



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

ESTUDO E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO ENSAIO DE FLEXÃO QUATRO PONTOS NO AÇO INOXIDÁVEL SUPER 13Cr SOB O EFEITO DO HIDROGÊNIO EM DIFERENTES CONDIÇÕES

Carlos Henrique da Fonseca Marques

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

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro
Setembro de 2016

ESTUDO E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO ENSAIO DE FLEXÃO QUATRO
PONTOS NO AÇO INOXIDÁVEL SUPER 13Cr SOB O EFEITO DO HIDROGÊNIO
EM DIFERENTES CONDIÇÕES

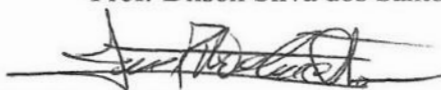
Carlos Henrique da Fonseca Marques

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

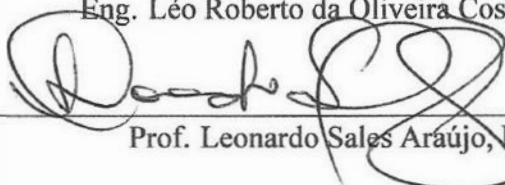
Examinado por:



Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.



Eng. Léo Roberto da Oliveira Costa, M.Sc.



Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO de 2016

da Fonseca Marques, Carlos Henrique

Estudo e simulação numérica do ensaio de flexão quatro pontos no aço inoxidável Super 13Cr sob o efeito do hidrogênio em diferentes condições/ Carlos Henrique da Fonseca Marques. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2016.

XIII, 69 p.: il.; 29, 7cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 63 – 69.

1. Aços Supermartensíticos. 2. Flexão em Quatro Pontos.
3. Hidrogênio. I. Silva dos Santos, Dilson. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Título.

*A todos meus amigos e família pelo
apoio nessa caminhada*

Agradecimentos

Agradeço, sobretudo, à minha família, minha avó Neuza, minha irmã Janainna, meu cunhado Bruno e minha afilhada Maria Júlia, pelo apoio durante meu caminho, não só da universidade como da vida, nos melhores e nos piores momentos, e nos pequenos gestos cotidianos.

Ao meu pai Marcelo e madrastra Amanda pelo incentivo na carreira de engenheiro e apoio em todo o curso, com conselhos e carinho, minha irmã Marcela e meu irmão Samuel.

Aos meus amigos de infância Pedro, Igor, Selim, Gabriel, Caio, Márcio, Yuri, Jonas, Lucas Che, Matheus Mansoldo, Matheus Bauerfeldt e Cauê pelos momentos juntos, pelas reflexões, pelas brincadeiras, elogios e incentivos.

Aos meus amigos da METALMAT que compartilharam de todos os momentos desde o clique básico, de aflição, de redenção, de alegrias, e muitos outros; e pelo incentivo e auxílio até no presente trabalho, em especial Isabela Horta, Augusto, Caio Natarelli, Felipe Al, Luiz Gustavo, Rodrigo Vitorino, Danilo, Daniel Castro, Felipe Deluca, Leonardo Rocha, Pedro Lima, Nathan, Lucas, Bruno Ribeiro, Bruno Penna, Luis Alberto, Gabriel, Darley, Adriano, João Pedro, Renan Calmon, Túlio, Vitor Alves, Vitor Andrade, Leandro e Sara Marques.

Aos amigos no intercâmbio, momento especial não só no ramo acadêmico como na vida no qual obtive crescimento pessoal, com menção muito especial a Bruno Albuquerque, Vicente Lucas, Rodrigo e Beatriz.

A todos os colegas de laboratório que me ajudaram de forma colossal no trabalho realizado, obrigado Leandro, Debora, Rafael, Manuel e Léo Roberto, que me auxiliou de forma excepcional como coorientador com visões, discussões, obtenção de dados e, sobretudo com conselhos para todo o andamento do estudo.

A todos os meus professores desse caminho longo e árduo de formação acadêmica, os quais me forneceram conhecimento para estar aqui nesse momento, e à UFRJ por me proporcionar o melhor ensino em engenharia metalúrgica que poderia ter.

Ao meu orientador Dilson Silva dos Santos por me proporcionar não só a oportunidade de apresentar este trabalho, mas pelo apoio e incentivo na minha carreira como engenheiro a partir de agora, e por me auxiliar até Grenoble, uma das experiências que jamais esquecerei. Do mais, seus conselhos sempre foram certos e contribuíram excelentemente para minha formação.

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

ESTUDO E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO ENSAIO DE FLEXÃO QUATRO
PONTOS NO AÇO INOXIDÁVEL SUPER 13Cr SOB O EFEITO DO HIDROGÊNIO
EM DIFERENTES CONDIÇÕES

Carlos Henrique da Fonseca Marques

Setembro / 2016

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Curso: Engenharia Metalúrgica

A incessante busca por materiais capazes de operar em ambientes corrosivos sem perda de propriedades que levem a fragilização motiva o estudo constante da interação do hidrogênio com a microestrutura de aços. Os aços inoxidáveis supermartensíticos possuem boa resistência mecânica junto a uma excelente resistência à corrosão, entretanto enfrentam problemas operacionais devido ao ambiente em que são empregados. O objetivo do trabalho consiste no estudo do aço inoxidável supermartensítico ou Super 13Cr e a influência do hidrogênio nas suas propriedades mecânicas em diferentes condições de hidrogenação (-1100 mV e -1300 mV). Ensaios mecânicos de tração e de flexão em quatro pontos para cada condição foram realizados, os quais suplementaram a teoria à cerca da fragilização por hidrogênio e da ocorrência da fratura. O método de elementos finitos foi utilizado para o cálculo das tensões e deformações e os resultados experimentais foram comparados através do programa comercial *Deform 3D*[®]. Uma perda de ductilidade apreciável em flexão foi observada nas condições hidrogenadas, com menores deformações e tensões para o início dos processos de falha, e uma nova metodologia foi abordada para o estudo da interação entre hidrogênio e o aço estudado.

Palavras-chave: Aço Inoxidável Supermartensítico, Flexão em Quatro Pontos, Fragilização por Hidrogênio, Análise Numérica.

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

NUMERICAL SIMULATION AND STUDY OF THE FOUR-POINT BENDING TEST
ON SUPER 13Cr STAINLESS STEEL UNDER DIFFERENT HYDROGENATION
CONDITIONS

Carlos Henrique da Fonseca Marques

September / 2016

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Course: Metallurgical Engineering

The endless search for materials able to operate in corrosive environments without loss of properties that leads to embrittlement motivates the continual study of the interaction of hydrogen with steel microstructures. Supermartensitic stainless steels display high mechanical resistance alongside excellent resistance to corrosion, however face operational problems due to their work environment. The aim of this work consists in the study of the supermartensitic stainless steel, or Super 13Cr, and the influence of hydrogen on the mechanical properties in different hydrogenation conditions (-1100 mV and -1300 mV). Mechanical tests of four-point bending and tensile stress were performed, which supplemented the theory about hydrogen embrittlement and fracture occurrence. The finite element method was used to calculate the stress and strain on each specimen, and experimental results were compared using the *Deform 3D*[®] software. A significant loss of ductility in bending was observed for the hydrogenated conditions, with lower strain and stress values at the start of the failure process, and a new methodology was discussed for the study of the interaction between hydrogen and the considered steel.

Keywords: Supermartensitic Stainless Steel, Four-point Bending Test, Hydrogen Embrittlement, Numerical Analysis.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
1. Introdução	1
2. Objetivos	3
2.1. Objetivo geral	3
2.2. Ojetivos específicos	3
3. Revisão Bibliográfica	4
3.1. O advento dos aços inoxidáveis	4
3.2. Os aços inoxidáveis supermartensíticos	5
3.2.1. Aplicações usuais	6
3.2.2. Processo de fabricação	7
3.2.3. Composição química	8
3.2.4. Microestrutura e tratamentos térmicos	10
3.2.5. A austenita retida e o revenimento	12
3.2.6. Precipitados e sua influência	14
3.3. O hidrogênio nos metais e ligas	16
3.3.1. A interação metal-hidrogênio	17
3.3.2. Solubilidade, permeabilidade e difusividade do hidrogênio	19
3.3.3. Os aprisionadores de hidrogênio	20
3.3.4. Fragilização pelo hidrogênio	23
3.4. Técnicas experimentais para o estudo do hidrogênio	25
3.4.1. Degrau potencioestático	27
3.5. Análise mecânica	32
3.5.1. O comportamento mecânico dos materiais	32
3.5.2. Teste de flexão	33
3.5.3. Flexão em quatro pontos	34
3.6. A análise numérica: o método do elementos finitos	35
4. Materiais e métodos	37
4.1. Materiais	37
4.2. Preparação das amostras	38

4.3. Métodos	38
4.3.1. Hidrogenação das amostras	38
4.3.2. Ensaio de tração uniaxial	39
4.3.3. Ensaio de Flexão em quatro pontos	40
4.3.4. Estudo numérico	41
4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	44
5. Resultados e discussão	45
5.1. Ensaio de tração uniaxial	45
5.2. Ensaio de flexão e simulação numérica	46
5.2.1. Apoios e suas influências ao ensaio	46
5.2.2. Ensaio de flexão quatro pontos	47
5.2.3. Estudo do campo de tensões e deformações	49
5.2.4. Análise fractográfica por MEV	54
6. Conclusão	60
7. Sugestões para trabalhos futuros	62
Referências Bibliográficas	63

Lista de Figuras

1. Classificação dos aços em função do teor de cromo em peso (Adaptado de [4]).	4
2. Taxa de corrosão em função da temperatura (Adaptado de [11]).	6
3. Expectativa de vida em função da temperatura (Adaptado de [13]).	7
4. Processo Mannesmann (Adaptado de [14]).	8
5. Influência do cromo na microestrutura (Adaptado de [17]).	9
6. Microestrutura no aço supermartensítico como temperado (Adaptado de [24]). .	11
7. Microestrutura do aço temperado e com duplo revenimento (Adaptado de [24]).	12
8. Variação da quantidade de austenita retida em função a temperatura de revenimento (Adaptado de [26]).	12
9. Relação do coeficiente de difusão do níquel na matriz martensítica e da temperatura de revenimento (Adaptado de [27]).	13
10. Propriedades mecânicas do aço supermartensítico em função da temperatura de revenimento (Adaptado de [26]).	13
11. Micrografia da fase χ : (a) precipitada nos contornos de grão da austenita e (b) no interior do grão (Adaptado de [37]).	16
12. Sítios intersticiais das estruturas cristalinas CCC e CFC (Adaptado de [42]). . .	17
13. Etapas de dissolução do hidrogênio em superfície metálica (Adaptado de [31]).	18
14. Exemplos de imperfeições aprisionadoras de hidrogênio (Adaptado de [52]). . .	21
15. Morfologia e natureza das interfaces da austenita retida: (a) grosseira e (b) em ripas (Adaptado de [54]).	23
16. Ilustração de célula de permeação eletroquímica (Adaptado de [31]).	26
17. Perfil do degrau potencioestático [67].	28
18. Curva de permeação com dois sigmoidais representada pelo potencial em função do tempo [69].	29
19. (a) Curva normalizada e (b) Curva deslocada em y (Adaptado de [69]).	30

20. Tipos de comportamento em função da curva tensão versus deformação (Adaptado de [15]).	32
21. Desenho esquemático do ensaio.	34
22. Tubo do aço Super 13Cr utilizado no trabalho.	37
23. Ilustração do tubo e disposição do corpo de prova de flexão extraído.	38
24. Corpo de tração com a delimitação na sua seção útil.	39
25. Foto panorâmica dos corpos de flexão hidrogenando.	39
26. Ilustração do corpo de prova utilizado neste trabalho (Adaptado de [36]).	40
27. Esquema da montagem do ensaio.	41
28. Rolos usados como apoios para o ensaio.	41
29. Geometria do corpo de flexão.	42
30. Implementação no <i>Deform 3D</i> [®] com os apoios menores e batentes.	42
31. Vista isométrica do trilho e apoio maiores.	42
32. Vista frontal do trilho e apoio maiores.	42
33. Segmento utilizado para o cálculo de tensões e deformações.	43
34. Curva tensão versus deformação de engenharia do Super 13Cr em diferentes condições.	45
35. Curva resposta para os diferentes apoios obtida via <i>Deform 3D</i> [®]	46
36. Curva resposta comparativa.	47
37. Curva da tensão nominal sofrida em flexão pelo deslocamento ou flecha.	48
38. Iso-superfícies de deformação para (a) como recebido, (b) hidrogenada com -1100 mV e (c) hidrogenada com -1300 mV.	50
39. Deformação plástica efetiva em função da altura do corpo de prova.	51
40. Tensão de <i>Von Mises</i> em função da distância do entalhe.	53
41. Taxa de deformação efetiva em função da distância do entalhe.	54
42. Fractografia contemplando o entalhe e a região fraturada de (a) como recebido, (b) hidrogenada com -1100 mV e (c) hidrogenada com -1300 mV.	55

43. Aproximação de 1000x da área de fratura do corpo de prova como recebido (a) próxima ao entalhe, (b) central e (c) zona compressiva.	56
44. Aproximação de 1000x da área de fratura do corpo de prova hidrogenado com -1100 mV (a) próxima ao entalhe e (b) central	57
45. Aproximação de 1000x da área de fratura do corpo de prova hidrogenado com -1300 mV (a) próxima ao entalhe, (b) central e (c) zona compressiva.	58

Lista de Tabelas

1. Tipos de aços supermartensíticos em função da composição.	5
2. Tabela comparativa entre as propriedades dos aços convencionais e dos Super 13Cr [13].	7
3. Exemplos de sítios aprisionadores e suas características (Adaptado de [31, 54–56]).	22
4. Coeficientes de difusão para diferentes tipos de aço (Adaptado de [44]).	31
5. Composição química.	37
6. Propriedades mecânicas.	37
7. Propriedades mecânicas obtidas pelas curvas.	45
8. Perda da ductilidade calculada pela curva.	49
9. Tamanho da zona plástica em cada condição.	51

1. Introdução

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

Com o avanço tecnológico e a necessidade de utilização de materiais que resistissem à corrosão intensa e mantivessem suas propriedades, modificações no que se refere à composição química foram realizadas com o intuito de aumentar o tempo de vida útil desses materiais. Por essa razão, foram introduzidos os aços supermartensíticos, ou Super 13Cr, com baixos teores de carbono e adições significativas de níquel e molibdênio. Devido a melhores resistências mecânica e à corrosão além de baixo custo, esses aços têm sido utilizados em substituição aos aços inoxidáveis superduplex nas *OCTG* [1, 2].

Contudo, mesmo que a combinação de elementos de liga tenha melhorado significativamente suas propriedades mecânicas, a presença desses aços em meios agressivos ao seu desempenho ainda causa problemas à indústria e necessita de investigação minuciosa. A influência do H_2S , por exemplo, sobre a microestrutura dos aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM), além de causar corrosão, é fonte de geração de hidrogênio, amplamente descrito na literatura sobre fragilização e alvo constante de pesquisas acerca da sua atuação nos materiais. As modificações microestruturais influenciadas pelo hidrogênio nos aços Super 13Cr causam problemas catastróficos devido à forte dependência de suas propriedades à sua microestrutura.

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

Amostras em diferentes condições foram hidrogenadas para avaliação da perda das propriedades mecânicas. O tempo de hidrogenação foi estimado de acordo com a difusividade do material, calculada por medidas experimentais determinadas em nosso laboratório. O método de hidrogenação utilizado foi o potencioestático-galvanostático, com potenciais aplicados de -1100 mV e -1300 mV, e ensaios mecânicos foram realizados tanto em tração quanto em flexão para avaliar a perda de ductilidade. Tais

potenciais geram hidrogênio em condições suficientes para absorção pela superfície do material. Essas condições são observadas na prática na aplicação de potenciais catódicos para proteção à corrosão nos tubos supermartensíticos [3].

Os resultados observados mostram uma queda significativa na ductilidade nessas condições por meio da modelagem numérica e do ensaio de flexão de quatro pontos. Os corpos de prova de flexão foram confeccionados com concentradores de tensão na forma de entalhe. A análise das tensões ao redor do concentrador de tensão foi realizada por programa comercial *Deform 3D*[®]. As informações dos testes de flexão foram cruzadas com a análise numérica com intuito de estimar as propriedades mecânicas associadas ao efeito do hidrogênio.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

O objetivo principal desse trabalho é estudar o efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas em flexão. Para isso foi utilizada uma metodologia para o ensaio de flexão em quatro pontos e análise numérica por método de elementos finitos. Desta forma, foi possível estudar a variação das propriedades mecânicas em função da severidade do ambiente de hidrogenação. O material de estudo foi o aço inoxidável supermartensítico.

2.2. Ojetivos específicos

- Avaliar a perda das propriedades mecânicas em flexão do aço Super 13Cr com a adição de hidrogênio.
- Estabelecer a melhor metodologia de flexão em função do tipo de apoio utilizado, taxa de deslocamento do travessão e tamanho do corpo de prova.
- Relacionar as análises experimentais, mecânicas e numéricas, e calcular as propriedades mecânicas como a perda da ductilidade, isso é, da tensão necessária à deformação plástica e seu campo de extensão até a fratura.
- Desenvolver corretamente etapas para uma metodologia e estipular aplicações dela em função dos problemas corriqueiros acerca do hidrogênio na indústria.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. O advento dos aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro e carbono que possuem cerca de 10% de cromo em solução, sendo tal quantidade a mínima necessária para a passivação em óxido na superfície do aço. Esta adição tem intuito de prevenir a oxidação em determinados ambientes. É apresentado na Figura 1 o efeito da adição de cromo na diminuição da corrosão por ano do aço. As possíveis fases presentes nos aços inoxidáveis podem ser martensita, ferrita e austenita, com sua microestrutura dependente dos elementos de liga presentes [4].

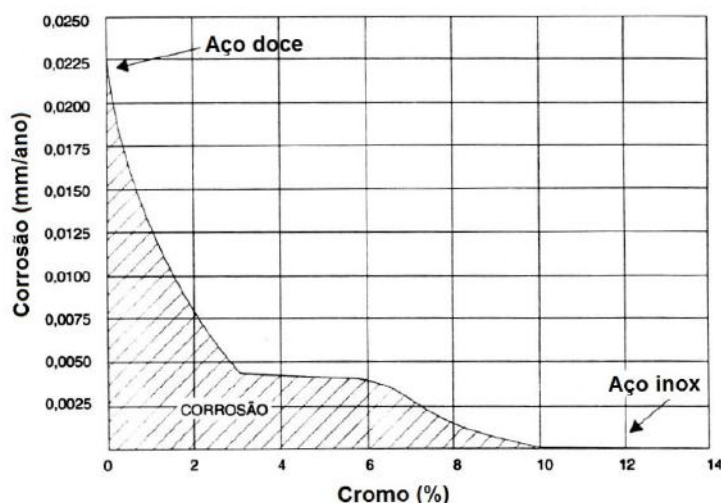


Figura 1: Classificação dos aços em função do teor de cromo em peso (Adaptado de [4]).

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

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

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

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

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

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

3.2. Os aços inoxidáveis supermartensíticos

O desenvolvimento dos aços Super 13Cr visa a necessidade de preencher a lacuna entre os convencionais aços 13Cr, com conhecidas limitações, e os aços de alto custo. Esses aços modificados possuem superior resistência ao CO_2 , alta resistência mecânica e tenacidade com a manutenção da resistência à corrosão sob tensão assistida por sulfeto (SSC) quando comparados aos convencionais. Eles têm boa soldabilidade e menor custo se comparado aos duplex, por exemplo [7, 10].

Os aços supermartensíticos, ou Super 13Cr, foram modificados com a adição de níquel e molibdênio e a redução de teor de carbono. Em termos quantitativos, esses elementos variam na faixa de 4% a 6% e de 1% a 2% respectivamente, com um teor máximo de 0,03% de carbono. Além disso, titânio e nióbio também podem ser adicionados com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão intergranular.

3.2.1. Aplicações usuais

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

De acordo com a norma NACE MR0175 [9], os poços petrolíferos *sour service* são aqueles cuja pressão parcial de H_2S ultrapassa 0,34 kPa, sendo um problema no que diz respeito à corrosão sob tensão induzida por sulfetos (*SSC*).

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

A Figura 2 ilustra a superior resistência à corrosão tanto generalizada quanto localizada do aço Super 13Cr quando comparado ao aço convencional 13Cr em elevadas temperaturas. É possível observar também a baixa susceptibilidade ao *SSC* em baixas temperaturas e com determinada quantidade de H_2S , porém com alto teor de cloreto [11]. É apresentada na Figura 3 a expectativa de vida em função da temperatura para esses aços.

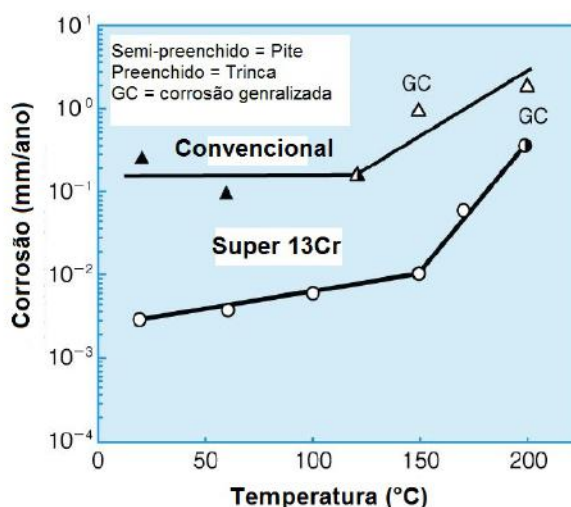


Figura 2: Taxa de corrosão em função da temperatura (Adaptado de [11]).

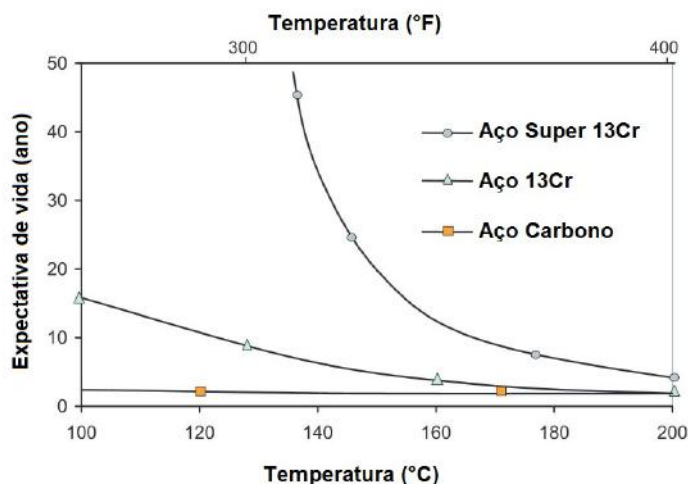


Figura 3: Expectativa de vida em função da temperatura (Adaptado de [13]).

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

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

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

3.2.2. Processo de fabricação

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

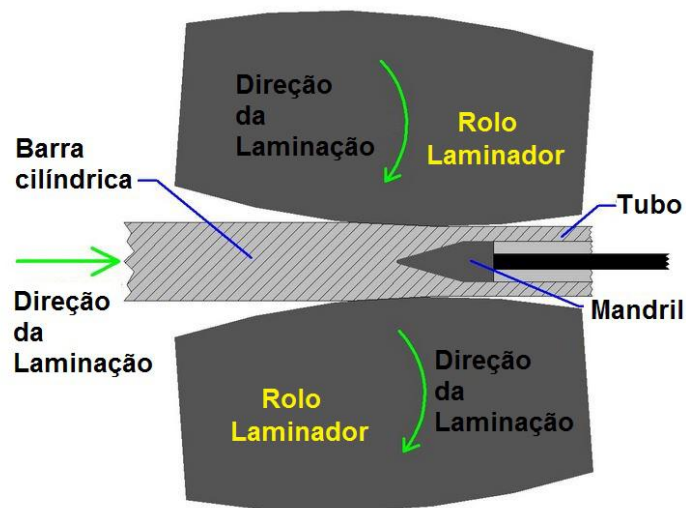


Figura 4: Processo Mannesmann (Adaptado de [14]).

Uma barra cilíndrica aquecida é disposta entre dois rolos laminadores que a rotacionam e aplicam uma tensão cíclica de compressão. Um mandril cônico exerce uma tensão na seção transversal, que é capaz de iniciar uma trinca longitudinal na barra 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, formando o tubo final. 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.

3.2.3. Composição química

Constituídos essencialmente por uma liga de ferro, carbono, cromo, níquel e molibdênio, com pequenas adições de outros elementos, os aços Super 13Cr necessitam de quantidade significativa de elementos gamagênicos para a obtenção de austenita e consequentemente martensita após têmpera. Adicionalmente, a melhora de propriedades mecânicas e a resistência à corrosão derivam do controle de elementos de liga adicionados:

- Cromo:

A principal função do cromo é a formação da camada passivadora que protege o aço da corrosão; a partir de 10% em peso, aproximadamente, essa característica é adquirida. Outro fator é a estabilização da ferrita, como mostra a Figura 5, aumentando também a formação de ferrita δ deletéria [16], porém tornando o campo austenítico mais estável até certo limite, fator importante na obtenção de martensita [17]. A adição de cromo a determinada quantidade retarda o fenômeno de sensibilização e adia o processo de precipitação de carbeto $Cr_{23}C_6$ [18].

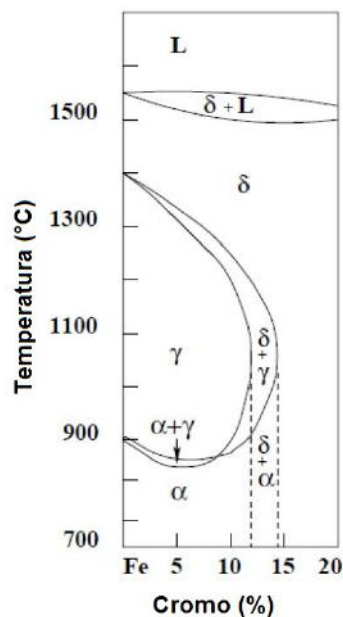


Figura 5: Influência do cromo na microestrutura (Adaptado de [17]).

- Níquel:

Em contrapartida, o níquel é um elemento altamente gamagênico, isto é, estabiliza a fase austenita. O níquel aumenta a temperabilidade do aço com a redução da temperatura de transformação martensítica M_s . A presença de cromo intensifica o fator gamagênico da adição do níquel e aumenta a resistência à corrosão [18].

O controle da quantidade de níquel a ser adicionado deve ser rigoroso, uma vez que a presença excessiva da austenita causa a permanência dessa fase a temperaturas inferiores a M_s , abaixo da temperatura ambiente. Essa austenita não transformada em martensita é amplamente chamada na literatura de austenita retida.

- Molibdênio:

O molibdênio apresenta característica alfacênica. A sua adição melhora a resistência à corrosão localizada em altas temperaturas, reduz a susceptibilidade à corrosão sob tensão induzida por sulfetos (SSC) [17, 18] e aumenta o endurecimento por solução sólida. Teores superiores a 3% em peso acarretam no surgimento de fases intermetálicas secundárias, sendo necessário o seu controle.

- Carbono:

O carbono é um efetivo endurecedor por solução sólida intersticial. Também é estabilizador de austenita, aumentando a temperabilidade da liga com o aumento do seu teor. Ele favorece a precipitação de carbeto com vanádio, titânio, nióbio *etc*, os quais contribuem para o aumento da resistência mecânica, porém em combinação com o cromo causam corrosão intergranular devido a sua retirada da solução sólida na matriz [17, 20].

- Outros elementos de liga:

Manganês é utilizado em substituição ao níquel devido ao seu fator gamagênico e custo menor, sendo adicionado em teores de até 2% em peso [17, 20].

O cobre melhora a ductilidade, aumenta a dureza e a resistência mecânica após o revenimento e também estabiliza a austenita [21].

Elementos como nióbio, titânio e vanádio são estabilizadores de ferrita e podem formar carbeto e/ou carbonitretos mais estáveis, evitando a formação de precipitados com carbono e cromo, que reduziriam a resistência à corrosão da liga [17, 20]. Um exemplo a se citar é o nióbio, que quando adicionado a um aço Super 13Cr combinado com um menor teor de nitrogênio, diminui a quantidade de precipitados ricos em cromo devido à preferência na combinação com o carbono [2].

Impurezas como enxofre e fósforo provenientes da aciaria devem sempre estar na menor quantidade possível, entre 50 ppm e 200 ppm, para a boa trabalhabilidade a quente e para evitar a corrosão sob tensão por sulfetos [11].

3.2.4. Microestrutura e tratamentos térmicos

Os aços supermartensíticos possuem elevada temperabilidade e sua microestrutura após resfriamento, partindo da temperatura de austenitização, resultará predominantemente em martensita.

Como mencionado anteriormente, dependendo da quantidade de elementos de liga, alterações na microestrutura podem ser observadas. Em geral, após tratamento térmico de revenimento em temperaturas intercríticas, os aços inoxidáveis supermartensíticos apresentam uma estrutura mista de martensita revenida e austenita retida na temperatura ambiente. Além da austenita retida, o tratamento de revenimento pode acarretar na precipitação de carbonitretos formados ao longo dos contornos das ripas da martensita.

A martensita do aço estudado tem morfologia de ripas finas de baixa dureza e boa tenacidade, contendo elevada densidade de discordâncias e distribuindo-se paralelamente umas às outras [22]. Song *et al.* [23] reportam que quando um tratamento de revenimento adequado é realizado, as propriedades mecânicas, como a tenacidade ao impacto e a ductilidade, podem ser melhoradas devido à formação de austenita retida.

A Figura 6 mostra a microestrutura de um Super 13Cr (AISM) na condição como temperado. É possível observar precipitados com morfologia retangular (Figura 6a), identificados como nitreto de titânio (TiN). Uma fina dispersão de precipitados pode ser observada na Figura 6b; alguns autores reportaram esses precipitados como carbetos de titânio (TiC). Excelentes propriedades mecânicas são encontradas nestes aços quando há uma fina precipitação desses carbetos. A precipitação desses, ainda, inibe o empobrecimento de cromo na matriz, sendo possível a sua precipitação no processo de revenimento do aço.

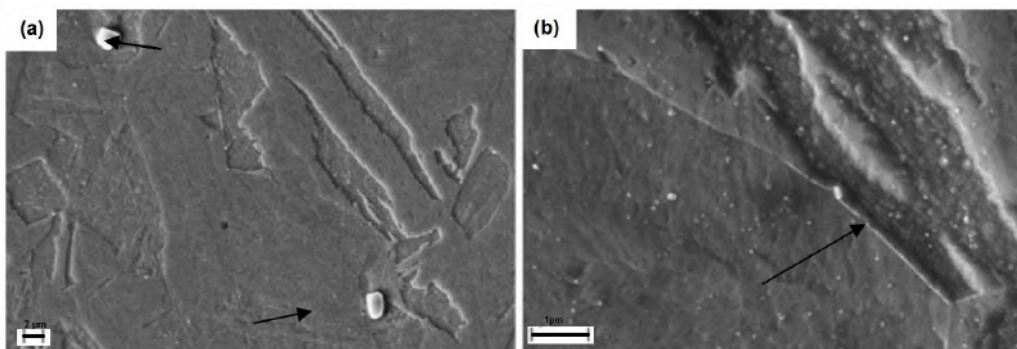


Figura 6: Microestrutura no aço supermartensítico como temperado (Adaptado de [24]).

A Figura 7 mostra a microestrutura de um aço supermartensítico após têmpera e dois revenimentos. Observa-se uma grande quantidade de austenita retida localizada nos contornos das ripas da martensita [24].

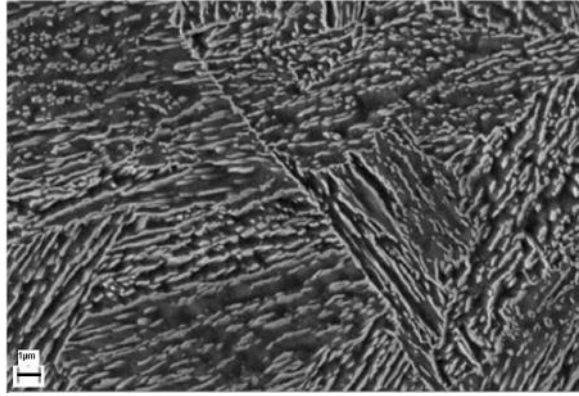


Figura 7: Microestrutura do aço temperado e com duplo revenimento (Adaptado de[24]).

3.2.5. A austenita retida e o revenimento

A austenita retida é formada durante têmpera ou após o revenimento a temperaturas intercríticas entre A_{c1} e A_{c3} e sua quantidade é dependente da composição química do aço, da temperatura e do tempo de tratamento. Em maiores temperaturas, mais austenita retida pode ser obtida, até certo limite no qual a austenita perde sua estabilidade e ocorre transformação em martensita frágil [25]. O efeito da quantidade de austenita retida com a temperatura de revenimento é apresentado na Figura 8.

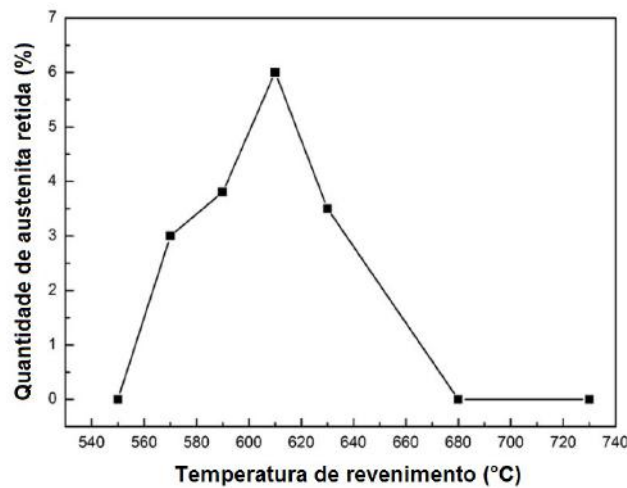


Figura 8: Variação da quantidade de austenita retida em função a temperatura de revenimento (Adaptado de [26]).

Wen *et al.* [27] reportam que a difusão dos elementos presentes no aço está ligada com a formação de austenita retida no material, seguindo a equação de *Arrhenius*, onde difusividade e temperatura estão relacionadas. É observado que como o coeficiente de difusão é baixo em temperaturas menores, e a partir de certa temperatura esse valor tem aumento exponencial. Na faixa de temperaturas inferiores há uma maior possibilidade de

formação de austenita retida do que a temperaturas superiores. A Figura 9 apresenta a variação do coeficiente de difusão do níquel com a temperatura de revenido.

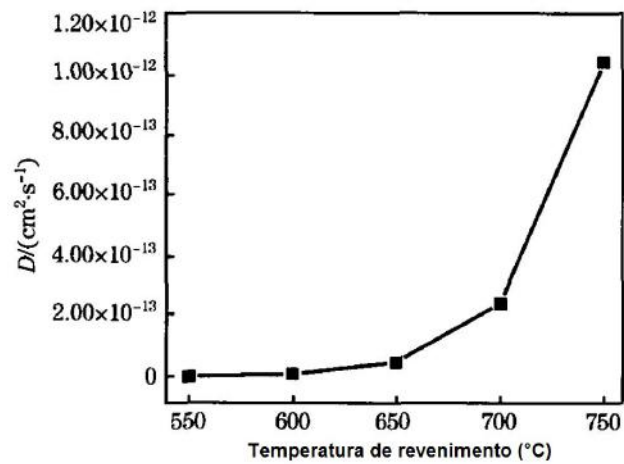


Figura 9: Relação do coeficiente de difusão do níquel na matriz martensítica e da temperatura de revenimento (Adaptado de [27]).

Como visto na microestrutura, a austenita retida está distribuída nos contornos de ripas e dispersa finamente na matriz, e tem sido relatada como efetiva na promoção da ductilidade e tenacidade, embora em detrimento da resistência mecânica, como pode ser visto na Figura 10.

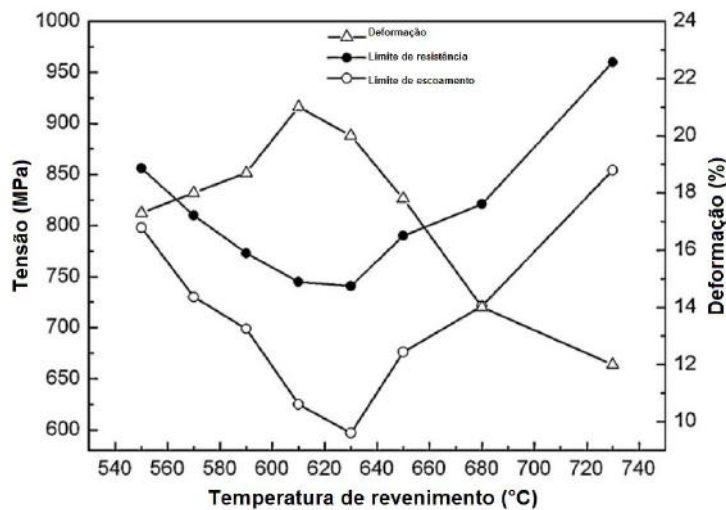


Figura 10: Propriedades mecânicas do aço supermartensítico em função da temperatura de revenimento (Adaptado de [26]).

Como observado na Figura 10, até certa temperatura há o aumento da ductilidade e uma diminuição dos limites de escoamento e tensão máxima, causados pela quantidade de austenita retida presente na microestrutura. Entretanto, o efeito do aumento da densidade

de discordâncias deve ser considerado, pois ele promove ganho na resistência e perda de ductilidade.

É bem estabelecido que as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão são influenciadas pelas condições de revenimento utilizadas e, conseqüentemente, do teor de austenita retida presente, além de outros fatores [22].

3.2.6. Precipitados e sua influência

Os precipitados desempenham papel importante nas propriedades mecânicas. As suas morfologias, distribuição, composição, quantidade e tamanho estão associadas a essas propriedades, à resistência a corrosão e à susceptibilidade à fragilização por hidrogênio. Diversos elementos de liga podem formar compostos intermetálicos deletérias como as fases σ e χ e/ou carbonitretos e carbeto, com o nitrogênio e carbono atuando como forma de evitar perda de cromo em solução.

- M_7C_3 :

O M_7C_3 é um precipitado que possui estrutura hexagonal e rica em cromo e ferro. É considerado como carbeto secundário, se decompondo em outros mais estáveis em temperaturas. Sendo assim, sua presença está condicionada a temperaturas mais elevadas, em torno de 500 °C, onde podem coexistir com outros precipitados, como o $M_{23}C_6$ [28, 29].

- $M_{23}C_6$:

O $M_{23}C_6$ é formado durante o revenimento ou devido à dissolução de outros precipitados. Ocorre em altas temperaturas e necessita de tempo suficiente para nucleação e crescimento. Logo, esse precipitado é considerado metaestável em baixas temperaturas. Possui uma estrutura cúbica de face centrada com alta solubilidade de ferro e manganês, sendo rico em cromo. A precipitação desses carbeto nos contornos de grão influencia a resistência à corrosão, a sensitização e os danos por hidrogênio, além de reduzir a dureza do material. A morfologia desses precipitados depende do tipo de contorno onde ocorre a precipitação e da temperatura [30–32].

- M_6C :

O M_6C pode ser formado através da transformação do $M_{23}C_6$. Ele é rico em molibdênio e possui boa solubilidade de ferro, cromo e vanádio. Normalmente

apresenta-se como um precipitado ternário, com um teor de ferro em torno de 40% e estrutura cúbica de face centrada [29, 33].

- $M_2(C,N)$:

Estes carbonitretos se precipitam nos Super 13Cr durante o revenimento. A presença de nitrogênio e molibdênio causa o aumento da formação desse precipitado em detrimento dos precipitados $M_{23}C_6$ e M_7C_3 . Com a precipitação do $Cr_2(C, N)$ ocorre a perda do cromo da solução sólida e uma diminuição da resistência à corrosão é observada [34].

- Nb, Ti (C, N):

Os carbeto e carbonitretos de titânio e nióbio são usualmente encontrados nos aços supermartensíticos. Essa precipitação é desejável nesses aços, pois evita a formação de precipitados ricos em cromo, promovendo efeitos muito positivos sobre resistência à corrosão. Somado a isso, são observadas melhorias nas propriedades mecânicas, como o aumento da energia de impacto. Esse aumento se deve ao fato dos precipitados finamente dispersos na matriz promoverem o refino do grão [35]. Nagao *et al.* [36] citam o efeito de nanoprecipitados (Ti, Mo)C como benéfico no combate à fragilização por hidrogênio nos aços martensíticos com morfologia em ripas, aumentando o número de aprisionadores de hidrogênio até a saturação desses, onde a susceptibilidade à fragilização retorna. Entretanto, precipitados como TiN grosseiros podem atuar como sítio para nucleação e propagação de trinca nos aços, além de apresentar um efeito negativo sobre a energia ao impacto.

- Fase χ ($Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$):

O aparecimento dessa fase é dependente do teor de cromo e de molibdênio nos aços inoxidáveis de alta liga e baixo carbono, ocorrendo particularmente nos contornos de grãos da austenita e em discordâncias. Esta fase é frágil e apresenta estrutura cúbica de corpo centrado, e sua precipitação ocorre em temperaturas baixas, entre 500 e 800°C. Quando maior o tempo de envelhecimento, maior o tamanho médio da partícula da fase χ [37, 38].

Quando precipitada nos contornos de grãos, há redução do teor de cromo, fato que leva à corrosão intergranular. Além disso, sua precipitação causa perda do limite de escoamento devido ao empobrecimento de elementos em solução sólida. Esses fatores tornam a fase χ no indesejável material [37].

A fase χ surge previamente à fase σ , atuando como núcleo para sua precipitação. A fase χ é termodinamicamente instável e, ao se iniciar a precipitação da fase σ , ela se solubiliza lentamente na estrutura de σ [39]. A Figura 11 apresenta micrografias mostrando a fase χ precipitada nos contornos e no interior do grão.

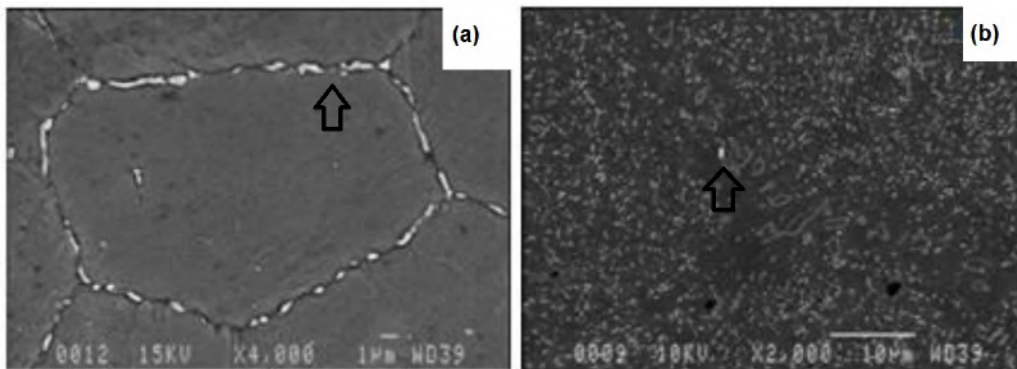


Figura 11: Micrografia da fase χ : (a) precipitada nos contornos de grão da austenita e (b) no interior do grão (Adaptado de [37]).

- Fase σ :

É uma estrutura tetragonal composta principalmente por ferro, cromo e molibdênio, além de silício, todos alfacênicos [40]. Em presença de ferrita δ , rica em elementos formadores da fase σ e é pobre nos estabilizadores de austenita, é observada maior chance de precipitação da fase, podendo ser encontrada na interface δ - γ ou δ - δ em tratamento térmico com elevadas temperaturas. A sua precipitação causa o empobrecimento da matriz em cromo, molibdênio *etc*, e está associada à perda de ductilidade, tenacidade e de resistência à corrosão [41].

Um controle adequado na formação da ferrita δ e contribuinte na formação da fase σ torna-se necessária.

3.3. O hidrogênio nos metais e ligas

Por ser um átomo pequeno, o hidrogênio se difunde facilmente pela estrutura cristalina dos materiais através dos interstícios de forma mais rápida que qualquer outro átomo intersticial ou substitucional. Sua massa colabora para uma menor energia de ativação para a difusão e um elevado coeficiente de difusão. Sua locomoção se dá pela forma iônica (H^+), preferencialmente nos sítios octaédricos nas estruturas CFC (cúbica de face centrada) da austenita e tetraédricos de CCC (cúbica de corpo centrado) da ferrita, representados na Figura 12 [42]. A estrutura TCC (tetragonal de corpo centrado) da martensita se origina do cisalhamento de planos em distâncias menores que as

interatômicas durante resfriamento com distorção da rede e inclinação dos sítios da estrutura CCC.

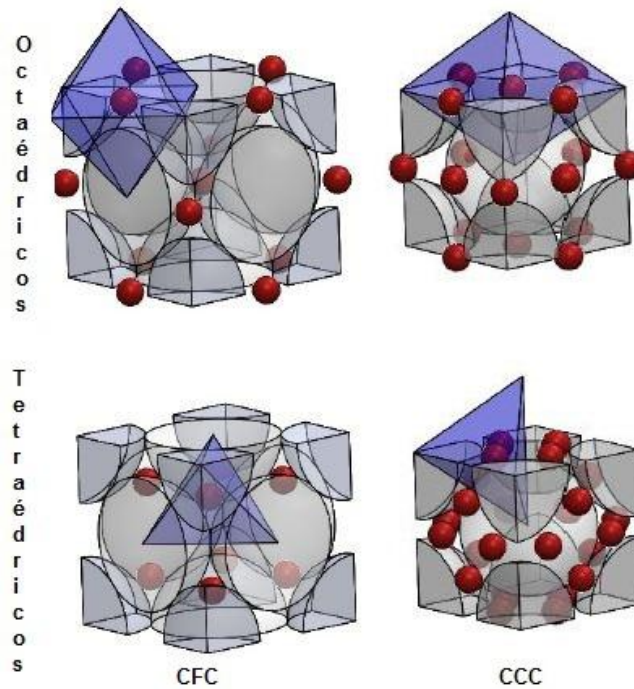


Figura 12: Sítios intersticiais das estruturas cristalinas CCC e CFC (Adaptado de [42]).

Sob a óptica da estrutura cristalina, a solubilidade do hidrogênio na austenita é maior do que na ferrita. Isso ocorre porque o tamanho do interstício octaédrico da estrutura cristalina cúbica de face centrada é significativamente maior do que o interstício tetraédrico da estrutura cúbica de corpo centrado, resultando em uma maior solubilidade, porém a energia de ativação para o salto de sítio octaédrico para outro sítio octaédrico é elevada, o que resulta em um baixo coeficiente de difusão. Na microestrutura martensítica, a taxa de difusão do hidrogênio está entre a da ferrita e da austenita [42–44].

3.3.1. A interação metal-hidrogênio

A interação metal-hidrogênio primeiramente acontece na superfície. Um meio rico em hidrogênio (exemplo, meios corrosivos com H_2S), promove a dissociação e entrada do hidrogênio na superfície do material. O transporte do hidrogênio é feito em etapas: convecção (do íon ou gás na direção da superfície), adsorção física (ou fisissorção), adsorção química (ou quimissorção), penetração através da superfície e difusão [45].

A partir da molécula de gás, a absorção do hidrogênio na rede do metal deve ser precedida pela adsorção da molécula na superfície, dissociação em átomos adsorvidos, absorção e, finalmente, a difusão. A cinética de cada uma das etapas depende fortemente da textura superficial e da quantidade e distribuição das impurezas e em geral uma ou mais podem controlar a cinética global do processo de dissolução do hidrogênio no metal. Por via eletroquímica, se o hidrogênio iônico é forçado para a superfície metálica, a etapa da dissociação na superfície não é necessária [46, 47]. A Figura 13 ilustra as etapas descritas.

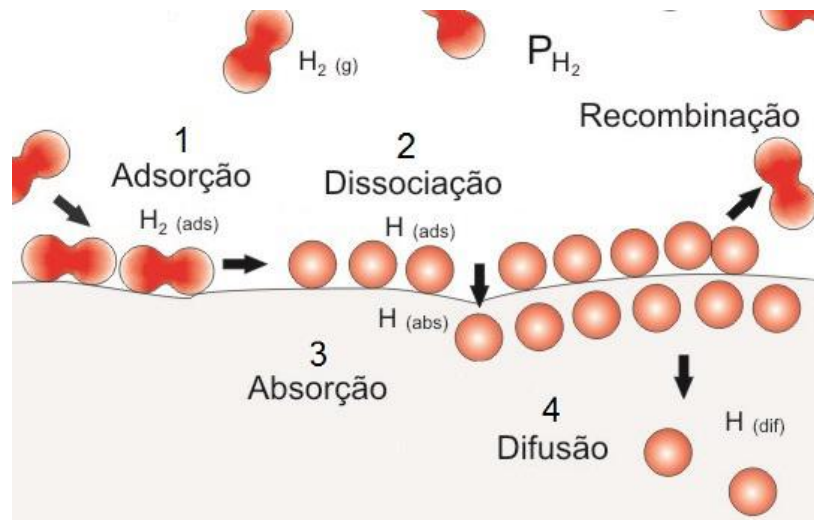
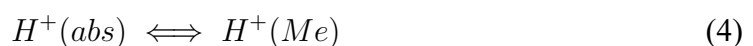


Figura 13: Etapas de dissolução do hidrogênio em superfície metálica (Adaptado de [31]).

É observada na Figura 13 a convecção até a superfície metálica, seguindo da adsorção pela interação eletrostática de *Van der Waals* (interação física), posterior compartilhamento eletrônico com os átomos da superfície (química) e dissociação. Depois os átomos são absorvidos na subsuperfície para assim se difundirem para dentro do metal pelos sítios de menor energia. Entre as etapas de dissociação e absorção pode ocorrer a recombinação.

As reações referentes a cada etapa estão expressas nas Equações 1 a 4 a seguir [31]:



3.3.2. Solubilidade, permeabilidade e difusividade do hidrogênio

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

Para determinar a solubilidade, pode ser utilizada a relação de *Arrhenius*, onde o hidrogênio em meio aquoso está em contato com o metal. A solubilidade pode ser definida pela Equação 5 [48]:

$$S = S_0 \times e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \quad (5)$$

Onde:

- S é a solubilidade e S_0 é a constante de solubilidade.
- R é a constante dos gases, T é a temperatura e ΔH é a variação da entalpia.

Quando a difusão é a etapa controladora do processo de transporte do hidrogênio, é possível estimar o perfil de concentração de hidrogênio dissolvido no material pela solução da equação de *Fick* desprezando o tempo das outras etapas do processo [49]. As grandezas que descrevem o processo podem ser encontradas ao serem resolvidas as equações da primeira e segunda lei de [50].

A primeira lei de *Fick* considera a relação entre o gradiente de concentração ∇c e o fluxo de átomos transportados (J) [45]. Considerando uma condição unidimensional para efeitos de generalização, a lei é expressa por:

$$J = -D \times \frac{\delta c}{\delta x} \quad (6)$$

Onde:

- D é a difusividade.
- $\delta c/\delta x$ é o gradiente da concentração na direção x.

A difusividade é um processo termicamente ativado e, portanto, segue uma relação com a temperatura do tipo de *Arrhenius* [48]. Estes parâmetros podem ser expressos como sendo:

$$D = D_0 \times e^{\frac{-E_d}{RT}} \quad (7)$$

Onde:

- D_0 é a constante de difusão.
- E_d é a energia de ativação da difusão.

Por fim, a permeabilidade de hidrogênio é geralmente definida como o transporte de átomos em estado estacionário através de um material sobre o qual é aplicado um gradiente de pressão [48]. Supondo uma condição de estado estacionário em uma placa semi-infinita, a primeira lei de *Fick* para a difusão pode ser reescrita como:

$$J_{\infty} = \frac{D \times (c_{x=0} - c_{x=L})}{L} \quad (8)$$

Onde:

- c é a concentração.
- L é a espessura.

Usando o equilíbrio químico para um gás real e supondo que a pressão parcial de hidrogênio é nula em um dos lados da placa, o fluxo difusional pode ser expresso como demonstrado pela equação a seguir [48]:

$$J_{\infty} = \frac{D \times S}{T} \times f^{0,5} \quad (9)$$

Onde:

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

Assim como a difusividade, a permeabilidade (ϕ) é um processo termicamente ativado e, portanto, segue uma equação semelhante à de *Arrhenius*, sendo expressa como:

$$\phi = \phi_0 \times e^{\frac{-E_{\phi}}{RT}} \quad (10)$$

Já que a permeabilidade é caracterizada pelo produto $D \times S$, a solubilidade (S) pode ser determinada a partir da razão entre medições diretas da permeabilidade e difusividade [48]:

$$S = \frac{\phi_0}{D_0} \times e^{\frac{-(E_{\phi} - E_D)}{RT}} \quad (11)$$

3.3.3. Os aprisionadores de hidrogênio

O hidrogênio não somente ocupa os sítios intersticiais, como também locais na microestrutura onde existam regiões de maior energia, tais como: lacunas, discordâncias, átomos de soluto, contornos de grão, precipitados, entre outros, os quais podem promover o aprisionamento do hidrogênio [51].

O hidrogênio não está homogeneamente distribuído dentro dos materiais, podendo estar segregado em imperfeições como as da Figura 14.

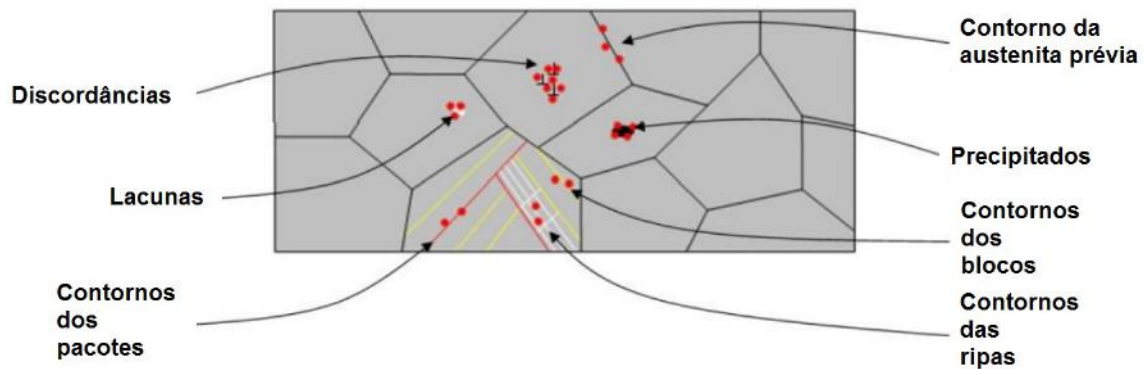


Figura 14: Exemplos de imperfeições aprisionadoras de hidrogênio (Adaptado de [52]).

As principais consequências do aprisionamento repercutem no aumento da solubilidade aparente, diminuição de coeficiente de difusão aparente (aumentando o tempo de difusão), mudança na cinética de penetração e promoção do aumento de concentração local, favorecendo mecanismos de fragilização [31].

Os sítios aprisionadores podem ser classificados em função de sua reversibilidade, considerando o tempo de permanência médio do hidrogênio nele. Eles podem ser reversíveis se a liberação do hidrogênio ocorrer devido a uma baixa variação de temperatura ou concentração. Já os irreversíveis atuam como sumidouros de hidrogênio, pois o tempo de permanência é maior que o de difusão; um exemplo disso são lacunas, onde somente em altas temperaturas há a liberação do hidrogênio [31].

Outra classificação dos sítios é baseada na energia de ligação do sítio aprisionador com o átomo de hidrogênio: quanto maior a energia de ligação do hidrogênio com o sítio, maior será a temperatura para liberá-lo do aprisionamento. Essa classificação apresenta essencialmente três classes de aprisionadores [53]:

- **Aprisionadores fracos:**

Nesta categoria estão as discordâncias, as quais possuem energia de ligação em torno de 20 kJ/mol. Também podem ser incluídos os átomos de soluto como o cromo e o molibdênio, que apresentam energia de ligação equivalente à metade da energia das discordâncias.

- **Aprisionadores intermediários:**

Estão incluídos nesta categoria as ripas da martensita e os contornos de grão da austenita prévia, que possuem energia de ativação de aproximadamente 50 kJ/mol.

- Aprisionadores fortes:

Estão nesta classe inclusões não metálicas, partículas esféricas, interface das ripas martensíticas e contornos de grão da austenita prévia, além da segregação de finos precipitados e impurezas. A energia de ativação está em torno de 100 a 120 kJ/mol. Essa alta energia garante que o hidrogênio fique aprisionado a elevadas temperaturas.

A Tabela 3 apresenta a energia de ativação e temperatura máxima para a liberação do hidrogênio para diferentes aprisionadores. Baseados nas energias descritas anteriormente são listados os aprisionadores reversíveis e irreversíveis reportados na literatura.

Tabela 3: Exemplos de sítios aprisionadores e suas características (Adaptado de [31, 54–56]).

Tipo de sítio	Temperatura de Pico (°C)	Energia de Ativação (kJ/mol)	Material
Aprisionadores reversíveis			
Contorno de grão	112	17,2	Ferro puro
Discordâncias	215	26,8	Ferro puro
Micro vazios	305	35,2	Ferro puro
Lacunas	-	38,0-48,0	-
Austenita retida	220	-	Aço alto carbono
TiC (coerente)	-	46,0	-
TiC (semicoerente)	230	55,8	Aço baixo carbono
Interface ferrita-cementita	120	18,4	Aço médio carbono
Discordâncias	205	-	Aço médio carbono
Discordâncias em aresta	-	26,8	-
Discordâncias em espiral	-	20,0-30,0	-
Martensita	-	30,0	-
V ₄ C ₃ (coerente)	220	30,0	Aço baixo e alto carbono
Aprisionadores irreversíveis			
TiC (incoerente)	710	86,9	Aço médio carbono
MnS	495	72,3	Aço baixa liga
Cementita (incoerente)	-	84,0	Aço médio carbono
Austenita retida	600	55,0	Aço dual phase
Discordâncias Mistas	-	58,6	-

Muitos dos aprisionadores mencionados na Tabela 3 estão presentes na microestrutura dos aços Super 13Cr. Esses são fontes de aprisionamento que podem causar fragilização local do material e iniciação de uma trinca, como interfaces entre fases e precipitados, austenita retida, contornos de ripas, discordâncias *etc* [57].

Outro aprisionador a se mencionar são os precipitados de titânio (que podem ser relacionados a outros tipos de elementos como nióbio e vanádio) que, em função da sua natureza, podem aprisionar de forma irreversível o hidrogênio. Diversos estudos reportam que esses aprisionadores podem ser benéficos ou maléficos à fragilização. Isso está relacionado com a sua quantidade, sua incoerência e de seu tamanho [36, 58].

Algo semelhante ocorre para a austenita retida, onde sua coerência com a matriz ditará a reversibilidade do aprisionamento. Quanto maior a coerência, maior a tendência à reversibilidade, conseguindo menores energias de liberação e menores temperaturas de dessorção (Figura 15). Esse fator decorre do caminho de difusão do hidrogênio, no qual a austenita dispersa finamente promove caminhos mais longos e mais aprisionamentos quando comparado com austenita em ilhas grosseiras. Em relação à resistência à fratura, são preferíveis caminhos mais curtos para retardar a propagação da trinca [44].

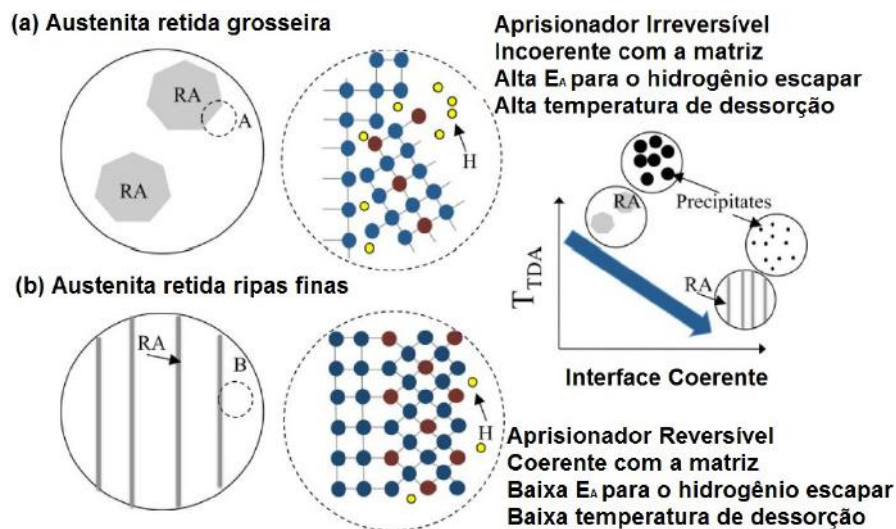


Figura 15: Morfologia e natureza das interfaces da austenita retida: (a) grosseira e (b) em ripas (Adaptado de [54]).

3.3.4. Fragilização pelo hidrogênio

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

O fenômeno de fragilização ocorre em baixas temperaturas, sendo habitual a sua ocorrência à temperatura ambiente. Ela é descrita como a falha prematura de equipamentos em ambientes contendo hidrogênio a faixa de temperaturas inferiores. A falha se deve pela perda de resistência mecânica e ductilidade devido à absorção do hidrogênio, sua difusão no material e possível aprisionamento em defeitos, contornos, discordâncias *etc.*

O acúmulo de hidrogênio na estrutura promove a redução das forças das ligações interatômicas e causa condições propícias à nucleação e propagação de trincas até a fratura. Elas não são de fácil detecção e podem tornar a falha catastrófica [62].

As ligas martensíticas e supermartensíticas possuem alta susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio, perdendo sua ductilidade e comprometendo a vida útil desses materiais. Mecanismos para explicar esse fenômeno têm sido propostos; a seguir, alguns deles são definidos e descritos:

- Aumento da mobilidade de discordâncias:

O aumento da mobilidade de discordâncias decorre da redução da barreira de energia elástica presente entre discordâncias vizinhas, resultando em uma interação com o hidrogênio. A movimentação ocorre mais facilmente na presença do hidrogênio [63].

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

Desenvolvida por Oriani [64], trata-se de um mecanismo no qual o hidrogênio intersticial reduz as forças de coesão por dilatação da rede atômica e, por consequência, a energia a fratura. A adsorção no hidrogênio gasoso ocorre na ponta da trinca e, após a sua dissociação no interior do material, a fratura inicia na região de deformação hidrostática maior.

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

É caracterizada pelo favorecimento da movimentação das discordâncias nos planos cristalográficos preferenciais na ponta da trinca devido à presença de hidrogênio atômico [65]. Há coalescência de microvazios ao longo desses planos, causando a fratura devido ao aumento da plasticidade local.

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

É definida como a fratura plana que ocorre quando o hidrogênio se difunde pelo aço e se combina na forma molecular em sítios aprisionadores. Nesses, a

recombinação gasosa do hidrogênio aumenta a pressão local, podendo nuclear trincas que conseqüentemente levam à falha da estrutura. Os sítios capazes de gerar essa fragilização são aqueles de alto teor de impurezas, como inclusões [9].

- *Hydrogen Induced Stress Cracking (HISC)*:

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

- *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 H_2S , que contribui para o aumento na taxa de corrosão em solução aquosa e no retardo da recombinação do hidrogênio [9]. Nesse mecanismo, 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* onde as trincas são formadas perpendicularmente à tensão principal (residual ou aplicada), empilhando-se na direção da espessura do material. Sua presença é recorrente em materiais soldados [9].

- Também é citada a proteção catódica como forma de resguardar as estruturas metálicas e eliminar a corrosão. Contudo, o hidrogênio é reduzido na superfície como parte dessa proteção, o que pode ser uma fonte para a fragilização por hidrogênio. O potencial aplicado no sistema de proteção de tubulações está entre -1050 mV e -1100 mV [66].

3.4. Técnicas experimentais para o estudo do hidrogênio

Atualmente, existem inúmeras técnicas de estudo da interação do hidrogênio com o metal, como a polarização potenciodinâmica, dessorção à temperatura programada para estudo mais profundo de aprisionamento *etc.* Entretanto, uma das técnicas experimentais mais utilizadas para obtenção dos parâmetros de interação do hidrogênio e metal é a permeação eletroquímica.

A facilidade de montagem, baixo custo e flexibilidade são predominantes na escolha desse método, porém seu grande limitante é a sua inviabilidade em testes que utilizem temperaturas distintas da ambiente, quando ele é feito com solução aquosa. Em 1973 Boes e Züchner [67] reportaram as soluções matemáticas que possibilitaram o cálculo dos parâmetros de difusividade, solubilidade e permeabilidade de um gás numa membrana metálica. Esta solução é usada até hoje por muitos autores.

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

A técnica de permeação consiste na utilização de uma amostra em forma de película como barreira entre dois vasos, que serão preenchidos com uma solução eletrolítica. A partir da dissociação das moléculas da solução são originados os íons de hidrogênio. No lado do compartimento de geração é aplicado ou um potencial catódico ou uma corrente catódica, gerando hidrogênio na superfície do material, sendo este absorvido e permeado através da membrana metálica. No compartimento de detecção (outro lado da célula), o hidrogênio é quantificado obtendo o fluxo através de um potencial fracamente anódico, oxidando assim o hidrogênio. Na Figura 16 temos um exemplo de célula eletroquímica.

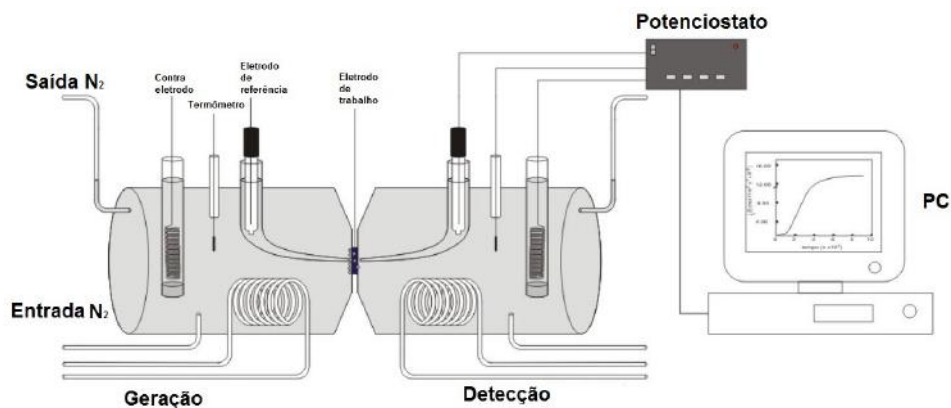


Figura 16: Ilustração de célula de permeação eletroquímica (Adaptado de [31]).

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

$$J = \frac{I}{F \times A} \quad (12)$$

Onde:

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

3.4.1. Degrau potenciostático

O ensaio do tipo degrau é uma técnica de permeação eletroquímica que consiste na exposição de uma face da amostra em meio aquoso eletrolítico, aplicando um potencial constante de um lado e deixando o outro em circuito aberto. Quando se atinge o regime estacionário, o potencial é incrementado de $+\Delta E$. O resultado final são as subsequentes curvas de permeação.

No compartimento de detecção, a concentração de hidrogênio varia com o tempo e, desse modo, não há aplicação de potencial anódico. A evolução do potencial é medida por meio de monitoramento do potencial de circuito aberto entre a amostra e o eletrodo de referência.

A variação de potencial do sistema é causada pela chegada do hidrogênio no lado de detecção, sendo seu avanço regido pela difusão dos átomos de hidrogênio. A relação entre a concentração e o potencial aplicado é como descrito pela equação de *Nernst* [68].

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(1 + \frac{\Delta C}{C_0} \right) \quad (13)$$

Onde:

- E é o potencial observado.
- ΔC é a variação de concentração.
- E_0 é o potencial padrão.
- C_0 é a concentração inicial.

No experimento de degrau potenciostático não há aplicação de potencial anódico, o hidrogênio é mantido na superfície da amostra não existindo força externa atuando na sua remoção. São apresentadas abaixo as condições de contorno aplicadas a esta técnica:

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=s,0} = 0 \quad (14)$$

As condições iniciais são:

$$\begin{aligned} t = 0 : C &= C_0 & \text{para } 0 \leq x \leq s \\ e \\ t > 0 : C_1 &= C_0 + \Delta C & e \end{aligned} \quad (15)$$

A solução da equação com as condições de contorno aplicadas é apresentada em 16.

$$C(x,t)-C_1 = \Delta C \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{2s} \exp \left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4s^2} \right) \right] \quad (16)$$

A solução para $x = s$ é dada pela Equação 17:

$$C(x,t)-C_1 = \Delta C \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4s^2} \right) \right] \quad (17)$$

A Figura 17 apresenta o perfil da solução analítica de toda a técnica descrita, evidenciando a região transiente do hidrogênio e estacionária (reta horizontal), na qual a concentração do hidrogênio na geração é igual a da detecção.

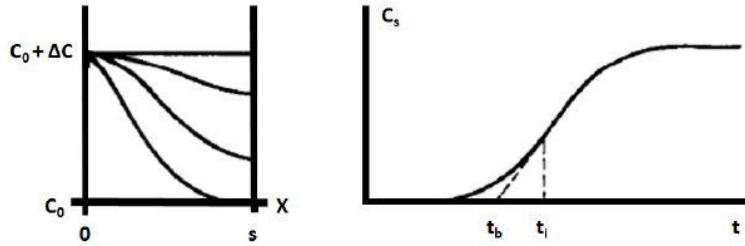


Figura 17: Perfil do degrau potenciostático [67].

Sendo t_i , o tempo no qual há mudança da inclinação da curva e t_b (*breakthrough time*), o tempo obtido a partir da intersecção da tangente ao ponto de inflexão. O tempo t_b pode ser usado para o cálculo da difusão aparente do material seguindo Equação 18 abaixo [67]:

$$t_b = 0,76 \times \frac{s^2}{\pi^2 \times D} \quad (18)$$

Molter [69] utilizou a técnica de permeação eletroquímica de degrau potenciostático em amostras com espessuras próximas a 300 μm . Ambos os lados anódico e catódico foram preenchidos com solução de NaOH 0,1 M como solução eletrolítica, de forma a gerar o hidrogênio que será adsorvido na superfície do metal, sendo aplicados dois potenciais distintos de -1100 mV e -1300 mV.

Na preparação das amostras é importante considerar a direção do corte dos corpos de prova em relação à direção de laminação, pois o alongamento dos grãos reflete em uma anisotropia dos valores de difusividade. Neste estudo, foram utilizados corpos de prova cortados paralelamente à direção de laminação, buscando um caminho de difusão mais homogêneo [44]. A curva apresentou um aspecto típico do ensaio de degrau potenciostático (Figura 18).

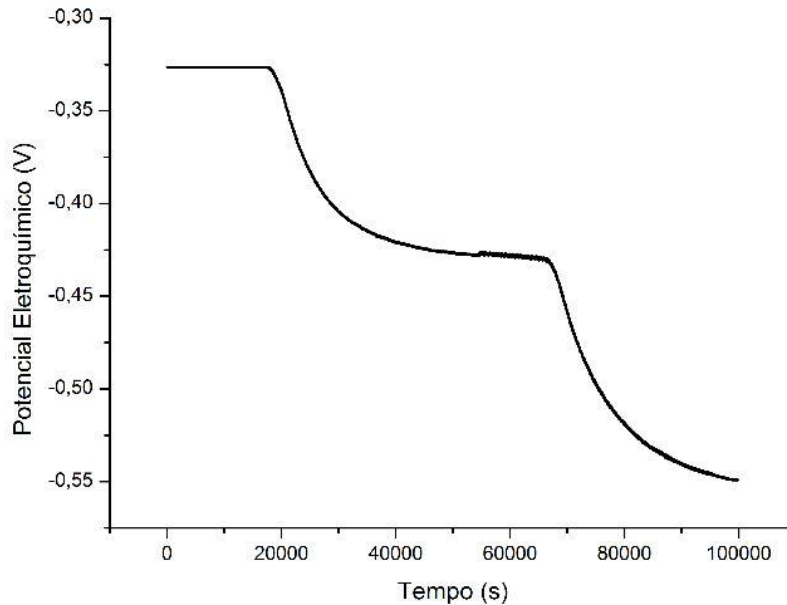


Figura 18: Curva de permeação com dois sigmoidais representada pelo potencial em função do tempo [69].

Através dos dados da medida experimental apresentados na Figura 18 foi possível determinar o valor de t_b pelo método da intersecção das tangentes e estimar o coeficiente de difusão aparente (Equação 18). Após um incremento de potencial, a curva de permeação atinge um segundo patamar e, devido a esse incremento, há uma maior absorção de hidrogênio, entrando no estado transiente de novo. A partir disso, temos um novo valor de t_b diferente do primeiro obtido, em função do preenchimento parcial dos aprisionadores.

Para o cálculo do coeficiente de difusão aparente foi necessária a normalização da curva e a translação no eixo y, conforme observado abaixo para o primeiro patamar da curva com o potencial constante de -1100 mV (Figura 19).

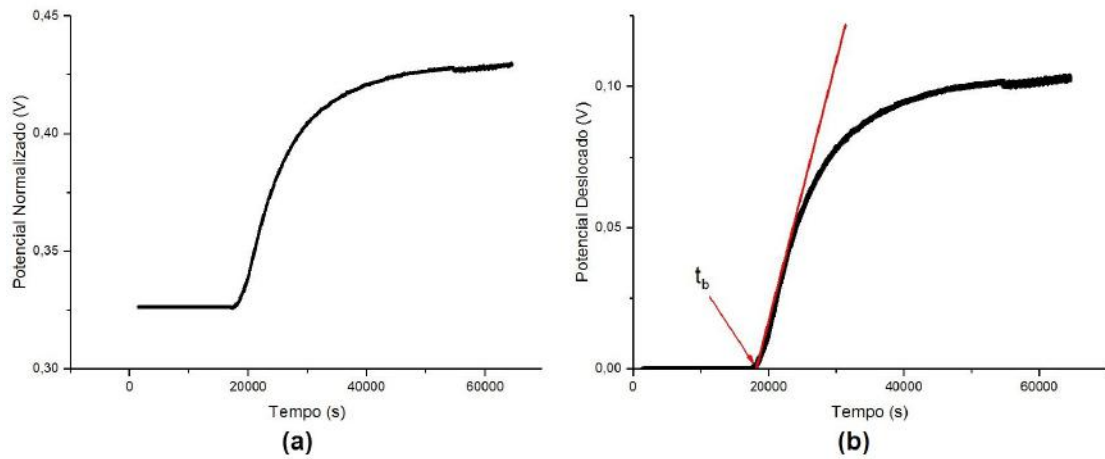


Figura 19: (a) Curva normalizada e (b) Curva deslocada em y (Adaptado de [69]).

O valor de 18253,4 segundos foi tomado para t_b e foi calculado o coeficiente de difusão aparente de $4,59 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ para um aço supermartensítico. Para o segundo patamar, o coeficiente apresentado foi de $5,34 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Essa variação foi característica do preenchimento dos aprisionadores de hidrogênio [69].

A partir da Tabela 4 estão dispostos diferentes valores de coeficientes em relação ao tipo de aço. Uma análise prévia foi feita e o valor encontrado se aproxima do aço estudado. Sabendo que para a martensita o hidrogênio apresenta difusão entre 10^{-10} e 10^{-13} a 25°C , foi atribuída à variação da difusividade do aço à presença de certa quantidade de austenita retida na microestrutura [44].

Tabela 4: Coeficientes de difusão para diferentes tipos de aço (Adaptado de [44]).

Aços	Ligas	Coeficiente de Difusão (m ² /s)	Temperatura do Teste (°C)	Teor de γ retida (%)
Ferro puro	-	$7,2 \times 10^{-9}$	25	-
Aço baixa liga	X65	$1,0-2,0 \times 10^{-9}$	25	-
	HSLA 80	$1,3 \times 10^{-12}$	25	-
Aço inoxidável ferrítico	Fe-Cr	$2,9 \times 10^{-5}$	70	-
	SAF 2205	$4,9-5,5 \times 10^{-13}$	22	-
Aço inoxidável martensítico	AISI 410	$1,8 \times 10^{-12}$	-	-
Aço inoxidável supermartensítico	13Cr	$2,5 \times 10^{-13}$	-	12
		$3,0 \times 10^{-13}$	22	-
	12CrNiMo	$1,6 \times 10^{-9}$	25	-
	13CrNiMo	$1,3 \times 10^{-11}$	70	<2,0
		$1,2 \times 10^{-12}$	70	4,8
		$7,2 \times 10^{-13}$	70	19,2
		$6,0 \times 10^{-13}$	70	25
Aço inoxidável duplex	SAF 2205	$2,8-3,0 \times 10^{-15}$	22	49
	Difusão na rede cristalina	$1,0-1,5 \times 10^{-14}$	50	49
	Com aprisionadores	$1,1-1,4 \times 10^{-14}$	22	49
		$5,2-9,5 \times 10^{-15}$	50	49
Aço inoxidável superduplex	SAF 2507			
	Difusão na rede cristalina	$1,1 \times 10^{-15}$	22	49
	Com aprisionadores	$4,6 \times 10^{-16}$	22	49
Aços inoxidável austenítico	-	$1,8-8,0 \times 10^{-16}$	-	-

Foi observado que quanto mais austenita retida, maior é o atraso na difusão do hidrogênio, devido a maior quantidade de obstáculos encontrados [44]. As presenças de contorno entre fases e precipitados também atuam como sítios aprisionadores irreversíveis para o hidrogênio nesse aço e causam uma menor difusividade pela microestrutura. Isso é observado, por exemplo, nos precipitados de TiC e MoC, ambos incoerentes [36].

Meyer [70] obteve, a partir da permeação com solução de NaCl 3,5% no lado catódico e NaOH 0,1 M no lado anódico, em amostra de área $0,465 \text{ m}^2$ na técnica do

duplo potenciostático, um valor de difusividade aparente de $3,7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, segundo ensaio similar a Molter, porém com t_b calculado a partir da Equação 19.

$$t_b = 0,5 \times \frac{s^2}{\pi^2 \times D} \quad (19)$$

Como visto, dependendo da microestrutura e das condições de carregamento, o coeficiente de difusão do hidrogênio nos aços martensíticos, em geral, varia entre $1,6 \times 10^{-9}$ e $6,1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$.

3.5. Análise mecânica

3.5.1. O comportamento mecânico dos materiais

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

Em um sistema mecânico, quando uma peça em contato com outras se apresenta como mais robusta e rígida em relação às demais, ela pode ser simplificada como um objeto perfeitamente rígido. Já materiais que sofrem deformação apreciável devem ser descritos de forma mais complexa. Eles se comportam inicialmente de forma linear elástica ou elasto-plástica. Quando há pouco efeito do encruamento no material, o comportamento pode ser aproximado como perfeitamente plástico. A Figura 20 apresenta os tipos de comportamentos possíveis para os materiais no geral.

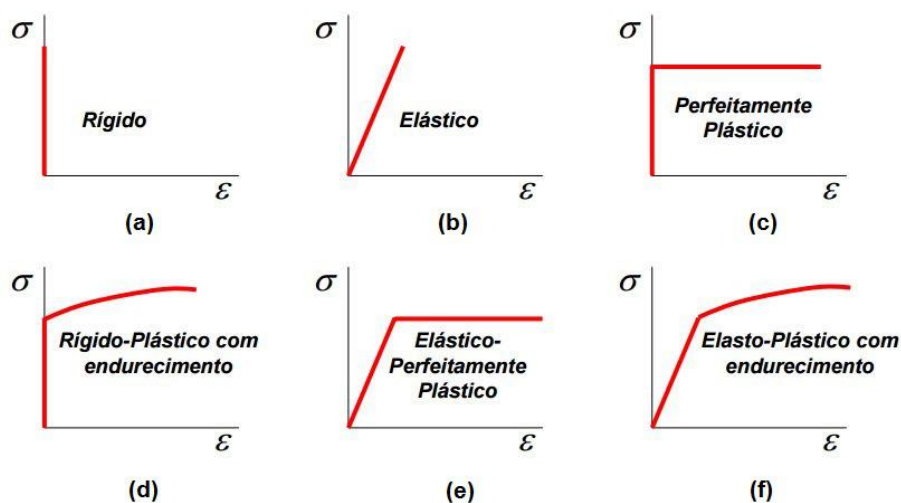


Figura 20: Tipos de comportamento em função da curva tensão versus deformação (Adaptado de [15]).

Em adição, as tensões submetidas para o cálculo se baseiam em critérios que consideram o estado de tensões encontrado (plano de tensões ou plano de deformações, e a magnitude e orientação das tensões remotas.

Um critério amplamente utilizado é o de *Von Mises*, Equação 20. Num ponto sujeito a um estado de deformação, o escoamento se inicia quando a média quadrática das diferenças das tensões aplicadas se iguala ao limite de escoamento, então, a partir desse ponto há deformação plástica. Essa teoria engloba a ideia de distorção de energia separando a deformação total em duas componentes: hidrostática e de desvio baseado nos esforços cisalhantes [15].

$$\sigma_{vm}^2 = \frac{1}{2}[(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + 6(\tau_{23}^2 + \tau_{31}^2 + \tau_{12}^2)] \quad (20)$$

Onde:

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

3.5.2. Teste de flexão

O teste de flexão consiste na aplicação de um taxa de deslocamento constante em determinados pontos de uma barra, chapa ou outro tipo de geometria. Para a flexão em uma tira simples há o aparecimento de cargas trativas e compressivas em fibras opostas do corpo de prova, dependendo da montagem do sistema de flexão. Durante o teste é medido o valor da carga aplicada em função do deslocamento do travessão.

No caso da flexão existem dois tipos principais de apoios, em três pontos ou em quatro pontos. A grande diferença é no uso de um apoio adicional que aumenta a flecha para a tensão máxima no material. Tal característica é de suma importância, pois o aparecimento dos defeitos expostos a essa tensão máxima está relacionado diretamente com a resistência à flexão e iniciação da falha.

A aplicação desse ensaio se estende para materiais frágeis e/ou de elevada dureza e/ou de baixa ductilidade, para análises acerca da mecânica da fratura nesses materiais.

3.5.3. Flexão em quatro pontos

O teste de flexão em quatro pontos fornece valores como o módulo de elasticidade, tensão máxima na flexão, flecha máxima e fornece também a curva resposta da carga ou tensão de flexão em função da flecha. A Figura 21 apresenta o desenho esquemático com os carregamentos impostos ao corpo de flexão. Nessa montagem, os esforços causam tração nas fibras superiores e compressão nas fibras inferiores.

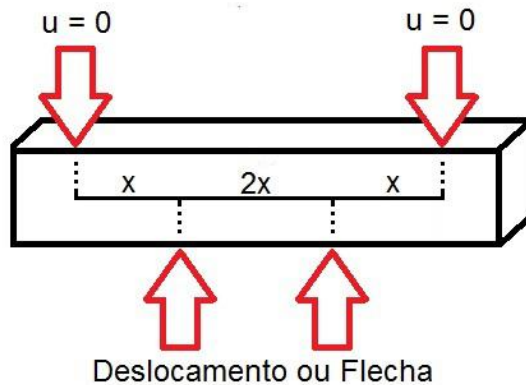


Figura 21: Desenho esquemático do ensaio.

A Equação 21 apresenta a formulação utilizada para o teste de flexão em função da distância dos apoios e dimensões do corpo de prova [71]:

$$\sigma_f = \frac{3Fz}{Bh^2} \quad (21)$$

Onde:

- F é a força aplicada.
- B é a espessura.
- z é a distância entre apoios superiores e inferiores.
- h é a altura do corpo de prova.

É importante ressaltar que as propriedades em flexão são diferentes das obtidas em ensaios de tração e compressão. A diferença é devido à distribuição de carga ser mais complexa na amostra durante os ensaios de flexão, em contrapartida a de tração uniaxial, por exemplo.

Em relação aos corpos de flexão podem ser observadas variações quanto a geometria. Nagao *et al.* [36] utilizaram amostras de flexão com único entalhe. Eles também utilizaram uma simplificação da formulação de simples flexão em barra sem entalhe para o cálculo da tensão na ponta do concentrador de tensões presente no corpo de prova.

Nagao *et al.* [36] reportaram um impacto do hidrogênio nas propriedades mecânicas em aços martensíticos a partir de ensaios de flexão em quatro pontos nos corpos de prova com entalhe. Nas curvas de tensão nominal por deslocamento, as amostras carregadas de hidrogênio apresentaram um decréscimo na tensão máxima nominal e a amostra exposta em condições com maiores pressões de hidrogênio mostrou uma tensão máxima ainda menor. Foi avaliada, ainda, a influência de nanoprecipitados de titânio e molibdênio, obtidos durante a laminação a quente, em amostras com e sem Ti e Mo. Quando há precipitações desses metais, a diminuição da tensão é menos acentuada em condições intermediárias de carregamento de hidrogênio.

A introdução desses nanoprecipitados melhorou a resistência à fragilização devido ao aumento da densidade de aprisionadores, até certo limite, devido à saturação dos aprisionadores. Em termos de fractografia, foi relatada uma mudança de fratura dúctil para mista dúctil com microcavidades e frágil por clivagem, devido à segregação do hidrogênio nos nanoprecipitados e à movimentação de discordâncias durante deformação plástica, por causa da pequena taxa de deslocamento do ensaio, além da minimização da energia para criação de novas superfícies [36].

3.6. A análise numérica: o método do elementos finitos

Com o avanço das ferramentas computacionais e da ciência no geral, tem-se utilizado frequentemente o cruzamento de análises experimentais de laboratório com métodos computacionais. Sua integração tem a vantagem de poder fazer uso de uma análise mais realista e confiável. Os modelos matemáticos são aproximações da realidade que nos permite obter resultados adequados. A análise desses modelos requer o uso de métodos numéricos, entre os quais se inclui o método de elementos finitos.

O método de elementos finitos (MEF) comumente utilizado é baseado no método de *Galerkin* e prevê a divisão do domínio contínuo de integração em um número finito de pequenas regiões denominadas elementos finitos formando uma malha. Esta malha e, conseqüentemente, sua precisão, pode ser aumentada ou diminuída variando o tamanho dos elementos. Os pontos de interseção das linhas dessa rede são denominados nós.

Nesse método, ao invés de buscar uma solução analítica para o domínio como um todo, as funções de aproximação são definidas no domínio de cada elemento. Para cada um, é montado um sistema local, que depende do grau de aproximação do elemento. Posteriormente, com a união desses sistemas, é realizada uma montagem global, cuja resolução é dada aplicando-se as condições de contorno.

Se o campo de deslocamentos é descrito por funções de aproximação e o princípio da mínima energia potencial é empregado, as incógnitas são as componentes nodais, Já se o campo de tensões ou esforços internos é representado por funções de aproximação, as incógnitas passam a ser as tensões ou os esforços internos nodais.

O MEF é o método que mais tem sido utilizado para a discretização de meios contínuos. A sua larga utilização se deve também ao fato de poder ser aplicado além dos problemas clássicos da mecânica estrutural como em outros problemas físicos descritos por uma equação diferencial [72].

Diversos programas computacionais simulam elementos finitos, como por exemplo, o *Ansys*[®], *Abaqus*[®], *Patran*[®] etc. Um programa que se destaca pela versatilidade para a solução de problemas com altas deformações é o *Deform 3D*[®] da *Scientific Forming Technologies Corporation*.

Toda formulação utilizada no programa é baseada na teoria da mínima energia onde as forças e energias de cada nó necessárias à deformação são calculadas e agrupadas no comportamento global do sistema, sendo esse comportamento função do movimento dos nós durante a mudança da forma dos elementos constituintes. A velocidade é assumida e a partir do agrupamento global, a velocidade corresponde à mínima energia é calculada como mostra a Equação 22 [73].

$$\delta\pi = \int_V \bar{\sigma} \delta \dot{\varepsilon} dV - \int_S F_i \delta u_i dS + K \int_V \dot{\varepsilon}_V \delta \dot{\varepsilon}_V dV = 0 \quad (22)$$

Onde:

- $\delta\pi$ é a variação de energia.
- F_i é a força externa aplicada.
- $\bar{\sigma} \delta \dot{\varepsilon}$ corresponde ao trabalho plástico realizado.
- $\dot{\varepsilon}_V \delta \dot{\varepsilon}_V$ é a mudança de volume multiplicada pela constante K.

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

O aço inoxidável supermartensítico estudado foi fornecido pela empresa *Vallourec Tubos do Brasil* e fabricado pelo processo *Mannesmann* em forma de tubo sem costura, com aproximadamente 1000 mm de comprimento, 244,50 mm de diâmetro externo e 13,84 mm de espessura (Figura 22). A composição química e as propriedades mecânicas foram fornecidas pelo fabricante e apresentadas na Tabela 5 e na Tabela 6, respectivamente.



Figura 22: Tubo do aço Super 13Cr utilizado no trabalho.

Tabela 5: Composição química.

Elementos	Carbono	Manganês	Fósforo	Enxofre	Silício	Níquel	Cromo	Molibdênio
% em massa	0,010	0,410	0,014	0,002	0,200	5,950	11,900	1,860

Tabela 6: Propriedades mecânicas.

	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Alongamento (%)	Dureza (HRC)
Máximo	837	876	24	-
Mínimo	805	853	23	27

4.2. Preparação das amostras

Os corpos de prova foram extraídos do tubo através dos passos abaixo:

- Corte perpendicular ao eixo do tubo de 150 mm.
- Extração de barras paralelas à direção de laminação, como apresentado na Figura 23.

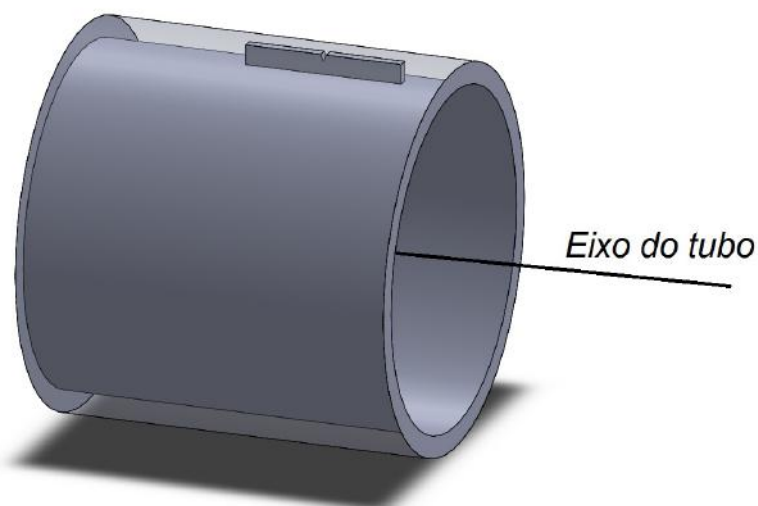


Figura 23: Ilustração do tubo e disposição do corpo de prova de flexão extraído.

- A partir dessas barras, foram cortados, por eletro-erosão, corpos de tração e flexão, atentando ao fato de que, no caso dos de flexão, o entalhe estar na direção radial ao tubo [36].

Os corpos de flexão possuem dimensões mencionadas na subseção 4.3.3 e os corpos de tração possuem dimensão total 75 x 10 mm com seção útil de 35 x 6 mm e 2 mm de espessura.

4.3. Métodos

4.3.1. Hidrogenação das amostras

As amostras de tração e flexão foram hidrogenadas de forma a enriquecê-las com hidrogênio a partir de potenciais distintos. Os corpos de prova foram submersos numa solução eletrolítica de NaOH 0,1 M em cada potencial utilizado no ensaio de permeação eletroquímico (-1100 mV e -1300 mV).

Os corpos de prova foram lixados e polidos de forma a retirar da superfície irregularidades que possam atrapalhar o processo de hidrogenação. A área delimitada para hidrogenação foi a região central dos corpos de prova. Para os de tração, a seção útil foi isolada das extremidades com fita teflon como mostra a Figura 24. Os corpos de prova de flexão tiveram a distância de 15 mm, a partir do centro para cada lado, isolada das extremidades com fita teflon e esmalte. Ambas as amostras foram mergulhadas na solução e os potenciais aplicados. O esquema pode ser visto na Figura 25.



Figura 24: Corpo de tração com a delimitação na sua seção útil.



Figura 25: Foto panorâmica dos corpos de flexão hidrogenando.

O potencial constante foi aplicado e monitorado com a ajuda dos potenciostatos do modelo Autolab, presente no Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC/COPPE/UFRJ).

O tempo de hidrogenação de 9 dias foi calculado em função da difusividade aparente observada na permeação de Molter [69] e da espessura dos corpos de tração. No caso das amostras que serão utilizadas no ensaio de flexão, o tempo de hidrogenação utilizado não foi o de total saturação na amostra.

4.3.2. Ensaio de tração uniaxial

Os ensaios de tração foram realizados em amostras nas condições de como recebidas e hidrogenadas com potenciais de -1100 mV e -1300 mV. O equipamento utilizado foi a máquina de ensaios universal EMIC 1000 kN, modelo DL 10000 do PROPMEC. A taxa de deformação para o teste de tração uniaxial aplicada foi de $2,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Foi utilizada a norma ASTM E8/E8M-08 [74] para os ensaios.

4.3.3. Ensaio de Flexão em quatro pontos

Para os testes de flexão foi utilizada a servo-hidráulica MTS Landmark – Modelo 370 do laboratório PROPMEC. O deslocamento do travessão utilizado foi de $0,01 \text{ mm s}^{-1}$.

Foi adotada a geometria dos corpos de flexão de Nagao *et al.* [36], com suas dimensões dispostas na Figura 26.

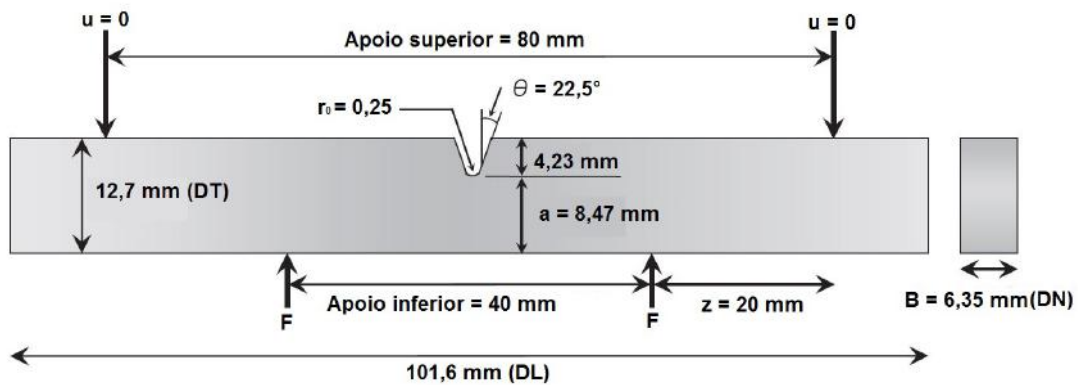


Figura 26: Ilustração do corpo de prova utilizado neste trabalho (Adaptado de [36]).

As dimensões dos corpos de prova estão baseadas na direção de laminação, sendo esse um fator importante para a análise dos resultados, e as medidas são a partir da norma ASTM/E1820-15A [75], que define uma relação entre tenacidade à fratura com flexão em quatro pontos, diferindo no formato do entalhe e na inexistência da pré-trinca. Nagao *et al.* [36] calculam a tensão nominal de flexão em função do ligamento e modificam a Equação 21.

$$\sigma_{nom} = \frac{3Fz}{Ba^2} \quad (23)$$

Onde:

- σ_{nom} é a tensão calculada em função dos parâmetros.
- a é o ligamento da amostra, sendo a diferença entre a altura total e a altura do entalhe.

A Equação 23 despreza a existência do entalhe, sendo uma simplificação das tensões as quais o corpo de prova está submetido. No entanto, é necessária uma adequação da tensão devido às pequenas variações na geometria causadas durante a usinagem da amostra. O cálculo numérico surge como meio para rebuscar e aprofundar as tensões no ensaio.

A distância entre os apoios é de 20 mm do centro para os inferiores e 40 mm para os superiores (distância z da Figura 26 [36]). O sistema de flexão adotado está representado na Figura 40.

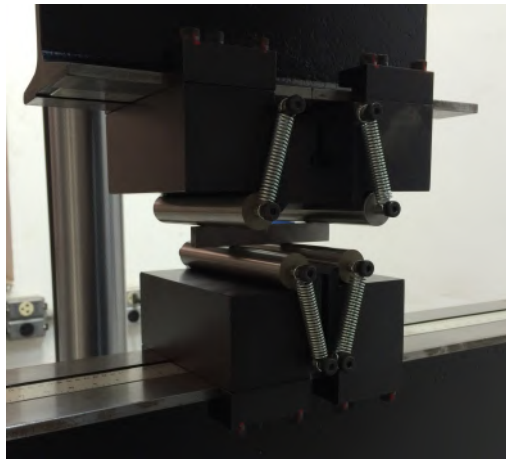


Figura 27: Esquema da montagem do ensaio.

Foram também confeccionados apoios de diâmetros menores para comparação posterior, com diâmetro de 12,5 mm e compostos do aço AISI 4340 temperado e revenido [76] enquanto os de 20 mm de diâmetro são compostos do aço Maraging. Os apoios usados seguem na Figura 28.



Figura 28: Rolos usados como apoios para o ensaio.

4.3.4. Estudo numérico

A análise de tensões e deformações foi realizada a partir do *Deform 3D*[®]. Foram utilizados uma taxa de deslocamento, uma geometria dos corpos de prova de flexão e componentes de contato iguais às do ensaio experimental. Para cada condição de teste de flexão (-1100 mV, -1300 mV e como recebido) é esperada uma resposta diferente no carregamento.

A primeira etapa foi a definição do comportamento mecânico do material sem hidrogenação a partir dos dados de tensão e deformação de engenharia obtidos experimentalmente para posterior implementação na base de dados do programa. A etapa posterior consistiu na importação das geometrias do corpo de prova, dos apoios e dos trilhos que sustentam todo o sistema na servo-hidráulica, obtidas através do programa *FreeCad*[®]. Com o auxílio desse programa foi possível posicionar todo o sistema de forma rápida, simples e simétrica, com suas componentes representadas esquematicamente e modeladas como corpos rígidos (Figuras 29 a 32).

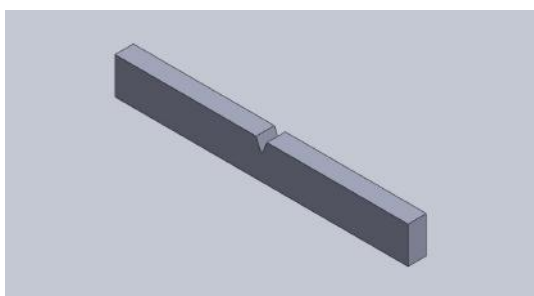


Figura 29: Geometria do corpo de flexão.

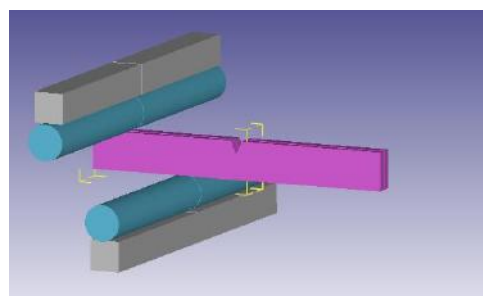


Figura 30: Implementação no *Deform 3D*[®] com os apoios menores e batentes.

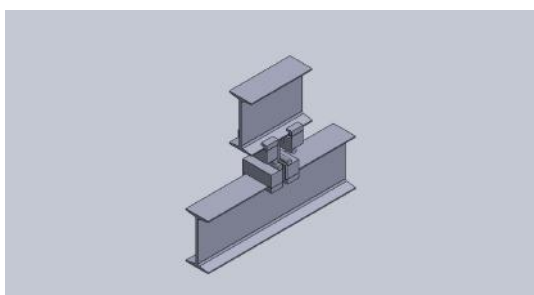


Figura 31: Vista isométrica do trilho e apoio maiores.

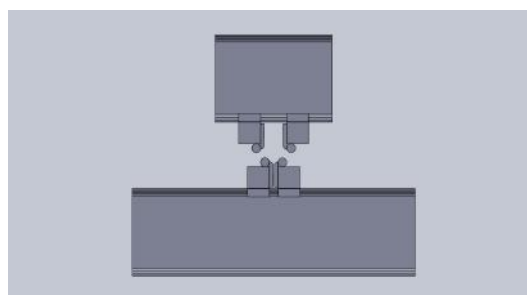


Figura 32: Vista frontal do trilho e apoio maiores.

A malha do corpo de prova de flexão foi feita com o programa de fonte aberta *Gmsh*[®] e foi realizado um refinamento nos pontos críticos, como o entalhe e pontos de contato com os apoios, e essa malha foi importada também para o *Deform 3D*[®]. No pré-processador do programa foi possível observar o sistema de flexão posicionado com a malha definida, assim como o material.

A penúltima etapa consistiu na escolha dos parâmetros para o cálculo. O método *Newton-Raphson* foi definido para a determinação do resultado e, para o material, foram escolhidas as propriedades mecânicas, como o coeficiente de *Poisson* de 0,3 e o módulo de elasticidade de 205 GPa. A região plástica da curva do teste de tração uniaxial foi definida no programa como comportamento mecânico do aço.

Os movimentos dos apoios superiores foram restringidos em todas as posições, enquanto que nos inferiores foi atribuída uma taxa de deslocamento de $0,01 \text{ mm s}^{-1}$ na direção paralela à altura do corpo de prova. O atrito entre apoios e corpo de flexão foi estimado como 0,08, devido à lubrificação utilizada no teste (grafite sólido). Então, o número de passos e o incremento de tempo foram definidos em função do deslocamento final desejado, sendo um banco de dados gerado e a análise no pós-processador das tensões no material e deformações realizada.

No presente trabalho, as tensões de *Von Mises* foram calculadas e analisadas. Também foi calculada a deformação plástica associada à flecha na carga remota máxima. Todas essas variáveis mecânicas foram cruzadas com cada flecha para cada condição do teste experimental. A região analisada foi a linha de centro no plano de simetria incidente à ponta do entalhe. Essa linha, chamada de linha de centro, é representada pela cor vermelha na Figura 33. O tamanho da zona de deformação plástica foi calculado entre a ponta do entalhe e o ponto de valor de deformação de $0,084 \text{ mm/mm}$, que foi o valor máximo para o início do processo de microfratura do ensaio uniaxial realizado.

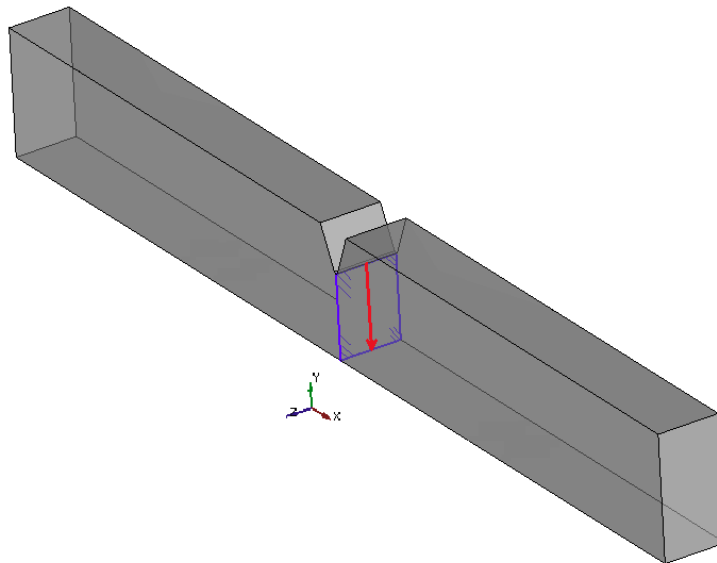


Figura 33: Segmento utilizado para o cálculo de tensões e deformações.

A partir do ponto de carga remota máxima, os processos de consolidação de macrofratura são predominantes, e se dá o início do processo de rasgamento, então, há uma queda na carga remota registrada. Aproveitando a simetria do sistema de flexão, os cálculos foram simplificados, sem prejudicar a consistência dos resultados, utilizando-se de apenas um quarto do sistema.

4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6460 do Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise do PEMM/COPPE/UFRJ para as análises de fractografia das amostras do ensaio de flexão. As amostras como recebido e hidrogenadas com -1300 mV e -1100 mV foram observadas. As fractografias feitas tiveram o intuito de observar a transgressão do tipo de fratura (dúctil para frágil) de modo a verificar a fragilização pelo hidrogênio.

5. Resultados e discussão

5.1. Ensaio de tração uniaxial

As curvas dos testes de tração nos corpos como recebido, hidrogenadas com -1100 mV e -1300 mV por 9 dias são apresentadas na Figura 34. A Tabela 7 apresenta as propriedades mecânicas extraídas das curvas e a perda de ductilidade do material em função da condição de hidrogenação.

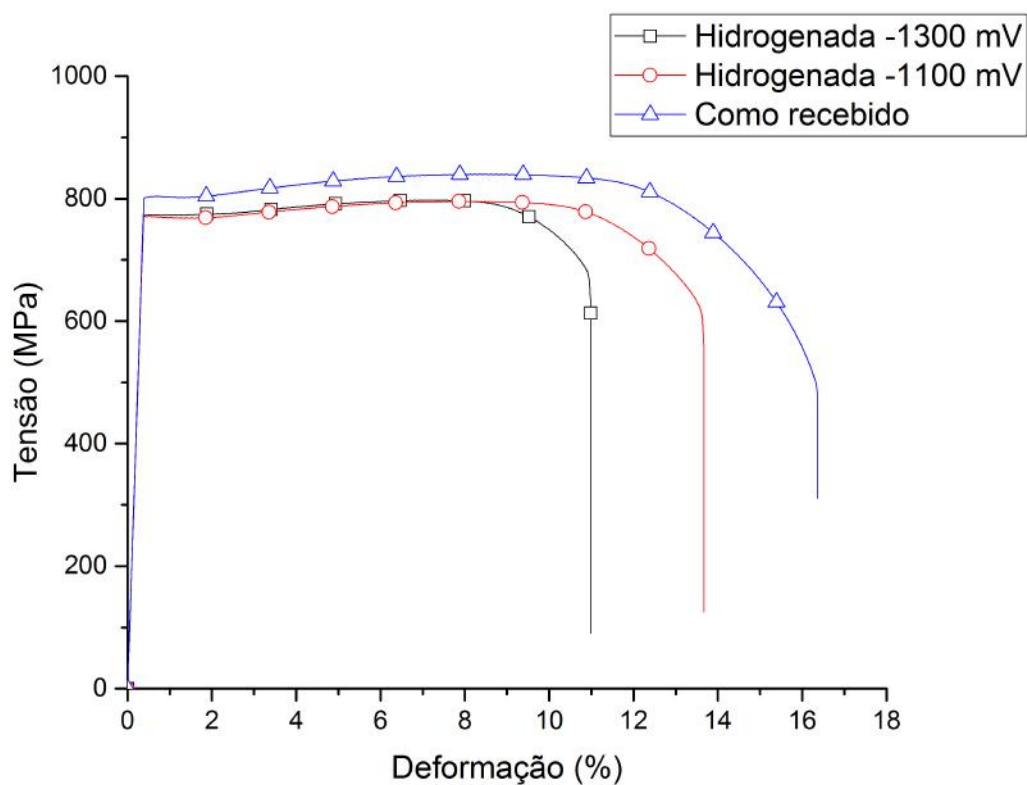


Figura 34: Curva tensão versus deformação de engenharia do Super 13Cr em diferentes condições.

Tabela 7: Propriedades mecânicas obtidas pelas curvas.

Condição	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Deformação Plástica (%)	Perda de Ductilidade (%)
Como recebido	840	801	15,82	-
Hidrogenado -1100 mV	796	771	13,36	15,55
Hidrogenado -1300 mV	797	772	10,38	34,39

A redução da ductilidade é apreciável conforme temos um aumento do potencial aplicado, isso pode estar relacionado com a maior disponibilidade de hidrogênio no sistema a potenciais mais negativos.

5.2. Ensaio de flexão e simulação numérica

5.2.1. Apoios e suas influências ao ensaio

Um dos grandes empecilhos à metodologia aplicada neste trabalho foi em função do efeito de compressão causado no corpo de prova pelos apoios. A diferença das dimensões do corpo de prova e o diâmetro de 20 mm do apoio utilizado em primeira instância causou um comportamento compressivo na curva resposta obtido pela servo-hidráulica.

À priori, uma análise numérica dos apoios de 20 mm e o fabricado de 12,5 mm foi realizada de forma a avaliar a contribuição compressiva de cada (Figura 35).

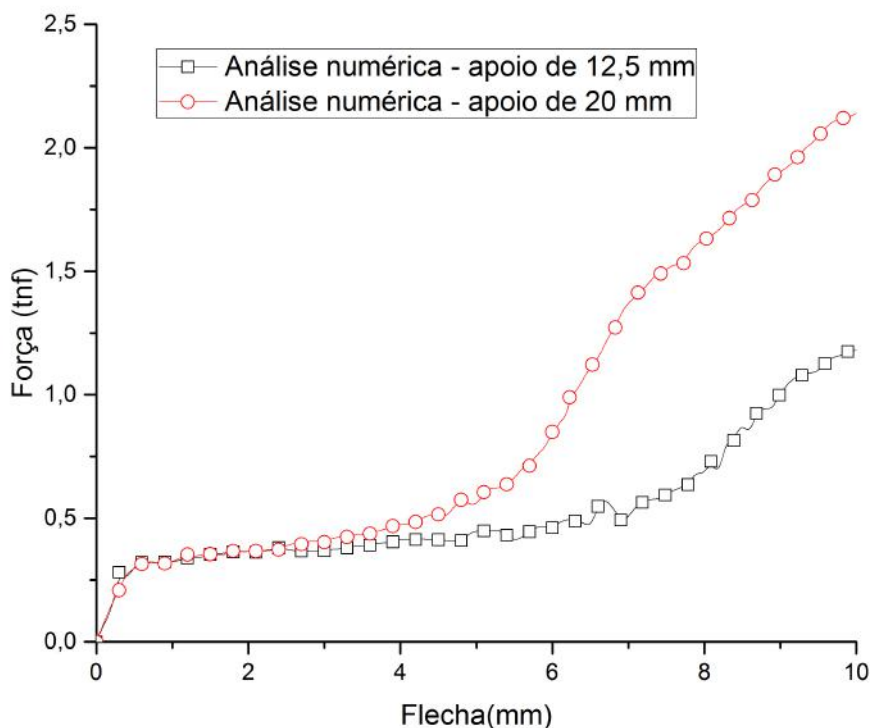


Figura 35: Curva resposta para os diferentes apoios obtida via *Deform 3D*[®].

Foi observado que a carga compressiva é maior para o apoio com maior diâmetro devido às dimensões do corpo de prova utilizado.

A Figura 36 apresenta a sobreposição do teste de flexão experimental com apoio de 20 mm e a simulação do teste com rolos de 20 mm e 12,5 mm. Foi possível observar experimentalmente que o incremento da força no teste foi devido à compressão dos rolos de 20 mm. Para os rolos de 12,5 mm a compressão só é observada para flechas bem superiores.

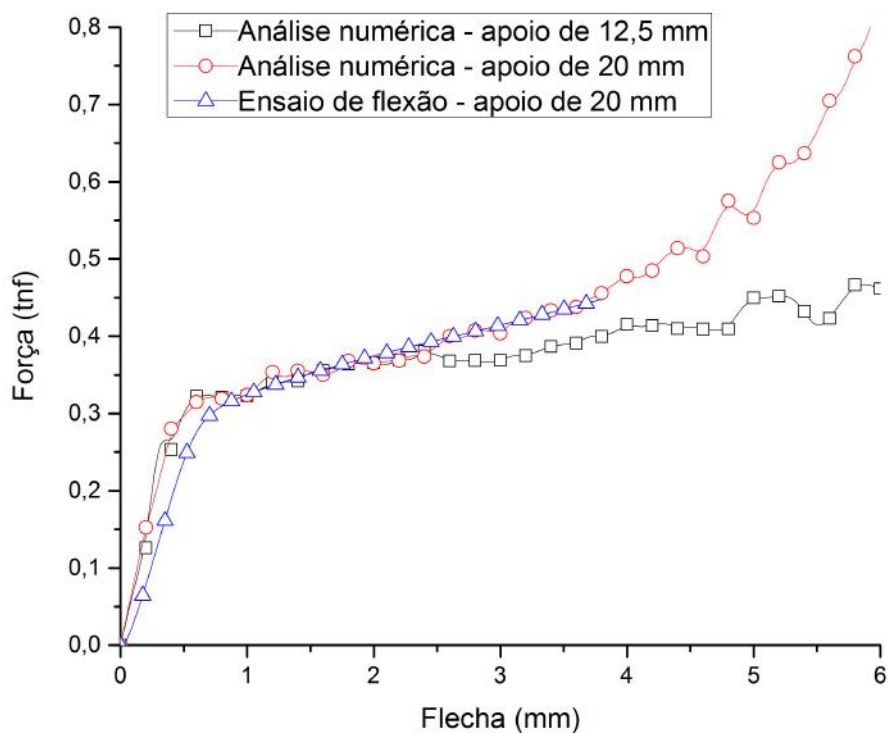


Figura 36: Curva resposta comparativa.

A compressão, no uso de apoios menores, só é significativa em flechas superiores. Portanto, o uso desse tipo de apoio fornece resultados melhores.

5.2.2. Ensaio de flexão quatro pontos

Os valores de tensão nominal pelo deslocamento (flecha) obtidos a partir da curva resposta e Equação 23 [36] seguem na Figura 37.

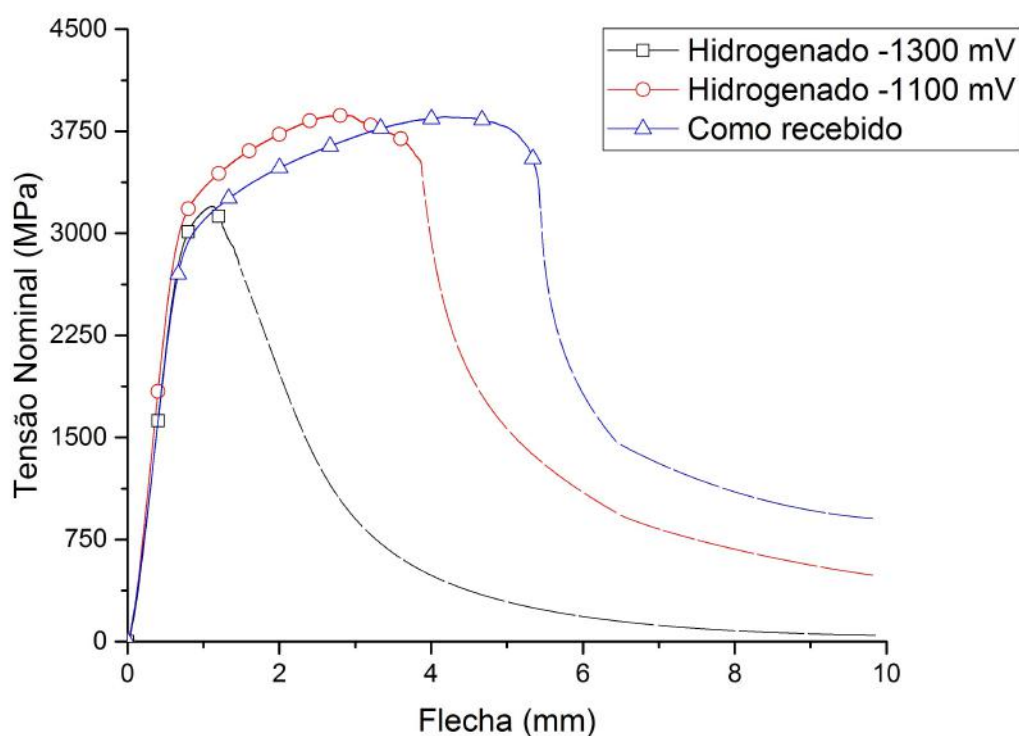


Figura 37: Curva da tensão nominal sofrida em flexão pelo deslocamento ou flecha.

No teste de flexão foi observado que mesmo que o corpo de prova não esteja saturado completamente de hidrogênio, há perda significativa de tenacidade à flexão. Pode ser observado também que a flecha na tensão máxima teve alteração considerável para as amostras hidrogenadas.

Após o escoamento o material sofreu influência na habilidade de deformação até a tensão máxima, zona de deformação plástica uniforme. Foi observado que essa zona diminui significativamente e de forma crescente quanto mais negativo é o potencial no processo de hidrogenação.

A deformação para que ocorresse a perda da carga remota foi significativamente menor a -1100 mV. Esse comportamento sugere que o mecanismo de perda de energia para o processo de microfraturas do material, causado pelo hidrogênio, pode ter sido predominante para a formação de microtrincas anteriormente à deformação na tensão máxima (referente ao material como recebido). Assim, é sugerido que a iniciação dos processos de dano a deformações inferiores foi causada pela presença do hidrogênio e sua habilidade em diminuir a energia necessária para a abertura de uma trinca [46].

Para o material a -1300 mV, a deformação na tensão máxima foi próxima à tensão de escoamento do material. Isso sugere que o hidrogênio alterou significativamente os

mecanismos de deformação, alterando o comportamento para uma curva sem zona de deformação uniforme. A concentração local de hidrogênio a -1300 mV foi suficiente para a perda de energia e início dos processos de dano à tensão máxima, não havendo deformação uniforme, mas o início dos processos para a ruptura.

A partir da tensão máxima foi iniciado o processo de rasgamento do corpo de prova de flexão. Para as amostras hidrogenadas a -1300 mV o rasgamento ocorreu rapidamente a flechas inferiores a amostra de -1100 mV, que também foi inferior a amostra como recebida como pode ser visto na Tabela 8. Este fato sugere que a taxa de formação de defeitos e a consolidação de macrotrincas no processo de rasgamento se deu mais rapidamente a voltagem mais negativa de hidrogenação. Isso corrobora com o que se encontra na literatura sobre o hidrogênio aumentar a criação de microtrincas no material, o que explica um rasgamento mais facilitado para amostras com maior concentração de hidrogênio [64, 65].

Tabela 8: Perda da ductilidade calculada pela curva.

Condição	Flecha na Tensão Máxima (mm)	Perda de Ductilidade (%)
Como recebido	4,196	-
Hidrogenado -1100 mV	2,913	30,58
Hidrogenado -1300 mV	1,115	73,43

A perda de ductilidade é clara para todas as condições hidrogenadas, sendo a fragilização progressiva com o aumento do teor de hidrogênio, conforme também verificado em outros trabalhos [36, 70].

5.2.3. Estudo do campo de tensões e deformações

Nas isossuperfícies de deformação apresentadas na Figura 38, pode ser observado que os corpos de prova hidrogenados a -1300 mV começaram o processo de fratura em um campo de deformações local inferior aos corpos de prova a -1100 mV e como recebido.

A Figura 38a representando a condição como recebido no momento da flecha máxima e início da queda da tensão remota mostra o maior tamanho da zona plástica do material e a grande deformação ocorrida com a presença de uma forte redução de área.

Na Figura 38b é apresentada a condição como hidrogenada com -1100 mV, em que uma menor região deformada pode ser vista assim como uma menor redução de área em comparação ao caso como recebido. Referente à como hidrogenada com -1300 mV, a Figura 38c contrasta com as anteriores, cuja zona plástica e a redução são ainda menores.

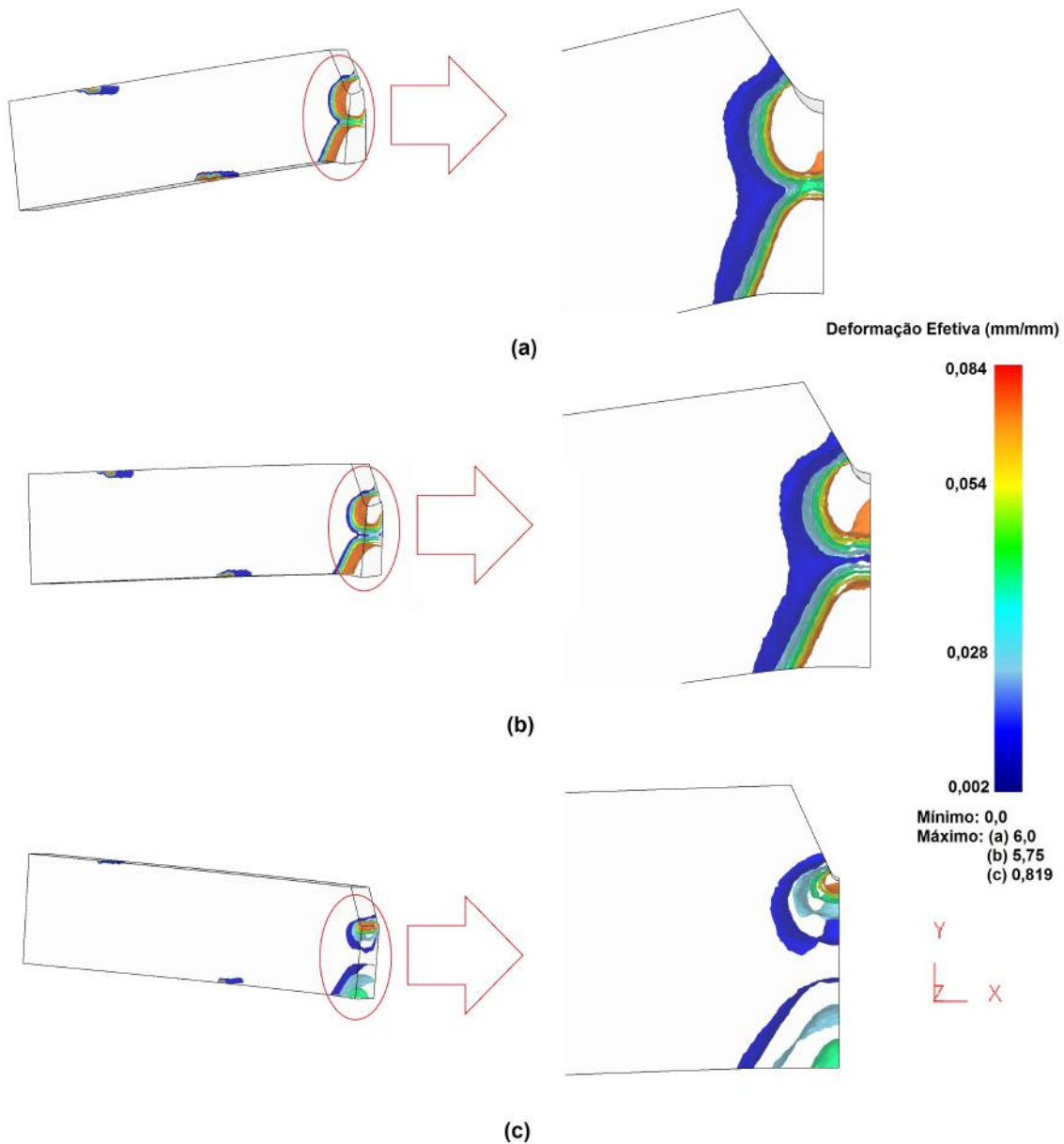


Figura 38: Iso-superfícies de deformação para (a) como recebido, (b) hidrogenada com -1100 mV e (c) hidrogenada com -1300 mV.

Em função das isossuperfícies e da deformação à frente do entalhe (Figura 39), o tamanho da zona plástica devido às tensões aplicadas pode ser calculado para cada condição. Foi constatado o decréscimo de seu tamanho, o que corrobora com o fato da

necessidade de menores tensões e menores deformações para o início do processo de rasgamento.

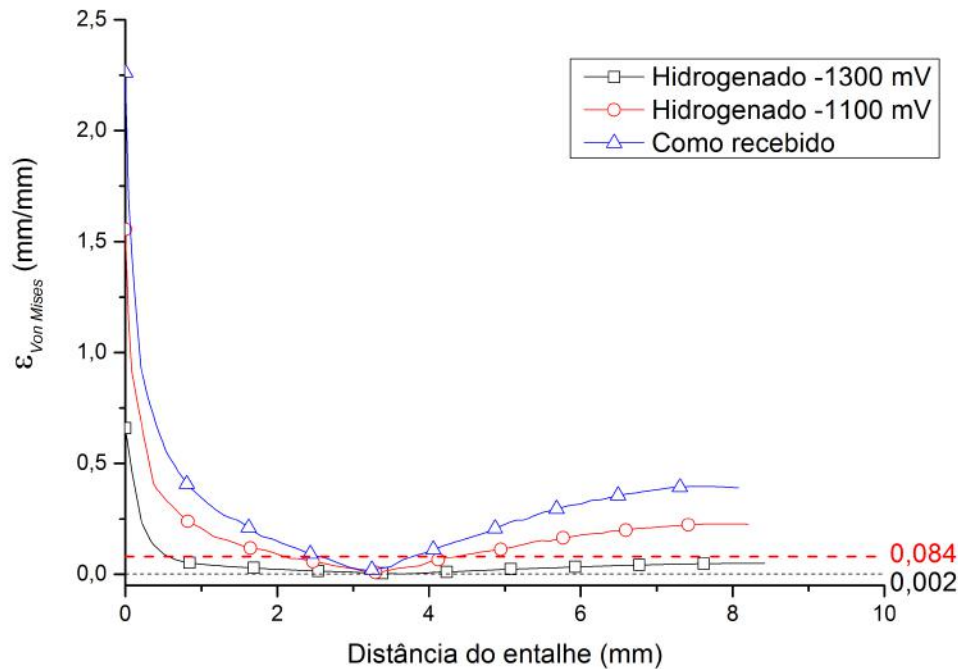


Figura 39: Deformação plástica efetiva em função da altura do corpo de prova.

O tamanho da zona plástica à frente do entalhe a 0,002 de deformação (limite elástico arbitrado) e a 0,084 de deformação (limite de deformação uniforme a tensão máxima) são apresentados na Tabela 9. A deformação total na condição não hidrogenada corresponde à dimensão do corpo de prova, devido ao material estar totalmente na zona plástica à frente do entalhe.

Tabela 9: Tamanho da zona plástica em cada condição.

Condição	Em 0,084 (mm)	Em 0,002 (mm)
Como recebido	2,60	8,47 (todo o corpo de prova)
Hidrogenado -1100 mV	2,29	3,23
Hidrogenado -1300 mV	0,57	2,65

Na condição de -1300 mV, apenas 0,57 mm estavam acima de 0,084 de deformação. Essa pequena região à frente do entalhe foi suficiente para o início dos processos de dano no material. Novamente, isso é condizente com o que é reportado na literatura, em que o hidrogênio diminui a energia necessária para o início dos processos de falha.

Para a condição a -1100 mV, 2,29 mm estavam acima da deformação para o início dos processos de dano. Esse tamanho é semelhante ao do material como recebido (2,60 mm). Todavia, o material hidrogenado apresentou uma pequena região elástica com 3,23 mm à frente do entalhe para o início do escoamento, diferentemente da condição como recebida, em que todo o material estava na zona de deformação plástica.

O perfil da tensão de *Von Mises* pela linha central do corpo de prova na direção à frente do entalhe é apresentado na Figura 40. Nos perfis, há uma estabilização, uma queda – sendo essa devido à aproximação da linha neutra no corpo de prova – e um incremento da tensão causado pelos carregamentos compressivos. Foi observado também um perfil de tensões inferiores para as amostras hidrogenadas a -1300 mV e -1100 mV, e o efeito do concentrador de tensões.

Para a amostra a -1300 mV, o perfil de tensões foi em torno do limite de escoamento do material com pouca variação, indicando que as tensões para o início do processo de dano pouco evoluíram a partir do escoamento, com a carga remota caindo antes de substancial deformação. Portanto, a quantidade de hidrogênio foi suficiente para diminuição das tensões necessárias para o rasgamento.

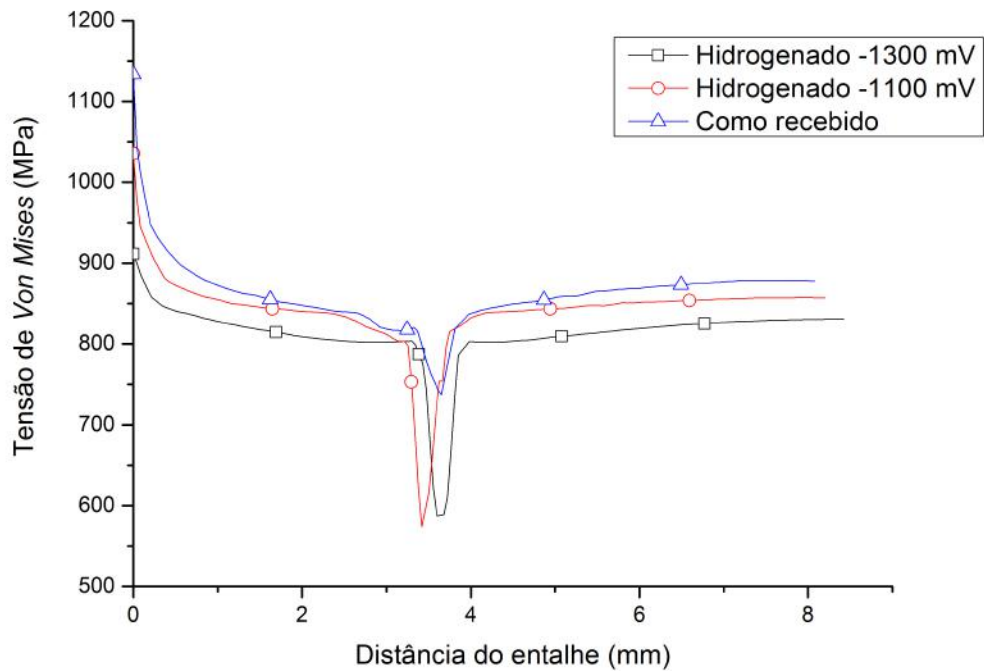


Figura 40: Tensão de *Von Mises* em função da distância do entalhe.

A taxa de deformação à frente do entalhe é apresentada na Figura 41. Devido à geometria e ao estado de tensões aplicado, a taxa de deformação do corpo de prova não foi uniforme como no teste de tração uniaxial. Para os casos hidrogenados, podem ser observadas taxas de deformação maiores, indicando que o material não resistiu aos esforços aplicados e iniciou os processos de rasgamento em flechas inferiores, tendência em virtude da presença do hidrogênio.

A condição crítica de fragilização se torna mais acentuada devido à taxa de deformação complexa, próxima ao entalhe, se comparado ao ensaio de tração realizado.

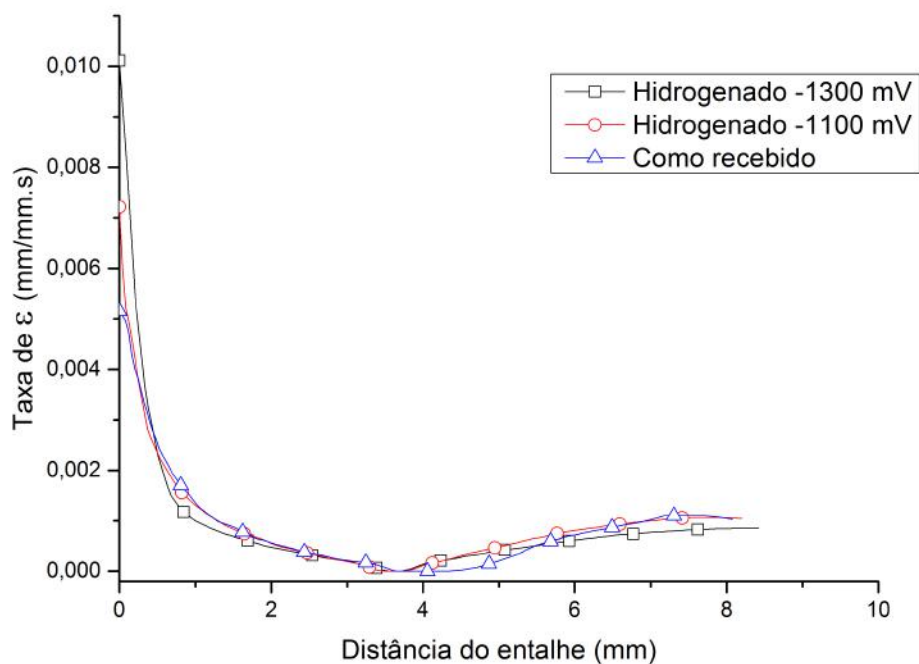


Figura 41: Taxa de deformação efetiva em função da distância do entalhe.

5.2.4. Análise fractográfica por MEV

A análise fractográfica expôs uma diferença significativa nos corpos de prova de flexão. Para os corpos de prova do material como recebido foi observada uma grande deformação (Figura 42a) com expressiva redução de área após a fratura.

Para os corpos de prova testados à condição de hidrogenação de -1100 mV, foi observada uma redução de área intermediária (Figura 42b). A condição de hidrogenação a -1300 mV apresentou uma desprezível redução de área (Figura 42c).

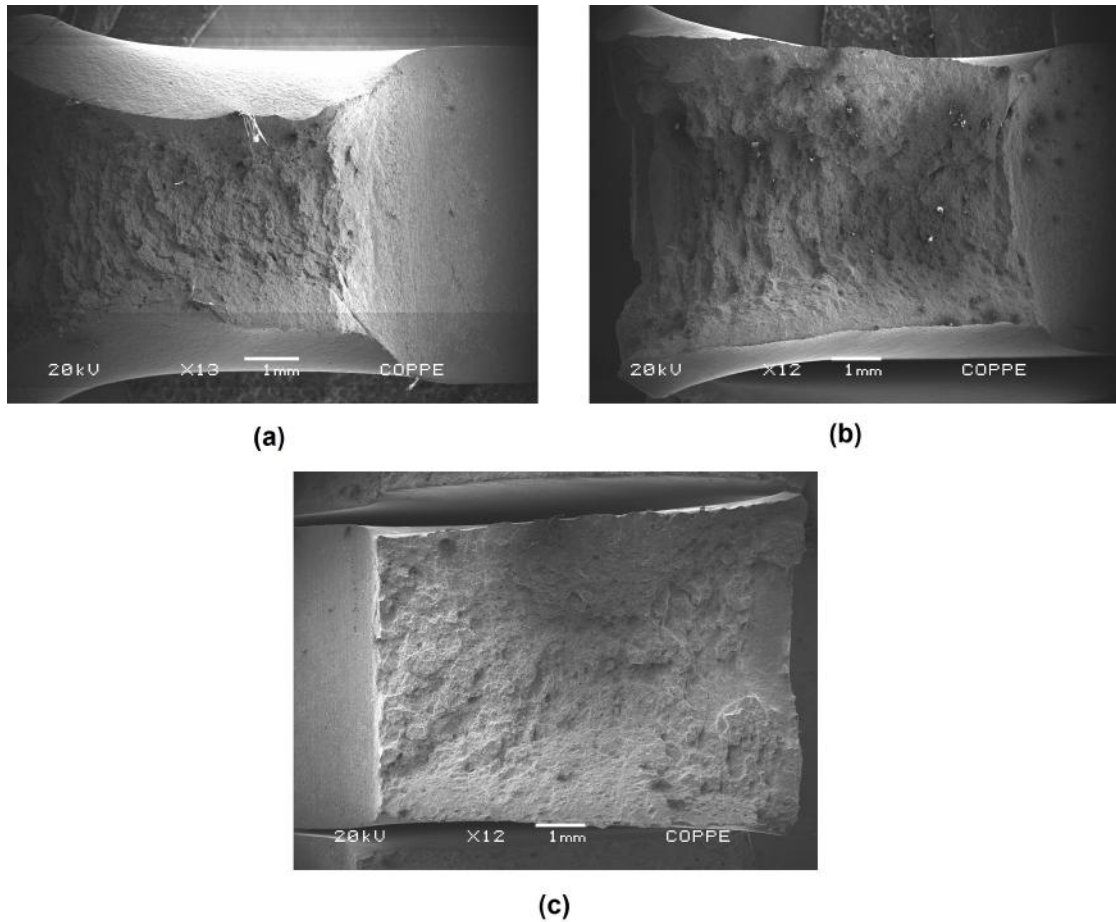
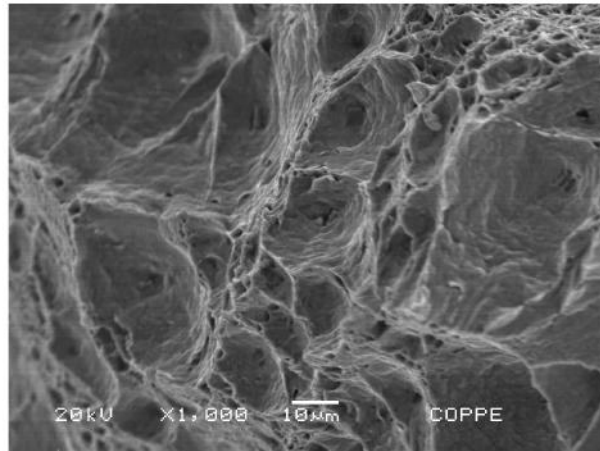


Figura 42: Fractografia contemplando o entalhe e a região fraturada de (a) como recebido, (b) hidrogenada com -1100 mV e (c) hidrogenada com -1300 mV.

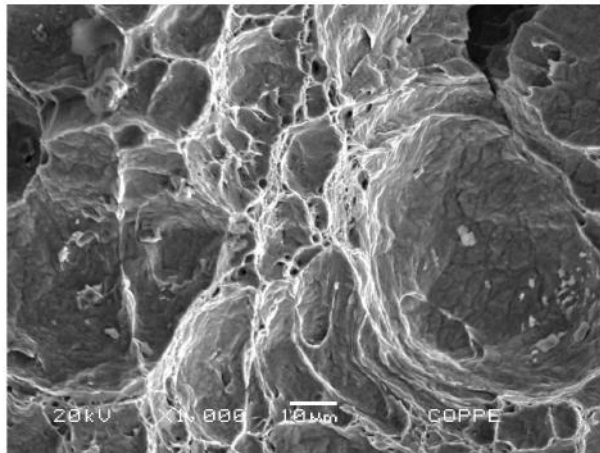
As Figuras 43, 44 e 45 apresentam a região de fratura para as condições de como recebido e hidrogenadas com -1100 mV e -1300 mV, respectivamente. Na Figura 43, sem a presença do hidrogênio há somente regiões dúcteis observando-se as microcavidades formadas pelo arrancamento de precipitados.

A Figura 44 apresenta fractografia na condição de hidrogenação a -1100 mV. Foi possível observar pequenas regiões dúcteis rasas entre as frágeis com fratura típicas de clivagem representando zona mista dúctil-frágil sendo essa mais intensa o material a condição de -1300 mV, Figura 45a e 45b. Isso se deve ao fato de uma maior quantidade de hidrogênio nessa condição.

(a)



(b)



(c)

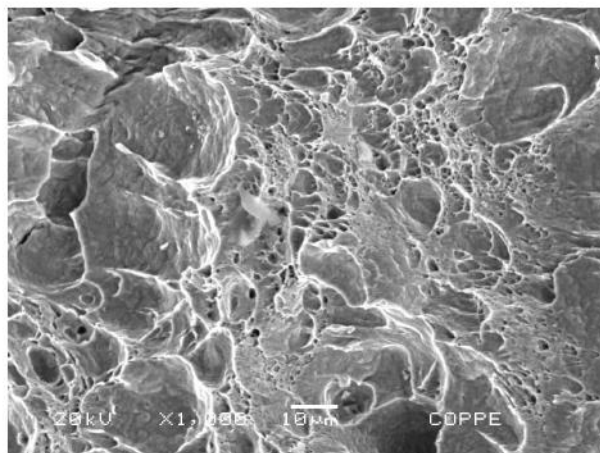
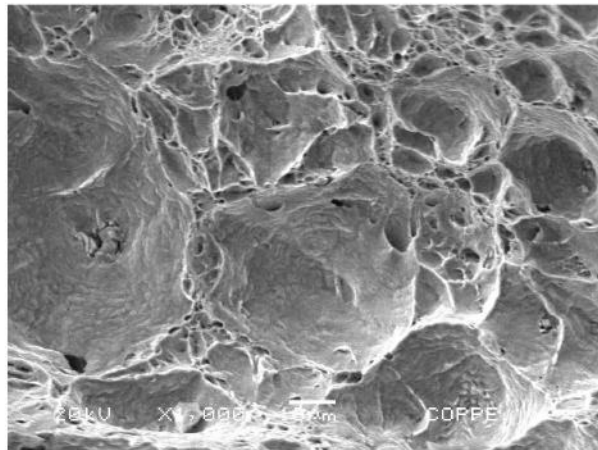


Figura 43: Aproximação de 1000x da área de fratura do corpo de prova como recebido (a) próxima ao entalhe, (b) central e (c) zona compressiva.

(a)



(b)

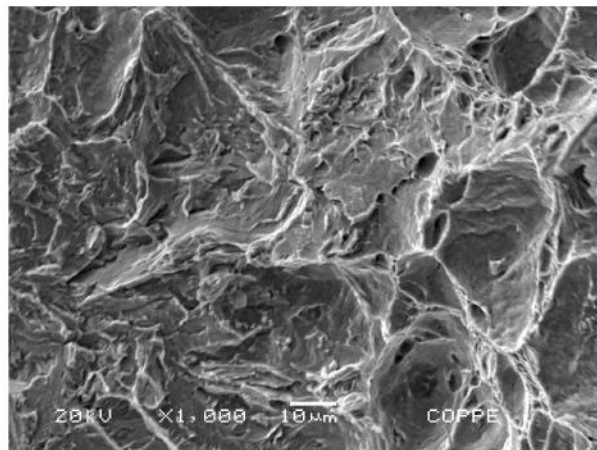
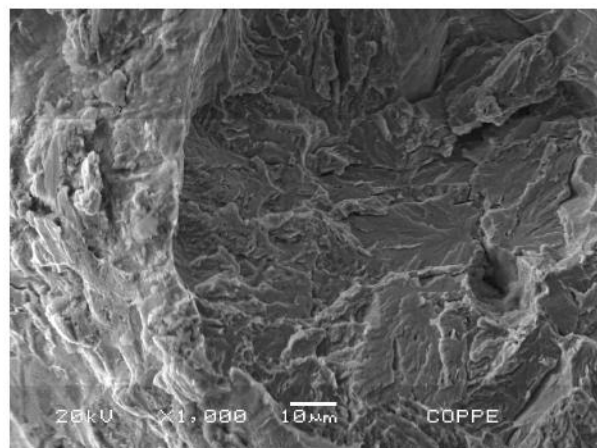
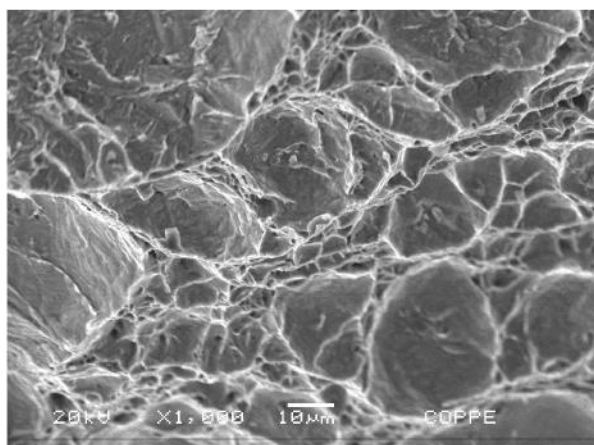


Figura 44: Aproximação de 1000x da área de fratura do corpo de prova hidrogenado com -1100 mV (a) próxima ao entalhe e (b) central

(a)



(b)



(c)

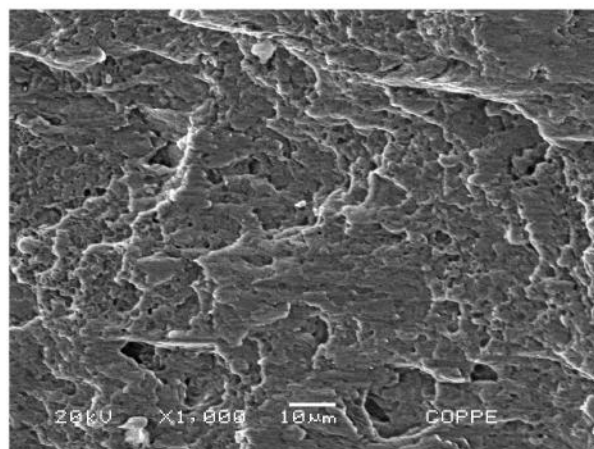


Figura 45: Aproximação de 1000x da área de fratura do corpo de prova hidrogenado com -1300 mV (a) próxima ao entalhe, (b) central e (c) zona compressiva.

As regiões mistas foram caracterizadas por regiões circulares frágeis circundadas de regiões dúcteis rasas com a presença de precipitados no centro. Isso corrobora com o fato que os precipitados aumentam a quantidade local de hidrogênio e empobrecem outras condizentes ao seu caráter aprisionador. Esta segregação pode ser sugerida como mecanismo para o aparecimento de regiões mistas no interior do corpo de prova.

Portanto, mesmo os corpos de prova hidrogenados em tempos onde a saturação completa não ocorreu, houve significativa perda da ductilidade colaborando com a mudança no modo de fratura do material observado.

As Figuras 44a e 45a apresentam grandes regiões circulares frágeis devido à proximidade à superfície do corpo de prova mais hidrogenada. A parte central representada nas Figuras 44b e 45b com regiões circulares frágeis ao redor do precipitado sugerem que localmente a concentração de hidrogênio era suficiente para a formação de fratura por clivagem semelhante a fraturas mais perto da superfície. A maior área frágil na condição mais negativa sugere que uma segregação mais intensa de hidrogênio na direção dos precipitados causou uma maior fragilização local.

A região próxima ao entalhe sofreu um estado de tensão essencialmente trativo e foi observada uma fractografia diferente da zona inferior do corpo de prova que estava em regime essencialmente compressivo, por exemplo, a Figura 45c apresenta uma fratura com cisalhamento por compressão.

6. Conclusão

O procedimento experimental de hidrogenação e de ensaios nos corpos de tração demonstrou uma significativa perda de ductilidade com a condição de -1300 mV, ao passo que a condição de -1100 mV apresentou menor deterioração do material. Em relação aos ensaios de tração, o teste de flexão apresenta uma geometria distinta do corpo de prova, com concentrador de tensões em forma de entalhe, e taxa de deformação não uniforme, causando uma fragilização mais acentuada, mesmo considerando a maior saturação de hidrogênio nos corpos de tração devido à sua menor espessura.

Foi abordada a metodologia do ensaio de flexão em quatro pontos, para analisar a susceptibilidade dos aços inoxidáveis supermartensíticos à fragilização por hidrogênio. Essa metodologia se mostrou consistente na avaliação do efeito do hidrogênio nas propriedades do material, em conjunto com o ensaio de tração uniaxial. Foi visto que a geometria dos apoios pode influenciar o resultado final do teste de flexão, devendo eles apresentar um diâmetro adequado para que não ocorra compressão do corpo de prova e, conseqüentemente, mascaramentos dos resultados.

Os testes de flexão em corpos de prova com concentrador de tensões, nas condições hidrogenadas, apresentaram uma flecha inferior à condição como recebida, sendo a saturação de hidrogênio no material fator não necessário para a perda da ductilidade em flexão. Essa observação vai de acordo com o fato de que os mecanismos de formação de defeitos na superfície do concentrador de tensões são predominantes para a degradação das propriedades.

O estado de tensões e deformações produzido pelo concentrador de tensões foi determinante para a diminuição da condição crítica de hidrogenação, com perda considerável da ductilidade de -1300 mV para -1100 mV.

Os cálculos numéricos se mostraram de acordo com o método utilizado e permitiram uma melhor análise macroscópica das tensões sofridas pelo material durante o teste, o que não poderia ser feito somente com a análise da carga remota.

Os cálculos apresentaram uma zona de deformação menor para o início do processo de fratura, devido à menor deformação necessária para a falha com a presença de uma maior quantidade de hidrogênio, e também uma menor tensão crítica.

A redução de área observada pela fractografia foi coerente com a análise de tensões e deformações, onde ocorreu uma diminuição da deformação para o início dos processos de rasgamento. A região de fratura em compressão ou tração analisada nos cálculos das deformações foi coerente com o aspecto fractográfico do material.

O hidrogênio, mesmo não saturando completamente a amostra, segregou em regiões com precipitados. Isso corrobora o fato de que os precipitados aumentam a quantidade local de hidrogênio em detrimento de outras, formando as regiões mistas.

A associação dos mecanismos de fragilização pelo hidrogênio com a metodologia utilizada foi eficaz e demonstrou o comportamento dos aços Super 13Cr nas condições hidrogenadas utilizadas no trabalho, as quais possuem relação direta com a proteção catódica, empregada na prevenção à corrosão, e que surgem fortemente como fonte de hidrogênio no aço estudado.

7. Sugestões para trabalhos futuros

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

- Testes em faixas intermediárias e superiores de hidrogenação, visando avaliar a tendência à fragilização e seu limite para a não ocorrência.
- Análise a taxas menores de deslocamento para a avaliação da mobilidade do hidrogênio através de discordâncias.
- Hidrogenação sob flexão em ambientes operacionais, como meios ácidos ricos em hidrogênio e meios corrosivos.
- Análise da variação dos mecanismos de fratura após o início na tensão máxima remota: nucleação e propagação de trincas no material e sua influência de acordo com o teor de hidrogênio.
- Análise por método de elementos finitos da difusão do hidrogênio e o seu aprisionamento nas regiões de fratura mista.
- Estudo do hidrogênio na microestrutura como o *self-stress* ou sua segregação nos concentradores de tensão, como precipitados. As análises das tensões no presente trabalho contemplam somente o nível macroscópico.
- Análise acoplada das deformações e difusão de forma a elucidar a segregação do hidrogênio e os mecanismos de início de falha.

Referências Bibliográficas

- [1] DIAS, G. P., REGULY, A., STROHAECKER, T. R. “Fracture toughness evaluation of supermartensitic stainless steel submitted to cathodic protection in seawater environment”, *Estudos Tecnológicos em Engenharia*, v. 4, n. 3, pp. 146–156, 2009.
- [2] MA, X. P., WANG, L. J., LIU, C. M., et al. “Role of Nb in low interstitial 13Cr super martensitic stainless steel”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 528, n. 6812–6818, pp. 146–156, 2011.
- [3] 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, pp. 6–12, 2004.
- [4] CHIAVERINI, V. *Aços e Ferros Fundidos*. 7 ed. São Paulo, Brasil, ABM, 1996.
- [5] AKSELSEN, O. M., RORVIK, G., KVAALE, P. E. “Microstruture-Property Relationships in HAZ of New 13%Cr Martensitic Stainless Steels”, *Welding Research*, pp. 160–167, 2004.
- [6] ATEHORTUA, J. D. E. *Transformações de Fase Associadas ao Processamento Termomecânico do Aço Inoxidável Supermartensítico 12Cr/6Ni/2Mo/0,1Ti*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, 2013.
- [7] MARCHEBOIS, H., EL ALAMI, H., LEYER, J. “Sour Service Limits of 13%Cr and Super 13%Cr Stainless Steels for OCTG: Effects of Environmental Factors”, *NACE International Corrosion 2009 Conference & Expo*, , n. 09084, 2009.
- [8] MENG, J., CHAMBERS, B., YUNOVICH, M. “Whats is Really Known About Using 13Cr Tubulars in Sour Service?” *Materials Performance (NACE International)*, v. 50, n. 8, pp. 72–78, 2011.
- [9] ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-3. *Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S containing environments in oil and gas production: Part 3: Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys*. 2011.
- [10] SUNABA, T., HONDA, H., TOMOE, Y. “Corrosion Experience of 13%Cr Steel Tubing and Laboratory Evaluation of Super 13Cr Steel in Sweet Environments

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

- [11] SUMITOMO METAL INDUSTRIES LTD. *Martensitic Stainless Steels for Use in Oils Wells*. European Patent Specification: Bulletin 1997/30 EP 0 565 117 B1, 1997.
- [12] LINNE, C. P., BLANCHARD, F., GUNTZ, G. C. “Corrosion Performances of Modified 13Cr for OCTG in Oil and Gas Environments”, *Corrosion 97*, , n. 28, 1997.
- [13] VALLOUREC ONLINE. *V&M 13%Cr & Super 13%Cr steel Grades for Sweet CO₂ Corrosion Service*. http://www.vallourec.com/OCTG/EN/E-Library/gradesbrochures/Lists/Publications/13CR_4v_1210.pdf. Acessado em: 09 jul. 2016.
- [14] ROTARY TUBE PIERCING. *Roll Piercing or Mannesmann Process*. http://thelibraryofmanufacturing.com/rotary_tube_piercing.html. Acessado em: 30 jul. 2016.
- [15] DIETER, G. E. *Metalurgia Mecânica*. 2 ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1981.
- [16] KIMURA, K., YAMAOKA, S. “Influence of high pressure normalizing heat treatment on microstructure and creep strength of high Cr steels”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 387-389, pp. 628–632, 2004.
- [17] CARROUGE, D. *Microstructural change in high temperature heat-affected zone of low carbon weldable 13%Cr martensitic stainless steels*. Tese de doutorado, University of Cambridge, Cambridge, Inglaterra, 2002.
- [18] MARIANO, N. A., PEREIRA, V. F., RODRIGUES, C. A. D. “Caracterização da temperabilidade e das curvas de transformação de fases de aços inoxidáveis martensíticos do tipo FeCrNi”, *Revista Escola de Minas*, v. 60, n. 1, pp. 163–167, 2007.
- [19] KRAUSS, G. *Steels: Heat Treatment and Processing Principles*. 5 ed. Ohio, ASM International, 1997.
- [20] BHADSHIA, H. K. D. H., HONEYCOMBE, R. W. K. *Steels Microstructure and Properties*. Elsevier Ltd., 2006.
- [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, pp. 6–9, 2013.

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

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

- [44] OLDEN, V., THAULOW, C., JOHNSEN, R. “Modelling of Hydrogen Diffusion and Hydrogen Induced Cracking in Supermartensitic and Duplex Stainless Steels”, *Materials and Design*, v. 29, pp. 1934–1948, 2008.
- [45] MIRANDA, P. E. V., RODRIGUES, J. A. *Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações em Engenharia*. 1 ed. Rio de Janeiro, Editora Didática Científica Ltda, 1994.
- [46] ORIANI, R. A. “A brief survey of useful information about hydrogen in metals”, *International Symposium on Cold Fusion and Advanced Energy Sources, Belarusian State University*, 1994.
- [47] SUH, D., EAGAR, T. “Mechanistic understanding of hydrogen in steels welds”, *Proceedings of International Workshop Conference on Hydrogen for welding applications*, 1988.
- [48] SAN MARCHI, C., SOMERDAY, B. P., ROBINSON, S. L. “Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, pp. 100–116, 2007.
- [49] MUTSCHELE, T., KIRCHHEIM, R. “Segregation and diffusion of hydrogen in grain boundaries of palladium”, *Scripta Metallurgica*, v. 21, pp. 135–140, 1987.
- [50] LAGRECA, E. R. *Desenvolvimento de ligas a base de paládio para o uso com hidrogênio*. Dissertação de mestrado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2009.
- [51] FRAPPART, S., FEAUGAS, X., CREUS, J. “Hydrogen Solubility, Diffusivity and Trapping in a Tempered Fe-C-Cr Martensitic Steel under Various Mechanical Stress States”, *Materials Science and Engineering: A*, pp. 384–393, 2012.
- [52] FLAVIEN, V., ASDIN, A., CÉDRIC, B., et al. “Mobility and trapping of hydrogen in highstrength steel”, *European Federation of Corrosion Eurocorr*, 2013.
- [53] PARVATHAVARTHINI, N., SAROJA, S., DAYAL, R. K. “Studies on Hydrogen Permeability of 2,25%Cr-1%Mo Ferritic Steel: Correlation with Microstructure”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 288, pp. 187–196, 2001.
- [54] SZOST, B. A., VEGTER, R. H., RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, P. E. J. “Hydrogen Trapping Mechanisms in Nanostructured Steels”, *Metallurgical and Materials Transactions: A*, v. 44, n. 10, pp. 4542–4550, 2013.

- [55] YONG-WEI, S., JI-ZHI, C., JUN, L. “Investigation into hydrogen Diffusion and Susceptibility of Hydrogen embrittlement of High Strength 0Cr16Ni5Mo Steel”, *Journal of iron and steel research, International*, v. 22, pp. 961–968, 2015.
- [56] PARK, Y. D., MAROEF, I. S., LANDAU, A. “Retained Austenite as a Hydrogen Trap in Steel Welds”, *Welding Research*, pp. 27–35, 2002.
- [57] VIANNA, C. S., OLIVEIRA, S. P., MIRANDA, P. E. V. “Influência de aprisionadores na difusão do hidrogênio em aço API P-110”, *Revista Matéria*, 2000.
- [58] WEI, F. G., HARA, T., TSUZAKI, K. “Nano Precipitates design with hydrogen trapping character in high strenght steels”, *Effects of hydrogen on materials: Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference*, pp. 448–455, 2008.
- [59] CARTER, T. J., CORNISH, L. A. “Hydrogen in Metals”, *Engineering Failure Analysis*, v. 8, pp. 113–121, 2001.
- [60] DER BURG, M. W. D. V., DER GEISSEN, E. V., BROUWER, R. C. “Investigation of Hydrogen Attack in 2.25Cr-1Mo Steels with a High-triaxiality Void Growth Model”, *Acta Metallurgica*, v. 4, n. 2, pp. 505–518, 1996.
- [61] PILLOT, S., BOURGES, P., COUDREUSE, L. “Effect of Hydrogen Mechanical Behavior for 21/4Cr1Mo Steel Grades (Standard and vanadium added)”, *NACE International*, 2008.
- [62] OLIVEIRA, S. P., MIRANDA, P. E. V. “Caracterização Crítica de Hidrogênio para a Fragilização por Hidrogênio dos Aços”, *Revista Matéria*, v. 5, pp. 1–14, 2000.
- [63] ROBERTSON, I. M. “The effect of hydrogen on dislocations dynamics”, *Engineering Fracture Mechanics*, v. 68, pp. 671–692, 2001.
- [64] ORIANI, R. A. “The diffusion and trapping of hydrogen on steel”, *Acta Metallurgica*, v. 18, pp. 147–157, 1970.
- [65] BIRNBAUM, H. K., SOFRONIS, P. “Hydrogen enhanced localize plasticity - a mechanism for hydrogen related fracture”, *Material Science Engineering: A*, v. 176, pp. 191–202, 2001.
- [66] DIAS, G. P. *Avaliação da tenacidade à fratura de um aço inoxidável supermartensítico submetido à proteção catódica em água do mar*. Dissertação de mestrado, UFRGS, Rio Grande do Sul, Brasil, 2009.

- [67] BOES, N., ZÜCHNER, H. “Electrochemical methods for studying diffusion permeation and solubility of hydrogen in metals”, *Journal of the Less-Common Metals*, v. 49, pp. 223–240, 1976.
- [68] GENTIL, V. *Corrosão*. 3 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 1996.
- [69] MOLTER, D. L. *Estudo da concentração crítica de hidrogênio na microestrutura de um aço inoxidável supermartensítico*. Dissertação de mestrado - à publicar, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2017.
- [70] MEYER, V. R. *Propriedades mecânicas de um aço inoxidável supermartensítico em presença de hidrogênio*. Dissertação de mestrado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.
- [71] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *E855 – 08: Standard Test Methods for Bend Testing of Metallic Flat Materials for Spring Applications Involving Static Loading*. West Conshohocken (Philadelphia), 2013.
- [72] NETO, C. L. *Simulação numérica da laminação a frio no laminador Sendzimir Número 2 da Acesita*. Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia da UFMG, Engenharia Metalúrgica e de Minas, Belo Horizonte, Brasil, 2006.
- [73] KOBAYASHI, S., OH, S., ALTAN, T. *Metal Forming and the Finite-Element Method*. 1 ed. New York, United States of America, Oxford University Press, 1989.
- [74] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *E8/E8M - 08: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*. West Conshohocken (Philadelphia), 2015.
- [75] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *E1820 – 15a: Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness*. West Conshohocken (Philadelphia), 2015.
- [76] MATWEB - MATERIAL PROPERTY DATA. *AISI 4340 Steel, oil quenched 855°C (1570°F), 230°C (450°F) temper for 4 hrs*. <http://www.matweb.com/>. Acessado em: 25 jul. 2016.