

EFEITOS DO HIDROGÊNIO E DO H_2S NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES
DO AÇO INOXIDÁVEL S13Cr SOB DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS

Camila de Souza Gomes Franco

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

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro
Novembro de 2015

EFEITOS DO HIDROGÊNIO E DO H_2S NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES
DO AÇO INOXIDÁVEL S13Cr SOB DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS

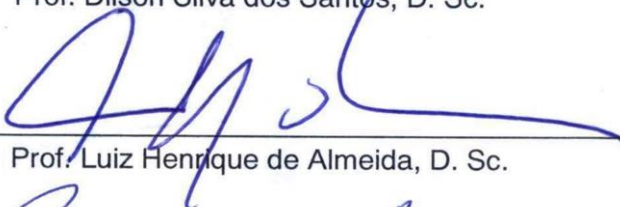
Camila de Souza Gomes Franco

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

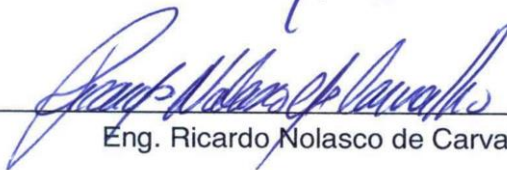
Examinada por:



Prof. Dilson Silva dos Santos, D. Sc.



Prof. Luiz Henrique de Almeida, D. Sc.



Eng. Ricardo Nolasco de Carvalho, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
NOVEMBRO DE 2015

Franco, Camila de Souza Gomes

Efeito do Hidrogênio e do H₂S na Microestrutura e Propriedades do Aço Inoxidável S13Cr sob Diferentes Tratamentos Térmicos/ Camila de Souza Gomes Franco.

– Rio de Janeiro: UFRJ/ COPPE, 2015.

VIII, 139 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 131-139.

1. Aço Super 13Cr 2.Fragilização pelo Hidrogênio 3. Tratamento térmico. I. Santos, Dilson Silva dos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais III. Título

Agradecimentos

Primeiramente, a Deus por tudo que Ele fez e faz em minha vida e principalmente por ter me proporcionado a oportunidade de ingressar na Universidade Federal do Rio de Janeiro e concedido capacidade e força para concluir mais essa etapa em minha vida.

Aos meus pais Dilma de Souza e José Luiz Franco por todo o apoio. Principalmente a minha mãe, pois se não fosse toda a força e incentivo, eu não teria conseguido chegar aonde eu cheguei e conquistado mais essa vitória.

A minha irmã Carine por aturar todos os meus momentos de estresse e por sempre me apoiar.

Ao professor Dilson Silva dos Santos pela orientação, apoio e pelos conselhos sempre muito construtivos para o meu aprendizado.

A minha família que sempre esteve ao meu lado, me ajudando de todas as formas e me dando força pra continuar em frente.

Ao meu companheiro Jhonatan que aguentou todo o meu estresse e esteve sempre ao meu lado, me incentivando e ajudando a encontrar a melhor forma de lidar com os problemas.

A todos os meus amigos, muito queridos, que compreenderam a minha ausência e que estiveram sempre me incentivando e apoiando.

Aos técnicos Robson, Rafael, Wellington, Oswaldo e Nelson por estarem sempre disponíveis e dispostos a me ajudar, sendo sempre muito atenciosos e realizando um trabalho exemplar.

Aos companheiros de laboratório, Sônia, sempre muito atenciosa e preocupada com todos. Monique e Leandro por todo ensinamento e companheirismo. Rafaela, Manoel, Leonardo Sales, Mário, Ângela, Gabriel, Amanda, Aline e Beatriz por toda ajuda e apoio e a todos do Laboratório de Microscopia Eletrônica.

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

Ao laboratório LNDC, em especial a Adriana da Cunha e Andrea pela ajuda e atenção.

A Capes, FINEP, CNPQ e a Vallourec Tubos do Brasil pelo apoio financeiro a pesquisa.

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

EFEITOS DO HIDROGÊNIO E DO H_2S NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DO AÇO INOXIDÁVEL S13Cr SOB DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS

Camila de Souza Gomes Franco

Novembro/2015

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Os aços inoxidáveis Super 13Cr, conhecidos como supermartensíticos, são aços da família 13Cr que tiveram suas propriedades melhoradas através da adição de níquel e molibdênio e redução do teor de carbono. Estes aços, quando comparados ao aço 13Cr convencional, apresentam elevada resistência à corrosão em ambientes contendo CO_2 , H_2S e sulfetos, além de alta resistência mecânica e tenacidade. Também possuem boa soldabilidade, além de menor custo quando comparado ao aço inoxidável duplex. Devido à utilização destes aços em condições cada vez mais severas, problemas como a redução da resistência à corrosão e à fragilização pelo hidrogênio podem ser observados. O objetivo do presente trabalho foi estudar os efeitos do hidrogênio e do H_2S na microestrutura e nas propriedades do aço S13Cr, quando este apresenta diferentes quantidades de austenita retida, obtidas através de simples e duplo revenimento. Para esta finalidade, foram realizados ensaios de permeação eletroquímica, dessorção térmica programada (TDS) e ensaios mecânicos de tração uniaxial em amostras sem hidrogênio e hidrogenadas através de carregamento catódico ou solução saturada com H_2S . Análises metalográficas e de difração de raio-X foram também efetuadas. As curvas de permeação exibiram um significativo desvio da forma sigmoidal, indicando a presença de sítios aprisionadores fortes. Estes sítios referem-se principalmente à austenita retida que apresentou um efeito de bloqueio na permeação de hidrogênio, reduzindo a difusividade do mesmo no material. Os testes de tração uniaxial mostraram que as amostras hidrogenadas sob tensão apresentaram maior fragilização, devido ao aumento da solubilidade do hidrogênio no material, nesta condição.

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

EFFECTS OF HYDROGEN AND H₂S ON THE MICROSTRUCTURE AND
PROPERTIES OF S13Cr STAINLESS STEEL UNDER DIFFERENT HEAT
TREATMENT

Camila de Souza Gomes Franco

November/2013

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Super 13Cr stainless steels belong to the 13Cr steels family, which have their properties improved through the addition of nickel and molybdenum and reduction of carbon content. This steel exhibits superior corrosion resistance in environments containing CO₂, H₂S and sulfides, as well as high mechanical strength and toughness, when compared to the conventional 13Cr steel and good weldability and lower cost when compared to duplex stainless steels. Due to the use of these steels in harsh environments, problems such as reduction of corrosion resistance and hydrogen embrittlement can be observed. The aim of this work was to study the effects of hydrogen and H₂S on the microstructure and properties of S13Cr steel when it presents different amounts of retained austenite obtained by single and double tempering. For this purpose, electrochemical permeation tests and Thermal Desorption Spectroscopy were conducted. Besides these, uniaxial tensile tests on samples without hydrogen and hydrogenated by cathodic charging or H₂S saturated solution were performed. Metallographic and X-ray diffraction analysis were also carried out. The permeation curves exhibited a significant deviation from the sigmoidal shape, indicating the presence of strong trap sites. These sites mainly refer to the retained austenite, which had a blocking effect on the permeation of hydrogen, reducing its diffusivity through the material. Uniaxial tensile tests showed the most embrittlement for hydrogenated under tension samples. This is due to the increased solubility of hydrogen in the material under this condition.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 - Aços inoxidáveis 13Cr	3
2.1.1 – Aços inoxidáveis 13Cr convencionais	4
2.1.2 – Aços 13Cr modificados (Super 13Cr).....	4
2.2 - Microestrutura dos aços inoxidáveis supermartensíticos	7
2.2.1 - Tratamento térmico e austenita retida.....	9
2.2.3 – Austenita retida e o hidrogênio.....	13
2.3 - Principais elementos de liga	14
2.4 - Precipitados nos aços inoxidáveis martensíticos e supermartensíticos.....	16
2.5 - Interação do hidrogênio com metais e ligas	20
2.5.1 – Solubilidade do hidrogênio no aço	23
2.5.2 – Permeabilidade do hidrogênio no aço	24
2.5.3 – Difusividade do hidrogênio no aço	24
2.5.4 - Aprisionadores de Hidrogênio.....	26
2.6 - Influência do hidrogênio nos fenômenos de degradação dos aços	30
2.6.1 – Fragilização pelo hidrogênio	30
2.7 – Influência do H ₂ S nos fenômenos de degradação dos aços.....	32
2.7.1 – Corrosão sob tensão por sulfeto (SSC).....	33
2.7.2 - Bolhas internas, HIC e SOHIC.....	33
2.8 – Técnicas experimentais para estudar a interação hidrogênio- microestrutura.	34
2.8.1 – Polarização	34
2.8.2- Permeação Eletroquímica.....	35
2.8.3 – Dessorção a temperatura programada.....	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1– Materiais	41
3.1.2- Preparação das amostras.....	41
3.2 – Análise Metalográfica.....	43
3.2.1 – Microscopia Óptica	43
3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
3.3 – Difração de raio-X.....	44
3.4 – Ensaio de dureza	45
3.4.1 – Dureza e Microdureza.....	45
3.5 – Polarização	45

3.6– Técnicas experimentais para estudar a interação hidrogênio - microestrutura	46
3.6.1 - Permeação Eletroquímica.....	46
3.6.2 – Hidrogenação eletrolítica	47
3.6.3 – Hidrogenação sob tensão	48
3.6.4 - Tração Uniaxial.....	49
3.6.5 – Espectroscopia de Dessorção Térmica Programada (TDS)	50
3.6.6 - Hidrogenação com saturação de H ₂ S em solução salina	51
3.6.7 - Hidrogenação sob tensão com H ₂ S	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 – Definição das condições de tratamento térmico	54
4.2 – Análise Metalográfica.....	57
4.2.1 – Microscopia Óptica	57
4.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	60
4.3 - Difração de raio-X.....	68
4.4 - Dureza e Microdureza Vickers	71
4.5 – Ensaio de Polarização potenciodinâmico	73
4.6 - Permeação Eletroquímica.....	74
4.7 - ESPECTROSCOPIA DE DESSORÇÃO TÉRMICA PROGRAMADA (TDS).....	88
4.8 – Tração uniaxial – Propriedades mecânicas.....	93
4.8.1 – Tração uniaxial após ensaio de hidrogenação por carregamento catódico	93
4.8.1.1. Análise Fractográfica	104
4.8.2 – Tração uniaxial após ensaio de hidrogenação por saturação de H ₂ S.....	115
4.8.2.1. Análise Fractográfica	122
5 - CONCLUSÕES.....	129
6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	130
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis martensíticos 13Cr convencionais tem sido largamente utilizados nos últimos anos como tubos de aço sem costura, tubing, devido a sua boa resistência à corrosão por CO_2 e boas propriedades mecânicas. Estes aços adquiriram popularidade como tubos *downhole* para produção de óleo e gás em ambientes doces e em temperaturas elevadas, normalmente 130°C . Apresentam moderada resistência à corrosão e boa ductilidade e tenacidade, entretanto sofrem com baixa resistência à corrosão e falhas em ambientes contendo maiores teores de H_2S , CO e Cl^- , sendo, em certos casos, incapazes de satisfazer aos requisitos de operação [1,2].

Recentemente foi introduzido o aço Super 13Cr, conhecido como supermartensítico, como uma alternativa aos aços 13Cr convencionais e aos aços inoxidáveis duplex em aplicações *onshore* e *offshore*. Esta nova família de aços apresenta menor quantidade de carbono e adições de níquel e molibdênio, promovendo melhorias na resistência à corrosão, à formação de pite e trincas oriundas de ambientes ricos em H_2S , CO_2 e cloretos, além de maior resistência mecânica e tenacidade quando comparado aos aços martensíticos convencionais e melhor soldabilidade e menor custo quando comparado ao aço inoxidável duplex. [1,3].

O teor de Mo adicionado é em torno de 1 a 2% e a adição deste elemento promove um aumento da resistência à corrosão. O níquel é adicionado com a finalidade de estabilizar a fase austenítica ou de expandir o campo da fase gama, evitando assim a precipitação da ferrita delta, a qual é deletéria ao material. A quantidade de Ni adicionada varia entre 4 a 6%. O teor de carbono possui um valor máximo de 0,03%, o que propicia uma melhora na soldabilidade desses aços. Elementos como titânio e/ou nióbio podem também ser adicionados a fim de estabilizar o C e o N, impedindo a precipitação de carbonitretos de cromo, que seria prejudicial à resistência à corrosão dos aços, além de produzir uma microestrutura refinada com propriedades mecânicas superiores [3,4].

As propriedades mecânicas dos aços supermartensíticos são fortemente dependentes da microestrutura, a qual consiste de martensita e austenita retida localizada nos contornos das ripas da martensita. Para se obter a microestrutura desejada, o tratamento térmico realizado consiste de austenitização em temperaturas acima de Ac_3 , seguido por resfriamento até a temperatura ambiente e posterior revenimento, simples ou duplo, em temperaturas acima de Ac_1 [5].

A quantidade de austenita retida presente depende da temperatura e do tempo de revenimento e a presença desta é relatada como sendo muito efetiva em promover ductilidade e tenacidade ao supermartensítico, porém prejudica a resistência [2,5].

Devido à utilização destes aços em aplicações cada vez mais severas, problemas como a redução da resistência à corrosão e à fragilização pelo hidrogênio podem ser observados. A fragilização por hidrogênio ocorre devido à presença de hidrogênio difusível na microestrutura do material e é observada em temperaturas entre -33 a 150°C sob pressões na faixa de 0 a 16 MPa. A ocorrência da degradação é influenciada pela solubilidade e difusividade do hidrogênio no aço, o qual pode ocupar os sítios intersticiais da rede cristalina, assim como podem segregar nos defeitos, tais como vazios, no entorno de lacunas, contornos de grão, discordâncias, partículas de segunda fase, entre outros [6].

O papel da austenita retida no fenômeno de degradação pelo hidrogênio tem sido estudado, pois esta fase apresenta baixa difusividade de hidrogênio e alta solubilidade, enquanto a martensita, possui maior difusividade e menor solubilidade de hidrogênio. A diferença no transporte do hidrogênio entre estas fases pode fazer com que a austenita retida torne-se um forte aprisionador deste elemento, reduzindo a quantidade de hidrogênio difusível na matriz martensítica e esse decréscimo pode promover a redução da susceptibilidade à fragilização por hidrogênio [7,8].

Baseado nisto, o objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos da fragilização causada pelo hidrogênio e pelo H_2S no aço super 13%Cr, quando este apresenta diferentes quantidades de austenita retida obtidas através de simples e duplo revenimento em uma mesma temperatura, acima de Ac_1 .

Para esta finalidade foram realizados ensaios de hidrogenação através de carregamento catódico e com H_2S , além de testes de permeação eletrolítica, polarização, dessorção a temperatura programada e ensaios mecânicos de tração uniaxial em amostras com e sem hidrogênio. Para uma adequada análise da microestrutura do material, foram efetuadas análises metalográficas e difração de raio-X.

Os resultados obtidos mostraram que as curvas de permeação exibiram um significativo desvio da forma sigmoideal, indicando a presença de sítios aprisionadores no material. Esses sítios correspondem a austenita retida que apresentou um forte bloqueio na difusão do hidrogênio, promovendo a redução da difusividade e aumento da solubilidade do hidrogênio no aço. As amostras hidrogenadas sob tensão apresentaram maior fragilização do material, devido ao aumento da solubilidade e consequente aumento do volume parcial molar de hidrogênio, com a aplicação da tensão no regime elástico. Por fim, os ensaios de hidrogenação com H_2S por 7 dias, não foram efetivos para a fragilização do material o que indica uma baixa absorção de hidrogênio nessas condições de ensaio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Aços inoxidáveis 13Cr

Na família dos aços inoxidáveis 13Cr estão incluídos os aços inoxidáveis ferríticos e os martensíticos. Os aços inoxidáveis martensíticos podem ser divididos em três classificações dependendo do teor de carbono: os aços martensíticos baixa liga e alto carbono, os quais apresentam cerca de 0,2% em massa de C; os aços martensíticos de baixo carbono, com teores de carbono abaixo de 0,06% e os aços supermartensíticos, os quais apresentam os menores teores de carbono, abaixo de 0,03%.

Os aços inoxidáveis supermartensíticos são classificados como baixa, média e alta liga, dependendo da quantidade de elementos de liga presentes no material. Os aços baixa liga apresentam uma composição de 11%Cr - 2%Ni. Já os aços média liga possuem em sua composição de 12%Cr - 4,5%Ni - 1,5%Mo. Por fim, os aços supermartensíticos alta liga contém em torno de 12%Cr - 6%Ni - 2,5%Mo [9,10].

A temperatura de início da transformação martensítica (M_s) é muito importante para estes aços e a mesma depende dos respectivos teores de elementos de liga presentes. Akselsen *et al.* [9] constataram que os aços alta liga apresentam baixa temperatura M_s , abaixo de 220°C. Para os aços média liga, a temperatura M_s está entre 250°C e 300°C. Já os aços baixa liga apresentam maiores temperaturas M_s , sendo estas acima de 300°C.

Na literatura existem diversas fórmulas empíricas para a determinação da temperatura M_s , entretanto a equação considerada para esta classe de aço, como a melhor aproximação é a equação de *Andrew* [9]:

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

Nos últimos 25 anos, o uso dos aços 13Cr, em forma de tubos, tem sido uma importante solução para aplicação em ambientes ricos em CO₂, pois foi demonstrado que a adição de uma quantidade suficiente de cromo no aço pode reduzir e até mesmo eliminar os fenômenos de corrosão por CO₂. Ao longo dos anos esses aços sofreram aperfeiçoamentos, sendo desenvolvidas novas classes com melhores propriedades mecânicas e de corrosão. Dentre estas, os aços inoxidáveis de baixo carbono, denominados supermartensíticos ganharam espaço como um material alternativo para o transporte de petróleo e gás devido ao aprimoramento de suas propriedades e menor custo quando comparado ao aço inoxidável duplex.

2.1.1 – Aços inoxidáveis 13Cr convencionais

Aços 13Cr convencionais martensíticos *sour service* incluem aços como os AISI 420, com porcentagem de carbono entre 0,15 a 0,22% e porcentagem de cromo entre 12 e 14%. Estes aços foram desenvolvidos na década de 60 e adquiriram popularidade como tubo *downhole* para produção de óleo e gás em ambientes doces e em temperaturas elevadas, não superiores a 150°C. Eles apresentam alta resistência mecânica e excelente resistência ao CO₂, o qual possui um forte efeito sobre a corrosão dos aços, pois promove a redução do pH da fase gasosa, acarretando na corrosão generalizada, localizada ou formando carboneto de ferro [1].

Estes aços possuem duas limitações ao seu uso, que é a limitada resistência e o aumento da susceptibilidade à corrosão por CO₂ em temperaturas superiores a 100°C, quando exposto a alta pressão parcial de CO₂ e alta concentração de cloreto. Segundo a Norma NACE MR0175-94, os aços da classe L80 são adequados para aplicação em ambientes que apresentem máxima pressão parcial de H₂S de 0,01 MPa e pH da fase aquosa maior ou igual a 3,5. Devido a essas limitações, foram desenvolvidos os aços 13%Cr modificados, com propriedades superiores [3,11].

2.1.2 – Aços 13Cr modificados (Super 13Cr)

Os aços inoxidáveis Super 13Cr, conhecidos como supermartensíticos, são aços da família 13 cromo que tiveram suas propriedades melhoradas através da adição de níquel e molibdênio e redução do teor de carbono. A quantidade destes elementos nestes aços varia normalmente na faixa de 4 a 6% de níquel, de 1 a 2 % de molibdênio e possui um teor máximo de 0,03% de carbono. O titânio e o nióbio também podem ser adicionados com a finalidade de melhorar a resistência à corrosão intergranular, pois estes elementos ajudam a inibir a precipitação de carbonetos de cromo, além de melhorar as propriedades mecânicas devido à precipitação de finos carbeto de titânio distribuídos uniformemente na matriz martensítica [3,12].

O desenvolvimento do aço inoxidável 13Cr supermartensítico ocorreu devido a necessidade de preencher o espaço entre o aço 13Cr convencional e os aços inoxidáveis duplex, tipicamente o 22%Cr duplex *sour service*. Os novos aços apresentam superior resistência à corrosão por CO₂, alta resistência mecânica e tenacidade, sendo mantida a resistência à corrosão sob tensão assistida por sulfeto (SSC), quando comparados ao aço 13Cr convencional e boa soldabilidade e menor custo comparado ao aço 22%Cr duplex *sour service*. A resistência à corrosão localizada, pite, é outro fator interessante dos aços Super 13Cr, pois é sabido que trincas podem nuclear a partir dos pites [1,13].

Devido às excelentes propriedades, os aços inoxidáveis supermartensíticos têm sido cada vez mais aplicados em estruturas e componentes críticos tais como turbinas, hélices marítimas, peças de aeronaves e produtos tubulares - *oil country tubular goods* (OCTG) - que são os tubos de aços sem costura para a perfuração, revestimento e tubos de produção (*drilling, casing e tubing*), aplicados nos campos de petróleo e gás em ambientes mais corrosivos.

Estes aços modificados apresentam passividade em solução salina em uma ampla faixa de temperatura devido à formação de um filme passivador, porém em baixos valores de pH ocorre a perda deste filme. O valor de pH de despassivação para estes aços é na faixa de 3,5 a 3,8. Estando abaixo deste pH de despassivação, pode ocorrer a corrosão deste material e o processo de corrosão promove a geração de hidrogênio atômico que pode se difundir pelo material causando danos ao mesmo. Mesmo em valores de pH acima do pH de despassivação, a corrosão por pite pode ser observada. Sendo assim, a aplicação deste aço dependerá da quantidade de CO₂, de H₂S, da temperatura, do pH e do teor de cloreto presentes no ambiente. Alguns autores afirmam que os aços supermartensíticos são adequados para aplicações em poços que apresentam alto teor de cloreto, alta temperatura, alto CO₂ e presença de H₂S [3, 14, 15].

A Figura 1 mostra a superior resistência à corrosão tanto generalizada como localizada, do aço Super 13Cr quando comparado ao aço 13Cr convencional, em elevadas temperaturas. Observa-se também a baixa susceptibilidade ao SSC dos aços Super 13Cr em baixas temperaturas, com limitada quantidade de H₂S, porém com alta quantidade de cloreto [14]. Já a figura 2 apresenta a expectativa de vida, em anos, em função da temperatura para o aço carbono, o Super 13Cr e o 13Cr convencional. Uma análise do gráfico mostra claramente uma maior expectativa de vida útil para o aço Super 13Cr em relação aos demais aços, enfatizando a melhora em suas propriedades devido às alterações na composição química.

As propriedades mecânicas das famílias dos aços 13Cr convencionais e Super 13%Cr, segundo a Vallourec Group [16], são apresentados na Tabela 1. Observa-se um aumento na dureza para os aços da família Super 13Cr e um significativo aumento no limite de escoamento e na tensão máxima para o aço Super 13Cr de grau 110 Ksi.

A norma NACE/ISO 15156-3 para materiais resistentes à corrosão e utilizados na produção de petróleo e gás define a dureza máxima adequada para a aplicação destes materiais. Segundo a norma, o valor desta dureza é de 27 HRC (283 HV), entretanto algumas empresas petrolíferas admitem maiores valores de dureza, como a de 28 HRC (290 HV) para os aços de grau 95 ksi (655 MPa) e de 32 HRC (320 HV) para os aços de grau 110 ksi (760 MPa) [10,11].

Apesar de estes aços possuírem excelentes propriedades mecânicas, problemas como a fragilização por hidrogênio podem ser observados [10].

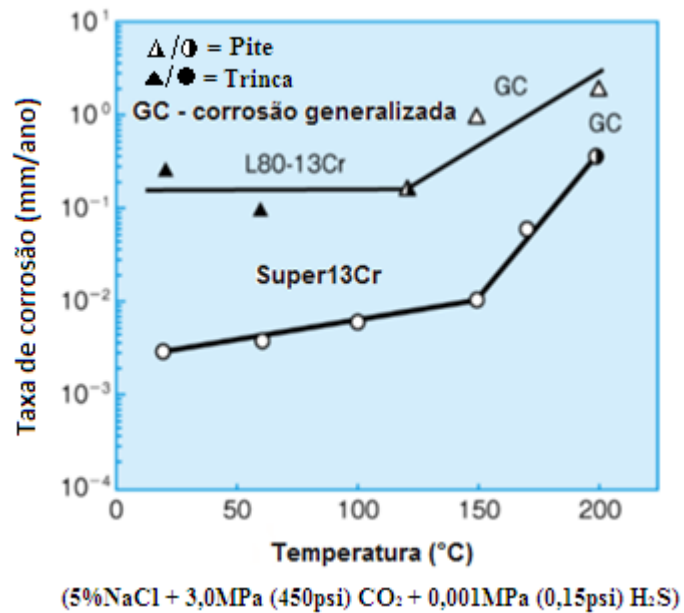


Figura 1 – Taxa de corrosão em função da temperatura para os aços supermartensítico e martensítico convencional. Adaptado de [14].

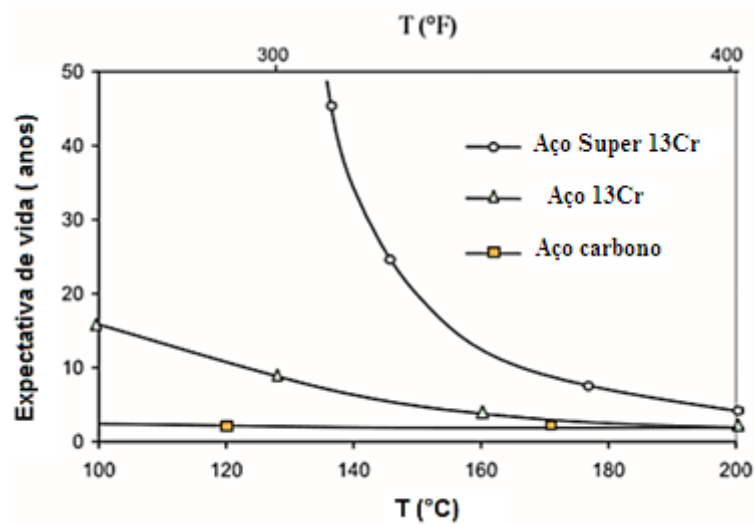


Figura 2 – Expectativa de vida em anos em função da temperatura. Adaptado de [16].

Tabela 1 – Propriedades mecânicas dos aços das classes 13Cr e Super 13Cr. Adaptado de [16].

Propriedades Mecânicas					
	Limite de escoamento		Tensão máxima		Dureza
	min - max		min		HRC
	(Ksi)	(MPa)	(Ksi)	(MPa)	(máx)
Aço 13Cr					
VM 80 13Cr	80-95	552-655	95	655	<23
VM 90 13Cr	90-105	621-724	100	690	<26
VM 95 13Cr	95-110	655-758	105	724	<28
Aço Super 13Cr					
VM 95 13CrSS	95-110	655-758	105	724	<30
VM 110 13CrSS	110-130	758-897	120	828	<34

2.2 - Microestrutura dos aços inoxidáveis supermartensíticos

Os aços inoxidáveis supermartensíticos possuem elevada temperabilidade, sendo assim, sua microestrutura após resfriamento partindo da temperatura de completa austenitização, em qualquer taxa de resfriamento, resultará em martensita.

Dependendo da quantidade de elementos de liga, alterações microestruturais podem ser observadas. Elevados teores de Cr e adição de Mo podem favorecer a formação da ferrita δ , a qual é uma fase deletéria a estes aços. A adição de Ni é fundamental para estabilizar a fase austenita e evitar a formação da ferrita δ , contudo uma quantidade excessiva deste elemento pode levar a formação de austenita retida na temperatura ambiente.

Em geral, os aços inoxidáveis supermartensíticos, após tratamento térmico de revenimento em temperaturas intercríticas, apresentam uma estrutura mista de martensita revenida e austenita retida na temperatura ambiente. Além da austenita retida, o tratamento de revenimento pode acarretar na precipitação de carbonitreto, formados ao longo dos contornos das ripas da martensita.

Normalmente, o aço exibe estrutura martensítica em ripas que é considerada de baixa dureza e boa tenacidade. Essas ripas finas contendo elevada densidade de discordâncias distribuem-se paralelamente uma à outra [17].

Quando adequado tratamento de revenimento é realizado, propriedades mecânicas, como a tenacidade ao impacto e a ductilidade podem ser melhorados devido à formação de austenita retida [18].

A Figura 3 (a) e (b) mostra a microestrutura de um AISM na condição como temperado. Na figura 3 (a) é observado precipitados com morfologia quadrada, estes

precipitados foram identificados como nitreto de titânio (TiN). Já na figura 3 (b), finos precipitados distribuídos finamente pela matriz são também observados. Alguns autores reportaram esses precipitados como carbeto de titânio (TiC) e segundo estes mesmos autores, as excelentes propriedades mecânicas encontradas nestes aços são devido a fina precipitação desses carbeto de titânio. Estes precipitados são geralmente encontrados nos AISM, quando neste foi adicionada significativa quantidade de Ti com a finalidade de reduzir a precipitação de Cr. Estes precipitados também são encontrados nos aços após o revenimento. Já a figura 4 mostra a microestrutura de AISM temperado e após dois revenimentos. Observa-se grande quantidade de austenita retida localizada nos contornos das ripas da martensita [12].

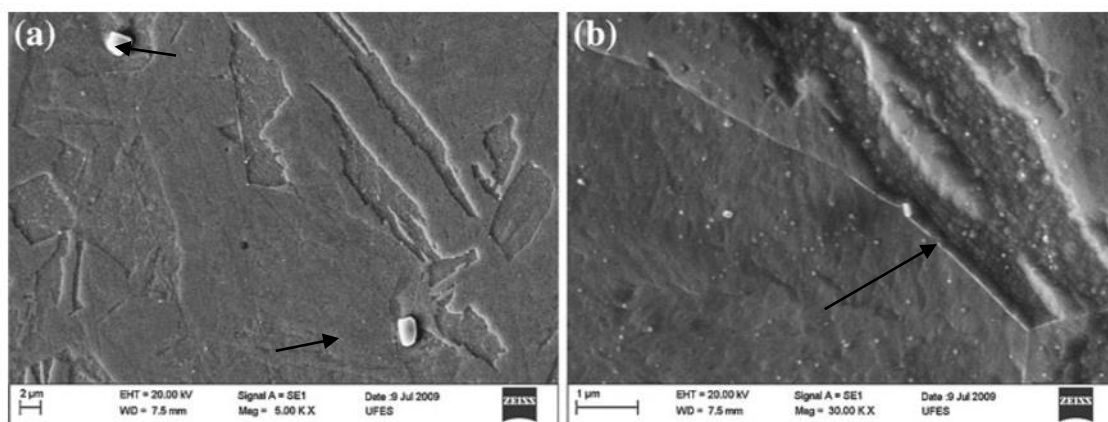


Figura 3 – Microestrutura no aço supermartensítico como temperado [12].

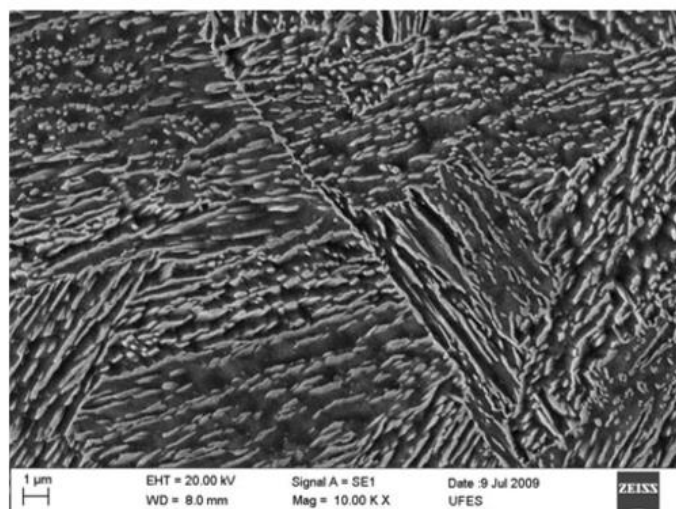


Figura 4 – Microestrutura do aço temperado e com duplo revenimento [12].

A Figura 5 apresenta o diagrama de fases binário para os aços martensíticos, em função dos teores de cromo e de níquel. Estes diagramas são simplificados para estes elementos, pois os mesmos possuem maior influência nas transformações de fases durante o resfriamento até a temperatura ambiente. Observam-se nos diagramas diferentes regiões, como campo monofásico de austenita e bifásico de austenita mais ferrita delta e dependendo da proporção de Cr e Ni, uma maior extensão do campo gama pode ser observada. Os aços supermartensíticos apresentam razões entre cromo e níquel de 3:1 para os aços baixa liga e 2:1 para os aços alta liga e para o presente aço estudado, os teores de cromo e níquel indicam que ele está contido na região monofásica austenítica [9].

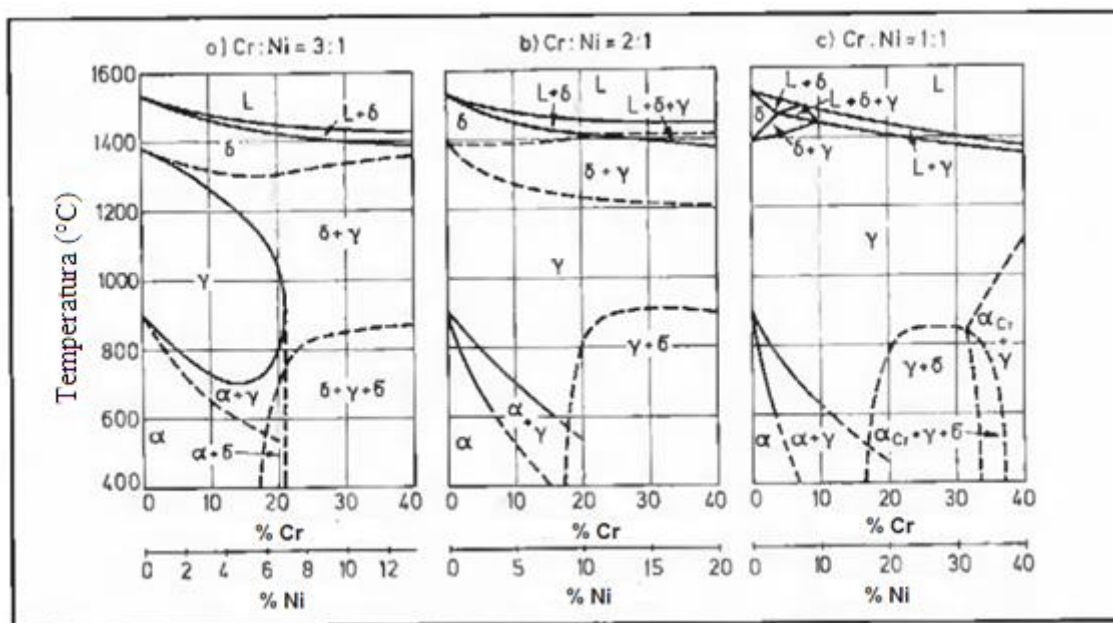


Figura 5 – Diagrama de fase binário Fe-Ni, com 12%Cr. Adaptado [9].

2.2.1 - Tratamento térmico e austenita retida

A austenita retida pode ser formada durante o tratamento térmico de têmpera ou após o tratamento de revenimento a temperaturas intercríticas, entre Ac_1 e Ac_3 .

A quantidade de austenita retida formada através do tratamento térmico de revenimento depende da composição química do aço, da temperatura que foi realizado o tratamento e do tempo de permanência nesta temperatura. Quando maior for a temperatura do revenimento, maior será a quantidade de austenita retida formada, porém até uma temperatura limite. Acima desta, a austenita, denominada reversa, perde a estabilidade e ocorre a retransformação desta austenita em martensita frágil durante o resfriamento e o teor da austenita reversa que fica retida, na temperatura ambiente, diminui. A figura 6

representa este fato, mostrando a quantidade de austenita retida em função da temperatura de revenimento.

Em temperaturas de revenimento baixas, a austenita reversa é estável devido ao fato de estar enriquecida de elementos de liga. Isto faz com que grande quantidade desta austenita fique retida na temperatura ambiente. Já em temperaturas altas, a austenita reversa libera esses elementos de liga para a matriz martensítica, tornando-se instável. Isto possibilita a formação em martensita mesmo no resfriamento ao ar [19].

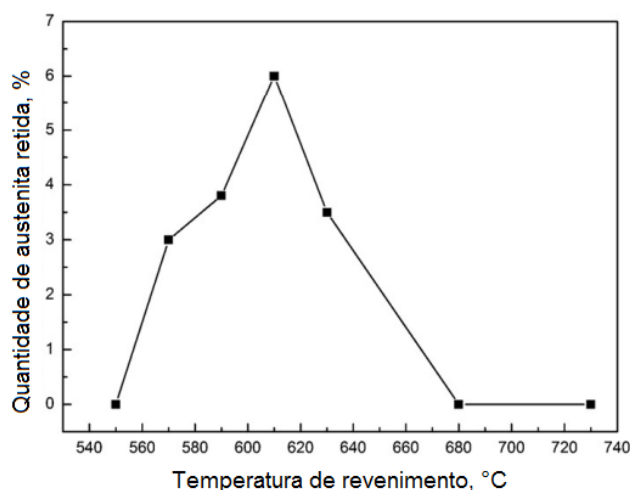


Figura 6 – variação da quantidade de austenita retida em função da temperatura de revenimento. Adaptado de [20].

A figura 7 mostra um esquema representando a variação microestrutural resultante de dois tratamentos térmicos de revenimento intercrítico em um aço supermartensítico. Após completa austenitização e subsequente têmpera, observa-se a formação de uma microestrutura martensítica, fig. 7 (a). Com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas do aço temperado, é realizado o tratamento térmico de revenimento. Conforme o aquecimento ocorre, o revenimento da martensita é observado, fig.7 (b), porém quando o tratamento de revenimento é realizado em temperaturas intercríticas, ocorre à transformação da martensita em austenita reversa. Com o aumento da temperatura, observa-se maior quantidade de austenita reversa presente no material, fig.7 (c, c'). Mantendo-se o tratamento por um tempo determinado, ocorre o crescimento dessa austenita, fig.7 (d,d') e, ao realizar o resfriamento do aço, parte da austenita reversa fica retida na temperatura ambiente e parte transforma-se em martensita frágil, fig 7 (e). Para uma temperatura intercrítica maior, uma completa transformação em martensita frágil é observada, sendo necessária a realização de um segundo tratamento de revenimento para revenir esta martensita, Fig. 7 (e, e') [10,17].

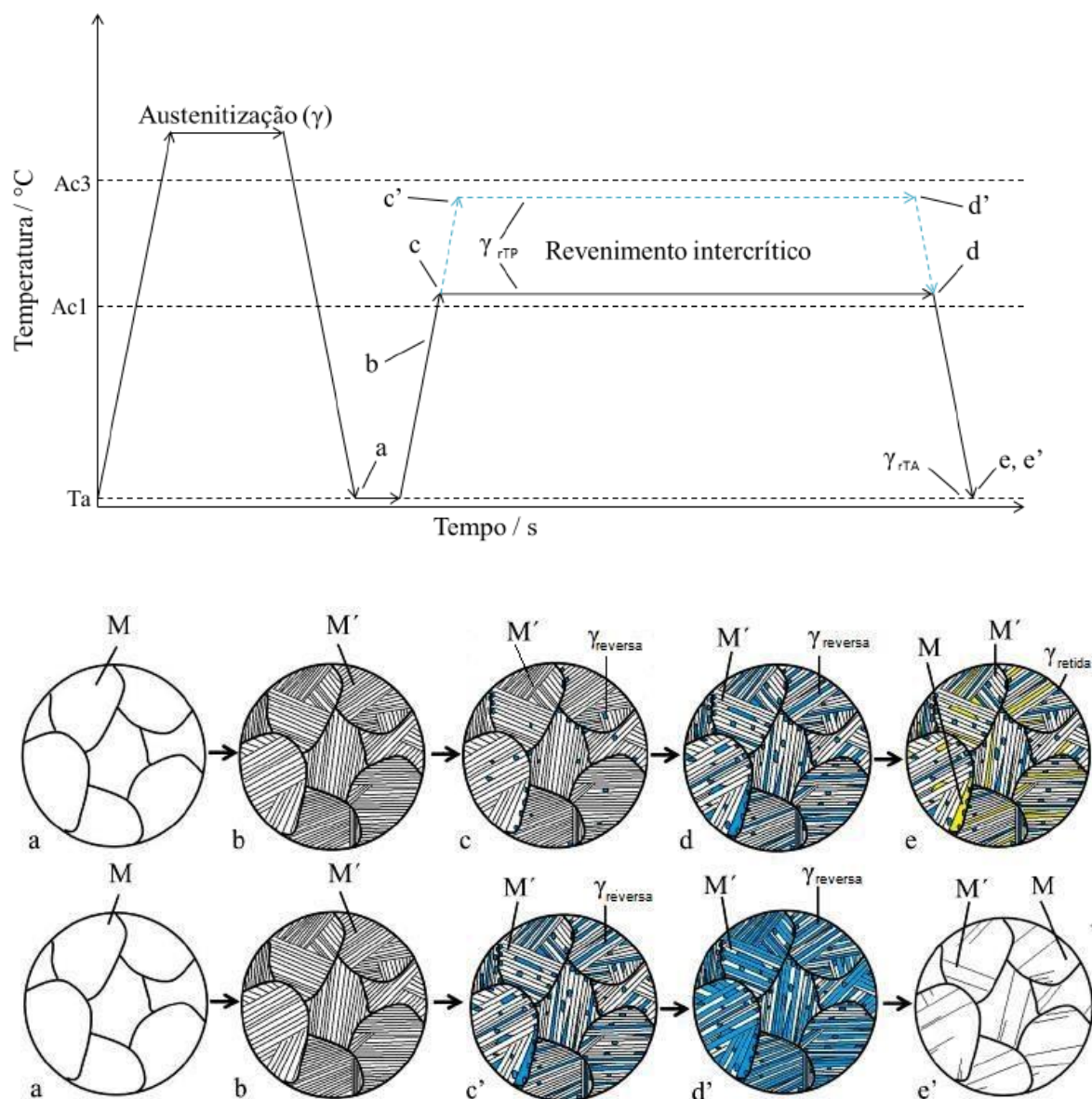


Figura 7 – Variação microestrutural mostrando a reversão da austenita e sua retenção durante o tratamento térmico de revenimento intercrítico. a) Formação de M após têmpera, b) revenimento de M, c) nucleação da $\gamma_{reversa}$ próximo de Ac_1 , c') nucleação da $\gamma_{reversa}$ afastado de Ac_1 , d) crescimento da $\gamma_{reversa}$ próximo da Ac_1 , d') crescimento da $\gamma_{reversa}$ afastado de Ac_1 , e) retenção em temperatura ambiente de γ_{retida} e formação de M a partir da $\gamma_{reversa}$, e') perda de estabilidade da $\gamma_{reversa}$ e formação de M. **M: Martensita não revenida, M': Martensita revenida.** Adaptado de [10].

Segundo Yuanyuan *et al* [20], a formação da austenita reversa é difusional para baixas e moderadas temperaturas e adifusional para altas temperaturas. No processo adifusional, a força motriz necessária para que ocorra a movimentação atômica e

consequente transformação da martensita em austenita reversa é originada do superaquecimento.

Os mesmos autores no artigo [21] relataram que a austenita reversa é formada em regiões enriquecidas de Ni, regiões estas formadas devido à precipitação de carbeto, principalmente $M_{23}C_6$, nos contornos das ripas de martensita. Eles consideraram que a difusão do Ni é o controlador do crescimento e estabilidade da austenita reversa.

Segundo Jiang Wen *et al.* [22], a variação da quantidade de austenita retida pode ser explicada pela teoria da difusão. Os autores utilizaram a equação de Arrhenius, que relaciona a temperatura com a difusividade, para plotar um gráfico representando o coeficiente de difusão do níquel na martensita em diferentes temperaturas de revenimento, conforme mostrado na figura 8. Eles observaram que o coeficiente de difusão é baixo em temperaturas de revenimento baixas, porém quando a temperatura está acima de 650°C , o coeficiente de difusão aumenta rapidamente e a taxa de crescimento desse coeficiente torna-se maior à medida que se aumenta a temperatura. Neste estágio, o níquel se difunde facilmente da austenita para a matriz martensítica, promovendo a instabilidade desta austenita. Esta instabilidade acarreta na retransformação da austenita reversa em martensita durante o resfriamento.

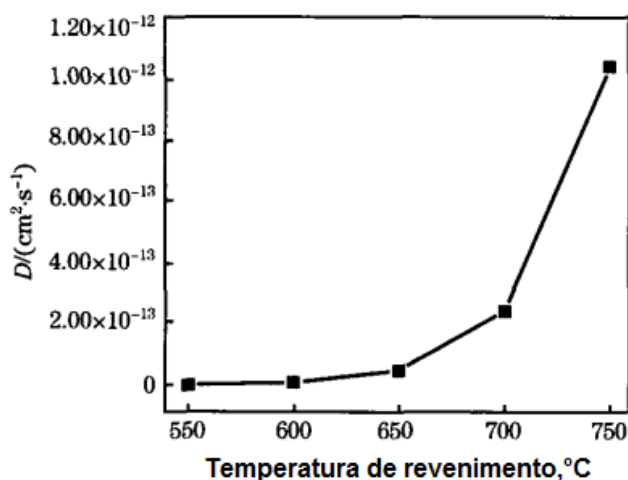


Figura 8 – Relação entre o coeficiente de difusão do níquel na matriz martensítica e a temperatura de revenimento. Adaptado de [22].

A austenita retida formada a partir da austenita reversa encontra-se distribuída nos contornos das ripas da martensita e dispersa finamente pela matriz.

Essa austenita tem sido relatada como muito efetiva em promover a ductilidade e tenacidade ao super martensítico, porém à custa da resistência. A figura 9 mostra os resultados do ensaio de tração realizados em amostras com diferentes temperaturas de revenimento. Observa-se que à medida que a temperatura de revenimento aumenta a

deformação também aumenta e a tensão máxima juntamente com o limite de escoamento diminuem. Isto até uma temperatura limite, acima da qual a deformação começa a diminuir e a tensão máxima e limite de escoamento a crescer. Este fato está relacionado com a quantidade de austenita retida presente no material que em geral, é máxima na temperatura limite e diminui em temperaturas acima desta. Para altas temperaturas, a retransformação de austenita reversa em martensita frágil com alta densidade de discordâncias, promove o aumento da resistência do material e consequente perda de ductilidade e tenacidade.

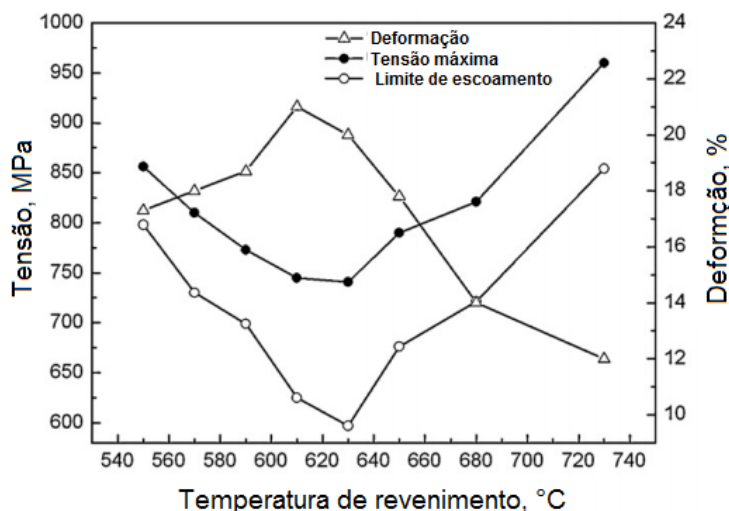


Figura 9 – Propriedades mecânicas como função da temperatura de revenimento. Adaptado de [20].

As alterações nas propriedades mecânicas e de corrosão com o tratamento térmico de revenimento não dependem somente do teor de austenita retida presente, mas sim de um balanço entre a diminuição da densidade de discordância, a fração volumétrica de austenita retida e o endurecimento provocado pela formação de precipitados [17].

2.2.3 – Austenita retida e o hidrogênio

A austenita possui estrutura cúbica de face centrada (CFC). Este tipo de estrutura comporta maior quantidade de elementos de liga em sua rede cristalina em comparação a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). A austenita retida presente no material apresenta baixa difusividade de hidrogênio, 10^{-16} m²/s, e alta solubilidade, enquanto a estrutura martensítica, principalmente a martensita revenida, possui maior difusividade, da ordem de 10^{-12} m²/s e menor solubilidade de hidrogênio. Embora, na temperatura ambiente o hidrogênio na austenita se difunda muito lentamente, a solubilidade da interface α - γ ou M- γ é muito grande, o que promove aumento na solubilidade de hidrogênio no material. A diferença no transporte do hidrogênio entre estas fases pode fazer com que a austenita

retida torne-se um forte aprisionador, sendo capaz de aprisionar o hidrogênio temporária ou permanentemente, reduzindo assim, a quantidade de hidrogênio na matriz martensítica [7,8].

Para que sejam observados os fenômenos de fragilização por hidrogênio bem como hidrogênio induzindo trincas (HIC), deve-se ter uma microestrutura susceptível ou elevada dureza, suficiente quantidade de hidrogênio difusível e temperaturas na faixa de -100 a 100°C.

A fim de aumentar a resistência aos fenômenos de fragilização por hidrogênio, o principal objetivo é reduzir a quantidade de hidrogênio difusível na rede cristalina do material. Existem inúmeros sítios onde este hidrogênio pode ficar aprisionado e a capacidade de armazenar e manter o hidrogênio nestes sítios está associado com a energia de aprisionamento [7].

Y.D. Park *et al.* [7] constataram que a austenita retida é um aprisionador de hidrogênio forte e que a mesma é a primeira a conter o hidrogênio no aço, mantendo-o retido até baixas temperaturas. Esses autores, baseados nas energias de ativação obtidas, observaram que a capacidade da austenita retida manter o hidrogênio aprisionado é maior do que a das discordâncias, que são aprisionadores reversíveis, porém menor do que a dos carbeto de titânio, os quais são considerados aprisionadores irreversíveis.

K. Kondo *et al.* [23] mostraram que se a austenita está presente, o teor de hidrogênio na matriz martensítica diminui e esse decréscimo no teor de hidrogênio na matriz pode promover a redução da susceptibilidade à fragilização por hidrogênio.

De fato, o papel da austenita retida deve ser analisado cuidadosamente, pois esta é instável e dependendo da temperatura de serviço e deformação plástica aplicada, a austenita retida pode se transformar em martensita e com isso, o hidrogênio que estava aprisionado pode resultar em uma elevada quantidade de hidrogênio difusível livre na matriz martensítica, podendo assim prejudicar o desempenho do aço com relação à degradação por hidrogênio.

Mais estudos devem ser realizados para melhor definir o papel da austenita retida e os benefícios promovidos por ela nos fenômenos de degradação dos aços.

2.3 - Principais elementos de liga

A composição química juntamente com a microestrutura são primordiais para definir as excelentes propriedades mecânicas dos aços. Cada elemento de liga possui grande importância nestas propriedades e o papel desses dos principais elementos será descrito a seguir.

O **carbono** é importante, pois permite a esses aços a capacidade de endurecimento por tratamento térmico, que é a base das classes martensíticas, e proporciona resistência à alta temperatura dos aços inoxidáveis. Em todas as outras aplicações, o carbono é prejudicial para a resistência à corrosão, através da sua reação com cromo, formando carbetos que provocam a redução localizada desse elemento no aço. Para os aços contendo cromo, teor de carbono é normalmente limitada a 0,15% [24].

O **cromo** é um dos elementos essenciais nos aços inoxidáveis, pois é o responsável pela formação de um filme passivo que garante ao aço excelente resistência à corrosão. Outros elementos podem influenciar a eficácia de cromo no estabelecimento e manutenção do filme passivo, entretanto, nenhum outro elemento pode, por si só, criar as propriedades do aço inoxidável. Quanto maior o teor de cromo no aço, maior é a estabilidade dessa camada passiva na superfície do material, porém deve-se ter cuidado com o excesso de cromo no material. Valores muito elevados de cromo podem prejudicar algumas propriedades do aço, como soldabilidade e resistência, além de influenciar na dureza do material. ANDRÉN *et al.* [25] mostraram que o aumento do teor de cromo, diminui a tenacidade desses aços. Sendo assim, muitas vezes, a melhor forma de obter as excelentes propriedades dos aços inoxidáveis é ajustando os teores de outros elementos, com aumento ou não da quantidade de cromo [24].

O **níquel** é utilizado como estabilizador da estrutura austenítica e também é adicionado ao aço a fim de evitar a formação da ferrita delta. Isto promove um aumento nas propriedades mecânicas e características de fabricação. O níquel é bastante eficiente em promover a repassivação nos aços, sendo importante na resistência à corrosão. O aumento do teor de níquel para cerca de 8 a 10% reduz a resistência à corrosão sob tensão, (SCC), porém valores maiores promovem a restauração dessa resistência. Estima-se que uma boa resistência à SCC é alcançada em cerca de 30% de níquel [24].

O **molibdênio** quando combinado com o cromo promove a estabilização da camada passiva, tornando-a mais resistente através de auxílio na rede da camada protetora, reduzindo o pico anódico e fazendo com que a transição do comportamento passivo para ativo ocorra mais facilmente. Na presença de H_2S , o Mo une-se ao S, formando MoS . Essa formação evita que o H_2S acesse as subcamadas passivas que consistem apenas de óxido de cromo [26]. É considerado bastante eficaz em aumentar a resistência ao início da corrosão por pite ou por fresta [24].

O **nitrogênio** também é um estabilizador de austenita e apresenta uma vantagem sobre o níquel que é o baixo custo. Além disso, apresenta uma excelente combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Ele é benéfico para os aços inoxidáveis

austeníticos, pois aumenta a resistência ao pite, retarda a formação da fase cromo-molibdênio, diminuindo assim a segregação desses elementos e reforça o aço [17,24].

O **nióbio**, por apresentar grande afinidade pelo nitrogênio, é adicionado com o intuito de evitar a formação do Cr_2N durante o revenimento, o qual promove a perda de resistência à corrosão do aço supermartensítico [17].

O **manganês** associado à adição de níquel e em quantidades suficientes será capaz de desempenhar muitas das funções atribuídas ao níquel. Quando adicionado, o manganês interage com enxofre nos aços inoxidáveis para formar sulfetos de manganês. As características destes sulfetos, como morfologia e composição podem promover significativo efeito sobre a resistência à corrosão, especialmente resistência ao pite [24].

O **sílicio** e o **alumínio** melhoram a resistência à oxidação em altas temperaturas.

O elemento **titânio** é utilizado para promover a estabilização e refinamento da microestrutura, além de formar carbonitreto $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ de titânio muito estável, o qual proporciona uma melhora na resistência à corrosão, pois evita a perda de cromo do material. Além disso, a precipitação de finos carbonitreto de titânio promove aumento da resistência e da energia de impacto [4].

Nos aços supermartensíticos, o **cobre** pode permanecer em solução na matriz após têmpera ou pode precipitar como uma nano fase rica em cromo, durante revenimento. Os aços inoxidáveis supermartensíticos, ligados ao cobre apresentam melhorias nas propriedades mecânicas. [27].

2.4 - Precipitados nos aços inoxidáveis martensíticos e supermartensíticos

Os precipitados presentes no aço desempenham significativo papel nas propriedades mecânicas. Alguns deles promovem o endurecimento e aumento da resistência, como é o caso dos carbonetos de titânio que por precipitarem finamente na matriz martensítica, ajudam no aumento da resistência, além de evitar a formação de precipitados ricos em cromo, mantendo assim uma boa resistência à corrosão desses aços. Entretanto alguns precipitados são prejudiciais aos aços supermartensíticos e causam a fragilização do mesmo, como os carbonetos de cromo, que provocam a supressão de cromo na matriz, acarretando em perda de resistência à corrosão. Além de algumas fases como a fase chi e a sigma que provocam efeitos deletérios ao aço, como a perda da tenacidade.

M₇C₃

Este precipitado possui estrutura hexagonal e é rico em Cr e Fe. Ele é formado a partir da dissolução de outros precipitados, sendo considerado como carbeto secundário. Em temperaturas baixas, esses precipitados se decompõem em outros mais estáveis. Sendo assim, sua presença está condicionada a temperaturas mais elevadas, em torno de 500°C, onde podem coexistir com outros precipitados, como o M₂₃C₆. [28, 29].

M₂₃C₆ (Cr₂₃C₆)

Este carbeto é formado durante o revenimento ou devido à dissolução de outros precipitados. Sua nucleação e crescimento ocorrem em altas temperaturas e necessita de suficiente tempo, sendo assim, esse precipitado é considerado metaestável em baixas temperaturas. Possui uma estrutura cúbica de face centrada, apresenta alta solubilidade de Fe e Mn e é rico em Cr. A precipitação desses carbonetos nos contornos de grão influencia a resistência à corrosão, pois acarreta no fenômeno de sensitização, e danos por hidrogênio, além de reduzir a dureza do material. A morfologia desses precipitados depende do tipo de contorno onde ocorre a precipitação e da temperatura [24, 30,31].

M₆C

Este precipitado pode ser formado através da transformação do M₂₃C₆. Ele é rico em Mo e possui boa solubilidade de Fe, Cr e V. Normalmente apresenta-se como um precipitado ternário, com um teor de ferro em torno de 40% e estrutura cúbica de face centrada [29,32].

M₂(C,N)

Estes carbonitretos também se precipitam nos aços supermartensíticos durante o tratamento de revenimento. A presença de nitrogênio e molibdênio causa o aumento da formação desse precipitado e essa formação ocorre com detrimento dos precipitados M₂₃C₆ e M₇C₃. Com a precipitação do Cr₂(C, N) ocorre à perda do cromo da solução sólida e uma diminuição da resistência à corrosão é observada [33].

Ti (C, N)

Os carbonitretos de titânio são usualmente encontrados nos aços supermartensíticos devido à adição de titânio. Essa precipitação é desejável nestes aços, pois evita que sejam formados precipitados ricos em cromo, promovendo efeitos muito positivos sobre resistência à corrosão. Somado a isto, são observadas melhorias nas propriedades mecânicas, como o aumento da energia de impacto. Esse aumento deve-se ao fato, dos precipitados finamente

dispersos na matriz promoverem o refino do grão [4]. Entretanto o precipitado TiN grosseiro pode atuar como sítio para nucleação e propagação de trinca nos aços, além de apresentar um negativo efeito sobre a energia ao impacto.

Fase Chi (χ , 36Fe12Cr10Mo)

Esta fase é formada dependendo do teor de cromo e de molibdênio nos aços inoxidáveis alta liga e baixo carbono, após tratamento térmico e particularmente nos contornos de grãos da austenita e em discordâncias presentes na matriz. Apresenta estrutura cúbica de corpo centrado e sua precipitação ocorre em temperaturas baixas, entre 500 e 800°C [34,35].

Quando precipita nos contornos, provoca a perda do teor de cromo nestas regiões, fato que pode acarretar uma corrosão intergranular. Além disso, sua precipitação causa perda do limite de escoamento, devido a retirada do Cr, Mo de solução sólida. Sendo assim, a presença da fase Chi no material é considerada indesejável.

Quando maior o tempo de envelhecimento, maior o tamanho médio da partícula da fase chi [34].

A fase Chi surge anteriormente a fase sigma, podendo atuar como núcleo para precipitação da fase sigma. A fase Chi é termodinamicamente instável, sendo assim, ao se iniciar a precipitação da fase sigma, a fase Chi se solubiliza lentamente na estrutura de sigma [36]. A figura 10 apresenta micrografias mostrando a fase Chi precipitada nos contornos e no interior do grão.

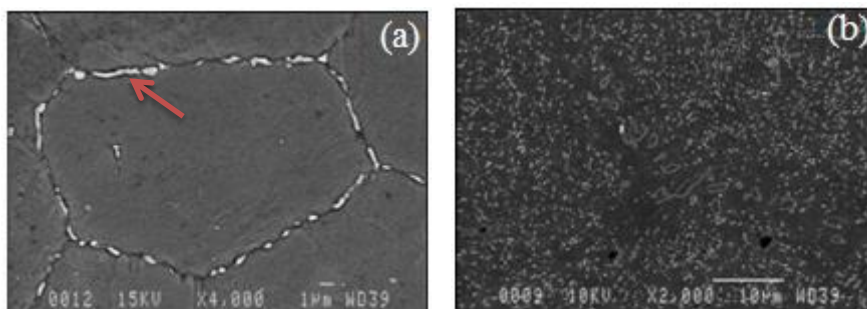


Figura 10– Micrografia da fase Chi precipitada nos contornos de grão da austenita (a) e no interior do grão (b). Adaptado de [34].

Fase sigma (σ)

Esta fase é formada a temperaturas maiores do que a de formação da fase Chi, em torno de 850°C e sua precipitação ocorre nos contornos de grão ou em regiões de interface, principalmente em junções triplas de grão. É uma fase com elevada dureza e fragilidade, proporcionando significativa perda de tenacidade, aumentando à tendência a fratura frágil nos aços. A fase sigma é paramagnética e intermetálica, com estrutura cristalina tetragonal

composta principalmente por ferro, cromo e molibdênio, além de silício, que são elementos estabilizadores de ferrita. É termodinamicamente estável a partir de aproximadamente 950°C, quando se verifica a máxima fração volumétrica de sigma na estrutura do aço. Acima desta temperatura, a fase sigma retorna a condição instável [35,36]. A figura 11 mostra a presença da fase sigma precipitada em um aço inoxidável.

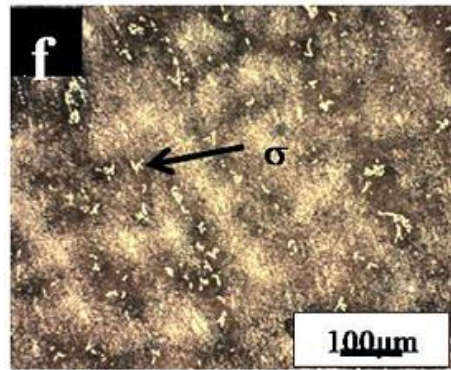


Figura 11– Micrografia mostrando a presença da fase sigma nos aços inoxidáveis. Adaptado de [35].

Anburaj *et al.* [35] correlacionaram o trabalho experimental com cálculos termodinâmicos realizados no software Thermo-Calc, de um aço alto cromo e alto níquel e propôs um modelo para explicar a dissolução da fase Chi e formação da fase sigma na matriz austenítica em temperaturas mais elevadas, acima de 900°C, durante o envelhecimento. De acordo com a hipótese, sigma começa a nucleação em austenita a uma temperatura em que a fase Chi é completamente dissolvida (900°C), na interface de contornos de grão de austenita, conforme ilustrado na figura 12.

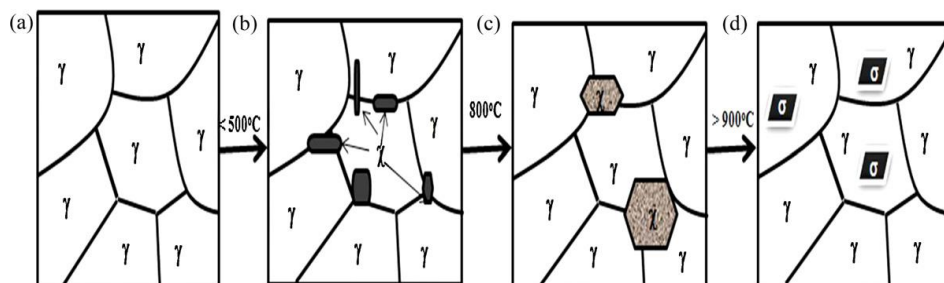


Figura 12– Desenho esquemático mostrando os estágios de formação da fase Chi, (a), (b) e (c) e início da formação da fase sigma, após dissolução da fase Chi, (d). Adaptado de [35].

De acordo com Guilherme [37], os aços inoxidáveis com estrutura austenítica apresentam uma cinética de precipitação de fase σ muito lenta e seriam necessárias centenas de horas na faixa de temperatura de precipitação para uma formação significativa desta fase. Já para os aços austeníticos com a presença de ferrita delta (δ) em sua microestrutura, a precipitação da σ se tornaria mais fácil a partir desta fase, visto que a difusão do cromo e molibdênio na ferrita é significativamente mais rápida do que na austenita. Sendo assim, um controle na formação da ferrita delta torna-se importante para evitar, além de outros malefícios, a formação da fase sigma.

2.5 - Interação do hidrogênio com metais e ligas

O hidrogênio apresenta um alto coeficiente de difusão nos sólidos, sendo sua difusão extremamente rápida. Essa excelente mobilidade se deve ao fato deste átomo possuir um pequeno tamanho, sendo considerado menor do que os átomos metálicos.

O hidrogênio se difunde através das posições intersticiais da rede cristalina. E dependendo da preferência, ele pode se localizar em determinados sítios intersticiais. Na austenita, a qual apresenta estrutura cúbica de face centrada, o hidrogênio se difunde nos sítios octaédricos. Já na ferrita, a qual apresenta estrutura cúbica de corpo centrado, a preferência é pelos sítios tetraédricos, como pode ser observado na figura 13 [38].

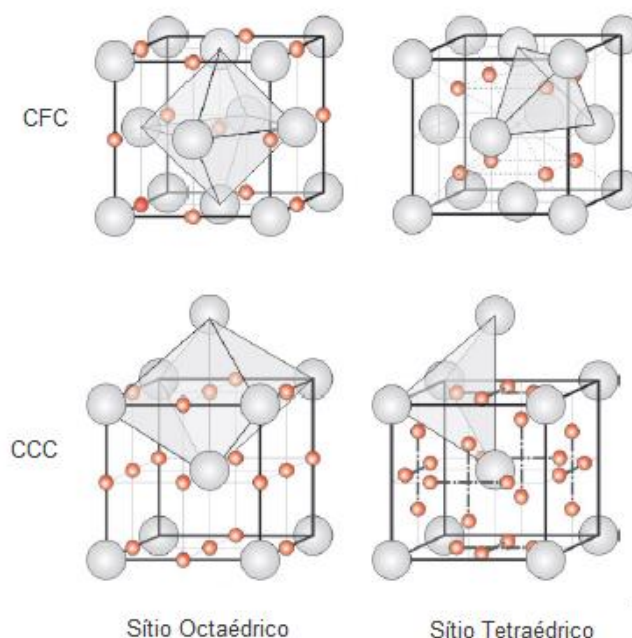


Figura 13: Representação dos sítios octaédricos e tetraédricos ocupados pelo hidrogênio na estrutura cristalina da ferrita (CCC) e da austenita (CFC). Adaptado de [31].

A solubilidade do hidrogênio na austenita é maior do que na ferrita. Isso ocorre porque o tamanho do interstício da estrutura cristalina cúbica de face centrada é significativamente maior do que o raio da estrutura cúbica de corpo centrado, resultando em uma menor difusão na estrutura CFC. Já na microestrutura martensítica, a taxa de difusão do hidrogênio está entre a da ferrita e da austenita [2,38, 39]. Xu *et al.*[40] observaram que a difusividade na martensita é de 2 a 4 ordem de grandeza menor do que no ferro- α e 2 a 3 ordem de grandeza maior do que a dos aços inoxidáveis austeníticos.

Quando difundido no metal, seja sob a forma protônica, atômica ou gás, o hidrogênio não somente ocupa os sítios intersticiais, como também locais na microestrutura onde existam concentradores de tensão, tais como: lacunas, discordâncias, átomos de soluto, contornos de grão, entre outros, os quais podem promover o aprisionamento do hidrogênio, prejudicando a difusão deste pelo metal [41].

O primeiro contato do hidrogênio com o metal é na interface metal-meio, ou seja, na superfície do metal, onde ocorre o processo de dissolução do gás no metal. O processo de dissolução do hidrogênio consiste em quatro etapas: Adsorção física das moléculas de hidrogênio, dissociação das moléculas e adsorção química, penetração na superfície do metal pelos átomos de hidrogênio e difusão dos átomos de hidrogênio na rede do metal.

A figura 14 ilustra esquematicamente as etapas de dissolução do hidrogênio no metal, demonstrando a distribuição do átomo de hidrogênio durante estas etapas. As esferas maiores e cinza representam os átomos da rede de um metal qualquer, enquanto as esferas menores e vermelhas representam os átomos de hidrogênio.

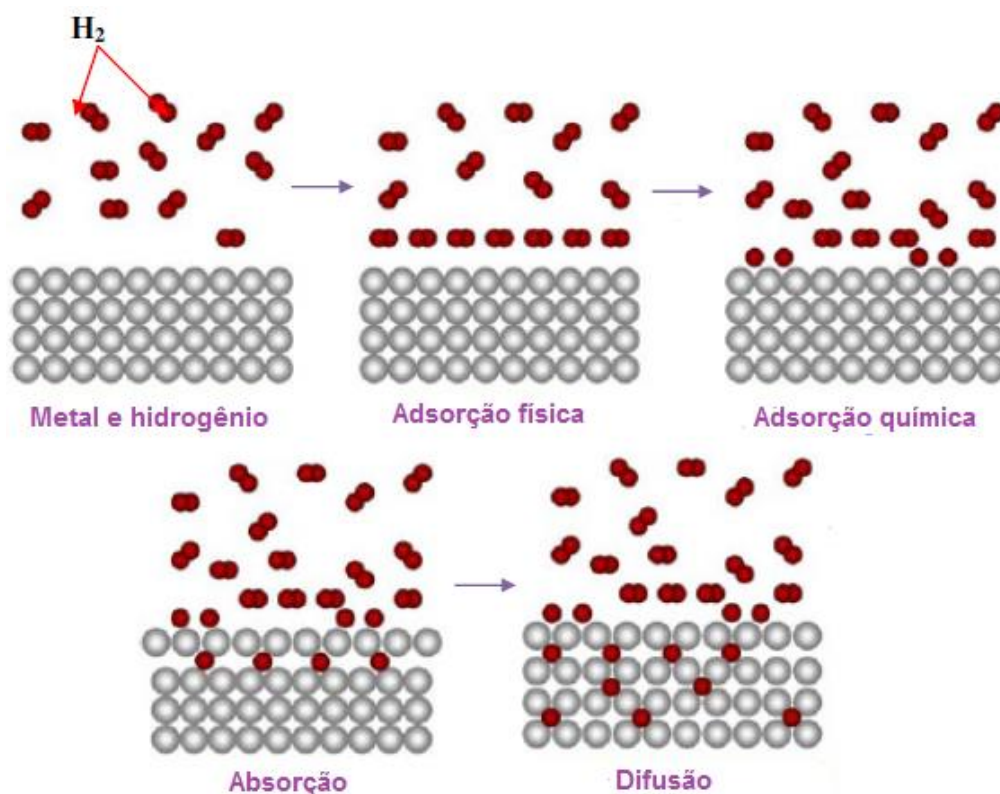


Figura 14- Representação das quatro etapas da dissolução do hidrogênio. Adaptado de [42].

A adsorção física é comandada pela interação eletrostática de Van der Waals, a qual é a primeira interação atrativa que ocorre entre a superfície do metal e a molécula de hidrogênio. Essa interação é bastante fraca, produzindo uma fraca ligação do hidrogênio com a superfície metálica. A equação (2) representa essa reação.



Na adsorção química, os átomos de hidrogênio compartilham elétrons com os átomos da superfície do metal, formando uma forte ligação entre eles. Para que a dissociação das moléculas de hidrogênio, seguida dessa ligação entre os átomos ocorram, é necessário que se vença uma barreira de ativação, cuja intensidade é fortemente dependente da composição da superfície do metal. Esses átomos adsorvidos penetram na subcamada da superfície do metal e após a penetração, o hidrogênio se difunde no metal preferencialmente pelos sítios intersticiais de mais baixa energia. As equações (3), (4) e (5) representam a reação de adsorção química, de absorção e difusão, respectivamente [38,43].





A equação (6) representa a equação global pra todas as etapas de dissolução do hidrogênio.



2.5.1 – Solubilidade do hidrogênio no aço

Antes de conceituar solubilidade e os demais processos, é importante que seja introduzido o conceito de fugacidade. Fugacidade representa a atividade de um gás real e a utilização deste conceito é importante quando é incorporado o comportamento real da fase gasosa e sistemas com alta pressão de gases. A fugacidade é expressa em função da pressão e da temperatura.

$$f = P \exp\left(\frac{Pb}{RT}\right) \quad (7)$$

Onde b representa o volume finito de moléculas de gás, o qual para valores baixos de pressão, é aproximado como uma constante.

A **Solubilidade (K)** representa a quantidade de hidrogênio presente na rede cristalina. A solubilidade de uma espécie a partir de um gás é independente da fugacidade (pressão), mas dependente da temperatura, conforme pode ser observado na equação a seguir.

$$K = K_o \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (8)$$

Onde ΔH refere-se a entalpia de formação dos átomos de hidrogênio no metal (KJ/mol), T a temperatura (K) e R a constante universal dos gases (8,314 Jmol⁻¹K⁻¹).

Deve-se ter cuidado para não confundir solubilidade com concentração (c). Enquanto a solubilidade é utilizada para medidas do hidrogênio localizado somente na rede cristalina, a concentração corresponde ao hidrogênio presente na rede cristalina somado ao hidrogênio aprisionado nos sítios aprisionadores.

Quando se deseja estudar o fluxo de hidrogênio no material, a solubilidade é a medida interessante. Já quando o que está sendo analisado é a fragilização, a concentração é o valor de interesse [44].

2.5.2 – Permeabilidade do hidrogênio no aço

Permeabilidade é o transporte difusional em estado estacionário dos átomos de hidrogênio através de um material que suporta uma diferença de pressão, ou seja, a permeabilidade mede quanto mols de hidrogênio passam por uma unidade de espessura em um determinado tempo [44].

Assumindo um estado estacionário e através da 1ª Lei de Fick para difusão

($J = -D \frac{dc}{dx}$) pode-se obter:

$$J_{\infty} = D \frac{(Cx=0 - Cx=L)}{L} \quad (9)$$

Onde J_{∞} é fluxo difusional no estado estacionário, D é a difusividade, C a concentração e x a posição em uma amostra de espessura L . Utilizando o equilíbrio químico dado pela expressão $C_L = Kf^{1/2}$ e considerando a pressão parcial de hidrogênio desprezível no lado da amostra onde $C_{x=L} = 0$, a equação do fluxo pode ser expressa por:

$$J_{\infty} = \frac{DK}{L} f^{1/2} \quad (10)$$

O produto DK é definido como a permeabilidade ($\Phi = \frac{\text{mol } H_2}{m.s}$), sendo assim: $\text{mol } H_2$

$$\Phi = DK \quad (11)$$

A permeabilidade é termicamente ativada, com isso apresenta uma dependência do tipo Arrhenius com a temperatura, então pode ser expressa na forma geral abaixo.

$$\Phi = \Phi_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (12)$$

Para a determinação da permeabilidade, solubilidade e difusividade, é assumido que o transporte de hidrogênio é governado por difusão [44].

2.5.3 – Difusividade do hidrogênio no aço

A difusividade (D) é um parâmetro termodinâmico muito importante no estudo do comportamento do hidrogênio no interior dos materiais. Esse parâmetro representa a forma com que o hidrogênio se difunde por uma espessura L de uma amostra. A difusão do hidrogênio é influenciada pela temperatura, pelas espécies difusíveis, pela microestrutura do material e pela energia de ativação. Através do coeficiente de difusão (difusividade), pode-

se determinar o tempo necessário para se atingir o limite de solubilidade do hidrogênio em um material, e com isso realizar ensaios, como o de hidrogenação, que nos proporcionarão um maior entendimento sobre os efeitos do hidrogênio.

A difusividade assim como a permeabilidade, é termicamente ativada, podendo ser representada por uma equação tipo Arrhenius.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (13)$$

Onde D_0 é o coeficiente de difusão intrínseco da rede cristalina independente da temperatura, E_A a energia de ativação para a difusão, R a constante dos gases e T a temperatura.

O coeficiente de difusão é em geral determinado através do ensaio de permeação eletroquímica e os cálculos podem ser realizados através dos tempos referentes a cada etapa do ensaio de permeação. No presente trabalho, os cálculos estão sendo feitos com os valores do tempo necessário para que o primeiro átomo de hidrogênio seja detectado após permear pela espessura da amostra (t_b). Sendo assim, o coeficiente de difusão é obtido pela fórmula $D = \frac{L^2}{20t_b}$, onde L refere-se à espessura da amostra. As fórmulas para a determinação do coeficiente de difusão são obtidas através de solução analítica da 2ª Lei de Fick, equação 14, a qual representa o estado transiente da curva de permeação do hidrogênio, obtida no ensaio de permeação eletroquímica.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (14)$$

A tabela a seguir apresenta os coeficientes de difusão encontrados para diferentes tipos de aços e microestruturas, em diferentes temperaturas de ensaio.

Tabela 2- Coeficientes de difusão para diferentes tipos de aço. Adaptado de [2].

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

2.5.4 - Aprisionadores de Hidrogênio

A microestrutura de um metal apresenta uma grande variedade de heterogeneidades, as quais são dependentes da composição química e do tratamento térmico empregado. Essas imperfeições podem atuar como sítios aprisionadores de

hidrogênio, promovendo um aumento da solubilidade do hidrogênio no metal e uma diminuição da difusão deste ao longo da rede cristalina.

Todas as heterogeneidades podem atuar como potenciais sítios aprisionadores e são classificados em quatro grupos:

- Contornos de grão
- Densidade de interface
- Densidade de precipitado e coerência com a matriz
- Densidade de discordâncias

As lacunas residuais, que são formadas com o aumento da temperatura e não são eliminadas durante o resfriamento, também podem atuar como sítios aprisionadores de hidrogênio, promovendo um aumento da solubilidade. Isto foi comprovado por NAZAROV *et al.* [45] que mostraram que o volume parcial molar de hidrogênio é multiplicado por três próximo da lacuna no regime elástico em metais CFC. Porém, no regime plástico, essa solubilidade diminui devido ao aniquilamento dessas lacunas.

A figura 15 ilustra alguns dos sítios aprisionadores presentes na rede cristalina de um metal e a segregação do hidrogênio nestes defeitos.

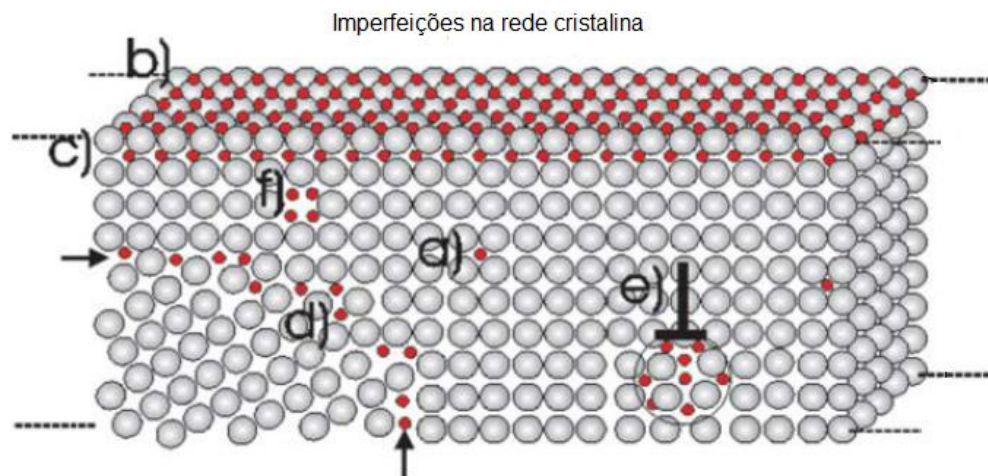


Figura 15 - Ilustração de heterogeneidades na rede cristalina com segregação de hidrogênio nestes defeitos. a) hidrogênio nos interstícios da rede cristalina, b) hidrogênio adsorvido na superfície, c) absorvido na subcamada, d) localizado nos contornos de grão, e) nas discordâncias, f) nas lacunas. Adaptado de [42].

A força motriz que governa o aprisionamento do hidrogênio em um sítio aprisionador pode ter várias origens e uma não é necessariamente independente da outra. A força pode

ser química, termodinâmica, originada quando o hidrogênio forma um gás, como o H_2 e o CH_4 ou quando forma hidretos; pode ser mecânica, produzida quando o hidrogênio é submetido a um campo de tensões de uma discordância ou ainda, pode estar relacionado a um particular estado eletrônico do hidrogênio com a matriz. Em geral, o campo de tensões existentes ao redor dos sítios aprisionadores é a principal fonte de atração do hidrogênio com este sítio. [46]

Os sítios aprisionadores possuem diversas classificações. Uma dessas classificações está relacionada com a reversibilidade do sítio. Um sítio é considerado irreversível quando é capaz de armazenar hidrogênio por um tempo longo e com uma alta energia de ligação, sendo necessária elevada energia para remover o hidrogênio deste sítio. Estes sítios podem atuar como sumidouro do hidrogênio, retirando o hidrogênio difusível da matriz do material.

Os sítios são definidos como reversíveis quando apresentam baixa energia de ligação com o hidrogênio, aprisionando-o assim, fracamente e conforme ocorra uma diminuição na concentração da rede ou alterações na temperatura, este hidrogênio é facilmente liberado do sítio aprisionador [47]. Ao ser liberado, o hidrogênio pode se difundir pelo material ocasionando uma aceleração nos processos de degradação.

Outra classificação dos sítios é baseada na energia de ligação do sítio aprisionador com o hidrogênio na rede cristalina da ferrita. E esta apresenta essencialmente três classes de aprisionadores [47]:

- Aprisionadores fracos: Nesta categoria entram os precipitados finamente distribuído na matriz e as discordâncias, as quais possuem energia de ligação em torno de 20 KJ/mol. Também podem ser incluídos os átomos de soluto como o Cr e o Mo, os quais apresentam energia de ligação equivalente a metade da energia das discordâncias.
- Aprisionadores intermediários: Estão incluídos nesta categoria as ripas da martensita e os contornos de grão da austenita prévia, os quais possuem energia de ativação de aproximadamente 50 KJ/mol.
- Aprisionadores fortes: Estão nesta classe, inclusões não metálicas, partículas esféricas, interface das ripas martensíticas, contornos de grão da austenita prévia, além da segregação de finos precipitados e impureza. A energia de ativação está em torno de 100-120 kJ/mol. Esta alta energia garante que o hidrogênio fique aprisionado até elevadas temperaturas.

A tabela a seguir apresenta a energia de ativação e a temperatura de máxima dessorção do hidrogênio para diferentes potenciais sítios aprisionadores. Através dessa tabela pode-se observar que sítios com alta energia de ativação e elevadas temperaturas de dessorção de hidrogênio, são considerados sítios aprisionadores irreversíveis, armazenando fortemente o hidrogênio no material.

Tabela 3: Sítios aprisionadores e suas energias de ativação e temperatura de dessorção, adaptado de [49].

Sítios Aprisionadores				
Tipo de sítio	Temperatura de pico (°C)	Energia de ativação (KJ/mol)	Material	Referência
Aprisionadores reversíveis:				
Contorno de grão	112	17,2	Ferro puro	[49]
	—	20-58	—	[48]
Discordâncias	215	26,8	Ferro puro	[49]
	—	19-30	—	[48]
Microvazios	305	35,2	Ferro puro	[49]
Lacunas	—	38-48	—	[48]
Austenita retida	220	—	Aço alto carbono	[49]
TiC (coerente)		46	—	[31]
TiC (semi-coerente)	230	55,8	Aço baixo carbono	[49],[31]
Interface ferrita/Fe ₃ C	120	18,4	Aço médio carbono	[49]
Discordâncias	205	—	Aço médio carbono	[49]
Discordâncias aresta	—	26,8	—	[31]
Discordância espiral	—	20-30	—	[31]
Martensita	—	30	—	[48]
V ₄ C ₃ (coerente)	220	30	Aço baixo e alto carbono	[49]
Aprisionadores irreversíveis:				
TiC (incoerente)	710	86,9	Aço médio carbono	[49]
MnS	495	72,3	Aço baixa liga	[49]
Fe ₃ C (incoerente)	—	84	Aço médio carbono	[49]
Austenita retida	600	55	Aço dual fase	[7]
Discordâncias mistas	—	58,6	—	[31]

Na estrutura martensítica, existem diversos potenciais sítios aprisionadores, os quais são formados durante a transformação martensítica. São esses:

- ✓ Lacunas e microvazios

- ✓ Carbono supersaturado
- ✓ Discordâncias
- ✓ Contornos de grão da austenita prévia
- ✓ Contornos das ripas
- ✓ Contornos de pacotes
- ✓ Austenita retida

Além desses, o tratamento térmico de revenimento pode resultar na formação de carbeto, os quais também atuam como potenciais sítios para o armazenamento do hidrogênio na martensita. Para um aço carbono, a estrutura martensítica é determinada basicamente pelo teor de carbono presente na composição química. Nestes aços, o aumento do teor de carbono resulta em um aumento da solubilidade e diminuição da difusividade do hidrogênio. Isto devido à maior densidade de imperfeições produzidas durante a transformação martensítica e ao aumento de interfaces ferrita/cementita formadas no revenimento, resultando em maior quantidade de hidrogênio aprisionado no material [50].

2.6 - Influência do hidrogênio nos fenômenos de degradação dos aços

Como discutido anteriormente, o hidrogênio apresenta uma forte interação com a microestrutura do material, podendo se difundir pelo mesmo e/ou segregar em defeitos microestruturais. Essa interação pode causar graves efeitos deletérios aos aços, levando a fragilização do mesmo. Nos fenômenos de degradação também estão incluídos, o ataque por hidrogênio, a geração de lacunas e a transformação martensítica e todos esses fenômenos dependem da temperatura empregada ao material. No presente trabalho, o fenômeno de degradação encontrado é a fragilização pelo hidrogênio e este será discutido a seguir.

2.6.1 – Fragilização pelo hidrogênio

O fenômeno de fragilização ocorre em temperaturas baixas, apresentando maior ocorrência em temperaturas próximas a ambiente. Este fenômeno pode ser caracterizado pela perda da ductilidade e redução das propriedades mecânicas, devido à absorção do hidrogênio no material, causando falhas prematuras e catastróficas quando aplicado uma carga.

A fragilização ocorre em ambientes ricos em hidrogênio, onde este elemento pode se difundir no material através dos sítios intersticiais da rede cristalina e/ou segregar em defeitos como discordâncias, vazios e interfaces matriz/precipitado. Esse acúmulo de hidrogênio na estrutura promove a redução das forças de ligação entre os átomos, podendo resultar na nucleação de uma trinca, a qual, sob condições adequadas, pode se propagar causando a fratura do componente. Essas trincas não são facilmente detectadas, existindo assim, a possibilidade de falha catastrófica no material [51].

A susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio nos aços depende dos defeitos presentes na microestrutura combinado com efeito de vários parâmetros, os quais incluem [52]:

- A difusão e aprisionamento - Esta afeta a extensão da zona enriquecida com hidrogênio no material e a taxa de propagação da trinca induzida.
- A concentração de hidrogênio difusível e aprisionado - Estas podem controlar a interação com hidrogênio e deformação.
- Os níveis de tensão e deformação a que o material é exposto na presença de hidrogênio - Estes controlam a concentração de hidrogênio segregado no campo de tensão hidrostática ou em defeitos induzidos por deformação.

Algumas ligas apresentam uma maior susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio, principalmente as que são fabricadas para possuírem elevada resistência mecânica. Como é o caso dos aços ferríticos e martensíticos. Dependendo da composição e microestrutura, pode ocorrer maior perda de ductilidade e resistência, ocasionando uma alteração no modo de fratura de dúctil para frágil o que pode levar a uma prematura falha a nível de temperaturas inferiores as de projeto [53].

Um outro fenômeno de degradação que pode ser observado em aços que são utilizados em altas temperaturas é o ataque pelo hidrogênio. Este ocorre em altas temperaturas, quando o aço está exposto a um ambiente rico em hidrogênio por longos períodos. O ataque por hidrogênio é caracterizado pela formação de uma segunda fase, o metano, o qual promove uma descarburização na rede cristalina. Esta reação é apresentada pela equação 15 [54]. Em geral o ataque por hidrogênio é classificado em dois tipos, a descarburização superficial e a descarburização interna, as quais promovem perda local de resistência e dureza e aumento da ductilidade do material [55, 56].



2.7 – Influência do H₂S nos fenômenos de degradação dos aços

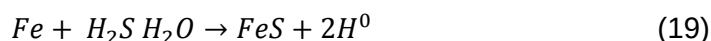
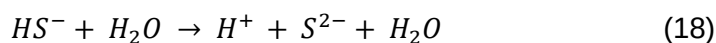
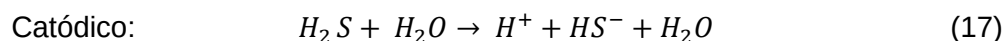
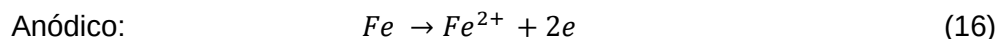
O papel do H₂S nos fenômenos de degradação dos aços tem sido bastante estudado devido ao aumento do número de campos de óleo e gás ácidos contendo H₂S, explorados nos últimos anos.

O H₂S está associado aos danos por corrosão, à corrosão sob tensão por sulfeto (SSC) e à fragilização pelo hidrogênio nos aços de alta resistência e soldas de elevada dureza, utilizados na indústria de óleo e gás e refinarias de petróleo [57].

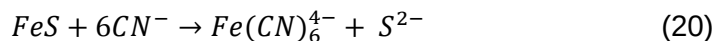
A presença do H₂S também pode influenciar na formação de bolhas internas (blistering), trincas induzidas pelo hidrogênio (HIC) e trincas induzidas pelo hidrogênio orientadas por tensão (SOHIC), em aços ao carbono e baixa liga usados em vasos de refinarias e em tubos contendo fluidos ácidos [57].

Dependendo da temperatura, da pressão e do pH do meio, o H₂S pode ser bastante agressivo aos aços.

Em ambientes ácidos, a corrosão, sob condições anaeróbicas, ocorrem através dos seguintes processos:



Algumas refinarias operam em ambientes básicos, com pH maior do que 7, devido ao equilíbrio químico entre o H₂S dissolvido e a amônia. Os processos de corrosão são mais complexos do que os obtidos em ambientes ácidos e em certos casos, um filme de sulfeto pode ser formado, protegendo o material contra a corrosão. Entretanto, cianeto pode estar presente e promover reação de corrosão [57].



Essa reação destrói o filme passivo e pode resultar na produção de hidrogênio atômico, segundo a reação:



Um dos subprodutos da corrosão é a geração de hidrogênio atômico (H^0), o qual é rapidamente adsorvido na superfície do metal. Esse hidrogênio atômico pode se recombinar, formando H_2 , sendo eliminado da superfície, porém em presença de espécies de enxofre (H_2S dissolvido, HS^- e S_2^-), essa recombinação é retardada, resultando no aumento da adsorção de hidrogênio atômico no material [57, 58].

Sendo assim, o papel do H_2S pode ser definido como um retardador da formação H_2 e como um fornecedor de íon H^+ ao meio. [59]

Zhou C. *et al.* [58] observaram que o teor de hidrogênio difusível aumenta com o aumento da pressão parcial de H_2S , pois o H_2S pode acelerar as reações eletroquímicas e consequentemente, a taxa de permeação de hidrogênio no aço também aumentará. Entretanto, foi observado que um filme passivo composto por sulfeto de ferro (FeS) poderá ser formado como produto da corrosão, conforme citado acima, e esse filme pode retardar a difusão de hidrogênio no material.

2.7.1 – Corrosão sob tensão por sulfeto (SSC)

Esse tipo de falha pode ocorrer em material susceptível, em geral aços de alta resistência, na presença de tensão trativa e ambientes contendo suficiente quantidade de H_2S . Consiste de uma reação de fragilização no estado sólido, resultado da interação do hidrogênio com a rede cristalina do metal, sendo considerada uma forma de trinca por fragilização pelo hidrogênio.

O papel do H_2S neste fenômeno consiste no aumento da taxa de corrosão em solução aquosa e no retardo da recombinação do hidrogênio [57].

2.7.2 - Bolhas internas, HIC e SOHIC

Esses tipos de falhas envolvem a combinação do átomo de hidrogênio para formar molécula de hidrogênio em interfaces de baixa energia, como inclusões. Nestes tipos de trinca não é necessária a presença de tensões externas para ocorrer.

A presença de tensões residuais associadas a HIC pode promover um empilhamento das moléculas de hidrogênio, em série, na direção da espessura do material e esse fenômeno é conhecido como SOHIC. Estes três tipos de degradação são observadas em aços de baixa resistência (<700MPa) [57].

2.8 – Técnicas experimentais para estudar a interação hidrogênio- microestrutura.

2.8.1 – Polarização

Dentre os vários métodos de análise da corrosão eletroquímica, a polarização é considerada fundamental. O ensaio de polarização consiste na realização de uma eletrólise, onde é utilizado um metal como eletrodo e, como eletrólito, o meio cuja interação deseja-se estudar. Este teste pode ser realizado com a aplicação de potenciais de eletrodo controlado, sendo medida a corrente em função da variação desse potencial, ou então pode ser conduzido a corrente de eletrólise controlada, sendo obtido neste caso, os valores de potencial em função da corrente aplicada. Dependendo da forma como for realizado o ensaio, a curva de polarização será obtida através de um gráfico $E=f(I)$ ou $I = f(E)$ [60].

A figura 16 a seguir apresenta as curvas de polarização quando o controle da eletrólise é através de um potencial controlado ou de uma corrente controlada. Para cada condição, um tipo de curva é obtido.

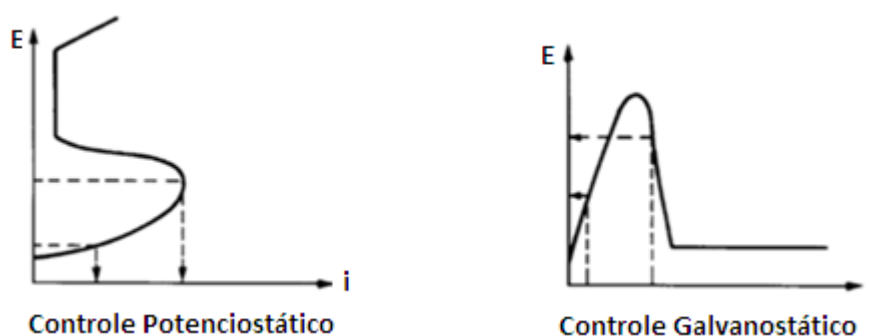


Figura 16 – Curvas de polarização a potencial controlado, com controle potenciostático e a corrente controlada, com controle Galvanostático. Adaptado de [60].

O ensaio de polarização é realizado em uma célula de polarização, denominada célula de três eletrodos. Esta célula contém um eletrodo de trabalho, a amostra a ser analisada, um eletrodo de referência e um contra eletrodo, em geral é utilizado platina. A medição do potencial é efetuada na interface metal-solução. Através deste teste, podem ser obtidas tanto curvas de polarização catódica como curvas anódicas, conforme mostrado na figura 17.

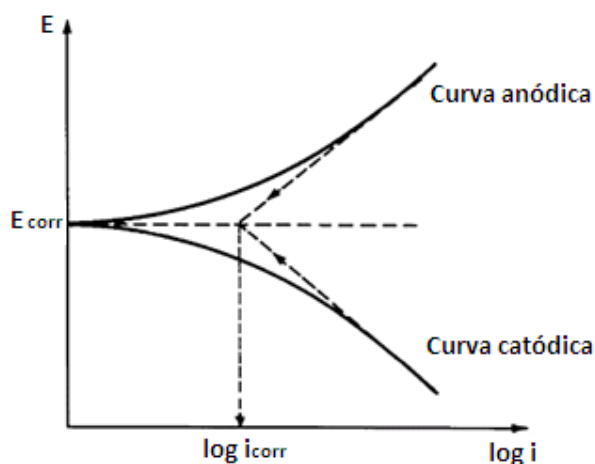


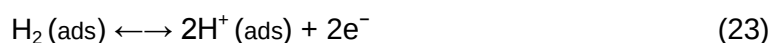
Figura 17 - Curvas de polarização catódica e anódica.

2.8.2- Permeação Eletroquímica

Este ensaio tem por objetivo determinar a permeabilidade, solubilidade e difusividade do hidrogênio nos metais, além de poder analisar a cinética de permeação.

O experimento de permeação eletroquímica apresenta uma configuração composta por uma célula dividida em dois compartimentos, um lado de carregamento de hidrogênio, onde ocorre a geração do hidrogênio que permeará na amostra e outro lado de detecção, onde ocorre a oxidação do hidrogênio difundido e a medição da corrente de oxidação, a qual é proporcional ao fluxo de hidrogênio. A oxidação do hidrogênio é realizada através da aplicação de um potencial levemente anódico. Entre os dois compartimentos é colocada uma membrana metálica, a amostra a ser permeada. A figura 18 ilustra o princípio do teste de permeação eletroquímica e a figura 19 mostra a célula utilizada para a realização deste ensaio.

As reações eletroquímicas características são a adsorção eletroquímica e a redução do próton no lado de carregamento, lado catódico, em meio ácido. As equações abaixo exemplificam as reações citadas [61].



Uma parte do hidrogênio é então absorvida e se difunde através do material. No lado de detecção, a polarização anódica oxida o hidrogênio difundido gerando uma corrente anódica. A equação abaixo ilustra essa reação.

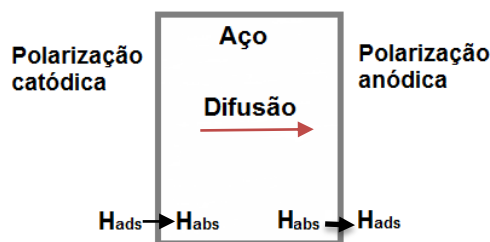


Figura 18 – Imagem ilustrando o princípio do teste de permeação eletroquímica. Adaptado de [44, 61].

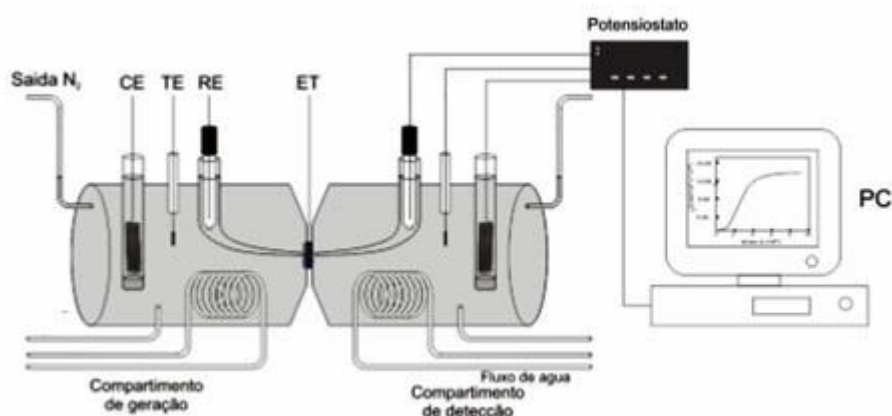


Figura 19 - Desenho ilustrativo da célula de permeação de hidrogênio, onde CE é o contra eletrodo, o RE é o eletrodo de referência, o ET é o eletrodo de trabalho, a amostra, e o TE é o termômetro. Adaptado de [31].

Dependendo das condições iniciais e de contorno, o ensaio de permeação pode ser realizado de diversos modos. No presente trabalho foi utilizado o modo galvanostático-potenciostático. Este modo refere-se a aplicação de uma corrente catódica constante no lado de geração de hidrogênio, lado catódico, e aplicação de um potencial também constante, levemente anódico no lado de detecção, lado anódico.

O ensaio de permeação origina uma curva do fluxo do hidrogênio ($J = \text{Mol H}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) versus tempo de permeação ($t = \text{s}$). O fluxo de hidrogênio, J , é calculado através da fórmula abaixo, onde I é a corrente de oxidação, medida em ampere; F é a constante de Faraday e A é a área da superfície da amostra exposta a solução, na unidade de metros quadrados.

$$J = \frac{I}{FA} \quad (25)$$

Através da curva obtida, pode-se determinar o fluxo no estado estacionário (J_{∞}), o qual é o interessante para os cálculos a serem realizados e os diferentes tempos de cada etapa do ensaio, conforme apresentado na figura 20.

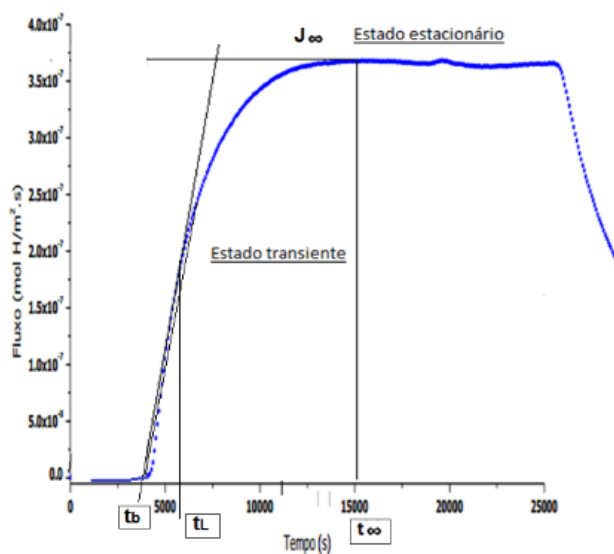


Figura 20 – Representação da curva obtida no ensaio de permeação, indicando os tempos referentes às etapas de permeação e os fluxos no estado transiente e estacionário. Onde, t_b é o tempo para que o primeiro próton de hidrogênio chegue ao lado de detecção, t_{∞} é o tempo referente ao estado estacionário da curva e o t_L é o tempo onde ocorre aproximadamente 63% da permeação. Além do $t_{1/2}$ onde a permeação atinge o valor de 50%.

Para o presente trabalho será utilizado o tempo t_b e o fluxo no estado estacionário para os cálculos do coeficiente de difusão, da permeabilidade e solubilidade. As respectivas fórmulas estão apresentadas na tabela 4.

Tabela 4 - Fórmulas para calcular a difusividade, solubilidade e permeabilidade no modo Galvanostático-Potenciostático, utilizando o tempo t_b . Onde L refere-se à espessura da amostra [44].

Tempo	Coeficiente de difusão	Permeabilidade	Solubilidade
t_b - tempo de início da permeação	$D = \frac{L^2}{20t_b}$	$\Phi = J_{\infty}L$	$*S_{app} = \frac{2}{L} \int_0^t J_c dt$

- Onde $\int_0^t J_c dt$ é a área abaixo da curva de permeação.

2.8.3 – Dessorção a temperatura programada

Dessorção a temperatura programada é uma técnica extremamente sensível e precisa para estudar a difusão de hidrogênio e processos de aprisionamento em materiais cristalinos e não cristalinos. Devido à esta alta sensibilidade, análises de amostras com massas tão pequenas como 1 mg podem ser realizadas.

Este método envolve medições do fluxo de dessorção de hidrogênio em condições de temperatura controlada, proporcionando a determinação da quantidade de hidrogênio armazenado em uma amostra, a densidade dos sítios aprisionadores, além das energias de ligação de uma série de sítios aprisionadores reversíveis e irreversíveis. Esta técnica também é vantajosa quando aplicada a metais com baixo coeficiente de difusão para átomos de hidrogênio, por exemplo, ligas à base de Ni, para a qual a duração do teste com outras técnicas pode ser muito longa. A figura 21 representa a energia potencial do processo de dessorção do hidrogênio do material. Onde S_A refere-se ao sítio aprisionador, S_N aos sítios normais da rede cristalina, E_{aT} à energia de ativação, E_L à energia de ligação entre o hidrogênio e o sítio aprisionador, E_s à energia de barreira, a qual representa a energia que um átomo contido em um sítio normal necessita para ser aprisionado no sítio aprisionador, quando se aproxima deste e E_{aD} que representa a energia de ativação da difusão. Esta, por sua vez, refere-se a energia que o átomo precisa para se difundir entre os sítios normais da rede [62 - 64].

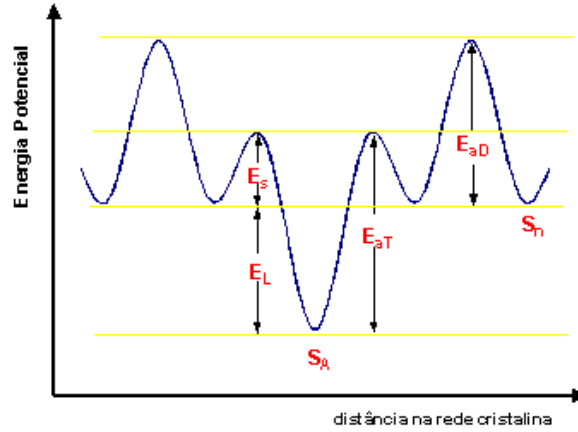


Figura 21 – Níveis de energia potencial para o processo de dessorção do hidrogênio.
Adaptado de [65].

Para que ocorra a dessorção do átomo de hidrogênio, ou seja, a liberação do hidrogênio de um sítio aprisionador, o hidrogênio deve superar a energia de ativação. Esta energia, conforme observado na figura acima, é a soma da energia de ligação entre o hidrogênio e o sítio e a energia de barreira.

A dessorção do hidrogênio aprisionado no material é termicamente ativada, com isso à medida que se aumenta a temperatura, a uma taxa constante, os átomos vão se dessorvendo dos respectivos sítios, formando picos no espectro de dessorção.

A temperatura para máxima dessorção é obtida através da energia de ativação do hidrogênio libertado, da taxa de aquecimento e da ordem do processo de difusão. Já a intensidade do pico, é dependente da quantidade de hidrogênio aprisionado e da taxa de aquecimento. Alta temperatura indica alta energia de ativação para liberação do hidrogênio [62]. Cada pico refere-se a um determinado sítio aprisionador e a análise desses picos pode ser realizada através da comparação da energia de ativação e da temperatura de dessorção existentes na literatura ou pela análise de alterações nos picos de um mesmo material com diferentes microestruturas.

A quantidade de hidrogênio dessorvido em cada pico pode ser determinada através do cálculo da área do pico. Com relação a energia de ativação para dessorção, esta pode ser calculada pela fórmula abaixo, através da inclinação da reta $\ln(\phi/T_c^2)$ versus $(1/T_c)$ [62].

$$\frac{\partial \left[\ln \left(\frac{\phi}{T_c^2} \right) \right]}{\partial \ln \left(\frac{1}{T_c} \right)} = - \frac{E_{aT}}{RT_c} \quad (26)$$

Onde $\emptyset$ é a taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), R é a constante dos gases, T_c é a temperatura do pico de dessorção ($^{\circ}\text{C}$) e E_{aT} é a energia de ativação da dessorção (KJ/mol).

Este modelo foi desenvolvido por Lee and Lee [65] e somente é válido para os casos onde o processo de dessorção é controlado pela saída do hidrogênio do sitio aprisionador, sendo a difusão do hidrogênio pela rede cristalina desprezível.

A figura 22 ilustra os picos de dessorção do hidrogênio ao longo da temperatura para diferentes tipos de sítios aprisionadores. Baixas energias de ativação referem-se a sítios aprisionadores reversíveis que aprisionam o hidrogênio fracamente. Para altas energias de ativação, o sitio aprisionador é considerado irreversível, o qual mantém o átomo fortemente preso, impedindo que ele seja liberado.

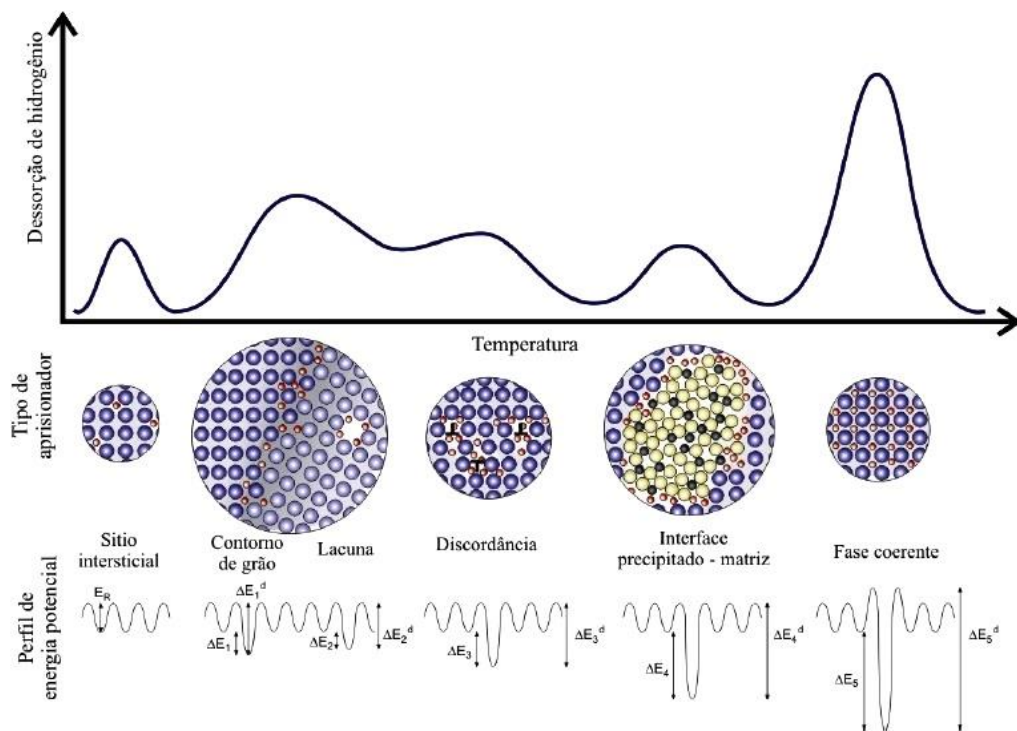


Figura 22- Espectro de dessorção térmica, representando os diferentes sítios aprisionadores e suas respectivas energias de ativação [31].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1– Materiais

Para o presente estudo foi utilizado um tubo de aço sem costura, fabricado pelo processo Mannesman e fornecido pela empresa Vallourec Tubos do Brasil. O tubo consiste de um aço inoxidável supermartensítico, o qual foi temperado e revenido a fim de obter a microestrutura desejada. A tabela a seguir apresenta a faixa de valores da composição química dos aços inoxidáveis S13Cr recomendados segundo a Norma NACE MR0175 [11].

Tabela 5 - Composição química do aço S13Cr segundo a Norma NACE MR0175 [11].

S13Cr - (13-5-2) (% em peso)								
C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Ti	V	S
Máx 0,03	11,5- 13,5	4,5-6,5	1,5-3	<0,5	<0,5	0,01-0,5	<0,5	<0,005

3.1.2- Preparação das amostras

O tubo do aço S13Cr foi cortado em 10 pedaços e de cada pedaço foram retiradas barras para a fabricação dos corpos de prova a serem utilizados neste trabalho. Essas barras foram extraídas da seção longitudinal do tubo, região paralela à direção de laminação, conforme figura 23.

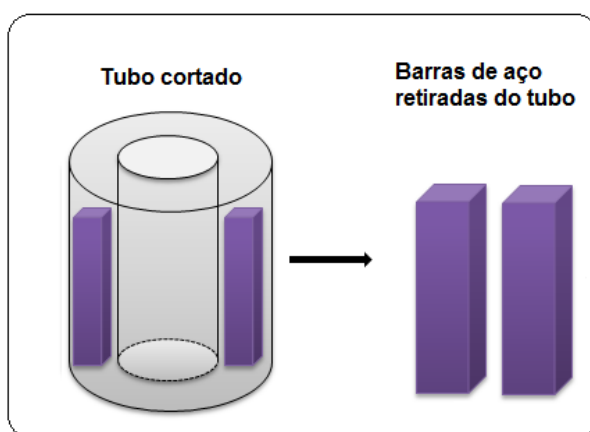


Figura 23 – Desenho ilustrativo mostrando região de corte do tubo.

Nas barras de material como recebido foram efetuados diferentes tratamentos térmicos. O primeiro consistiu no aquecimento para austenitização a 1000°C por 1 hora,

seguido por têmpera em água. Este tratamento foi realizado com o propósito de obter uma microestrutura de referência para iniciar os estudos. O material de referência foi denominado 1000Q. A partir da amostra 1000Q, foram realizados diferentes tratamentos térmicos de simples e duplo revenimento, com o intuito de determinar a melhor condição de tratamento térmico a ser utilizado no presente trabalho. Após análise de cada tratamento de revenimento efetuado, foram definidos dois destes: um revenimento simples a 600 °C por 30 minutos seguido por resfriamento ao ar, o qual foi denominado T_1 e um revenimento duplo, ambos a 600 °C por 30 minutos seguido por resfriamento ao ar, denominado T_1' . Os tratamentos de revenimento tiveram o objetivo de formar austenita retida no material e reverter a martensita anteriormente formada. Com o tratamento T_1 obteve-se uma quantidade baixa de austenita retida, em torno de 3 %. Já com o tratamento T_1' , a quantidade obtida foi em torno de 6%. A tabela 6 apresenta a microestrutura esperada para o aço em estudo em relação ao tipo de tratamento térmico realizado.

Após os tratamentos térmicos nas barras do aço S13Cr, foram retirados destes, corpos de prova para ensaios de hidrogenação, tração, permeação, polarização, metalografia, difração de raio-X, dureza e TDS. Vale ressaltar que todos os ensaios foram realizados em amostras cortadas na direção longitudinal ao tubo. As dimensões dos corpos de prova são mostradas na figura 24.

Tabela 6 – Condições e microestrutura desejada para o aço estudado.

Amostras	Microestrutura esperada
1000Q (têmpera)	Martensita
T_1 (revenimento simples)	$*M_{Rev} + 3\% \gamma$
T_1' (revenimento duplo)	$*M_{Rev} + 6\% \gamma$

$*M_{Rev}$ refere-se a martensita revenida

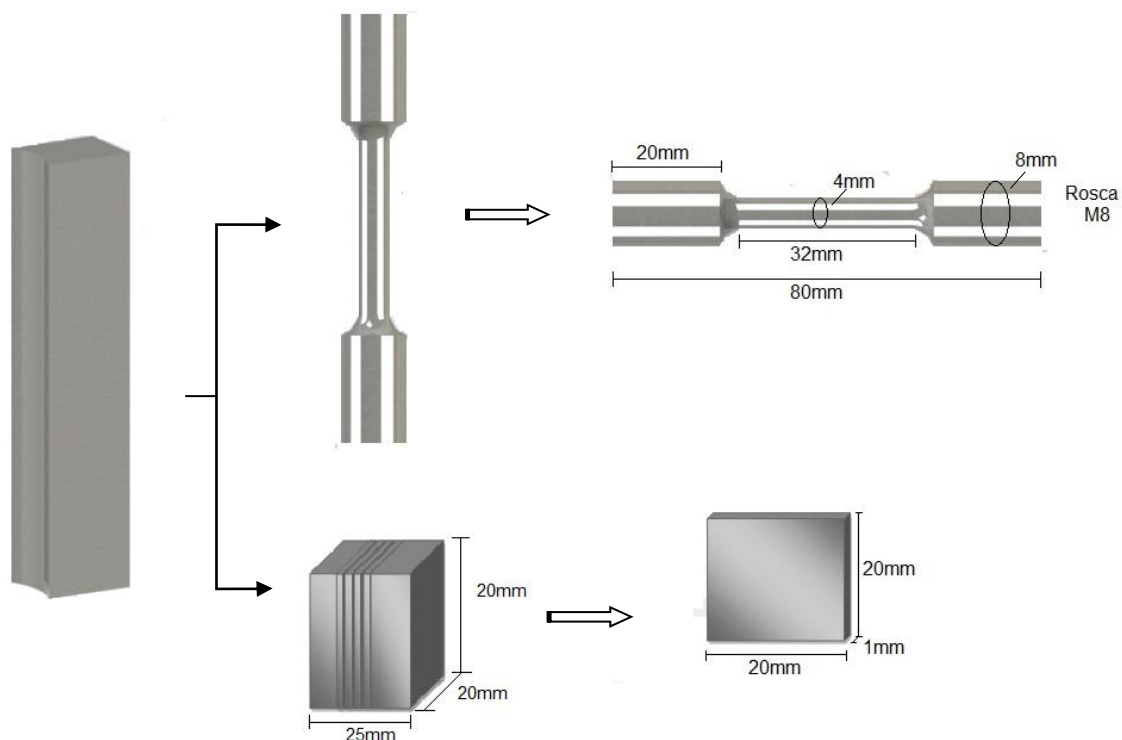


Figura 24– Dimensões do corpo de prova de tração e das chapinhas utilizadas para os demais ensaios.

3.2 – Análise Metalográfica

3.2.1 – Microscopia Óptica

A microscopia óptica tem como objetivo a análise da microestrutura das amostras. As imagens foram realizadas no microscópio modelo GX 71 da marca Olympus localizado no laboratório do PEMM/COPPE-UFRJ. Para tal análise, as amostras foram preparadas seguindo os procedimentos de lixamento, com lixas d'água variando de 100 a 1200 e polimento, utilizando pasta de diamante de 6, 3 e 1 μm . O ataque químico foi realizado através da submersão da amostra na solução Villela 3, composta por 95 ml de álcool etílico, 5 ml de ácido clorídrico e 1 grama de ácido pícrico. O tempo de ataque foi de aproximadamente 1 minuto para cada amostra.

3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para uma melhor análise da microestrutura e verificação da presença de austenita retida no material, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6460LV localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e de Microanálise do PEMM/COPPE – UFRJ. As imagens foram obtidas por detector de elétrons retroespalhados e a preparação das amostras seguiu os mesmos procedimentos citados para análise por microscopia óptica.

3.3 – Difração de raio-X

Com a finalidade de determinar a estrutura e fases presentes no material foram efetuados ensaios de Difração de raio-X (DRX), utilizando o equipamento Difractômetro de raio-X modelo D8 ADVANCE da BRUKER AXS BRASIL, pertencente ao Laboratório de Difração de Raio-X (LDRX), além de ensaios no equipamento modelo D8 DISCOVER da marca Bruker, pertencente ao laboratório LNDC, PEMM/COPPE-UFRJ.

A partir da análise de raio-X, foi realizada uma quantificação pelo método de Rietveld com a finalidade de determinar a porcentagem de austenita retida presente na amostra. O método de Rietveld é um refinamento de estrutura cristalina utilizando dados da difração de raio-X e a análise quantitativa leva em consideração a concentração em massa das fases presentes. Os parâmetros que serão utilizados na varredura de raios-X estão descritos na tabela a seguir.

Tabela 7 – Parâmetros utilizados na varredura de raios-X para os ensaios realizados tanto na Bruker AXS Brasil quanto na COPPE/UFRJ.

Parâmetros dos ensaios de DRX			
Bruker AXS Brasil		LNDC - COPPE/UFRJ	
Amostra:	S13Cr	Amostra:	S13Cr
Varredura 2 θ :	10-90°	Varredura 2 θ :	40-150°
Velocidade:	2s/step	Velocidade:	0,1s/step
Incremento:	0,02°	Incremento:	0,01°
Radiação:	Cu-K α	Radiação:	Co-K α

3.4 – Ensaios de dureza

3.4.1 – Dureza e Microdureza

Com a finalidade de observar as variações nas propriedades mecânicas no material de base e no tratado, foram efetuados testes de dureza e microdureza Vickers utilizando o equipamento INDENTEC 8187 5LKV A/B, pertencente ao Laboratório de Propriedades Mecânicas, PROPMEC, do PEMM/COPPE – UFRJ. No ensaio de dureza foi aplicada uma carga de 10Kg por 20s para cada indentação. Já no ensaio de microdureza, uma carga de 1Kg foi aplicada pelo tempo de 10s. Foram realizadas 30 indentações em cada amostra tanto para dureza quanto para a microdureza e essas indentações foram efetuadas em linhas paralelas conforme ilustrado na figura a seguir. Os valores de dureza e microdureza foram obtidos diretamente do equipamento utilizado para cada ensaio.

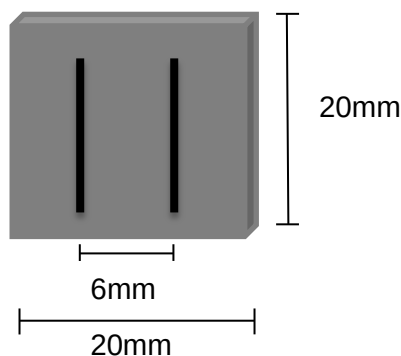


Figura 25 – Desenho ilustrativo indicando os locais onde foram realizadas as indentações nos ensaios de dureza e microdureza.

3.5 – Polarização

O ensaio de polarização é realizado em uma célula onde está presente, o eletrodo de trabalho, que é a amostra do aço S13Cr, o eletrodo de referência (calomelano saturado) e um contra eletrodo de platina. Como eletrólito foi utilizada uma solução de NaCl 3,5% com pH 4, ajustado com ácido acético. As amostras foram previamente embutidas em resina, seguido de lixamento até a lixa de 600 e polimento com pasta de diamante.

Primeiramente é obtido o potencial de circuito aberto (OCP), que representa o potencial de corrosão do material. Em seguida o potencial é variado do valor do OCP até um potencial negativo de -2V, originando a curva de polarização catódica. O valor do potencial é então aumentado gradativamente, passando novamente pelo OCP até alcançar o potencial de +2V, formando assim, a curva de polarização anódica. As análises foram feitas nas amostras 1000Q, T_1 e T_1' , com o intuito de obter um maior conhecimento sobre o comportamento catódico destas amostras.

3.6– Técnicas experimentais para estudar a interação hidrogênio - microestrutura

3.6.1 - Permeação Eletroquímica

Este teste é aplicado a fim de examinar a permeação do hidrogênio através do aço, obtendo os valores da permeabilidade, solubilidade e coeficiente de difusão do hidrogênio no material, o qual será utilizado nos ensaios de hidrogenação. Para realização do ensaio, foram utilizados dois potenciostatos, um no modo galvanostático (geração) e outro no modo potenciostático (detecção), além de uma célula eletroquímica composta por dois compartimentos: um referente ao lado catódico, lado voltado para a geração de hidrogênio, onde foi utilizada uma solução de NaCl 3,5% com pH 4 e uma corrente catódica de 20 mA foi aplicada e outro compartimento, referente ao lado anódico, lado de detecção do hidrogênio permeado, onde a solução utilizada foi NaOH 0,1 M.

O ensaio consistiu de duas etapas de permeação (permeação e repermeação). Durante a primeira etapa, quando o fluxo de hidrogênio atingiu o estado estacionário, a geração de hidrogênio foi interrompida e com isso, todo o hidrogênio difusível ou aprisionado fracamente foi desorvido do material. Após completa desorção (fluxo tendendo a zero), uma nova etapa de permeação é iniciada na mesma amostra e nas mesmas condições (repermeação), sendo obtidas ao final, duas curvas.

As amostras com dimensões 20 x 20 x 1 mm mostradas na figura 24, foram lixadas para redução da espessura até aproximadamente 0,5 mm e preparadas seguindo a sequência de lixamento e polimento citada em Microscopia Óptica. A figura 26 ilustra o equipamento utilizado para o presente ensaio.



Figura 26 – Equipamento para ensaio de permeação eletroquímica.

3.6.2 – Hidrogenação eletrolítica

Para os ensaios de hidrogenação por carregamento catódico, foi utilizado como anodo a platina e como eletrólito, NaCl 3,5% com pH 4 ajustado com ácido acético. A densidade de corrente e o tempo de ensaio foram previamente determinados através de ensaios de permeação eletroquímica, sendo estes de 45 mA/cm^2 e 7 dias, respectivamente. Na realidade, o tempo para a saturação de hidrogênio no material obtido através do ensaio de permeação foi calculado em aproximadamente 100 dias. Como esse tempo fica inviável para a realização dos ensaios, foi estipulado o tempo de 7 dias para as hidrogenações. A solução utilizada foi definida com a finalidade de reproduzir as condições as quais o tubo de aço sem costura é exposto quando em serviço e para garantir a eficiência dessa solução durante os setes dias de ensaio, a mesma foi trocada a cada dois dias. Para cada condição foram realizados, em média, três ensaios para uma melhor e mais precisa análise dos efeitos do hidrogênio nas amostras.

Antes da hidrogenação, as amostras foram previamente lixadas, com lixas d'água variando de 100 a 1200 e polimento, utilizando pasta de diamante de 6, 3 e $1 \mu\text{m}$. A figura 27 apresenta a célula utilizada para o ensaio.



Figura 27 – Desenho esquemático de uma célula eletrolítica.

3.6.3 – Hidrogenação sob tensão

Este ensaio consiste na aplicação de uma tensão constante durante a hidrogenação do corpo de prova, produzindo uma deformação elástica constante durante todo o tempo de ensaio. Para isto, foi utilizada uma célula de vidro com um anel metálico acoplado conforme mostrado na figura 28. Dentro da célula foi imerso um corpo de prova, devidamente preparado, em uma solução de NaCl 3,5% com pH 4 ajustado com ácido acético, juntamente com uma platina com a função de anodo. Uma densidade de corrente de $45\text{mA}/\text{cm}^2$ foi aplicada, assim como uma tensão constante, equivalente a 50% da tensão limite de escoamento do material. Da mesma forma que o ensaio de hidrogenação eletrolítica, este ensaio teve duração de 7 dias, sendo a solução trocada a cada 2 dias. O tempo igual a 7 dias foi calculado de modo a atingir uma concentração de hidrogênio em uma parte significativa da espessura do corpo de prova.

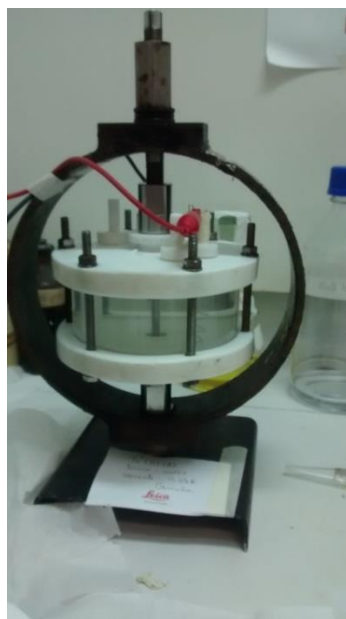


Figura 28 – Ilustração do ensaio de hidrogenação sob tensão.

Passado o tempo necessário para atingir o limite de solubilidade de hidrogênio no material, o ensaio foi interrompido e um teste de tração uniaxial foi realizado, com o objetivo de averiguar os danos causados pelo hidrogênio, durante o constante tracionamento, nas propriedades mecânicas.

3.6.4 - Tração Uniaxial

Ensaio de tração uniaxial foram realizados nas amostras tratadas T_1 e T_1' sem a presença de hidrogênio e após ensaios de hidrogenação, com a finalidade de observar o efeito produzido pelo hidrogênio nas propriedades mecânicas do material. Os testes foram feitos na temperatura ambiente e com taxa de deformação de $5,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, no equipamento EMIC pertencente ao Laboratório de Propriedades Mecânicas, PROPMEC do PEMM/COPPE – UFRJ, apresentado na figura a seguir. Após os ensaios, as superfícies de fratura foram observadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Foram realizados, em média, três ensaios de tração para cada condição de hidrogenação utilizada.



Figura 29 – Equipamento EMIC para ensaio de tração.

3.6.5 – Espectroscopia de Dessorção Térmica Programada (TDS)

Os ensaios de TDS foram realizados nas amostras 1000Q (somente temperada), T_1 (com revenimento simples) e T_1' (com duplo revenimento) previamente hidrogenadas via carregamento catódico, em solução NaCl 3,5% pH 4, densidade de corrente de 45mA/cm^2 , pelo tempo necessário para atingir a saturação de hidrogênio de cada amostra. O objetivo deste ensaio foi quantificar o hidrogênio presente nas amostras e definir a forma e possíveis sítios aprisionadores onde esse hidrogênio pode estar aprisionado.

O equipamento é composto por um reator de quartzo, um espectrômetro de massa quadrupolar e uma bomba de vácuo turbomolecular. Para a realização do ensaio, a amostra previamente hidrogenada foi inserida no reator de quartzo, uma purga foi realizada com o gás inerte He e em seguida iniciou-se o aquecimento até 650°C a uma taxa de aquecimento de 6°C/min para que a dessorção ocorresse. Os gases dessorvidos da amostra são conduzidos com o auxílio do gás He ao espectrômetro de massa e o hidrogênio presente é identificado através da bomba de íons. A figura 30 representa o equipamento para o presente ensaio, pertencente ao laboratório de propriedades Mecânicas, PROPMEC, do PEMM/COPPE- UFRJ.



Figura 30 – Equipamento para ensaio TDS.

3.6.6 - Hidrogenação com saturação de H_2S em solução salina

Esta hidrogenação consistiu na imersão da área útil do corpo de prova de tração em uma solução salina saturada com H_2S por um período de 7 dias. Primeiramente, uma solução de NaCl 3,5% com pH 4 foi desaerada com argônio por um período de 1h/L, seguido por saturação com 100% de H_2S por 1h30'/L. Essa solução foi então adicionada a célula de hidrogenação, dando início ao ensaio. Durante os 7 dias de ensaio, a solução foi constantemente borbulhada com H_2S , com a finalidade de manter a saturação da mesma. A figura 31 mostra as células utilizadas para esta hidrogenação, as quais foram instaladas em capelas com exaustão forçada. Este ensaio foi realizado na empresa Vallourec Tubos do Brasil, situada em Belo Horizonte, Minas Gerais.



Figura 31 – Célula utilizada para o ensaio de hidrogenação com H_2S .

3.6.7 - Hidrogenação sob tensão com H_2S

No ensaio de hidrogenação sob tensão, assim como o ensaio de hidrogenação com H_2S , foi utilizada uma solução de NaCl 3,5% com pH 4, previamente desaerada e saturada com H_2S . Uma tensão equivalente a 50% da tensão limite de escoamento do material foi aplicada e o ensaio teve duração de 7 dias. O tempo de ensaio foi determinado com base no tempo utilizado para as hidrogenações por carregamento catódico, isto para uma melhor comparação entre os tipos de ensaio. A figura a seguir ilustra a célula utilizada no presente ensaio.

Imediatamente após os ensaios, tanto de hidrogenação quanto de hidrogenação sob tensão, ambos com H_2S , foram realizados testes de tração uniaxial nos corpos de prova. Estes testes foram efetuados na empresa Vallourec Tubos do Brasil.



Figura 32 – Células de hidrogenação sob tensão com H_2S .

A figura 33 mostra um fluxograma, onde são apresentados os tratamentos térmicos e ensaios realizados no aço S13Cr. O objetivo deste fluxograma foi mostrar com maior clareza o que foi efetuado em cada amostra estudada.

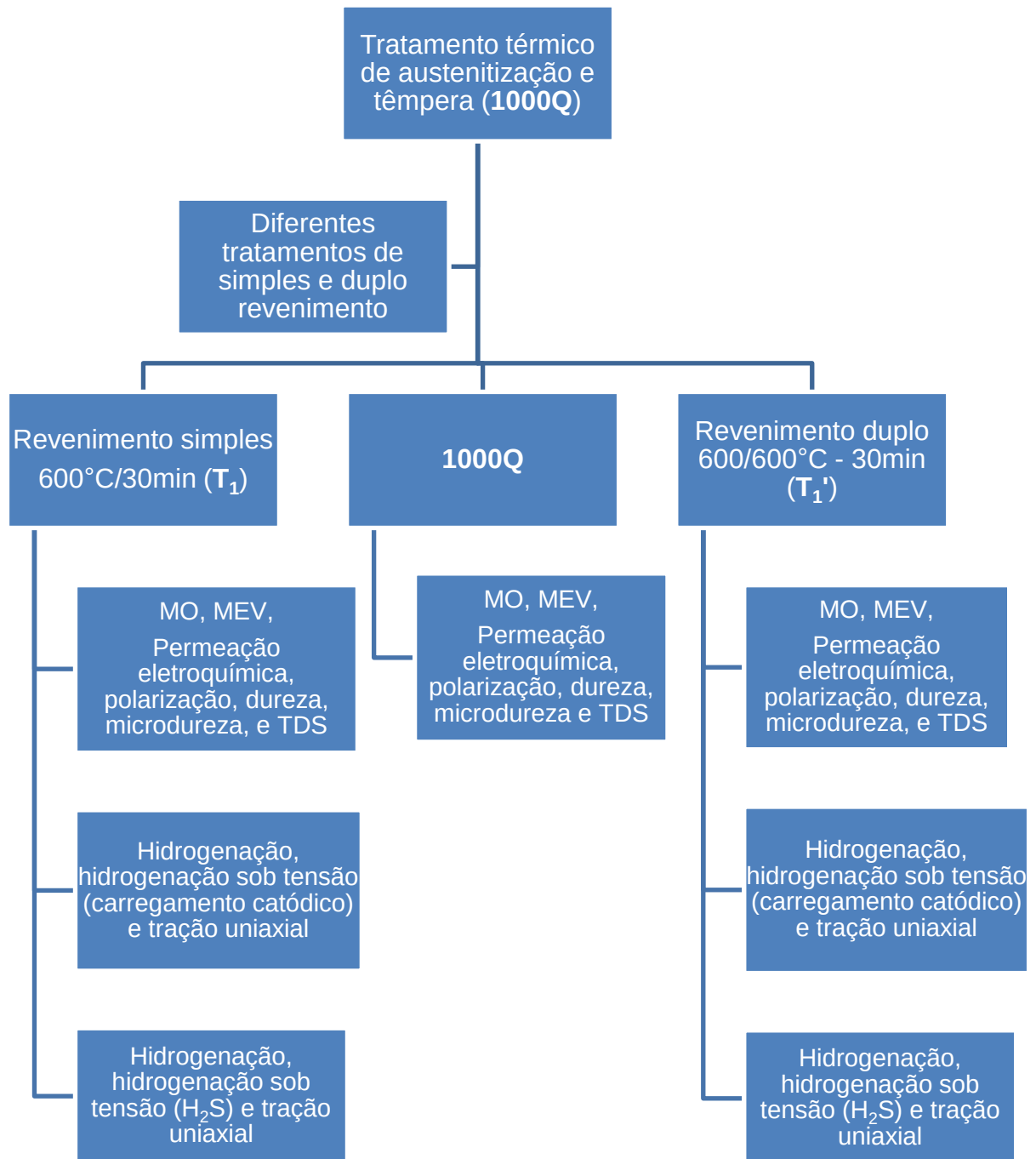


Figura 33 – Fluxograma referente a todos os ensaios realizados em cada amostra do aço S13Cr.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Definição das condições de tratamento térmico

Com a finalidade de determinar as condições de tratamento térmico de revenimento a serem utilizados no presente trabalho, foram realizados diferentes tratamentos de revenimento no aço S13Cr após austenitizado e temperado (1000Q). As amostras tratadas foram analisadas por difração de raio-X seguido pela quantificação através do método de Rietveld, com o propósito de determinar a quantidade de austenita retida presente no material e assim, determinar os tratamentos a serem empregados.

Primeiramente, foram efetuados os tratamentos de revenimento simples, tratamentos denominados T_1 e T_2 . Ambos os revenimentos foram realizados em temperaturas acima de Ac_1 , com a finalidade de formar austenita retida. As condições dos tratamentos térmicos de revenimento realizados, estão apresentadas na tabela 8, assim como a quantificação da austenita efetuada pelo método de Rietveld. A figura 34 apresenta o difratograma dessas amostras. A análise das mesmas foi realizada na Bruker AXS Brasil, utilizando radiação de Cu. Observa-se a presença dos picos referentes à martensita revenida e à austenita retida. A análise quantitativa pelo método de Rietveld determinou uma quantidade de austenita retida de 2,94% para amostra T_1 e 3,33% para a amostra T_2 , como mostrado na tabela 8.

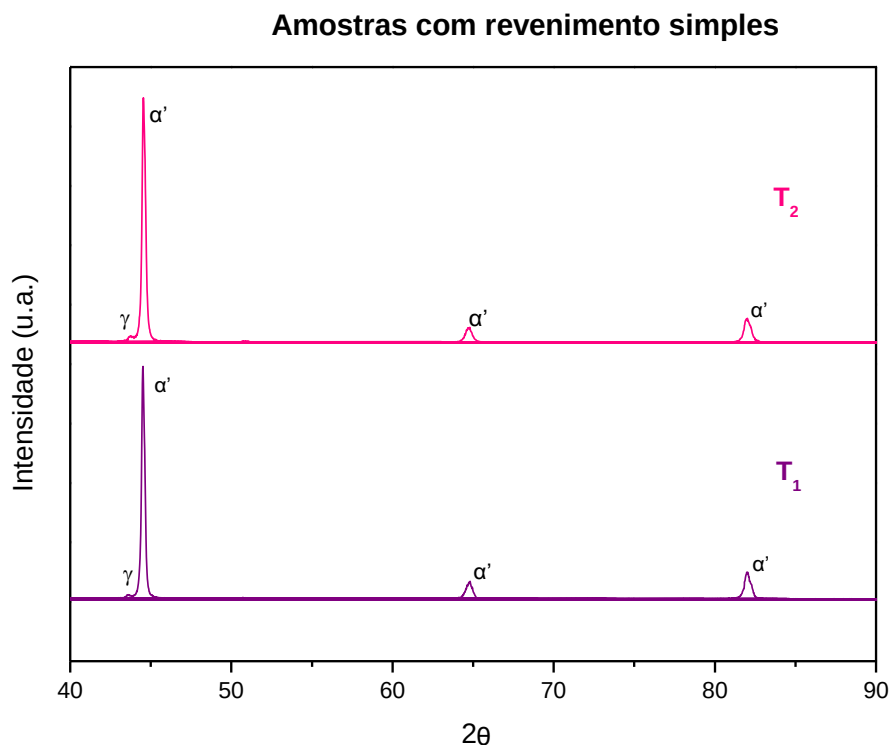


Figura 34 – Difratograma referente às amostras tratadas com revenimento simples.
Radiação Cu.

Tabela 8: Condições de tratamento térmico das amostras com revenimento simples, juntamente com a quantificação realizada pelo método de Rietveld.

Amostras (Revenimento Simples)	Condições de tratamento térmico - revenimento	% γ retida
T ₁	600°C – 30 min Resfriamento ao ar	2,94%
T ₂	640°C – 30 min Resfriamento ao ar	3,33%

Esse resultado nos mostrou que ambas as amostras apresentavam quantidades muito semelhante de austenita retida e um estudo destas, não nos traria informações relevantes sobre o papel da austenita retida nos fenômenos de fragilização pelo hidrogênio. Sendo assim, tratamentos térmicos de duplo revenimento foram, então, efetuados e em seguida também analisados por difração de raio-x e quantificado por Rietveld. Estes ensaios foram executadas no laboratório LNDC/COPPE-UFRJ, utilizando radiação de Co.

As amostras duplo revenidas foram denominadas T₁', T₂', T₃' e as condições de tratamento térmico de revenimento empregadas são apresentadas na tabela 9, juntamente com a quantificação da austenita realizada pelo método de Rietveld.

Na figura 35 são apresentados os difratogramas dessas amostras tratadas com duplo revenimento, além do difratograma da amostra somente temperada (1000Q). Na amostra 1000Q são observados os picos referentes a martensita. Nas demais amostras, os picos encontrados são os da martensita revenida e os da austenita retida. Pico do TiN também foi observado em algumas amostras.

Analisando a tabela 9, observa-se uma quantidade de aproximadamente 6% de austenita retida para a amostra T₁', 12% para a amostra T₂' e 5% para a amostra T₃'. A redução no teor de austenita retida com o aumento da temperatura se deve ao fato da austenita denominada reversa perder a estabilidade em altas temperaturas e se transformar em martensita durante o resfriamento.

Em posse destes resultados, foram definidas as condições a serem utilizadas neste estudo, sendo elas:

- ✓ Tratamento térmico de revenimento simples na temperatura de 600°C, amostra T₁, contendo aproximadamente 3% de austenita retida.
- ✓ Tratamento térmico de revenimento duplo nas temperaturas de 600/600°C, amostra T₁', contendo aproximadamente 6% de austenita retida.

A escolha destas condições foi baseada no objetivo de não ter significativa diferença no tratamento térmico utilizado, para que uma satisfatória comparação fosse realizada. Sendo

assim, foi determinado que seriam utilizadas as amostras com a mesma temperatura de revenimento, somente com a variação de simples para duplo revenimento, apresentando estas, uma quantidade de austenita retida suficiente para uma adequada comparação.

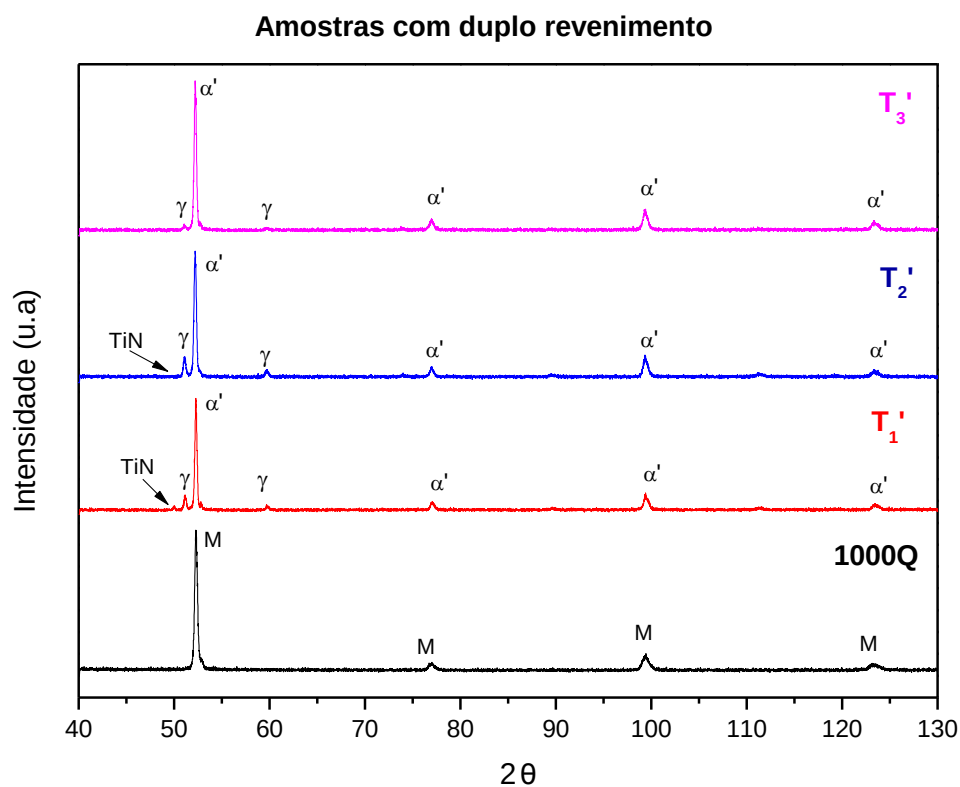


Figura 35 – Difratoograma das amostras tratadas com duplo revenimento. Radiação Co.

Tabela 9 – Condições dos tratamentos térmicos de revenimento realizados, juntamente com a quantificação realizada pelo método de Rietveld das amostras com duplo revenimento.

Amostras (duplo revenimento)	Condições de tratamento térmico - revenimento	% de γ retida
T ₁ '	600/600°C – ambos por 30min. Resfriamento ao ar	5,77
T ₂ '	640/600°C – ambos por 30min. Resfriamento ao ar	11,69
T ₃ '	660/600°C – ambos por 30min. Resfriamento ao ar	4,7

4.2 – Análise Metalográfica

4.2.1 – Microscopia Óptica

➤ Amostra **1000Q**

A figura 36 mostra as micrografias obtidas por microscopia óptica da amostra 1000Q nos aumentos de 200 e 500x. Observa-se uma microestrutura tipicamente martensítica com a presença de precipitados coalescidos dispersos por toda a matriz. Esses precipitados com morfologia, em geral, retangular, são definidos como TiN, segundo a literatura [12].

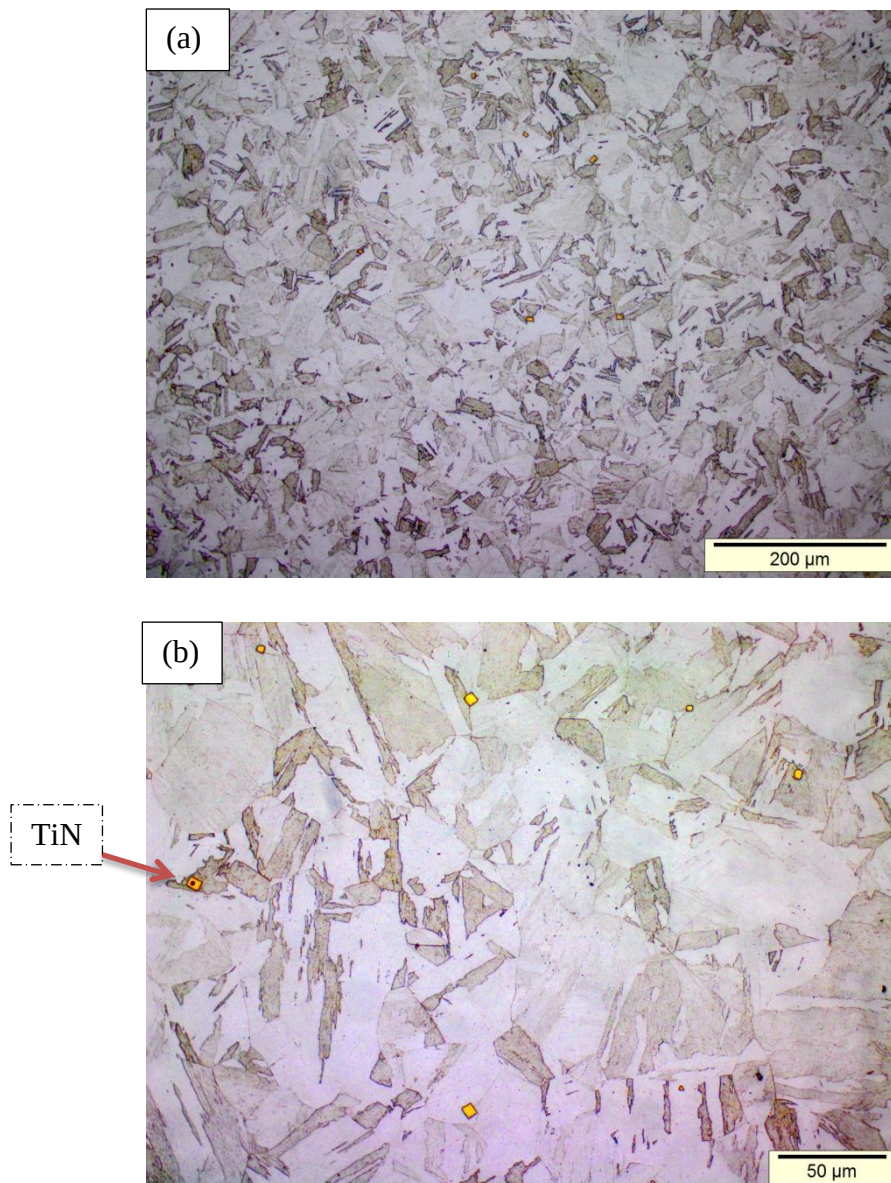


Figura 36 - Microscopia óptica da amostra 1000Q. (a) 200x (b) 500x. Ataque: Villela 3.

➤ Amostra T_1 (revenimento simples)

A figura a seguir mostra as micrografias referentes à amostra com revenimento simples, nos aumentos de 500 e 1000X. Observa-se uma microestrutura composta por martensita revenida e austenita retida. Precipitados TiN também são observados ao longo de toda a matriz.

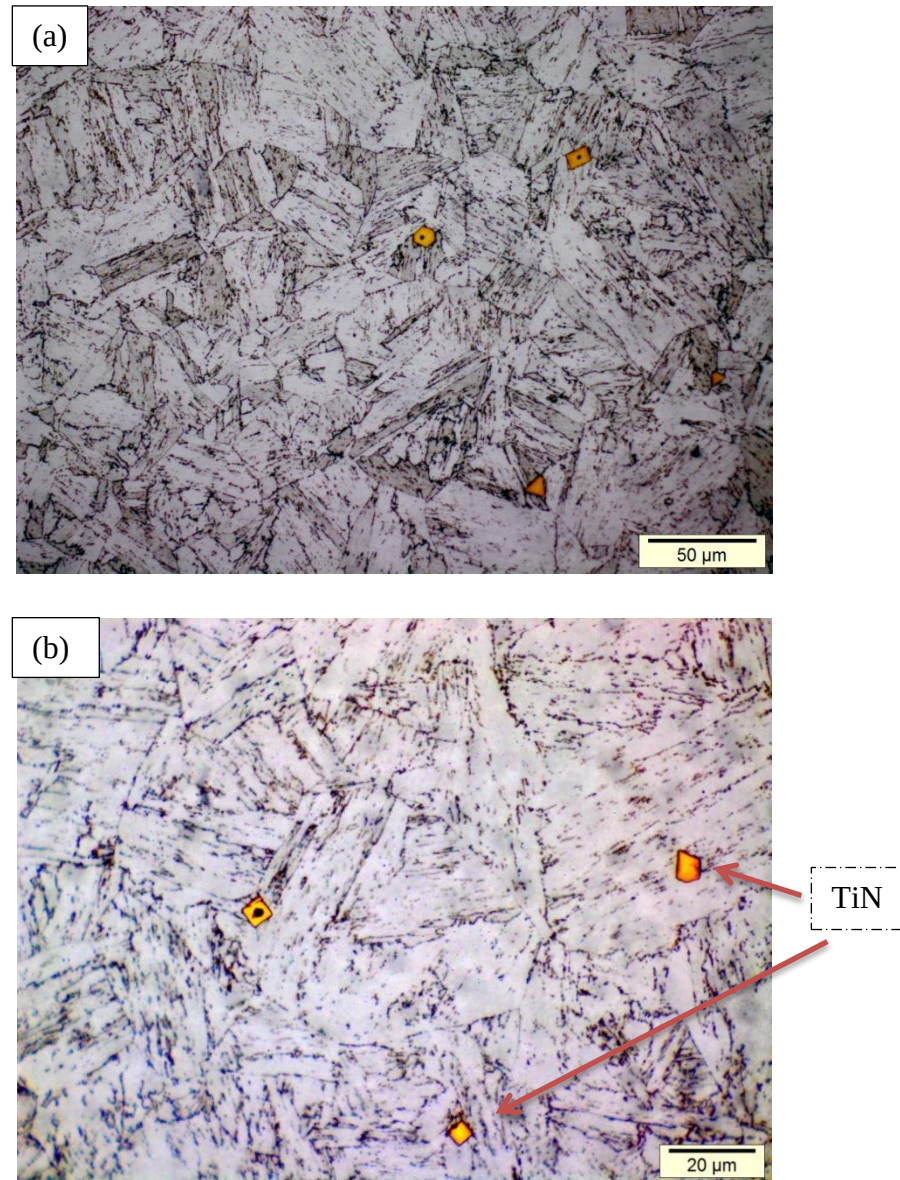


Figura 37 - Microscopia óptica da amostra T_1 . (a) 500x e (b) 1000x. Ataque: Villela 3.

➤ Amostra T_1' (revenimento duplo)

Na figura 38 é apresentada a micrografia da amostra com duplo revenimento. Analisando, observa-se uma microestrutura composta também por martensita revenida e austenita retida. Precipitados TiN coalescidos também são verificados ao longo de toda a matriz martensítica. Estes precipitados são formados em altas temperaturas, no aço ainda fundido, estando este presente igualmente em todas as amostras utilizadas neste trabalho. Nenhuma alteração na morfologia e tamanho desses precipitados foi observada durante os tratamentos de revenimento.

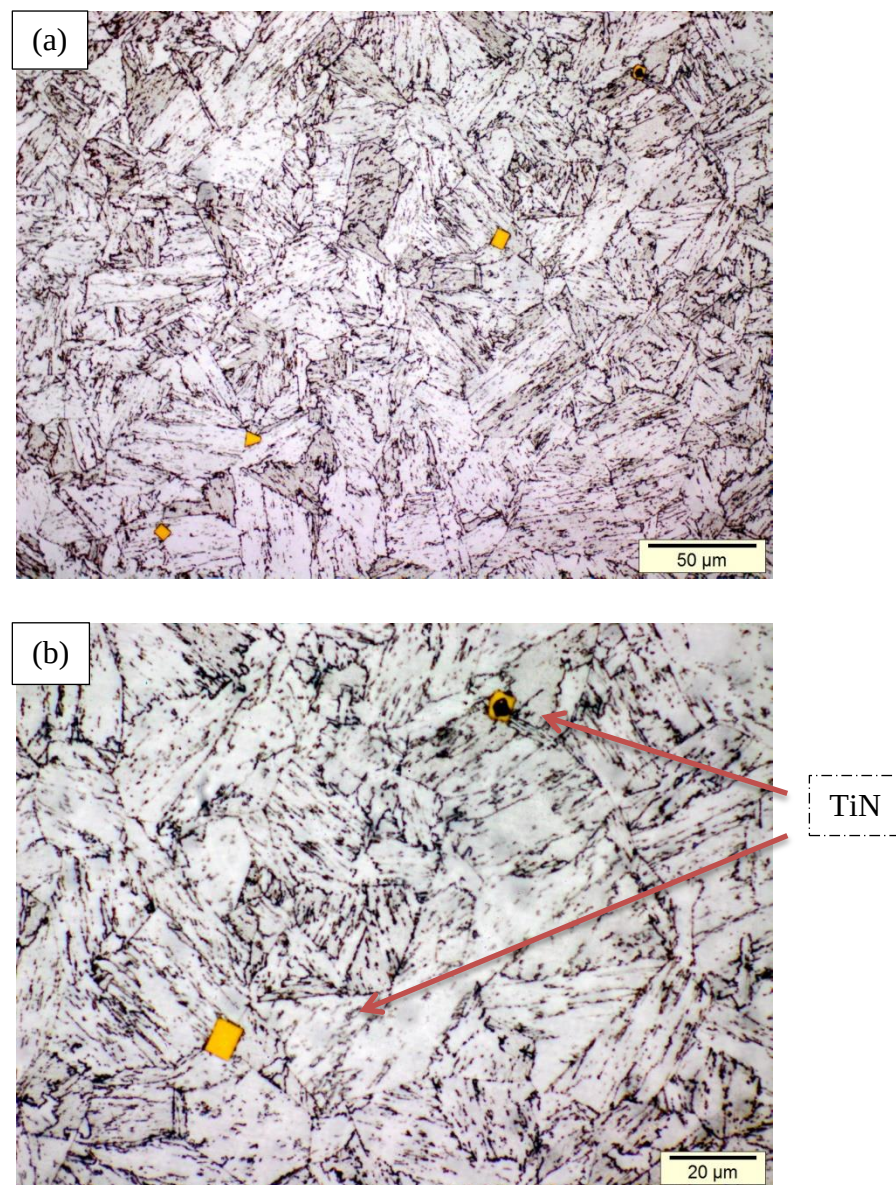


Figura 38 - Microscopia óptica da amostra T_1' . (a) 500x e (b) 1000x. Ataque: Villela 3.

4.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

➤ Amostra **1000Q**

A figura 39 (a) e (b) mostra a micrografia do aço S13Cr como temperado (1000Q). Observa-se uma microestrutura composta por pacotes de ripas de martensita com precipitados do tipo TiN dispersos aleatoriamente pela matriz martensítica.

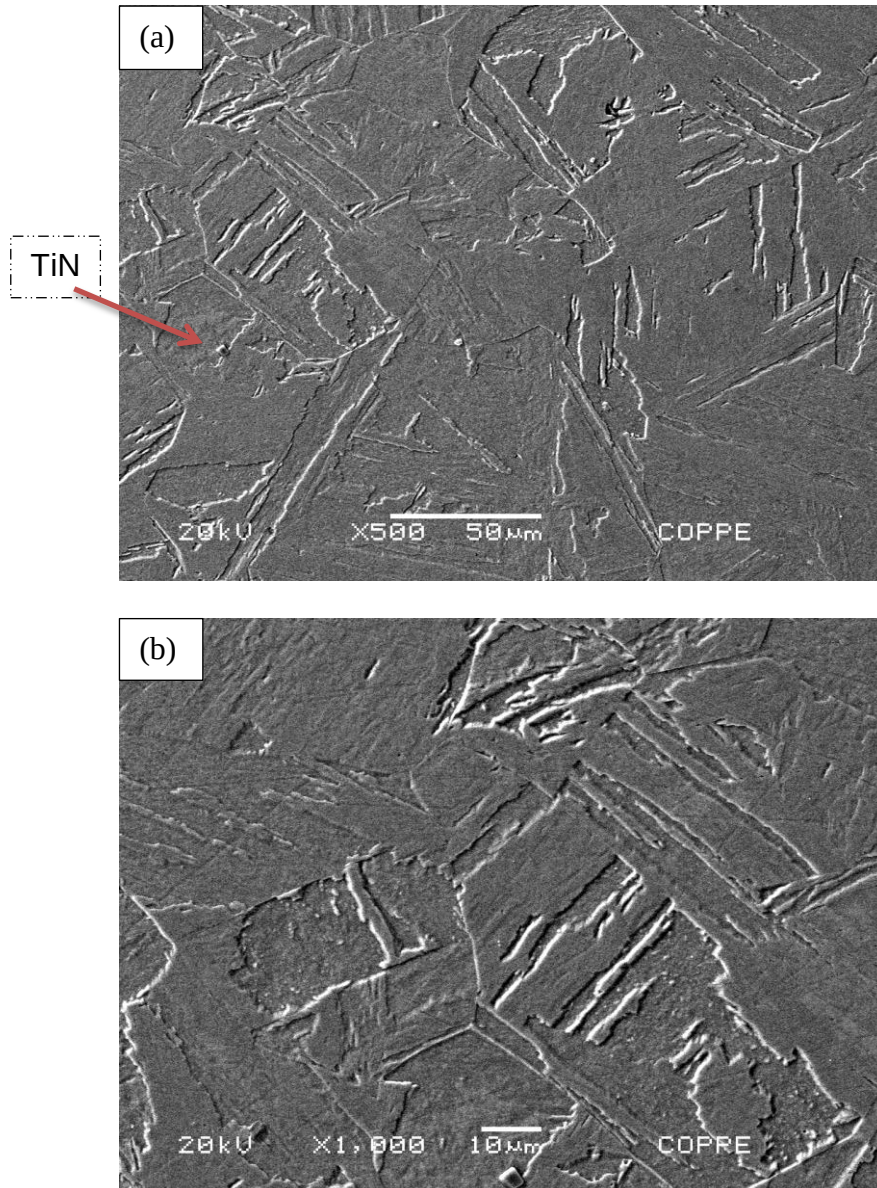
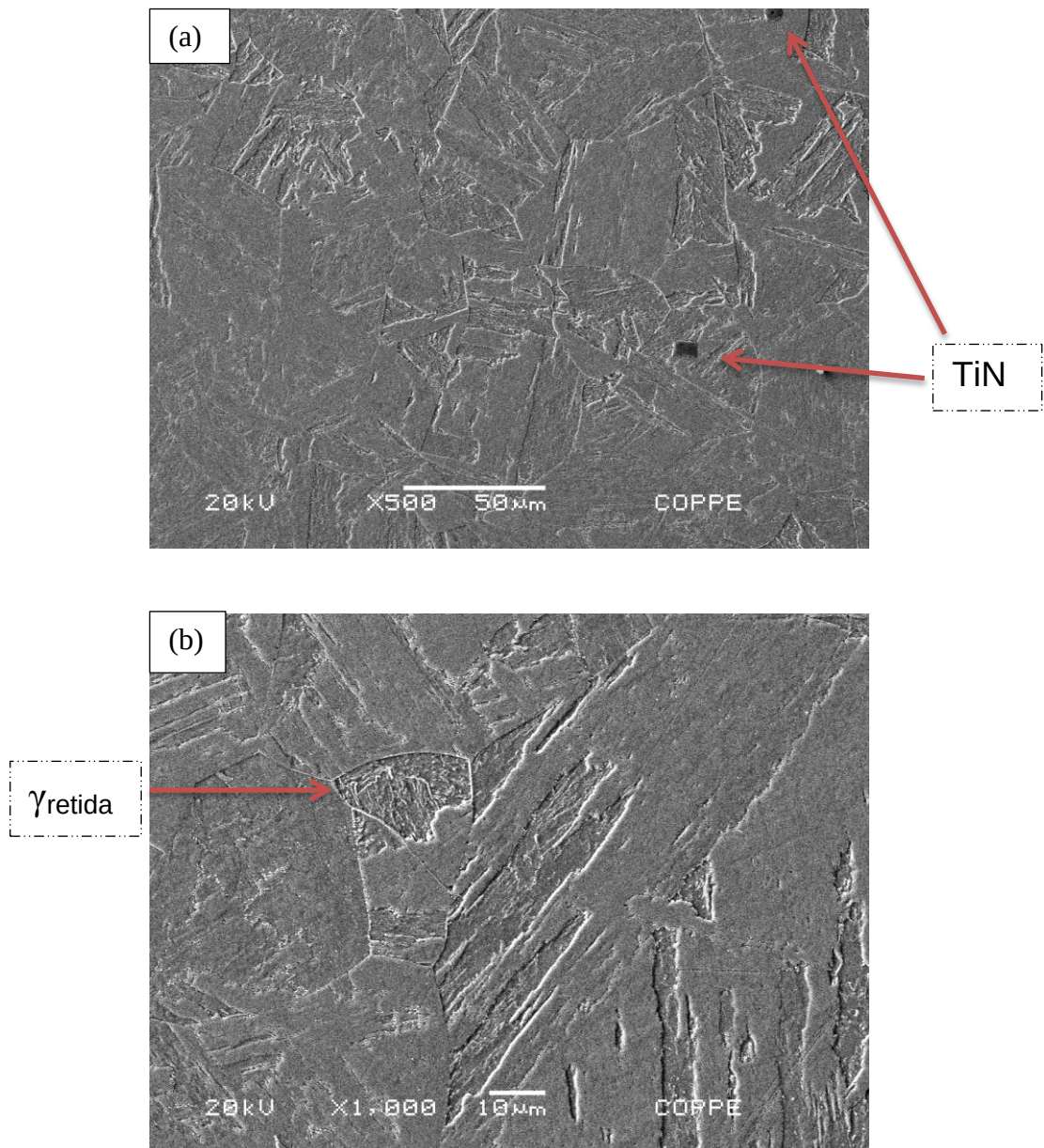


Figura 39 - Micrografia da amostra como temperada. (a) 500x e (b) 1000x. Ataque: Villela 3.

➤ Amostra T_1 (revenimento simples)

Micrografia do aço temperado e revenido a temperatura T_1 é mostrada na figura 40. Observa-se uma microestrutura de martensita revenida com certa quantidade de austenita retida nos contornos das ripas de martensita e distribuída finamente pela matriz martensítica. Precipitados TiN também são observados na matriz martensítica.



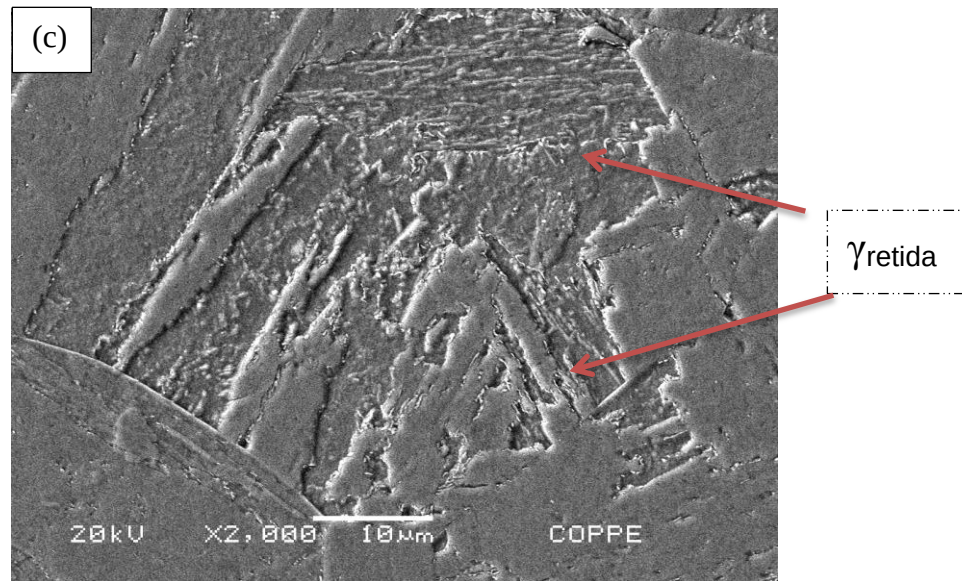
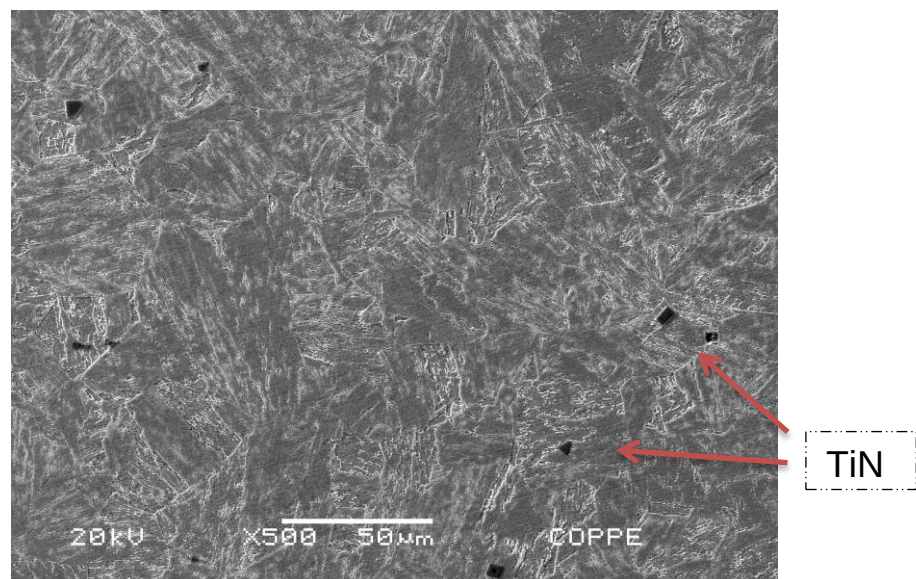


Figura 40 – Micrografias da amostra temperada revenida, T_1 . (a) 500x, (b) 1000x e (c) 2000x. Ataque: Villela 3.

➤ Amostra T_1' (revenimento duplo)

A figura 41 mostra as micrografias da amostra T_1' . Observa-se uma microestrutura composta por martensita revenida e austenita retida finamente dispersa nas ripas da martensita. Nota-se a presença de uma maior quantidade de austenita retida em comparação a amostra T_1 e esta austenita encontra-se tão finamente dispersa pela martensita, que as imagens obtidas por MEV aparentam estar fora de foco, porém não estão. Análise por EDS da matriz do aço S13Cr e dos precipitados presentes estão mostrados na figura 42.



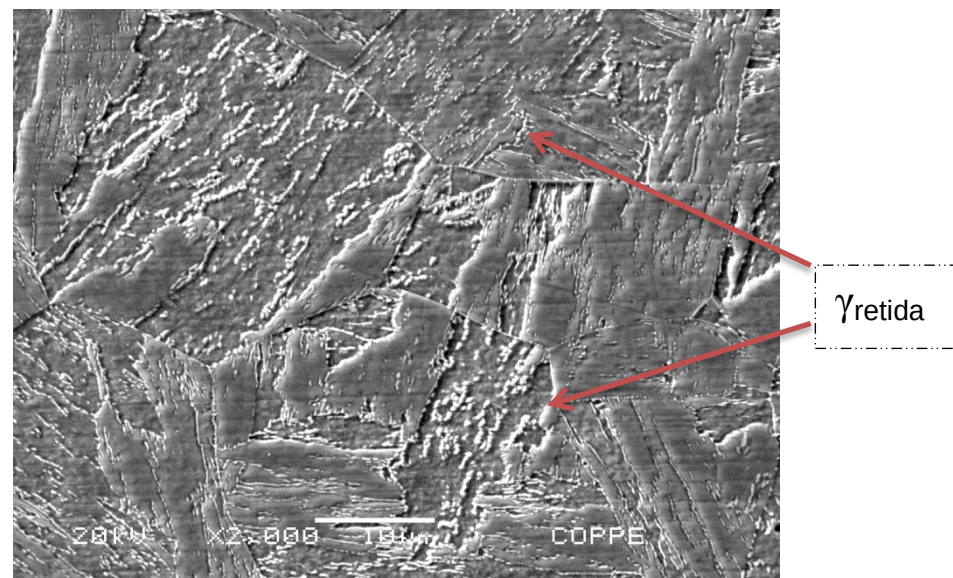
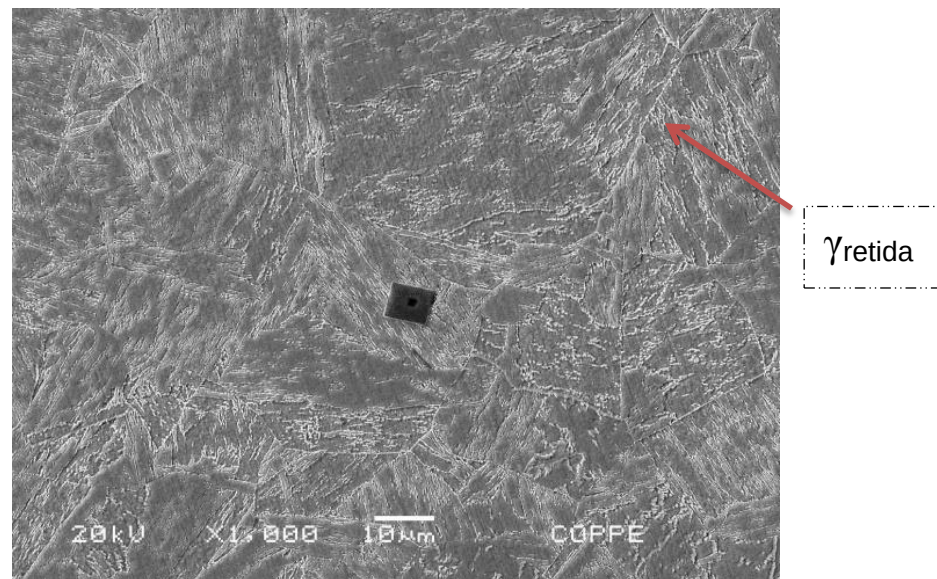
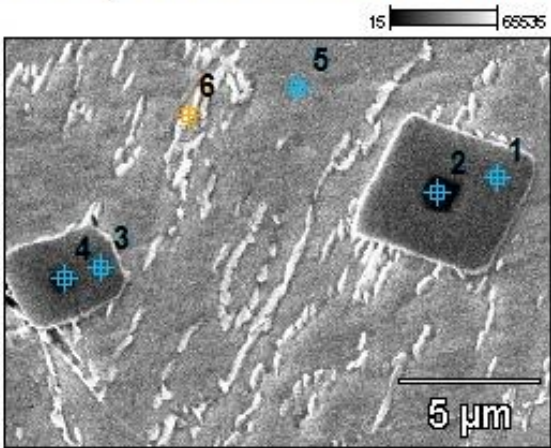


Figura 41– Micrografia da amostra T_1' . (a) 500x, (b) 1000x e (c) 2000x. Ataque: Villela 3.

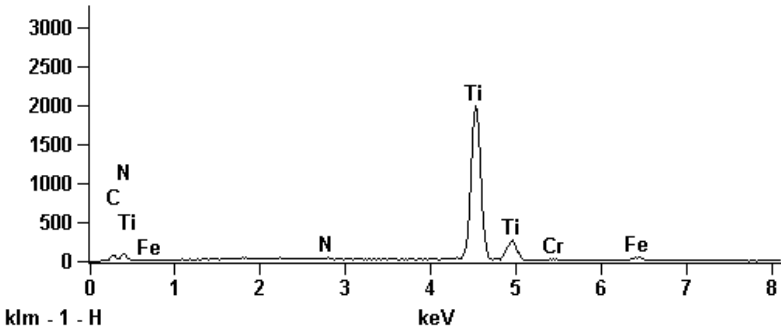
Na análise por EDS, os pontos 5 e 6 referem-se à matriz martensítica e a austenita retida, respectivamente. Observa-se a presença dos elementos Fe, Cr, Mo e Ni conforme o esperado. Não há diferença entre o EDS dos pontos 5 e 6, indicando que não foi possível uma análise somente da austenita retida e sim de uma região, englobando tanto a austenita como a martensita. Os pontos 1, 2, 3 e 4 estão relacionados aos precipitados encontrados na matriz martensítica. O EDS dos pontos 1 e 3 apresentam o pico do Ti e do N, além do pico C, não fazendo distinção entre TiN e TiC, entretando, com base na literatura, estes precipitados encontrados neste aço, são os TiN. Precipitados TiC também podem estar

presente nestas amostras, entretando não são observados no MEV, devido ao pequeno tamanho.

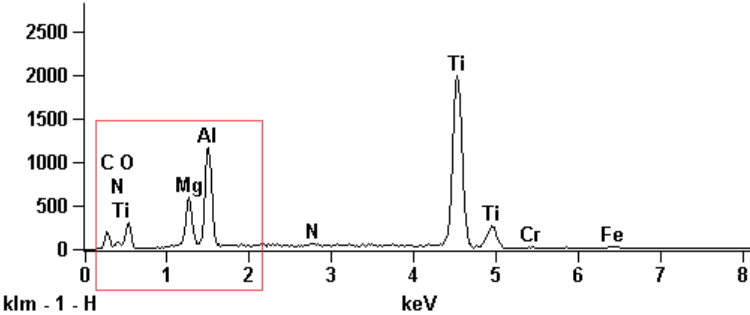
Micrografia da amostra T1' - 6500X



T1' 6500x pt 1



T1' 6500x pt 2



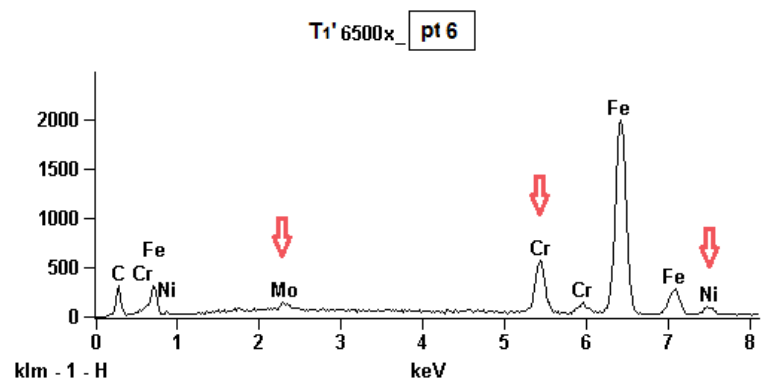
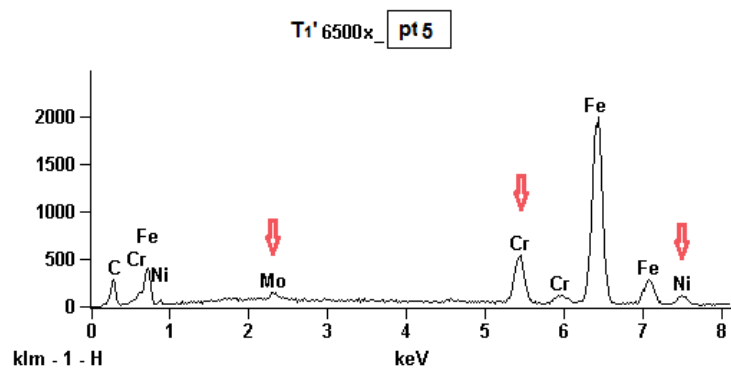
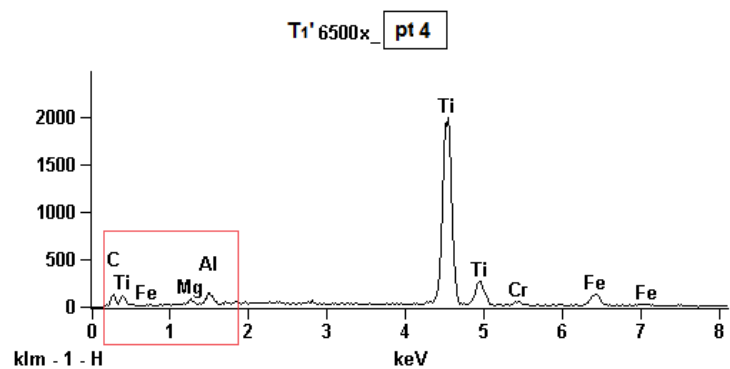
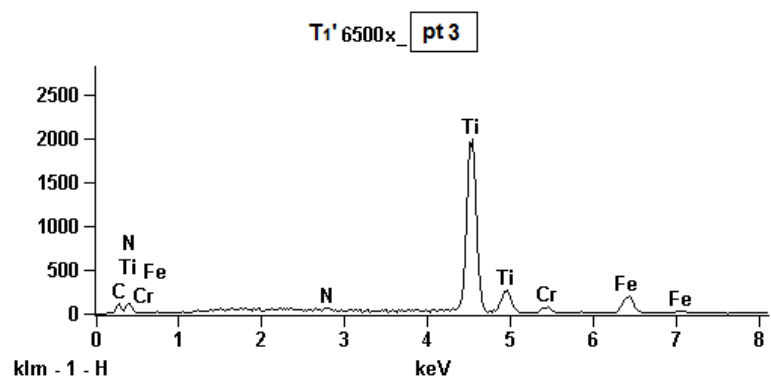


Figura 42 – Análise por EDS da matriz martensítica revenida e dos precipitados encontrados

Nos pontos 2 e 4, além dos picos referentes ao Ti, N e C, foram observados os elementos O, Mg e Al, indicando a presença de óxidos compostos por Al e Mg. Estas observações serão discutidas com base em trabalhos encontrados na literatura.

Michelic *et al.*[66] estudaram a caracterização do TiN, TiC e do Ti(C,N) em um aço cromo ferrítico. Estes precipitados são formados devido à adição do Ti, o qual é um elemento estabilizador, adicionado para evitar a precipitação do cromo e consequente perda da resistência à corrosão. O titânio é adicionado no aço fundido e sua precipitação na forma de nitreto, ocorre de forma homogênea, devido à alta força motriz para precipitação e de forma heterogênea, devido à baixa força motriz para a precipitação. Os autores mostraram que a forma como ocorre a precipitação é fundamental para entender os diferentes tipos de TiN encontrados no aço. Foram encontrados quatro tipos diferentes e os mesmos, juntamente com o TiC e do Ti(C,N), são mostrados na figura a seguir.

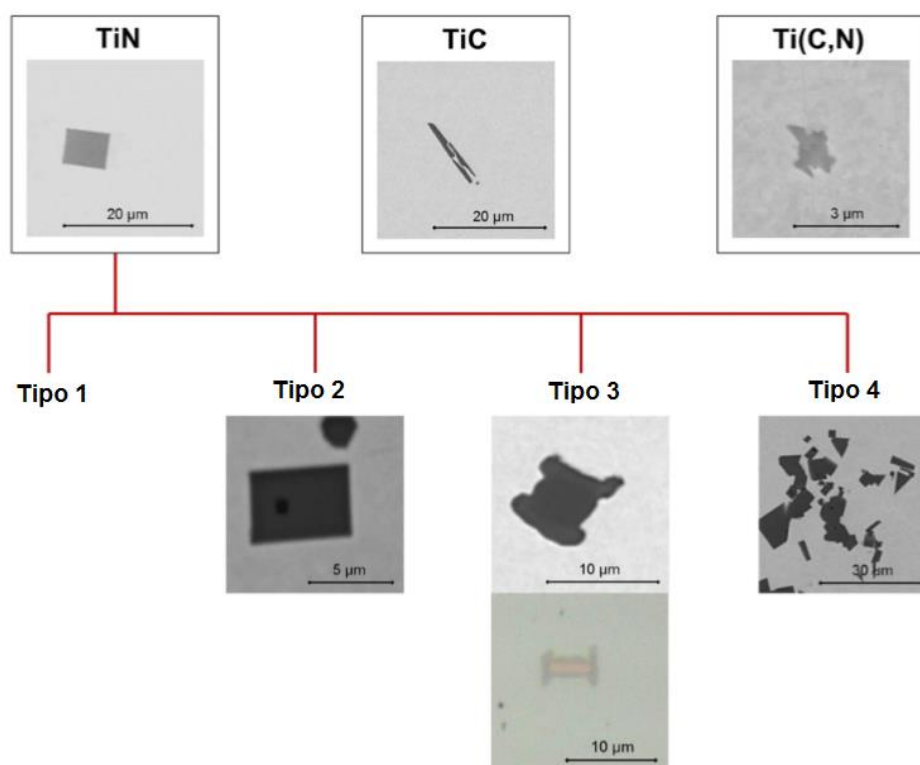


Figura 43 - Tipos de precipitados encontrados nos aços estabilizados com Ti. Adaptado de [66].

O TiN do tipo 1 mostrado na figura, refere-se ao TiN puro, formado por nucleação homogênea.

O TiN do tipo 2 está relacionado com o TiN com um núcleo de óxido (em certos casos, sulfetos ou oxi-sulfetos). Neste caso, esses precipitados são formados por nucleação heterogênea a partir do óxido. Diferentes inclusões não metálicas podem atuar como potenciais sítios de nucleação. Os autores encontraram núcleos formados por CaO, SiO₂, MgS e MgO.

O TiN do tipo 3 é o TiN atuando como sítio de nucleação, formando ao seu redor TiC ou Ti(C,N), algumas vezes combinado com certa quantidade de Nb.

O TiN do tipo 4 refere-se ao TiN clusters, aglomerados de TiN. Os TiN que precipitam de forma tardia, durante o resfriamento, tendem a se aglomerar.

A figura 44 mostra os diferentes tipos de núcleos que podem ser encontrados no TiN. Sendo eles, óxidos, com morfologia redonda e sulfetos, com morfologia quadrada.

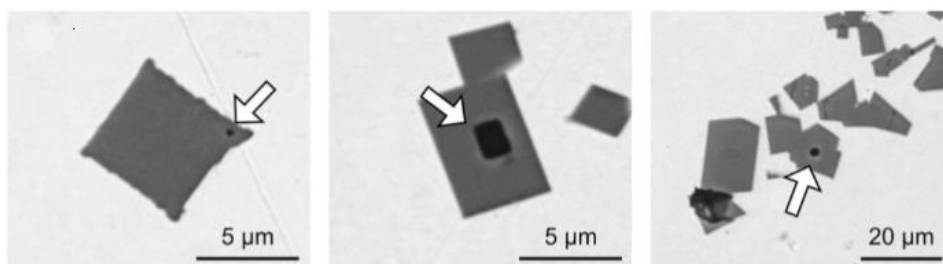


Figura 44 – Precipitados TiN com núcleos de óxidos e sulfetos. Adaptado de [66]

Baseado nas informações adquiridas na literatura, nas amostras do aço S13Cr estudadas no atual trabalho foram encontrados os TiN do tipo 1, 2 e 4, conforme apresentado na figura 45. Enfatizando o TiN do tipo 2 presente nas amostras, as análises por EDS mostraram que o núcleo é composto por óxidos de alumínio e magnésio, sendo esta inclusão não metálica, o sítio de nucleação heterogênea, a partir do qual o TiN precipitou.

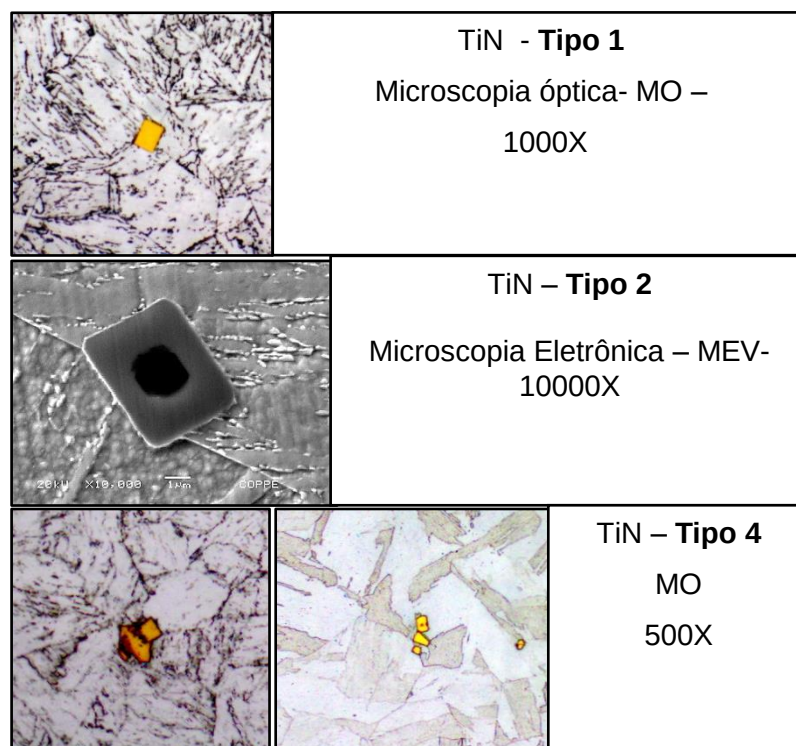


Figura 45 – Variações do precipitado TiN observadas nas amostras analisadas por MO e MEV.

4.3 - Difração de raio-X

A difração de raio-X das amostras 1000Q, T_1 e T_1' é apresentada na figura a seguir. Esses ensaios foram realizados com radiação de Co- $K\alpha$ ($\lambda=1,78 \text{ \AA}$). Um ensaio com uma varredura 2θ menor e mais lenta, de 48 à 60° com $1s/step$, foi realizada com o intuito de definir melhor os picos referentes à austenita, ao TiN e à martensita e o difratograma dessa varredura também é mostrado na figura a seguir.

São observados, nas amostras revenidas T_1 e T_1' , os picos referentes à austenita retida, à martensita revenida e ao TiN, conforme indicado nos difratogramas. Um pico em aproximadamente 53° foi observado em todas as amostras e este, corresponde a uma martensita cuja composição química difere da composição da martensita obtida durante a têmpera e o revenimento. A figura 47 (a) apresenta o difratograma padrão obtido através do DRX, mostrando esta martensita.

Analisando a amostra 1000Q, observa-se que o pico da martensita coincide com o pico da ferrita (α). Isto ocorre, pois esta martensita, devido ao baixo teor de carbono,

apresenta uma baixa tetragonalidade, sendo assim, parâmetros de rede da ferrita não diferem dos parâmetros de rede da martensita e os picos coincidem.

A figura 47 (b) apresenta o difratograma padrão do precipitado TiN, obtido através do programa Powdercell, mostrando os picos referentes à esse precipitado.

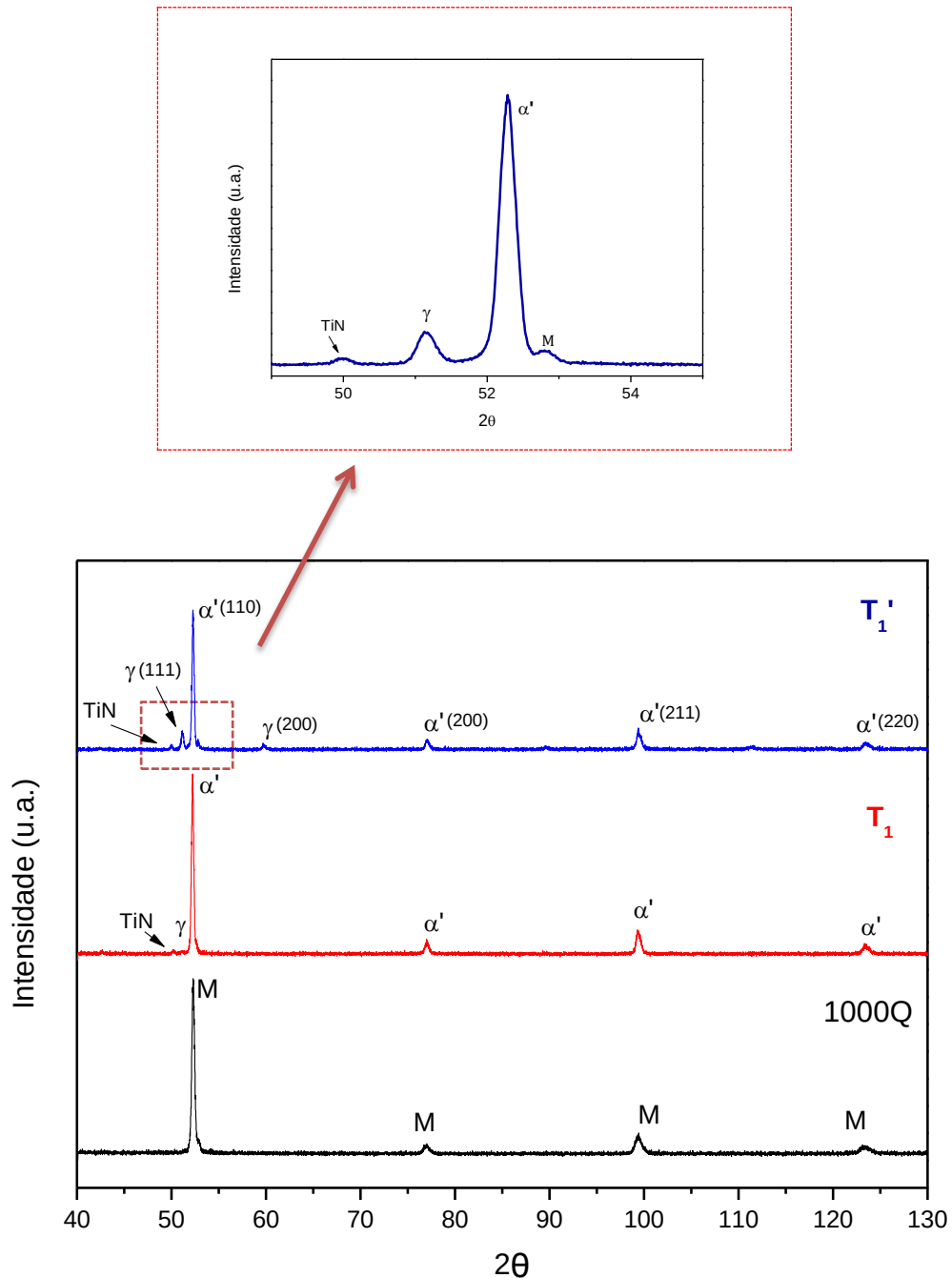
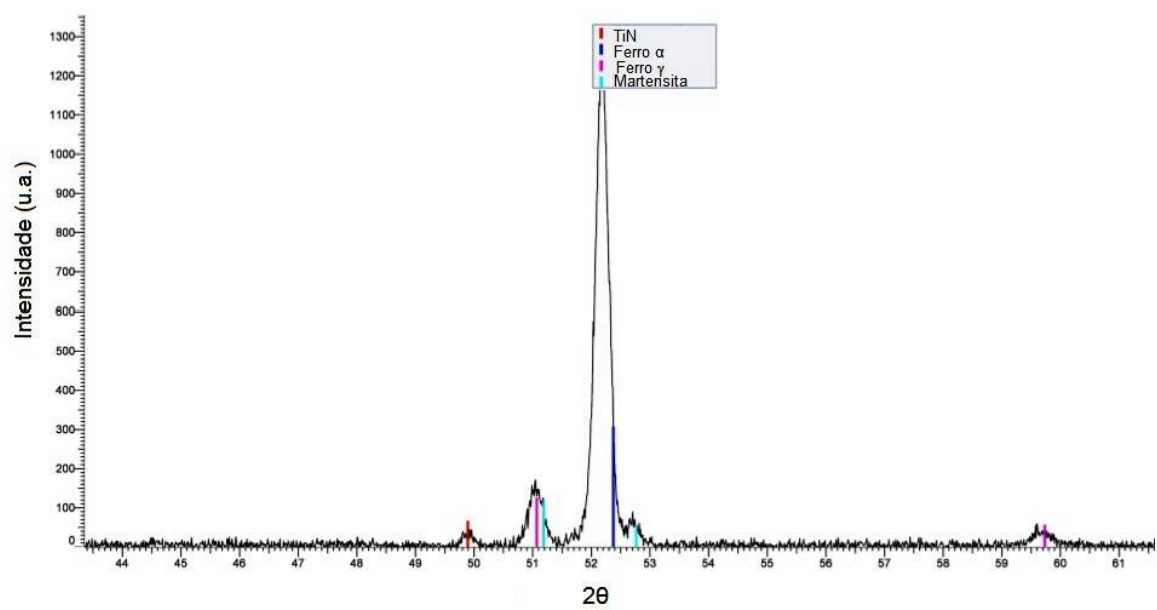
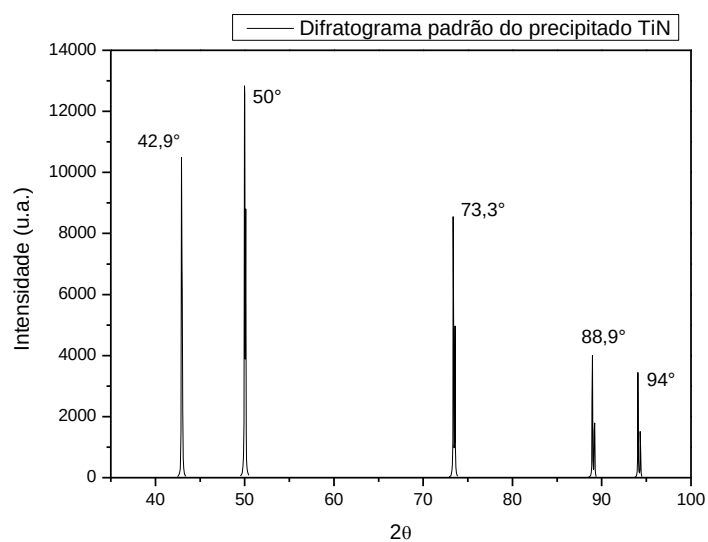


Figura 46 – Difratogramas das amostras 1000Q, T_1 e T_1' , juntamente com o difratograma de varredura mais lenta da amostra T_1' .



(a)



(b)

Figura 47 – (a) Difratograma padrão determinado através do DRX D8 DISCOVER da marca Bruker (b) Difratograma padrão do precipitado TiN, obtido através do PowderCell.

4.4 - Dureza e Microdureza Vickers

Ensaio de dureza e microdureza Vickers foram efetuados na amostra como temperada, 1000Q, e nas revenidas, T_1 e T_1' , com o propósito de analisar o efeito do tratamento térmico de revenimento simples e duplo na dureza do material. A tabela 10 apresenta os valores médios obtidos no ensaio de dureza Vickers das amostras e a figura 48 mostra a evolução de dureza com o tratamento de revenimento.

Tabela 10 – Valores médios da dureza Vickers

Amostras	Dureza (HV10)
1000Q	$337 \pm 5,36$
T_1 (Rev. Simples)	$297 \pm 5,98$
T_1' (Rev. Duplo)	$278 \pm 5,53$

Analisando os resultados, verifica-se que a amostra somente temperada apresenta o maior valor de dureza comparado as amostras revenidas. Este maior valor encontrado é devido à alta densidade de discordâncias presente na martensita não revenida. Com o tratamento de revenimento, a densidade de discordância é reduzida e ocorre à formação de austenita retida, retirando elementos endurecedores de solução sólida, com isso a dureza do material diminui. A amostra com revenimento duplo, T_1' , possui o menor valor de dureza. Isto se deve ao fato do tratamento de revenimento duplo, reduzir ainda mais a densidade de discordância e promover a formação de maior quantidade de austenita retida que influencia no aumento da tenacidade e na diminuição da dureza do material. Esses resultados estão coerentes como os obtidos por Bilmes *et al.* [67].

A tabela 11 e a figura 49 exibem os resultados para a microdureza Vickers obtidos. Observa-se a significativa redução da dureza com o tratamento térmico de revenimento, confirmando os resultados obtidos na dureza Vickers.

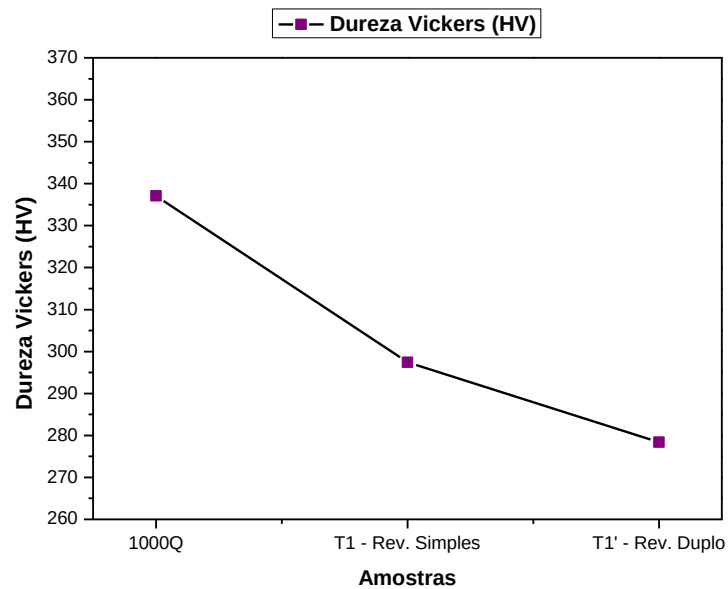


Figura 48 – Gráficos representando os valores médios de dureza Vickers, para todas as amostras.

Tabela 11 – Valores médios da microdureza Vickers com respectivo desvio padrão

Amostras	Microdureza Vickers (HV1)
1000Q	359 ± 16,3
T ₁	315 ± 11,0
T ₁ '	300 ± 11,2

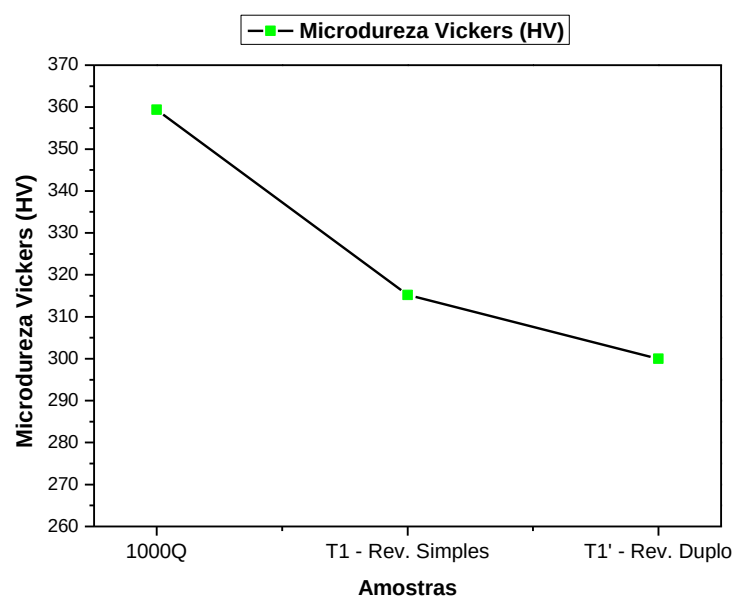


Figura 49– Gráfico mostrando a evolução da microdureza Vickers com o tratamento térmico.

4.5 – Ensaios de Polarização potenciodinâmico

A seguir são apresentadas as curvas de polarização catódicas e anódicas para as amostras do aço S13Cr com diferentes tratamentos térmicos.

Analisando a região anódica das curvas de polarização das amostras 1000Q, T_1 e T_1' , observa-se que a amostra 1000Q, figura 50 (a), apresentou o menor potencial de corrosão, E_{corr} (-0,48 V), com uma leve passivação no potencial entre -0,35 e -0,18 V. Após esse intervalo de potencial e com o aumento do mesmo, o material retornou a corroer. Já a amostra T_1 , figura 50 (b), apresentou o maior E_{corr} (-0,18 V), porém, não é verificada região de passivação nesta amostra. A amostra T_1' , figura 50 (c), possui um E_{corr} de -0,4 V e assim como a amostra T_1 , não apresentou região de passivação.

Analisando a região catódica das curvas obtidas para as três amostras, figura 51, observa-se uma região onde a diminuição do potencial pouco alterou a densidade de corrente. A partir desta região ocorre o início da evolução do hidrogênio, que atinge seu valor máximo próximo à densidade de corrente de 45 mA/cm². Isto confirma que a densidade de corrente aplicada nos ensaios, corresponde a um estado mais crítico de geração de hidrogênio.

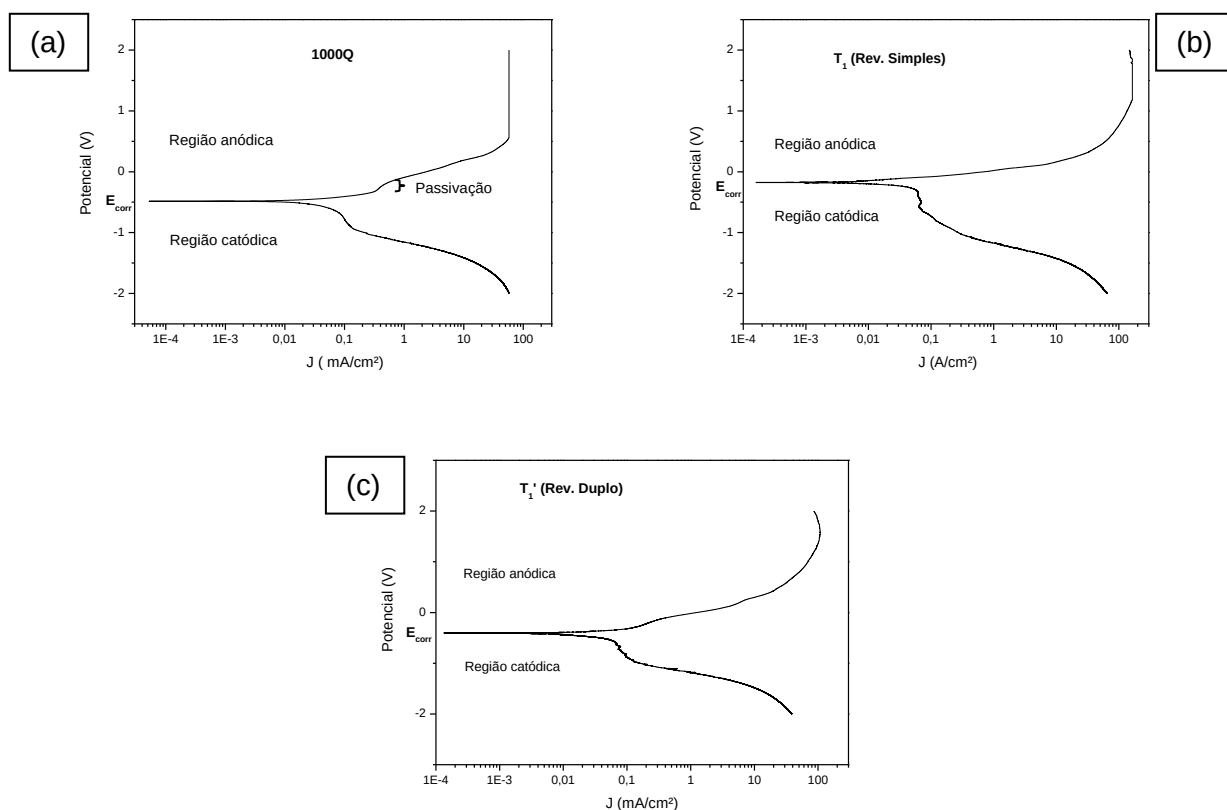


Figura 50 – Curvas de polarização obtidas para as amostras 1000Q (a), T_1 (b) e T_1' (c).

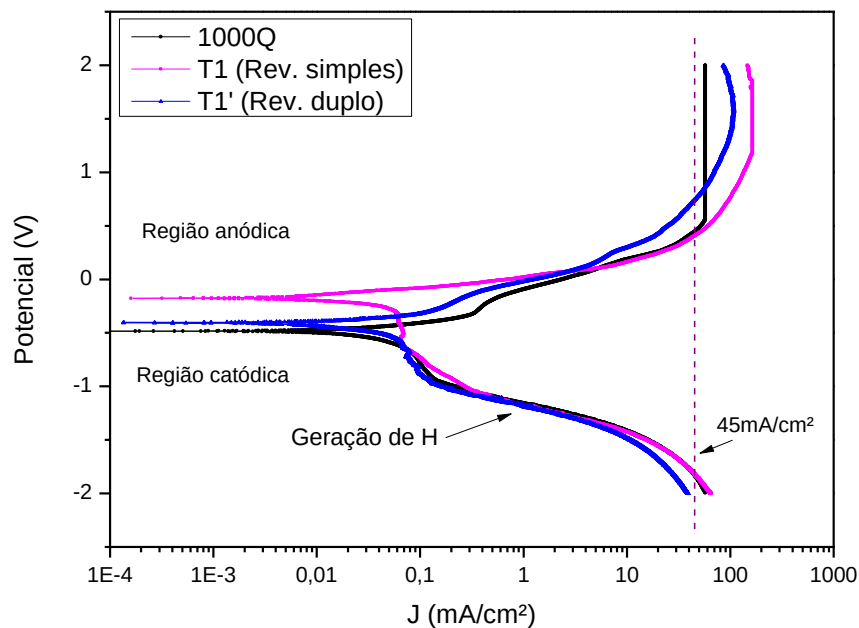


Figura 51- Curvas de polarização das amostras 1000Q, T₁ e T₁', enfatizando a densidade de corrente utilizada no presente trabalho.

4.6 - Permeação Eletroquímica

❖ Amostra 1000Q

A figura 52 mostra as curvas de permeação e repermeação da amostra como temperada, 1000Q, cuja espessura da amostra utilizada foi de 0,32 mm. Observa-se na primeira curva (curva de permeação) que a mesma apresentou um grande desvio da forma sigmoidal, exibindo um comportamento de duplo sigmoidal. A figura 53 mostra a curva de permeação junto com a curva teórica, curva esta obtida através da equação 27 [68], onde pode ser verificado este desvio significativo da forma sigmoidal. Isto indica a influência de sítios aprisionadores fortes no material, já que o modelo teórico não leva em consideração os efeitos dos aprisionadores.

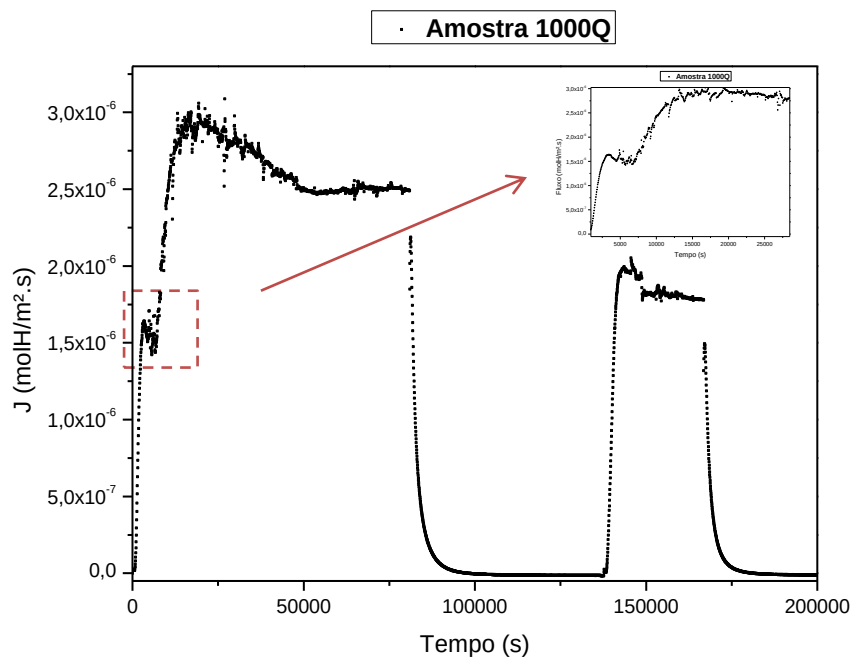


Figura 52 – Curvas de Permeação eletroquímica da amostra 1000Q.

$$J = J_{\infty} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \text{Exp} \left(\frac{-n^2 \pi^2 D t}{L^2} \right) \right] \quad (27)$$

Onde J_{∞} é o fluxo no estado estacionário, L , a espessura do material e D , o coeficiente de difusão.

Analisando a segunda curva (curva de repermeação), esta apresenta um fluxo de hidrogênio menor que o da primeira curva. Além disso, observando a figura 54, onde são mostradas as curvas de permeação e repermeação normalizadas, verifica-se que a repermeação do material foi significativamente mais rápida que a da primeira permeação. Isto ocorreu, devido aos sítios aprisionadores durante a primeira permeação, serem totalmente preenchidos, fazendo com que o hidrogênio permeasse mais facilmente pelo material, durante a repermeação. Este fato pode ser comprovado através do valor do coeficiente de difusão aparente obtido para a repermeação, o qual é maior do que o encontrado para a curva de permeação, conforme observado na tabela 12.

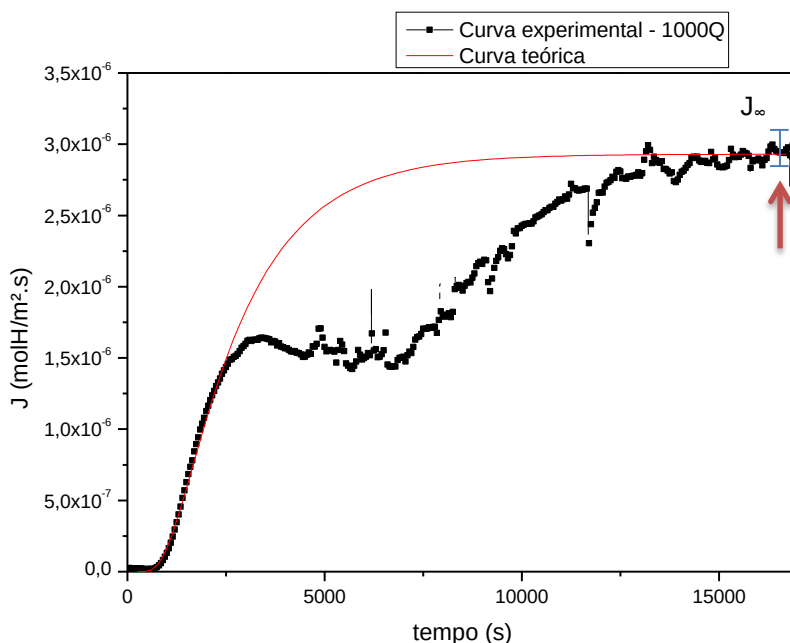


Figura 53- Curva de permeação juntamente com a curva teórica.

A área observada entre as duas curvas, permeação e reperfusão, figura 54, corresponde à quantidade de aprisionadores irreversíveis presente na microestrutura do material.

Os resultados do coeficiente de difusão bem como da permeabilidade e solubilidade estão apresentados na tabela 12, tanto para a curva experimental quanto para a curva teórica. Observa-se que a difusividade para a curva de permeação é uma ordem de grandeza menor do que a da reperfusão. Já a solubilidade é maior para a permeação.

Comparando as curvas de permeação experimental e teórica, verifica-se que a difusividade é praticamente a mesma para ambas as curvas. A diferença entre os valores de solubilidade se deve a parcela de hidrogênio retida nos sítios aprisionadores dificultando a difusão do mesmo através do material. O cálculo da solubilidade foi realizado através das áreas das curvas obtidas até o valor de fluxo máximo, conforme indicado na figura 53.

Através dos resultados encontrados e análise microestrutural, acredita-se que a presença do duplo sigmoide refere-se a aprisionadores como os contornos das ripas da martensita, discordâncias e possível austenita residual presente na amostra.

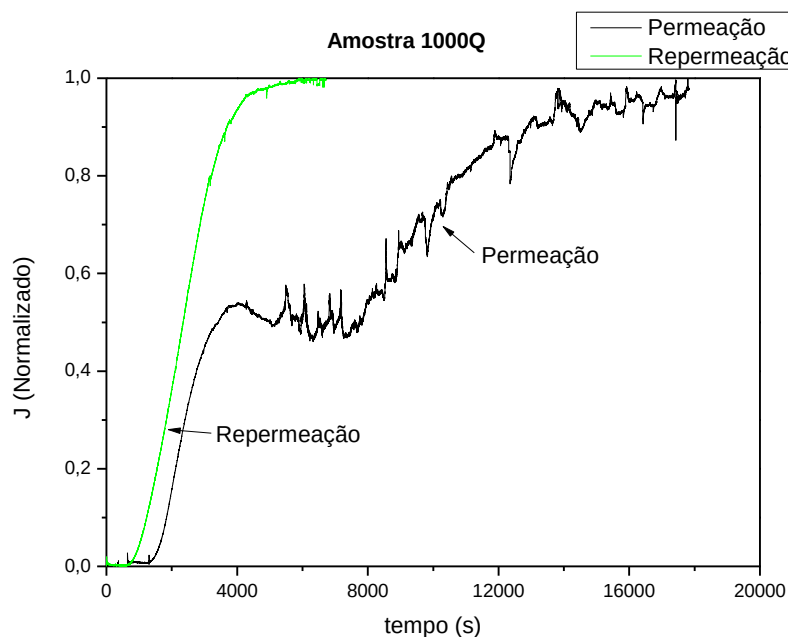


Figura 54 – Curvas de permeação e reperiemeação normalizadas. Amostra 1000Q.

Tabela 12 – Difusividade, permeabilidade e solubilidade da amostra 1000Q.

Amostra 1000Q					
Permeação					
D_{app} (m ² /s) 7,3E-12	$D_{teórico}$ (m ² /s) 7,55E-12	Φ_{app} (mol H/m.s) 5,12E-10	$\Phi_{teórico}$ (mol H/m.s) 5,12E-10	S_{app} (molH/m ³) 222	$S_{teórico}$ (molH/m ³) 257
Repermeação					
D_{app} (m ² /s) 1,14E-11	xxx	Φ_{app} (mol H/m.s) 6,3E-10	xxx	S_{app} (molH/m ³) 35	xxx

❖ Amostra T₁

A figura 55 mostra as curvas de permeação e reperiemeação obtidas no ensaio de permeação da amostra T₁, onde observa-se que a permeação de hidrogênio através da amostra somente iniciou após um longo tempo de ensaio, aproximadamente 19.000s, durante esse tempo, nenhum ou muito pouco átomos de hidrogênio conseguiram permear através espessura da amostra. Isto pode ser justificado pelo forte bloqueio realizado por sítios aprisionadores. O mesmo comportamento foi verificado por Garcia *et al.* [69] que estudou a permeação de hidrogênio em um aço inoxidável ferrítico-martensítico, com microestrutura

contendo martensita, ferrita, austenita retida e fase Chi. Eles constataram que a fase Chi é um aprisionador forte e foi a responsável pelo bloqueio de hidrogênio causando o atraso no início da permeação.

Observa-se ainda que a curva de reperiemeação é significativamente maior do que a curva de permeação, apresentando um fluxo máximo maior do que o observado na permeação. Esse comportamento também é justificado pela presença de sítios aprisionadores fortes no material. Acredita-se que o hidrogênio pode ter ficado bloqueado nesses sítios, não sendo capaz de se difundir por toda a amostra durante o tempo de ensaio de permeação. Com isso, a amostra pode não ter atingido a completa saturação de hidrogênio durante a permeação e, somente na segunda etapa de permeação (reperiemeação) é que estes sítios foram totalmente preenchidos.

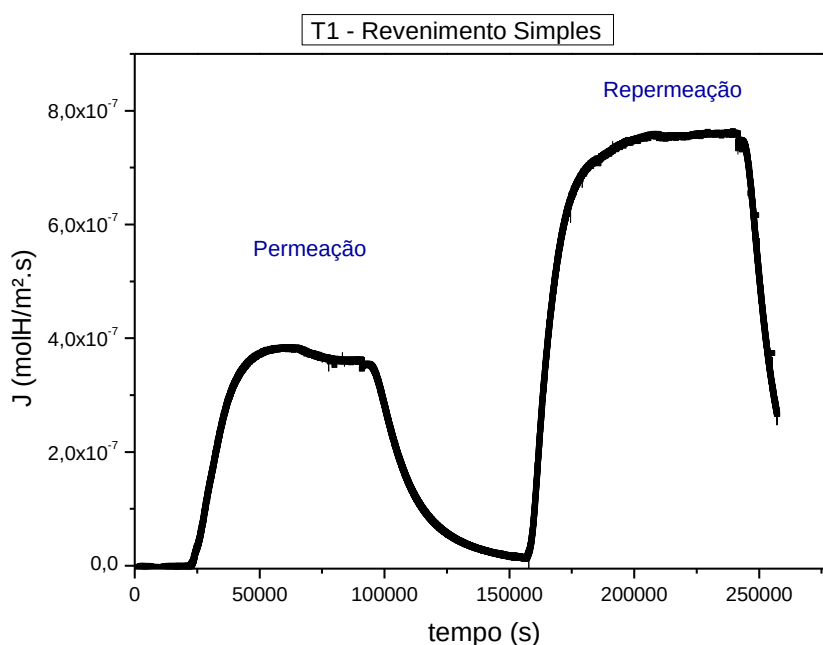


Figura 55 - Curvas de permeação e reperiemeação da amostra T₁.

A figura 56 apresenta a curva de permeação experimental e a curva teórica obtida através da solução da 2ª Lei de Fick, equação 27. Observa-se que a primeira parte da curva, onde ocorre um atraso no início da permeação, não segue a Lei de Fick. Somente após esse valor Δt , a curva de permeação experimental apresentou um bom ajuste com a curva teórica, sendo os parâmetros de permeação calculados através da curva, de acordo com a Lei de Fick.

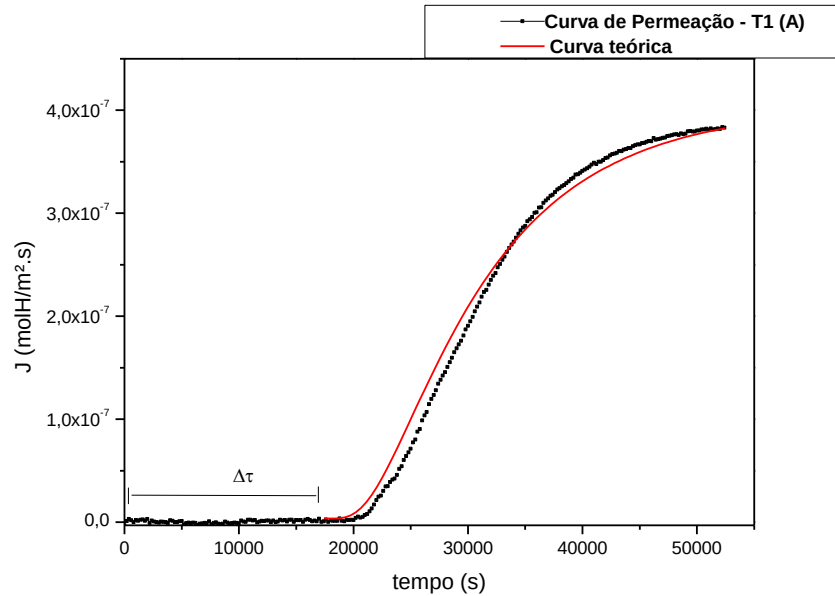


Figura 56 – Curva de permeação experimental e teórica da amostra T₁.

A figura 57 apresenta as curvas de permeação e reperiência normalizadas. A análise desta curva mostra que a reperiência iniciou em um tempo muito menor do que permeação, justamente pelo fato dos aprisionadores já estarem totalmente preenchidos, facilitando assim, a difusão de hidrogênio pela matriz. Além disso, a área entre as curvas indica que grande quantidade de sítios aprisionadores irreversíveis estavam presente na amostra.

Como esta amostra apresenta uma microestrutura composta por martensita revenida e austenita retida, sugere-se que o efeito de bloqueio observado nesta amostra foi devido à interface entre fases martensita/austenita, pois a austenita apresenta uma baixa difusividade de hidrogênio, da ordem de 10^{-16} m²/s, além de alta solubilidade, sendo capaz de aprisionar grande quantidade de hidrogênio.

A tabela 13 apresenta os valores obtidos para os parâmetros de permeação da amostra T₁. A difusividade para a curva de permeação foi da ordem de 10^{-12} m²/s, a mesma ordem de grandeza obtida para a reperiência.

Comparando os valores calculados para a curva de permeação experimental e teórica, observa-se que a difusividade é bastante semelhante entre as duas curvas, indicando que a curva experimental está coerente com a Lei de Fick. Para esta amostra, o valor da solubilidade não foi levado em consideração, pois a mesma não atingiu o limite de saturação de hidrogênio. Sendo assim, o valor calculado para a solubilidade através desta curva, não representa a solubilidade total da amostra estudada.

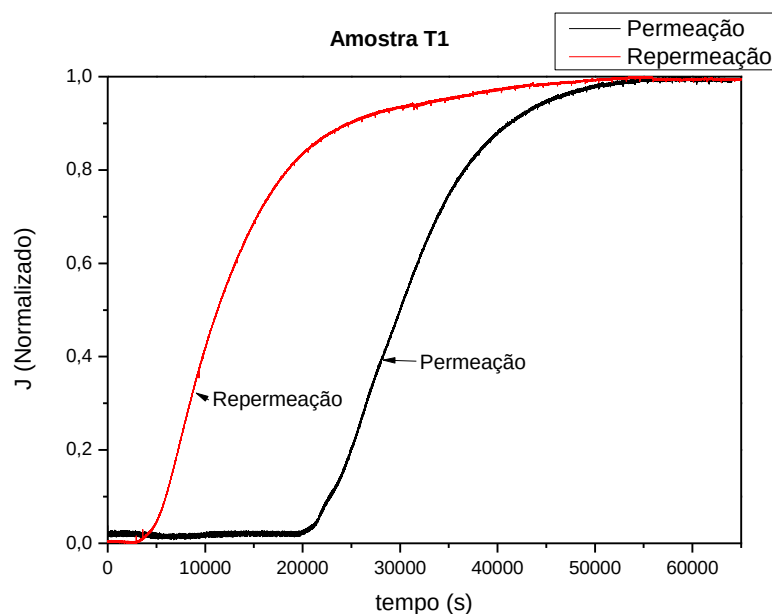


Figura 57 – Curvas de permeação e reperiência normalizadas. Amostra T1.

Tabela 13 - Parâmetros de permeação do hidrogênio da amostra T1.

Amostra de aço S13Cr - T1			
Permeação			
D_{app} (m ² /s)	$D_{teórico}$ (m ² /s)	Φ_{app} (mol H/m.s)	$\Phi_{teórica}$ (molH/m.s)
5,6 E-12	1,0 E-12	2,4 E-10	2,4 E-10
Repermeação			
D_{app} (m ² /s)	xxx	Φ_{app} (mol H/m.s)	xxx
5,1 E-12		4,8 E-10	

Com o intuito de averiguar a afirmação realizada acima de que a amostra, durante a primeira etapa de permeação, não havia atingido o limite de solubilidade, foi realizado um ensaio de permeação em uma amostra com espessura menor. No primeiro ensaio, a amostra tinha 0,63mm de espessura, no segundo, esta foi reduzida para 0,48mm.

A figura 58 apresenta a curva referente à este ensaio com menor espessura. Nota-se que durante a permeação, um comportamento de duplo sigmoidal foi obtido e que o valor do fluxo máximo para o segundo sigmoidal foi praticamente o mesmo encontrado para a curva de reperiência do primeiro ensaio. Isto indica que durante o primeiro ensaio, se a duração deste tivesse sido maior, seria observado um comportamento de duplo sigmoidal na curva de permeação.

Uma análise da curva mostra que o início da permeação do hidrogênio também foi retardado, Δt , em torno de 7.500s, pelo mesmo efeito de bloqueio realizado pelos aprisionadores. Além disso, durante a permeação, o fluxo atinge um valor como se atingisse o estado estacionário, fluxo máximo, porém decresce e logo após retorna a subir, alcançando o verdadeiro estado estacionário. Isto ocorreu, pois o hidrogênio foi consumido pelos sítios aprisionadores, nesse caso, pela interface austenita retida/ martensita, levando ao decréscimo do fluxo. Quando esses sítios foram preenchidos pelo hidrogênio, o fluxo aumentou novamente até alcançar o novo estado estacionário.

A figura 59 mostra as curvas de permeação experimental e teórica da amostra T_1 com menor espessura. Observa-se que curva experimental apresenta um considerável desvio da forma sigmoideal e assim como a curva obtida com maior espessura, o atraso observado para o início da permeação, não é observado na curva teórica, indicando que esta região não está de acordo com o modelo teórico, enfatizando o papel dos sítios aprisionadores no material. Como a primeira parte da curva não segue a Lei de Fick, a quantidade de hidrogênio consumida pelos sítios aprisionadores ($S_{\Delta t}$) durante o tempo Δt , deve ser calculado através da Lei de Faraday e somado ao valor da solubilidade obtida através da curva (S_{exp}), resultando num valor de solubilidade total ($S_{app\ total}$). O mesmo deve ser realizado com a curva teórica.

A tabela 14 apresenta os valores de difusividade, solubilidade e permeabilidade obtidos durante o segundo ensaio tanto para as curvas teórica e experimental. A difusividade é muito próxima para ambas as curvas, porém a solubilidade é maior para a curva teórica. Isto devido ao hidrogênio ser consumido pelos sítios aprisionadores, ficando aprisionado no material. O cálculo da solubilidade foi realizado através da área das curvas tanto experimental quanto teórica até o valor de fluxo máximo (J_{∞}), conforme indicado na figura 59.

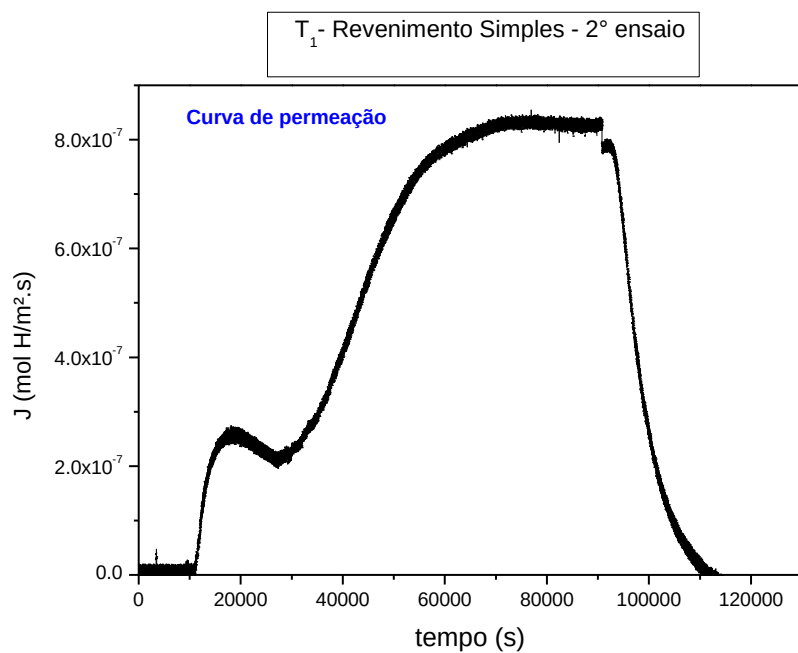


Figura 58 – Curva de permeação da amostra T₁ com menor espessura.

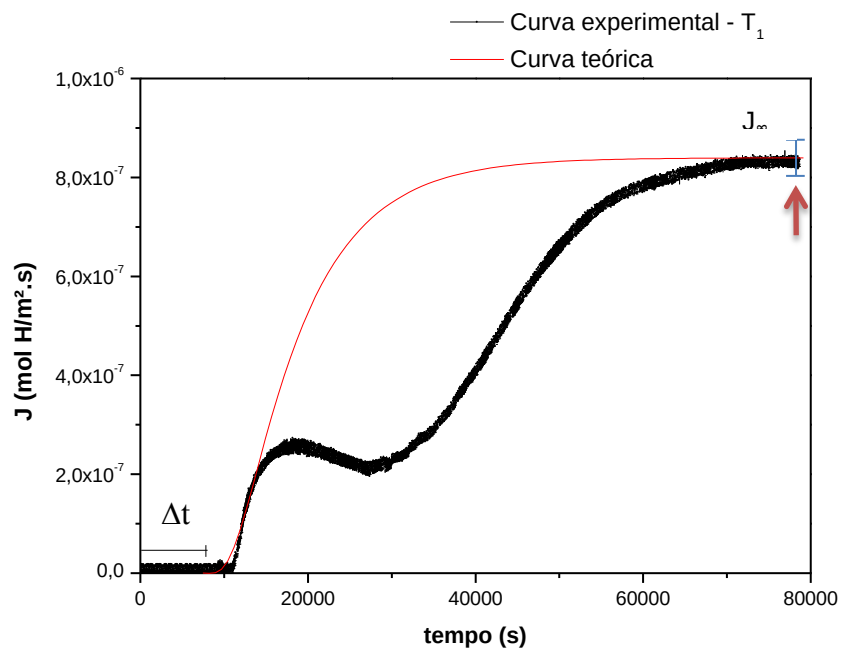


Figura 59- Curva de permeação experimental e teórica da amostra T₁ – 2º ensaio.

Tabela 14 – Parâmetros de Permeação da amostra T₁ – 2º ensaio

Amostra de aço S13Cr – T1 2ºensaio					
Permeação					
D _{app} (m²/s)	D _{teórico} (m²/s)	Φ _{app} (mol H/m.s)	Φ _{teórica} mol H/m.s)	S _{exp} + S _{Δt} = S _{app(total)} (molH/m³)	S _{teórico} (molH/m³)
4,42 E-12	1,35 E-12	4,05 E-10	4,05E-10	143+13 = 156	204 + 13 = 217

❖ Amostra T_1'

A figura 60 mostra as curvas de permeação e reperiência referentes à amostra com duplo revenimento, T_1' . Nota-se que durante a permeação, o fluxo atinge um valor máximo e em seguida decresce consideravelmente, retornando a subir lentamente após algum tempo. Entretanto, não atinge um novo valor de fluxo máximo (J_∞). Essa redução no fluxo ocorre, pois o hidrogênio é consumido pelos sítios aprisionadores, impedindo que o hidrogênio permeie pela espessura da amostra, porém quando estes sítios são preenchidos, o fluxo retorna a crescer. O mesmo comportamento foi observado por Pereira *et al.* [70].

Observa-se também que a reperiência apresentou um fluxo de estado estacionário (J_∞) bem maior do que o obtido durante a permeação. Acredita-se que essa amostra também não atingiu completa saturação durante o processo de permeação devido à presença dos aprisionadores e somente durante a reperiência, com esses aprisionadores totalmente preenchidos, o hidrogênio pode permear por toda a amostra, alcançando a completa saturação. A austenita retida é considerada o sítio aprisionador forte que está atuando no bloqueio da difusão do hidrogênio nesta amostra.

A figura 61 apresenta a curva de permeação juntamente com a curva teórica da amostra T_1' , obtida através da equação 27. Nesta figura, observar-se que até o valor de fluxo máximo, a curva experimental coincide com a curva teórica, ou seja, até esse valor, a curva experimental respeita a lei de Fick. No entanto, a partir do fluxo máximo, verifica-se claramente a queda no fluxo obtida na curva experimental, o que não é observado na curva teórica que se mantém constante no valor de fluxo máximo. Este fato é justificado pela presença dos sítios aprisionadores que, como já mencionado, estão atuando no bloqueio do hidrogênio, impedindo que o mesmo se difunda através do material.

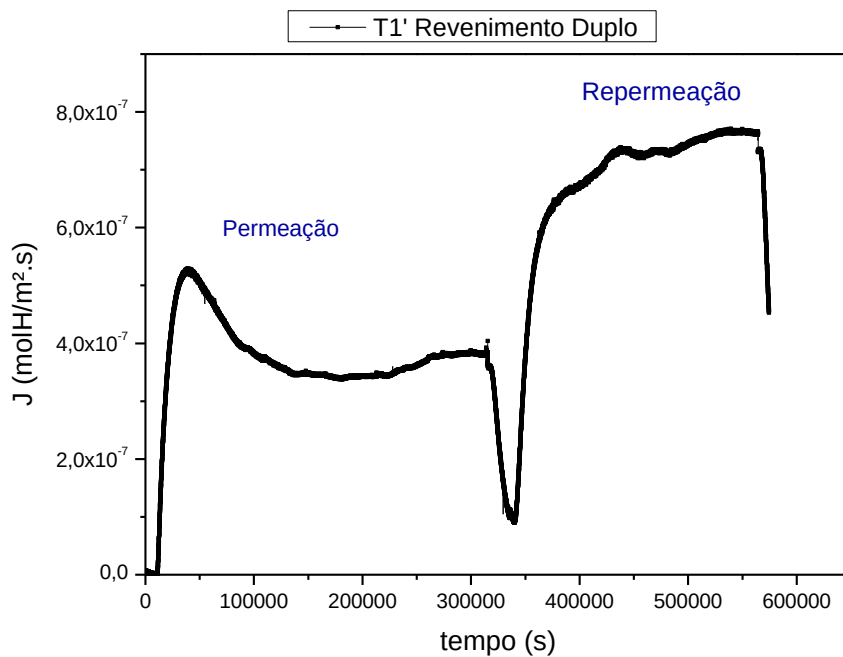


Figura 60- Curva de permeação e re-permeação da amostra T₁'.

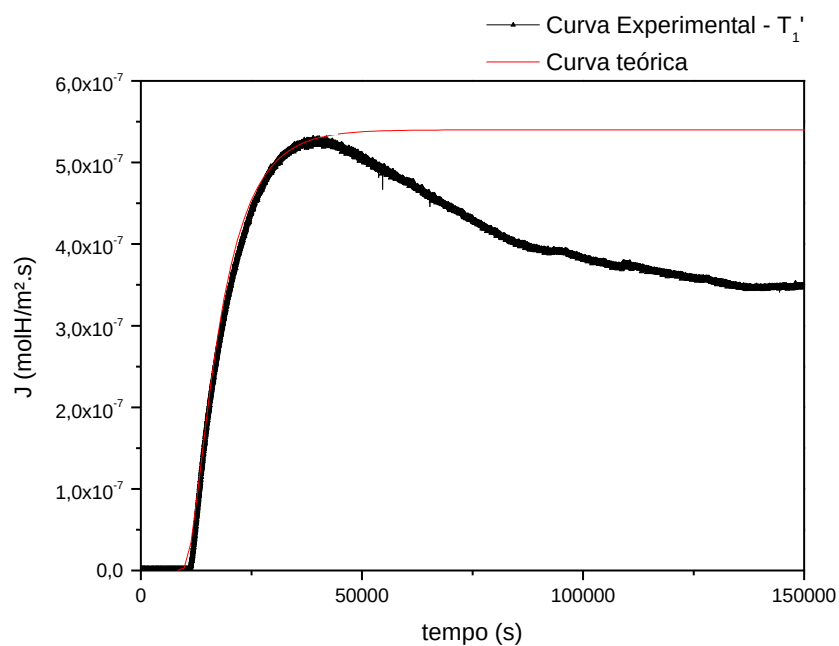


Figura 61 – Curva de permeação experimental e teórica da amostra T1'.

Na figura 62 são mostradas as curvas de permeação e re-permeação normalizadas, verifica-se que a re-permeação ocorreu mais rápido do que a permeação, indicando que os sítios aprisionadores irreversíveis já estavam preenchidos durante a re-permeação e o hidrogênio pode se difundir mais rapidamente através da espessura do material. A área entre as curvas representa a quantidade de sítios aprisionadores irreversíveis.

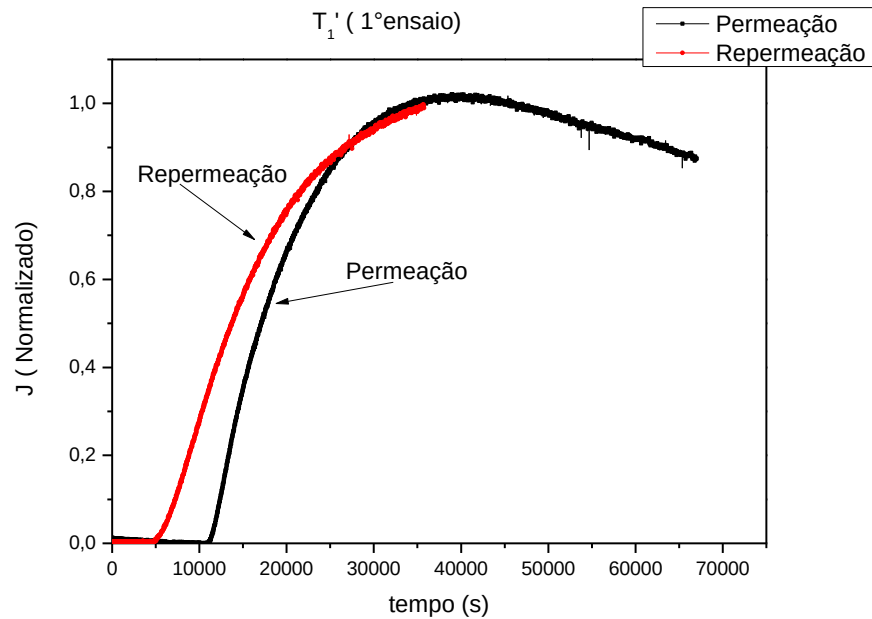


Figura 62 – Curva de permeação e reperiência normalizadas referente a amostra T_1' (1º ensaio).

Os parâmetros de permeação são apresentados na tabela a seguir. A difusividade aparente é da mesma ordem de grande, de 10^{-12} m²/s, tanto para permeação quanto para reperiência, porém maior para a reperiência.

Analisando os parâmetros obtidos para a curva de permeação e comparando com os valores teóricos, observa-se que a difusividade foi bastante coerente entre a curva experimental e a teórica, indicando o bom ajuste da curva experimental com o modelo teórico. Como não foi obtida completa saturação de hidrogênio nesta amostra durante a permeação do material, não foram adicionados os cálculos da solubilidade, pois estes não representam os valores reais de solubilidade obtidos nesta condição de duplo revenimento.

Tabela 15 – Parâmetros do ensaio de permeação da amostra T_1'

Amostra T_1'			
Permeação			
D_{app} (m ² /s)	$D_{teórico}$ (m ² /s)	Φ_{app} (mol H/m.s)	$\Phi_{teórico}$ (molH/m.s)
1,12 E-12	1,23 E-12	2,43 E-10	2,43 E-10
Reperiência			
D_{app} 2,89 E-12	xxx	Φ_{app} 3,56 E-10	xxx

Com o mesmo propósito de averiguar se a amostra realmente não havia atingido saturação durante a etapa de permeação, foi realizado um novo ensaio de permeação em uma amostra com menor espessura. A redução da espessura tem o objetivo de diminuir o tempo que hidrogênio leva para percorrer toda a amostra. A espessura utilizada no primeiro ensaio foi 0,47mm, já a usada no segundo ensaio foi de 0,34mm.

A curva obtida é mostrada na figura 63 e analisando-a, verifica-se que a curva atingiu um fluxo como se tivesse saturado a amostra, entretanto esse fluxo decresce e após algum tempo, retorna a subir lentamente até alcançar um novo fluxo no estado estacionário, seis vezes maior do que o primeiro fluxo obtido, estando a amostra totalmente saturada com hidrogênio.

O comportamento desta curva foi bastante próximo ao obtido durante a permeação no 1º ensaio. Sendo assim, consta-se que se o 1º ensaio tivesse durado um tempo maior, a amostra iria apresentar um comportamento de duplo sigmoidal, assim como o obtido no 2º ensaio, confirmando que durante o primeiro ensaio, a amostra realmente não havia saturado por completo.

A figura 64 apresenta a curva de permeação referente ao 2º ensaio junto com a curva teórica. Observa-se que a curva experimental apresenta um significativo desvio da forma sigmoidal, constatando o forte efeito dos sítios aprisionadores nesse material. Analisando parâmetros de permeação obtidos tanto para a curva experimental quanto para a teórica, tabela 16, verifica-se que o coeficiente de difusão foi praticamente o mesmo, da ordem de $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, para ambas as curvas. Já a solubilidade da curva teórica foi quase duas vezes maior do que a obtida para a curva experimental. Isto devido ao hidrogênio aprisionado irreversivelmente.

Com base nesses valores baixos de difusividade e bastantes elevados da solubilidade de hidrogênio para as amostras T_1' comparado com os valores das amostras T_1 e 1000Q, pode-se afirmar que quanto maior a quantidade de austenita retida no material, menor será o coeficiente de difusão obtido e maior será a solubilidade, pois a presença da austenita promove o aumento de interfaces γ/M que atuam como sítios aprisionadores, retardando a difusão do hidrogênio pelo material e aumentando a capacidade de armazenamento desse hidrogênio. Vale ressaltar que os valores encontrados da ordem de $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, referem-se a difusão na interface γ/M já que a austenita possui coeficiente de difusão da ordem de $10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$, como mencionado, e a martensita possui o valor de coeficiente de difusão entre $10^{-11}/10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ [71].

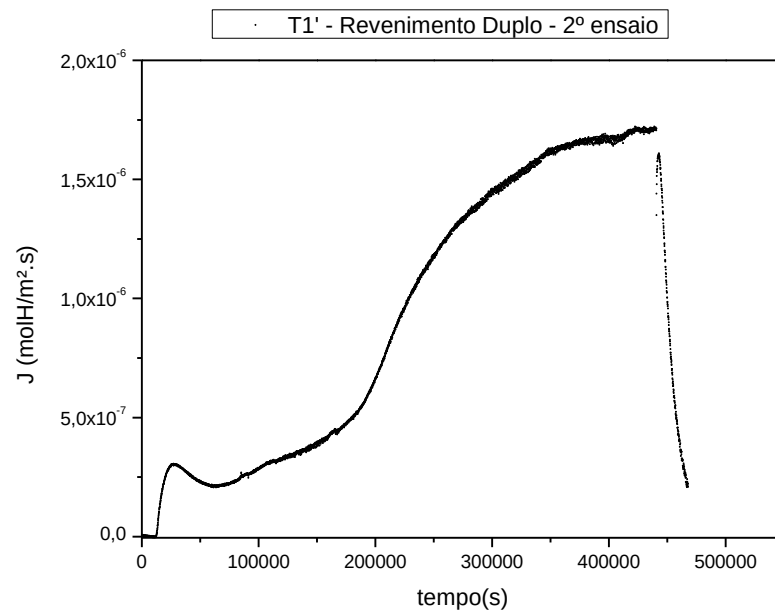


Figura 63 – Curva de permeação referente à amostra T₁' (2º ensaio).

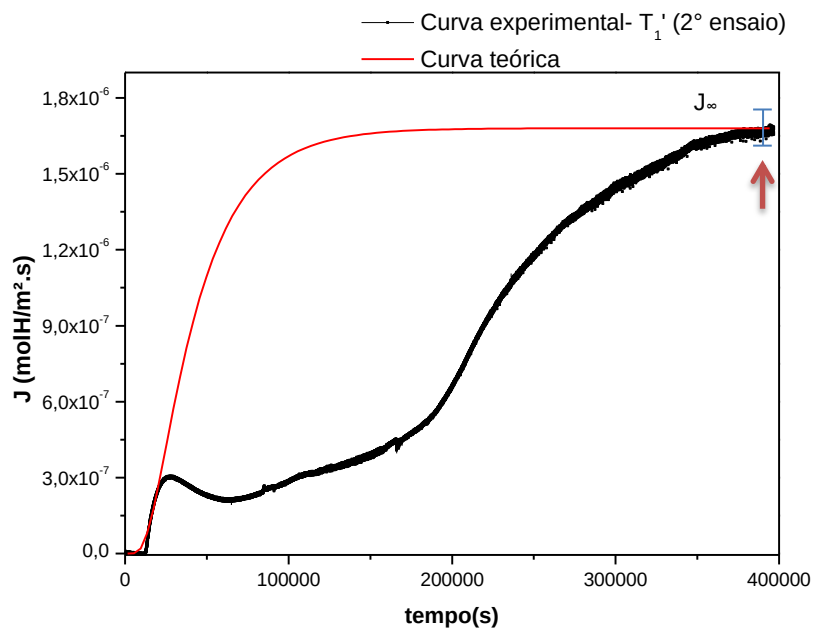


Figura 64 – Curva de permeação experimental e teórica da amostra T₁' (2º ensaio).

Tabela 16 - Parâmetros de permeação da amostra T₁' – 2º ensaio

Amostra T ₁ ' - 2º ensaio					
Permeação					
D_{app} (m²/s)	$D_{teórico}$ (m²/s)	Φ_{app} (mol H/m.s)	$\Phi_{teórico}$ (molH/m.s)	S_{app} (molH/m³)	$S_{teórico}$ (molH/m³)
5,19 E-13	4,95 E-13	5,68 E-10	5,68 E-10	1937	3432

Embora tenham sido realizados cerca de 4 testes para cada condição de tratamento térmico, foi praticamente impossível fazer uma média para obtenção dos parâmetros de permeação de hidrogênio. Isto porque, os valores do fluxo máximo e solubilidade foram muito afetados pela microestrutura local, mesmo as amostras tendo sido retiradas de um mesmo tubo e em condições na mesma profundidade da parede. Isto sugere que testes adicionais sejam realizados em amostras com maior espessura, o que obrigaria a realizarem-se testes em maiores temperaturas.

4.7 - Espectroscopia de Dessorção Térmica Programada (TDS)

Através dos ensaios de TDS, é possível analisar e distinguir os sítios aprisionadores existentes no material, baseado na determinação da temperatura de pico para a dessorção do hidrogênio. Essa temperatura depende de características metalúrgicas e microestruturais do material e nos fornece informações relevantes sobre possíveis mecanismos de fragilização por hidrogênio [63].

A figura 65 apresenta os espectros de dessorção da amostra de referência 1000Q e das amostras tratadas com revenimento simples (T_1) e revenimento duplo (T_1'). Pode-se observar que todas as amostras apresentam um pico em temperaturas moderadas (até 300°C), referentes ao hidrogênio aprisionado reversivelmente e aqueles aprisionados na microestrutura.

Analisando os picos obtidos para todas as amostras, observa-se que a amostra T_1' apresenta maior temperatura de dessorção do hidrogênio, seguida pela amostra T_1 . Já a amostra 1000Q apresenta a menor temperatura de dessorção. Isto nos diz que a amostra T_1' apresenta maior quantidade de sítios aprisionadores com maior energia de ligação com o hidrogênio, devido à dessorção do hidrogênio ocorrer em maior temperatura. Esses sítios são referentes à interface austenita retida/ martensita, que atuam como potenciais sítios aprisionadores de hidrogênio nesta amostra. Já a amostra 1000Q, apesar de possuir alta densidade de discordâncias que atuam como sítios aprisionadores, estes apresentam baixa energia de ligação com o hidrogênio, sendo, o hidrogênio dessorvido do material em baixas temperaturas.

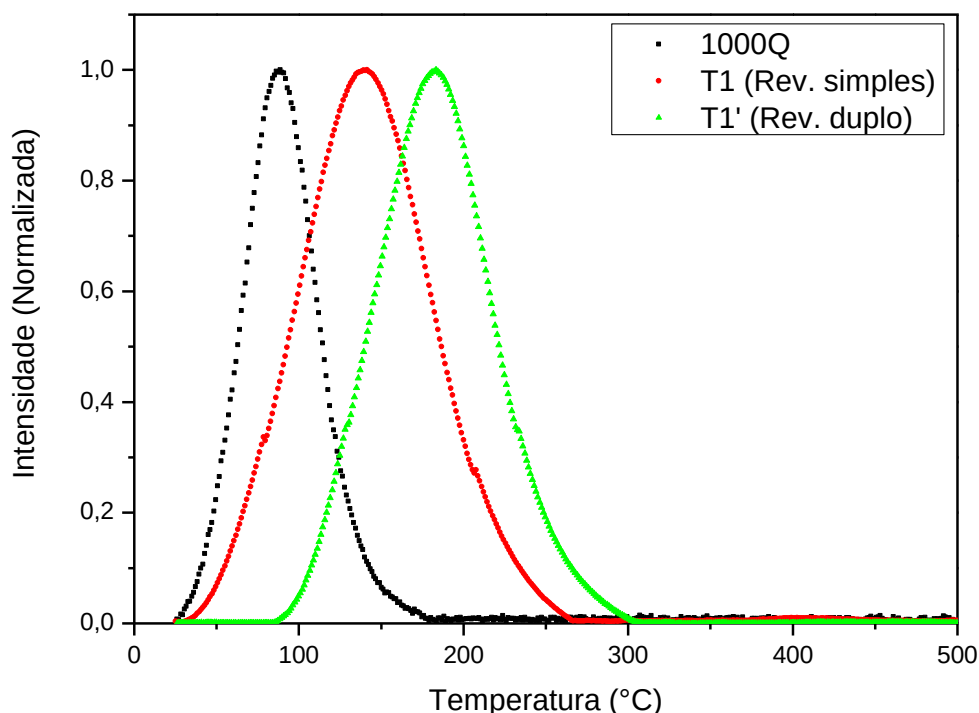


Figura 65 - Espectro de dessorção das amostras 1000Q, T₁ e T₁'.

Tau *et al.* [72] mostraram que a martensita não temperada pode aprisionar grande quantidade de hidrogênio devido à presença de alta densidade de discordâncias. Com o revenimento, a densidade de discordâncias diminui e menos hidrogênio pode ser aprisionado. Entretanto, este tratamento promove alterações microestruturais, incluindo a precipitação de carbeto e formação de austenita retida, que atuam como potenciais aprisionadores de hidrogênio, aumentando a quantidade de hidrogênio aprisionado. Conforme já descrito, os tratamentos térmicos de revenimento realizados no presente trabalho levaram a formação de austenita retida sendo aproximadamente 3% para amostra T₁ e 6% para a amostra T₁'. A austenita retida é apontada como um forte aprisionador de hidrogênio, devido a sua baixa difusividade e elevada solubilidade. A presença de precipitados e novas fases também promove o aumento de interfaces, além de possíveis distorções da rede cristalina, levando a um aumento de potenciais sítios aprisionadores, o que provoca um significativo aumento da solubilidade com o revenimento.

Devido à baixa difusividade de hidrogênio na austenita, não é possível aprisionar hidrogênio no interior desta fase através de hidrogenação em temperatura próxima da ambiente. Somente com emprego de hidrogenação em elevada temperatura. Sendo assim, no presente trabalho, o hidrogênio é aprisionado somente na interface matriz/austenita retida.

A natureza desta interface, segundo B. A. Szost *et al.* [49] é fundamental para se definir o papel da austenita retida no aprisionamento de hidrogênio, a qual pode ser considerada como sítio aprisionador reversível ou irreversível.

A figura 66 apresenta a interface bainita-austenita retida e mostra como a natureza da interface pode influenciar em diferentes formas de aprisionamento. Os autores mostraram que a austenita retida assim como precipitados finamente distribuídos, possuem uma interface coerente com a matriz, apresentando baixa energia de ligação com o hidrogênio, sendo este aprisionado de forma reversível. Já a austenita retida mais espessa, além de precipitados coalescidos formam uma interface incoerente com a matriz, levando a uma maior energia de ligação com o hidrogênio, aprisionando-o de forma irreversível.

Com base nessas informações e analisando os picos mostrados na figura 65, verifica-se que o tratamento térmico de duplo revenimento promoveu alterações na morfologia e possivelmente na composição da austenita que levou a formação de interfaces com maior energia de ligação com o hidrogênio, sendo este aprisionado mais fortemente quando comparado a amostra T_1 , onde o hidrogênio também é aprisionado em interfaces austenita retida/ martensita, porém com menor energia de ligação com hidrogênio e com a amostra 1000Q, na qual a energia de ligação promovida pelas discordâncias é inferior as energias das demais amostras.

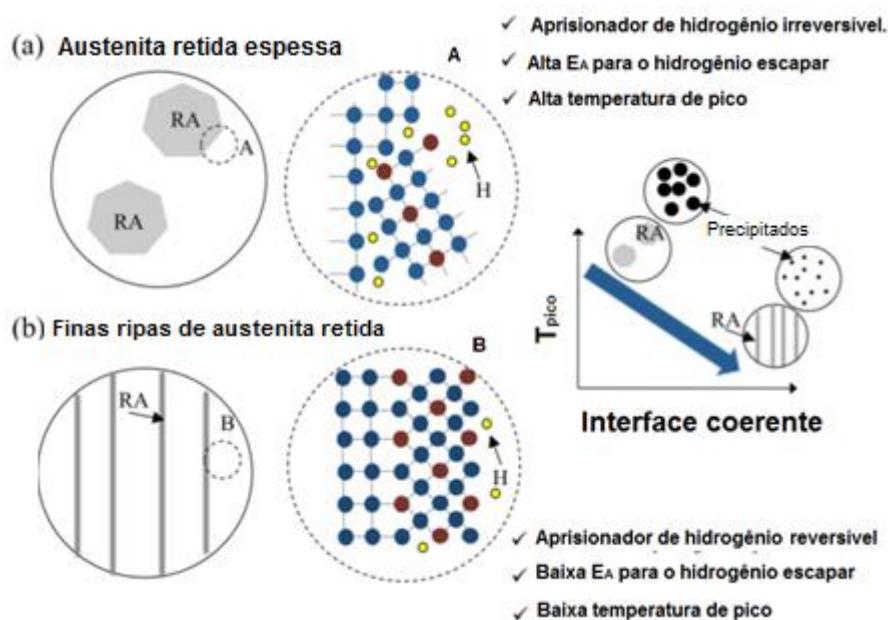


Figura 66 – Esquema mostrado a interface austenita retida (RA)/matriz em (a) austenita retida volumosa e (b) finas ripas de austenita retida . Adaptado de [49].

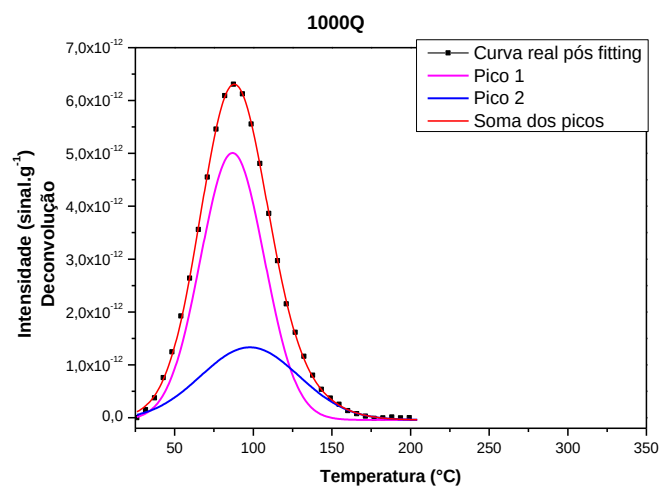
Na figura 67 são apresentados os espectros de dessorção referente aos picos de todas as amostras, com as respectivas deconvoluções. Em geral, picos com grande intensidade e largura referem-se a uma junção de vários picos, sendo a deconvolução uma forma interessante de observar esses possíveis picos. A deconvolução pode ser considerada uma seleção arbitrária, pois ela é baseada em um melhor ajuste da curva ou no que é assumido ser mais apropriado para cada caso.

A figura 67 (a) mostra a deconvolução da amostra 1000Q. Observa-se que dois picos foram encontrados, um com uma temperatura de dessorção de 87°C e outro apresentando uma temperatura de pico de 98°C. Esses picos são, possivelmente, referentes aos contornos de grão e as discordâncias, os quais atuam como sítios aprisionadores reversíveis, apresentando baixa temperatura para dessorção total do hidrogênio aprisionado [71].

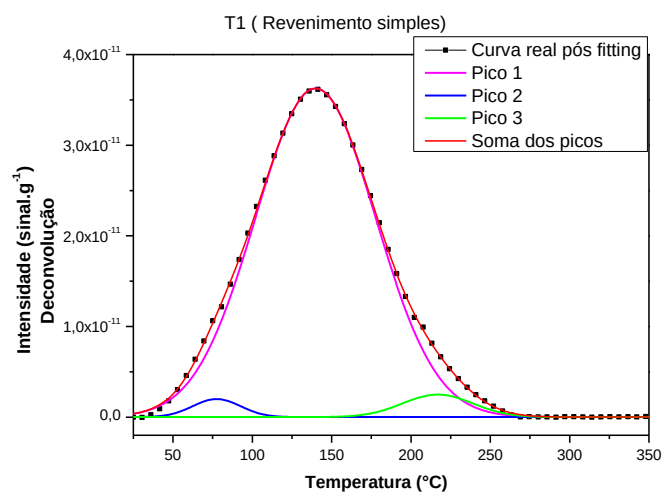
A figura 67 (b) mostra a deconvolução dos picos da amostra T_1 . Nesta amostra, três picos foram obtidos, o primeiro com temperatura de pico de 140°C, o segundo com temperatura de 77°C e o terceiro, com 217°C. Esses picos são relacionados ao hidrogênio aprisionado na interface austenita retida/ martensita revenida e, possivelmente, aos contornos de grão e discordâncias.

A deconvolução da amostra T_1' é apresentada na figura 67 (c). Nesta amostra também são observados três picos de dessorção do hidrogênio. O primeiro com temperatura de dessorção a 182°C, o segundo a 132°C e o terceiro a 245°C. Observa-se que nesta amostra, o início da dessorção do hidrogênio ocorre em temperaturas próximas a 100°C. Essa maior temperatura observada para o início da dessorção se deve ao aumento da quantidade de austenita retida presente nesta amostra e a possíveis alterações na morfologia e composição dessa austenita com o duplo revenimento, o que promoveu um aumento na quantidade de interfaces austenita retida/ martensita com maior energia de ligação com o hidrogênio. Sendo assim, menor foi a quantidade de hidrogênio difusível presente nesta amostra e maior foi a parcela de hidrogênio aprisionado com maior energia de ligação, sendo necessária uma maior temperatura para o início da dessorção deste.

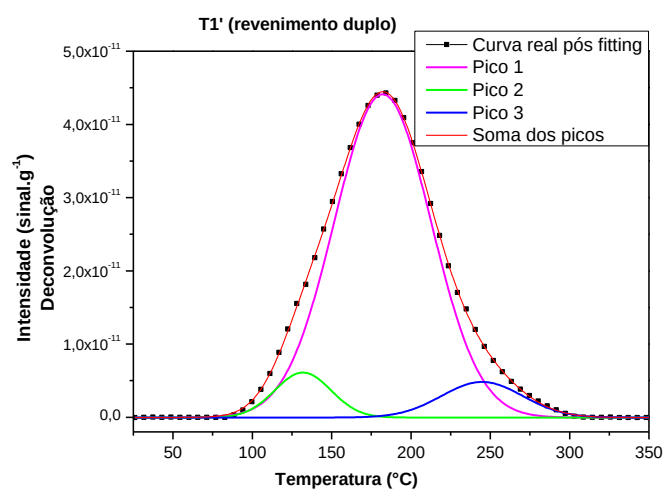
Enomoto *et al.* [73] e B. A. Szost *et al.* [49] também encontraram baixas temperaturas de dessorção para o hidrogênio armazenado na austenita retida. Enomoto obteve picos nas temperaturas de 290°C e 300°C, para um aço martensítico de alta resistência. Para Szost, essas temperaturas foram ainda menores, 219°C e 227°C para um aço superbainítico, com austenita retida em sua microestrutura.



(a)



(b)



(c)

Figura 67 – Deconvolução dos picos referentes as amostras (a) 1000Q, (b) T₁ e (c) T₁'.

Tabela 17 – Valores das temperaturas de dessorção do hidrogênio após deconvolução.

1000Q		T ₁ (Rev. Simples)		T ₁ ' (Rev. Duplo)	
T _{pico 1}	87 °C	T _{pico 1}	140°C	T _{pico 1}	182°C
T _{pico 2}	98 °C	T _{pico 2}	77°C	T _{pico 2}	132°C
xxx	xxx	T _{pico 3}	217°C	T _{pico 3}	245°C

Em outros estudos reportados na literatura, o pico para a austenita retida é encontrado em temperaturas mais elevadas ou seja, acima de 500°C. Park *et al* [7] obtiveram uma temperatura de pico relacionada com a austenita retida, a 600 °C para um aço *dual-phase*, contendo 12% de austenita retida e uma temperatura de pico de 590°C para um aço alta resistência baixa liga, com um teor de 4% de austenita retida. Pérez Escobar *et al.*[71] encontraram para um aço TRIP, o qual é composto por ferrita, bainita e austenita retida, pico referentes à austenita retida em temperaturas um pouco menores, 490°C para amostra contendo 10% de austenita retida, 480°C para amostra contendo 5% e 470°C para amostra composta por 4% de austenita retida. Essas diferenças nas temperaturas em função dos resultados aqui obtidos podem ser devido à composição química dos aços, o que contribuiu para a formação de austenita com diferentes composições e morfologias.

4.8 – Tração uniaxial – Propriedades mecânicas

4.8.1 – Tração uniaxial após ensaio de hidrogenação por carregamento catódico

Os ensaios de tração uniaxial foram efetuados nas amostras T₁ e T₁', sem a presença do hidrogênio e após hidrogenação, com o objetivo de analisar os efeitos do tratamento térmico de revenimento e do hidrogênio nas propriedades mecânicas do aço S13Cr. A hidrogenação dos corpos de prova foi realizada sem e com tensão igual a 50% da tensão limite de escoamento, como propósito de verificar o efeito da tensão elástica na fragilização por hidrogênio.

➤ **Amostra T_1 (revenimento simples)**

A figura 68 mostra as curvas tensão-deformação de engenharia da amostra como revenida, hidrogenada e hidrogenada sob tensão. Observa-se que a presença do hidrogênio no material promoveu o aumento do limite de escoamento e de resistência e uma redução significativa na ductilidade. Principalmente para amostra hidrogenada sob tensão.

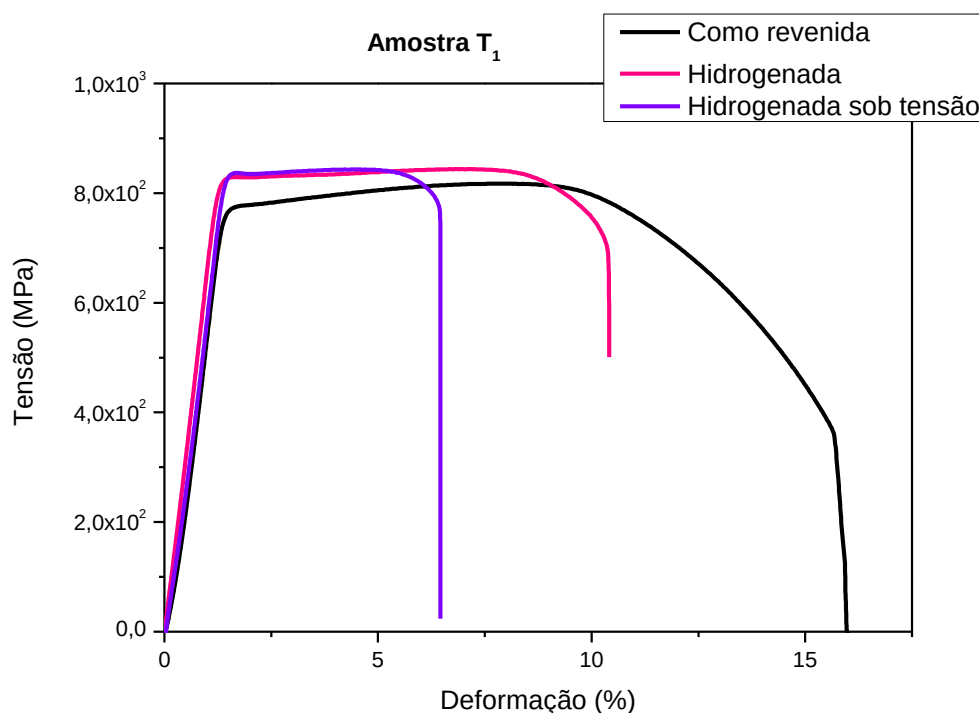


Figura 68 - Curva tensão-deformação de engenharia para a amostra como revenida, hidrogenada e hidrogenada sob tensão.

A tabela 18 apresenta os valores das propriedades mecânicas obtidas para o aço S13Cr com revenimento simples e as figuras 69 e 70 apresentam esses resultados em forma de gráficos para uma melhor visualização e entendimento.

Na figura 69 observam-se os valores do limite de escoamento e de resistência para a amostra sem hidrogênio e hidrogenadas com e sem tensão elástica aplicada. O limite de escoamento (LE) e o limite de resistência (LR) apresentaram um relevante aumento, comparando a amostra tracionada sem hidrogênio com as ensaiadas após hidrogenação. E esse aumento nos valores de LE e LR foi maior para a amostra hidrogenada sob tensão.

Tabela 18 - Propriedades mecânicas do aço S13Cr obtidas através das curvas tensão-deformação de engenharia.

Amostra	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Deformação (%)
Como revenida	783 ± 37	826 ± 24	$14 \pm 1,0$
Hidrogenada	809 ± 13	840 ± 4	$9 \pm 1,0$
Hidrogenada sob tensão	833 ± 3	846 ± 2	$6 \pm 0,3$

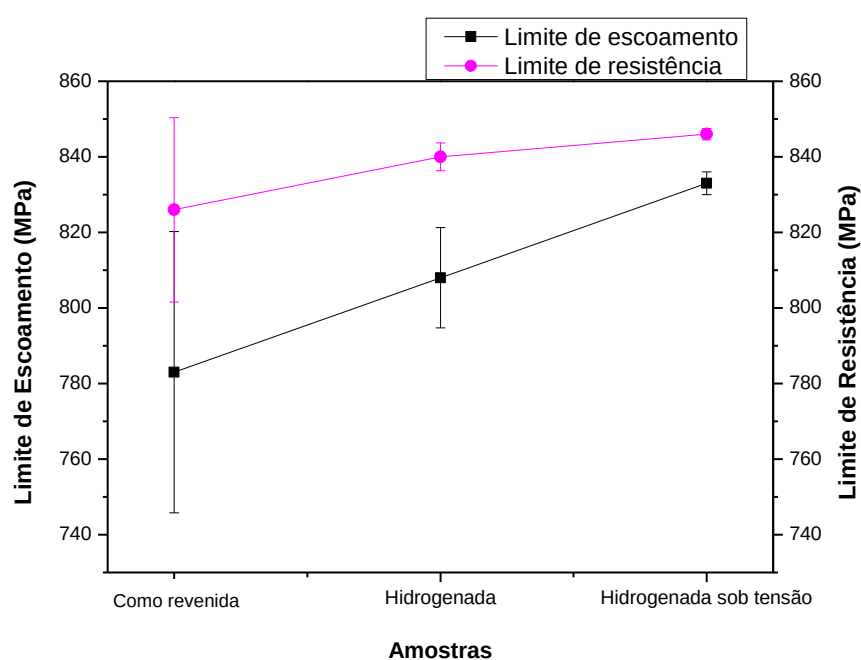


Figura 69 - Comparação dos resultados de limite de resistência e limite de escoamento obtidos para as amostras sem hidrogênio, com hidrogênio e hidrogenada sob tensão.

Analisando a figura 70, observa-se que as amostras hidrogenadas obtiveram uma significativa perda da ductilidade, sendo uma redução de 35,7% para o corpo de prova somente hidrogenado e de 60,7% para o corpo de prova hidrogenado sob tensão.

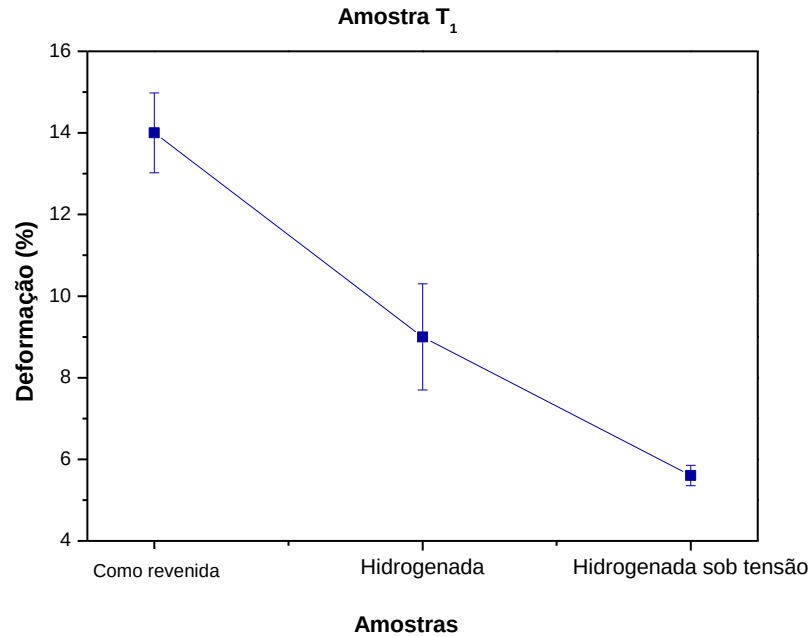


Figura 70 – Gráfico mostrando a perda de ductilidade da amostra T₁ após hidrogenação.

Como observado, a amostra hidrogenada sob tensão foi a que apresentou o maior aumento de resistência e perda de ductilidade. Isto ocorre, pois a aplicação de uma tensão no regime elástico promove a expansão elástica da rede cristalina, aumentando assim, a concentração de sítios aprisionadores reversíveis. Por consequência, maior quantidade de hidrogênio pode ser introduzida no material. Esse hidrogênio é aprisionado reversivelmente em distorções elásticas geradas por discordâncias ou distorções produzidas na interface matriz-precipitado. Com uma maior concentração de hidrogênio no material, maior é a susceptibilidade ao fenômeno de fragilização, o que acarreta na redução da ductilidade.

➤ **Amostra T₁' (revenimento duplo)**

A figura 71 mostra as curvas tensão-deformação de engenharia obtida para a amostra T₁'. Observa-se que os corpos de prova hidrogenados apresentaram redução na ductilidade e aumento no limite de escoamento e de resistência. Para a amostra hidrogenada sob tensão, uma maior degradação nas propriedades mecânicas foi obtida.

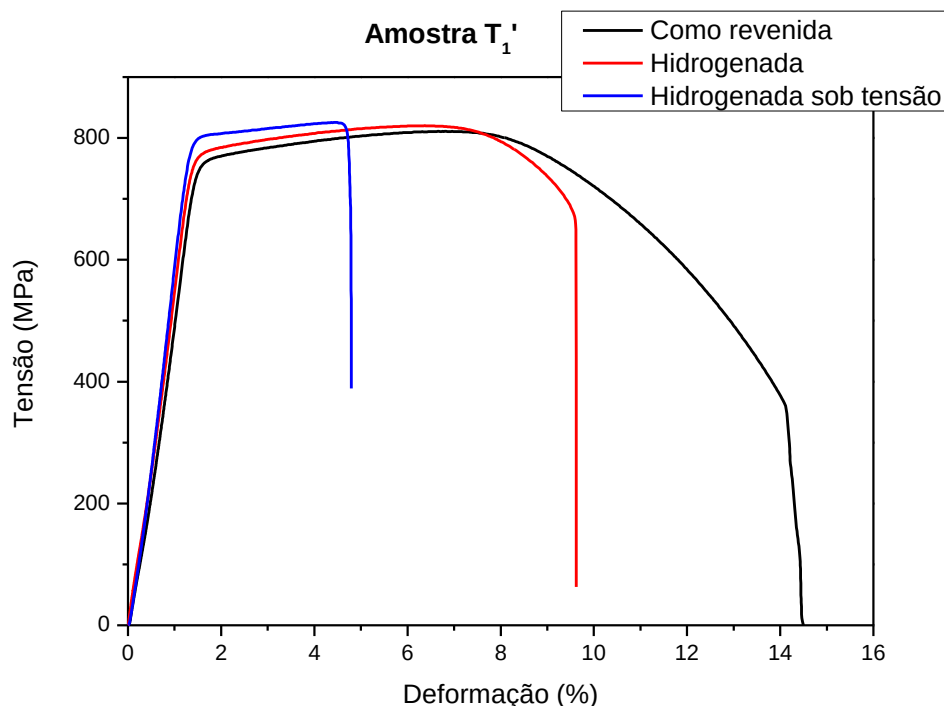


Figura 71– Curva tensão-deformação de engenharia para a amostra como revenida, hidrogenada e hidrogenada sob tensão.

A tabela 19 apresenta os valores para as propriedades mecânicas da amostra T_1' . As figuras 72 e 73 apresentam esses valores adquiridos em forma de gráfico para uma melhor visualização. O corpo de prova como revenido apresentou uma maior deformação e menores valores de limite de escoamento e de resistência, conforme esperado. Em comparação, as amostras hidrogenadas exibem maiores valores de LE e LR, com menores deformações. Nota-se que para as amostras somente hidrogenadas e hidrogenadas sob tensão a diferença entre os valores de LE e LR é bastante pequena. Já a perda de ductilidade foi significativamente menor para amostra hidrogenada sob tensão.

Tabela 19 - Propriedades mecânicas do aço S13Cr obtidas através das curvas tensão-deformação de engenharia.

Amostra	Limite de escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Deformação (%)
Como revenida	751 ± 11	799 ± 11	$14 \pm 0,05$
Hidrogenada	780 ± 8	821 ± 0	$9 \pm 0,50$
Hidrogenada sob tensão	786 ± 16	822 ± 7	$6 \pm 1,00$

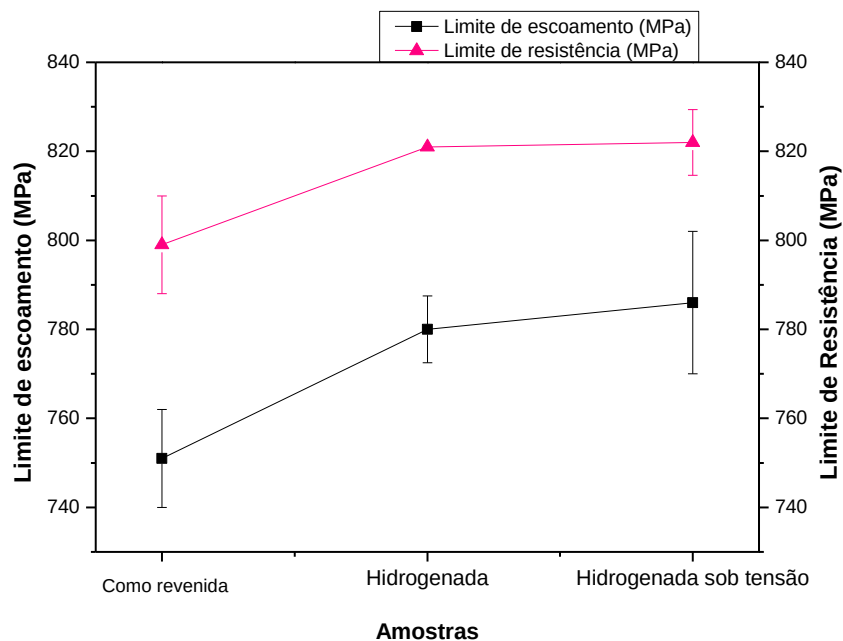


Figura 72– Resultado do limite de escoamento e resistência das amostras como revenida e hidrogenadas, com e sem tensão.

A redução na ductilidade foi de 34% para a amostra hidrogenada e 58% para a amostra hidrogenada sob tensão. Assim como foi explicado acima, a maior fragilização observada na amostra hidrogenada sob tensão é devido ao aumento da solubilidade de hidrogênio no material com a aplicação de tensão elástica.

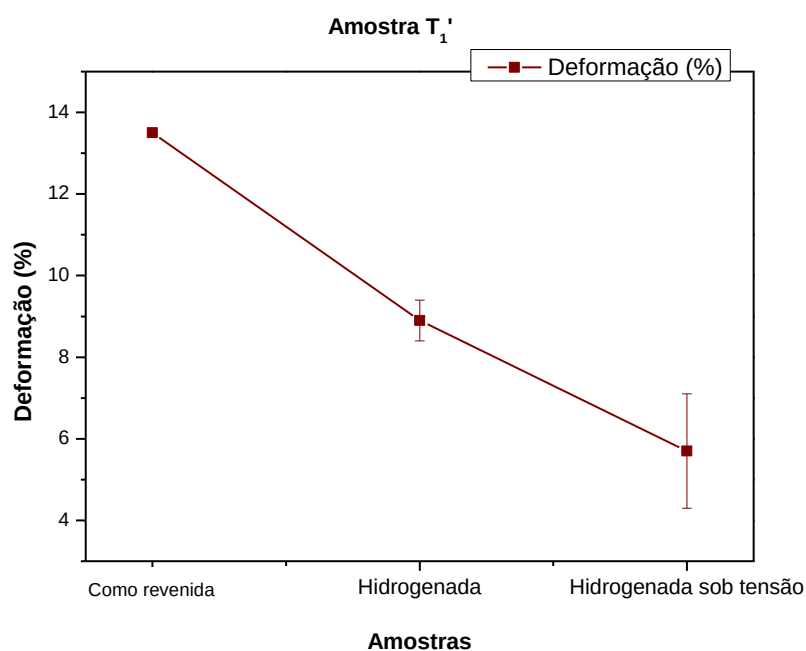


Figura 73– Gráfico mostrando a perda de ductilidade obtida para as amostras hidrogenadas.

➤ **Comparação entre as amostras T_1 e T_1'**

A comparação entre as propriedades mecânicas das duas amostras tratadas termicamente é mostrado nas figuras a seguir. A figura 74 e 75 referem-se ao limite de escoamento (LE) e ao limite de resistência (LR), respectivamente, obtidos para as amostras T_1 e T_1' . Com relação aos corpos de prova como revenido, observa-se que a amostra com duplo revenimento, T_1' , apresentou um valor de LE e LR significativamente menor. Este resultado é coerente com o esperado para o material com duplo revenimento, devido à diminuição da densidade de discordâncias, a presença de maior quantidade de austenita retida e a redução no endurecimento por solução sólida com a perda de elementos de liga austenizantes, como o Cu, Ni e Mn, da matriz martensítica.

Para as amostras hidrogenada e hidrogenada sob tensão, menores valores para o LE e para o LR também foram constatados na amostra T_1' .

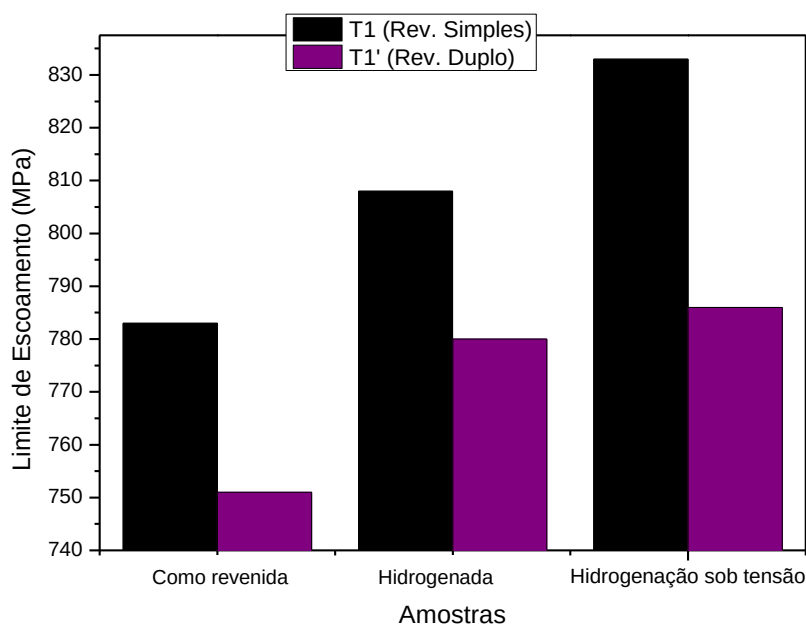


Figura 74 – Comparação dos resultados de limite de escoamento obtidos para as amostras T_1 e T_1' sob diferentes condições.

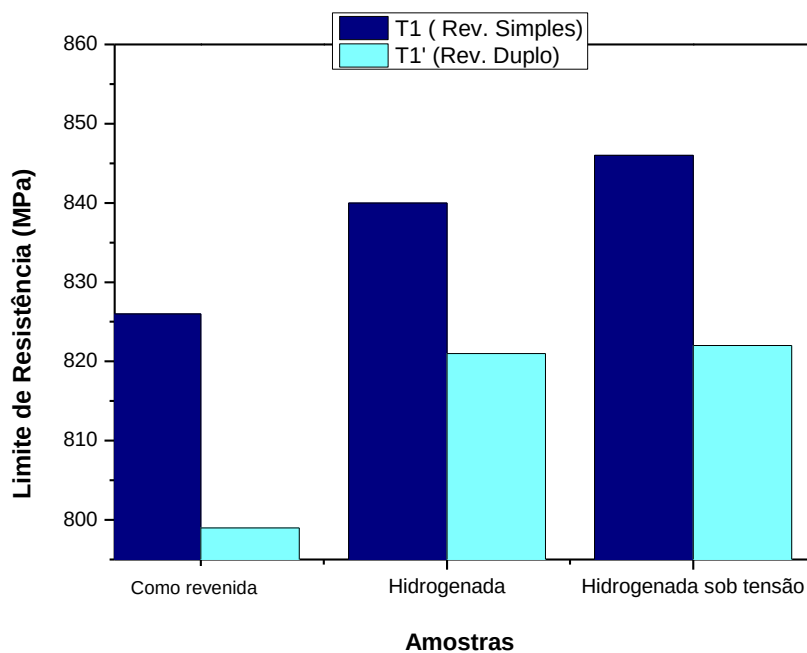


Figura 75 - Comparação dos resultados de limite de resistência obtidos para as amostras T_1 e T_1' sob diferentes condições.

A análise dos valores obtidos para a deformação, figura 76, constata que estes foram praticamente iguais para as amostras T_1 e T_1' , considerando as margens de erro, tanto na condição sem hidrogênio como nas condições hidrogenada e hidrogenada sob tensão. Enfatizando a condição sem hidrogênio, os valores observados para a deformação indicam que mesmo apresentando maior resistência como verificado através do LE e LR, a amostra T_1 também apresenta uma boa ductilidade, sendo o seu valor comparável ao de uma amostra com maior quantidade de austenita retida e menor resistência.

Geralmente, a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio aumenta com o aumento da resistência do material, porém, analisando os resultados obtidos para as duas amostras, não é observada uma significativa melhora na resistência à fragilização da amostra com duplo revenimento (T_1'), a qual apresenta menor resistência e uma maior quantidade de austenita retida. Com base somente nestes resultados, chegaríamos a conclusão de que o tratamento de duplo revenimento não foi efetivo em promover um aumento na resistência à fragilização do aço S13Cr, entretanto, acredita-se que através de uma hidrogenação por um longo período, a amostra com duplo revenimento, apresentará maior resistência à fragilização por hidrogênio, devido a menor difusividade e maior solubilidade do hidrogênio nesta amostra, obtidos através do aumento na quantidade de austenita retida.

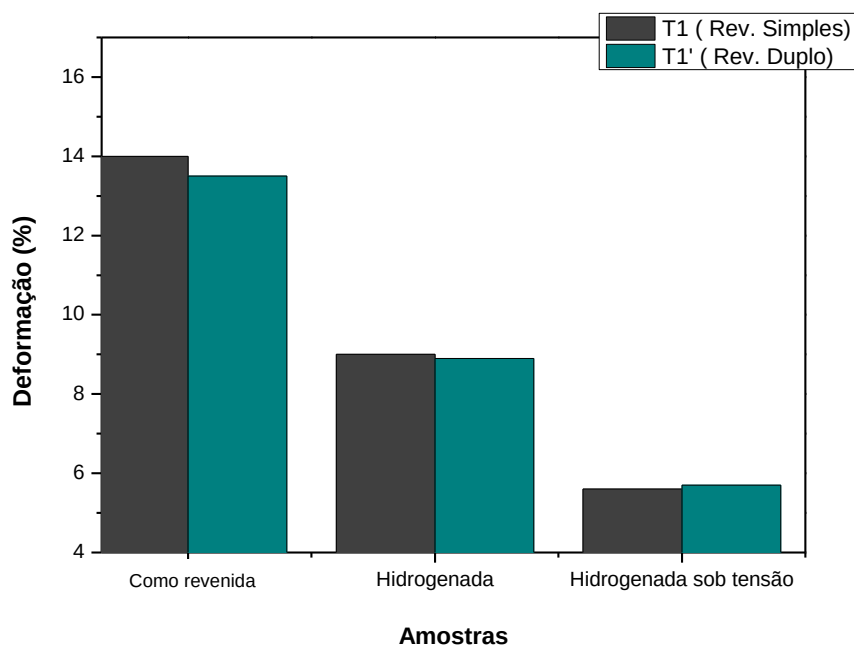


Figura 76 - Comparação dos resultados de deformação obtidos para as amostras T_1 e T_1' sob diferentes condições.

Frappart *et al.*[41] estudaram a interação entre os estados mecânicos, elástico, micro-plásticos e plásticos com os mecanismos de difusão e aprisionamento de hidrogênio no aço. Eles observaram que o coeficiente de difusão aparente permanece constante nos regimes elástico e micro-plástico e decai bruscamente no regime plástico. Isto devido ao aumento da densidade de aprisionadores, relacionado com a multiplicação de discordâncias. Com relação à concentração de aprisionadores de hidrogênio reversíveis, os autores mostraram que esta concentração aumenta exponencialmente com a tensão elástica e se mantém constante nos outros regimes. Já a concentração de aprisionadores irreversíveis é mantida constante no regime elástico e aumenta lentamente no regime micro-plástico e plástico. Constataram então, que a aplicação de uma tensão no regime elástico promove um aumento na densidade de aprisionadores reversíveis, aumentando a solubilidade de hidrogênio no material e que esses sítios reversíveis não influenciam na difusividade de hidrogênio no aço, já que essa permanece constante neste regime. Os mesmos resultados também foram obtidos por Guedes *et al.* [74]

Na termodinâmica, o potencial químico μ dos elementos intersticiais (no presente caso, o hidrogênio) é expresso pela seguinte equação:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(C_{H_0}) \quad (28)$$

Relacionando o potencial químico com a energia de formação de defeitos, através da equação $d\gamma = -\Gamma_i d\mu_i$, obtém-se o gráfico da figura 77.

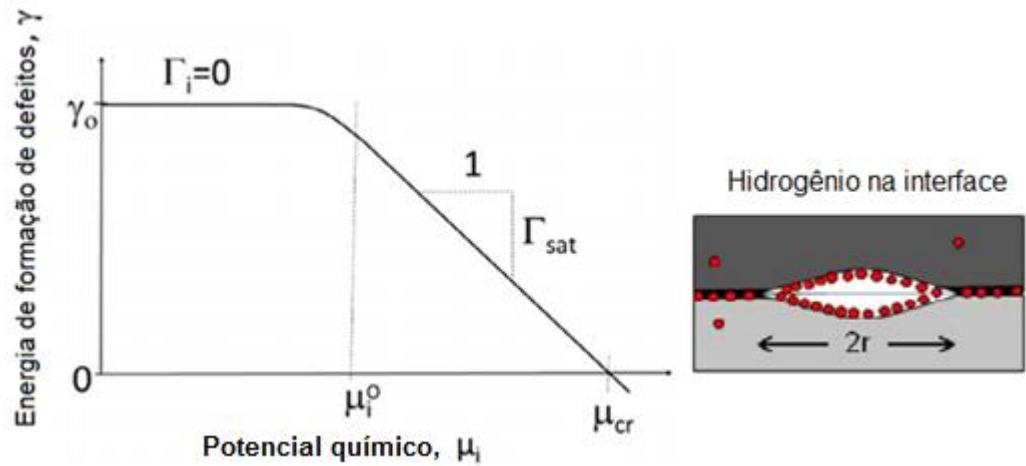


Figura 77 – Apresentação esquemática da dependência da energia de formação de defeitos com o potencial químico. $\Gamma_i=0$ indica amostra sem hidrogênio; Γ_{sat} indica amostra/defeito saturado com hidrogênio durante a segregação. Adaptado de [75].

Analisando o gráfico, observa-se que o metal ou liga sem hidrogênio tende a ter uma energia interfacial elevada. À medida que se introduz átomos de soluto (hidrogênio) e esses átomos segregam em uma interface, sejam elas contornos de grão ou contornos entre fases, ocorre um aumento de μ e conseqüentemente, um decréscimo da energia interfacial. Este decréscimo no valor é mais abrupto quando se ultrapassa um valor de potencial químico μ_i^0 , acima do qual, a probabilidade de formação de uma nova interface é grande, no caso a formação de um trinca no material [75].

Frappart *et al.* [41] também mostraram que a aplicação de uma tensão mecânica altera o potencial químico com adição de mais um componente a equação, da seguinte maneira:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(C_{H_0}) - \sigma_m V_H \quad (29)$$

Onde μ_0 e C_{H_0} são o potencial e a concentração de hidrogênio sem tensão, σ_m é a tensão hidrostática e V_H é o volume molar parcial de hidrogênio.

A partir da equação do potencial químico com o fator tensão incluído, é deduzida a equação que relaciona a tensão, a concentração e o volume molar:

$$\ln\left(\frac{C_H}{C_{H_0}}\right) = \frac{\sigma_m V_H}{RT} \quad (30)$$

Com base nas equações 29 e 30 pode se concluir que o aumento da tensão elástica provoca um aumento da concentração de hidrogênio que por sua vez diminui a energia interfacial para a formação de novas superfícies, justificando assim a perda de ductilidade observada nas amostras hidrogenadas sob tensão neste trabalho. Esta análise pode também sustentar os resultados mostrados a seguir referentes à fractografia das amostras analisadas.

4.8.1.1. Análise Fractográfica

Amostra T₁ (revenimento simples)

❖ Como revenida

A figura 78 mostra a fractografia, realizada por microscopia eletrônica de varredura da amostra como revenida. A superfície de fratura apresenta considerável deformação, com a presença de *dimples*, características de fratura dúctil. A formação dos *dimples* é iniciada em partículas de segunda fase, como precipitados e inclusões e conforme observado na análise por EDS, figura 79, os precipitados presentes no interior dos *dimples* são os TiN. [76].

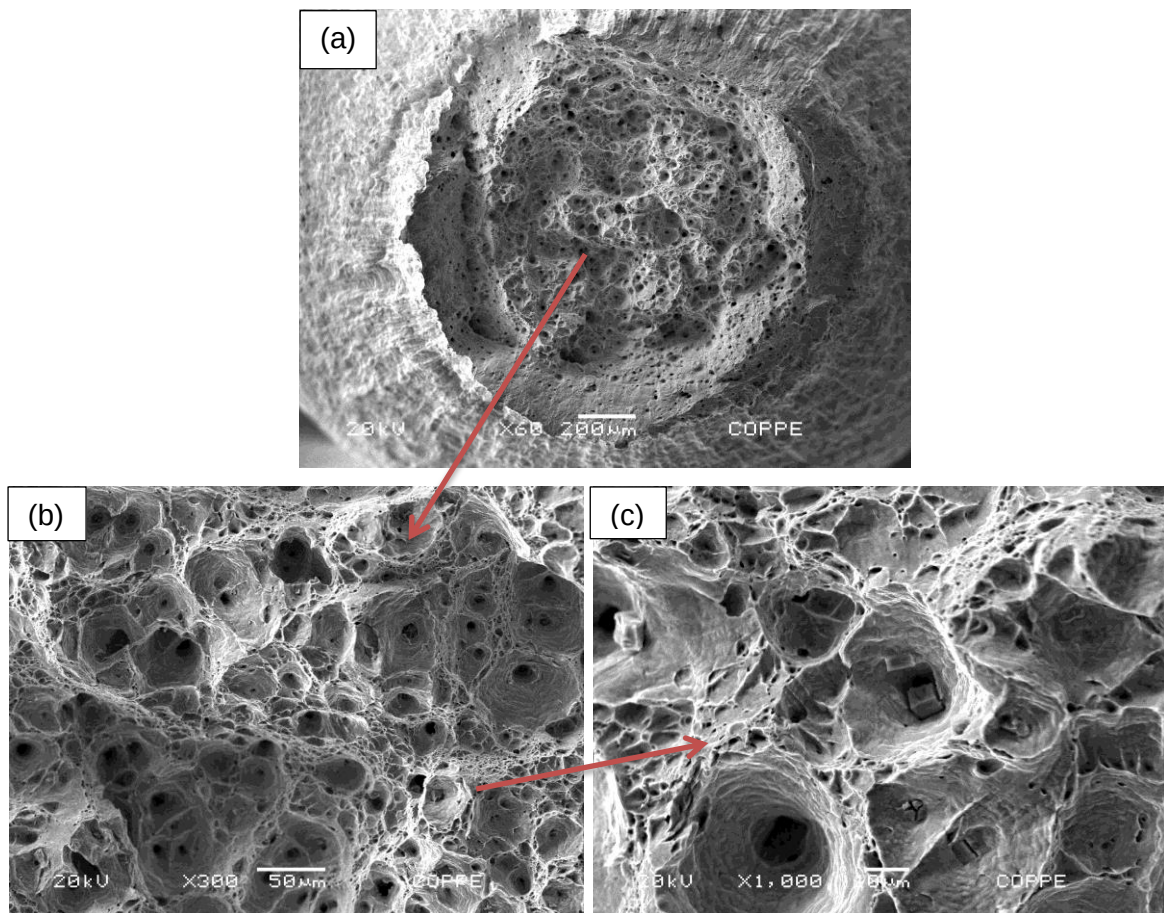


Figura 78 – Fractografia do aço S13Cr, amostra T₁ como revenida, apresentando em sua superfície *dimples* e partículas de segunda fase.

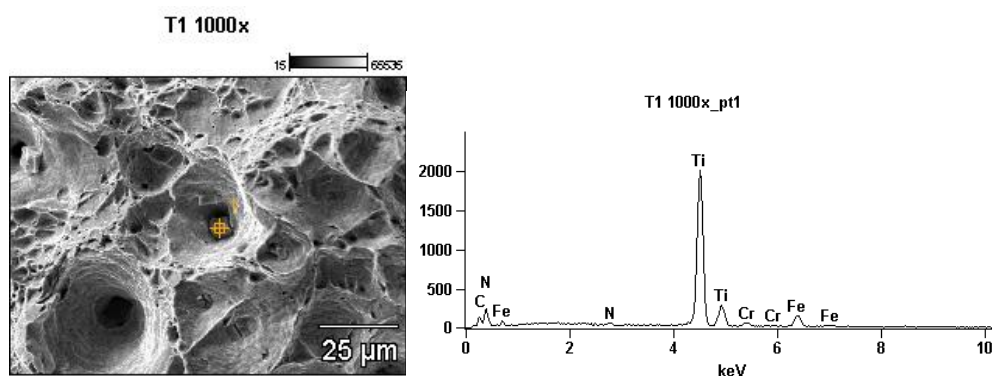


Figura 79 – Análise por EDS das inclusões observadas no interior de dimples na amostra sem hidrogênio.

❖ Hidrogenada

A figura 80 mostra as fractografias da amostra T_1 , hidrogenada por carregamento catódico. Analisando a superfície, observa-se características de fratura frágil, com baixa deformação, considerável redução no tamanho dos *dimples* e regiões com facetas de quase-clivagem ao redor de partículas de segunda fase. Além disso, observa-se a presença de microtrincas no interior das partículas verificadas. As microtrincas são formadas nas inclusões através do mecanismo de decoesão entre a matriz e as partículas de segunda fase, quando estas partículas atingem um tamanho crítico [77]. Du *et al.* [78] estudando os efeitos das partículas de TiN na temperatura de transição dúctil-frágil, observaram que uma trinca não começa somente nas regiões adjacentes as partículas de TiN, mas também dentro delas, onde existem inclusões com Al_2O_3 , mostrando que o TiN pode iniciar uma trinca no aço e uma fratura por clivagem.

Análise por EDS das partículas de segunda fase presentes no material, indicou a presença do precipitado TiN com óxidos contendo em sua composição por Al, Mn e Ca, conforme observado na figura 81.

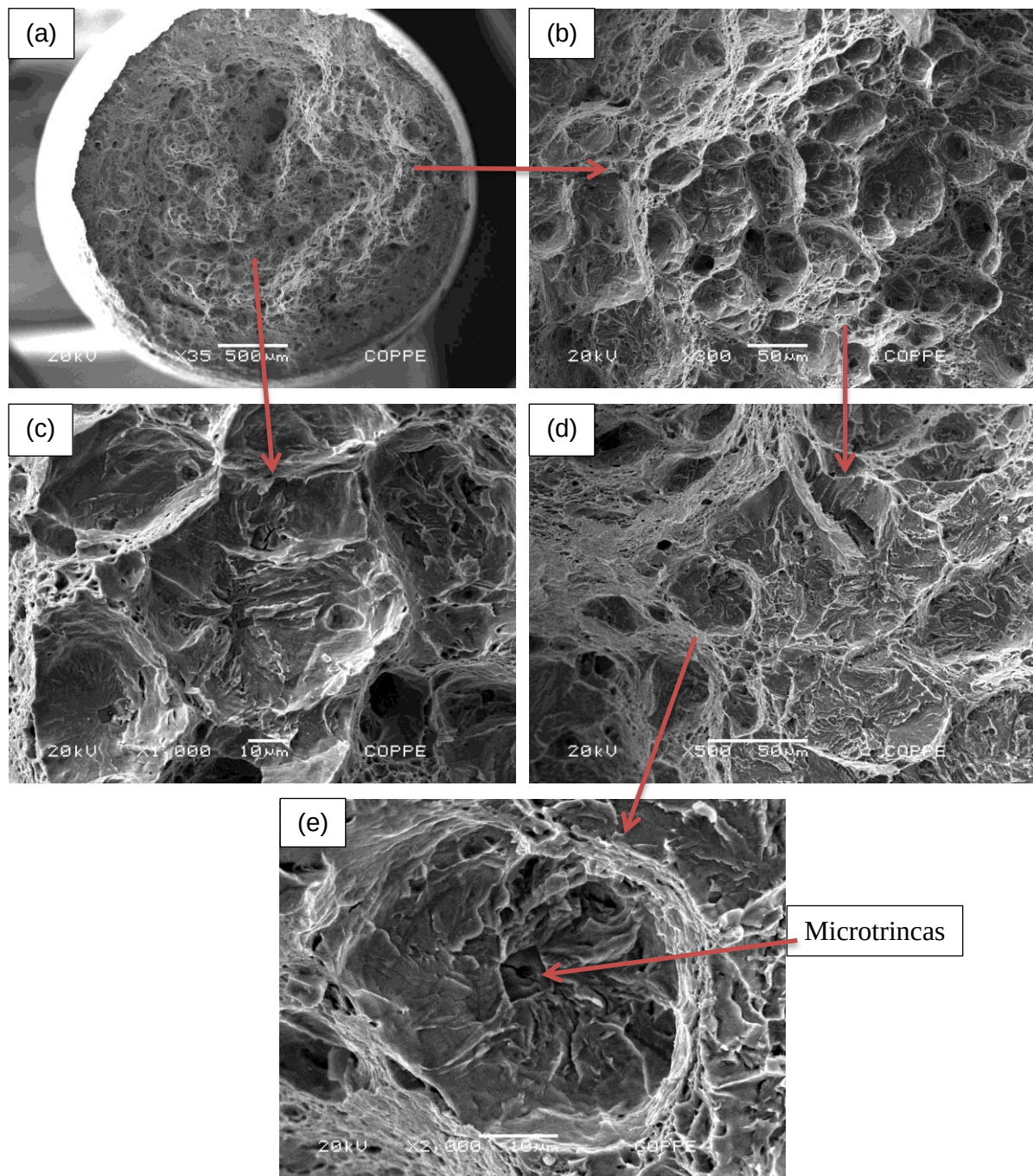


Figura 80 – Fractografias da superfície de fratura da amostra T₁ hydrogenada através de carregamento catódico, mostrando regiões com características de fratura frágil ao redor dos TiN, além de microtrincas no interior desses precipitados.

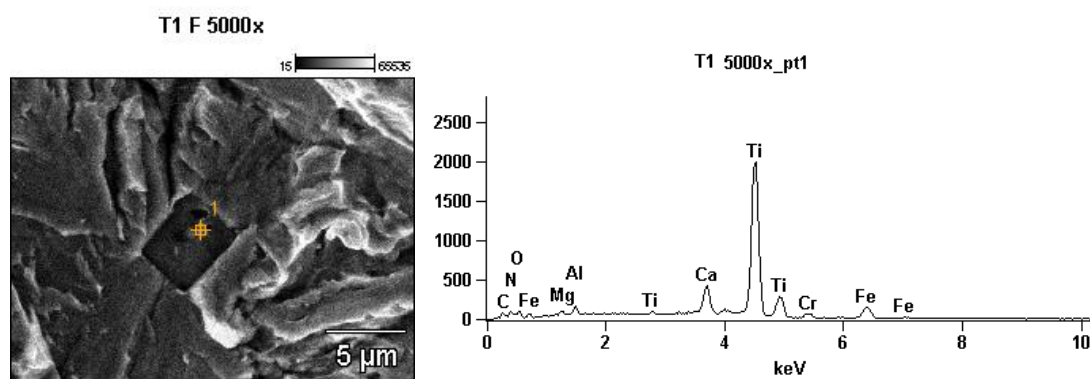


Figura 81 – Análise por EDS das inclusões encontradas na superfície de fratura da amostra hidrogenada.

❖ Hidrogenada sob tensão

A figura 82 mostra as fractografias da amostra T₁ hidrogenada sob tensão através de carregamento catódico. As amostras hidrogenadas sob tensão apresentaram maior fragilização, com maior perda de ductilidade. Analisando a superfície de fratura, observa-se característica de fratura frágil, com pouca deformação e muitas regiões ao redor de partículas de segunda fase com facetas de clivagem. Estas regiões com aparência frágil ao redor das partículas de segunda fase são formadas devido ao acúmulo de hidrogênio em torno destas partículas.

Análise por EDS realizada no MEV, figura 83, mostraram que as partículas presentes no centro das regiões frágeis são precipitados TiN.

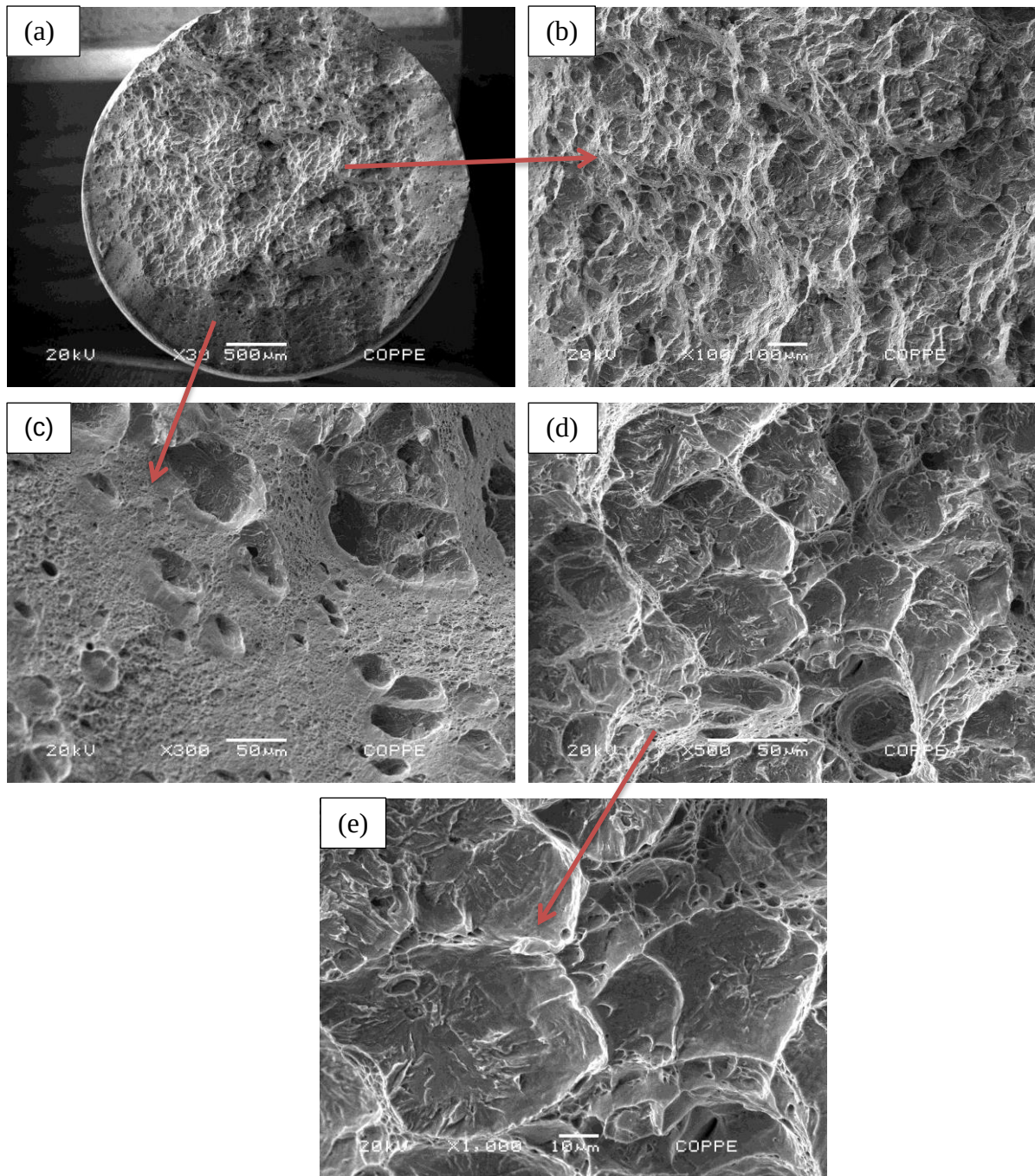


Figura 82 - Superfície de fratura da amostra T₁ hidrogenada sob tensão, mostrando significativa redução no tamanho dos *dimples*, características de fratura frágil.

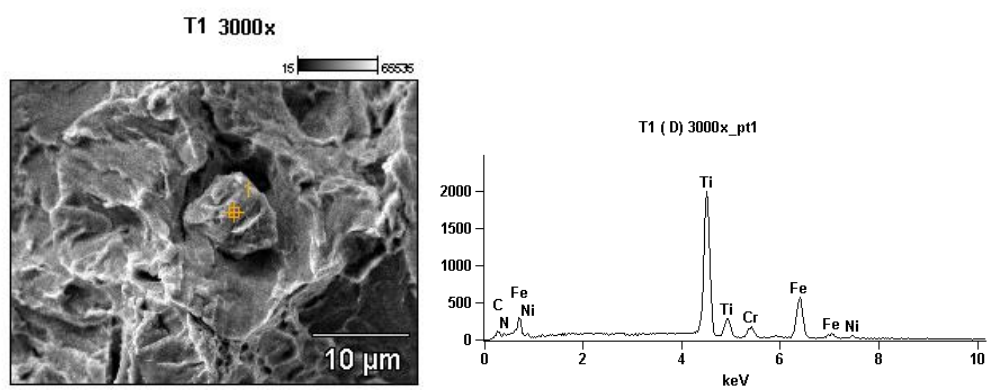


Figura 83 – Análise por EDS de inclusões encontradas na superfície de fratura da amostra hidrogenada sob tensão.

Amostra T₁' (revenimento duplo)

❖ Como revenida

A figura 84 mostra a fractografia da amostra como revenida. Analisando a superfície de fratura, observa-se uma fratura dúctil, com considerável deformação e presença de *dimples*.

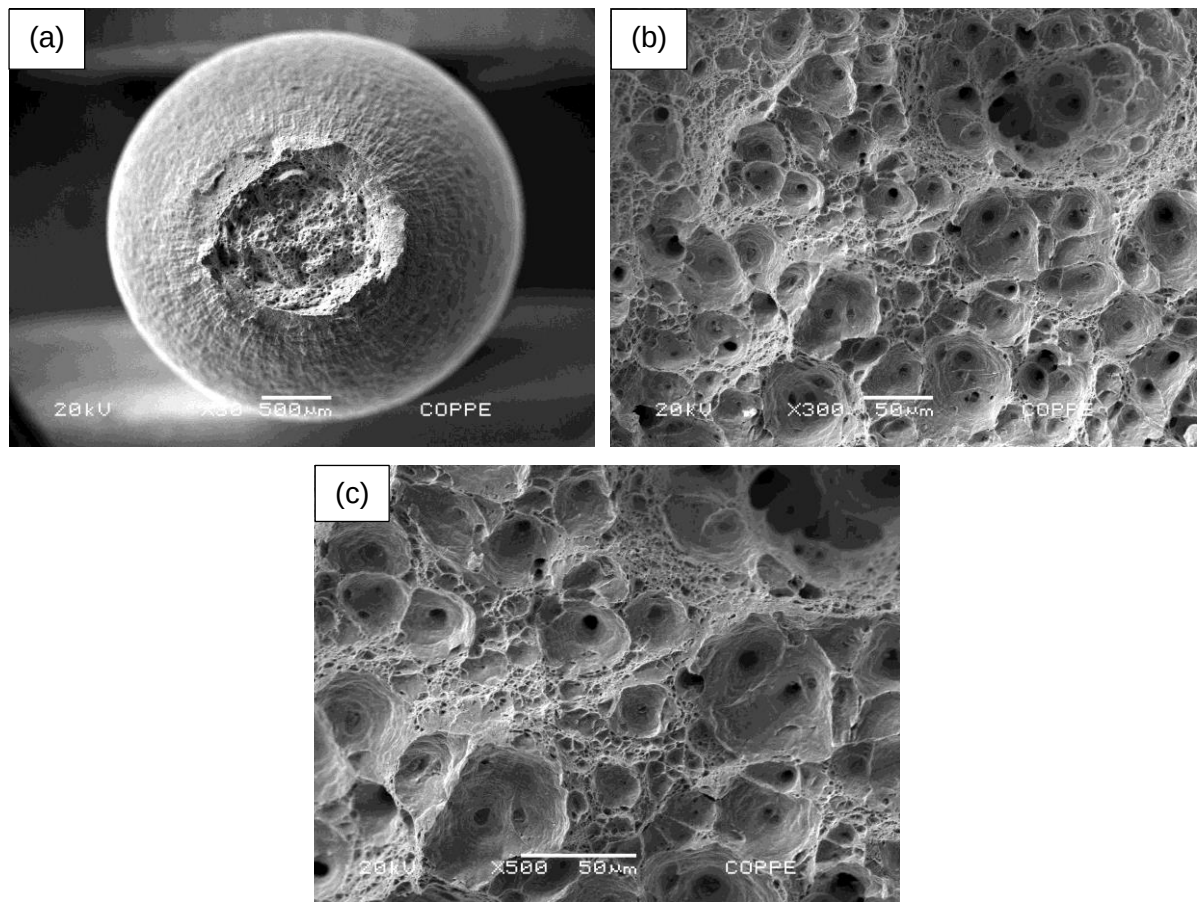


Figura 84 – Superfície de fratura da amostra T₁', como revenida, mostrando a presença de *dimples* ao longo de toda superfície de fratura.

❖ Hidrogenada

A figura 85 mostra as fractografias da amostra T₁' hidrogenada por carregamento catódico. Análise da superfície de fratura indica uma fratura frágil, com considerável redução

no tamanho dos *dimples* e regiões frágeis com faceta de quase-clivagem ao redor de partículas de segunda fase. Análise realizada por EDS destas partículas indicou a presença do precipitado TiN com óxidos e sulfetos contendo Al, Mg e Ca. Esta análise é apresentada na figura 86.

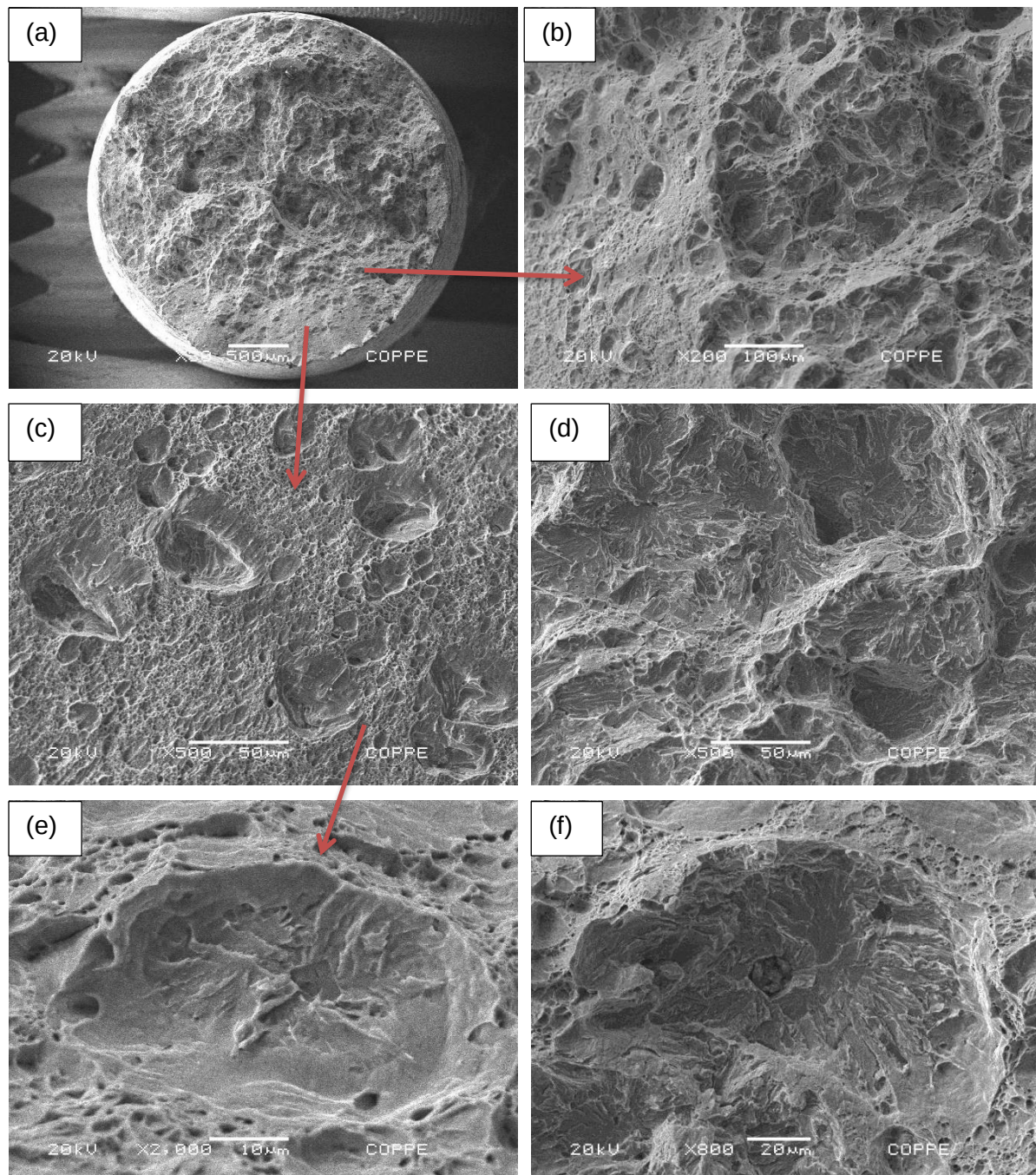


Figura 85 – Superfície de fratura da amostra T₁' hidrogenada por carregamento catódico, mostrando características de fratura frágil, com regiões frágeis ao redor de partículas de segunda fase.

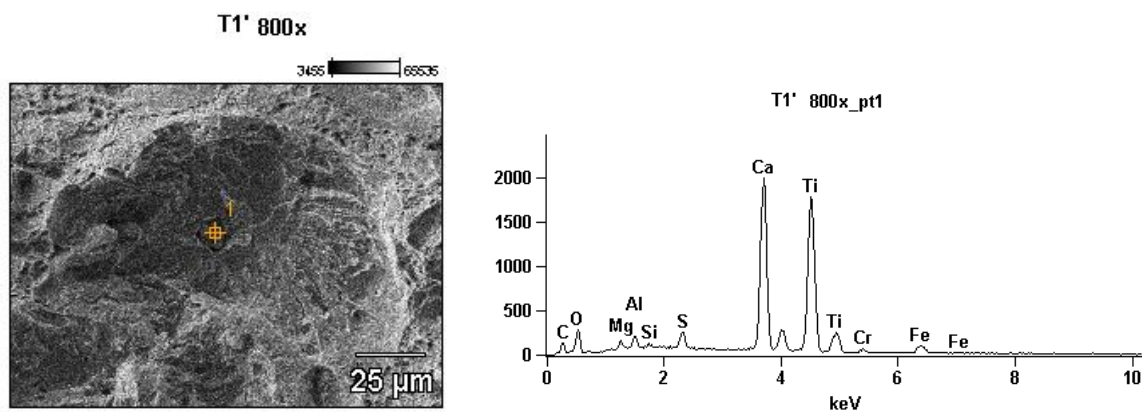


Figura 86 – Análise por EDS da inclusão observada no interior de uma cavidade frágil.

❖ Hidrogenada sob tensão

A figura 87 mostra as fractografias da amostra T_1' hidrogenada sob tensão. Conforme mencionado acima, as amostras hidrogenadas sob tensão apresentaram maior fragilização do material, com maior perda de ductilidade. Analisando a superfície de fratura, observa-se característica de fratura frágil, contendo muitas regiões ao redor de partículas de segunda fase com facetas de clivagem e pouca deformação do material.

Análise por EDS realizada no MEV, figura 88, mostraram que as inclusões presentes no centro das regiões frágeis são compostas por TiN com óxidos e sulfetos contendo Al, Mg e Ca.

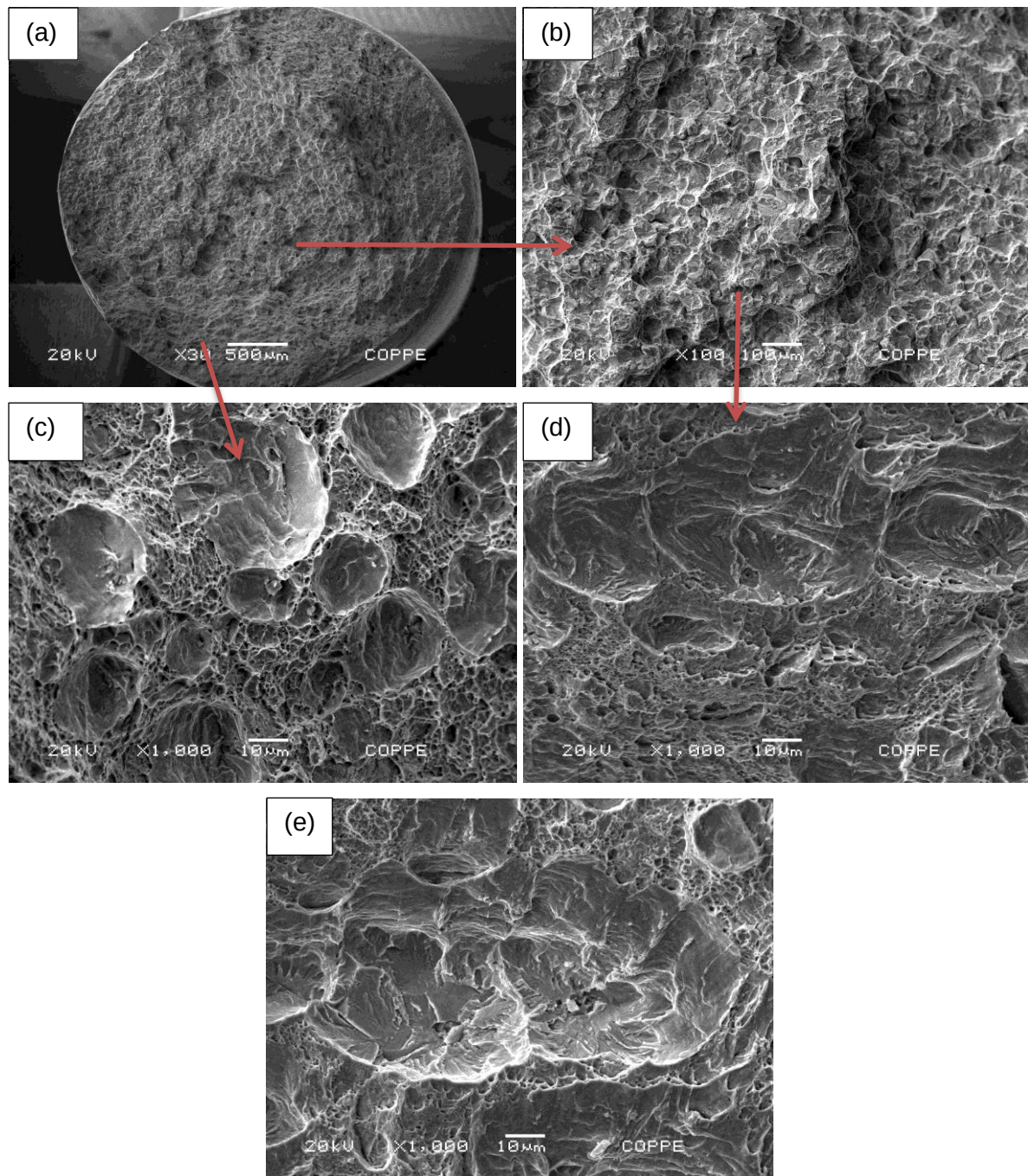


Figura 87 – Superfície de fratura da amostra T_1' hidrogenada sob tensão, mostrando significativa redução da deformação e muitas regiões frágeis ao redor de precipitados.

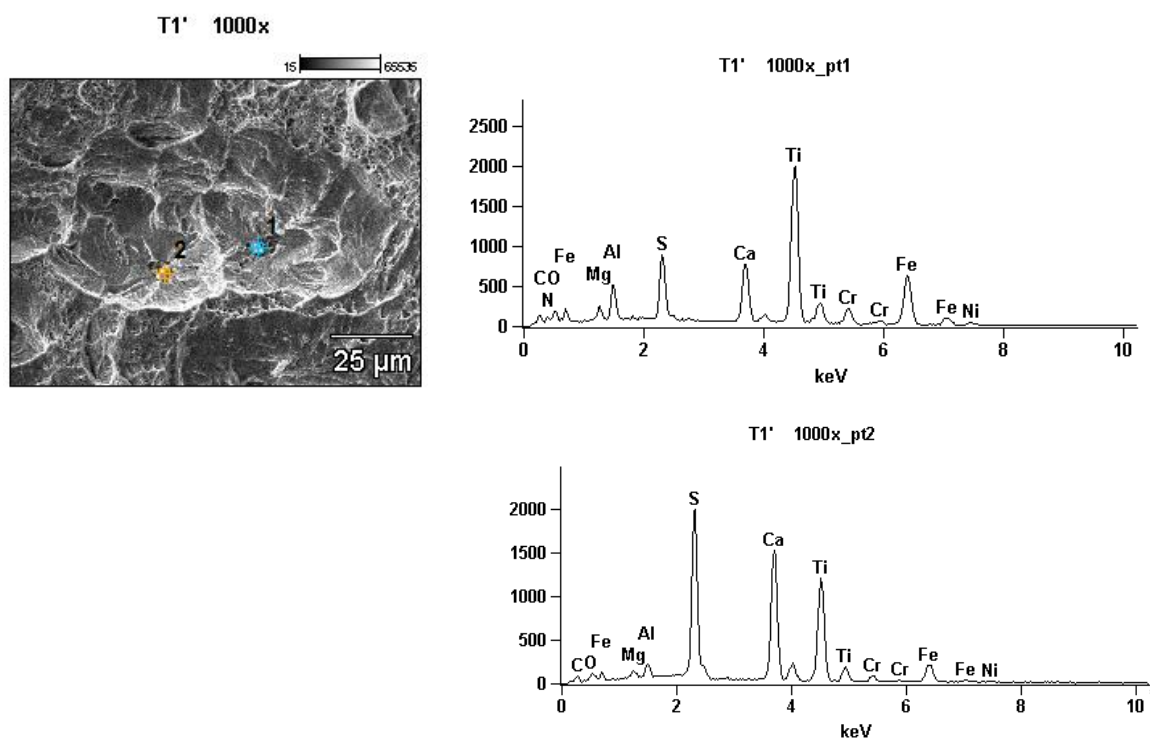


Figura 88 – Análise por EDS das inclusões não metálicas encontradas na superfície de fratura das amostras hidrogenada sob tensão.

4.8.2 – Tração uniaxial após ensaio de hidrogenação por saturação de H₂S.

Este ensaio foi realizado com hidrogenação das amostras em um solução de NaCl 3,5%, pH 4, saturada com 100% de H₂S. O objetivo deste ensaio foi obter uma comparação entre as diferentes formas de hidrogenação e compreender um pouco o papel do H₂S nos fenômenos de fragilização. Todos os ensaios de tração das amostras hidrogenadas com H₂S foram efetuados com o uso de extensômetro, o qual foi mantido no material até próximo ao rompimento. Por este motivo, as curvas diferem das curvas mostradas acima para as amostras hidrogenadas por carregamento catódico, não apresentando o final da curva com a fratura do material. Este modelo de ensaio impossibilita a medição da deformação com o auxílio da curva tensão-deformação, sendo o resultado obtido através dos valores do comprimento da área útil inicial e final medido.

➤ **Amostra T₁ (Revenimento simples)**

A figura 89 mostra as curvas tensão-deformação obtidas para a amostra T₁, tanto sem hidrogênio, como hidrogenada e hidrogenada sob tensão. Analizando a curva, observa-se que a hidrogenação com H₂S promoveu uma redução nas propriedades mecânicas, porém não o suficiente para uma significativa fragilização.

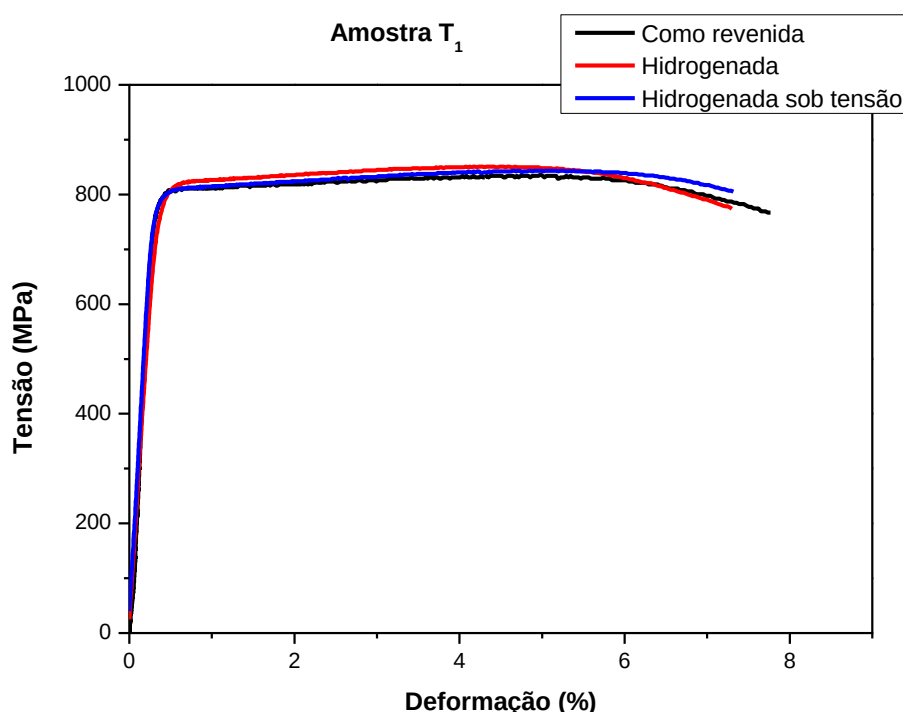


Figura 89 – Curvas tensão-deformação de engenharia da amostra como revenida, hidrogenada e hidrogenada sob tensão.

Analizando os valores das propriedades mecânicas, tabela 20, verifica-se que a amostra somente hidrogenada com H₂S, sem tensão aplicada, apresentou um considerável aumento no limite de escoamento e de resistência comparado a amostra sem hidrogênio. A amostra hidrogenada sob tensão também obteve uma elevação nos valores de limite de escoamento e resistência em relação a amostra sem hidrogênio, entretanto ocorreu uma diminuição desses valores quando comparado a amostra somente hidrogenada. Esse comportamento pode ser observado na figura 90.

Tabela 20 – Propriedades mecânicas do aço S13Cr nas condições de ensaio com H₂S.

Amostra T ₁	Limite de escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Alongamento (%)
Como revenida	794 + 0	828 + 0	20 + 0,0
Hidrogenada	865+ 1	907 + 9	16 + 0,5
Hidrogenada sob tensão	843 + 5	889 + 6	15 + 0,0

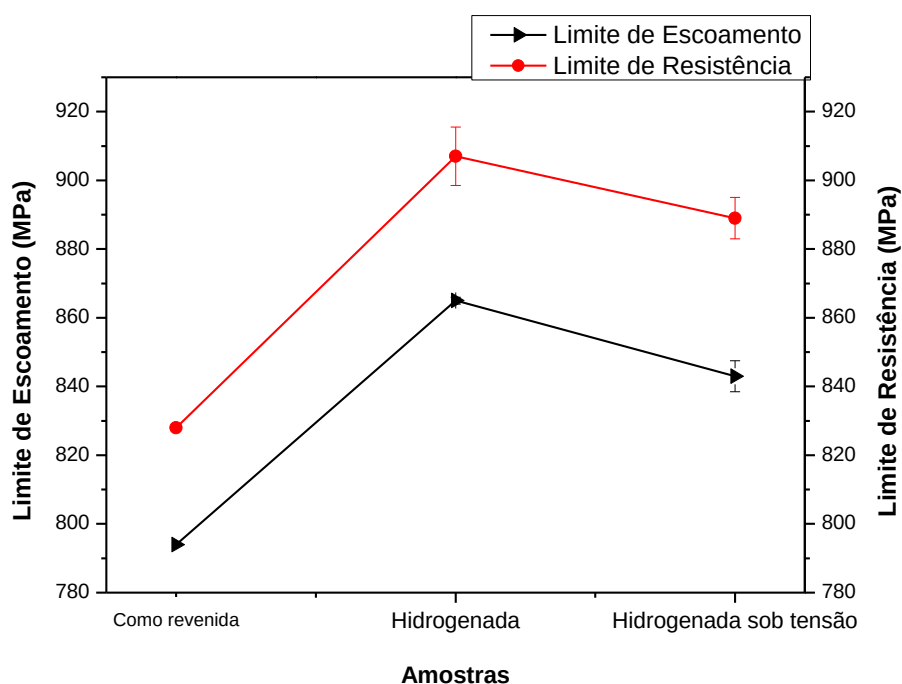


Figura 90 – Gráficos representando os valores do LE e do LR referentes à amostra T₁.

A figura 91 mostra os valores de deformação obtidos. Observa-se uma redução da ductilidade das amostras hidrogenadas em comparação com a sem hidrogênio, entretanto essa redução não foi tão significativa, sendo apenas de 20%. Comparando as amostras

hidrogenada e a hidrogenada sob tensão, não foi verificada variação na ductilidade entre elas, considerando as margens de erro. Através desses resultados, conclui-se que o tempo de ensaio de 7 dias não foi suficiente para promover saturação de hidrogênio no material, não levando a fragilização do mesmo.

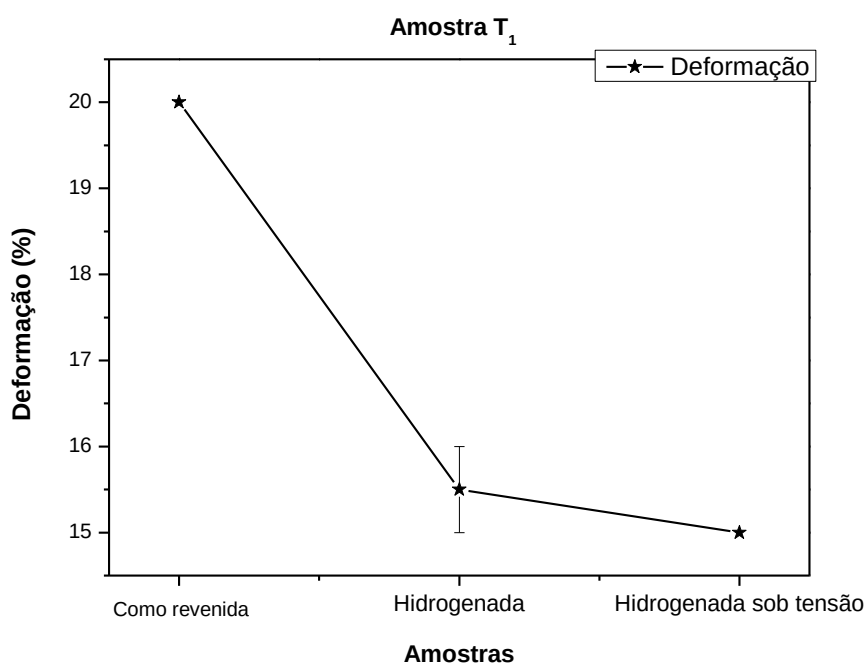


Figura 91 – Gráfico referente aos valores de deformação obtidos para amostras sem hidrogênio e hidrogenadas.

➤ **Amostra T_1' (Revenimento duplo)**

A figura 92 apresenta as curvas tensão-deformação de engenharia obtidos para a amostra T_1' nas condições como revenida, hidrogenada e hidrogenada sob tensão equivalente a 50% da tensão LE. Alterações nas propriedades mecânicas foram constatadas para as amostras hidrogenadas, porém estas não provocaram expressiva fragilização do material.

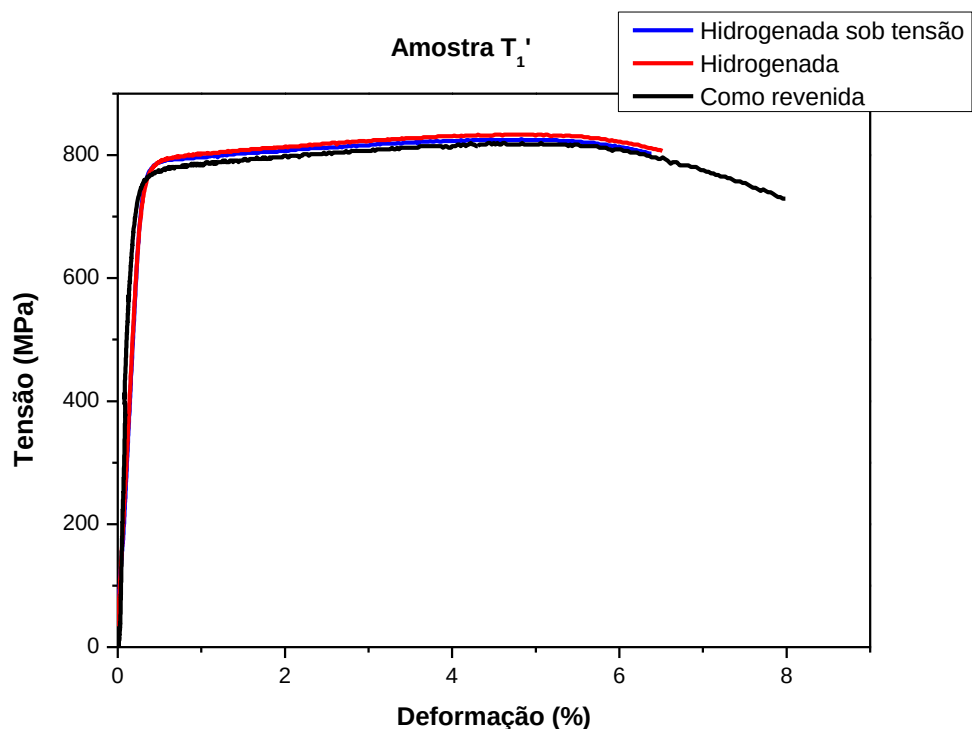


Figura 92 – Curvas tensão-deformação de engenharia da amostra T_1' sem hidrogênio, hidrogenada e hidrogenada sob tensão.

A tabela 21 exibe os valores das propriedades mecânicas para a amostra T_1' nas diferentes condições de ensaio. As figuras 93 e 94 relacionam esses resultados em forma de gráficos. Assim como visto com as amostras T_1 , as amostras hidrogenadas apresentam um significativo aumento no LE e LR comparado a amostra sem hidrogênio. Todavia, uma comparação entre as amostras hidrogenadas, mostrou que a hidrogenada sob tensão obteve um menor LE e LR. Este resultado condiz com o encontrado para amostra T_1 .

Com relação à ductilidade obtida para o material, os resultados mostraram que as amostras após hidrogenação exibiram praticamente a mesma redução de ductilidade, sendo esta de 20%.

Tabela 21 – Propriedades mecânicas das amostras T_1' , T_1' hidrogenada e T_1' hidrogenada sob tensão.

Amostra T_1'	Limite de escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Alongamento (%)
Como revenida	758 + 0	820 + 0	20 + 0,0
Hidrogenada	848 + 12	899 + 9	16 + 0,5
Hidrogenada sob tensão	841 + 4	888 + 1	16 + 0,0

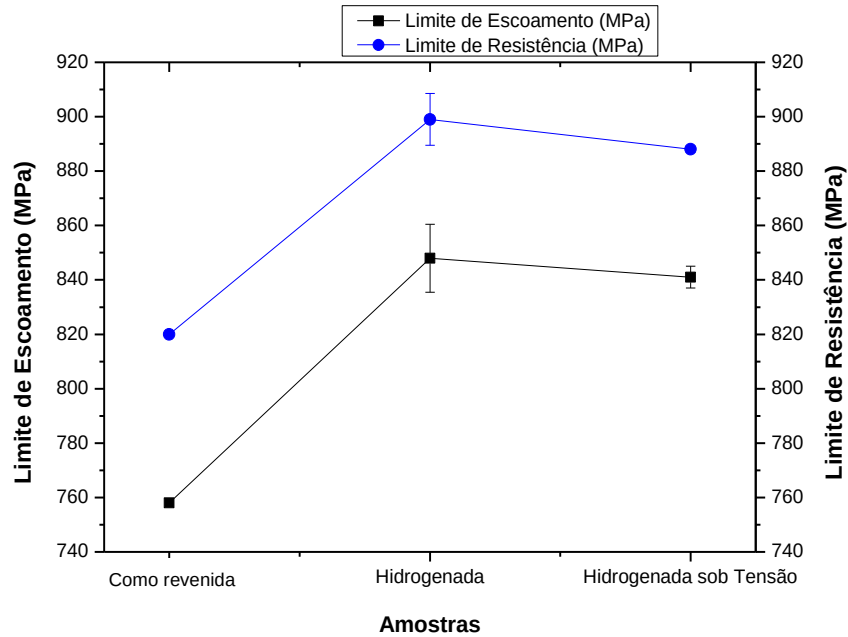


Figura 93 – Gráficos representando os valores do LE e do LR referentes à amostra T_1' .

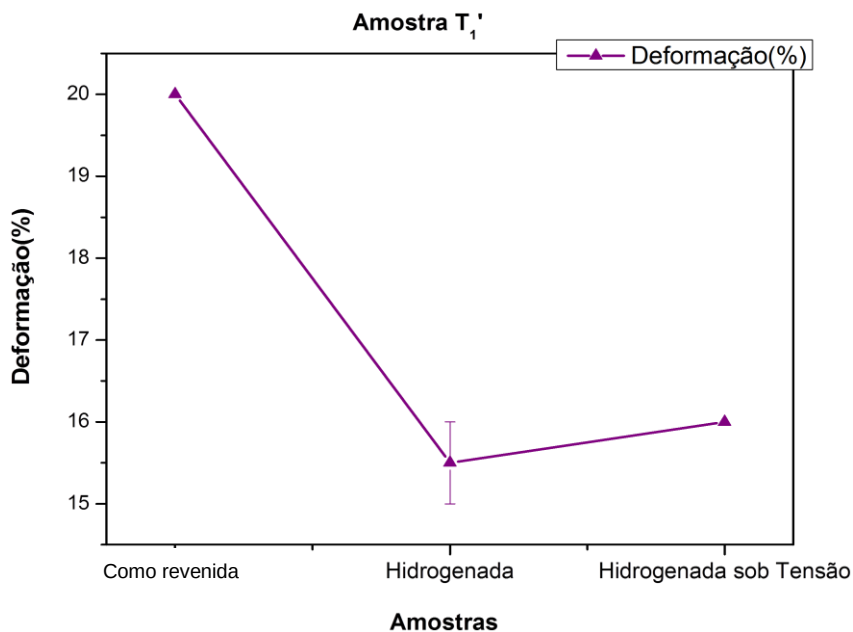


Figura 94 – Gráfico referente aos valores de deformação obtidos para amostras sem hidrogênio e hidrogenadas.

➤ Comparação entre as amostras T_1 e T_1'

Os gráficos a seguir mostram uma comparação para as propriedades mecânicas obtidas. Analisando o limite de escoamento, figura 95, observa-se que para a condição sem hidrogênio, a amostra com revenimento duplo apresentou um menor valor, o que é esperado

para uma amostra com duplo revenimento, porém essa diferença no valor não foi tão expressiva. Para a condição somente hidrogenada, o limite de escoamento também foi menor para a amostra T_1' , e o mesmo comportamento foi verificado para a condição de hidrogenação sob tensão, entretando, dentro das margens de erro, esses valores são bastante próximos.

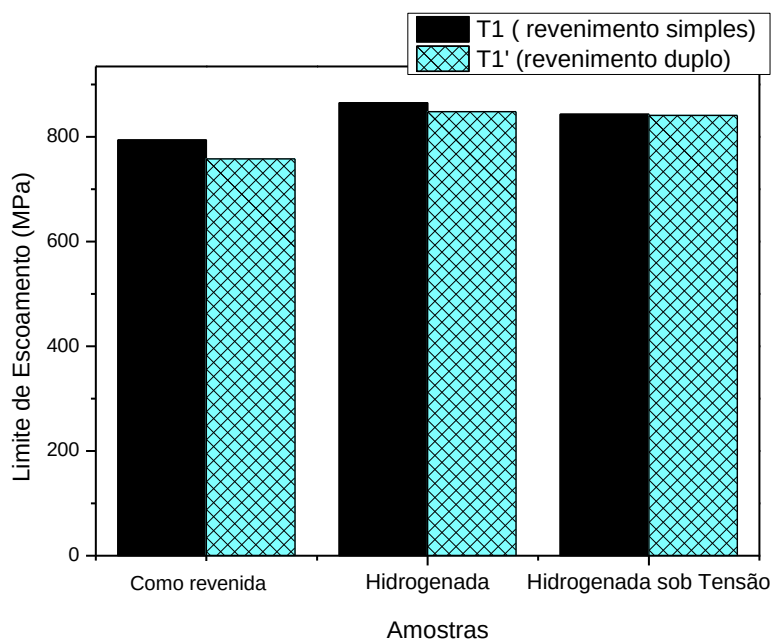


Figura 95- Comparação dos resultados de limite de escoamento obtidos para as amostras T_1 e T_1' sob diferentes condições.

Para o limite de resistência, figura 96, na condição como revenida, os valores tanto para amostra T_1 quanto para a T_1' , foram praticamente os mesmos. O mesmo foi observado para as condições hidrogenada e hidrogenada sob tensão, onde os valores do LR são os mesmos, dentro das margens de erro.

Com relação à deformação, figura 97, para a condição sem hidrogênio, o valor obtido para T_1 e T_1' foi o mesmo. Para a condição somente hidrogenada, o valor encontrado também foi o mesmo. Na condição de hidrogenação sob tensão, a amostra T_1' apresentou um valor um pouco maior do que a amostra T_1 , porém muito próximos.

Baseados nos resultados obtidos verifica-se que não houve considerável diferença entre as amostras T_1 e T_1' hidrogenadas com H_2S . Conclui-se que a hidrogenação realizada com solução saturada com H_2S por 7 dias, apesar de apresentar alterações nas propriedades mecânicas, estas não foram suficientes para promover a fragilização do material. Sendo o ensaio nestas condições, não efetivo para uma elevada absorção de hidrogênio no material. A cinética de reação do H_2S para geração de hidrogênio difusível

aparenta ser relativamente lenta, sendo necessário longos tempos de hidrogenação para se obter um significativo efeito do hidrogênio no material.

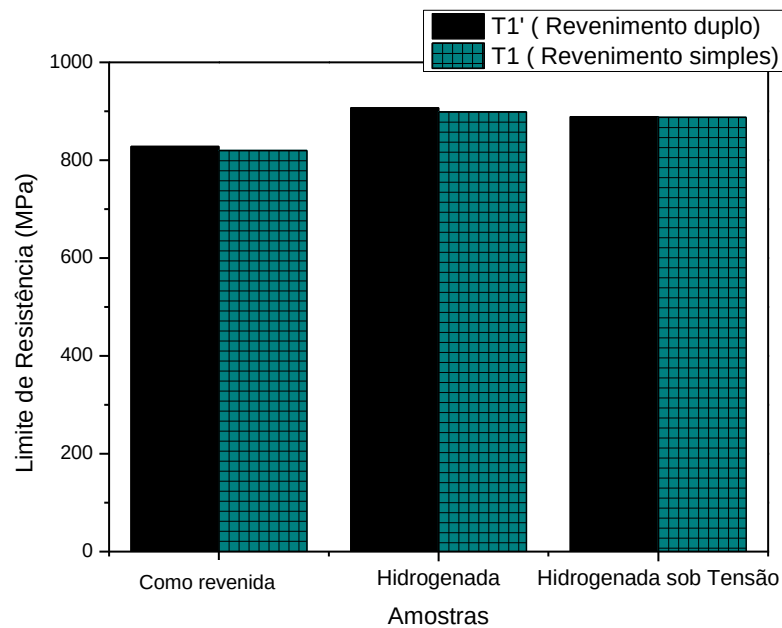


Figura 96 - Comparação dos resultados de limite de resistência obtidos para as amostras T_1 e T_1' sob diferentes condições.

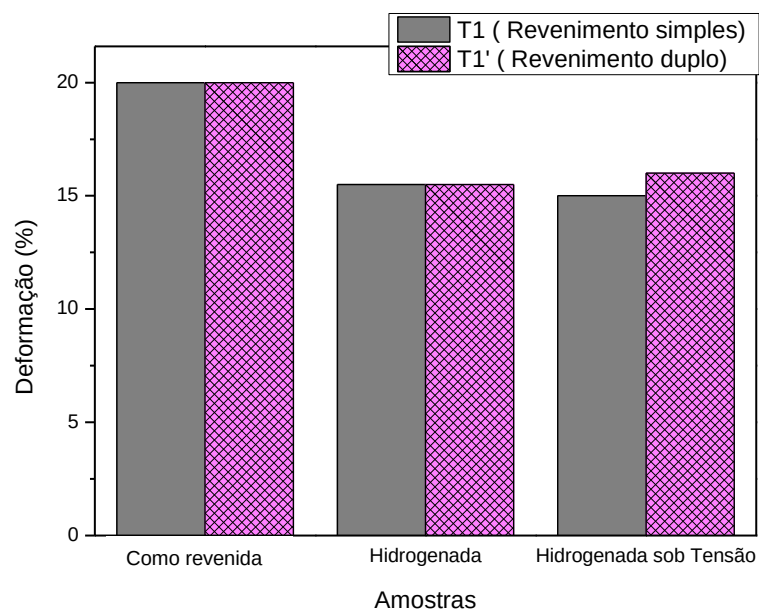


Figura 97 - Comparação dos resultados da deformação obtidos para as amostras T_1 e T_1' sob diferentes condições.

4.8.2.1. Análise Fractográfica

Amostra T₁ (revenimento simples)

❖ *Amostra como revenida*

A figura 98 mostra a fractografia da amostra T₁, como revenida. A superfície de fratura apresenta considerável deformação, com a presença de *dimples*, características de fratura dúctil. Através de análise por EDS, figura 99, os precipitados observados no interior dos *dimples* são os TiN.

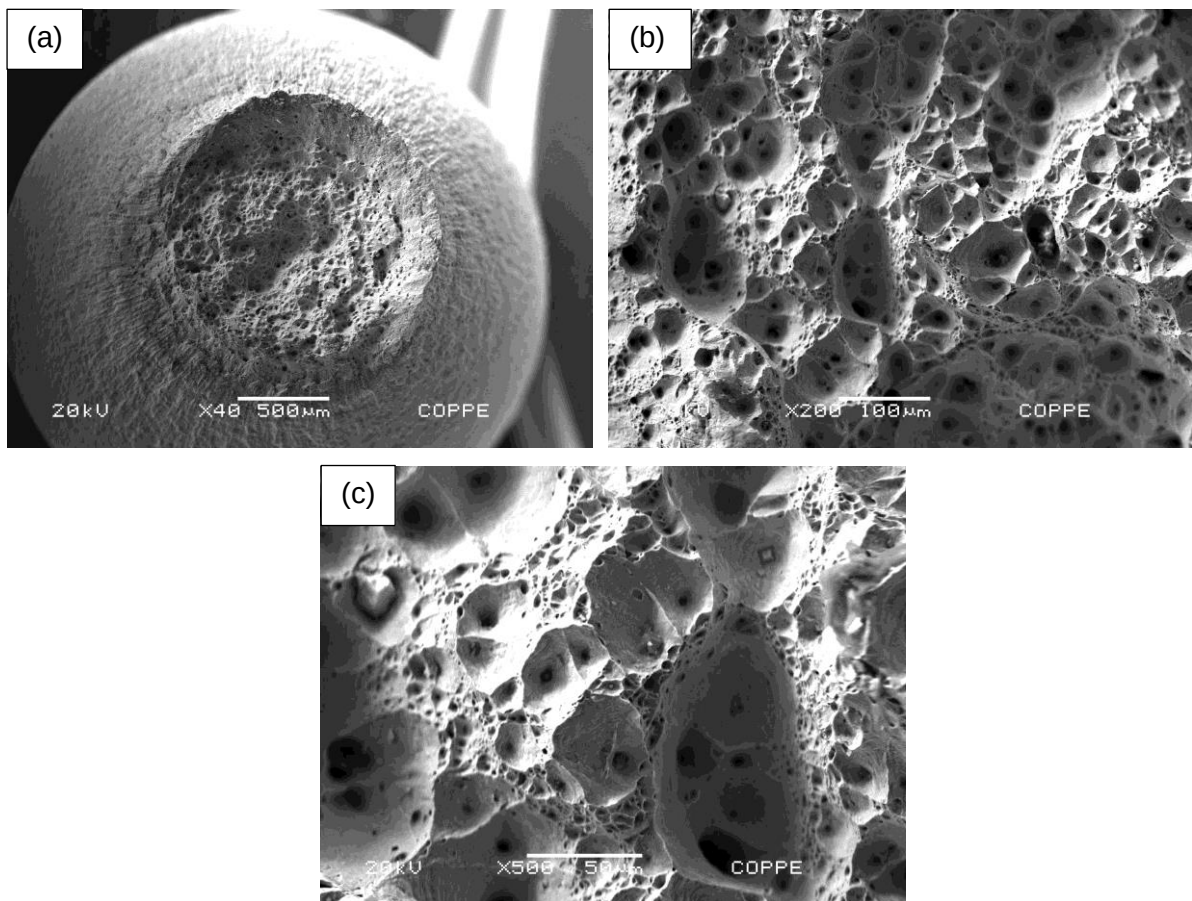


Figura 98 – Superfície de fratura da amostra T₁ sem hidrogênio, mostrando características de fratura dúctil, com a presença de *dimples*.

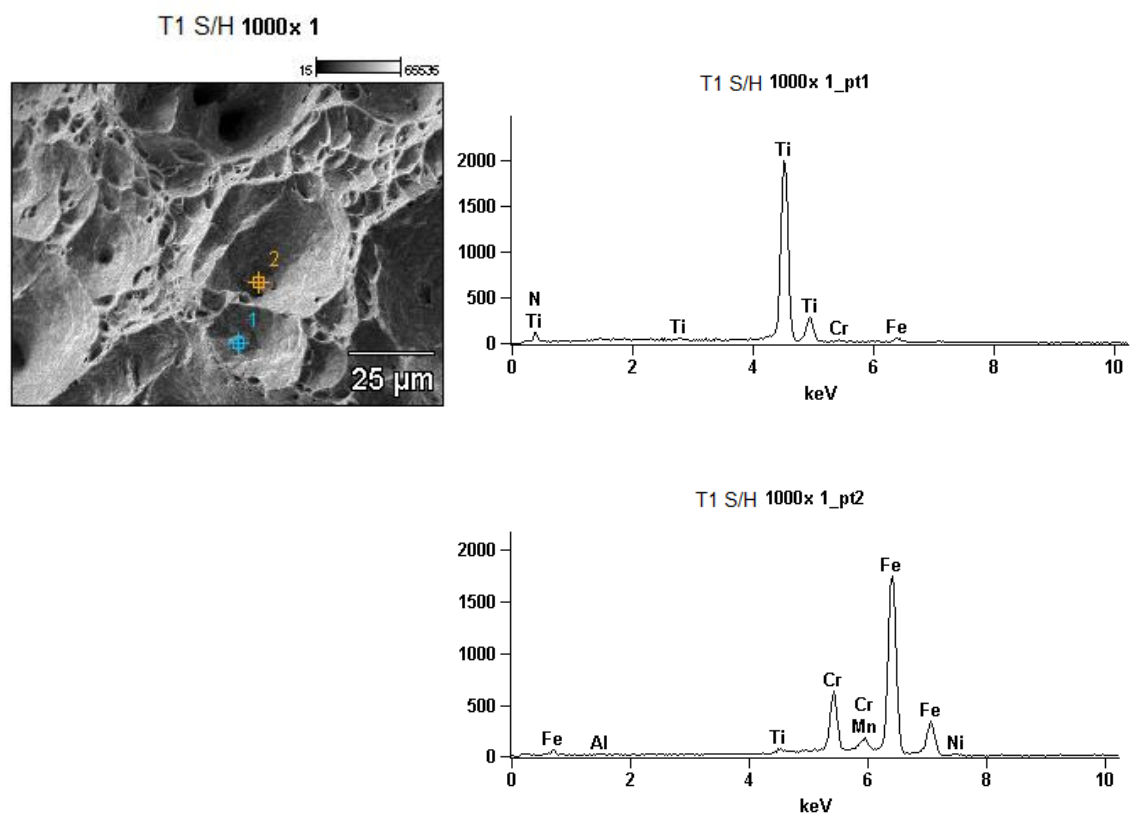


Figura 99 – Fractografia das inclusões observadas na amostra T₁ sem hidrogênio.

❖ *Amostra hidrogenada com H₂S*

A figura a seguir mostra as fractografias da amostra T₁ hidrogenada com H₂S. Apesar de ter sido hidrogenada, não foram observados indícios de fragilização nas fractografias analisadas. As características da superfície de fratura indicam uma fratura dúctil, com elevada deformação e presença de *dimples*.

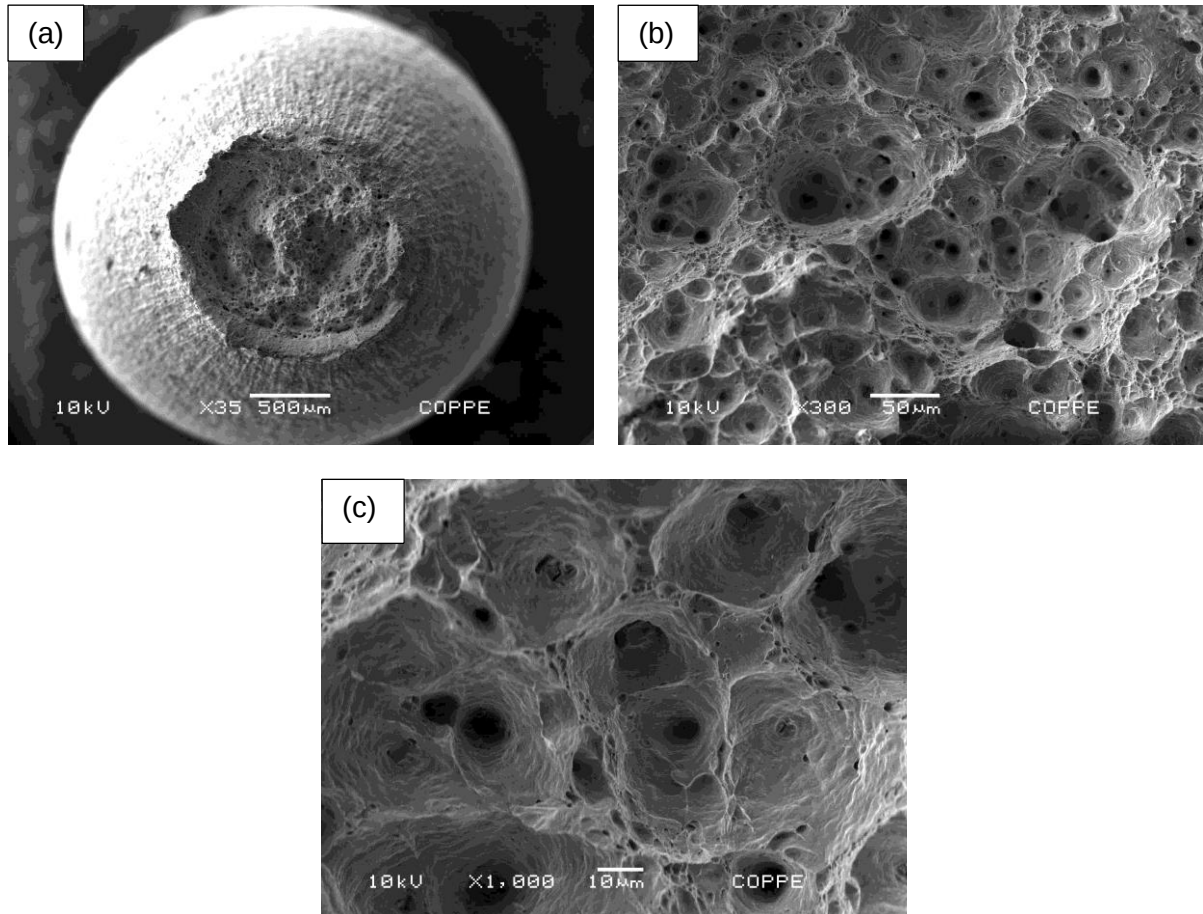


Figura 100 – Fractografia da amostra hidrogenada com H₂S, mostrando características de fratura dúctil, com a presença de *dimples*.

❖ *Amostra hidrogenada com H_2S e com aplicação de tensão*

A figura a seguir mostra a fractografia da amostra T_1 hidrogenada sob tensão. Assim como a amostra somente hidrogenada, não foram observados indícios de fragilização na superfície de fratura. A análise da superfície indica uma fratura dúctil com a presença de *dimples*.

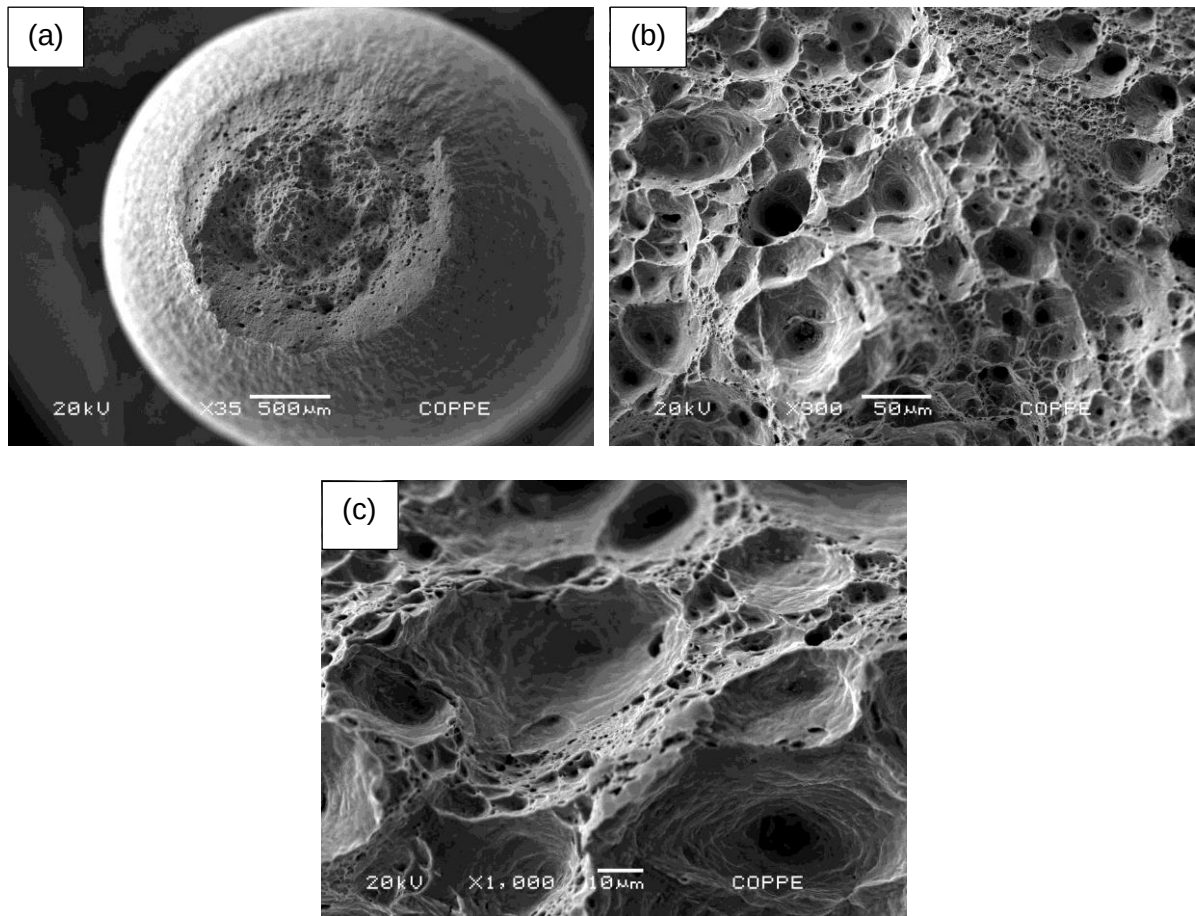


Figura 101 – Fractografia da amostra T_1 hidrogenada sob tensão, mostrando a presença de dimples e elevada deformação, características de fratura dúctil.

Amostra T₁' (revenimento duplo)

❖ Amostra como revenida

As superfícies de fratura referentes à amostra T₁' como revenida, mostradas a seguir, figura 102, indicam uma fratura dúctil, com elevada deformação e presença de *dimples*.

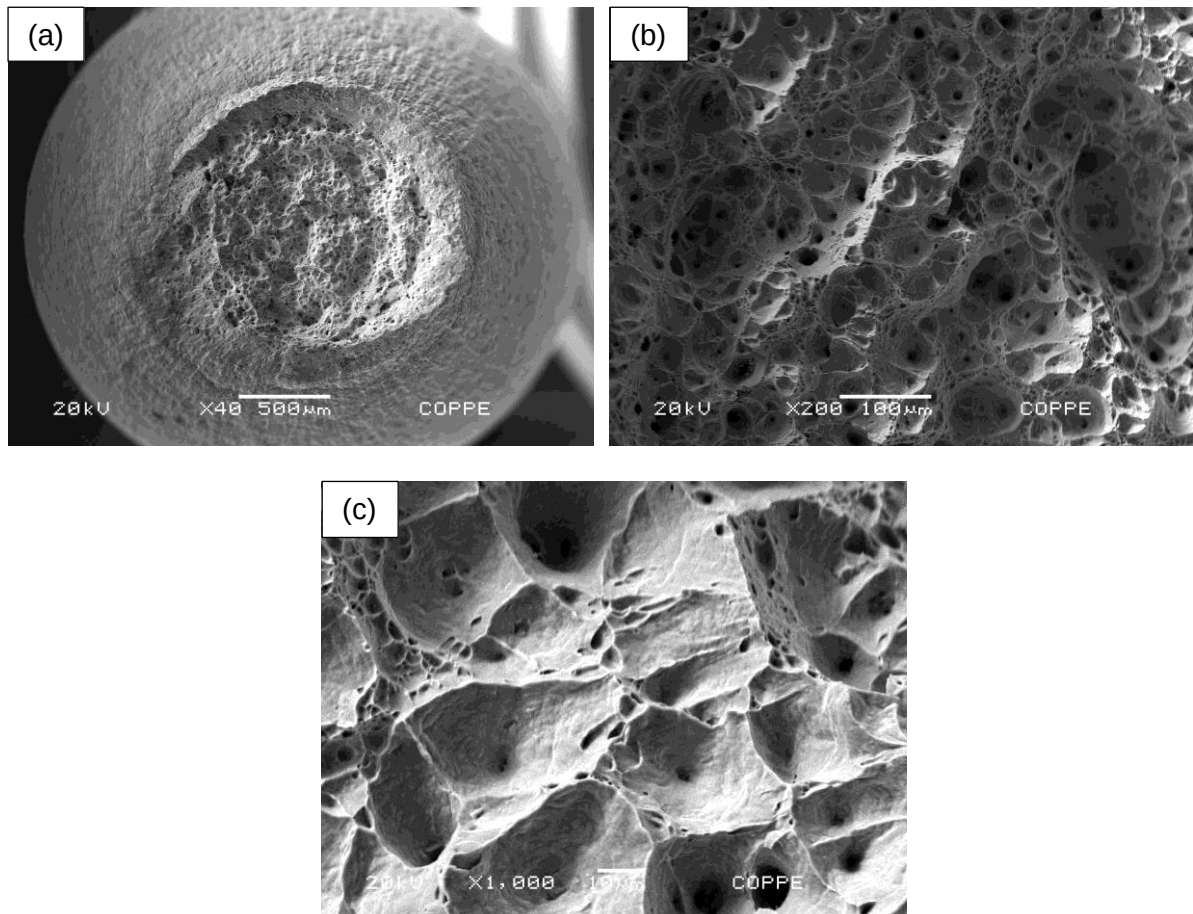


Figura 102 – Fractografia da amostra T₁' sem hidrogênio, mostrando elevada deformação e presença de *dimples*.

❖ *Amostra Hidrogenada com H₂S*

A fractografia da amostra T₁' hidrogenada com H₂S é mostrada na figura 103. A análise da superfície de fratura mostra uma elevada deformação, com a presença de *dimples*, características de fratura dúctil. Apesar de hidrogenada, não foram observados indícios de fratura frágil.

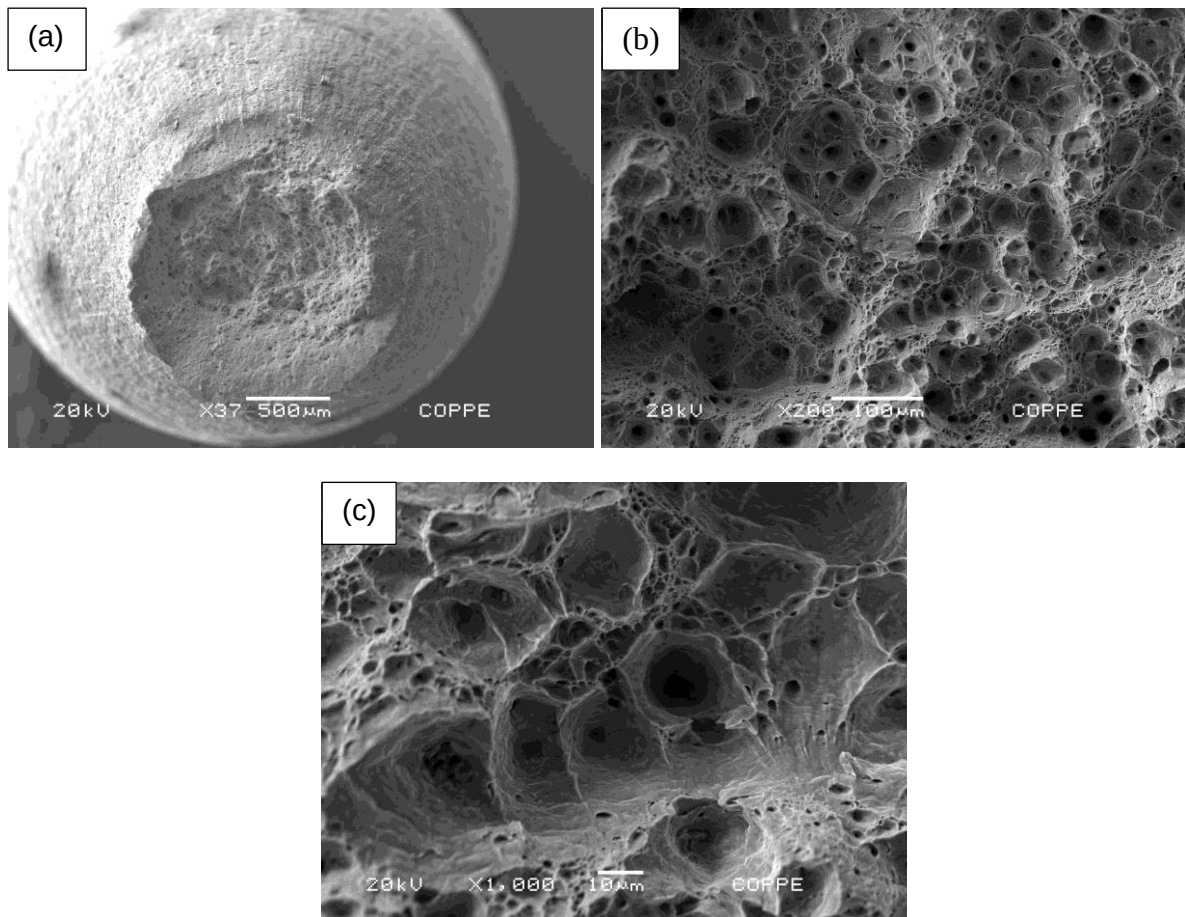


Figura 103 – Fractografia da amostra T₁' hidrogenada com H₂S, mostrando características de fratura dúctil, com a presença de *dimples*.

❖ *Amostra hidrogenada sob tensão*

A figura 104 mostra as fractografias da amostra T_1' hidrogenada sob tensão. A superfície de fratura apresenta considerável deformação, com a presença de *dimples*, características de fratura dúctil. Também não foram encontrados indícios de fratura frágil nesta amostra. Os precipitados observados no interior dos *dimples* referem-se ao TiN.

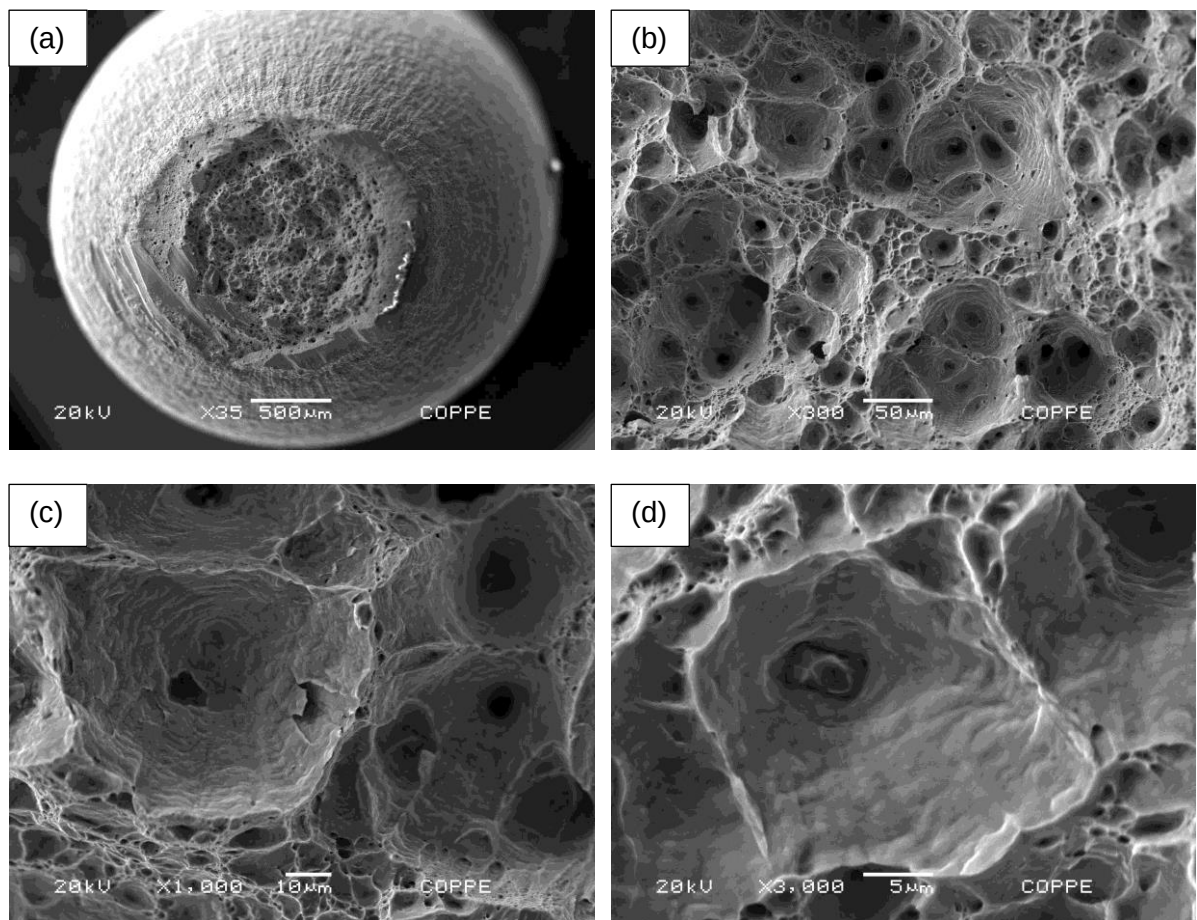


Figura 104 – Fractografias da amostra T_1' hidrogenada sob tensão, mostrando elevada deformação, com a presença de *dimples* e precipitados TiN no interior destes *dimples*.

5 - CONCLUSÕES

Os efeitos do hidrogênio e do H_2S na microestrutura e propriedades mecânicas do aço inoxidável S13Cr foram estudados no presente trabalho. Baseados nos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser determinadas:

- As curvas de permeação de hidrogênio exibiram um significativo desvio da forma sigmoideal e esse desvio está relacionado à presença de sítios aprisionadores no material. Estes sítios correspondem à austenita retida que apresentou um forte bloqueio na difusão de hidrogênio, promovendo uma redução na difusividade e aumento na solubilidade de hidrogênio no material.
- Os coeficientes de difusão do hidrogênio no material foram da ordem de 10^{-12} m²/s para as amostras 1000Q e T_1 e uma ordem de grandeza menor para a amostra T_1' , 10^{-13} m²/s. Já a solubilidade foi significativamente maior para a amostra T_1' . Isto, devido à maior quantidade de austenita retida presente nesta amostra, o que promove um aumento de interfaces γ/M que atuam como sítios aprisionadores no material.
- Tanto a amostra T_1 quanto a T_1' , hidrogenadas por carregamento catódico, apresentaram considerável redução da ductilidade, indicando que a presença do hidrogênio na rede cristalina, em teores significativos, pode promover a fragilização deste material.
- As amostras hidrogenadas sob tensão apresentaram a maior fragilização do material, devido ao aumento da solubilidade e consequentemente aumento do volume parcial molar de hidrogênio no material.
- Não foi observada significativa diferença entre as amostras T_1 e T_1' com relação a fragilização por hidrogênio, nessas condições de ensaio.
- Ensaios de hidrogenação com H_2S por 7 dias, não foram efetivos na fragilização do material o que indica uma baixa absorção de hidrogênio nestas condições de hidrogenação.

6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a permeação de hidrogênio em maior espessura e maior temperatura.
- Determinar a solubilidade máxima da amostra utilizando técnica eletroquímica.
- Realizar hidrogenação com H_2S por longos períodos para observar se o ensaio com H_2S promoverá a fragilização do material.
- Efetuar ensaio de hidrogenação na amostra com duplo revenimento por maiores períodos, com o intuito de verificar se esta amostra apresentará maior resistência à fragilização pelo hidrogênio, em comparação à amostra com revenimento simples.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MARCHEBOIS, H., EL ALAMI, H., LEYER, J., “Sour Service Limits of 13%Cr and Super 13%Cr Stainless Steels for OCTG: Effects of Environmental Factors”, **NACE International Corrosion 2009 Conference & Expo**. Paper n° 09084, 2009.
- [2] OLDEN, V., THAULOW, C., JOHNSEN, R., “Modelling of Hydrogen Diffusion and Hydrogen Induced Cracking in Supermartensitic and Duplex Stainless Steels”, **Materials and Design** **29**, pp. 1934-1948, 2008.
- [3] MENG, J., CHAMBERS, B., YUNOVICH, M., “Whats is Really Known About Using 13Cr Tubulars in Sour Service?”, **Materials Performance (NACE International)**, v. 50, n° 8, pp. 72 – 78, 2011.
- [4] RODRIGUES, C.A.D., LORENZO, P.L.D., SOKOLOWSKI, A., “Titanium and Molybdenum Content in Supermartensitic Stainless Steel”, **Materials Science and Engineering A**, pp. 149–152, 2007.
- [5] SINGH, S., NANDA, T., “Effect of Alloying and Heat treatment on the Properties of Super Martensitic Stainless Steel”, **International Journal of Engineering Technology and Scientific Research**, v.1, 2013.
- [6] KUZYKOV, A.N., NIKHAYENKO, Y. Y., BORISENKO, V.A., “How Hydrogen Affects Operability of Chemical and Petrochemical Equipment Made of Carbon and Low Alloy Steel”, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.27, pp. 813-817, 2002.
- [7] PARK, Y.D., MAROEF, I.S., LANDAU, A., “Retained Austenite as a Hydrogen Trap in Steel Welds”, **Welding Research**, pp. 27-35, 2002.
- [8] MESQUITA, T.J., CHAUVEAU, E., MANTEL, M., “Corrosion and Metallurgical Investigation of Two Supermartensítico Stainless Steel for Oil and Gas Environments”, **Corrosion Science**, v. 81, pp. 152-161, 2014.
- [9] AKSELSEN, O.M, RORVIK, G., KVAALE, P.E., “Microstruture-Property Relationships in HAZ of New 13%Cr Martensitic Stainless Steels”, **Welding Research**, pp. 160-167, 2004.
- [10] ATEHORTUA J.D.E, 2013, “*Transformações de Fase Associadas ao Processamento Termomecânico do Aço Inoxidável Supermartensítico 12Cr/6Ni/2Mo/0,1Ti*”, tese M.Sc., Universidade Estadual de Campinas, SP, Brasil.

- [11] NACE International. **ANSI/NACE/MR0175/ISO15156-3**: Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production, 2010.
- [12] SILVA, G.F., TAVARES, S.S.M., PARDAL, J.M., "Influence of Heat Treatments on Toughness and Sensitization of a Ti- alloyed Supermartensitic Stainless Steel", **Journal of Material Science**, pp. 7737-7744, 2011.
- [13] SUNABA, T., HONDA, H., TOMOE, Y., "Corrosion Experience of 13%Cr Steel Tubing and Laboratory Evaluation of Super 13Cr Steel in Sweet Environments Containing acetic acid and trace amounts of H₂S", **NACE International, Corrosion 2009**, paper n° 09568, 2009.
- [14] SUMITOMO ONLINE. Martensitic Stainless Steel -SM13CRS-110. Disponível em: <http://www.tubular.nssmc.com/product-services/octg/materials/data-sheet/sm13crs-110>. Acesso em: 15 fev. 2015, 16:00.
- [15] LINNE, C.P., BLANCHARD, F., GUNTZ, G.C., "Corrosion Performances of Modified 13Cr for OCTG in Oil and Gas Environments", **Corrosion 97**, paper n° 28, 1997.
- [16] VALLOUREC ONLINE. V&M 13%Cr & Super 13%Crsteel Grades for Sweet CO₂ Corrosion Service. Disponível em: http://www.vallourec.com/OCTG/EN/E-Library/gradesbrochures/Lists/Publications/13CR_4v_1210.pdf. Acesso em: 15 fev. 2015, 15:30.
- [17] MA, X., WANG, L., LIU, C., "Microstructure and Properties of 13Cr5Ni1Mo0.025Nb 0.09V0.06N Super Martensitic Stainless Steel." **Materials Science and Engineering A**, pp. 271-279, v. 539, 2012.
- [18] SONG, Y.Y., PING, D.H., YIN, F.X., "Microstructural Evolution and Low Temperature Impact Toughness of a Fe- 13%Cr – 4%Ni – Mo Martensitic Stainless Steel". **Materials Science and Engineering A**, v.527, pp. 614-618, 2010.
- [19] YU-RONG, L., DONG, Y., QI-LONG, Y., "Effect of Heat Treatment on Microstructure and Property of Cr13 Super Martensitic Stainless Steel", **Journal of Iron and Steel Research, International**, v. 18, pp. 60-66, 2011.

- [20] SONG, Y., LI, X., RONG, L., “The Influence of Tempering Temperature on the Reversed Austenite Formation and Tensile Properties in Fe – 13%Cr -4%Ni – Mo Low Carbon Martensite Stainless Steels”, **Materials Science and Engineering A**, v.528, pp. 4075-4079, 2011.
- [21] SONG, Y., LI, X., RONG, L., “Formation of the Reversed Austenite During Intercritical Tempering in a Fe-13%Cr-4%Ni–Mo martensitic stainless steel”, **Materials Letters**, v. 64, pp. 1411-1414, Jul. 2010
- .
- [22] WEN, J., KUN-YU, Z., DONG, Y., “Effect of Heat Treatment on Reversed Austenite in Cr15 Super Martensitic Stainless Steel”, **Journal of Iron and Steel Research, International**, v. 20, pp. 61-65, May 2013.
- [23] KONDO, K., AMAYA, H., OHMURA, T., “Effect of Cold Work on Retained Austenite and on Corrosion Performance in Low Carbon Martensitic Stainless Steels”, **Corrosion 2003**. Paper n°03094.
- [24] ASM Metals Handbook, **Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys**. ASM International, v.1, Metals Park, Ohio, 1990.
- [25] ANDRÉN, H.O., CAI, G., SVENSSON, L.E, “Microstructure of Heat Resistant Chromium Weld Steel Welding Metals”, **Applied Surface Science**, pp 200-206, 1995.
- [26] TURNBULL, A., GRIFFITHS, A., “Corrosion and Cracking of Weldable 13 Cr Martensitic Stainless Steels – A Review”, National Physical Laboratory, **MATC(A)**, 2002.
Disponível em: http://publications.npl.co.uk/npl_web/pdf/matc108.pdf. Acesso em: 28 jan. 2015, 09:00.
- [27] DONG, Y., Li, J., JIANG, W., “Effect of Cu Addition on Microstructure and Mechanical Properties of 15%Cr Super Martensitic Stainless Steel”, **Materials and Design**, v. 4, pp. 16-22, 2012.
- [28] MENDES, M.C., *Efeito da redução do teor de C sobre a resistência á fluência de juntas soldadas de um aço do tipo CrMoW(V)*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.

- [29] JANOVEC, J., SVOBODA, M., VYROSTKOVÁ A., “Time-temperature-precipitation Diagrams of Carbide Evolution in Low Steels”, **Materials Science and Engineering A**, pp. 288-293, 2005.
- [30] ZAPPA, S., SVOBODA, H. G., SURIAN, E. S., “Supermartensitic Stainless Steel Deposits: Effects of Shielding Gas and Postweld Heat Treatment”, **Welding Journal**, v. 92, pp. 297-303, 2013. Disponível em: http://aws.org/wj/supplement/WJ_2013_10_s297.pdf. Acesso em: 12 dez 2014, 13:45.
- [31] TORRES, L.F.L., “*Influência de microestrutura com a interação do hidrogênio com o aço 2.25Cr-1Mo envelhecido*”. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.
- [32] VYROSTKOVÁ, A., KROUPA, A., JANOVEC, J., “Carbide reactions and phase equilibria in low alloy Cr-Mo-V steels temperes at 773-993K. Part I: experimental measurements”. **Acta Mater**, v. 46, n 1, pp. 31-38, 1998.
- [33] GESNOUIN, C., HAZARABEDIAN, A., BRUZZONI, P., “Effect of Post-Weld Heat Treatment on the Microstructure and Hydrogen Permeation of 13CrNiMo Steels”, **Corrosion Science**, v. 46, pp. 1633-1647, 2004.
- [34] XUA, W., SAN MARTIN, D., “Modelling and Characterization of Chi-phase Grain Boundary Precipitation during Aging of Fe–Cr–Ni–Mo Stainless Steel”, **Materials Science and Engineering A**, v. 467 pp. 24-32, 2007.
- [35] ANBURAJ J., NAZIRUDEEN S.S.M., NARAYANAN R., “Ageing of Forged Superaustenitic Stainless Steel: Precipitate Phases and Mechanical Properties”, **Materials Science and Engineering A**, v. 535, pp. 99– 107, 2012.
- [36] ROMANA, R., 2009, Cinética de Formação de Fase Sigma entre 700°C e 900°C no Aços Inoxidável super dúplex UNS S32750 (SAF 2507). Tese de M.Sc, Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, Brasil. Disponível em: http://portal.fei.edu.br/Download%20de%20Pesquisas/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20VF_Raquel%20Romana.pdf. Acesso em: 28 jan. 2015, 12:00.
- [37] GUILHERME L.H., OLIVEIRA, M.F., 2012, *O Estado da Arte da Precipitação de Fase Sigma em Aços Inoxidáveis Austeníticos: Foco na Liga AISI 316L*, Departamento de Engenharia de Materiais (SMM), Universidade de São Paulo, SP, Brasil. Disponível em:

<http://soudap.com.br/wp-content/uploads/2012/11/Artigo-completo-COMPLETO.pdf>. Acesso em: 28 Jan 2015, 13:00.

[38] FUKAI, Y. “The metal-hydrogen system”, **Materials Science**, Springer, 2005.

[39] TURNBULL, A., CARROLL, M.W., FERRISS, D.H., “Analysis of Hydrogen Diffusion and Trapping in a 13% Chromium Martensitic Stainless Steel”, **Acta Materialia**, v.37, pp. 2039-2046, 1989.

[40] XU, J., YUAN, X.Z., SUN, X.K., “Hydrogen Permeation and Diffusion in a 0.2C – 13Cr Martensitic Stainless Steel”, **Scripta Metallurgica et Materialia**, v.29, pp. 925-930, 1993.

[41] FRAPPART, S., FEAUGAS, X., CREUS, J., “Hydrogen Solubility, Diffusivity and Trapping in a Tempered Fe-C-Cr Martensitic Steel under Various Mechanical Stress States”. **Materials Science and Engineering A**, pp. 384-393, 2012.

[42] PUNDT, A., KIRCHHEIM, “Hydrogen in Metals: Microstructural Aspects”, **Annual Reviews of Materials Research**, v.36, pp. 555-608, 2006.

[43] DE MIRANDA, P. E. V., RODRIGUES, J., “Gases em Metais e Ligas- Fundamentos e Aplicações na Engenharia”. **Didática e Científica Ltda**, 1994.

[44] SAN MARCHI, C., SOMERDAY, B.P., ROBINSON, S.L., “Permeability, Solubility and Diffusivity of Hydrogen Isotopes in Stainless Steels at High Gas Pressures”. **International Journal of hydrogen Energy**, v.32, pp. 100 – 116, 2007.

[45] NAZAROV, R., HICKEL, T., NEUGEBAUER, J., “Vacancy Formation Energies in FCC Metals: Influence of Exchange Correlation Functionals and Correction Schemes”, **Physical Review B**, v. 85, 144118, 2012.

[46] PRESSOUYRE, G.M., BERNSTEIN, M., “A Quantitative Analysis of Hydrogen Trapping”, **Metallurgical Transactions A**, v.9, pp 1571-1580, 1978.

[47] PARVATHAVARTHINI, N., SAROJA, S., DAYAL, R.K., “Studies on Hydrogen Permeability of 2.25%Cr-1%Mo Ferritic Steel: Correlation with Microstructure”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 288, pp. 187-196, 2001.

[48] YONG- WEI, S., JI-ZHI, C., JUN, L., "Investigation into hydrogen Diffusion and Susceptibility of Hydrogen embrittlement of High Strength 0Cr16Ni5Mo Steel", **Journal of iron and steel research, International**, v.22, pp. 961-968, 2015.

[49] SZOST, B.A., VEGTER, R.H., RIVERA, P.E.J., "Hydrogen Trapping Mechanisms in Nanostructural Steels", **SKF University Tecnology Centre, Department of Materials Science and Metallurgy**.

Disponível em: http://www.msm.cam.ac.uk/skf/publications/HNano_2013.pdf Acessado em: 10 out. 2015, 10:00

[50] Richard P. Gangloff and Brian P. Somerday, **Gaseus Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technology. V. 1: The problem, its characterisation and effects on particular alloy classes**, Woodread Publishing, Philadelphia, 2012.

[51] OLIVEIRA, S.P., MIRANDA, P.E.V., "Caracterização Crítica de Hidrogênio para a Fragilização por Hidrogênio dos Aços", **Revista Matéria**, v.5, pp.1-14, 2000.

[52] MARCHETTI, L., HERMS, E., LAGHOUTARIS, P, "Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Tempered 9%Cr- 1%Mo Steel". **Internatinal Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, pp. 15880-15887, 2011.

[53] ELIAZ,. N., SHACHAR, A., TAL, B., "Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steel". **Engineering Failure Analysis**, v. 9, pp. 167-184, 2002.

[54] CARTER, T.J., CORNISH, L.A., "Hydrogen in Metals". **Engineering Faiture Analysis**, v.8, pp. 113-121, 2001.

[55] DER BURG, M.W.D.V., DER GEISSEN, E.V., BROUWER, R.C., "Investigation of Hydrogen Attack in 2.25Cr-1Mo Steels with a High-triaxiality Void Growth Model". **Acta Metallurgica**, v.4, n. 2, pp. 505-518, 1996.

[56] PILLOT, S., BOURGES.P., COUDREUSE, L., "Effect of Hydrogen Mechanical Behavior for 21/4Cr1Mo Steel Grades (Standard and vanadium added)". **NACE International**, 2008.

- [57] KANE, R.D., CAYARD, M.S., “Roles of H₂S in the Behavior of Engineering Alloys: A Review of Literature and Experience”, **Corrosion** **98**, paper n° 274, 1998.
- [58] ZHOU, C., ZHENG, S., CHEN, C., “The Effect of the Partial Pressure of H₂S on the Permeation of hydrogen in Low Carbon Pipeline Steel”, **Corrosion Science**, v. 67, pp. 184-192, 2013.
- [59] TURNBULL, A., SAENZ DE SANTA MARIA, M., 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, pp. 89-104, 1989.
- [60] GENTIL, V. **Corrosão**. 3 ed. Rio de Janeiro, Editora Afiliada, 1996
- [61] BOUHATTATE, J., LEGRAND, E., FEAUGAS, X, “Computational analysis of geometrical factors affecting experimental data extracted from hydrogen permeation testes: I – Consequences of trapping”, **International Journal of Hydrogen Energy**, 2011.
- [62] LEE, J., LEE, S. M. “Hydrogen Trapping Phenomena in Metals with B.C.C. and F.C.C. Crystal Structures by the Desorption Thermal Analysis Technique”, **Surface and Coatings Technology**, v. 28, pp. 301–314, 1986.
- [63] TAL-GUTELMACHER, E., ELIEZER, D., ABRAMOV, E., “Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)- Application in quantitative study of hydrogen evolution and trapping in crystalline and non-crystalline materials”, **Materials Science and Engineering A**, pp. 625-631, 2007.
- [64] ZEPPELIN, F.V., HALUSKA, M., HIRSCHER M. “Thermal Desorption Spectroscopy as a Quantitative Tool to Determine the Hydrogen Content in Solids”, **Thermochimica Acta**, v. 404, pp. 251–258, 2003.
- [65] HULTQUIST, G., GRAHAM, M.J., SMIALEK, J.L., “Hydrogen in Metals Studied by Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)”, **Corrosion Science**, v. 93, pp. 324–326, 2015.
- [66] MICHELIC, S.K., LODER, D., REIP, T., “Characterization of TiN, TiC and Ti (C,N) in Titanium-alloyed Ferritic Chromium Steels Focusing on the Significance of Different Particle Morphologies”, **Materials Characterization**, v.100, pp. 61-67, 2015.

- [67] BILMES, P.D., SOLARI, M., LLORENTE, C.L., “Characteristics and Effects of Austenite resulting from tempering of 13Cr-NiMo Martensitic Steel weld Metals”, **Materials Characterization**, v. 46, pp. 285-296, 2001.
- [68] BOES, N., ZUCHER, H., “Eletrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals”, **J Less- common**, v.49, pp. 223-240, 1976.
- [69] GARCIA, D.C.S, CARVALHO, R.N., LINS, V.S.C, “Influence of Microstructure in the Hydrogen Permeation in Martensitic Stainless Steel”, **International Journal of Hydrogen Energy**, 2015.
- [70] PEREIRA, P.A.S., FRANCO, C.S.G, GUERRA FILHO, J.L.M, “Hydrogen Effects on the Microstructure of a 2.25Cr-1Mo-0.25V Steel Welded Joint”, **International Journal of Hydrogen Energy**, pp. 1- 8, 2015.
- [71] PÉREZ ESCOBAR, D., DEPOVER, T., DUPREZ, L., “Combined Thermal Desorption Spectroscopy, Differential Scanning Calorimetry, Scanning Electron Microscopy and X-ray Diffraction Study of Hydrogen Trapping in Cold Deformed TRIP Steel.”, **Acta Materialia**, v. 60, pp. 2593-2605, 2012.
- [72] TAU, L., CHAN, S.L.I., SHIN, C.S. “Hydrogen Enhanced Fatigue Crack Propagation of Bainitic and Tempered Martensitic Steels”, **Corrosion Science**, v.38, pp. 2049-2060, 1996.
- [73] ENOMOTO, M., HIRAKAMI, D., TARUI, T., “Thermal Desorption Analysis of Hydrogen in High Strength Martensitic Steels”, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.43, 2012.
- [74] GUEDES, D., OUDRISS, A.,FRAPPART, S., “The Influence of Hydrostatic Stress States on the Hydrogen Solubility in Martensitic Steel”, **Scripta Materialia**, v. 84-85, pp. 23-26, 2014.
- [75] KIRCHHEIM, R., SOMERDAY, B., SOFRONIS, P., “Chemomechanical Effects on the Separation of Interfaces Occurring during Fracture with Emphasis on the Hydrogen-iron and Hydrogen-nickel system”, **Acta Materialia**, v.99, pp. 87-98, 2015.

[76] BLACH, J., FALAT, L., SEVC, P., “ The influence of hydrogen charging on the notch tensile properties and fracture behaviour of dissimilar weld joints of advanced Cr-Mo-V and Cr-Ni-Mo creep-resistant steels”. **Engineering Failure Analysis**, v. 18, pp. 485-491, 2011.

[77] SIQUARA, P.C., *Influência da microestrutura nas propriedades físicas e mecânicas de aços 2.25Cr-1Mo usados em ambientes ricos em hidrogênio*. Tese de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.

[78] DU, J., STRANGWOOD, DAVIS, C.L., “Effects of TiN Particles an Grain Size on the Charpy Impact Transition Temperature in Steels”, **Journal of Materials Science and Technology**, v. 28, pp. 878-888, 2012.