

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TRINCAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO EM AÇOS INOXIDÁVEIS
SUPERMARTENSÍTICOS MODIFICADOS PELA AÇÃO DE BORO PARA
APLICAÇÃO EM EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO EM ÁGUAS PROFUNDAS

Daniel Brito Bertoldi

São Carlos
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

TRINCAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO EM AÇOS INOXIDÁVEIS
SUPERMARTENSÍTICOS MODIFICADOS PELA AÇÃO DE BORO PARA
APLICAÇÃO EM EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO EM ÁGUAS PROFUNDAS

Daniel Brito Bertoldi

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa

Coorientador: Dr. Paulo Sérgio Carvalho Pereira da Silva

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B546t Bertoldi, Daniel Brito
Trincamento induzido por hidrogênio em aços
inoxidáveis supermartensíticos modificados pela ação
de boro para aplicação em exploração de petróleo em
águas profundas / Daniel Brito Bertoldi. -- São
Carlos : UFSCar, 2016.
136 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2015.

1. Aços inoxidáveis supermartensíticos. 2.
Conformação por spray. 3. Fragilização por hidrogênio.
4. Propriedades mecânicas. 5. Mecânica da fratura. I.
Título.

DEDICATÓRIA

À minha família, Jorge Luís, Heliana, Lílian e Milena, com carinho.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2009)



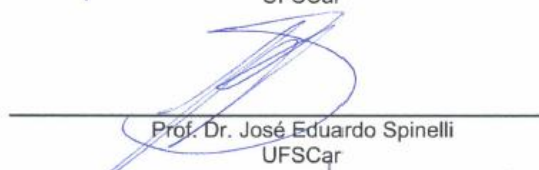
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Daniel Brito Bertoldi, realizada em 21/09/2015:


Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
UFSCar


Prof. Dr. José Eduardo Spinelli
UFSCar


Prof. Dr. Ricardo Floriano
UNICAMP

AGRADECIMENTOS

Ao professor Tomaz Ishikawa pela orientação e amizade concedida ao longo de todos esses anos.

Aos professores Claudemiro Bolfarini e Paulo Sérgio Carvalho Pereira da Silva pela excelente orientação, ensinamentos, oportunidades e conselhos dados durante toda a minha formação.

Aos técnicos Beto e José Luiz pela amizade e auxílio no desenvolvimento da parte experimental do trabalho.

Aos integrantes do Laboratório de Corrosão em Metais, Sílvia Midori Higa, Rodrigo da Silva e aos professores Carlos Rovere e Sebastião Kuri pelos ensinamentos e auxílio em parte dos experimentos.

À minha namorada e companheira em todos os momentos Mariana, pelo carinho, dedicação e apoio nos momentos mais difíceis.

Ao LCE e seus componentes pelos ensinamentos na área de microscopia e preparação de amostras.

Aos colegas de trabalho, principalmente ao Guilherme Zepon pela colaboração durante a pesquisa.

À minha família Jorge, Heliana, Lílian e Milena pela confiança depositada em mim e pelo apoio em todas as minhas conquistas.

Ao PPGCEM e ao DEMa por proporcionar a oportunidade de realizar uma pós-graduação de excelente qualidade.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

A exploração e produção do petróleo em águas profundas envolve a perfuração de poços com mais de 7 km de profundidade. Nessa condição, os ambientes encontrados em tais poços são demasiadamente severos, exercendo sob os equipamentos de exploração e produção, pressões elevadas, baixas temperaturas, condições severas de corrosão, desgaste e ambientes propícios à formação de hidrogênio na presença de sulfeto de hidrogênio (H_2S). Aços inoxidáveis, como o supermartensítico, duplex e superduplex, por exemplo, possuem resistência à corrosão e propriedades mecânicas adequadas para utilização em tubos na exploração do petróleo, no entanto, tais materiais possuem baixa resistência ao desgaste. Trabalhos recentes realizados no DEMa-UFSCar mostraram resultados promissores relacionados ao aço supermartensítico com a adição de boro, promovendo a formação de boretos que por sua vez aumentam a resistência ao desgaste desses materiais. Nesta situação, é necessário um estudo mais aprofundado em relação a outro requisito fundamental nesse tipo de solicitação: a permeação do hidrogênio. É conhecido que o hidrogênio em sua forma atômica, quando se difunde através dos aços é deletério para as propriedades mecânicas. Dessa forma, um estudo mais detalhado é necessário para avaliar a influência desse elemento em tais propriedades (como limite de resistência a tração e deformação até a fratura), analisando sua atuação em caráter microestrutural. Os materiais produzidos foram caracterizados por técnicas como difração de raios X, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. Após essa etapa corpos de prova de tração foram hidrogenados por via eletrolítica e ensaiados com baixa taxa de deformação. Os resultados foram comparados com os mesmos materiais ausentes de uma hidrogenação prévia e mostraram uma grande influência da microestrutura na redução do valor absoluto de algumas propriedades mecânicas importantes.

**HYDROGEN INDUCED CRACKING IN BORON MODIFIED
SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEEL FOR APPLICATION IN OIL
EXPLOITATION IN DEEP SEAWATER**

ABSTRACT

The oil exploitation and production in deep water involves drilling risers with over 7 km deep. In this condition, the environments found in such wells are too adverse, acting under the exploration and production equipment, high pressures, low temperatures, severe conditions of corrosion, wear and enabling environments to hydrogen formation in the presence of H₂S. Stainless steels, such as supermartensitic, duplex and super duplex have corrosion resistance and mechanical properties suitable for use in pipes in oil exploitation; however, such materials have low wear resistance. Recent studies in DEMa-UFSCar shown promising results related to supermartensitic stainless steel with boron addition, promoting the borides formation which, in turn, increases the wear resistance of these materials. In this situation, no studies have yet been performed in relation to another critical requirement in this type of request: the hydrogen permeation. It is known that hydrogen in its atomic form, when it diffuses through the steel is deleterious to the mechanical properties. Thus, a more detailed study is needed to assess the influence of this element in such properties, analyzing his performance in microstructural character. The materials produced were characterized by techniques with X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). After this stage, tensile specimens were hydrogenated by electrolytic technique and tested with low strain rate. The results were compared with the same material without a prior hydrogenation and showed a major influence of the microstructure in relation to the reduction of the absolute value of some important mechanical properties.

PUBLICAÇÕES

Trabalhos submetidos para publicação:

Bertoldi, D.B.; Zepon, G.; Silva, B.H.; Kiminami, C.S.; Ishikawa, T.T.; Pereira da Silva, P.S.C; Bolfarini, C.; *Hydrogen Induced Cracking in Boron Modified Supermartensitic Stainless Steel. Materials Science and Engineering: A*

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2 OBJETIVOS	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 Aços inoxidáveis supermartensíticos	7
3.2 Conformação por Spray.....	17
3.3 A interação do hidrogênio com os metais	22
3.4 A permeação do hidrogênio	24
3.5 Danos pelo hidrogênio	27
3.5.1 Trincamento (fissuração) induzido (a) por hidrogênio - FIH (“hydrogen induced cracking”, “HIC”, em inglês)	30
3.5.2 Empolamento (“hydrogen blistering”, do inglês)	33
3.5.3 Trincamento pelo hidrogênio orientado pela tensão - THOT (“stress oriented hydrogen induced cracking, SOHIC”, em inglês)	35
3.5.4 Trincamento sob tensão em presença de sulfeto – TTS (“sulfide stress cracking, SSC”, em inglês) /Fratura retardada (“delayed fracture/cracking”, em inglês)	38
3.5.5 Demais mecanismos de danos pelo hidrogênio	46

3.6 Teorias de fragilização pelo hidrogênio	52
3.6.1 Teoria da interação com discordâncias	53
3.6.2 Transformação martensítica da austenita	53
3.6.3 Formação de hidretos	54
3.6.4 Teoria da pressão interna	54
3.6.5 Teoria da decoesão	55
3.7 Técnicas eletroquímicas para introdução de hidrogênio	57
4 COMENTÁRIOS SOBRE AS LIGAS TRABALHADAS	63
5 MATERIAIS E MÉTODOS	71
5.1 Matérias-primas utilizadas para elaboração das ligas	71
5.2 Conformação por spray	72
5.3 Análise química	74
5.4 Caracterização microestrutural	75
5.5 Ensaio de dureza	75
5.6 Ensaio de polarização potenciodinâmica	76
5.7 Ensaio de Hidrogenação Eletrolítica	79
5.8 Ensaio de tração uniaxial com baixa velocidade do travessão	82
5.9 Caracterização das superfícies de fratura	83
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
6.1 Conformação por spray	85
6.2 Análise química	86
6.3 Difração de Raios X	88
6.4 Análise microestrutural	90
6.5 Dureza Vickers	97
6.6 Ensaio de tração uniaxial em baixa velocidade	98
6.7 Medidas do teor de hidrogênio	111

6.8 Caracterização das superfícies de fratura	112
7 CONCLUSÕES	127
8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	129
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Composição padrão dos aços inoxidáveis supermartensíticos[11].	14
Tabela 3.2 Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis supermartensíticos [13].	16
Tabela 3.3 Parâmetros de permeação de hidrogênio para o aço API P-110 em função do grau de deformação de temperatura [1].	27
Tabela 4.1 Composição química das ligas a serem trabalhadas.	63
Tabela 4.2 Análise química referente aos aços estudados [2].	65
Tabela 4.3 Composição química aço supermartensítico com 13% Cr fornecido pela TenarisNKKTubes [63].	66
Tabela 4.4 Propriedades mecânicas do aço inoxidável com 13% Cr testado [63].	66
Tabela 4.5 Principais propriedades mecânicas obtidas do gráfico de tensão versus deformação [55].	68
Tabela 5.1 Composição química (%p.) do aço inoxidável supermartensítico utilizado como base e as ligas de Fe-B e Fe-Mo utilizadas como matérias-primas para ajuste de composição.	72
Tabela 5.2 Quantidade utilizada de cada uma das matérias-primas para obtenção das ligas trabalhadas.	73
Tabela 5.3 Parâmetros de processos usados para a conformação por spray dos aços estudados.	73
Tabela 5.4 Condições de ensaio da hidrogenação por via eletroquímica utilizadas em cada um dos corpos de prova.	82
Tabela 6.1 Análise química dos depósitos conformados por spray.	87
Tabela 6.2 Microanálise química determinada por EDS da matriz metálica dos depósitos que não foram submetidos à pré-hidrogenação.	96
Tabela 6.3 Microanálise química determinada por EDS dos boretos referentes aos aços que não foram submetidos à pré-hidrogenação.	96

Tabela 6.4 Dureza Vickers (carga de 1 kg) dos depósitos obtidos, bem como os resultados para o aço inoxidável supermartensítico (como recebido) utilizado como matéria-prima base para a obtenção das ligas com boro.	97
Tabela 6.5 Propriedades mecânicas obtidas a partir dos gráficos de tração para os depósitos de AISM com diferentes teores de boro.	104
Tabela 6.6 Dados relativos aos ensaios de tração dos depósitos hidrogenados por via eletrolítica.	110
Tabela 6.7 Teores de hidrogênio medidos para os depósitos após a hidrogenação eletrolítica	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Seção do diagrama em 0,2%C no sistema ternário de Fe-Cr-C [8] ...	8
Figura 3.2 Região monofásica martensítica no sistema de 0,01% C-Fe-Cr-Mo [8,9]	10
Figura 3.3 Uma nova abordagem para melhorar a resistência ao trincamento sob tensão em presença de H ₂ S	12
Figura 3.4 Efeito do teor de Mo na taxa de corrosão e na susceptibilidade ao trincamento sob tensão na presença de sulfetos de AIS apresentando CO ₂ , H ₂ S e NaCl (cloretos) [8]	13
Figura 3.5 Efeito do teor de Mo na taxa de corrosão e resistência a corrosão localizada em uma temperatura de 175°C com NaCl e CO ₂ [8].....	14
Figura 3.6 Microscopia eletrônica de varredura da austenita retida (branco) entre as ripas de martensita no aço inoxidável supermartensítico. O teor de austenita é 29 % como resultado de dois estágios de têmpera (σ_e (limite de escoamento) = 638 MPa) [12].....	15
Figura 3.7 (a) Ilustração mostrando o princípio do processo de conformação por spray (atomização e deposição) e (b) Ilustração mostrando as trocas térmicas existentes entre o gás inerte e as gotas do metal atomizado [15,16,17].....	18
Figura 3.8 Modelo esquemático mostrando diferentes geometrias que podem ser obtidas pelo processo de conformação por spray [18]	18
Figura 3.9 Representação esquemática da etapa de deposição [2]	19
Figura 3.10 Fração volumétrica em função do diâmetro da gota (μm) para valores distintos de G/M [16,20].....	21
Figura 3.11 Desenho esquemático da célula dupla experimentada por Devanathan [23].....	25
Figura 3.12 Fotografia em corte de uma chapa trincada induzida por hidrogênio. Amostra de Aço ASTM A 516 Gr. 60 de um vaso de alta pressão [23].....	31

Figura 3.13 Seção transversal de uma chapa mostrando um dano de trincamento induzido por hidrogênio [36].....	31
Figura 3.14 Fotomicrografia com grande ampliação de um dano de fissuração induzida por hidrogênio [36]	31
Figura 3.15 Fotomicrografia ampliada mostrando a natureza da trinca em degraus para o dano de trincamento induzido por hidrogênio [36].....	32
Figura 3.16 Desenho esquemático enfatizando o dano de trincamento induzido por hidrogênio que se manifesta através de trincas embebidas e superficiais com ênfase para o detalhe da trinca em degraus [36].....	32
Figura 3.17 Empolamento superficial pelo hidrogênio passível de detecção pelo ensaio visual [21].....	34
Figura 3.18 Desenho esquemático mostrando o empolamento por hidrogênio [36]	35
Figura 3.19 Desenho esquemático mostrando empolamento por hidrogênio que é acompanhado pelo trincamento pelo hidrogênio orientado por tensão em uma junta soldada [36]	36
Figura 3.20 Desenho esquemático da THOT em um filete de solda que é geralmente uma combinação do trincamento sob tensão em presença de sulfeto e o THOT propriamente dito [36]	37
Figura 3.21 Representação de uma trincamento por hidrogênio em junta soldada [40].....	38
Figura 3.22 Trincamento sob tensão em presença de sulfeto em uma junta soldada. É possível perceber regiões com durezas baixas da ordem de 101 BHN [40].....	39
Figura 3.23 Ilustração do processo de absorção do hidrogênio produzido pelo processo de corrosão por sulfetos no metal	40
Figura 3.24 Desenho esquemático do TTS de uma solda com dureza elevada [36]	40

Figura 3.25 Desenho esquemático mostrando a morfologia do TTS em uma zona afetada termicamente (ZAT) de elevada dureza [36]	41
Figura 3.26 Limite de concentração máxima de H ₂ S para o comportamento em SSC em 100% do limite de escoamento [34]	41
Figura 3.27 Seção metalográfica de tubo soldado, mostrando aparente SSC na zona soldada [34]	42
Figura 3.28 Trincamento causado por HF em uma zona termicamente afetada próximo a solda em um aço de vaso de pressão A516-70 após exposição em água de serviço (Ampliação de 35x) [22]	43
Figura 3.29 Produto de cor azul por causa da formação de ferrocianeto de ferro (III), quando ocorre o ataque do ferro por ácido sulfúrico e presença de cianeto [21]	44
Figura 3.30 Foto de um fenômeno de fratura retardada ocorrendo em um parafuso	45
Figura 3.31 Exemplo ilustrando um dano por hidrogênio através do mecanismo de hidretação [22]	47
Figura 3.32 Exemplo de casos envolvendo metanização, com destaque para a microestrutura de um tubo que sofreu ataque por hidrogênio, produzindo fissuras no contorno de grão [22]	48
Figura 3.33 Redução da ductilidade com o aumento do teor de hidrogênio (ppm) em um aço para rotor	49
Figura 3.34 Superfície de fratura mostrada para uma fragilização por hidrogênio propriamente dita	49
Figura 3.35 (a) Ruptura interna em peça fundida; (b) “ <i>hairline cracks</i> ” em um forjado e (c) flocos em corpo de prova de tração de solda [22]	51
Figura 3.36 Ilustração de trincas a frio na zona afetada termicamente	52
Figura 3.37 Desenho esquemático das técnicas eletroquímicas [32]	59
Figura 3.38 Desenho esquemático de um eletrodo de calomelano num capilar de Luggin [51]	60

Figura 3.39 Desenho esquemático para o levantamento de curvas de polarização e inserção de hidrogênio no metal por redução catódica. E.T. = eletrodo de trabalho; E.R.=eletrodo de referência; C.E.=contra-eletrodo [51]..	61
Figura 4.1 Curva tensão-deformação obtida de um aço inoxidável supermartensítico com 13% Cr e baixo carbono fornecido pela TenarisNKK Tubes [63]	65
Figura 4.2 Curva de tensão-deformação de engenharia de um aço inoxidável supermartensítico proveniente de um tubo sem costura laminado nas condições de como recebida e hidrogenada [55]	67
Figura 4.3 Imagens de MEV (fractográficas) de um AISM conformado pelo processo Mannesmann: (a) aumento de 50 X; (b) e (c) presença de dimples na estrutura; (d) aumento de 1000X [55].....	69
Figura 4.4 Fractografia da amostra de AISM hidrogenada durante 6 dias a 25°C, mostrando características de fratura frágil (a) aumento de 30x; (b) 500x no centro; (c) e (d) borda e centro respectivamente 1000x [55]	70
Figura 5.1 Equipamento de conformação por spray presente no laboratório de fundição da UFSCar	74
Figura 5.2 Ilustração esquemática mostrando uma célula eletroquímica, onde A seria o potenciostato, ET o eletrodo de trabalho, ER o eletrodo de referência e CE o contra-eletrodo [55].....	77
Figura 5.3 Curva de polarização referente ao depósito AISM-1%B com o intuito de se determinar a densidade de corrente a ser usada nos ensaios de hidrogenação	78
Figura 5.4 Ilustração mostrando os corpos de prova de tração utilizados no experimento	80
Figura 5.5 Ilustração mostrando a fonte (FAC-Newton, modelo 200 A) utilizada nos processos de hidrogenação, o corpo de prova (isolado com fita de vedação) e o contra-eletrodo de platina	81

Figura 5.6 Máquina de ensaio de tração utilizada nos experimentos com baixa velocidade do travessão para avaliar as propriedades mecânicas dos materiais estudados	83
Figura 6.1 Depósitos obtidos a partir do processo de conformação por spray, realizado no Laboratório de Fundição do DEMa/UFSCar. (a) AISM-1%B (pré-hidrogenada), (b) AISM-0,3%B, (c) AISM-0,7%B e (d) AISM-1%B.....	86
Figura 6.2 Padrões de DRX dos depósitos AISM-0,3%B, AISM-0,7%B e AISM-1%B conformados por spray	89
Figura 6.3 Padrão de difração de Raios X da amostra AISM-1%B (pré-hidrogenada), identificando os picos relativos à martensita de baixo carbono e aos boretos do tipo M_2B	90
Figura 6.4 Microestrutura referente ao aço inoxidável supermartensítico utilizado como base, com diferentes aumentos, mostrando grãos martensíticos típicos dessa classe de aço inoxidável de baixo teor de carbono	91
Figura 6.5 Imagens de microscopia ótica obtida com aumentos de 500 X das ligas conformadas por spray (a) AISM-0,3%B (b) AISM 0,7%B e (c) AISM-1%B. Ataque: Água régia	92
Figura 6.6 Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostradas com eletróns secundários das ligas estudadas sem pré-hidrogenação com diferentes aumentos: (a) e (b) AISM-0,3%B; (c) e (d) AISM-0,7%B; (e) e (f) AISM-1%B. Ataque: Água régia.....	94
Figura 6.7 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra pré-hidrogenada AISM-1%B, com aumentos de 500X, 1000X, 2000X e 4000X respectivamente. Ataque: Água régia	95
Figura 6.8 Curva de tração do aço inoxidável supermartensítico base e o do aço API 5L X80 [56]	99
Figura 6.9 Curvas de tração dos aços inoxidáveis supermartensíticos com diferentes teores de boro utilizados no trabalho (a) AISM-0,3%B sem hidrogênio (b) AISM-0,7%B sem hidrogênio (c) AISM-1%B sem hidrogênio e (d) AISM-1%B pré-hidrogenada	101

- Figura 6.10 Corpos de prova de tração dos depósitos após a fratura, indicando praticamente uma ausência de estrição e aparência frágil (a) AISM-0,3%B, (b) AISM-0,7%B, (c) AISM-1%B, (d) AISM-1%B (pré-hidrogenada) e (e) detalhe com maior ampliação da amostra AISM-1%B 103
- Figura 6.11 Curva de tração da amostra de AISM-0,3%B com a presença de pites 105
- Figura 6.12 Imagens de MEV, enfatizando o depósito AISM-0,3%B que sofreu corrosão por pite 106
- Figura 6.13 Curvas de tração dos aços inoxidáveis supermartensíticos com diferentes teores de boro e hidrogenadas por via eletrolítica (a) AISM-0,3%B, (b) AISM-0,7%B, (c) AISM-1%B, (d) AISM-1%B (pré-hidrogenada) e (e) AISM-1%B (hidrogenada por duas semanas) 110
- Figura 6.14 Imagens de MEV referentes ao aço inoxidável supermartensítico utilizado como base para a obtenção dos depósitos com boro: (a) baixo aumento mostrando estrição do corpo de prova; (b) presença de *dimples*, característica de fratura dúctil..... 112
- Figura 6.15 Imagens de MEV do depósito AISM-0,3%B (a) aumento de 100 X indicando ausência de estrição; (b) aumento de 1000 X; (c) e (d) aumento de 4000X e finalmente (e) aumento de 10000X 114
- Figura 6.16 Imagens de MEV do depósito AISM-0,7%B (a) aumento de 100 X indicando ausência de estrição; (b) aumento de 1000 X; (c) e (d) aumento de 4000X e finalmente (e) aumento de 10000X 115
- Figura 6.17 Imagens de MEV do depósito AISM-1%B (a) aumento de 100 X indicando ausência de estrição; (b) aumento de 1000 X; (c) aumento de 4000X e (d) aumento de 8000X 116
- Figura 6.18 Imagens de MEV referentes às fraturas dos depósitos sem hidrogenação eletrolítica (a) e (b) AISM-0,3%B; (c) e (d) AISM-0,7%B; (e) e (f) AISM-1%B. Ataque: Água régia 117
- Figura 6.19 Imagens de MEV referentes à amostra AISM-1%B (pré-hidrogenada) (a) e (b) Micrografias do corte longitudinal do corpo de prova de

tração, realizado por eletroerosão; (c) e (d) superfície de fratura do corpo de prova de tração	118
Figura 6.20 Fractografia referente aos depósitos pós-hidrogenação eletrolítica (a) e (b) AISM-0,3%B; (c) e (d) AISM-0,7%B; (e) e (f) AISM-1%B; (g) e (h) AISM-1%B (pré-hidrogenada)	120
Figura 6.21 Imagens de MEV indicando fragilização na amostra AISM-0,3%B com diferentes aumentos	121
Figura 6.22 Imagens de MEV enfatizando a fratura intergranular dos corpos de prova de tração hidrogenados obtidos através dos depósitos: (a) AISM-0,3%B; (b) AISM-0,7%B; (c) AISM-1%B; (d) AISM-1%B (pré-hidrogenada)	121
Figura 6.23 Fractografias das amostras de (a) AISM-0,3%B e (b) AISM-1%B, enfatizando trincas secundárias e fraturas intergranulares ao longo do comprimento útil do corpo de prova	122
Figura 6.24 Imagens de MEV referentes à amostra de AISM-1%B hidrogenada por duas semanas em diferentes regiões e aumentos	124
Figura 6.25 Fractografia da amostra de AISM-1%B hidrogenada por via eletrolítica durante duas semanas: (a) baixo aumento, enfatizando a ausência de estrição considerável no corpo de prova; (b) e (c) presença de características frágeis como clivagem e indício de fratura intergranular.....	125

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A ocorrência de trincas em estruturas “*off-shore*” e oleodutos podem causar falhas catastróficas. Ao longo dos últimos anos vários incidentes de falhas induzidas por hidrogênio têm sido relatados em águas marinhas ultraprofundas e oleodutos. O caso especial da exploração de petróleo em camadas do pré-sal envolve a perfuração de poços com mais de 7 km de profundidade. Nessa situação, os ambientes encontrados em tais poços são demasiadamente severos, exercendo nos equipamentos de exploração e produção, pressões elevadas, baixas temperaturas, condições severas de corrosão, desgaste e ambientes propícios à formação de hidrogênio na presença de H₂S. As principais fontes de hidrogênio são proteção catódica e a sua presença no metal de solda.

O trincamento induzido por hidrogênio de uma proteção catódica é resultado de mecanismos interconectados envolvendo eletroquímica, difusão, metalurgia, micromecanismos de fratura e carga externa. Por se tratar de um elemento extremamente pequeno (raio atômico), ele pode ser encontrado em solução sólida na estrutura cristalina dos metais e suas ligas, movendo-se por difusão no estado sólido com certa velocidade. Alguns fatores contribuem para aumentar ou reduzir a facilidade com que o hidrogênio se difunde em materiais metálicos no estado sólido a temperatura ambiente: composição química, estrutura cristalina, microestrutura, presença de óxidos na superfície dos metais, temperatura e taxa de deformação [1].

Átomos de hidrogênio produzidos eletroquimicamente, assim como aqueles que são provenientes de outros meios de contaminação, podem ser incorporados na rede cristalina e difundir pelo metal. O hidrogênio, dessa maneira, altera negativamente a qualidade e as propriedades do aço, ao longo de sua fabricação e aplicação nas condições de uso.

O acúmulo do hidrogênio em sítios da rede pode enfraquecer as ligações metálicas e nuclear uma trinca (concentração de tensão), a qual sob determinadas condições se propagará e irá propiciar a fratura dos componentes metálicos contaminados. O resultado disso é a falha catastrófica

e prematura dos componentes no ambiente de serviço com tensões aplicadas inferiores às de projeto, principalmente quando o material, no caso do aço ou liga a base de ferro apresentem elementos de liga responsáveis pelo aumento da fragilidade, como é o caso do boro. A fragilização por hidrogênio é caracterizada pela degradação das propriedades mecânicas dos aços; redução da ductilidade em tração; tendência a mudar de morfologia da fratura dúctil para frágil; redução da tenacidade à fratura (obtida em geral pelos ensaios de impacto), sendo mais crítica em situações de baixa taxa de deformação, ocorrendo, em geral, entre 173K e 373K, principalmente em temperaturas próximas a ambiente. Soma-se a isso o fato que o metal que contém hidrogênio necessita estar submetido a forças trativas locais. Como acontece com os aços inoxidáveis supermartensíticos, aços de alta resistência mecânica são bastante susceptíveis ao fenômeno [1]. Tal situação também está relacionada à existência de um ambiente rico em hidrogênio e ao surgimento de um potencial eletroquímico na superfície do metal adequado à reação de evolução do mesmo.

Na indústria do petróleo, os tubos usados na exploração e produção, como, por exemplo, os “risers” e as colunas de perfuração também são susceptíveis a essas condições severas de trabalho. Os “risers” são tubos que fazem a ligação entre os poços de petróleo no solo marinho e as plataformas ou navios na superfície e são tratados como as partes críticas de um sistema de exploração “off-shore”. Eles têm por função, orientar a coluna de perfuração até o poço, retornando o fluido de perfuração e os detritos das rochas de volta à plataforma. Um dos problemas encontrados no processo envolvendo a perfuração de poços de exploração relaciona-se ao desgaste da parede interna dos “risers” por intermédio do contato dos conectores da coluna de perfuração em rotação. Tal desgaste pode propiciar a perda de espessura da parede do “riser”, levando ao seu rompimento, seguido de vazamento do fluido de perfuração e conseqüente desastre ambiental.

Com relação a esta e outras situações relacionadas ao desgaste de materiais encontrados na indústria do petróleo, desenvolve-se recentemente no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de

São Carlos (UFSCar), um projeto financiado com recursos da Petrobrás, denominado *“Dureza e resistência ao desgaste de ligas de ferro amorfas/nanoestruturadas para revestimento de equipamentos da indústria do petróleo”* que objetiva um estudo amplo e abrangente sobre as ligas resistentes a corrosão e também ao desgaste para inserção em estruturas “offshore” especialmente em águas marinhas ultraprofundas e na camada do pré-sal. Zepon [2] estudou a resistência ao desgaste de aços supermartensíticos obtida por conformação por spray com e sem adição de boro, mostrando que uma resistência superior ao desgaste com a adição desse elemento de liga pode ser obtida. O presente trabalho insere-se nesse contexto e objetiva mostrar além do fator de desgaste, a influência que o hidrogênio pode causar em relação à fragilidade dessas ligas, já que o trincamento induzido por hidrogênio é muito comum em aços supermartensíticos e a formação de boretos pode originar estruturas frágeis intensificando essa influência. O aço inoxidável supermartensítico foi escolhido por se tratar de uma liga com boas propriedades mecânicas, resistente à corrosão e, em geral, mais barato do que os aços com elevados teores de Ni e Cr, como por exemplo, os aços inoxidáveis duplex e superduplex, sendo ideal para aplicação em que se exige boa qualidade com um preço acessível sem ser superestimado [3,4,5]. O presente trabalho também propõe uma metodologia de ensaio estático para se avaliar o trincamento induzido por hidrogênio.

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi estudar o efeito do boro (com diferentes teores) quando adicionado aos aços inoxidáveis supermartensíticos, em relação ao trincamento induzido por hidrogênio, além de medir os níveis do mesmo, comparando os efeitos antes e depois de sua adição, bem como avaliar os modos de fratura existentes. Essas ligas foram “carregadas” por hidrogênio como ocorre, por exemplo, em proteção catódica e foi estudado o comportamento das mesmas em ensaio padronizado envolvendo tração com baixas taxas de deformação.

Para isso, tornou-se necessário o desenvolvimento de uma metodologia para a introdução de hidrogênio em ligas a base de ferro através de uma via eletroquímica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços inoxidáveis supermartensíticos

Desde meados da década de 90, os aços inoxidáveis supermartensíticos tornaram-se disponíveis e vem sendo utilizados (em quantidades crescentes) quase que exclusivamente na produção de tubos para a indústria de óleo e gás. Muitos operadores já tinham presenciado experiências muito positivas com categorias não soldáveis (notavelmente o aço martensítico AISI 410), principalmente para aplicações em estruturas ultraprofundas. Até o início do ano 2002, mais de 600 km de tubos feitos com aços supermartensíticos tinham sido construídos ao longo do mundo [6]. Tal aumento deve-se em grande parte por conta da melhoria de suas propriedades em comparação aos aços inoxidáveis martensíticos convencionais como AISI 410 e 420 e por ser economicamente mais viável que os aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos (duplex). Dessa forma, tal tipo de aço apresenta melhor resistência à corrosão, tanto quando se trata de localizada quanto de generalizada, melhor resistência à corrosão sob tensão em temperatura ambiente do que os aços AISI 410 e 420, possuindo além disso altos limites de escoamento e ruptura, com valores maiores que os aços inoxidáveis duplex [7,8]. O conceito básico de metalurgia física referente a esses aços está no aumento de teor de Cr efetivo em solução sólida pela redução no teor de carbono, somando-se a isso a adição de níquel para manter a fase martensítica sem a presença de ferrita δ e adição de Mo para melhorar a resistência à corrosão localizada e sob tensão, além do trincamento sob tensão em presença de H_2S . A partir do momento em que ocorre a redução no teor de carbono, ocorre também a redução na dureza dos aços e a possibilidade de melhorar a soldabilidade também é esperada. Além do mais, a eficiente resistência à corrosão e boa tenacidade mesmo na zona afetada termicamente (ZAT) tem sido também atingida pela modificação química para teores de carbono ultrabaixos (em geral até 0,01% C), porque o aumento na dureza da ZAT é contido eficientemente [8].

Os aços inoxidáveis supermartensíticos têm sido bem qualificados não somente com boa resistência à corrosão devido ao alto teor de Cr, mas

também alta resistência devido à transformação martensítica. A fim de criar um novo projeto de aço com melhores propriedades com manutenção da estrutura martensítica é útil entender o diagrama de fases já que a importância crítica da composição pode ser percebida. O efeito do teor de cromo na relação de equilíbrio é descrito na Figura 3.1:

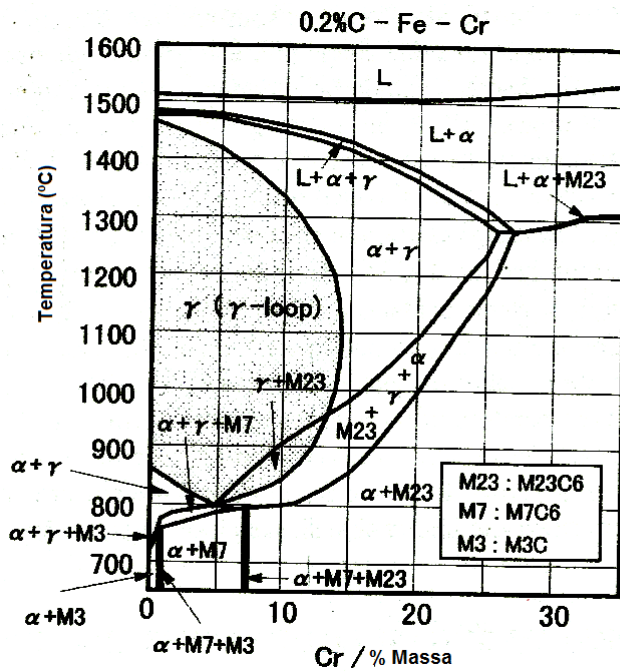


Figura 3.1 Seção do diagrama em 0,2%C no sistema ternário de Fe-Cr-C [8].

Com o intuito de se obter uma fase martensítica sem a presença de ferrita δ , um aço com composição química dentro da região monofásica austenítica (chamada de γ -loop) na temperatura de solubilização (alta temperatura), é aquecido e austenitizado, então resfriado até a temperatura ambiente para se transformar em martensita. Têmpera ao ar é normalmente empregada por causa da susceptibilidade a trincas de têmpera ou fratura retardada e o resfriamento rápido é desnecessário devido à boa temperabilidade no aço alto Cr. A temperatura final de transformação martensítica (M_f) situa-se aproximadamente a 150°C que é praticamente o ponto crítico onde não resta austenita retida. No entanto, o teor máximo de Cr para o aço transformável sem a presença de ferrita δ foi determinado como sendo 13%p em 0,2%p C. Dessa forma, ao aumentar o teor de Cr para valores

superiores a 13%p, a ferrita δ se forma na temperatura de solução e permanece na estrutura, reduzindo demasiadamente a resistência, a trabalhabilidade a quente e a resistência a corrosão sob tensão.

Sabendo-se que o carbono é conhecido como estabilizador da austenita e também atua na expansão da região austenítica no diagrama de fases, Cr e C podem ser acrescidos simultaneamente a fim de se manter a microestrutura martensítica. No entanto, nesse caso o teor de cromo efetivo dificilmente cresce por causa do decréscimo do soluto Cr na matriz pelo aumento da precipitação do carboneto tipo $M_{23}C_6$, onde o principal constituinte de M tem sido relatado como sendo Cr, além disso, observa-se também a redução na tenacidade devido ao surgimento desses precipitados. Portanto, pode-se concluir que não faz sentido aumentar o teor de cromo com o aumento do teor de carbono a fim de prevenir a formação de ferrita δ .

Partindo-se dessa discussão acima, o teor de carbono deve ser mantido baixo para aumentar o teor de cromo efetivo na matriz, reduzindo a formação dos carbonetos indesejáveis para as propriedades do aço. No caso da ferrita δ , a mesma é formada em temperatura de solubilização (altas temperaturas) devido à carência de elementos estabilizadores da austenita. A fim de se obter uma região monofásica austenita nessas temperaturas de solução, alguns elementos estabilizadores de austenita, tais como Ni, Co, Mn e Cu podem ser adicionados ou aumentados em quantidade. O Ni, nesse caso, é o elemento mais apropriado, já que ele apresenta o efeito mais forte na formação de austenita quando comparado aos outros elementos. Em certas ocasiões, por causa do custo, o Mn também é muito utilizado para essa função em substituição ao Ni. Apesar de alguma modificação que pode ser disponível para essas ligas, a ideia básica para o aço aperfeiçoado, deve ser baixo C, aproximadamente 13%p Cr e Ni adicionado ao aço inoxidável martensítico.

A região de fase martensítica sem a presença de ferrita δ e/ou austenita retida no sistema 0,01% C-Fe-Cr-Mo após a austenitização em 1050°C é indicada na Figura 3.2.

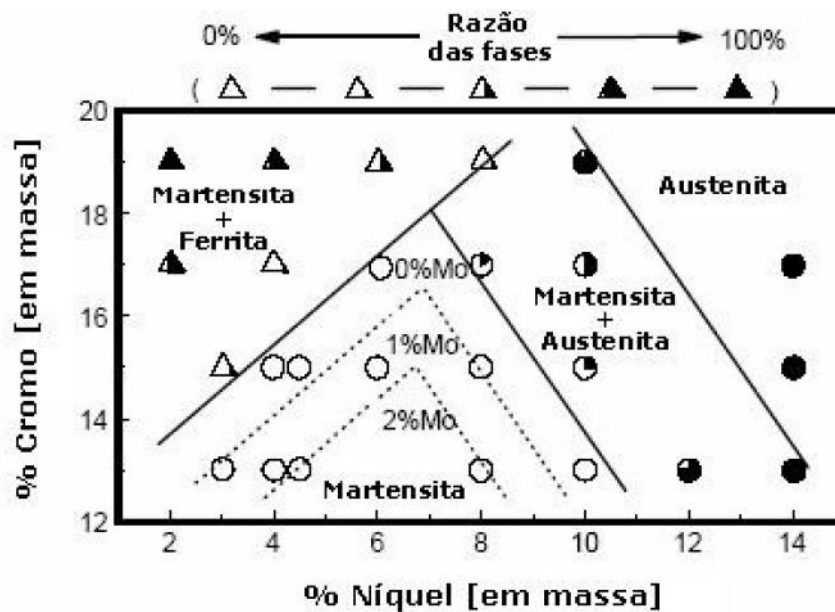


Figura 3.2 Região monofásica martensítica no sistema de 0,01% C-Fe-Cr-Mo [8,9].

Isso foi verificado pela observação da microestrutura dos aços contendo entre 12 a 19%p. Cr, 2 a 14%p. Ni e 0 a 3%p Mo no trabalho realizado por Kondo et al.[8] Apesar da adição de Ni ser necessária para estabilizar a austenita e não formar ferrita- δ em altas temperaturas (solubilização), a adição em grande quantidade faz com que a fase austenítica se torne excessivamente estável, sendo que a austenita retida permanece na microestrutura final por causa que a temperatura final de transformação martensítica cai para valores bem inferiores à temperatura ambiente. Dessa forma, observa-se através da Figura 3.2, que teores de Ni entre 4 e 8%p. nos aços com 2% de Mo são necessários para estabilizar a austenita e não formar ferrita- δ na temperatura de solubilização (altas temperaturas). Já a adição em grande quantidade de Cr forma ferrita- δ , conseqüentemente apenas uma região limitada e estreita de região monofásica martensítica é mostrada. Dessa forma, como o Mo é conhecido por ser um elemento estabilizador da ferrita e reduz a temperatura de início de transformação martensítica (M_i), a sua adição também faz com que a região monofásica martensítica seja notavelmente reduzida.

Devido a essa estrutura martensítica primária, os aços inoxidáveis supermartensíticos são susceptíveis a fragilização por hidrogênio, ambas relacionadas à soldagem, H_2S e proteção catódica. Os aços são especialmente sensíveis em condições não tratadas termicamente, contendo martensita não revenida e austenita retida instável. Isso é muitas vezes a causa em soldas nas zonas afetadas termicamente, onde a maioria dos incidentes de trincamentos induzidos por hidrogênio ocorre.

Muitos trabalhos envolvidos para melhorar o trincamento sob tensão em presença de H_2S em aços baixa liga, que é causada por fragilização por hidrogênio, tem sido relatados na literatura. É bem conhecido que controles da microestrutura tais como refinamento do tamanho de grão, estrutura homogênea e decréscimo na segregação de impurezas ao longo do contorno de grão são fatores mais efetivos para melhorar a resistência a esse tipo de trincamento sob tensão. Enquanto que para um aço inoxidável martensítico API13Cr é conhecido que o limite crítico em relação a pressão parcial de H_2S para trincamento sob tensão é bem inferior aos aços baixa liga, apesar do alto teor de cromo. Embora o controle de microestrutura possa ser aplicado para melhoria da resistência ao trincamento sob tensão em presença de H_2S , melhoramentos efetivos não foram relatados até o momento. Kushida et al. tentaram entender essa questão e então esclarecer o efeito do Cr, Mo, Ni na fragilização por hidrogênio em aços martensíticos [10]. De acordo com o resultado desse estudo, como o teor de elementos de liga, quais sejam o Cr, Mo e Ni crescem, o coeficiente de difusão do hidrogênio aparente decresce. Visto que o teor de hidrogênio no aço é proporcional ao inverso do coeficiente de difusão do hidrogênio, o teor de hidrogênio nos aços com elevados teores de cromo torna-se muito alto quando comparado com os aços baixa liga. Consequentemente, o aço alto Cr com um coeficiente de difusão bem pequeno tem uma probabilidade muito maior para que ocorra a fragilização por hidrogênio. Uma vez que o teor de hidrogênio nesses aços foi constatado com valores aproximadamente constantes, deve ser concluído que a abordagem convencional para melhorar a resistência a trincamento sob tensão com H_2S pelo controle da microestrutura não é adequado para os aços alto Cr e então a

taxa de permeação de hidrogênio deve ser reduzida. Como destacado na Figura 3.3, a solução mais favorável para decrescer o teor de hidrogênio em aços alto Cr é abaixar a taxa de permeação do hidrogênio por intermédio da supressão do hidrogênio gerado na superfície pela corrosão, o que corresponde ao abaixamento da taxa de corrosão.

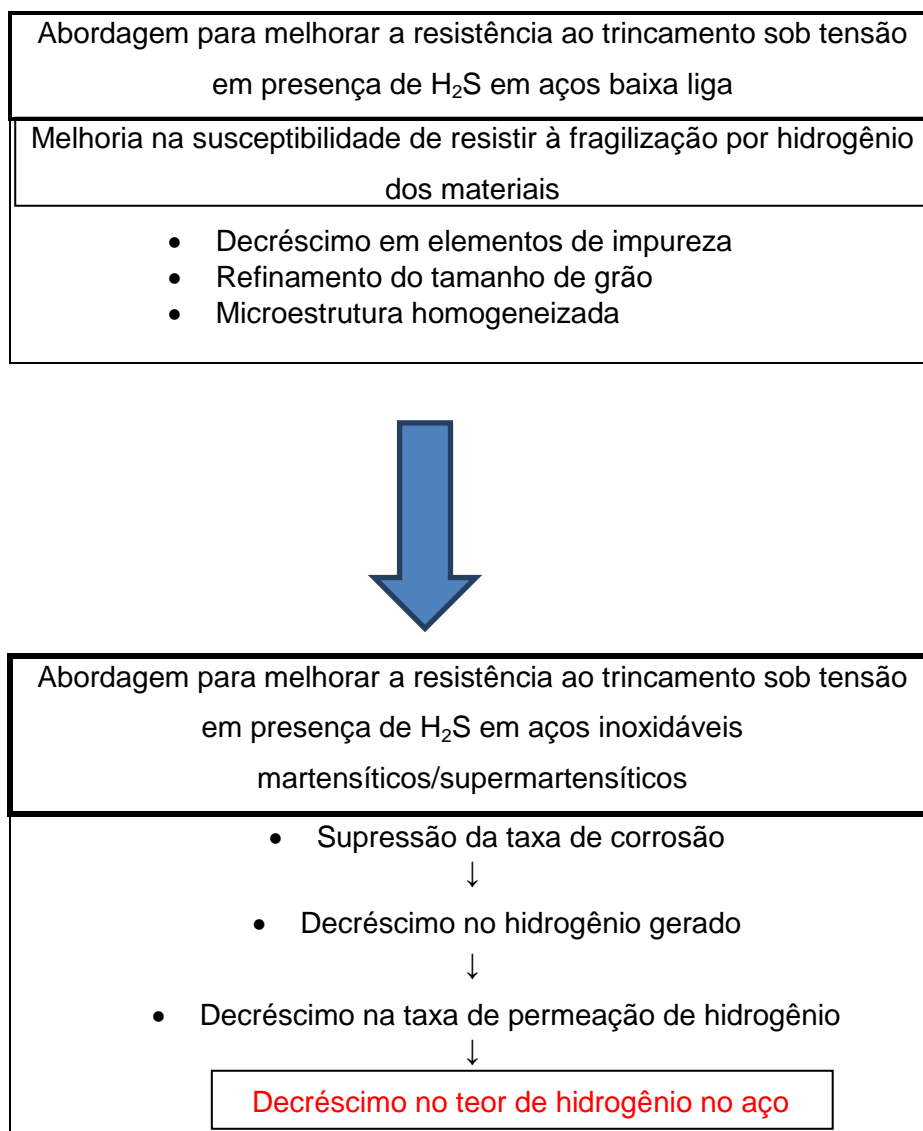


Figura 3.3 Uma nova abordagem para melhorar a resistência ao trincamento sob tensão em presença de H₂S.

Kondo et al. [8] investigaram a resistência a esse tipo de trincamento sob tensão de vários aços inoxidáveis supermartensíticos em solução de 5% de NaCl com 3.0 MPa CO₂ e 0,001 MPa H₂S em 25°C. Os resultados dos testes de taxa de corrosão e susceptibilidade a corrosão sob tensão por H₂S são mostrados na Figura 3.4. A taxa de corrosão foi notavelmente decrescida com o aumento no teor de Mo. O aço com 2%p. Mo ou com teor superior não sofreu trincamento sob tensão por sulfetos, enquanto que aços com 1%p. Mo ou sem adição sofreram fissura sob tensão na parte inferior dos pites, no ambiente exposto. Já a Figura 3.5 mostra o efeito do teor de Mo menor do que 1% na taxa de corrosão e na resistência a corrosão localizada no ambiente sem agentes agressivos. Pequena adição de Mo foi também efetiva para reduzir a taxa de corrosão e melhorar a resistência à corrosão localizada em ambientes normais com temperaturas elevadas.

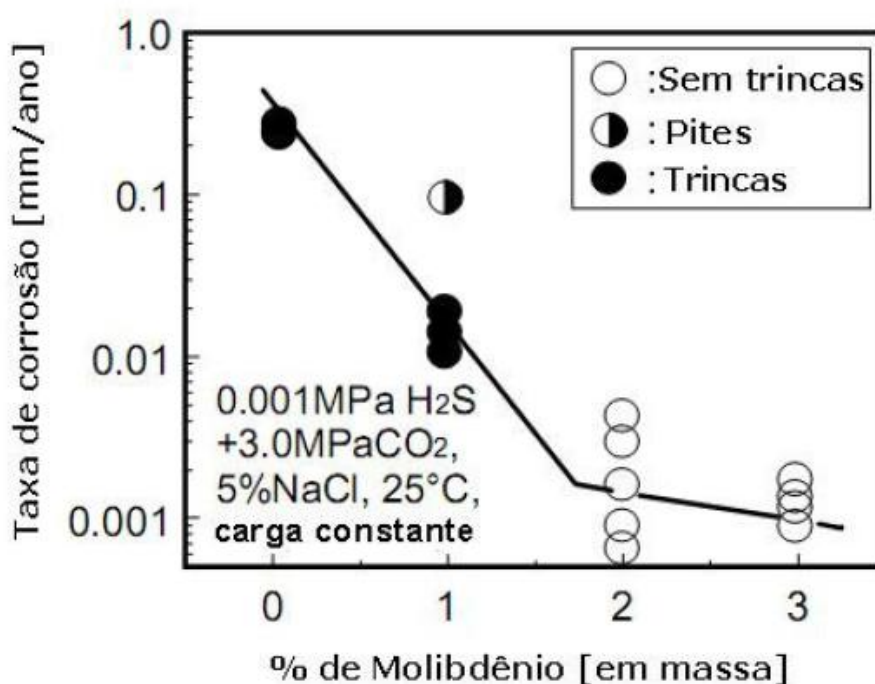


Figura 3.4 Efeito do teor de Mo na taxa de corrosão e na susceptibilidade ao trincamento sob tensão na presença de sulfetos de AIS apresentando CO₂, H₂S e NaCl (cloretos) [8].

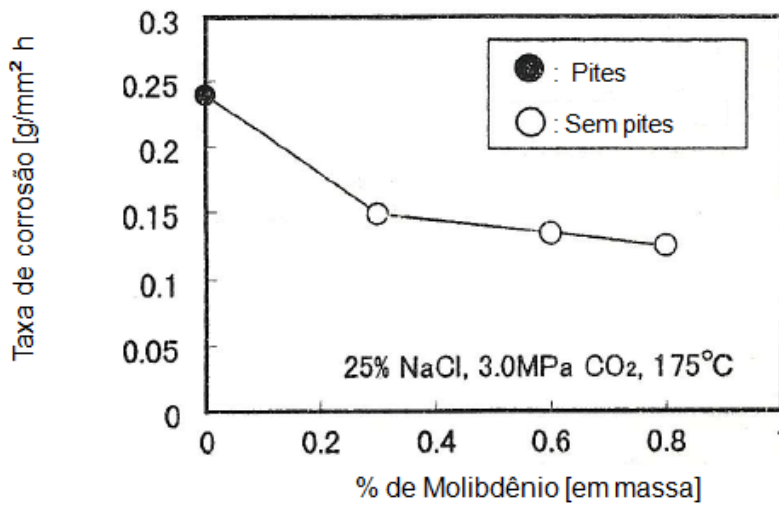


Figura 3.5 Efeito do teor de Mo na taxa de corrosão e resistência a corrosão localizada em uma temperatura de 175°C com NaCl e CO₂ [8].

A despeito de todos esses conceitos metalúrgicos apresentados, três classes principais e com composições diferentes foram desenvolvidas, quais sejam o aço inoxidável supermartensítico baixa liga (11Cr-2Ni), média liga (13Cr-4,5Ni-1,5Mo), além do alta liga (13Cr-6Ni-2,5Mo) [11]. A Tabela 3.1 que se segue destaca uma composição típica dessas ligas:

Tabela 3.1 Composição padrão dos aços inoxidáveis supermartensíticos [11].

%p. (mássica)	Baixa liga 11Cr-2Ni	Média liga 13Cr-4,5Ni-1,5Mo	Alta liga 13Cr-6Ni-2,5Mo
C (% max)	0,015	0,015	0,015
Mn (% max)	2,0	2,0	2,0
P (% max)	0,030	0,030	0,030
S (% max)	0,002	0,002	0,002
Si (% max)	0,4	0,4	0,4
Cu (% max)	0,2 – 0,6	0,2-0,6	0,2-0,6
Ni (%)	1,5 – 2,5	4,0-5,0	6,0-7,0
Cr (%)	10,5 – 11,5	11,0-13,0	11,0-13,0
Mo (%)	0,1	1,0-2,0	2,0-3,0
N (% max)	0,012	0,012	0,012

A classe de alta liga apresenta a temperatura de início de transformação martensítica mais baixa M_i (aproximadamente 200° C) e, conseqüentemente a austenita retida mais estável. As propriedades mecânicas irão variar com a composição química e o procedimento de têmpera. As ligas com alto teor de níquel, dessa forma, abaixam a temperatura Ac-1 (início da transformação austenítica). Isso pode ser utilizado em tratamento de têmpera um pouco acima de Ac-1 fornecendo reaustenitização parcialmente sem transformação para martensita. O resultado é uma austenita retida estável entre as ripas de martensita, oferecendo melhoria em ductilidade e tenacidade. Com dependência em relação ao ciclo de têmpera, a porcentagem de austenita retida pode variar no intervalo de 5 a 30%. Altas temperaturas de têmpera (bem acima de Ac-1) podem ser evitadas devido a formação de austenita instável. A microestrutura de um aço inoxidável supermartensítico com 29 % de austenita retida é apresentada na Figura 3.6.

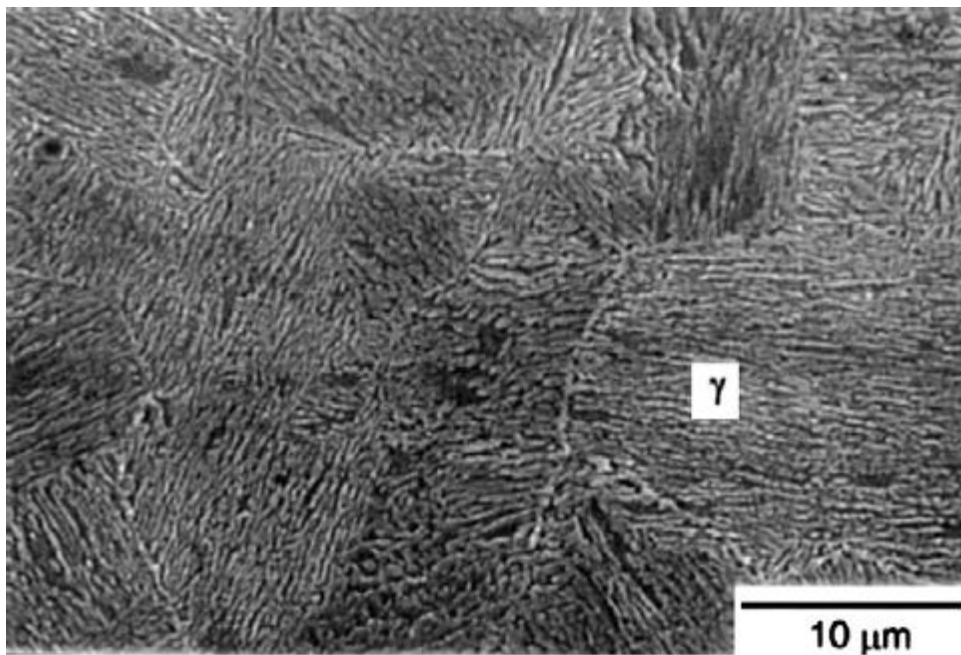


Figura 3.6 Microscopia eletrônica de varredura da austenita retida (branco) entre as ripas de martensita no aço inoxidável supermartensítico. O teor de austenita é 29 % como resultado de dois estágios de têmpera (σ_e (limite de escoamento) = 638 MPa) [12].

O acréscimo no teor de elementos de liga propicia aos aços inoxidáveis supermartensíticos propriedades mecânicas superiores, além de melhorias nas propriedades referentes à corrosão [8,11,13,14]. A Tabela 3.2 que se segue, ressalta propriedades mecânicas de ligas representativas de cada categoria dos aços inoxidáveis supermartensíticos:

Tabela 3.2 Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis supermartensíticos [13].

Liga	Limite de escoamento (MPa)	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Resistência ao impacto (J) Charpy-V à -20 °C	Resistência ao impacto (J) Charpy-V à -40 °C
11Cr-2,5Ni (baixa liga)	598	753	129	120
12Cr-4,5Ni-1,5Mo (média liga)	769	918	193	187
12Cr-6,5Ni-2,5Mo (alta liga)	733	931	130	116

3.2 Conformação por Spray

O processo de conformação por spray (CS), também denominado de deposição por spray ou fundição por spray está representado na Figura 3.7. Este acontece através de duas etapas: atomização e deposição. A atomização ocorre através da injeção de um gás inerte (em geral N_2 ou Ar) em alta pressão, em um fluxo de metal líquido que passa pelo bocal atomizador (produzindo um spray cônico formado por gotas de diferentes tamanhos) sendo que as gotas do metal atomizado são depositadas sobre um substrato que pode ser de formatos diferenciados (geometrias), quais sejam discos, cilindros ou chapas, possibilitando a obtenção de depósitos coerentes e parcialmente densos nas formas de tubos, tarugos ou chapas (Figura 3.8), processo conhecido como deposição.

O bocal de atomização possui diversos furos concêntricos em que o direcionamento do fluxo de gás coincide com o centro do tubo em que o metal líquido flui. Dessa forma, quando o fluxo do metal líquido entra em contato com o gás inerte (alta velocidade), ocorre a formação de um spray cônico constituído por gotas de diversos tamanhos que são impulsionadas para baixo da região onde ocorre a atomização em alta velocidade. Dessa forma, as gotas impulsionadas para a câmara de atomização são submetidas a altas taxas de resfriamento (10^3 - 10^5 K/s). Tais gotas de metal líquido em pleno vôo podem ser dissociadas em gotas de tamanhos menores até a obtenção de um tamanho mínimo de equilíbrio. Assim passa a existir ao mesmo tempo no spray, gotas líquidas, parcialmente solidificadas e completamente sólidas, propiciando um spray de gotas apresentando dimensões micrométricas, que são impulsionadas rapidamente, em forma de cone, para baixo da região de atomização. A trajetória do spray só é parada, como citado anteriormente, por um substrato cerâmico ou metálico que é posicionado logo abaixo, coletando as gotas metálicas sólidas, parcialmente solidificadas e líquidas, gerando um depósito, também chamada de “pré-forma” de acordo com uma distribuição gaussiana das partículas, cujo formato dependerá dos parâmetros de processo. O desenho esquemático da etapa de deposição pode ser visto na Figura 3.9.

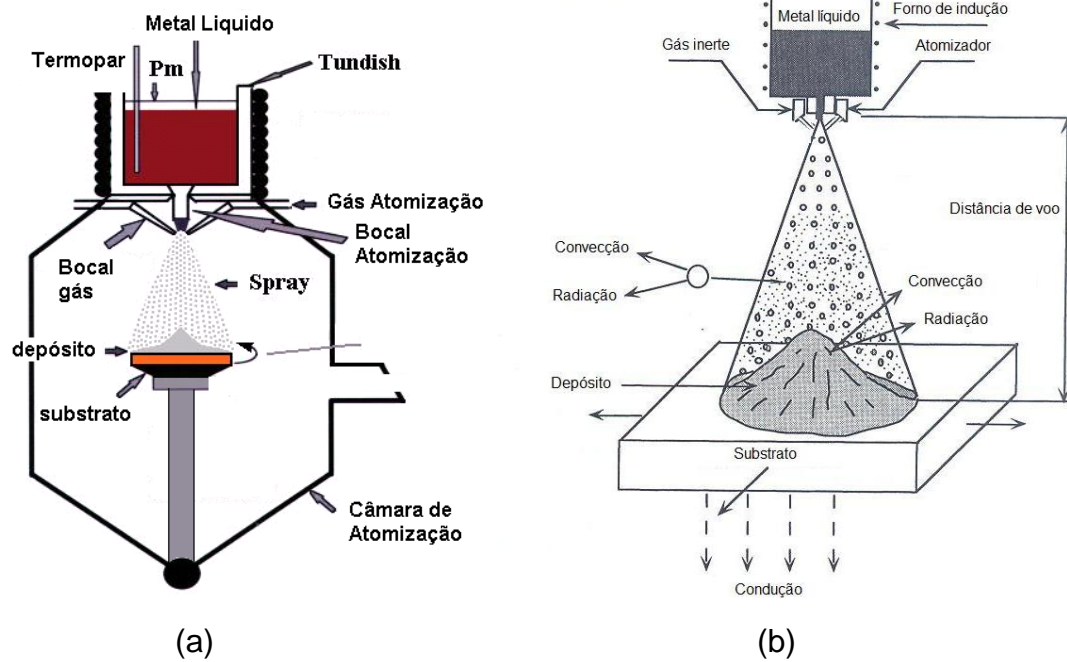


Figura 3.7 (a) Ilustração mostrando o princípio do processo de conformação por spray (atomização e deposição) e (b) Ilustração mostrando as trocas térmicas existentes entre o gás inerte e as gotas do metal atomizado [15,16,17].

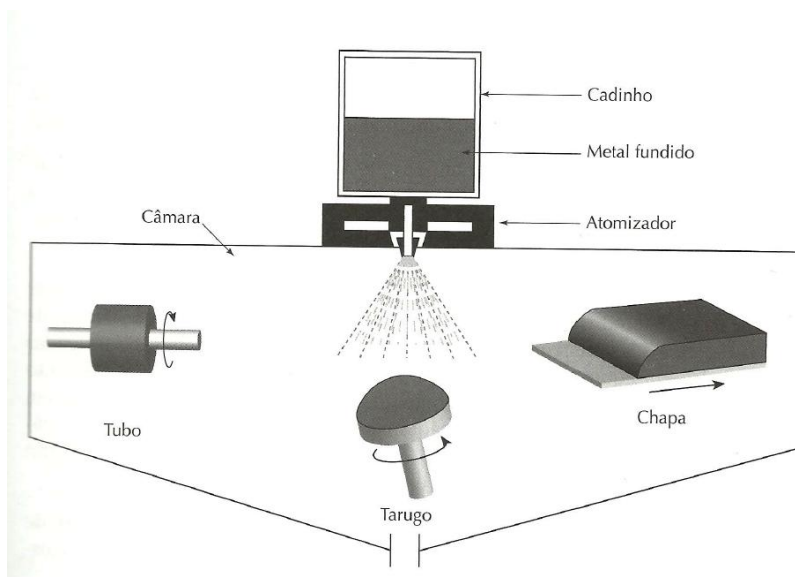


Figura 3.8 Modelo esquemático mostrando diferentes geometrias que podem ser obtidas pelo processo de conformação por spray [18].

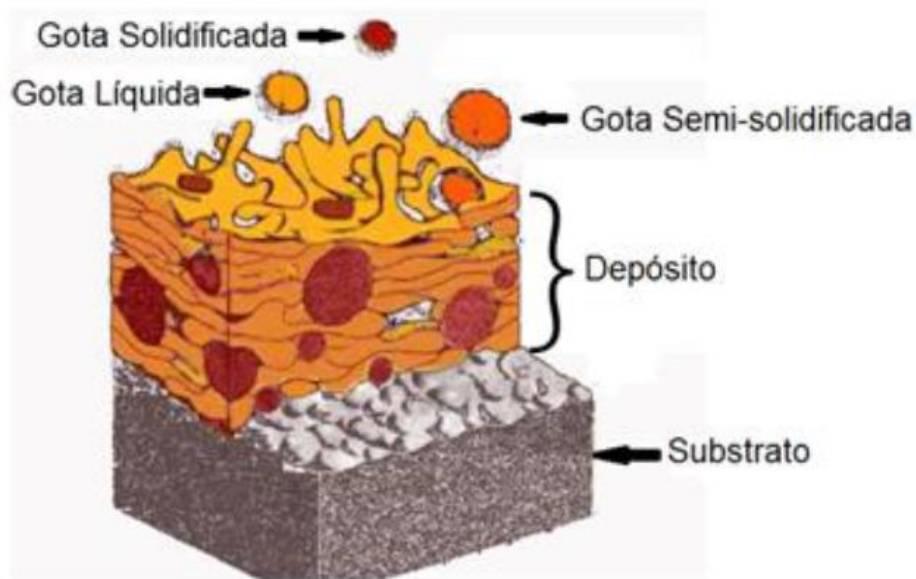


Figura 3.9 Representação esquemática da etapa de deposição [2].

O depósito obtido pode adquirir formas diversificadas (como já citado anteriormente e mostrado na Figura 3.8), dependendo do movimento do substrato relativo ao atomizador, gerando as geometrias esquematizadas. As gotas que por acaso não se depositarem no substrato, devido ao seu tamanho reduzido, afastando-se radialmente do centro do spray formam pós que podem ser utilizados em outras aplicações e são denominados de *overspray* [16,19].

Um grande benefício do processo é que ligas depositadas por meio de spray, geralmente possuem fases com solubilidade sólida estendida ou fases metaestáveis e microestrutura refinada por causa da alta taxa de resfriamento imposta. Possibilita dessa forma, o processamento de peças com até 1 tonelada e com velocidade de produção elevada (0,1 a 2,5 kg/s), sendo um processo ímpar na fundição, aliando os benefícios da solidificação rápida (minimização de macro e microsegregações, microestrutura refinada) em peças volumosas [16-19]. O processo possibilita ainda o emprego de uma vasta gama de materiais, até mesmo alguns de difícil processamento por métodos mais comuns, incluindo ligas a base de Al, Pb, Cu, Mg, Ni, Ti, Co e alguns aços [17,18].

Uma das aplicações do processo é na fabricação de camisa do pistão em ligas de Al-Si além dos tubos de aços inoxidáveis e fabricação de matéria-

prima para outros tipos de processos como ligas de cobre que possuem enormes problemas de segregações e ligas de alta resistência como Cu-Mn-Ni.

No entanto, o grande entrave inerente ao processo, relaciona-se à formação de porosidade no depósito (podendo atingir um valor de 10%), o qual tem que ser conformado mecanicamente por intermédio da laminação a quente/frio, extrusão ou prensagem isostática a quente para a compactação do material. Os baixos rendimentos (eficácia da conversão do metal fundido a atomizado para o depósito), que variam de 60 até a 80%, também merece destaque entre as desvantagens do processo [19,20].

O processo é bastante flexível, permitindo, por exemplo, a introdução de partículas de reforço cerâmico dispersas no metal por pulverização simultânea. A aplicação da conformação por *spray* a aços foi impulsionada depois do aumento das dimensões do maior semiacabado que pode ser processado de 150 mm para 500 mm. Tal alteração foi conseguida após o desenvolvimento do atomizador duplo (*twin atomizer*), sendo fundamental para os aços ferramenta empregados em barras e blocos de dimensões superiores a 200 mm. O processo também encontra aplicação em superligas e demais aços onde a homogeneidade é fundamental para o desempenho [20].

Vários são os parâmetros de processo que devem ser controlados, quais sejam temperatura de vazamento, forma e tamanho do bocal de atomização, tipo e pressão do gás e a distância do bocal de atomização ao substrato. Tais parâmetros foram estudados por Cáceres [20] em seu trabalho de mestrado, sendo feita uma modelagem matemática da etapa referente à deposição na conformação por *spray* e experimentos relativos à liga Fe-Si. Dessa maneira, a microestrutura resultante no final do processo de conformação por *spray* está relacionada tanto ao tamanho das gotas geradas na etapa de atomização, quanto ao estado das gotas (sólida, líquida e parcialmente sólida) durante a deposição.

O parâmetro conhecido como a razão entre a vazão mássica de gás e a vazão mássica de metal (G/M) em que G é o fluxo de massa do gás (kg/min) e M o fluxo de massa do metal fundido (kg/min) está ligado diretamente ao mecanismo de resfriamento e ao diâmetro final das gotas depositadas. Dessa

maneira, as trocas térmicas entre o fundido e os extratores de calor, quais sejam, o gás de atomização e o substrato são controlados diretamente por essa razão. Assim, quanto maior o valor de G/M, maior também será a velocidade das gotas e a perda de calor por convecção para o gás de atomização e por consequência maior será a taxa de resfriamento. Pode-se inferir também que com o aumento da razão G/M ocorre a redução do tamanho médio das partículas, proporcionando um processo de deposição com uma fração maior de gotas completamente sólidas que chegam até o substrato. Tal constatação é relevante, pois indica que o fluxo mássico do metal se reduziu em relação ao mássico de gás, ou de outra forma que o fluxo de gás aumentou em relação ao mássico de metal, resultando então em uma maior energia potencial do gás para a quebra do fluxo metálico em partículas, como mostra a Figura 3.10 [15,16,20].

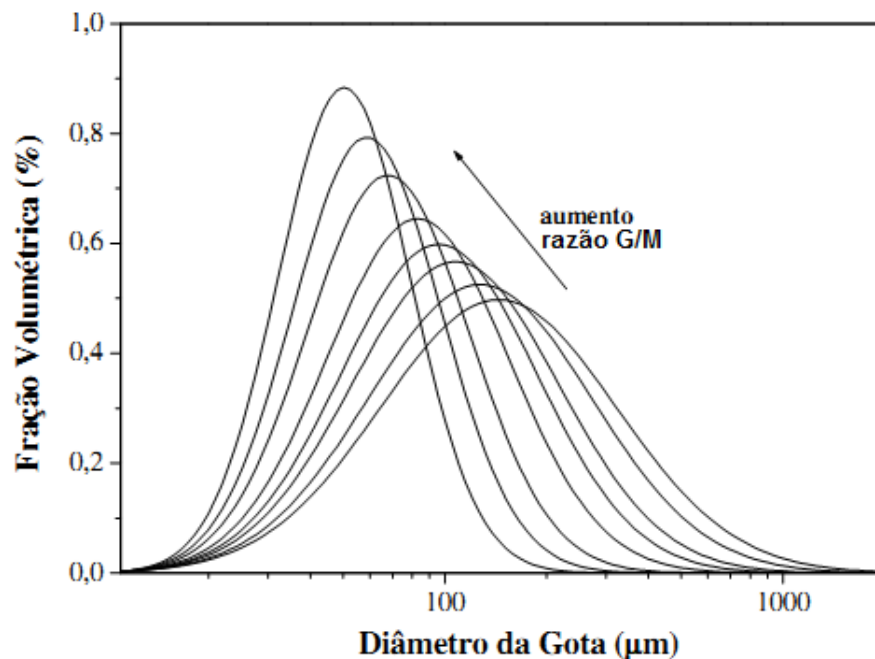


Figura 3.10 Fração volumétrica em função do diâmetro da gota (μm) para valores distintos de G/M [16,20].

Outro parâmetro importante do processo é o superaquecimento, que seria a diferença entre a temperatura de vazamento e a temperatura de fusão, propriamente dita, do material. Pode-se concluir desse parâmetro que quanto maior o superaquecimento, maior também será o calor contido no material, proporcionando uma fração maior de gotas líquidas quando ocorrer o processo de deposição [15,16,20].

Por fim, a distância do bocal de atomização e o substrato (distância de atomização) é outro parâmetro importante a ser destacado. Pode-se dizer que as gotas com diâmetros menores retiram-se radialmente da região central do spray, dessa forma, a distância entre o bocal e o substrato é fundamental para se determinar qual é o tamanho médio das partículas que chegarão ao último em determinadas posições do depósito e a entalpia do mesmo [19,20].

3.3 A interação do hidrogênio com os metais

A interação do hidrogênio com os materiais pode ser observada de várias formas, tendo influência do meio e do metal utilizado. Todas, porém, provocam danos internos e externos demasiadamente severos. Tais prejuízos são, em geral, denominados na literatura técnica como fragilização, empolamento, trincamento sob tensão em presença de H_2S , fissuração induzida pelo hidrogênio e trincamento induzido pela tensão [21,22,23].

O hidrogênio, dessa forma, interage com a maioria dos materiais metálicos por diversos mecanismos, promovendo modificações nas propriedades mecânicas que resultam em fraturas frágeis (instáveis). Os problemas inerentes à presença de hidrogênio, apesar de serem descritos há bastante tempo, tiveram um grande impulso nas últimas décadas, sobretudo em relação aos aços, com o uso indiscriminado de estruturas soldadas e de aços que possuem alta resistência mecânica [23].

A introdução do hidrogênio nos metais, dessa forma, pode acontecer durante o processo de fabricação ou, mais tarde, em serviço. Quando em trabalho, falhas pelo hidrogênio podem ser induzidas em meios ácidos, em

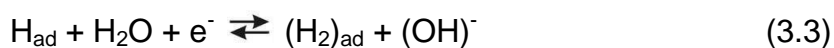
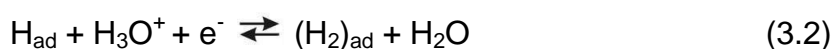
presença de contaminantes específicos com H_2S ou proteção catódica excessiva, muito comum na indústria petrolífera.

Desta forma, qualquer processo que possibilite a produção de hidrogênio atômico (ou nascente) na superfície do metal poderá propiciar a absorção pelo mesmo. Uma grande quantidade do hidrogênio, no entanto, tende a se combinar na forma molecular, saindo na forma de bolhas de gás. Assim, a fração que penetra no material é determinada pela presença de substâncias que reduzem a formação de moléculas de hidrogênio. Estudos sustentam que exemplos dessas substâncias sejam o sulfeto, cianeto e arsênico, além, obviamente da extensão da superfície do metal exposta ao hidrogênio [9,12,21,34].

A solubilidade (em rigor seria a capacidade de absorção) do hidrogênio nos metais pode acontecer por intermédio da formação de hidretos ou de incorporação na malha cristalina. Dentre aqueles que formam hidretos incluem-se o zircônio, vanádio, paládio e titânio cuja capacidade de absorção do hidrogênio é elevada e reduz com a elevação da temperatura [21].

Soma-se a isso o fato de que é verificado por intermédio de análises que os aços possuem em grande parte das vezes concentrações em hidrogênio mais elevadas que às de equilíbrio, supondo-se que uma parte considerável da supersaturação seja aliviada por difusão para poros e vazios internos, em que se aloja na forma de gás à alta pressão [12,21,22].

O hidrogênio atômico, proveniente de reações de corrosão, ou surgido por polarização catódica (proteção catódica), é adsorvido na superfície do aço (H_{ad}), que ao depender das condições do meio em questão poderá se recombinar, segundo a reação química de Tafel (3.1) [23], pelas reações eletroquímicas de Heyrovsky (3.2 e 3.3) ou ainda ser absorvido pelo metal (3.4):



Em soluções básicas (alcalinas) as reações eletroquímicas de Heyrovsky acontecem de maneira primordial, partindo-se das moléculas de água, com destaque para a reação 3.3 em detrimento da reação 3.2.

Já em solução ácida H_2SO_4 (0,1N), a deposição de hidrogênio acontece quase em sua totalidade por reações de descarga-recombinação (Tafel, 3.1), sendo a recombinação eletroquímica (Heyrovsky, 3.2 e 3.3) perceptível apenas em altas densidades de corrente e sobrepotenciais catódicos. Em soluções alcalinas, as duas maneiras de recombinação surgem de maneira efetiva em potenciais catódicos, sendo que a recombinação eletroquímica substitui a recombinação química em potenciais mais negativos que -1,02 V. Certos promotores de hidrogenação (SeO_2 , As_2O_3 e Na_2S) surgem como inibidores das reações de recombinação de hidrogênio em grau muito superior aos que inibem as reações de Heyrovsky [23].

3.4 A permeação do hidrogênio

A permeação do hidrogênio, que ocasionará danos ao metal, apresenta-se por meio de duas etapas básicas: a adsorção do átomo de hidrogênio à superfície metálica, formando uma camada de recobrimento, e a difusão do hidrogênio adsorvido para a região interna do metal. O desenvolvimento experimental de dispositivos apropriados para medição de hidrogênio no aço data de meados da década de 60. O uso de sensores, especialmente focados para a medição de campo em plantas industriais, pode-se dizer que é relativamente recente, datando dos últimos 15 anos. A norma ASTM G148-97 [24] mostra uma técnica laboratorial para avaliar a permeação de hidrogênio através de método eletroquímico. Seguindo uma técnica original através de sensores eletroquímicos para se determinar a intensidade do processo de absorção de hidrogênio pelos materiais, Devanathan et al. (1963) [24,25,26] apresentaram diversos trabalhos no início da década de 60. O intuito mais específico desses trabalhos foi determinar o coeficiente de difusão do hidrogênio no material. O equipamento é aparentemente bem simples com uma

Uma fina membrana de aço que separa dois compartimentos de uma célula eletroquímica dupla. Uma das faces é polarizada catodicamente, de forma a prover a redução do hidrogênio sobre a superfície. O hidrogênio ao receber elétrons difunde-se por intermédio da membrana, chegando a sua face oposta, que se trata de uma face metal/eletrólito polarizada anodicamente em um potencial onde o hidrogênio atômico é re-oxidado. Conforme a corrente anódica gerada pelo processo de re-oxidação ao longo do tempo possibilita determinar o fluxo de difusão do hidrogênio atômico através do material, permitindo determinar, por meio da primeira lei de Fick, seu coeficiente de difusão, já que a distância de difusão (espessura da membrana) e o fluxo estacionário são conhecidos. A Figura 3.11 mostra o dispositivo utilizado:

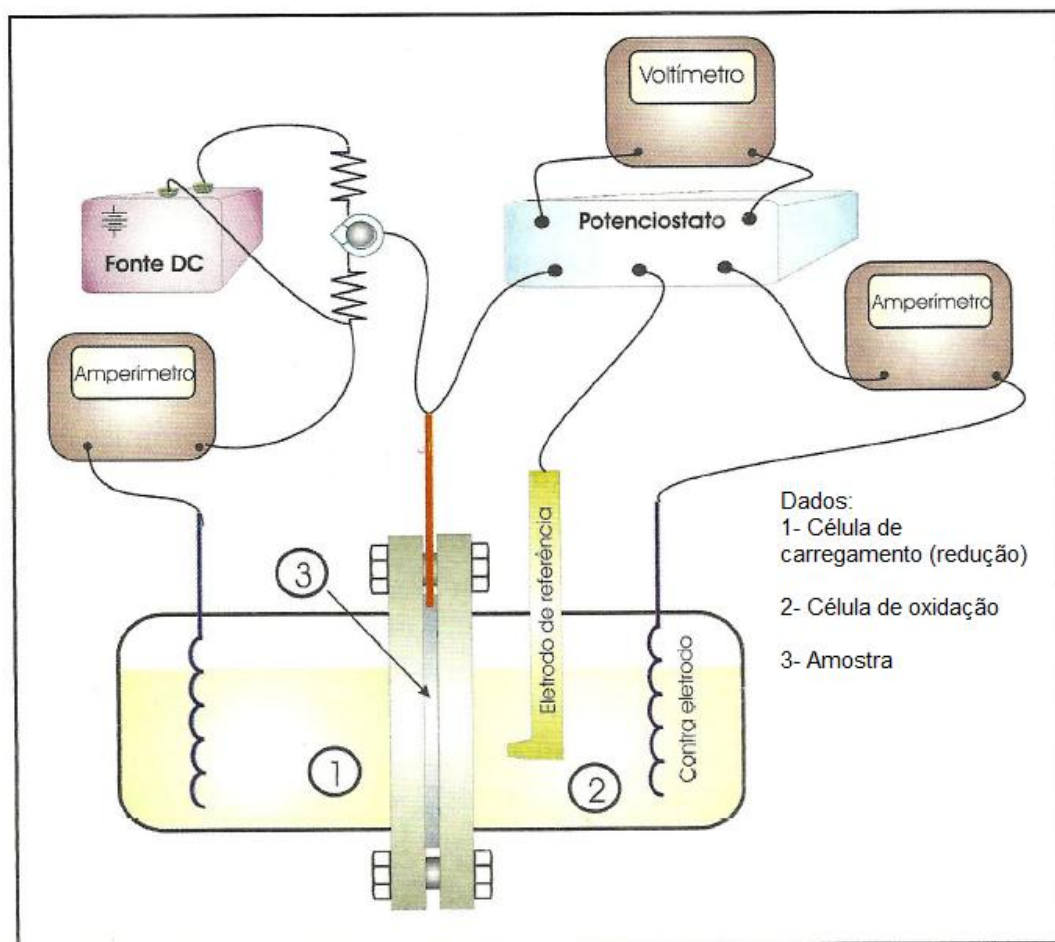


Figura 3.11 Desenho esquemático da célula dupla experimentada por Devanathan [23].

Vale lembrar que quando se ressalta os coeficientes de difusão de hidrogênio, D , medidos em temperatura ambiente e citados pela bibliografia,

estes apresentam uma grande discrepância entre si. Tais diferenças são relacionadas à presença de “armadilhas” no material, que aprisionam o hidrogênio em concentrações além daquelas existentes na rede cristalina. São consideradas armadilhas, defeitos cristalinos, quais sejam contornos de grãos, interfaces entre matriz e inclusões, discordâncias e outros lugares onde a energia de interação com o hidrogênio é superior àquela entre o hidrogênio e os espaços intersticiais da rede cristalina [23, 27, 30, 34].

Com o aumento da temperatura, a energia de interação das armadilhas com o hidrogênio tende a tornar-se desprezível se relacionada à energia cinética disponível, desaparecendo o efeito das mesmas.

Podem-se classificar as armadilhas, em relação à sua energia de interação, da seguinte maneira [1,22,23]:

- Armadilhas reversíveis: estão relacionadas àquelas em que o hidrogênio tem curto tempo de residência na temperatura de estudo, ou de outra forma, apresentam baixa energia de interação;
- Armadilhas irreversíveis: são aquelas com baixa taxa de liberação de hidrogênio e alta energia de interação.

São consideradas armadilhas irreversíveis: no ferro, as interfaces entre matriz e partículas de carbonetos e de sulfetos (0,8-0,98 eV) e elementos dissolvidos neste, quais sejam o oxigênio, estrôncio, cálcio e potássio (0,71-1,34 eV). São reversíveis: as discordâncias (0,25-0,31 eV), contornos de grão (0,27 eV) e átomos substitucionais como o níquel (0,083 eV), manganês (0,09 eV), titânio (0,27 eV), vanádio (0,16 eV) e cromo (0,10 eV). Os valores observados entre parênteses estão relacionados às energias de interação com hidrogênio e, apesar de serem aproximados são suficientes para caracterizar a natureza da armadilha [23].

3.5 Danos pelo hidrogênio

Oliveira [1] estudou uma metodologia para determinação da concentração crítica de hidrogênio necessária para a propagação de trincas causadas pela fragilização pelo hidrogênio. Utilizou-se nesse caso um aço API P-110 com duas microestruturas (como recebida e laminada 60% a frio) e testado em duas temperaturas. Os resultados da permeação obtidos mostraram que a cinética de permeação é mais rápida e o tempo para obter o estado estacionário é menor a 308 K que a 298 K, sendo que o fluxo de hidrogênio também é maior a 308 K. Assim, quanto maior a temperatura, maiores são a solubilidade e a difusibilidade do hidrogênio; ao passo que quanto mais se aumenta o nível de deformação a frio do aço, maior é a solubilidade e menor a difusibilidade do hidrogênio. Isso se deve, pois nesse trabalho, imaginou-se que o material deformado de 60% equivaleria a região adjacente à ponta da trinca. Tal região teria grande densidade de defeitos e, em consequência, grande solubilidade e baixa difusibilidade, condições imprescindíveis para o caso de material deformado a 60%. Parte dos resultados do trabalho, incluindo o caso do material deformado é mostrada na Tabela 3.3:

Tabela 3.3 Parâmetros de permeação de hidrogênio para o aço API P-110 em função do grau de deformação de temperatura [1].

Resultados dos Testes de Permeação a 298 K e 308 K				
Tipo de Amostra	Temperatura (K)	Difusibilidade ($m^2 \cdot s^{-1}$)	Solubilidade (ppm)	Permeabilidade ($mol.H.m^{-1} \cdot s^{-1}$)
c.r.	298	$4,07 \times 10^{-11}$	$0,7 \times 10^{-1}$	$2,66 \times 10^{-11}$
c.r.	308	$1,01 \times 10^{-10}$	$1,2 \times 10^{-1}$	$9,39 \times 10^{-11}$
def. 60%	298	$4,77 \times 10^{-12}$	$3,9 \times 10^{-1}$	$1,47 \times 10^{-11}$
def. 60%	308	$6,22 \times 10^{-12}$	$13,2 \times 10^{-1}$	$6,43 \times 10^{-11}$

Dentre as formas que o hidrogênio pode estar presente nos aços (após a absorção) e no momento em que causa o dano é possível citar:

- Dissolvido intersticialmente com H átomo;
- Precipitado na forma de H₂;
- Precipitado como composto, por exemplo: CH₄, H₂O e TiH₂.

Já em relação ao mecanismo, é possível distinguir duas grandes classes de modalidades em que o hidrogênio fragiliza os metais e que são chamadas de irreversíveis e reversíveis [21,22,31].

No caso da fragilização irreversível abordam-se os casos que a presença de hidrogênio leva ao prejuízo da estrutura do metal comprometendo sua resistência mecânica, mesmo que todo o hidrogênio seja eliminado posteriormente. Desta forma, pode-se concluir que a fragilização irreversível tanto pode acontecer quando a exposição ao hidrogênio é anterior quanto simultânea com a aplicação da tensão. Neste caso estão incluídos metais que possuem uma fase não metálica dispersa e sofrem pelo ataque do hidrogênio em alta temperatura. O hidrogênio, por sua vez, reage com a fase não metálica no interior da estrutura metálica, produzindo produtos gasosos que aparecem com grande pressão e são aptos a dilatar os locais das inclusões, gerando vazios internos de dimensões consideráveis, ou que difundem e concentram-se em regiões onde existem defeitos na estrutura cristalina, quais sejam vazios, discordâncias (espiral, aresta ou mista), contornos de grão, maclas e falhas de laminação. Geram-se, dessa forma, defeitos internos que atuam não apenas por intermédio da destruição da continuidade do metal, como também através da intensificação de tensões aplicadas e geradores de tensões internas adicionais [21,22,31].

As consequências de tais descontinuidades são especificamente malélicas em aços de alta resistência mecânica (como é o caso dos supermartensíticos) e baixa ductilidade; em tais situações não podem ser absorvidas as tensões por deformação plástica em torno dos vazios e trincas, propiciando microfissuras com subsequente dano do material. Observa-se nesse caso com frequência a formação de bolhas, que significam o empolamento por hidrogênio, que será tratado em tópico específico.

Já a fragilização reversível é caracterizada por exigir a presença simultânea de tensões e hidrogênio, tendo-se então a trincamento induzido por tensão na presença de hidrogênio (HISC – *hydrogen induced stress cracking*). A eliminação do hidrogênio, nesse caso, antes da aplicação de tensão restaura a ductilidade do material. A fragilização aumenta com a redução da velocidade de formação, ou seja, é preciso a ação conjunta de tensão e hidrogênio durante certo intervalo de tempo para que a falha aconteça. Por esse motivo o fenômeno é em grande parte das vezes denominado fratura retardada (*delayed fracture/cracking*).

Tais danos podem acontecer depois que a peça nessa situação esteja em serviço sob cargas estáticas, de certa forma, baixas, durante um grande intervalo de tempo, sem prejuízo aparente até o momento da fratura.

Dessa forma, a carga estática, tratando-se da forma limite de deformação lenta, auxilia o aparecimento do fenômeno. As baixas tensões necessárias não têm muitas vezes outra origem que as tensões internas e residuais do metal [21,30-34].

Por ser um fenômeno dependente de difusão é de difícil estudo no laboratório, já que em grande parte das vezes não é possível observar durante um ensaio de tração convencional e relativamente rápido. Dessa forma, o fenômeno de fragilização por hidrogênio, geralmente, apenas é verificado em ensaios de tração quando estes são executados com taxas de deformação muito reduzidas ou ensaios quase estáticos de longa duração, como acontece na norma ASTM G129 [35]. De grande valia para se avaliar o tipo de fratura e a verificação da fragilização causada pelo hidrogênio é a observação da superfície de fratura no microscópio eletrônico de varredura, onde se podem determinar características dúctil ou frágil e, em certas ocasiões, relacionada à presença do hidrogênio [31]. Como citado anteriormente, vale lembrar que as tensões responsáveis pelo fenômeno podem ser provocadas pelo próprio hidrogênio, resultantes das cargas aplicadas ou até mesmo de tensões residuais. A seguir serão destacados os processos de deterioração proporcionados pelo hidrogênio após sua penetração no material, incluindo suas diferenças e particularidades. Em geral para a indústria do petróleo, a

corrosão do H_2S em solução aquosa pode provocar quatro mecanismos de danos, quais sejam fissuração induzida por hidrogênio (FIH ou “*hydrogen induced cracking (HIC)*”), empolamento, trincamento sob tensão em presença de sulfeto (TTS, conhecida também como “*sulfide stress cracking (SSC)*”) e trincamento pelo hidrogênio orientado por tensão (“*stress oriented hydrogen induced cracking (SOHIC)*”). Porém, empolamento, *HIC* e *SOHIC* não são necessariamente provocados por corrosão nesse meio [23,36,37]. Posteriormente outros mecanismos de danos por hidrogênio serão citados com o intuito de tornar mais explicativo e completo o trabalho.

3.5.1 Trincamento (fissuração) induzido (a) por hidrogênio - FIH (“*hydrogen induced cracking*”, “*HIC*”, em inglês)

Nesse caso, a ação do hidrogênio pode ocasionar suas próprias tensões ao se recombinar internamente, propiciando ruptura, sem depender de esforços externos ou internos devidos a tratamentos térmicos ou outros procedimentos.

Esse tipo de trincamento induzido por hidrogênio (também conhecido como “FIH” em português) acontece em estágios avançados de carregamento de hidrogênio, por tempo de exposição ou por taxa de carregamento em ambientes bastante corrosivos. No começo, tais fissuras acontecem ao longo de inclusões não metálicas internamente a chapa, em geral no sentido da laminação. O estágio inicial seria o descolamento da interface metal/inclusão, posteriormente seguido do aumento de microvazios ocasionados por intermédio de altas pressões geradas pelo H_2 que ali se instala. Dessa maneira, a forma que se manifesta seria o H_2 precipitado (no interior do material) em inclusões alongadas. Em uma etapa posterior do processo, o campo de tensões ocasionado pelas extremidades das trincas faz com que elas se interliguem mesmo que aconteçam em planos distintos. Tal acontecimento é denominado de trincas em degraus (ou “*step wise cracking*”, em inglês), em que a depender de sua dimensão, pode prejudicar completamente uma chapa ou até mesmo um equipamento como podem ser vistos nas Figuras de 3.12 a 3.16:

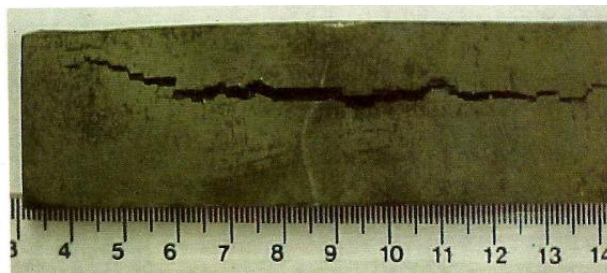


Figura 3.12 Fotografia em corte de uma chapa trincada induzida por hidrogênio. Amostra de Aço ASTM A 516 Gr. 60 de um vaso de alta pressão [23].



Figura 3.13 Seção transversal de uma chapa mostrando um dano de trincamento induzido por hidrogênio [36].



Figura 3.14 Fotomicrografia com grande ampliação de um dano de fissuração induzida por hidrogênio [36].



Figura 3.15 Fotomicrografia ampliada mostrando a natureza da trinca em degraus para o dano de trincamento induzido por hidrogênio [36].

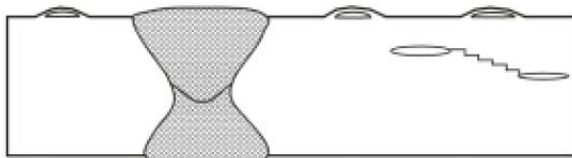


Figura 3.16 Desenho esquemático enfatizando o dano de trincamento induzido por hidrogênio que se manifesta através de trincas embebidas e superficiais com ênfase para o detalhe da trinca em degraus [36].

Tal acontecimento não é inerente apenas aos cordões de solda ou a regiões submetidas a tensões, sendo apenas função do meio corrosivo e, fundamentalmente, da qualidade da chapa. Geralmente os aços que possuem resistência mais elevada e acalmados possuem outros danos como o trincamento sob tensão em presença de H_2S e trincamento pelo hidrogênio orientado por tensão, já aqueles de menor resistência e semi-acalmados (aços carbono e aços baixa liga), apresentam a fissuração induzida por hidrogênio (HIC ou FIH). De acordo com J.D.Burk [38], esse tipo de dano seria inerente de aços com limite de escoamento inferior a 551,6 MPa. Porém, conforme cita R.L.Shuyler [39], ainda não são perfeitamente conclusivas essas afirmações. Em situações onde as inclusões estão perto da superfície metálica, do lado do meio corrosivo, ou em um avançado grau de carregamento, é possível constatar a olho nu marcas identificadoras de trincamento [23]. Tais marcas

são caracterizadas como “patas de cavalo” ou “marcas de ferradura” e são provenientes da exposição diretamente observável de trincamentos internos. O carregamento do hidrogênio pode acontecer tanto em alta quanto em baixa temperatura e a manifestação do fenômeno, em geral, acontece entre 25°C e 150°C, porém pode ocorrer em temperaturas superiores [22,36]. Nesse tipo de dano, vale ressaltar que o hidrogênio atômico combina nas inclusões não metálicas ou outras imperfeições para formar moléculas que são muito extensas para difundir através do aço. As composições químicas dos aços bem como os métodos de fabricação também afetam a susceptibilidade e podem ser adaptados para produzir os aços resistentes ao HIC. Esse tipo de dano é muitas vezes encontrado em aços conhecidos por “sujos” pelo alto nível de inclusões ou outras descontinuidades internas provenientes do processo de fabricação. Por fim, a fissuração induzida por hidrogênio não apresenta nenhuma relação com a dureza do aço.

3.5.2 Empolamento (“*hydrogen blistering*”, do inglês)

O fenômeno de empolamento é uma variação do trincamento induzido por hidrogênio, onde a principal particularidade está no aspecto que ele se apresenta, no caso superficial (protuberância), em relação ao sub-superficial relacionado ao *HIC*. De outra maneira, em regiões bem localizadas de inclusões, dupla laminação ou segregação, onde pode acontecer um coalescimento dos microvazios que, por causa das altas pressões internas geradas pelo acúmulo de hidrogênio, podem deformar o aço. Em geral, o processo é bem aparente e é possível identificar tal dano pelo surgimento de empolamentos na superfície metálica, que tanto pode ser a externa quanto a exposta ao meio corrosivo. Na literatura já foram mostradas situações em que empolamentos ocasionaram deformações plásticas compatíveis com a ductilidade dos aços, e em outras situações em que o empolamento se rompeu com pequena deformação. Este último caso possivelmente tenha relação com a fragilização por hidrogênio que modifica a ductilidade intrínseca do aço, somado a morfologia e a distribuição das inclusões. O empolamento superficial

(formação de bolhas) na parte exterior pode ser identificado por inspeção visual, ou até mesmo por contato manual. Um exemplo desse caso está destacado na Figura 3.17 que se segue, sendo que o desenho esquemático mostrando o empolamento em uma junta soldada pode ser visto na Figura 3.18:

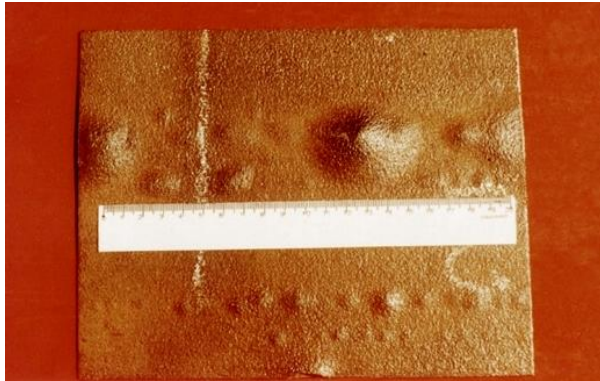


Figura 3.17 Empolamento superficial pelo hidrogênio passível de detecção pelo ensaio visual [21].

Bolhas interiores, ou seja, dentro do aço podem ser determinadas por ensaio de ultrassom. É possível a utilização, também, de um provador de pressão de hidrogênio, constituído de forma que uma determinada superfície metálica seja submetida ao meio corrosivo – o hidrogênio atômico liberado na superfície externa difunde através de uma parede de espessura reduzida (1 mm) e é coletado em um vazio, de volume pequeno, que se transmite com um manômetro.

Dessa forma, quando o hidrogênio é produzido na superfície do metal, ele se difunde para seu interior na forma atômica, e no interior do metal ele retoma à forma molecular (H_2), preferencialmente nos defeitos já citados, provocando o aparecimento de bolhas que levam finalmente à ruptura do metal por causa das altas pressões provocadas. Vários cálculos avaliam as pressões que se originam nessas bolhas em dezenas de atmosferas. Assim, como já dito anteriormente, a ação do hidrogênio ocasiona suas próprias tensões ao se recombinar internamente, propiciando ruptura, independentemente de cargas aplicadas e tensões residuais.

Como afirmado na API 571 [36], o empolamento resulta do hidrogênio gerado pela corrosão (H_2S), e não pelo gás hidrogênio do processo corrente. Assim como o caso anterior, sua manifestação se dá principalmente entre 25°C e 150°C (podendo chegar a valores um pouco maiores), porém o carregamento (permeação do hidrogênio atômico para o interior) pode acontecer tanto em alta quanto em baixa temperatura. Quanto à dureza do metal, ela não tem nenhuma relação com esse mecanismo de dano.

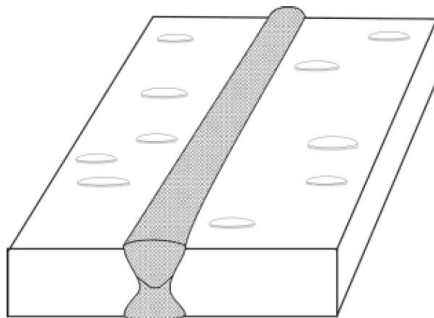


Figura 3.18 Desenho esquemático mostrando o empolamento por hidrogênio [36].

Burk [38] afirma em seu trabalho que tal tipo de dano ocorre predominantemente em aços com limite de escoamento inferior a 551,6 MPa (80 ksi), sendo observado comumente em vasos de pressão, tubos e tanques de armazenamento.

3.5.3 Trincamento pelo hidrogênio orientado pela tensão - THOT (“*stress oriented hydrogen induced cracking, SOHIC*”, em inglês)

Trincamento pelo hidrogênio orientado pela tensão é semelhante ao fissuramento induzido por hidrogênio, porém é uma forma potencialmente mais nociva de dano, que surge como arranjos de fissuras empilhadas em cima uns dos outros. O resultado é uma fenda através da espessura, que é perpendicular à superfície e é acionada por níveis elevados de tensão (residual ou aplicada). Ou seja, apresenta um aspecto de trinca perpendicular à tensão principal com micro-ramificações longitudinais, como mostram as Figuras 3.19

e 3.20. Elas geralmente aparecem no metal de base adjacente às zonas de solda afetadas termicamente (ZAT) onde podem iniciar a partir dos danos por HIC ou outras trincas ou defeitos, incluindo trincamento sob tensão em presença de sulfeto. A forma que o hidrogênio apresenta quando da ocorrência do dano é a molecular precipitada em inclusões alongadas e hidrogênio atômico dissolvido. As tensões geradas são uma associação das geradas pelo próprio hidrogênio e das aplicadas ou residuais. Grande parte dos casos desse tipo de dano ocorre entre a temperatura ambiente e 150°C (ou pouco acima), assim como os dois casos citados anteriormente, bem como a ausência de sua relação com a dureza do material.

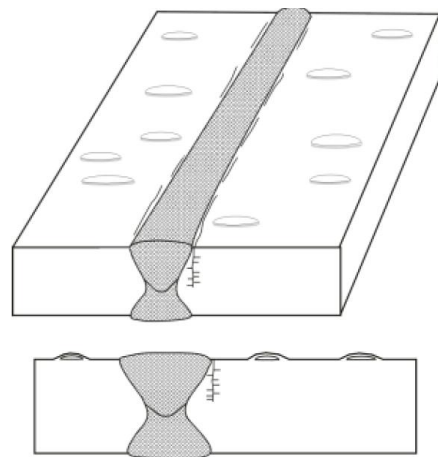


Figura 3.19 Desenho esquemático mostrando empolamento por hidrogênio que é acompanhado pelo trincamento pelo hidrogênio orientado por tensão em uma junta soldada [36].

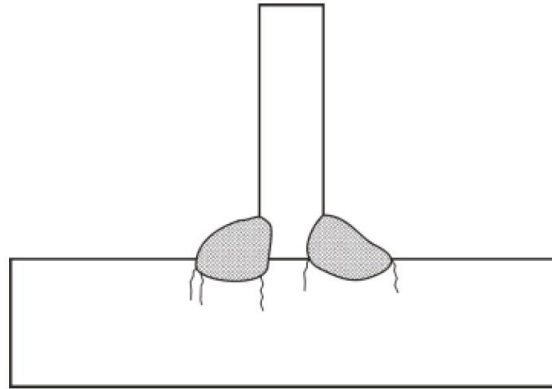


Figura 3.20 Desenho esquemático da THOT em um filete de solda que é geralmente uma combinação do trincamento sob tensão em presença de sulfeto e o THOT propriamente dito [36].

Tal forma de trincamento é menos recorrente e de mais difícil detecção que a fissura sob tensão em presença de sulfeto já introduzido no tópico de aços inoxidáveis supermartensíticos e que será mais detalhado na próxima etapa. Como já mostrado e exposto, o THOT pode estar relacionado a cordões de solda que possuem grande restrição, acontecendo ao longo da espessura da chapa a partir de fases metalúrgicas susceptíveis. Por se caracterizar como sendo um fissuramento apenas interno, sua detecção e apreciação são profundamente difíceis. Em geral, esse tipo de dano depende mais das tensões externas aplicadas do que propriamente das tensões geradas pela pressão de hidrogênio molecular nas inclusões. Do ponto de vista prático de probabilidade de falha do equipamento, a THOT é o mais crítico, pois se alastra ao longo da espessura da chapa propiciando seu rompimento total. Um exemplo prático de THOT pode ser visto na Figura 3.21 que se segue publicado no trabalho de Merrick [40].

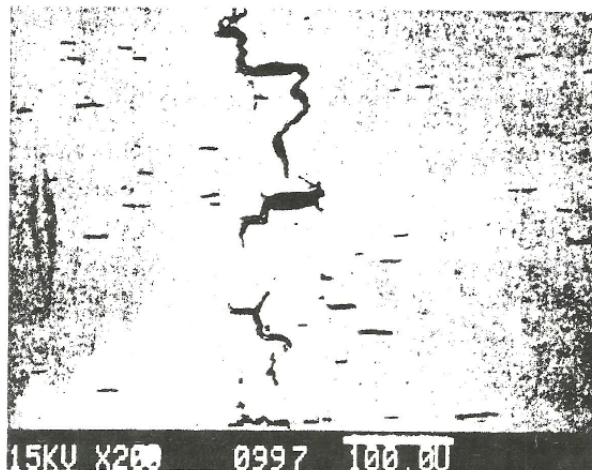


Figura 3.21 Representação de uma trincamento por hidrogênio em junta soldada [40].

3.5.4 Trincamento sob tensão em presença de sulfeto – TTS (“*sulfide stress cracking, SSC*”, em inglês) /Fratura retardada (“*delayed fracture/cracking*”, em inglês)

A maior ocorrência de casos de corrosão ou deterioração relacionados ao hidrogênio tem acontecido em indústrias, como a de refino de petróleo, em que se tem a presença de gás sulfídrico. Esse gás reage com ferro, constituindo películas de sulfeto de ferro, FeS e hidrogênio atômico. A presença de cianeto, selênio, fósforo, arsênico, antimônio e sulfeto retarda a passagem de hidrogênio atômico para molecular, tendo-se, então a possibilidade de ocorrer a penetração de hidrogênio atômico no metal.

Em relação ao trincamento sob tensão por sulfetos (TTS), pesquisadores consideravam ser um caso de corrosão sob tensão, porém recentemente mostrou-se se tratar de um dano por hidrogênio. Esse tipo de dano é também conhecido do inglês por “*sulfide stress cracking*” e já foi introduzido no tópico referente aos aços inoxidáveis supermartensíticos. A fonte de hidrogênio é a corrosão em solução aquosa contendo H₂S. Ocorre fundamentalmente em cordões de solda circunferenciais e bocais, possuindo mais frequentemente trincas transversais ao cordão; porém não são escassas trincas longitudinais ou mistas. Em geral, tal trincamento está relacionado a regiões duras da zona

afetada termicamente (ZAT). No entanto, as trincas dificilmente são restritas a essa área, podendo chegar ao cordão e até mesmo o metal de base. Sua morfologia é similar ao trincamento a frio de juntas soldadas, em que o agente causador, o hidrogênio, seria o mesmo. Em regiões de solda de maior limitação, no caso de tampos, dispositivos auxiliares de montagem e conexões, o trincamento é praticamente inevitável quando existe um meio corrosivo favorável. Em geral, os equipamentos tratados termicamente (PWHT, tratamento térmico após soldagem) não possuem trincamento se as soldas possuírem durezas inferiores a 200 HB, conforme o procedimento da NACE RP 0472 [23]. Dependendo do ambiente de serviço, pequenas zonas de dureza acima de 22 HRC (237 HB) apresentam grande susceptibilidade ao TTS [36,37]. No entanto já foram constatados alguns casos em que apesar do tratamento térmico e do controle da dureza, aconteceram trincas sob tensão em presença de sulfeto, como pode-se observar no trabalho de Merrick [40] e mostrado na Figura 3.22.

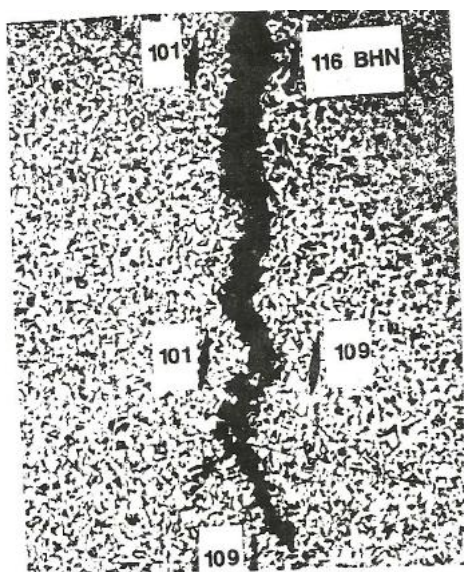


Figura 3.22 Trincamento sob tensão em presença de sulfeto em uma junta soldada. É possível perceber regiões com durezas baixas da ordem de 101 BHN [40].

O TTS geralmente ocorre em temperaturas abaixo de aproximadamente 180°F (82°C) [22,36]. No entanto, equipamentos operando acima dessa temperatura são susceptíveis a esse tipo de dano, caso haja uma solução

aquosa com H_2S como já exposto. Alguns equipamentos susceptíveis podem falhar mesmo durante as excursões em águas ácidas como também durante as paradas de produção.

Em suma o trincamento sob tensão com sulfetos é definido com uma fissura do metal sob ação combinada da tensão de tração e corrosão na presença de água e H_2S . É uma forma de trincamento de tensão por hidrogênio resultante da absorção do hidrogênio atômico que é produzido pelo processo de corrosão por sulfetos na superfície do metal, como ilustrado na Figura 3.23. O carregamento acontece em baixa temperatura e o aspecto pode ser notado nas Figuras 3.24 e 3.25 seguintes.

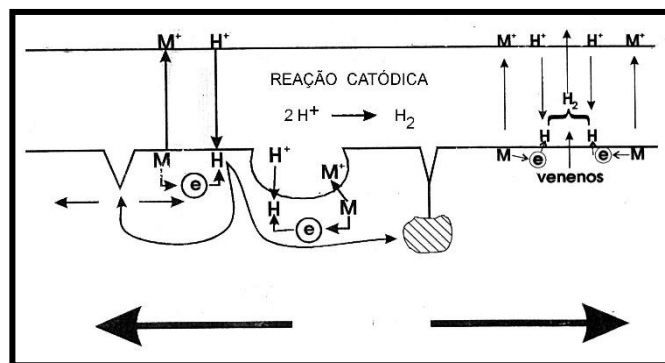


Figura 3.23 Ilustração do processo de absorção do hidrogênio produzido pelo processo de corrosão por sulfetos no metal.

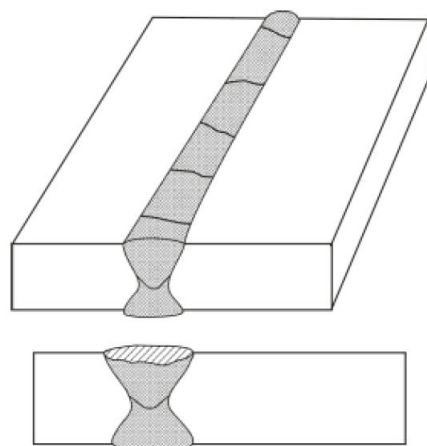


Figura 3.24 Desenho esquemático do TTS de uma solda com dureza elevada [36].

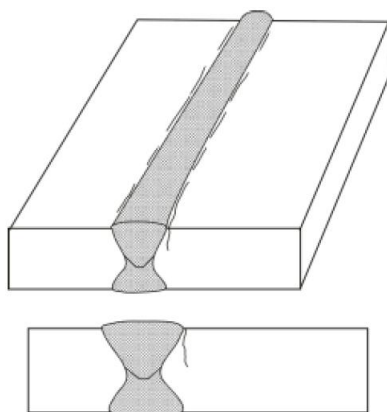


Figura 3.25 Desenho esquemático mostrando a morfologia do TTS em uma zona afetada termicamente (ZAT) de elevada dureza [36].

Revie [34] mostra um gráfico (Figura 3.26) que ressalta os efeitos sinérgicos de aços de alta resistência e alta concentração de H_2S no ambiente para causar TTS. Nas zonas afetadas termicamente (ZAT) adjacentes a soldas, muitas vezes há várias zonas duras muito estreitas combinadas com regiões de alta tensão de tração residual que podem tornar-se fragilizadas de tal forma pelo hidrogênio atômico dissolvido (Figura 3.27).

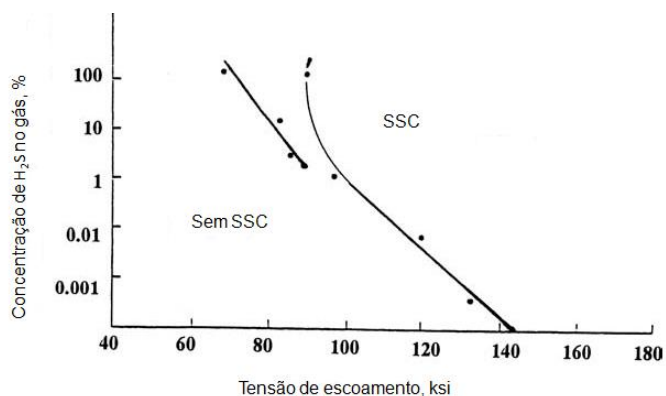


Figura 3.26 Limite de concentração máxima de H_2S para o comportamento em SSC em 100% do limite de escoamento [34].

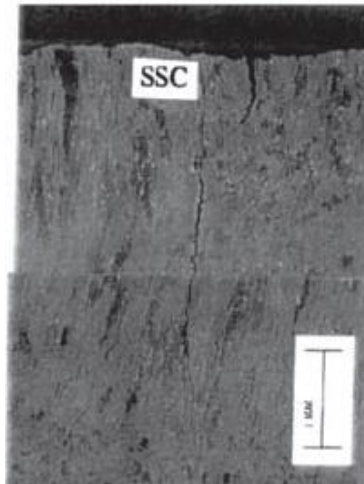


Figura 3.27 Seção metalográfica de tubo soldado, mostrando aparente SSC na zona soldada [34].

O trincamento sob tensão em presença de sulfeto também depende da composição, microestrutura, resistência e níveis de tensão total (tensão aplicada mais tensão residual) do aço [22,34].

Comparando com a fissuração induzida por hidrogênio (*HIC* ou *FIH*), a orientação desta última depende da morfologia e de inclusões não metálicas presentes, ao passo que o *TTS* (*SSC*) é perpendicular à tensão. O trincamento sob tensão em presença de sulfeto ocorre apenas em determinadas condições de tensão enquanto que a *HIC* pode acontecer sem a aplicação de uma tensão externa. O *SSC* ocorre em geral em aço de alta resistência, ao passo que a *HIC* acontece em aço de baixa resistência. O surgimento do *HIC* por depender de inclusões não metálicas tem um grande efeito do processo de produção do aço e da localização dentro do lingote. Tal resistência como foi citada anteriormente, pode ser aumentada por têmpera e tratamentos térmicos, embora o *SSC* de aços com alta resistência pode acontecer em ambientes moderados, onde o aço absorve apenas pequenas quantidades de hidrogênio. Por outro lado, o *HIC* acontece em aço de baixa resistência em ambientes severos, onde quantidades apreciáveis de hidrogênio são formadas por redução catódica na superfície do aço e absorvido pelo mesmo [34, 38].

A API 571 reserva a designação “*hydrogen stress cracking*” para o trincamento causado por HF em solução aquosa. A literatura em geral usa esta designação como sinônimo de SSC. A Figura 3.28 ilustra esse exemplo.

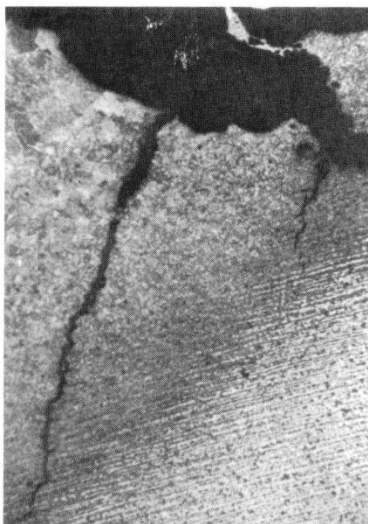
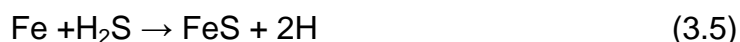


Figura 3.28 Trincamento causado por HF em uma zona termicamente afetada próximo a solda em um aço de vaso de pressão A516-70 após exposição em água de serviço (Ampliação de 35x) [22].

Ainda na API 571, a presença de cianetos é discutida como sendo um agravante para o mecanismo de SSC. Na presença de sulfeto acontece a seguinte reação, retardando a passagem do hidrogênio atômico para o molecular:

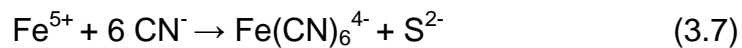


Havendo a presença de cianeto, HCN, ácido cianídrico, esse reage com a película protetora de sulfeto de ferro, regenerando o H₂S [21,34,36].

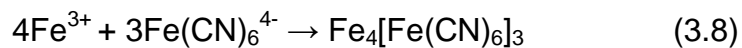


Retirando-se a película protetora de FeS, o H₂S volta a reagir com o ferro, formando novamente hidrogênio atômico que propiciara empolamento ou

fragilização do material metálico. Em meio alcalino, o íon cianeto, CN^- , pode formar o íon ferrocianeto, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$:



Este reage com Fe^{3+} gerando um precipitado com forte cor azul, o ferrocianeto, de ferro (III), como pode ser notado na figura 3.29.



Com o intuito de evitar a ação do cianeto, é comum o emprego de polissulfeto de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, que reage com o cianeto formando o tiocianato, SCN^- , inofensivo, por meio da reação:

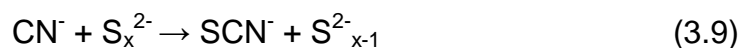


Figura 3.29 Produto de cor azul por causa da formação de ferrocianeto de ferro (III), quando ocorre o ataque do ferro por ácido sulfúrico e presença de cianeto [21].

Outro tipo de dano por hidrogênio bem semelhante ao SSC em suas características, diferindo praticamente apenas na fonte geradora do hidrogênio, é denominado de fratura retardada (*delayed cracking/fracture*) sendo citado na API 571 em seu item 4.5.6. Nesse caso, ao invés da fonte ser corrosão em

solução aquosa contendo H_2S , onde o hidrogênio é reduzido, na fratura retardada acontece uma redução catódica de redução de H^+ através de processos como a eletrodeposição, decapagem e pites. O carregamento também ocorre em baixas temperaturas assim como a manifestação do fenômeno e a forma que o hidrogênio está quando ocorre o dano é a forma atômica dissolvida, da mesma maneira que ocorre com o SSC. Assim, é um fenômeno que exige a ação combina de tensões externas ou residuais com o hidrogênio durante certo intervalo de tempo para que a fratura ocorra, dependendo da difusão do mesmo para regiões que apresentem defeitos ou concentração de tensões. Em geral, para se observar esse fenômeno são exigidos ensaios estáticos e dificilmente é possível tirar conclusões esclarecedoras quando são feitos ensaios de tração com grandes taxas de deformação, bem como os ensaios de impacto. Quando solicitada por tração, para que o dano se manifeste, esse deve ser realizado com baixas velocidades a fim de que o hidrogênio se difunda para a região tracionada. A norma ASTM B839-04 [33], mostra um método de ensaio que avalia a fratura retardada que costuma ser catastrófica, acontecendo de maneira imprevisível. Em estruturas como parafusos, trata-se de uma falha comum, onde a pior região tracionada é o segundo filete rosqueado (70% da carga do parafuso é aplicada nessa região) como pode ser observado na Figura 3.30. Em geral, nesses tipos de estrutura, uma forma de se evitar a fratura retardada é manter a temperatura durante 4 horas em torno de $250^\circ C$, a fim de que o hidrogênio se difunda para fora das regiões que podem ocasionar a falha.

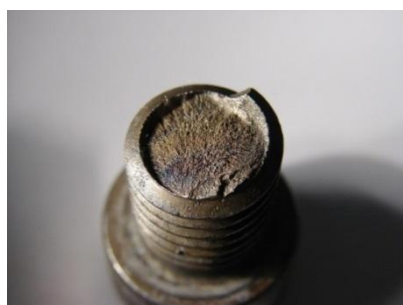


Figura 3.30 Foto de um fenômeno de fratura retardada ocorrendo em um parafuso.

3.5.5 Demais mecanismos de danos pelo hidrogênio

A fragilização ocasiona pela precipitação de hidretos (hidretação) nos metais que formam esses compostos é outro tipo de mecanismo importante que deve ser mencionado. Esses precipitados geralmente introduzem partículas friáveis através do metal. Soma-se a isso o fato de que sua precipitação pode ser acompanhada de mudança volumétrica que propiciam tensões internas iniciadoras de fraturas, que se propagam com facilidade nos metais em questão, usualmente sensíveis a trincas e tensões concentradoras. Tal tipo de fragilização cresce com o aumento da velocidade de solitação mecânica, tratando-se, portanto, de uma forma característica do tipo das fragilizações ao impacto destacadas em muitos metais em temperaturas relativamente baixas. Esse dano ocorre, em geral, da reação de hidrogênio dissolvido em ligas de titânio, formando hidretos. Ligas alfa-beta e Ti puro possuem baixa solubilidade ao hidrogênio (50-300 ppm). Já as ligas beta têm maior tolerância (2000 ppm). A fonte de hidrogênio está relacionada com meios específicos. Acima de 74°C, com pH inferior a 3 ou superior a 7 ou neutro com alto teor de H₂S. Acontece também em contato com o gás hidrogênio em temperaturas superiores a 177°C, em especial na carência de umidade e oxigênio. Por fim, pode acontecer no contato galvânico entre o Ti e o aço. O carregamento acontece em baixa temperatura, sendo que o dano se manifesta através da perda de ductilidade em temperatura ambiente. O aspecto desse tipo de falha é mostrado na Figura 3.31.



Figura 3.31 Exemplo ilustrando um dano por hidrogênio através do mecanismo de hidretação [22].

Outro tipo de dano por hidrogênio é conhecido como metanização (ou ataque por hidrogênio), onde acontece a reação de hidrogênio dissolvido com carbonetos do aço, para formar CH_4 (metano), que precipita e provoca trincamento, por causa do aumento da pressão do gás. Tanto o carregamento do hidrogênio, quanto a manifestação do fenômeno nesse caso ocorrem em temperaturas elevadas. A fonte de hidrogênio para possibilitar a posterior absorção é através do gás H_2 a alta temperatura e pressão, sendo que a formação do gás metano no interior do metal provoca um aumento da pressão interna, tensão fundamental para o dano. O aspecto desse fenômeno pode ser observado na Figura 3.32.

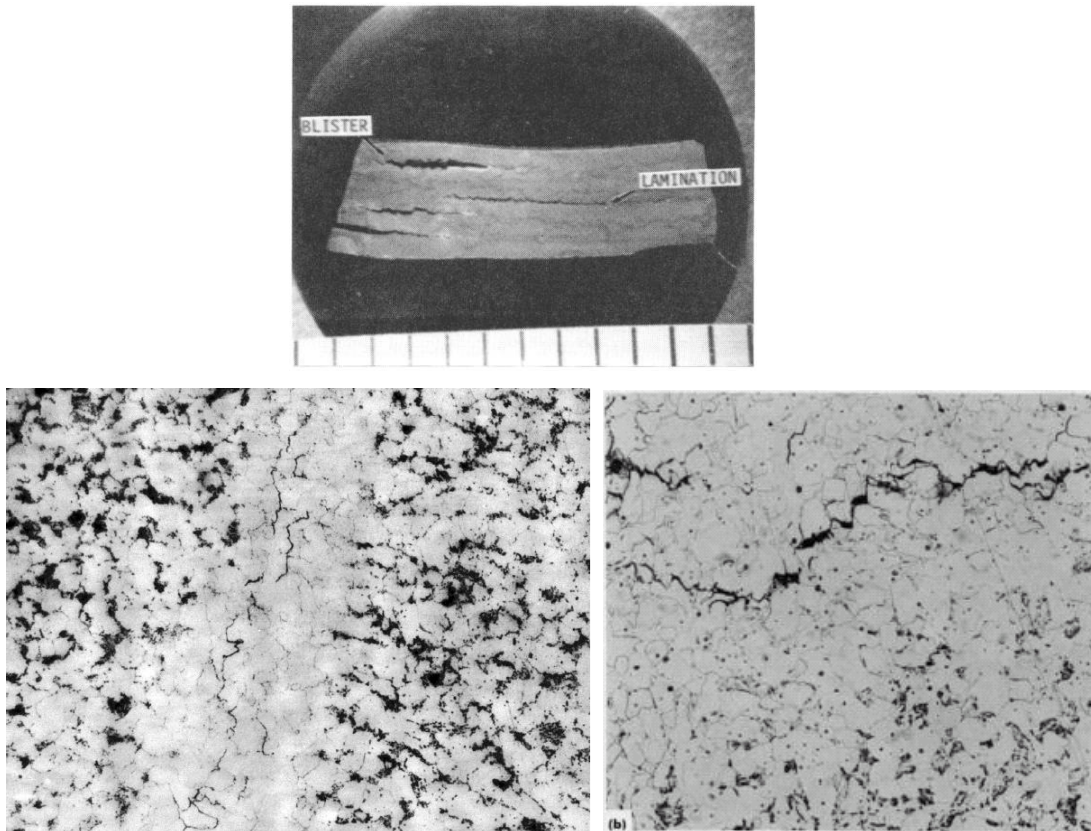


Figura 3.32 Exemplo de casos envolvendo metanização, com destaque para a microestrutura de um tubo que sofreu ataque por hidrogênio, produzindo fissuras no contorno de grão [22].

Esse problema não ocorre abaixo de 200°C. Aços expostos à alta temperatura e alta pressão de hidrogênio aparentam não afetados por dias ou até meses e então subitamente perdem sua resistência e ductilidade. Esse tipo de dano por hidrogênio é mais comumente constatado em aços que estão sujeitos a elevadas temperaturas em equipamentos de plantas petroquímicas que muitas vezes manipulam hidrogênio e hidrocarbonetos em pressões da ordem de 21 MPa (3 ksi) e temperaturas superiores a 540° C. A severidade do ataque por hidrogênio depende da temperatura, pressão parcial de hidrogênio, nível de tensão, tempo de exposição e composição do aço. Adições de cromo e molibdênio na última melhoram a resistência ao ataque por hidrogênio.

Na literatura técnica existe uma nomenclatura específica que em muitos dos casos gera certa confusão, conhecida por fragilização por hidrogênio

propriamente dita, ocasionada pela rápida redução da ductilidade com o aumento do teor de hidrogênio, como mostra a Figura 3.33.

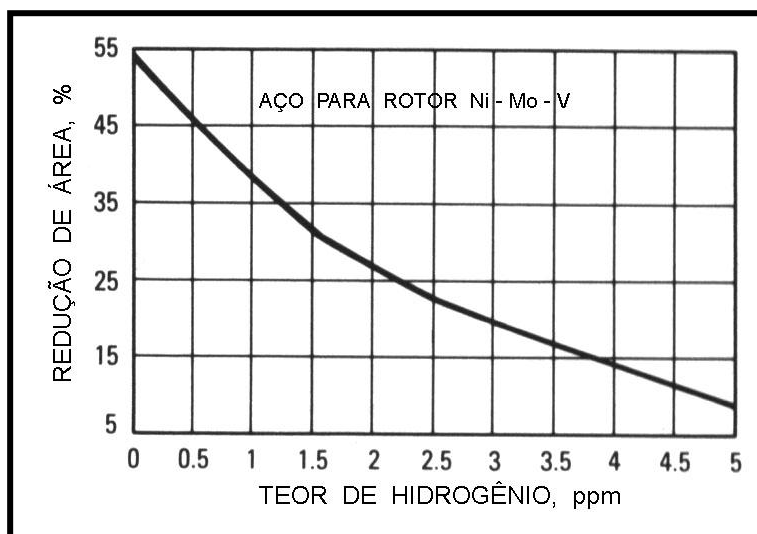


Figura 3.33 Redução da ductilidade com o aumento do teor de hidrogênio (ppm) em um aço para rotor.

Tal tipo de dano é caracterizado pela fratura alveolar com regiões discretas intergranulares, observada na Figura 3.34.

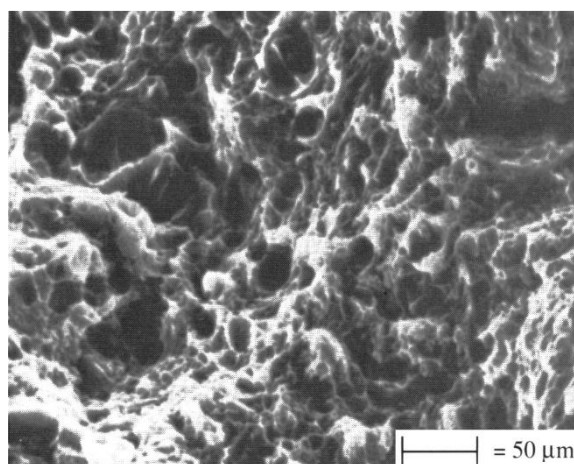
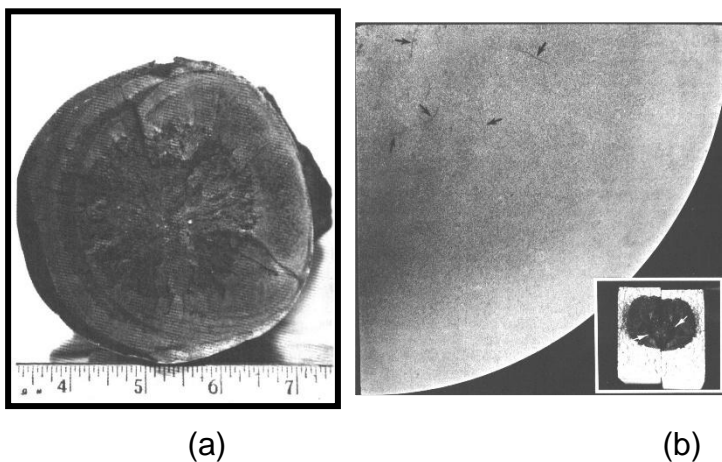


Figura 3.34 Superfície de fratura mostrada para uma fragilização por hidrogênio propriamente dita.

Mais um dos mecanismos de danos induzidos pelo hidrogênio, comum na indústria de fabricação dos aços são os chamados “flocos”. Nesse caso, aços forjados muitas vezes apresentam fraturas com traços muito finos

("hairline cracks") na parte central, sendo que essas fraturas recebem esse nome particular. Na superfície de fratura, flocos aparecem como pequenas áreas de trincas elípticas brilhantes. Eles são formados durante o resfriamento após o primeiro forjamento ou laminação e não durante o resfriamento após a solidificação. Flocos são causados por uma fragilização localizada por hidrogênio resultante do hidrogênio interno.

A fonte primária de hidrogênio na fabricação do aço é a umidade na atmosfera e nos aditivos, sendo que o teor de hidrogênio do aço fundido após o refino pode ser tão alto com 5 a 8 ppm [22]. Hidrogênio dissolve-se mais em estruturas cristalinas cúbicas de face centrada do que em estruturas cúbicas de corpo centrado e a solubilidade decresce exponencialmente com o decréscimo da temperatura. A solubilidade na rede do hidrogênio no aço é muito menor do que 0,1 ppm em temperatura ambiente. Conseqüentemente, no resfriamento, hidrogênio precipita na forma molecular em inclusões ou microporos e, visto que, essas regiões já são fragilizadas por hidrogênio, flocos são prontamente formados pela pressão de hidrogênio gasoso. É em geral reconhecido que os flocos se formam a temperaturas inferiores a 200°C (390°F). Eles são geralmente orientados dentro dos grãos de forjamento ou bandas segregadas. A susceptibilidade dos flocos cresce de acordo com o crescimento do teor de hidrogênio. A Figura 3.35 seguinte ilustra exemplos de flocos em peça fundida e em forjado.



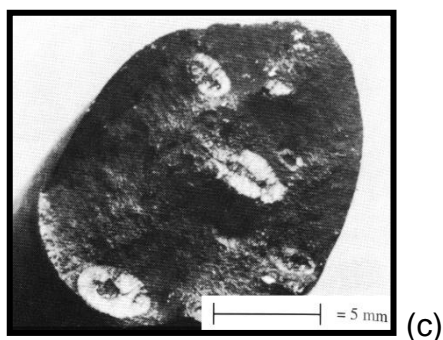


Figura 3.35 (a) Ruptura interna em peça fundida; (b) “*hairline cracks*” em um forjado e (c) flocos em corpo de prova de tração de solda [22].

Por último, a fissuração por hidrogênio, ou trinca a frio, são descontinuidades que acontecem algum tempo após a soldagem, o que a torna extremamente crítica, sendo ainda mais perigosa do que a trinca a quente (trinca de solidificação), pois se não forem tomados cuidados especiais, como por exemplo, inspeção com ensaios não destrutivos (END) 24 horas após a execução da soldagem, situações catastróficas podem acontecer, colocando em risco a integridade de peças, equipamentos e estruturas. No entanto, às vezes o aparecimento destas trincas pode chegar a dezenas de horas após a soldagem e possuir tamanhos abaixo do limite de detecção dos ensaios não destrutivos adequados, o que as torna ainda mais traiçoeiras e perigosas. Desta forma, este tipo de descontinuidade deve ser evitado ao máximo, uma vez que podem causar danos muitos sérios a um equipamento soldado. As trincas a frio, ou fissuração a frio, normalmente aparecem na zona afetada termicamente (ZAT), podendo também ocorrer no metal de solda (MS) de aços de maior resistência mecânica. A fissuração pelo hidrogênio é consequência da ação simultânea de quatro fatores: 1. A presença de hidrogênio dissolvido no metal fundido; 2. as tensões residuais associadas a soldagem; 3. a uma microestrutura frágil (normalmente a martensita) do MS e ZAT e 4. à baixa temperatura (abaixo de 150°C). Nenhum desses fatores, isoladamente, provoca a fissuração a frio. Ou seja, apresenta o mesmo mecanismo da fratura retardada, porém diferindo na fonte (nesse caso trata-se de hidrogênio dissolvido no metal líquido, ao invés de redução dos íons H^+) e carregamento,

pois o hidrogênio é absorvido em alta temperatura. A forma evidente de trincas a frio pode ser vista na Figura 3.36.

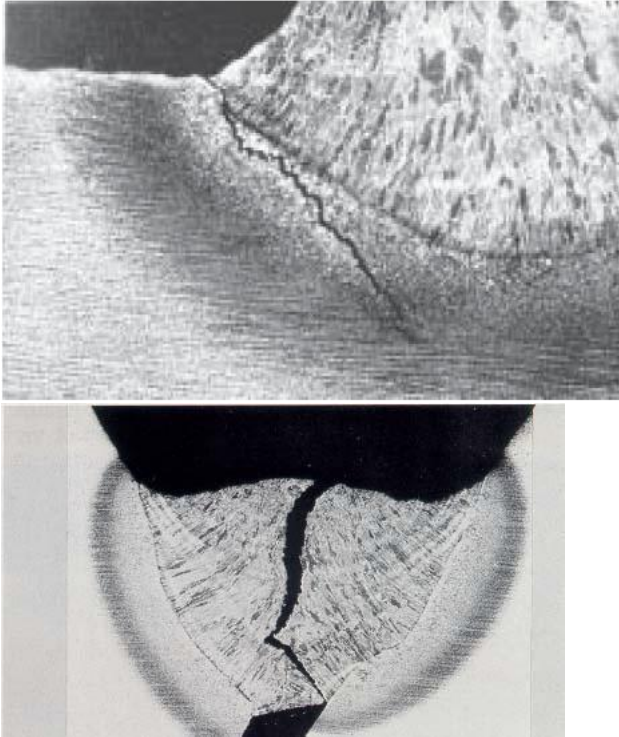


Figura 3.36 Ilustração de trincas a frio na zona afetada termicamente.

3.6 Teorias de fragilização pelo hidrogênio

A fragilização pelo hidrogênio teve sua identificação a princípio em 1817 por Daniels e reconhecida pela comunidade científica em 1880. Em certos tipos de materiais, o mecanismo de fragilização já se encontra razoavelmente esclarecido, como acontece com os aços inoxidáveis austeníticos e metais com bastante tendência para se formar hidretos. Diversas teorias foram propostas ao longo dos anos para explicar esse dano, não existindo uma teoria única aceita como universal para todos os casos. Vários mecanismos poderiam atuar concomitantemente, com predominância de um ou outro, a depender as condições microestruturais e de ensaio do material.

3.6.1 Teoria da interação com discordâncias

Esta teoria assume que a interação entre o hidrogênio e as discordâncias pode alterar a mobilidade das mesmas. Assim, o mecanismo de fragilização está relacionado com um efeito do hidrogênio na modificação das propriedades de microplasticidade do material, baseado em efeitos de endurecimento ou amolecimento local dependendo do material e dos elementos de liga presentes. Um dos princípios sugere que o hidrogênio restringe o movimento das discordâncias na região frente à ponta da trinca por causa do ancoramento de discordância por efeito de atmosferas de Cottrell. Esta redução na mobilidade das discordâncias dificulta a deformação na ponta da trinca, proporcionando que a propagação da trinca ocorra em menores níveis de tensão aplicada. Outro princípio sugere que o hidrogênio apresenta um efeito oposto, aumentando a mobilidade das discordâncias e, conseqüentemente, promovendo um amolecimento da região frente à ponta da trinca. Este fenômeno leva a uma propagação da trinca através de deformações localizadas, promovendo um processo de fratura plástica localizada pela redução da resistência do material.

Para Beachen [41], este propõe que o efeito do hidrogênio é o de acrescer a mobilidade de discordâncias em regiões de máximas concentrações de hidrogênio. Ele tirou essas conclusões ao observar superfícies de fratura ao hidrogênio de um aço SAE 1020. Entretanto, a fratura microdúctil apresentada pelo SAE 1020 não é, todavia, necessariamente uma evidência de aumento da mobilidade de discordâncias.

3.6.2 Transformação martensítica da austenita

A introdução de hidrogênio na austenita proporciona tensões internas e expansão da rede cristalina suficientes para que a austenita se transforme em martensita e, de estrutura tetragonal compacta. A formação de martensita, o surgimento de tensões internas e a conseqüente nucleação de microtrincas se

limitam as zonas superficiais, pois a difusibilidade do hidrogênio na austenita é baixa.

3.6.3 Formação de hidretos

Metais como nióbio, tântalo, paládio, zircônio e titânio apresentam forte tendência para a formação de hidretos. As ligas baseadas em Zr, por causa de sua utilização nos reatores nucleares e as de titânio, de uso em aviação são, em geral, as mais intensamente usadas. Tanto o Zr quanto o Ti apresentam duas fases alotrópicas: alfa, estável em temperaturas mais reduzidas e, beta, em relação às temperaturas mais altas. A solubilidade do hidrogênio em alfa é baixa, necessitando somente de pequenas concentrações para que aconteça precipitação de hidretos, o que em beta, com solubilidade superior, ocorre apenas em concentrações mais elevadas de hidrogênio. Tensões mecânicas facilitam a formação de hidretos. A região adjacente à ponta da trinca é, portanto, um local predominante para a nucleação de hidretos. A fratura por clivagem dos hidretos favorece a progressão de trincas.

3.6.4 Teoria da pressão interna

Conforme Zapffe e Sims [42,43], o hidrogênio atômico excedente na rede cristalina precipitaria, sob a forma molecular, em defeitos internos, como, por exemplo, microporosidades, proporcionando pressões internas necessárias para o alargamento dos poros e subsequente formação de microtrincas. Portanto, a formação do gás hidrogênio resulta em pressões internas elevadas ($> 10^5$ atm) que atuam de modo a expandir a cavidade do defeito [44]. Devido à pressão exercida pelas moléculas de hidrogênio, a nucleação e o crescimento de micro-trincas podem ocorrer sem a presença de uma tensão externa aplicada.

Tal teoria foi inspirada provavelmente nos casos de empolamento por hidrogênio, e explica apenas flutuações irreversíveis de suas propriedades.

Trabalhos subsequentes destes autores enfatizaram que a teoria das pressões internas não consegue explicar a existência de fragilização por hidrogênio após a desgaseificação e a dependência da fragilização citada em relação à taxa de deformação e da temperatura sendo, porém, um mecanismo correto para a nucleação de trincas em altas concentrações de hidrogênio.

3.6.5 Teoria da decoesão

Tal modelo foi proposto por Troiano em 1958, depois de contribuições fundamentais de Oriani [45]. O princípio básico é que o hidrogênio atômico absorvido pelo material reduz a força de coesão entre os átomos da rede cristalina. É preciso imaginar, nessa situação, que o hidrogênio dissolvido intersticialmente como um próton que doou seu elétron para a nuvem eletrônica.

Dessa forma, o aumento da densidade de elétrons dos metais de transição, aumenta a força repulsiva, reduzindo a força de ligação metálica entre os átomos. Troiano introduziu nessa situação o conceito fundamental de concentração crítica de hidrogênio, muito estudado por Oliveira [1], sendo um valor dependente da força de coesão atômica do material e da intensidade de tensão resultante no local da fratura.

Em um corpo tracionado (com trinca), as máximas tensões de tração se situarão logo à frente do vértice da trinca, difundindo para essa região o hidrogênio dissolvido no metal. Conforme Oriani, tais concentrações elevadas de hidrogênio em lugares de máxima tensão de tração proporcionariam a fratura em regime elástico. Tal afirmação contradiz conceitos fundamentais de fractomecânica, porém, independentemente de existir ou não deformação plástica precedente a fratura, os conceitos básicos de decoesão continuam válidos.

A fractomecânica [46] afirma que o local de máximas tensões se localiza no seio da zona plástica, um pouco mais interiormente do que o fundo da trinca. Segundo a teoria da “decoesão”, o avanço da trinca não se daria

partindo da ponte desta, mas sim por nucleação constante de microtrincas no seio da zona plástica e por união desta com a trinca principal.

Dessa forma, a teoria da decoesão é um modelo válido para teorizar a fragilização por hidrogênio em baixas concentrações do mesmo, casos de reversibilidade de FH com a desgaseificação, bem como o avanço de trincas estacionárias, submetidas pelo aumento de pressão de hidrogênio molecular com carga constante.

Além dessas teorias, outras também foram formuladas como acontece com Petch e Hirth [47], onde se sugeriu que a absorção de hidrogênio reduz a energia superficial da interface proporcionada na propagação da trinca, dessa forma, reduzindo o trabalho de fratura e abastecendo o avanço da trinca.

Já para Pressoyre e Bernstein [48,49], houve o desenvolvimento da chamada teoria do aprisionamento abordando a ação de defeitos cristalinos aprisionadores de hidrogênio que interferem na disponibilidade deste elemento para nucleação e avanço de uma trinca. O modelo descreve a distinta susceptibilidade de matérias à fragilização por hidrogênio, proporcionada por defeitos cristalinos, por certos momentos benéficos e por outros prejudiciais às propriedades relativas aos materiais. Essas ideias propostas por Pressoyre e Bernstein foram constatadas de maneira prática, porém não constituem exatamente uma teoria de fragilização de hidrogênio. Esse modelo explica a contribuição de fatores estruturais à cinética do processo de fragilização, porém não interpreta as causas diretas da nucleação de avanço da trinca.

Alguns modelos matemáticos mais recentes também foram desenvolvidos com o intuito de explicar o fenômeno. Smirnov [50], por exemplo, afirma em seu modelo de atração e repulsão dos átomos na rede cristalina que a ação diferenciada do hidrogênio em metais como ferro e paládio é atribuída ao caráter da interação dos átomos de hidrogênio na rede cristalina. Nos dois casos, as regiões ao redor dos átomos de hidrogênio ou seus agregados estarão sujeitos a deformações compressivas que contribuem para o fechamento das microtrincas. Ao acontecer isto, a tendência do material à fragilização é reduzida. Por outro lado, nestes locais o hidrogênio é um

obstáculo para as discordâncias; o resultado é que a resistência do metal é incrementada sem grande redução da plasticidade.

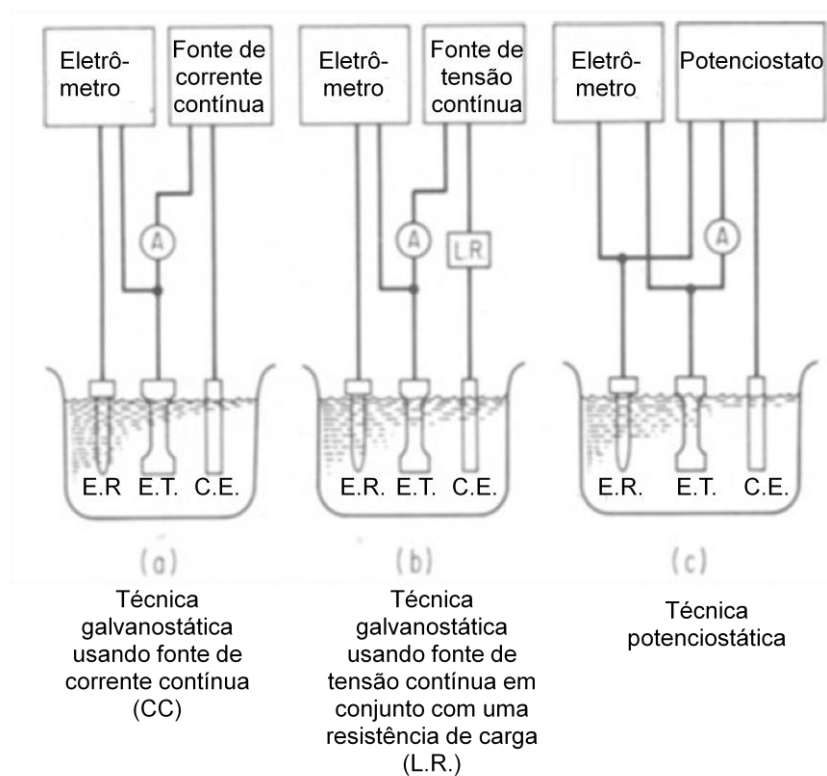
Dessa forma, embora, sejam muitos os modelos que procuram explicar os mecanismos da fragilização por hidrogênio, todos eles concordam num mesmo ponto: o hidrogênio causa no metal uma redução na ductilidade, facilitando propagação de trincas, sendo que em estágios mais avançados provoca empolamentos e finalmente a fratura do mesmo.

3.7 Técnicas eletroquímicas para introdução de hidrogênio

Os procedimentos para a introdução do hidrogênio em uma espécie para estudo são propostos de acordo com a referência ASTM STP 543 [32]. Duas técnicas eletroquímicas têm sido usadas para a introdução de hidrogênio dentro de um eletrodo de trabalho no estudo da susceptibilidade do material para a fragilização interna por hidrogênio. A técnica mais comum é a técnica galvanostática em que uma corrente constante é mantida no circuito contendo o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, como mostra a Figura 3.37. A célula de teste pode também conter um eletrodo de referência no ambiente. Em geral, na prática, devido à sua complexidade, o eletrodo padrão de hidrogênio raramente é utilizado. Utilizam-se, em seu lugar, eletrodos de referência secundários, dentre os quais o eletrodo de calomelano saturado é o mais comum. Este eletrodo consiste de mercúrio, coberto por uma pasta de Hg_2Cl_2 , imerso num eletrólito contendo íons cloreto, normalmente KCl. No eletrodo de calomelano saturado (ECS), o eletrólito está saturado com KCl e o seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a +0,242V a 25°C, sendo o preferido em ensaios de laboratório. Qualquer potencial de um eletrodo cuja medida tenha sido feita em relação a um eletrodo de referência, é designado como potencial de eletrodo. Costuma-se indicar entre parênteses ou como subscrito o símbolo do eletrodo de referência ao qual esse potencial é referido. Um eletrômetro, nessa técnica, é então utilizado para medir o potencial de eletrodo da espécie de trabalho em relação ao eletrodo de referência. Ou uma fonte de corrente contínua CC (Figura 3.37-a) ou de tensão

contínua (CC) em conjunto com uma resistência de carga podem ser usados como uma fonte de corrente constante. Pode ser constatado assim que é o potencial de eletrodo e não a fonte de corrente que governam as reações eletroquímicas que ocorrem na superfície. Na técnica galvanostática, a corrente constante produz um potencial de eletrodo que modifica com o tempo como a concentração do ambiente muda através do resultado da precipitação dos produtos da reação e a evolução do gás. Por comparação, a técnica potenciostática (Figura 3.37 c) preserva o potencial de eletrodo da espécie de trabalho constante como referenciada em relação ao eletrodo padrão de referência durante o período de teste. Mais uma vez, o caminho da corrente é mantido no circuito contendo a espécie de trabalho e o contra-eletrodo, mas ela não é mantida constante. Ao invés disso, a corrente é possibilitada de se flutuar e tornar-se a variável dependente. Com a técnica potenciostática, é imperativo que um eletrodo de referência seja usado no circuito eletrônico para um monitoramento contínuo do potencial de eletrodo da espécie em teste.

A técnica potenciostática oferece um método para controlar o potencial de eletrodo da espécie em teste dentro de uma faixa que simula os potenciais produzidos pelo acoplamento galvânico de dois metais dissimilares em condições reais de serviço. Em contraste, as densidades de corrente produzidas pela técnica galvanostática pode levar aos potenciais de eletrodo que metais nunca presenciam em serviço. Essa é uma importante consideração quando se determina a susceptibilidade relativa a fragilização por hidrogênio interna em condições reais de serviço.



Obs: E.R.: eletrodo de referência; E.T.: eletrodo de trabalho;
C.E.:Contra-eleto-rodo; A: Amperímetro

Figura 3.37 Desenho esquemático das técnicas eletroquímicas [32].

Em relação ao eletrodo de calomelano (eletrodo de referência), este exige quase sempre o emprego de uma ponte salina. Nos ensaios é muito utilizado o capilar de Luggin que é uma ponte salina com o formato e as características indicadas na Figura 3.38.

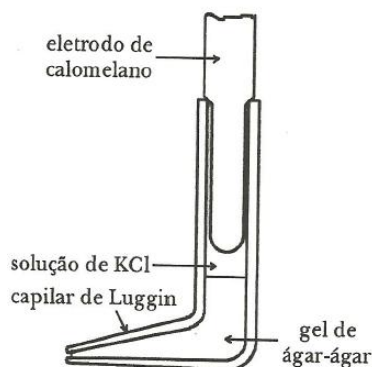


Figura 3.38 Desenho esquemático de um eletrodo de calomelano num capilar de Luggin [51].

O denominado capilar de Luggin pode ser obtido a partir de um vidro cujo diâmetro interno seja suficiente para permitir a entrada da extremidade do eletrodo. A configuração mostrada na Figura 3.38 é obtida por intermédio de um estiramento a quente de uma das extremidades do tubo, e com isso consegue-se produzir o capilar, com o posterior dobramento do tubo. Preenche-se, em seguida, esse capilar até um pouco acima da dobra do tubo, com uma suspensão de ágar-ágar em água e espera-se até a transformação em um gel. Em tais situações, obtém-se uma barreira por intermédio da solução de trabalho do eletrodo de calomelano, que é a solução de KCl, e a solução em que se encontra o eletrodo de trabalho, impedindo que as duas cargas se misturem, mas não restringindo a transferência de cargas elétricas. A função do capilar é a de reter o gel no tubo. A extremidade do capilar, por sua vez, é sempre virada para o lado esquerdo do eletrodo de trabalho e é, geralmente, mantida bem próxima de sua superfície (1 a 2 mm) [51].

Como já introduzido anteriormente, um controle adequado do potencial de eletrodo é obtido através de um potenciostato, por meio do qual é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado relativo ao eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la em função do potencial por intermédio de um registrador. Pode-se dessa forma, obter as curvas de polarização experimentais, que identificam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no

potenciostato. A Figura 3.39 ilustra de forma esquemática um arranjo de levantamento dessas curvas de polarização por meio de um potenciostato.

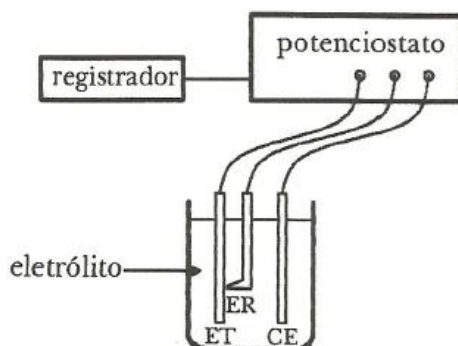


Figura 3.39 Desenho esquemático para o levantamento de curvas de polarização e inserção de hidrogênio no metal por redução catódica. E.T. = eletrodo de trabalho; E.R.=eletrodo de referência; C.E.=contra-eleto [51].

No caso dos testes para a reação catódica de redução dos prótons H^+ , em geral, pode-se usar a água do mar artificial, normalizada de acordo com a ASTM D1141 sendo o eletrodo de trabalho a própria amostra a ser testada (no caso o aço supermartensítico), além do eletrodo de calomelano saturado como referência.

4 COMENTÁRIOS SOBRE AS LIGAS TRABALHADAS

No presente trabalho foi estudado o trincamento induzido por hidrogênio de ligas fundamentadas na composição química referente ao aço inoxidável supermartensítico média liga modificado por boro. As conclusões extraídas do trabalho anterior [2] mostraram que o aço inoxidável supermartensítico com teor de 1% de boro (AISM-1%B, será usada essa abreviação daqui para frente), por causa da presença de grande quantidade de boretos do tipo M_2B e refinado tamanho de grão, apresentou uma resistência ao desgaste avaliada pelo método de areia seca contra roda de borracha (ASTM G65-04) [53] superior às dos outros materiais estudados. Já o AISM-0,3%B, que apresentou menor quantidade de M_2B e superior tamanho de grão, não teve uma melhoria de resistência significativa ao desgaste em comparação com o AISM sem a presença de boro. Já em relação ao ensaio de desgaste de materiais utilizados em *risers* de perfuração, os resultados foram distintos (a taxa de desgaste do AISM-0,3%B foi inferior à do AISM-1%B). Mais informações sobre os demais resultados podem ser obtidas no trabalho citado.

Dessa forma, a seleção das ligas será a mesma. Assim, as composições podem ser observadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Composição química das ligas a serem trabalhadas.

Composição						
Liga	Cr	Ni	Mo	B	C	Fe
AISM-0,3%B	12	4,5	1	0,3	0,02	Balanço
AISM-0,7%B	12	4,5	1	0,7	0,02	
AISM-1%B	12	4,5	1	1	0,02	

Portanto, a adição de boro na composição do aço supermartensítico tem por intuito a formação de boretos duros dispersos na matriz martensítica. Porém o boro também é responsável por aumentar a fragilidade dos aços e que pode ser intensificada com a adição de hidrogênio. Fato que foi investigado no trabalho em questão.

Como já ressaltado em trabalhos anteriores, as quantidades de boro selecionadas são inferiores aos utilizados por Beraldo [54], no aço inoxidável

superduplex modificado com boro, no caso 3,7%p. Isso se deve por causa das próprias características do AISM, visto no item 3.1. Como já constatado, o teor máximo de cromo nos aços supermartensíticos para que não exista a presença de ferrita- δ em temperaturas elevadas (prejudicial ao aço) é de 13%p. Soma-se a isso, o fato que o teor mínimo de cromo para a manutenção das características inoxidáveis é de 10,5%p. Beraldo [54] em sua dissertação constatou que a adição de boro no aço superduplex ocasionou a formação de boretos do tipo M_2B , em que M seria o composto primordialmente de Fe e Cr, propiciando a redução de cromo na matriz. Assim como já exposto por Zepon [2], a opção por manter o teor de cromo em 12%p. será mantida, a fim de garantir que não se forme ferrita- δ durante a solidificação, com o objetivo de se obter uma matriz integralmente martensítica e adicionando teores de boro inferiores (0,3, 0,7 e 1%p.) para restringir, que mesmo com a redução de cromo pela formação dos boretos, a matriz continue com características inoxidáveis e não prejudique a resistência à corrosão das ligas, função primordial dessa classe de aços. Tal preocupação mostrou-se fundamental, pois a análise química extraída do trabalho de Zepon [2] pode ser avaliada na Tabela 4.2. Em tal tabela, pode ser notado que os teores de cromo nas três composições ficaram no limite inferior para a composição química do aço inoxidável supermartensítico, situando-se na faixa de 10,5 a 11,0% p., dando uma indicação de que pode ter ocorrido um empobrecimento de cromo devido à formação de boretos. Pode-se concluir ainda que os teores de níquel e molibdênio estão na faixa de composição desta classe de aços, ao passo que o teor de carbono é ligeiramente maior que os aços inoxidáveis supermartensíticos convencionais, possivelmente devido a contaminações que ocorreram durante os processos de fundição e conformação por spray.

Tabela 4.2 Análise química referente aos aços estudados [2].

Elementos (%p.)	AISM	AISM-0,3 % B	AISM-1 % B
C	0,056	0,054	0,067
S	0,016	0,013	0,013
N	0,029	0,016	0,017
B	0,01	0,26	0,68
Cr	10,98	10,45	10,99
Ni	4,98	4,15	4,95
Mo	0,97	1,07	0,96
Mn	0,38	0,34	0,41
Si	0,04	0,08	0,10
Cu	0,20	0,17	0,20
Nb	< 0,01	< 0,01	< 0,01
P	0,029	0,021	0,022
W	0,01	0,02	0,01
V	0,02	0,14	0,02
Ti	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Fe	Bal.	Bal.	Bal.

Em relação ao comportamento mecânico e fratura dos aços supermartensíticos, vários estudos têm sido feitos ao longo dos últimos anos. Uma curva típica de um ensaio de tração nessa classe de aços é destacada no trabalho de Smirnova et al.[63], o qual é mostrado na Figura 4.1, com a respectiva composição química, além das propriedades mecânicas relativas ao ensaio em questão mostradas nas Tabelas 4.3 e 4.4 respectivamente.

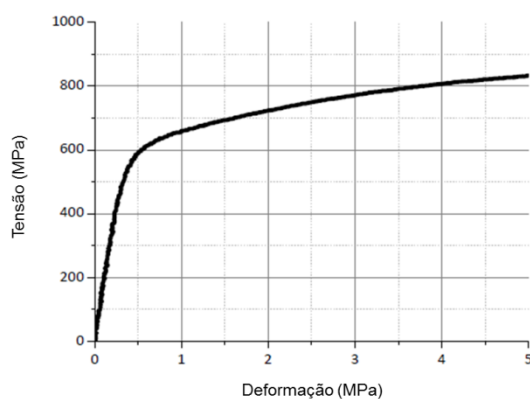


Figura 4.1 Curva tensão-deformação obtida de um aço inoxidável supermartensítico com 13% Cr e baixo carbono fornecido pela TenarisNKK Tubes [63].

Tabela 4.3 Composição química aço supermartensítico com 13% Cr fornecido pela TenarisNKKTubes [63].

Liga	Elemento de liga (%p.)							
	Cr	Ni	Mo	C	N	Mn	Si	Fe
13% Cr AISM	12,30	5,90	2,15	0,01	0,014	-	-	Bal.

Tabela 4.4 Propriedades mecânicas do aço inoxidável com 13% Cr testado [63].

Liga	Propriedades mecânicas	
	Tensão de escoamento, Mpa	Limite de resistência, MPa
13% Cr AISM	570	844

É possível notar que no aço em questão, o limite de escoamento corresponde ao valor com 0,4% de deformação, apresentando uma região plástica relativamente elevada.

Já um estudo envolvendo a comparação entre um aço inoxidável supermartensítico proveniente de um tubo sem costura laminado com e sem hidrogenação foi realizado por Rezende [55]. O resultado ensaio de tração com uma velocidade do travessão de 1mm/min, obtendo-se uma taxa de deformação de $4,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ é mostrado na Figura 4.2. Tais ensaios foram realizados na amostra como recebida e como hidrogenada a 25°C. A figura mostrada mostra as curvas de tensão versus deformação em duas condições sendo possível compará-las com e sem o carregamento por via eletroquímica, sendo possível perceber como isso afeta o comportamento do material durante o ensaio de tração uniaxial.

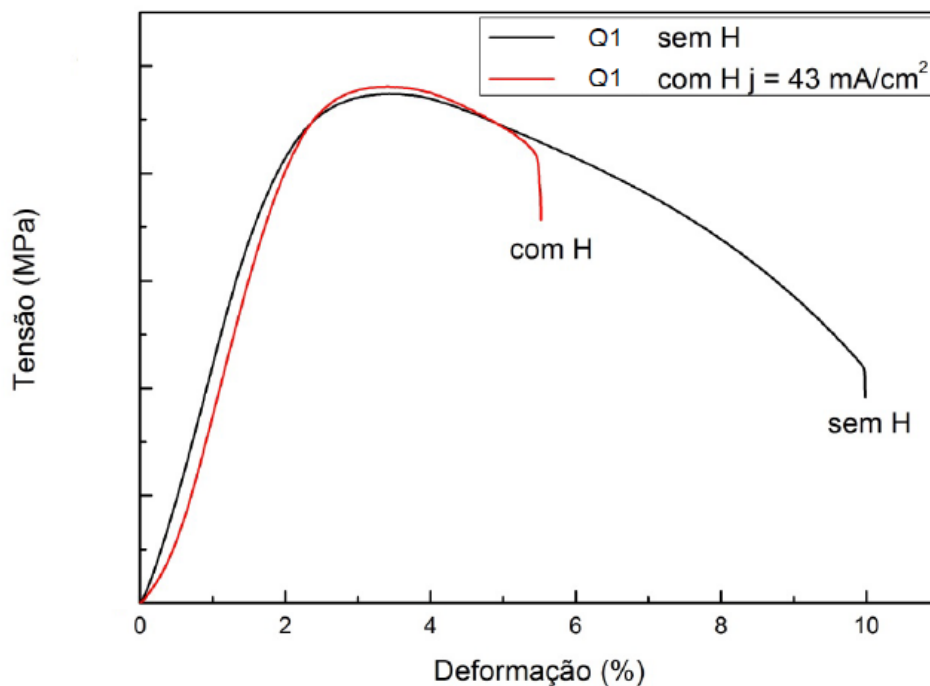


Figura 4.2 Curva de tensão-deformação de engenharia de um aço inoxidável supermartensítico proveniente de um tubo sem costura laminado nas condições de como recebida e hidrogenada [55].

É possível perceber através do gráfico uma redução da deformação de 9,2% (amostra sem hidrogênio) para 4,1% (amostra carregada com hidrogênio eletrolítico), significando dessa forma uma redução de 44,5% no alongamento. A perda de ductilidade, nesse caso, pode ser avaliada pela redução de área (RA). Ao considerar as duas amostras como recebida e como hidrogenada, a que obteve a redução de área mais baixa foi a amostra hidrogenada (15,9%), demonstrando uma maior perda de ductilidade em comparação à amostra recebida sem hidrogênio (RA igual a 53,5%). O resumo desses dados avaliados por Rezende [55] podem ser vistos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Principais propriedades mecânicas obtidas do gráfico de tensão versus deformação [55].

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

Tal estudo também mostrou a fractografia após o ensaio de tração, realizada através de microscopia eletrônica de varredura da amostra de AISI como recebida e hidrogenada. Como pode ser vista na Figura 4.3, a superfície de fratura da amostra sem hidrogenação prévia apresenta características de fratura dúctil, como a presença de “*dimples*” ou “*microvoids*”, mostrando características de taça-cone (Figura 4.3 (c) e (d)), podendo ser demonstrado uma clara evidência de estrição ou deformação consistente com o carregamento, opaca e fibrosa. Inclusões ou partículas de segunda fase também estão presentes e agem como sítios de nucleação de microvazios que se expandem para criar trincas perpendiculares à aplicação da tensão.

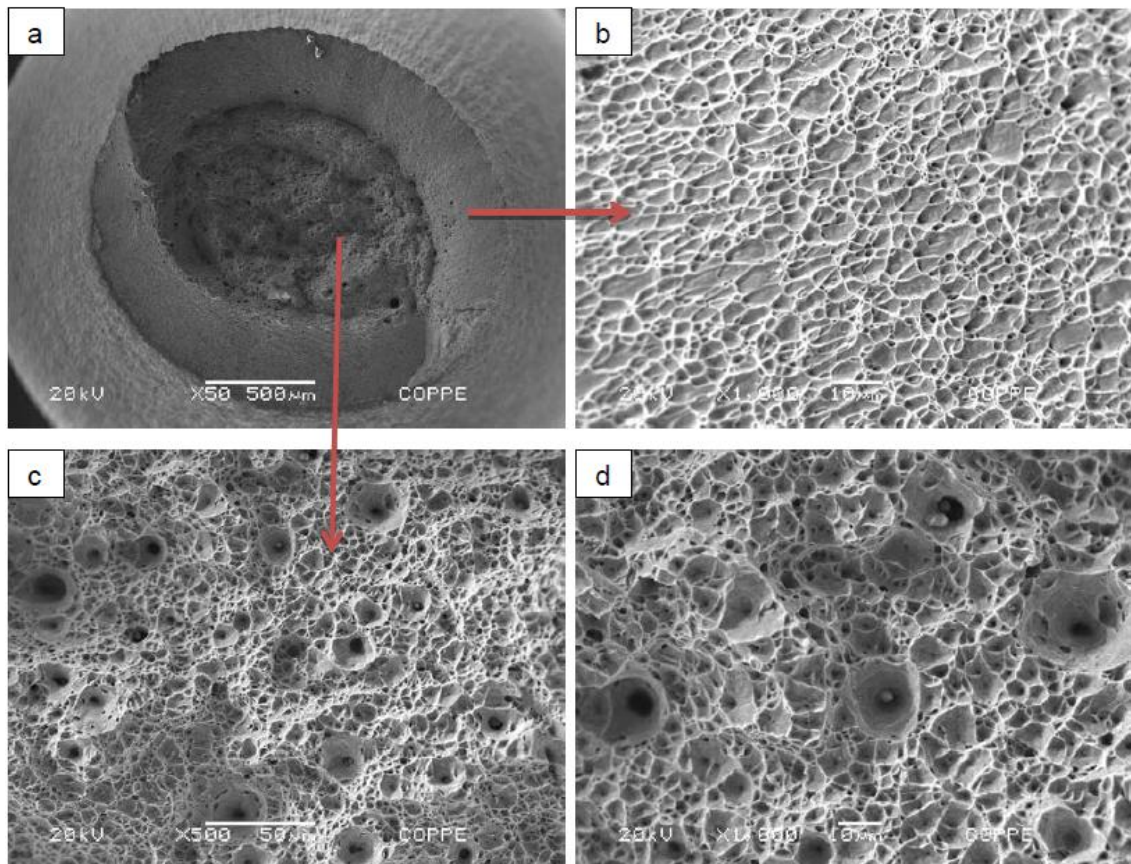


Figura 4.3 Imagens de MEV (fractográficas) de um AISM conformado pelo processo Mannesmann: (a) aumento de 50 X; (b) e (c) presença de dimples na estrutura; (d) aumento de 1000X [55].

Já as superfícies de fratura obtidas após o ensaio de tração das amostras hidrogenadas durante 6 dias com uma densidade de corrente de 43 mA/cm² podem ser vistas na Figura 4.4

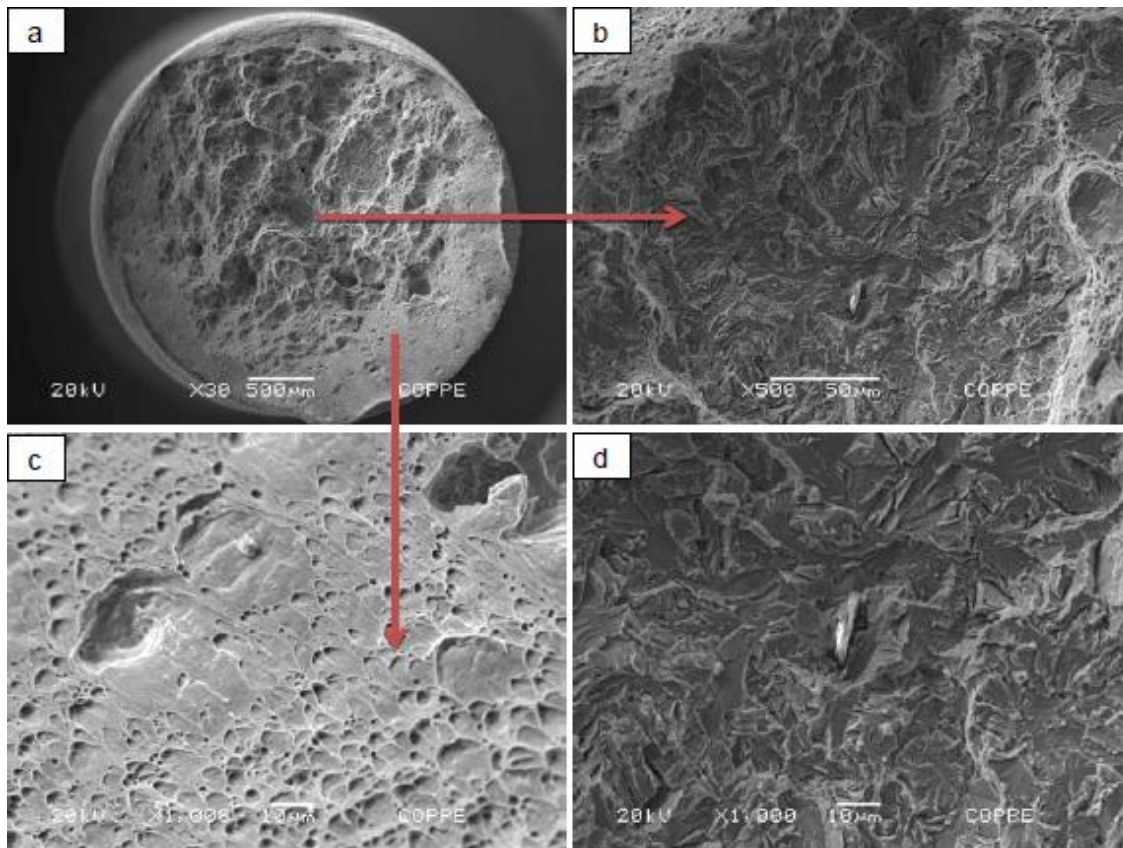


Figura 4.4 Fractografia da amostra de AISM hidrogenada durante 6 dias a 25°C, mostrando características de fratura frágil (a) aumento de 30x; (b) 500x no centro; (c) e (d) borda e centro respectivamente 1000x [55].

Observa-se a partir das imagens indícios de fratura frágil em toda a amostra, como a presença de inclusões, que incrementam a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio, já que este se situa de preferência ao redor das inclusões, provendo fratura por clivagem ou quase-clivagem, caso da figura 6.22 (b) e (d), além da baixa deformação e estrição do corpo de prova.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Matérias-primas utilizadas para elaboração das ligas

Para os testes de hidrogênio foram utilizados os aços inoxidáveis supermartensíticos com diferentes teores de boro gerando aços com microestrutura “compósita” (presença de intermetálicos), com o intuito de se avaliar o efeito da fragilização em materiais comprovadamente mais resistentes ao desgaste que o material base, estudados anteriormente no grupo de pesquisa [2]. Dessa forma, o aço inoxidável supermartensítico VSM13 doado pela VILLARES METALS foi modificado através de conformação por spray com a adição de boro nos teores de 0,3%, 0,7% e 1%. Além desse material, os demais utilizados para o ajuste de composição química foram os seguintes:

- Liga base de Fe-B comercial;
- Níquel comercialmente puro;
- Liga de Fe-Mo comercial;
- Cromo comercialmente puro.

A Tabela 5.1 mostra a composição química do aço inoxidável utilizado como base, além da liga Fe-B e Fe-Mo utilizadas.

Tabela 5.1 Composição química (%p.) do aço inoxidável supermartensítico utilizado como base e as ligas de Fe-B e Fe-Mo utilizadas como matérias-primas para ajuste de composição.

AISM	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%S	%P	%Mo
	0,007	2,5	0,45	11,86	5,87	0,001	0,016	2,00
AISM	%Nb	%W	%Co	%Cu	%V	%B	%Ti	%Fe
	0,010	0,01	0,03	0,06	0,03	-	0,135	Balanço
Fe-B	%C	%Si	%Al	%B	%S	%P	%Fe	
	0,0326	0,57	0,044	16,54	0,002	0,034	Balanço	
Fe-Mo	%C	%Si	%Mn	%Cr	%V	Sn	P	Mo
	0,0285	2,23	-	-	-	-	0,10	62,58
	%W	%S	%Cu	%Fe				
	-	0,0288	0,34	34				

5.2 Conformação por spray

As ligas do aço supermartensítico média liga base VSM13, juntamente com Níquel e Cromo comercialmente puros, além das ligas Fe-Mo e Fe-B comerciais fornecidas pela ACLMETAIS foram fundidas e conformadas por spray no equipamento do Laboratório de Fundição do DEMa-UFSCar, produzindo as ligas AISM-0,3%B, AISM-0,7%B e AISM-1%B. Os depósitos foram obtidos por intermédio da utilização de um substrato rotativo de aço 1010 com 250 mm de diâmetro, que foi pintado com uma tinta refratária à base de zirconita. Além disso, para a amostra de AISM com maior teor de boro (1% B), foi adicionada umidade através da passagem de gás argônio em um recipiente contendo água destilada com o objetivo de se adicionar hidrogênio já no processo de fusão; porém a amostra com 1%B sem a adição de umidade também foi conformada como já dito anteriormente. A Tabela 5.2 mostra a quantidade de matéria-prima utilizada para a elaboração de cada uma das ligas. Já a Tabela 5.3 mostra os parâmetros usados no processo de conformação por spray e a Figura 5.1 mostra o equipamento utilizado na preparação das ligas.

Tabela 5.2 Quantidade utilizada de cada uma das matérias-primas para obtenção das ligas trabalhadas.

Matéria-prima	AISM – 0,3%B	AISM – 0,7%B	AISM – 1%B	AISM – 1%B + H
VSM13A (g)	3912,12	3741,32	3768,13	2766,62
Cr (g)	10,19	25,18	38,11	27,98
Fe-Mo (g)	-	6,56	10,22	7,5
Ni (g)	-	11,45	18,07	13,27
Fe-B (g)	72,69	167,49	251,47	189,63
Total (g)	3995	3952	4086	3000

Tabela 5.3 Parâmetros de processos usados para a conformação por spray dos aços estudados.

Temperatura de Vazamento (°C)	1650
Gás de atomização	N ₂
Pressão de atomização (Bar)	5
Distância de atomização (mm)	460
Deslocamento do centro do substrato (mm)	20
Velocidade do substrato (rpm)	45

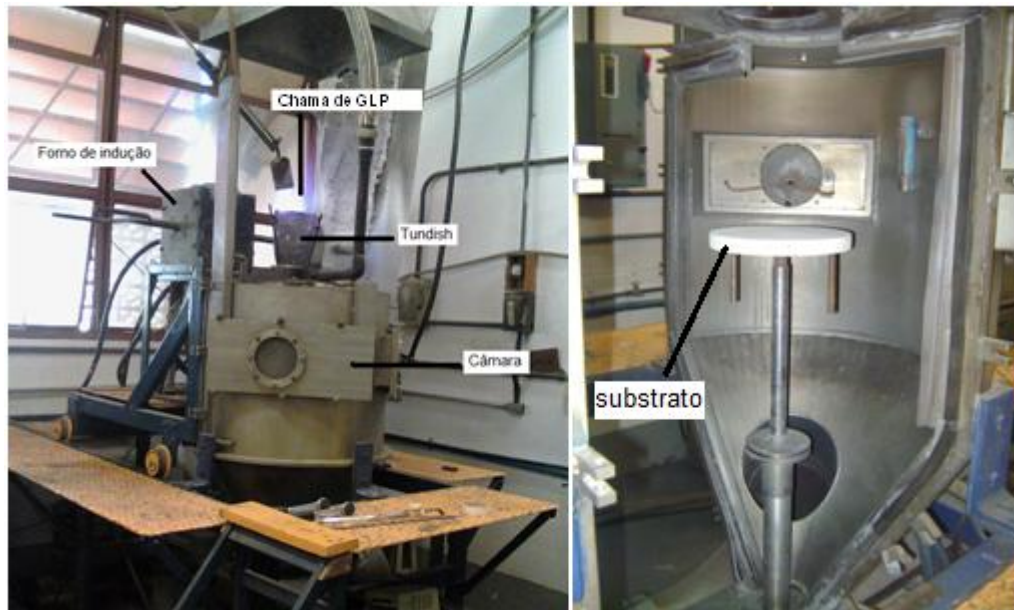


Figura 5.1 Equipamento de conformação por spray presente no laboratório de fundição da UFSCar.

5.3 Análise química

A fim de se determinar os elementos químicos constituintes com as respectivas porcentagens nos aços inoxidáveis supermartensíticos em estudo foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização química:

- ICP OES: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente: Equipamento modelo VISTA, da marca Varian. Tal aparato foi utilizado com o objetivo de se determinar a porcentagem de boro.
- Combustão Direta: Com o intuito de se determinar a porcentagem de C e S, utilizando-se o modelo CS-844 da marca LECO.
- Absorção no infravermelho: Para se determinar O, N e posteriormente hidrogênio após hidrogenação dos corpos de prova por via eletroquímica ou durante o processo de conformação por spray utilizou-se o modelo ONH836 da marca LECO.

Todas essas análises foram feitas no Laboratório de Análise Química do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) do DEMa-UFSCar.

5.4 Caracterização microestrutural

Procedeu-se a realização da caracterização microestrutural dos materiais obtidos na conformação por spray por intermédio das técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A preparação das amostras envolveu embutimento com resina de poliéster de cura a frio ou resina polimérica de cura a quente (no caso baquelite), com posterior lixamento das superfícies em lixas com granas de #120, #320, #600 e #1200, seguido de polimento em alumina. Já o ataque químico para revelação da microestrutura foi feito em uma solução contendo três partes de ácido clorídrico para cada uma parte de ácido nítrico. Os microscópios óticos utilizados foram da marca Olympus modelo BX41M-LED e Axio da marca ZEISS.

Já as análises de MEV foram realizadas utilizando um microscópio FEG da marca Philips XL30 equipado com microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com detector *Oxford Link tentafet x-ray* e o microscópio Inspect S50 ambos pertencentes ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar. Por fim, as análises de DRX foram realizadas por intermédio de um difratômetro Rigaku, Geigerflex modelo ME210GF2 com radiação Cu-K α e com parâmetro de passo de 2 $^{\circ}$ /min, no intervalo de 5-90 $^{\circ}$, também pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/UFSCar.

5.5 Ensaios de dureza

A avaliação de dureza envolveu ensaios de microdureza Vickers (HV) dos materiais produzidos. Sendo que esse ensaio de dureza HV foi realizado em um durômetro da marca Future-Tech, modelo FM-800, do Laboratório de

Propriedades Mecânicas do DEMa/UFSCar, seguindo a norma ASTM E92-82(2003), com aplicação de carga de 1 kg.

5.6 Ensaio de polarização potenciodinâmica

Esse ensaio foi parte do desenvolvimento dessa dissertação que visa elaborar uma metodologia para a inserção de hidrogênio em materiais metálicos, visando relacioná-lo com a microestrutura e propriedades mecânicas.

Para gerar a curva de polarização na região catódica, a fim de se obter hidrogênio nascente para posterior difusão ao interior de cada uma das amostras, foi levantada uma curva para a amostra que apresentava o aço inoxidável com 1%B. Vale lembrar que para essa região do gráfico, pequenas variações na composição química apresentam pouca interferência em relação ao formato e aos valores correspondentes, sendo o eletrólito usado (no caso NaCl 3,5%), a variável mais importante. Porém, caso o interesse fosse realizar medidas relativas à região anódica, ocorreria uma variação mais evidente no formato da curva.

Esse procedimento tornou-se necessário para garantir uma corrente constante em cada um dos corpos de prova, mantendo a relação de superproteção catódica (-1050 mV (ECS)). Ao proceder dessa maneira, a utilização do potenciostato com o eletrodo de referência foi realizada somente nessa etapa, tornando necessária posteriormente, apenas o uso do eletrodo de trabalho e contra-eletrodo.

Para Gentil e Wolyneec [21,51], o ensaio de polarização potenciodinâmica tem o intuito de obter a corrente resultante de um potencial que varia em degraus ou de forma contínua em função do tempo. Ao registrar a corrente implicará na obtenção de uma curva de polarização, que é uma resposta ao potencial aplicado. A amostra e o eletrólito (solução) são colocados em uma célula de polarização, onde terão suas variáveis controladas. O potenciostato, dessa forma, tem a função de controlar o potencial (medido em V) e ler a

corrente (em A). O esquema de uma célula de polarização pode ser visto na Figura 5.2.

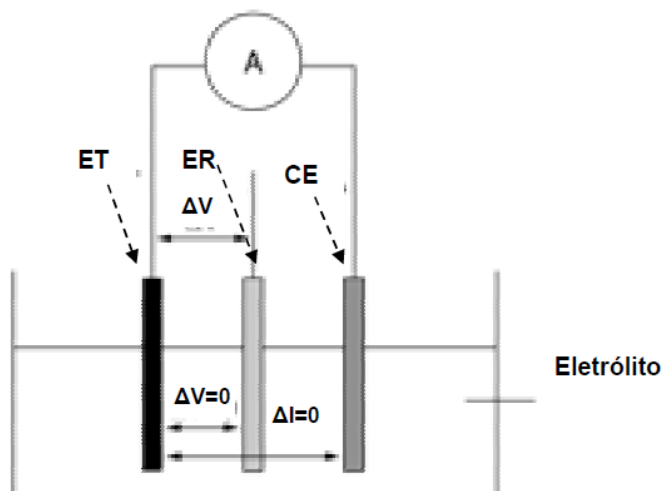


Figura 5.2 Ilustração esquemática mostrando uma célula eletroquímica, onde A seria o potenciostato, ET o eletrodo de trabalho, ER o eletrodo de referência e CE o contra-eletródo [55].

A região catódica nesse caso é criada, diminuindo-se o valor do potencial aplicado até um limite negativo.

Dessa forma, antes de realizar o ensaio de polarização catódica, foram retirados por eletroerosão 3 corpos de prova com dimensões cilíndricas de 6 mm de diâmetro e 1 cm de altura. Após essa etapa, os corpos de prova foram embutidos em resina de poliéster, furados em uma região selecionada para a inserção do contato elétrico.

Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Corrosão do DEMa/UFSCar, utilizando uma célula eletroquímica e um potenciostato padrão.

Em tal célula, foram colocados imersos em solução de NaCl 3,5%, o eletrodo de referência, o contra-eletródo de platina e as amostras. No ensaio de polarização, o contato elétrico do corpo de prova é feito com um fio de platina. A varredura do potencial na parte catódica foi realizada, com o potencial variando de -2 a 0 V, evitando a degradação por corrosão da amostra ao se aplicar um potencial anódico.

A curva de polarização para amostra de AISM-1%B foi obtida com o intuito de se comprovar uma densidade de corrente ideal para ser usada nos ensaios de hidrogenação, tendo como referência dados da literatura [9,12,55]. Esse gráfico é mostrado na Figura 5.3.

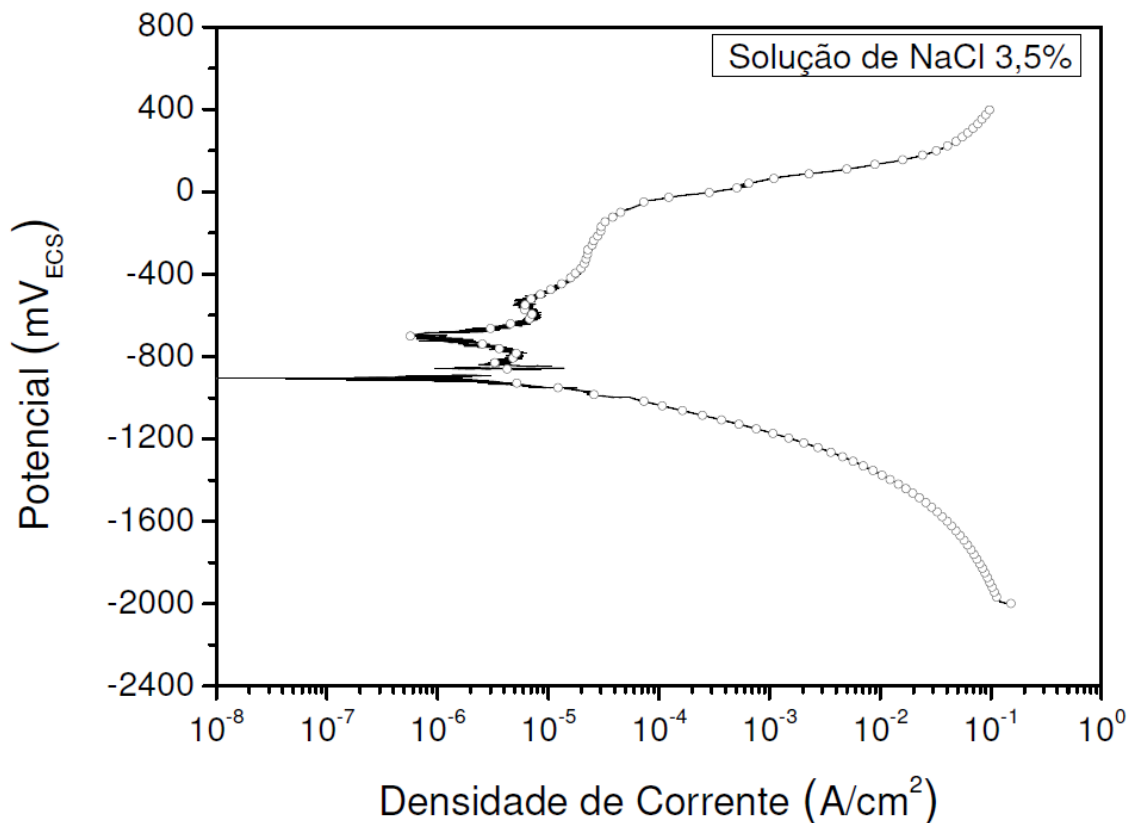


Figura 5.3 Curva de polarização referente ao depósito AISM-1%B com o intuito de se determinar a densidade de corrente a ser usada nos ensaios de hidrogenação.

Para isso uma varredura do potencial na parte catódica foi realizada de -2 a 0V, tomando como referência o eletrodo saturado de calomelano (ECS). Essa sem dúvida trata-se de uma parte fundamental do projeto, pois nesse caso, a intenção é que ocorra apenas a influência do hidrogênio no processo, excluindo qualquer característica deletéria que possa ser obtida através da corrosão. Assim, para que se obtenha uma grande formação de hidrogênio nascente (a fim de que ocorra difusão para o interior da amostra) é necessário que seja aplicado um potencial de superproteção catódica, limitando a escolha

de uma densidade de corrente entre -1050 mV e -2000 mV (ECS) [9,12,28,32,55]. Já quando o eletrodo é o cloreto de prata, a faixa susceptível à ocorrência de fragilização por hidrogênio, situa-se entre -900 mV e -1100 mV [12,55]. Caso se queira evitar que ocorra a fragilização por hidrogênio e corrosão, é necessário que a proteção catódica seja mantida entre o potencial de proteção e o potencial de evolução de hidrogênio. Para os aços inoxidáveis supermartensíticos estudos demonstram que o limite superior de proteção foi definido como sendo algo em torno de -550 mV (ECS) [12,28,32,55]. Como a intenção aqui nesse trabalho foi exatamente evoluir o hidrogênio, a corrente escolhida foi de 43 mA/cm², gerando um potencial em torno de -1300 mV (ECS). Com essa escolha (como mostrado na Figura 5.3) garante-se a evolução do hidrogênio sem qualquer influência da corrosão. Dessa forma, qualquer alteração nas propriedades mecânicas é única e exclusivamente efeito dessa interação. Como nesse caso, utiliza-se o mesmo eletrólito e as variações na composição química são pequenas, garante-se que todas as amostras estão dentro do limite de superproteção. A curva de polarização só sofrerá grande alteração caso seja varrido o potencial na região anódica, onde a influência do eletrodo de trabalho é grande, pois nessa situação avalia-se a corrosão do material.

5.7 Ensaio de Hidrogenação Eletrolítica

O intuito desse ensaio é fornecer hidrogênio ao material a fim de estudar os seus efeitos nas propriedades mecânicas e microestrutura dos aços AISI, mediante a aplicação de uma corrente catódica (redução). Primeiramente, as amostras foram cortadas nas partes úteis por eletroerosão e posteriormente usinadas, obtendo corpos de prova de acordo com a Figura 5.4.



Figura 5.4 Ilustração mostrando os corpos de prova de tração utilizados no experimento.

As amostras, por sua vez, foram colocadas em uma célula contendo o eletrólito, que seria a solução de NaCl 3,5 %, em que uma placa de platina conectada à amostra é o anodo e o eletrodo de trabalho é o cátodo (no caso o aço inoxidável supermartensítico com diferentes teores de boro).

Dessa forma uma diferença de potencial foi gerada (no caso operando no modo galvanostático, uma corrente negativa), por intermédio de uma fonte da marca FAC-Newton modelo 200 A, pertencente ao Laboratório de Corrosão do DEMa/UFSCar, gerando além do hidrogênio nascente (que adentra ao material), bolhas de hidrogênio que adsorvem no mesmo. A Figura 5.5 mostra a fonte utilizada, juntamente com o corpo de prova e o contra-eletrodo de platina. Vale notar que como a densidade de corrente já foi definida pelo ensaio de polarização não existe a necessidade de se colocar um eletrodo de referência.

Em todas as amostras, a densidade de corrente aplicada foi de 43 mA/cm^2 , sendo que a solução de NaCl 3,5% utilizada era trocada diariamente.

Os corpos de prova de tração foram isolados com uma fita de vedação inerte ao eletrólito (na parte das roscas) deixando apenas o comprimento útil à mostra. Essa superfície útil foi lixada com lixa d'água de 1200 a fim de se retirar os riscos de ferramentaria utilizada na usinagem. Imediatamente antes do ensaio, as amostras foram limpas com acetona. Dessa maneira, a aplicação da corrente foi considerada de acordo com a área útil do corpo de prova exposta a hidrogenação (no caso aproximadamente $1,25 \text{ cm}^2$). A Tabela 5.4 mostra as condições de ensaio utilizadas no trabalho.



Figura 5.5 Ilustração mostrando a fonte (FAC-Newton, modelo 200 A) utilizada nos processos de hidrogenação, o corpo de prova (isolado com fita de vedação) e o contra-eletrodo de platina.

Tabela 5.4 Condições de ensaio da hidrogenação por via eletroquímica utilizadas em cada um dos corpos de prova.

Amostras	Tempo (h)	Dens. de corrente (mA/cm ²)	Eletrólito	Temperatura
AISM-0,3%B	168 h	43 mA/cm ²	NaCl 3,5%	Ambiente
AISM-0,7%B	168 h			
AISM-1%B (pré-hidrogenada)	168 h			
AISM-1%B	168 h			
AISM-1%B	336 h			

5.8 Ensaio de tração uniaxial com baixa velocidade do travessão

O ensaio de tração tem como intuito analisar as propriedades mecânicas relativas ao material, quais sejam limite de escoamento, limite de resistência à tração, tensão de ruptura e deformação. Tais ensaios foram realizados tanto nas amostras sem hidrogenação quanto hidrogenadas, a fim de comparar as diferenças proporcionadas pelo hidrogênio nas propriedades e microestrutura. A velocidade do travessão foi de 10^{-6} in/s ($2,54 \times 10^{-5}$ mm/s), baseando-se nas normas ASTM E8/E8M-13^a e ASTM G129-00, obtendo, dessa forma, uma baixa taxa de deformação, fundamental para se avaliar a influência do hidrogênio. Já o equipamento utilizado foi da marca INSTRON, modelo 5500R pertencente ao Laboratório de Propriedades Mecânicas do DEMa/UFSCar, como mostrado na Figura 5.6.



Figura 5.6 Máquina de ensaio de tração utilizada nos experimentos com baixa velocidade do travessão para avaliar as propriedades mecânicas dos materiais estudados.

5.9 Caracterização das superfícies de fratura

A fim de se constatar o efeito do hidrogênio nas micro-morfologias de cada uma das amostras, bem como estudar as superfícies sem hidrogenação com o objetivo de se comparar as possíveis diferenças, foram analisadas imagens através de microscopia eletrônica de varredura. Primeiramente, observou-se a superfície de fratura logo após o ensaio de tração. Posteriormente a essa etapa, em cada uma das amostras foram realizados cortes por eletroerosão longitudinais exatamente no centro do corpo de prova fraturado por tração, gerando duas metades iguais. Essas amostras foram embutidas em resina de cura a quente e lixadas com lixas d'água finas de granas #600 e #1200, sendo seguidas com polimento em alumina. Após esse procedimento foi realizado um ataque químico com água régia (contendo três

partes de ácido clorídrico para cada parte de ácido nítrico) a fim de se observar os grãos e identificar o tipo de fratura. Os equipamentos utilizados foram um microscópio FEG da marca Philips XL30, um MEV INSPECT S50, ambos pertencentes ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), além de um microscópio TMP da marca FEI modelo Quanta 400 pertencente ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Conformação por spray

A Figura 6.1 ilustra os depósitos de AISM-0,3%B, AISM-0,7%B, AISM-1%B e AISM-1%B (pré-hidrogenada) obtidos por conformação por spray. É possível notar através dos depósitos que se tratam de estruturas bem homogêneas e compactas, indicando que apesar da conformação por spray (assim como grande parte dos processos de fundição) gerar uma quantidade considerável de porosidade, essa característica pode ser controlada, partindo-se do ajuste de parâmetros do processo. Os quatro depósitos apresentaram um rendimento próximo a 60% da massa inicial que foi fundida, sendo um valor que está de acordo ao obtido por Zepon [2] em seu trabalho de dissertação, ao passo que a amostra pré-hidrogenada teve um valor em torno de 70%, o que é bastante considerável para um equipamento laboratorial. Constatou-se também que as regiões mais afastadas do centro do depósito apresentaram uma quantidade ligeiramente maior de porosidade, o que foi possível constatar posteriormente através de microscopia, indicando que, possivelmente, existe uma diferença do tempo de resfriamento, mostrando que essa região deve se solidificar posteriormente, gerando uma ligeira contração e conseqüentemente mais poros. Os depósitos apresentaram a forma circular com diâmetros de 250 mm e espessura ligeiramente variável (sendo mais espessa no centro, em torno de 20 a 30 mm, e mais fina nas bordas). Com o objetivo de se reduzir as diferenças existentes entre o gradiente de temperatura ao longo da posição radial do substrato, as amostras para análise de microestrutura e ensaios de tração com e sem hidrogênio foram destacadas de posições relativas equivalentes.

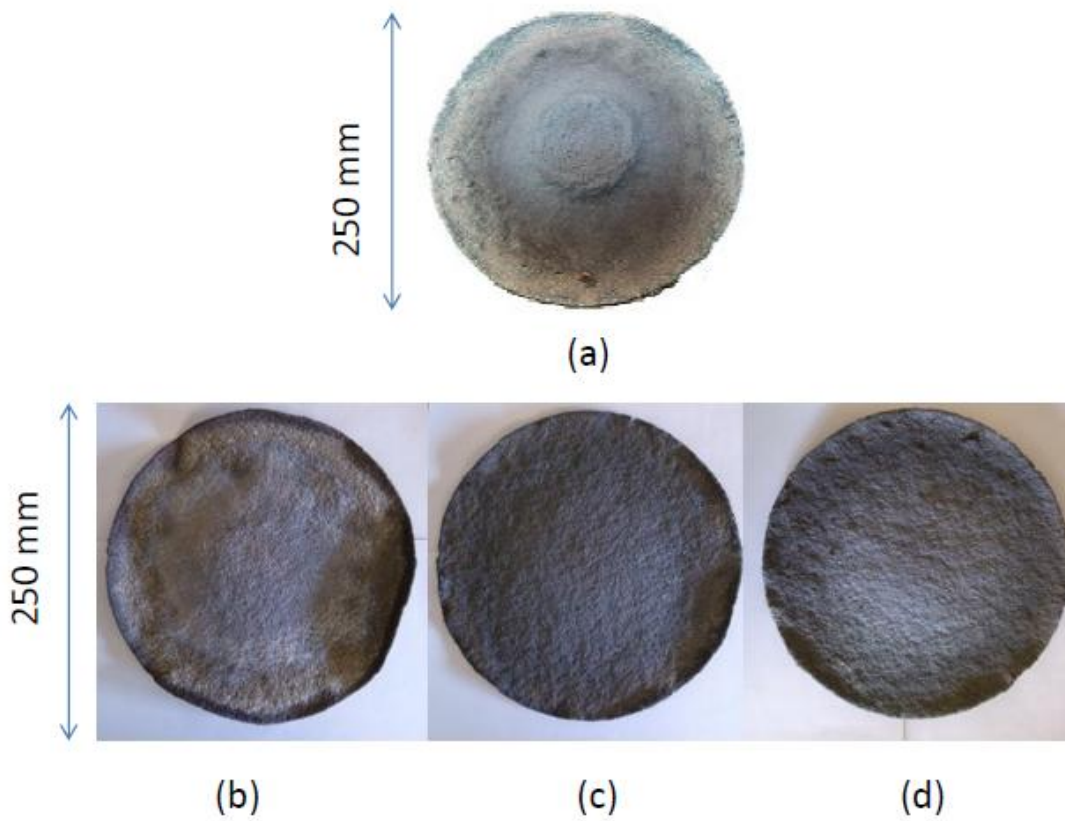


Figura 6.1 Depósitos obtidos a partir do processo de conformação por spray, realizado no Laboratório de Fundição do DEMa/UFSCar. (a) AISM-1%B (pré-hidrogenada), (b) AISM-0,3%B, (c) AISM-0,7%B e (d) AISM-1%B.

6.2 Análise química

A Tabela 6.1 mostra o resultado das análises químicas obtidas das amostras conformadas por spray AISM-0,3%B, AISM-0,7%B, AISM-1%B e AISM-1%B (pré-hidrogenada).

Tabela 6.1: Análise química dos depósitos conformados por spray.

	%C	%B	%Ni	%Cr	%Mo	%Ti	% Mn	% S	% Fe
AISM-0,3%B	0,066	0,37	5,68	12	2,09	0,044	0,40	0,0014	Bal.
AISM-0,7%B	0,068	0,54	5,38	10,85	1,90	0,044	0,38	0,0041	Bal.
AISM-1%B	0,096	0,69	5,88	11,88	2,09	0,041	0,49	0,0017	Bal.
AISM-1%B (pré- hidrogenada)	0,039	1	10,75	11,15	1,86	0,009	0,32	0,001	Bal.

Os resultados obtidos por análise química demonstram que a seleção das matérias primas foi interessante para a obtenção de características inoxidáveis. Além disso, é possível observar que a amostra de AISM-0,7% foi a que apresentou o menor teor tanto de níquel quanto de cromo, revelando uma possível menor resistência à corrosão. Experimentos no grupo têm sido feitos com o intuito de ajustar a composição química dos materiais, a fim de se obter maiores teores de cromo e assim melhorar o desempenho em relação a essa característica fundamental dos aços inoxidáveis (destacando que não é aconselhável que o teor de cromo supere 13%, evitando assim a presença de ferrita- δ em altas temperaturas). Vale lembrar que para a liga de AISM-1%B (pré-hidrogenada) uma maior quantidade de níquel foi constatada (diferente das demais que foi dentro do esperado), possivelmente advinda de uma contaminação do processo, podendo de certa forma alterar minimamente as propriedades mecânicas, como um aumento da ductilidade da liga e ligeira redução da resistência mecânica pelo surgimento de austenita retida. Isso se deve, pois, essa amostra foi conformada para teste e utilizou-se dessa forma, uma menor quantidade de matéria-prima (3 kg), fazendo com que uma pequena quantidade de níquel puro, produza um maior efeito na composição química, fato que não ocorreu com as demais amostras. Com exceção dessa amostra pré-hidrogenada, todas as demais ligas apresentaram uma quantidade razoavelmente superior de carbono em relação aos aços inoxidáveis supermartensíticos convencionais (0,01-0,03% p), lembrando que o carbono,

neste caso, deve ser mantido baixo para evitar a formação de carbonetos e aumentar o teor de Cr efetivo em solução sólida na matriz. Já o teor de molibdênio e a quantidade de cromo (apesar de mais baixa em certas ligas) estão dentro do esperado, atingindo o valor exato para a liga AISM-0,3%B e ligeiramente menor para a AISM-1%B o que é bastante razoável para uma escala laboratorial. Esse aumento constatado do teor de carbono geralmente ocorre por contaminações durante o processo de conformação por spray e/ou cromo comercialmente puro além da liga Fe-B utilizada na correção da composição. É possível perceber (ainda) que ocorreu uma perda de boro nas ligas AISM-0,7%B e AISM-1%B durante o processo vigente, já que o boro é um elemento que apresenta uma elevada pressão de vapor em altas temperaturas, fazendo com que o mesmo evapore anteriormente à sua incorporação ao metal líquido. Apesar disso, para essas duas ligas as quantidades de boro obtidas foram ligeiramente diferentes, próximas do esperado e dentro do limite de erro do aparelho de medição. Já para a amostra pré-hidrogenada, a quantidade de boro obtida foi exata, sendo um pouco superior para a liga AISM-0,3%B. Um fato bastante positivo em relação à liga pré-hidrogenada foi a obtenção de uma amostra com baixíssimo teor de enxofre, elemento sempre presente nos aços como residual em baixos teores. Trata-se de um elemento prejudicial às propriedades mecânicas, pois pode gerar fragilidade a frio e a quente, ou seja, baixa resistência ao impacto, baixa ductilidade e baixa resistência à fadiga, pela formação de sulfeto de ferro. Em geral, a dessulfuração do aço é realizada principalmente pelo manganês, que forma o sulfeto, ficando uniformemente distribuído pela estrutura. Quanto ao teor de nitrogênio, este permaneceu na faixa de 150 ppm para as ligas estudadas, o que é bastante razoável para essa classe de aços como já exposto por Zepon [2], ao passo que o oxigênio permaneceu em torno de 125 ppm, algo que deve ser melhorado com a introdução de um forno de indução horizontal para fusão a vácuo (basculante).

6.3 Difração de Raios X

Os padrões de difração de raios X referentes aos depósitos com diferentes teores de boro são apresentados na Figura 6.2.

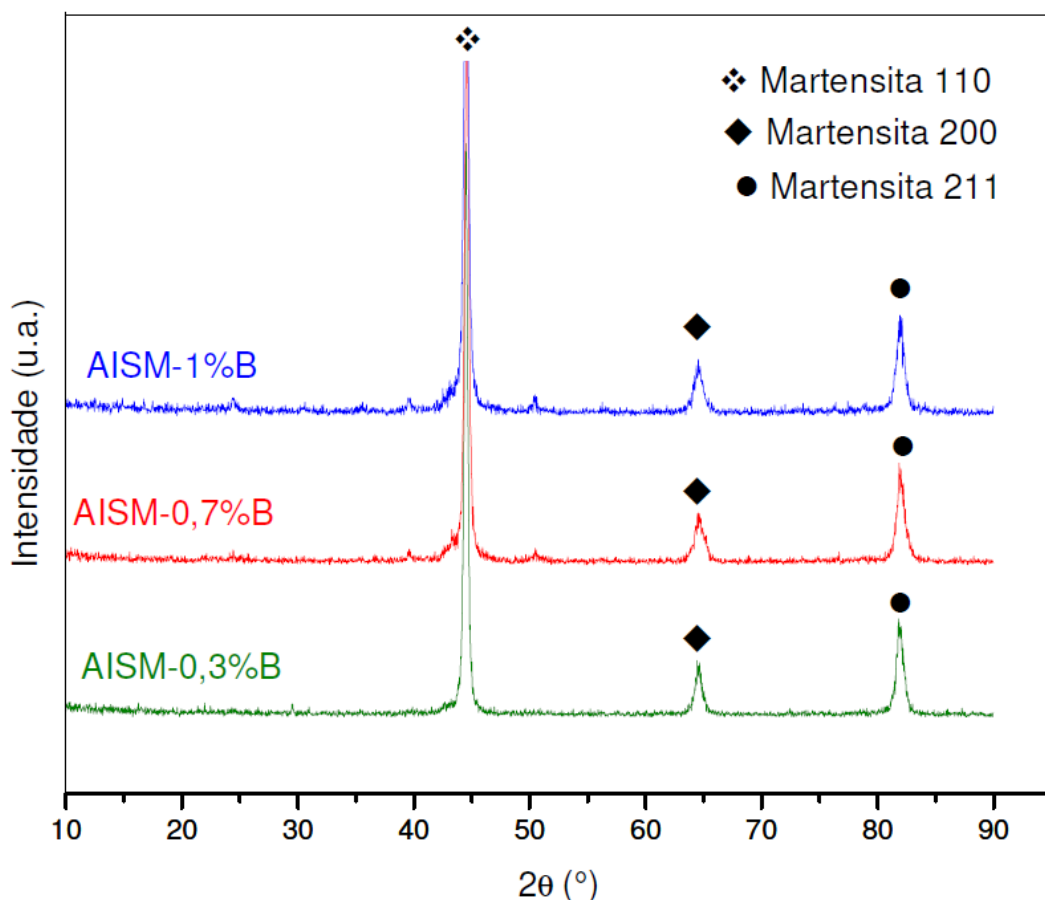


Figura 6.2 Padrões de DRX dos depósitos AISM-0,3%B, AISM-0,7%B e AISM-1%B conformados por spray.

É possível inferir através dos difratogramas mostrados na Figura 6.2 que todos os depósitos possuem picos referentes à martensita presentes em aço de baixo carbono, não sendo possível evidenciar algum indício de austenita retida. Já a Figura 6.3 mostra o aço inoxidável com 1%B pré-hidrogenado de forma ampliada, sendo possível identificar os mesmos padrões referentes à martensita e presença de picos de baixa intensidade de boretos do tipo M_2B , além de um pico de baixa intensidade da fase austenítica (retida) que aparece no plano (111), o que deve ter ocorrido por causa da presença superior de níquel identificada pela análise química. Contudo, a quantidade deve ser reduzida já que outros planos como (200) e (220) de austenita não foram identificados, gerando possivelmente uma ligeira alteração em propriedades

mecânicas. Já para as amostras com 0,7%B e 0,3%B, a presença de ruídos impede a identificação dos boretos de baixa intensidade.

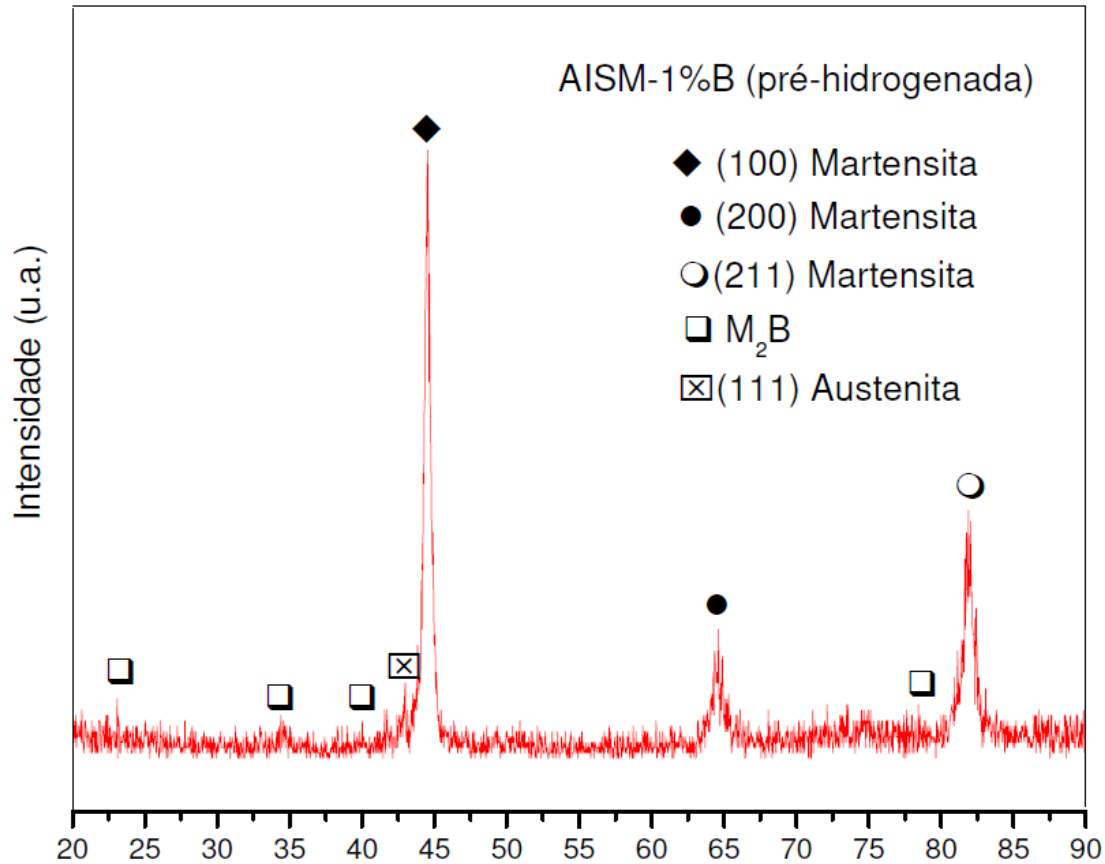


Figura 6.3 Padrão de difração de Raios X da amostra AISM-1%B (pré-hidrogenada), identificando os picos relativos à martensita de baixo carbono e aos boretos do tipo M_2B .

6.4 Análise microestrutural

A Figura 6.4 mostra o aço inoxidável supermartensítico utilizado como base para a obtenção das ligas ao boro conformadas por spray. É possível perceber através da imagem de microscopia ótica (MO) uma estrutura equiaxial de grãos martensíticos, típicos de um aço com baixo teor de carbono.

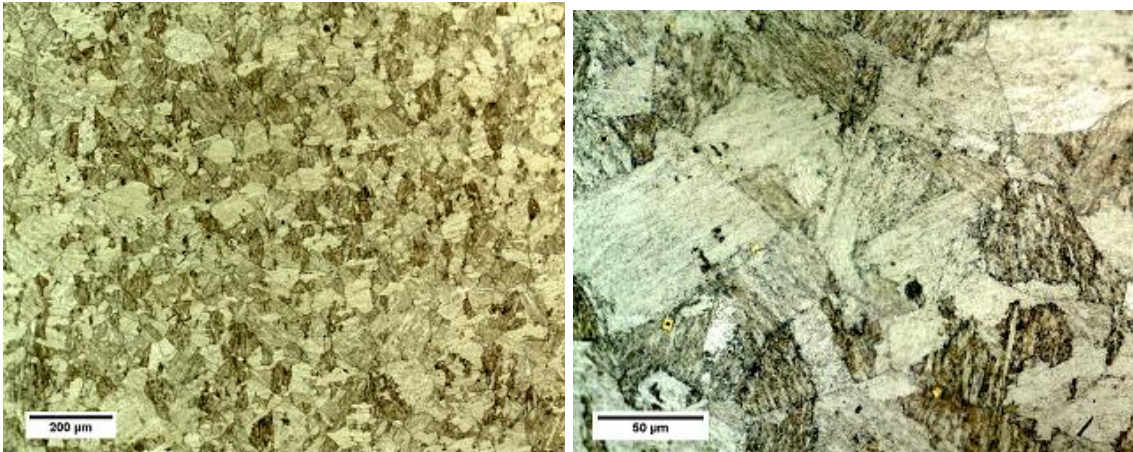
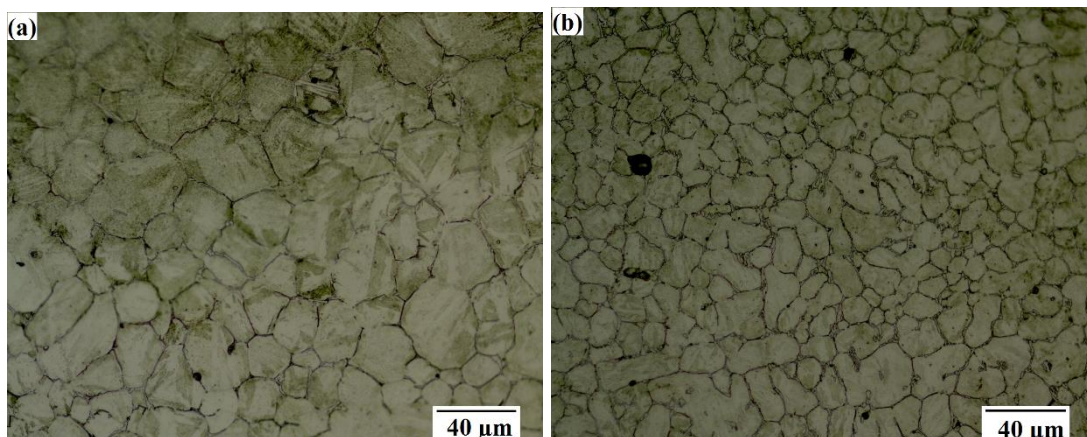
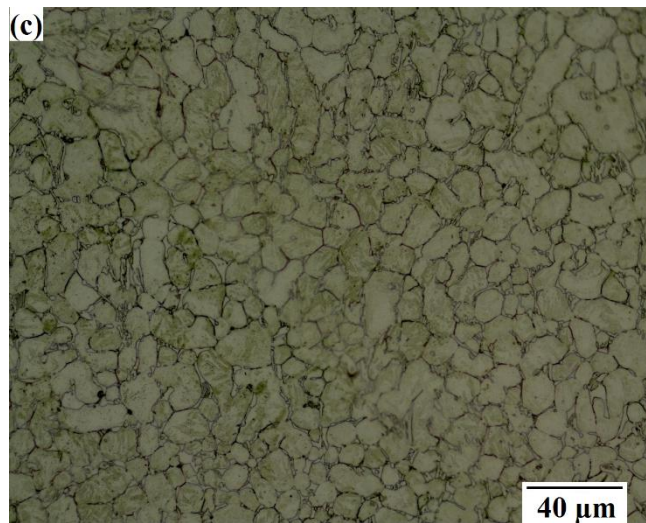


Figura 6.4 Microestrutura referente ao aço inoxidável supermartensítico utilizado como base, com diferentes aumentos, mostrando grãos martensíticos típicos dessa classe de aço inoxidável de baixo teor de carbono.

Já a Figura 6.5 ressalta a microestrutura típica dos aços inoxidáveis supermartensíticos conformados por spray. É possível perceber que os materiais modificados com boro mantêm a microestrutura com grãos equiaxiais martensíticos, porém é nítido um contorno de grãos mais definido que é circundado por uma rede de boretos eutéticos do tipo M_2B , os quais serão percebidos em aumentos maiores através de microscopia eletrônica de varredura.





(c)

Figura 6.5 Imagens de microscopia ótica obtida com aumentos de 500 X das ligas conformadas por spray (a) AISM-0,3%B (b) AISM 0,7%B e (c) AISM-1%B. Ataque: Água régia.

Percebe-se através das imagens ainda que a porosidade observada no depósito (levando em consideração que um processo de fundição tem essa característica bem recorrente, principalmente em fusão sob pressão ou até mesmo molde de areia) é baixa, mostrando a eficiência do processo de conformação por spray realizado no Laboratório de Fundição do DEMa/UFSCar. É possível notar uma pequena porosidade apenas na região próxima às extremidades do depósito (menor espessura), provavelmente por ser a região que se solidifica mais tarde, contraindo ao final sem a presença de um metal líquido para preencher os espaços ligeiramente vazios gerados por essa retração do material. Em processos de fundição convencionais (como molde de areia, por exemplo) essa deficiência é sanada parcialmente com o auxílio de massalotes.

Já a Figura 6.6 ilustra as microestruturas dos três depósitos obtidos por intermédio de imagens de microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários (SE). Nessas imagens podem ser observados os intermetálicos do tipo M_2B já expostos por Zepon [2] em sua dissertação de mestrado nos contornos de grão de todas as microestruturas. Pode-se notar ainda que a liga com maior teor de boro (1%B) apresenta boretos circundando inteiramente os

contornos de grão, além destes boretos apresentarem uma espessura nitidamente maior. Dessa forma, o aumento do teor de boro ocasiona, além de uma redução no tamanho do grão martensítico, o decréscimo da distância média entre os boretos, tornando-se vantajoso no desempenho em relação ao desgaste, principalmente no ensaio por roda de borracha, estudado por Zepon [2]. Assim, como a aparição do intermetálico acontece em grande quantidade na liga com maior teor de boro, esta possui uma maior barreira para o crescimento do grão martensítico. Já na liga com 0,3%B, a formação dos boretos que revestem o contorno de grão também ocorre, porém de forma menos contínua e menos espessa. Esse fato leva a crer que as ligas com maior teor de boro tendem a apresentar uma maior fração de fratura intergranular, pois a dureza representada pelos intermetálicos é acompanhada por um aumento da fragilidade dessa região. Esse fato poderá ser comprovado mais tarde quando será feita uma análise mais detalhada da superfície de fratura. Além disso, ainda observando a Figura 6.6, pode-se inferir que ocorre uma precipitação próxima aos intermetálicos, provavelmente também de boretos. Já a liga com 0,7%B apresenta um tamanho de grão intermediário aos dois extremos com mais e menos teor desse elemento químico (com maior proximidade do depósito com 1%B). Dessa maneira, o boro funciona como um soluto extremamente enriquecido nessas ligas, que culmina em sua solidificação na parte final do processo, identificada pela fase M_2B . É possível analisar também através das imagens por elétrons secundários (SE) (Figura 6.7) que o processo de se introduzir umidade através da passagem do argônio, gerou aparentemente uma microestrutura com grãos ligeiramente maiores em relação à liga com o mesmo teor de boro, contribuindo, dessa forma, para uma redução de algumas propriedades mecânicas, como é notado para a liga pré-hidrogenada com 1% B.

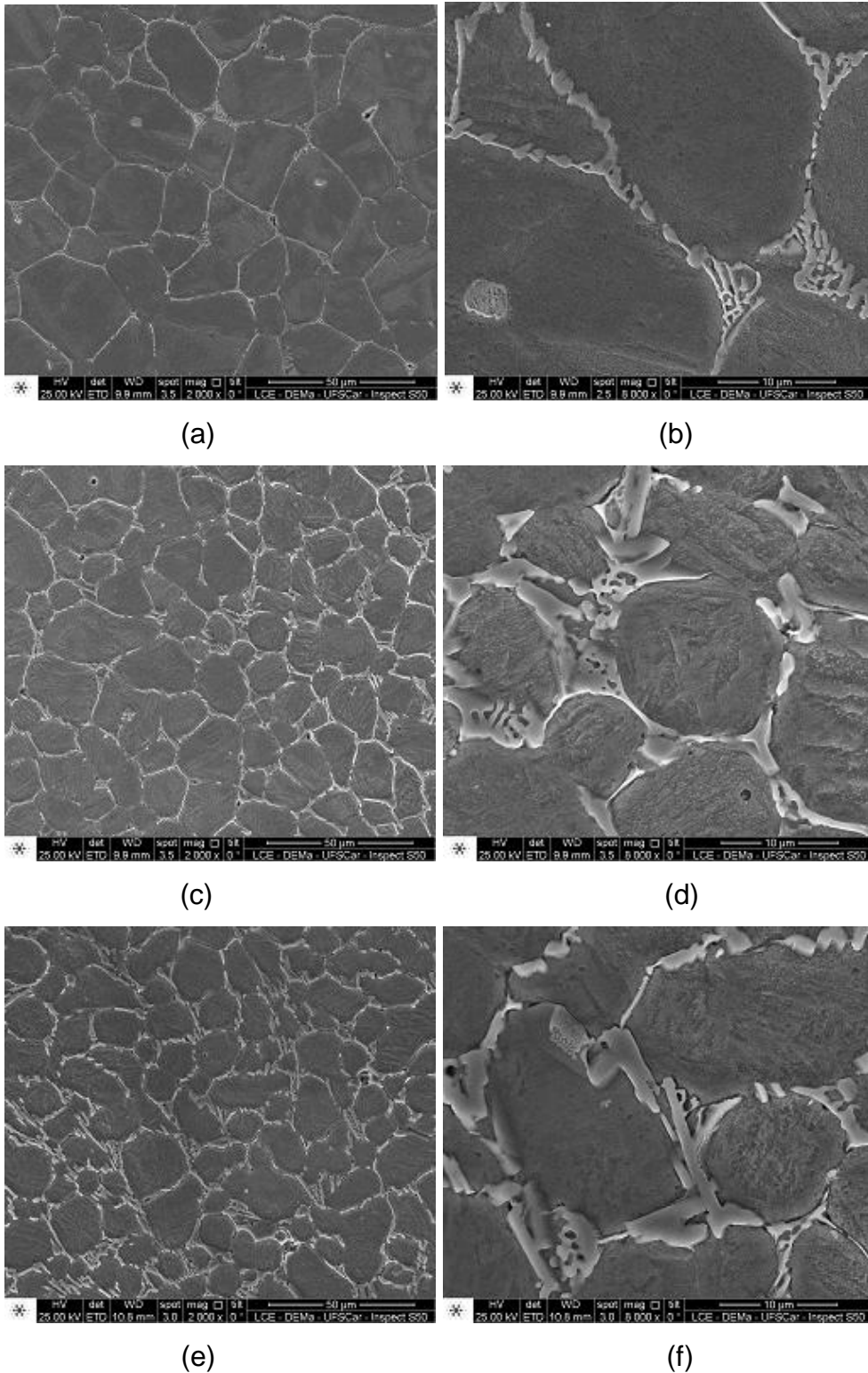


Figura 6.6 Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostradas com elétrons secundários das ligas estudadas sem pré-hidrogenação com diferentes aumentos: (a) e (b) AISM-0,3%B; (c) e (d) AISM-0,7%B; (e) e (f) AISM-1%B. Ataque: Água régia.

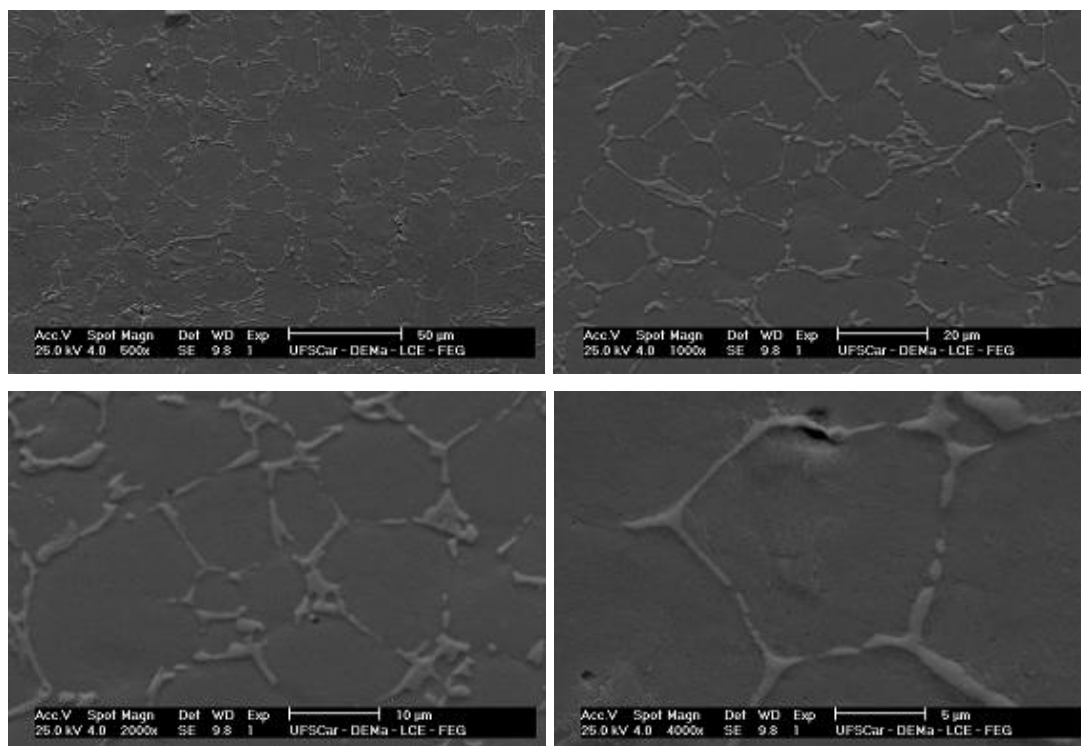


Figura 6.7 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra pré-hidrogenada AISM-1%B, com aumentos de 500X, 1000X, 2000X e 4000X respectivamente. Ataque: Água régia.

Através das imagens anteriores é possível observar que independente das amostras estudadas, o processo de conformação por spray foi responsável por gerar depósitos com microestruturas homogêneas, grãos equiaxiais, envolvidos por uma rede uniforme de intermetálicos do tipo M_2B . Ao considerar apenas as amostras não hidrogenadas é possível concluir que a amostra AISM-1%B apresenta uma matriz martensítica envolta por uma rede de intermetálicos espessos com grãos em torno de 10 μ m, ao passo que para o depósito AISM-07%B nota-se praticamente a mesma microestrutura com grãos dificilmente ultrapassando 15 μ m, ao passo que a microestrutura do depósito AISM-0,3%B é composta com grãos martensíticos de 25 μ m e boretos extremamente finos revestindo os contornos de grão.

Uma microanálise química em relação às amostras com diferentes teores de boro foi realizada e o resultado pode ser visto nas Tabelas 6.2 e 6.3.

Tabela 6.2 Microanálise química determinada por EDS da matriz metálica dos depósitos que não foram submetidos à pré-hidrogenação.

Matriz	%Fe	%Cr	%Ni	%Mo	%Si
AISM-0,3%B	80,8	11,6	6,0	1,3	0,3
AISM-0,7%B	81,9	11,13	5,68	1,08	0,1
AISM-1%B	81,6	10,8	6,1	1,0	0,4

Tabela 6.3 Microanálise química determinada por EDS dos boretos referentes aos aços que não foram submetidos à pré-hidrogenação.

Boreto	%Fe	%Cr	%Ni	%Mo
AISM-0,3%B	56,3	30,7	1,78	11,0
AISM-0,7%B	66,2	14,0	4,0	15,4
AISM-1%B	67,1	23,8	3,0	5,8

Conclui-se que as composições químicas obtidas na microanálise para matriz são bem similares às relatadas na Tabela 6.1, indicando a homogeneidade química obtida no processo de conformação por spray. Vale lembrar que o detector de EDS não tem resolução química suficiente para detectar e quantificar elementos de baixo peso molecular como é o caso do boro, fazendo com que a Tabela 6.3 não leve em consideração esse elemento. No entanto, partindo-se do princípio que o boreto analisado apresenta a fórmula M_2B fica simples a sua determinação, ao considerar que o resultado da análise dos boretos representa 66,66% at. da composição total como já exposto em outros trabalhos do grupo de pesquisa [2,54]. Ressalta-se ainda a grande quantidade de cromo presente nos boretos, levando a crer que essa região apresente uma boa resistência à corrosão quando comparada com a matriz, o que ficará evidente mais adiante na amostra com 0,3%B.

6.5 Dureza Vickers

A Tabela 6.4 mostra os resultados de dureza Vickers (carga de 1 kg) dos depósitos estudados, somado ao resultado para o aço inoxidável supermartensítico utilizado como base para efeito de comparação.

Tabela 6.4 Dureza Vickers (carga de 1 kg) dos depósitos obtidos, bem como os resultados para o aço inoxidável supermartensítico (como recebido) utilizado como matéria-prima base para a obtenção das ligas com boro.

	Dureza Vickers (1 kg)
VSM13A	284,8 ± 9,20
AISM-1%B (pré-hidrogenada)	390,32 ± 5,83
AISM-0,3%B	440,20 ± 18,13
AISM-0,7%B	498,80± 14,29
AISM-1%B	549,50± 20,37

É possível notar através dos dados, que houve um aumento significativo da dureza passando de uma liga sem boro, como é o caso do VSM13A (284,8 HV) para as demais ligas. Adicionalmente, pode-se notar que o aumento gradativo do teor de boro foi acompanhado de um acréscimo na dureza, passando de 440,20 HV para a liga com 0,3%B até 549,20 HV para o depósito com 1%B, sendo um resultado absolutamente esperado. Contudo, pode-se notar que para o depósito pré-hidrogenado, apesar de este apresentar o mais alto teor de boro, sua dureza foi inferior ao da amostra com 0,3%B. Isso se deve a dois fatores principais. O primeiro deles seria o efeito do hidrogênio já presente propositalmente na estrutura, que contribui de maneira deletéria para as propriedades mecânicas. Já o segundo seria uma possível presença de uma pequena fração de austenita retida (devido ao teor mais elevado de níquel) que, por sua vez, possui uma dureza inferior à matriz martensítica. Um fato a se considerar nesse trabalho é que devido ao refinamento considerável das microestruturas dos aços conformados por spray e à espessura relativamente pequena dos boretos no contorno de grão (até mesmo para o depósito com

1%B), não foi possível avaliar a dureza dos boretos nem tão pouco da matriz martensítica mesmo levando em conta a utilização de cargas extremamente baixas.

6.6 Ensaio de tração uniaxial em baixa velocidade

Os corpos de prova utilizados no ensaio de tração foram mostrados na Figura 5.4 dentro da seção materiais e métodos. Primeiramente, para se obter uma melhor análise do ensaio e avaliar corretamente as propriedades mecânicas, é necessário mostrar a curva de tração do aço inoxidável supermartensítico utilizado como base. Para isso, Nascimento [56] mostrou em sua dissertação de mestrado os resultados referentes aos aços API 5L X80 (também utilizado pela indústria de óleo e gás para fabricação de *risers* de perfurações) e o AISM usado na preparação das ligas desse trabalho. Tal curva é mostrada na Figura 6.8. Pode-se inferir a partir dos dados que analisando o limite de escoamento, o aço inoxidável supermartensítico apresenta algo em torno de 750 MPa, ao passo que quando se observa o limite de resistência à tração, o AISM possui o valor de 870 MPa. É possível perceber ainda que o aço inoxidável em questão pode chegar a valores relativamente elevados de deformação até a fratura, algo que seria próximo a 14% nessa situação, podendo-se evidenciar uma região de estricção no corpo de prova e uma fratura dúctil do tipo “taça e cone” que será mostrada no tópico seguinte.

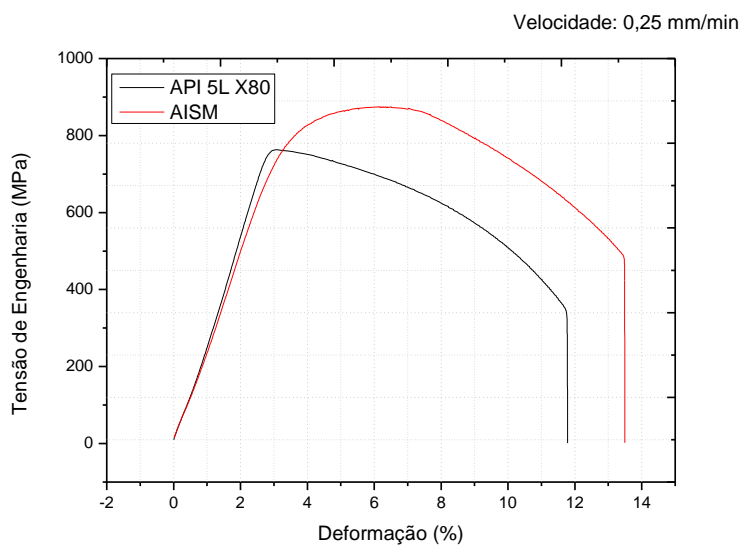
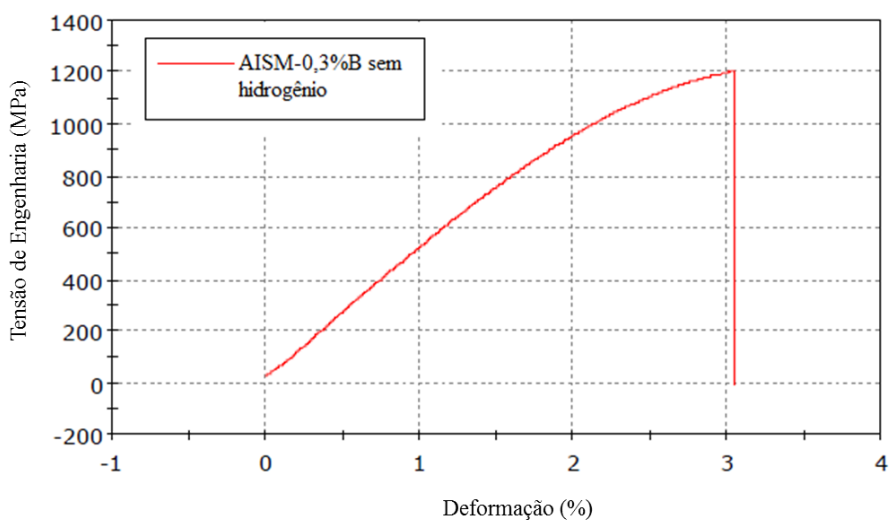
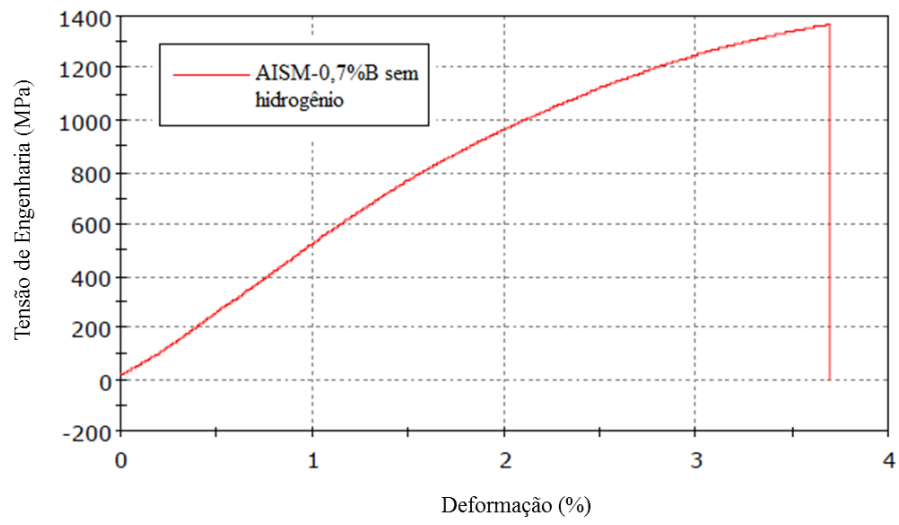


Figura 6.8 Curva de tração do aço inoxidável supermartensítico base e o do aço API 5L X80 [56].

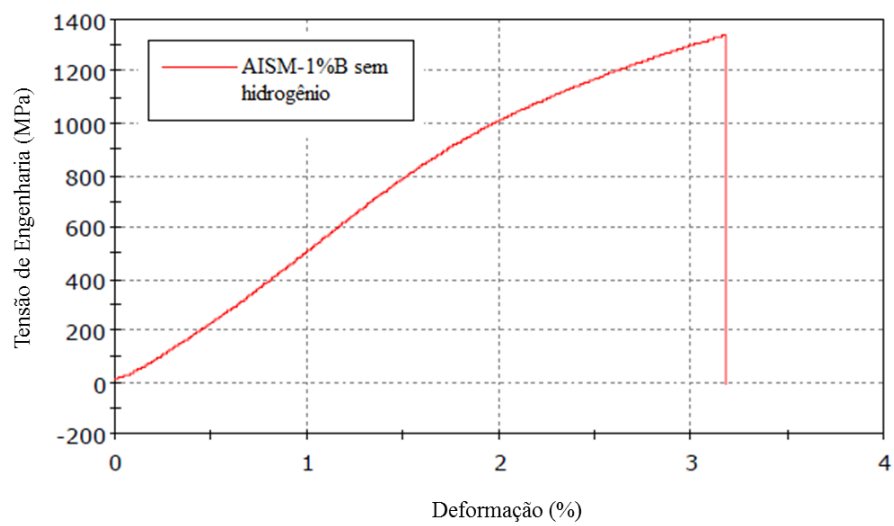
Partindo dessa análise inicial, é possível estudar nesse momento, os depósitos de aços inoxidáveis supermartensíticos com diferentes teores de boro utilizados nesse trabalho. A Figura 6.9 mostra os resultados referentes às ligas AISM-0,3%B, AISM-0,7%B e AISM-1%B sem hidrogenação e AISM-1%B pré-hidrogenada.



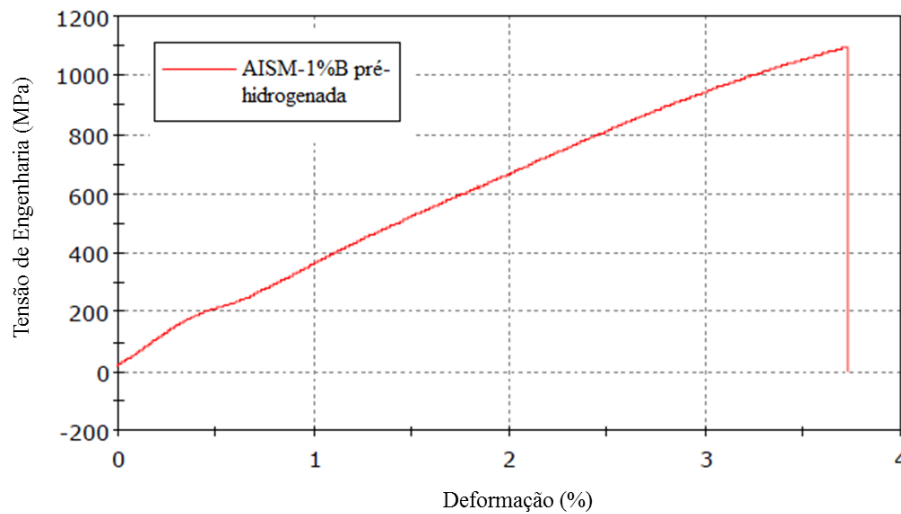
(a)



(b)



(c)

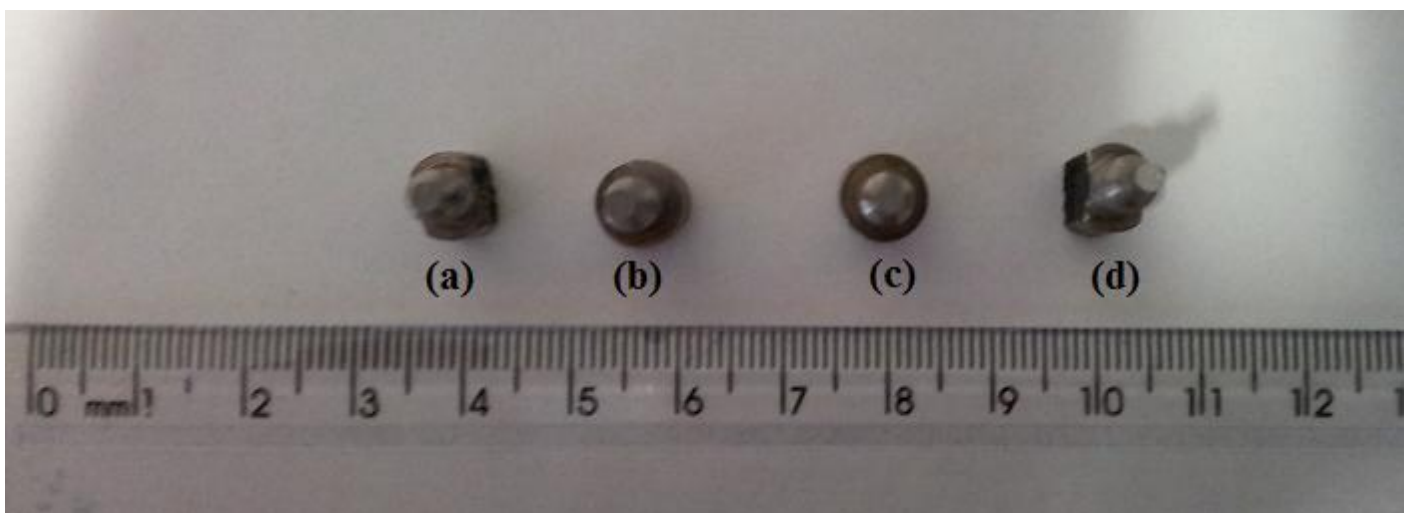


(d)

Figura 6.9 Curvas de tração dos aços inoxidáveis supermartensíticos com diferentes teores de boro utilizados no trabalho (a) AISM-0,3%B sem hidrogênio (b) AISM-0,7%B sem hidrogênio (c) AISM-1%B sem hidrogênio e (d) AISM-1%B pré-hidrogenada.

É possível notar através dos gráficos que todos os depósitos estudados apresentaram limites de resistência à tração com valores acima do aço inoxidável supermartensítico convencional (laminado a quente) utilizado como base. Porém, quando se analisa a deformação até a fratura, todos os depósitos obtidos mostraram uma deformação menor que o mesmo. Primeiramente, presume-se que o maior limite de resistência pode ter sido gerado principalmente pela adição de boro aos depósitos, já que a formação de intermetálicos é responsável pelo aumento da dureza e consequentemente do limite de resistência [2,56]. Como já destacado em trabalhos envolvendo os sistemas Fe-Cr-B, pesquisadores afirmam que uma das explicações para esse aumento da dureza em boretos está relacionada ao aumento do teor de cromo em sua composição, algo que está plenamente de acordo com a Tabela 6.3 [56]. Soma-se a esse fato, a própria característica do processo de conformação por spray, que permite que a solidificação do metal aconteça em regiões muito pequenas, da ordem do tamanho de gotas, fazendo com que a estrutura se torne bastante refinada, sem contar a evidência clara que quanto maior a

formação do intermetálico M_2B , maior também será a restrição ao crescimento do tamanho de grão, como foi possível perceber no tópico de análise microestrutural. No entanto, o aumento da dureza é possivelmente acompanhado pelo aumento da fragilidade, fazendo com que mesmo adições muito baixas desse elemento, reduzam drasticamente a deformação até a ruptura, como pode ser observado nas ligas em que foram adicionados diferentes teores de boro, onde a deformação ficou na faixa de 3-3,7%, bem diferente dos 12-13% relacionado ao AISM laminado. Outro fator importante, que pode contribuir para essa baixa deformação, é inerente aos processos de fundição, responsáveis por gerar estruturas ligeiramente mais porosas que a laminação. Um dado, que também pode ser extraído dos gráficos que possuem o aço inoxidável supermartensítico com diferentes teores de boro, é que o limite de resistência à tração coincide com o limite de ruptura, revelando que essas ligas não sofrem uma estricção considerável do corpo de prova, fraturando de forma frágil com pouca ou nenhuma deformação plástica, fratura plana, textura brilhante e grosseira. Essa característica pode ser notada nas superfícies de fratura mostradas na Figura 6.10. Vale notar que a aparência da superfície de fratura é similar tanto para as amostras hidrogenadas quanto para aquelas que não foram submetidas à hidrogenação, indicando que a fratura já se torna frágil apenas com a ação do boro.



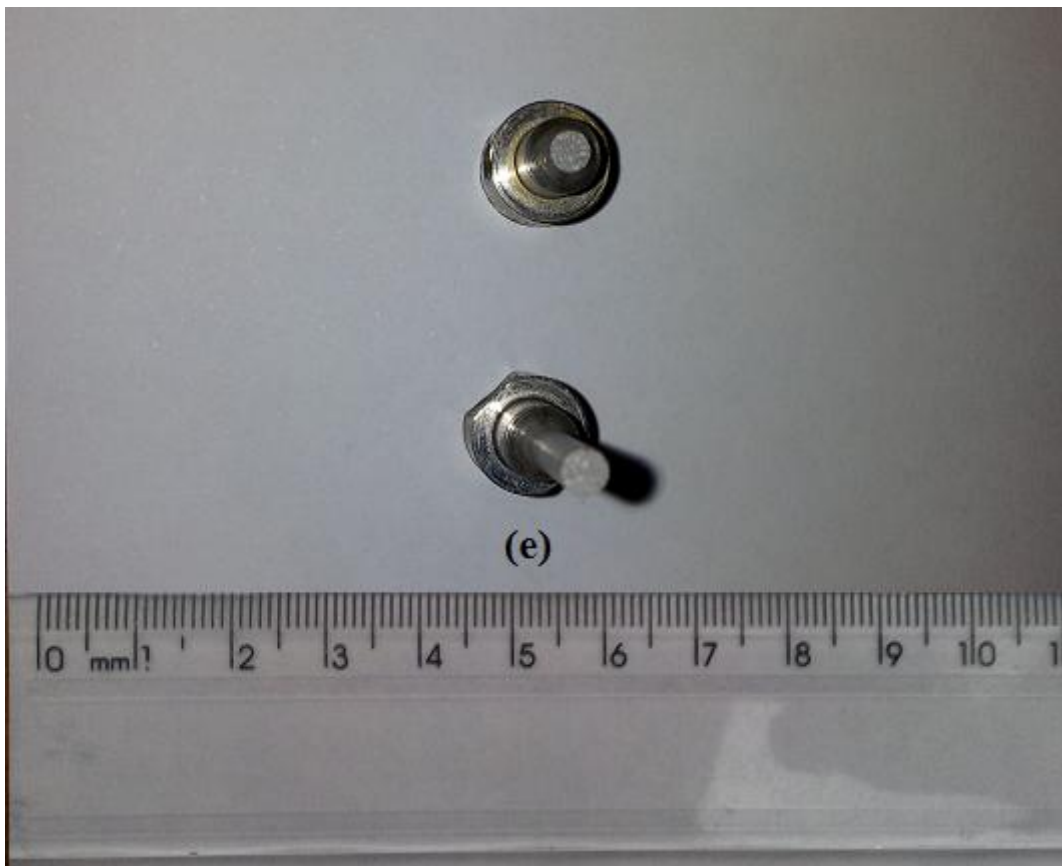


Figura 6.10 Corpos de prova de tração dos depósitos após a fratura, indicando praticamente uma ausência de estrição e aparência frágil (a) AISM-0,3%B, (b) AISM-0,7%B, (c) AISM-1%B, (d) AISM-1%B (pré-hidrogenada) e (e) detalhe com maior ampliação da amostra AISM-1%B.

Pode-se perceber ainda que acima de 900 MPa para todos os depósitos existe um desvio da linearidade. Nesse caso, temos um “compósito” formado pela matriz martensítica e pelos intermetálicos do tipo M_2B . Uma hipótese que explica esse fenômeno é que, possivelmente, um dos componentes entra em colapso e o outro passa a agir sozinho, ocorrendo esse desvio mencionado. Em tal situação, deveria haver um aumento do módulo elástico (no caso do intermetálico), porém como deve ocorrer uma redução simultânea (mínima que seja) de área (ausência da contribuição da martensita), propiciando, dessa forma, a aparente redução da tensão, como pode ser constatado nos resultados. Tais testes foram replicados e mostraram valores bem próximos,

indicando a homogeneidade da estrutura. A Tabela 6.5 detalha os dados que puderam ser extraídos dos gráficos expostos na Figura 6.9. Uma particularidade desses dados pode ser notada para a amostra pré-hidrogenada, que apresenta a menor resistência mecânica advinda provavelmente do hidrogênio introduzido propositalmente no processo e pela mínima presença de austenita retida que possui uma menor dureza e menor resistência mecânica que a matriz martensítica. Apesar disso, tal liga apresentou uma ductilidade um pouco maior, novamente justificada pela austenita, já que a martensita além de dura, é extremamente frágil. Os dados ainda revelam que a resistência mecânica aumentou consideravelmente do depósito de AISM-0,3%B para os depósitos de AISM-0,7%B e AISM-1%B, o que já era esperado, pois a microestrutura do primeiro é mais grosseira que os últimos, os quais possuem os tamanhos de grãos médios bem próximos.

Tabela 6.5 Propriedades mecânicas obtidas a partir dos gráficos de tração para os depósitos de AISM com diferentes teores de boro.

	Limite de resistência (MPa)	Deformação até a ruptura (%)
AISM-0,3%B (sem H)	1203,4	3,1
AISM-0,7%B (sem H)	1368,9	3,7
AISM-1%B (sem H)	1340,6	3,2
AISM-1%B (pré- hidrogenada)	1094,7	3,7

Para o depósito de AISM-0,3%B foi realizada ainda uma polarização na parte anódica durante cerca de 20 minutos, com o intuito de gerar pites na estrutura e assim analisar a interferência nas propriedades mecânicas, já que essa amostra apresentou o mais alto teor de cromo de todas as ligas estudadas, bem como fornece mais informações sobre a microestrutura. O resultado dessa curva de tração pode ser visto na Figura 6.11.

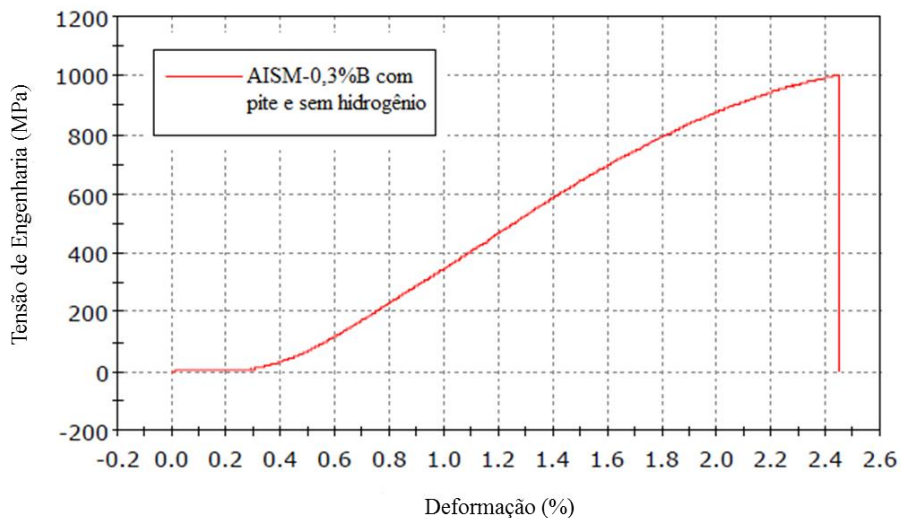
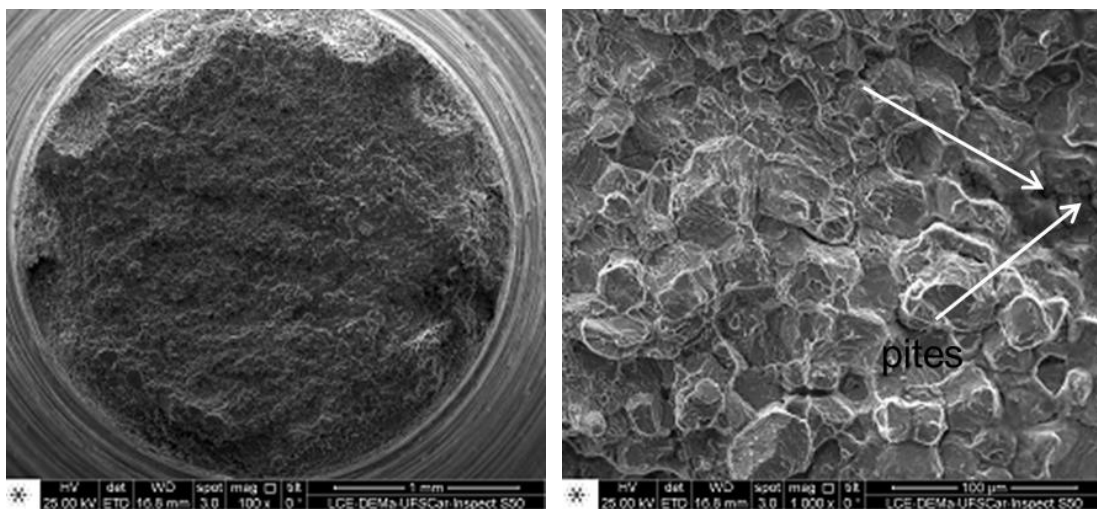


Figura 6.11 Curva de tração da amostra de AISM-0,3%B com a presença de pites.

É possível notar que, essa amostra, apresentou algumas de suas propriedades mecânicas importantes prejudicadas em relação à amostra sem hidrogênio, fazendo com que o limite de resistência à tração caísse de aproximadamente 1200 MPa para 1000,9 MPa e a redução da deformação até a fratura fosse de 3,1 para 2,5. As imagens de microscopia eletrônica de varredura dessa liga após a formação dos pites podem ser vistas na Figura 6.12.



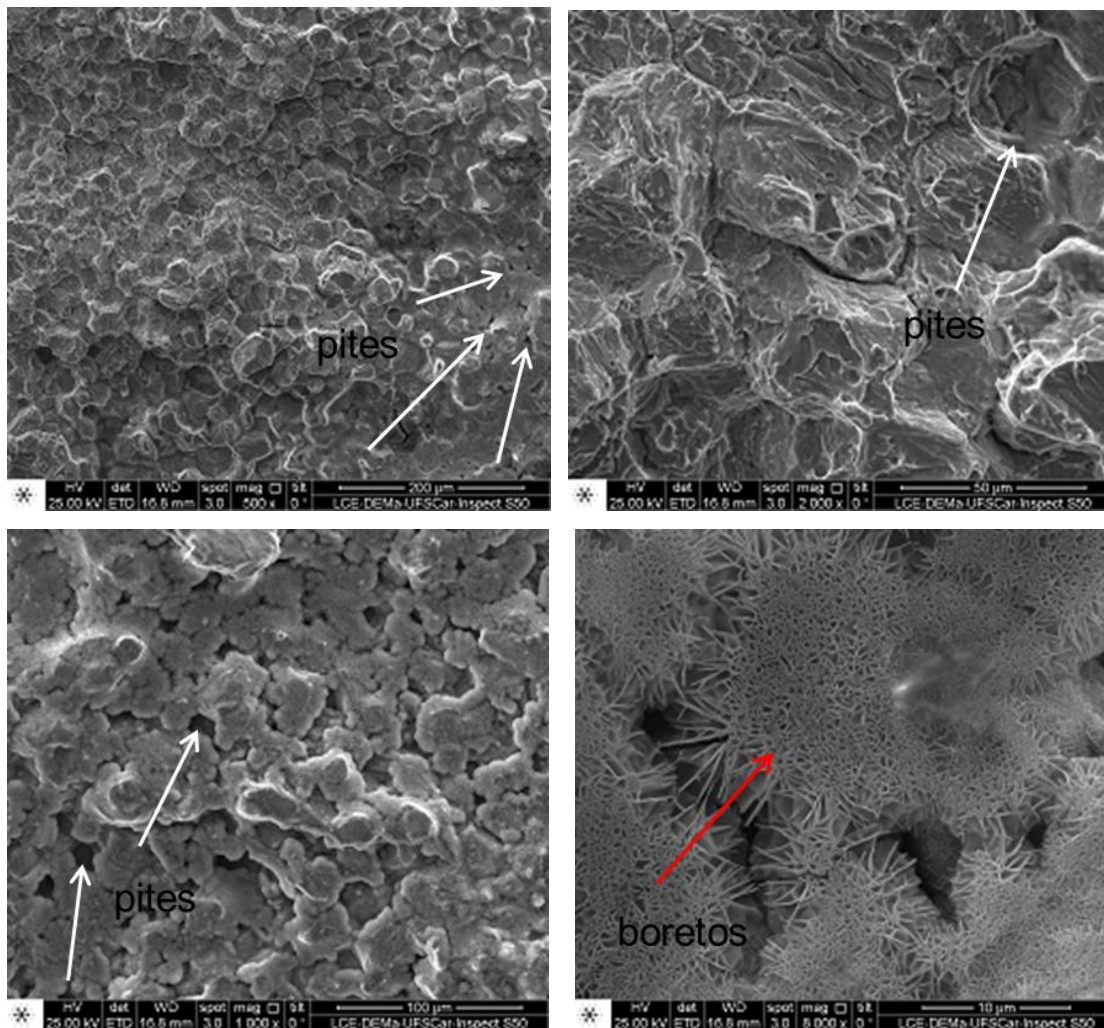
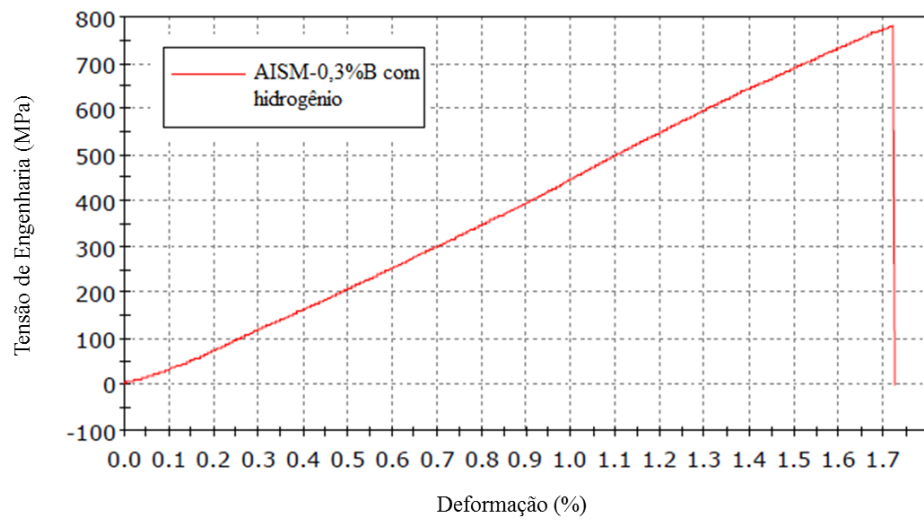


Figura 6.12 Imagens de MEV, enfatizando o depósito AISI-304 que sofreu corrosão por pite.

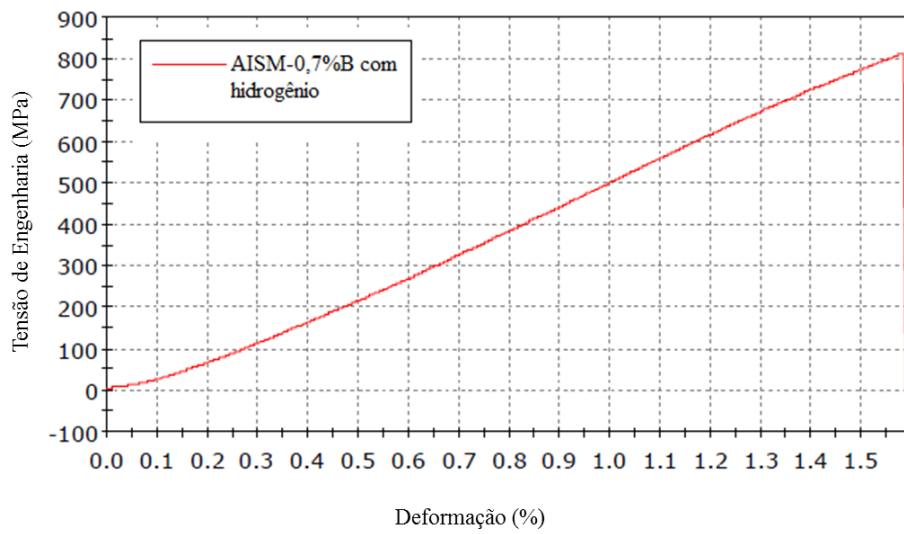
Conclui-se a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura que a amostra sofreu corrosão por pite, partindo da superfície em contato com o eletrólito rico em íons cloreto (identificados por EDS em alta concentração na região atacada). As imagens revelam ainda, a estrutura dos boretos bastante evidente pelo ataque dos íons de cloro, sendo que os pites se formam prioritariamente na matriz martensítica, mostrando que os boretos ricos em cromo apresentam uma boa resistência à corrosão. É possível perceber ainda regiões bem evidentes de fratura intergranular, fato que será comum a todas as amostras estudadas, assim como degraus representando facetas de clivagem. De qualquer forma, o depósito que já apresentava uma estrutura frágil, teve

ainda um decréscimo em valor absoluto de algumas de suas propriedades mecânicas, pela ação do cloro, conhecido como um agente extremamente prejudicial aos aços inoxidáveis em ambiente corrosivo.

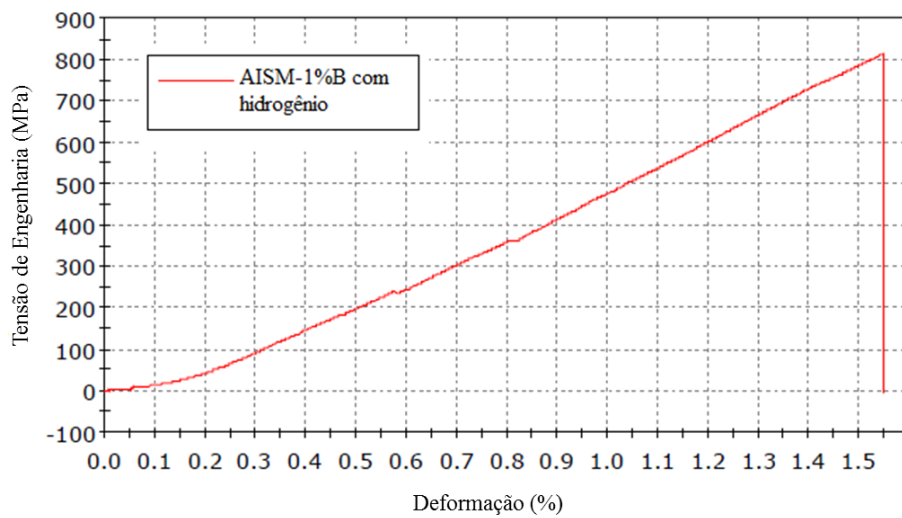
Por fim, a Figura 6.13 mostra as curvas que foram submetidas à hidrogenação por um período específico. Fica evidente pelo formato do gráfico que a atuação do hidrogênio foi responsável por fragilizar ainda mais a estrutura (já que é o único meio agindo no processo). É possível perceber, além disso, um formato essencialmente linear para todas as curvas, sendo que a redução do limite de resistência à tração oscilou de 33% até 41% menor para as amostras hidrogenadas por uma semana (58% menor para a amostra que foi ensaiada eletroquimicamente por duas semanas) e a deformação até a ruptura reduziu de 39% até 57% para as hidrogenadas por um período menor, chegando a 59% para a liga submetida a um tempo maior de tratamento eletrolítico. Nessa situação, a amostra pré-hidrogenada foi a que apresentou valores mais baixos de redução tanto do limite de resistência quanto da deformação na fratura, possivelmente devido ao fato de que a austenita retida sofre uma menor influência do hidrogênio em relação à matriz martensítica. Estudos relatam que tanto a martensita quanto os intermetálicos sofrem esse efeito negativo provocado pelo hidrogênio [9,55,57-62]. Esse fato ajuda a explicar porque entre as amostras que não haviam sido pré-hidrogenadas aquela que recebeu um teor menor de boro apresentou os melhores resultados em relação ao contato com hidrogênio. Já as amostras com 0,7%B e 1%B tiveram resultados bem semelhantes em relação ao agente causador da fragilização. A Tabela 6.6 mostra um resumo das propriedades que podem ser extraídas das curvas de tensão x deformação.



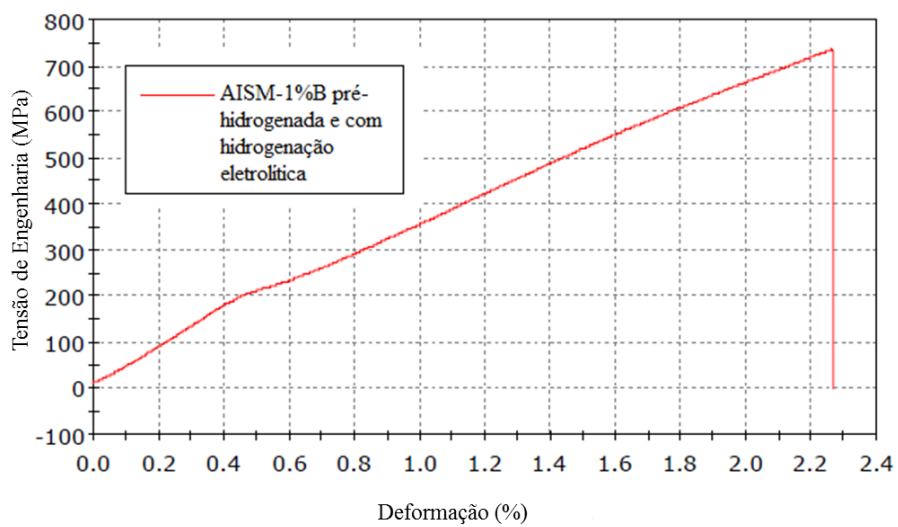
(a)



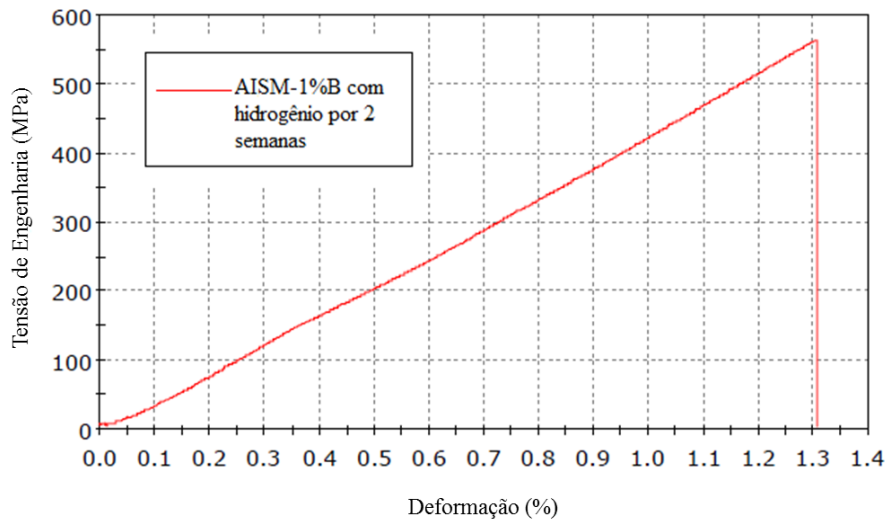
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 6.13 Curvas de tração dos aços inoxidáveis supermartensíticos com diferentes teores de boro e hidrogenadas por via eletrolítica (a) AISM-0,3%B, (b) AISM-0,7%B, (c) AISM-1%B, (d) AISM-1%B (pré-hidrogenada) e (e) AISM-1%B (hidrogenada por duas semanas).

Tabela 6.6 Dados relativos aos ensaios de tração dos depósitos hidrogenados por via eletrolítica.

	Limite de resistência (MPa)	Decréscimo do LRT relativo à amostra sem H (%)	Deformação até a ruptura (%)	Decréscimo da deformação relativo à amostra sem H (%)
AISM-0,3%B	781,5	35%	1,7	44%
AISM-0,7%B	812,7	41%	1,6	57%
AISM-1%B	813,3	40%	1,6	51%
AISM-1%B (pré-hidrogenada)	734,8	33%	2,3	39%
AISM-1%B (hidrogenada por 2 semanas)	563,1	58%	1,3	59%

6.7 Medidas do teor de hidrogênio

A Tabela 6.7 mostra os teores de hidrogênio encontrados utilizando o equipamento ONH836 da marca LECO.

Tabela 6.7 Teores de hidrogênio medidos para os depósitos após a hidrogenação eletrolítica.

	Teor de hidrogênio (ppm)
AISM-0,3%B	10 ppm
AISM-0,7%B	17 ppm
AISM-1%B	18 ppm
AISM-1%B (pré-hidrogenada e com hidrogenação eletrolítica)	12 ppm

Os dados da tabela mostram que os teores de hidrogênio tendem a se situar acima de valores de 10 ppm, quando hidrogenadas por eletrólise no período de 168 horas. Vale lembrar que esses valores são muito dependentes do momento da medição, já que uma ligeira variação de tempo pode influir nas análises, pois o hidrogênio por apresentar baixo peso atômico difunde-se rapidamente. Dessa forma, todos esses resultados apresentam valores inferiores de hidrogênio em relação à quantidade presente no momento do ensaio de tração. Estima-se, dessa forma, que a quantidade de hidrogênio no momento do teste de tração ultrapasse os 20 ppm para todos os depósitos, pois tal ensaio foi realizado imediatamente após a hidrogenação eletrolítica pelo período pré-determinado. Em relação à amostra que ficou por um período relativo a duas semanas, a medida não foi realizada, porém é possível estimar que o resultado seja consideravelmente superior, já que os efeitos da fragilização são bastante evidentes, como será abordado posteriormente.

Considerando a tentativa de pré-hidrogenação, ela chegou a ser considerada e posteriormente descartada, pois os valores chegaram a 9 ppm, quantidade insuficiente para gerar fragilização, já que partindo-se dos depósitos obtidos, os corpos de prova ainda seriam usinados, o que causaria

uma perda de hidrogênio no processo. Vale lembrar ainda que testes para as amostras (após a conformação por spray) revelaram uma quantidade de hidrogênio no máximo de 3 ppm (quantidade já advinda do próprio processamento), provando que o processo eletrolítico é eficaz para o intuito desse trabalho.

6.8 Caracterização das superfícies de fratura

Para analisarmos o comportamento do boro e do hidrogênio nos depósitos estudados é necessário primeiramente avaliar a microestrutura do aço inoxidável supermartensítico utilizado como base após o ensaio de tração. A Figura 6.14 mostra imagens obtidas através de MEV referentes ao VSM 13 A.

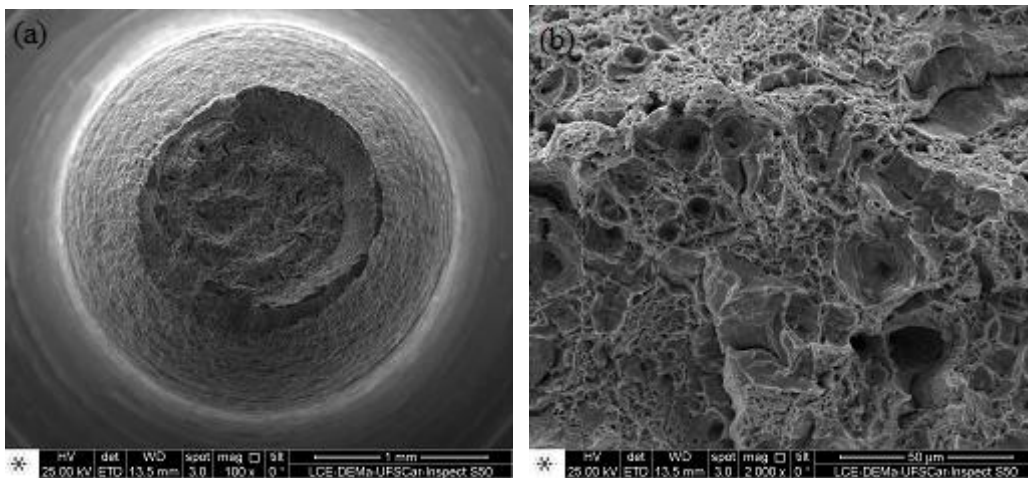
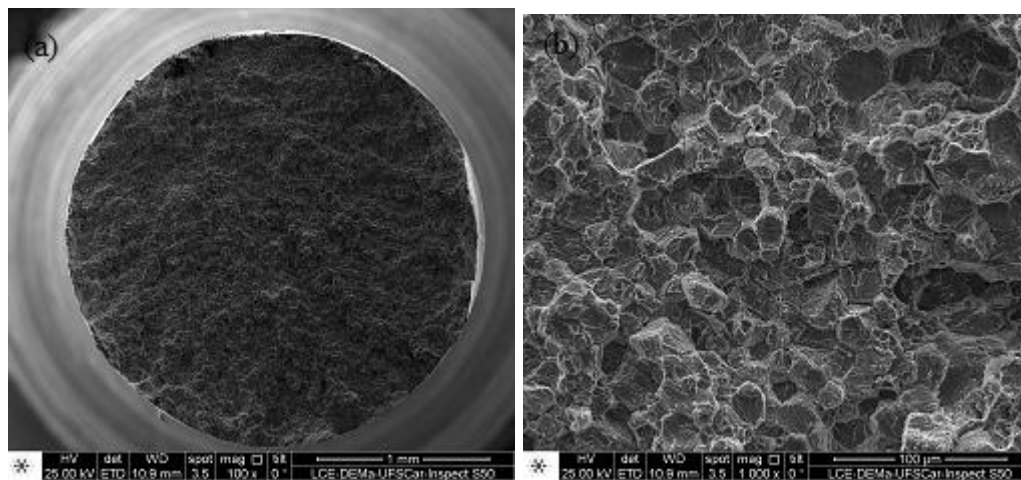


Figura 6.14 Imagens de MEV referentes ao aço inoxidável supermartensítico utilizado como base para a obtenção dos depósitos com boro: (a) baixo aumento mostrando estricção do corpo de prova; (b) presença de *dimples*, característica de fratura dúctil.

É possível perceber na Figura 6.14 (a) que o corpo de prova sofreu uma estricção visível, mostrando que houve uma deformação plástica considerável e conseqüentemente uma fratura dúctil. A estrutura apresenta-se opaca e fibrosa, sendo que a deformação exibia uma direção consistente com o

carregamento. Já na Figura 6.14 (b) é possível perceber um mecanismo alveolar através da presença de “*dimples*” ou microvazios na estrutura. Nesse tipo de fratura é possível notar duas regiões: uma região central, denominada “taça” e uma região periférica, chamada “cone”, ou, por preferência, “zona de cisalhamento”. A presença de inclusões ou partículas de segunda fase que também podem ser percebidas na mesma figura agem como sítios de nucleação de microvazios que se expandem a fim de criar trincas perpendiculares à aplicação de tensão. O mesmo efeito pode ser notado no trabalho de Rezende [55] em que um aço inoxidável supermartensítico foi conformado pelo processo “Mannesmann” e submetido a um ensaio de tração, como mostrado na Figura 4.3.

Partindo dessa análise inicial, torna-se necessário analisar as superfícies de fratura referentes aos depósitos AISM-0,3%B, AISM-0,7%B e AISM-1%B sem uma hidrogenação prévia. As imagens referentes a esses depósitos podem ser vistas nas Figuras 6.15 até a 6.17.



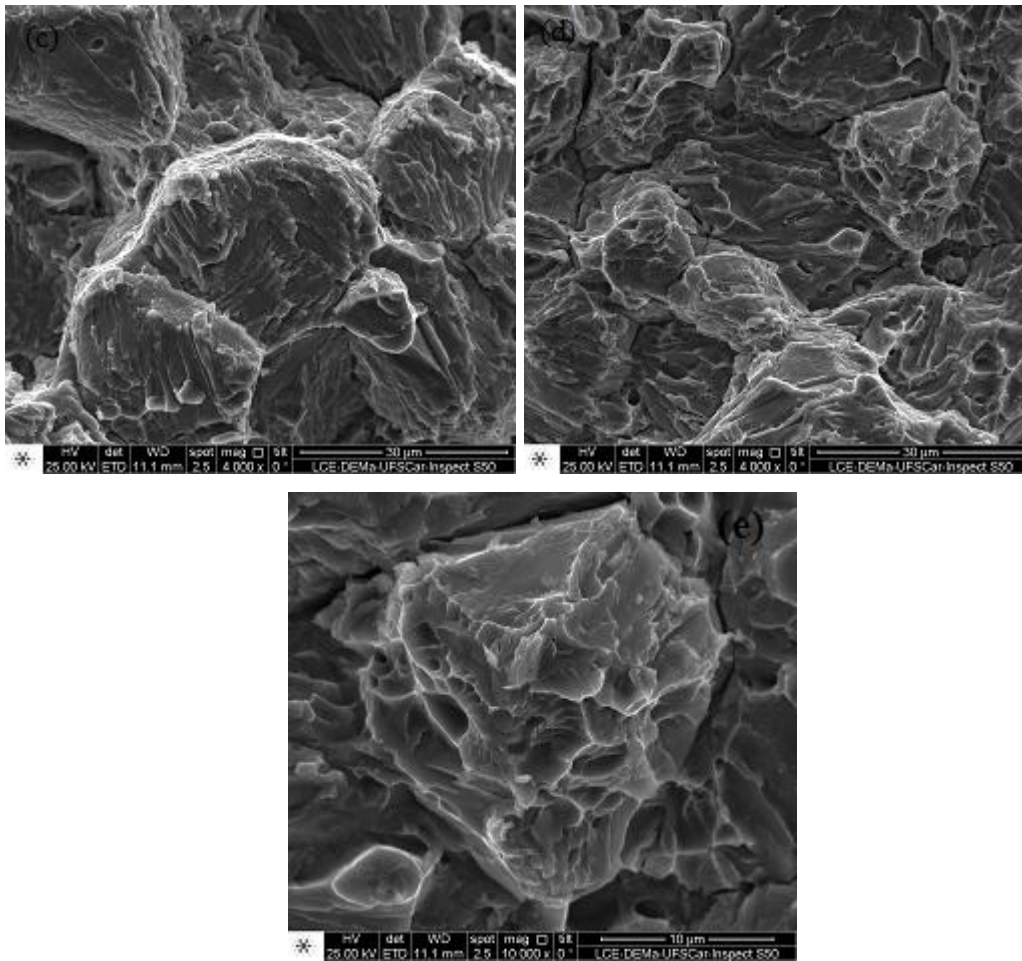
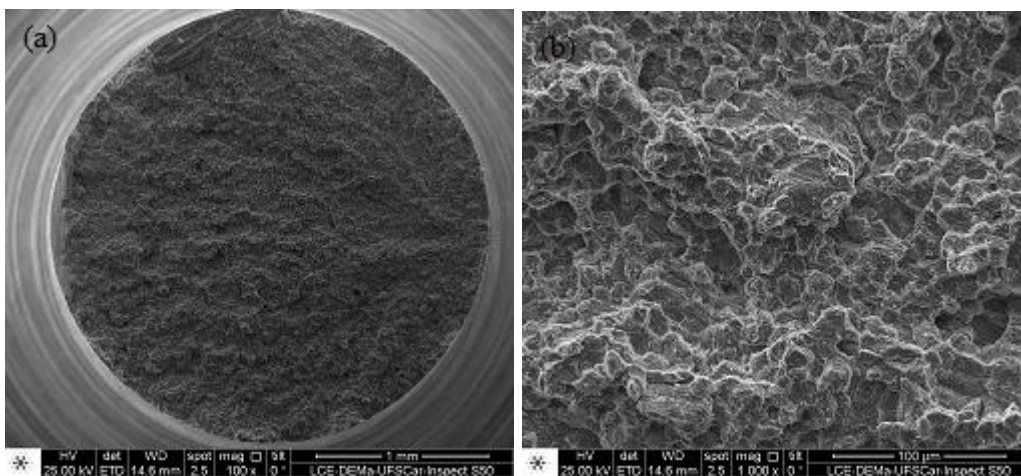


Figura 6.15 Imagens de MEV do depósito AISM-0,3%B (a) aumento de 100 X indicando ausência de estrição; (b) aumento de 1000 X; (c) e (d) aumento de 4000X e finalmente (e) aumento de 10000X.



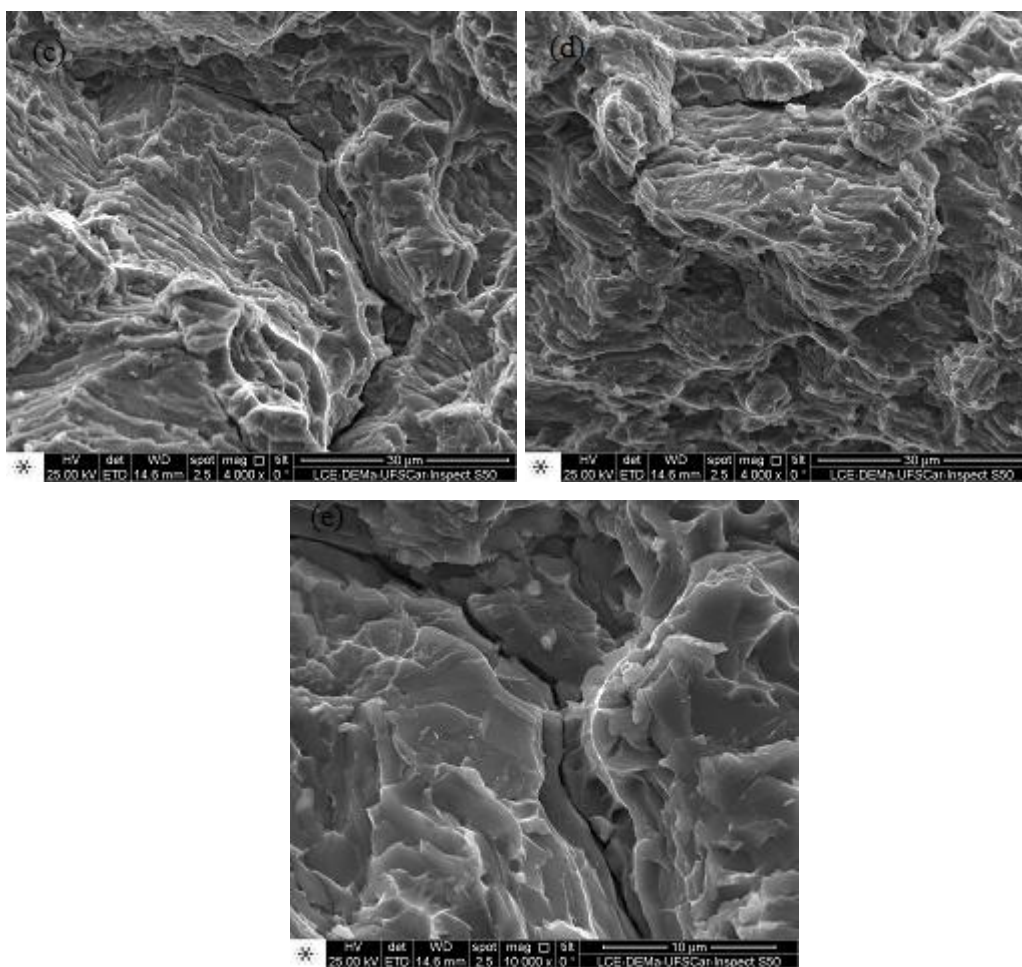
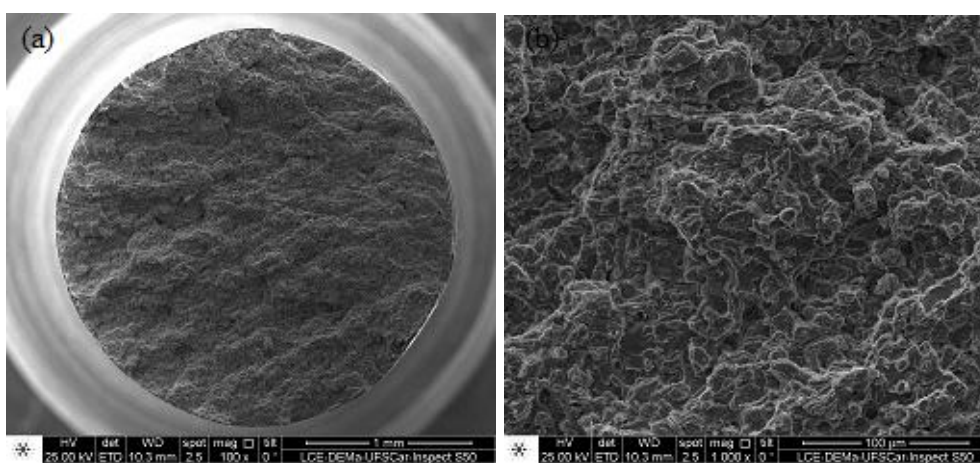


Figura 6.16 Imagens de MEV do depósito AISM-0,7%B (a) aumento de 100 X indicando ausência de estrição; (b) aumento de 1000 X; (c) e (d) aumento de 4000X e finalmente (e) aumento de 10000X.



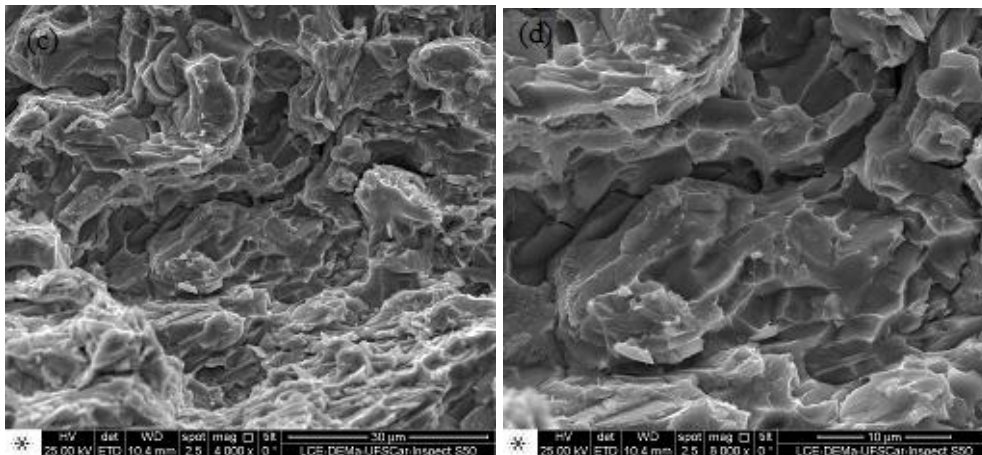


Figura 6.17 Imagens de MEV do depósito AISM-1%B (a) aumento de 100 X indicando ausência de estrição; (b) aumento de 1000 X; (c) aumento de 4000X e (d) aumento de 8000X.

É possível destacar, analisando essas imagens, que a fractografia muda completamente ao se conformar por spray e adicionar boro. Nas Figuras 6.15 (a), 6.16 (a) e 6.17 (a), observa-se praticamente uma ausência de deformação plástica e de “*dimples*”, fratura plana e uma textura grosseira, indicando que a adição de boro, com conseqüente formação do intermetálico do tipo M_2B já é responsável por fragilizar o material em todas as amostras. Isso fica evidente nos aumentos maiores, que são mostrados nas micrografias posteriores para as figuras citadas. Nota-se ainda a presença de facetas de clivagem nos aumentos de 1000x e indicativos de fratura intergranular nos aumentos de 4000, 8000 e 10000X, provando que possivelmente existe uma anomalia no comportamento do metal pelo aparecimento dos intermetálicos que revestem o contorno de grão, fato que fica evidente na Figura 6.18. Tais imagens foram obtidas ao se cortar as metades fraturadas por tração no sentido longitudinal, através de eletroerosão, em duas partes simétricas de cada um dos corpos de prova e prepará-las com o ataque químico (água régia) apropriado para revelar o contorno de grão. Pode-se notar que todas as amostras, mesmo na ausência de hidrogênio, fraturaram de maneira intergranular, mostrando que realmente os contornos de grão ricos em intermetálicos são a região mais frágil da estrutura e mais susceptível a sofrer a falha.

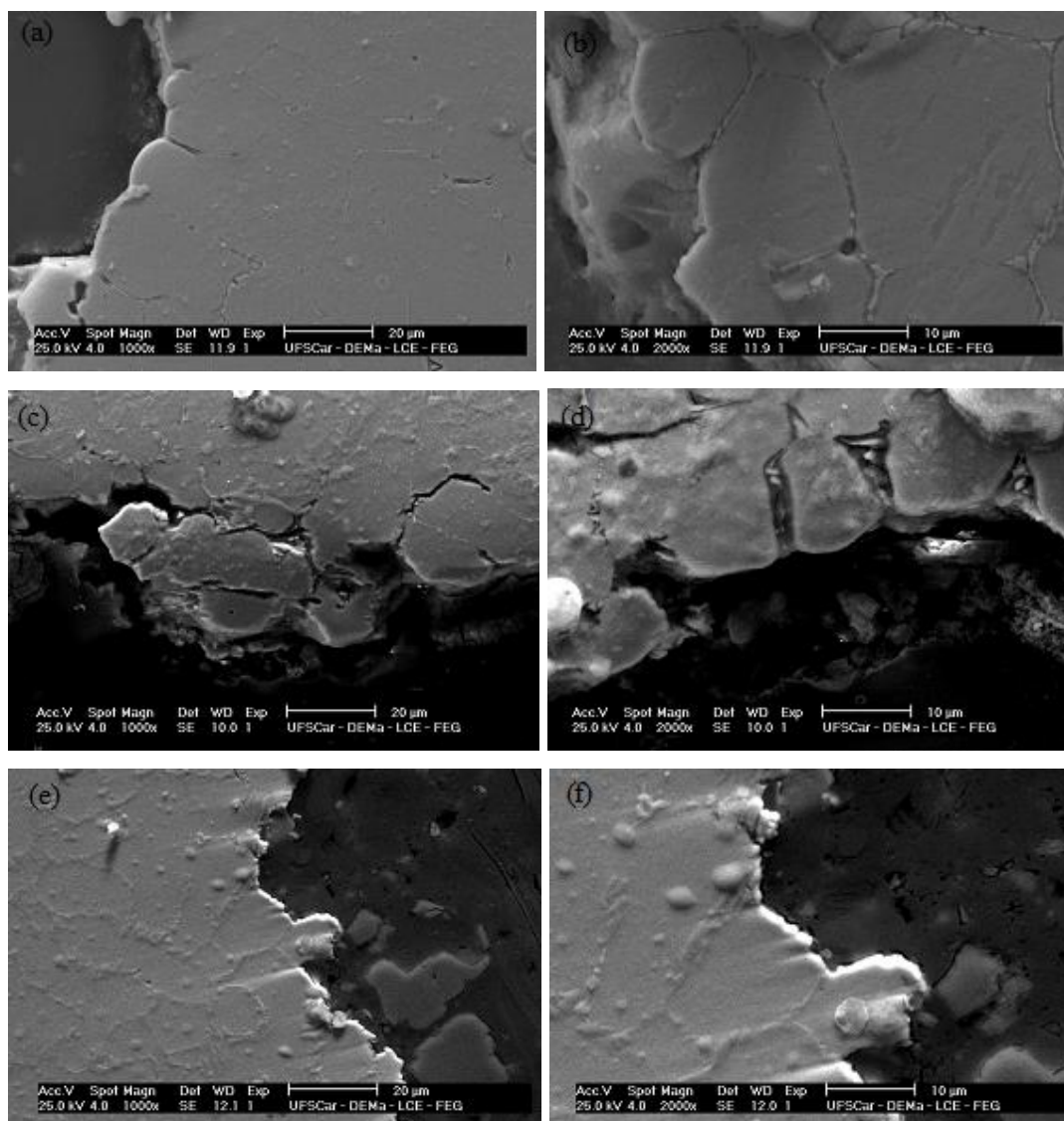


Figura 6.18 Imagens de MEV referentes às fraturas dos depósitos sem hidrogenação eletrolítica (a) e (b) AISM-0,3%B; (c) e (d) AISM-0,7%B; (e) e (f) AISM-1%B. Ataque: Água régia.

Um comportamento semelhante pode ser notado para a amostra pré-hidrogenada, mostrando que o efeito desse tratamento, apesar de mostrar uma queda em algumas propriedades mecânicas não muda muito a resposta em relação à fratura (pelo caráter microestrutural) como pode ser visto na Figura 6.19.

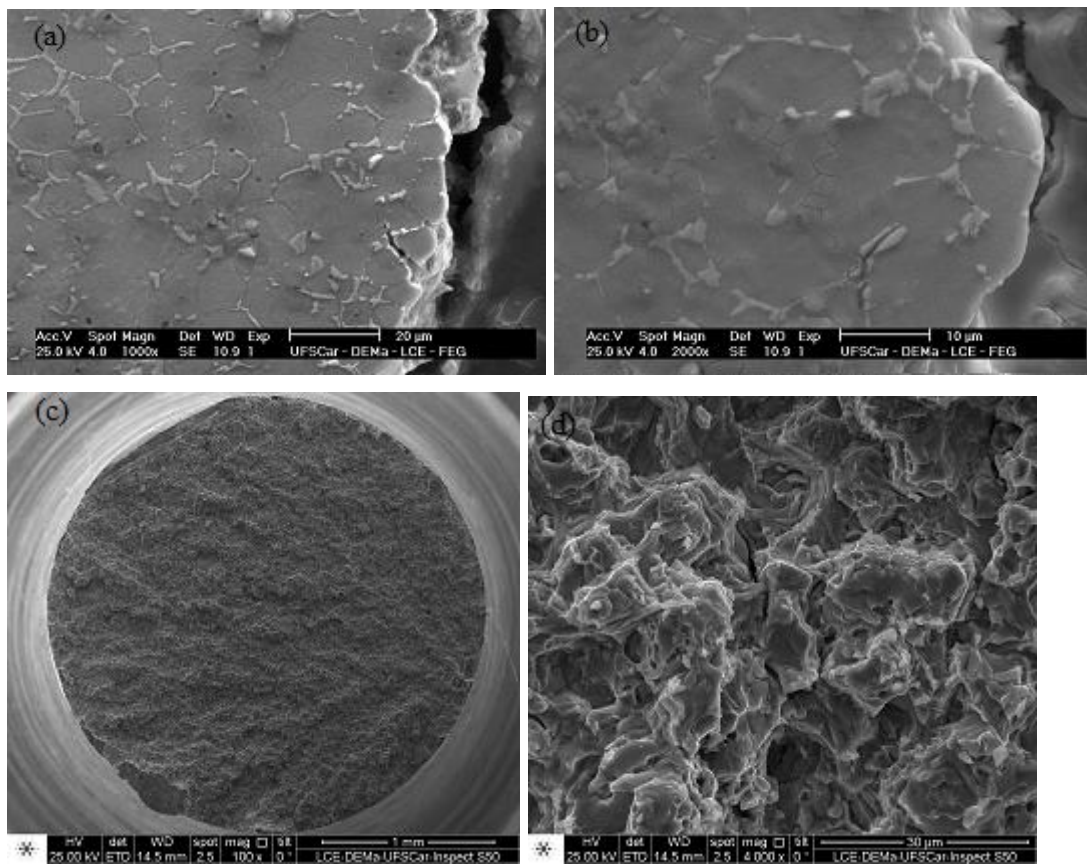


Figura 6.19 Imagens de MEV referentes à amostra AISM-1%B (pré-hidrogenada) (a) e (b) Micrografias do corte longitudinal do corpo de prova de tração, realizado por eletroerosão; (c) e (d) superfície de fratura do corpo de prova de tração.

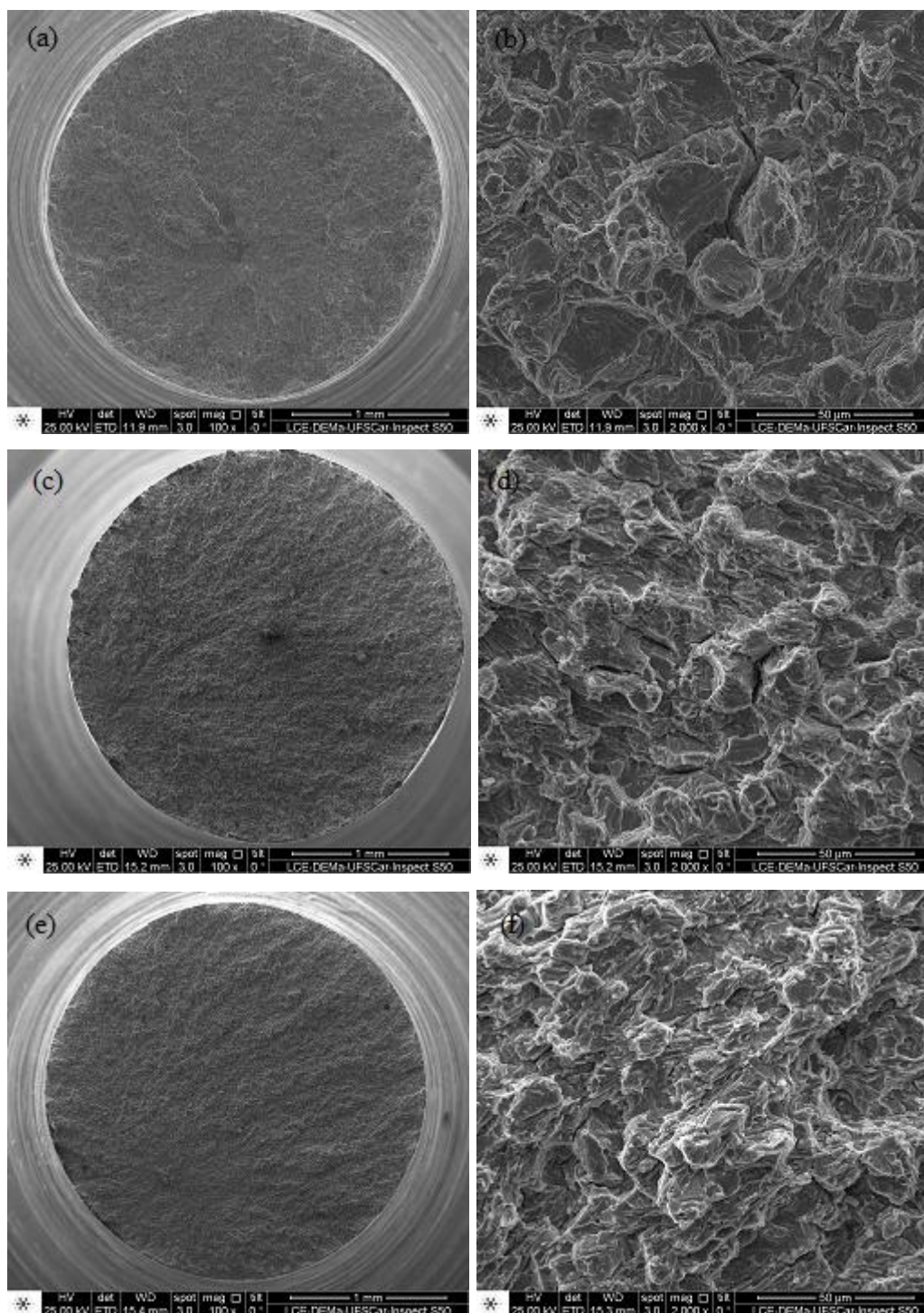
Na Figura 6.19(b) é possível perceber ainda regiões mais frágeis da matriz martensítica ao longo do comprimento útil e abaixo da superfície de fratura com pequenas microtrincas, indicando um efeito deletério também nessa região. Já nas 6.19 (c) e (d) é possível notar a ausência de estrição no corpo de prova e a presença de facetas de clivagem, juntamente com indício de fratura intergranular respectivamente.

Rezende [55] também estudou as amostras de AISM hidrogenadas durante 6 dias com a utilização de corrente de 43 mA/cm^2 e os resultados da superfície de fratura foram mostrados na Figura 4.4 para efeito de comparação.

Observou-se a partir das imagens indícios de fratura frágil em toda a amostra, como a presença de inclusões, que incrementam a susceptibilidade à

fragilização por hidrogênio, já que este se situa de preferência ao redor das inclusões, provendo fratura por clivagem ou quase-clivagem, caso da Figura 4.4 (b) e (d), além da baixa deformação e estrição do corpo de prova.

Já a Figura 6.20 mostra as superfícies de fratura após ensaios de tração dos depósitos AISM-0,3%B, AISM-0,7%B, AISM-1%B e AISM-1%B (pré-hidrogenada) submetidas à hidrogenação eletrolítica.



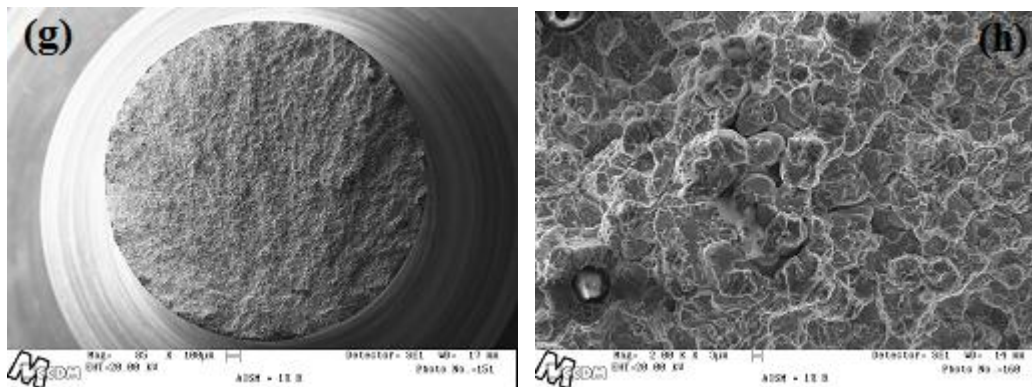
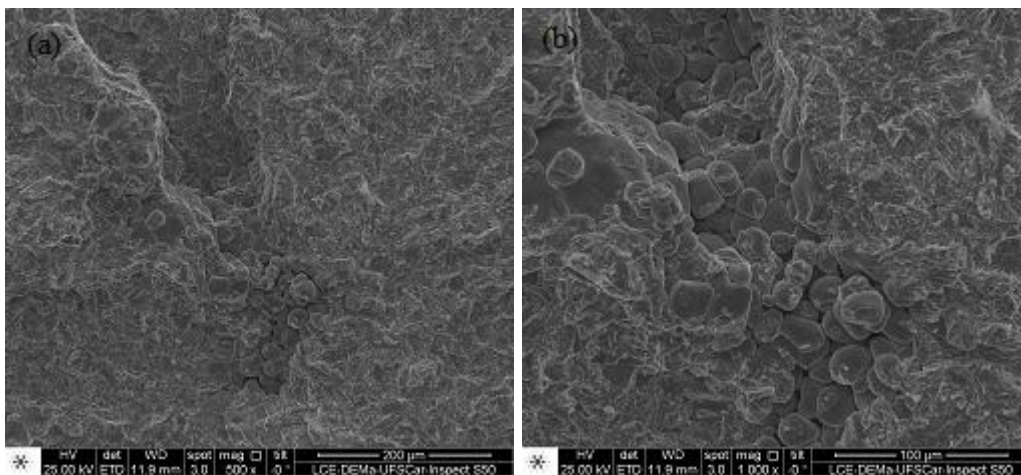


Figura 6.20 Fractografia referente aos depósitos pós-hidrogenação eletrolítica (a) e (b) AISM-0,3%B; (c) e (d) AISM-0,7%B; (e) e (f) AISM-1%B; (g) e (h) AISM-1%B (pré-hidrogenada).

É possível perceber indícios de fratura frágil em todas as amostras. Nesses casos, as facetas de clivagem ou quase-clivagem estão mais evidentes, sendo possível observar em certas imagens como na Figura 6.20 (h), algumas inclusões, onde o hidrogênio se localiza preferencialmente provocando a fratura de forma frágil. Na amostra com 0,3%B, vemos uma estrutura bem frágil com uma propagação de trinca na região central, indicando um desnível nessa situação, possivelmente ocasionado por planos de clivagem, como é possível perceber na Figura 6.21(a), (b) e (c), algo que não ocorre nas amostras sem hidrogênio.



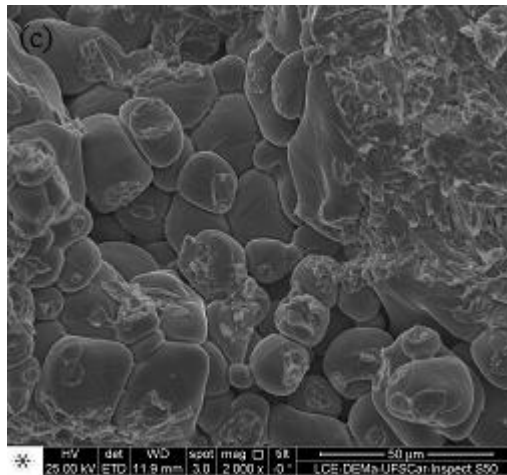


Figura 6.21 Imagens de MEV indicando fragilização na amostra AISM-0,3%B com diferentes aumentos.

Uma análise mais detalhada pode ser vista através das amostras referentes aos depósitos obtidas pelo corte por eletroerosão longitudinal, onde é possível perceber os contornos de grãos, presentes na Figura 6.22.

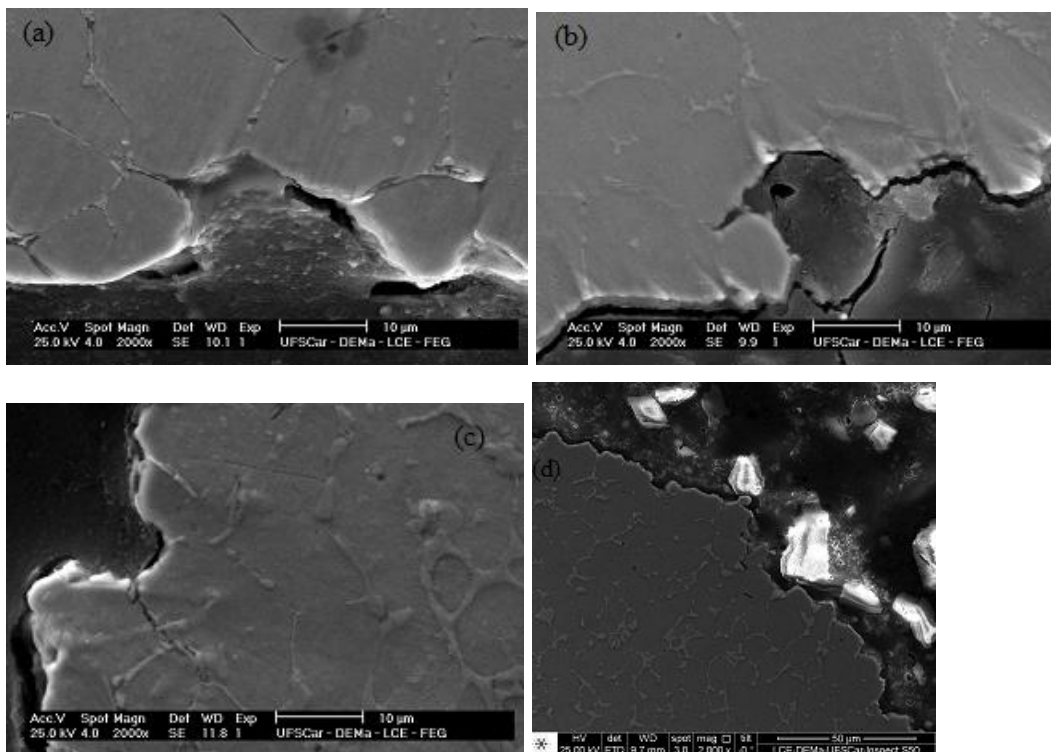


Figura 6.22 Imagens de MEV enfatizando a fratura intergranular dos corpos de prova de tração hidrogenados obtidos através dos depósitos: (a) AISM-0,3%B; (b) AISM-0,7%B; (c) AISM-1%B; (d) AISM-1%B (pré-hidrogenada).

As micrografias mostram uma fratura tipicamente intergranular, assim como as obtidas pelas amostras sem hidrogenação. Porém, para as amostras hidrogenadas em específico, é possível encontrar regiões que apresentam trincas secundárias ou até mesmo fratura intergranular nas localidades abaixo da superfície de fratura e ao longo do comprimento útil do corpo de prova, o que pode ser visto na Figura 6.23.

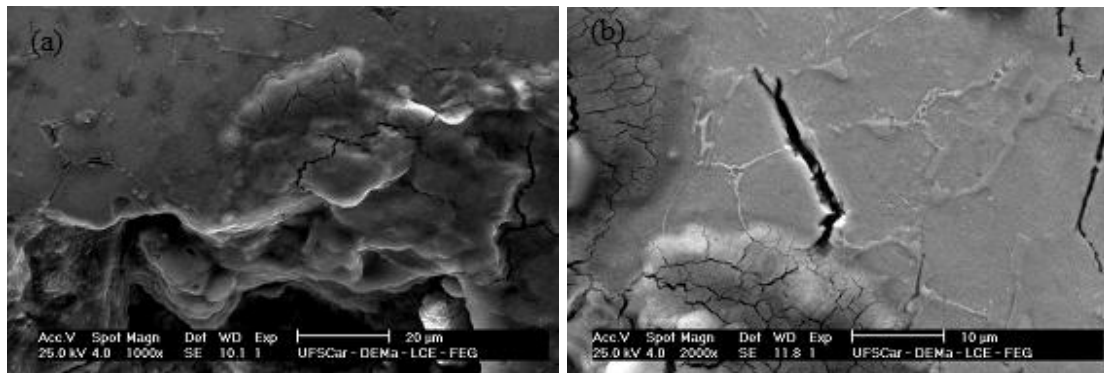
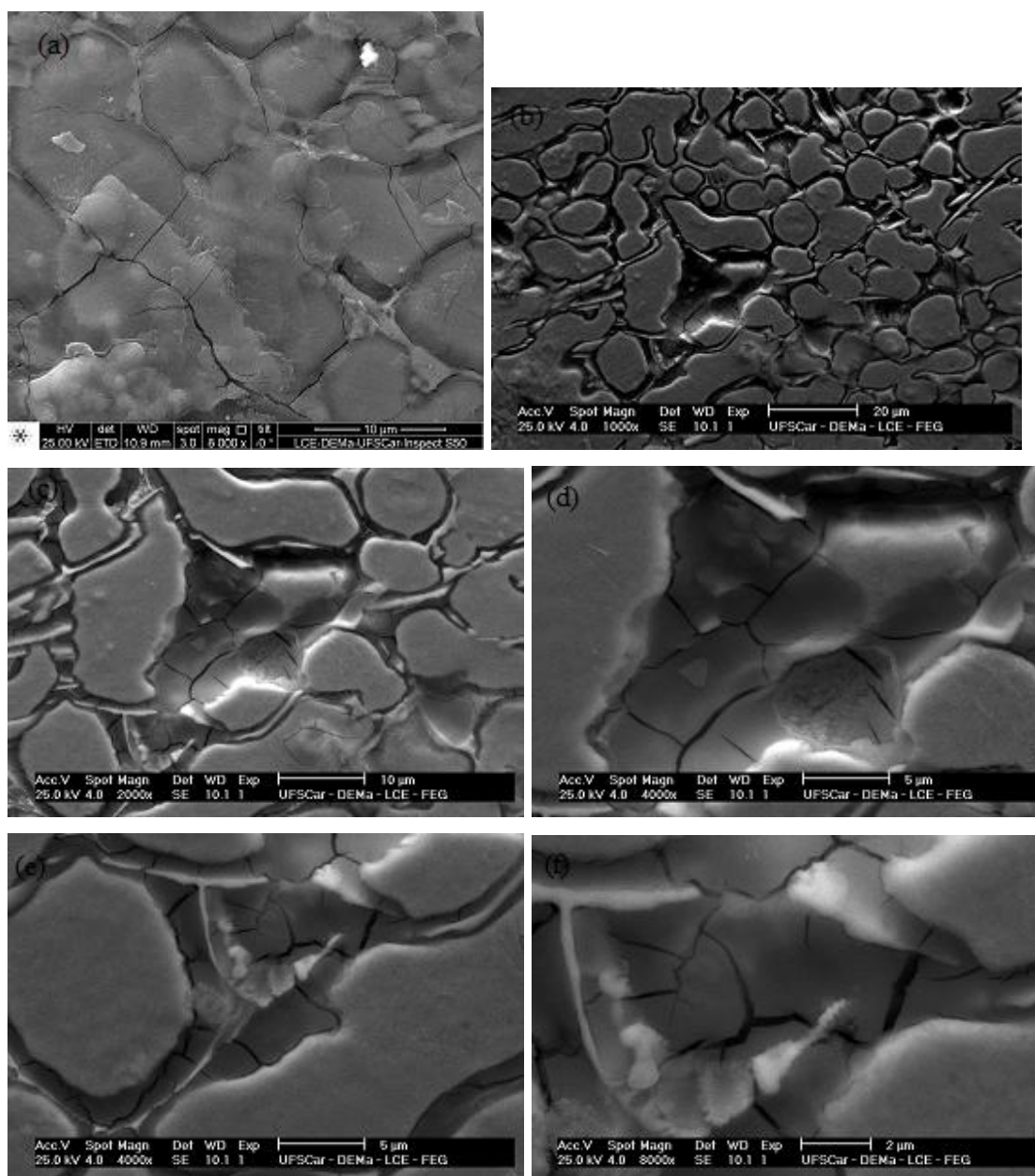


Figura 6.23 Fractografias das amostras de (a) AISM-0,3%B e (b) AISM-1%B, enfatizando trincas secundárias e fraturas intergranulares ao longo do comprimento útil do corpo de prova.

Por fim, a alteração maior presente nos corpos de prova está relacionada à liga de AISM-1%B que foi submetida por duas semanas à hidrogenação eletrolítica. Nesse caso a estrutura é totalmente fragilizada, gerando além das fraturas intergranulares e clivagem, fraturas secundárias que avançam para o interior do grão, provando que tanto os intermetálicos, como a matriz martensítica sofrem o efeito da fragilização, porém preferencialmente a fratura se inicia nos contornos de grão por essa região ser mais frágil que a região martensítica. Estudos recentes mostram essa fragilização dos intermetálicos por hidrogênio, principalmente em intermetálicos a base de Al (os quais apresentam comportamento semelhante aos boretos). Tais estudos mostram a influência do hidrogênio na redução do módulo de Young em acordo com o que é estabelecido pela teoria da decoesão, já que para alguns autores, os átomos de hidrogênio de soluto ocupam os sítios intersticiais tetraedrais e decrescem a forças coesivas entre os átomos de ferro nas ligas de aço (formação dos intermetálicos Fe_3Al) [57-62]. Esse fato torna a fratura

intergranular mais susceptível quando esses intermetálicos tendem a ocupar os contornos de grão. A Figura 6.24 mostra várias imagens referentes ao AISI-1%B hidrogenado por duas semanas, explicitando a fragilização já anunciada e justificando as baixas propriedades mecânicas obtidas por essa liga.



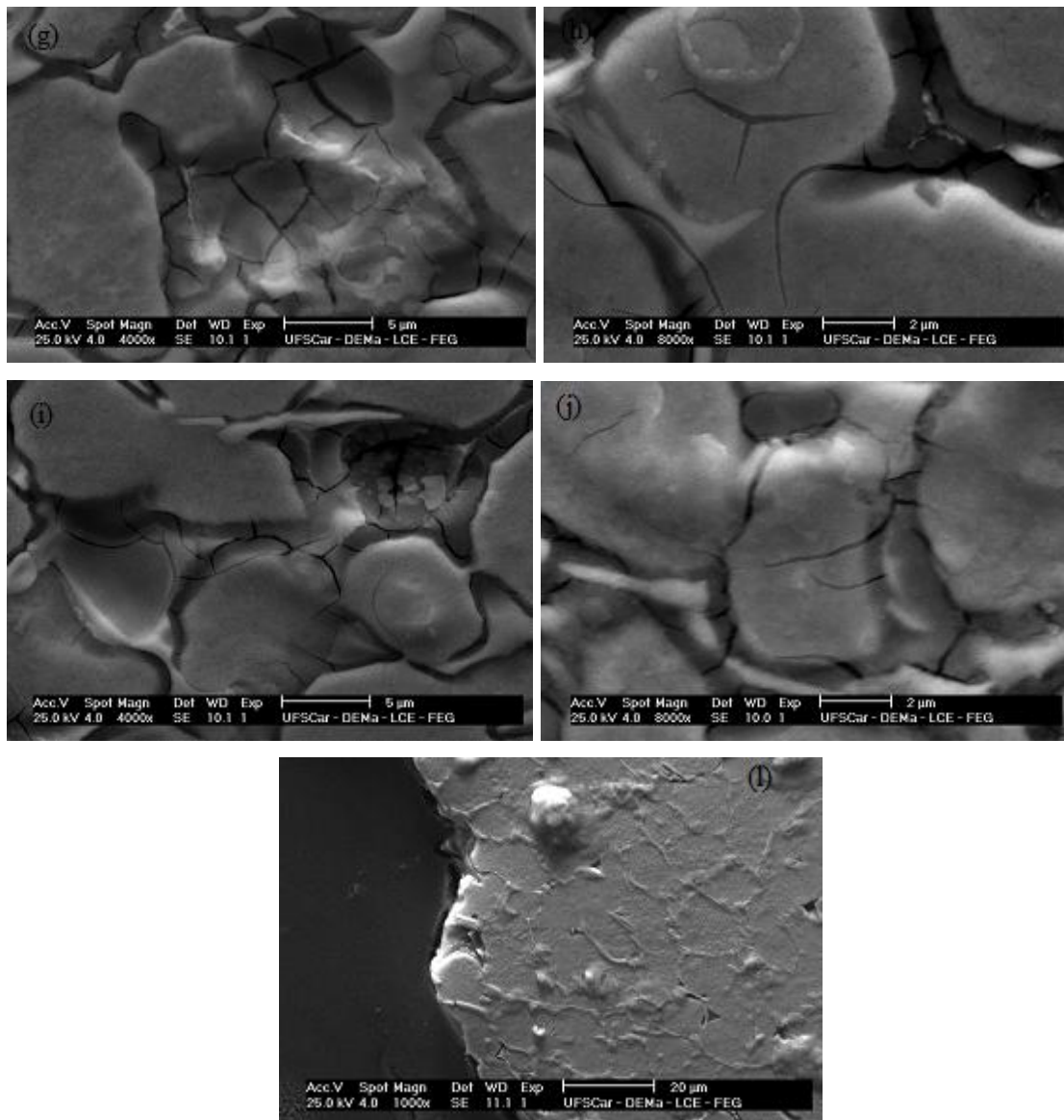


Figura 6.24 Imagens de MEV referentes à amostra de AISM-1%B hidrogenada por duas semanas em diferentes regiões e aumentos.

As imagens da Figura 6.24 (a-j) enfatizam além das fraturas intergranulares, a presença de trincas secundárias. Trata-se de uma estrutura profundamente frágil e a atuação do hidrogênio se torna evidente. Já a última imagem (Figura 6.24 (l)) ilustra a característica tipicamente intergranular da superfície de fratura.

Micrografias da região da superfície de fratura, assim como obtida após o ensaio de tração também foram feitas e são ilustradas na Figura 6.25.

Nessas imagens é possível perceber a ausência de estrição no corpo de prova, além da presença das facetas de clivagem.

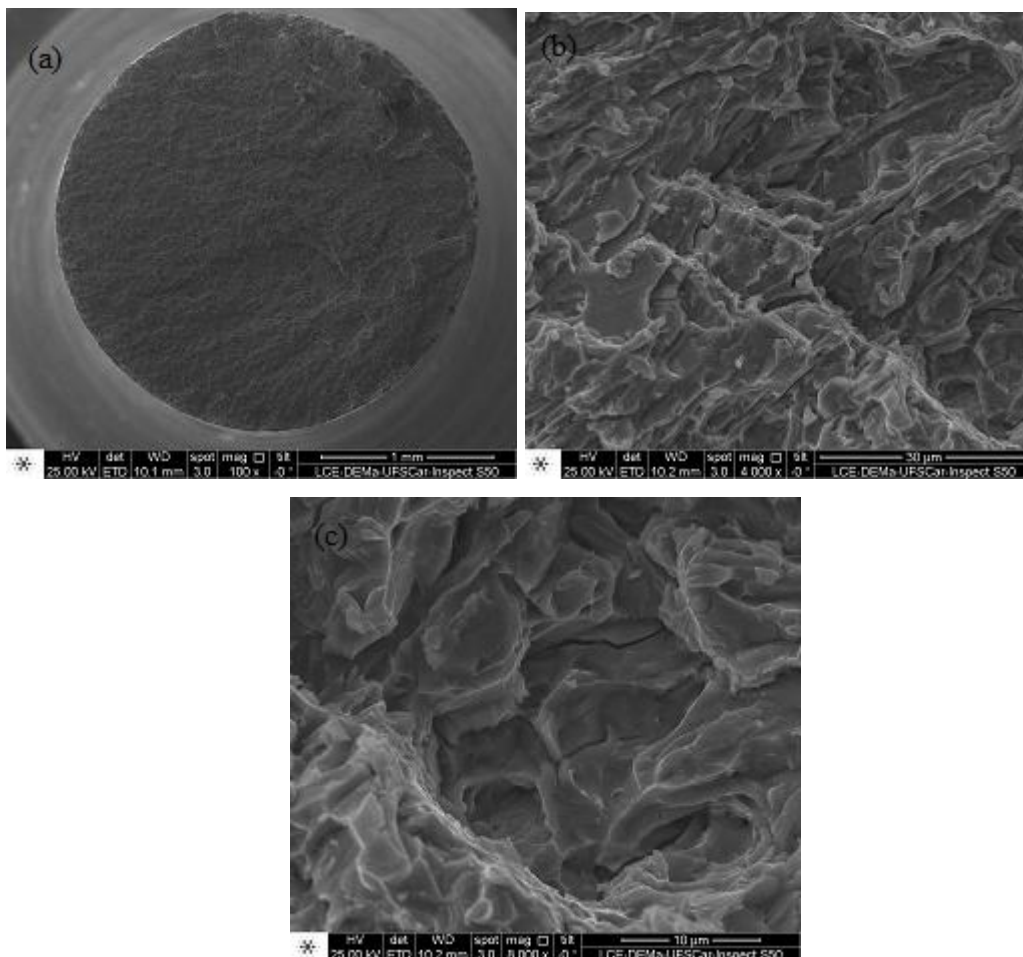


Figura 6.25 Fractografia da amostra de AISM-1%B hidrogenada por via eletrolítica durante duas semanas: (a) baixo aumento, enfatizando a ausência de estrição considerável no corpo de prova; (b) e (c) presença de características frágeis como clivagem e indício de fratura intergranular.

7 CONCLUSÕES

Partindo-se dos dados obtidos e da discussão encaminhada ao longo do trabalho é possível chegar às seguintes conclusões:

- O ensaio de hidrogenação eletrolítica utilizado no desenvolvimento desse projeto é a maneira mais eficiente de se introduzir hidrogênio na forma atômica em ligas a base de ferro, quando comparado à hidrogenação durante o processo de fusão para preparação dos depósitos conformados por spray.
- A fragilização por hidrogênio mostrou um efeito maior em relação à microestrutura com tempos superiores a 168 horas, fazendo com que a amostra de AISM-1%B apresentasse uma redução acima de 55% em suas propriedades mecânicas estudadas, quais sejam o limite de resistência à tração e a deformação até a ruptura.
- A adição de boro ao aço supermartensítico, através de processo de conformação por spray, é responsável por aumentar o limite de resistência à tração e levar a uma grande queda na ductilidade. Dessa forma, o hidrogênio é apenas um intensificador nesse processo, fazendo que a sua introdução reduza consideravelmente as duas propriedades mecânicas citadas.
- É possível perceber nos depósitos com diferentes teores de boro, com e sem hidrogênio, características de fratura frágil tanto intergranular quanto clivagem ou quase-clivagem e ausência total de *dimples* ou microvazios.
- O limite de resistência à tração dos depósitos AISM-0,7%B e AISM-1%B são bastante parecidos e maiores que o depósito AISM-0,3%B, já que os dois primeiros apresentam tamanhos de grãos bem próximos e consideravelmente menores que o último.
- Tanto a matriz martensítica quanto os intermetálicos sofrem o efeito da fragilização por hidrogênio, sendo que a fragilidade maior dos boretos do tipo M_2B com a sua concentração ao longo dos contornos de grão tende a tornar a fratura preferencialmente intergranular. Após a fragilização dessa região, é possível o surgimento de trincas

secundárias que avançam ao longo da matriz martensítica, comprovando a teoria de trabalhos que sugerem tanto a fragilização de intermetálicos quanto a da martensita quando submetidos ao hidrogênio.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o trincamento induzido por hidrogênio em outras classes de aços inoxidáveis, quais sejam ferríticos, austeníticos, martensíticos e duplex com e sem a adição de boro de modo a encontrar o material que tenha mais resistência a esse tipo de fragilização.
- Tentar estimar o coeficiente de difusão no aço inoxidável supermartensítico com e sem adição de boro através do experimento de Devanathan, com o intuito de se estimar qual a espessura que o tubo deve ter, principalmente em tubos bi-camadas, para que o hidrogênio não chegue até a região que apresente aço com diferentes teores de boro ou até mesmo para tentar supor a vida útil dos tubos.
- Realizar outros ensaios mecânicos com a presença de hidrogênio, quais sejam impacto, fadiga e flexão.
- Desenvolver um projeto para a criação de um equipamento que realize a chamada “*step loading technique*”, baseado na norma ASTM F1624, específico para avaliar fragilização por hidrogênio.
- Estudar a resistência à corrosão e a influência dos boretos gerados em relação à mesma, referentes aos aços inoxidáveis supermartensíticos trabalhados nesse projeto.
- Estudar outros métodos de aplicação do aço inoxidável supermartensítico modificado com boro.
- Avaliar a influência da adição de outros elementos de liga além do boro, como alumínio ou titânio na formação de intermetálicos, bem como seus comportamentos relativos ao desgaste e ao trincamento induzido por hidrogênio.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] OLIVEIRA, S.P.; MIRANDA, P. E. V. Concentração crítica de hidrogênio para a fragilização pelo hidrogênio em aços. **Revista Matéria**, v.5, n.1, p. 1-14, 2001.
- [2] ZEPON, G. **Desenvolvimento do aço inoxidável supermartensítico resistente ao desgaste por conformação por spray para aplicação em “risers”**. 96 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.
- [3] SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. 3 ed. São Paulo: Editora Blucher, 2010. 646 p.
- [4] SOUZA, S. A. **Composição química dos aços**. 1. ed. São Paulo: Editora Edgar Blucher, 1989. 134 p.
- [5] NORSOK STANDARD. M-630: materials data sheet for piping. Noruega, 2004. 10p.
- [6] WINDEN, H.; TOUSSAINT, P. Past, present and future of weldable supermartensitic alloys. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS, 2002, Bélgica. **Proceedings...** Bélgica: Belgian Welding Institute and Fabrique de Fer, 2002. p. 232–240.
- [7] CARROUGE, D. **Transformations in supermartensitic stainless steels**. 185 p. Tese (PhD) – University of Cambridge, England, 2002.
- [8] KONDO, K. et al. Alloy design of super 13Cr martensitic stainless steel (Development of super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe-1). In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS, 2002, Bélgica. **Proceedings...** Bélgica: Belgian Welding Institute and Fabrique de Fer, 1999. p. 11-18.
- [9] DIAS, G. P. **Avaliação da tenacidade à fratura de um aço inoxidável supermartensítico submetido à proteção catódica em água do mar**. 103 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- [10] KUSHIBA, T.; KUDO, T. **Corrosion Engineering** 41, p. 799-899, 1992.
- [11] DUFRANE, J. J. Metallurgical basis for the development of weldable martensitic stainless steels. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS,

2002, Bélgica. **Proceedings...** Bélgica: Belgian Welding Institute and Fabrique de Fer, 1999. p. 19–24.

[12] OLDEN, V.; THAULOW, C.; JOHNSEN, R. **Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels.** *Materials and design*, v. 29, p. 1934-1948, 2008.

[13] DELEU, E.; DHOOGHE, A.; DUFRANE, J. J. Weldability and hot deformability of different supermartensitic stainless steel grades by weld simulation testing. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS, 2002, Bélgica. **Proceedings...** Bélgica: Belgian Welding Institute and Fabrique de Fer, 1999. p. 232-240.

[14] UEDA, M. et al. Corrosion Performance of Super 13Cr martensitic stainless steel (Development of super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe-3). In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS, 2002, Bélgica. **Proceedings...** Bélgica: Belgian Welding Institute and Fabrique de Fer, 1999. p. 346-352.

[15] BONAVINA, L. F. **Conformação por spray da liga formadora de fase amorfa Fe66B30Nb4.** 163 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

[16] AFONSO, C. R. M. **Conformação por spray de ligas amorfizáveis a base de ferro com característica de magnetos moles.** 164 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

[17] LAVERNIA, E. J., WU, Y. **Spray atomization and deposition**, England: Editora John Wiley & Sons, 1996. 627p.

[18] KIMINAMI, C. S., CASTRO, W. B., OLIVEIRA, M. F. **Introdução aos processos de fabricação de produtos metálicos**, São Paulo: Editora Blucher, 2013. 235p.

[19] GRANT, P. S. Spray forming. **Progress in Materials Science**, v. 39, n. 4-5, p. 497-545.

[20] CÁCERES, J. A. S. **Modelagem matemática da etapa de deposição do processo de conformação por spray para a liga Fe-6%Si.** 114 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1998.

- [21] GENTIL, V. **Corrosão**. 6 ed. Rio de Janeiro: Editora Livros Técnicos e Científicos, 2012. 360p.
- [22] ASM Handbook Committee. **Failure analysis and prevention**. V. 11. Estados Unidos da América: ASM International, 2002. 2909p.
- [23] JAMBO, H. C. M., FÓFANO, S. **Corrosão: fundamentos, monitoração e controle – edição revisada**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna, 2008. 372 p.
- [24] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G148-97: Standard practice for evaluation of hydrogen uptake, permeation, and transport in metals by and electrochemical technique. Philadelphia, 2011. 10p.
- [25] DEVANATHAN, H. A. V.; STACHURSKI, Z. **A technique for the evaluation of hydrogen embrittlement characteristics of electroplating bathe**, Journal of the electrochemical society, v. 10, n. 8, p. 886-890, 1963.
- [26] DEVANATHAN, H. A. V.; STACHURSKI, Z. **The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium**, Proceedings of the royal society, v. 270, n. 1340, p. 90-102, 1962.
- [27] CRAIEVICH, A. F. et al. **Gases em metais e ligas: fundamentos e aplicações na engenharia**. In: MIRANDA, P. E. V., RODRIGUES, J. A. Rio de Janeiro: EDC, 1994. 481p.
- [28] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. STP 962: Hydrogen embrittlement: prevention and control, Philadelphia, 1988. 8p.
- [29] ASM Handbook Committee. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. v. 13. Estados Unidos da América: ASM International, 1992. 3455p.
- [30] FONTANA, M. G.; GREENE, N. B. **Corrosion engineering**. In: Materials Science and engineering series. New York: McGraw-Hill Book Company, 1978. 576p.
- [31] ASM Handbook Committee. **Fractography**. v. 12. Estados Unidos da América: ASM International, 1987. 857p.

- [32] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. STP-543: Hydrogen embrittlement testing, Los Angeles, 1974. 8p.
- [33] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. B839 – 04: Standard test method for residual embrittlement in metallic coated, externally threaded articles, fasteners, and rod—inclined wedge method, 2009. 4p.
- [34] REVIE, R. W. **Uhlig`s corrosion handbook**. 3 ed. Canadá: John Wiley & Sons, 2011. 1253 p.
- [35] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G129 – 00: Standard practice for slow strain rate testing to evaluate the susceptibility of metallic materials to environmentally assisted cracking, 2013. 7p.
- [36] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API – 571: Damage mechanisms affecting fixed equipment in the refining industry, Washington, 2011. 372p.
- [37] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API – 581: risk based inspection technology, Washington, 2008. 654p.
- [38] BURK, J. D. Hydrogen-Induced cracking in surface production systems: mechanism, inspection, repair, and prevention. **SPE Production & Facilities**, p. 49-53, 1996.
- [39] SHUYLER, R.L. Hydrogen blistering steel in anhydrous hydrofluoric acid. **Corrosion 79**, Paper 8, Atlanta, 1979.
- [40] MERRICK, R. D. Refinery experiences with cracking in wet H₂S environments. **Materials performance**, p. 30-36, 1988.
- [41] BEACHEM, C. D. A new model for hydrogen assisted cracking (hydrogen-embrittlement). **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 3, n. 2, p. 437-451, 1972.
- [42] ZAPFFE, C.A., SIMS, C. E. Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 145, p. 225-261, 1941.
- [43] ZAPFFE, C. A.; SIMS, C. E. Hydrogen flakes and schatters cracks. **Metals and Alloys**, v.11, n. 5, p. 145-151, 1940.
- [44] ROSADO, D. B. **Comparação do efeito da fragilização por hidrogênio em aços com resistência à tração acima de 1000 MPa**. 92 p. Dissertação

(Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

[45] ORIANI, R. A. A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steel. **Berichte der Bunsen Gesellschaft**, v. 76, n. 8, p. 848-857, 1972.

[46] ANDERSON, T. L. **Fracture Mechanics: fundamentals and applications**. 3 ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005. 630p.

[47] HIRTH, J. P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.11, n.6, p. 861-890, 1980.

[48] PRESSOUYRE, G. M. A classification of hydrogen traps in steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 10, n. 10, p. 1571-1603, 1979.

[49] PRESSOUYRE, G. M, BERNSTEIN, I. M. An example of effect of hydrogen trapping and hydrogen embrittlement. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 12, n. 5, p. 835-844, 1981.

[50] SMIRNOV, L. I. Effect of interaction of dissolved hydrogen atoms upon metals strength and plasticity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 22, p. 299-302, 1997.

[51] WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão. 1 ed.** São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013. 166p.

[52] NACE Standard TM0284. Evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen induced cracking. Houston, TX: NACE, 2003.

[53] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: G65-04. Standard test method for measuring abrasion using the dry sand/rubber wheel apparatus, 2010. 12p.

[54] BERALDO, L.G. **Avaliação da resistência ao desgaste de aços inoxidáveis conformados por spray**. 100p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

[55] REZENDE, D. M. **Estudo da fragilização pelo hidrogênio no aço super 13Cr modificado**. 78p. Monografia (Graduação em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro/ Escola Politécnica, Rio de Janeiro, 2014.

- [56] NASCIMENTO, A. R. C. **Efeito da porcentagem de boro na microestrutura e resistência ao desgaste do aço inoxidável AISI 430 conformado por spray em um tribossistema placa sobre cilindro**. 84p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
- [57] RAO, V. S. Some observations on the hydrogen embrittlement of Fe₃Al–Fe₃AlC intermetallic compounds. **Materials Research Bulletin**, v. 39, p.169–174, 2004.
- [58] ZAMANZADE, M.; VEHOFF, H.; BARNOUSH, A. Cr effect on hydrogen embrittlement of Fe₃Al-based iron aluminide intermetallics: Surface or bulk effect. **Acta Materialia**, v. 69, p. 210–223, 2014.
- [59] ZAMANZADE, M, BARNOUSH, A. An overview of the hydrogen embrittlement of iron aluminides. **Procedia Materials Science**, v. 3, p. 2016 – 2023, 2014.
- [60] TAKASUGI, T. Controlling embrittlement at grain boundaries in intermetallic compounds. **Journal de Physique Colloques**, v. 49 (C5), p.C5-811-C5-821, 1998. 10.1051/jphyscol:1988599, jpa-00228097.
- [61] NAKAMURA, M.; KUMAGAI, T. Environmental Embrittlement Caused by Hydrogen for Intermetallic Compounds: Preliminary Model of Ductility Reduction. **Metallurgical and materials transactions A**, v. 30A, p.1999-3089, 1999.
- [62] ZHANG, J.; ZHANG, R.; YU, R. Environmental embrittlement of intermetallic compounds in Fe-Al alloys. **Science in China**, v. 39, n.3, p. 295-302, 1996.
- [63] SMIRNOVA, A.; JOHNSEN, R.; NISANCIOGLU, K. Effect of tensile stress on hydrogen permeation in 13% Cr supermartensitic stainless steel. Disponível em: < [http:// www.diva-portal.org/smash/get/diva2:506367/ FULLTEXT01.pdf](http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:506367/FULLTEXT01.pdf)>. Acesso em 06/08/2015.