm relacionado o aprisionamento de hidrogênio em interfaces γ/M tanto quanto dentro da própria fase γ . O pico de dessorção referente à γ_{ret} foi encontrado em aproximadamente 493 °C.

Picos de dessorção referentes à austenita retida também têm sido relatados em aproximadamente 600 °C, o que configura um aprisionamento forte/irreversível [41] para diferentes aços, como *Dual-Phase*, austenítico e superduplex.

ELIEZER e BOELLINGHAUS [35] relacionaram a reversibilidade ou irreversibilidade da austenita com a oferta de hidrogênio mais ou menos eficiente, ao comparar modos de hidrogenação distintos (via soldagem e via eletrolítica) em um aço supermartensítico.

WEI [42] relacionou a natureza das interfaces dos carbonetos de Ti, Nb e V com o aprisionamento de hidrogênio, e também constatou que precipitados incoerentes aprisionavam o hidrogênio de forma irreversível, além de também verificar a influência da quantidade e do tamanho desses precipitados.

Para SOLHEIM *et al.* [43], os picos de dessorção de hidrogênio em um AISM a 400 °C estão relacionados tanto à austenita retida quanto aos carbonetos precipitados. A esta temperatura, classifica-se os aprisionadores como reversíveis.

A investigação da natureza das interfaces é importante para definir se o aprisionamento será reversível ou irreversível e essas condições podem atuar diretamente na susceptibilidade à fragilização por hidrogênio. O tempo de permanência do hidrogênio em sítios irreversíveis é mais longo que um sítio normal de difusão (devido à energia de ligação) e a probabilidade de saltos do hidrogênio é finita. O hidrogênio saturado e acumulado nesses pontos pode fragilizar a estrutura e iniciar uma trinca [44].

A forma, o tamanho e o espaçamento das ilhas de austenita influenciam no aprisionamento de hidrogênio, na tortuosidade e nas propriedades de parar a trinca do aço. Austenita dispersa finamente vai promover caminhos de difusão mais longos e mais aprisionamentos quando comparado com austenitas em ilhas grosseiras. Em relação à resistência à fratura, são preferíveis caminhos mais curtos para parar o trincamento [32].

Quanto maior a coerência do precipitado com a matriz, maior será a tendência à reversibilidade do aprisionador, deslocando a temperatura do pico de dessorção para temperaturas menores (Figura 15).

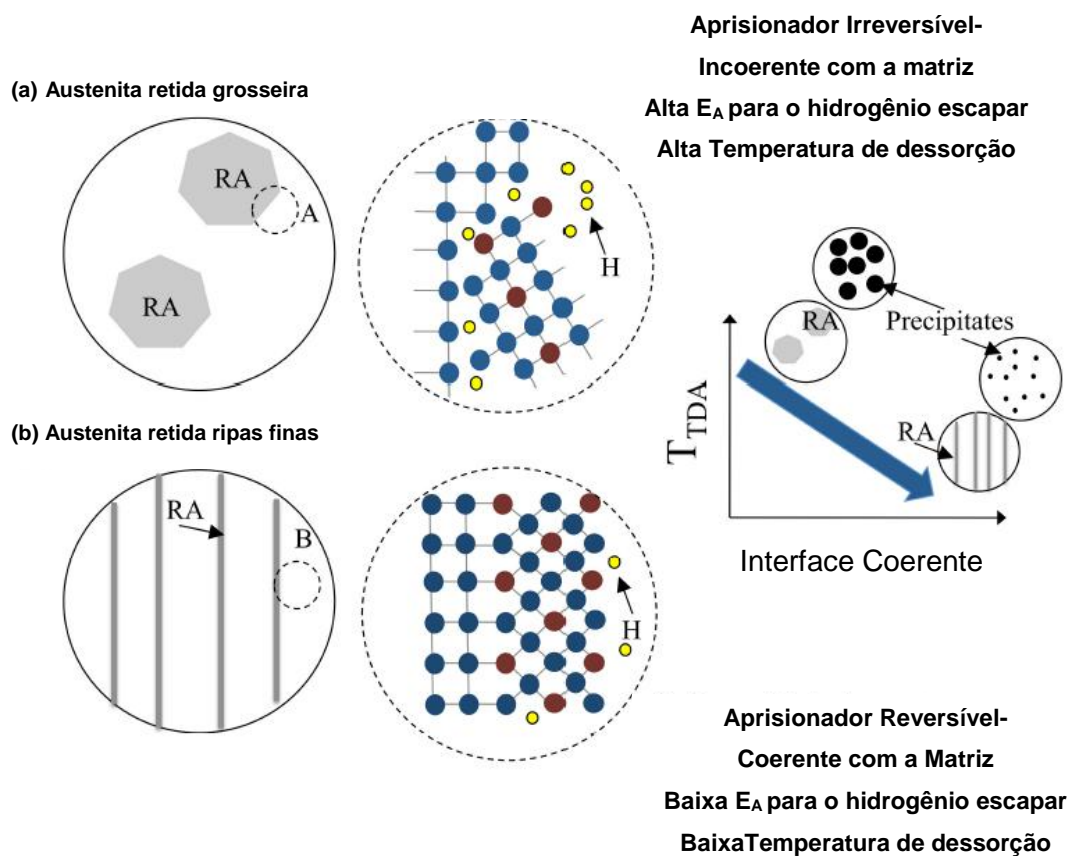


Figura 15: Morfologia e natureza da Interface Austenita retida (RA)/matriz. (a) austenita retida grosseira. (b) austenita em ripas. Adaptado de [40].

2.5.4 Fragilização por hidrogênio

A fragilização por hidrogênio em sistemas submarinos de produção de óleo e gás é descrita como a falha prematura de equipamentos em ambientes contendo hidrogênio em temperaturas próximas à ambiente. Esses danos são causados pela adsorção/absorção do hidrogênio na superfície do material levando aos fenômenos de difusão na rede cristalina e aprisionamento em defeitos, discordâncias, precipitados, zonas de tensões elásticas, etc. A origem do hidrogênio advém de diferentes fontes, tais como a proteção catódica, soldagem e subprodutos de corrosão induzida por sulfetos. A fragilização pode ocorrer por um efeito sinérgico de parâmetros, como produção de hidrogênio (de qualquer fonte), microestrutura susceptível (como a martensítica, por exemplo) e tensão mecânica (tração, cíclica ou tensões residuais) [45]. As ligas martensíticas e supermartensíticas por serem de elevada resistência, possuem alta susceptibilidade à fragilização por hidrogênio, perdendo a ductilidade, o que pode levar à mudança do modo de fratura dúctil-frágil.

Entretanto não somente a martensita é afetada pelo hidrogênio. É preciso investigações mais aprofundadas para revelar a função do hidrogênio difusível e esclarecer a relação do hidrogênio com diversos sítios aprisionadores, como impurezas, precipitados, e

também com diversos parâmetros metalúrgicos, como tamanho de grão, natureza das interfaces da matriz com os precipitados, composição química e processamento do material.

Mecanismos para explicar a fragilização por hidrogênio têm sido propostos, e todos podem atuar simultaneamente. Alguns deles são definidos na norma NACE MR0175 [11] e descritos a seguir.

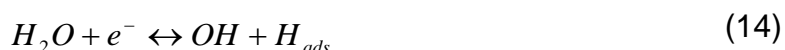
✓ Hydrogen Induced Cracking (HIC) ou trinca induzida por hidrogênio é definida como a fratura plana que ocorre quando o hidrogênio se difunde pelo aço e combina-se na forma molecular em sítios aprisionadores. A recombinação gasosa do hidrogênio aumenta a pressão local, podendo nuclear trincas e conseqüentemente levando à falha da estrutura. Os sítios capazes de gerar essa fragilização são aqueles de alto teor de impurezas, como inclusões, por exemplo, e/ou microestrutura anômala produzida pela propagação de impurezas.

✓ Hydrogen Induced Stress Cracking (HISC) é definida como a trinca que ocorre na presença de hidrogênio e tensões trativas (residuais ou aplicadas) e em materiais que não são resistentes à corrosão induzida por sulfetos (SSC), porém de elevada resistência à corrosão sob tensão (SCC), sob proteção catódica. Estruturas martensíticas não revenidas, devem ser evitadas em ambientes onde a proteção catódica seja aplicada.

✓ Sulfide Stress Cracking (SSC) ou trinca induzida por sulfeto é aquela produzida ao envolver corrosão e tensões trativas (aplicadas ou residuais), na presença de água e H₂S. O átomo de hidrogênio é produzido pela corrosão ácida na superfície do material, se difunde e pode reduzir a ductilidade e aumentar a susceptibilidade à fratura. É uma forma da HISC.

✓ Stress-oriented Hydrogen-induced Cracking (SOHIC) ou Trinca Induzida por Hidrogênio Orientada por Tensão. É uma forma de HIC, que se inicia pelo mecanismo de SSC, onde as trincas são formadas perpendicularmente à tensão principal (residual ou aplicada), empilhando-se na direção da espessura do tubo. Sua presença é recorrente em materiais soldados.

O princípio da proteção catódica está em proteger as estruturas metálicas em solução aquosa através de uma polarização catódica, eliminando-se a corrosão sob tensão. Porém, o hidrogênio é desenvolvido como parte dessa proteção não eliminando a fragilização por hidrogênio. O H₂S presente ainda pode promover efeitos sinérgicos. O potencial aplicado no sistema de proteção de tubulações se encontra entre -1050 mV e -1100 mV (ECS) [20], utilizando um anodo de sacrifício de alumínio, magnésio ou zinco. Abaixo de - 800 mV (ECS) observa-se a evolução de hidrogênio protônico, que pode absorver na superfície do aço [27] e é descrita pela equação (14):



É necessário evitar “super-proteções”, que são potenciais muito abaixo do limite inferior, podendo gerar mais hidrogênio a ser absorvido do que é realmente suportado pelo material.

De acordo com os estudos de DIAS [20] um AISM sofreu fragilização por hidrogênio após ser submetido à proteção catódica em água do mar sintética. Quando comparadas às amostras tratadas ao ar, as amostras hidrogenadas obtiveram redução de tenacidade à fratura e elevação da dureza em todas as condições de tratamento (como recebidas ou como revenidas). Em ensaios realizados para analisar a propagação de trincas, observou-se que a fratura das amostras hidrogenadas ocorreu em regime elástico, enquanto que as tratadas ao ar apresentaram fratura no regime elastoplástico.

De acordo com SOLHEIM *et al.* [43], a austenita retida desempenhou efeito deletério para HIC. Amostras de AISM foram hidrogenadas através de proteção catódica em água do mar sintética. Em baixas taxas de deformação, ensaios de tração foram realizados. A ductilidade das amostras foi drasticamente reduzida naquelas que possuíam austenita retida.

A austenita retida pode gerar falhas catastróficas devido ao seu elevado armazenamento de hidrogênio, que fica imobilizado em sua rede. Possui alta solubilidade e baixa difusividade ao hidrogênio. Ao contrário da ferrita, que possui baixíssima solubilidade e alta difusividade, alterando esses parâmetros somente se defeitos microestruturais, tais como lacunas e discordâncias são introduzidas através de deformações [46].

2.6 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA O ESTUDO DO HIDROGÊNIO

2.6.1 Polarização Potenciodinâmica

De acordo com GENTIL [47], o ensaio de polarização potenciodinâmica tem o objetivo de medir a corrente resultante de um potencial que varia em degraus ou continuamente em função do tempo. O registro dessa corrente implicará na obtenção de uma curva de polarização, sendo uma resposta ao potencial aplicado. A amostra e o eletrólito (solução) utilizados serão colocados em uma célula de polarização, onde terão variáveis controladas, como aeração, temperatura e agitação do meio. O potenciostato tem a função de controlar o potencial (em V) e ler a corrente (em A). O esquema de uma célula de polarização pode ser visto na Figura 16.

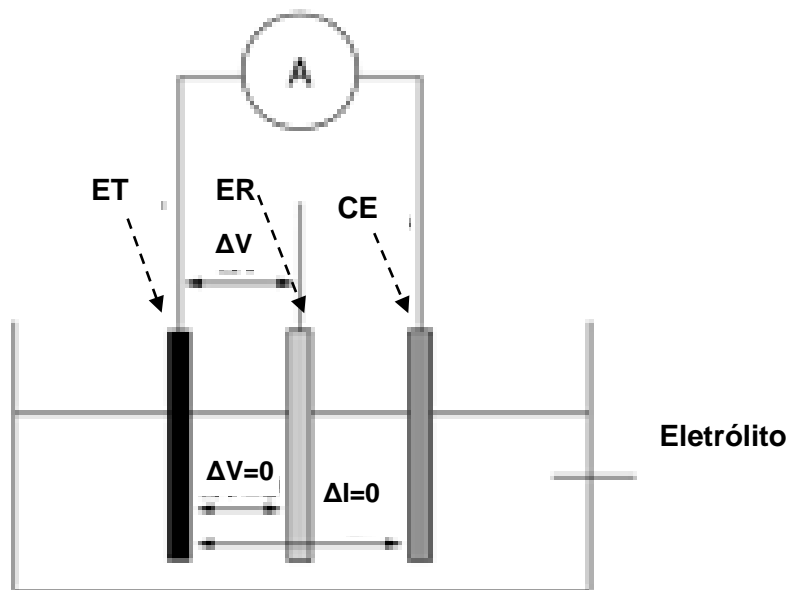


Figura 16: Detalhe de uma célula eletroquímica, onde A é o potenciostato, ET o eletrodo de trabalho, ER o eletrodo de referência, CE o contra-eletródo. Adaptado de [48].

O potencial de corrosão E_{corr} é o primeiro a ser detectado através do OCP ou *Open Circuit Potential*, que é o potencial de circuito aberto ou potencial de equilíbrio entre a região catódica (redução) e a anódica (oxidação). A partir desse valor, uma diferença de potencial é criada entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (ΔV), medindo-se a corrente que circula entre o contraeletrodo e o eletrodo de trabalho (ΔI).

A região catódica da curva de polarização é criada, diminuindo-se o valor do potencial aplicado até um limite negativo. Depois, o potencial começa a se tornar positivo, passando pelo OCP, e subindo em direção ao seu valor máximo positivo. Essa região da curva é a parte anódica, e alguns pontos principais podem ser destacados:

- ✓ E_{pass} , i_{crit} , que são o potencial de passivação e a corrente crítica, pontos que precisam ser atingidos para que a região de passivação se inicie; quanto menor seus valores, maior a facilidade de uma camada de passivação se formar [47];

- ✓ E_{pite} , i_{pite} , que são o potencial e corrente de pite, respectivamente, que são pontos que delimitam a região de passivação e a região de iniciação de pite de corrosão (transpassivação) [47].

A curva de polarização e suas regiões específicas podem ser observadas na Figura 17.

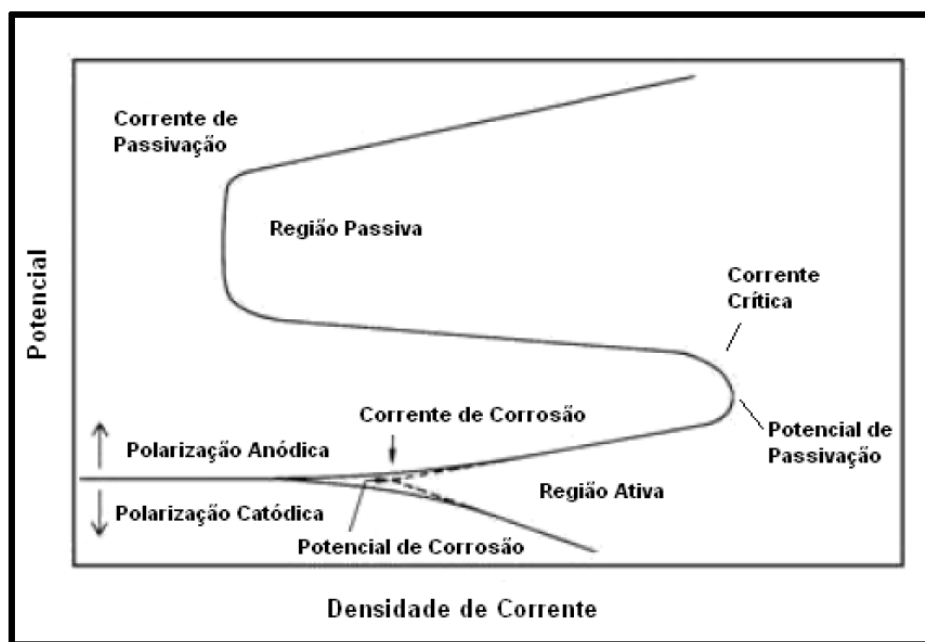
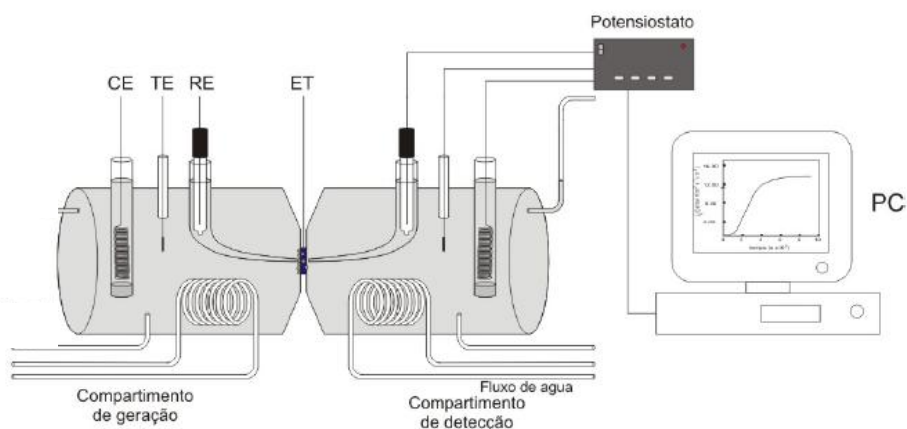


Figura 17: Curva de polarização potenciodinâmica, mostrando as regiões anódicas e catódicas. Adaptado de [49].

2.6.2 Permeação eletroquímica

A permeação eletroquímica é uma técnica experimental que permite o cálculo da difusividade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio, além do estudo da cinética de permeação. A célula eletroquímica desenvolvida por Devanathan e Stachurski [30] e aprimorada por Boes e Zuchner [50] possui dois compartimentos no modo galvanostático-potenciostático, permitindo a aplicação de corrente catódica no lado de geração e utilização de corrente anódica no lado de detecção, através da aplicação de uma diferença de potencial entre contraeletrodo e o eletrodo de trabalho, como pode ser visto na Figura 18.



Contra eletrodo CE, Eletrodo de trabalho ET, Eletrodo de referência RE, Termômetro TE.

Figura 18: Esquema de uma célula de permeação eletroquímica desenvolvida por Devanathan e Stachurski. Adaptado de [30].

As bolhas de hidrogênio geradas serão deslocadas contra a amostra de espessura L (eletrodo de trabalho, amostra), que fica na interseção dos dois compartimentos, iniciando assim a permeação através da adsorção (com hidrogênio iônico H^+), que se difunde até atravessar completamente a membrana, transformando-se novamente em gás hidrogênio. Ao chegar ao lado anódico, as bolhas de hidrogênio serão oxidadas devido ao potencial ligeiramente mais negativo. A condição inicial desejada é que a concentração de hidrogênio no lado de saída seja zero e que a remoção da camada óxida da amostra seja feita para garantir o transporte eficaz do hidrogênio.

A Figura 19 mostra os diagramas esquemáticos do perfil de concentração do hidrogênio para o teste duplo-potenciostático e da corrente anódica durante o teste de permeação, mostrando a curva corrente versus tempo e a integral da curva no tempo.

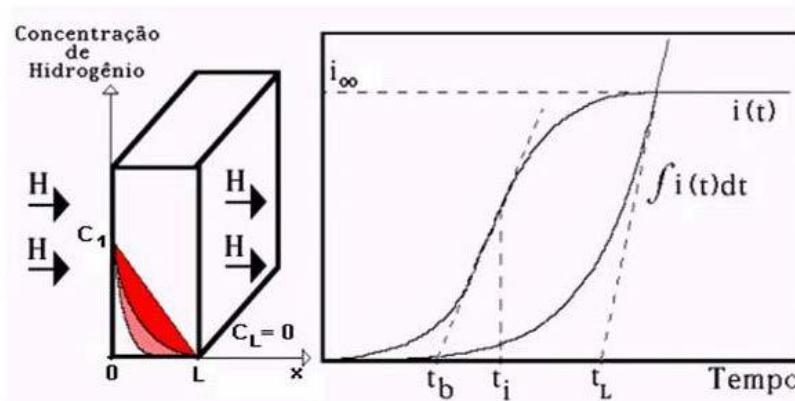


Figura 19: Diagramas esquemáticos do perfil de concentração do hidrogênio para o teste duplo-potenciostático e da corrente anódica durante o teste de permeação, mostrando a curva corrente versus tempo e a integral da curva no tempo. Adaptado de [51].

A detecção de hidrogênio é feita através do fluxo, J ($\text{Mol H}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), calculado como [50]:

$$J = \frac{i}{FA} \quad (15)$$

Onde i é a corrente de oxidação (A), F é a constante de Faraday ($96.484,56 \text{ C mol}^{-1}$) e A (m^2) é a área da superfície da amostra em contato com o eletrólito no lado de detecção do hidrogênio na célula eletroquímica.

O coeficiente de difusão aparente D_{ap} é calculado através do valor obtido por t_b (*breakthrough time*), que é o intervalo de tempo em o que o primeiro íon de hidrogênio leva para chegar ao lado anódico.

O t_b (s) é calculado através do método de interseção da tangente no ponto de inflexão com $J = 0$ na curva de permeação e sua relação com D_{ap} está expressa na equação (16) [50]:

$$D_{ap} = 0,5 \frac{L^2}{\pi^2 t_b} \quad (16)$$

Onde L é a espessura da amostra (m). O t_L , *time lag*, é o tempo que fluxo de hidrogênio J atinge o estado estacionário (J^∞) e pode ser calculado pela equação (17):

$$t_L = \frac{L^2}{2D_{ap}} \quad (17)$$

Pela curva experimental, também é possível de se obter a permeabilidade Φ (multiplicando o fluxo estacionário J^∞ pela espessura L da amostra permeada) e, assim, associando-a com o D_{ap} , é possível determinar a solubilidade K (como visto anteriormente na equação (13)).

Da curva experimental de permeação eletroquímica é possível determinar a natureza dos aprisionadores de hidrogênio. Para isso, é preciso gerar uma nova curva do fluxo de hidrogênio normalizado (J/J_∞) versus τ , que é o tempo de teste o calculado através da equação (18) [44]:

$$\tau = Dt / L^2 \quad (18)$$

O coeficiente angular da reta tangente ao ponto de inflexão da curva normalizada de permeação oferece qualitativamente o valor da densidade de hidrogênio aprisionado irreversivelmente. Quanto maior esse valor, maior é a densidade dos aprisionadores irreversíveis [44].

A Tabela 4 apresenta os valores dos coeficientes de difusão de alguns aços calculados através da permeação eletroquímica. Os AISM podem apresentar em sua microestrutura fase ferrítica, martensítica, além de precipitados, fazendo com que o coeficiente de difusão varie de 10^{-9} até 10^{-13} m²/s.

Tabela 4: Coeficientes de difusão aparentes encontrados na literatura à temperatura ambiente.

Aços	D_{ap} (m ² /s)	literatura
Ferro puro	$7,2 \times 10^{-9}$	[32]
Austeníticos	$1,8-8,0 \times 10^{-16}$	[32]
Duplex*	$2,8 \times 10^{-15} - 1,4 \times 10^{-14}$	[32]
Martensítico	$9,38 \times 10^{-11} - 1,02 \times 10^{-10}$	[51]
AIM	$6,7 \times 10^{-13} - 1,8 \times 10^{-12}$	[32]
AISM	$3 \times 10^{-13} - 1,6 \times 10^{-9}$	[32,45]

*Com ou sem influência de aprisionadores

2.6.3 Dessorção à Temperatura Programada

Dessorção à temperatura programada é uma técnica precisa que permite o estudo da difusão do hidrogênio e processos de aprisionamento em materiais, envolvendo medidas da taxa de dessorção de átomos de gases, dissolvidos ou aprisionados, enquanto se aquece a amostra a uma taxa conhecida. Com este método, é possível medir a densidade de sítios aprisionadores bem como sua energia de ligação E_B e a energia de ativação para dessorção E_A .

A força de um sítio aprisionador, isto é, a fração de tempo em que o átomo de hidrogênio reside em um sítio aprisionador, depende da energia de ligação E_B do átomo de hidrogênio no sítio. A energia associada a essa reação é a energia de ligação hidrogênio-sítio aprisionador. O átomo de hidrogênio pode então ser considerado como liberado ou aprisionado pelo sítio até que o equilíbrio seja alcançado. Quando uma amostra hidrogenada é aquecida à taxa constante e a taxa de dessorção do hidrogênio é plotada versus a temperatura, um pico é obtido. A taxa de dessorção inicialmente aumenta desde que a probabilidade para a liberação do hidrogênio de um sítio aumente mais rápido do que a diminuição da quantidade de hidrogênio nesse sítio. Em sequência, a taxa de dessorção diminui para zero como resultado de baixa quantidade de hidrogênio que permanece no sítio. Em geral, a temperatura que produz máxima dessorção é determinada pela energia de ativação do hidrogênio liberado, pela ordem da reação de dessorção e pela taxa de aquecimento. A intensidade do pico, por outro lado, depende da quantidade de hidrogênio aprisionado e da taxa de aquecimento [35].

A análise das curvas de dessorção pode ser feita através de modo qualitativo, observando a posição dos picos e a sua altura, podendo assim, avaliar as microestruturas estudadas. De maneira quantitativa, existe o cálculo das áreas, que apresenta a quantidade de hidrogênio dessorvido em cada pico, e energia de ativação, valor para comparação com literatura e identificação dos microconstituintes, pois cada pico fornecerá uma E_a associada a um sítio aprisionador. A Figura 20 mostra a perfil de potencial de dessorção de hidrogênio obtido por ensaio de dessorção.

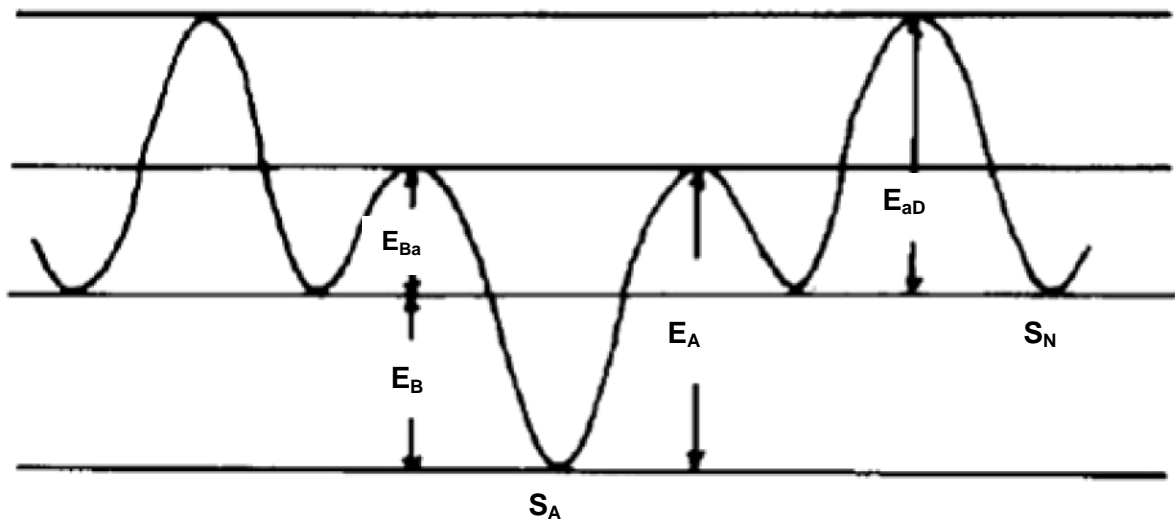


Figura 20: Perfil da energia potencial da reação de dessorção de hidrogênio. S_A é o sítio aprisionador, S_N é o sítio aprisionador da rede, E_B é energia de ligação H-sítio, E_{Ba} é a energia de barreira para o H ser aprisionado, E_A é a energia de ativação para o H sair da armadilha, E_{aD} é a energia de ativação da difusão. Adaptado de [52].

A energia de ativação para dessorção, termicamente ativada, pode ser calculada através do método de Kissinger [30]:

$$\frac{\partial[\ln(\beta/T_p^2)]}{\partial[1/T_p]} = -\frac{E_A}{R} \quad (19)$$

Onde R é a constante dos gases, β é a taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), T_p é a temperatura do pico de dessorção ($^{\circ}\text{C}$) e E_A é a energia de ativação da dessorção (KJ/mol). E_A pode ser descoberto através da inclinação da reta gerada na curva $\ln \beta/T_p^2$ em função de $1/T_p$.

Se a energia de ativação da difusão (E_{aD}) for muito maior que a energia de ativação da dessorção (E_A), a difusão é o controlador da evolução do hidrogênio por ser muito lenta. Dessa maneira, a difusão altera os picos de dessorção [30].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O material estudado no presente trabalho é proveniente de um tubo sem costura laminado, feito de aço inoxidável Super 13Cr modificado. O material foi fornecido junto ao fabricante tanto na forma solubilizada seguida de têmpera quanto na forma revenida pós-têmpera. Esse material é utilizado sob a forma tracionada em ambientes *Sour Service* de baixas temperaturas e sob carregamento catódico, cujo fenômeno de corrosão induzida por sulfeto está presente.

A modificação da composição química do material foi realizada com adições de Cr e outros elementos de liga quando comparado ao Super 13Cr tradicional indicado pela norma NACE MR0175 [11]. A Tabela 5 mostra a faixa de composição química do material estabelecida pela referida norma. A Tabela 6 mostra as propriedades mecânicas do aço Super 13Cr para ambiente *sour service*.

Tabela 5: Faixa de composição química (% em peso) da liga presente na Norma NACE MR0175 [11].

		Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S
UNS S4142-6 (13-5-2)	Máx 0,03	11,5-13,5*	4,5-6,5	1,5-3	<0,5	<0,5	<0,02	<0,005
	Ti	V	outros	Fe				
UNS S4142-6 (13-5-2)	0,01-0,5	<0,5	---	Bal.				

* Presente trabalho: Adições de Cr.

Tabela 6: Propriedades mecânicas do aço supermartensítico de acordo com a norma API 5CRA [15].

Grau	σ_{LE} (MPa)	σ_{max} (MPa)	Dureza (HRC)
80	552-655	621	27
95	655-758	724	28
110	758-865	793	32

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os corpos de prova utilizados em todos os ensaios foram extraídos de segmentos de um tubo sem costura, cujas dimensões são desconhecidas. Partes do tubo foram cortadas e blocos extraídos para que tratamentos térmicos de solubilização fossem realizados seguidos de têmpera em água, bem como sucessivos tratamentos térmicos de revenimento, de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7: Esquema de tratamento térmico nas amostras após o primeiro corte do tubo.

	Solubilização (°C)	Revenimento 1 (°C)	Revenimento 2 (°C)
Q1	Realizada	-	-
T1	Realizada	Realizado	-
T3	Realizada	Realizado	Realizado

As amostras geradas após a solubilização seguida de têmpera em água foram nomeadas como Q1. Posteriormente, algumas dessas amostras foram revenidas. O primeiro revenimento foi realizado seguido de têmpera em água, gerando duas amostras nomeadas como T1 e T3, onde a Temperatura de T1 é menor do que de T3. O segundo revenimento foi realizado na amostra T3 seguido de têmpera em água.

Após os tratamentos, uma nova sequência de cortes se sucedeu para o redimensionamento das amostras, como pode ser observado no esquema da Figura 21. A área trabalhada como recebida das amostras Q1 é relativa à seção longitudinal do tubo, ou seja, paralela à direção de laminação. Amostras Q1 como recebidas de dimensões de aproximadamente 20 mm x 20 mm x 1 mm foram utilizadas nas permeações eletroquímicas, ensaios de dessorção de hidrogênio (TDS), polarização potenciodinâmica, análise metalográfica e microdureza, como pode ser visualizado na Figura 22 (a). Também foram recebidos corpos de prova de tração referentes à amostra Q1 com dimensões especificadas na Figura 22 (b). Quando necessário, o redimensionamento das amostras foi realizado no disco de corte ISOMET no laboratório de Propriedades Mecânicas PROPMEC/COPPE/UFRJ para os ensaios de hidrogenação, polarização e TDS.

A área trabalhada como recebida das amostras T1 e T3 é relativa à seção transversal (perpendicular à laminação), sendo utilizadas na caracterização microestrutural e microdureza. Pequenos corpos de prova em forma de blocos referentes às amostras T1 e T3 foram recebidos nas dimensões 20 mm x 20 mm x 5 mm e são mostrados na Figura 23. Também foram feitas análises na seção longitudinal do tubo das amostras T1 e T3, extraíndo-se com ISOMET pequenas amostras a partir dos blocos como recebidos para hidrogenação, TDS e polarização.

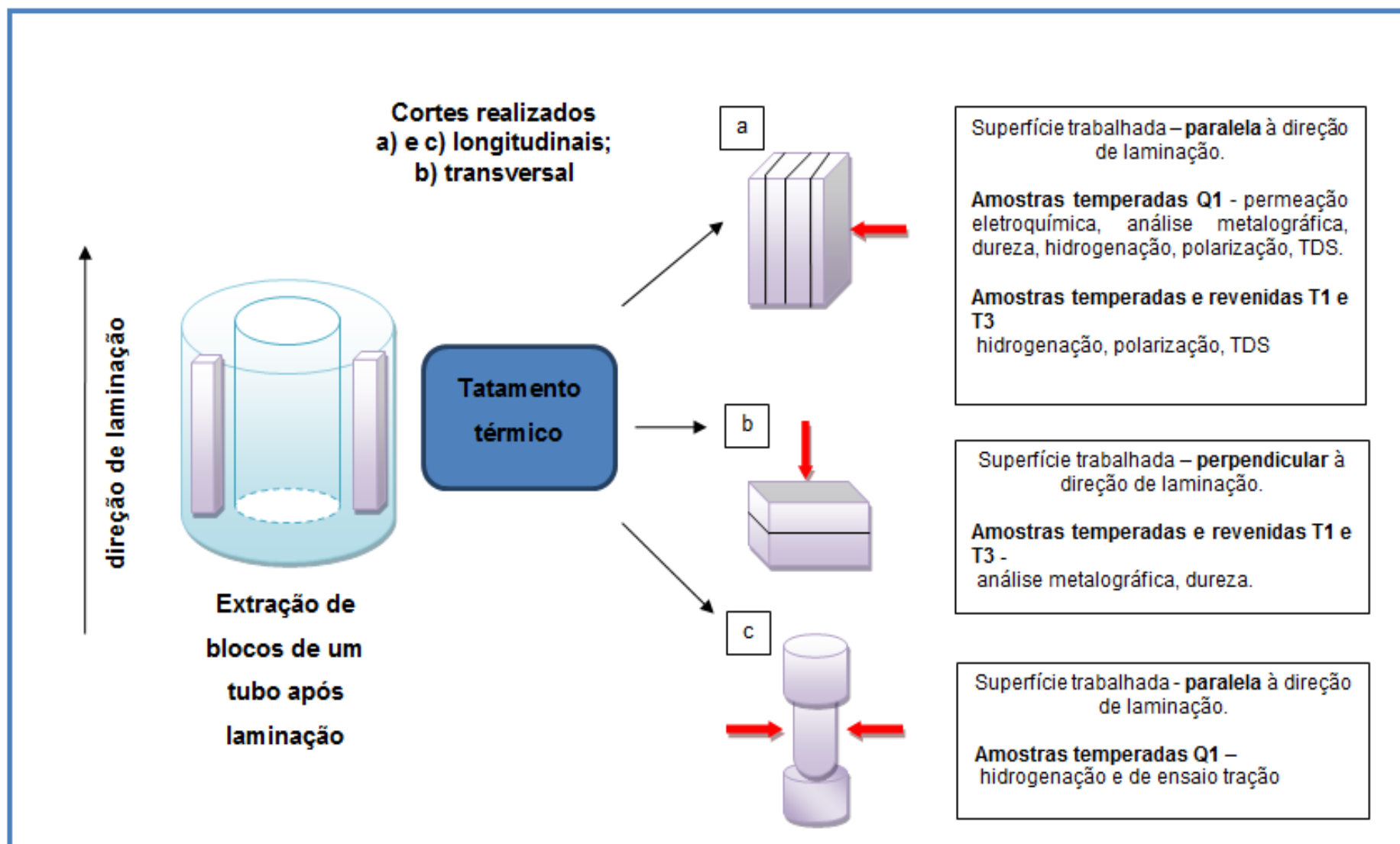


Figura 21: Esquema de corte das amostras para utilização nos ensaios.

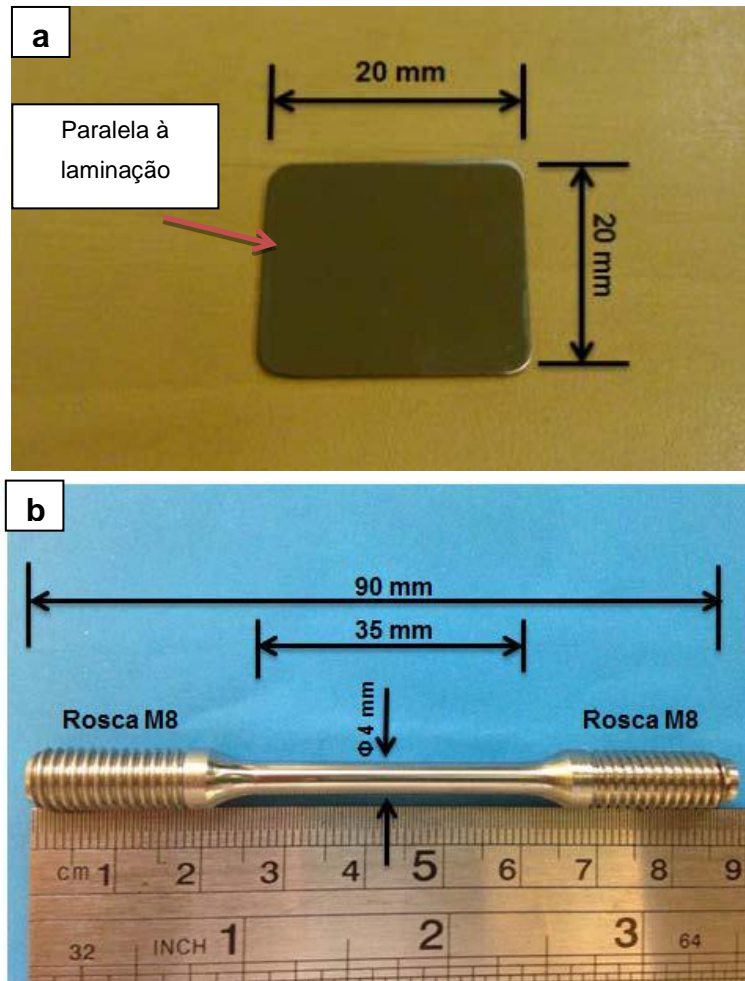


Figura 22: a) Lâmina Q1 como recebida (corte paralelo à laminação). (b) corpo de prova de tração Q1 como recebido (comprimento útil paralelo à laminação).

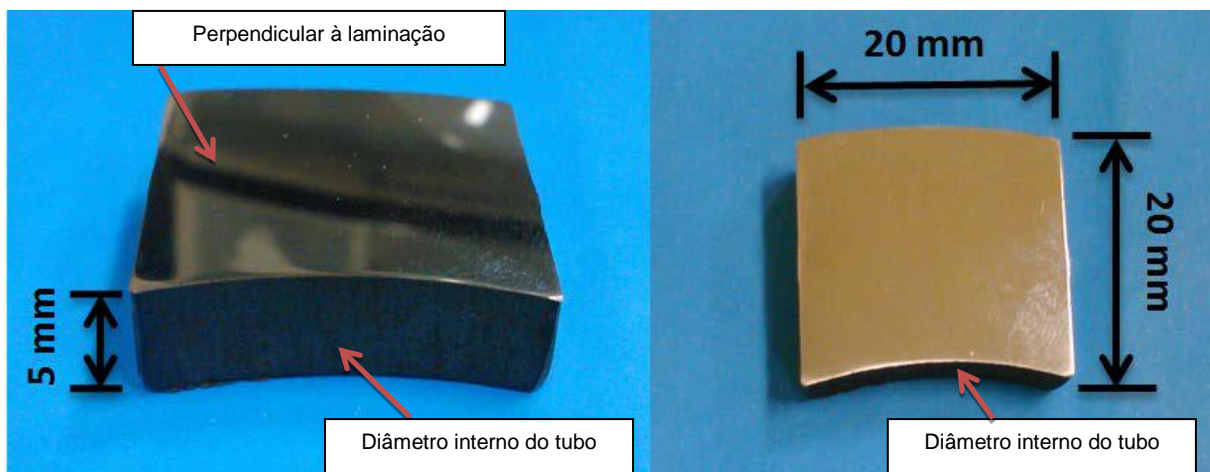


Figura 23: Corte em forma de pequenos blocos - amostras T1 e T3 .

3.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.3.1 Análise Metalográfica

3.3.1.1 Microscopia Óptica

A microscopia óptica foi realizada com o objetivo de se fazer um primeiro reconhecimento da microestrutura do material. Para tal, as amostras Q1, T1 e T3 foram preparadas através de lixamento, com lixas d'água (SiC) variando de 100 a 1200, seguido de polimento utilizando panos de polimento de 3 e 1 μm . Foi utilizado ataque químico colorido Beraha II (para aços de elevada resistência à corrosão), segundo *ASM Metals Handbook: Metallography and Microstructures* [53], por agitação durante 40s e mais 50s de imersão sem agitação (de acordo com a Tabela 8). As micrografias digitais foram feitas utilizando os equipamentos no OLYMPUS–GX 71 e LEICA-DMRM laboratório de microscopia óptica do PEMM/COPPE/UFRJ, sem filtros.

Tabela 8: ataque Beraha II e coloração de cada fase

Solução estoque: 800 ml H ₂ O destilada 400 ml de HCl 48g de NH ₄ HF ₂ + 1-2g de K₂S₂O₅	Ferrita δ	Marrrom Azul
	Martensita	Branca Marrrom Azul
	Austenita γ	Branca

3.3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6460 acoplado ao EDS Thermo/Noran System SIX Modelo 200 do Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise do PEMM/COPPE/UFRJ foi utilizado para um melhor reconhecimento da microestrutura do material que possa não ter sido verificada por microscopia óptica e também para as análises de fractografia das amostras do ensaio de tração. Foram realizadas análises com feixes de elétron secundário para a caracterização da microestrutura bem como EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry) para

determinação de elementos químicos. As amostras Q1, T1 e T3 foram preparadas e atacadas quimicamente de acordo com o procedimento descrito na microscopia óptica.

3.3.2 Difração de Raios-X

Com o objetivo de determinar se a estrutura austenítica, carbonetos ou fases secundárias não distinguíveis por microscopia estão presentes no material, foi efetuado o ensaio de Difração de Raios-X (DRX) a temperatura ambiente, utilizando o equipamento Difrátometro D8 ADVANCE pertencente à BRUKER AXS BRASIL. Foi realizada a varredura para identificação de fases e os parâmetros utilizados para tal são:

- ✓ Radiação Cu- α com $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$;
- ✓ Varredura de 2θ de 30 a 90°;
- ✓ Incremento de 0,02° por passo;
- ✓ Tempo de leitura de 2s por passo;

As amostras Q1, T1 e T3 foram lixadas e polidas, de acordo com o procedimento indicado na microscopia óptica.

3.4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA O ESTUDO DO HIDROGÊNIO

3.4.1 Polarização potenciodinâmica

Os ensaios de polarização catódica e anódica foram realizados no Laboratório PROPMEC/COPPE/UFRJ, utilizando uma célula eletroquímica e o potenciostato AUTOLAB PGSTAT100N, como pode ser visto na Figura 24 e na Figura 25.

Na célula, foram colocados imersos em solução de NaCl 3,5 % o contra-eletródo de platina, o eletródo de referência (calomelano saturado) e as amostras. No ensaio de polarização, o contato elétrico do corpo de prova é feito com um fio de platina e a área útil é definida pela abertura do *O'ring*. A varredura do potencial na parte catódica é programada para ser feita antes, com potencial variando de -2 a 0 V. Isso é necessário para evitar degradação por corrosão da amostra com aplicação de potencial anódico, que é aplicado posteriormente, com potencial variando de 0 a 2 V. A varredura foi feita com tomada de pontos a cada 0,02 V. A corrente é medida nas duas partes. O ensaio foi realizado dentro de uma estrutura metálica, denominada gaiola de *Faraday*, com o objetivo de se evitar

interferência eletromagnética. As amostras Q1, T1 e T3 foram previamente lixadas com lixas d'água (SiC) de 100 a 1200 e com panos de polimento de 3 e 1 μm .

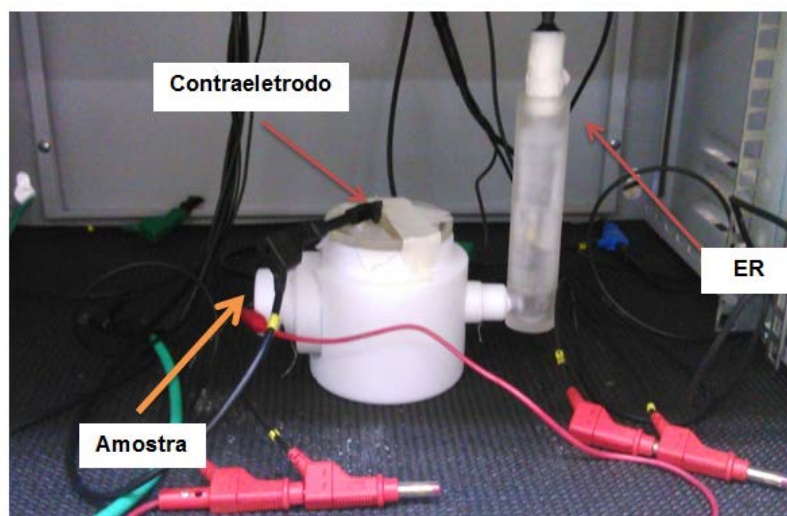


Figura 24: Esquema de um ensaio eletroquímico em andamento, mostrando a posição do ER – eletrodo de referência de calomelano saturado-, contraeletrodo de platina e amostra.



Figura 25: Potenciostato utilizado no ensaio de permeação eletroquímica e na polarização potenciodinâmica.

3.4.2 Permeação Eletroquímica

O ensaio de permeação foi realizado no laboratório PROPMEC/COPPE/UFRJ, no modo galvanostático-potenciostático utilizando-se dois potenciostatos (um para geração e outro para detecção do hidrogênio) e uma célula eletroquímica de dois compartimentos. Solução contendo NaCl 3,5% (água do mar sintética) foi utilizada como solução de geração de hidrogênio com aplicação de corrente catódica, e NaOH 0,1M foi utilizada como solução de detecção no lado anódico. O esquema de geração e oxidação do hidrogênio pode ser observado na Figura 26.

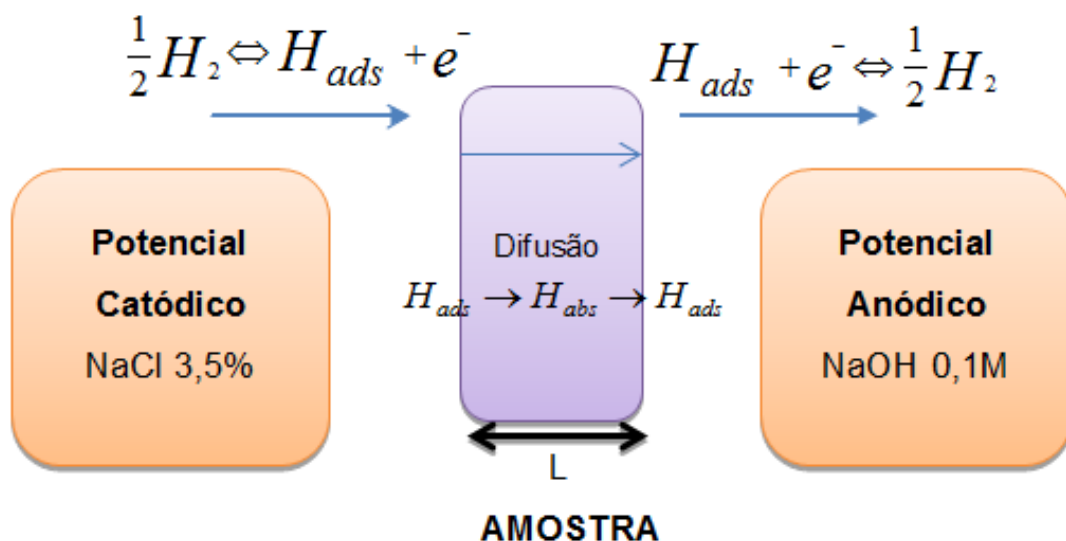


Figura 26: Esquema de geração, adsorção, absorção e oxidação de H₂ em uma célula eletroquímica cuja amostra possui espessura L.

A Figura 27 mostra a montagem da célula eletroquímica. Os potenciostatos são os mesmos utilizados na polarização catódica, como pode ser visto anteriormente na Figura 25.

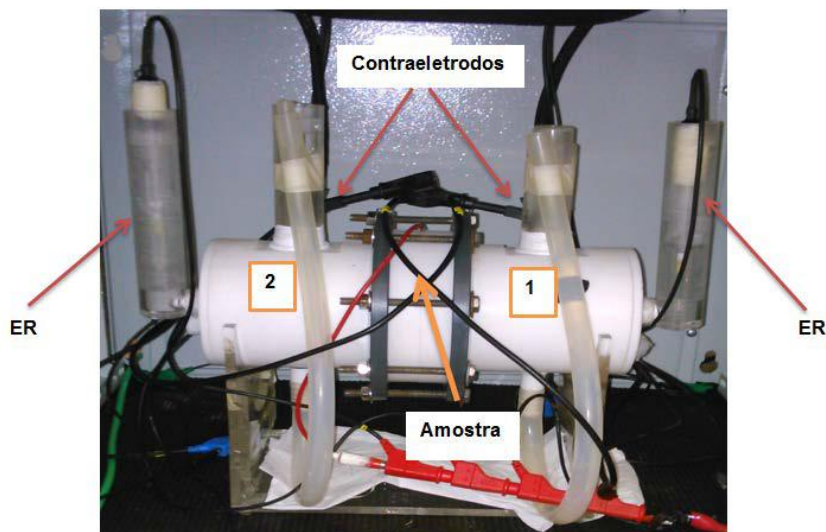


Figura 27: Esquema da célula eletroquímica, mostrando os ER-eletrodos de referência-, os contraeletrodos de platina, a amostra e os compartimentos 1(solução NaOH – detecção) e 2(solução NaCl – geração).

Inicialmente, foi aplicado um potencial ligeiramente anódico no lado de detecção contendo NaOH 0,1 M (lado 2 da Figura 27). Esse potencial é medido por um dos potenciostatos através do OCP, que é o *open circuit potential* ou potencial de circuito aberto, para posteriormente ser aplicado no lado de detecção. Após a estabilização da detecção, a solução de NaCl 3,5 % é inserida no lado 2 da célula, para gerar hidrogênio gasoso com aplicação de corrente catódica. O hidrogênio irá adsorver na amostra, absorver na forma

protônica e se difundir, iniciando o teste com a medição da corrente de detecção. Foi feita uma programação para garantir a aplicação de uma corrente de -20 mA no lado catódico, o que significa uma densidade de 43 mA / cm², já que a área exposta da amostra possui 0,465 cm². O potencial aplicado no lado catódico está em *Volt* (V); a corrente no lado catódico é medida em *Ampère* (A) e o tempo em segundos (s).

O final do ensaio é registrado quando a corrente de detecção atingir o patamar estacionário $i(L, \infty)$, realizando-se a desgaseificação do mesmo ao se desligar a corrente de geração catódica. Logo, um decaimento da curva será observado.

A amostra deve ter espessura que não ultrapasse 1 mm para garantir uma permeação em tempo relativamente curto e deve possuir as duas superfícies (lado de geração e lado de detecção) limpas e bem polidas para que imperfeições na superfície não atrapalhem a adsorção de hidrogênio. Para isso, as amostras Q1, T1 e T3 foram lixadas com lixas d'água (SiC) de 100 até 1200 e polidas em panos de 3 e 1 µm.

3.4.3 Ensaio de Hidrogenação Eletrolítica

O objetivo deste ensaio é enriquecer o material com hidrogênio, através da aplicação de corrente catódica (simulação de proteção catódica), para medir suas propriedades mecânicas em um ensaio de tração ou medir a interação hidrogênio-metal em um ensaio de desorção. As amostras são colocadas em uma célula contendo um eletrólito, no caso a solução NaCl 3,5 % (água do mar sintética), onde um fio de platina conectado à amostra (contato elétrico) é o anodo e a amostra é o catodo Figura 28.

Uma diferença de potencial foi criada, através de uma fonte, pertencente à PROPMEC/COPPE/UFRJ, gerando bolhas de hidrogênio que adsorvem no material exposto pelo mesmo mecanismo explicado na permeação eletroquímica.

O ensaio foi realizado nas amostras Q1 e nas amostras T1 e T3. Em relação à primeira, a hidrogenação foi realizada objetivando os posteriores ensaios de tração uniaxial e desorção à temperatura programada (TDS). No entanto, para as amostras T1 e T3 o foco se situou nesse último ensaio. Somente um ensaio foi realizado para cada condição.

Em todas as amostras, independentemente da destinação da hidrogenação, a densidade de corrente aplicada era de 43 mA / cm² e a solução de NaCl 3,5 % era trocada diariamente. As condições dos ensaios estão listadas na Tabela 9.

Tabela 9: Condições de ensaio da hidrogenação eletrolítica.

Amostras	Tempo (h)	j (mA/cm ²)	Eletrólito	Temperatura
Q1 (tração)	144 h	43 mA / cm ²	NaCl 3,5 %	25 °C
Q1 (TDS)	48 h, 144h			
T1 e T3 (TDS)	48h			

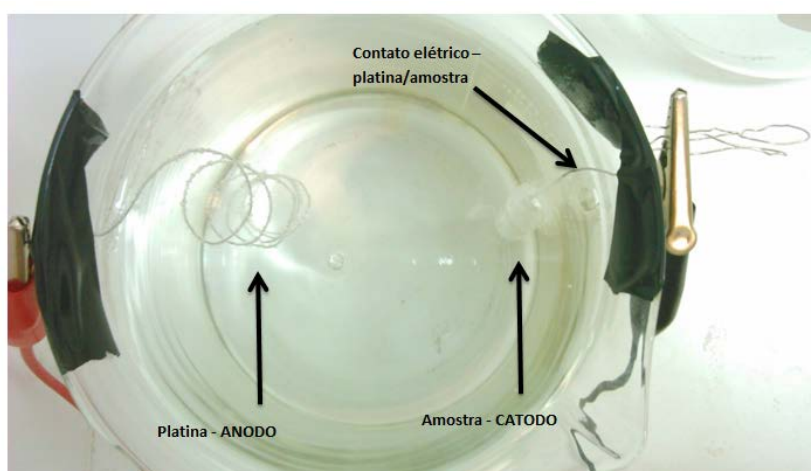


Figura 28: Montagem da célula para hidrogenação eletrolítica, vista superior.

As amostras Q1 destinadas ao ensaio de tração tiveram superfície de comprimento útil lixada com lixa d'água de 1200 para retirar os riscos da ferramenta de corte e as roscas isoladas com fita vedação, inerte ao eletrólito, evitando-se assim, a corrosão da rosca, que é acumuladora de tensões Figura 29 (a). A Figura 29 (b) mostra o CP de tração da amostra Q1 durante o ensaio de hidrogenação.

Além disso, imediatamente antes do ensaio, o comprimento útil foi limpo com álcool etílico P.A. As amostras Q1, T1 e T3 destinadas ao ensaio de TDS foram lixadas com lixas d'água (SiC) de 100 até 1200 (SiC), polidas em panos de 3 e 1µm dos dois lados da amostra e a superfície limpa com álcool imediatamente antes do ensaio. A aplicação da corrente depende da área exposta a se hidrogenar, bem como da densidade de corrente (que é fixa). Assim, ajustes de corrente foram feitos na fonte para cada caso. A hidrogenação para utilização em TDS é mostrada na Figura 30.

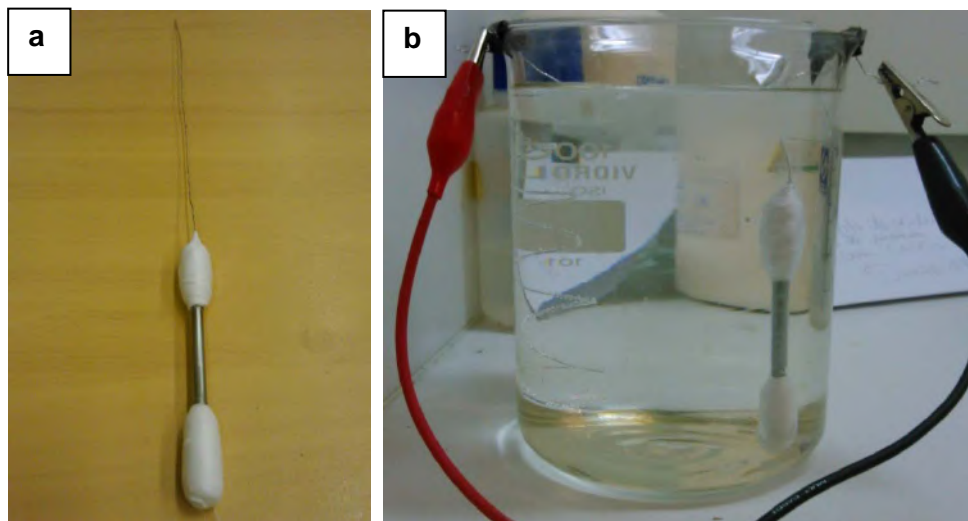


Figura 29: Montagem do CP de tração na célula de hidrogenação eletrolítica. (a)Preparação do CP de tração com fita e contato elétrico com um fio de platina. (b) CP imerso na vertical em solução de NaCl 3,5 % a 25 °C.



Figura 30: Hidrogenação de amostra para ensaio de TDS com solução NaCl 3,5%.

3.4.4 Dessorção à Temperatura Programada

O ensaio de dessorção de hidrogênio foi realizado no equipamento de dessorção à temperatura programada (em inglês TDS–*Thermal Desorption Spectroscopy*), acoplado a um espectrômetro de massa do tipo prisma modelo QMA200-PFIFER (Figura 31) que pertence à PROPMEC/COPPE/UFRJ. O objetivo do ensaio é qualificar o aprisionamento de hidrogênio e quantifica-lo ao se absorver nas amostras Q1, T1 e T3 após diferentes condições de hidrogenação eletrolítica. Para tal, o forno foi programado para taxas constantes de aquecimento de 6 °C / min atingindo a temperatura de 800 °C e, em seguida, iniciando o resfriamento. O arraste do gás hidrogênio liberado durante o aquecimento é feito por gás Hélio e é detectado pelo espectrômetro de massa, responsável pela identificação do

fluxo dos mesmos. Após a hidrogenação, a massa das amostras foi medida em balança de precisão, antes de se iniciar o ensaio de desorção. Algumas vezes foi necessário realizar o polimento após hidrogenação para retirar possíveis formações de óxidos.

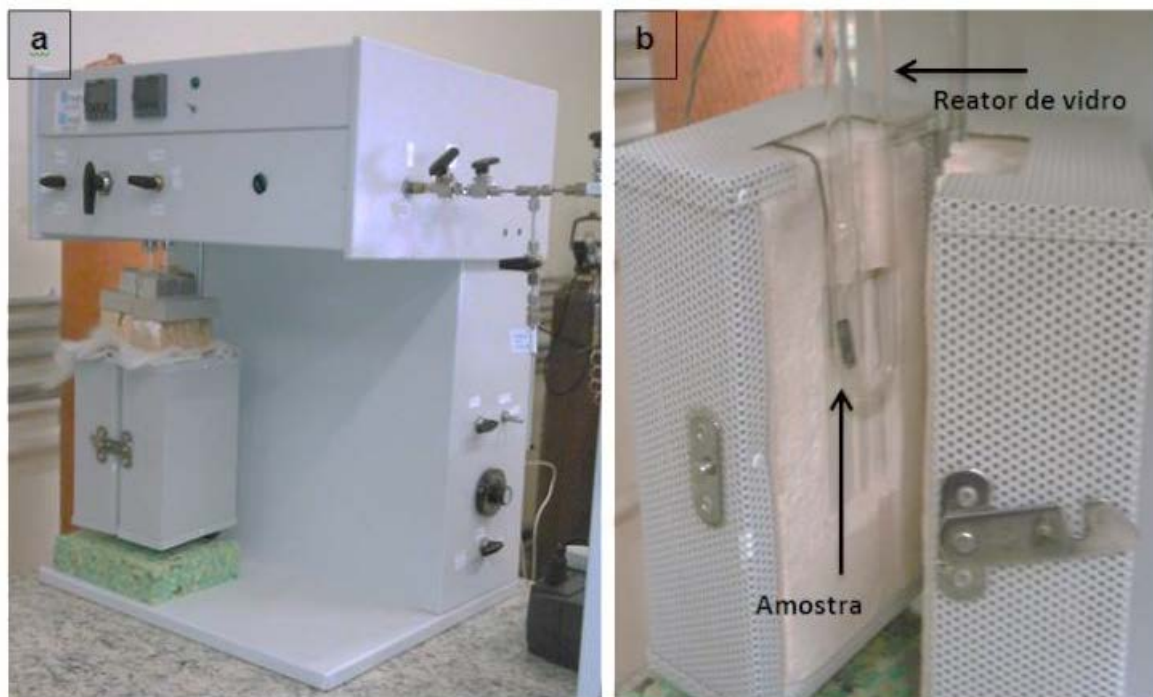


Figura 31: (a) Equipamento de TDS – montagem completa para realização do ensaio (b) Montagem do reator de vidro no forno para o aquecimento.

3.4.5 Ensaio de tração uniaxial

O ensaio de tração uniaxial tem o objetivo de analisar as propriedades mecânicas do material, tal qual o limite de escoamento, o limite de resistência à tração, a tensão de ruptura e a deformação. Os ensaios foram realizados nas amostras Q1 (como solubilizadas e temperadas) a temperatura ambiente antes e depois dos ensaios de hidrogenação, a fim de comparar as diferenças causadas pelo hidrogênio nas propriedades citadas anteriormente. A velocidade da máquina aplicada foi de 1 mm / min, obtendo-se a taxa de deformação $4,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ no equipamento EMIC 1000KN, modelo DL 10000 (Figura 32) que pertence à PROPMEC/COPPE/UFRJ. Após os ensaios, foram realizadas fractografias no microscópio eletrônico de varredura, a fim de se observar a superfície de fratura.



Figura 32: Máquina de ensaio de tração.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.1.1 Análise metalográfica

4.1.1.1 Microscopia Óptica

✓ Amostra Q1

A Figura 33 mostra as micrografias da amostra Q1. Nelas podem ser distintas duas fases: em marrom a martensita em ripas agrupadas em plaquetas (não distinguíveis em microscopia óptica) e em azul a fase ferrita δ . Não é possível observar a formação de carbonetos ou de austenita retida. Os grãos martensíticos e ferríticos são alongados devido à laminação.

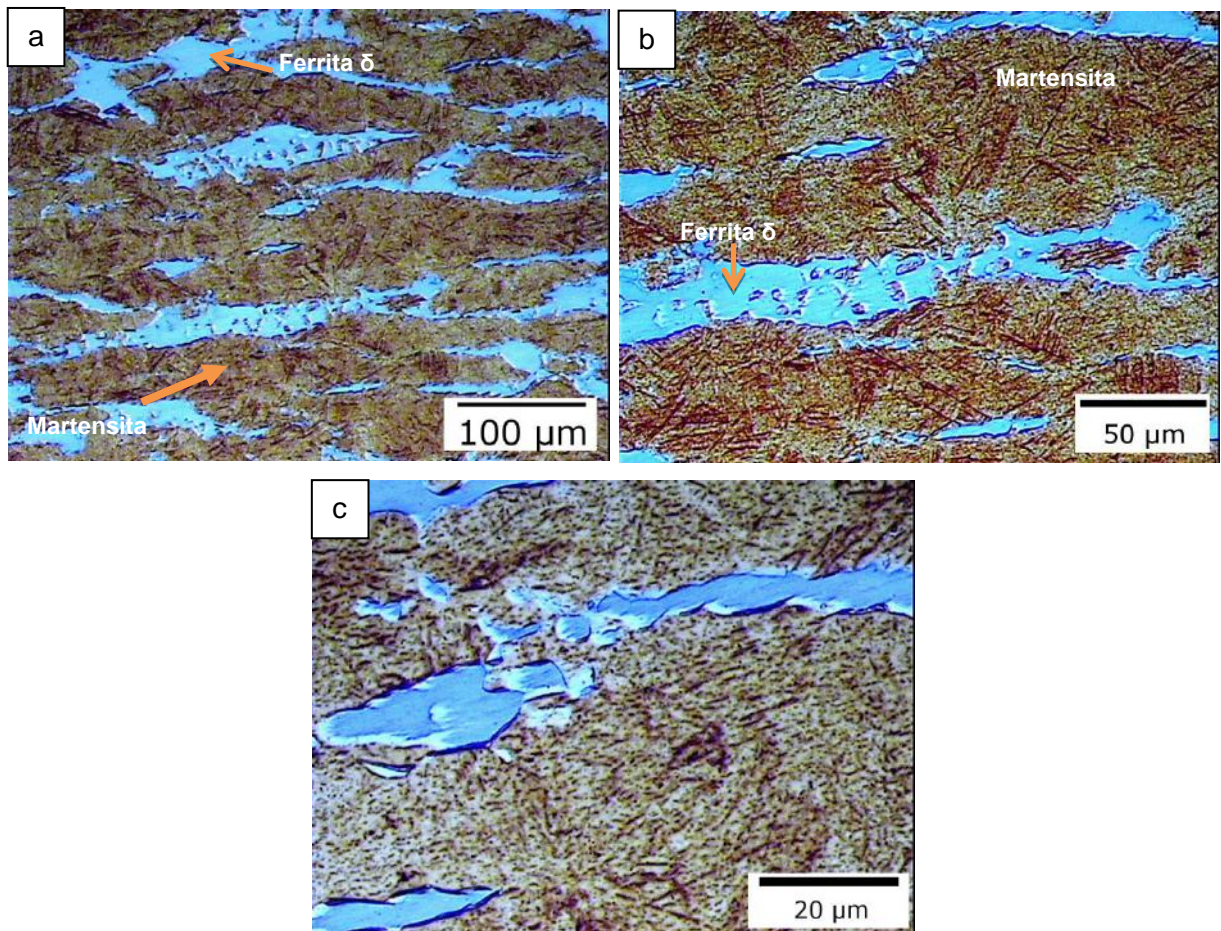


Figura 33: Microestruturas referentes à amostra Q1 seção longitudinal do tubo. (a) Aumento de 100X. (b) Aumento de 200X. (c) Aumento de 500X. Leica DMRM.

✓ Amostras T1 e T3

A Figura 34 e a Figura 35 mostram as micrografias das amostras T1 e T3 respectivamente, na seção transversal do tubo. Em T1, a ferrita aparece em cor mais clara (amarelado) e a martensita revenida em azul (cujas ripas não estão bem definidas em microscopia óptica). Em T3, é observado em azul a ferrita e em marrom a martensita. A fase austenítica possui coloração branca, situando-se sobre a fase martensítica. Na direção transversal, nota-se que as microestruturas não são alongadas e sim mais arredondadas.

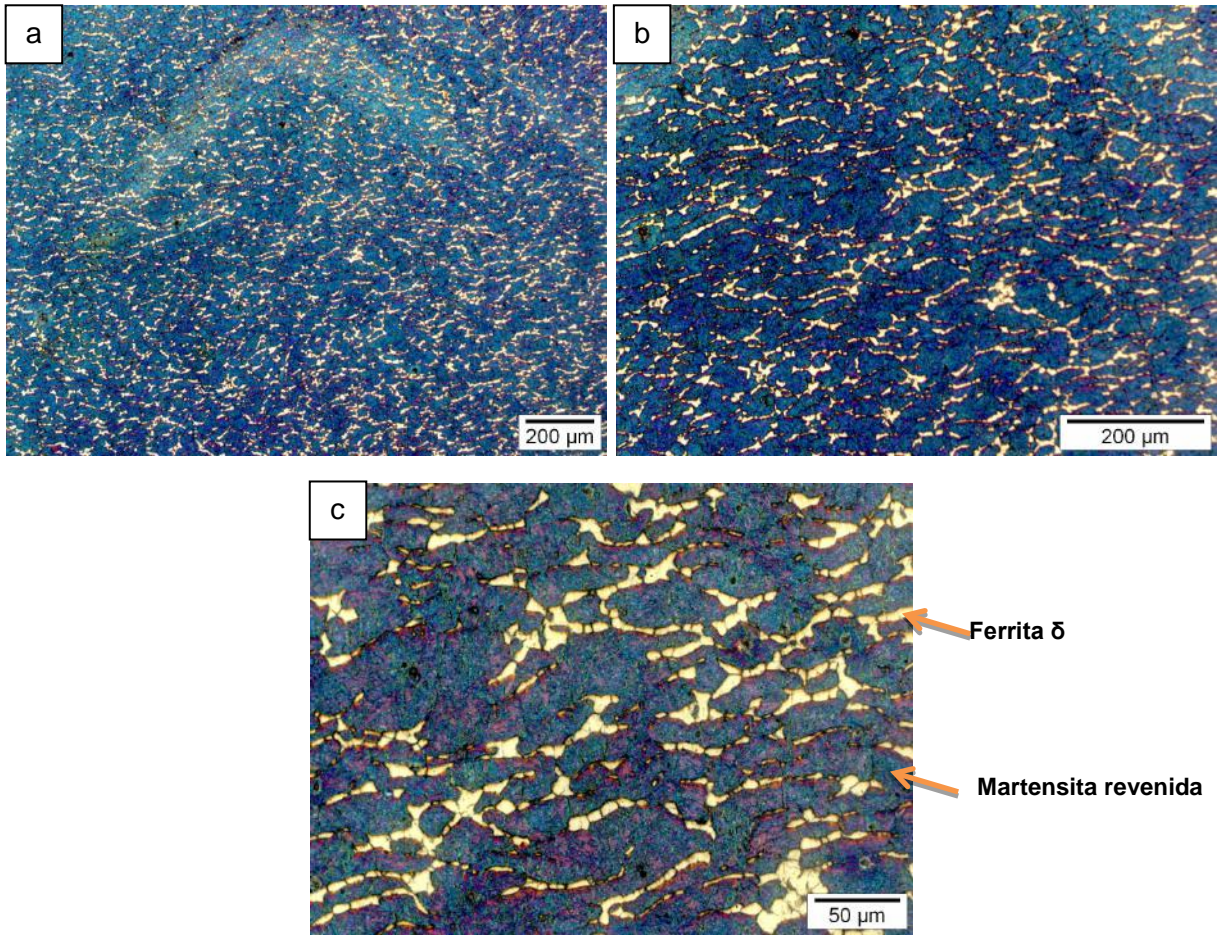
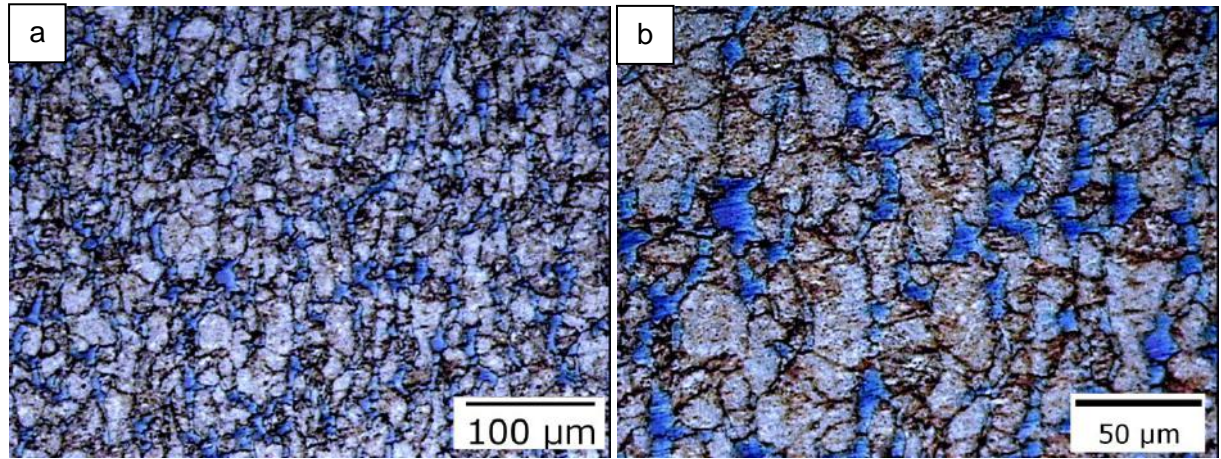


Figura 34: Microestruturas referentes à amostra T1 seção transversal do tubo. (a) Aumento de 100X. (b) Aumento de 200X. (c) Aumento de 500X. Olympus GX-71.



γ_{ret} branca encobrindo a
martensita revenida (marrom)

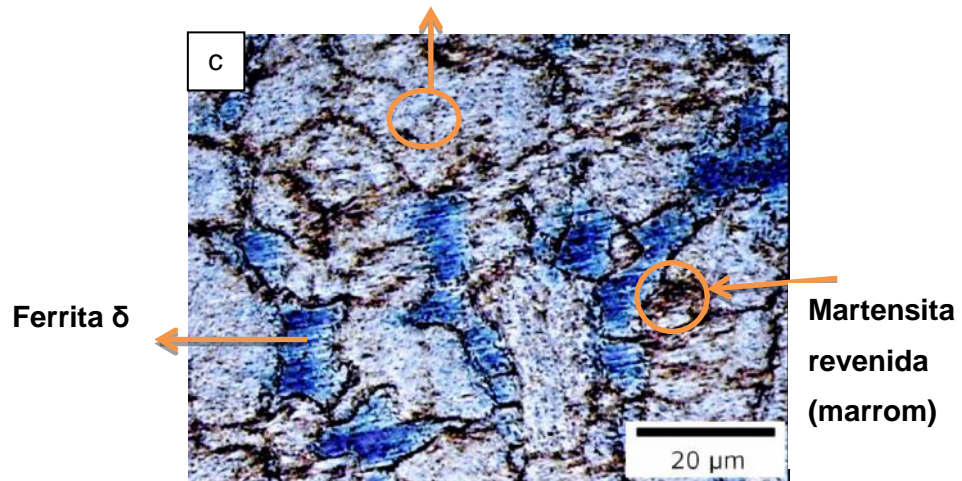


Figura 35: Microestruturas referentes à amostra T3 seção transversal do tubo. (a) Aumento de 100X. (b) Aumento de 200X e (c) Aumento de 500X. Leica DMRM.

4.1.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

✓ Amostra Q1

A Figura 36 mostra as micrografias da amostra Q1 seção longitudinal. Assim como na microscopia óptica, duas fases podem ser distintas: martensita em ripas organizada na forma de plaquetas (característico de ligas com teor de C < 0,1 % em peso) e a ferrita δ alongada por causa da laminação. Não é possível observar a formação de austenita retida.

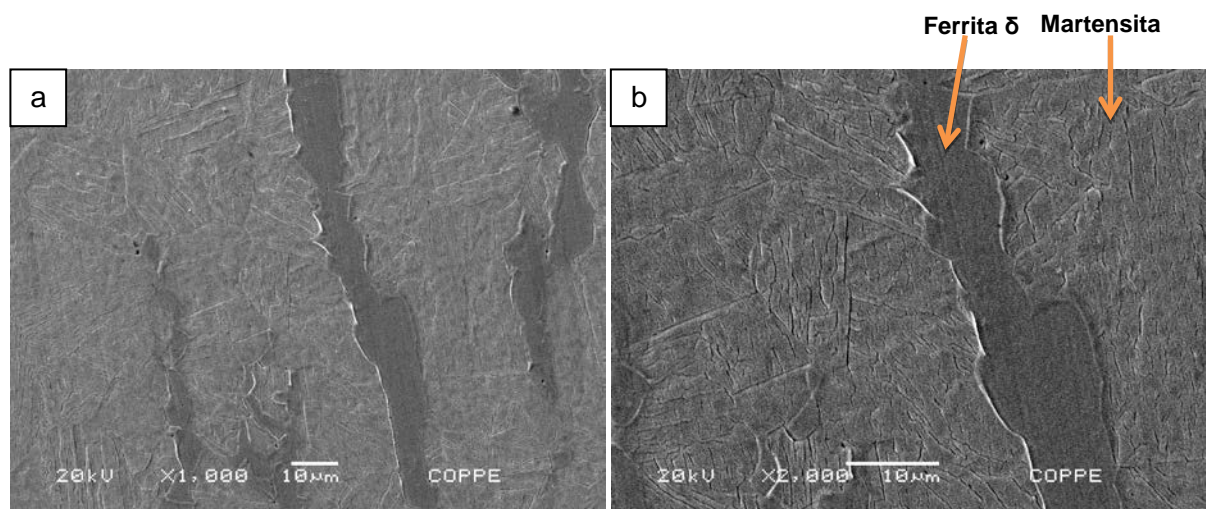


Figura 36 : MEV Amostra Q1 seção longitudinal do tubo. (a) Aumento de 1000x. (b) Aumento de 2000x e.

A Figura 37 mostra o espectro de EDS obtido para a amostra Q1, sendo possível diferenciar a ferrita da martensita. Isso porque a primeira dissolve mais Mo e pouco Ni, enquanto que a segunda dissolve mais Ni, proveniente da austenita prévia.

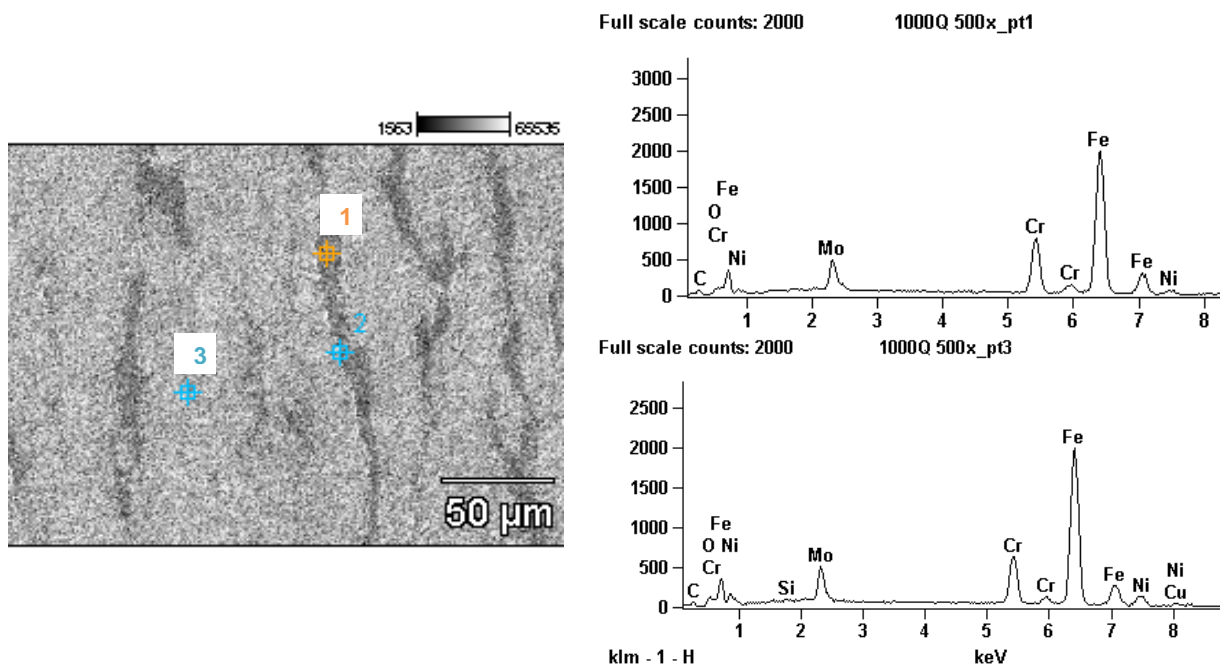


Figura 37: Análise de EDS da seção longitudinal do tubo amostra Q1 e os espectros dos pontos 1(ferrita) e 3 (martensita). Ponto 1 ferrita e Ponto 3 martensita.

✓ Amostras T1 e T3

A Figura 38 mostra a evolução microestrutural das amostras T1 e T3 na seção transversal do tubo. Assim como na microscopia óptica, duas fases podem ser distintas: martensita e a ferrita δ menos alongada e mais arredondada, quando comparada à amostra Q1 (seção longitudinal). No entanto, linhas finas brancas estão espalhadas sobre as ripas de martensita. Essa fase é a austenita retida que se encontra na martensita. A fração volumétrica de austenita retida aumenta de T1 até T3, cujas temperaturas de tratamento térmico são $T1 < T3$.

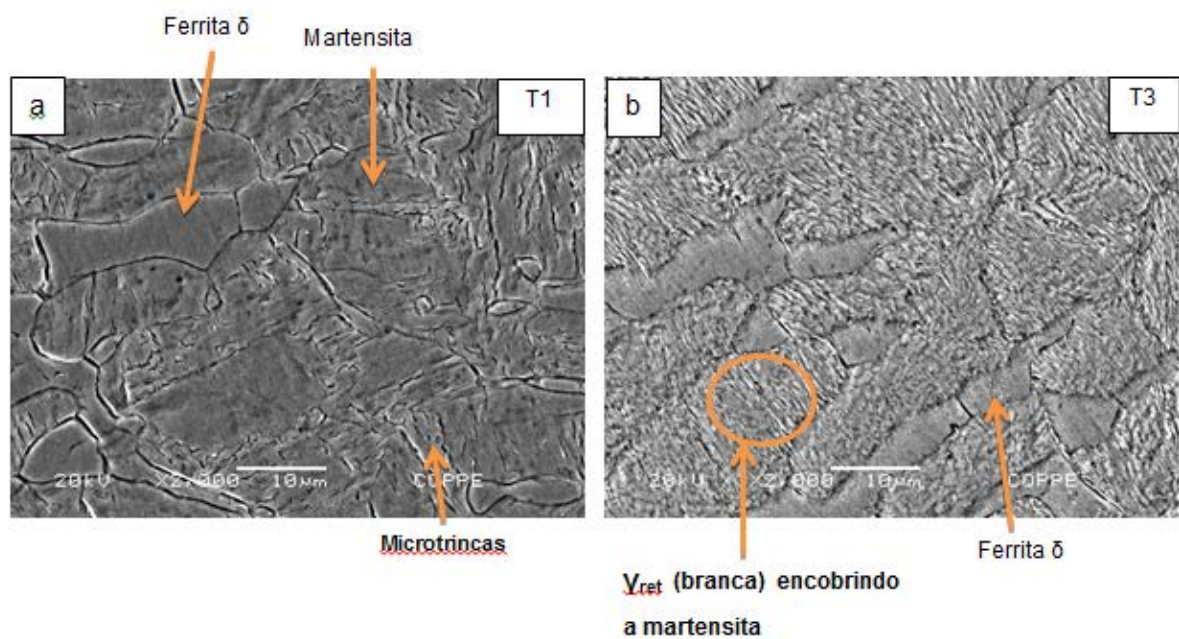


Figura 38: MEV Amostras T1 e T3 seção transversal do tubo. Aumento de 2000x. A figuras mostram o aumento de austenita retida com a temperatura de revenimento (a) T1 (b) T3.

A Figura 39 mostra o espectro de EDS obtido para a amostra T3, sendo possível diferenciar a ferrita (ponto 1) da martensita com austenita (ponto 3). O ponto 1 é mais enriquecido com Cr e Mo. O ponto 3 é mais enriquecido com Ni, uma vez que austenita solubiliza mais este elemento do que a ferrita.

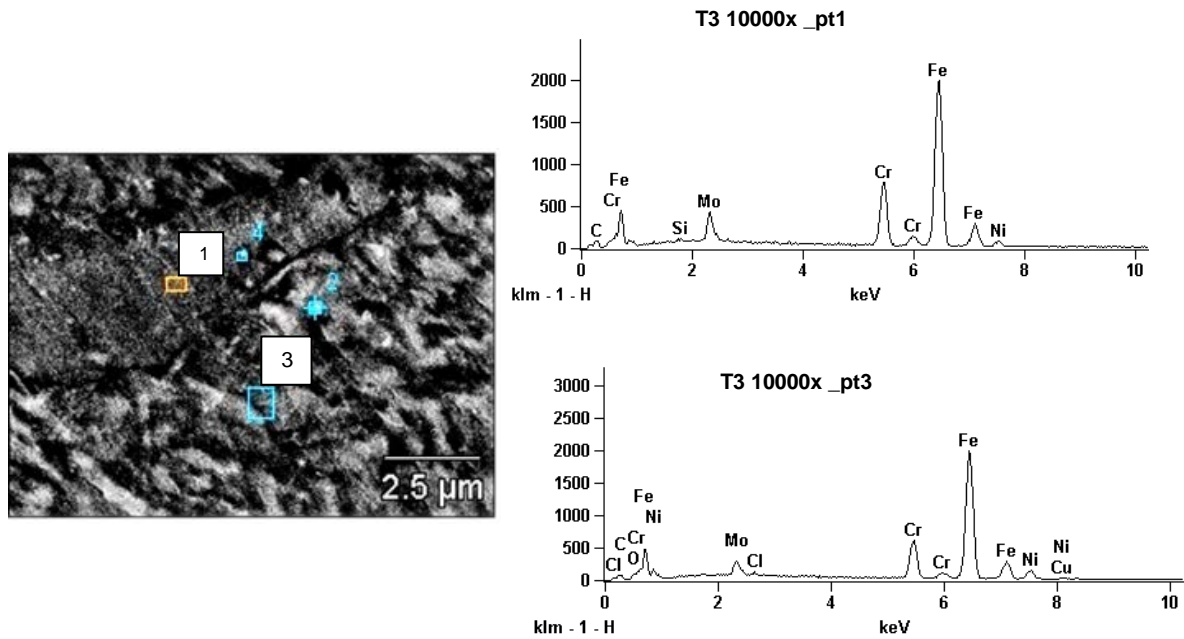


Figura 39: Análise de EDS da seção transversal do tubo amostra T3 e os espectros dos pontos 1 (ferrita) e 3 (martensita com austenita).

O mecanismo responsável pela estabilização da fase austenítica em temperatura ambiente durante o primeiro revenimento acima de A_{c1} é explicado pela difusão de Ni e C segregando para dentro da austenita reversa, reduzindo o M_s localmente, o que torna a austenita mais estável e propensa à retenção pós-têmpera. O manganês presente em quantidade significativa na liga também é responsável pela estabilização da austenita [54].

Quanto maior a temperatura de revenimento, maior é o enriquecimento da austenita por aqueles elementos. Dessa maneira, observa-se a diferença na fração volumétrica de austenita entre T1 e T3, onde T1 possui a menor quantidade de linhas brancas e T3 a maior quantidade. Na amostra Q1, isso não ocorre, observando-se uma estrutura completamente martensítica/ferrítica a temperatura ambiente. À temperatura de solubilização, a austenita não apresenta comportamento estável, pois em temperaturas mais elevadas a difusão de elementos como Ni ocorre para fora do grão de austenita reversa, aumentando o seu M_s e favorecendo o aparecimento de martensita durante a têmpera. A diferença de fração volumétrica será observada a seguir na análise de DRX.

4.1.2 Difração de Raios-X

A análise de DRX realizada pelo difratômetro D8 ADVANCE da BRUKER gerou a curva da Figura 40. De acordo com a Figura 40 é possível se observar que a matriz para todas as amostras é composta por Martensita e Ferrita δ . Nota-se que picos de Ferrita δ e Martensita se sobrepõem no intervalo de 30 a 90° para os planos (110), (200) e (211) em todas as amostras e não podem ser distinguidas. A fase austenítica aparece nos planos (111), (200) e (220) para as amostras T1 e T3. Nota-se que com o aumento da temperatura de revenimento, maior é a fração volumétrica de γ retida ($T3 > T1$). Essa diferença pode ser observada através da intensidade dos picos. Destacada na Figura 40 encontra-se a amostra T1, com seus picos de γ (111) e (200) quase imperceptíveis. Não há indícios de fase γ na amostra Q1.

A impossibilidade de se diferenciar as fases martensítica e ferrítica no mesmo difratograma pode ser explicada por CULLITY [55]. Os parâmetros de rede "a" da ferrita (ccc) não diferem muito dos parâmetros "a" e "c" da martensita pós-têmpera (tcc), o que faz com que os picos se sobreponham. A diferença apareceria somente a partir do plano (310), podendo um desvio ser observado se a martensita for revenida (ccc), pois haveria decomposição em ferrita e cementita.

Outros autores também têm relatado o mesmo comportamento de superposição dos picos de martensita e ferrita em AISI [1,8,24,28,56,57]. Principalmente o aço com baixo teor de C, cuja tetragonalidade da martensita é menor.

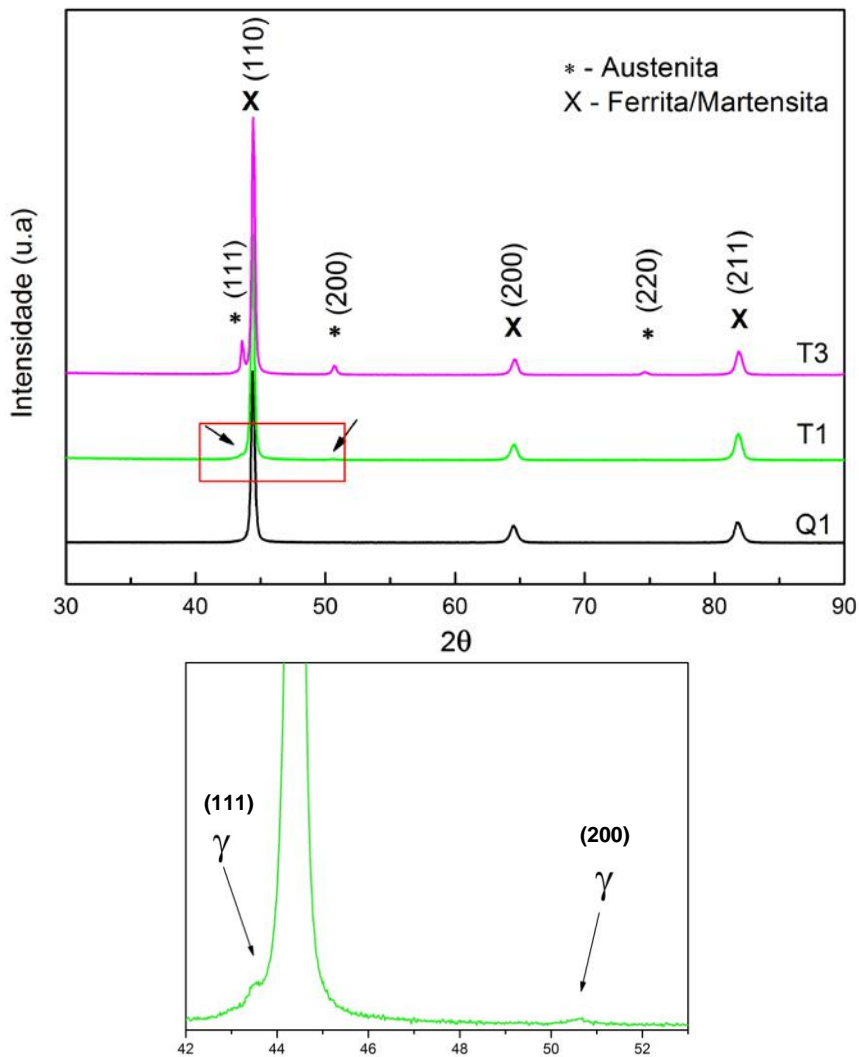


Figura 40: Difratograma das amostras Q1, T1 e T3, mostrando a região vermelha em destaque, acentuando os picos da austenita na amostra T1.

4.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA O ESTUDO DO HIDROGÊNIO

4.2.1 Ensaio de polarização

A curva de polarização de todas as amostras com diferentes tratamentos térmicos é apresentada na Figura 41. Ao se analisar a parte anódica da curva de polarização, foi observado que todas as amostras passivaram na solução de NaCl 3,5 %. Entretanto, acima do potencial de pite, a densidade de corrente aumenta como resultado da iniciação da quebra do filme passivo. A parte anódica das curvas mostrou um comportamento ativo e passivo, o que difere da parte catódica, com comportamento ativo mais estabilizado, com crescimento crescente da densidade de corrente.

A diferença de potencial de corrosão para uma mesma solução significa que cada amostra possui seu próprio caráter de nobreza, devido à microestrutura diversa encontrada após cada tratamento térmico.

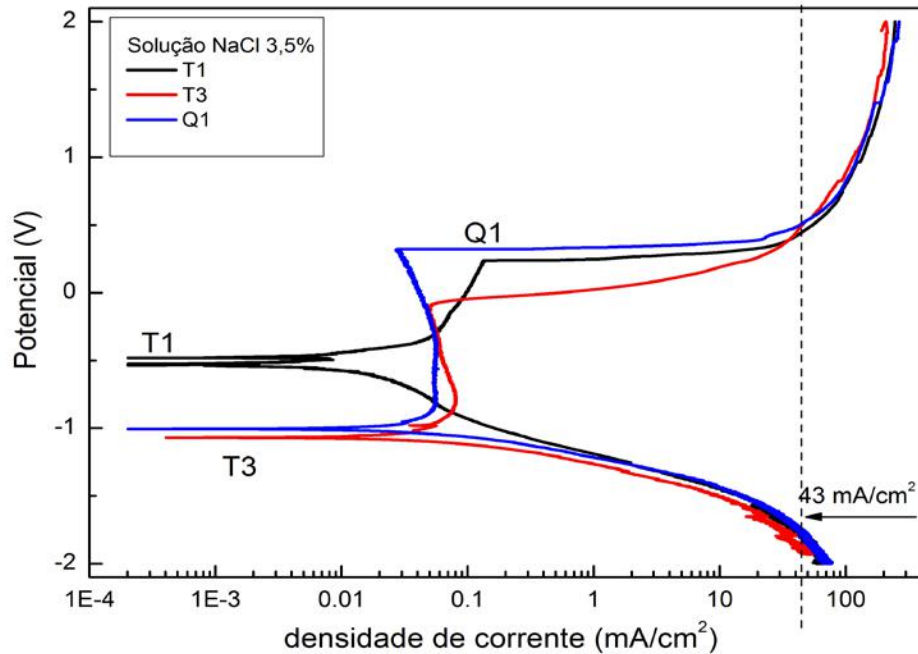


Figura 41: Curva de polarização das amostras Q1, T1 e T3 em NaCl 3,5%.

Ao se aplicar a proteção catódica durante os ensaios de hidrogenação, o potencial de sobretensão utilizado referente à parte catódica da curva precisa ser calculado. Como a densidade de corrente aplicada é conhecida, ou seja, 43 mA / cm², basta relacioná-la ao eixo das ordenadas através das curvas da Figura 41.

O valor encontrado na Tabela 10 de -1750 mV (para eletrodo de calomelano saturado) é considerado superproteção catódica, ou seja, muito abaixo do que o realizado na prática para AISM (-1100 mV) [1]. Logo, um caso extremo de oferta de hidrogênio está sendo simulado em ambiente de água do mar sintética.

Tabela 10: Valor de sobretensão catódica das amostras Q1, T1 e T3.

Densidade de corrente catódica	43 mA/cm ²
Sobretensão catódica	-1750 mV

4.2.2 Ensaio de permeação eletroquímica

A permeação eletroquímica da amostra Q1, realizada perpendicularmente à direção de laminação, foi desenvolvida com NaCl 3,5 % como solução de geração e NaOH 0,1 M como solução de detecção. O OCP foi detectado em $-0,341$ V, ligeiramente anódico. Com aplicação da corrente de -20 mA, foi obtida a densidade de corrente de 43 mA / cm² e a curva de permeação apresentou comportamento triplo-sigmoidal, como pode ser visto na Figura 42. A permeação na direção de laminação ou perpendicular a ela pode promover mudanças no valor de D_{ap} . Quando realizada paralelamente à direção de laminação, promove um caminho de difusão mais reto e menos tortuoso ao longo dos grãos ferríticos. Isso significa taxa de difusão mais rápida [32].

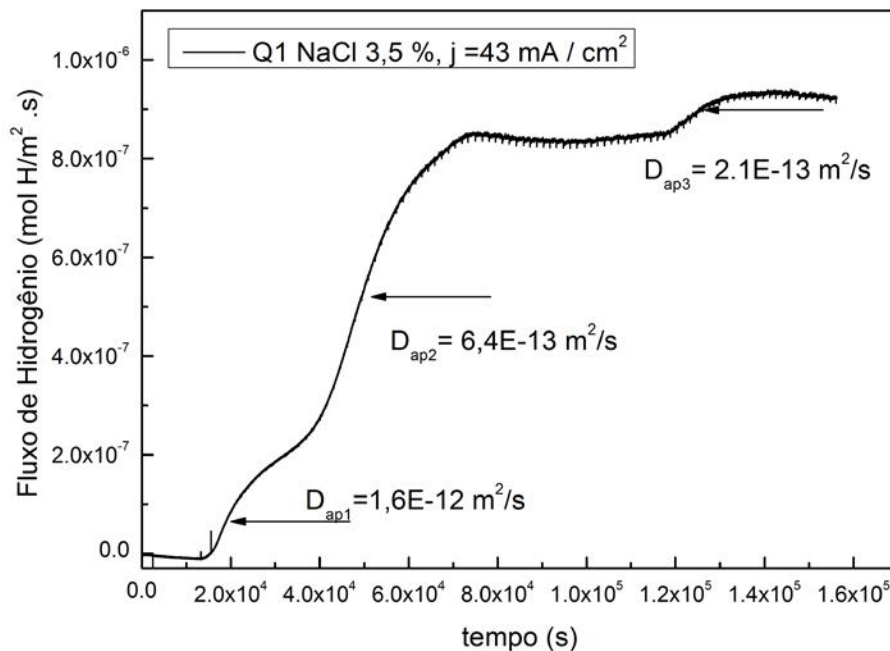


Figura 42: (a) Curva de permeação da amostra Q1 - fluxo de hidrogênio versus tempo.

O aparecimento de mais de um sigmoidal pode ser explicado pela menor geração de hidrogênio, causada pela escolha de uma corrente de aplicação menos efetiva para a solução utilizada. Dessa maneira, a permeação em cada fase se torna mais bem definida. Pelo gráfico da Figura 42, é possível determinar o valor de t_b através do método da interseção das tangentes (equação (16) da seção 2.6.2), calcular o D_{ap} , correspondente aos diversos caminhos de difusão, como mostra a Tabela 11.

Tabela 11: Coeficiente de difusão aparente da amostra Q1

Caminhos de difusão	$t_b(s)$	$D_{ap}(m^2/s) (x10^{-13})$
1- $\delta+M$	15161	16
2- M	38628	6,4
3- γ_{ret}/M	118495	2,1

Conforme foi relatado por [32], o coeficiente de difusão aparente do hidrogênio da ferrita está em torno de $10^{-9} m^2 / s$ a $25^\circ C$. No entanto, na martensita, o hidrogênio apresenta coeficiente de difusão aparente entre 10^{-10} e $10^{-13} m^2/s$ a $25^\circ C$, configurando-se uma fase mais lenta à difusão do hidrogênio quando comparada à ferrita e mais rápida quando comparada à austenita ($10^{-16} m^2 / s$).

Os espaços entre os sítios da ferrita δ (ccc, mais compacta) são os que oferecem os menores caminhos de difusão, logo menor barreira de energia para que ela aconteça, ao contrário da fase austenítica (fcc), mais compacta, possuindo sítios muito maiores que os maiores sítios da ferrita, tornando-se uma fase de maior solubilidade para o hidrogênio, com difusão muito mais lenta.

A primeira parte da curva sigmoidal, referente ao $D_{ap1} = 1,6 \times 10^{-12} m^2/s$, que aparentemente poderia significar a permeação do hidrogênio na ferrita (fase que permite maior difusão intersticial), na verdade constitui a sua permeação na ferrita δ e na Martensita. Essa afirmação pode ser feita, pois o D_{ap1} calculado é menor do que o consta na literatura para fase ferrítica. Isso pode configurar uma falta de conectividade entre os grãos da ferrita δ (ausência de curto - circuito). Assim, através de um percurso linear, o hidrogênio permeia consecutivamente entre grãos ferríticos e martensíticos, acelerando ou desacelerando conforme evolui em cada fase (como pode ser visto na Figura 43), acarretando uma mudança significativa no valor do coeficiente. Isso mostra o efeito na difusão causada pelo aumento do caminho de difusão.

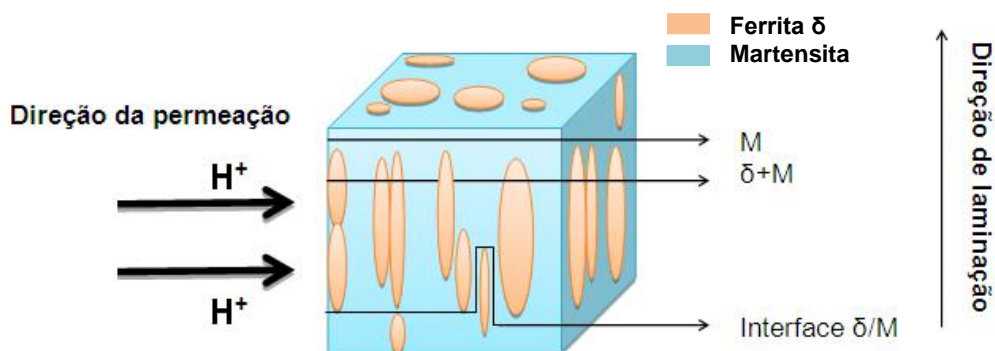


Figura 43: Esquema do caminho de difusão do hidrogênio com ausência de curto-circuito entre os grãos ferríticos (cor rosa).

Após permear e saturar o primeiro caminho de difusão, a segunda parte da curva sigmoidal aparece como o segundo caminho de maior difusividade para o hidrogênio, sendo este caminho a martensita. O seu coeficiente de difusão aparente D_{ap2} foi calculado em $6,4 \times 10^{-13} \text{ m}^2 / \text{s}$, um pouco maior que o coeficiente de difusão aparente D_{ap3} formando o terceiro sigmoidal ($2,1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 / \text{s}$), de menor difusividade. A explicação mais plausível para a detecção de uma terceira parte na curva sigmoidal é o aparecimento de um terceiro caminho de difusão, relacionado à austenita retida, por exemplo, fazendo com que o hidrogênio se difunda nas interfaces γ_{ret}/M mais lentamente, devido ao aumento no caminho de difusão. Apesar de a austenita retida não ter sido detectada através de meios convencionais de análise metalográfica e DRX, alguns autores apontam a existência da referida microestrutura após solubilização seguida de têmpera em AISM, também não detectada através desses meios por causa da sua baixa fração volumétrica [19,25,26].

Esse efeito do caminho de difusão interferindo na difusão dos aços inoxidáveis duplex e super duplex foi verificado por [32]. A difusão na fase austenítica tem insignificante influência no coeficiente de difusão aparente dos aços duplex e superduplex. Entretanto, a difusão é muito menor quando comparada a aços ferríticos e isso se deve a um efeito de aumento do caminho de difusão da ferrita devido à presença das ilhas de austenita, o que aumenta a tortuosidade do caminho percorrido pelo hidrogênio e também ao fato da fase austenítica e seus contornos agirem como sítios aprisionadores.

Em AISM, a austenita retida em 2 % de fração volumétrica retardou a difusão em uma ordem de magnitude. Quanto maior a quantidade de austenita retida, maior é o atraso no coeficiente de difusão [32].

Em outros estudos [44,51], aços martensíticos foram tratados em condições diferentes de revenimento, a fim de se observar precipitações em contornos que pudessem atrasar o coeficiente de difusão. As amostras que possuíam maior número de precipitados atuando como sítios irreversíveis apresentaram o menor coeficiente de difusão.

Os estudos acima evidenciam que a introdução de fases com um coeficiente de difusão muito menor do que o da matriz ou que possuam capacidade de atrasar o movimento do hidrogênio através das interações interfaciais (tendências aprisionadoras) podem influenciar o transporte do hidrogênio, reduzindo o coeficiente de difusão aparente do material. Entretanto, fraca mudança no coeficiente de difusão aparente é relatada quando sítios aprisionadores de baixa energia são introduzidos em estrutura martensítica [38].

A Tabela 12 mostra o cálculo da solubilidade e da permeabilidade a partir de informações extraídas da Figura 42. Logo, somando-se a solubilidade, K , de cada fase, obtemos a solubilidade total de hidrogênio durante a permeação. O fluxo total no estado estacionário (J^∞) também é conhecido, obtido pelo mesmo gráfico. Dessa maneira, o

coeficiente de difusão aparente médio (D_{ap} médio) do aço é calculado na Tabela 13 através da primeira Lei de Fick (equação (11)).

Tabela 12: Cálculo da permeabilidade e solubilidade da curva de permeação eletroquímica da amostra Q1 NaCl 3,5%, $j = 43 \text{ mA/cm}^2$.

Fase	J^∞ $\times 10^{-7} (\text{mol H}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1})$	$\Phi = J^\infty \cdot L$ $\times 10^{-11} (\text{mol H}_2 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1})$	D_{ap} $\times 10^{-13} (\text{m}^2/\text{s})$	K $(\text{mol H}_2 \text{ m}^{-3})$
1-δ+M	2,1	15,2	16,4	92,9
2-M	6,2	43,8	6,4	665,9
3-γ/M	1,1	7,9	2,1	375,9

Tabela 13: Cálculo da solubilidade total da amostra e D_{ap} médio do aço Super 13Cr modificado.

	J^∞ $\times 10^{-7} (\text{mol H}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1})$	$\Phi = J^\infty \cdot L$ $\times 10^{-10} (\text{mol H}_2 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1})$	K ($\text{mol H}_2 \text{ m}^{-3}$)	D_{ap} médio $\times 10^{-13}$ (m^2/s)
Presente Trabalho	9,4	6,6	1136,7	5,8
NaOH 0,1N API P-110 Martensita [44]	Como recebida	0,97	0,5	1930
	Como laminada e revenida	0,14	3,1	477

O valor do D_{ap} médio $5,8 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ está em um valor intermediário entre D_{ap2} e D_{ap3} , indicando que a pouca fração volumétrica de austenita retida afeta o transporte de hidrogênio e atrasa a difusão. A parte da curva que apresentou a menor difusividade foi a referente à interface γ /M. Em contrapartida, não foi a que apresentou maior solubilidade. Isso se deve ao fato de que a fração volumétrica de γ é muito pequena, não possuindo maior solubilidade do que a martensita, que se apresenta em maior proporção e pode ter defeitos associados a ela, devido à têmpera. No entanto, no que diz respeito à microestrutura da ferrita δ , sua solubilidade é a mais baixa, com a maior difusividade, como pode ser visto na Tabela 12.

Para um aço martensítico de baixa liga [44], a difusividade da amostra como recebida se mostrou 4 vezes maior do que a difusividade da amostra como laminada e revenida Tabela 13. Isso se deve ao fato de defeitos, que se classificam como aprisionadores irreversíveis terem sido inseridos na amostra após a deformação, atrasando o coeficiente de difusão. Em comparação com o presente estudo, o coeficiente de difusão da amostra como recebida estudada pelos autores se mostra 300 vezes maior do que este apresentado no atual trabalho. O material do presente estudo é considerado de alta liga,

colocando mais elementos de liga em solução sólida, o que pode alterar o coeficiente de difusão. Além disso, a solução utilizada pelos autores na permeação eletroquímica, NaOH 0,1N, pode ter aumentado a cinética de difusão do hidrogênio.

4.2.3 Ensaio de tração

Foram realizados ensaios de tração da amostra Q1 como recebida e como hydrogenada a 25 °C. A mudança na temperatura reflete uma mudança na difusão do hidrogênio, e entender esse mecanismo gera uma melhor compreensão sobre a fragilização por hidrogênio.

A Figura 44 mostra as curvas de tensão versus deformação em diversas condições, sendo possível compará-las com e sem carregamento eletrolítico, mostrando como isso pode afetar o comportamento do material durante ensaio de tração uniaxial. A Tabela 14 explicita os principais valores encontrados nas curvas.

Para o cálculo de redução de área (RA) foi utilizada a seguinte expressão [43]:

$$RA = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100\% \quad (20)$$

Onde A_0 é a área da seção transversal inicial, A_f é a área da seção transversal após a ruptura.

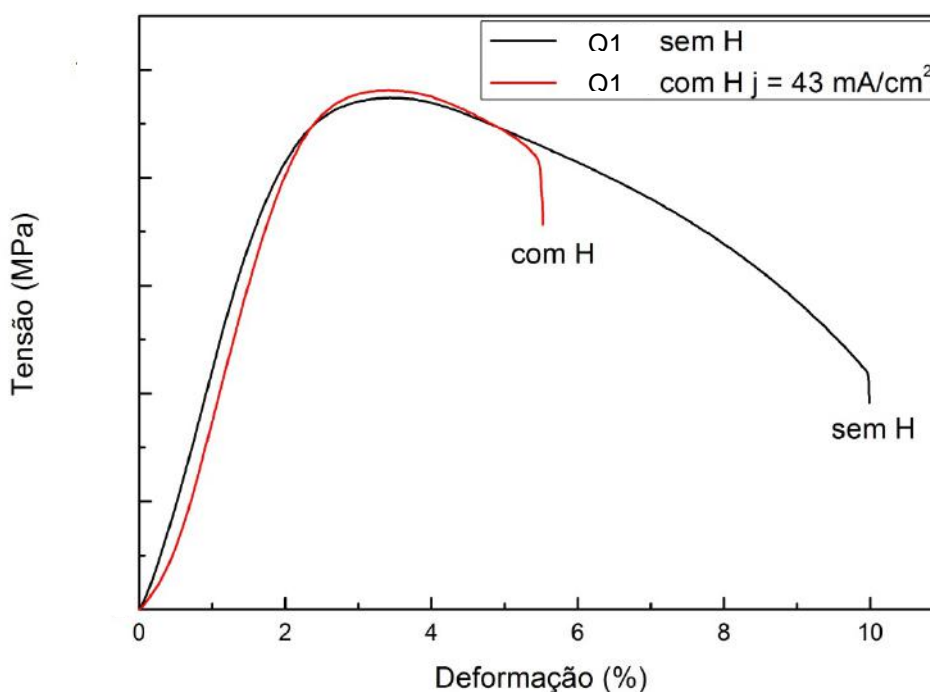


Figura 44: curva de tensão versus deformação de engenharia do AISM, amostra Q1, nas condições de como recebida e como hydrogenada.

Tabela 14: Principais pontos da curva de tensão versus deformação.

Condição do Q1	Deformação uniforme (%)	Deformação até ruptura (%)	Redução do alongamento (%)	RA (%)
Sem H	1,52	9,2	-	53,5
Com H j=43 mA/cm ² 25°C 6 dias	1,54	4,1	44,5	15,9

O limite de escoamento e a tensão máxima da amostra hidrogenada com densidade de corrente igual a 43 mA / cm² por 6 dias apresentou valores superiores em relação à amostra sem hidrogênio. O hidrogênio causa endurecimento por solução sólida o que leva ao aumento de resistência mecânica do material e perda da ductilidade. Nota-se uma redução da deformação de 9,2 % (amostra sem hidrogênio) para 4,1 % (amostra carregada com hidrogênio a 25 °C), significando redução de 44,5 % no alongamento. A perda de ductilidade pode ser avaliada pela redução de área (RA). Dentre as duas amostras, como recebida e como hidrogenada, a que obteve o menor RA foi a amostra hidrogenada (15,9 %), o que demonstra a maior perda de ductilidade quando comparado à amostra como recebida sem hidrogênio (RA igual a 53,5 %). Valores similares foram encontrados para um AISM como temperado, sem presença de austenita retida [43]. O aço desse referido estudo foi hidrogenado com carregamento catódico em solução NaCl 3,5 % a temperatura ambiente durante 7 semanas para alcançar máxima saturação. Após os ensaios de tração, a amostra sem hidrogênio teve RA de 53 % contra 29 % da amostra hidrogenada.

4.2.4 Análise fractográfica

A Figura 45 (a) mostra a fractografia após ensaio de tração, realizada por microscopia eletrônica de varredura, da amostra Q1 como recebida. A superfície de fratura mostra característica de fratura dúctil, devido à presença de *dimples* ou microvazios apresentando características de taça-cone (Figura 45 (c) e (d)). Inclusões ou partículas de segundas fases agem como sítios e nucleação de microvazios que se expandem para criar trincas perpendiculares à aplicação da tensão [58].

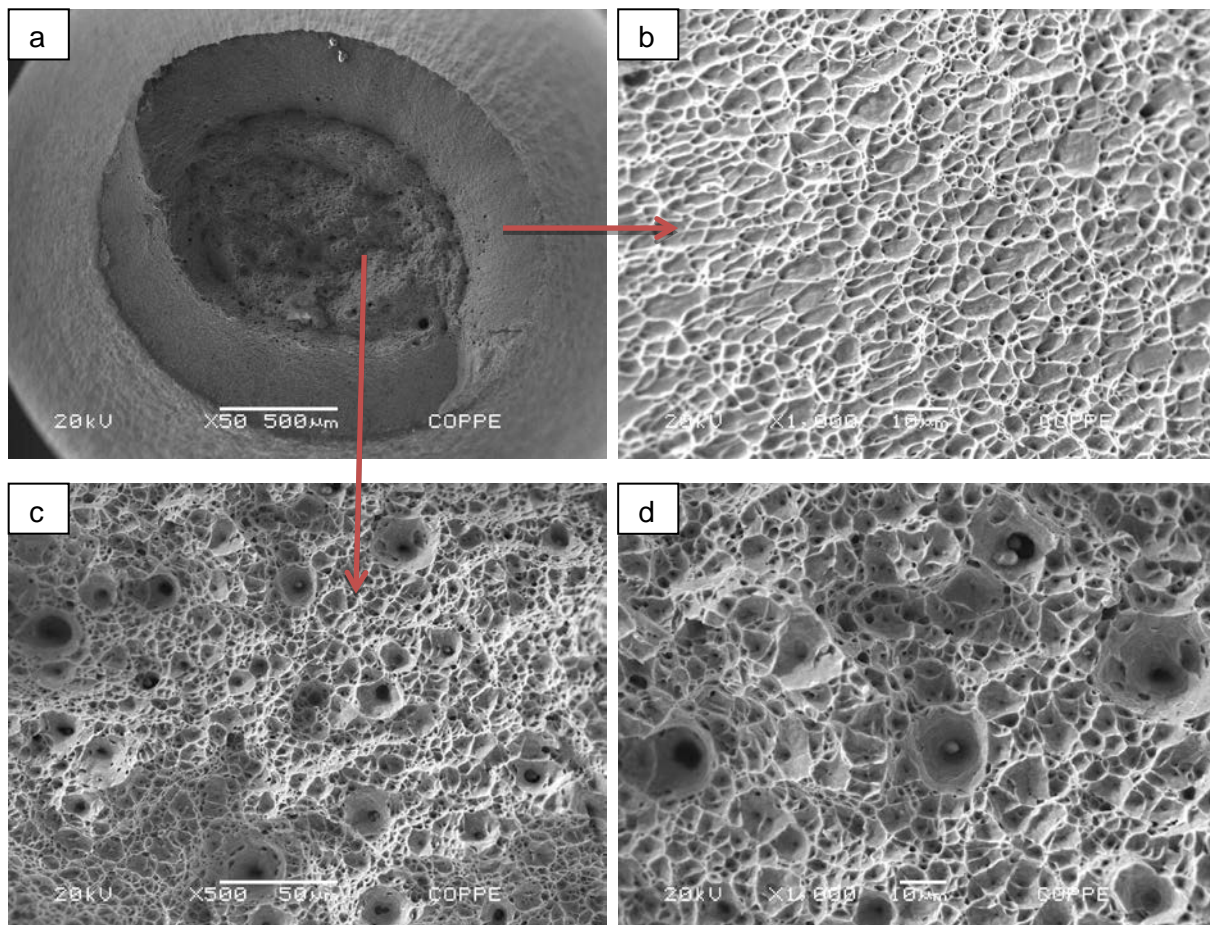


Figura 45: Fractografia da Q1 (a) como recebida 50x. (b) com a presença de características de fratura frágil nas bordas 500x. (c) dúctil no centro 500x e (d) 1000x.

Micrografias após ensaio de tração obtidas para a amostra Q1 hidrogenada a $43 \text{ mA} / \text{cm}^2$ durante 6 dias a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ são apresentadas na Figura 46. Analisando a superfície, observam-se características de fratura frágil em toda a amostra. Observa-se a presença de inclusões, que aumentam susceptibilidade à fragilização por hidrogênio, pois o hidrogênio situa-se preferencialmente ao redor dessas inclusões, promovendo fratura por clivagem ou quase-clivagem, como pode ser observado na Figura 46 (b) e (d). Pouca deformação e empescoamento do corpo de prova são visualizados.

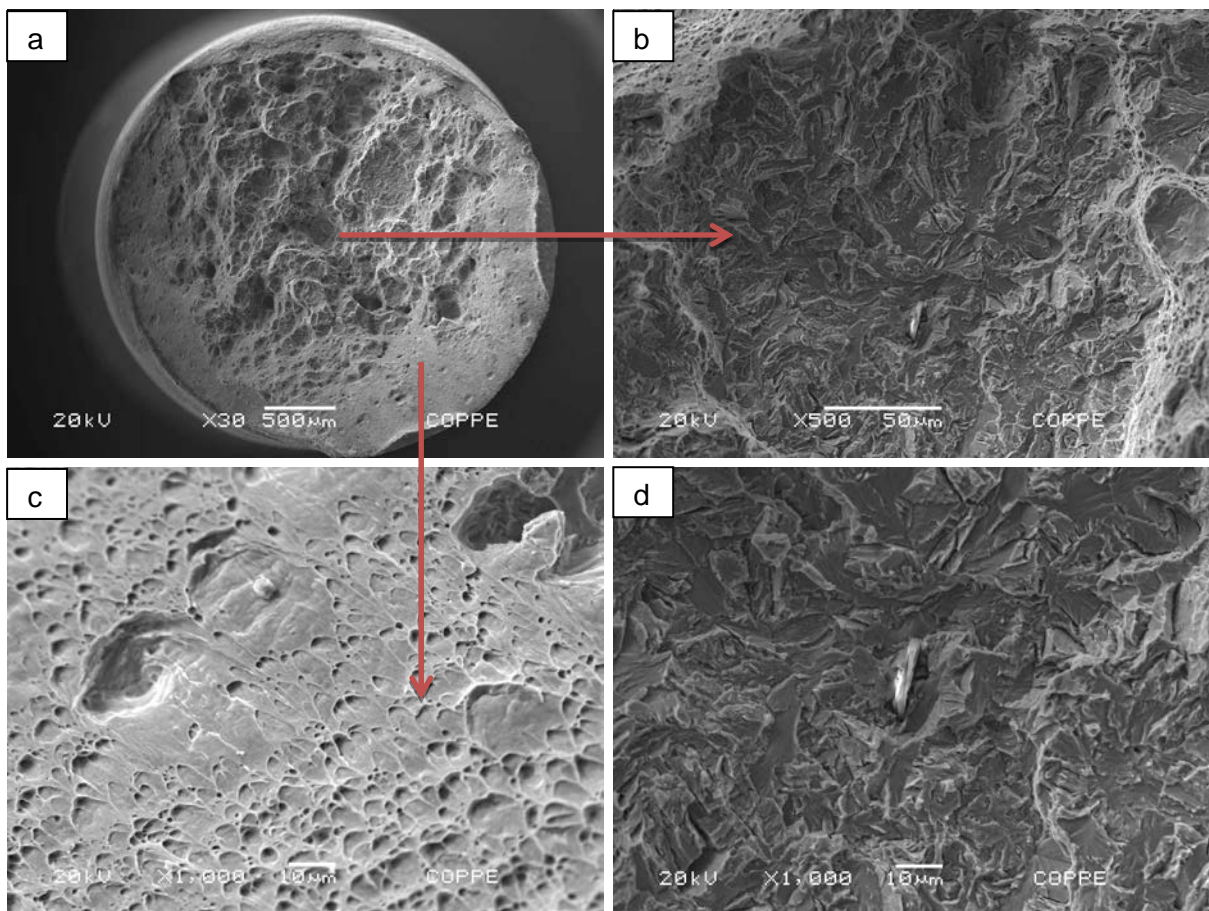


Figura 46: Fractografia da amostra Q1 hidrogenada a 43 mA/cm^2 durante 6 dias a 25°C , com a presença de características de fratura frágil 30x (a), centro 500x (b), borda e centro, respectivamente 1000x (c e d).

4.2.5 Dessorção à Temperatura Programada

Ensaio de dessorção à temperatura programada (TDS) foram realizados na amostra como solubilizada e temperada Q1 e nas amostras revenidas T1 e T3, após hidrogenação sob carregamento eletrolítico com densidade de corrente igual a 43 mA/cm^2 em solução de NaCl 3,5 % e os resultados são mostrados a seguir.

- ✓ Análise do tempo de exposição da amostra Q1

Os gráficos da Figura 47 se referem às amostras Q1 carregadas eletroliticamente durante o mesmo tempo (48 h) em densidade de corrente igual a 43 mA/cm^2 , com diferentes tempos de exposição ao ar antes do ensaio de TDS ser realizado. Isso permite avaliar se a natureza de determinados sítios é fraca ou forte. Nota-se que a amostra que teve maior tempo de exposição ao ar (24 h) para a realização do teste não apresentou primeiro pico. Isso significa que tal tempo de exposição à temperatura ambiente foi

suficiente para realizar a dessorção do hidrogênio, mostrando que o pico em torno de 100 °C se refere ao hidrogênio difusível ou ao hidrogênio aprisionado em sítio fraco.

Esta técnica não permite a diferenciação entre hidrogênio na rede e hidrogênio em sítios fracos, pois o pico de temperatura e a energia de ativação para dessorção são muito próximos. Assim, só é possível diferenciar sítios fracos de fortes, pois a diferença de temperatura entre os picos é maior.

De acordo com [46], ensaios de TDS realizados em aços martensíticos de alta resistência após hidrogenação com carregamento eletrolítico obtiveram características similares. Quanto maior o tempo de exposição ao vácuo após hidrogenação, menor a altura do pico, e mais deslocado para a direita ele se situou. Isso significa que hidrogênio aprisionado fracamente é liberado primeiro, enquanto que os aprisionados mais fortemente são liberados posteriormente. A diminuição dos picos de dessorção após longos tempos de exposição também foram vistos por [59] em aços martensíticos com precipitados de NbC.

Observa-se também que a amostra sob maior tempo de exposição possui o segundo pico de menor intensidade e deslocado levemente para temperaturas mais baixas, o que indica que o hidrogênio aprisionado em sítios mais fortes também pode ter sido afetado. Outra hipótese é que a diferença na espessura das amostras pode ter afetado a dessorção. Porém essas observações não podem ser confirmadas e necessitam de mais testes para sua ratificação.

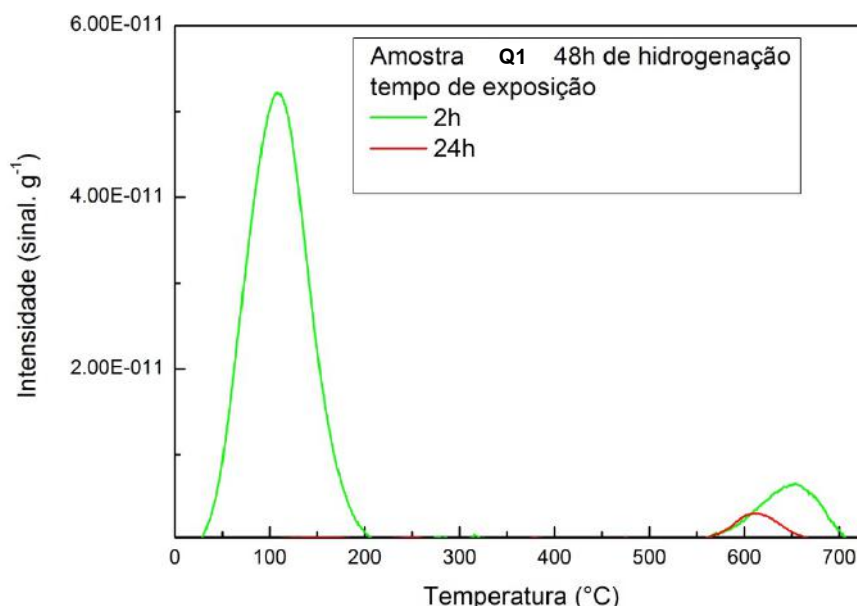


Figura 47: Espectro de dessorção da amostra Q1, sob diferentes tempos exposição, com tempo de hidrogenação igual a 48 h ($j = 43 \text{ mA / cm}^2$).

✓ Análise do tempo de hidrogenação das amostras Q1

Os gráficos da Figura 48 se referem às amostras Q1 carregadas eletroliticamente em diferentes tempos (48 h, 144 h) em densidade de corrente igual a 43 mA / cm² e 2 h de exposição ao ar antes do ensaio de TDS ser realizado. Os gráficos revelam a presença de dois picos para cada condição, com significativa diferença na intensidade. Os primeiros picos aparecem em temperatura mais baixa que o segundo e se refere ao hidrogênio difusível e ao aprisionado fracamente. Os segundos picos representam o hidrogênio aprisionado em sítios fortes, que necessitam de maiores energias para vencer o aprisionamento e, portanto, evoluem em temperaturas mais elevadas. Neste caso, o segundo pico se refere ao aprisionamento do hidrogênio em austenita retida γ , aparecendo entre 600 °C e 700 °C. Alguns autores têm relatado a faixa de temperatura total de aparecimento do pico de austenita entre 480 e 770 °C [35,41,46], para aços *dual-phase* e AISM. Assim, confirmando o que foi analisado na permeação eletroquímica (Figura 42), pode-se verificar na análise de TDS presença de austenita retida na amostra Q1 que não foi detectada através do DRX e do MEV devido a sua baixa fração volumétrica.

Para tempos mais elevados de hidrogenação, a área do segundo pico é maior do que para tempos menores de hidrogenação, o que significa que o primeiro caso é mais eficiente no aprisionamento do hidrogênio em sítios mais fortes. Logo, a amostra hidrogenada em 144 h foi mais efetiva do que a amostra hidrogenada em 48 h, por causa da maior tempo de oferta de hidrogênio.

A amostra com menor tempo de hidrogenação (48 h) apresentou o primeiro pico maior quando comparado à amostra de maior tempo de hidrogenação (144 h). Isso pode estar relacionado à maior densidade de defeitos que atuam como sítios aprisionadores mais fracos presentes na primeira amostra (48 h), uma vez que não se deve considerar que partes de um tubo sejam completamente homogêneas. Pode existir também diferença nas frações volumétricas da ferrita e da martensita em cada amostra. Outro fator a ser levado em consideração é o tempo de exposição ao ar, que pode ter sido um pouco superior a 2 h para a segunda amostra (144 h), uma vez que esse parâmetro experimental (2 h) é uma aproximação que pode ter variado de uma amostra para outra. Compete observar que 24 h de exposição ao ar são suficientes para eliminar completamente o pico relacionado ao aprisionamento fraco, como foi visto anteriormente na Figura 47. A confirmação dessas hipóteses deverá ser resultado de mais testes.

A Tabela 15 apresenta a temperatura de cada pico da amostra Q1 hidrogenada em diferentes condições, bem como suas respectivas áreas.

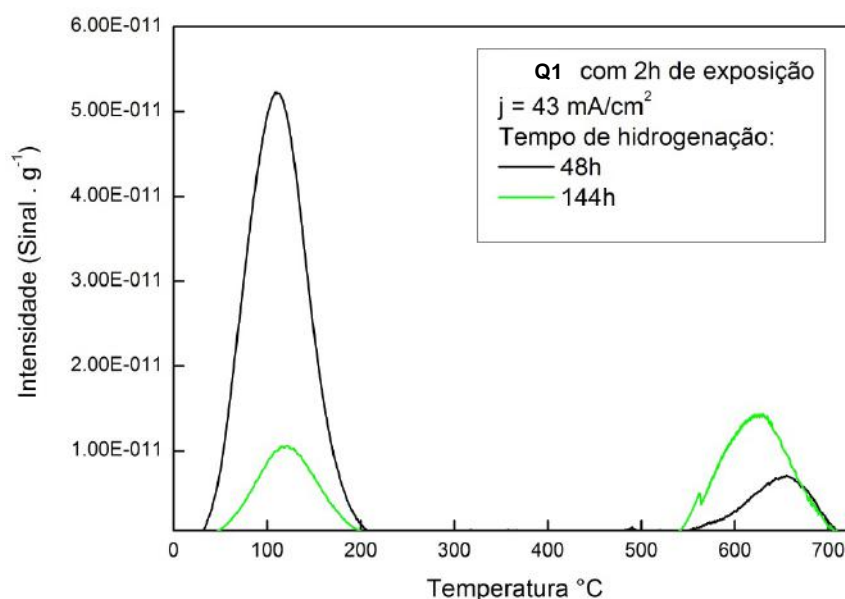


Figura 48: Espectro de desorção da amostra Q1, sob diferentes tempos de carregamento eletrolítico (densidade de corrente igual a 43 mA / cm²) e tempo de exposição igual a 2 h.

Tabela 15: Cálculo da temperatura do pico e da área das curvas de TDS das amostras Q1 hidrogenadas com j = 43 mA/cm², 2h de exposição ao ar, sob diferentes tempos de hidrogenação

Amostras	T _{pico 1} (°C)	ΔT _{pico1} (°C)	Área 1 (Sinal . g ⁻¹ . °C) (x10 ⁻¹⁰)	T _{pico 2} (°C)	ΔT _{pico2} (°C)	Área 2 (Sinal . g ⁻¹ . °C) (x10 ⁻¹⁰)
48h	109,9	21-194	41,7	654,8	580-740	5,87
144h	121,6	36-202	8,43	629,8	537-711	12,9

A área sob as curvas são proporcionais à quantidade de hidrogênio aprisionado naquele sítio específico. Quanto maior a área, maior a quantidade de hidrogênio ali presente.

✓ Comparação entre as amostras Q1, T1 e T3

Os gráficos da Figura 49, cuja hidrogenação foi realizada em 48 h com 2 h de exposição ao ar antes da realização do ensaio, se referem às amostras Q1, T1 e T3 e mostram a presença de dois picos para cada amostra, com significativa diferença na intensidade. Os primeiros picos aparecem em temperaturas mais baixa do que o segundo. A Tabela 16 mostra a temperatura de cada pico, bem como suas respectivas áreas.

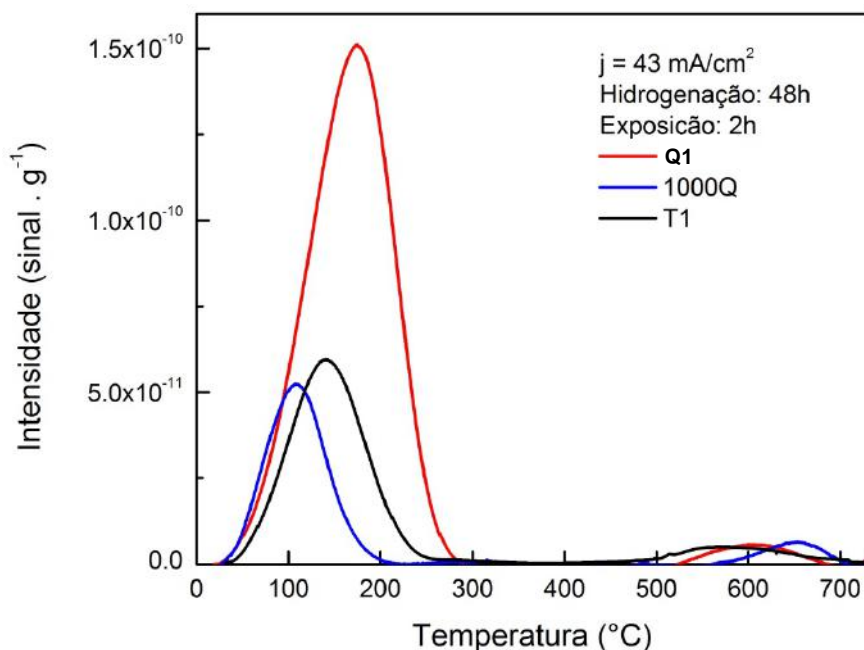


Figura 49: Espectro de dessorção de três amostras tratadas a diferentes temperaturas, com carregamento eletrolítico de densidade de corrente igual a 43 mA/cm².

Tabela 16: Cálculo da temperatura do pico e da área das curvas de TDS das amostras hidrogenadas eletroliticamente 48h com $j=43$ mA/cm² com 2h de exposição ao ar.

Amostras	T _{pico 1} (°C)	ΔT _{pico1} (°C)	Área 1 (Sinal . g ⁻¹ . °C) (x10 ⁻⁹)	T _{pico 2} (°C)	ΔT _{pico2} (°C)	Área 2 (Sinal . g ⁻¹ . °C) (x10 ⁻⁹)
Q1	107,8	27-210	4,19	652,7	570-715	0,458
T1	140,7	27-260	6,02	568,3	480-700	0,701
T3	174,9	27-287	17,2	598,6	500-700	0,519

A amostra com maior fração volumétrica de austenita retida, T3, hidrogenada por 48h, apresentou maior quantidade de hidrogênio armazenado para o primeiro pico em torno de 150 °C, sendo este o que apresenta maior intensidade e está deslocado para temperaturas mais altas em comparação às outras amostras. A amostra Q1 foi a que apresentou o primeiro pico em torno 115 °C, deslocado para temperaturas mais baixas, com menor intensidade, ou seja, com menor quantidade de hidrogênio relacionado aos sítios aprisionadores fracos quando comparada às outras amostras. Assim, o primeiro pico se desloca para temperaturas mais altas bem como aumenta de intensidade conforme se aumenta a fração volumétrica de austenita retida, o que pode ser visto no comportamento da curva de Q1, T1 e T3.

Isso pode estar associado à menor quantidade de interfaces presentes γ/M e γ/δ , devido à baixa fração volumétrica de γ precipitada após têmpera. Além disso, a interface da austenita com outras fases pode ser considerada um aprisionador fraco/reversível. Há

relatos de que austenita retida pode atuar como sítio reversível, ou seja, pode possuir baixa energia de ativação para dessorção, com picos de baixa temperatura aparecendo no espectro [40,41].

A dessorção em baixas temperaturas refere-se a defeitos pontuais, discordâncias e *clusters* [46], contornos de grãos e tensões elásticas [35], que são sítios aprisionadores mais fracos ou ao hidrogênio considerado difusível em sítios da rede cristalina. A capacidade de armazenamento de hidrogênio está diretamente associada à natureza e à quantidade de interfaces presentes no material [42], bem como tamanho e quantidade de precipitados [59], além da própria capacidade de cada fase presente em fazê-lo. Com mais interfaces, T3 tende a solubilizar mais hidrogênio em sítios fracos.

Em [46], onde estudos foram desenvolvidos a fim de esclarecer a participação da austenita retida nos processos de aprisionamento, ensaios de dessorção em Fe puro e aço TRIP como recebidos e deformados foram realizados sob o propósito de verificar quais dos dois materiais armazenavam mais hidrogênio. Observou-se que o aço TRIP (de estrutura ferrítica, bainítica e austenítica) apresenta em seu gráfico picos de maiores intensidades em torno de 75 °C, o que significa maior quantidade de hidrogênio aprisionado fracamente, quando comparado ao Fe puro. Para os autores isso se deve à presença de austenita retida, uma vez que o Fe puro, com menos defeitos e interfaces, praticamente não apresentou picos nessa faixa de temperatura. Em outro estudo, a precipitação de NbC em matriz martensítica também alterou a intensidade de picos de aprisionadores mais fracos. Quanto maior a fração volumétrica do precipitado com o aumento da temperatura de revenimento, maior a quantidade de interfaces com a matriz e maior foi a intensidade do pico.

Os segundos picos à aproximadamente 600 °C aparecem para as três amostras, demonstrando que o tempo de hidrogenação foi suficiente para segregar o hidrogênio em sítios aprisionadores mais fortes. Os segundos picos possuem menor intensidade que os primeiros. Isso também foi observado para todas as amostras. Sabe-se que a quantidade de hidrogênio armazenada está relacionada diretamente à oferta de hidrogênio no carregamento, bem como à densidade de aprisionadores e sua natureza.

A amostra Q1, solubilizada e temperada possuindo menor fração volumétrica de austenita retida, apresenta o segundo pico mais deslocado para direita (652,7 °C) quando comparada às amostras revenidas T1 (568,3 °C) e T3 (598,6 °C). Isso significa que o aprisionamento de hidrogênio na primeira demonstra ser de natureza mais forte ou mais irreversível do que a das outras. A natureza da interface da austenita retida com a matriz martensítica bem como a sua morfologia influenciam no aprisionamento de hidrogênio. Precipitações mais finas da austenita geram interfaces mais coerentes, logo mais reversíveis ao aprisionamento de hidrogênio. Precipitações mais volumosas ou massivas geram interfaces incoerentes e logo, sítios irreversíveis. Esse fato pode ser confirmado

através de outros estudos, tais quais [40,41,46], que relacionam a austenita propriamente dita como aprisionador forte, e não somente a sua interface com outras microestruturas. Outra possibilidade para o aumento da irreversibilidade na amostra Q1 é a presença de discordâncias dentro da fase austenítica, atuando também como aprisionadores [41]. Não se deve ser descartada a hipótese da espessura das amostras estar interferindo no deslocamento dos picos de temperatura.

A natureza das interfaces presentes no aço objeto deste estudo deve ser melhor compreendida e necessita de mais testes. Portanto, sua confirmação poderá ser feita em trabalhos futuros.

5 CONCLUSÃO

A amostra Q1, solubilizada e temperada em água, apresentou microestrutura composta de ferrita δ e martensita. A presença de austenita retida não detectada através de DRX foi confirmada pelas análises da permeação eletroquímica e TDS.

A curva de permeação eletroquímica da amostra Q1 apresentou três evoluções sigmoidais, o que significa que três microestruturas diferentes afetam o transporte de hidrogênio. A primeira parte apresentou $D_{ap1} = 16 \times 10^{-13} \text{ m}^2 / \text{s}$, referente ao caminho de difusão mais rápido - ferrita δ mais martensita - com o hidrogênio evoluindo dentro de cada fase, consecutivamente, significando ausência de conectividade dos grãos ferríticos. A segunda parte apresentou $D_{ap2} = 6,4 \times 10^{-13} \text{ m}^2 / \text{s}$ referente à permeação na martensita. A terceira $D_{ap3} = 2,1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 / \text{s}$ se refere à permeação nas interfaces da austenita retida e da martensita. O coeficiente de difusão médio aparente (D_{ap} médio) calculado foi encontrado em $5,8 \times 10^{-13} \text{ m}^2 / \text{s}$, valor intermediário entre D_{ap2} e D_{ap3} , indicando que baixa fração volumétrica de austenita retida afeta o transporte de hidrogênio e atrasa a difusão. A martensita apresentou maior solubilidade ao hidrogênio ($K = 665,9 \text{ mol H}_2 / \text{m}^3$), devido à sua morfologia em ripas e elevada densidade de discordâncias.

Ensaio de tração da amostra Q1 indicaram uma grande perda de ductilidade para a amostra hidrogenada (redução de área igual a 15,9 %) quando comparada à amostra sem hidrogênio (53,5 %). Foi observada presença de regiões frágeis em torno de inclusões na amostra hidrogenada, o que indica que o carregamento catódico nas condições citadas anteriormente carregou o material de hidrogênio de forma suficiente a promover a fragilização.

As amostras T1 e T3 revenidas, apresentaram microestrutura composta de ferrita δ mais martensita revenida com austenita retida precipitada finamente nas ripas da martensita, com perceptível aumento da fração volumétrica à medida que a temperatura de revenimento aumenta.

Os ensaios de desorção à temperatura programada (TDS) mostraram a evolução do pico de austenita retida entre 480 e 715 °C para as amostras Q1, T1 e T3, indicando que para essas temperaturas, a austenita retida pode atuar como sítio aprisionador forte/irreversível. A amostra Q1 aprisionou mais fortemente o hidrogênio do que as amostras revenidas, o que pode ser observado com o deslocamento do seu segundo pico para temperaturas mais altas. A quantidade de hidrogênio aprisionado no segundo pico variou pouco entre as amostras. Para temperaturas mais baixas (entre 27 e 287 °C), a interface da austenita com a matriz causa o aprisionamento mais fraco/reversível do hidrogênio em todas as amostras. Quanto maior a fração volumétrica de austenita retida, maior é o número de

interfaces, maior é o primeiro pico e maior é a quantidade de hidrogênio aprisionado fracamente. A natureza dessas interfaces não foi investigada no presente trabalho.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] DIAS, G.P., REGULY, A., STROHAECKER, T.R. "Fracture toughness evaluation of supermartensitic stainless steel submitted to cathodic protection in seawater environment." **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 4, n. 3, p. 146–156, 2009.
- [2] MA, X.P., WANG, L.J., LIU, C.M., SUBRAMANIAN, S.V. "Role of Nb in low interstitial 13Cr super martensitic stainless steel." **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 22-23, p. 6812–6818, 2011.
- [3] SRINIVASAN, P.B, SHARKAWY, S.W., DIETZEL, W. "Hydrogen assisted stress-cracking behaviour of electron beam welded supermartensitic stainless steel weldments". **Materials Science and Engineering: A**, v. 385, n. 1-2, p. 6–12, 2004.
- [4] BOJACK, A., ZHAO, L., *et al.* "In-situ determination of austenite and martensite formation in 13Cr6Ni2Mo supermartensitic stainless steel." **Materials Characterization**, v. 71, p. 77–86, 2012.
- [5] SONG, Y.Y., PING, D.H., YIN, F.X., *et al.* "Microstructural evolution and low temperature impact toughness of a Fe–13%Cr–4%Ni–Mo martensitic stainless steel." **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 3, p. 614–618, 2010.
- [6] THIBAUT, D., BOCHER, P., THOMAS, M. "Residual stress and microstructure in welds of 13%Cr–4%Ni martensitic stainless steel." **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 4, p. 2195–2202, 2009.
- [7] DELEU, E. "Nouvel Acier Inoxydable Supermartensitique 13Cr." **Métallurgie**, v. 49, n. 2, 2003.
- [8] 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, n. 4, p. 285–296, 2001.
- [9] CAMILLO, A. P. C., ROVERE, C.A., AQUINO, J.M., *et al.* "Efeito do revenido na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis supermartensíticos." **Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 1, p. 117–122, 2010.

- [10] MARCHEBOIS, H., ALAMI, H. EL, *et al.* "Sour Service limits of 13Cr and Super 13Cr stainless steels for OCTG: effect of environmental factors." **NACE corrosion 2009**, n. 9084, 2009.
- [11] ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-3 (2011): **Petroleum and natural gas industries — Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production — Part 3: Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys.**
- [12] KONDO, K., UEDA, M., OGAWA, K. *et al.* "Alloy Design of Super 13 Cr Martensitic Stainless Steel (Development of Super 13 Cr Martensitic Stainless Steel for Line Pipe-1)". **Supermartensitic Stainless Steels '99'**. Bélgica, p. 11–18, 1999.
- [13] JMENG, J., CHAMBERS, B., YUNOVICH, M., *et al.* "What is really known about using 13Cr tubulars sour service?" **Materials Performance**, v.50, n. 8, p. 72–78, 2011.
- [14] TAKABE, H., AMAYA, H., OTOME, Y., *et al.* "The Effect of Alloying on Environmental Cracking resistance of Stainless in CO₂ Environments with and without small amount of H₂S." **Corrosion**. n. 1277, p. 1–15, 2012.
- [15] ANSI/API5CRA-ISO13680 (2010). **Specification for Corrosion resistant Alloy Seamless Tubes for Use as Casing, Tubing and Coupling Stock.**
- [16] Rotary Tube Piercing. Disponível em:
< http://thelibraryofmanufacturing.com/rotary_tube_piercing.html > Acesso em 29 jun. 2014.
- [17] CARROUGE, D. **Microstructural change in high temperature heat-affected zone of low carbon weldable 13 %Cr martensitic stainless steels.** Tese D.S.c, University of Cambridge, Cambridge, Inglaterra, 2002.
- [18] MA, X.P., WANG, L.J., LIU, C.M., *et al.* "Microstructure and properties of 13Cr5Ni1Mo0.025Nb0.09V0.06N supermartensitic stainless steel." **Materials Science and Engineering: A**, v. 539, p. 271–279, 2012.
- [19] BHADSHIA, H.K.D.H., HONEYCOMBE, R.W.K. **Steels Microstructure and Properties.** 3 ed, Elsevier Ltd., 2006.
- [20] DIAS, G.P. **Avaliação da tenacidade à fratura de um aço inoxidável supermartensítico submetido à proteção catódica em água do mar.** Tese de M.Sc., UFRGS, Rio Grande do Sul, Brasil, 2009.

- [21] SINGH, S., NANDA, T. "Effect of Alloying and Heat Treatment on the Properties of Super Martensitic Stainless Steels". **International Journal of Engineering Technology and Scientific Research**, v. 1, n. 1, p. 6–9, 2013.
- [22] MARIANO, N.A., PEREIRA, V.F.; RODRIGUES, C.A.D., *et al.* "Caracterização da temperabilidade e das curvas de transformação de fases de aços inoxidáveis martensíticos do tipo FeCrNi." **Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 1, p. 163–167, 2007.
- [23] FOLKARD, E., **Welding Metallurgy of stainless steel**. New York, Springer-Verlag Wien, 1988.
- [24] CARROUGE, D., BHADSHIA, H.K.D.H., WOOLLIN, P. "Effect of δ -ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones." **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 9, n. 5, p. 377–389, 2004.
- [25] SONG, Y.Y., LI, X.Y., RONG, L.J., *et al.* "Formation of the reversed austenite during intercritical tempering in a Fe–13%Cr–4%Ni–Mo martensitic stainless steel." **Materials Letters**, v. 64, n. 13, p. 1411–1414, 2010.
- [26] KUMAR, B.R., SHARMA, S., MUNDA, P., *et al.* "Structure and microstructure evolution of a ternary Fe–Cr–Ni alloy akin to super martensitic stainless steel." **Materials & Design**, v. 50, p. 392–398, 2013.
- [27] SOLHEIM, K.G., SOLBERG, J.K. "Hydrogen induced stress cracking in supermartensitic stainless steels – Stress threshold for coarse grained HAZ". **Engineering Failure Analysis**, v. 32, n. 4035, p. 348–359, 2013.
- [28] BILMES, P.D., LLORENTE, C.L., HUAMÁN, L.S., *et al.*, Microstructure and pitting corrosion of 13CrNiMo weld metals. **Corrosion Science**, v. 48, n. 10, p. 3261–3270, 2006.
- [29] WERNICK, J.H, "Topologically Close-Packed Structures". In: WESTBROOK, J.H, FLEISCHER, R.L., **Intermetallic Compounds**. New York, EUA, 1967.
- [30] TORRES, L.F.L. **Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25%Cr-1Mo envelhecido**. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2011.
- [31] ESCRIBA, D.M., MATERNA-MORRIS, E., PLAUT, R.L., *et al.* "Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel". **Materials Characterization**, v. 60, n. 11, p. 1214–1219, 2009.

[32] OLDEN, V., THAULOW, C., JOHNSEN, R. "Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels". **Materials & Design**, v. 29, n. 10, p. 1934–1948, 2008.

[33] FUKAI, Y. **The Hydrogen-Metal System: Basic Bulk properties**. New York, Springer, 2005.

[34] SONG, E.J., BHADSHIA, H.K.D.H., SUH, D.W. "Effect of hydrogen on the surface energy of ferrite and austenite." **Corrosion Science**, v. 77, p. 379–384, 2013.

[35] ELIEZER, D., BOELLINGHAUS, T. "Hydrogen Trapping Mechanisms in Structural Materials." In: **Effects of hydrogen on materials: Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference**. p. 438–447, Wyoming, EUA, 2008.

Disponível em: < [http://books.google.com.br/books?hl=pt-](http://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=Wd8xJ2IFU4oC&oi=fnd&pg=PA438&dq=hydrogen+desorption+SMSS&ots=IP3Kvhim2f&sig=KgOxWnlcHrX7cCK2bB7wu1DuhNQ#v=onepage&q=hydrogen%20desorption%20SMSS&f=false)

[BR&lr=&id=Wd8xJ2IFU4oC&oi=fnd&pg=PA438&dq=hydrogen+desorption+SMSS&ots=IP3Kvhim2f&sig=KgOxWnlcHrX7cCK2bB7wu1DuhNQ#v=onepage&q=hydrogen%20desorption%20SMSS&f=false](http://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=Wd8xJ2IFU4oC&oi=fnd&pg=PA438&dq=hydrogen+desorption+SMSS&ots=IP3Kvhim2f&sig=KgOxWnlcHrX7cCK2bB7wu1DuhNQ#v=onepage&q=hydrogen%20desorption%20SMSS&f=false)> Acesso em 03 abr. 2014.

[36] FRAPPART, S., FEAUGAS, X., CREUS, J., *et al.* "Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe–C–Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test". **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 10, p. 1467–1479, 2010.

[37] MARCHI, C., SOMERDAY, B., ROBINSON, S., "Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures". **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 1, p. 100–116, 2007.

[38] FLAVIEN, V., ASDIN, A., CÉDRIC, B., *et al.* "Mobility and trapping of hydrogen in high-strength steel". **Eurocorr**. 2013. Disponível em:

<[http://hal.inria.fr/docs/00/99/31/81/PDF/Vucko_-](http://hal.inria.fr/docs/00/99/31/81/PDF/Vucko_-_Mobility_and_trapping_of_hydrogen_in_high-strength_steel.pdf)

[_Mobility_and_trapping_of_hydrogen_in_high-strength_steel.pdf](http://hal.inria.fr/docs/00/99/31/81/PDF/Vucko_-_Mobility_and_trapping_of_hydrogen_in_high-strength_steel.pdf)> Acesso em 18 mar. 2014

[39] PARVARTHAVARTHINI, N., SAROJA, S., DAYAL, R.K. *et al.* "Studies on hydrogen permeability of 2.25Cr-1Mo ferritic steel: correlation with microstructure." **Journal of Nuclear Materials**, v. 288, n. 2-3, p. 187–196, 2001.

[40] SZOST, B.A., VEGTER, R.H., RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, P. E. J. "Hydrogen Trapping Mechanisms in Nanostructured Steels". **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 44, n. 10, p. 4542–4550, 2013.

[41] PARK, B.Y.D., MAROEF, I.S., LANDAU, A., *et al.* "Retained Austenite as a Hydrogen Trap in Steel Welds". **Welding Research**, p. 27–35, 2002.

[42] WEI, F.G, HARA, T, TSUZAKI, K. "Nano Precipitates design with hydrogen trapping character in high strenght steels". In: **Effects of hydrogen on materials: Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference**. p. 448-455. Wyoming, EUA, 2008.

Disponível em : < [http://books.google.com.br/books?hl=pt-](http://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=Wd8xJ2IFU4oC&oi=fnd&pg=PA438&dq=hydrogen+desorption+SMSS&ots=IP3Kvhim2f&sig=KgOxWnlcHrX7cCK2bB7wu1DuhNQ#v=onepage&q=hydrogen%20desorption%20SMSS&f=false)

[BR&lr=&id=Wd8xJ2IFU4oC&oi=fnd&pg=PA438&dq=hydrogen+desorption+SMSS&ots=IP3Kvhim2f&sig=KgOxWnlcHrX7cCK2bB7wu1DuhNQ#v=onepage&q=hydrogen%20desorption%20SMSS&f=false](http://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=Wd8xJ2IFU4oC&oi=fnd&pg=PA438&dq=hydrogen+desorption+SMSS&ots=IP3Kvhim2f&sig=KgOxWnlcHrX7cCK2bB7wu1DuhNQ#v=onepage&q=hydrogen%20desorption%20SMSS&f=false)> Acesso em 03abr. 2014.

[43] SOLHEIM, K.G., SOLBERG, J.K., WALMSKEY, J, *et al.* "The role of retained austenite in hydrogen embrittlement of supermartensitic stainless steel". **Engineering Failure Analysis**, v. 34, n. 4035, p. 140–149, 2013.

[44] VIANNA, C.S., OLIVEIRA, S.P., MIRANDA, P.E.V. "Influência de aprisionadores na difusão do hidrogênio em aço API P-110." **Revista Matéria**. Disponível em:

< <http://www.sm2000.coppe.ufrj.br/mirror/sarra/artigos/artigo10112/index.html>> Acesso em 05abr. 2014.

[45] SMIRNOVA, A, JOHNSEN, R. NISANCIOGLU, K.. "Effect of tensile stress on hydrogen permeation in 13 % Cr super martensitic stainless steel". DiVA- Achademic Archive On-line.

Disponível em: <<http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:506367/FULLTEXT01.pdf>> Acesso em 02 fev. 2014

[46] ESCOBAR, D.P, DUPREZ, L, VERBEKEN, K. "Identification of the hydrogen trap sites in a high strenght TRIP steels by means of Thermal Desorption Spectroscopy". In: **Effects of hydrogen on materials: Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference**. p. 485-492. Wyoming, EUA, 2008.

Disponível em: < [http://books.google.com.br/books?hl=pt-](http://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=Wd8xJ2IFU4oC&oi=fnd&pg=PA438&dq=hydrogen+desorption+SMSS&ots=IP3Kvhim2f&sig=KgOxWnlcHrX7cCK2bB7wu1DuhNQ#v=onepage&q=hydrogen%20desorption%20SMSS&f=false)

[BR&lr=&id=Wd8xJ2IFU4oC&oi=fnd&pg=PA438&dq=hydrogen+desorption+SMSS&ots=IP3Kvhim2f&sig=KgOxWnlcHrX7cCK2bB7wu1DuhNQ#v=onepage&q=hydrogen%20desorption%20SMSS&f=false](http://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=Wd8xJ2IFU4oC&oi=fnd&pg=PA438&dq=hydrogen+desorption+SMSS&ots=IP3Kvhim2f&sig=KgOxWnlcHrX7cCK2bB7wu1DuhNQ#v=onepage&q=hydrogen%20desorption%20SMSS&f=false)> Acesso em 03 abr. 2014.

[47] GENTIL, V. **Corrosão**. 3 ed. Rio de Janeiro, Editora Afiliada, 1996.

[48] Aplicaciones Tecnológicas/Boletín IEE.

Disponível em: <<http://www.iie.org.mx/publica/bolnd97/aplind97.htm>> Acesso em 04 jun.2014.

[49] PESSOA, R.R. **Estudo da Resistência à corrosão em juntas soldadas de aço inoxidável ferríticos UNS4393** - Tese de M.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2008.

[50] BOES, N., ZUCHNER, H. "Electrochemical methods for studying diffusion permeation and solubility of hydrogen in metals". **Jornal of the Less - Common Metals**, v. 49, p. 223–240, 1976.

[51] VIANNA, C.S., CHICOT, D., LESAGE, J., MIRANDA, P.E.V. "Difusão de Hidrogênio na Martensita". **Revista Matéria**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2004.

[52] LEE, J., LEE, S., "Hydrogen trapping phenomena in metals with B.B.C. and F.C.C. crystal structures by the desorption thermal analysis technique". **Surface and Coatings Technology**, v. 28, p. 301–314, 1986.

[53] ASM HANDBOOK. Metallography and Microstructure. v.9 (2004). **Collor Metallography**. p. 493–512.

[54] HERNANDEZ, V.H.B., NAYAK, S.S., ZHOU, Y., *et al.* "Tempering of Martensite in Dual-Phase Steels and Its Effects on Softening Behavior". **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 42, n. 10, p. 3115–3129, 2011.

[55] CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray diffraction**. Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company, 1956. Disponível em:
<<https://ia600302.us.archive.org/11/items/elementsofxraydi030864mbp/elementsofxraydi030864mbp.pdf>> Acesso em 01 mai. 2014.

[56] AQUINO, J.M., **Avaliação do comportamento eletroquímico de juntas soldadas de aço inoxidável supermartensítico por feixe de elétrons baixo vácuo**. Tese de M.Sc., UFSCar, São Carlos, SP, Brasil. 2007.

[57] SILVA, G.F. **Influência do tratamento térmico nas propriedades de um aço supermartensítico ligado ao titânio**. Tese de M.Sc., UFF, Niterói, RJ, Brasil, 2009.

[58] DIETER, G.E. **Mechanical Metallurgy**. 3 ed. Maryland, McGraw-Hill Book Co, 1988.

[59] WEI, F., TSUZAKI, K., "Hydrogen Trapping character of nanosized NbC Precipitates in Tempered Martensite". In: **Effects of hydrogen on materials: Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference**. p. 456–463, Wyoming, EUA, 2008.

Disponível em: < [http://books.google.com.br/books?hl=pt-](http://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=Wd8xJ2IFU4oC&oi=fnd&pg=PA438&dq=hydrogen+desorption+SMSS&ots=IP3Kvhim2f&sig=KgOxWnlcHrX7cCK2bB7wu1DuhNQ#v=onepage&q=hydrogen%20desorption%20SMSS&f=false)

[BR&lr=&id=Wd8xJ2IFU4oC&oi=fnd&pg=PA438&dq=hydrogen+desorption+SMSS&ots=IP3Kvhim2f&sig=KgOxWnlcHrX7cCK2bB7wu1DuhNQ#v=onepage&q=hydrogen%20desorption%20SMSS&f=false](http://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=Wd8xJ2IFU4oC&oi=fnd&pg=PA438&dq=hydrogen+desorption+SMSS&ots=IP3Kvhim2f&sig=KgOxWnlcHrX7cCK2bB7wu1DuhNQ#v=onepage&q=hydrogen%20desorption%20SMSS&f=false)> Acesso em 03 abr. 2014.