



ESTUDO DE FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM AÇO 9%NI TEMPERADO E REVENIDO

Jonas da Silva de Sá

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

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes

Rio de Janeiro
Dezembro de 2017

ESTUDO DE FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM AÇO 9%NI
TEMPERADO E REVENIDO

Jonas da Silva de Sá

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

Examinada por:

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

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
DEZEMBRO DE 2017

Sá, Jonas da Silva de

Estudo de fragilização pelo hidrogênio em aço 9%Ni temperado e revenido/Jonas da Silva de Sá. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XIV, 81 p.: il.; 29, 7cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 75 – 81.

1. 9% Ni. 2. Corrosão sob Tensão. 3. Fragilização pelo hidrogênio. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Agradecimentos

Agradeço, sobretudo, aos meus pais, Wagner e Marisa, sempre presentes e apoiando por todo meu caminho, nos piores e melhores momentos. À toda minha família, base de toda minha formação pessoal e moral, sempre atentos e atenciosos.

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

Aos amigos, Eduarda Azevedo, Juliana França, Mariana Folea, Rafael Gama e Tatiane Campos que compartilharam seus conhecimentos e suas amizades e ajudaram na execução dos experimentos.

Aos pesquisadores e técnicos do Laboratório de Corrosão, pelo apoio e atenção.

À equipe da Vallourec pelo fornecimento do material e apoio no projeto de pesquisa.

À professora Annelise Zeemann pelo auxílio na caracterização das amostras.

Ao professor Roberto de Avillez e a Sonia Letchevsky da PUC-Rio pelo auxílio na realização das difrações de raios-X.

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

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

ESTUDO DE FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM AÇO 9%NI TEMPERADO E REVENIDO

Jonas da Silva de Sá

Dezembro/2017

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Uma vez que o uso do aço 9% Ni tem sido proposto para uso em linhas de injeção de CO₂, e a presença de H₂S como contaminante pode promover a geração de hidrogênio e levar o material a uma possível fragilização. Este trabalho teve como objetivo correlacionar a microestrutura com a suscetibilidade a fragilização pelo hidrogênio, assim como caracterizar a formação e estabilidade do filme de sulfeto de ferro formado em meio contendo H₂S, e a possibilidade de o mesmo atuar como barreira difusional contra a entrada de hidrogênio atômico para o interior do material. Foram realizados tratamentos térmicos de têmpera e revenido, em temperaturas entre 565°C e 605°C com o intuito de avaliar o comportamento das diferentes microestruturas do aço. Os resultados mostram que quando o aço 9% Ni é imerso em meio contendo baixa concentração de H₂S há a formação de um filme de sulfeto de ferro (Mackinawita e Pirrotita). A formação do filme é inibida ao se aplicar um potencial catódico no material. Já os ensaios de permeação de hidrogênio mostram que o fluxo de hidrogênio no estado estacionário depende da fração de austenita retida na matriz, e que a presença do filme de sulfeto de ferro faz com que o fluxo caia significativamente. Os ensaios de tração BTD apresentaram uma redução da ductilidade do material quando imerso em solução de tiosulfato de sódio, sendo a redução de ductilidade mais intensa nos ensaios realizados no OCP, essa redução é atribuída a um efeito conjunto da dissolução na superfície do material e da fragilização pelo hidrogênio.

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

STUDY OF HYDROGEN EMBRITTLEMENT IN QUENCHED AND
TEMPERED 9% NI STEEL

Jonas da Silva de Sá

December/2017

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Seeing that 9 % Ni steel has been suggested for use in FPSO's gas treatments pipelines, and that the presence of H_2S as a contaminant can promote the generation of hydrogen, which can possibly result in material embrittlement. This work aimed to correlate the microstructure with the susceptibility to hydrogen embrittlement, as well as characterize the formation and stability of the film formed in low H_2S concentration solution, as well as the possibility of the film act as a diffusional barrier blocking the entrance of atomic hydrogen into the material. Thermal treatments of quenching and tempering were carried out at temperatures between $565^\circ C$ and $605^\circ C$ in order to evaluate the behavior of the different microstructures of the steel. The results show that when 9% Ni steel is immersed in low H_2S concentration solution there is formation of an iron sulphide film (Mackinawite and Pyrrhotite). But the formation of the film can be inhibited by applying a cathodic potential. The hydrogen permeation tests show that the hydrogen flux at steady state depends on the fraction of retained austenite in the matrix, and that the presence of the iron sulphide film causes the flow to fall significantly. The slow strain rate tests showed a ductility loss when the steel was immersed in low H_2S concentration solution. And that the loss was more intense loss when the tests were carried out in OCP. This ductility loss is attributed to a the effect of both the dissolution at the surface of the material and the hydrogen embrittlement.

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xiv
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Aço 9% Ni	3
2.1.1 Influência dos elementos de liga	3
2.1.2 Tratamentos Térmicos	9
2.2 Efeitos do hidrogênio em aços	17
2.2.1 Efeitos do H ₂ S nos aços ao níquel	19
2.3 Ensaio Eletroquímicos	23
2.3.1 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	23
2.3.2 Curvas de Polarização	24
2.3.3 Ensaio Eletroquímico de Permeação de Hidrogênio	26
3 Metodologia experimental	28
3.1 Material	28
3.2 Eletrólitos	29
3.3 Caracterização Microestrutural	29
3.3.1 Microscopia ótica	29
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	30
3.3.3 Difração de Raios-X	30
3.4 Ensaio Eletroquímicos	30
3.4.1 Técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	31
3.4.2 Técnica de Polarização	32
3.4.3 Técnica de Permeação de Hidrogênio	32
3.4.4 Determinação da Concentração de H ₂ S em meio com Tiosulfato de Sódio	33
3.5 Ensaio Mecânicos	34
3.5.1 Ensaio BTM em 2 etapas	34

3.5.2	Fractografia	35
4	Resultados e Discussão	36
4.1	Caracterização Microestrutural	36
4.1.1	Difração de Raio-X	36
4.1.2	Microscopia	38
4.2	Ensaio Eletroquímico	41
4.2.1	Técnica de Impedância Eletroquímica	41
4.2.2	Técnica de Polarização	44
4.2.3	Técnica de Permeação de Hidrogênio	46
4.2.4	Determinação da Concentração de H ₂ S em meio com Tiosulfato de Sódio	49
4.3	Caracterização do Filme	50
4.4	Ensaio Mecânico	53
4.4.1	Ensaio BTDC Convencional	53
4.4.2	Ensaio BTDC em 2 etapas	54
4.4.3	Fractografia	67
5	Conclusões	74
	Referências Bibliográficas	75

Lista de Figuras

2.1	Diagrama de fases Fe-Ni	4
2.2	Regra da alavanca aplicada em diferentes temperaturas no diagrama de fases Fe-Ni	5
2.3	Fração volumétrica em equilíbrio de cada fase em função da temperatura para uma liga de aço 9% Ni	5
2.4	Diagrama CCT para um aço baixo carbono com 9 % Ni	6
2.5	Diagrama CCT para uma liga de aço 9 % Ni	6
2.6	Efeito da temperatura no ensaio Charpy para aços 9%Ni	8
2.7	Efeito da temperatura nas propriedades mecânicas do aço 9%Ni	8
2.8	Influência do teor de carbono nos (a) limites de escoamento e de resistência de aços 9% Ni e na (b) tenacidade ao impacto de aços 9% Ni	9
2.9	Influência do teor de (a) enxofre e (b) fósforo na tenacidade ao impacto de aços 9% Ni	9
2.10	Composição química e propriedades mecânicas para chapas, forjados e tubos sem costura de aço 9% Ni	10
2.11	Representação esquemática da estrutura da martensita em ripas	11
2.12	Detalhe da bainita coalescida na região de grãos grosseiros da ZTA simulada de um aço 9% Ni	12
2.13	Mapa de EBSD de estrutura martensítica em ripas do aço 9Ni como temperado	12
2.14	Austenita retida (%) vs. tempo de revenimento	14
2.15	Tenacidade do aço 9% Ni em função da temperatura de revenimento	14
2.16	Tenacidade do aço 9% Ni em função da porcentagem de austenita retida	15
2.17	Micrografia do aço 9% Ni com diferentes percentuais de austenita retida	16
2.18	Micrografias do aço 9% Ni de acordo com a temperatura de revenimento	16
2.19	Microestrutura dos aço 9%Ni submetido a ciclos térmicos de soldagem com temperaturas de pico de (a) 400, (b) 750, (c)1000, (d) 1250 e (e) 1450°C	17
2.20	Etapas da dissolução do hidrogênio em um metal a partir de uma fase gasosa	18

2.21	Aprisionadores de hidrogênio em uma microestrutura temperada e revenida	19
2.22	Efeito do ambiente na ductilidade de um aço (a) aço policristalino com 3% Si e (b) corpos-de-prova de ensaio de tração de aço inox 304L: 1- Testado ao ar 2- Testado a 10 ksi H ₂	19
2.23	Efeito do teor de níquel na tensão crítica em meios ácidos	20
2.24	Efeito da pressão parcial de H ₂ S no valor de S _c	21
2.25	Mecanismo provável de fragilização por hidrogênio na presença de austenita entre as ripas de martensita	21
2.26	Regiões de severidade com relação a corrosão sob tensão de aços baixa liga	23
2.27	Fasores de corrente e tensão em resposta a um sinal aplicado	23
2.28	Tipos mais comuns de diagrama de impedância de Nyquist e seus circuitos equivalentes	24
2.29	Visão esquemática da célula eletroquímica de 3 eletrodos, onde A é o potenciostato, ET o eletrodo de trabalho, ER o eletrodo de referência e CE o contra-eletrodo.	25
2.30	Exemplo de curva de polarização destacando as regiões: ativa e passiva	25
2.31	Visão esquemática da célula Devanathan-Stachurski	27
3.1	Dimensões do material recebido	28
3.2	Eletrodo utilizado nos ensaios eletroquímicos	31
3.3	Eletrodo utilizado nos ensaios de permeação	32
3.4	Célula de Devanathan utilizada nos ensaios de permeação de hidrogênio	33
3.5	Dimensões do corpo de prova para ensaios mecânicos.	34
4.1	Difratograma do aço 9% Ni, amostra T, após o tratamento térmico .	36
4.2	Difratograma do aço 9% Ni, amostra TR565, após o tratamento térmico	37
4.3	Difratograma do aço 9% Ni, amostra TR605, após o tratamento térmico	37
4.4	Bandas de segregação observadas em microscopia óptica na amostra somente temperada (T)	38
4.5	Micrografia da amostra T, no (a) microscópio óptico e (b) microscópio eletrônico de varredura	39
4.6	Micrografia da amostra TR565, no (a) microscópio óptico e (b) microscópio eletrônico de varredura	39
4.7	Micrografia da amostra TR605, no (a) microscópio óptico e (b) microscópio eletrônico de varredura	39
4.8	Identificação dos pontos de EDS da amostra TR565	40
4.9	Identificação dos pontos de EDS da amostra TR605	40

4.10	Diagrama de Nyquist da amostra T em solução com diferentes concentrações de tiosulfato de sódio (a) 10^{-2}M , (b) 10^{-3}M e (c) 10^{-4}M . . .	41
4.11	Diagrama de Nyquist da amostra TR565 em solução com diferentes concentrações de tiosulfato de sódio (a) 10^{-2}M , (b) 10^{-3}M e (c) 10^{-4}M	42
4.12	Diagrama de Nyquist da amostra TR605 em solução com diferentes concentrações de tiosulfato de sódio (a) 10^{-2}M , (b) 10^{-3}M e (c) 10^{-4}M	42
4.13	Variação do valor de R_p com o tempo de imersão nas soluções estudadas	43
4.14	Curvas de polarização anódica do aço 9% Ni para os diferentes tratamentos térmicos e meios estudados	44
4.15	Curvas de polarização catódica do aço 9% Ni para os diferentes tratamentos térmicos e meios estudados	45
4.16	Curvas de permeação de hidrogênio na solução de 10^{-3}M no potencial catódico de -900mV , para uma chapa de aço 9% Ni com 3 mm de espessura	46
4.17	Curvas de permeação de hidrogênio na solução de 10^{-3}M no potencial de circuito aberto, para uma chapa de aço 9% Ni com 3 mm de espessura	47
4.18	Foto mostrando o filme escuro formado durante o ensaio na superfície do corpo de prova	49
4.19	Identificação dos pontos de EDS da amostra TR565	50
4.20	Identificação dos pontos de EDS da amostra TR605	51
4.21	Identificação dos pontos de EDS da amostra T	51
4.22	Difratograma do filme formado na superfície da amostra TR565 após 4h de imersão na solução de tiosulfato 10^{-3}M	52
4.23	Difratograma do filme formado na superfície da amostra TR605 após 4h de imersão na solução de tiosulfato 10^{-3}M	52
4.24	Difratograma do filme formado na superfície da amostra T após 4h de imersão na solução de tiosulfato 10^{-3}M	53
4.25	Curva Tensão-Deformação do aço 9% Ni ao ar para os diferentes tratamentos térmicos	53
4.26	Variação da tensão com o tempo de imersão na solução de 10^{-3}M para o aço temperado e revenido a 565°C (TR565)	55
4.27	Variação da tensão com o tempo de imersão na solução de 10^{-3}M para o aço temperado e revenido a 605°C (TR605)	55
4.28	Variação da tensão com o tempo de imersão na solução de 10^{-3}M para o aço somente temperado (T)	56
4.29	Variação do valor tensão com o tempo de imersão na solução de 10^{-3}M para o aço somente temperado (T) ensaiado a 70% do limite de escoamento	56

4.30	Taxa de relaxação da tensão com o tempo para os corpos de prova da amostra TR565 ensaiada a 90% do limite de escoamento	58
4.31	Taxa de relaxação da tensão com o tempo para os corpos de prova da amostra TR605 ensaiada a 90% do limite de escoamento	58
4.32	Taxa de relaxação da tensão com o tempo para os corpos de prova da amostra T ensaiada a 90% do limite de escoamento	59
4.33	Taxa de relaxação da tensão com o tempo para os corpos de prova da amostra T ensaiada a 70% do limite de escoamento	59
4.34	Superfície do corpo de prova após 6h de imersão na solução de tiosulfato de sódio $10^{-3}M$ com aplicação do potencial de -900mV e sob carregamento de 70% do limite de escoamento	60
4.35	Superfície do corpo de prova após 6h de imersão na solução de tiosulfato de sódio $10^{-3}M$ no OCP e sob carregamento de 70% do limite de escoamento, (a) com filme formado na superfície e (b) após decapagem com reagente de Clark para remover o filme.	60
4.36	Curva Tensão-Deformação do aço 9% Ni, amostra TR565, na solução de $10^{-3}M$	61
4.37	Curva Tensão-Deformação do aço 9% Ni, amostra TR605, na solução de $10^{-3}M$	61
4.38	Curva Tensão-Deformação do aço 9% Ni, amostra T, na solução de $10^{-3}M$	62
4.39	Comparação dos resultados da razão de redução de áreas para os ensaios realizados no OCP	63
4.40	Comparação dos resultados da razão de redução de áreas para os ensaios realizados no potencial de -900mV	63
4.41	Detalhe das trincas secundárias transgranulares nos corpos de prova de BTD cortados longitudinalmente com ataque de nital 2%	64
4.42	Susceptibilidade a CST em função do potencial aplicado	65
4.43	Mecanismo de fragilização	66
4.44	Procedimento de medida de diâmetro final do corpo de prova de BTD no MEV	67
4.45	MEV: Superfície de fratura da amostra T após os ensaios BTD em solução no OCP	68
4.46	MEV: Superfície de fratura da amostra T após os ensaios BTD em solução a -900mV	68
4.47	MEV: Superfície lateral da amostra T após os ensaios BTD em solução (a) no OCP e (b) a -900mV, e corte longitudinal da amostra T após os ensaios BTD em solução (c) no OCP e (d) a -900mV	69

4.48	MEV: Superfície de fratura da amostra TR565 após os ensaios BTB em solução no OCP	70
4.49	MEV: Superfície de fratura da amostra TR565 após os ensaios BTB em solução a -900mV	70
4.50	MEV: Superfície lateral da amostra TR565 após os ensaios BTB em solução (a) no OCP e (b) a -900mV, e corte longitudinal da amostra TR565 após os ensaios BTB em solução (c) no OCP e (d) a -900mV .	71
4.51	MEV: Superfície de fratura da amostra TR605 após os ensaios BTB em solução no OCP	72
4.52	MEV: Superfície de fratura da amostra TR605 após os ensaios BTB em solução a -900mV	72
4.53	MEV: Superfície lateral da amostra TR605 após os ensaios BTB em solução (a) no OCP e (b) a -900mV, e corte longitudinal da amostra TR605 após os ensaios BTB em solução (c) no OCP e (d) a -900mV .	73

Lista de Tabelas

2.1	Influência da velocidade de resfriamento e espessura da chapa na microestrutura	7
2.2	Susceptibilidade ao trincamento pelo hidrogênio de acordo com a classe de resistência mecânica dos materiais	22
3.1	Composição química do aço 9% Ni estudado	28
3.2	Tratamentos térmicos realizados	29
3.3	Composição química dos eletrólitos utilizados	29
4.1	Fração volumétrica da austenita calculada pelo software Match!.	38
4.2	Densidade de corrente a 100mV acima do potencial do corrosão	45
4.3	Coefficiente de difusão efetiva obtido no ensaio de permeação de hidrogênio.	47
4.4	Resultados obtidos da concentração de H ₂ S em meio de tiosulfato de sódio 10 ⁻³ M pela técnica de titulação potenciométrica	49
4.5	Resultados de EDS para as diferentes condições de tratamento térmico	51
4.6	Tabela dos valores obtidos para os ensaios BTM ao ar	54
4.7	Tabela dos valores obtidos para os ensaios BTM em 2 etapas durante a etapa de carga constante	57
4.8	Tabela dos valores obtidos para os ensaios BTM em 2 etapas durante a etapa de taxa de deformação constante de 5x10 ⁻⁶ s ⁻¹	62

1. Introdução

Dentre os desafios relacionados com a extração de petróleo do pré-sal em território brasileiro, há a preocupação com o destino do CO₂ produzido junto com os hidrocarbonetos do pré-sal. Nesse contexto, a Petrobrás adotou a decisão de reinjetar esse CO₂ de volta nos reservatórios por uma questão ambiental. [1]

Assim, foram desenvolvidos módulos de separação de contaminantes para incluir a bordo dos navios plataformas (FPSOs) que permitiram aumentar o fator de recuperação dos reservatórios através da injeção simultânea de CO₂ e água em altas pressões. A presença de gás sulfídrico (H₂S) como contaminante, mesmo em pequenas quantidades, em conjunto com as elevadas pressões de operação, torna essa operação crítica, pois aumenta o risco de falha por trincamento causado pelo hidrogênio. Ainda há o risco de cenários onde pode ocorrer descompressão da linha, o que resultaria em uma queda brusca de temperatura. A ação conjunta de altas pressões, contaminação por H₂S e baixas temperaturas exigem uma seleção adequada de materiais a fim de se reduzir os riscos de falha. [1, 2]

Dentro deste panorama a Petrobras, junto com seus fornecedores, começaram a discutir a possibilidade de usar uma liga de aço 9% Ni nas linhas dos sistemas de injeção de CO₂ devido as suas conhecidas propriedades mecânicas em baixas temperaturas. O grupo das ligas de aço 9% Ni foi desenvolvido na década de 40 pela *The International Nickel Company Inc.*, e desde então tem sido utilizado quase que exclusivamente para a fabricação de tanques de transporte e armazenamento de gases naturais liquefeitos (GNL), em especial o nitrogênio, onde são necessárias boa tenacidade e ductilidade a temperaturas criogênicas. O comportamento mecânico dessa liga a baixas temperatura foi estudado extensamente por diversos autores, e a presença de austenita retida em ligas Fe-Ni tem sido considerada como sendo o principal motivo para essas ligas atingirem boas tenacidades em baixas temperaturas. [3]

No entanto, para a adequação da utilização de materiais em novas aplicações, torna-se necessária uma extensa avaliação do comportamento dos mesmos sob as condições operacionais aos quais serão submetidos.

A presença de H₂S na operação classifica essa aplicação como "meio ácido", porém as normas internacionais (ISO15156/NACE MR0175 [4]) que determinam

requisitos para a seleção de materiais para meios ácidos não qualificam o aço 9% Ni uma vez que restringe o teor de níquel em aços para 1% ou menos. Desta forma sua aplicação somente é possível com o desenvolvimento de uma qualificação específica.

Não se tem claro na literatura um histórico da utilização das ligas de aço 9% Ni em ambientes com a presença de CO_2 e H_2S uma vez que sua principal aplicação não prevê esse tipo de contaminante. Porém, ao se considerar aços carbono baixa liga é possível encontrar estudos que mencionam falhas por fragilização pelo hidrogênio em aços carbono quando seus teores de níquel ultrapassavam 1%, mesmo com uma dureza abaixo de 22 HRC [5]. Estudos posteriores sugerem que o níquel não afeta a suscetibilidade ao trincamento por hidrogênio, a não ser que fases suscetíveis ao trincamento estejam presentes na microestrutura final do aço, questionando os trabalhos anteriores. [6, 7]

Outro fator a se considerar é a formação de filme gerado pelo processo corrosivo. Alguns trabalhos mais recentes identificaram a formação de um filme de coloração escura após a imersão do aço 9% Ni em meio aquoso contendo H_2S , porém o estudo desses filmes não foi o foco principal desses trabalhos. [8, 9]

No caso dos aços carbono baixa liga, quando imersos em um meio ácido que contenha H_2S ou outros compostos sulfetados, como o próprio tiosulfato, podem atingir as condições termodinâmicas necessárias para formar em sua superfície um filme de sulfeto de ferro, que dependendo de sua morfologia, pode atuar como uma barreira contra a permeação de hidrogênio para o interior do material, protegendo-o contra a fragilização. [10]

Tendo em vista as propriedades requeridas e as poucas informações da literatura a respeito do comportamento dos aços 9% Ni em meios ácidos, o presente trabalho tem como objetivo correlacionar a microestrutura com a suscetibilidade a fragilização pelo hidrogênio, assim como caracterizar a formação e estabilidade do filme formado nesse meio, e a possibilidade de o mesmo atuar como barreira difusional contra a entrada de hidrogênio atômico para o interior do material, podendo assim ser considerado protetor ou não.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Aço 9% Ni

A liga de aço 9% Ni foi desenvolvida na década de 40, como alternativa aos demais materiais utilizados em aplicações criogênicas (aços inoxidáveis austeníticos, ligas de níquel e ligas de alumínio). Historicamente sua produção foi voltada quase que na totalidade para construção de tanques de armazenamento e transporte de gases naturais liquefeitos (oxigênio e nitrogênio). Apresenta algumas vantagens, como sua capacidade de manter uma alta tenacidade em baixas temperaturas, aliada a uma resistência mecânica elevada, resultando em uma boa relação entre tenacidade e resistência mecânica, o que o torna ideal para esse tipo de aplicação. Por não conter teor de cromo em sua composição química, não pode ser considerado resistente à corrosão (CRA), uma vez que o níquel não é capaz de promover a passivação na superfície, e pode sofrer oxidação em muitos ambientes. [11, 12]

2.1.1 Influência dos elementos de liga

O grupo de aços 9% Ni recebe esse nome devido ao principal elemento de liga em sua composição química. Os efeitos da adição de níquel como elemento de liga em aços envolvem o refino do tamanho de grão ferrítico, a distribuição de carbos, a geração de discordâncias e, em teores mais elevados de níquel, a retenção de austenita. Isso pode ser melhor entendido através da verificação do diagrama de fases binário Fe-Ni exibido na Figura 2.1, onde é possível perceber que a adição de níquel no ferro reduz a temperatura de transformação da austenita para ferrita e, em teores mais elevados a suprime completamente. [13]

Para uma composição de 9% de níquel em peso (linha azul destacada no diagrama da Figura 2.1), ao se resfriar a liga a partir do líquido podemos observar a seguinte sequência de transformações: a cerca de 1500°C há a solidificação, formando-se a fase austenita (γ), que permanece estável até 700°C, onde inicia a transformação de fase para ferrita (α), que não se completa devido a cinética reduzida a baixas temperaturas. Sendo a microestrutura final na temperatura ambiente

composta por $\alpha + \gamma$.

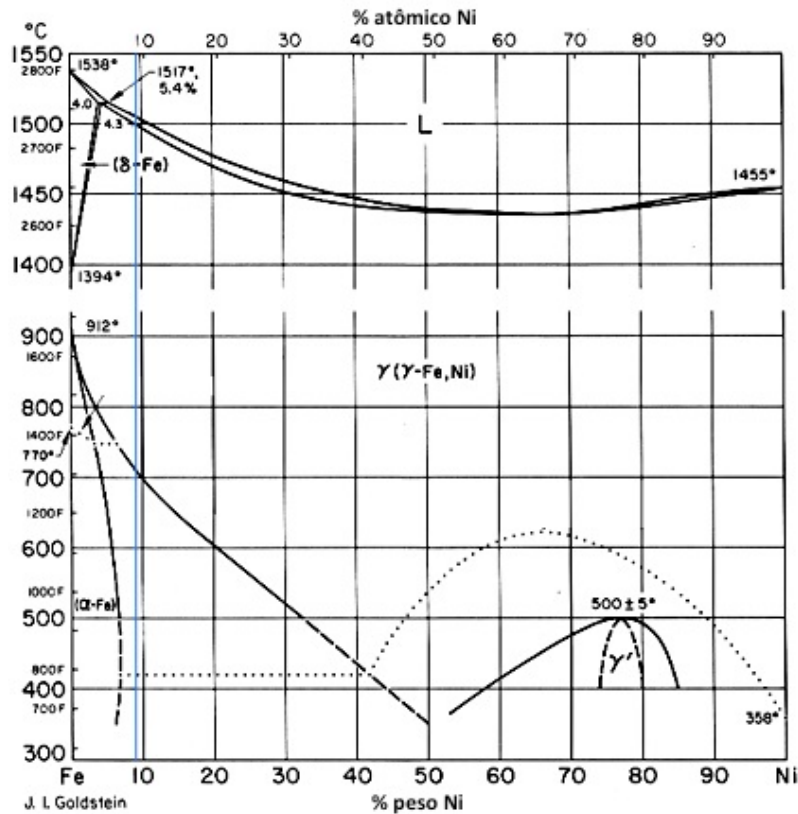


Figura 2.1: Diagrama de fases Fe-Ni (Adaptado de Infomet [14]).

Outra importante informação que pode ser retirada do diagrama de fases pode ser vista com mais detalhe na Figura 2.2. Pela regra da alavanca é possível observar que na região bifásica o teor de níquel na austenita depende da temperatura, sendo que quanto menor a temperatura, maior o teor de níquel na austenita, e conseqüentemente, mais estável ela se torna. Nos exemplos destacados no diagrama, na temperatura de 650°C a austenita possui cerca de 14% Ni enquanto que na temperatura de 550°C a austenita possui cerca de 27% Ni.

Para melhor visualizar a fração volumétrica em equilíbrio de cada fase em função da temperatura ZEEMANN e EMYGDIO [15] utilizaram o software ThermoCalc (Figura 2.3). Nesse gráfico é possível observar que a cementita somente fica estável para temperaturas abaixo de aproximadamente 550°C, onde a cinética de difusão é reduzida, impedindo que cresça muito. E também que a fração de cementita diminui com o aumento da fração de austenita, o que pode ser explicado pela maior solubilidade do carbono na austenita.

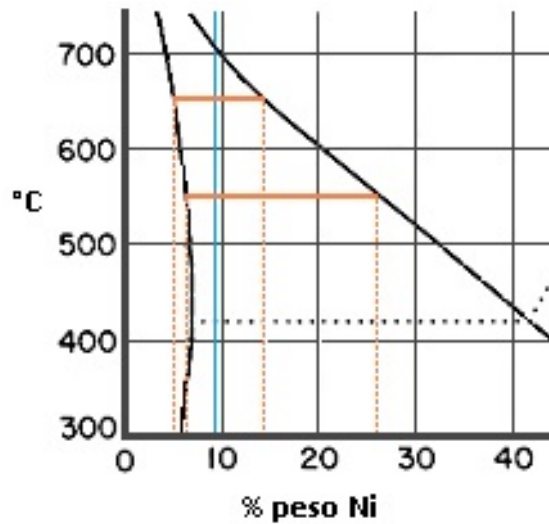


Figura 2.2: Regra da alavanca aplicada em diferentes temperaturas no diagrama de fases Fe-Ni (Adaptado de Infomet [14]).

Além disso, por ser um elemento de liga estabilizante da austenita, o níquel influencia diretamente na cinética de transformação de fases e modifica as temperaturas de transformação de fase. Seu efeito na curva de resfriamento contínuo (CCT) é o de deslocar o cotovelo da curva para a direita, reduzindo a taxa de resfriamento crítico, e favorecendo a formação de estruturas martensíticas e bainíticas. Isso acontece pois em baixas temperaturas as transformações de fase se tornam extremamente lentas e, portanto, as condições de equilíbrio não são normalmente atingidas. [13, 16]

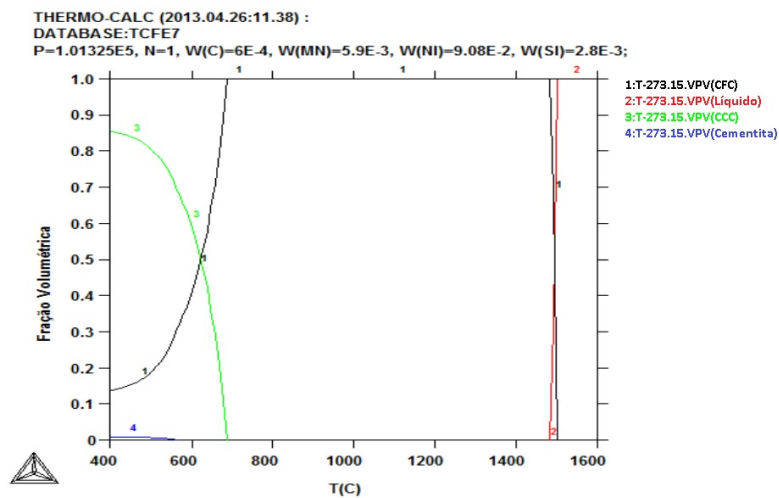


Figura 2.3: Fração volumétrica em equilíbrio de cada fase em função da temperatura para uma liga de aço 9% Ni.

Os diagramas CCT nas Figuras 2.4 e 2.5 mostram as diferenças relativas a mudança de composição química na liga de aço 9% Ni, sendo no primeiro caso um

aço que contem somente níquel, que, dependendo da taxa de resfriamento pode apresentar além da martensita, a presença de bainita (Zw), ferrita (F) e perlita (P). Já no aço com composição química segundo a norma ASTM A353/553, a mudança de composição fez com que a ferrita e perlita desaparecessem, aparecendo martensita e a bainita. [17]

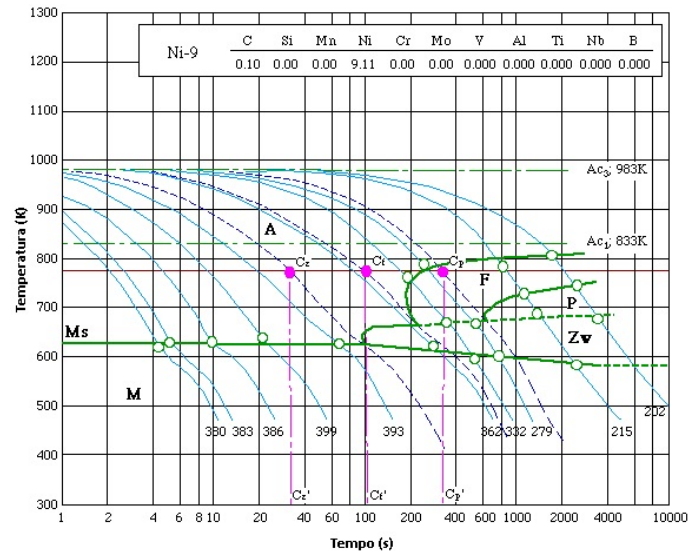


Figura 2.4: Diagrama CCT para um aço baixo carbono com 9 % Ni (Adaptado de NIMS Materials Database [17]).

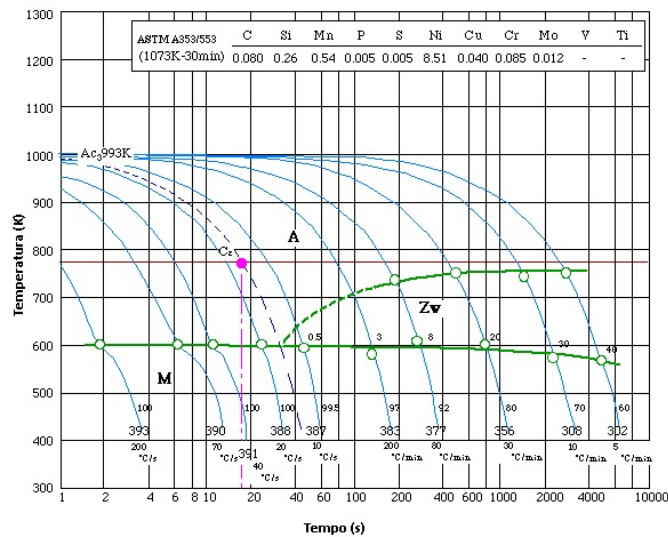


Figura 2.5: Diagrama CCT para uma liga de aço 9 % Ni (Adaptado de NIMS Materials Database [17]).

Também é possível observar nos gráficos a taxa de resfriamento crítica para evitar o cotovelo de formação de bainita. Nesse caso, taxas de resfriamento maiores resultariam em uma microestrutura martensítica com a presença de austenita retida, visto que a temperatura M_f se encontra abaixo da temperatura ambiente.

Devido a alta temperabilidade, a transformação martensítica possui um papel importante na microestrutura resultante dos aços 9% Ni. A temperatura de início da transformação martensítica durante o resfriamento é uma função da composição química e das tensões aplicadas no material. [7, 18, 19]

PENSE e STOUT [13] analisaram a microestrutura resultante em função da taxa de resfriamento a partir do campo austenítico para uma liga de aço 9% Ni (ASTM A353/553) e verificaram que mesmo o resfriamento ao ar a partir do campo austenítico é o suficiente para que o aço 9% Ni exiba uma microestrutura martensítica e bainítica, com presença de austenita retida como pode ser visto na Tabela 2.1, sendo que essas microestruturas podem ser modificadas por outros tratamentos térmicos para aplicação em serviço.

Tabela 2.1: Influência da velocidade de resfriamento e espessura da chapa na microestrutura (Adaptado de PENSE e STOUT [13]).

Espessura	Tratamento Térmico	Velocidade de Resfriamento	ASTM A353-553
13 mm	Normalização	1 °C/s	M, B
	Têmpera	33 °C/s	M, (A)
25 mm	Normalização	0,5 °C/s	M, B
	Têmpera	11 °C/s	M, (A)
51 mm	Normalização	0,3 °C/s	M, B
	Têmpera	4 °C/s	M, (A)
102 mm	Normalização	0,14 °C/s	M, B
	Têmpera	1,4 °C/s	M, B

M - Martensita; B - Bainita; A - Austenita retida.

As microestruturas observadas estão de acordo com o diagrama CCT apresentado anteriormente. Em geral essas microestruturas possuem elevada dureza e baixa tenacidade, e não são desejáveis para aplicações em serviços criogênicos. Para tanto, tratamentos térmicos são necessários para controle da microestrutura, objetivando melhorar a tenacidade e reduzir a dureza visando obter melhores comportamentos em baixas temperaturas.

Os gráficos da Figura 2.6 mostram as curvas obtidas no ensaio de Charpy para aços 9%Ni em função da temperatura após serem submetidos a diferentes tratamentos térmicos, onde é possível observar altos valores de tenacidade mesmo a temperaturas muito baixas (<-190°C), enquanto a Figura 2.7 apresenta os valores das propriedades mecânicas obtidas em ensaios de tração de chapas de 0,375mm e 0,75mm, em função da temperatura após serem submetidos a diferentes tratamentos térmicos. [3]

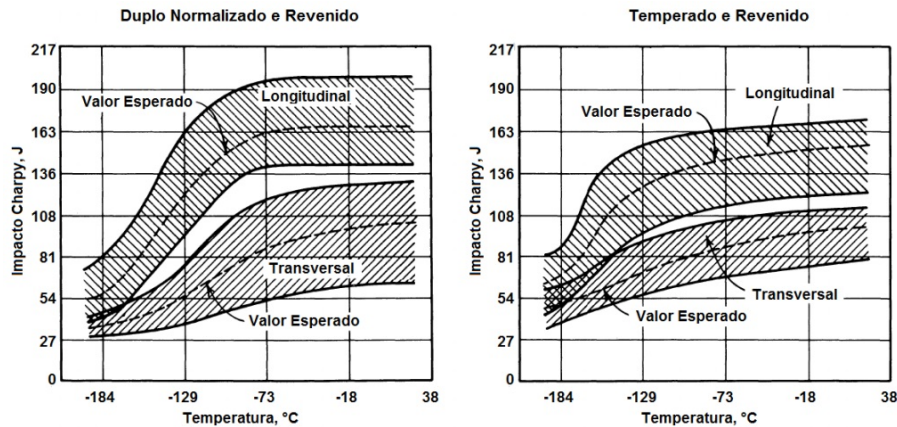


Figura 2.6: Efeito da temperatura no ensaio Charpy para aços 9%Ni. (Adaptado de INCO [3]).

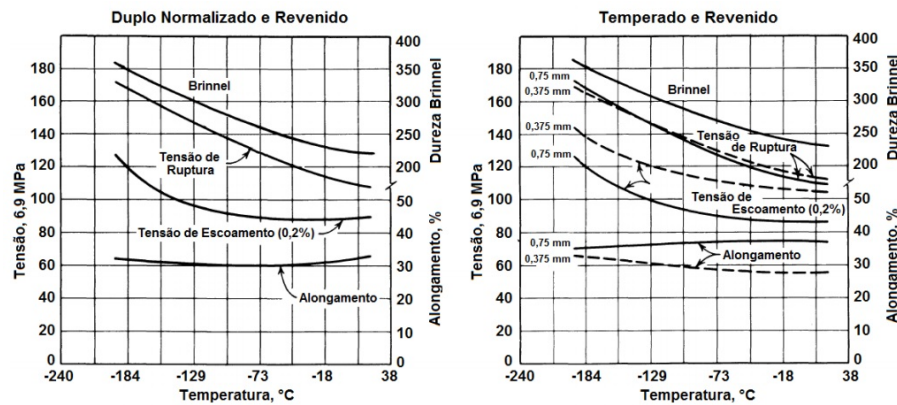


Figura 2.7: Efeito da temperatura nas propriedades mecânicas do aço 9%Ni. (Adaptado de INCO [3]).

As normas de fabricação do aço 9% Ni exigem uma energia absorvida durante o ensaio de Charpy-V de no mínimo 34 J para os corpos de prova retirados no sentido longitudinal e 27 J para os corpos de prova retirados no sentido transversal ensaiados a -196°C . Para não prejudicar o ganho de tenacidade devido a adição de níquel, é necessário que se tenha um ótimo controle da quantidade de carbono e nitrogênio como elementos de endurecimento, a fim de evitar a fragilidade e obter boa soldabilidade, enquanto que, ao mesmo tempo deve-se ter o suficiente para obter as propriedades características dessa liga. [20–22]

SUZUKI *et al.* [23] mostrou que o aumento dos teores de carbono, enxofre e fósforo reduzem a tenacidade, por isso devem ser mantidas em teores bem baixos. As Figuras 2.8 e 2.9 mostram a influência dos teores de carbono, enxofre e fósforo respectivamente na tenacidade do aço ASTM A553. Desta forma, TOUSSAINT *et al.* [20] sugere que se mantenham os teores de nitrogênio abaixo de 50 ppm e de carbono abaixo de 0.050wt%, e que haja o controle do teor de fósforo e enxofre para ordem de 50 e 10 ppm, respectivamente, já que a fragilidade a temperaturas

criogênicas é frequentemente associada a elementos residuais.

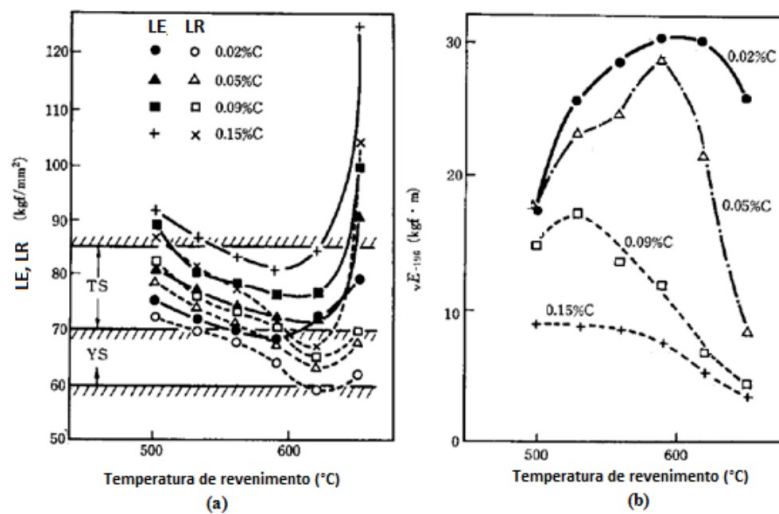


Figura 2.8: Influência do teor de carbono nos (a) limites de escoamento e de resistência de aços 9% Ni e na (b) tenacidade ao impacto de aços 9% Ni (Adaptado de SUZUKI *et al.* [23]).

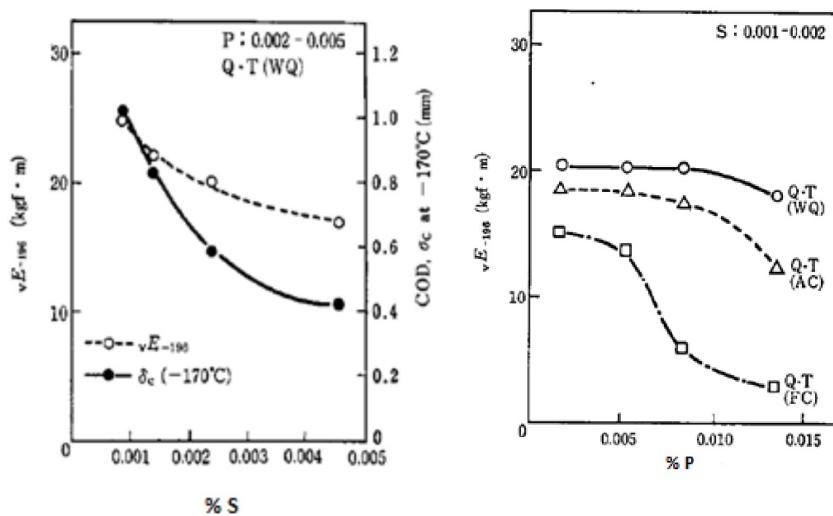


Figura 2.9: Influência do teor de (a) enxofre e (b) fósforo na tenacidade ao impacto de aços 9% Ni (Adaptado de SUZUKI *et al.* [23]).

2.1.2 Tratamentos Térmicos

Além da composição química, um outro fator de importância equivalente são os tratamentos térmicos e seus respectivos efeitos na microestrutura, e, conseqüentemente nas propriedades mecânicas. As variações estão relacionadas basicamente à matriz martensítica/bainítica e a quantidade de austenita retida/revertida formada, sendo esta última considerada o principal fator responsável para alcançar alta tenacidade a baixas temperaturas em ligas Fe-Ni. Para tal foram desenvolvidos

tratamentos térmicos visando controlar a quantidade e distribuição da austenita re-tida nesse grupo de aços. [11, 13, 24, 25]

A fabricação dos aços 9% Ni está baseada em especificações ASTM, que delimitam as faixas de composição química, ciclos de tratamento térmico e propriedades mecânicas. Nas normas vigentes recomenda-se dois principais sequências de tratamento térmico, sendo a primeira consistindo de uma dupla normalização seguida de revenido, e a segunda consistindo de têmpera e revenido, com as faixas de tempo e temperatura variando ligeiramente de uma classificação para outra:

- Dupla Normalização e Revenido (NNR):

A primeira normalização ocorre aquecendo o aço a 900°C seguido de resfriamento ao ar, produzindo uma microestrutura resultante composta de martensita e bainita. A segunda normalização ocorre aquecendo o aço a 790°C seguido de resfriamento ao ar, que refina os grãos de martensita e bainita. O revenido realizado entre 565 e 610°C causa a reversão de 10 a 15% de austenita, que se mantém estável tanto por resfriamento ao ar quanto em água. [13]

- Têmpera e Revenido (TR):

Os aços são temperados em água a partir de 800 a 900°C e revenidos na faixa de 565 a 610°C. Esse tratamento resulta em melhores resultados de limite de escoamento e tenacidade a -196°C do que aqueles obtidos na rota de dupla normalização. [13]

Tais sequencias de tratamento térmico tem por objetivo obter propriedades mecânicas como listadas na Tabela 2.10.

Norma ASTM		A333 Grau 8	A420	A522	A353	A553 Tipo I
Forma		Tubo	Forjado	Forjado	Chapa	Chapa
Composição Química (% em peso)	C	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
	Mn	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
	Si	0,13-0,32	0,13-0,37	0,15-0,30	0,15-0,40	0,15-0,40
	Ni	8,4-9,6	8,4-9,6	8,5-9,5	8,5-9,5	8,5-9,5
	S	0,025	0,03	0,025	0,015	0,035
Propriedades mecânicas	P	0,025	0,03	0,025	0,015	0,035
	LE (Ksi)	75	75	75	75	85
	LR (Ksi)	100	100-125	100	100-120	100-120
	Alongamento (%)	22	22	22	20	20
Tratamentos Térmicos	Charpy V a T	-195C	-195C	-195C	-195C	-195C
		T 800C + R 565-605C	TR	T 800C + R 565-605C	-	T 800C + R 565-605C
		N 900C + N 790C + R 565-605C	NR	N 900C + N 790C + R 565-605C	N 900C + N 790C + R 565-605C	-

Figura 2.10: Composição química e propriedades mecânicas para chapas, forjados e tubos sem costura de aço 9% Ni (Adaptado de EMYGDIO [8]).

A solubilização em campo austenítico seguida de têmpera tem como obje-

tivo a obtenção de uma microestrutura que proporcione propriedades de dureza e resistência mecânica elevadas. Como visto anteriormente nos diagramas CCT o resfriamento rápido a partir do campo austenítico leva a uma microestrutura composta por martensita ou martensita + bainita.

A transformação de austenita para martensita não ocorre por difusão (adifusional), mas por um cisalhamento e uma expansão da rede cristalina. A elevada densidade de discordâncias resultante, aliada com as tensões causadas pelo carbono que fica aprisionado na rede tetragonal da martensita e bloqueia a movimentação das discordâncias, fazem com que sua dureza seja superior a da austenita e a da ferrita. [26]

Quando o teor de carbono é maior do que 0,6%, a martensita resultante tem elevada resistência, porém é muito frágil para a maioria das aplicações. Quando o teor de carbono é baixo e os elementos de liga são adequados, a martensita resultante possui excelente combinação de resistência e tenacidade. [26]

A martensita se forma a partir dos contornos da austenita prévia, subdividindo-se em pacotes, blocos e ripas, como pode ser visto no esquema da Figura 2.11. As propriedades mecânicas do aço são influenciadas pela forma e distribuição desses itens. [26]

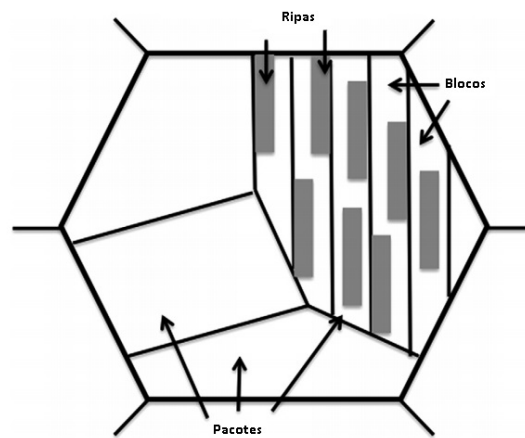


Figura 2.11: Representação esquemática da estrutura da martensita em ripas (Adaptado de KINNEY *et al.* [26]).

Na condição temperada, o aço 9% Ni é composto de bainita (Figura 2.12) e martensita em ripas (Figura 2.13), com alta densidade de discordâncias que nucleiam a partir dos contornos de grão austenítico prévio. Maclas internas são observadas tanto na martensita quanto na bainita. [27]

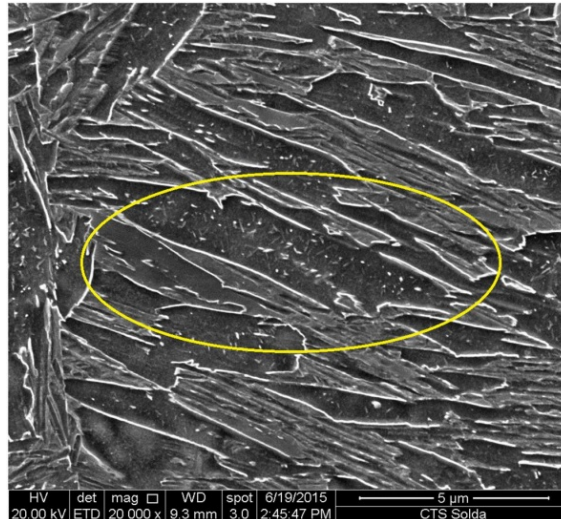


Figura 2.12: Detalhe da bainita coalescida na região de grãos grosseiros da ZTA simulada de um aço 9% Ni (Adaptado de RODRIGUES [28]).

Na matriz martensítica, o carbono fica dissolvido em solução sólida supersaturada com níveis elevados de tensão. O revenido após a têmpera tem por objetivo conferir maior ductilidade e tenacidade à matriz martensítica, podendo decompor a martensita em componentes mais estáveis como a ferrita e carbonetos (oriundos da decomposição da martensita). [29]

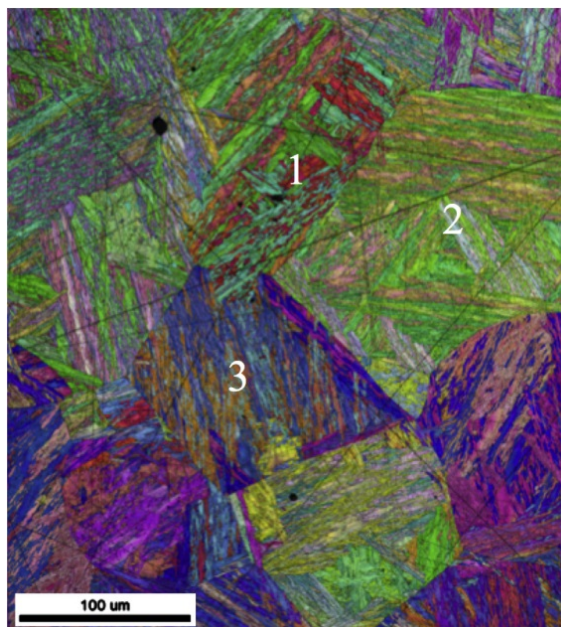


Figura 2.13: Mapa de EBSD de estrutura martensítica em ripas do aço 9Ni como temperado (Adaptado de KINNEY et al. [26]).

Nos aços 9% Ni, o revenido é realizado visando a formação da austenita reversa, que é formada durante o revenido, e fica retida após o resfriamento. Segundo diversos autores, esta é fundamental para se atingir uma melhor tenacidade em

baixas temperaturas. [11, 24]

NIPPES e BALAGUER [16] mostraram que a austenita retida aumenta a resistência em baixa temperatura, ao promover a remoção dos interstícios, o que previne a formação precipitados fragilizantes como carbonetos e nitretos. Como resultado tem-se a redução do limite de escoamento e aumento da habilidade de endurecimento em serviço que traz como consequência o aumento da tenacidade a fratura desse material. MARSCHALL *et al.* [30] sugerem que a austenita retida aumenta a tenacidade em baixa temperatura nos aços 9% Ni pela eliminação do carbono e outros elementos deletérios da matriz martensítica.

STRIFE e PASSOJA [25] descobriram que a formação de austenita retida impede a precipitação de cementita, e que isso resulta em uma redução correspondente na temperatura de transição dúctil frágil.

SCHWARTZ [31] sugere que a tenacidade em baixas temperaturas aumenta em função da austenita retida devido ao mecanismo TRIP observado na ponta de trincas, causando o embotamento das mesmas e, conseqüentemente, o atraso ou congelamento da propagação.

KIM e SCHWARTZ [32] propuseram que mecanismos adicionais, incluindo o embotamento da trinca de clivagem ao entrar em regiões de austenita retida podem operar em menor grau do que o efeito da remoção dos interstícios.

STRIFE e PASSOJA [25] realizaram uma série de tratamentos térmicos de revenido a fim de obter diferentes percentuais de austenita retida em função das temperaturas e tempos de tratamento térmico diferentes. O gráfico da Figura 2.14 mostra que o percentual de austenita retida observado após a realização dos revenidos é função do tempo e possui um valor máximo em cada condição tratada. Esse comportamento pode ser explicado uma vez que a austenita formada no início do processo de transformação é rica em elementos de liga, mas a medida em que o tempo de revenimento aumenta, a austenita continua a crescer de maneira que os solutos se rearranjam ao longo do maior volume da austenita. Com isso, na medida em que o tempo de revenimento aumenta, o teor de elementos de liga na austenita por unidade de volume diminui, fazendo com que a sua estabilidade seja reduzida. A queda na estabilidade da austenita pode chegar a tal ponto que quando resfriada até baixas temperaturas, ela se transforma rapidamente em martensita, resultando em uma queda no volume de austenita retida.

Complementando esse resultado PENSE e STOUT [13] reportaram que os tratamentos de revenido são susceptíveis a fragilização por revenido caso sejam expostas a temperaturas de 370 a 540°C por longos períodos de tempo. Tempos de patamar excessivos durante o revenido também são indesejáveis, devido ao efeito da instabilidade da austenita, que se decompõe para martensita durante o resfriamento e traz como consequência a redução da ductilidade.

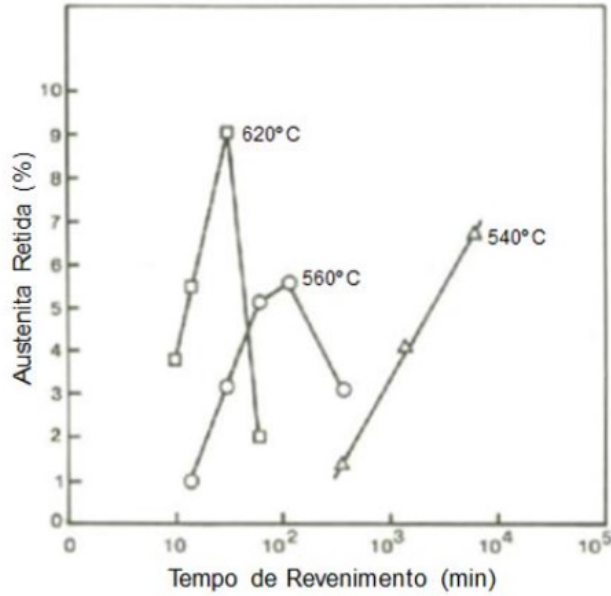


Figura 2.14: Austenita retida (%) vs. tempo de revenimento (Adaptado de STRIFE e PASSOJA [25]).

MURAOKA *et al.* [33] apresentaram o gráfico da Figura 2.15 que reforça os resultados de STRIFE e PASSOJA [25] exibindo a variação dos valores de energia de impacto como função da temperatura de revenimento de maneira que de 400°C a 500°C é a região de fragilização ao revenido, de 500°C a 600°C é a região de estabilidade da austenita e acima de 600° ocorre a instabilidade da austenita.

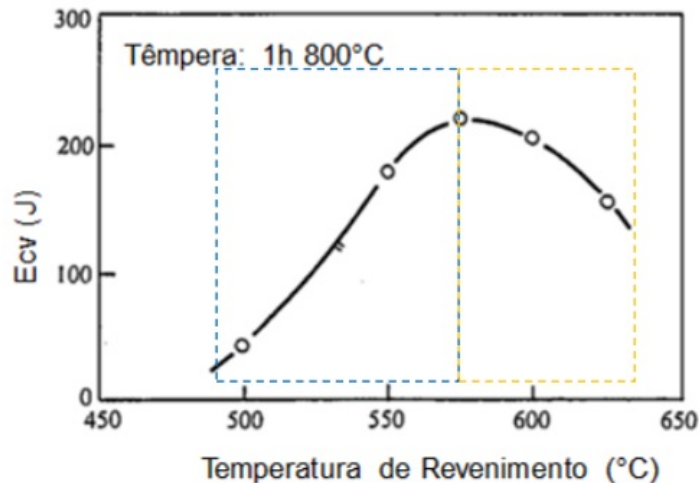


Figura 2.15: Tenacidade do aço 9% Ni em função da temperatura de revenimento (Adaptado de MURAOKA *et al.* [33]).

Além disso, MURAOKA *et al.* [33] corroboram com os resultados apresentados por STRIFE e PASSOJA [25] apresentando resultados da variação da tenacidade

(E_{cv}) em função da temperatura de revenimento de aços 9% Ni. Já a Figura 2.16 evidencia a importância do percentual de austenita visto que ela contribui diretamente para a tenacidade dos aços 9% Ni.

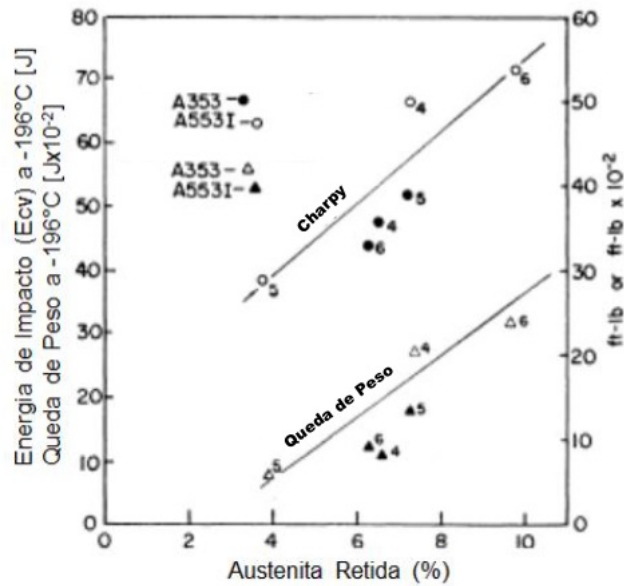


Figura 2.16: Tenacidade do aço 9% Ni em função da porcentagem de austenita retida (Adaptado de PENSE e STOUT [13]).

Para investigar o efeito da austenita retida nos carbonetos precipitados do aço 9% Ni, STRIFE e PASSOJA [25] selecionaram dois tratamentos térmicos de revenimento: (a) 1h a 540°C (0,5% de austenita retida) e (b) 1h a 590°C (5,2 % de austenita retida). A Figura 2.17 apresenta as micrografias de cada amostra obtidas através de microscopia ótica (MO) e eletrônica de transmissão (MET) bem como as fases presentes em cada temperatura de revenimento adotada.

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

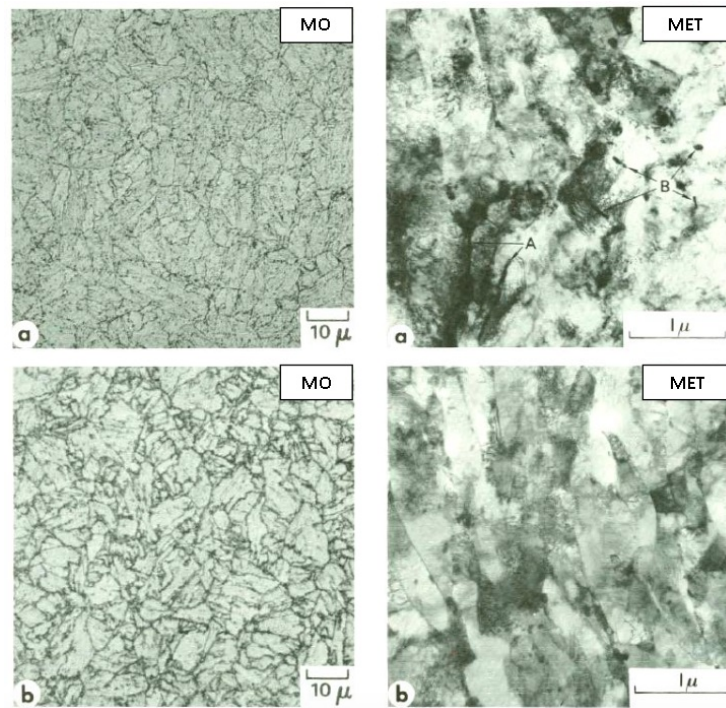


Figura 2.17: Micrografia do aço 9% Ni com diferentes percentuais de austenita retida (Adaptado de STRIFE e PASSOJA [25]).

A Figura 2.18 mostra as micrografias referentes aos tratamentos térmicos de revenimento em diferentes temperaturas. Segundo o autor, ela evidencia que com o aumento da temperatura de revenido, de 575°C para 625°C, para um mesmo tempo de tratamento, os carbonetos (região escura) evoluem para austenita retida. [33]

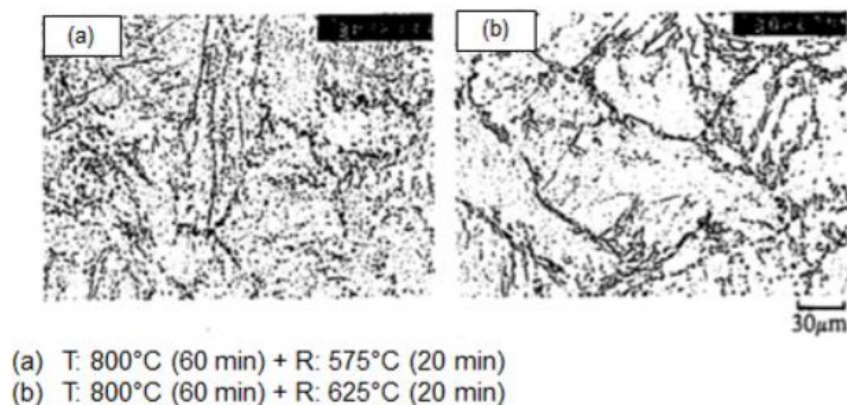


Figura 2.18: Micrografias do aço 9% Ni de acordo com a temperatura de revenimento [33].

PEREIRA [34] simulou ciclos térmicos que cada região da zona termicamente afetada é submetida durante o processo de soldagem para o aço 9%Ni. Desse modo utilizou um equipamento Gleeble para simular cinco regiões diferentes da zona termicamente afetada: região próxima à linha de fusão, região de grãos grosseiros, região de grãos finos, região Intercrítica e região subcrítica, utilizando as tempera-

turas de pico de 1450, 1250, 1000, 750 e 400°C respectivamente. Resultando nas microestruturas mostradas na Figura 2.19. Os teores de austenita retida/revertida identificados por EBSD foram de 0,475, 0,064, 0,303, 2,77 e 1,6%, valores esses inferiores aos observados por STRIFE e PASSOJA [25].

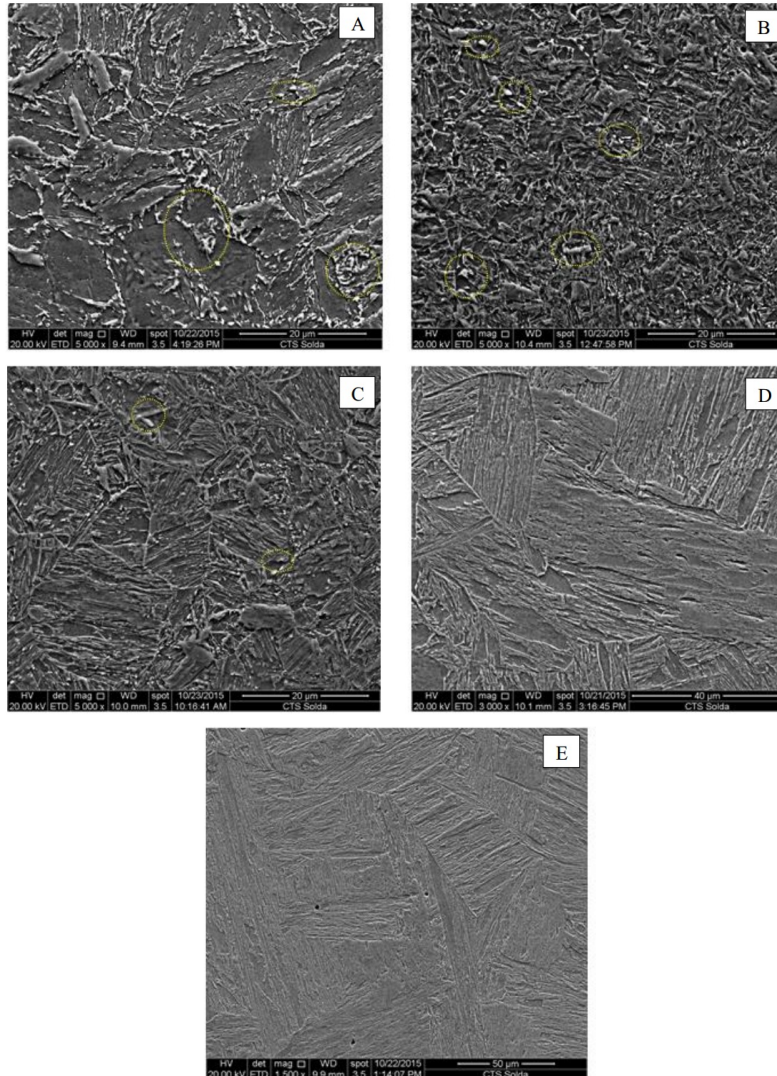


Figura 2.19: Microestrutura dos aço 9%Ni submetido a ciclos térmicos de soldagem com temperaturas de pico de (a) 400, (b) 750, (c) 1000, (d) 1250 e (e) 1450°C (Adaptado de PEREIRA [34]).

2.2 Efeitos do hidrogênio em aços

A origem do hidrogênio advém de diferentes fontes, tais como a proteção catódica, soldagem e subprodutos de corrosão induzida por sulfetos. Ao encontrar a superfície do metal, a molécula de hidrogênio tende a adsorver na superfície, para então dissociar na forma protônica. Uma parte do hidrogênio que dissociou pode se recombinar em moléculas de H_2 ou absorver no metal, atravessando a primeira

camada superficial, onde, a partir deste ponto, o hidrogênio se difunde pelo material. A Figura 2.20 apresenta um esquema ilustrativo com as etapas da dissociação do hidrogênio. [35]

No caso, o hidrogênio gerado a partir de um processo corrosivo não se encontra na forma gasosa (H_2), e sim na forma iônica H^+ na solução aquosa. A partir da liberação de elétrons durante a oxidação do material, o íon H^+ sofre redução na superfície do material e passa diretamente à forma atômica adsorvida. As demais etapas seguem similares ao apresentado na Figura 2.20. [36]

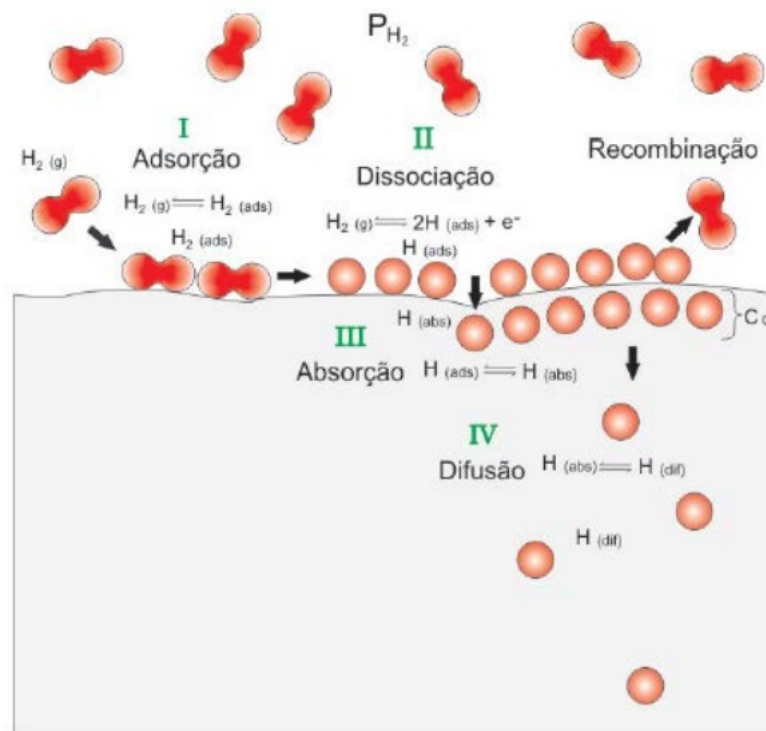


Figura 2.20: Etapas da dissolução do hidrogênio em um metal a partir de uma fase gasosa (Adaptado de REZENDE [35]).

Ao difundir, o hidrogênio não fica homoganeamente distribuído dentro dos materiais. Ele pode ser encontrado em sítios da rede ou segregado em imperfeições atômicas ou microestruturais, tais como lacunas, átomos de soluto, discordâncias, contornos de grão, vazios, partículas de segundas fases e campos de tensões elásticas, como pode ser visto no esquema da Figura 2.21. De forma geral, estas descontinuidades da rede cristalina reduzem as tensões induzidas pelo hidrogênio na rede, resultando em um aumento do tempo médio de residência do hidrogênio nessas regiões. Em alguns casos, essas regiões agem como reservatórios que retêm o átomo de hidrogênio. [37, 38]

Um dos fatores mais importantes no estudo dos efeitos do hidrogênio em aços é a sua elevada mobilidade através da rede cristalina (difusão intersticial), devido ao seu tamanho reduzido em relação aos demais átomos da rede cristalina. Mesmo pos-

suindo um tamanho reduzido, seu tamanho ainda é consideravelmente maior do que os sítios intersticiais presentes nas redes CCC e CFC, e sua presença acaba gerando um tensionamento elástico na rede, independente do sítio em que esteja presente. [39]

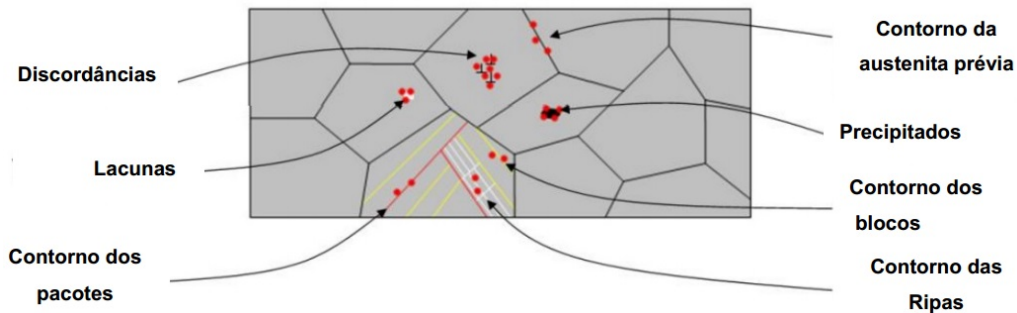


Figura 2.21: Aprisionadores de hidrogênio em uma microestrutura temperada e revenida (Adaptado de FLAVIEN *et al.* [40]).

Entre as consequências da introdução e aprisionamento de hidrogênio após alcançar um valor crítico, se destacam o favorecimento de mecanismos de fragilização, redução da tenacidade e da ductilidade dos aços, conforme ilustrado na Figura 2.22. Essa fragilização ocorre devido a um efeito sinérgico de três parâmetros: fonte de hidrogênio, microestrutura susceptível e tensão mecânica. Os mecanismos de trincamento causados pelo hidrogênio são variados, e dependem da fonte de hidrogênio, das propriedades mecânicas, limpeza e microestrutura do material e do nível de tensões aplicadas. [41, 42]

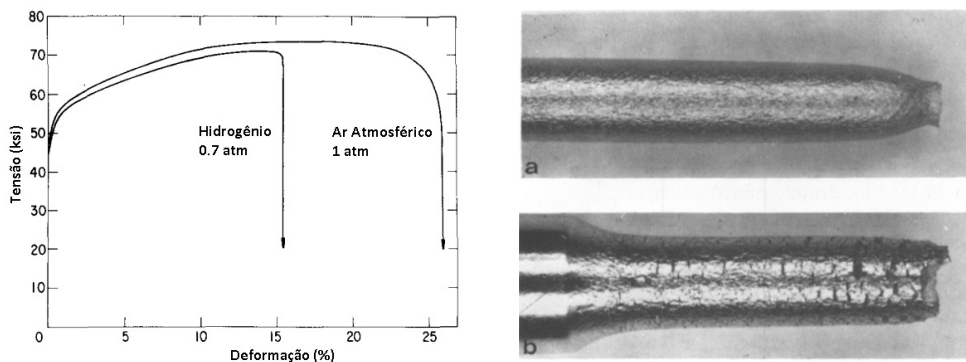


Figura 2.22: Efeito do ambiente na ductilidade de um aço: (a) aço policristalino com 3% Si e (b) corpos-de-prova de ensaio de tração de aço inox 304L: 1- Testado ao ar 2- Testado a 10 ksi H_2 (Adaptado de BERNSTEIN [41]).

2.2.1 Efeitos do H_2S nos aços ao níquel

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um gás presente em alguns reservatórios e extraído juntamente com o óleo cru (considerado um contaminante do mesmo). Sua

presença em meios úmidos, mesmo em baixas concentrações, inibe a recombinação do hidrogênio, o que gera um aumento na concentração de hidrogênio atômico na superfície do material, e conseqüentemente aumenta a absorção e difusão para o interior do mesmo. [35]

A presença de H_2S em meio aquoso pode tanto acelerar como inibir a corrosão do ferro. No primeiro caso a presença de H_2S reduz o pH do meio, o tornando mais ácido, o que leva a um aumento da taxa de corrosão de aços ao carbono. Em outros casos forma-se um filme de sulfeto de ferro na superfície do aço que age de modo a proteger o material, reduzido a taxa de corrosão e atuando como uma barreira difusional contra a entrada de hidrogênio atômico para o interior do material.

TRESEDER e SWANSON [43] mostraram, através de ensaios de dobramento em 3 pontos, que aços com teor maior do que 1% de níquel são suscetíveis a fragilização causada por sulfeto para durezas bem abaixo de $22 R_c$, sendo o critério de aceitação $S_c > 10$ (Figura 2.23). Esses resultados serviram de base para os limites de 1% de níquel sugeridos pela norma ISO 15156/NACE MR0175. [4, 44]

Também mostraram que no caso do aço 9% Ni, o critério de aceitação de $S_c > 10$ somente seria atendido para pressões parciais de H_2S inferiores a 0,001 atm (Figura 2.24). [43]

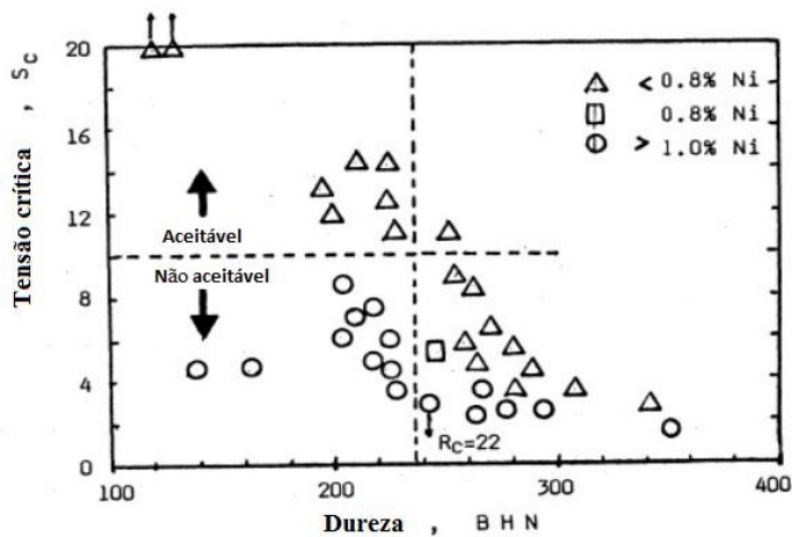


Figura 2.23: Efeito do teor de níquel na tensão crítica em meios ácidos (Adaptado de TRESEDER e SWANSON [43]).

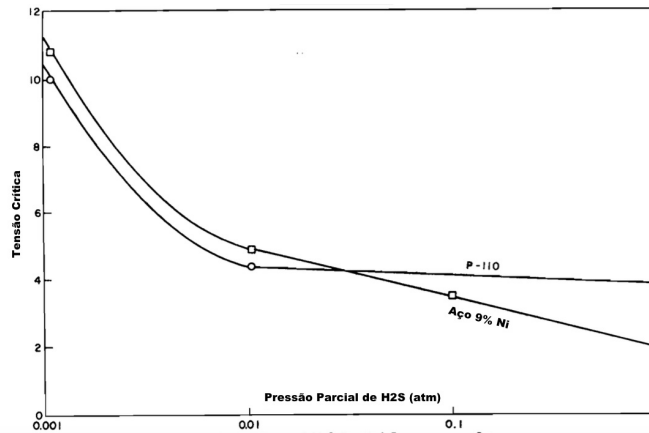


Figura 2.24: Efeito da pressão parcial de H₂S no valor de S_c (Adaptado de TRESEDER e SWANSON [43]).

Em trabalhos posteriores, KIM e MORRIS [45], KIM *et al.* [46] avaliaram a influência da microestrutura de aços 5,5% Ni, na resistência a fragilização pelo hidrogênio, e puderam assim propor um mecanismo para tal fragilização, ilustrado na Figura 2.25. Na primeira etapa a austenita age como um reservatório de hidrogênio, após atingir certo nível de deformação essa austenita sofre transformação de fase para martensita, produzindo uma martensita supersaturada em hidrogênio. A variação de volume associada a transformação de fase em conjunto com o hidrogênio difundindo para fora da martensita elevam o nível de tensões na interface, o que contribui para a fragilização.

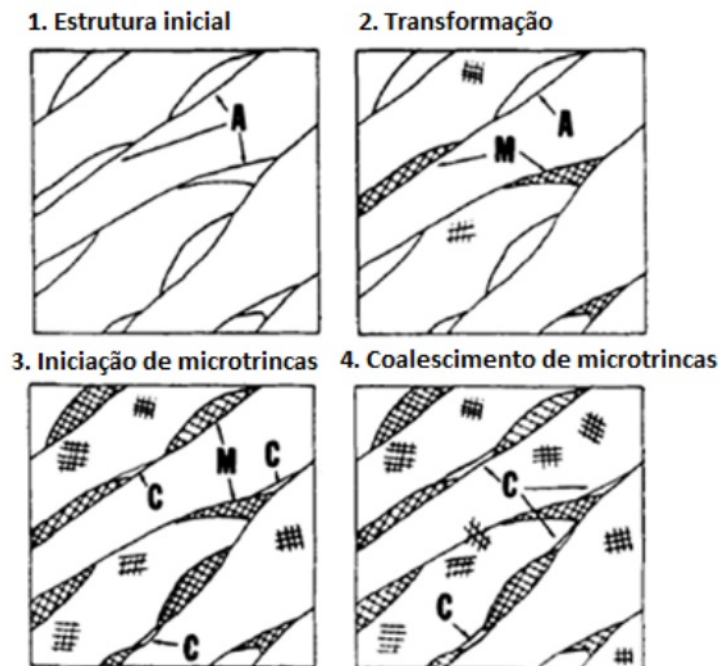


Figura 2.25: Mecanismo provável de fragilização por hidrogênio na presença de austenita entre as ripas de martensita (Adaptado de KIM *et al.* [46]).

Quando um equipamento for operar em meio ácido deve-se avaliar qual é o possível mecanismo de falha. Para isso ZEEMANN [47] apresentou a Tabela 2.2 onde relaciona o potencial de trincamento em meios ácidos em função do limite de resistência. Nela é possível verificar que o potencial de trincamento cresce em função da resistência do aço, e o mecanismo de trincamento muda de HIC em baixas resistências para SSC e HE em altas resistências.

Tabela 2.2: Susceptibilidade ao trincamento pelo hidrogênio de acordo com a classe de resistência mecânica dos materiais (Adaptado de ZEEMANN [47]).

Limite do Resistência (MPa e (Ksi))	Potencial de Trincamento	Mecanismo de Trincamento
380 a 520 (55 a 75)	baixo	HIC
410 a 550 (60 a 80)	baixo	HIC
480 a 620 (70 a 90)	possível	SSC, HIC, HE
520 a 630 (75 a 92)	possível	SSC, HIC, HE
610 a 730 (88 a 106)	provável	SSC, HE
790 a 930 (115 a 135)	muito provável	SSC, HE

HIC ("*Hydrogen Induced Cracking*") - Trinca Induzida pelo Hidrogênio;
 SSC ("*Sulfide Stress Cracking*") - Fragilização Causada por Sulfeto;
 HE ("*Hydrogen Embrittlement*") - Fragilização pelo Hidrogênio;

As normas de fabricação aplicáveis ao aço 9% Ni definem um limite de resistência mínimo na ordem de 700 MPa, ou seja, segundo a Tabela 2.2 o potencial de trincamento é muito provável, e o mecanismo esperado é o de HE ou SSC.

Deve-se levar em consideração que o trincamento pelo hidrogênio pode ocorrer repentinamente, e sem indicação prévia, e portanto merece uma análise detalhada. Considerando a norma ISO15156/NACE MR0175 e as condições de projeto para a aplicação do aço 9% Ni em sistemas de reinjeção de CO₂ em FPSOs, o aço 9% Ni se encontraria na região 3 da Figura 2.26. [34]

Das regiões destacadas no gráfico, a região 3 é considerada a de maior risco ao trincamento pelo hidrogênio, e os requerimentos para seleção de materiais do metal de base e da junta soldada recomendam o uso de aços inoxidáveis austeníticos ou aços baixa liga, desde que esse último tenha sido testado e qualificado para condições específicas (reprodução do ambiente de aplicação do material), e desde que os valores de dureza da norma (22 HRC para MS, ZTA e MB) sejam respeitados.

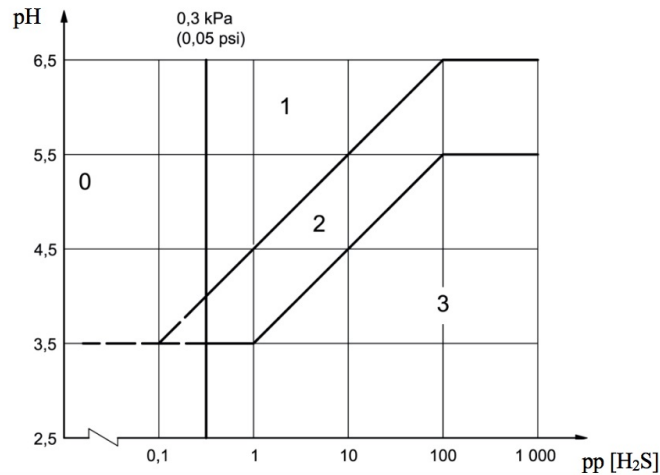


Figura 2.26: Regiões de severidade com relação a corrosão sob tensão de aços baixa liga (Adaptado de NACE [4]).

2.3 Ensaios Eletroquímicos

2.3.1 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica não destrutiva utilizada para caracterizar sistemas eletroquímicos, tornando possível investigar os vários processos que compõem o mecanismo e a cinética de corrosão. Os ensaios EIE consistem na aplicação de uma perturbação de tensão ou corrente na forma de uma onda senoidal através de um eletrodo de trabalho, enquanto monitora-se a outra variável (corrente ou potencial) em termos da amplitude e fase da resposta. O esquema ilustrativo das equações envolvidas pode ser visualizado na Figura 2.27.

<u>Para um sinal de excitação:</u>		<u>A resposta ocorre em:</u>
$V(t) = V_0 \text{ sen } (\omega t)$	→	$I(\omega) = I_0 \text{ sen } (\omega t + \varphi)$
$I(t) = I_0 \text{ sen } (\omega t + \varphi)$	→	$V(\omega) = V_0 \text{ sen } (\omega t)$

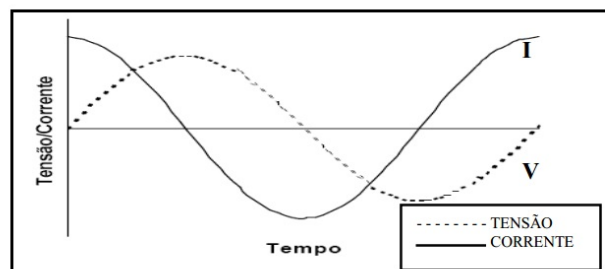


Figura 2.27: Fasores de corrente e tensão em resposta a um sinal aplicado (Adaptado de GAMRY Instruments [48]).

Essa técnica é baseada em um modelo que considera que a interface ele-

trodo/eletrólito pode ser representada como uma combinação de elementos de circuito elétrico (resistor, capacitor, indutor), sendo possível determinar algumas propriedades da interface metal/solução e de possíveis camadas que recobrem o metal sem danificar o mesmo, em virtude das baixas amplitudes utilizadas.

Um dos modos mais usados para apresentar as medidas obtidas é através do diagrama de Nyquist (Figura 2.28), onde o eixo das ordenadas é a parte imaginária do sinal, e o eixo das abscissas é a parte real do sinal, onde, através da determinação da equação do semi-círculo equivalente é possível determinar os valores dos elementos dos circuito elétrico.

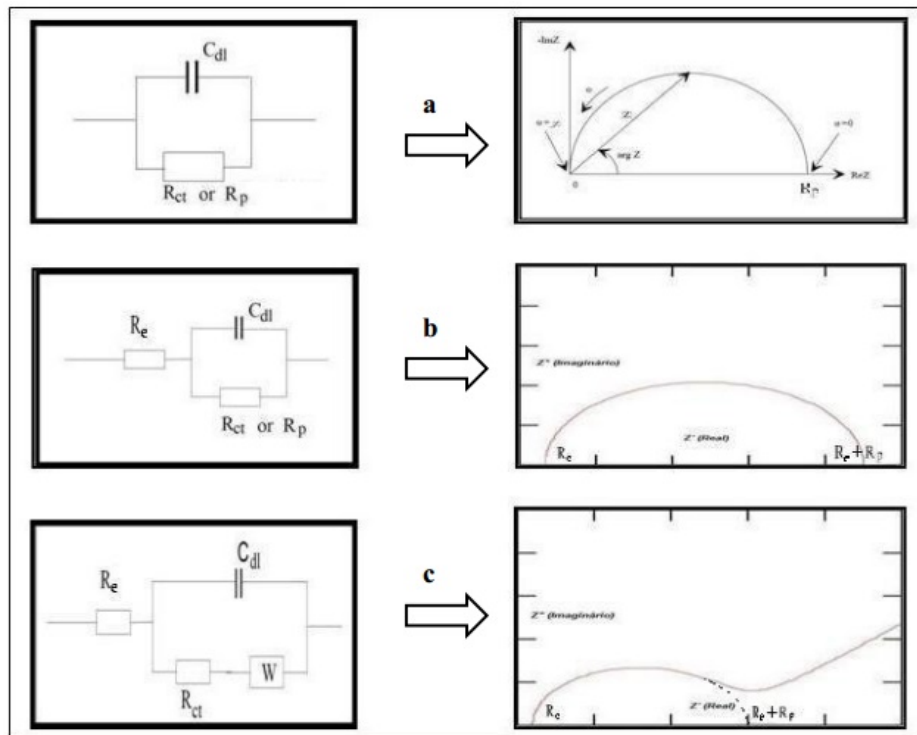


Figura 2.28: Tipos mais comuns de diagrama de impedância de Nyquist e seus circuitos equivalentes (Adaptado de GAMRY Instrumentsts [48]).

(a) Dupla camada elétrica com resistência a polarização (R_p); (b) análogo a anterior, exibindo-se a resistência do eletrólito (R_e); (c) impedância de Warburg (W).

2.3.2 Curvas de Polarização

As curvas de polarização obtidas através de um potenciostato são as curvas resultantes oriundas das ações catódicas e anódicas que se processam na interface metal/eletrólito. Em laboratório utiliza-se um potenciostato para aplicar um potencial em degraus enquanto monitora-se a corrente gerada. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior a varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização. [49, 50]

Para esse ensaio, utiliza-se uma montagem típica de 3 eletrodos, composta de

um um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referencia e um contra-eleto-rodo imersos em um eletrólito, como ilustrado na Figura 2.29.

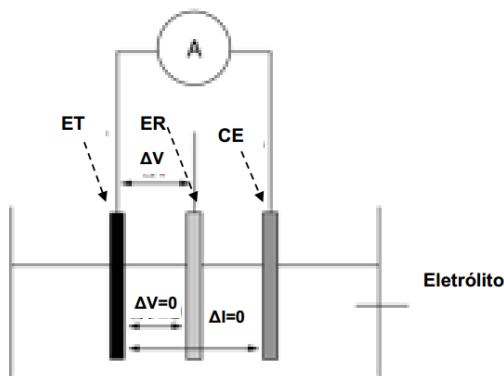


Figura 2.29: Visão esquemática da célula eletroquímica de 3 eletrodos, onde A é o potenciostato, ET o eletrodo de trabalho, ER o eletrodo de referência e CE o contra-eleto-rodo (Adaptado de REZENDE [35]).

Durante o ensaio ocorrem reações de redução e oxidação, conforme as reações abaixo:

- Região catódica: $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$
- Região anódica: $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$

A Figura 2.30 representa um exemplo de curva de polarização com as regiões denominadas catódica e anódica. Na região anódica está representado o processo de dissolução ativa (aumento da corrente), seguido de passivação (redução da corrente) e ruptura da camada passiva (aumento da corrente). [35]

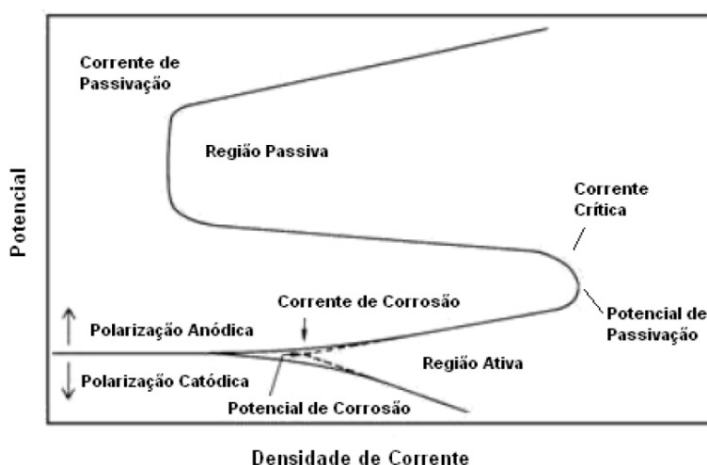


Figura 2.30: Exemplo de curva de polarização destacando as regiões: ativa e passiva (Adaptado de REZENDE [35]).

2.3.3 Ensaio Eletroquímico de Permeação de Hidrogênio

A técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio em célula de Devanathan-Stachurski foi uma importante inovação no estudo da interação do hidrogênio com os metais. Ela permite obter a permeabilidade, a difusividade aparente (D_{app}), a solubilidade aparente (S_{app}) e o fluxo de hidrogênio que permeia o material (J).

Consiste em se posicionar um corpo de prova metálico plano, de pequena espessura, entre duas células eletroquímicas independentes (Figura 2.31), de modo que o corpo de prova seja o eletrodo de trabalho de ambas as células.

Em uma das células, denominado lado catódico, há a geração de hidrogênio atômico a partir da reação da solução com a superfície do corpo de prova, podendo ser com ou sem o auxílio da aplicação de um potencial catódico, o que gera um fluxo constante de hidrogênio na sua superfície. O hidrogênio é adsorvido na superfície, absorvido pelo material, e, em seguida, difunde pelo mesmo. [51–53]

Enquanto isso, na outra célula, denominado lado anódico (de detecção), aplica-se um potencial anódico para forçar os átomos de hidrogênios que permearem através do corpo de prova, e atingirem a superfície a oxidarem, garantindo assim que a concentração de hidrogênio na superfície se mantenha nula. A chegada de hidrogênio no lado anódico produz uma corrente elétrica. Como cada elétron da corrente gerada corresponde a um átomo de hidrogênio que deixa o metal, o fluxo de hidrogênio é proporcional à corrente de oxidação de acordo com a Equação (2.1), onde J é o fluxo de hidrogênio, I a corrente de oxidação, F a constante de Faraday e A a área da amostra exposta à solução. Com isso podem ser calculados o coeficiente de difusão, a solubilidade e parâmetros associados ao aprisionamento de hidrogênio. [51–53]

$$J = \frac{I}{F * A} \quad (2.1)$$

Como a difusão do hidrogênio pelo material obedece as leis de Fick, a variação do fluxo de hidrogênio com o tempo terá o formato sigmoidal, e, dependendo da permeabilidade ao hidrogênio de cada fase, podem aparecer múltiplas patamares, um referente a cada fase. O coeficiente de difusividade efetiva é calculado através da Equação (2.2) da norma ISO 17081, onde L é a espessura do corpo de prova e t_{lag} é o tempo necessário para o fluxo atingir 63% do fluxo de patamar.

$$D_{eff} = \frac{L^2}{6t_{lag}} \quad (2.2)$$

A presença de armadilhas para os átomos de hidrogênio pode retardar o transporte dele através da matriz. A primeira permeação de hidrogênio no corpo de

prova é fortemente afetado, tanto pelas armadilhas reversíveis quanto as irreversíveis. Quando o fluxo atinge o estado estacionário, todas as armadilhas irreversíveis estão ocupadas. Se uma permeação subsequente for realizada no mesmo corpo de prova, a diferença entre os transientes do primeiro e segundo ensaio podem ser usados para avaliar o efeito as armadilhas irreversíveis de hidrogênio no transporte. [54]

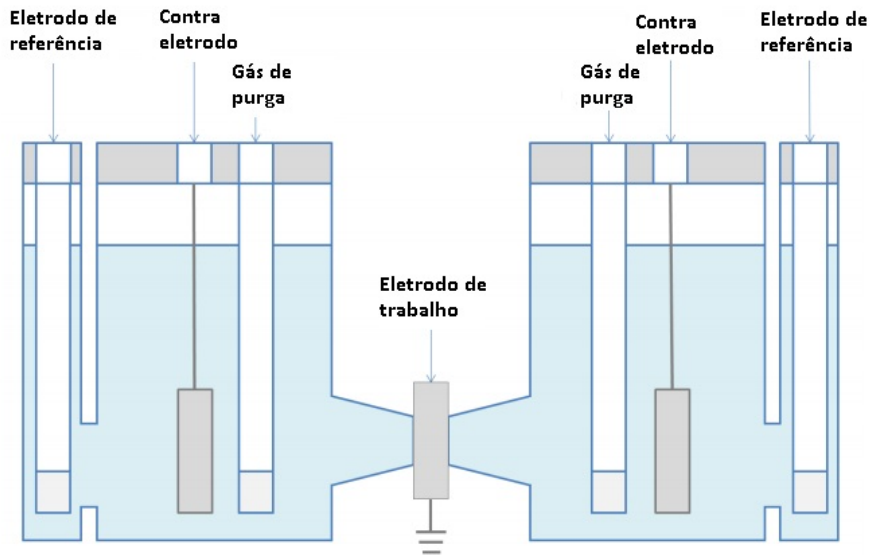


Figura 2.31: Visão esquemática da célula Devanathan-Stachurski. (Adaptado de Metrohm AUTOLAB [55])

3. Metodologia experimental

3.1 Material

Neste trabalho está sendo estudado o efeito do hidrogênio nos aços 9% Ni com composição química exibida na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição química do aço 9% Ni estudado

	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo
%	0,041	0,61	0,002	0,001	0,23	9,64	0,04	0,01

As amostras de tubos de aço 9% Ni foram recebidas na condição de laminado, sem ter sofrido tratamento térmico (bruto de laminação), com dimensões de acordo com a Figura 3.1. Cada tubo foi cortado ao meio em "meia-cana", e cada parte foi submetida a um diferente tratamento térmico de acordo com a Tabela 3.2, sendo a escolha dos tratamentos térmicos baseada na norma ASTM A333 [56]. Manteve-se as condições de têmpera fixos, enquanto o revenido foi realizado nas temperaturas máxima e mínima permitidas pela norma.

Posteriormente foram usinados corpos de prova para 3 ensaios distintos: mecânicos (BTD), permeação e eletroquímicos.

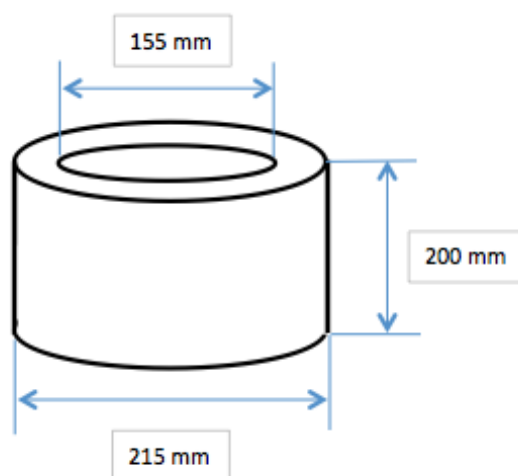


Figura 3.1: Dimensões do material recebido.

Tabela 3.2: Tratamentos térmicos realizados

Amostra	Têmpera			Revenimento		
	Temp.	Tempo	Resfriamento	Temp.	Tempo	Resfriamento
TR565	800°C	1,5h	Água	565°C	1,5h	Óleo
TR605				605°C	1,5h	Ar
T				-		

3.2 Eletrólitos

Foram preparadas diferentes soluções baseadas na solução da norma NACE TM0177 [44], porém, substituindo o H₂S pelo tiosulfato de sódio, visto que o mesmo produz baixas concentrações de H₂S através de reações eletroquímicas. As soluções preparadas possuem composições químicas apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Composição química dos eletrólitos utilizados.

Componentes	Tiosulfato de Sódio Na ₂ S ₂ O ₃	Cloreto de Sódio NaCl	Ácido acético CH ₃ COOH	pH
Sol. 1	10 ⁻² (mol/L)	5%	0,5%	3,61
Sol. 2	10 ⁻³ (mol/L)	5%	0,5%	3,60
Sol. 3	10 ⁻⁴ (mol/L)	5%	0,5%	3,62

Ao final de cada ensaio foi extraída uma pequena alíquota da solução, para realizar uma análise quantitativa do teor de H₂S presente na mesma, a partir do método de titulação potenciométrica, seguindo o procedimento da norma Petrobras N-2458.

3.3 Caracterização Microestrutural

A microestrutura do aço 9% Ni foi caracterizada através de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-x (DRX), com o propósito de identificar a microestrutura e quantificar as fases formadas após tratamento térmico. Também foram realizadas análises com MEV e DRX para caracterizar o filme formado na superfície dos corpos de prova de permeação.

3.3.1 Microscopia ótica

As amostras para análise microestrutural foram preparadas por lixamento sequencial de granulometria de 120 até 1200 seguido de polimento com pasta de diamante de 6 μm, 3 μm e 1 μm. Para revelar a microestrutura foi utilizado um ataque químico com solução de 2% de Nital onde a amostra foi imersa por 20 segundos.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Após a análise por microscopia ótica, as mesmas amostras foram avaliadas com aumentos maiores em um microscópio eletrônico de varredura.

O ataque químico com solução de 2% de Nital foi suficiente para permitir a identificação das ripas de martensita, bainita inferior e carbonetos. Para auxiliar na identificação de fases, foi efetuada a análise química por espectrometria de energia dispersiva (EDS), com sonda acoplada ao MEV.

3.3.3 Difração de Raios-X

Após os tratamentos térmicos as amostras tiveram seus difratogramas obtidos por difratometria utilizando o difratômetro modelo XRD-6000 do fabricante Shimadzu com a configuração Bragg–Brentano, com K_{α} de 1,54187Å, com um ajuste do gerador do anodo de Cu de 30mA e 30kV. O ângulo do goniômetro foi variado de 10° a 80°, com passo de 0,02°, sob varredura contínua.

O cálculo da fração volumétrica das fases envolvidas baseia-se no fato de que a intensidade da difração para uma dada reflexão de cada fase depende da percentagem em volume da fase no material. Para tal, o material foi arbitrado como bifásico, de modo que: $V_{\alpha} + V_{\gamma} = 1$, calculados a partir da intensidade integrada dos picos (111) γ da austenita e (110) α da martensita revenida. Esta intensidade integrada pode ser obtida pela área sob o pico difratado descontado o ruído de fundo. Para isso foi utilizada a equação: [57, 58]

$$V_{\gamma} = \frac{1,4I_{\gamma}}{I_{\alpha} + I_{\gamma}} \quad (3.1)$$

onde:

V_{γ} = Fração volumétrica da fase austenítica,

V_{α} = Fração volumétrica da martensita revenida,

I_{γ} = Intensidade integrada do pico da fase austenítica,

I_{α} = Intensidade integrada do pico da martensita revenida.

3.4 Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos realizados para esse trabalho foram: espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização catódica e anódica e permeação de hidrogênio em soluções de tiosulfato de sódio com diferentes concentrações (10⁻⁴M, 10⁻³M, 10⁻²M). A solução de tiosulfato de sódio foi selecionada a fim de proporcionar as condições termodinâmicas e eletroquímicas para produção de gás sulfídrico (H_2S) a partir de íons tiosulfato, e sua concentração foi variada a fim de se contro-

lar a quantidade de (H_2S) produzida. [59]

Os corpos de prova utilizados nos ensaios de impedância e polarização foram chapas, com a face maior com cerca de 1 cm^2 de área. Foi necessário realizar a brasagem de um fio de cobre para servir como contato elétrico com o potenciostato. Logo após o corpo de prova foi embutido em resina epóxi de modo a expor somente uma face ao eletrólito. Em seguida, a superfície do corpo de prova foi preparada por lixamento com lixas variando a granulometria de 120 mesh até 600 mesh. Para evitar a formação de frestas entre o metal e a resina foi aplicado uma fina camada de esmalte incolor na região como mostrado na Figura 3.2.

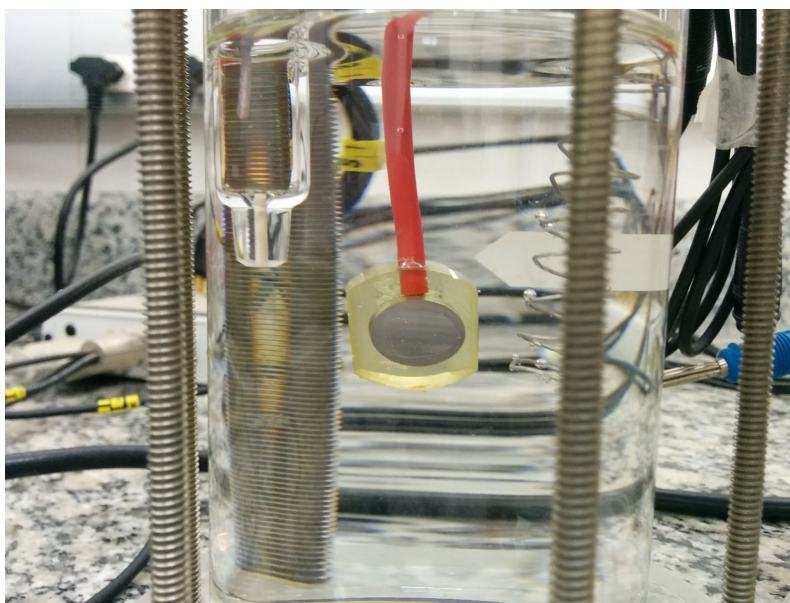


Figura 3.2: Eletrodo utilizado nos ensaios eletroquímicos

3.4.1 Técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Utiliza-se para esse ensaio a montagem de ensaios eletroquímicos com uma célula e três eletrodos (Figura 2.29). Nesse trabalho as medidas foram realizadas com auxílio de um potenciostato de marca Autolab e modelo PGSTAT302N conectado a um multiplexador para medidas consecutivas em diferentes células. O ensaio foi realizado no potencial de corrosão, e os parâmetros utilizados foram: perturbação senoidal de 10mV, e variação de frequência de 1kHz até 0,1Hz, sendo o ensaio repetido a cada 2h por um período de 48h. Após isso foi utilizado o software NOVA para fazer o ajuste de semicírculo no diagrama de Nyquist a fim de se obter os valores numéricos de cada componente do circuito elétrico.

3.4.2 Técnica de Polarização

Após decorrida as 48h necessárias para o ensaio de EIE, e após o término do mesmo, foram levantadas na mesma montagem as curvas de polarização catódicas e anódicas. Nesse ensaio foi variado o potencial aplicado enquanto era realizada a leitura da corrente, com uma velocidade de varredura de 20mV/min, de um potencial de -700mV em relação ao potencial de circuito aberto até um potencial de +300mV em relação ao mesmo potencial.

3.4.3 Técnica de Permeação de Hidrogênio

Foram realizados ensaios de permeação de hidrogênio nas amostras tratadas termicamente, permitindo assim complementar os resultados obtidos nos ensaios BTM.

Nos ensaios de permeação em célula de Devanathan foram utilizados corpos de prova usinados na forma de chapas de 3mm de espessura. Para estabelecer o contato elétrico foi soldado um fio de cobre em uma das pontas da chapa, e em seguida o conjunto foi polido com lixa de granulometria de 120 até 600 mesh como mostrado na Figura 3.3.

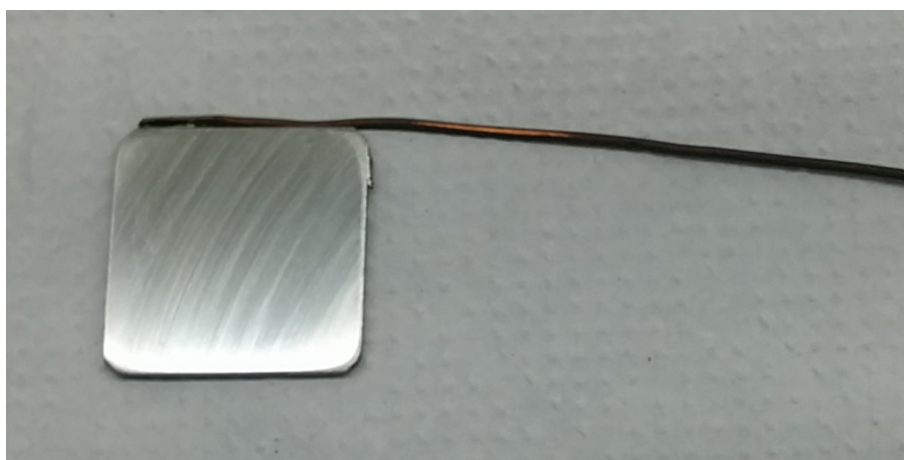


Figura 3.3: Eletrodo utilizado nos ensaios de permeação.

Com o corpo de prova posicionado entre as duas células, primeiramente foi adicionada uma solução de NaOH 0,1M no lado anódico, até cobrir totalmente a superfície do corpo de prova. Em seguida o potencial de circuito aberto entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência foi monitorado até que o mesmo estabilizasse. Após a estabilização, aplicou-se um potencial constante de +100mV em relação ao potencial de circuito aberto. Isso força os átomos de hidrogênio que permearem através do corpo de prova e atingirem a superfície a oxidarem, garantindo assim que a concentração de hidrogênio na superfície se mantenha nula. Decorrido um tempo determinado, ocorre a passivação da superfície do aço, e

portanto a medida de corrente apresenta um valor muito baixo.

Após a passivação do lado anódico ser alcançada, foi adicionada a solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M conforme a Tabela 3.3, enquanto monitorou-se a corrente no lado anódico durante todo o ensaio. Uma imagem da montagem pode ser vista na Figura 3.4.

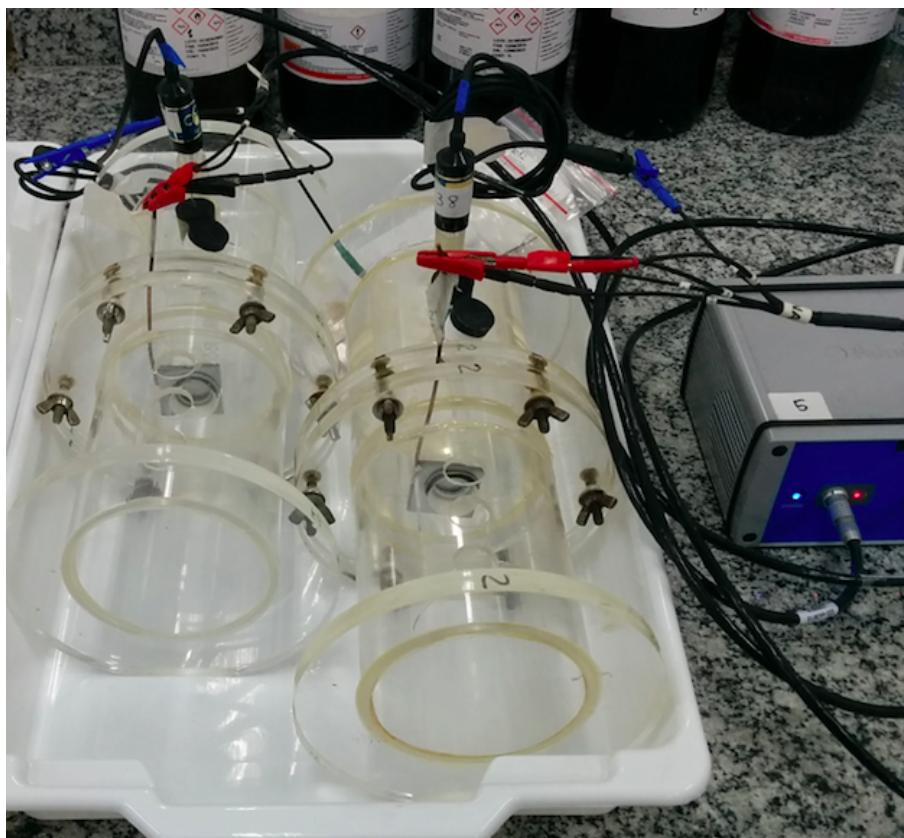


Figura 3.4: Célula de Devanathan utilizada nos ensaios de permeação de hidrogênio.

3.4.4 Determinação da Concentração de H_2S em meio com Tiosulfato de Sódio

Foram realizados ensaios para determinar a concentração de H_2S em solução utilizando o método potenciométrico, de acordo com a norma N-2458 da Petrobras. Para tal, amostras foram imersas em um béquer contendo solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M , com a mesma razão de volume por área utilizada nos ensaios mecânicos.

Após 20h de imersão, foi colhida uma amostra de 50mL da solução a ser analisada, que foi adicionada a um béquer que continha 50mL de NaOH 2N e 50mL de NH_4OH , para então a solução resultante ser titulada potenciometricamente com solução de AgNO_3 0,01N. O cálculo da concentração de H_2S é dado pela equação (3.2), onde V_1 é o volume da solução titulante consumida, N é a normalidade da

solução titulante e V é o volume da amostra utilizado.

$$H_2S[mol/L] = \frac{16000V_1N}{V} \quad (3.2)$$

3.5 Ensaios Mecânicos

Para os ensaios mecânicos foram usinados corpos de prova de tração, transversais ao sentido de laminação da chapa, e no centro da espessura, de acordo com a norma NACE TM 0198 [60] com dimensões como mostrado na Figura 3.5. Tais corpos de prova puderam ser usados em ambos ensaios mecânicos realizados.

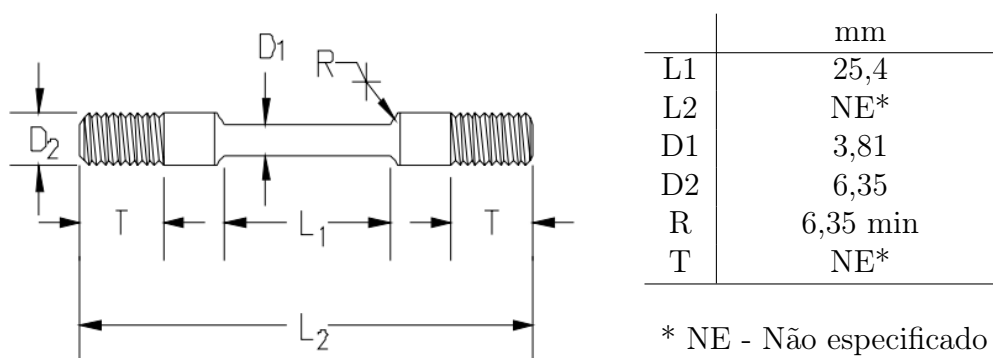


Figura 3.5: Dimensões do corpo de prova para ensaios mecânicos.

3.5.1 Ensaio BTD em 2 etapas

Os ensaios foram realizados tendo como objetivo verificar a susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio do aço 9% Ni em meios com baixa concentração de H_2S . Para isso foi utilizado um equipamento de tração desenvolvido pela COPPE/UFRJ, que permite a realização de até 03 ensaios simultâneos. Para medir a força foram utilizadas células de carga de marca Kratos e modelo KM, e para o deslocamento foram utilizados relógios comparadores com precisão de 0,01mm. As medidas foram realizadas com ajuda de um computador que registrava a aquisição de dados a cada 1min.

Foi selecionada uma célula de acrílico para os ensaios realizados com solução, e quando necessário foi utilizado um potenciostato de marca PalmSens, modelo MultiEmStat3+ para aplicar um potencial catódico que foi baseado nos resultados das curvas de polarização realizados anteriormente.

Primeiramente o corpo de prova foi posicionado dentro da célula que foi em seguida acoplada a máquina de tração. Então foi realizado um carregamento até 90% do limite de escoamento (baseado nos valores obtidos em estudo anterior [9]) de cada condição de tratamento térmico. Em seguida foi colocada a solução dentro

da célula e aplicado o potencial catódico quando necessário. O ensaio foi mantido sob carga constante de 90% do limite de escoamento por 20h para observar eventuais relaxações de carga, para em seguida continuar o ensaio em solução com taxa de deformação de $5,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ até o rompimento do corpo de prova.

Como critério de susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio, foi utilizado o parâmetro de razão de redução de área, calculada a partir das Equações (3.3) e (3.4) da norma ASTM G129. Onde A_i é a área da seção transversal no início do ensaio, A_f é a área da seção transversal após a ruptura, RA_c é a redução de área do corpo de prova ensaiado no meio de controle (ao ar) e RA_e é a redução de área do corpo de prova ensaiado na solução de trabalho. Quanto mais próximo o valor de RRA fica de 0, mais suscetível a fragilização é o material, e quanto mais próximo de 1, menos suscetível é o material.

$$RA = \frac{A_i - A_f}{A_i} \quad (3.3)$$

$$RRA = \frac{RA_e}{RA_c} \quad (3.4)$$

3.5.2 Fractografia

Após os ensaios mecânicos os corpos de prova foram limpos com água, depois colocados em um banho de acetona com vibração ultrassônica por 10 minutos e armazenados em um dessecador até que a superfície de fratura pudesse ser fotografada no MEV.

Foram realizadas fotografias com aumentos de 25x, 100x, 500x, 1000x e 2000x de diferentes regiões da superfície de fratura, além de medir o diâmetro final da região da fratura.

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterização Microestrutural

A análise microestrutural foi realizada nas amostras do aço 9% Ni submetidas aos tratamentos térmicos mencionados anteriormente, e, apresentaram uma gama diferenciada de microestruturas.

4.1.1 Difração de Raio-X

Os difratogramas de 40° a 90° das amostras após tratamento térmico foram analisados e exibidos nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

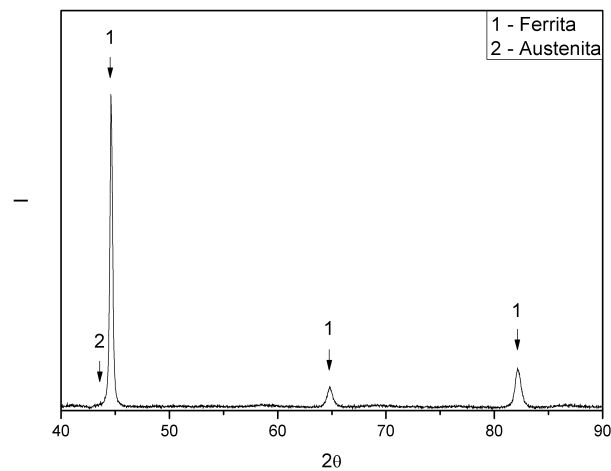


Figura 4.1: Difratograma do aço 9% Ni, amostra T, após o tratamento térmico.

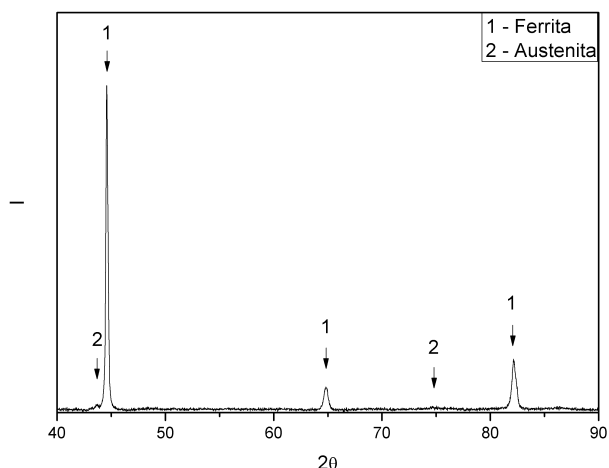


Figura 4.2: Difratoograma do aço 9% Ni, amostra TR565, após o tratamento térmico.

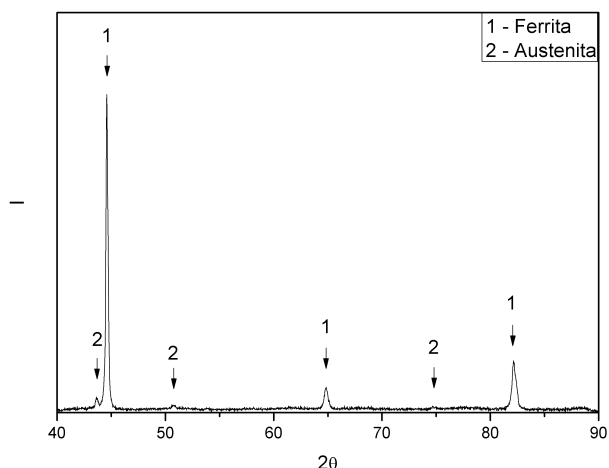


Figura 4.3: Difratoograma do aço 9% Ni, amostra TR605, após o tratamento térmico.

Os dados foram analisados com o auxílio do software "Match!". A Tabela 4.1 exibe a fração volumétrica da austenita após o tratamento térmico. A fração volumétrica da ferrita não foi apresentada, pois somente foi efetuado o ajuste destas duas fases. Logo, o seu valor é o complemento da unidade.

A amostra T foi a que apresentou a menor fração de austenita retida. O resfriamento rápido a partir da temperatura de 800°C produz uma microestrutura de martensita e bainita com pouquíssima austenita retida. O revenido dessa microestrutura produz uma austenita reversa, termodinamicamente estável, de modo que a mesma permanece retida após o resfriamento até a temperatura ambiente. Além disso a fração de austenita retida aumenta conforme o aumento da temperatura de patamar do revenido para a faixa de temperaturas estudada, como reportado por

STRIFE e PASSOJA [25].

Tabela 4.1: Fração volumétrica da austenita calculada pelo software Match!.

Condição	Austenita Retida
T	0,027
TR565	0,070
TR605	0,106

4.1.2 Microscopia

Em todas amostras foi possível observar bandas de segregação em menores ampliações, como pode ser visto na Figura 4.4. No tratamento térmico essas bandas de segregação na liga podem produzir diferenças na temperabilidade do aço, resultando em diferentes microestruturas e conseqüentemente dureza.



Figura 4.4: Bandas de segregação observadas em microscopia óptica na amostra somente temperada (T)

A amostra T apresentou uma microestrutura martensítica/bainítica. Não foi possível observar a presença de austenita retida com o ataque de Nital 2% (Figura 4.5). A amostra TR565 apresenta uma microestrutura de martensita revenida com austenita retida (Figura 4.6) localizada nos contornos da austenita prévia e entre as ripas da martensita. Ao observar a micrografia, é possível perceber a existência de um microconstituente de diferente forma e cor, que, segundo alguns autores [15, 34], poderia estar associada com a austenita retida. Já a amostra TR605 apresentou uma microestrutura de martensita revenida com austenita retida (Figura 4.7).

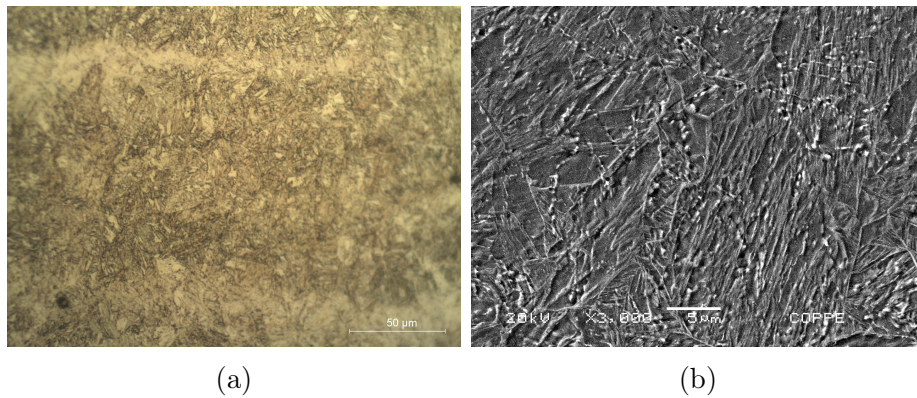


Figura 4.5: Micrografia da amostra T, no (a) microscópio óptico e (b) microscópio eletrônico de varredura.

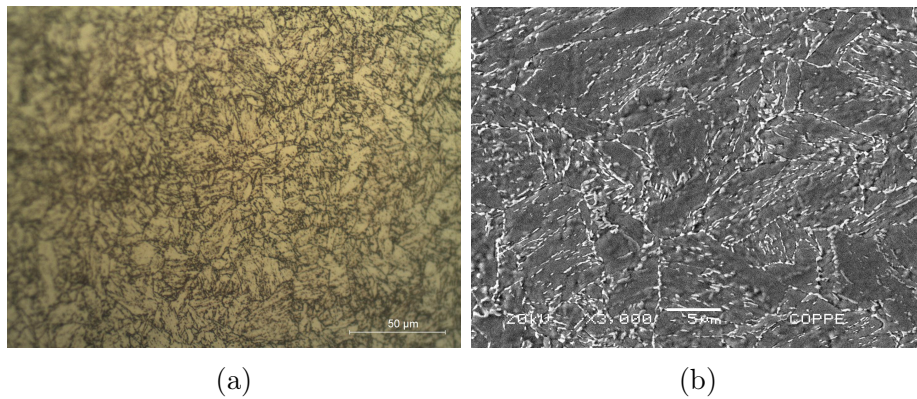


Figura 4.6: Micrografia da amostra TR565, no (a) microscópio óptico e (b) microscópio eletrônico de varredura.

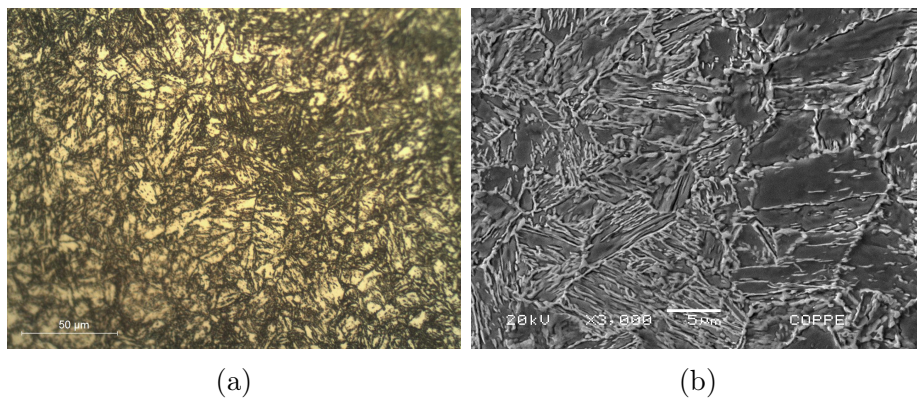


Figura 4.7: Micrografia da amostra TR605, no (a) microscópio óptico e (b) microscópio eletrônico de varredura.

Buscando complementar a análise por MEV, foi realizada uma análise semiquantitativa por EDS. Os percentuais de níquel do constituinte de coloração clara apresentaram valores ligeiramente superiores aos do constituinte de coloração escura, sendo 10,13% e 8,24% na amostra TR565 (Figura 4.8) e 8,56% e 6,12% na amostra TR605 (Figura 4.9) respectivamente. Este constituinte claro pode estar relacionado com a presença de austenita reversa nucleada entre as ripas de martensita durante o revenido. Porém, os valores de percentual de níquel ficaram muito próximos dos valores nominais.

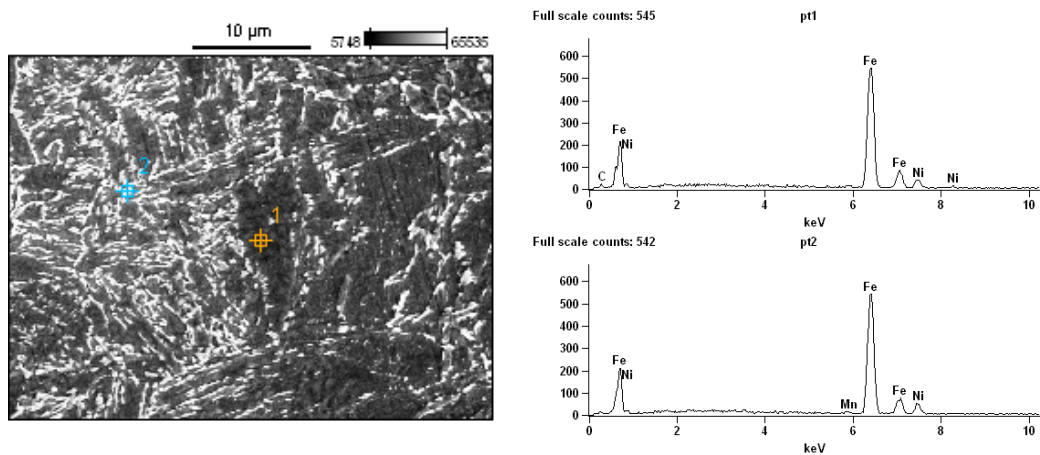


Figura 4.8: Identificação dos pontos de EDS da amostra TR565.

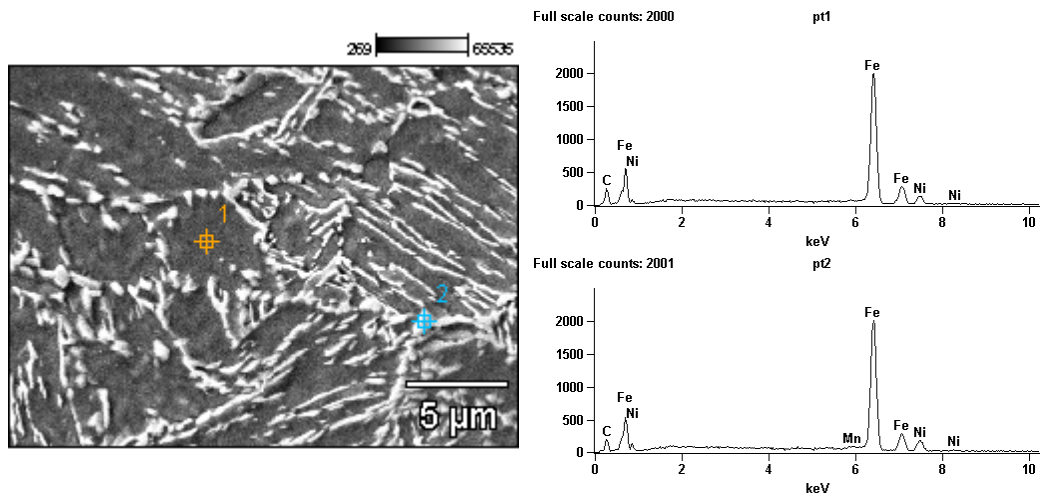


Figura 4.9: Identificação dos pontos de EDS da amostra TR605.

4.2 Ensaios Eletroquímicos

4.2.1 Técnica de Impedância Eletroquímica

Os resultados da técnica de impedância eletroquímica podem ser representados por meio dos diagramas de Nyquist ou diagramas de Bode. Foi escolhida a representação de Nyquist e a técnica de ajuste de semi-círculo equivalente para retirar os valores correspondentes ao R_p .

Foram realizados ensaios de impedância nas soluções com concentrações diferentes de tiosulfato de sódio, em amostras referentes aos três tratamentos térmicos selecionados, no potencial de circuito aberto, de forma a avaliar os processos que ocorrem na interface metal/solução, e conseqüentemente entender o processo de formação de filmes.

Os diagramas de Nyquist para cada amostra podem ser vistos nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12.

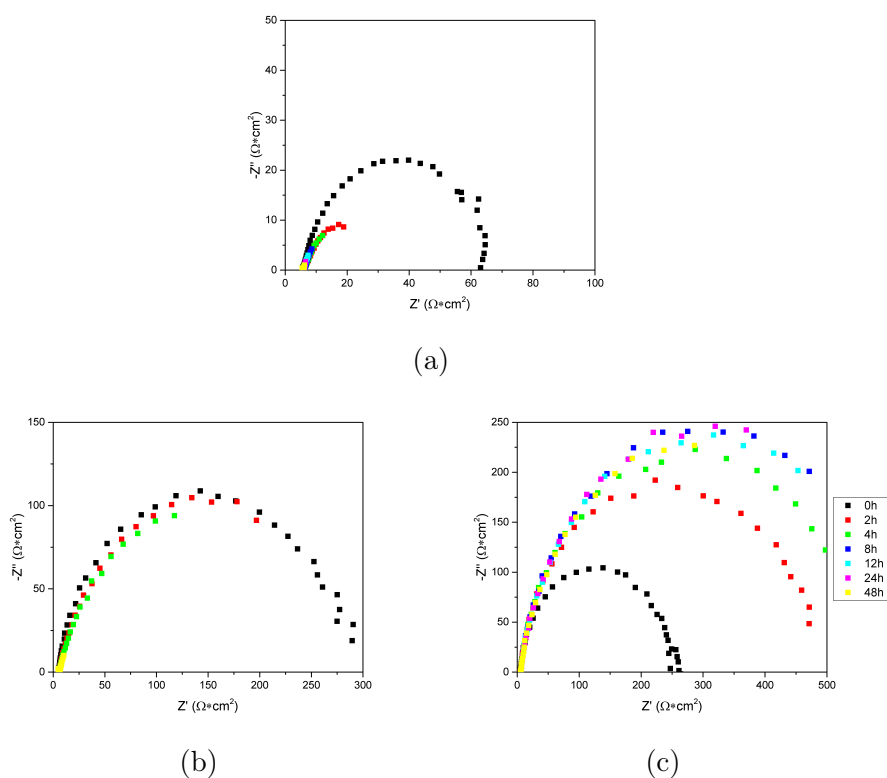
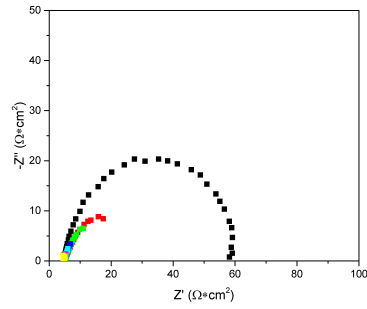
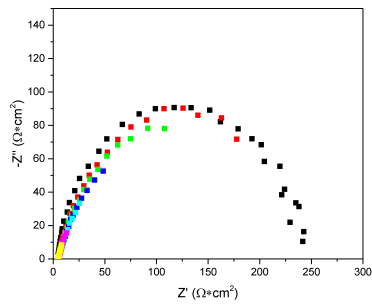


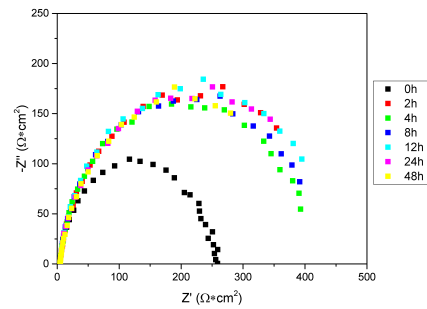
Figura 4.10: Diagrama de Nyquist da amostra T em solução com diferentes concentrações de tiosulfato de sódio (a) $10^{-2}M$, (b) $10^{-3}M$ e (c) $10^{-4}M$



(a)

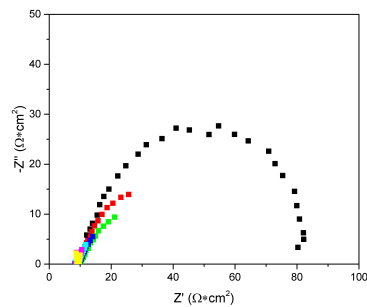


(b)

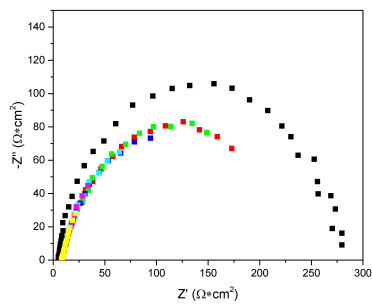


(c)

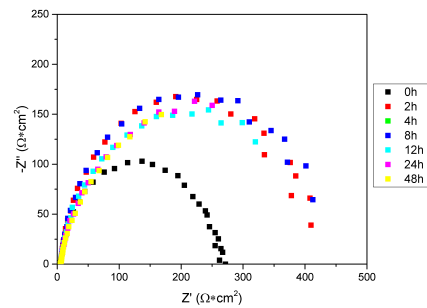
Figura 4.11: Diagrama de Nyquist da amostra TR565 em solução com diferentes concentrações de tiosulfato de sódio (a) 10^{-2} M, (b) 10^{-3} M e (c) 10^{-4} M



(a)



(b)



(c)

Figura 4.12: Diagrama de Nyquist da amostra TR605 em solução com diferentes concentrações de tiosulfato de sódio (a) 10^{-2} M, (b) 10^{-3} M e (c) 10^{-4} M

Na soluções com concentração 10^{-2}M é possível observar na região de altas frequências o final de um arco capacitivo, que pode ser relacionado a relaxação da dupla camada elétrica, enquanto que arcos em frequências menores são atribuídos a relaxação de espécies químicas na superfície. Não foi observado a presença de arcos indutivos. [10, 61, 62]

Outro fator a se considerar é o diâmetro do arco capacitivo, que é equivalente a resistência a polarização (R_p), que, segundo alguns autores seria inversamente proporcional a taxa de corrosão. A Figura 4.13 representa a variação dos valores de R_p em relação ao tempo de imersão obtidos através da extrapolação do semi-circulo nos diagramas de Nyquist apresentados anteriormente. [10, 61–64]

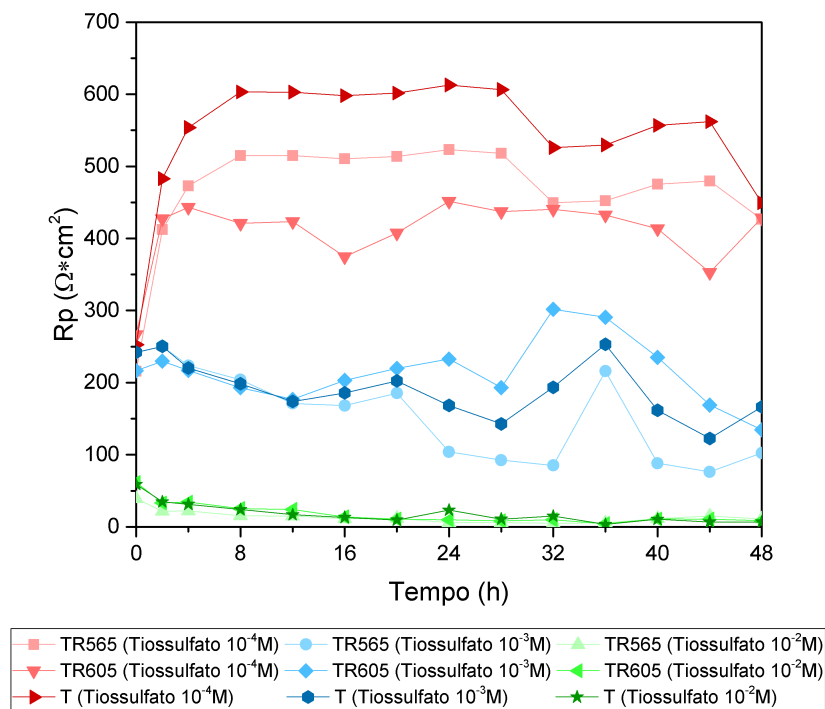


Figura 4.13: Variação do valor de R_p com o tempo de imersão nas soluções estudadas

O valor de R_p se mostrou decrescente nas soluções com concentração 10^{-3}M e 10^{-2}M . Já na solução com concentração de 10^{-4}M houve um aumento desse valor com o tempo para todas as condições de tratamento térmico estudadas.

Assumindo que o valor de R_p seja inversamente proporcional a taxa de corrosão, o aço 9% Ni apresentaria uma maior taxa de corrosão na solução com maior concentração de tiosulfato de sódio, enquanto que na solução com concentração de 10^{-4}M além de apresentar a menor taxa de corrosão, ela decresceria com o tempo de imersão, o que pode ser atribuído a formação de um filme de sulfeto mais protetor.

4.2.2 Técnica de Polarização

Para continuar a avaliação do comportamento eletroquímico das diferentes condições de tratamentos térmicos do aço 9% Ni, foram determinadas curvas de polarização catódicas e anódicas desse aço nas soluções estudadas. Na Figura 4.14 são apresentadas as curvas de polarização anódicas.

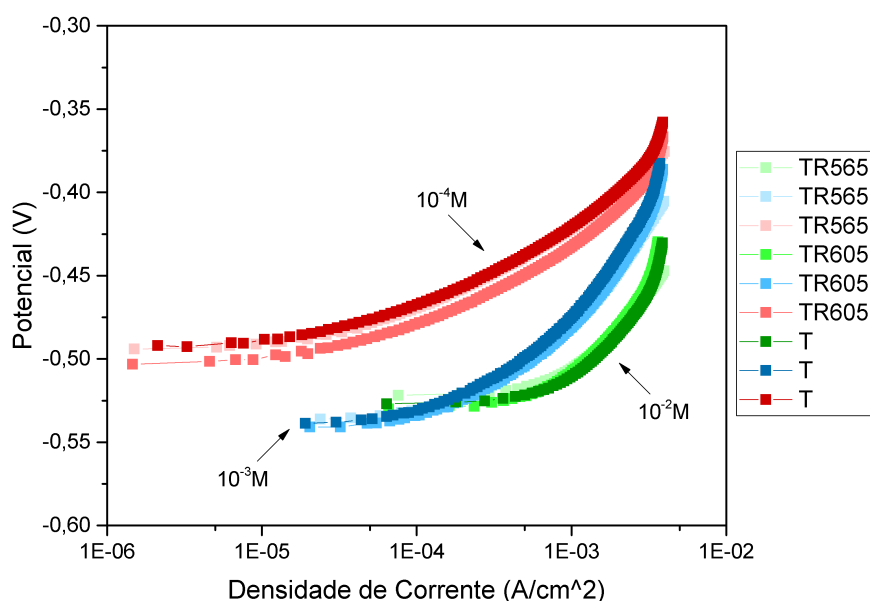


Figura 4.14: Curvas de polarização anódica do aço 9% Ni para os diferentes tratamentos térmicos e meios estudados

Todas as condições exibiram, na polarização anódica comportamento de dissolução ativa, o que é evidenciado pelo aumento contínuo da densidade de corrente, até o ponto onde o ensaio foi interrompido para preservar os corpos de prova. Além disso, nesse gráfico também é possível perceber que independente do tratamento térmico realizado, as curvas se agruparam de acordo com a concentração de tiosulfato na solução, sendo que quando maior a concentração de tiosulfato na solução, maior a densidade de corrente para um determinado potencial.

Ao se definir um potencial fixo de 100mV acima do potencial de corrosão e extrair do gráfico a densidade de corrente correspondente, exibido na Tabela 4.2, é possível observar que os resultados nas soluções com concentração de 10^{-3} M e 10^{-4} M foram similares, enquanto que a solução de maior concentração (10^{-2} M) exibe uma maior densidade de corrente, indicando uma maior taxa de corrosão. Resultado que corrobora com os dados obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica.

Tabela 4.2: Densidade de corrente a 100mV acima do potencial do corrosão.

A/cm ²	10 ⁻² M	10 ⁻³ M	10 ⁻⁴ M
T	3,87x10 ⁻³	1,99x10 ⁻³	2,43x10 ⁻³
TR565	5,49x10 ⁻³	2,43x10 ⁻³	2,41x10 ⁻³
TR605	3,61x10 ⁻³	2,23x10 ⁻³	2,40x10 ⁻³

Para cada meio ensaiado, as curvas de polarização anódicas referentes as amostras de cada tratamento térmico se apresentaram sobrepostas, ou seja, o comportamento da interface metal-eletrólito não sofreu variação significativa em função da mudança microestrutural. O valor médio do potencial de corrosão para os ensaios na solução de concentração 10⁻²M foi -526mV, na solução de concentração 10⁻³M foi -538mV e na solução de concentração 10⁻⁴M foi -496mV.

Também foram levantadas as curvas de polarização catódicas que estão apresentadas na Figura 4.15.

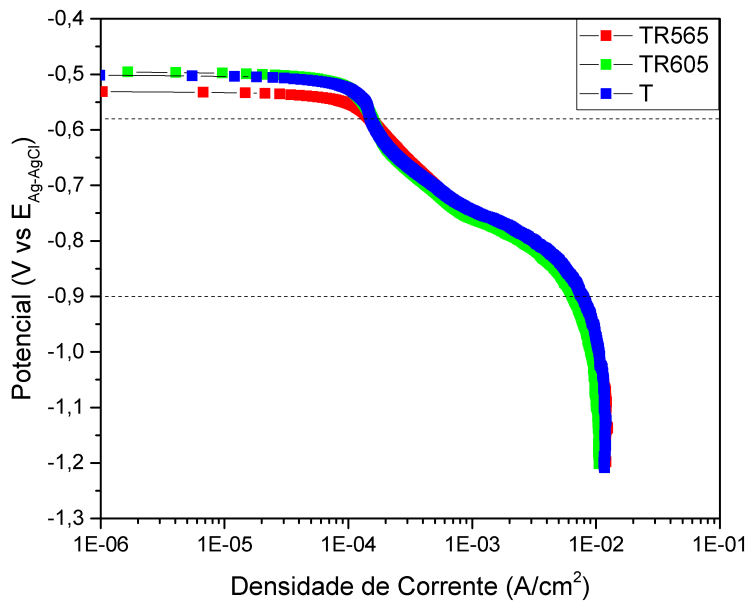


Figura 4.15: Curvas de polarização catódica do aço 9% Ni para os diferentes tratamentos térmicos e meios estudados

Segundo KELLY *et al.* [65], quando a densidade de corrente cresce rapidamente com a variação do potencial ocorre a dissolução ativa do material. Nesse caso, a velocidade da reação catódica é controlada por transferência de carga, sendo esse comportamento mantido desde o OCP até o potencial de -580 mV.

No intervalo de potencial de -580 mV até -900 mV, a densidade de corrente varia com menor intensidade, a velocidade da reação catódica pode estar sendo controlada parcialmente por transferência de carga e por transporte de massa. [65]

Contudo, abaixo do potencial de -900 mV a densidade de corrente independe do potencial aplicado e se torna praticamente constante, o que indica que a reação catódica está sendo controlada pelo transporte de massa. Neste regime a velocidade de reação catódica na interface é rápida o suficiente para esgotar as espécies reagentes presentes. A velocidade de renovação das espécies reagentes na interface por difusão através do eletrólito se torna uma limitação cinética. [65]

A partir das curvas de polarização catódicas foi selecionado o potencial de -900mV, para ser utilizado no ensaios quando o interesse fosse inibir a dissolução anódica e conseqüente formação de filme na superfície do aço, pois, nesse potencial, segundo as curvas de polarização e o diagrama de Pourbaix do ferro, ocorrerá somente a redução do hidrogênio, enquanto o ferro estará na região de imunidade.

4.2.3 Técnica de Permeação de Hidrogênio

Foram realizados ensaios de permeação de hidrogênio em célula de Devanathan utilizando a solução de tiosulfato 10^{-3} M no potencial catódico de -900mV (Figura 4.16) e no potencial de circuito aberto (Figura 4.17). Os ensaios foram realizados em duplicata, e, após o ensaio, os coeficientes de difusão efetiva foram calculados de acordo com norma ISO 17081, sendo mostrados na Tabela 4.3.

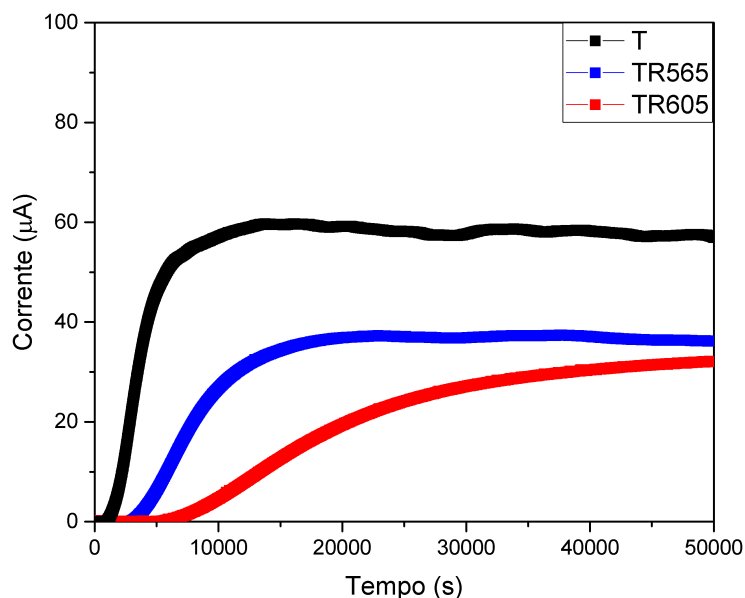


Figura 4.16: Curvas de permeação de hidrogênio na solução de 10^{-3} M no potencial catódico de -900mV, para uma chapa de aço 9% Ni com 3 mm de espessura.

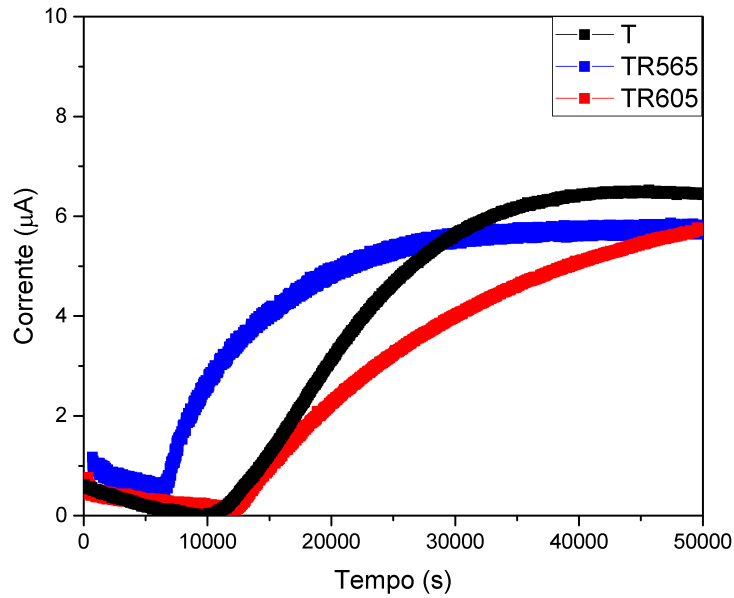


Figura 4.17: Curvas de permeação de hidrogênio na solução de $10^{-3}M$ no potencial de circuito aberto, para uma chapa de aço 9% Ni com 3 mm de espessura

Tabela 4.3: Coeficiente de difusão efetiva obtido no ensaio de permeação de hidrogênio.

Potencial	Amostra	I_{MAX} (uA)	D_{eff} (m^2s^{-1})
-900mV	T	59	$34,5 \cdot 10^{-11}$
		44	$29,8 \cdot 10^{-11}$
	TR565	37	$13,6 \cdot 10^{-11}$
		45	$22,8 \cdot 10^{-11}$
	TR605	33	$6,6 \cdot 10^{-11}$
		25	$4,3 \cdot 10^{-11}$
OCP	T	6,5	$4,13 \cdot 10^{-11}$
	TR565	5,8	$8,1 \cdot 10^{-11}$
	TR605	5,7	$4,2 \cdot 10^{-11}$

No primeiro caso o potencial catódico deixa as amostras na região de imunidade, não formando produtos de corrosão, portanto as correntes de permeação observadas são função da microestrutura de cada amostra. As curvas obtidas nos ensaios de permeação de hidrogênio mostram que o fluxo de hidrogênio é muito menor nas amostras do aço 9% Ni revenidas, o que pode estar relacionado a maiores valores de solubilidade e permeabilidade. Evidenciando um efeito relacionado ao tratamento térmico, como um aumento do teor de austenita retida na microestrutura. Além disso o coeficiente de difusão aparente se torna menor conforme o aumento do teor de austenita retida, devido a maior solubilidade do hidrogênio na austenita.

Comparando-se os resultados de difusividade e solubilidade do hidrogênio neste tipo de aço aos resultados da literatura. Os valores encontrados estão compatíveis com os valores reportados por REZENDE [35] e DE QUEIROZ [54].

Segundo REZENDE [35], na martensita, o hidrogênio apresenta coeficiente de difusão aparente entre 10^{-10} e 10^{-13} m²/s a 25 °C, sendo sua difusão mais rápida quando comparada à austenita (10^{-16} m²/s). Além disso, a solubilidade do hidrogênio na austenita é muito maior do que na martensita. Portanto, conforme o teor de austenita retida na amostra cresce, a mobilidade do hidrogênio reduz, resultando em uma redução do coeficiente angular da curva de permeação na região transiente. Isso explica o fato da corrente de permeação da amostra T, com menor teor de austenita retida, crescer muito mais rápido que as demais.

Já DE QUEIROZ [54] identificou valores de difusividade semelhantes para a matriz ferrita/bainita do aço 9% Ni, porém esperava-se um segundo patamar para tempos mais longos referente a difusividade e solubilidade da austenita presente na microestrutura, que não foi observado devido ao ensaio ser mais curto e o corpo de prova ter espessura maior. O formato duplo sigmoidal da curva de permeação apresentado por DE QUEIROZ [54] para as amostras do aço 9% Ni é também reportado para outros aços, principalmente aqueles multifásicos, entretanto seria necessário um corpo de prova de espessura reduzida para que o mesmo fosse observado para o tempo de ensaio utilizado.

Durante os ensaios realizados no potencial de circuito aberto foi possível observar a formação de um filme escuro na superfície dos eletrodos (Figura 4.18). Segundo BALLESTEROS [53], soluções ácidas contendo H₂S reagem com a superfície do aço formando um filme escuro, de sulfeto de ferro, tendo como consequência uma queda na corrente de permeação. Além disso, ZHOU [66] constatou que o crescimento de filmes de sulfeto afetam a difusão de íons HS⁻, resultando em uma menor formação de hidrogênio. Análises posteriores foram realizadas com o objetivo de caracterizar o filme formado.

A presença de um filme altera a cinética de difusão de modo que a difusibilidade será controlada pela etapa mais lenta do processo, que no caso seria a difusão através do filme de sulfeto. Outro ponto a se levantar é que, devido a similaridade nas curvas obtidas nas amostras dos diferentes tratamentos térmicos, espera-se que o filme formado na superfície de cada um tenha mesma morfologia.

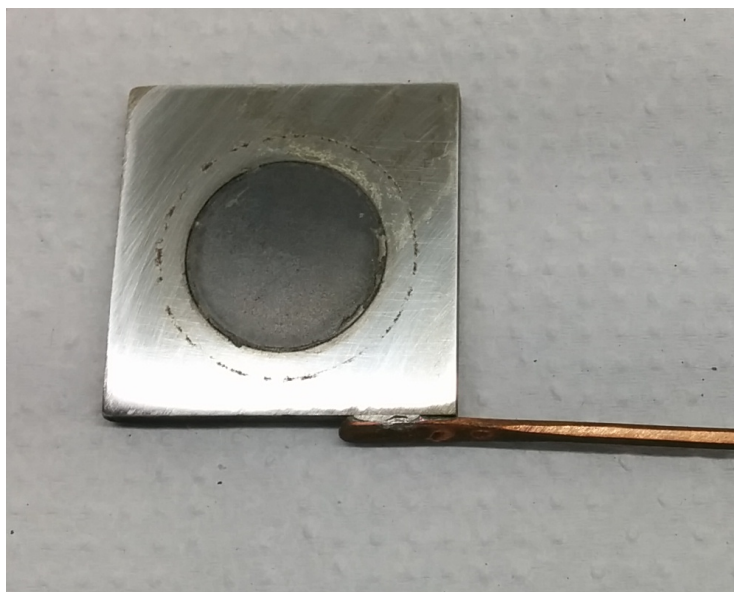


Figura 4.18: Foto mostrando o filme escuro formado durante o ensaio na superfície do corpo de prova.

4.2.4 Determinação da Concentração de H_2S em meio com Tiosulfato de Sódio

As amostras de solução obtidas nos diferentes tempos de ensaio foram analisadas pelo método de titulação potenciométrica, de acordo com a norma N-2458. Os resultados obtidos para a solução de tiosulfato estão exibidos na Tabela 4.4. O H_2S é produzido na superfície do eletrodo através da interação do material com o meio. A medida com que a reação ocorre, forma-se uma camada de produtos de corrosão que tende a diminuir a cinética de produção de H_2S . Porém a camada de produto de corrosão tende a ser porosa e quebradiça, portanto algumas zonas tornam-se locais disponíveis para reagir com o meio novamente. [53]

Tabela 4.4: Resultados obtidos da concentração de H_2S em meio de tiosulfato de sódio $10^{-3}M$ pela técnica de titulação potenciométrica

Amostra	Tempo (h)	H_2S (ppm)
TR565	6	2,32
	18	3,85
	24	5,17
TR605	6	4,90
	18	2,79
	24	3,16
T	6	2,32
	18	4,88
	24	4,33

4.3 Caracterização do Filme

A composição química e morfologia dos produtos de corrosão formados na superfície do aço 9% Ni quando imerso na solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M por um certo período de tempo foram caracterizados a partir de técnicas de difração de raio-x e microscopia eletrônica de varredura.

Vale ressaltar que somente houve a formação do filme na superfície do material quando não foi aplicado o potencial catódico. O potencial catódico de -900mV impediu a formação do filme na superfície do material.

Os pontos nos quais foram feitos os EDS são mostrados nas Figuras 4.19, 4.20 e 4.21. Que originaram a Tabela 4.5, e mostram que os produtos de corrosão são ricos em Fe, Ni e S. Com base nessa composição química pode-se esperar que o produto de corrosão formado seja um filme de sulfeto.

Para complementar o que foi observado no MEV, foram levantados os difratogramas exibidos nas Figuras 4.22, 4.23 e 4.24. Os picos de difração mostram a presença das fases de FeS: Mackinawita, em maior quantidade, e Pirrotita, em menor quantidade. Também foi possível identificar de forma bem evidente os picos do substrato de ferro, o que indica que o filme possui pequena espessura, e os raios-X conseguiram penetrar até o substrato.

Segundo reportado pela literatura, na corrosão de aços em ambientes com baixa concentração de H_2S , primeiramente há a formação da Mackinawita, e que, dependendo das condições de temperatura, pressão e tempo essa Mackinawita pode sofrer uma transição para Pirrotita. Porém essa mudança de fase resulta na formação de trincas e poros no filme, reduzindo a eficiência de seu efeito barreira. [67, 68]

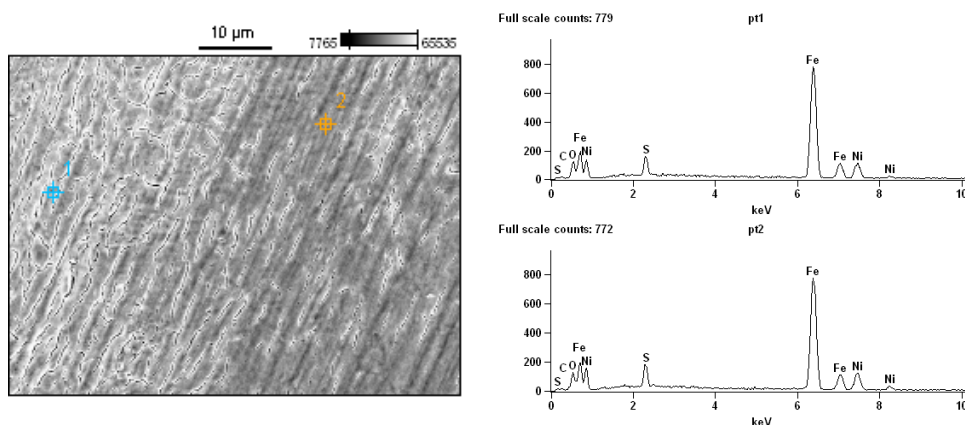


Figura 4.19: Identificação dos pontos de EDS da amostra TR565.

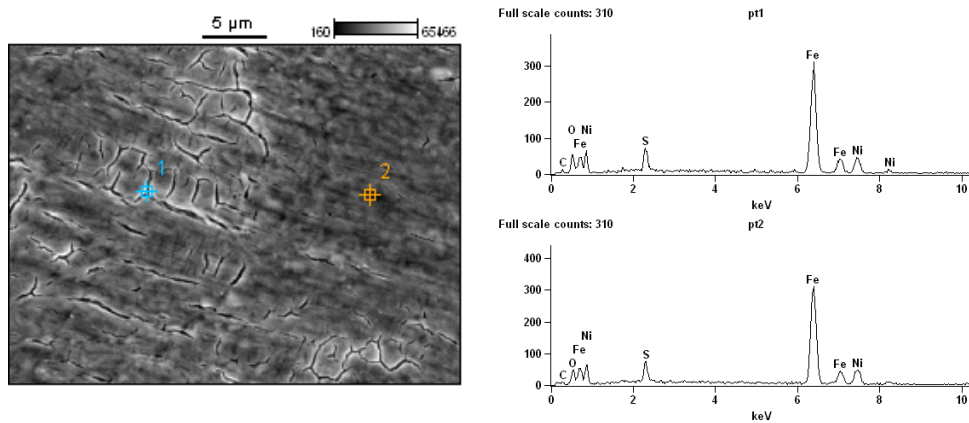


Figura 4.20: Identificação dos pontos de EDS da amostra TR605.

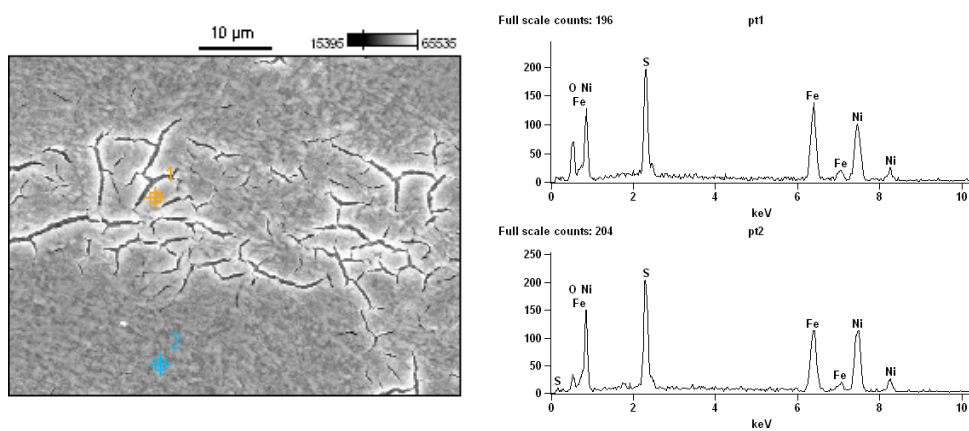


Figura 4.21: Identificação dos pontos de EDS da amostra T.

Tabela 4.5: Resultados de EDS para as diferentes condições de tratamento térmico.

Amostra	C	O	S	Fe	Ni
TR565 pt1	4,07	8,19	3,53	70,35	13,87
TR565 pt2	2,91	7,90	3,78	68,44	16,97
TR605 pt1	4,41	9,09	4,23	66,92	15,36
TR605 pt2	4,47	7,98	4,18	67,15	16,22
T pt1	-	17,96	14,33	27,85	39,86
T p2	-	7,59	16,75	28,59	47,06

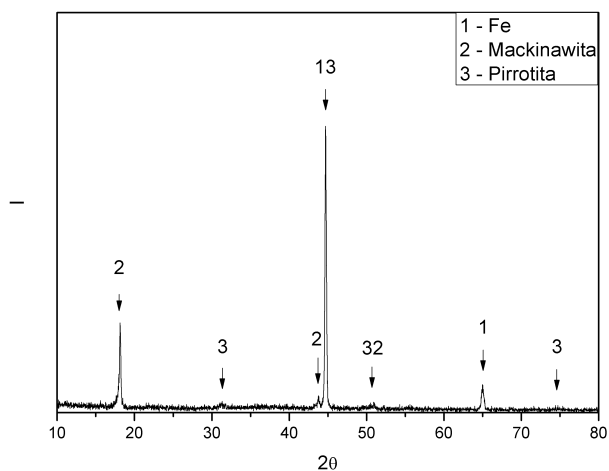


Figura 4.22: Difratoograma do filme formado na superfície da amostra TR565 após 4h de imersão na solução de tiosulfato $10^{-3}M$.

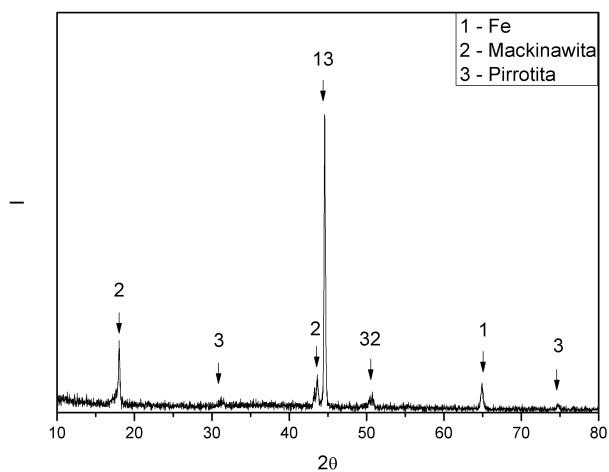


Figura 4.23: Difratoograma do filme formado na superfície da amostra TR605 após 4h de imersão na solução de tiosulfato $10^{-3}M$.

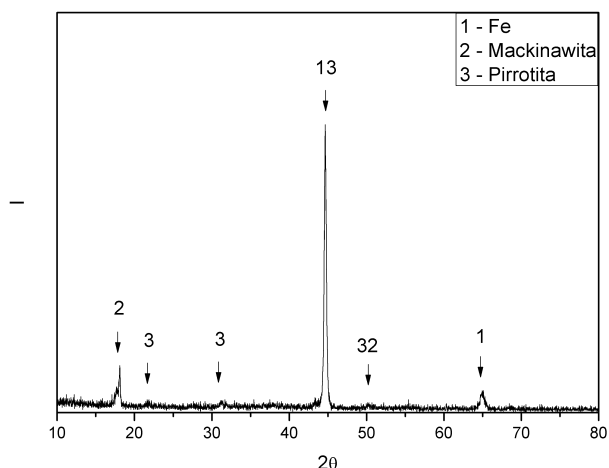


Figura 4.24: Difratoograma do filme formado na superfície da amostra T após 4h de imersão na solução de tiosulfato $10^{-3}M$.

4.4 Ensaios Mecânicos

4.4.1 Ensaios BTD Convencional

Primeiramente foram realizados os ensaios de tração BTD ao ar com o intuito de obter as propriedades mecânicas do material em estudo, que vão ser utilizadas como parâmetros nas etapas seguintes. Os resultados de curvas de σ vs ε obtidos nos ensaios ao ar podem ser vistos na 4.25 e Tabela 4.6.

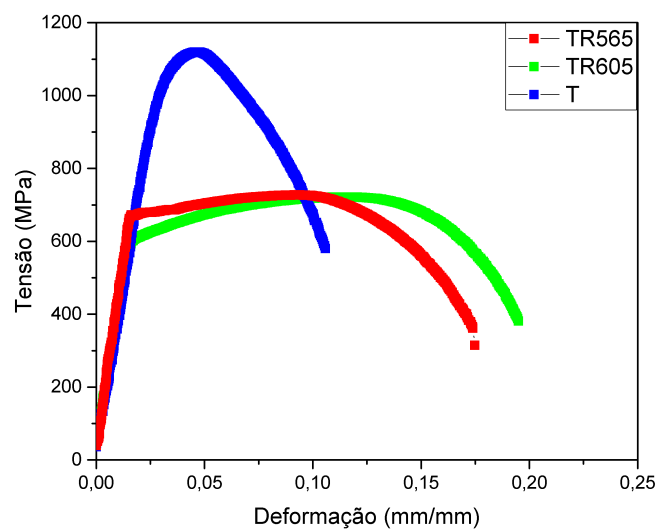


Figura 4.25: Curva Tensão-Deformação do aço 9% Ni ao ar para os diferentes tratamentos térmicos.

Tabela 4.6: Tabela dos valores obtidos para os ensaios BTB ao ar.

Tratamento Térmico	σ_{LE} (MPa)	σ_{LR} (MPa)	Alongamento (%)
T	1012	1119	8,6
	953	1120	8,9
TR565	644	727	15,9
	629	693	17,1
TR605	599	718	20,8
	603	721	18,1

Nesse gráfico pode-se observar a influência do tratamento térmico nas propriedades mecânicas do material, de modo que a maior temperatura de revenido da amostra TR605 ativa mais a microestrutura e permite que a difusão e as mudanças de fase ocorram, o que resulta em maior ductilidade da amostra TR605 do que da amostra TR565. A curva referente a amostra T apresenta um formato característico de curva tensão vs deformação de um aço martensítico, com elevado limite de resistência, e deformação total reduzida.

O limite de escoamento considerado para os ensaios seguintes foi baseado na média dos valores obtidos no ensaio ao ar para as amostras de cada tratamento térmico.

4.4.2 Ensaios BTB em 2 etapas

Na primeira etapa os corpos de prova foram submetidos a uma carga equivalente a 90% do limite de escoamento respectivo e imersos em solução de tiosulfato de sódio $10^{-3}M$ por 20h para observar a relaxação de carga, assim como a possibilidade de fratura. Os resultados de curvas de σ vs tempo obtidos dos ensaios em solução de tiosulfato de sódio $10^{-3}M$ podem ser vistos nas Figuras 4.26, 4.27, 4.28, 4.29 e Tabela 4.7.

Visto que todos os corpos de prova da amostra T romperam durante essa etapa nos tempos mostrados na Tabela 4.7, o mesmo foi repetido, agora utilizando uma tensão constante de 70% do limite de escoamento. Os resultados de curvas de σ vs tempo obtidos a 70% do limite de escoamento podem ser vistos na Figura 4.29.

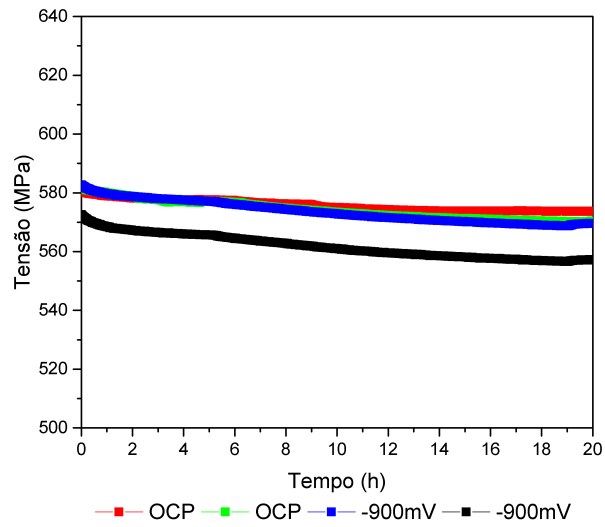


Figura 4.26: Variação da tensão com o tempo de imersão na solução de $10^{-3}M$ para o aço temperado e revenido a $565^{\circ}C$ (TR565).

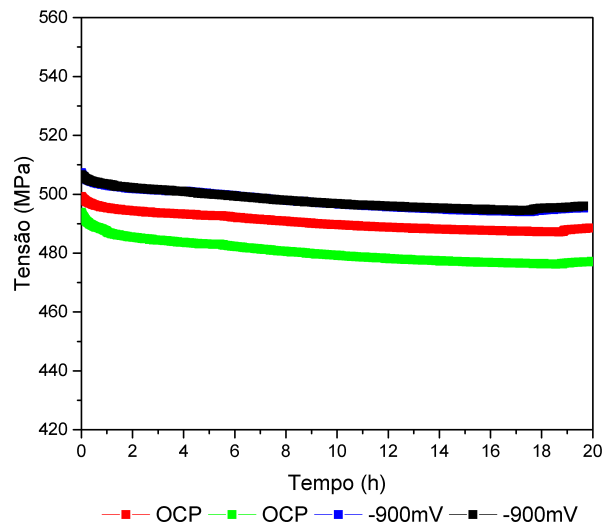


Figura 4.27: Variação da tensão com o tempo de imersão na solução de $10^{-3}M$ para o aço temperado e revenido a $605^{\circ}C$ (TR605).

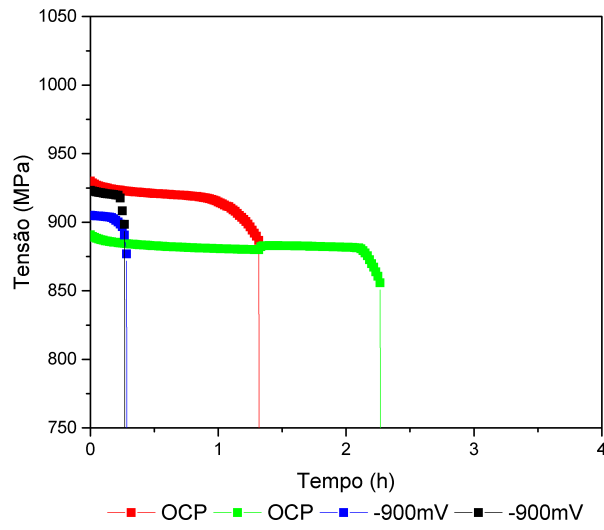


Figura 4.28: Variação da tensão com o tempo de imersão na solução de $10^{-3}M$ para o aço somente temperado (T).

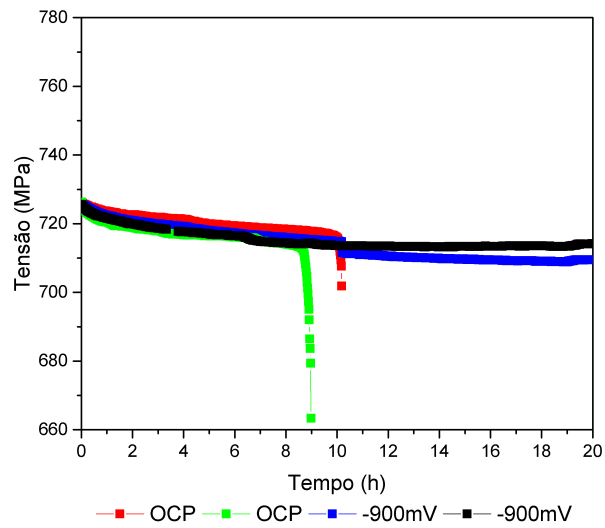


Figura 4.29: Variação do valor tensão com o tempo de imersão na solução de $10^{-3}M$ para o aço somente temperado (T) ensaiado a 70% do limite de escoamento.

Tabela 4.7: Tabela dos valores obtidos para os ensaios BTD em 2 etapas durante a etapa de carga constante.

Tratamento Térmico	Potencial	Tensão Aplicada	$\Delta\sigma$ (MPa)	T_{Rup} (min)
TR565	OCP	90% σ_{LE}	6,8	-
			11,2	-
	-900mV		14,3	-
			16,7	-
TR605	OCP	90% σ_{LE}	12,6	-
			18,3	-
	-900mV		13,5	-
			12,3	-
T	OCP	90% σ_{LE}	900,4	79
			881,5	136
	-900mV		905,1	17
			923,2	16
T	OCP	70% σ_{LE}	726,1	612
			726,3	539
	-900mV		16,5	-
			11,5	-

Essa primeira etapa, baseada no ensaio da NACE MR0175, porém mais curto. O ensaio NACE MR0175 tem como critério a fratura ou não-fratura e a formação de trincas secundárias no corpo de prova mediante a aplicação de uma carga constante por um período de 720h. Porém, uma mudança na carga monitorada durante o ensaio, pode ser um indicativo de uma mudança microestrutural, ou a nucleação e propagação de trincas. Sob esse conceito, foi acompanhada a variação da tensão aplicada com o tempo (Figuras 4.30, 4.31, 4.32 e 4.33), onde os corpos de prova da amostra T ensaiada a 90% do limite de escoamento no OCP, da amostra T ensaiada a 90% do limite de escoamento com aplicação de potencial catódico e da amostra T ensaiada a 70% do limite de escoamento no OCP romperam antes do tempo definido de 20h. Nas demais condições a tendência foi a variação de tensão tender a zero, ou seja, a relaxação de carga tendeu a diminuir com o tempo de ensaio.

As perturbações destacadas por setas nas Figuras 4.32 e 4.33 ocorreram pois o equipamento utilizado permite a realização de até três ensaios simultaneamente, porém, o rompimento de um corpo de prova gera uma perturbação que se propaga pela estrutura do equipamento e afeta as células de carga dos demais ensaios que estejam sendo realizados em conjunto.

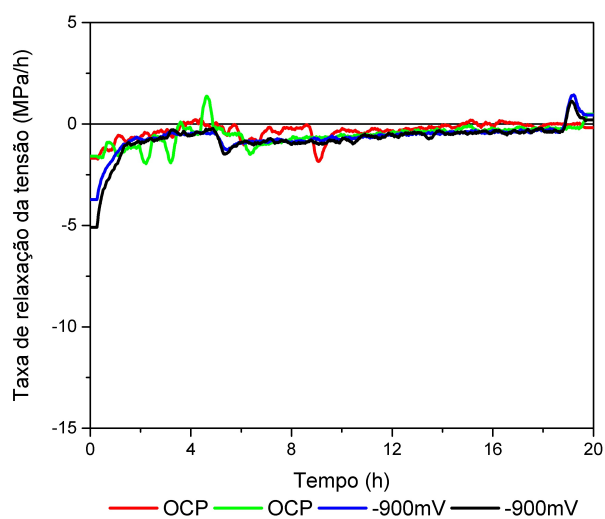


Figura 4.30: Taxa de relaxação da tensão com o tempo para os corpos de prova da amostra TR565 ensaiada a 90% do limite de escoamento.

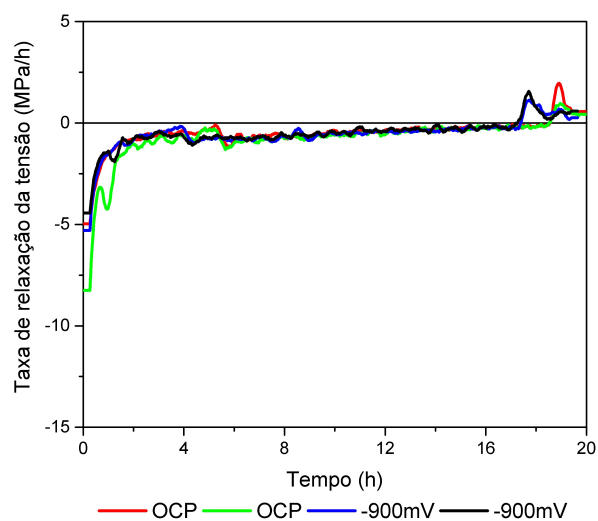


Figura 4.31: Taxa de relaxação da tensão com o tempo para os corpos de prova da amostra TR605 ensaiada a 90% do limite de escoamento.

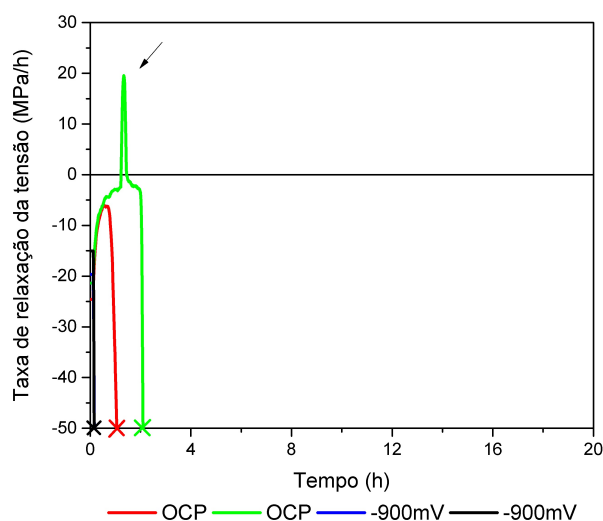


Figura 4.32: Taxa de relaxação da tensão com o tempo para os corpos de prova da amostra T ensaiada a 90% do limite de escoamento.

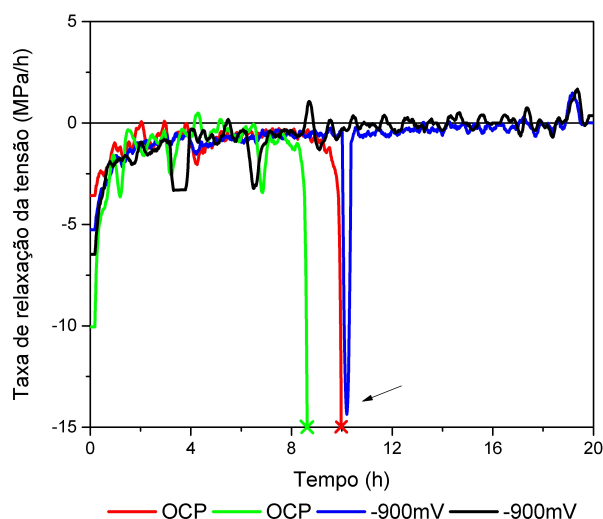


Figura 4.33: Taxa de relaxação da tensão com o tempo para os corpos de prova da amostra T ensaiada a 70% do limite de escoamento.

Além disso, foi programado um ensaio interrompido nas condição de material somente temperado (T) a 70% do limite de escoamento, porém que fosse retirada a carga pouco antes da ruptura, de modo que permita a análise da superfície do corpo de prova antes da ruptura, visando observar a nucleação de trincas na superfície.

A superfície do corpo de prova após o ensaio interrompido com aplicação do potencial de -900mV e sob carregamento de 70% do limite de escoamento pode ser visto na Figura 4.34. A superfície do corpo de prova ainda mantém a rugosidade oriunda da usinagem, e não foram observadas trincas em sua superfície.

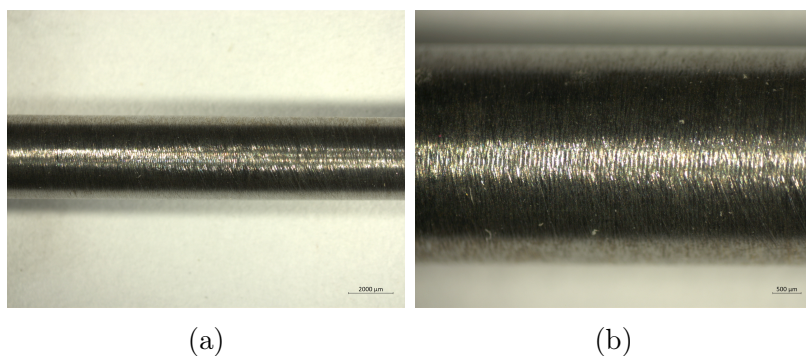


Figura 4.34: Superfície do corpo de prova após 6h de imersão na solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M com aplicação do potencial de -900mV e sob carregamento de 70% do limite de escoamento.

Já o corpo de prova após o ensaio interrompido após 6h de imersão na solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M no OCP apresentou um filme escuro em sua superfície (Figura 4.35a e 4.35b), o que impediu a identificação de possíveis trincas em sua superfície. Em razão disso o filme foi removido pela decapagem química com o uso de um reagente de Clark, o que permitiu a identificação de inúmeras trincas em sua superfície mesmo em baixa magnificação (Figura 4.35c e 4.35d).

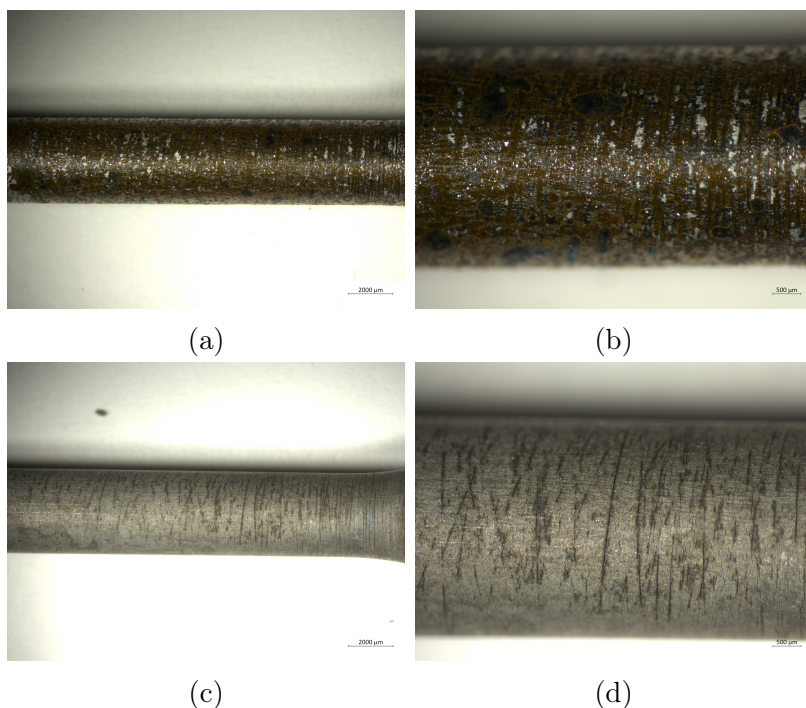


Figura 4.35: Superfície do corpo de prova após 6h de imersão na solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M no OCP e sob carregamento de 70% do limite de escoamento, (a) com filme formado na superfície e (b) após decapagem com reagente de Clark para remover o filme.

Na segunda etapa, após decorrido as 20h sob tensão constante, os corpos de prova que não romperam na primeira etapa foram tracionados, ainda em solução,

a uma taxa de deformação constante de $5 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ até a sua ruptura. As curvas σ vs ϵ obtidas podem ser vistas nas Figuras 4.36 e 4.37, e os principais parâmetros exibidos na Tabela 4.8, e correspondem ao comportamento mecânico sob tração dos materiais eventualmente afetados pela absorção de hidrogênio, promovida sob efeito do potencial catódico ou do H_2S .

As curvas da amostra T ensaiadas a 90% do limite de escoamento no OCP, da amostra T ensaiadas a 90% do limite de escoamento com aplicação de potencial catódico e da amostra T ensaiadas a 70% do limite de escoamento no OCP não são mostradas pois todos os corpos de prova romperam na etapa anterior desse ensaio.

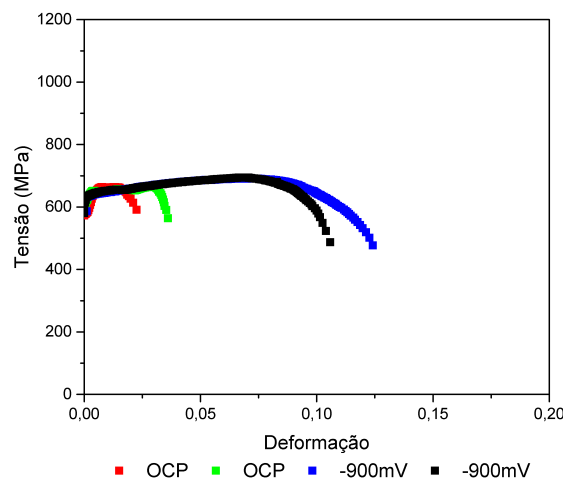


Figura 4.36: Curva Tensão-Deformação do aço 9% Ni, amostra TR565, na solução de 10^{-3}M .

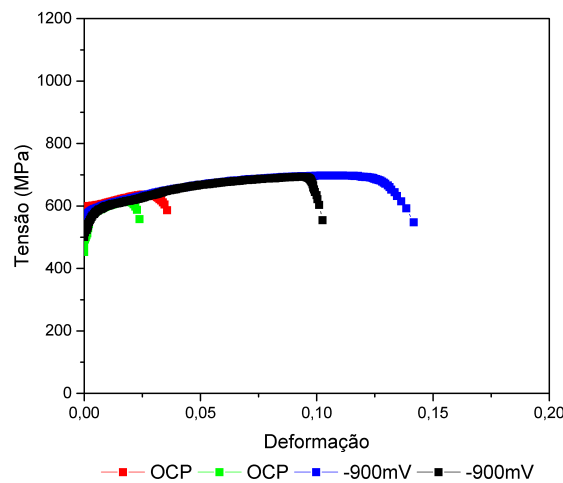


Figura 4.37: Curva Tensão-Deformação do aço 9% Ni, amostra TR605, na solução de 10^{-3}M .

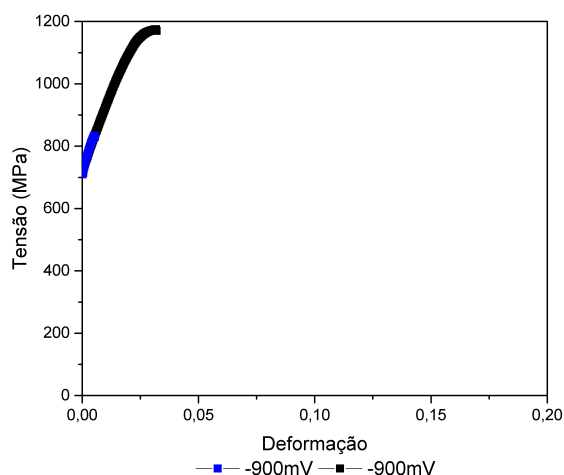


Figura 4.38: Curva Tensão-Deformação do aço 9% Ni, amostra T, na solução de $10^{-3}M$.

Tabela 4.8: Tabela dos valores obtidos para os ensaios BTD em 2 etapas durante a etapa de taxa de deformação constante de $5 \times 10^{-6} s^{-1}$.

Tratamento Térmico	Potencial	Deformação (%)	Tensão Máxima (MPa)
TR565	OCP	2,26	663
		3,60	665
	-900mV	12,42	691
		10,58	694
TR605	OCP	3,57	637
		2,38	670
	-900mV	14,17	698
		10,25	694
T	-900mV	0,60	830
		3,20	1170

Os ensaios foram realizados em duplicata e a reprodutibilidade dos ensaios mostrou que as curvas se apresentaram sobrepostas até a ruptura. Todos os ensaios realizados no OCP romperam sob menores deformações do que os corpos de prova ensaiados no potencial catódico de -900mV, indicando uma perda de plasticidade dos ensaios realizados no OCP comparado com os ensaios com potencial catódico de -900mV.

Em seguida os corpos de prova foram retirados da célula, depois limpos e secos, e armazenados em um dessecador para posteriormente serem levados ao MEV para permitir a análise da superfície de fratura, assim como medir o diâmetro final do corpo de prova, que é usado para se calcular o parâmetro de razão de redução de área, que é importante na avaliação da susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio.

A susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio e a corrosão sob tensão dos

materiais é determinada pela razão entre a redução de área no meio agressivo e a redução de área ao ar, conforme a Equação (3.4). Quanto mais próximo de 0, mais susceptível é o material, e quanto mais próximo de 1, menos susceptível é o material. Nas Figuras 4.39 e 4.40, se faz uma comparação dos resultados obtidos para a razão de redução de área das amostras ensaiadas no OCP e em -900mV . Nesse caso, todos os ensaios realizados no OCP romperam sob menores deformações e resultaram em valores menores de RRA do que seus correspondentes com aplicação de potencial catódico. Ao comparar estes resultados com os obtidos nos ensaios de permeação, há certa discordância, uma vez que as condições que apresentaram pior desempenho foram os que apresentaram menor coeficiente de difusão efetiva do hidrogênio. Portanto esperava-se que estivessem menos fragilizadas, o que indica a ocorrência de outro mecanismo de fragilização ocorrendo em paralelo ao efeito do hidrogênio, que é inibido com a aplicação do potencial catódico.

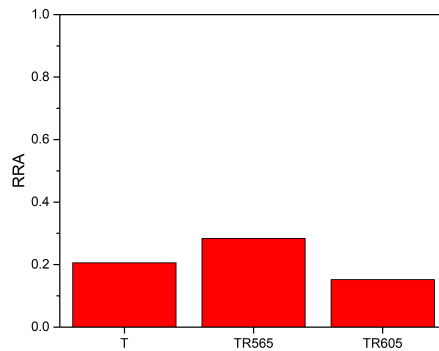


Figura 4.39: Comparação dos resultados da razão de redução de áreas para os ensaios realizados no OCP.

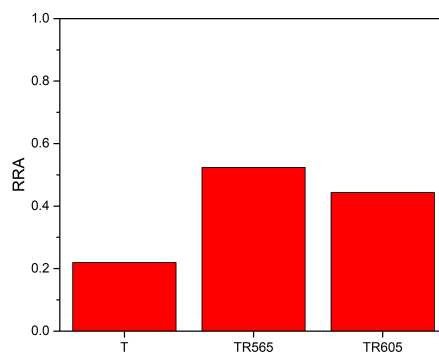


Figura 4.40: Comparação dos resultados da razão de redução de áreas para os ensaios realizados no potencial de -900mV .

Os ensaios interrompidos após 6h a 70% do limite de escoamento foram

idealizados para que pudesse ser analisada a superfície do corpo de prova pouco antes da ruptura. Como esperado, o potencial aplicado deixou o material na região de imunidade e portanto a superfície permaneceu inalterada durante o ensaio interrompido. Todavia, no OCP foi possível identificar inúmeras trincas (perpendiculares ao eixo de carregamento) na superfície do corpo de prova, que agem como concentradores de tensão e podem fazer o material romper em tempos mais curtos. Isso indica uma relação entre as reações de superfície (oxidação do metal e formação do filme de sulfeto de ferro) e a nucleação de trincas na superfície do corpo de prova. Portanto, o valor reduzido de RRA nos ensaios no OCP pode ser atribuída a uma ação conjunta de dissolução do material e fragilização pelo hidrogênio, uma vez que estas soluções favorecem a produção de H_2S a partir do tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$).

EMYGDIO [8] observou algo similar ao estudar a CST em aços 9% Ni em ambientes contendo CO_2 e H_2S no OCP. Ele encontrou trincas que nucleiam a partir de pontos de corrosão localizada nas bandas de segregação devido a dissolução do material. Assim como trincas internas associadas ao efeito fragilizante do hidrogênio, iniciadas em microvazios entre as ripas da martensita, ou seja, onde existe austenita retida. Esse efeito conjunto corrobora os resultados obtidos na presente pesquisa, de modo que foi verificado um grande número de trincas na superfície do corpo de prova (Figura 4.35), além do corte longitudinal dos corpos de prova mostrar que essas trincas se propagam de modo transgranular (Figura 4.41).

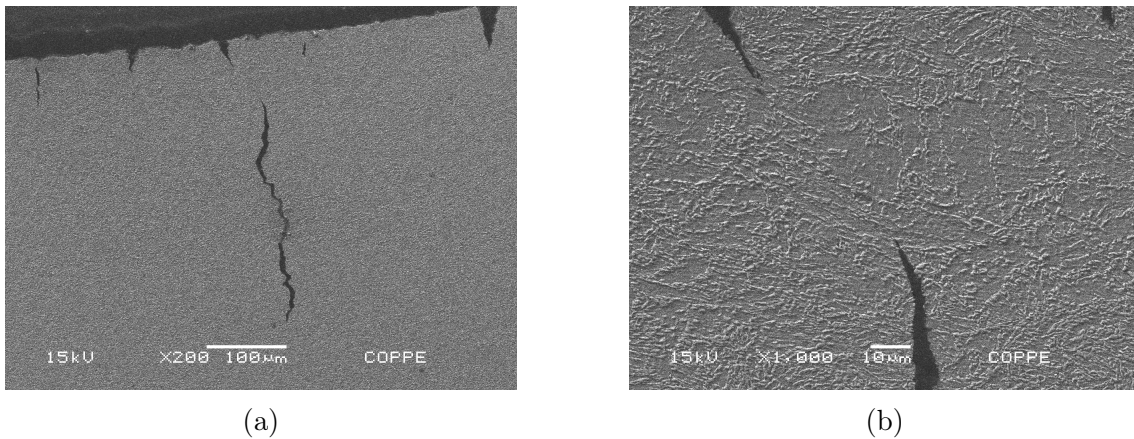


Figura 4.41: Detalhe das trincas secundárias transgranulares nos corpos de prova de BTDC cortados longitudinalmente com ataque de nital 2%.

Já MA *et al.* [69] apresentaram, ao estudar o comportamento mecânico do aço bainítico E690 com diferentes potenciais catódicos Figura 4.42. O autor considera a susceptibilidade a CST como sendo: $1 - RRA$, deste modo, os resultados foram similares aos observado nesse trabalho. Ao reduzir progressivamente o potencial a partir do OCP, em um primeiro momento previne-se a dissolução do

material, evitando o surgimento de regiões de concentração de tensão na superfície de material, porém o hidrogênio gerado ainda é pouco para provocar um efeito fragilizante significativo. Em potenciais mais baixos, a quantidade de hidrogênio gerado na superfície cresce progressivamente, de modo que o efeito fragilizante do hidrogênio acentua-se.

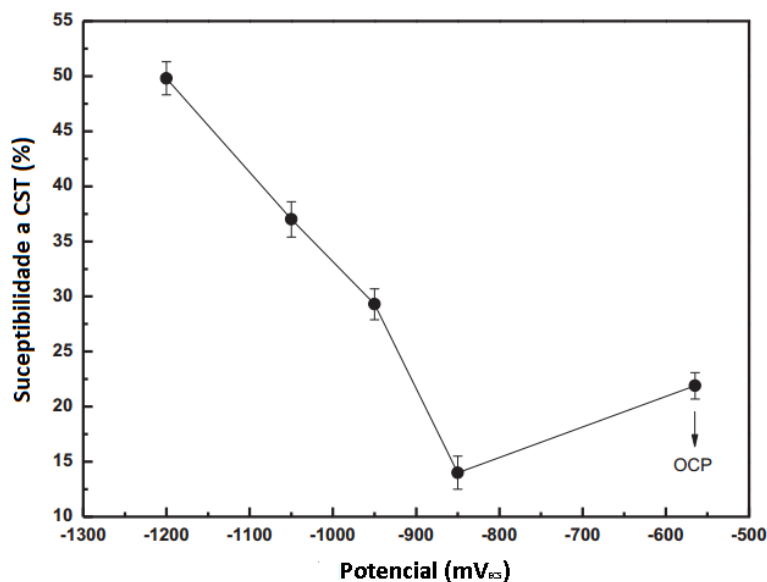


Figura 4.42: Susceptibilidade a CST em função do potencial aplicado (Adaptado de MA [69]).

Um possível mecanismo que pode explicar os resultados observado nos ensaios realizados no OCP está ilustrado na Figura 4.43. Na primeira etapa, quando ainda não houve a formação do filme na superfície do metal, a absorção de hidrogênio é uniforme ao longo da superfície. A deposição do filme de sulfeto de ferro (Mackinawita) na superfície resulta em uma queda na permeação de hidrogênio. Porém, a formação da Pirrotita resulta em quebra do filme de Mackinawita, e consequentemente a absorção de hidrogênio será mais intensa na nova superfície exposta. A ação conjunta da dissolução na superfície exposta pela falha no filme em conjunto com o efeito fragilizante do hidrogênio localmente e as condições de carregamento podem levar o material a fratura.

Consequentemente, ao impedir a oxidação do metal com a aplicação de um potencial catódico, também evita-se a formação dessas trincas, e a superfície do corpo de prova permanece inalterada. Com isso, não há a formação de concentradores de tensão na superfície do corpo de prova, permitindo que o hidrogênio que penetra no material fique distribuído de modo mais homogêneo.

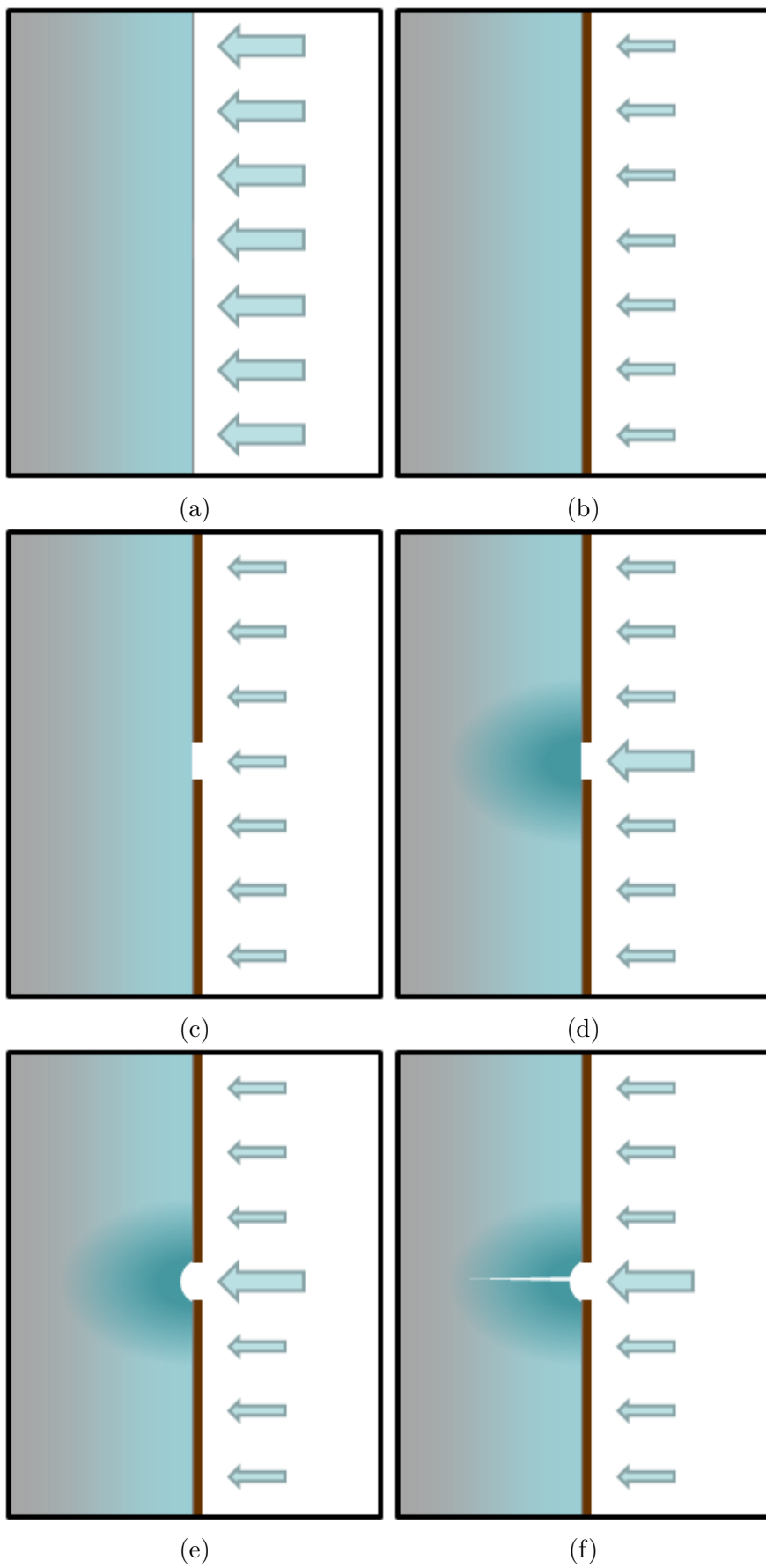


Figura 4.43: Mecanismo de fragilização.

4.4.3 Fractografia

Primeiramente foram medidos os diâmetros das superfícies de fratura após ruptura de todos os corpos de prova, ao longo de duas direções perpendiculares, para em seguida calcular-se a média de ambos valores, conforme ilustrado na Figura 4.44. A média do diâmetro foi então utilizada para calcular a redução de área, conforme a Equação (3.3).

As Figuras a seguir mostram as microfractografias observadas no MEV da superfície de fratura dos corpos de prova após os ensaios de BTB realizados no OCP e com aplicação do potencial catódico.

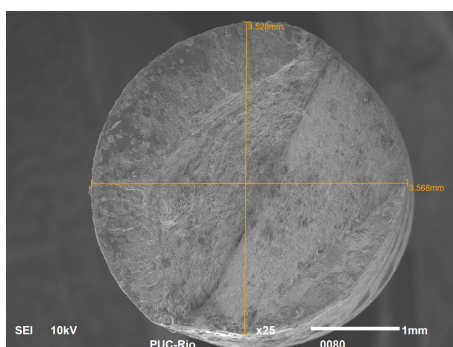
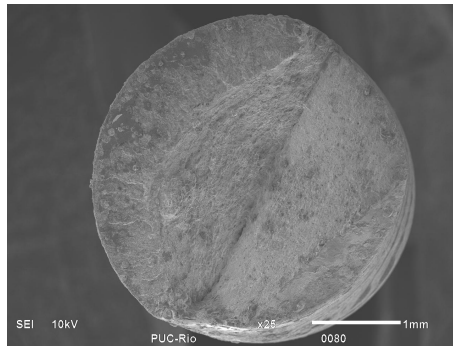


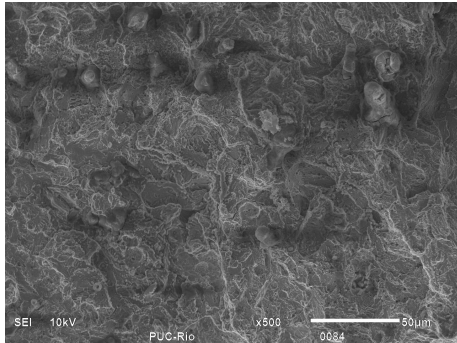
Figura 4.44: Procedimento de medida de diâmetro final do corpo de prova de BTB no MEV.

Em ambas condições ensaiadas a amostra T apresentou na sua superfície de fratura um aspecto misto, como pode ser observado nas Figuras 4.45 e 4.46. Em algumas regiões da borda observa-se uma superfície com aspecto de fratura por clivagem, enquanto no centro do corpo de prova há a presença de inúmeras microcavidades, característico de fratura dúctil. Utilizando maiores aumentos com MEV, foi possível observar que a borda, além de apresentar o aspecto de clivagem, apresentou diversas microtrincas, e as microcavidades da região central eram rasas.

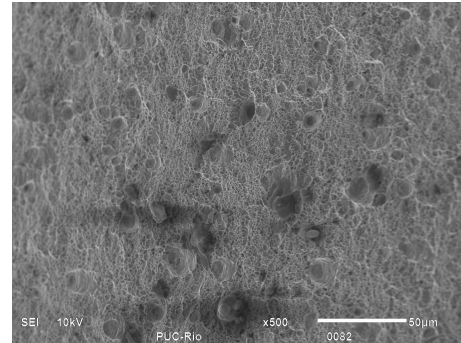
Não houve a ocorrência de trincas secundárias na superfície lateral dos corpos de prova da amostra T como pode ser visto na Figura 4.47. O corte longitudinal do corpo de prova rompido (Figura 4.47) mostra que há trincas internas.



(a)

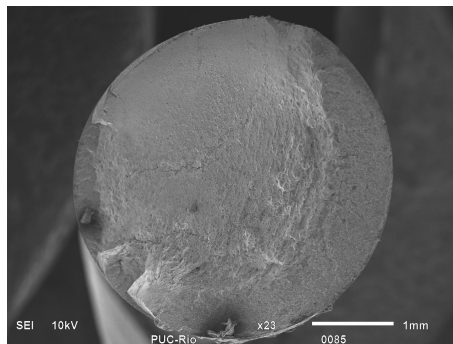


(b)

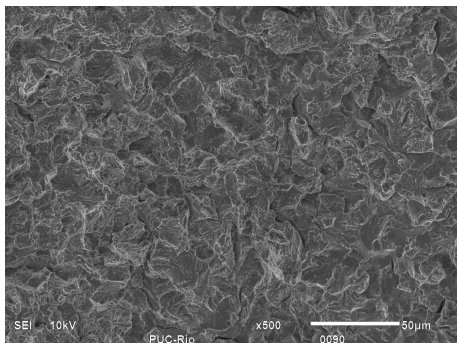


(c)

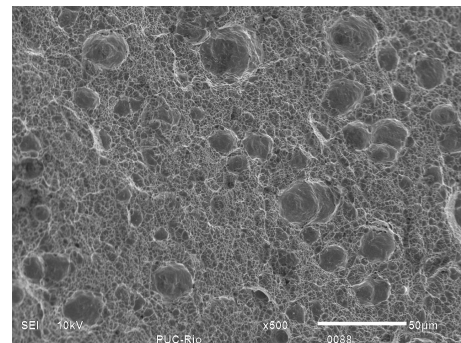
Figura 4.45: MEV: Superfície de fratura da amostra T após os ensaios BTDC em solução no OCP.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.46: MEV: Superfície de fratura da amostra T após os ensaios BTDC em solução a -900mV.

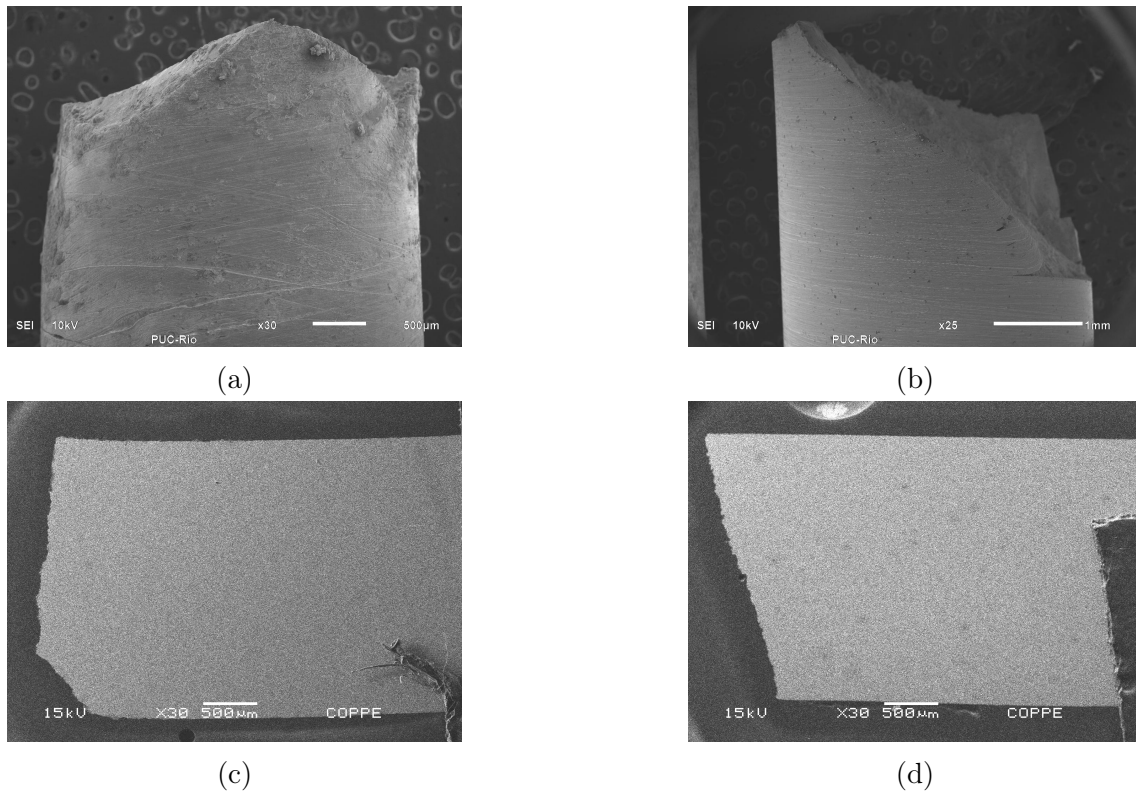
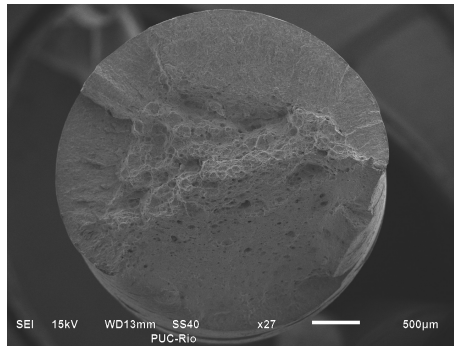


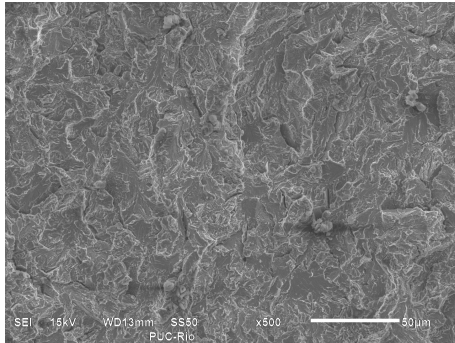
Figura 4.47: MEV: Superfície lateral da amostra T após os ensaios BTDC em solução (a) no OCP e (b) a -900mV, e corte longitudinal da amostra T após os ensaios BTDC em solução (c) no OCP e (d) a -900mV.

A amostra TR565 também apresentou uma superfície de fratura com aspecto misto, como pode ser observado nas Figuras 4.48 e 4.49. Em algumas regiões da borda do corpo de prova observa-se uma superfície com aspecto de fratura por clivagem, enquanto no centro do corpo de prova há a presença de inúmeros dimples, característico de fratura dúctil.

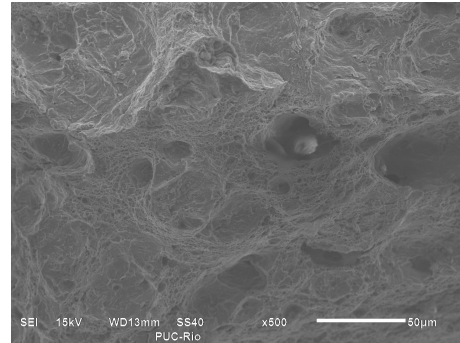
Além disso a superfície de fratura das amostras TR565 apresentou um aspecto facetado, que ocorre devido a propagação das trincas em diferentes planos paralelos. Isso é melhor visualizado na superfície lateral (Figura 4.50), onde trincas secundárias perpendiculares ao eixo de carregamento podem ser observadas na superfície lateral do material. O corte longitudinal do corpo de prova rompido (Figura 4.50) mostra que há trincas internas.



(a)

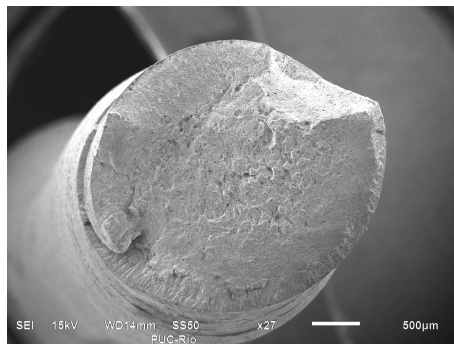


(b)

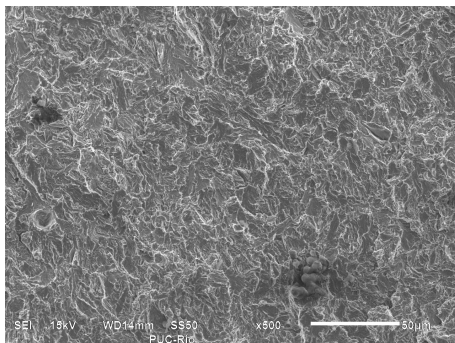


(c)

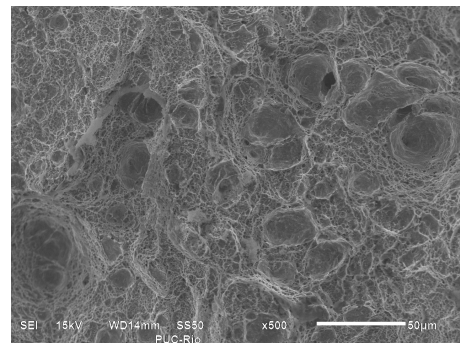
Figura 4.48: MEV: Superfície de fratura da amostra TR565 após os ensaios BTB em solução no OCP.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.49: MEV: Superfície de fratura da amostra TR565 após os ensaios BTB em solução a -900mV.

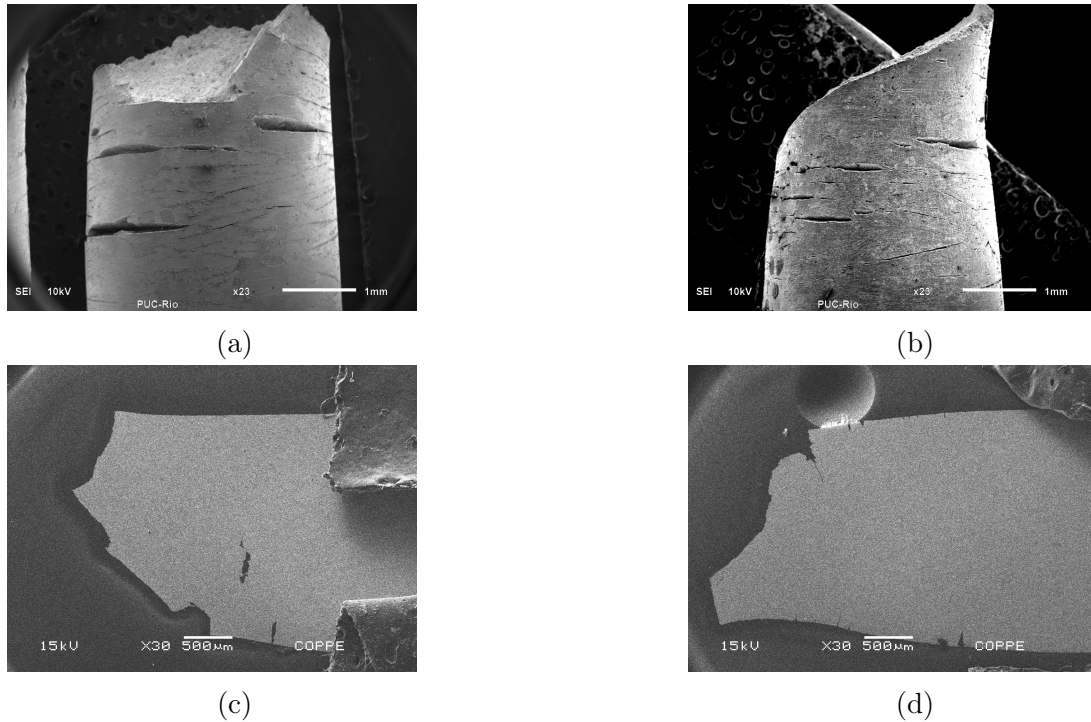
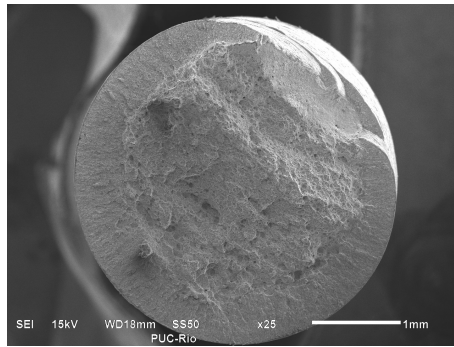


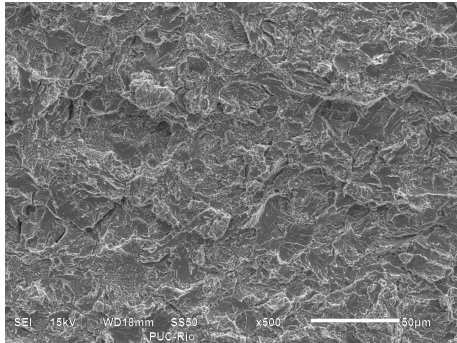
Figura 4.50: MEV: Superfície lateral da amostra TR565 após os ensaios BTDC em solução (a) no OCP e (b) a -900mV , e corte longitudinal da amostra TR565 após os ensaios BTDC em solução (c) no OCP e (d) a -900mV .

Já a amostra TR605 apresentou uma superfície de fratura com aspecto misto, visto nas Figuras 4.51 e 4.52. Em algumas regiões da borda do corpo de prova observa-se uma superfície com aspecto de fratura por clivagem, enquanto no centro do corpo de prova há a presença de inúmeros dimples, característico de fratura dúctil.

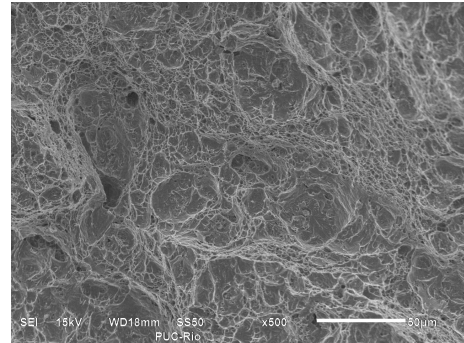
A amostra TR605 também apresentou um aspecto facetado, devido a propagação das trincas em diferentes planos paralelos. Isso é melhor visualizado na superfície lateral (Figura 4.53), onde trincas secundárias perpendiculares ao eixo de carregamento podem ser observadas na superfície lateral do material. O corte longitudinal do corpo de prova rompido (Figura 4.53) mostra que há trincas internas.



(a)

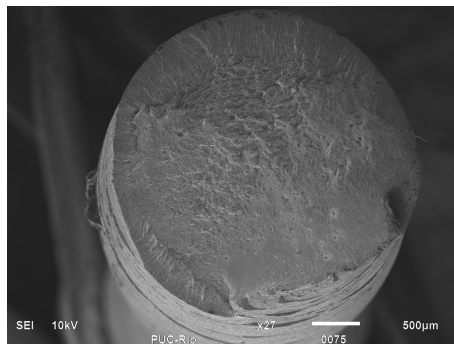


(b)

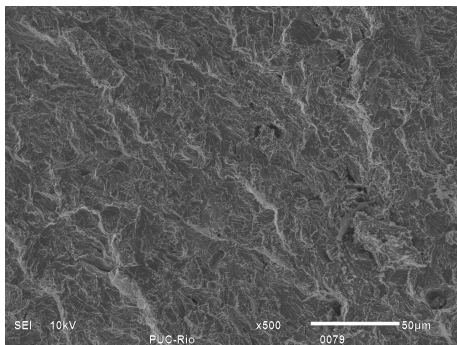


(c)

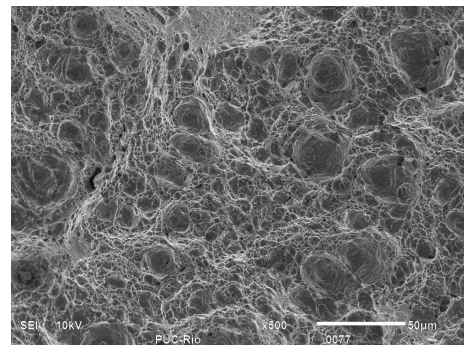
Figura 4.51: MEV: Superfície de fratura da amostra TR605 após os ensaios BTDC em solução no OCP.



(a)

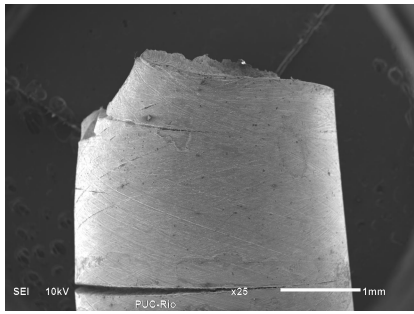


(b)

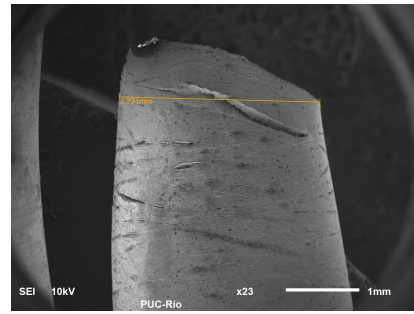


(c)

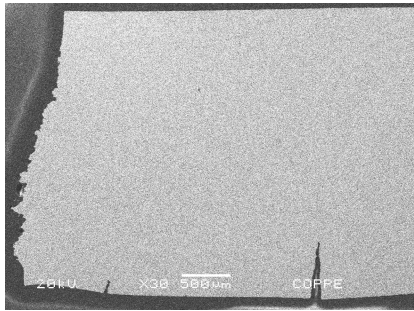
Figura 4.52: MEV: Superfície de fratura da amostra TR605 após os ensaios BTDC em solução a -900mV



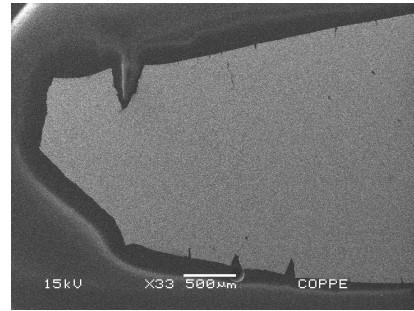
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.53: MEV: Superfície lateral da amostra TR605 após os ensaios BTDC em solução (a) no OCP e (b) a -900mV , e corte longitudinal da amostra TR605 após os ensaios BTDC em solução (c) no OCP e (d) a -900mV .

5. Conclusões

- A solução e o potencial escolhidos permitiram que os ensaios de tração BTM fossem realizados em meio contendo baixa concentração de H_2S , entre 2 e 6 ppm, possibilitando avaliar o efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas do aço 9% Ni.
- A liga de aço 9% Ni estudada, ao ser temperado a partir da temperatura de $800^\circ C$, apresenta microestrutura formada por uma matriz martensítica/bainítica, que ao ser revenida produz austenita retida/reversa que permanece estável até a temperatura ambiente, sendo que fração de austenita presente na microestrutura cresce com o aumento da temperatura para a faixa de temperatura estudada.
- Quando o aço 9% Ni é imerso em solução de tiosulfato de sódio há a formação de um filme de sulfeto de ferro (Mackinawita e Pirrotita) na superfície do material que age como uma barreira difusional dificultando a absorção de hidrogênio.
- A corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio foi evidenciada pela perda de ductilidade nos ensaios BTM para todas condições de ensaio em solução, sendo a microestrutura de martensita/bainita não revenida da amostra que foi somente temperada a mais suscetível de acordo com o critério de RRA.
- Houve uma perda maior de ductilidade nos ensaios realizados no OCP, quando comparados com os ensaios realizados com aplicação de potencial catódico, atribuído a um efeito conjunto da dissolução na superfície do material e da fragilização pelo hidrogênio.
- Os corpos de prova somente temperados romperam após poucas horas sob tensões tão baixas quanto 70% do limite de escoamento quando imersos na solução de tiosulfato de sódio. Portanto um cuidado especial deve ser tomado quando uma microestrutura semelhante (martensita não revenida) aparecer devido a processos de fabricação.

Referências Bibliográficas

- [1] BELTRÃO, R. L. C., SOMBRA, C. L., LAGE, A. C. V. M., et al. “SS: Pre-salt Santos basin - Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-salt Cluster”. OTC-19880-MS. Offshore Technology Conference, 2009.
- [2] DNV-RP-J202. *Design and Operation of CO₂ Pipelines*. Standard, Det Norske Veritas, 2010.
- [3] INCO. “Low temperature properties of nickel alloy steels”. The International Nickel Company INC, New York, NY, 1975.
- [4] NACE TM0175. *Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production*. Standard, NACE, Houston, TX, 2009.
- [5] TUTTLE, R. N. “Selection of materials designed for use in a sour-gas environment”, *Materials Protection*, v. 9, n. 4, pp. 11–12, 1970.
- [6] SCHILLMOLLER, C. M., CRAIG, B. D. “Nickel steels in arctic service”, *Materials Performance*, v. 26, n. 10, 1987.
- [7] KAPPES, M., IANNUZZI, M., REBAK, R. B., et al. “Sulfide stress cracking of nickel-containing low-alloy steels”, *Corrosion Reviews*, v. 32, n. 3-4, pp. 101–128, 2014.
- [8] EMYGDIO, G. Z. P. *Estudo do Comportamento de aços com 9% de níquel forjados em condições de corrosão sob tensão com H₂S e CO₂*. Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.
- [9] SA, J. S. *Estudo de Resistência a Corrosão e Fragilização por Hidrogênio em aço 9% Ni*. Projeto de graduação, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2015.
- [10] MA, H., CHENG, X., CHEN, S., et al. “An ac impedance study of the anodic dissolution of iron in sulfuric acid solutions containing hydrogen sulfide”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 451, n. 1, pp. 11–17, 1998.

- [11] SHICK, J. “9% Nickel Steel: For use at cryogenic temperatures”. Arcelor Mittal, USA, 2010.
- [12] ZEEMANN, A. “Aços 9% Ni”, Compartilhar 2013, 2013.
- [13] PENSE, A. W., STOUT, R. D. “Fracture Toughness and Related Characteristics of the Cryogenic Ni Steels”, *Welding Research Council*, p. 43, 1975.
- [14] Infomet. “Diagrama de Fases”. Disponível em: <<http://www.infomet.com.br/site/diagrama-de-fases-ver.php?cod=234>>.
- [15] ZEEMANN, A., EMYGDIO, G. “9% Ni Alloy Steel for H₂S Service”, *CORROSION 2014 - NACE International*, 2014.
- [16] NIPPES, E. F., BALAGUER, J. P. “A study of the weld heat-affected zone toughness of 9% nickel steel”, *Weld. J.*, v. 65, n. 9, pp. 237–243, 1986.
- [17] NIMS. “Materials Database”. Disponível em: <http://mits.nims.go.jp/index_en.html>.
- [18] PORTER, D. A., EASTERLING, K. E., SHERIF, M. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. CRC press, 2009.
- [19] REED-HILL, R. E., ABBASCHIAN, R., ABBASCHIAN, R. *Physical metallurgy principles*. 3 ed. Monterey, CA, USA, Brooks/Cole Engineering Division, 1996.
- [20] TOUSSAINT, P., PILLOT, S., CHAUVY, C. “Challenges, Properties, and Features of 9% Nickel Steel Plates for LNG Storage and Transport: Towards Ultra-Large Designs”. In: *15th International Conference and Exhibition on Liquefied Natural Gas (LNG 15)*, Barcelona, Spain, 2007.
- [21] ASTM A353. *Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Double-Normalized and Tempered 9% Nickel*. Standard, ASTM International, 2009.
- [22] ASTM A553. *Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Quenched and Tempered 7, 8, and 9% Nickel*. Standard, ASTM International, 2014.
- [23] SUZUKI, S., NAKANO, Y., HIROSE, K., et al. *Production of 9% Ni Steel Plates for Liquefied Natural Gas Tanks*. Relatório Técnico 6, Kawasaki Steel, 1982.

- [24] ZHAO, X. Q., PAN, T., WANG, Q. F., et al. “Effect of intercritical quenching on reversed austenite formation and cryogenic toughness in QLT-processed 9% Ni steel”, *Journal of Iron and Steel Research*, v. 14, n. 5, pp. 240–244, 2007.
- [25] STRIFE, J. R., PASSOJA, D. E. “The effect of heat treatment on microstructure and cryogenic fracture properties in 5Ni and 9Ni steel”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 11, n. 8, pp. 1341–1350, 1980.
- [26] KINNEY, C. C., PYTLEWSKI, K. R., KHACHATURYAN, A. G., et al. “The microstructure of lath martensite in quenched 9Ni steel”, *Acta Materialia*, v. 69, pp. 372–385, 2014.
- [27] ÔOKA, T., SUGINO, K. “A Study of a 9Ni low carbon steels”, *Jpn. Inst. Met.*, v. 30, pp. 435–441, 1960.
- [28] RODRIGUES, C. B. *Avaliação das transformações de fase do aço com 9% de níquel e das zonas termicamente afetadas simuladas in situ com difração de raios-x síncroton*. Tese de doutorado, Programa Francisco Eduardo Mourão Saboya de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil, 2016.
- [29] DANIL’CHENKO, V. E., SAGARADZE, V. V., I’HERITIER, P. “Martensite crystal structure of nickel steel at cryogenic temperatures”, *Materials Science and Engineering*, v. 358, pp. 26–31, 2003.
- [30] MARSCHALL, C. W., HEHEMANN, R. F., TROIANO, A. R. “The characteristics of 9% nickel low carbon steel”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 55, n. 1, pp. 135–148, 1962.
- [31] SCHWARTZ, L. H. *Final Report to AISI on Project 66-32*. Relatório técnico, Dept. of Mat. Sci. and Eng., Northwestern University, Evanston, IL, 1976.
- [32] KIM, K. J., SCHWARTZ, L. H. “On the effects of intercritical tempering on the impact energy of Fe-9Ni-0.1C”, *Materials Science and Engineering*, v. 33, n. 1, pp. 5–20, 1978.
- [33] MURAOKA, H., YAMAHA, R., SAEKL, O. *Development of Heavy 9% Nickel Steel Plates with Superior Low-Temperature Toughness for LNG Storage Tanks*. Relatório Técnico 58, Nippon Steel, 1993.

- [34] PEREIRA, L. A. *Avaliação da fragilização pelo hidrogênio do aço 9Ni em função da microestrutura resultante após simulação de ciclos térmicos*. Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.
- [35] REZENDE, D. M. *Estudo da fragilização pelo hidrogênio no aço super 13Cr modificado*. Projeto de graduação, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.
- [36] COMMITTEE, H. *ASM Handbook Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*, v. 13A. ASM International, 2003.
- [37] ELIEZER, D., BOELLINGHAUS, T. “Hydrogen trapping mechanisms in structural materials”. In: *Effects of hydrogen on materials: Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference*, pp. 438–447, 2008.
- [38] 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, n. 1, pp. 100–116, 2007.
- [39] CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G. *Materials Science and Engineering*, v. 5. John Wiley & Sons, 2011.
- [40] FLAVIEN, V., ASDIN, A., CÉDRIC, B., et al. “Mobility and trapping of hydrogen in high-strength steel”. Eurocorr, 2013.
- [41] BERNSTEIN, I. M. “The role of hydrogen in the embrittlement of iron and steel”, *Materials Science and Engineering*, v. 6, n. 1, pp. 1–19, 1970.
- [42] SMIRNOVA, A., JOHNSEN, R., NISANCIOGLU, K. “Effect of tensile stress on hydrogen permeation in 13% Cr supermartensitic stainless steel”. European Corrosion Congress, 2010.
- [43] TRESEDER, R. S., SWANSON, T. M. “Factors in sulfide corrosion cracking of high strength steels”, *Corrosion*, v. 24, n. 2, pp. 31–37, 1968.
- [44] NACE TM0177. *Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments*. Standard, NACE Standard, 2005.
- [45] KIM, Y. H., MORRIS, J. W. “The nature of quasicleavage fracture in tempered 5.5 Ni steel after hydrogen charging”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 14, n. 9, pp. 1883–1888, 1983.

- [46] KIM, Y. H., KIM, H. J., MORRIS, J. W. “The influence of precipitated austenite on hydrogen embrittlement in 5.5 Ni steel”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 17, n. 7, pp. 1157–1164, 1986.
- [47] ZEEMANN, A. E. A. “Materiais de tubulacao para trabalho em meio com H₂S”. N. 11a. COTEQ, 2011.
- [48] GAMRY Instrumens. “Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy”. Disponível em: <http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer_2007.pdf>.
- [49] SEDRIKS, A. J. “Plenary Lecture—1986: Effects of Alloy Composition and Microstructure on the Passivity of Stainless Steels”, *Corrosion*, v. 42, n. 7, pp. 376–389, 1986.
- [50] GONCALVES, R. R. *Avaliação da resistência a corrosão de aços inoxidáveis através de ensaios de impedância eletroquímica localizada*. Projeto de graduação, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.
- [51] SMIRNOVA, A., JOHNSEN, R., NISANCIOGLU, K. “The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium”. In: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, pp. 90–102. The Royal Society, 1962.
- [52] TURNBULL, A., DE SANTA MARIA, M. S., THOMAS, N. D. “The effect of H₂S concentration and pH on hydrogen permeation in AISI 410 stainless steel in 5% NaCl”, *Corrosion science*, v. 29, n. 1, pp. 89–91, 93–104, 1989.
- [53] BALLESTEROS, A. F. *Avaliação da resistência a corrosão sob tensão e susceptibilidade a fragilização por hidrogênio de juntas soldadas circunferenciais de aço API X80*. Tese de doutorado, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.
- [54] DE QUEIROZ, V. F. M. *Estudo dos Efeitos da Permeação do Hidrogênio em aços 9Ni*. Dissertação de mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.
- [55] Metrohm AUTOLAB. “Autolab Application Note COR07”. Disponível em: <http://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab_Application_Note_COR07.pdf>.
- [56] ASTM A333. *Standard Specification for Seamless and Welded Steel Pipe for Low-Temperature Service*. Standard, ASTM International, 2004.

- [57] PARK, H. S., SEOL, J. B., LIM, N. S., et al. “Study of the decomposition behavior of retained austenite and the partitioning of alloying elements during tempering in CMnSiAl TRIP steels”, *Materials & Design*, v. 82, pp. 173–180, 2015.
- [58] SONG, Y., CUI, J., RONG, L. “Microstructure and mechanical properties of 06Cr13Ni4Mo steel treated by quenching–tempering–partitioning process”, *Journal of Materials Science & Technology*, v. 32, n. 2, pp. 189–193, 2016.
- [59] DE MORAES, F. D., BASTIAN, F. L., PONCIANO, J. A. “Influence of dynamic straining on hydrogen embrittlement of UNS-G41300 and UNS-S31803 steels in a low H₂S concentration environment”, *Corrosion science*, v. 47, n. 6, pp. 1325–1335, 2005.
- [60] NACE TM0198. *Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys (CRAs) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service*. Standard, NACE Standard, 2004.
- [61] BARCIA, O. E., MATTOS, O. R. “The role of chloride and sulphate anions in the iron dissolution mechanism studied by impedance measurements”, *Electrochimica Acta*, v. 35, n. 6, pp. 1003–1009, 1990.
- [62] CHENG, Y. F. “Analysis of electrochemical hydrogen permeation through X-65 pipeline steel and its implications on pipeline stress corrosion cracking”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 9, pp. 1269–1276, 2007.
- [63] LANGFORD, P., BROOMFIELD, J. “Monitoring the corrosion of reinforcing steel”, *Construction Repair*, v. 1, n. 2, 1987.
- [64] AGUILAR, A., SAGÜÉS, A. A., POWERS, R. G. “Corrosion measurements of reinforcing steel in partially submerged concrete slabs”. In: *Corrosion Rates of Steel in Concrete*. ASTM International, 1990.
- [65] KELLY, R. G., SCULLY, J. R., SHOESMITH, D., et al. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. Marcel Dekker, 2002.
- [66] ZHOU, C., CHEN, X., WANG, Z., et al. “Effects of environmental conditions on hydrogen permeation of X52 pipeline steel exposed to high H₂S-containing solutions”, *Corrosion Science*, v. 89, pp. 30–37, 2014.

- [67] SMITH, S. N., BROWN, B., SUN, W. “Corrosion at Higher H₂S Concentrations and Moderate Temperatures”. In: *CORROSION 2011*. NACE International, 2011.
- [68] FOLENA, M. C. *Estudo da Permeação de Hidrogênio e Fragilização pelo Hidrogênio de um aço API 5L X80*. Dissertação de mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2017.
- [69] MA, H., LIU, Z., DU, C., et al. “Effect of cathodic potentials on the SCC behavior of E690 steel in simulated seawater”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 642, pp. 22–31, 2015.