

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

AVALIAÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA DE UM AÇO INOXIDÁVEL
SUPERMARTENSÍTICO SUBMETIDO À PROTEÇÃO CATÓDICA EM ÁGUA DO
MAR

Gabriel Pieta Dias

Dissertação para obtenção do Título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

AVALIAÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA DE UM AÇO INOXIDÁVEL
SUPERMARTENSÍTICO SUBMETIDO À PROTEÇÃO CATÓDICA EM ÁGUA DO
MAR

GABRIEL PIETA DIAS
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2009

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski, PPGEM/UFRGS

Prof. Dr. Célia de Fraga Malfatti, PPGEM/UFRGS

Prof. Dr. Claudia Trindade Oliveira, FEEVALE

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann
Coordenador do PPGEM

Dedico esta dissertação aos meus pais e a todas as pessoas que de uma forma ou de outra são importantes em minha vida.

“Emancipate yourselves from mental slavery,
none but ourselves can free our minds”

AGRADECIMENTOS

Aos professores Dr. Telmo Roberto Strohaecker e Dr. Afonso Reguly pela orientação na execução do presente estudo e pelo conhecimento transmitido ao longo de todo meu desenvolvimento acadêmico dentro da UFRGS.

Aos meus pais e minha irmã pelo carinho, dedicação e incentivo que sempre foram essenciais e que serviram de suporte não só nesta etapa, mas em toda a minha vida.

A Taurus e ao MSc.Eng. Jorge Braz pelo auxílio e contribuição na execução do trabalho e pela grande disponibilidade demonstrada.

Aos colegas de trabalho do LAMEF do Grupo de Corrosão, em especial ao Eng. Raphael Leite e ao Eng. Charles Kuhn, os quais tiveram papel fundamental no desenvolvimento do trabalho.

Aos grandes e fiéis amigos pelo apoio demonstrado em todos os momentos, contribuindo, assim, no sucesso de mais esta etapa de minha vida.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

“Thank you Lord for what you've done for me,
Thank you Lord for what you're doing now,
Thank you Lord for every little thing”

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XIV
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1.0 INTRODUÇÃO	1
2.0 OBJETIVOS	3
3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Histórico dos aços inoxidáveis supermartensíticos (AIS)	4
3.2 Campo de aplicação dos AIS	4
3.3 Metalurgia dos AIS	5
3.3.1 Generalidades	5
3.3.2 Influência dos principais elementos de liga	6
Cromo	6
Carbono	8
Níquel	8
Molibdênio	9
3.3.3 Balanço entre fases no sistema 0,01%C-Fe-Cr-Ni-Mo	10
3.3.4 Outros elementos de liga	11
Titânio	11
Silício	12
Manganês	12
Cobre	12
3.4 Tratamentos Térmicos nos AIS	12
3.5 Propriedades de Corrosão	16
3.5.1 Generalidades	16
3.5.2 Resistência a Corrosão Generalizada	18

3.5.3 Resistência à corrosão localizada	19
3.5.4 Resistência à corrosão-sob-tensão por sulfetos	20
3.5.5 Efeito da austenita retida nas propriedades de corrosão.....	22
3.5.6 Efeito da ferrita- δ nas propriedades de corrosão	22
3.6 Propriedades Mecânicas	23
3.6.1 Efeito da austenita nas propriedades mecânicas dos AIS.....	27
3.6.2 Efeito da ferrita- δ nas propriedades mecânicas.....	28
3.7 Fragilização por hidrogênio.....	29
3.7.1 Difusão de hidrogênio no aço.....	30
3.7.2 Mecanismos de fragilização por hidrogênio.....	31
Teoria da pressão	32
Teoria da decoesão	32
Teoria da interação com discordâncias.....	32
Teoria da formação da hidretos	33
3.7.3 Fragilização por hidrogênio dos AIS.....	33
3.7.4 Fragilização por hidrogênio associada à proteção catódica.....	34
3.8 Mecânica da Fratura aplicada em ensaios de tenacidade à fratura e de fratura assistida pelo ambiente	38
3.8.1 Mecânica da fratura e ensaios de tenacidade à fratura	38
3.8.2 Fratura assistida pelo ambiente.....	40
4.0 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1 Material.....	42
4.2 Procedimento Experimental	43
4.2.1 Confecção dos corpos-de-prova	43
4.2.2 Processos de tratamento térmico	45
4.2.3 Ensaios de tenacidade à fratura ao ar.....	46
4.2.4 Ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente	46
4.2.5 Ensaios de tenacidade ao impacto	48
4.2.6 Análise metalográfica	49
4.2.7 Análise fractográfica.....	49
4.2.8 Ensaios de dureza	49
4.2.9 Análise de difração de raios X.....	50
4.2.10 Quantificação de fases por análise de imagens	50

5.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	Caracterização do AIS	52
5.1.1	Recebido	52
5.1.2	Temperado	56
5.1.3	Temperado e Revenido	60
5.1.4	Temperado e duplo Revenimento.....	63
5.2.	Ensaio de tenacidade a fratura ao ar.....	67
5.3	Ensaio de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente.....	73
5.4	Validação dos valores de K de fratura como K_{IEAC}	90
6.0	CONCLUSÕES	97
7.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Região das fases austenita (γ), ferrita delta (δ) e ferrita (α) do diagrama ternário Fe-Cr-C para uma concentração de carbono de 0,01%	7
Figura 3.2	Diagrama mostrando a influência do níquel no campo austenítico do diagrama Fe-Cr	9
Figura 3.3	Diagrama mostrando a influência do molibdênio na redução do campo austenítico no diagrama Fe-Cr	10
Figura 3.4	Diagrama mostrando as fronteiras entre as fases formadas após austenitização em 1050°C e resfriamento ao ar para o sistema 0,01%C-Fe-Cr-Ni-Mo	11
Figura 3.5	Diagrama mostrando a quantidade de austenita presente na microestrutura de um aço 13%Cr – 6%Ni após resfriamento para diferentes temperaturas de revenimento. O diagrama ilustra o efeito da aplicação de temperaturas de revenimentos próximas e excessivas à temperatura Ac1	15
Figura 3.6	Diagrama mostrando a faixa de composição e as propriedades adquiridas em função dos elementos de liga para os AIS grau S (13Cr-S)	17
Figura 3.7	Diagrama mostrando a faixa de composição e as propriedades adquiridas em função dos elementos de liga para os AIS grau M (13Cr-M)	17
Figura 3.8	Figura comparativa em relação à taxa de corrosão generalizada dos AIS e dos aços API 13Cr em ambiente contendo CO ₂ , cloretos e elevada temperatura. Nos aços API 13Cr ocorre uma redução na concentração de cromo em solução devido à precipitação de carbonetos	18
Figura 3.9	Gráficos do potencial de pite em água do mar sintética para um AIS alta liga em função da temperatura e do logaritmo da concentração de cloretos. (a) Solução aerada. (b) Solução saturada em CO ₂	20
Figura 3.10	Resultados da suscetibilidade à corrosão-sob-tensão por sulfetos de AIS com diferentes concentrações de molibdênio em ambiente contendo CO ₂ , H ₂ S e cloretos	21
Figura 3.11	Relação entre níveis de propriedades mecânicas nos aços AIS e nos aços inoxidáveis martensíticos baixa liga relacionados os níveis dos graus API. .	23
Figura 3.12	Gráfico de energia absorvida em função da temperatura para AIS de diferentes classes e fornecedores indicando a tenacidade dos aços	24
Figura 3.13	Figura mostrando a variação na resistência ao escoamento de um AIS alta liga em função do aumento da temperatura	25

Figura 3.14	Influência do tratamento térmico aplicado após processo de soldagem nas propriedades mecânicas do metal de solda de AIS. (a) Tenacidade. (b) Tensão de escoamento e resistência à tração	26
Figura 3.15	Valores de CTOD e de tenacidade ao impacto para uma junta soldada de AIS para diferentes quantidades de austenita na microestrutura	28
Figura 3.16	Comparação entre as considerações da mecânica da fratura e as considerações convencionais de resistência dos materiais	39
Figura 3.17	Efeito da tenacidade à fratura no mecanismo governante de fratura	40
Figura 4.1	Figura ilustrativa indicando a orientação na qual foram retirados os corpos-de-prova do segmento de tubo de AIS para realização dos ensaios de tenacidade à fratura.	44
Figura 4.2	Dimensões dos corpos-de-prova <i>Compact Tension</i> utilizados nos ensaios de tenacidade à fratura.	44
Figura 4.3	Equipamento utilizado para a realização dos ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente.	47
Figura 4.4	Montagem do sistema de proteção catódica aplicada aos corpos-de-prova em água do mar sintética.	48
Figura 5.1	Microestrutura do AIS na condição como recebido. (a) e (b) Martensita revenida apresentando grande quantidade de precipitados. Aumento: (a)500x e (b)1000x. Ataque: Villella. (b) Distribuição da ferrita- δ na microestrutura (fase escura). Aumento: 200x. Ataque: Eletrolítico em solução de KOH.	54
Figura 5.2	Difractograma do AIS na condição como recebido evidenciando a presença de austenita na microestrutura do aço.	55
Figura 5.3	Microestrutura do AIS na condição temperado. (a) e (b) Martensita não revenida apresentando baixa quantidade de precipitados e ilhas de ferrita- δ (fase escura). Aumento: (a)500x e (b)1000x. Ataque: Villella. (c) Distribuição da ferrita- δ na microestrutura (fase escura). Aumento: 200x. Ataque: Eletrolítico em solução de KOH.	58
Figura 5.4	Difractograma do AIS na condição temperado evidenciando a inexistência de austenita na microestrutura do aço.	59
Figura 5.5	Microestrutura do AIS na condição temperado e revenido. (a) e (b) Martensita revenida apresentando grande quantidade de precipitados. Aumento: (a)500x e (b)1000x. Ataque: Villella. (c) Distribuição da ferrita- δ na microestrutura (fase escura). Aumento: 200x. Ataque: Eletrolítico em solução de KOH.	62
Figura 5.6	Difractograma do AIS na condição temperado e revenido evidenciando a presença de austenita na microestrutura do aço.	62
Figura 5.7	Microestrutura do AIS na condição de temperado com duplo revenimento. (a) e (b) Martensita revenida apresentando grande quantidade de precipitados. Aumento: (a)500x e (b)1000x. Ataque: Villella. (c) Distribuição da ferrita- δ	

	na microestrutura (fase escura). Aumento: 200x. Ataque: Eletrolítico em solução de KOH.	65
Figura 5.8	Difractograma do AIS na condição de temperado com duplo revenido evidenciando a presença de austenita na microestrutura do aço.	66
Figura 5.9	Corpos-de-prova após ensaios de tenacidade à fratura ao ar.	68
Figura 5.10	Gráfico obtido no ensaio de tenacidade à fratura ao ar do AIS nas diferentes condições do material.	70
Figura 5.11	Fractografia dos corpos-de-prova de AIS nas diferentes condições de tratamento térmico após ensaios de tenacidade ao ar revelando fratura dúctil por <i>dimples</i> . (a) Recebido. (b) Temperado. (c) Temperado e revenido. (d) Temperado com duplo revenido.	73
Figura 5.12	Corpos-de-prova do AIS após ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente na condição como recebido.	75
Figura 5.13	Corpos-de-prova do AIS após ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente na condição temperado.	76
Figura 5.14	Corpo-de-prova do AIS após ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente na condição temperado e revenido.	76
Figura 5.15	Corpos-de-prova do AIS após ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente na condição temperado e duplo revenido.	77
Figura 5.16	Fractografia dos corpos-de-prova de AIS na condição como recebido após ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente revelando fratura frágil por quase-clivagem.	78
Figura 5.17	Fractografia dos corpos-de-prova de AIS nas diferentes condições de tratamento térmico após ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente revelando fratura frágil predominantemente intergranular juntamente com a presença de fratura frágil por quase-clivagem. (a) e (b) Temperado. (c) Temperado e revenido. (d) e (e) Temperado com duplo revenido.	81
Figura 5.18	Regiões da secção transversal da superfície de fratura do corpo-de-prova após ensaio de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente mostrando a propagação de trincas através da fase ferrita- δ (fase escura) para o aço na condição temperado com duplo revenido. Ataque: Eletrolítico em solução de KOH.	83
Figura 5.19	Detalhe da fratura intergranular apresentada pelo AIS na condição temperada quando assistida pelo ambiente.	85
Figura 5.20	Imagem ao MEV obtida por Nakamichi et al. 2008 ^[56] onde pode ser observado a precipitação de carbonetos nos contornos de grão prévios da austenita como consequência do tratamento térmico aplicado ao aço juntamente com a propagação de trincas ao longo destes contornos após ensaio de corrosão-sob-tensão	86

- Figura 5.21 Figura ilustrativa mostrando a formação da zona estirada no processo de cegamento da ponta da trinca durante a propagação da trinca de modo dúctil .
..... 91
- Figura 5.22 Fractografias da região da ponta da trinca de fadiga dos corpos-de-prova após os ensaios de tenacidade à fratura ao ar mostrando a presença da zona estirada em todas as condições do AIS avaliadas. (a) Recebido. (b) Temperado. (c) Temperado e revenido. (d) Temperado com duplo revenido. 93
- Figura 5.23 Fractografias da região da ponta da trinca de fadiga dos corpos-de-prova após os ensaios de tenacidade à fratura em água do mar com proteção catódica mostrando a inexistência da zona estirada em todas as condições do AIS avaliadas quando assistida pelo ambiente. (a) Recebido. (b) Temperado. (c) Temperado e revenido. (d) Temperado com duplo revenido. 96

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Composição química dos AIS	6
Tabela 3.2	Especificações ambientais para o emprego das classes de AIS	22
Tabela 3.3	Valores da temperatura de transição dúctil-frágil obtidos experimentalmente para um AIS apresentando diferentes microestruturas mostrando o efeito da ferrita delta na perda de ductilidade do aço	29
Tabela 4.1	Composição química do material.....	42
Tabela 5.1	Valores dos ensaios de dureza Vickers realizados no AIS na condição como recebido.....	56
Tabela 5.2	Valores dos ensaios de dureza Vickers realizados no AIS na condição temperado.....	60
Tabela 5.3	Valores dos ensaios de dureza Vickers realizados no AIS na condição de temperado e revenido.....	63
Tabela 5.4	Valores dos ensaios de dureza Vickers realizados no AIS na condição de temperado com duplo revenimento.....	66
Tabela 5.5	Valores de CTOD de carga máxima e a carga máxima em termos de K suportado pelo aço ($K_{aparente}$) obtidos nos ensaios de tenacidade à fratura ao ar.....	70
Tabela 5.6	Valores de K de fratura do AIS obtidos nos ensaios de tenacidade à fratura em água do mar com proteção catódica.....	74
Tabela 5.7	Tabela comparativa entre os resultados obtidos nos ensaios e análises realizadas no AIS nas diferentes condições.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AIS	aço inoxidável supermartensítico
LRC	ligas resistentes à corrosão
ZTA	zona termicamente afetada
CTOD	<i>crack tip opening displacement</i>
K	fator de intensidade de tensões
MFLE	mecânica da fratura linear elástica
MFEP	mecânica da fratura elastoplástica
K_{IEAC}	fator de intensidade de tensões crítico assistido pelo ambiente
COD	<i>cracking opening displacement</i>
MEV	microscopia eletrônica de varredura
$K_{aparente}$	K correspondente à carga máxima suportada pelo material no ensaio de tenacidade à fratura ao ar

RESUMO

Os aços inoxidáveis supermartensíticos (AIS) vêm sendo aplicados em linhas de condução na indústria de petróleo e gás, aparecendo como uma alternativa aos aços inoxidáveis duplex e aos aços carbono com uso de inibidores. Estes aços exibem maiores propriedades de tenacidade, resistência à corrosão e soldabilidade quando comparados aos aços inoxidáveis martensíticos convencionais. Porém, quando protegidos catodicamente em água do mar, os AIS podem ser suscetíveis à fragilização por hidrogênio devido ao carregamento do aço com hidrogênio. Sendo assim, o presente estudo avalia a tenacidade à fratura do AIS submetido à proteção catódica em água do mar em um potencial de “superproteção” do aço, favorecendo assim a ação do hidrogênio no material. A avaliação da tenacidade à fratura foi realizada para o AIS em diferentes condições de tratamento térmico fazendo uso da técnica de *step loading* com incremento de carregamento. Os resultados mostram uma significativa queda na tenacidade à fratura do aço no ambiente estudado com a transição no modo de fratura de dúctil para frágil.

ABSTRACT

Supermartensitic stainless steels (SSS) have been applied in oil and gas industries for flowline material as an alternative for both duplex stainless steels and carbon steels with inhibitor. SSS show greater toughness, corrosion resistance and weldability properties when compared to conventional martensitic stainless steels. However, when protected cathodically in seawater environment they can be susceptible to hydrogen embrittlement due to hydrogen charging of steel. In this way, the present study evaluates the fracture toughness of SSS submitted to cathodic protection in seawater environment at a potential of steel “over-protection” favoring hydrogen action in the material. Fracture toughness evaluation was carried out in SSS at different heat treated conditions using incrementally step loading technique. The results show a significant drop in the fracture toughness of steel in the studied environment with a fracture transition from ductile to brittle mode.

1.0 INTRODUÇÃO

O gradual esgotamento das fontes de petróleo de fácil obtenção vem acelerando a produção de petróleo e de gás provenientes de poços cada vez mais profundos ^[1]. Devido às grandes profundidades, estes poços são operados sob condições bastante severas e apresentam grande efeito deletério aos materiais utilizados na produção ^[2]. A presença de espécies corrosivas tais como CO₂, H₂S, ácidos orgânicos e cloretos exibem um pronunciado efeito na corrosão dos poços em produção ^[3]. Deste modo, torna-se indispensável a prevenção da corrosão por CO₂ e também de medidas para a prevenção de formas de corrosão associadas à presença de H₂S nas linhas de condução que transportam petróleo e gás, uma vez que estas operam na presença de tais substâncias corrosivas ^[2].

Na busca de soluções vantajosas no campo de desenvolvimento industrial, as companhias de petróleo procuram materiais que apresentem menores custos e que satisfaçam as necessidades de resistência mecânica e de resistência à corrosão por elas requerida ^[4]. Recentemente, a partir dos anos 90, aços inoxidáveis martensíticos de baixo carbono, denominados como aços inoxidáveis supermartensíticos (AIS) ^[5] e muitas vezes também chamados de aços Super 13Cr ^[6], aços inoxidáveis martensíticos 13%Cr soldáveis ou modificados ^[7], vêm sendo desenvolvidos para a aplicação em linhas de tubulações submetidas à ambientes contendo CO₂. Estes aços contribuem para indústria de petróleo e de gás como uma alternativa na substituição dos aços inoxidáveis duplex e superduplex de elevados custos, ou aos aços carbono com uso de inibidores de corrosão, o que eleva os custos de operação ^[5].

Os AIS combinam um baixo teor de carbono juntamente com adições de níquel e molibdênio, aliando assim elevada resistência à corrosão e boa soldabilidade, com a finalidade de alcançar propriedades superiores em relação aos aços inoxidáveis 13%Cr convencionais ^[3]. Logo, estes aços são baseados no sistema Fe-Cr-Ni-Mo ^[8] apresentando teores de cromo entre 12 e 13%, e concentrações de níquel até 6% e de molibdênio até 2,5% ^[4]. Assim, os AIS exibem propriedades de maior resistência, tenacidade e soldabilidade quando comparados os aços inoxidáveis martensíticos convencionais ^[8]. Em

relação à classificação destes aços, existem três diferentes classes, sendo estas denominadas de baixa liga (11Cr – 2Ni), média liga (12Cr – 4.5Ni – 1.5Mo) e alta liga (12Cr – 6.5Ni – 2.5Mo). Todas as classes apresentam propriedades mecânicas similares, porém com propriedades de resistência à corrosão diferenciada ^[9].

Além das propriedades superiores que exibem, como característica fundamental para a sua aplicação industrial, os AIS foram desenvolvidos com propriedades de maior resistência à corrosão generalizada e à corrosão localizada em ambientes contendo CO₂ e em elevadas temperaturas, além de serem também resistentes à corrosão-sob-tensão na presença de sulfetos em ambientes com pequenas concentrações de H₂S ^[1]. Como consequência, companhias de petróleo iniciaram extensivos programas de pesquisa em relação aos AIS com a intenção de estabelecer um melhor entendimento a respeito do seu comportamento e assim criar uma base para a avaliação da sua aplicabilidade no transporte de petróleo e gás ^[4].

Geralmente, para a proteção contra a corrosão das linhas de condução em contato com a água do mar é utilizado o método de proteção catódica ^[10]. Muitas vezes, a aplicação deste método de proteção pode promover a evolução de hidrogênio na superfície do aço formando assim condições favoráveis para difusão de hidrogênio para o interior do material ^[11]. Neste sentido, visto que o hidrogênio apresenta efeitos deletérios em uma diversidade de materiais, falhas de equipamentos submarinos atribuídas à fragilização por hidrogênio já foram noticiadas, sendo que algumas destas falhas ocorreram em tubulações submetidas à proteção catódica, algumas delas produzidas em AIS ^[12]. Na indústria do petróleo e gás, a presença de H₂S nas linhas de condução submarinas pode atuar em conjunto com a proteção catódica e promover efeitos sinérgicos, podendo ser considerado um problema potencial na suscetibilidade dos aços 13%Cr à fragilização por hidrogênio ^[4]. Assim, para uma aplicação confiável e segura deste material para tal finalidade, torna-se necessário uma avaliação das propriedades e do comportamento dos AIS frente à fratura assistida pelo ambiente em relação aos problemas causados pelo hidrogênio. Neste contexto, o presente estudo pretende avaliar a tenacidade à fratura de um AIS submetido à proteção catódica em água do mar sintética, avaliando, assim, o efeito deletério do hidrogênio no material, verificando a influência de diferentes tratamentos térmicos na suscetibilidade à fragilização por hidrogênio do aço.

2.0 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo estudar a fratura assistida pelo ambiente avaliando a fragilização por hidrogênio em um aço inoxidável supermartensítico para diferentes condições de tratamento térmico. Para tal finalidade, são utilizados ensaios de tenacidade à fratura com o aço submetido à proteção catódica em ambiente de água do mar sintética utilizando a técnica de *step loading* com carga prescrita.

3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Histórico dos aços inoxidáveis supermartensíticos (AIS)

As dificuldades comumente encontradas na utilização de inibidores de corrosão em tubulações de aço carbono empregadas na extração de petróleo de campos marinhos de produção de grandes profundidades vêm conduzindo ao crescente uso de ligas resistentes à corrosão (LRC) desde 1970 ^[9]. A primeira aplicação de aços inoxidáveis martensíticos em linhas de condução na indústria petrolífera foi realizada pela Mobil no campo de Arun na Indonésia, onde mais de 28km de dutos de aço inoxidável martensítico 13Cr foram instalados em um período de 13 anos a partir de 1981 ^[13]. Porém, esta classe convencional de aços inoxidáveis apresenta pouca utilização nestas linhas de produção devido à sua relativa baixa soldabilidade, o que torna necessário a aplicação de extensos tratamentos térmicos na execução do processo de soldagem ^[6]. Foi em 1996 o ano em que surgiu o desenvolvimento da classe dos AIS, estes com melhores propriedades de soldabilidade, o que transformou significativamente o uso de LRC em aplicações em linhas de condução uma vez que, levando em consideração as outras possibilidades de escolha de LRC, os AIS podem ser considerados como o material de menor custo ^[13].

3.2 Campo de aplicação dos AIS

Na indústria de produção de petróleo e gás é desejável a utilização de materiais resistentes à corrosão e que sejam economicamente viáveis para a aplicação em linhas de tubulações *onshore* e *offshore*. Visando estas aplicações, estes materiais devem possuir ^[14]:

- Adequada resistência à corrosão na presença de espécies que podem ser produzidas junto com o petróleo e o gás, incluindo CO₂, cloretos e H₂S, e em temperaturas de até 150°C e em valores de pH tão baixos quanto 3;
- Possuir elevada resistência para permitir o uso de tubos de parede com menor espessura, economizando em peso e custos;
- Boa tenacidade ao impacto em baixas temperaturas;

- Boa soldabilidade com a menor necessidade possível de tratamentos térmicos após o processo de soldagem.

Atendendo a estes requisitos, os AIS vêm sendo introduzidos na indústria petrolífera e de gás como dutos de condução com a intenção de substituir os caros aços inoxidáveis duplex ^[8]. Além disso, devido a suas elevadas propriedades mecânicas, excelente soldabilidade e boa tenacidade a baixas temperaturas, apresentam também uma interessante aplicação em um grande número em instalações localizadas em águas marítimas ^[10]. Contudo, entre as classes de AIS, é necessária uma escolha adequada que atenda os requisitos industriais conforme os níveis de corrosividade do ambiente o qual o aço será exposto em serviço ^[9]. Por ser um material bastante econômico, a utilização deste material vem sendo importante para aplicações nas linhas de condução, com aproximadamente 650km instalados entre 1996 e 2002 ^[13].

Atualmente, existem duas aplicações comuns dos AIS, sendo estes aplicados como tubulações que exijam superior resistência à corrosão e maior resistência mecânica em relação os aços inoxidáveis 13%Cr convencionais, também sendo aplicados em linhas de tubulações unidas por soldagem, substituindo os aços inoxidáveis duplex ^[3]. Para aplicações nas linhas de condução na indústria petrolífera, as condições de serviço para as quais os AIS foram projetados ficam em condições ambientais contendo tipicamente de 30 à 100g/l de concentração de cloretos, temperatura entre 90 e 140°C, pressão de H₂S entre 2 e 40mbar e de CO₂ entre 1 e 20bar e valores de pH entre 4,5 e 6 ^[15]. Neste sentido, as indústrias de petróleo e gás que atuam nos campos do mar do Norte estão planejando uma aplicação extensiva do AIS para condições ambientais de agressividade moderada em linhas de tubulações de condução localizadas no fundo do mar e, no futuro, também nos equipamentos acima do nível do mar ^[16].

3.3 Metalurgia dos AIS

3.3.1 Generalidades

Os AIS são aços inoxidáveis martensíticos de baixo carbono com concentrações entre 12 – 13% de cromo, juntamente com pequenas concentrações de níquel e de molibdênio ^[4]. Estes aços apresentam não só uma boa resistência à corrosão devido ao elevado teor de cromo, mas também uma elevada resistência mecânica proveniente da microestrutura martensítica. O conceito básico da metalurgia dos AIS está na redução do

teor de carbono do aço promovendo assim a elevação do teor de cromo efetivo na liga, a adição de níquel para manter uma microestrutura puramente martensítica sem a formação de ferrita- δ , e a adição de molibdênio com o propósito de melhorar a resistência à corrosão generalizada e à corrosão-sob-tensão por sulfetos. Além disso, a redução do teor de carbono diminui a tendência do aço em formar microestruturas de maior resistência, porém mais frágeis, propiciando uma melhoria na soldabilidade dos AIS ^[6].

Os AIS são divididos em três diferentes classes. A tabela 3.1 lista a composição química destes aços conforme sua classe.

Tabela 3.1 Composição química dos AIS ^[11].

Elemento	11Cr2Ni	12Cr4.5Ni1.5Mo	12Cr6.5Ni2.5Mo
	(baixa liga)	(média liga)	(alta liga)
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 – 12,0	11,0 – 12,0
Mo (%)	0,1	1,0 – 2,0	2,0 – 3,0
N (% max.)	0,012	0,012	0,012

Para um entendimento da metalurgia dos AIS e assim possibilitando o desenvolvimento desta nova família de aços com propriedades melhoradas é necessário dar uma atenção especial aos efeitos que os principais elementos de liga exercem na estabilidade das fases e nas propriedades do material ^[6].

3.3.2 Influência dos principais elementos de liga

Cromo

Este é o elemento essencial para promover ao aço as características de inoxidável devido à formação de um filme superficial e aderente de óxido rico em cromo, sendo este filme passivo formado espontaneamente na presença de oxigênio. Outros elementos podem influenciar na efetividade do cromo em formar ou manter o filme passivo, porém nenhum deles por si só é capaz de promover as propriedades de inoxidável ao aço ^[17]. Além disso, o

nível de resistência à corrosão do material é controlado basicamente pela presença de outros elementos de liga e pela concentração de cromo no aço ^[18].

Com a finalidade de obter uma microestrutura martensítica sem ocorrência de ferrita- δ , deve-se produzir uma liga de composição química que se encontre dentro do campo unicamente austenítico nas temperaturas de solubilização, sendo esta posteriormente resfriada até a temperatura ambiente para promover a transformação da austenita em martensita. Por este motivo, para que não ocorra formação de ferrita- δ , a concentração de cromo nos aços inoxidáveis martensíticos de baixo carbono é limitada em torno de 12%, conforme ilustra a figura 3.1, onde é apresentada uma seção do diagrama ternário de equilíbrio do sistema Fe-Cr-C para uma concentração de carbono de 0,01% ^[6]. Considerando que um mínimo de 10,5% de cromo é requerido para gerar um filme superficial de óxido contínuo e aderente, isto é, promover a passivação e a proteção do aço, e que teores acima de aproximadamente 12% levam à presença de ferrita- δ na microestrutura, os AIS devem possuir concentrações de cromo na faixa em torno de 10,5% a 12% ^[14].

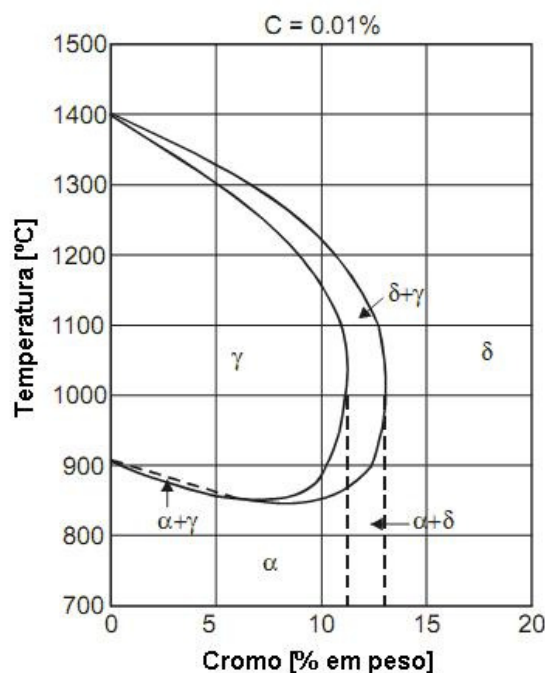


Figura 3.1 Região das fases austenita (γ), ferrita delta (δ) e ferrita (α) do diagrama ternário Fe-Cr-C para uma concentração de carbono de 0,01% ^[19].

Carbono

Um dos desafios no desenvolvimento dos AIS está relacionado com a maneira de aumentar a quantidade de cromo efetivo na liga para se obter uma maior resistência à corrosão ^[6]. Nos AIS a concentração de carbono é reduzida a teores abaixo de 0,03% (em peso) com a finalidade de suprimir a redução da concentração de cromo na matriz devido à precipitação de carbonetos de cromo. Sendo assim, a redução do teor de carbono é adotada para promover o aumento do cromo efetivo no aço. Este cromo em solução é essencial para promover as propriedades de resistência à corrosão do aço ^[1].

Paralelamente, a redução na concentração de carbono confere uma boa soldabilidade aos AIS. A melhoria na soldabilidade destes aços é consequência do fato de que baixos teores de carbono promovem a formação de microestruturas na região da solda com melhores propriedades mecânicas (maior tenacidade e menor suscetibilidade ao trincamento) e melhores resistências à corrosão ^[20]. A redução da concentração de carbono leva à formação de uma martensita na região da solda de menor dureza, promovendo uma menor susceptibilidade a trincas geradas por corrosão-sob-tensão e trincas induzidas pelo hidrogênio, além do que, evita a ocorrência de fenômenos de sensitização nestas regiões ^[14]. Em teores de carbono abaixo de 0,04% a dureza na zona termicamente afetada (ZTA) da região da solda dos aços martensíticos 13%Cr não excede 350HV. Conseqüentemente, a diminuição da concentração de carbono abaixo de valores de 0,03% é efetiva para melhorar a resistência a trincas a frio e a trincas induzidas por hidrogênio na região da ZTA ^[1].

Níquel

Devido aos baixos teores de carbono utilizados nos AIS, a região austenítica se apresenta reduzida pois o carbono atua na estabilização da fase austenita. O nitrogênio, outro elemento de forte estabilização da austenita, também é mantido em concentrações tão baixas quanto possível para minimizar a perda de elementos em solução sólida devido à precipitação ^[14]. Nestas condições, é necessária a adição ou a elevação da concentração de elementos estabilizadores da fase austenítica tais como o níquel, cobalto, cobre e manganês, para se obter uma microestrutura composta somente de martensita, evitando-se assim o indesejável surgimento de ferrita- δ . O níquel é o elemento mais apropriado para esta função devido ao seu superior efeito estabilizador da austenita em comparação aos outros elementos ^[6]. Adições de níquel até concentrações em torno de 3% mudam a

microestrutura de bifásica (ferrita+martensita) para martensita pura ^[1]. A forte influência do níquel nas dimensões do campo austenítico de um sistema ferro-cromo é mostrado na figura 3.2.

Nos AIS, a razão entre o cromo e o níquel equivalente controla a formação de martensita e austenita retida. O volume de austenita retida pode representar pequenas quantidades, como é o caso nos AIS baixa liga, até volumes de 40% no caso dos AIS alta liga. A presença de austenita retida é benéfica para os AIS, pois promove a dissolução de carbonitretos de cromo e de molibdênio ajudando na elevação da concentração destes elementos dissolvidos na matriz ^[9].

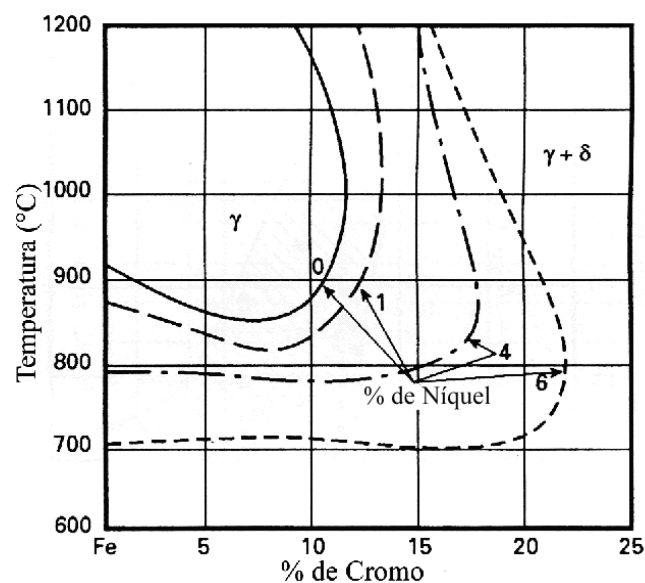


Figura 3.2 Diagrama mostrando a influência do níquel no campo austenítico do diagrama Fe-Cr ^[21].

Molibdênio

Algumas das classes dos AIS apresentam adições de molibdênio. Para o aumento da resistência à corrosão do material em condições de transporte de petróleo e gás, a adição de molibdênio é essencial. O molibdênio como elemento de liga reduz a taxa de corrosão generalizada, melhora a resistência à corrosão localizada em temperaturas elevadas e também reduz a susceptibilidade do aço à corrosão-sob-tensão por sulfetos ^[14]. Sendo o molibdênio um forte estabilizador da ferrita, como mostra a figura 3.3, sua adição estreita marcadamente a região austenítica ^[6], necessitando-se assim que a adição de molibdênio seja balanceada com a adição de elementos estabilizadores da austenita, como é o caso do níquel. Dependendo do grau de corrosividade do ambiente de serviço, a concentração de molibdênio nos AIS fica na faixa entre 0 e 3% ^[14].

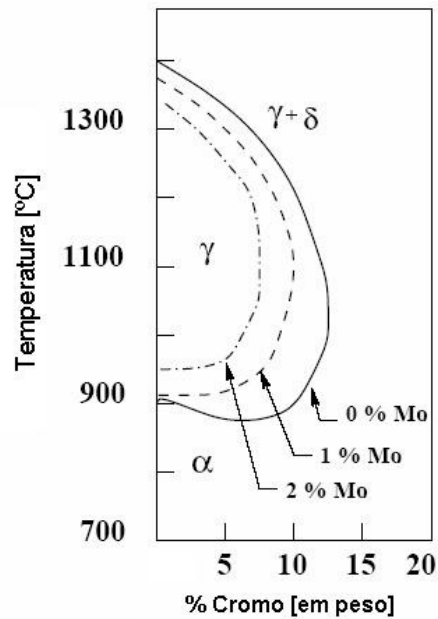


Figura 3.3 Diagrama mostrando a influência do molibdênio na redução do campo austenítico no diagrama Fe-Cr ^[14].

3.3.3 Balanço entre fases no sistema 0,01%C-Fe-Cr-Ni-Mo

Baseado em observações microestruturais, o diagrama mostrado na figura 3.4 representa as fronteiras entre as regiões das fases martensita, ferrita- δ e austenita (e a coexistência entre elas) obtidas na temperatura ambiente para o sistema 0,01%C-Fe-Cr-Ni-Mo após uma austenitização a 1050°C e resfriamento ao ar. Uma vez que a adição de níquel é necessária para estabilizar a fase austenita e inibir a formação de ferrita- δ nas temperaturas de solubilização, uma concentração muito elevada de níquel faz com que a fase austenita torne-se excessivamente estável, de modo que austenita retida remanescerá na microestrutura devido à queda da temperatura de transformação final da martensita (M_f) abaixo da temperatura ambiente ^[22]. O diagrama mostra que, na medida em que a concentração de molibdênio é elevada de 0 a 2%, a área correspondente a uma microestrutura completamente martensítica é consideravelmente reduzida. De acordo com o diagrama, um aço com 13%Cr e 2%Mo deveria possuir uma concentração de níquel na faixa de 4 a 8% em peso ^[22].

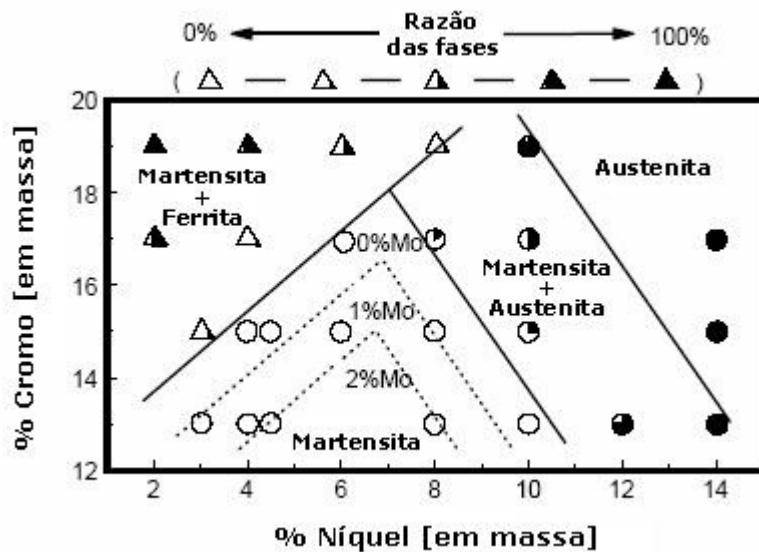


Figura 3.4 Diagrama mostrando as fronteiras entre as fases formadas após austenitização a 1050°C e resfriamento ao ar para o sistema 0,01% C-Fe-Cr-Ni-Mo [22].

3.3.4 Outros elementos de liga

Titânio

Por formar carbonitreto do tipo Ti (C,N) muito estáveis, o titânio possui um efeito comparável ao efeito da redução da concentração de carbono e nitrogênio. Sua presença limita a precipitação de carbonitreto de cromo, molibdênio e vanádio que podem reduzir a resistência à corrosão e causar um endurecimento secundário após o revenimento. Deste modo, a adição de pequenas concentrações de titânio reduz marcadamente o endurecimento secundário nos AIS [6]. A concentração mínima de titânio necessária para surtir estes efeitos é igual a quatro vezes a concentração de carbono mais a concentração de nitrogênio (% em peso) devido à estequiometria dos precipitados Ti (C,N) [14]. Porém, adições excessivas levam a precipitação de compostos intermetálicos tais como TiNi, levando a um endurecimento secundário novamente. Além do mais, o titânio é também efetivo para manter uma microestrutura refinada na ZTA da região de solda devido ao efeito ancorador de grão exercido pelo TiN, sendo este bastante estável e com uma baixa solubilidade mesmo em temperaturas próximas da temperatura de fusão do aço. Como resultado, através da adição de titânio, uma resistência superior à corrosão na região da ZTA é esperada devido à formação de microestruturas refinadas de melhores propriedades nesta região [6].

Silício

O silício é um forte estabilizador da fase ferrítica e essencial como desoxidante durante o refino do aço. Porém, para evitar a formação de ferrita- δ na microestrutura do aço em temperaturas elevadas, a concentração de silício geralmente não pode exceder 0,7% em peso ^[14].

Manganês

O manganês é adicionado nestes aços em concentrações de até 2% em peso com a finalidade de substituir o níquel que apresenta um custo mais elevado, pois se trata também de um estabilizador da austenita ^[14]. Em concentrações moderadas e associadas à adição de níquel, o manganês desempenha muitas das funções atribuídas ao níquel. Contudo, a substituição total do níquel pelo manganês não é prática. O manganês interage com o enxofre nos aços inoxidáveis formando sulfetos de manganês que, por sua morfologia e composição, podem ter efeito negativo na resistência à corrosão, principalmente em relação à resistência a pites ^[17].

Cobre

Acredita-se que o cobre melhora a resistência à corrosão em ambientes contendo CO₂ e H₂S, porém existem controvérsias em relação ao seu efeito na resistência à corrosão. O cobre aumenta a resistência e reduz a tenacidade se adicionado em teores maiores que 1-2% em peso ^[14].

3.4 Tratamentos Térmicos nos AIS

Os tratamentos térmicos aplicados aos AIS são basicamente similares aos utilizados nos aços martensíticos convencionais sendo estes austenitizados e endurecidos por têmpera, e então revenidos para um aumento da ductilidade e da tenacidade. A resistência obtida nos aços martensíticos por meio do tratamento térmico é dependente do teor de carbono contido na liga, uma vez que a elevação da concentração de carbono aumenta a resistência do aço com a conseqüente perda em ductilidade e tenacidade ^[17]. Uma vez que a concentração de carbono nos AIS é mantida em valores bastante baixos (na ordem de 0,01% em peso), a martensita formada nestes aços no tratamento de têmpera é relativamente de baixa dureza ^[14].

Um tratamento térmico de qualidade nos AIS normalmente consiste em uma têmpera, normalmente realizada ao ar, seguida de um simples ou duplo revenimento que torna possível alcançar as propriedades requeridas para as três classes API de maior resistência, sendo elas a API X80, API X95 e API X110 [23]. A têmpera ao ar é geralmente aplicada nestes aços devido à susceptibilidade de trincas de têmpera e ao surgimento de trincas atrasadas, uma vez que um resfriamento rápido não se torna necessário por causa da boa temperabilidade dos aços alto cromo [6]. Um máximo de ductilidade para os AIS normalmente pode ser alcançado através de um duplo revenimento, constituído de um primeiro ciclo de tratamento em temperaturas entre 650°C e 690°C e um ciclo subsequente em temperaturas na faixa de 600°C e 620°C [1].

A aplicação de um tratamento térmico inadequado pode acarretar importantes mudanças na microestrutura e levar a severas reduções nos valores de propriedades mecânicas. Os principais problemas encontrados durante o tratamento térmico dos AIS podem ser citados como: temperaturas de austenitização insuficiente ou um tempo de austenitização muito curto; temperaturas de austenitização muito elevadas; taxas de resfriamento insuficientes após a austenitização e o estabelecimento de parâmetros inadequados de revenimento. Dentre os problemas, está a utilização de baixas temperaturas durante a austenitização do aço. Neste caso, a temperatura pode ser insuficiente para promover uma completa transformação austenítica resultando assim na presença da fase ferrita. Já no caso da utilização de temperaturas muito elevadas, ocorre a formação de ferrita- δ na microestrutura, porém a aplicação de um revenimento apropriado tende a ser suficiente para atingir uma estabilidade da microestrutura. Após a austenitização, a temperatura atingida no resfriamento pode ser insuficiente para ultrapassar a temperatura final da transformação martensítica (M_f), resultando na consequente presença de austenita retida na microestrutura [8].

Nos AIS, o balanço entre a resistência e a tenacidade pode ser ajustado por meio do tratamento térmico [23]. Com a finalidade de determinar os parâmetros de tratamento térmico para os AIS de forma otimizada, é desejável possuir uma estimativa da temperatura A_{c1} do aço (temperatura de início da formação da austenita no aquecimento). A temperatura A_{c1} desta classe de aços depende fortemente da concentração de níquel contida no aço. A presença de níquel nos AIS faz com que temperatura A_{c1} decaia, de modo que o revenimento destes aços é executado necessariamente em temperaturas razoavelmente baixas, na faixa de 600° e 620°C [1]. Nas classes de AIS com alta concentração de níquel, a temperatura A_{c1} pode apresentar valores tão baixos quanto 500 –

550°C ^[23]. Contudo, até o momento, uma correlação confiável entre composição química do aço e a sua temperatura A_{c1} ainda não foi determinada para a classe dos AIS. A equação 3.1 foi desenvolvida empiricamente para uma aproximação da temperatura A_{c1} dos aços 13%Cr com teor de carbono abaixo de 0,05% ^[21].

$$A_{c1}(\text{°C}) = 850 - 1500(C + N) - 50Ni - 25Mn + 25Si + 25Mo + 20(Cr - 10)$$

Equação 3.1 ^[21]

Um revenimento da estrutura martensítica acima da temperatura A_{c1} promove certa reformação de austenita resultando em uma mistura de martensita revenida e uma parcela de austenita, sendo esta condição considerada como uma microestrutura ideal para os AIS. No caso de um revenimento realizado em temperaturas que excedem suavemente a temperatura A_{c1} , isto é, em uma faixa em torno de 40°C, isso acarreta na formação de uma austenita que permanece estável durante o resfriamento até a temperatura ambiente ^[23]. Pelo fato da reação de formação desta austenita durante o revenimento ser controlada por difusão, esta apresenta uma composição química diferente do que a austenita retida durante a têmpera. A austenita formada no revenimento estará enriquecida em níquel, carbono e nitrogênio, o que faz decair a temperatura de início de formação da martensita (M_s). Assim, este fator promove a estabilização desta austenita durante o resfriamento, não ocorrendo sua transformação para martensita não revenida ^[21].

A austenita formada no revenimento é estável no resfriamento até temperaturas abaixo de -196°C. Contudo, uma deformação plástica pode induzir a transformação da austenita em martensita ^[23]. Em temperaturas de revenimento muito acima da temperatura A_{c1} , grande parte da austenita formada na microestrutura do aço atinge um equilíbrio químico provocando a transformação desta austenita em martensita não revenida durante o resfriamento. A figura 3.5 mostra o efeito deste fenômeno, onde é apresentada a quantidade de austenita presente na microestrutura de um aço 13%Cr – 6%Ni em função da temperatura de revenimento ^[21]. Observa-se que, temperaturas que excedem muito a temperatura A_{c1} resultam em uma quantidade de austenita presente na microestrutura final após o resfriamento menor do que a originalmente formada na temperatura de revenimento devido parte ser transformada em martensita não revenida. A eliminação da martensita não revenida formada após o revenimento é feita através da aplicação de um segundo ciclo de revenimento. Tratando-se da influência do número de ciclos de revenimento empregados

ao aço, a aplicação de um duplo revenimento tende a resultar em uma maior quantidade de austenita com uma distribuição mais uniforme na microestrutura final dos AIS ^[24].

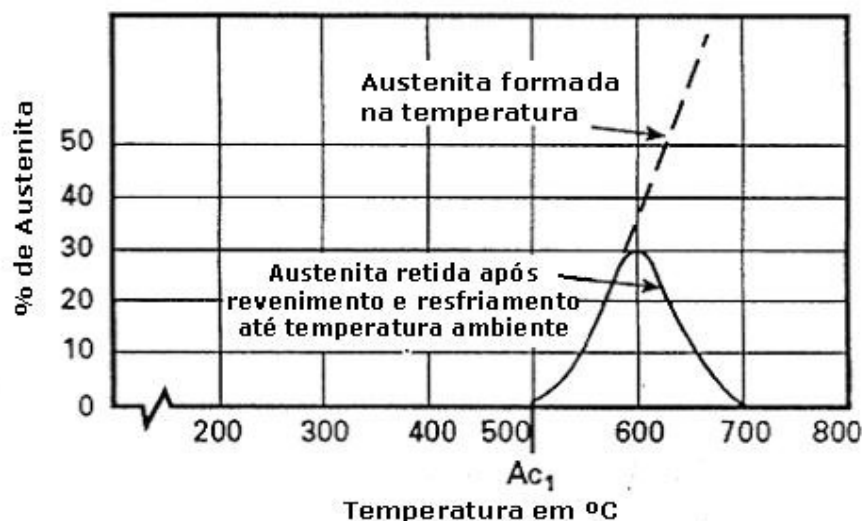


Figura 3.5 Diagrama mostrando a quantidade de austenita presente na microestrutura de um aço 13%Cr – 6%Ni após resfriamento para diferentes temperaturas de revenimento. O diagrama ilustra o efeito da aplicação de temperaturas de revenimentos próximas e excessivas à temperatura A_{c1} ^[21].

O revenimento de aços martensíticos geralmente é acompanhado da precipitação de fases, especialmente carbonetos e/ou nitretos. A aplicação de um revenimento na faixa entre 400 e 450°C nos aços inoxidáveis martensíticos ligados com níquel acarreta na formação de compostos do tipo M_2C e M_7C_3 . Já em temperaturas acima de 500°C, a precipitação de compostos do tipo $M_{23}C_6$ é predominante. Tratando-se de AIS com elevado molibdênio, em estudos relativos ao revenimento de um AIS alta liga com 2,7% de molibdênio, na faixa de temperatura entre 620°C e 680°C, foi observada a precipitação de carbonetos ricos em molibdênio. Além disso, conforme ROŽNOVSKÁ et al. ^[23], durante o revenimento do AIS 13Cr-6Ni-2.5Mo-Ti acima de 590°C por um período de 6 horas, a reaustinitização parcial foi acompanhada por uma intensa precipitação de fases Laves (Fe_2Mo), estas formadas tanto nos contornos de grão como no interior das agulhas de martensita ^[23]. A formação de fases Laves é resultado da elevada concentração de molibdênio nos AIS alta liga, o que acarreta na redução das propriedades mecânicas do material ^[8]. Contudo, Rodrigues et al. ^[8] não observou a precipitação de fases Laves em AIS com adições de molibdênio da ordem de 2,1% após um revenimento em 570°C por um período de 2 horas. Neste sentido, é relatada a existência ainda de uma carência de dados na literatura em relação às reações de precipitação nos AIS ^[23].

Conforme a norma ISO 15156-3 ^[25], na qual são descritos materiais para o uso na produção de petróleo e gás em ambientes contendo H₂S, os aços inoxidáveis martensíticos de baixo carbono (classes J91540 (CA6NM), S42400 e S41500 (F6NM)) para aplicação em qualquer equipamento ou componente devem ser tratados termicamente dentro dos seguintes parâmetros:

- Austenitizado em 1010°C (mínimo) e então temperado ao ar ou em óleo;
- 1º Revenido entre 649°C e 691°C e resfriado ao ar;
- 2º Revenido entre 593°C e 621°C e resfriado ao ar.

3.5 Propriedades de Corrosão

3.5.1 Generalidades

Tratando-se de propriedades de corrosão, os AIS apresentam uma resistência à corrosão intermediária entre os aços API 13Cr e os aços inoxidáveis duplex 22Cr ^[26]. Devido ao fato das linhas de condução submarinas empregadas na tecnologia *offshore* estarem diretamente expostas a ambientes de serviço de agressividade elevada e submetidas a carregamentos mecânicos externos simultaneamente, a resistência à corrosão do material deve ser considerada como um significativo fator de seleção de materiais. Neste contexto, os AIS foram projetados para um campo de aplicação onde o material seja exposto em ambientes de leve ou moderada agressividade ^[19].

Em relação às propriedades de corrosão dos AIS, foram propostos dois graus para estes aços, sendo um deles para aplicação em ambientes contendo CO₂ e pequenas quantidades de H₂S (grau S), e o outro para aplicação em ambientes contendo somente CO₂ (grau M). As faixas de composição química e suas propriedades obtidas em função dos elementos de liga para os dois graus de AIS são indicadas nas figuras 3.6 e 3.7. No caso do grau S, o teor de molibdênio é determinado para atingir, além de resistência à corrosão localizada, a propriedade de resistência à corrosão-sob-tensão por sulfetos, propriedade esta característica deste grau de AIS. A composição química nominal do grau S abrange as classes de AIS alta e média liga (para maiores teores de molibdênio). Já no caso do grau M, o teor de molibdênio é determinado principalmente para obter a propriedade de resistência à corrosão localizada, ficando em valores acima que 0,3%. O grau M abrange a classe de AIS média liga (para menores teores de molibdênio) ^[6].

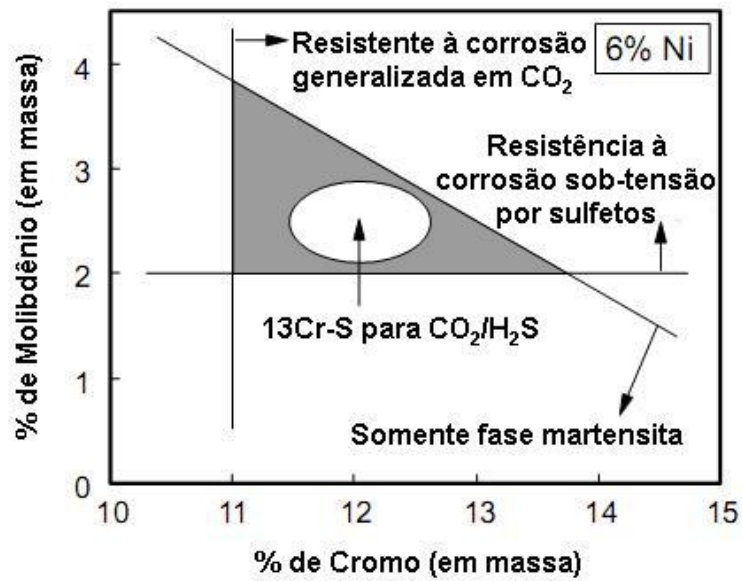


Figura 3.6 Diagrama mostrando a faixa de composição e as propriedades adquiridas em função dos elementos de liga para os AIS grau S (13Cr-S) ^[6].

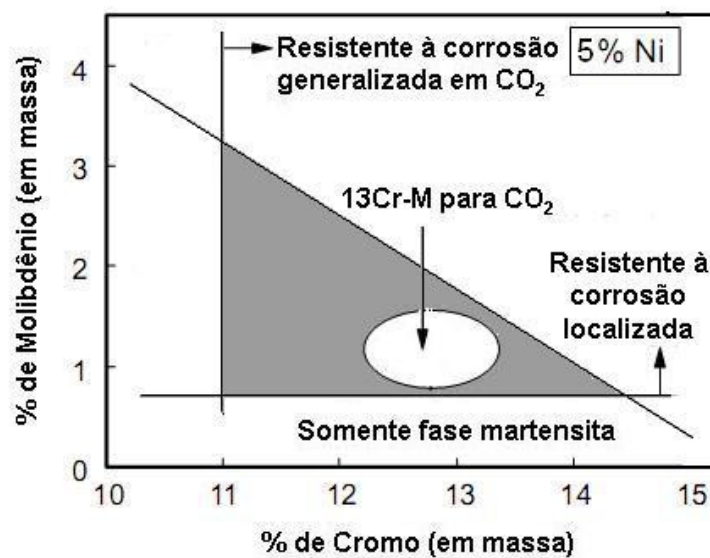


Figura 3.7 Diagrama mostrando a faixa de composição e as propriedades adquiridas em função dos elementos de liga para os AIS grau M (13Cr-M) ^[6].

3.5.2 Resistência a Corrosão Generalizada

Os AIS possuem uma boa resistência à corrosão em ambientes contendo CO_2 e apresentam uma melhoria neste sentido quando comparados com os aços inoxidáveis martensíticos 13%Cr convencionais (13Cr-0,2C) [22]. A figura 3.8 mostra que a taxa de corrosão do AIS em ambientes contendo CO_2 , elevada concentração de cloretos e temperatura elevada (150°C) é acentuadamente reduzida, enquanto que o aço 13Cr-0,2C apresenta uma elevada taxa de corrosão apesar da elevada concentração de cromo (13%). Os aços com teores de cromo entre 10 e 11% juntamente com adições de níquel e molibdênio são considerados praticamente equivalentes ao 13Cr-0,2C em relação ao cromo efetivo (neste último, devido a um maior teor de carbono, uma redução no cromo efetivo ocorre devido a precipitação de carbonetos), porém se mostram superiores na resistência à corrosão (figura 3.8). Deste modo, a melhoria da propriedade de resistência à corrosão generalizada nos AIS é atribuída não só pelo aumento do cromo efetivo (consequência do baixo teor de carbono), mas também pela adição de molibdênio e/ou níquel [22]. Como resultado, é observado uma taxa de corrosão para o AIS de 10 a 20 vezes menor do que a taxa de corrosão do aço inoxidável martensítico com 13% de cromo [9].

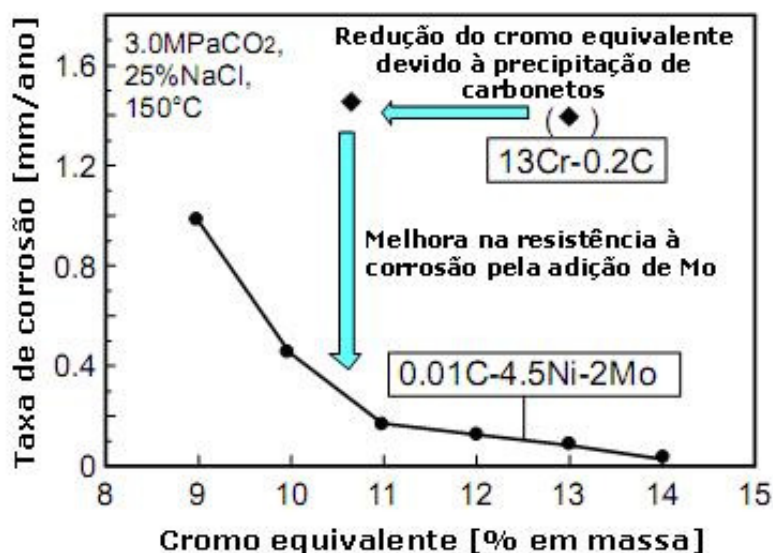
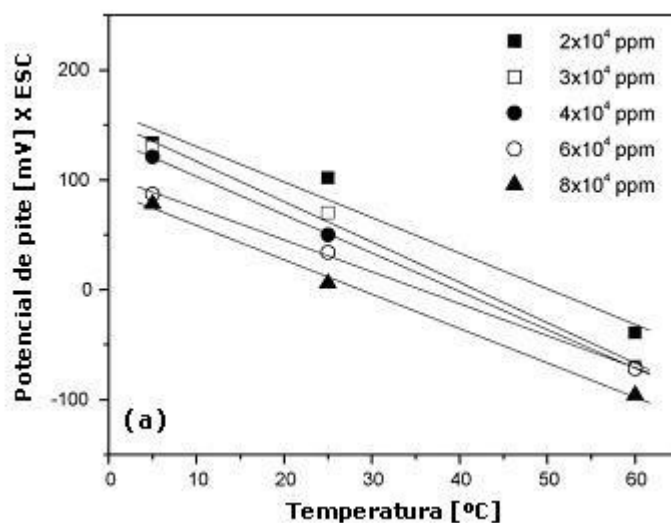


Figura 3.8 Figura comparativa em relação à taxa de corrosão generalizada dos AIS e dos aços inoxidáveis martensíticos 13%Cr convencionais (13Cr-0,2C) em ambiente contendo CO_2 , cloretos e elevada temperatura. Nos aços 13Cr-0,2C ocorre uma redução na concentração de cromo em solução devido à precipitação de carbonetos [22].

3.5.3 Resistência à corrosão localizada

Os AIS sofrem adições de molibdênio com a finalidade aumentar sua resistência á corrosão localizada. O potencial de pite em água do mar contendo CO₂ depende da concentração de cromo na camada superficial de óxido, além do que, adições de molibdênio melhoram a resistência à corrosão por pites nos aços inoxidáveis. Foi proposto em estudos que a adição de molibdênio diminui a nucleação de pites metaestáveis e, por sua vez, provavelmente reduz a nucleação de pites estáveis. Quando o molibdênio é adicionado como um elemento de liga, ele é incorporado no filme de óxido, produzindo óxidos com diferentes estados de oxidação, sendo o MoO₄⁻² o produto mais comumente incorporado na camada de óxido de cromo ^[9].

Na figura 3.9, são apresentados valores de potenciais de pite para um AIS alta liga em função da temperatura e do logaritmo da concentração de cloreto em soluções de água do mar sintética aerada (figura 3.9(a)) e em água do mar sintética saturada com CO₂ (figura 3.9(b)). Estes valores foram obtidos através de curvas de polarização potenciodinâmicas, onde pode ser observado que o potencial de pite diminui em função do aumento da temperatura e da concentração de cloreto em ambos os casos (com e sem CO₂). Observa-se, também, que para maiores concentrações de cloretos, o potencial de pite do aço apresenta-se menor no ambiente saturado em CO₂ em relação ao ambiente aerado. Contudo, este efeito não é observado para menores concentrações de cloretos, ocorrendo até um fenômeno contrário nestas condições ^[9].



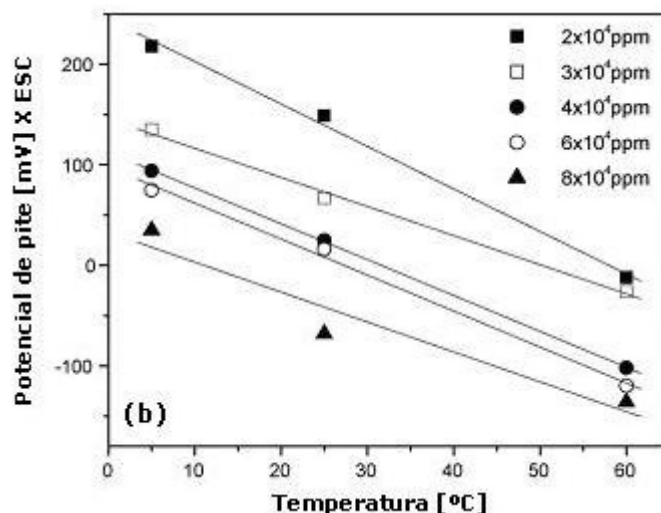


Figura 3.9 Gráficos do potencial de pite em água do mar sintética para um AIS alta liga em função da temperatura e do logaritmo da concentração de cloretos. (a) Solução aerada. (b) Solução saturada em CO₂ [9].

3.5.4 Resistência à corrosão-sob-tensão por sulfetos

A resistência à corrosão-sob-tensão por sulfetos dos AIS depende da pressão parcial de H₂S contida no ambiente, do pH e da concentração de cloretos [26]. Avaliações da resistência de diversos AIS a esta forma de corrosão foram alvo de alguns estudos em condições ambientais contendo 5% de cloreto de sódio, pressões parciais de CO₂ e de H₂S de 3,0MPa e 0,001MPa, respectivamente, e em temperatura de 25°C (figura 3.10). Os resultados experimentais obtidos nesta avaliação em função de taxas de corrosão e da susceptibilidade à corrosão-sob-tensão são mostrados na figura 3.10. Pode ser observado que os AIS com concentrações de molibdênio superiores a 2% não sofreram corrosão-sob-tensão, enquanto que os AIS com concentrações de até 1% de molibdênio mostraram-se suscetíveis a esta forma de corrosão. Neste último caso, os fenômenos de corrosão-sob-tensão manifestaram-se no interior dos pites formados no aço [22].

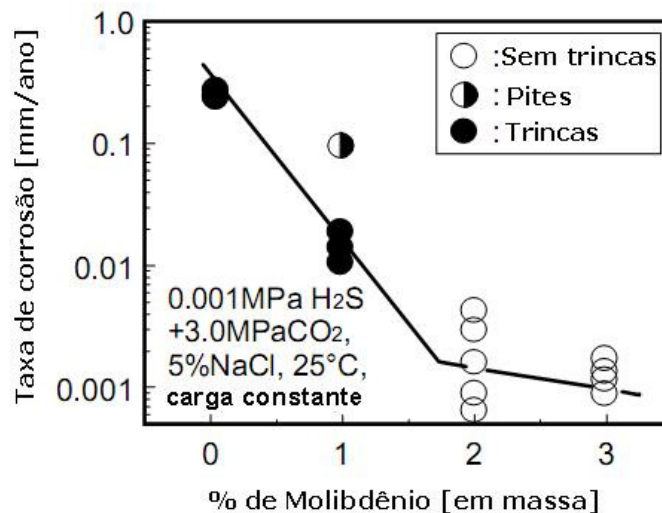


Figura 3.10 Resultados da suscetibilidade à corrosão-sob-tensão por sulfetos de AIS com diferentes concentrações de molibdênio em ambiente contendo CO_2 , H_2S e cloretos ^[22].

Alguns estudos apontam que os AIS apresentam a mesma suscetibilidade à corrosão-sob-tensão por sulfetos em comparação com os aços inoxidáveis martensíticos 13%Cr convencionais, levando em consideração tanto parâmetros de testes como composição química e propriedades mecânicas dos materiais. Alguns pesquisadores, entretanto, apontam para uma maior resistência a corrosão-sob-tensão dos AIS comparados com aços convencionais 13%Cr em ambientes com leve presença de H_2S . Neste sentido, a principal vantagem do AIS está na possibilidade de aumentar o nível de resistência do aço até um valor equivalente a um grau API X110 (tensão de escoamento de 110ksi) em ambientes contendo até 5kPa de H_2S , mantendo uma resistência à corrosão-sob-tensão equivalente a de um aço 13%Cr convencional de menor resistência (grau API X80) ^[27]. Em relação ao efeito dos fatores ambientais foi observado que, na presença de H_2S , quando ocorre o surgimento de pites no aço devido à quebra do filme passivo o mecanismo de corrosão-sob-tensão se torna principalmente um fenômeno de fragilização por hidrogênio. Deste modo, levando em consideração a concentração de cloretos, a camada passiva do aço é muito mais estável em ambientes livre de cloretos e, portanto, a resistência à corrosão-sob-tensão por sulfetos nestes ambientes é muito maior ^[3].

Os AIS foram projetados com a finalidade de alcançar requisitos necessários de resistência à corrosão para diferentes condições de serviço. Na tabela 3.2, são descritos os parâmetros de condições ambientais para os quais as classes de AIS foram desenvolvidas para atuarem em serviço.

Tabela 3.2 Especificações ambientais para o emprego das classes de AIS ^[11].

Parâmetros ambientais	11Cr-2Ni (baixa liga)	12Cr-4.5Ni-1.5Mo (média liga)	12Cr-6.5Ni-2.5Mo (alta liga)
Temperatura	20 – 100 °C	20 – 100 °C	20 – 100 °C
Pressão de CO ₂	10 bar	20 bar	20 bar
Pressão de H ₂ S	-	0.005 bar	0.05 bar
pH	3.5 – 4.5	3.5 – 4.5	3.5 – 4.5
Íons cloreto	600 – 100.000ppm	600 – 100.000ppm	600 – 100.000ppm

3.5.5 Efeito da austenita retida nas propriedades de corrosão

Nos AIS com teor de carbono de 0,02% e livres de adições de titânio, a presença de austenita formada durante o revenimento se mostra benéfica na resistência à corrosão do aço. Esta característica é atribuída à dissolução que ocorre dos carbonitretos de cromo e molibdênio em favor da formação desta austenita. Uma vez que não ocorre perda de cromo e molibdênio na matriz, a resistência à corrosão é melhorada. Similarmente, melhorias na resistência à corrosão-sob-tensão por sulfetos de AIS estabilizados com titânio foram observadas na presença de austenita na microestrutura ^[14]. Estudos mostraram que uma concentração de austenita maior de 10% finamente dispersa na matriz levou a uma maior resistência a esta forma de corrosão. A austenita pode ser eficiente na resistência à corrosão-sob-tensão por sulfetos mesmo em situações nas quais ocorre o rompimento do filme passivo do aço, pois a suscetibilidade é reduzida como resultado da redução da concentração de hidrogênio no interior da matriz martensítica devido ao efeito que a austenita exerce em absorver o hidrogênio ^[3].

3.5.6 Efeito da ferrita-δ nas propriedades de corrosão

Recentemente, avaliações do efeito da ferrita-δ na susceptibilidade à corrosão-sob-tensão por sulfetos dos AIS na condição revenida mostraram que o surgimento de trincas ocorreu nas interfaces entre as fases martensita e ferrita. Este fato foi atribuído ao fenômeno de sensibilização ocorrido nestas regiões associado com a precipitação de carbonitretos de cromo durante o revenimento do aço ^[14].

3.6 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas básicas dos AIS são geralmente afetadas pela concentração de carbono, pela quantidade de elementos de liga e pelo tipo de microestrutura da matriz. Além disso, estas propriedades mecânicas são fortemente influenciadas pelos processos de fabricação e de tratamento térmico. Em relação ao tratamento térmico, os AIS são temperados e revenidos onde os parâmetros do processo são definidos de modo a atingir determinados níveis de resistência conforme os graus API [19]. A figura 3.11 apresenta a relação entre os níveis de tensão de escoamento e de resistência à tração dos AIS em comparação aos aços inoxidáveis martensíticos de baixa liga, onde se observam valores superiores de ambas as propriedades para o AIS. Além disso, a figura indica uma correlação dos valores das propriedades mecânicas com os graus API. As tensões de escoamento para o AIS abrangem uma faixa entre 550MPa e 900MPa enquanto que a resistência à tração ficam em uma faixa entre 800MPa e 1000MPa [19]. Conforme o fabricante Sumitomo Metals, seus AIS produzidos na forma de tubos sem costura com o material no estado temperado e revenido apresentam valores de tensão de escoamento dentro de uma faixa entre 550MPa (para os de menor resistência) e 860MPa (para os de maior resistência), correspondendo a valores de dureza da ordem de 27HRC e 32HRC, respectivamente [28].

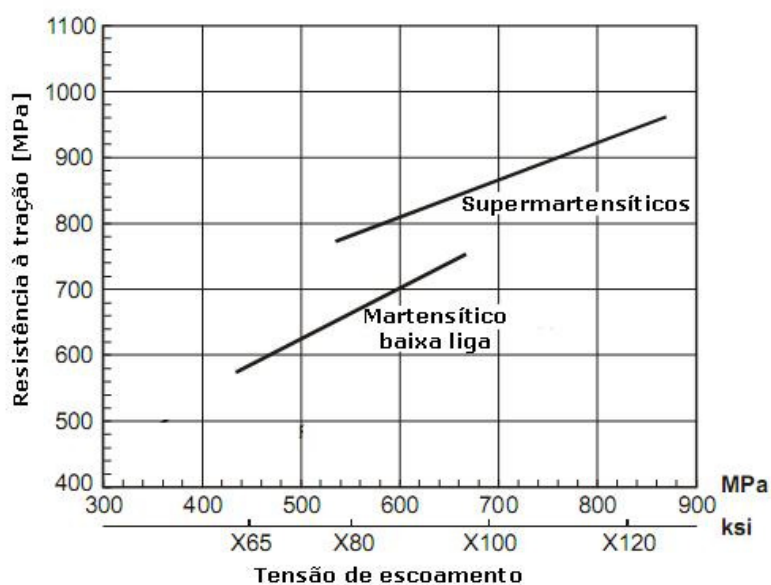


Figura 3.11 Relação entre níveis de propriedades mecânicas nos aços AIS e nos aços inoxidáveis martensíticos baixa liga relacionados os níveis dos graus API [19].

Os AIS com uma tensão de escoamento de 550MPa (correspondentes ao grau API X80) são comumente aplicados nas linhas de condução para o transporte *offshore* de petróleo e gás. Por razões de custo e peso de componentes, há uma busca por materiais que apresentem uma resistência relativamente alta para aplicação em tubulações. Conseqüentemente, os AIS com tensões de escoamento maiores que 700MPa (grau API X100) são bastante visados pelos fabricantes de tubulações ^[19].

Durante a aplicação do material em condições de serviço de baixas temperaturas, uma redução na temperatura de transição dúctil-frágil pode desempenhar um papel importante na fratura do componente. Deste modo, os AIS baixa liga podem ser considerados, em geral, apropriados para aplicações em temperaturas abaixo de -20°C, enquanto que os AIS média e alta liga são designados para aplicações em temperaturas abaixo de -50°C. Representada pela energia absorvida ao impacto em função da temperatura, a figura 3.12 mostra valores de tenacidade para AIS provenientes de dois diferentes fornecedores. A partir da figura 3.12, pode ser observado que os AIS média liga são suavemente mais tenazes do que os alta liga. Além disso, os AIS baixa liga alcançam uma faixa de energia absorvida similar aos média e alta liga em temperatura perto de 0°C, porém tornam-se mais frágeis quando em temperaturas extremamente baixas. É relevante citar que, em temperaturas acima -80°C, todas as classes de AIS ainda apresentam valores de energia absorvida maiores que 100J ^[19].

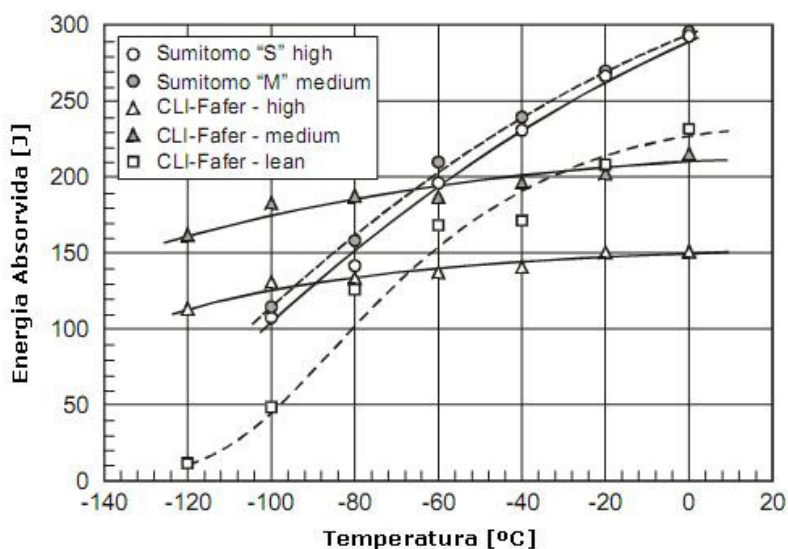


Figura 3.12 Gráfico de energia absorvida em função da temperatura para AIS de diferentes classes e fornecedores indicando a tenacidade dos aços ^[19].

Em aplicações *offshore*, as tubulações de AIS podem ser expostas a temperaturas da ordem de 100°C a 150°C devido ao transporte de produtos com temperaturas elevadas. Em relação ao desempenho dos AIS quando em serviço em temperaturas elevadas, estes exibem boas propriedades mecânicas quando comparados aos aços inoxidáveis duplex. A figura 3.13 mostra a mudança nos valores da resistência ao escoamento para um AIS alta liga em uma faixa de temperaturas partindo da temperatura ambiente até temperaturas elevadas. A queda na resistência ao escoamento dos AIS com o aumento da temperatura se mostra menor quando comparada com a queda em outros aços, especialmente com os aços inoxidáveis duplex. Deste modo, a elevada resistência ao escoamento dos AIS em temperaturas em torno de 100°C é bastante favorável para sua aplicação nas linhas de condução de petróleo ^[22]. Por exemplo, passando pelo intervalo de temperatura de 20°C para 250°C, os AIS alta liga apresentam uma redução na resistência ao escoamento em torno de 15%, enquanto que para os aços inoxidáveis duplex e superduplex esta redução fica na faixa em torno de 25 a 30% ^[19].

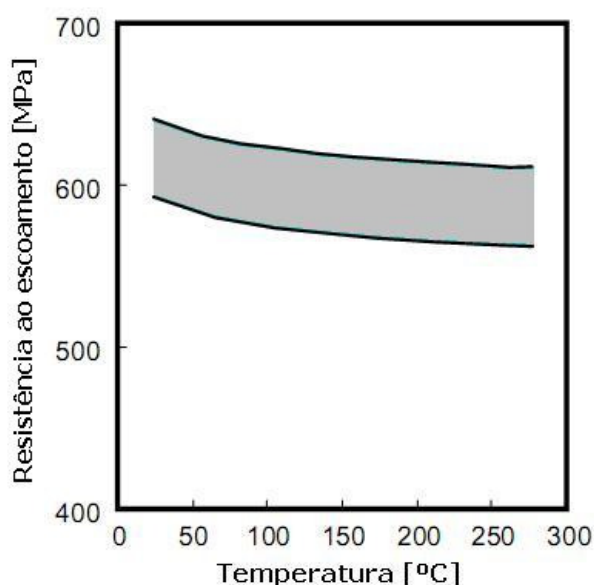


Figura 3.13 Figura mostrando a variação na resistência ao escoamento de um AIS alta liga em função do aumento da temperatura ^[22].

Embora as propriedades mecânicas dos AIS sejam fortemente dependentes da sua composição química, o tratamento térmico deve ser levado em consideração como um processo adicional para a melhoria das propriedades mecânicas. No caso de juntas soldadas, os valores de tenacidade em termos de energia absorvida dos AIS são

dependentes do tratamento térmico aplicado após o processo de soldagem, como mostra a figura 3.14(a). Observa-se que a tenacidade ao impacto do metal de solda aumenta com a aplicação de tratamentos térmicos em comparação com a condição pós-soldagem. Por outro lado, o tratamento térmico após a soldagem pode modificar as propriedades mecânicas através da redução dos níveis de tensão de escoamento e de resistência à tração, como mostra a figura 3.14 (b), além também de alterar os valores de dureza do aço ^[19].

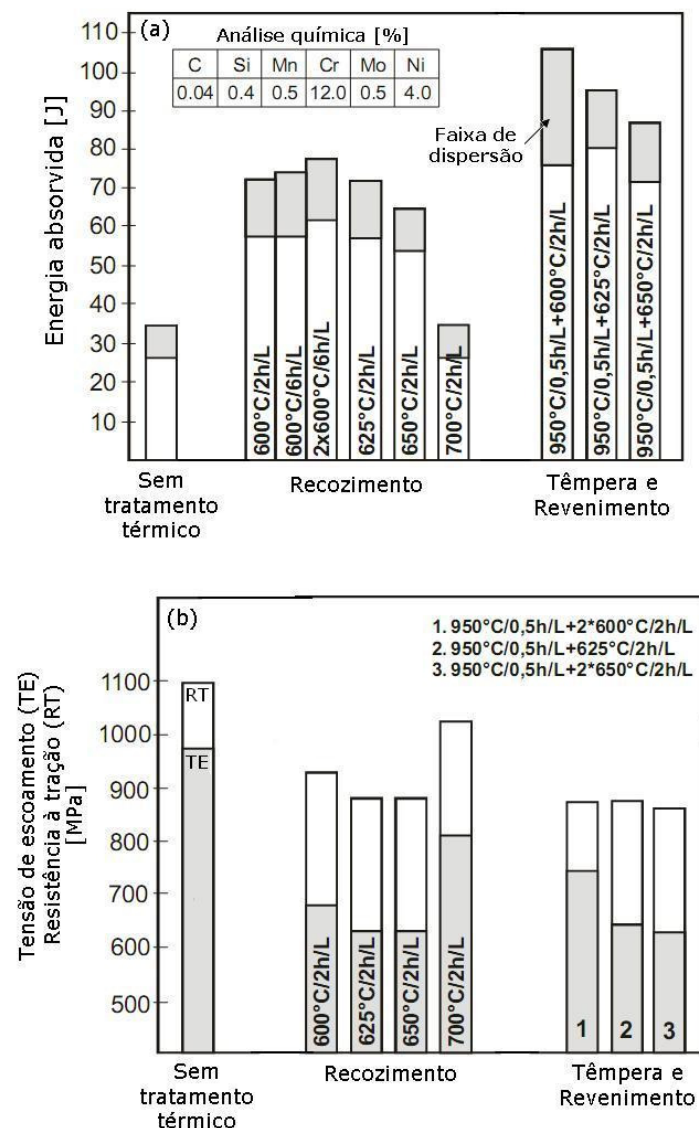


Figura 3.14 Influência do tratamento térmico aplicado após processo de soldagem nas propriedades mecânicas do metal de solda de AIS. (a) Tenacidade. (b) Tensão de escoamento e resistência à tração ^[19].

3.6.1 Efeito da austenita nas propriedades mecânicas dos AIS

A microestrutura dos AIS após um simples ou um duplo revenimento consiste em uma microestrutura composta por martensita revenida e austenita (formada no revenimento), sendo que a aplicação de um duplo revenimento tende a promover uma maior formação desta fase. Esta austenita apresenta-se bastante refinada com uma morfologia acicular ou em forma de agulhas propagadas ao longo das agulhas de martensita, sendo estável termicamente ^[24].

Os maiores valores de tenacidade ao impacto nos AIS com modo de fratura completamente dúctil são obtidos com microestruturas compostas por maiores quantidades de austenita uniformemente distribuídas, como é o caso quando um duplo revenimento é aplicado. Acredita-se que o mecanismo de transformação da austenita em martensita induzido por deformação plástica é o fator primordial responsável pelo efeito benéfico da presença de austenita na tenacidade dos AIS. Além disso, a presença de austenita na microestrutura reduz a tensão de escoamento e a resistência à tração dos AIS, assim como provoca uma redução na dureza. Quanto maior a quantidade presente de austenita, mais acentuados tornam-se estes efeitos ^[24]. Neste sentido, estudos relataram que reduções nas propriedades mecânicas dos AIS ocorreram somente na presença de uma quantidade superior a aproximadamente 20% de austenita na matriz martensítica ^[1].

Bilmes et al. ^[20] avaliaram as propriedades mecânicas do AIS para diferentes condições de tratamento térmico pós-soldagem com a conseqüente variação na quantidade de austenita na microestrutura final do aço (figura 3.15). Foi observado no estudo que os valores mais elevados de CTOD (parâmetro relacionado com a tenacidade à fratura do material) e de tenacidade ao impacto foram obtidos através de microestruturas compostas por martensita revenida e austenita, sem a presença de ferrita delta. Além disso, a presença de maiores quantidades de austenita na microestrutura dos AIS levou aos maiores valores das propriedades avaliadas, conforme mostra a figura 3.15 ^[20].

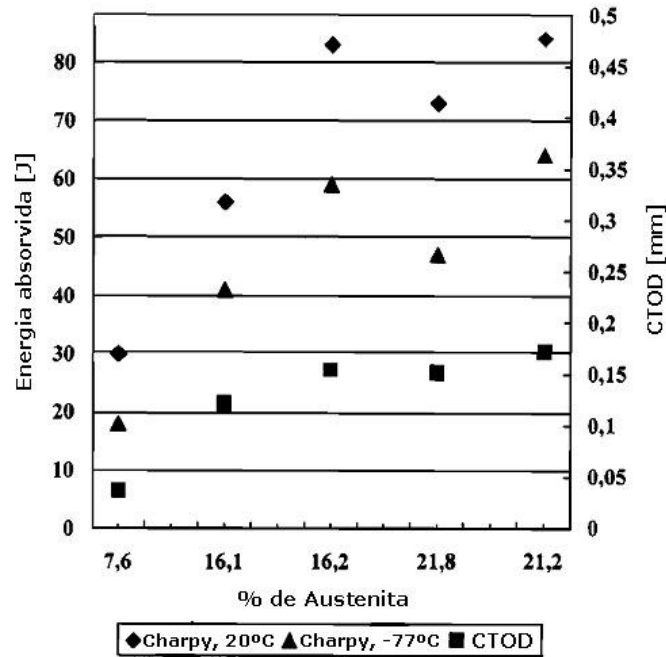


Figura 3.15 Valores de CTOD e de tenacidade ao impacto para uma junta soldada de AIS para diferentes quantidades de austenita na microestrutura [22].

3.6.2 Efeito da ferrita- δ nas propriedades mecânicas

A presença de ferrita delta na microestrutura dos AIS é consequência de tratamentos térmicos executados em temperaturas muito elevadas. Para valores similares de resistência, de fração de precipitados e de tamanho de grão, a temperatura de transição dúctil-frágil do AIS é muito sensível à fração volumétrica de ferrita delta presente na microestrutura. Estudos mostram que a presença de uma quantidade de 14% de ferrita delta na matriz martensítica de um AIS elevou a temperatura de transição dúctil-frágil em torno de 50°C em comparação com uma microestrutura completamente martensítica, conforme mostra a tabela 3.3. Já a redução da quantidade de ferrita delta para 2% restaurou a temperatura de transição para um nível comparável ao do material no estado revenido [29].

Tabela 3.3 Valores da temperatura de transição dúctil-frágil obtidos experimentalmente para um AIS apresentando diferentes microestruturas mostrando o efeito da ferrita delta na perda de ductilidade do aço ^[29].

Microestrutura	Temperatura Transição Dúctil-Frágil [°C]
Martensita revenida+Austenita retida	-98
Martensita não revenida	-98
Martensita não revenida+ 14% Ferrita- δ	-46
Martensita não revenida+ 2% Ferrita- δ	-86

3.7 Fragilização por hidrogênio

A fragilização de metais pela ação do hidrogênio é um fenômeno de identificação antiga e frequentemente encontrado, porém muitas vezes mal entendido, onde a ocorrência do fenômeno é relacionada geralmente com o crescimento subcrítico de trincas no material por ação do hidrogênio. Como exemplo, a indústria petroquímica vem se deparando com diversos tipos de problemas relacionados com o hidrogênio já por muitos anos. Existem muitas fontes de hidrogênio, uma diversidade de tipos de fragilização e várias teorias para explicar os fenômenos observados ^[30].

O hidrogênio apresenta um efeito deletério nas propriedades mecânicas de vários materiais em uma grande variedade de condições ambientais e de trabalho ^[31]. Em serviço, a fragilização por hidrogênio geralmente ocorre nas regiões dos componentes onde a corrosão é inexistente ou nas regiões protegidas contra a corrosão, como é o caso de aços protegidos catodicamente. Isto porque a corrosão geralmente ocorre em regiões anódicas, enquanto que o hidrogênio atômico é gerado na superfície do aço nas regiões catódicas devido à dissociação da água, e assim, a fragilização por hidrogênio é relacionada com a difusão do hidrogênio atômico para o interior do metal ^[30].

O mecanismo dominante da fragilização por hidrogênio pode se diferenciar conforme o tipo de material, os valores de propriedades mecânicas, os tipos de carregamento impostos ao material e a concentração de hidrogênio no material. A suscetibilidade à fragilização pelo hidrogênio é aumentada, em geral, com o aumento da resistência do material. Contudo, esta suscetibilidade difere-se através da composição e da microestrutura das ligas, mesmo para aços com o mesmo nível de resistência ^[32]. Em relação à microestrutura, sabe-se que a microestrutura martensítica é suscetível à fragilização por hidrogênio, como é o caso dos AIS. Um exemplo típico de condições favoráveis ao aparecimento deste fenômeno são linhas de tubulações de aço trabalhando

em ambientes ácidos, geralmente na presença de H_2S oriundos da produção de determinados campos de petróleo e gás ^[31].

Em relação à concentração de hidrogênio no material, além das características do material, é necessário considerar o papel das tensões aplicadas, particularmente na região frente à ponta de trincas onde o estado triaxial de tensões e a presença de uma zona plástica podem influenciar na acumulação de hidrogênio. O hidrogênio possui um volume molar relativamente grande e por isso sua solubilidade é sensível a tensões hidrostáticas. A solubilidade do hidrogênio é aumentada pela presença de um campo de tensões elásticas. Em particular, o comportamento elástico provocado pelo estado triaxial de tensões em frente à ponta da trinca promove uma difusão rápida do hidrogênio para esta região. Já na zona plástica localizada em frente à ponta da trinca, por efeito da deformação plástica, a movimentação de discordâncias aumenta significativamente as taxas de difusão do hidrogênio. Sendo assim, estes fatores permitem a acumulação de uma elevada concentração de hidrogênio na região em frente à ponta da trinca ^[31]. Mostrando o efeito das tensões aplicadas ao material em termos de acumulação de hidrogênio, estudos apontaram que a quantidade de hidrogênio absorvida por um aço martensítico médio carbono quando imerso em uma solução promotora de hidrogênio (NH_4SCN) aumentou acentuadamente com a aplicação de um carregamento simultâneo ao aço (da ordem de 80% da resistência à tração do material) ^[32].

Deste modo, a degradação das propriedades de tenacidade à fratura do material causada pelo hidrogênio está relacionada com o estabelecimento de um elevado coeficiente de difusão de hidrogênio na região da ponta da trinca, governado tanto por fatores químicos, eletroquímicos e metalúrgicos ^[33]. Além disso, o coeficiente de difusão de hidrogênio nos AIS pode se diferenciar em até três vezes em função de pequenas variações de composição química, indicando que o comportamento frente à fragilização por hidrogênio também é dependente da composição química dos aços ^[34].

3.7.1 Difusão de hidrogênio no aço

Devido ao seu pequeno raio atômico ($0,46\text{Å}$), o hidrogênio ocupa sítios intersticiais da rede cristalina dos metais, favorecendo os sítios tetraédricos nos metais CCC e os sítios octaédricos nos metais CFC. A difusão de hidrogênio pode ocorrer através de três mecanismos: difusão no retículo cristalino, difusão por caminhos facilitados e transporte por discordâncias. A difusão intersticial de hidrogênio no reticulado obedece a relações de Arrhenius e a Lei de Fick, sendo termicamente ativada. A difusão por caminhos facilitados

ocorre ao longo de caminhos favoráveis, tais como contornos de grão orientados, sendo geralmente insignificante em metais que apresentem uma rápida difusão intersticial, como é o caso da ferrita, porém pode desempenhar um papel importante em metais CFC como nos aços inoxidáveis austeníticos. Finalmente, o transporte de hidrogênio por movimento de discordâncias durante a deformação plástica é uma importante forma de difusão onde discordâncias móveis carregam uma “atmosfera” de hidrogênio, levando a uma rápida difusão localizada ^[31].

Os sítios de aprisionamento (*trap sites*) são defeitos do reticulado cristalino nos quais o hidrogênio pode reduzir seu potencial químico, sendo que ao entrar nestes sítios, o hidrogênio apresenta pouca probabilidade de retornar aos interstícios do reticulado. Sítios de aprisionamento atrativos são regiões do reticulado onde os átomos de hidrogênio estão sujeitos a uma força atrativa provocada por campos elétricos, campos de tensões, gradientes de temperatura ou gradientes de potencial químico. Sítios de aprisionamento físicos representam regiões de modificações na estrutura do reticulado que são energeticamente mais favoráveis para o hidrogênio. Estes tipos de sítios incluem contornos de grão de alto ângulo, interfaces incoerentes entre precipitados e a matriz, vazios no reticulado, entre outros. Finalmente, existem sítios de aprisionamento mistos que apresentam características de ambos os sítios atrativos e físicos. Por exemplo, uma discordância em cunha apresenta um caráter atrativo através da força induzida pelo seu campo de tensões enquanto que as distorções provocadas por ela contribuem com um caráter físico ^[31].

O caráter dos sítios de aprisionamento é importante porque determinam sua reversibilidade. Se a energia de ativação para deixar um sítio é muito elevada, o hidrogênio fica aprisionado irreversivelmente e o sítio atua como um sorvedouro de hidrogênio. Sítios de aprisionamento reversíveis, por outro lado, podem atuar como fonte e sorvedouro de hidrogênio. Na temperatura ambiente, os principais sítios irreversíveis são as interfaces entre precipitados e matriz e contornos de grão de alto ângulo ^[31].

3.7.2 Mecanismos de fragilização por hidrogênio

Vários mecanismos são propostos para o fenômeno da fragilização por hidrogênio nos aços, sendo estes classificados como: teoria da pressão; teoria da decoesão; teoria da adsorção; teoria da interação com discordâncias e teoria da formação de hidretos. Cada um dos mecanismos pode ser aplicado a um determinado sistema constituído por material,

ambiente e tensões, porém nenhum deles deve necessariamente descrever completamente o fenômeno, mas sim, podem atuar simultaneamente com diferentes graus de interação ^[31].

Teoria da pressão

A teoria da pressão emprega o conceito simples da recombinação do hidrogênio atômico em hidrogênio molecular dentro de defeitos internos do metal, tais como vazios internos, trincas e inclusões não-metálicas. A formação do gás hidrogênio resulta em pressões internas elevadas ($> 10^5$ atm) que atuam de modo a expandir a cavidade do defeito ^[31]. 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 ^[19].

Teoria da decoesão

A teoria da decoesão assume que o hidrogênio atômico difunde em frente à ponta da trinca e reduz a força coesiva entre os átomos do metal sendo, porém, difícil de determinar o efeito preciso do hidrogênio na energia coesiva. O fato da superfície de fratura do material coincidir com o plano de clivagem é normalmente citado como uma evidência do mecanismo ^[31]. Assim, este mecanismo é suportado pelo fato de que a fratura dos aços em ambientes que possibilitem o surgimento do fenômeno de fragilização por hidrogênio mostra-se de modo frágil, pois se torna mais fácil para o metal responder a tensão aplicada através do rompimento das ligações atômicas entre os átomos de ferro do que através da deformação plástica ^[19].

Pode-se dizer que o ponto principal deste mecanismo é descrever o efeito do hidrogênio na propagação de trincas e não na nucleação delas. Para que ocorra a propagação da trinca, uma tensão coesiva crítica deve ser excedida pela tensão externa aplicada (em adição com tensões residuais e tensões provocadas pelo hidrogênio baseado em outros mecanismos), onde a magnitude da influência do hidrogênio na redução da tensão coesiva é dependente da concentração de hidrogênio ^[31].

Teoria da interação com discordâncias

Esta teoria assume que a interação entre o hidrogênio e as discordâncias pode modificar 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 ^[31].

Um dos princípios sugere que o hidrogênio restringe o movimento das discordâncias na região frente à ponta da trinca devido ao ancoramento de discordância por efeito de atmosferas de Cottrell. Esta redução na mobilidade das discordâncias dificulta a deformação na ponta da trinca, fazendo com que a propagação da trinca ocorra em menores níveis de tensão aplicada ^[19]. Outro princípio sugere que o hidrogênio possui 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, ocorrendo um processo de fratura plástica localizada pela redução da resistência do material ^[31].

Teoria da formação da hidretos

A formação de uma segunda fase no interior do metal pode promover a sua fragilização sendo que, neste caso mais especificamente, está relacionada com a formação de hidretos metálicos. Os tipos de hidretos formados no material são classificados em diferentes grupos dependendo do potencial do hidreto uma vez que podem ocorrer diferentes formas das ligações entre o metal e o hidrogênio. A concentração localizada de tensões no material promove o aumento da concentração de hidrogênio nestas regiões além de diminuir a energia livre de formação do hidreto de modo que, se for energeticamente favorável, pode ocorrer a precipitação de determinados hidretos ^[31].

Em geral, a presença de hidretos metálicos no reticulado cristalino pode provocar a fragilização do material. Esta fragilização pode ocorrer devido ao aumento de volume local no reticulado ou devido à redução da ductilidade do material pela presença dos hidretos, ou ainda, por ambos os fenômenos ^[31].

3.7.3 Fragilização por hidrogênio dos AIS

A degradação das propriedades mecânicas ou a fratura causada pelo hidrogênio, geralmente denominado por fragilização por hidrogênio, vem sendo o objeto de extensivos estudos nas últimas décadas ^[31]. Bala et al. ^[34, 35] avaliaram o comportamento de um AIS alta e média liga em relação à fratura induzida pelo hidrogênio através da utilização de ensaios de baixa taxa de deformação. Para isso, amostras de AIS foram postas sob carregamento axial com taxa de deformação constante de 10^{-6}s^{-1} imersas em solução 0,1M

de NaOH e submetidas à polarização catódica no potencial de $-1.200\text{mV}_{\text{xAg/AgCl}}$, gerando assim uma condição favorável ao carregamento do aço com hidrogênio. Para intensificar o efeito do hidrogênio, as amostras foram pré-carregadas com hidrogênio antes da realização dos ensaios por 24 horas no mesmo potencial enquanto eram mantidas submetidas a um pré-carregamento da ordem de $0,5\text{kN}$ (25MPa). Nestes tipos de ensaios a corrosão é eliminada completamente através da aplicação da proteção catódica, fazendo com que apenas o efeito do hidrogênio na fratura seja avaliado. Em seus resultados, foi observado um comportamento bastante dúctil ao ar para ambos os tipos de AIS (sem carregamento prévio com hidrogênio), apresentando modo de fratura dúctil junto com considerável redução de área. Contudo, quando submetidos às condições ambientais e de polarização avaliadas pelo autor, a fratura dos AIS ocorreu de modo bastante frágil juntamente com grande queda na redução de área e na resistência do material. Deste modo, Bala et al. [34, 35] puderam retratar o efeito deletério do hidrogênio nos AIS sugerindo, assim, que os AIS são suscetíveis à fragilização por hidrogênio em condições que favoreçam a difusão deste elemento para o interior do aço mesmo na ausência de um ambiente corrosivo agressivo.

Boellinghaus et al. [16], com a intenção de avaliar a degradação por ação do hidrogênio em AIS com diferentes composições de níquel e molibdênio e em diferentes condições de material, conduziram estudos baseados em ensaios de tração ao ar com taxa de deformação de 10^{-3}s^{-1} , com as amostras previamente polarizadas no potencial de $-1.050\text{mV}_{\text{xECS}}$ e expostas em soluções contendo H_2S , sendo armazenadas em nitrogênio líquido antes dos ensaios. Em seus resultados, foi revelada uma maior suscetibilidade dos AIS à fragilização por hidrogênio em termos de perda de propriedades de ductilidade do que de propriedades de resistência, observações estas coincidindo com resultados obtidos em demais estudos baseados em ensaios de baixa taxa de deformação. Em relação à fratura dos materiais, para ambos os aços e para ambas as condições de microestrutura avaliadas, ocorreu uma significativa perda de plasticidade do material devido ao efeito do hidrogênio, obtendo-se a transição de fraturas dúcteis por coalescência de microcavidades para fraturas frágeis tipo clivagem/intergranular e para fraturas mistas com microcavidades menores e mais rasas juntamente com áreas de clivagem.

3.7.4 Fragilização por hidrogênio associada à proteção catódica

A parte externa das linhas de tubulações em contato com a água do mar é geralmente protegida contra a corrosão através do método de proteção catódica [10]. O princípio deste método de proteção do aço contra a corrosão em soluções aquosas trata-se

de uma polarização catódica, e neste sentido, a evolução de hidrogênio através da polarização pode ser mencionada como uma fonte formadora de hidrogênio. O hidrogênio atômico é desenvolvido como parte da reação catódica, sendo que a reação de hidrogênio é cada vez mais dominante quando o potencial assume valores mais negativos. Em relação ao processo envolvido na entrada e no transporte de hidrogênio no material, a primeira etapa está relacionada com a adsorção de hidrogênio na superfície do material ^[36]. Assim, a evolução de hidrogênio na superfície do material contribui para a formação de condições favoráveis para um elevado fluxo de hidrogênio para o interior do aço ^[11]. Conseqüentemente, a aplicação da proteção catódica ao aço pode desencadear fenômenos de fragilização por hidrogênio ^[36].

Quando o aço é submetido à proteção catódica, os cátions de hidrogênio hidratados em solução (H_3O^+) são transportados por difusão/migração em direção ao cátodo (no caso trata-se do aço protegido). Na superfície do aço, estes cátions são submetidos a uma redução transformando-se em hidrogênio atômico (H), constituindo a reação catódica do processo de proteção. Este hidrogênio atômico pode recombinar-se de maneira a formar hidrogênio molecular (H_2) que evolui na superfície do aço. Na redução dos íons hidrogênio, dois diferentes mecanismos de reação são possíveis, dependendo da natureza do metal, sendo eles ^[36].

Mecanismo Volmer – Tafel

(redução eletroquímica seguida por recombinação química)



Mecanismo Volmer – Heyrovsky

(redução e recombinação eletroquímicas)



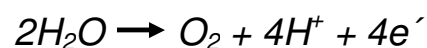
Dependendo da natureza do metal, os diferentes mecanismos de evolução de hidrogênio podem ocorrer. Para aços, os mecanismos mais prováveis são de uma redução e recombinação química unidas, ou uma lenta redução e a rápida recombinação eletroquímica. A cobertura do substrato metálico pelo hidrogênio depende tanto do mecanismo de evolução de hidrogênio no metal como das condições eletroquímicas, esta última associada com a densidade de corrente ou com o potencial aplicado na polarização [36].

Após a redução dos cátions de hidrogênio, parte dos átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície do aço é recombinada para formar H₂. Outra parte dos átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície é absorvida para o interior do aço de acordo com a reação de equilíbrio [36].



Deste modo, competindo com a adsorção de hidrogênio na superfície está a formação de H₂ que deixa a superfície ao invés de ser absorvido. A difusão e a acumulação de hidrogênio atômico nos componentes de aço geradas pelo sistema de proteção catódica dependem de alguns parâmetros, tais como a composição e microestrutura do aço, o potencial de proteção catódica, as condições superficiais, os níveis de tensão e deformação aos quais são submetidos os componentes, a temperatura e a pressão hidrostática [11].

Como conseqüência da reação anódica do processo de proteção catódica do aço em água do mar, ocorre uma gradual diminuição do valor de pH da solução proveniente da acidificação promovida pela decomposição da água conforme a reação:



Um importante aspecto no mecanismo de redução e evolução de hidrogênio está relacionado com um aumento substancial da absorção de hidrogênio pelo aço promovido pela presença de determinados compostos. Estes compostos, tais como S₂⁻, HS⁻, H₂S, As, entre outros, impedem a recombinação dos átomos de hidrogênio na superfície do aço e conseqüentemente elevam a reação de absorção. Mesmo pequenas quantidades destes compostos aumentam fortemente a quantidade de hidrogênio absorvido pelo material [36].

Os AIS são suscetíveis à fragilização por hidrogênio causada pela proteção catódica no ambiente de água do mar. No caso de linhas de condução submarinas de petróleo, a presença de H_2S pode atuar em conjunto com a proteção catódica e promover efeitos sinérgicos. Este sinergismo pode ser considerado como um problema potencial na suscetibilidade dos aços 13%Cr à fragilização por hidrogênio ^[4]. Assim, é importante determinar um potencial seguro para a proteção catódica para evitar uma “super-proteção” do aço que pode causar o surgimento de falhas de modo frágil como consequência do dano pelo hidrogênio ^[10].

Recentemente, vêm sendo noticiado certo número de falhas em equipamentos que atuam em águas marinhas atribuídas à fragilização por hidrogênio. Algumas destas falhas ocorreram em linhas de tubulações submetidas à proteção catódica. Neste sentido, algumas falhas em linhas de condução de AIS foram recentemente noticiadas. Foi observado que todas as falhas nos AIS ocorreram em potenciais de proteção na faixa entre $-900mV_{xAg/AgCl}$ a $-1.100mV_{xAg/AgCl}$ ^[12]. Além do mais, na indústria do petróleo e de gás existe uma atenção voltada em relação à possibilidade da ocorrência da fragilização por hidrogênio nos AIS expostos a água do mar quando protegidos catodicamente através de ânodos de sacrifício no potencial em torno de $-1.050mV_{xESC}$, visto que falhas nestas condições já foram reportadas ^[37].

Os AIS podem ser protegidos contra a corrosão isento de riscos de fragilização por hidrogênio quando a proteção catódica é controlada entre um potencial de proteção e o potencial de evolução de hidrogênio ^[10]. Assim, o potencial de proteção catódica deve ser mantido dentro de um dado limite para evitar tanto a corrosão como a fragilização por hidrogênio. A proteção contra a corrosão é baseado no fato de que a corrosão localizada torna-se inativa nestes potenciais. Já a prevenção da fragilização por hidrogênio é assegurada pelo fato de não ocorrer formação de hidrogênio nestes potenciais, uma vez que o limite inferior do potencial de proteção aplicado deve ser determinado em função do potencial de evolução de hidrogênio, de maneira que o potencial de proteção encontre-se abaixo deste potencial ^[37].

Para os AIS o limite superior do potencial de proteção foi definido como sendo em torno de $-550mV_{xECS}$. Porém, estudos ainda estão sendo conduzidos com o intuito de definir com maior precisão o limite inferior. Estudos apontaram que o AIS submetido a um carregamento constante e no potencial de $-1.050mV_{xECS}$ não mostrou-se suscetível ao surgimento de trincas após mais de 25 semanas. Porém, pelo fato dos AIS serem suscetíveis ao hidrogênio, mais estudos estão sendo voltados para o desenvolvimento de

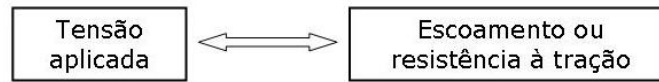
ensaios que melhor traduzam as condições reais de serviço do material ^[37]. Uma redução no risco da fragilização por hidrogênio dos AIS vem sendo confirmada através de estudos para potenciais de proteção mais positivos que $-800\text{mV}_{\text{xAg/AgCl}}$. Deste modo, potenciais de proteção na faixa de -500mV e $-800\text{mV}_{\text{xAg/AgCl}}$, ou então entre -550mV e $-850\text{mV}_{\text{xECS}}$, são recomendados para os AIS se for considerado a possibilidade surgimento de fragilização por hidrogênio ^[12].

3.8 Mecânica da Fratura aplicada em ensaios de tenacidade à fratura e de fratura assistida pelo ambiente

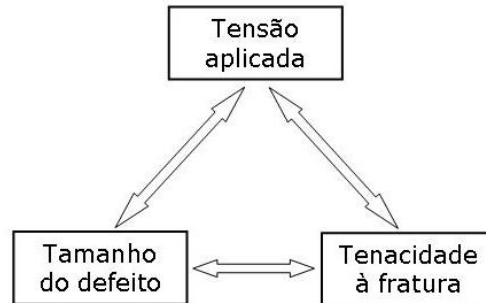
A secção 3.8 tem como propósito descrever brevemente os objetivos da mecânica da fratura e alguns de seus conceitos e fundamentos que são aplicados no desenvolvimento do presente estudo.

3.8.1 Mecânica da fratura e ensaios de tenacidade à fratura

Os critérios de falha empregados nos projetos convencionais são baseados na resistência e no escoamento do material e nas tensões aplicadas ao componente. Assim, para um determinado projeto estrutural, os materiais são avaliados em função de suas propriedades mecânicas, de maneira que sua resistência deve ser superior à tensão aplicada esperada nos componentes. Este critério é adequado para diversas estruturas de engenharia, porém torna-se insuficiente quando na presença de defeitos ^[38]. O objetivo da mecânica da fratura é promover uma análise quantitativa de problemas específicos relacionados com presença de defeitos nas estruturas, tratando-se tanto de defeitos pré-existentes como de trincas iniciadas em serviço, ou ainda, de ambos os casos ^[39]. A figura 3.16 contrasta as considerações da mecânica da fratura em relação aos critérios de falha com as considerações convencionais dos projetos estruturais e de seleção de materiais. Nas considerações da mecânica da fratura existem três importantes variáveis para o critério de falha ao invés de duas, como empregado nos conceitos dos projetos convencionais. O tamanho de defeito surge como variável adicional e a tenacidade à fratura do material passa a ser a propriedade relevante em lugar da resistência ^[40].



(a) Consideração da resistência dos materiais



(b) Consideração da mecânica da fratura

Figura 3.16 Comparação entre as considerações da mecânica da fratura e as considerações convencionais de resistência dos materiais ^[40].

Os ensaios de tenacidade à fratura medem a resistência do material à propagação de trincas. Estes ensaios fornecem valores de tenacidade à fratura do material através de parâmetros tais como fator de intensidade de tensão (K), integral J ou $CTOD$. O fator de intensidade de tensão é uma constante que caracteriza as condições de tensões na região da ponta da trinca do material no regime linear elástico, sendo este parâmetro aplicado na avaliação da tenacidade à fratura de materiais de maior resistência que apresentem fratura no regime linear elástico ou com uma pequena quantidade de deformação plástica. Já os parâmetros integral J e $CTOD$ são utilizados na avaliação da tenacidade à fratura de materiais de elevada tenacidade com fratura no regime elastoplástico. Valores de tenacidade à fratura são geralmente suficientes para descrever o comportamento do material quando submetido a esforços na presença de defeitos ^[40].

Considerando uma placa com a presença de uma trinca carregada até sua fratura, a figura 3.17 mostra uma curva da tensão de fratura em função da tenacidade à fratura. Para materiais de baixa tenacidade, a fratura frágil é o mecanismo que governa a fratura e a tensão crítica de fratura varia linearmente com o valor de tenacidade à fratura, regime este onde são válidos os conceitos da mecânica da fratura linear elástica (MFLE). Para valores elevados de tenacidade, a MFLE não é mais válida. Isto porque a fratura passa agora a ser governada por propriedades de deformação plástica do material, estabelecendo um regime onde passam a ser aplicados os conceitos da mecânica da fratura elastoplástica (MFEP). Dentro deste regime, o comportamento do material é considerado como não-linear ^[40].

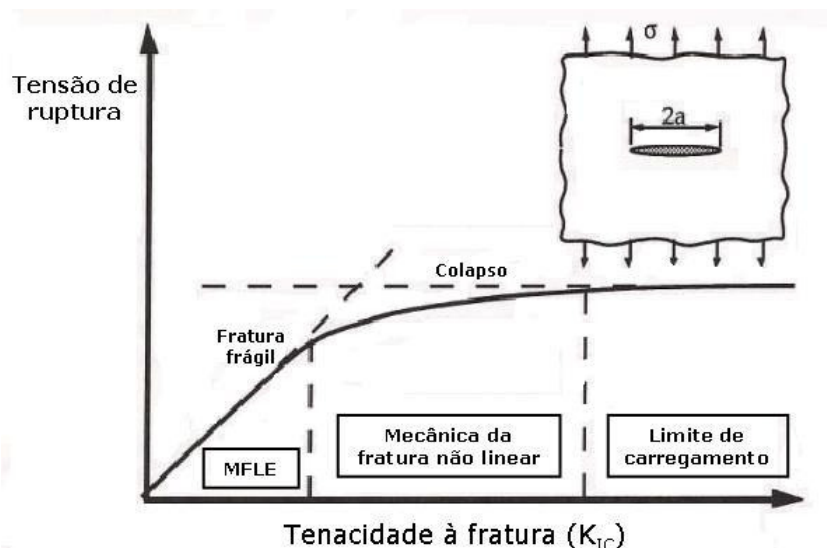


Figura 3.17 Efeito da tenacidade à fratura no mecanismo governante de fratura ^[40].

3.8.2 Fratura assistida pelo ambiente

O fenômeno de fratura assistida pelo ambiente é um processo em que materiais apresentam suscetibilidade à fratura devido à ação conjunta de esforços mecânicos e de meios agressivos os quais, isoladamente, não implicariam na falha do componente. Uma característica marcante deste processo de fratura é a sua dependência do tempo para que o fenômeno se manifeste, onde deve ser enfatizado que as tensões envolvidas podem ser tensões residuais resultantes de processos de tratamento térmico ou de fabricação, ou tensões decorrentes de carregamentos em serviço ^[41].

A suscetibilidade de uma determinada liga frente a um meio agressivo está associada às condições eletroquímicas submetidas ou diretamente à ação de elementos de efeitos deletérios, principalmente o hidrogênio. No caso de aços de altíssima resistência mecânica, este fenômeno assume dimensões catastróficas. Deste modo, a avaliação do desempenho mecânico de materiais que venham a trabalhar sob condições adversas torna-se imprescindível não só para a seleção de materiais como também para o projeto de componentes e estrutura reais ^[41].

No caso da avaliação da fragilização por hidrogênio, os ensaios são realizados com o objetivo de determinar o efeito do dano por hidrogênio no material em combinação com tensões aplicadas ou residuais. Os métodos dos ensaios convencionais foram sofrendo modificações com a finalidade de incorporar conceitos de mecânica da fratura, e assim, vários tipos de danos por hidrogênio vem sendo classificados em termos de medidas de nucleação de trinca, taxa de crescimento de trinca e de fator de intensidade de tensões crítico ^[30].

Em relação ao estudo da fratura assistida pelo ambiente nos AIS, mais especificamente em termos de fragilização por hidrogênio, muito dos ensaios até agora realizados para qualificar e avaliar sua aplicação em linhas de condução foram ensaios estáticos em ambientes de água do mar com o material submetido à proteção catódica. Entre estes testes, encontram-se os testes de carga constante e de flexão a quatro pontos nos quais a aplicação do carregamento ao material é constante. Porém, os modelos propostos para os mecanismos de fragilização por hidrogênio mostram a importância de fatores tais como uma deformação plástica dinâmica, fator este não presente nas avaliações por ensaios estáticos. Uma vez que as práticas industriais confirmam a possibilidade da existência de tais fatores, torna-se muito importante incluir parâmetros nos ensaios de fragilização por hidrogênio, tais como carregamento do material com hidrogênio, deformação plástica, carregamento dinâmico e baixa taxa de deformação. Assim, torna-se possível a obtenção de resultados mais significativos. A ausência de qualquer um destes parâmetros reduz a severidade e a relevância do ensaio ^[36].

Tratando-se da fratura assistida pelo ambiente, o parâmetro K_{IEAC} representa o fator de intensidade de tensões crítico abaixo do qual não ocorre o crescimento sub-crítico de trinca no material no meio ambiente avaliado. Dois métodos frequentemente empregados na determinação dos valores de K_{IEAC} são os ensaios de carregamento constante e de deslocamento constante. Embora estes ensaios tenham sido muito utilizados no passado, eles requerem longos tempos de ensaio para obter os valores de K_{IEAC} ^[42]. Uma técnica utilizada para superar estas limitações trata-se da técnica de *step loading* com incremento de carregamento. Este ensaio foi desenvolvido como uma técnica acelerada para a determinação de valores de K_{IEAC} . Assim, o método de ensaios de *step loading* promove a medição quantitativa de parâmetros de tenacidade à fratura dos materiais levando em consideração os efeitos da exposição do material em determinados ambientes ^[43].

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Material

O material utilizado no presente estudo foi um aço inoxidável supermartensítico na forma de um segmento de um tubo sem costura com 11,30mm de espessura de parede recebido junto a Petrobras. Este aço encontra-se na condição de temperado e revenido, porém, devido a não identificação do fabricante do material, não foi possível obter informações detalhadas do processo de tratamento térmico empregado ao material. Deste modo, os parâmetros utilizados no processo de têmpera e revenimento, assim como o número de ciclos de revenimento, tornaram-se dados desconhecidos. A composição química do AIS utilizado no estudo, obtida através de espectrometria de emissão ótica, é apresentada na tabela 4.1. Através dos resultados de composição química, definiu-se o material como um AIS alta liga.

Tabela 4.1 Composição química do material.

Elemento	% em massa		
C	0,013	Nb	0,012
Cr	12,45	Ti	0,40
Ni	5,21	V	0,12
Mo	2,02	W	0,017
Si	0,29	P	0,021
Mn	0,48	S	<0,001
Al	0,05	Pb	<0,002
Co	0,06	Sn	0,007
Cu	0,12	Fe	Bal.

4.2 Procedimento Experimental

4.2.1 Confecção dos corpos-de-prova

O estudo baseou-se na utilização de corpos-de-prova do tipo *Compact Tension* da mecânica da fratura para avaliação da tenacidade à fratura do AIS nas diferentes condições de tratamento térmico avaliadas. A figura 4.1 ilustra a orientação na qual foram retirados os corpos-de-prova *Compact Tension* do segmento de tubo. Os corpos-de-prova *Compact Tension* foram dimensionados de acordo com a norma ASTM E399-90 ^[44] que define métodos para ensaios de tenacidade à fratura de materiais metálicos, sendo as dimensões dos corpos-de-prova mostradas na figura 4.2. Após a usinagem dos corpos-de-prova, estes foram submetidos a um pré-trincamento por fadiga em uma máquina servo-hidráulica modelo MTS 810 de modo a obter uma relação $a/W=0,5$, onde a corresponde à distância do centro de aplicação de carga (centro dos furos) até o final da pré-trinca de fadiga e W corresponde à distância do centro de aplicação de carga até o final do comprimento do corpo de prova. Deste modo, conforme a norma ASTM E399-90 ^[44], esta relação corresponde a um fator de forma $f(a/W) = 9,66$, sendo este fator um parâmetro necessário na aplicação dos conceitos da mecânica da fratura na avaliação da tenacidade à fratura.

Além dos corpos-de-prova *Compact Tension*, foram utilizados corpos-de-prova do tipo Charpy para determinação da tenacidade ao impacto do aço nas diferentes condições, sendo estes dimensionados segundo a norma ASTM A370-05 ^[45] de métodos para ensaios mecânicos. Infelizmente, devido à quantidade restrita de material que foi obtida para a realização do presente estudo, não foi possível obter dados referentes à tenacidade ao impacto para o AIS na condição como recebido.

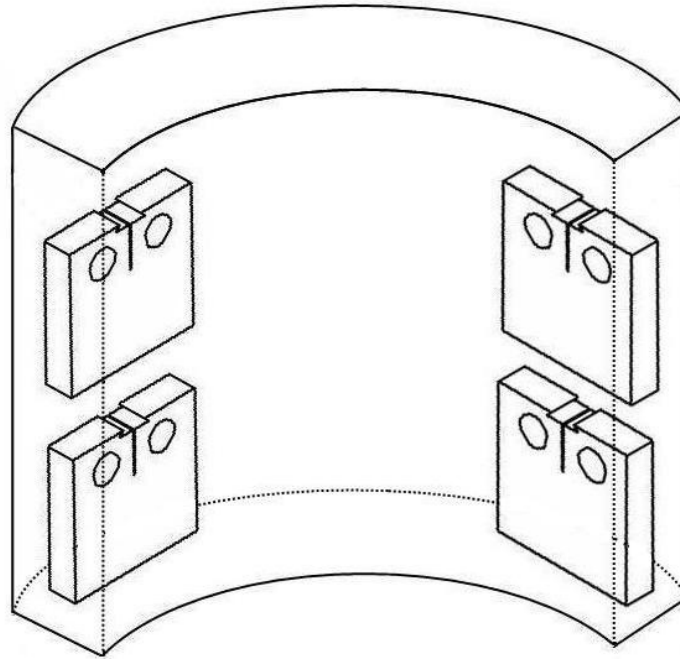


Figura 4.1 Figura ilustrativa indicando a orientação na qual foram retirados os corpos-de-prova do segmento de tubo de AIS para realização dos ensaios de tenacidade à fratura.

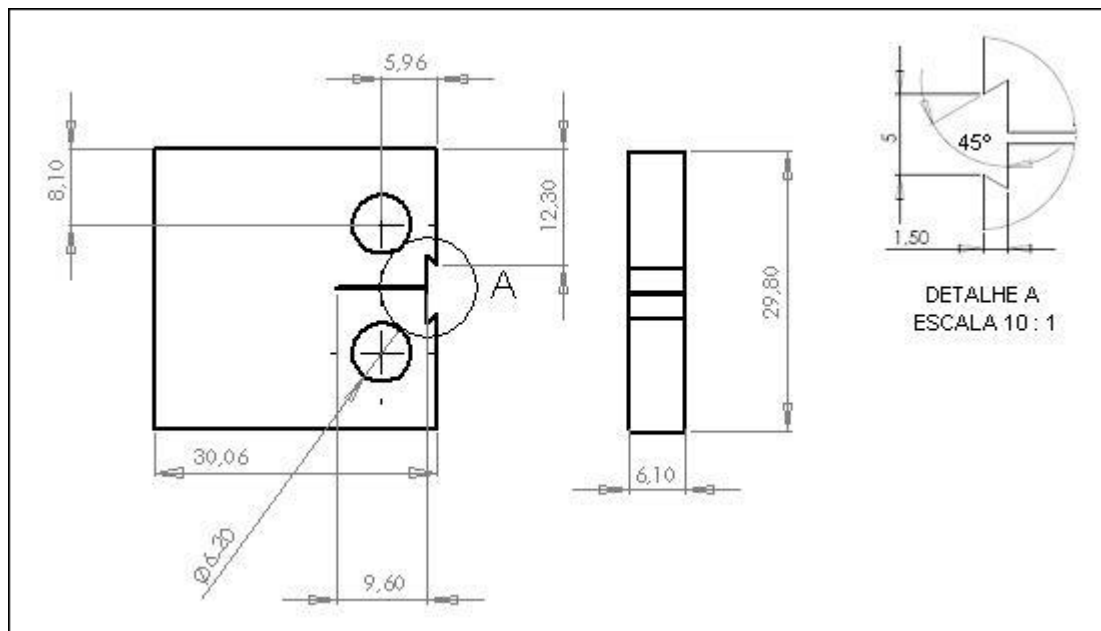


Figura 4.2 Dimensões dos corpos-de-prova *Compact Tension* utilizados nos ensaios de tenacidade à fratura.

4.2.2 Processos de tratamento térmico

As propriedades mecânicas e a tenacidade à fratura do AIS estudado, assim como seu comportamento frente a fratura assistida pelo ambiente, foram avaliadas em função de diferentes condições de tratamento térmico empregadas ao material. Os tratamentos térmicos foram aplicados ao material a partir da condição do material como recebido na forma do tubo. Convencionalmente, os tubos de AIS apresentam o material na condição de temperado e revenido, porém os parâmetros de tratamento térmico aplicados no processo de fabricação do AIS estudado foram desconhecidos. Ao total, foram avaliadas quatro condições distintas, sendo uma delas a condição de material como recebido, e as outras três variando-se os processos de tratamento térmico impostos ao material. Os parâmetros e os ciclos dos novos tratamentos térmicos aplicados ao aço foram definidos baseando-se em trabalhos passados [8, 23] e na norma ISO 15156-3 [25]. As condições estudadas e os parâmetros de tratamento térmico utilizados no estudo são apresentados abaixo:

Condição 1:

Material como recebido

Condição 2:

Temperado

- Austenitização na temperatura de 1000°C por 40 minutos e resfriamento ao ar

Condição 3:

Temperado e simples revenimento

- Austenitização na temperatura de 1000°C por 40 minutos e resfriamento ao ar;
- Revenimento na temperatura de 670°C por 1 hora e 30 minutos e resfriamento ao ar.

Condição 4:

Temperado e duplo revenimento

- Austenitização na temperatura de 1000°C por 40 minutos e resfriado ao ar;
- 1º Revenimento na temperatura de 670°C por 1 hora e 30 minutos e resfriamento ao ar;
- 2º Revenimento na temperatura de 600°C por 1 hora e 30 minutos e resfriamento ao ar.

4.2.3 Ensaios de tenacidade à fratura ao ar

Para a avaliação da tenacidade à fratura ao ar do AIS nas diferentes condições de tratamento térmico foram realizados ensaios utilizando uma máquina servo-hidráulica MTS 810. Nestes ensaios, os corpos-de-prova tipo *Compact Tension* foram submetidos a um carregamento monotônico ao ar até a fratura. Nesta avaliação, apenas um ensaio foi realizado para cada condição do material. Os ensaios de tenacidade à fratura ao ar fornecem resultados em gráficos de carga ou fator intensidade de tensões (K) em função da medida da abertura do entalhe (COD), sendo esta monitorada por um extensômetro de fratura do tipo *clip-gage*. No presente estudo, os resultados dos ensaios de tenacidade à fratura ao ar foram apresentados em gráficos de K em função de COD.

4.2.4 Ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente

A avaliação da tenacidade à fratura assistida pelo ambiente do AIS foi feita através de ensaios de tenacidade à fratura em corpos-de-prova tipo *Compact Tension*, utilizando a técnica de *step loading* com incremento de carregamento realizados baseados na norma ASTM F1624-06 ^[46]. Esta norma define o método para a avaliação da fragilização por hidrogênio com uso desta técnica. Nestes ensaios, os corpos-de-prova foram submetidos à tração através de passos crescentes de carregamento até a fratura juntamente com a aplicação de proteção catódica por corrente impressa no potencial de -1.100mV em relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado. O meio utilizado nos ensaios foi água do mar sintética em temperatura ambiente, sendo esta preparada conforme a norma ASTM D1141-98 ^[47]. Os ensaios de *step loading* foram realizados em duplicata para cada condição do material estudada.

O equipamento montado para a realização dos ensaios, mostrado na figura 4.3, foi constituído de um sistema para a aplicação de um carregamento de tração ao corpo-de-prova composto por um braço de alavanca para amplificar o carregamento e uma célula de carga ligada a um indicador universal para o monitoramento da carga imposta ao corpo-de-prova. Além disso, foi utilizada uma cuba para armazenar a água do mar sintética onde os corpos-de-prova ficaram submersos durante o ensaio.

Para o sistema de proteção catódica foi utilizado um potenciostato para a polarização dos corpos-de-prova no ambiente de água do mar através da aplicação do potencial definido, juntamente com um sistema de contra-eletrodos de titânio revestido com elementos nobres e de um eletrodo de referência de calomelano saturado. A figura 4.4

mostra em detalhe a montagem do sistema de proteção catódica dos corpos-de-prova. Tratando-se da polarização dos corpos-de-prova, as garras de fixação do corpo-de-prova foram revestidas com tinta conveniente de modo a promover o isolamento elétrico entre as garras e o corpo-de-prova.

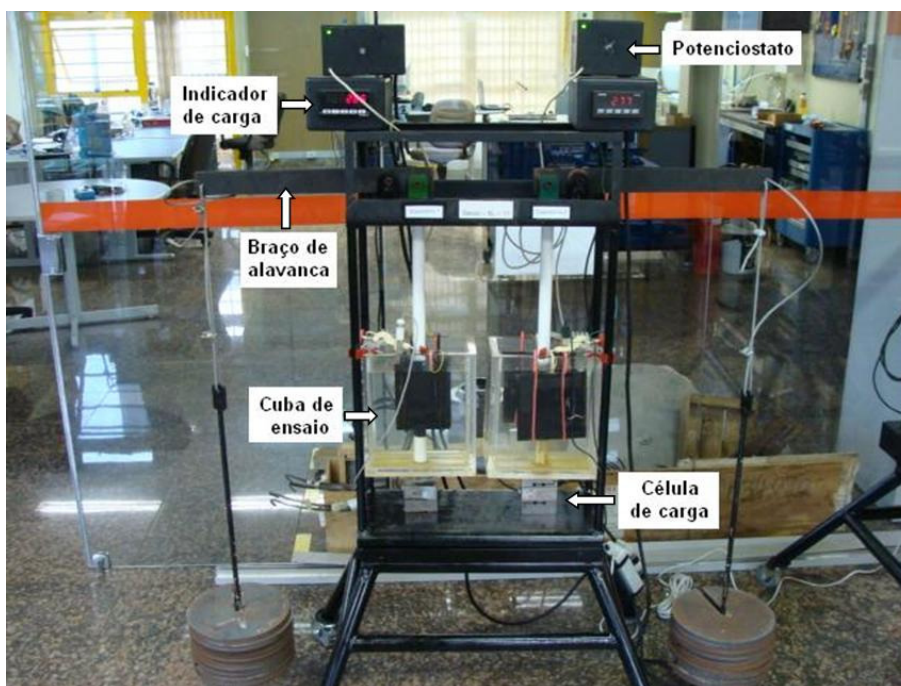


Figura 4.3 Equipamento utilizado para a realização dos ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente.

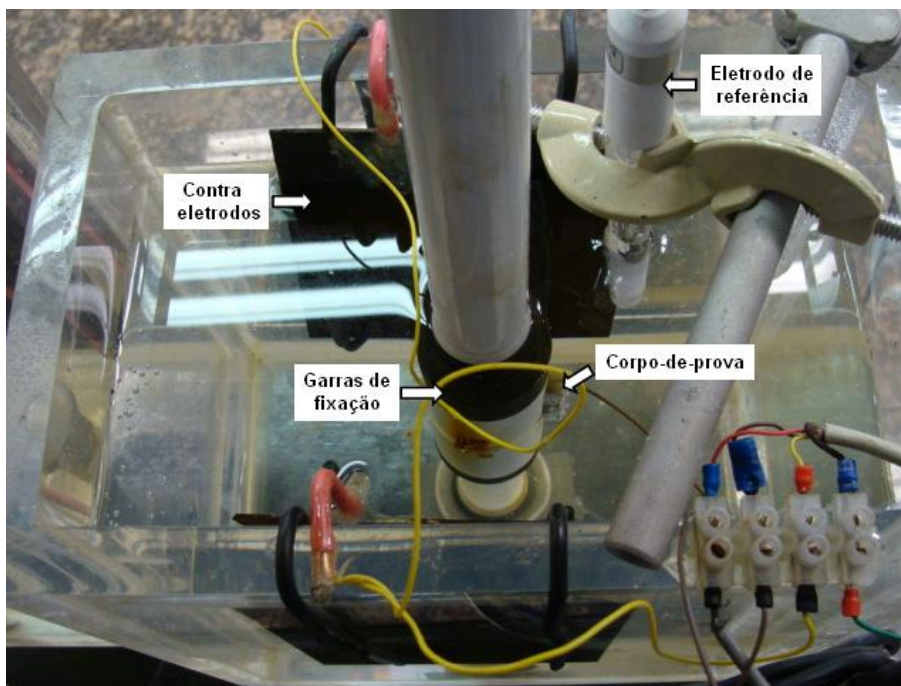


Figura 4.4 Montagem do sistema de proteção catódica aplicada aos corpos-de-prova em água do mar sintética.

O procedimento dos ensaios de *step loading* consistiu em três passos iniciais de carregamento da ordem de cinco unidades de K (em unidade $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$), completando assim um ciclo inicial de carregamento de 5, 10 e 15 unidades de K. Após o término deste ciclo, a carga aplicada nos passos de carregamento passou a ser da ordem de uma unidade de K até a fratura dos corpos-de-prova. A carga imposta em cada passo de carregamento foi mantida constante por vinte e quatro horas. O término do ensaio (fratura do corpo-de-prova) indicou o valor de K de fratura, promovendo assim uma avaliação da tenacidade à fratura do material nas condições e no ambiente de estudo.

Durante todo o período do ensaio, os corpos-de-prova estavam submetidos à proteção catódica no potencial de $-1.100\text{mV}_{\text{xECS}}$, sendo também o pH da solução de água do mar sintética controlado diariamente, ocorrendo a troca da solução quando o pH atingia valores abaixo de 7,5.

4.2.5 Ensaios de tenacidade ao impacto

Os ensaios Charpy foram realizados na temperatura ambiente para avaliar a tenacidade ao impacto do material nas condições de temperado sem revenimento, com simples revenimento e com duplo revenimento, obtendo-se assim valores quantitativos de tenacidade do material. Através destes ensaios, foi possível obter informações a respeito da

influência dos tratamentos térmicos empregados ao material na propriedade de tenacidade. Contudo, não foi possível a medição da tenacidade ao impacto para a condição do aço como recebido em função da quantidade restrita de material disponível. O procedimento para a realização dos ensaios Charpy seguiu a norma ASTM A370-05 ^[45].

4.2.6 Análise metalográfica

A análise da microestrutura do AIS, na condição como recebido e nas condições tratadas termicamente, foi realizada por meio de microscopia ótica. Para a obtenção das imagens das microestruturas, as amostras do material passaram por um procedimento de preparação metalográfica usual. Na etapa do ataque químico, o reagente Villella foi utilizado para revelação da matriz martensítica, enquanto que para a revelação da presença de fase ferrita foi utilizando ataque eletroquímico em solução de hidróxido de potássio (KOH).

4.2.7 Análise fractográfica

A análise das fraturas dos corpos-de-prova *Compact Tension* após os ensaios de tenacidade à fratura ao ar e assistida pelo ambiente foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio modelo Shimadzu SSX-550. O objetivo desta análise foi de obter informações a respeito do modo de fratura e dos micromecanismos envolvidos na fratura do material nas diferentes condições. As imagens foram capturadas na região fraturada logo após a trinca de fadiga, por ser esta a região que revela significativamente os micromecanismos envolvidos no processo de fratura. Antes da obtenção das imagens, os corpos-de-prova ensaiados em água do mar sintética foram limpos com ácido nítrico em temperatura de 60°C por um período de vinte minutos para a remoção dos produtos precipitados durante o ensaio.

4.2.8 Ensaio de dureza

A avaliação da dureza do AIS nas diferentes condições de tratamento térmico foi realizada por meio de ensaios de dureza feitos em um durômetro da marca Wolpert com carga de 30 kgf em escala Vickers (HV) de acordo com a norma NBR NM 188-1 ^[48].

4.2.9 Análise de difração de raios X

Para a investigação da presença de austenita retida na microestrutura martensítica do aço foram realizadas análises de difração de raios X, utilizando um difratômetro modelo Philips X'Pert MPD utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e operando com tensão de 40kV e corrente de 50mA. O modo de varredura foi empregado para cobrir uma faixa angular de 40° a 103° , utilizando passos de varredura de $0,05^\circ$ com tempo de aquisição por passo de 30s. Antes das análises, as amostras foram lixadas e polidas usando procedimentos normais de preparação metalográfica.

A fração volumétrica de austenita (V_γ) na microestrutura foi estimada conforme Yu et al. ^[50] através dos resultados dos difratogramas usando a seguinte fórmula:

$$V_\gamma = \frac{1}{1 + \frac{I_{\alpha'} k_\gamma}{I_\gamma k_{\alpha'}}} \cdot 100\% ; \quad V_{\alpha'} = 1 - V_\gamma \quad \text{Equação 4.1} \quad [50]$$

onde $V_{\alpha'}$ trata-se da fração volumétrica de martensita, $I_{\alpha'}$ e I_γ são a intensidade dos picos da martensita no plano (110) e da austenita no plano (111), respectivamente, e $K_{\alpha'}$ e K_γ são expressos da seguinte maneira:

$$k_\gamma = \left[\frac{1}{V_{0\gamma}^2} |F|^2 P \varphi(\theta) e^{-2M} \right]_\gamma ; \quad k_{\alpha'} = \left[\frac{1}{V_{0\alpha'}^2} |F|^2 P \varphi(\theta) e^{-2M} \right]_{\alpha'} \quad \text{Equação 4.2} \quad [50]$$

Os valores dos parâmetros dos quais dependem estas expressões são definidos por Yu et al. ^[50].

4.2.10 Quantificação de fases por análise de imagens

A quantificação da fração volumétrica de ferrita na microestrutura do aço estudado, nas diferentes condições avaliadas, foi realizada através de análises de imagens metalográficas fazendo uso do software Image J. Este procedimento foi constituído pela quantificação da fração em área da ferrita em quatro imagens metalográficas aleatórias, nos aumentos de 200x e 500x para cada condição do aço analisada, fazendo-se uma média

entre as frações calculadas nos diferentes aumentos. As imagens metalográficas utilizadas nesta análise foram obtidas através de um ataque químico seletivo no material para revelação somente da fase ferrita (ataque eletrolítico em solução de KOH).

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do AIS

5.1.1 Recebido

A análise da microestrutura do AIS na condição como recebido foi realizada por meio de imagens de microscópio ótico. Com a finalidade de revelar a matriz martensítica do aço, foi utilizado no ataque químico das amostras o reagente Villella. Para a detecção da presença da fase ferrita- δ na microestrutura do aço, foi realizado um ataque eletrolítico seletivo, utilizando como eletrólito a solução de KOH. Este ataque tem como objetivo revelar somente a fase ferrítica. A microestrutura do aço na condição como recebido é constituída de martensita revenida, apresentando grande quantidade de precipitados (carbonetos e nitretos ^[23]), juntamente com a presença da fase ferrita- δ , como mostrado na figura 5.1. Devido à elevada concentração de titânio no aço, isto é, da ordem de 0,4%, acredita-se este ser um AIS alta liga estabilizado com titânio, sendo esperado a presença de precipitados do tipo Ti(C,N), os quais são importantes na resistência à corrosão do aço por seu efeito na prevenção da formação de carbonitretos de cromo e de molibdênio ^[29]. Deste modo, o titânio exerce um papel semelhante ao efeito da redução do teor de carbono no aço ^[6]. Além desta função, o titânio também é efetivo para manter uma microestrutura refinada na zona termicamente afetada no processo de soldagem devido ao efeito ancorador no crescimento dos grãos exercido pelos precipitados TiN ^[6]. Além disso, é esperado também a presença de compostos intermetálicos do tipo TiNi devido ao elevado teor de titânio do aço, uma vez que, concentrações acima de 0,2% de titânio tendem a conduzir à formação destes compostos ao invés de carbonitretos de titânio ^[8]. A presença de compostos TiNi na microestrutura induzem a um endurecimento secundário no aço ^[6].

Através de análises de imagens foi estimada a quantidade de ferrita- δ presente na microestrutura do aço na condição recebida, sendo esta de 8,2% em fração volumétrica. A presença de ferrita- δ na microestrutura do aço pode ser conseqüência do emprego de uma temperatura de austenitização muito elevada durante o processo de fabricação (ou tratamento térmico) ou conseqüência de um balanço inadequado dos elementos de liga no

aço, resultando em uma microestrutura bifásica de martensita e ferrita. Uma vez que a ferrita- δ é uma fase indesejável nos AIS ^[6], espera-se uma redução nas propriedades e na qualidade do aço como recebido devido à presença desta fase na microestrutura. A presença de ferrita- δ pode apresentar um efeito deletério na tenacidade do aço, além de poder reduzir drasticamente a trabalhabilidade a quente e deteriorar a qualidade superficial se esta for formada no processo de fabricação de tubos de aço inoxidáveis martensíticos ^[49]. Porém, conforme Carrouge et al. ^[29], não existe até o momento uma evidência concreta que suporte que a ferrita- δ encontrada na zona termicamente afetada de AIS tenha um efeito pronunciado na redução da tenacidade.



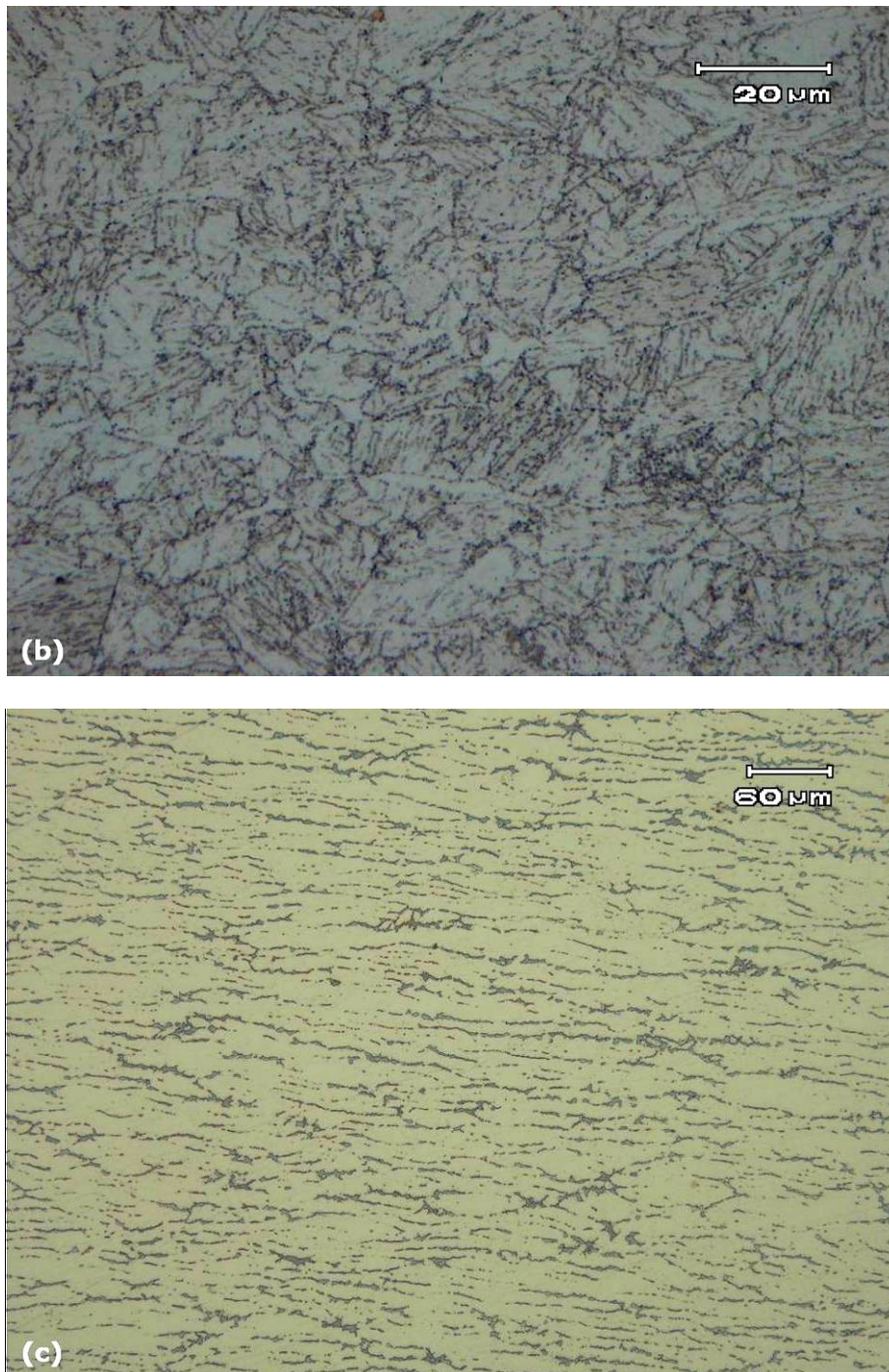


Figura 5.1 Microestrutura do AIS na condição como recebido. (a) e (b) Martensita revenida apresentando grande quantidade de precipitados. Aumento: (a)500x e (b)1000x. Ataque: Villella. (c) Distribuição da ferrita- δ na microestrutura (fase escura). Aumento: 200x. Ataque: Eletrolítico em solução de KOH.

A análise de difração de raios X foi realizada no aço com a finalidade de identificar a presença de austenita na microestrutura. O difractograma da amostra na condição do aço como recebido é apresentado na figura 5.2. A presença de picos de difração da austenita evidencia a existência de austenita na matriz martensítica, mesmo não sendo possível sua

identificação através de microscopia ótica. É importante relatar que, nesta análise por difração de raios X, não é possível a diferenciação entre os picos de difração da martensita e da ferrita, pois estes se encontram sobrepostos. Esta austenita presente na microestrutura é reformada durante o processo de revenimento quando realizado em temperaturas acima da temperatura A_{c1} e permanece estável durante o resfriamento até a temperatura ambiente melhorando, assim, as propriedades de tenacidade do aço ^[23]. Através da utilização da equação proposta por Gooch et al. ^[21] (equação 3.1), baseado na composição química do aço, pode-se estimar a temperatura A_{c1} do aço. Assim, a temperatura A_{c1} estimada para o AIS estudado encontra-se em aproximadamente 665°C. Porém, na utilização da equação não foi considerado o teor de nitrogênio no aço (não detectado pela espectroscopia), o que pode levar a um erro. Ramirez ^[1] verificou uma significativa discrepância nos valores da temperatura A_{c1} de um AIS medidos através da técnica de dilatométrica e calculados através desta equação, esta última resultando em valores de temperatura inferiores aos reais.

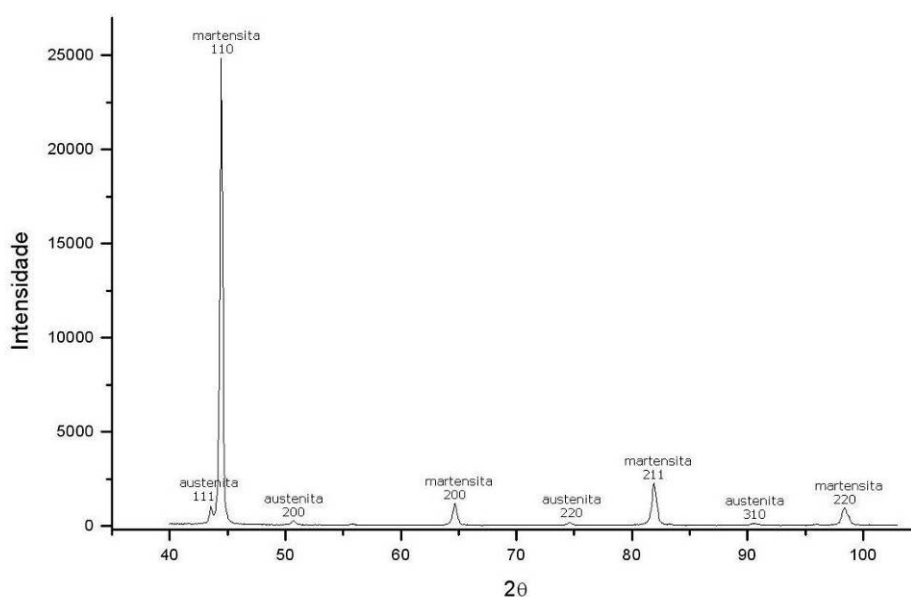


Figura 5.2 Difractograma do AIS na condição como recebido evidenciando a presença de austenita na microestrutura do aço.

Uma aproximação do volume de austenita presente na microestrutura do aço foi calculada através do método utilizado por Yu et al. ^[50]. Por meio deste método, a concentração volumétrica de austenita na matriz martensítica foi obtida através de uma relação entre as intensidades dos picos de difração da martensita no plano (110) e da austenita no plano (111), obtidas nos resultados da análise de raios X (equação 4.1). Os

demais valores dos parâmetros envolvidos na equação 4.1 foram calculados através da equação 4.2, utilizando os valores definidos pelo autor ^[50]. Deste modo, o volume de austenita presente na microestrutura do AIS obtido para a condição do aço como recebido foi de aproximadamente 2,8%. Para esta microestrutura do AIS composta por martensita revenida, ferrita e austenita, a dureza média medida foi de 307HV. A tabela 5.1 mostra os resultados das medições de dureza para o aço como recebido. Para esta condição do material, não foram obtidos dados referentes à tenacidade ao impacto.

Tabela 5.1 Valores dos ensaios de dureza Vickers realizados no AIS na condição como recebido.

Ensaio de Dureza			
Medida 1	Medida 2	Medida 3	Valor médio
310 HV	306 HV	306 HV	307 HV

5.1.2 Temperado

Os tratamentos térmicos foram realizados nos corpos-de-prova de AIS partindo da condição do aço como recebido. O tratamento de têmpera foi realizado por meio da austenitização do AIS em temperatura de 1000°C durante 40 minutos, seguido de um resfriamento ao ar até a temperatura ambiente. O resfriamento ao ar é geralmente empregado nestes aços devido a sua elevada temperabilidade, não sendo necessárias taxas de resfriamento severas. A microestrutura do AIS na condição temperado é mostrada na figura 5.3 por meio de imagens de microscópio ótico, sendo esta composta por martensita não revenida e ferrita- δ . Uma vez que as reações de precipitação na matriz ocorrem durante o tratamento de revenimento, a microestrutura martensítica não revenida, obtida após a têmpera, apresenta-se isenta de precipitados. As ilhas escuras observadas na imagem constituem a fase ferrita- δ que sofreu um ataque severo pelo reagente químico devido ao elevado tempo de ataque utilizado para se obter a revelação da matriz martensítica.

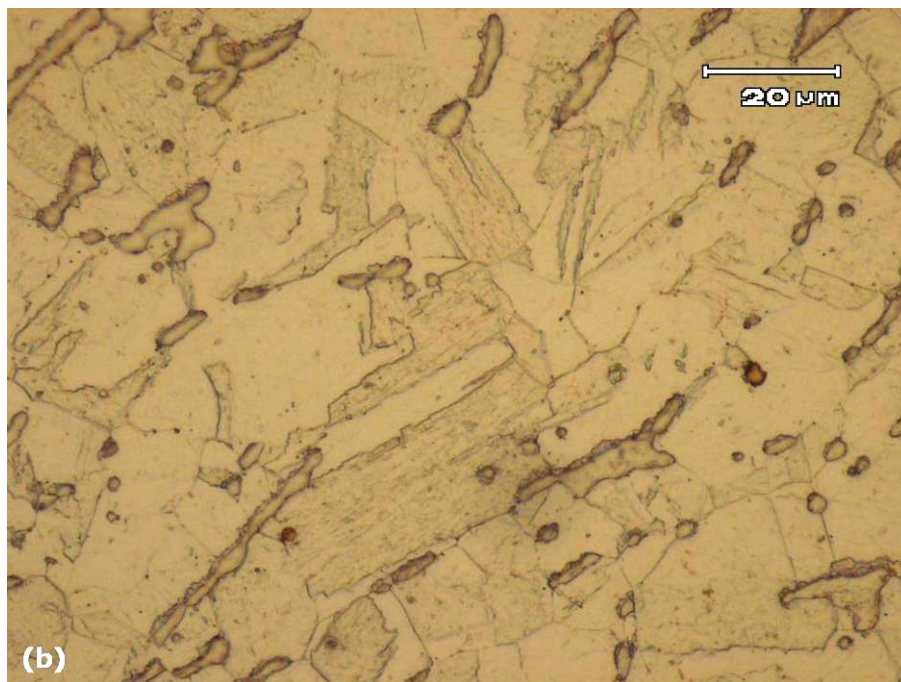
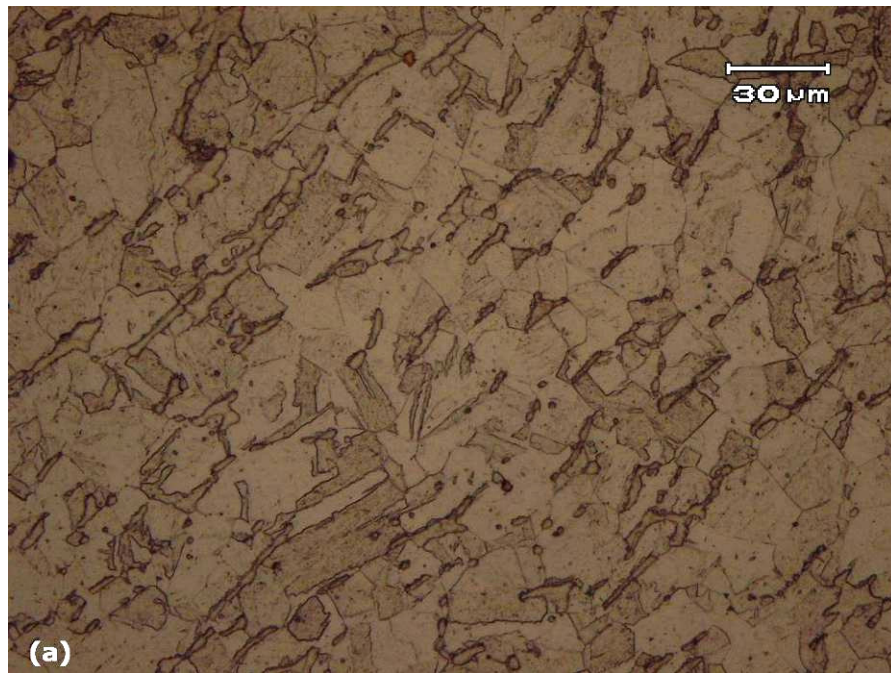




Figura 5.3 Microestrutura do AIS na condição temperado. (a) e (b) Martensita não revenida apresentando baixa quantidade de precipitados e ilhas de ferrita- δ (fase escura). Aumento: (a)500x e (b)1000x. Ataque: Vilella. (c) Distribuição da ferrita- δ na microestrutura (fase escura). Aumento: 200x. Ataque: Eletrolítico em solução de KOH.

Na condição temperado, a quantidade de ferrita- δ estimada presente na microestrutura do aço foi de 7,4% em fração volumétrica. Assim, observa-se uma pequena redução na concentração de ferrita- δ presente no AIS com a aplicação do processo de reaustenitização seguida de têmpera em relação à condição como recebida. Caso a presença de ferrita- δ na condição original do aço fosse consequência da exposição do material a temperaturas muito elevadas durante o processo de fabricação, seria esperada a eliminação desta fase após o novo processo de austenitização e têmpera quando realizado em temperatura adequada. Contudo, a redução na quantidade de ferrita- δ no aço não foi muito significativa, embora estudos apontem que a dissolução da ferrita- δ nas temperaturas de austenitização seja um processo bastante lento ^[29]. Deste modo, não foi possível determinar exatamente a origem da ferrita- δ na microestrutura do AIS utilizado no estudo, uma vez que o tempo de austenitização foi relativamente curto. Porém, não é excluída a possibilidade do AIS apresentar um balanço inadequado entre os elementos de liga resultando em uma microestrutura bifásica composta por martensita e ferrita- δ .

A análise de difração de raios X realizada no AIS na condição temperado não identificou a presença de austenita na microestrutura do aço. O difractograma obtido na

análise é apresentado na figura 5.4, onde se observa a inexistência de picos de difração da austenita. Novamente, os picos de difração da martensita e da ferrita encontram-se sobrepostos não tornando possível a diferenciação entre os mesmos. Assim, conclui-se que não houve formação de austenita retida no aço proveniente do processo de têmpera. Além disso, a inexistência de austenita no aço somente temperado era esperada, uma vez que a austenita presente nos AIS é, normalmente, proveniente do processo de revenimento.

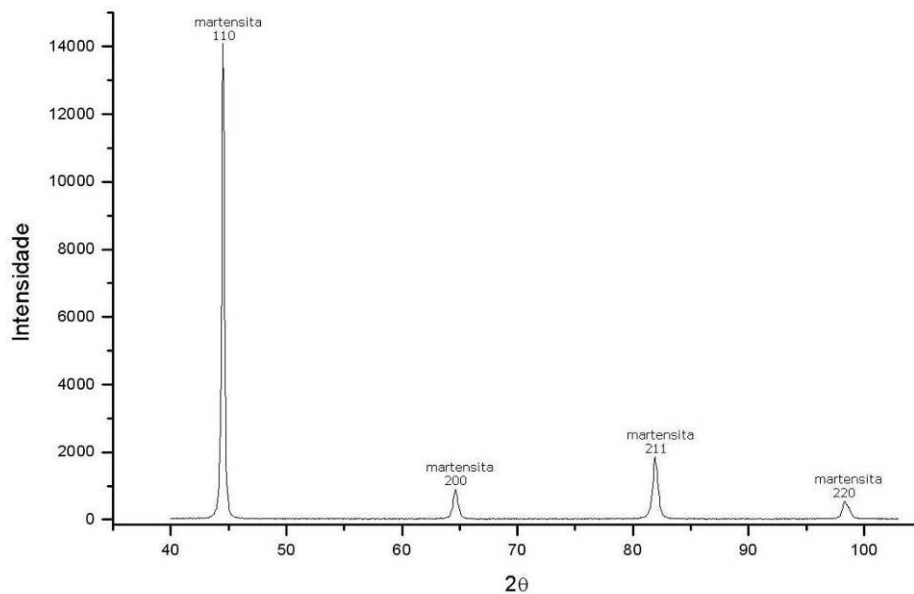


Figura 5.4 Difractograma do AIS na condição temperado evidenciando a inexistência de austenita na microestrutura do aço.

Para o AIS na condição de temperado com uma microestrutura composta por martensita não revenida e ferrita, a dureza média medida foi de 297HV. A tabela 5.2 mostra os resultados das medições de dureza realizadas no aço temperado. Embora a microestrutura do AIS na condição temperado seja constituída por martensita não revenida e que não apresente a presença de austenita (ao contrário da condição como recebido), o valor de dureza obtido para o aço temperado apresentou-se inferior ao valor de dureza para o aço como recebido. Isto pode ser explicado pelo fato de que a martensita formada durante a têmpera apresenta um baixíssimo carbono, resultando em uma baixa dureza. Além disso, a elevada precipitação presente no aço como recebido, decorrente do processo de revenimento, poderia explicar o maior valor de dureza para esta condição devido a um efeito de endurecimento secundário ao aço. Em relação à tenacidade ao impacto, o AIS na

condição somente temperado apresentou uma energia absorvida média de 159J na temperatura de 20°C.

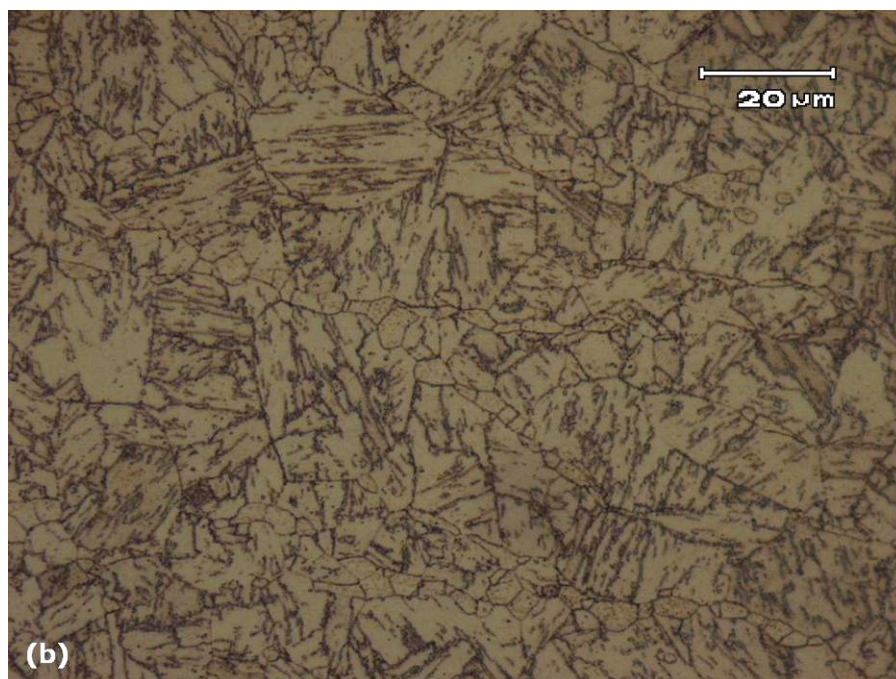
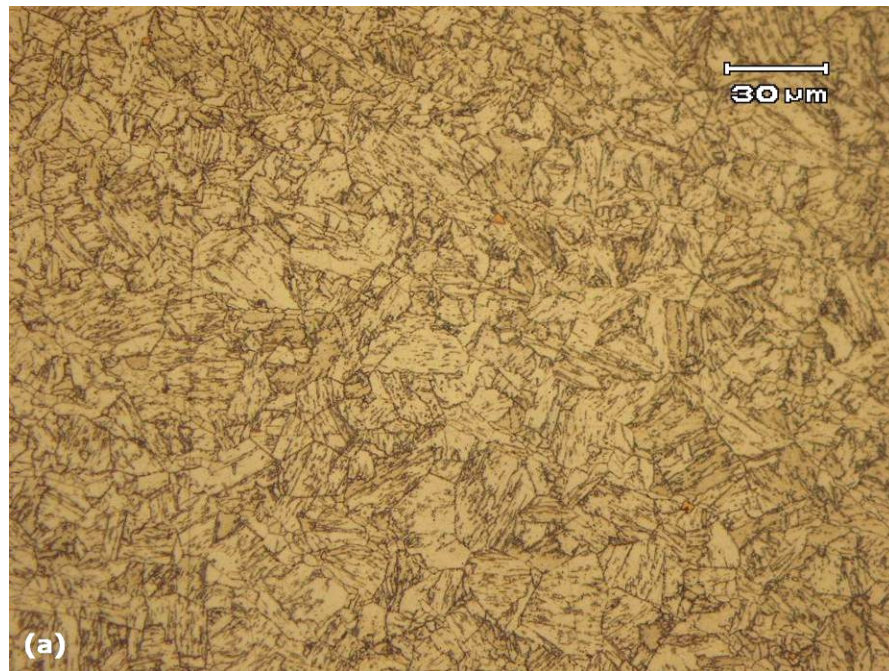
Tabela 5.2 Valores dos ensaios de dureza Vickers realizados no AIS na condição temperado.

Ensaio de Dureza			
Medida 1	Medida 2	Medida 3	Valor médio
292 HV	297 HV	302 HV	297 HV

5.1.3 Temperado e Revenido

O tratamento térmico empregado no AIS para esta condição constituiu-se de um tratamento de têmpera, conforme descrito no item 5.1.2, seguido por um revenimento em temperatura de 670°C por 1h e 30min e resfriamento ao ar até temperatura ambiente. A microestrutura do AIS na condição temperado e revenido é mostrada na figura 5.5. A microestrutura observada é constituída por martensita revenida (figura 5.5(a) e 5.5(b)) e ferrita- δ (figura 5.5(c)), havendo grande quantidade de precipitados na matriz martensítica. A fração volumétrica de ferrita- δ estimada presente no aço nesta condição foi de 7,2%.

A análise de difração de raios X realizada no aço na condição de temperado e revenido detectou a presença de austenita na microestrutura. O difractograma obtido na análise de raios X é apresentado na figura 5.6, onde se observa a presença dos picos de difração da austenita juntamente com picos da martensita e da ferrita que se encontram sobrepostos. A fração de austenita estimada para esta condição de tratamento térmico foi de 3,00% em volume. A reformação de austenita durante o revenimento realizado leva à conclusão de que o tratamento foi realizado em temperatura superior à temperatura A_{c1} do aço. Conforme Gooch et al. ^[21], a temperatura A_{c1} estimada para o AIS utilizado no presente estudo foi de 665°C, sendo que o revenimento foi realizado na temperatura de 670°C.



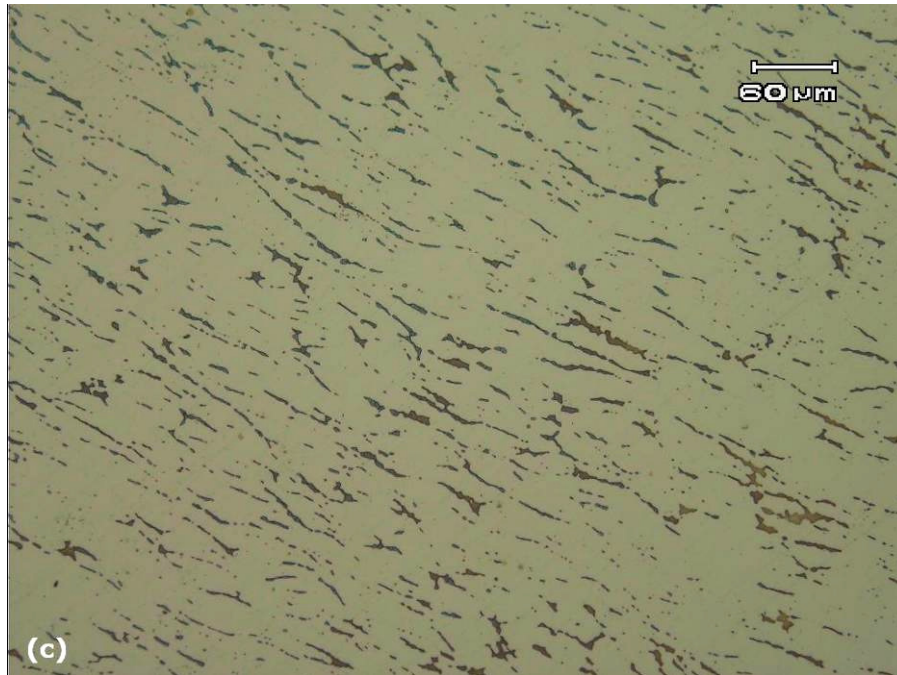


Figura 5.5 Microestrutura do AIS na condição temperado e revenido. (a) e (b) Martensita revenida apresentando grande quantidade de precipitados. Aumento: (a)500x e (b)1000x. Ataque: Villella. (c) Distribuição da ferrita- δ na microestrutura (fase escura). Aumento: 200x. Ataque: Eletrolítico em solução de KOH.

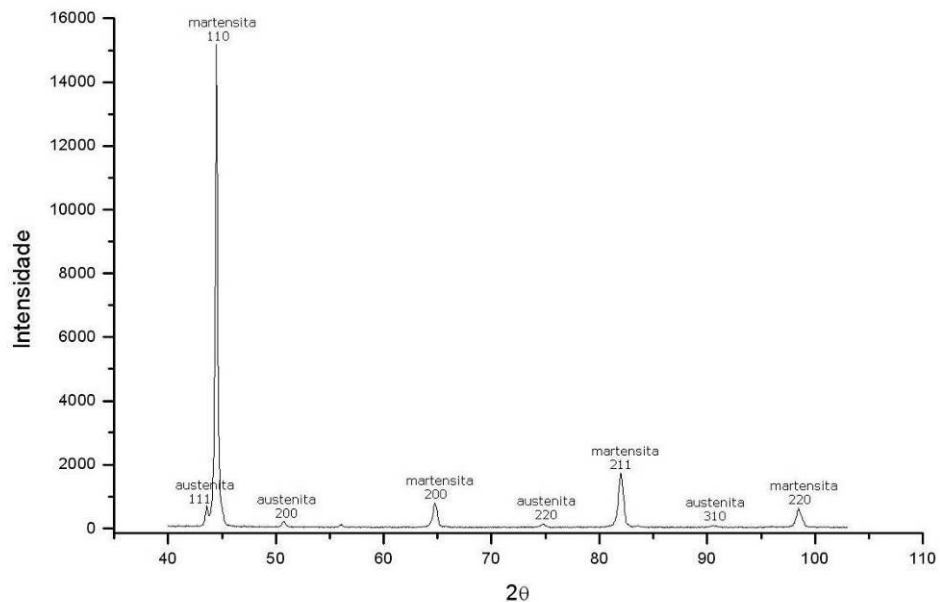


Figura 5.6 Diffractograma do AIS na condição temperado e revenido evidenciando a presença de austenita na microestrutura do aço.

Para o AIS na condição de temperado e revenido a dureza média medida foi de 331HV com o aço apresentando uma microestrutura composta por martensita revenida, ferrita- δ e pequena parcela de austenita. A tabela 5.3 mostra os resultados das medições de dureza realizadas no aço nesta condição. O tratamento de revenimento empregado ao aço resultou no aumento da dureza do material em relação à condição somente temperado. A aplicação do tratamento de revenimento, após a têmpera, tem por finalidade aumentar a tenacidade da microestrutura martensítica temperada, levando, usualmente, à diminuição da dureza do aço. Porém, um efeito contrário foi observado após o revenimento do aço, resultando na elevação da dureza do material. Este fato é atribuído à elevada precipitação de compostos na microestrutura promovida pelo tratamento de revenimento, ocasionado, assim, um efeito de endurecimento secundário por precipitação no aço. Devido à elevada concentração de titânio no aço é esperado uma grande precipitação de compostos do tipo Ti(C,N) e pode ser o caso também de compostos do tipo TiNi ^[6]. Em relação à tenacidade ao impacto, o AIS na condição temperado e revenido apresentou uma energia absorvida média de 161J na temperatura de 20°C. O pequeno aumento observado no valor de tenacidade ao impacto em relação à condição do aço somente temperado é atribuído, além do tratamento de revenimento propriamente dito (embora tenham resultado no aumento da dureza), ao aumento da quantidade de austenita retida na microestrutura do aço após o revenimento.

Tabela 5.3 Valores dos ensaios de dureza Vickers realizados no AIS na condição de temperado e revenido.

Ensaio de Dureza			
Medida 1	Medida 2	Medida 3	Valor médio
333 HV	327 HV	333 HV	331 HV

5.1.4 Temperado e duplo Revenimento

O tratamento térmico empregado no AIS para esta condição foi constituído de um tratamento de têmpera seguida por um primeiro revenimento, conforme descrito no item 5.1.3, seguido posteriormente por um segundo revenimento em temperatura de 600°C por 1h e 30min com resfriamento ao ar até a temperatura ambiente. Usualmente, um segundo ciclo de revenimento é aplicado para a eliminação da presença de martensita não revenida que pode ser formada, após o resfriamento, no primeiro revenimento. Este segundo ciclo é realizado em temperaturas inferiores às utilizadas no primeiro ciclo de revenimento. No

caso do presente estudo, a aplicação do segundo revenimento não teve especificamente esta intenção, mas sim, a intenção de verificar e avaliar a influência de mais um ciclo de revenimento nas propriedades e no comportamento do AIS.

A microestrutura do AIS na condição temperado com duplo revenimento é mostrada na figura 5.7. Igualmente à condição de temperado e revenido, a microestrutura do AIS observada na condição com duplo revenimento é constituída por martensita revenida (figura 5.7(a) e 5.7(b)) e ferrita- δ (figura 5.7(c)). Contudo, a aplicação de um segundo revenimento promoveu mudanças na estrutura da martensita com o desaparecimento de grande parte dos contornos de grão prévios da austenita. Em relação a quantidade de ferrita presente no aço nesta condição, a fração volumétrica estimada pela análise de imagens para esta condição foi de 7,3%.

A análise de difração de raios X realizada detectou uma leve presença de austenita na microestrutura do aço para esta condição, com os picos de difração da austenita apresentando-se em menor número e em menor intensidade quando comparados com a análise realizada na condição com revenimento simples. Deste modo, é evidenciada uma redução na parcela de austenita presente no aço após o segundo revenimento. O difractograma obtido na análise de raios X é apresentado na figura 5.8, onde se observam os picos de difração da martensita e da ferrita (picos sobrepostos) e alguns dos picos da austenita. A fração de austenita estimada para esta condição de tratamento térmico foi de 1,50% em volume.



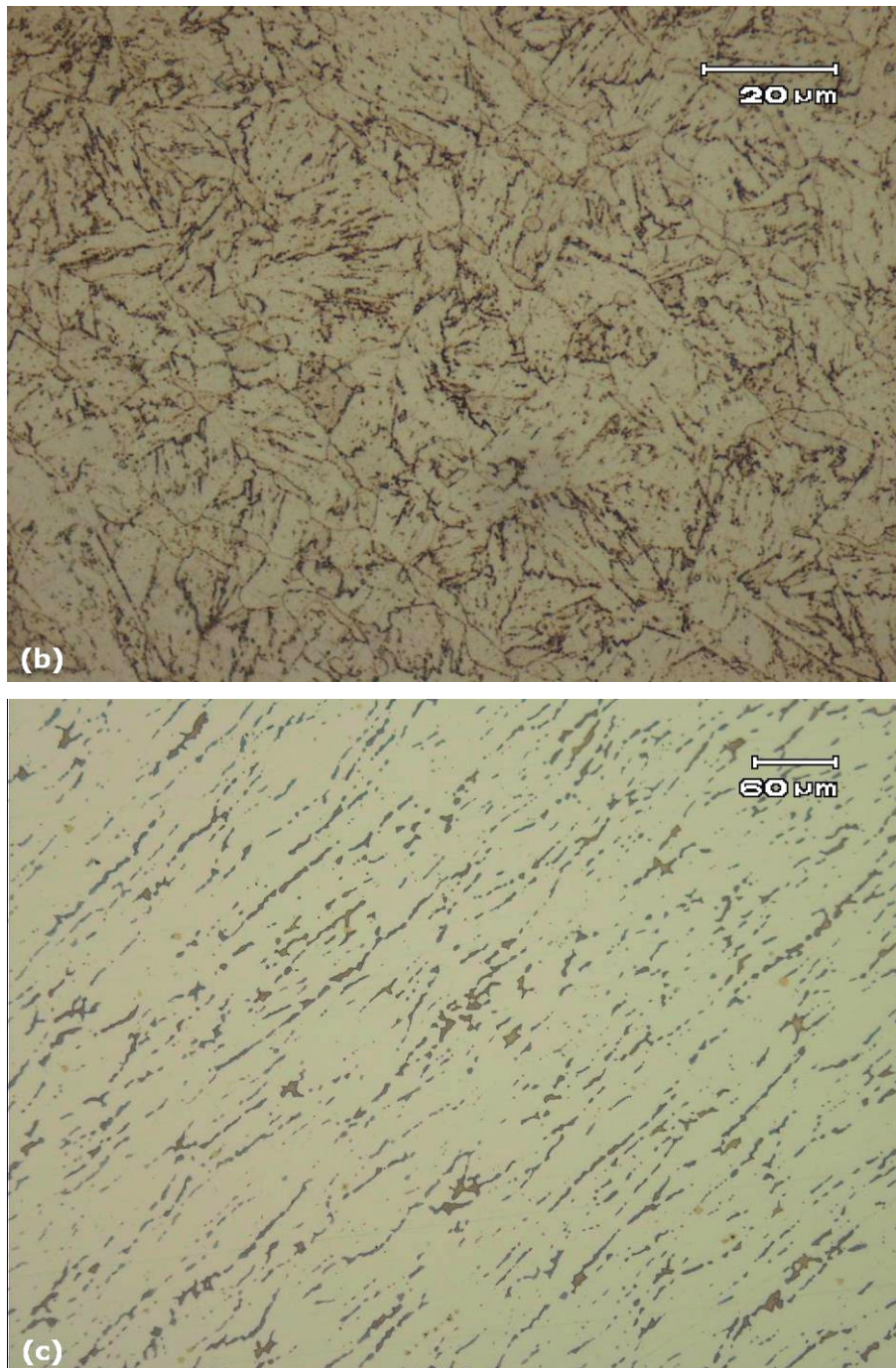


Figura 5.7 Microestrutura do AIS na condição de temperado com duplo revenimento. (a) e (b) Martensita revenida apresentando grande quantidade de precipitados. Aumento: (a)500x e (b)1000x. Ataque: Villella. (c) Distribuição da ferrita- δ na microestrutura (fase escura). Aumento: 200x. Ataque: Eletrolítico em solução de KOH.

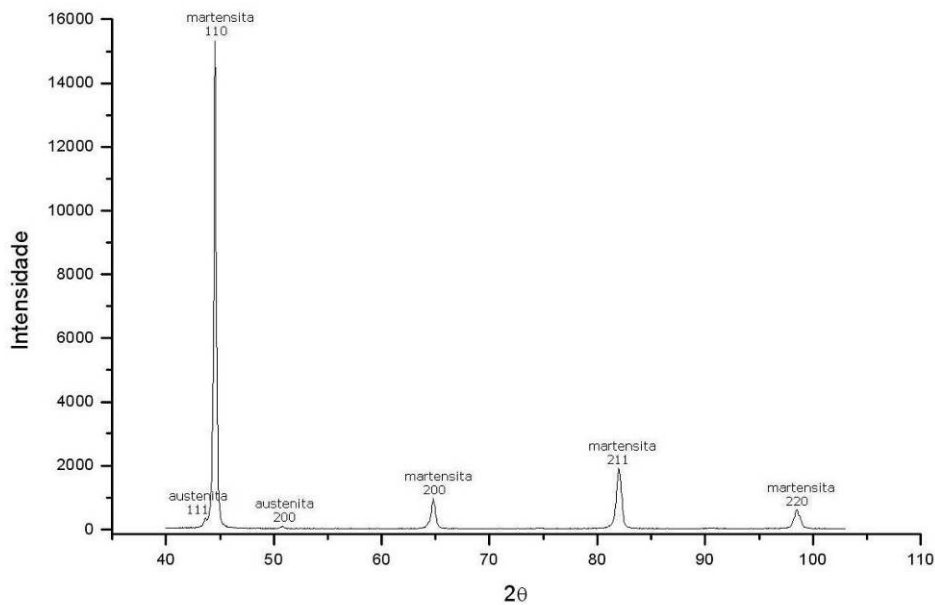


Figura 5.8 Difractograma do AIS na condição de temperado com duplo revenido evidenciando a presença de austenita na microestrutura do aço.

Para o AIS na condição de temperado com duplo revenimento a dureza média medida foi de 341HV. A tabela 5.4 mostra os resultados das medições de dureza realizadas no aço nesta condição. Foi observado que a aplicação de um segundo revenimento ao AIS provocou o aumento da dureza do aço, resultando no valor mais elevado de dureza entre as condições do material avaliadas. Já o valor de tenacidade ao impacto do AIS na condição temperado com duplo revenimento foi o menor entre as condições avaliadas, apresentando uma energia absorvida média de 156J na temperatura de 20°C. Estes resultados estão em concordância uma vez que o menor valor de tenacidade ao impacto, embora as diferenças não sejam muito significativas, foi obtido para o aço na condição com maior dureza. A redução na tenacidade ao impacto do AIS devido a aplicação do duplo revenimento também é consequência da redução na quantidade de austenita presente na microestrutura do aço.

Tabela 5.4 Valores dos ensaios de dureza Vickers realizados no AIS na condição de temperado com duplo revenimento.

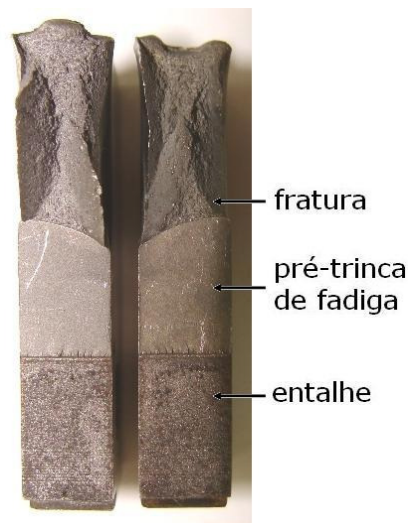
Ensaio de Dureza			
Medida 1	Medida 2	Medida 3	Valor médio
339 HV	345 HV	339 HV	341 HV

5.2. Ensaio de tenacidade à fratura ao ar

A avaliação da tenacidade à fratura ao ar do AIS nas diferentes condições de tratamento térmico estudadas foi realizada através de um ensaio de tenacidade à fratura utilizando uma máquina de ensaios universal modelo MTS. Neste ensaio, os corpos-de-prova *Compact Tension* foram submetidos a um carregamento em tração até a fratura, ao mesmo tempo em que era feito o monitoramento dos valores da abertura do entalhe (COD) utilizando um dispositivo *clip-gage*. As imagens dos corpos-de-prova fraturados após os ensaios de tenacidade à fratura ao ar são mostradas na figura 5.9, onde são indicadas nas superfícies de fratura as localizações do entalhe, da pré-trinca de fadiga e da fratura. Na análise visual da fratura dos corpos-de-prova, observa-se grande quantidade de deformação plástica nestas regiões para todas as condições do aço, indicando um comportamento bastante plástico do material quando ao ar.



Recebido



Temperado





Figura 5.9 Corpos-de-prova após ensaios de tenacidade à fratura ao ar.

Através dos valores de carga impostas durante o ensaio e da geometria dos corpos-de-prova foi possível obter gráficos do fator de intensidade de tensões (K) em função dos valores medidos de COD (figura 5.10). Assim, estes gráfico obtidos nos ensaios representam o comportamento do AIS em relação à tenacidade à fratura ao ar nas diferentes condições de tratamento térmico. Como pode ser observado no gráfico da figura 5.10, em todas as condições avaliadas, o AIS apresentou um comportamento bastante dúctil, com as fraturas ocorrendo dentro do regime plástico. Deste modo, para obtenção do valor real de tenacidade à fratura do aço ao ar, é necessário o emprego de conceitos da mecânica da fratura elastoplástica (MFEP). Assim, a partir destes ensaios, foram calculados os valores de CTOD de carga máxima para cada condição do AIS conforme a norma ASTM E1290-99 ^[51]. Os valores de tenacidade à fratura ao ar do AIS estudado em

termos de CTOD de carga máxima são apresentados na tabela 5.5. Contudo, para fins de comparação entre o comportamento do material quando ao ar e quando assistido pelo ambiente, foram considerados também como parâmetros da tenacidade à fratura do aço os valores de K máximo obtidos nos ensaios ao ar, isto é, os valores de K correspondentes à carga máxima suportada pelo material durante o ensaio, sendo estes designados por K aparente (K_{aparente}) (tabela 5.5).

Como pode ser observado no gráfico da figura 5.10, a aplicação dos diferentes tratamentos térmicos ao AIS, a partir da condição como recebido, não provocou alterações significativas no comportamento da tenacidade à fratura ao ar em relação à condição original do aço, uma vez que as curvas obtidas nos ensaios para as diferentes condições do aço avaliadas apresentam grande semelhança. Entre as curvas, o comportamento que mais se assemelha ao comportamento do aço na condição original como recebido é o comportamento do aço temperado com duplo revenimento. Devido a esta semelhança de comportamento e também da semelhança microestrutural observada, acredita-se que o tratamento original possa tratar-se de um duplo revenimento. Em relação aos valores de K máximo suportado pelo material (K_{aparente}), a condição temperado e revenido foi a que obteve o maior valor de K_{aparente} , embora todas as condições tenham apresentado valores deste parâmetro bastante próximos

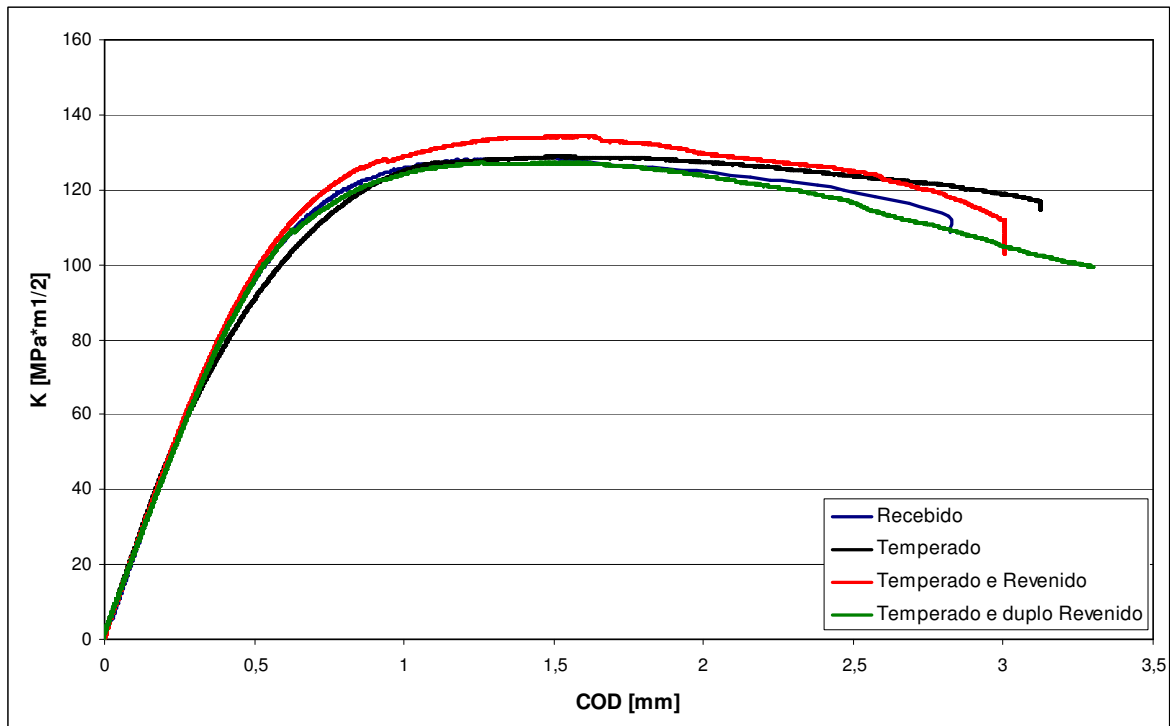


Figura 5.10 Gráfico obtido no ensaio de tenacidade à fratura ao ar do AIS nas diferentes condições do material.

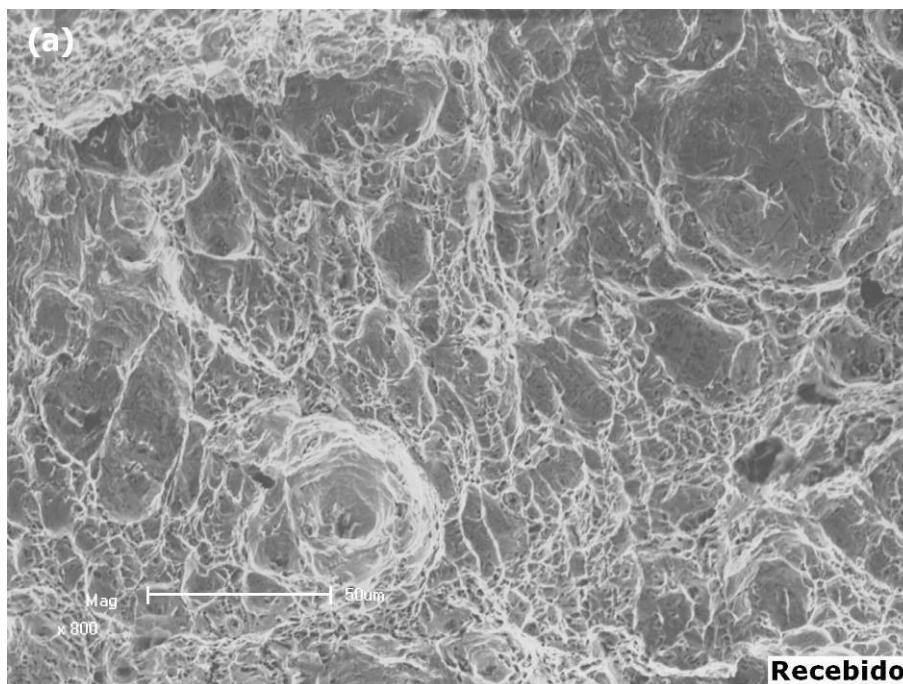
Tabela 5.5 Valores de CTOD de carga máxima e a carga máxima em termos de K suportado pelo aço (K_{aparente}) obtidos nos ensaios de tenacidade à fratura ao ar.

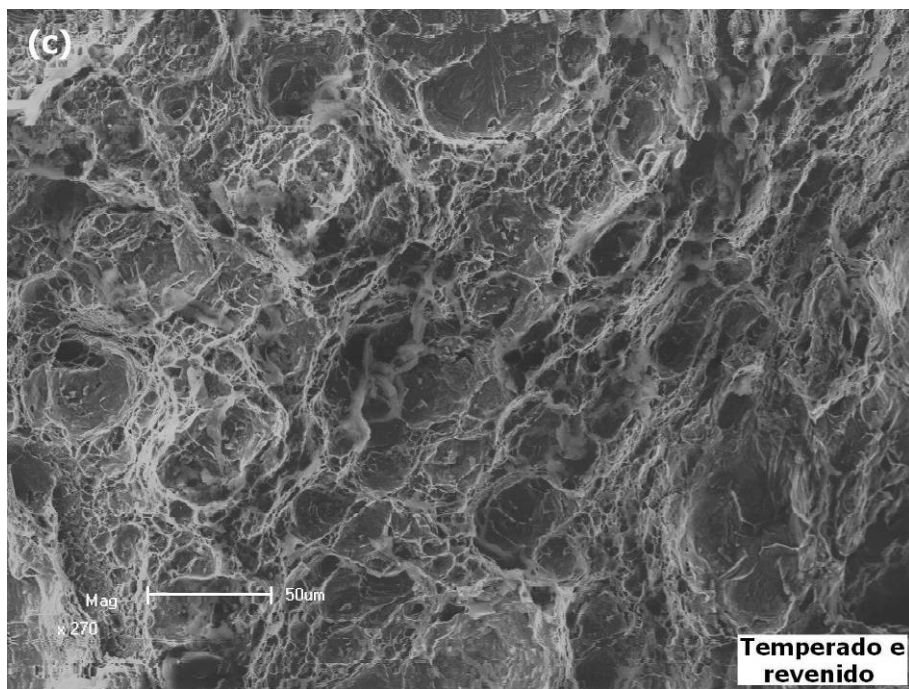
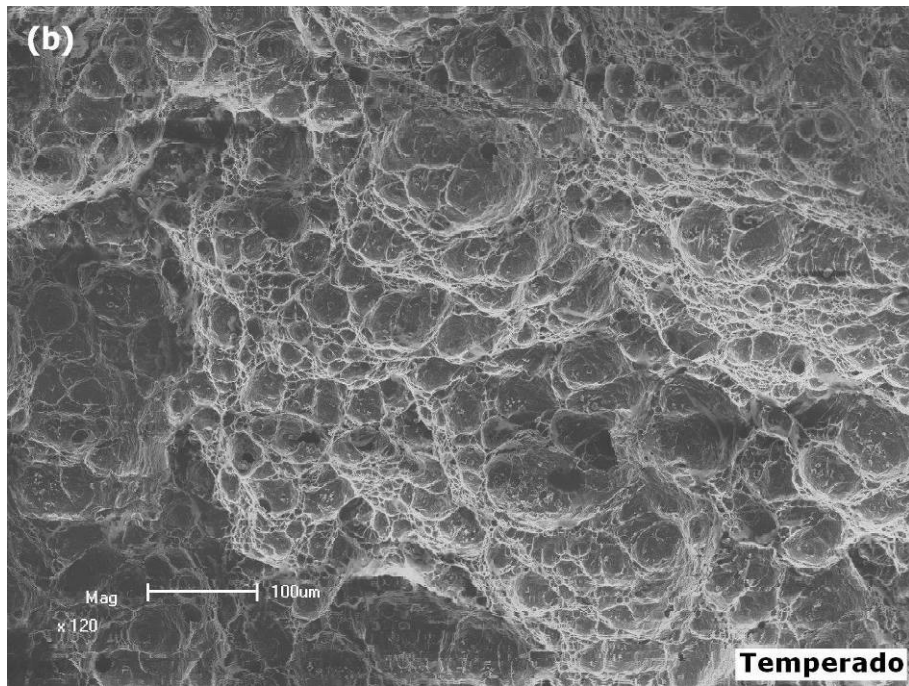
Ensaio de tenacidade à fratura ao ar	CTOD carga máxima	K_{aparente}
Recebido	0,33mm	128 MPa√m
Temperado	0,35mm	129 MPa√m
Temperado e revenido	0,37mm	134 MPa√m
Temperado e duplo revenido	0,36mm	127 MPa√m

A análise fractográfica dos corpos-de-prova ensaiados ao ar revelou um modo de fratura dúctil por coalescência de microcavidades (*dimples*) em todas as condições do AIS, como pode ser observado na figura 5.11. A típica aparência de *dimples* observada nas superfícies de fratura dos corpos-de-prova ensaiados ao ar pode ser também atribuída à existência de interfaces internas devido às partículas de austenita e aos precipitados, uma vez que estas interfaces podem atuar como sítios de nucleação de cavidades ^[24]. Assim, esta fratura de modo dúctil observada nos ensaios ao ar comprova que as fraturas dos corpos-de-prova ocorreram dentro do regime elastoplástico, com significativa quantidade de deformação plástica. Por fim, observa-se que as alterações nas propriedades mecânicas

e nas características microestruturais do AIS, tais como dureza e quantidade de austenita retida, provenientes da aplicação dos tratamentos térmicos não surtiram efeito pronunciado na propriedade de tenacidade à fratura do aço quando ensaiado ao ar.

Além disso, a grande quantidade de ferrita- δ presente na microestrutura do AIS em todas as condições não apresentou efeito prejudicial à ductilidade do aço e, conseqüentemente, à sua tenacidade à fratura ao ar na temperatura ambiente, como observado na figura 5.10. Este resultado apresenta-se em concordância com dados reportados por Carrouge et al. [29] que observaram valores similares de tenacidade ao impacto em temperatura de 0°C para um AIS com microestrutura composta totalmente por martensita e com microestrutura composta por martensita + 14% de ferrita, ambos apresentando ruptura de forma dúctil. O efeito deletério da ferrita- δ na tenacidade do aço mostra-se atuante apenas em temperaturas mais baixas devido à redução na temperatura de transição dúctil-frágil [29].





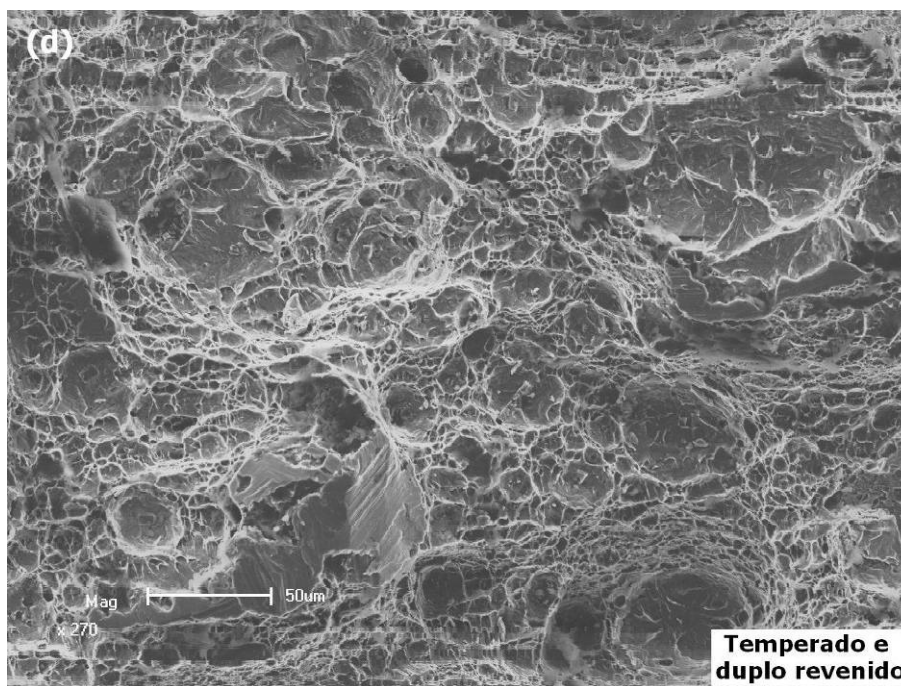


Figura 5.11 Fractografia dos corpos-de-prova de AIS nas diferentes condições de tratamento térmico após ensaios de tenacidade à fratura ao ar revelando fratura dúctil por *dimples*. (a) Recebido. (b) Temperado. (c) Temperado e revenido. (d) Temperado com duplo revenido.

5.3 Ensaio de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente

Os ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente (ensaios de *step loading*) foram realizados em água do mar sintética com os corpos-de-prova submetidos à proteção catódica no potencial de $-1.100mV_{xESC}$ simulando, assim, uma condição de “super-proteção” do aço contra a corrosão. Este potencial de proteção aplicado ao aço promove uma elevada formação superficial de hidrogênio que gera condições bastante favoráveis ao surgimento de fenômenos de fragilização por hidrogênio e, conseqüentemente, condições ambientais severas ao material. Esta indesejável condição de “super-proteção” do aço ocorre, geralmente, devido à existência de problemas operacionais durante o serviço dos componentes protegidos catodicamente.

Os ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente forneceram como resultados os valores de K requeridos para a fratura do aço no meio ambiente estudado, sendo que estes ensaios foram realizados em duplicata para cada condição do aço avaliada. Porém, para a condição temperado e revenido, foi realizado apenas um único ensaio de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente em conseqüência de problemas operacionais durante a etapa de pré-tricamento do corpo-de-prova o que impossibilitou a utilização do

mesmo no ensaio de tenacidade à fratura. A confecção de um novo corpo de prova não foi possível devido a quantidade restrita de material que havia disponível.

Os resultados de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente obtidos nos ensaios de *step loading* estão apresentados na tabela 5.6 na forma de valores de K nos quais ocorreram as fraturas dos corpos-de-prova, sendo as imagens dos corpos-de-prova após estes ensaios mostradas nas figuras 5.12, 5.13, 5.14 e 5.15. Comparando com os resultados ao ar, observa-se uma grande queda na tenacidade à fratura do AIS quando assistido pelo ambiente para todas as condições de material estudadas, mostrando-se desta forma bastante suscetível ao ambiente avaliado. Além disso, a aplicação dos diferentes tratamentos térmicos ao AIS tornou-o ainda mais suscetível à fratura assistida pelo ambiente, fato este observado nos menores valores de tenacidade à fratura obtidos para o aço tratado termicamente.

Tabela 5.6 Valores de K de fratura do AIS obtidos nos ensaios de tenacidade à fratura em água do mar com proteção catódica.

Ensaio de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente		
Condição do AIS	K de fratura	
	Ensaio 1	Ensaio 2
Recebido	61MPa√m	56MPa√m
Temperado	29MPa√m	41MPa√m
Temperado e revenido	26MPa√m	-
Temperado e duplo revenido	25MPa√m	27MPa√m

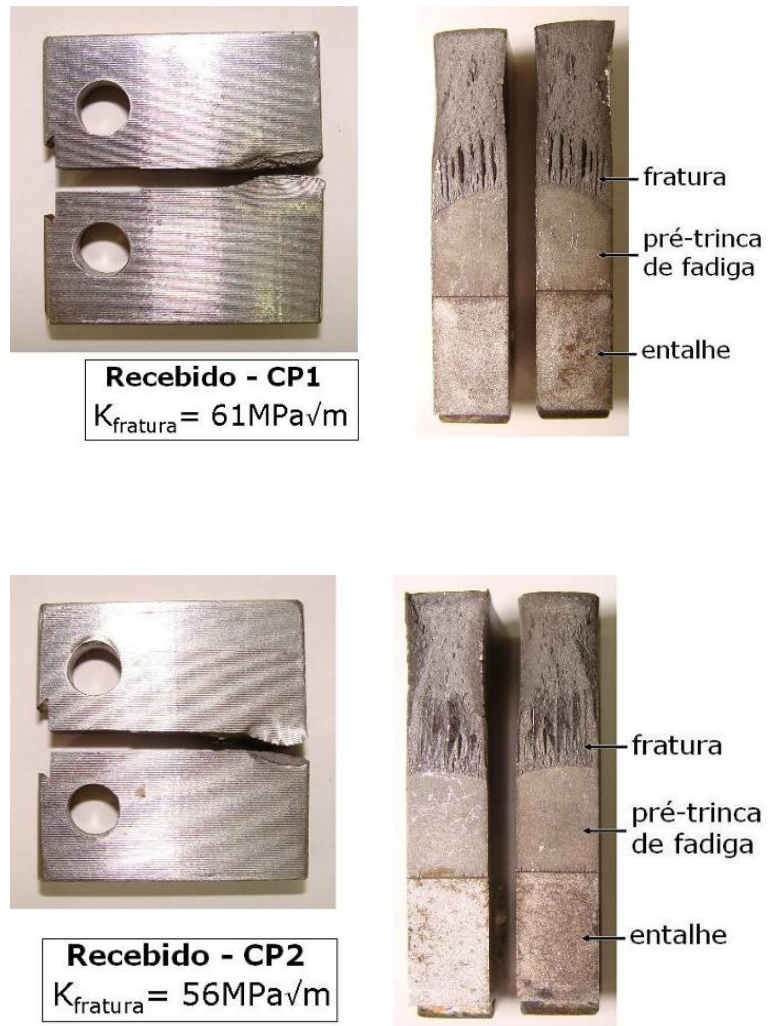


Figura 5.12 Corpos-de-prova do AIS após ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente na condição como recebido.

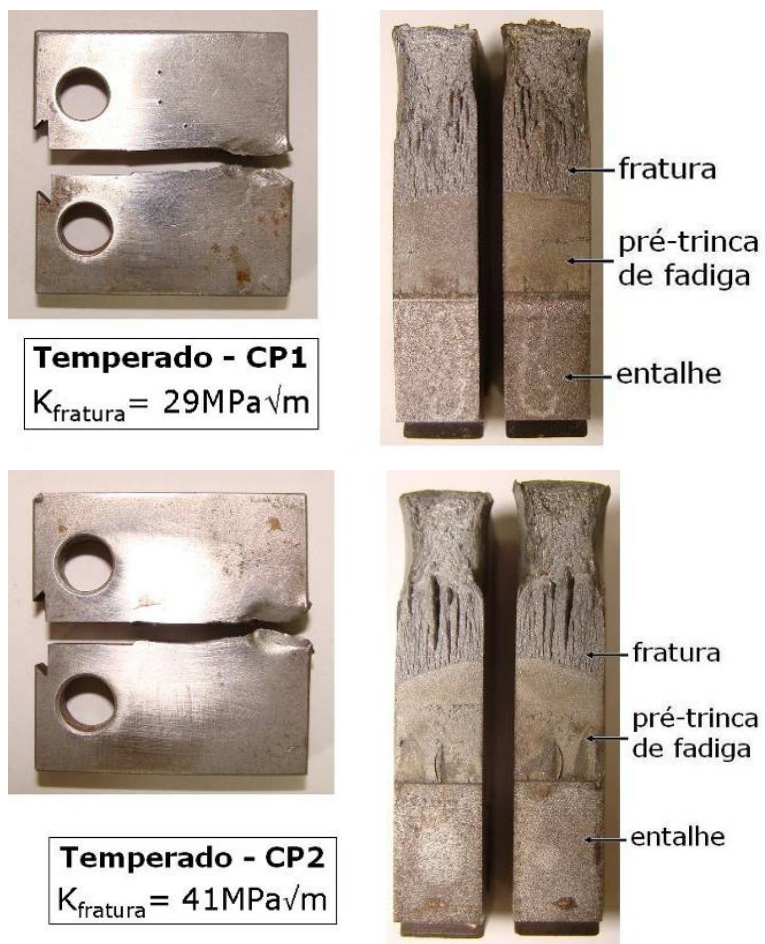


Figura 5.13 Corpos-de-prova do AIS após ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente na condição temperado.

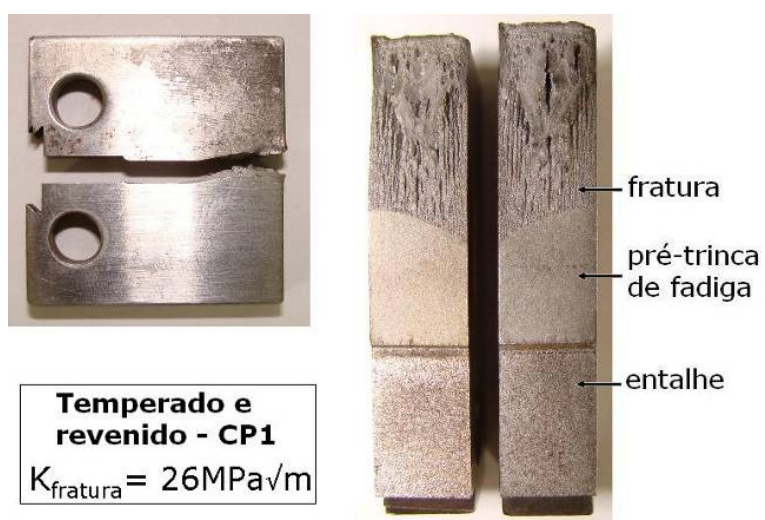


Figura 5.14 Corpo-de-prova do AIS após ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente na condição temperado e revenido.

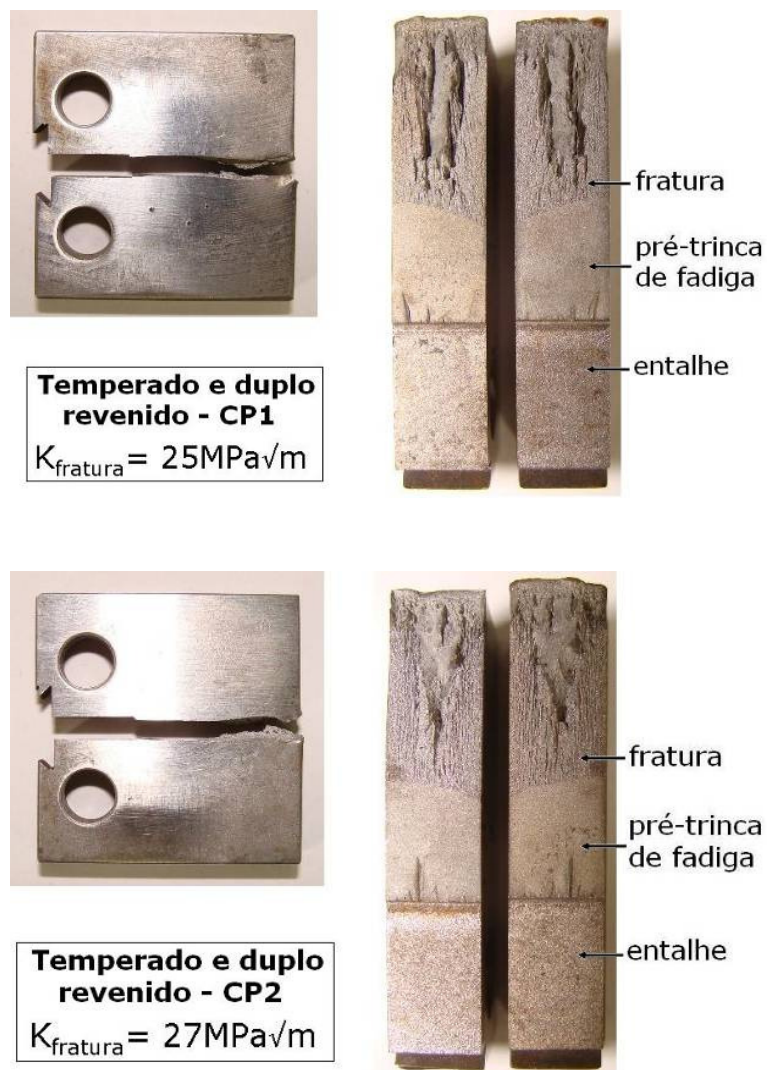


Figura 5.15 Corpos-de-prova do AIS após ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente na condição temperado e duplo revenido.

A análise fractográfica dos corpos-de-prova revelou um modo de fratura frágil para o AIS em todas as condições avaliadas quando submetido à proteção catódica em água do mar nas condições estudadas. Na condição como recebido, o AIS apresentou fratura frágil por quase-clivagem (figura 5.16), enquanto que para as condições tratadas termicamente, além da presença de fratura por quase-clivagem, a fratura frágil mostrou-se predominantemente intergranular (figuras 5.17). Por fim, a tabela 5.7 faz uma comparação entre os resultados de todos os ensaios e análises realizados no AIS nas diferentes condições avaliadas neste estudo.

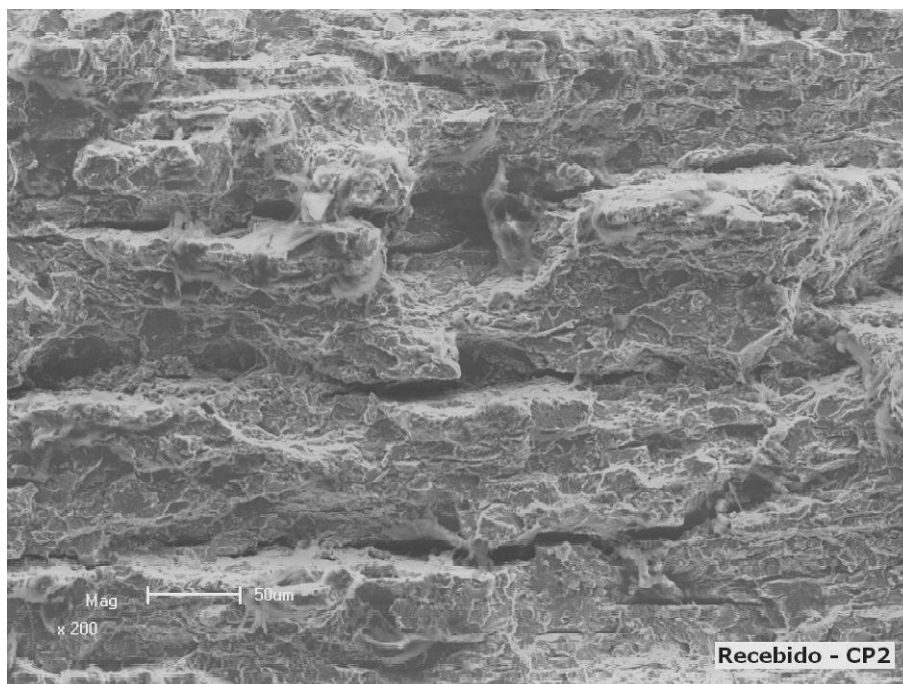
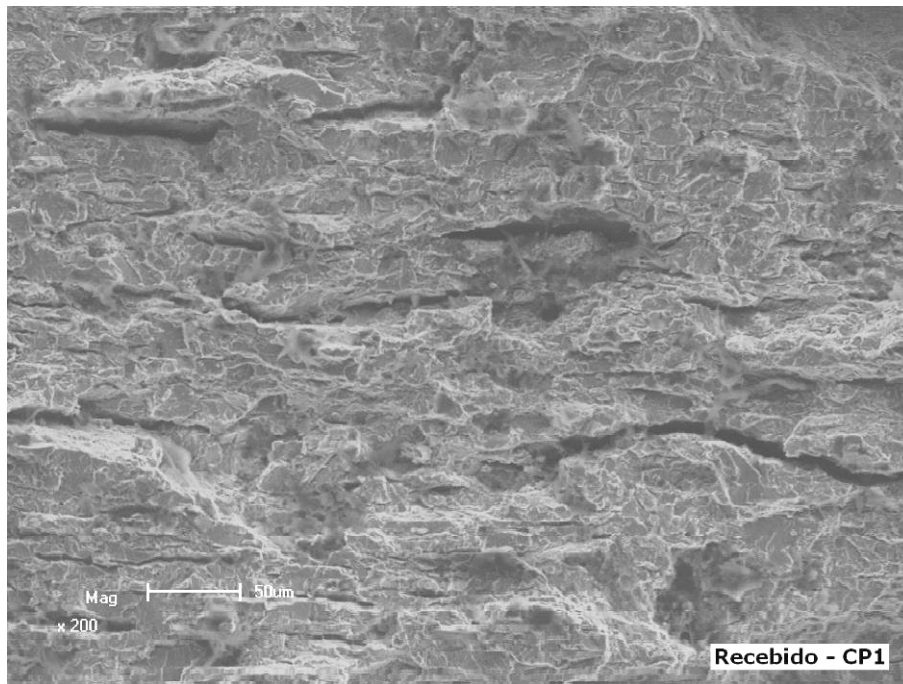
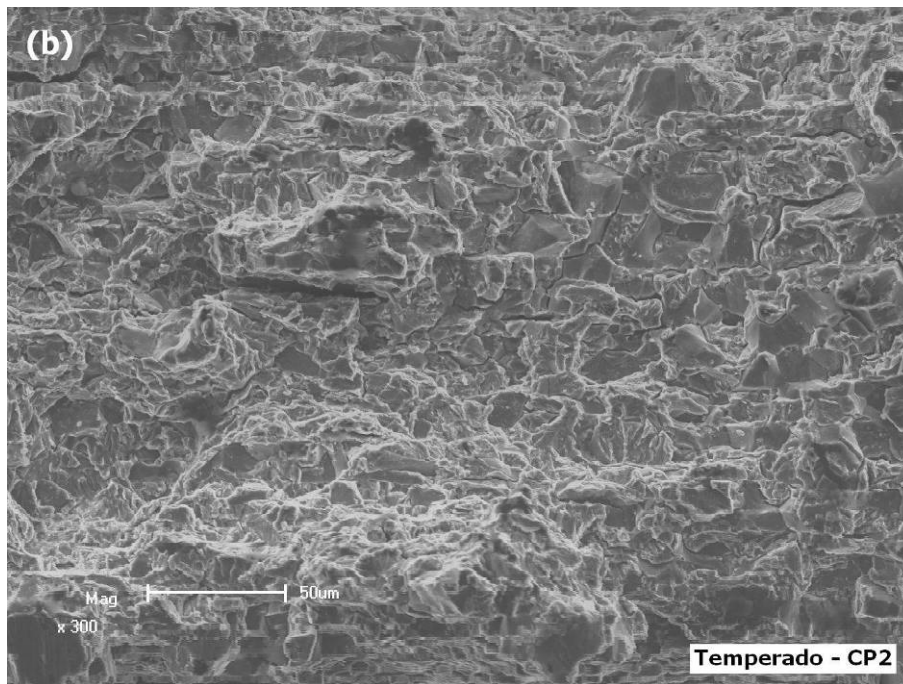
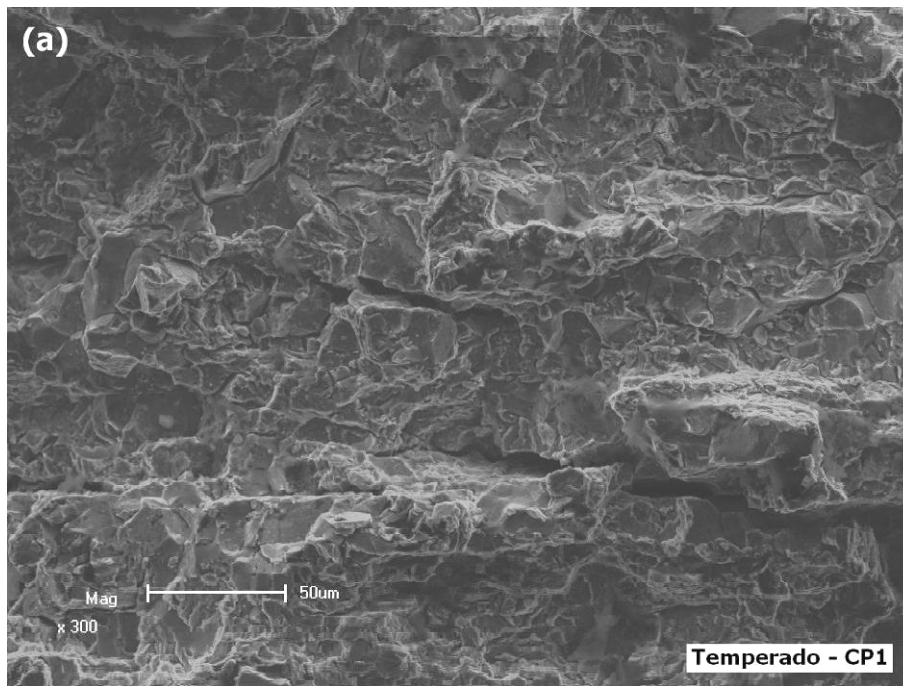
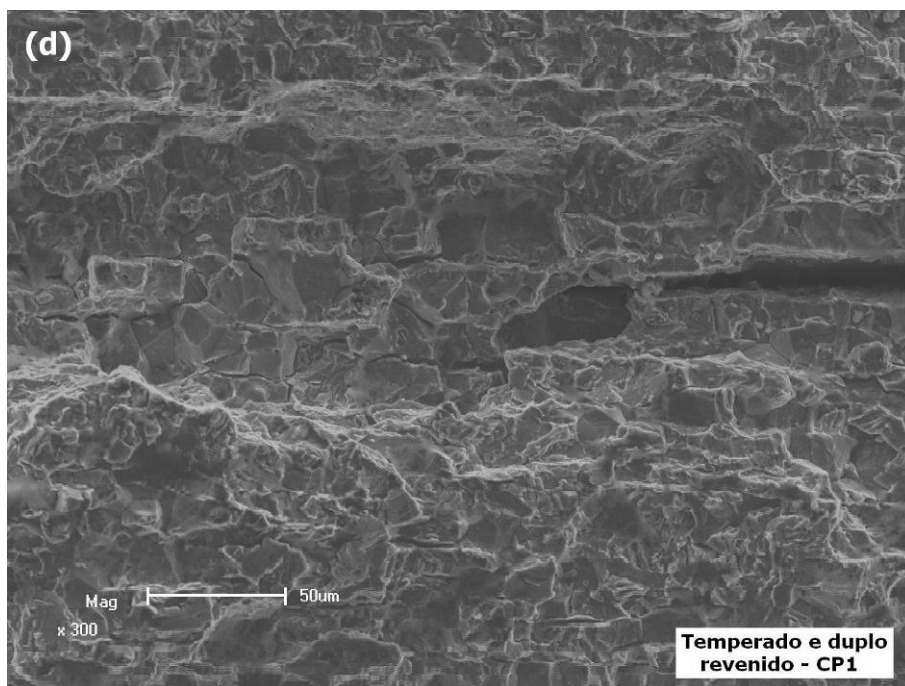
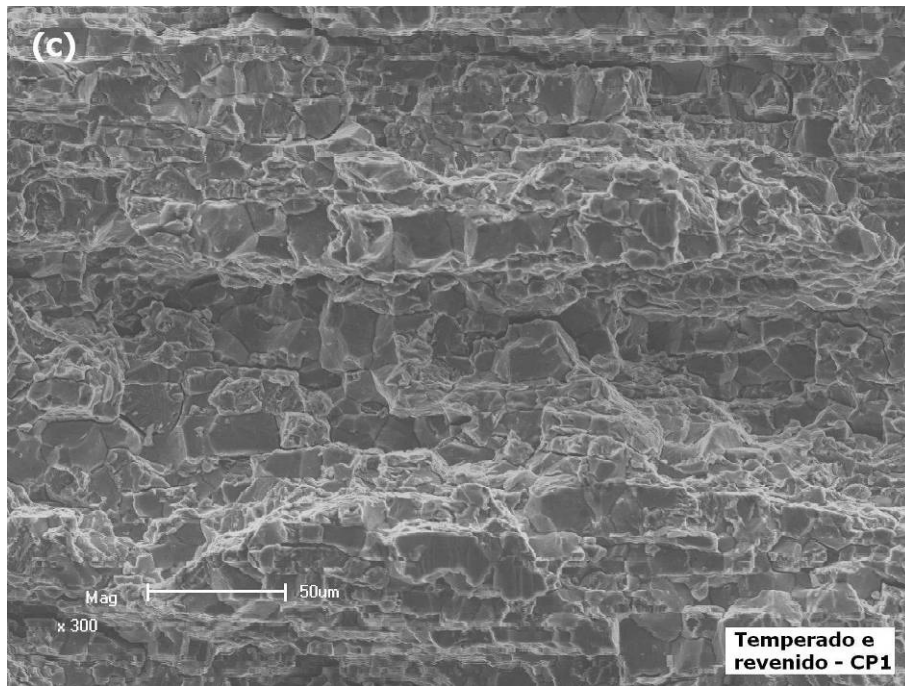


Figura 5.16 Fractografia dos corpos-de-prova de AIS na condição como recebido após ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente revelando fratura frágil por quase-clivagem.





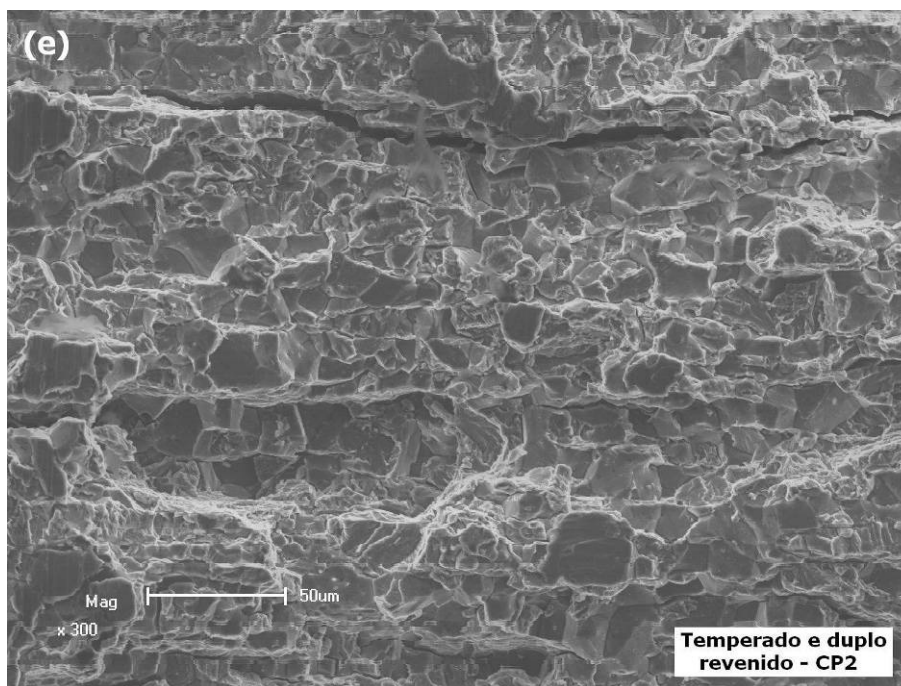


Figura 5.17 Fractografia dos corpos-de-prova de AIS nas diferentes condições de tratamento térmico após ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente revelando fratura frágil predominantemente intergranular juntamente com a presença de fratura frágil por quase-clivagem. (a) e (b) Temperado. (c) Temperado e revenido. (d) e (e) Temperado com duplo revenido.

Tabela 5.7 Tabela comparativa entre os resultados obtidos nos ensaios e análises realizadas no AIS nas diferentes condições.

Condição do AIS	Dureza	% de austenita (% em volume)	Tenacidade ao impacto	% de ferrita (% em volume)	CTOD de carga máxima	$K_{aparente}$ ($K_{máximo}$)	K de fratura assistida pelo ambiente
Recebido	307 HV	2,8 %	-	8,2 %	0,33mm	128 MPa \sqrt{m}	56 MPa \sqrt{m} 61 MPa \sqrt{m}
Temperado	297 HV	0	159 J	7,4 %	0,35mm	129 MPa \sqrt{m}	29 MPa \sqrt{m} 41 MPa \sqrt{m}
Temperado e revenido	331 HV	3,0 %	161 J	7,2 %	0,37mm	134 MPa \sqrt{m}	26 MPa \sqrt{m}
Temperado e duplo revenido	341 HV	1,5 %	156 J	7,3 %	0,36mm	127 MPa \sqrt{m}	25 MPa \sqrt{m} 27 MPa \sqrt{m}

A redução na tenacidade à fratura do AIS quando assistida pelo ambiente é atribuída ao efeito deletério do hidrogênio devido ao fenômeno de fragilização por

hidrogênio promovida pela proteção catódica. Uma vez que a proteção catódica desempenha um papel como fonte de hidrogênio levando a um carregamento da superfície do aço com hidrogênio e criando condições favoráveis para o surgimento de fenômenos de fragilização, os aços protegidos por este método poderão sofrer dos danos provocados pelo hidrogênio [36]. Visto que valores de potenciais de proteção mais negativos tendem a provocar um maior carregamento do aço com hidrogênio, o potencial de $-1.100\text{mV}_{\text{xECs}}$ utilizado no estudo, isto é, um potencial de “super-proteção” do aço desencadeou intensamente os fenômenos de fragilização por hidrogênio. Além disso, quando na presença de trincas no material, como é o caso dos corpos-de-prova pré-trincados utilizados nos ensaios de *step loading*, o hidrogênio tende a mover-se em direção a frente da ponta da trinca devido à existência de um campo de tensões elásticas gerado pelo estado triaxial de tensões e da existência de uma zona plástica nesta região [31]. Uma vez que tais fenômenos aumentam consideravelmente a solubilidade e as taxas de difusão do hidrogênio no aço [31], o hidrogênio torna-se mais agressivo como um agente fragilizante quando na presença de trincas, visto que ocorre acumulação de hidrogênio na região frente à ponta de trincas [24].

Geralmente, a resistência dos aços à fragilização por hidrogênio depende da microestrutura, do nível de resistência mecânica e da concentração de hidrogênio no aço [52]. Assim, aços de elevada resistência e com microestruturas martensíticas podem ser mais suscetíveis a este fenômeno, como é o caso dos AIS [32]. Contudo, um dos principais fatores relacionados com a degradação das propriedades de tenacidade à fratura do AIS é atribuído ao efeito deletério na resistência do aço à fragilização por hidrogênio provocada pela presença da ferrita- δ . A fase ferrita apresenta baixa solubilidade e elevada difusibilidade de hidrogênio facilitando assim o transporte de hidrogênio no interior do aço, aumentando conseqüentemente a suscetibilidade à fragilização por hidrogênio [53]. Segundo Luppo et al. [53], a presença de ferrita- δ no aço promove caminhos preferenciais para a propagação de trincas quando na presença de hidrogênio. Assim, a presença indesejável de ferrita na microestrutura do AIS estudado promoveu uma elevada queda na tenacidade à fratura do aço quando protegido catodicamente em água do mar. A figura 5.18 mostra uma região da secção transversal da superfície de fratura do corpo-de-prova do AIS na condição temperado com duplo revenido após o ensaio de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente. Nesta figura, pode ser visualizada a tendência da propagação de trincas secundárias no aço através da fase ferrita quando sob ação do hidrogênio.

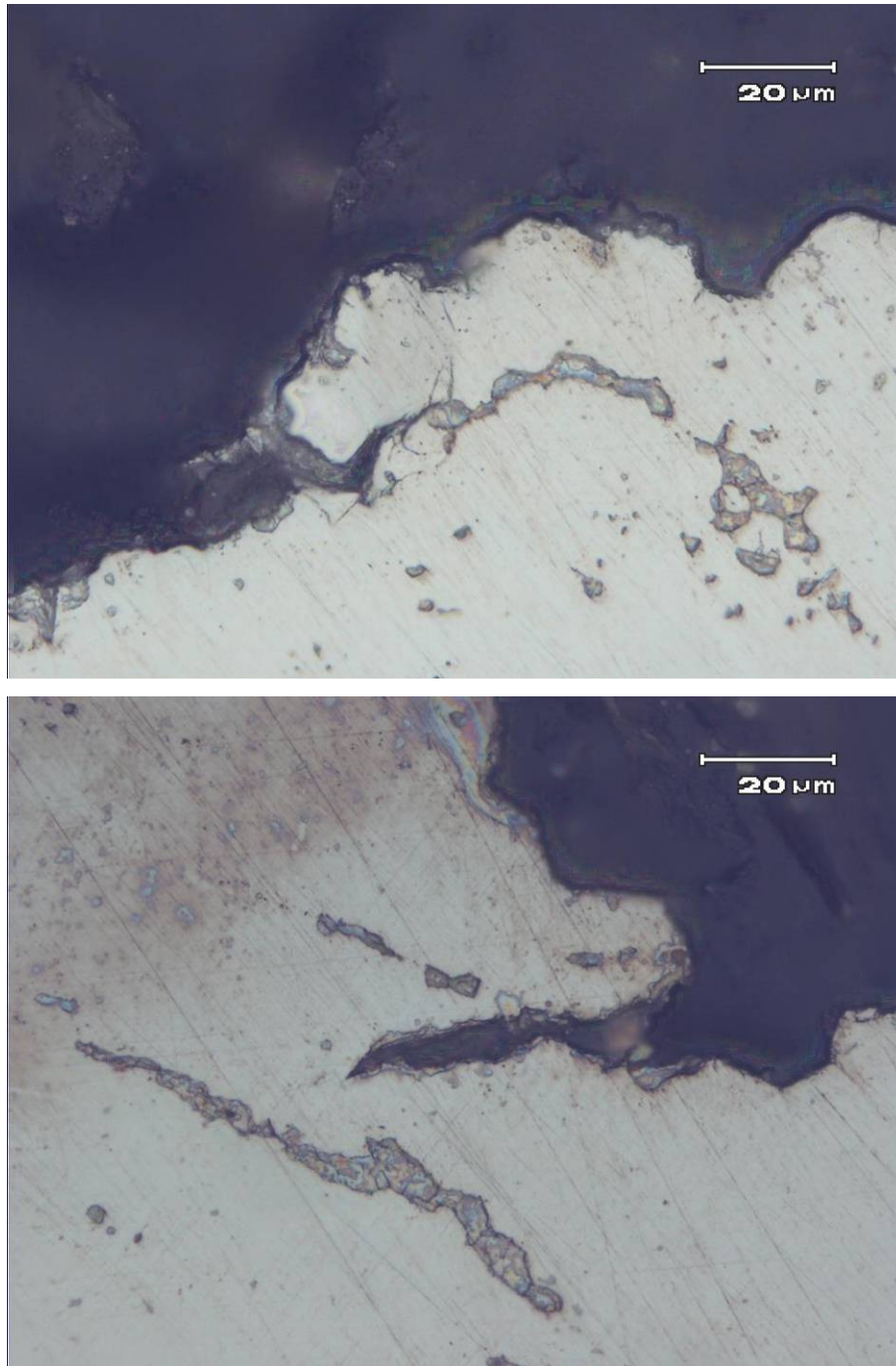


Figura 5.18 Regiões da secção transversal da superfície de fratura do corpo-de-prova após ensaio de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente mostrando a propagação de trincas através da fase ferrita- δ (fase escura) para o aço na condição temperado com duplo revenido. Ataque: Eletrolítico em solução de KOH.

Por outro lado, seria esperado que a presença de austenita na matriz martensítica do AIS melhorasse a resistência do aço à fragilização por hidrogênio, uma vez que a presença desta fase promove a redução na dureza do aço, o aumento do número de sítios fortes de aprisionamento de hidrogênio, tais como as interfaces entre a fase austenítica e a matriz,

além de reduzir a taxa de difusão de hidrogênio no aço devido a sua baixa difusibilidade e alta solubilidade em relação ao hidrogênio ^[52]. Contudo, a pequena quantidade de austenita presente na microestrutura do AIS, mesmo na condição para a qual se obteve uma maior fração desta fase, parece não ter surtido o efeito em relação à redução na suscetibilidade à fragilização por hidrogênio devido ao elevado carregamento com hidrogênio imposto ao aço nas condições ambientais estudadas.

Foi observado nos ensaios que o AIS não apresentou diferenças significativas em termos de tenacidade à fratura ao ar nas diferentes condições apresentando em todas elas um comportamento bastante dúctil. Porém, quando ensaiado em água do mar com proteção catódica, ocorreu uma acentuada redução na tenacidade à fratura do aço em todas as condições avaliadas, principalmente para as condições tratadas termicamente a partir da condição do aço como recebido. Quando assistido pelo ambiente, o aço como recebido apresentou fratura de modo frágil por quase-clivagem, enquanto que nas condições tratadas termicamente ocorreu uma mistura de fratura intergranular e por quase-clivagem. Wang et al. ^[54] observaram em ensaios de baixa taxa de deformação, com um aço martensítico de alta resistência sob polarização catódica, uma forte tendência no aumento da incidência de fratura intergranular com o aumento da concentração de hidrogênio difusível no interior do material. Assim, baseado nos estudos do autor ^[54], espera-se que a ocorrência de fratura intergranular e a conseqüente queda mais acentuada na tenacidade à fratura do AIS após sofrer os tratamentos térmicos tenha sido causada por uma maior quantidade de hidrogênio difundida para o interior do aço nestas condições. Por fim, acredita-se que a aplicação dos tratamentos térmicos ao AIS estabelecidos no presente estudo tenham provocado mudanças de natureza microestrutural, assim como alterações nas características dos contornos de grão, o que influenciaria no caráter de absorção de hidrogênio pelo material e, conseqüentemente, na quantidade de hidrogênio difundida para o aço. A figura 5.19 mostra em detalhe a ocorrência de fratura intergranular para o AIS na condição temperada quando assistida pelo ambiente. Sendo assim, algumas hipóteses podem ser levantadas em relação à fenômenos de natureza microestruturais que podem ter influenciado para uma maior fragilização do AIS tratado termicamente.

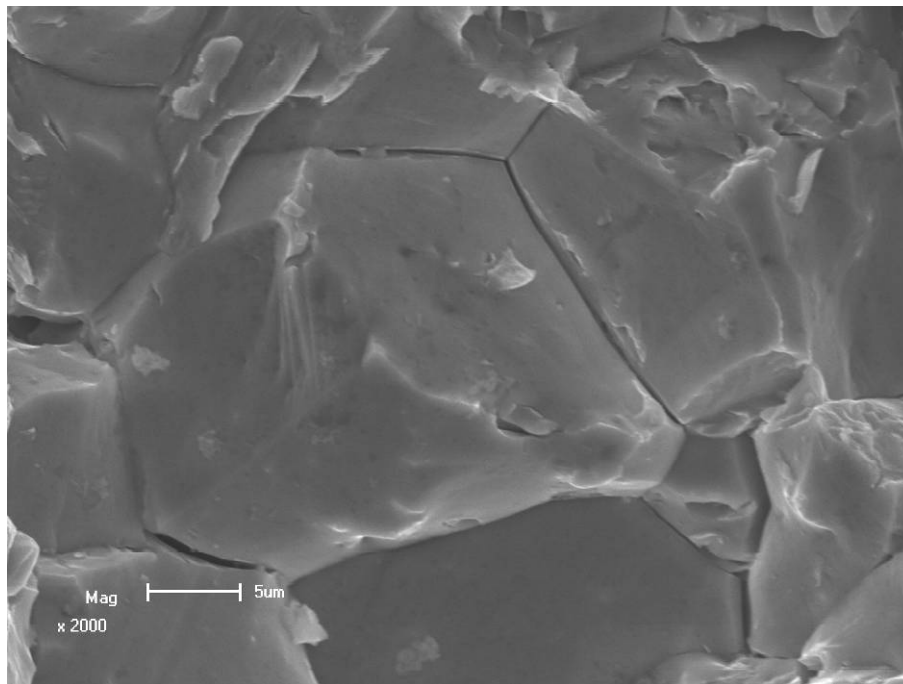


Figura 5.19 Detalhe da fratura intergranular apresentada pelo AIS na condição temperada quando assistida pelo ambiente.

Atualmente, dados publicados indicam que muitas vezes as regiões da solda nos AIS são suscetíveis à corrosão-sob-tensão em determinados ambientes através de um mecanismo de fratura intergranular. Uma vez que o mecanismo de fratura mais comumente observado nestes casos está ligado aos contornos de grão prévios da austenita, sugere-se que este fenômeno está relacionado com a precipitação de carbonetos nestes contornos, com a conseqüente sensitização do material ^[55]. Contudo, devido ao menor teor de cromo presente nos AIS em relação aos demais aços inoxidáveis, há dificuldades em avaliar as regiões empobrecidas em cromo nestes aços por estas se apresentarem menores e mais estreitas. Deste modo, uma investigação acurada a nível nanométrico torna-se necessária a fim de entender o mecanismo de fratura deste material ^[56].

Nakamichi et al. ^[56] em seu estudo avaliou a sensitização de um AIS através de uma análise microestrutural em nível nanométrico com o objetivo de investigar os fatores relacionados com o surgimento de fratura intergranular observado neste material em processos de corrosão-sob-tensão. Conforme o autor ^[56], após o AIS ser submetido a um ciclo de tratamento térmico simulando o histórico de temperatura imposto ao aço durante um processo de soldagem circunferencial de tubos, foi observado a presença de precipitados com diâmetros da ordem de 10nm ao longo dos contornos de grão prévios da austenita juntamente com regiões adjacentes empobrecidas em cromo, fato este indicando a

ocorrência da sensitização do aço. O tratamento térmico aplicado ao material foi constituído de um primeiro ciclo de aquecimento até 1300°C seguido imediatamente do resfriamento até a temperatura ambiente, e em seguida de um segundo ciclo de aquecimento até 650°C seguido imediatamente do resfriamento até temperatura ambiente. Posteriormente, o aço foi submetido a ensaios de corrosão-sob-tensão onde foi observada a propagação de trincas através dos contornos de grão prévios da austenita sugerindo que a formação das cadeias de pequenos precipitados nestes contornos afeta o mecanismo de corrosão-sob-tensão intergranular nos AIS. A figura 5.20 mostra uma imagem obtida pelo autor por meio de MEV onde podem ser visualizadas as cadeias de carbonetos precipitados em contorno de grão no AIS após a realização do tratamento térmico e a propagação de trincas ao longo dos destas regiões após o ensaio de corrosão-sob-tensão. Deste modo, baseando-se no estudo de Nakamichi et al. ^[56], acredita-se que possa ter ocorrido a sensitização do aço durante os tratamentos térmicos aplicados ao AIS no presente estudo, uma vez que o material apresentou grande incidência de fratura intergranular quando assistida pelo ambiente após tratado termicamente. Assim, o fenômeno de sensitização poderia justificar a maior suscetibilidade do aço nas condições tratadas termicamente aos efeitos deletérios do hidrogênio resultando, assim, na maior fragilização e na queda mais acentuada da tenacidade à fratura quando em água do mar com proteção catódica.

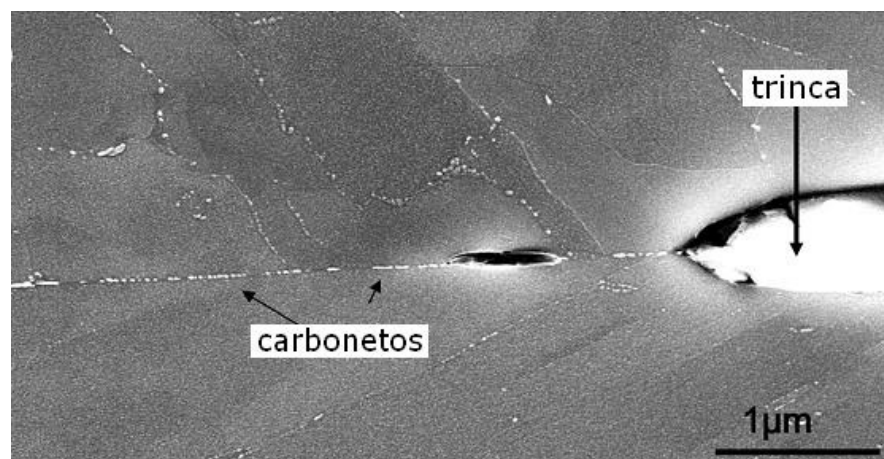


Figura 5.20 Imagem ao MEV obtida por Nakamichi et al. ^[56] onde pode ser observada a precipitação de carbonetos nos contornos de grão prévios da austenita como consequência do tratamento térmico aplicado ao aço juntamente com a propagação de trincas ao longo destes contornos após ensaio de corrosão-sob-tensão.

Outro fator que se sugere estar relacionado com o surgimento de fratura intergranular e a da maior fragilização do AIS após a aplicação dos tratamentos térmicos está ligado com a provável recristalização da fase ferrita ocorrida durante tais tratamentos. Wei ^[57] afirma que um dos fatores microestruturais que aumentou a quantidade de hidrogênio absorvida por um aço carbono martensítico foi a formação de novos contornos de grão na ferrita devido à recristalização desta fase durante os tratamentos térmicos aplicados ao aço. A ferrita inicia o processo de recristalização em temperaturas em torno de 600°C, o que significa que novos contornos serão formados durante a execução de tratamentos térmicos. Deste modo, o efeito dos contornos de grão no aumento da absorção de hidrogênio para o aço revenido em temperaturas acima de 650°C está associado à formação de contornos de grão estáveis na ferrita que resultam em uma modificação no caráter de aprisionamento de hidrogênio pelo aço ^[57]. Neste sentido, Natori et al. ^[58] descreve que a formação de grãos recristalizados ocorre muito mais cedo e mais freqüente em um material ferrítico deformado do que em um material martensítico ambos com as mesmas densidades de discordâncias. Além disso, pelo fato dos novos grãos recristalizados não serem homogênea e distribuídos dentro da estrutura ferrítica deformada, isto resulta na formação de uma estrutura ferrítica heterogênea com uma ampla distribuição de tamanhos de grão. No caso do AIS avaliado no presente estudo, espera-se um comportamento similar em relação ao fenômeno de recristalização da ferrita. Por fim, acredita-se que os tratamentos térmicos empregados ao AIS possam ter provocado a recristalização da ferrita promovendo assim alterações nas características de contornos de grãos do material com a conseqüente mudança na captação de hidrogênio, resultando em uma maior fragilização do aço e na incidência de fratura intergranular nas condições tratadas termicamente quando submetidas à proteção catódica em água do mar.

Além dos fatores relacionados com as alterações da fase ferrítica, outros fatores podem ter influenciado na absorção de hidrogênio pelo aço após os tratamentos térmicos. Sabe-se que a solubilidade e a difusibilidade de hidrogênio nos aços está diretamente ligada com a microestrutura dos mesmos. Variações microestruturais podem levar a alterações nestes parâmetros para um mesmo tipo de aço. Conforme Gesnouin et al. ^[59], as mudanças no coeficiente aparente de difusão de hidrogênio em um aço 13CrNiMo foram atribuídas, além da influência das partículas de austenita, às variações microestruturais da matriz martensítica promovidas por diferentes tratamentos térmicos. Tais alterações na difusão estariam relacionadas com o aprisionamento de hidrogênio na matriz martensítica ligados à quantidade e ao tipo de precipitação de carbonetos e à quantidade de defeitos na

rede cristalina ^[59]. Durante o tratamento térmico dos AIS, mais especificamente durante o revenimento, dependendo das temperaturas empregadas, as reações de precipitação diferem-se resultando em diferentes tipos de carbonetos e/ou carbonitretos, tais como M_3C , $M_2(C,N)$, M_7C_3 e $M_{23}C_6$ ^[23, 59]. Logo, a interação entre o hidrogênio e os precipitados não depende somente da quantidade, mas também da natureza química, do tamanho e da forma das partículas precipitadas, sendo que diferenças na difusão de hidrogênio podem ser interpretadas em termos da densidade de sítios de aprisionamento de hidrogênio ^[59]. Os sítios de aprisionamento de hidrogênio mais comumente observados são as discordâncias, os contornos de grão e os carbonetos e precipitados ^[60]. Conforme o tipo de precipitado, estes podem apresentar maior ou menor deformação da rede cristalina e de densidade de discordâncias ancoradas a eles, influenciando assim na acumulação de hidrogênio no aço ^[60]. Para um aço inoxidável martensítico 13Cr AISI 403 foi proposto que a precipitação de carbonetos coerentes do tipo $M_{23}C_6$ na faixa de temperatura de revenimento entre 300°C e 550°C aumenta a incidência de microdeformações e assim leva a uma redução na difusão aparente de hidrogênio no aço cerca de uma ordem de grandeza ^[59].

Durante o aquecimento dos aços inoxidáveis martensíticos no tratamento de austenitização ocorre o processo de dissolução de carbonetos na fase austenítica. Neste tratamento de solução sólida, os parâmetros de aquecimento e do posterior resfriamento desempenham papéis críticos no processo de transformação das fases, tanto na dissolução e reformação de precipitados como na transformação austenítica ^[61]. Park et al. ^[61] observaram durante o processo de austenitização do aço inoxidável martensítico 14Cr–3Mo mudanças no tamanho, na morfologia e na fração de carbonetos devido à variação nas temperaturas de austenitização e nas taxas de resfriamento. Segundo suas análises, o tamanho e a morfologia dos carbonetos $M_{23}C_6$ observada para uma menor temperatura de austenitização sugerem que estes são carbonetos residuais não dissolvidos durante o tratamento, diferentes dos carbonetos presentes no aço austenitizado em maior temperatura. Já para a uma mesma temperatura de austenitização, o tamanho dos carbonetos aumenta com a redução da taxa de resfriamento, porém sua quantidade diminui com o aumento da temperatura de austenitização e da taxa de resfriamento ^[61]. Além disso, durante o processo de reaustenitização de um AIS alta liga temperado e revenido foi observado a dissolução dos carbonitretos de titânio ($Ti(C,N)$) com a conseqüente mudança no tamanho destes precipitados passando da ordem de micrometros para nanômetros ^[8].

Conforme o tipo de tratamento térmico aplicado ao AIS e as temperaturas utilizadas, a permeabilidade de hidrogênio no aço pode variar devido as alterações

microestruturais conseqüentes do tratamento. Acredita-se que o tratamento de reaustenitização do AIS seguida de têmpera ao ar empregado neste estudo possa ter provocado alterações microestruturais no aço em relação à condição recebida, uma vez que os parâmetros utilizados neste tratamento térmico não foram os mesmos aplicados no material original. Tais alterações estariam ligadas principalmente à precipitação de carbonetos e demais compostos no que diz respeito aos tipos, morfologias e distribuições, além de alterações na transformação martensítica devido a possíveis mudanças químicas que possam ter ocorrido na formação da fase austenita. Deste modo, estas alterações teriam resultado em características microestruturais diferentes das originais do AIS recebido, sendo estas mais favoráveis à permeabilidade de hidrogênio no aço, principalmente nas regiões de contornos de grão. Ocorreram também pequenas mudanças na fração de austenita contida na microestrutura do aço, porém acredita-se que a austenita desempenhe um papel secundário no aprisionamento de hidrogênio em comparação às mudanças microestruturais que ocorrem durante os tratamentos térmicos ^[59].

A incidência de fratura intergranular nas condições do AIS tratadas termicamente poderia ser conseqüência da precipitação de fases deletérias em contorno de grão com a conseqüente fragilização destas regiões durante a reaustenitização seguida de têmpera ao ar. Neste sentido, pode-se mencionar o caso da precipitação de fases Laves do tipo Fe_2Mo conseqüência da elevada concentração do molibdênio no aço, resultando em propriedades mecânicas inferiores ^[8]. Contudo, a intensa precipitação de fases do tipo Fe_2Mo só foi observada em AIS alta liga após longos tempos (na faixa de 6 horas) de revenimento em temperatura acima de $590^{\circ}C$ ^[23], fato este não observado para tempos de revenimento inferiores ^[8]. Porém, a análise de difração de raios X realizada nas amostras não detectou a presença de fases desconhecidas não aparentes na microestrutura. Além disso, seria esperado que a fragilização em contorno de grão devido à precipitação de fases fragilizantes refletisse em uma redução da tenacidade à fratura do aço em condições ambientais normais, fenômeno este não observado nos ensaios ao ar. Deste modo, o fato da tenacidade à fratura do AIS ao ar não ter sido afetada pelos tratamentos térmicos suporta a idéia da inexistência da precipitação de fases em contorno de grão durante tratamento de reaustenitização e têmpera.

A redução na tenacidade à fratura do AIS com a aplicação dos tratamentos de revenimento nas condições tratadas termicamente é conseqüência do aumento da dureza do aço após os ciclos de revenimento em relação a condição temperada. Uma vez que a têmpera tende a suprimir a precipitação de compostos, a elevação na dureza do aço é

proveniente do efeito de endurecimento secundário imposto pela precipitação durante os ciclos de revenimento, uma vez que microestruturas de maior resistência (maior dureza e maior tensão de escoamento) tendem a ser mais suscetíveis à fragilização por hidrogênio [62]. Além disso, em condições de carregamento do material com hidrogênio, a quantidade de hidrogênio absorvida pelo AIS é maior na medida em que se tem um aumento na concentração de carbono do aço, sendo este fato atribuído a maior quantidade de carbonetos que atuam como sítios de aprisionamento de hidrogênio presentes nestes aços. Em adição, para um mesmo AIS, foi encontrada uma solubilidade de hidrogênio da ordem de cinco vezes menor para a condição somente temperado em comparação com a condição temperado e revenido. Devido à supressão na precipitação de carbonetos imposta pela têmpera, novamente a maior solubilidade de hidrogênio na condição revenida pode ser atribuída ao efeito de aprisionamento de hidrogênio pelos carbonetos [16]. Wang et al. [54] observaram em ensaios de baixa taxa de deformação um aumento na fração de área de fratura intergranular com o aumento da quantidade de hidrogênio difusível no aço martensítico AISI 4135 [54]. Deste modo, o aumento aparente da incidência de fratura intergranular nas condições tratadas de maior dureza pode ser consequência da elevação da quantidade de hidrogênio difusível contida no AIS nestas condições nas quais a concentração de precipitados é mais elevada.

5.4 Validação dos valores de K de fratura como K_{IEAC}

Tratando-se da fratura assistida pelo ambiente, o parâmetro K_{IEAC} representa o fator de intensidade de tensões crítico abaixo do qual não ocorre o crescimento de trinca para uma combinação específica entre material e meio ambiente avaliado, sendo este parâmetro independente da espessura do material [42]. Os ensaios de tenacidade à fratura utilizando a técnica de *step loading* com incremento de carregamento permitem a determinação quantitativa de parâmetros de tenacidade à fratura de materiais levando em consideração os efeitos da exposição do material em determinados ambientes. Assim, este método de ensaio trata-se de uma técnica acelerada para a determinação de valores de K_{IEAC} de materiais [43]. Logo, no presente estudo foram realizados ensaios de *step loading* com incremento de carregamento para a quantificação dos valores de tenacidade à fratura de um AIS submetido à proteção catódica em ambiente de água do mar para diferentes condições de tratamento térmico do material.

Nos ensaios de tenacidade à fratura realizados ao ar através de ensaios monotônicos, o AIS apresentou elevada tenacidade em todas as condições do material

avaliadas com as fraturas ocorrendo no regime elastoplástico. Deste modo, no caso dos ensaios ao ar, foram determinados como parâmetros de tenacidade à fratura do aço os valores de CTOD de máxima carga (tabela 5.5). Em materiais de alta tenacidade, durante o carregamento, ocorre deformação plástica na região da ponta da trinca promovendo o abaulamento da ponta de trincas inicialmente agudas, com o conseqüente afastamento das faces da trinca antes da fratura, sendo este fenômeno definido como “cegamento” da ponta da trinca. Durante o processo de cegamento da trinca, a região deformada plasticamente que se desenvolve na ponta da trinca aparece como uma zona estirada na superfície de fratura, sendo este processo de cegamento da trinca e da formação da zona estirada ilustrados na figura 5.21 ^[63]. O tamanho da zona estirada (grau de cegamento) na ponta da trinca é proporcional a tenacidade do material, isto é, quanto maior a tenacidade, mais acentuada é a formação da zona estirada. O parâmetro CTOD trata-se de um parâmetro de medida de tenacidade à fratura do material correlacionado com a abertura da ponta da trinca ^[40].

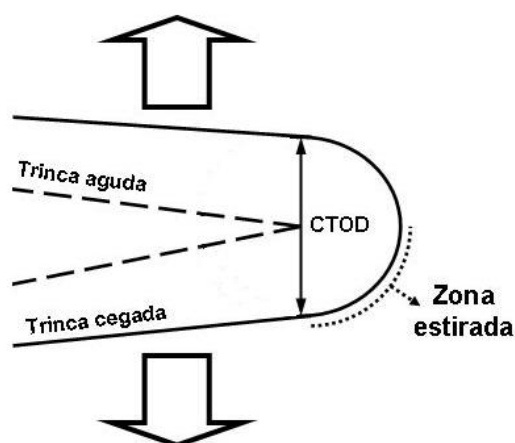
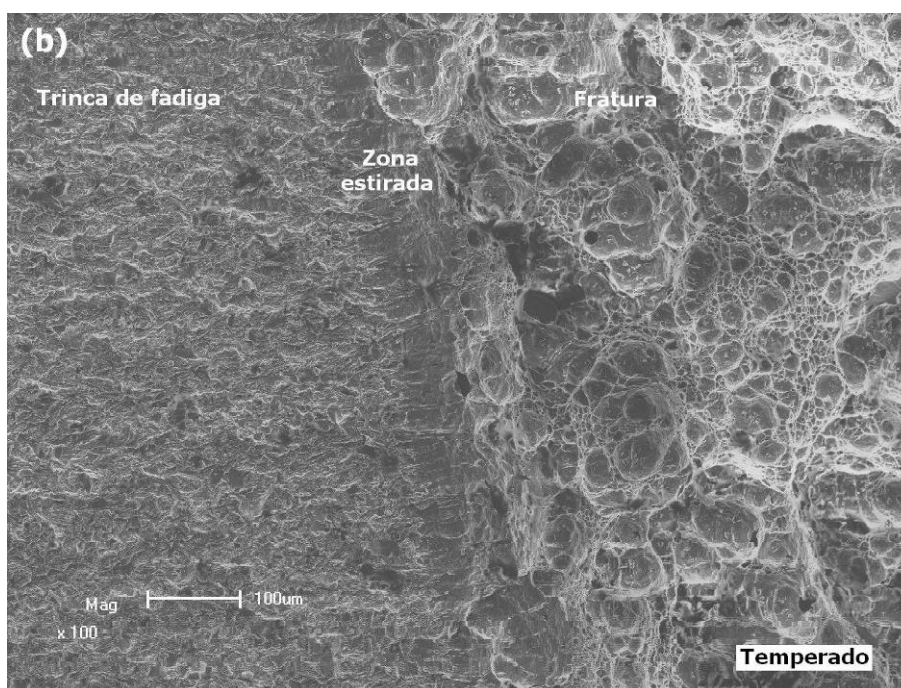
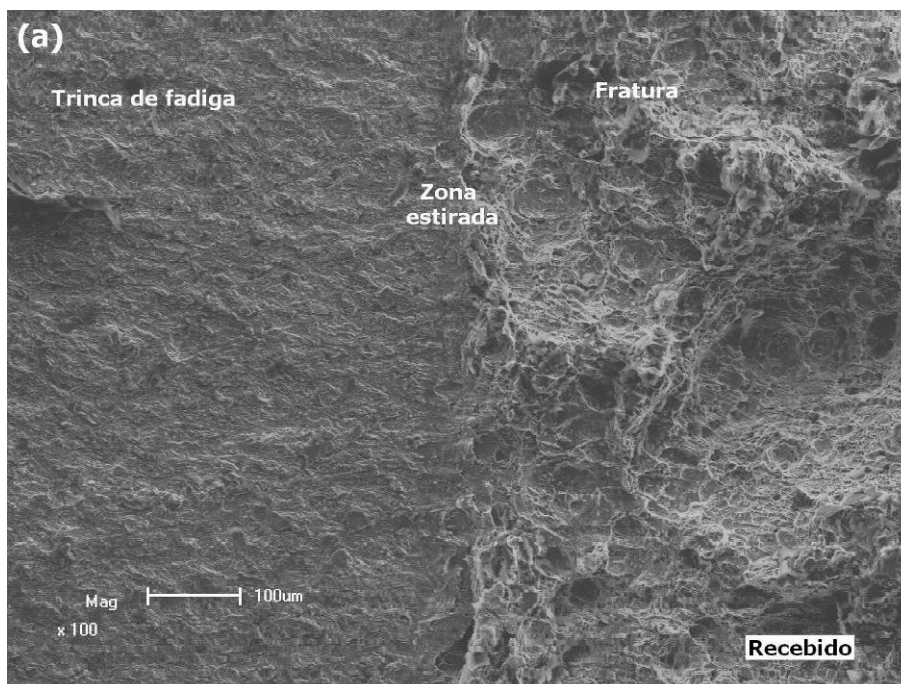


Figura 5.21 Figura ilustrativa mostrando a formação da zona estirada no processo de cegamento da ponta da trinca durante a propagação da trinca de modo dúctil ^[40].

As análises das fraturas realizadas por MEV na região da ponta da trinca de fadiga dos corpos-de-prova após os ensaios ao ar mostram claramente a formação da zona estirada durante o processo de propagação da trinca em todas as condições do material, sendo as fractografias desta região mostradas na figura 5.22. A presença da zona estirada indica que ocorreu significativa quantidade de deformação plástica antes da propagação das trincas, o que reflete na elevada tenacidade do AIS ao ar. Contudo, a visualização da

zona estirada torna-se mais difícil nas condições tratadas termicamente na medida em que a dureza do aço aumenta.



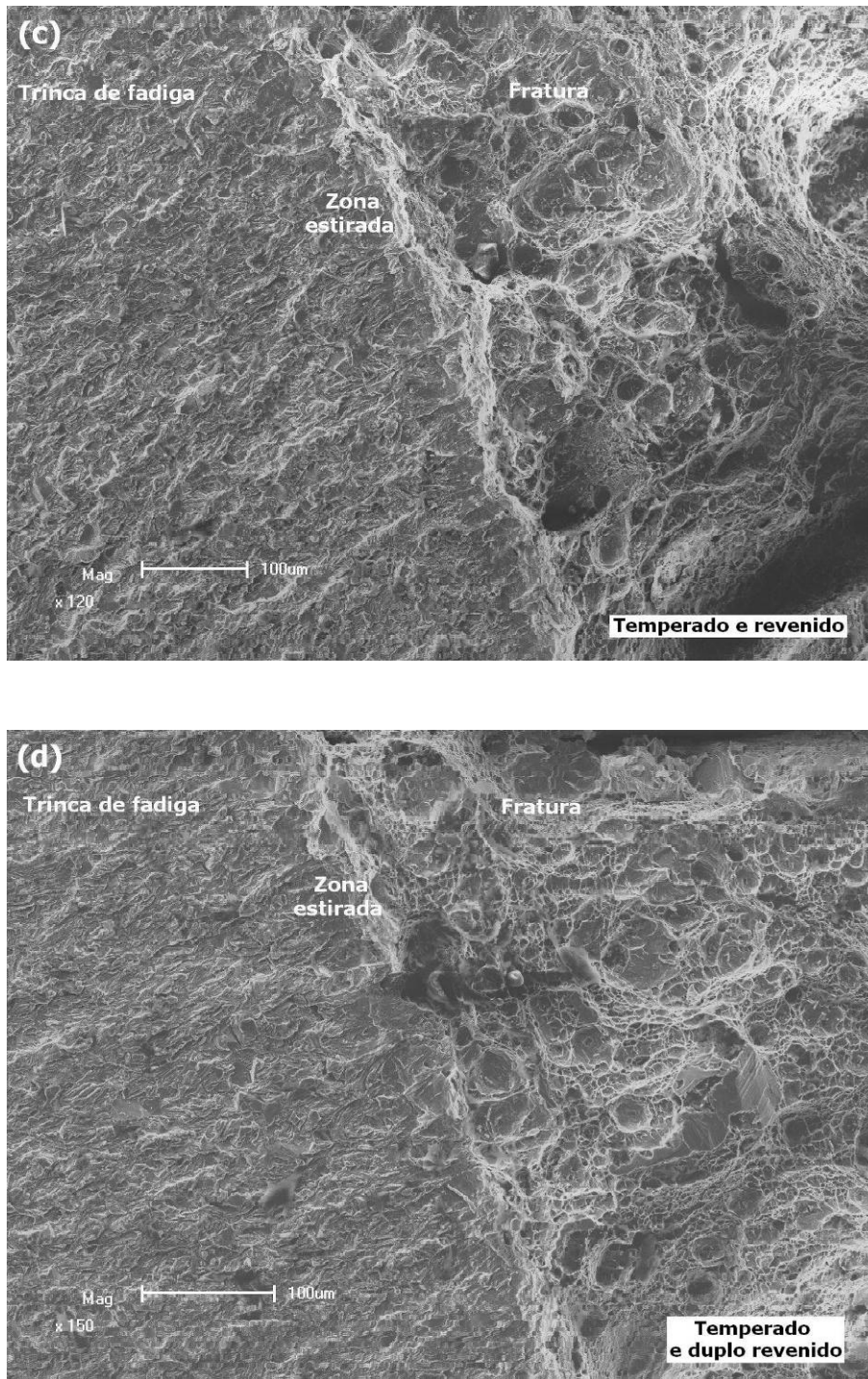
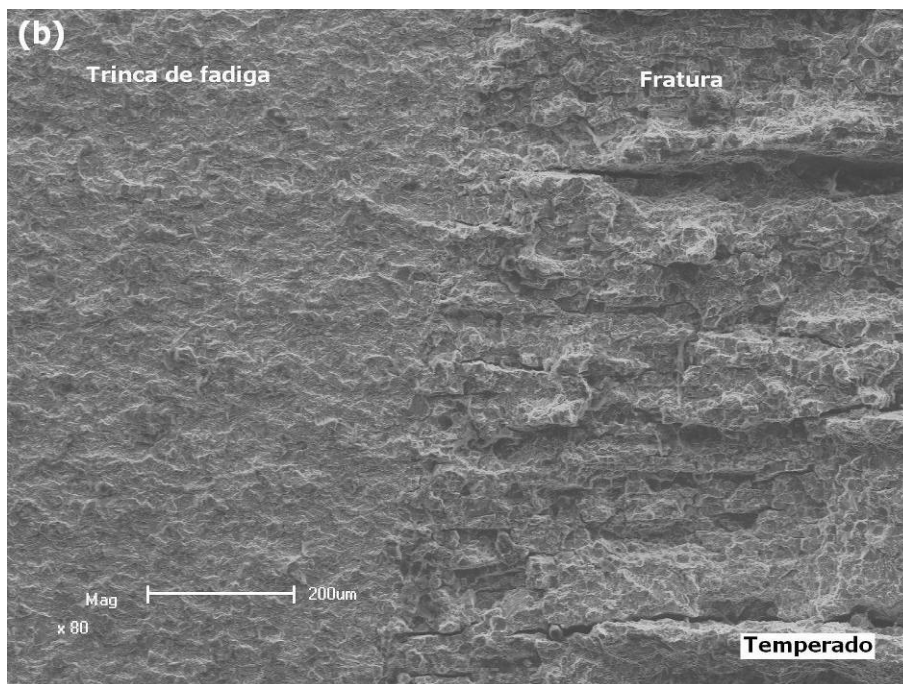
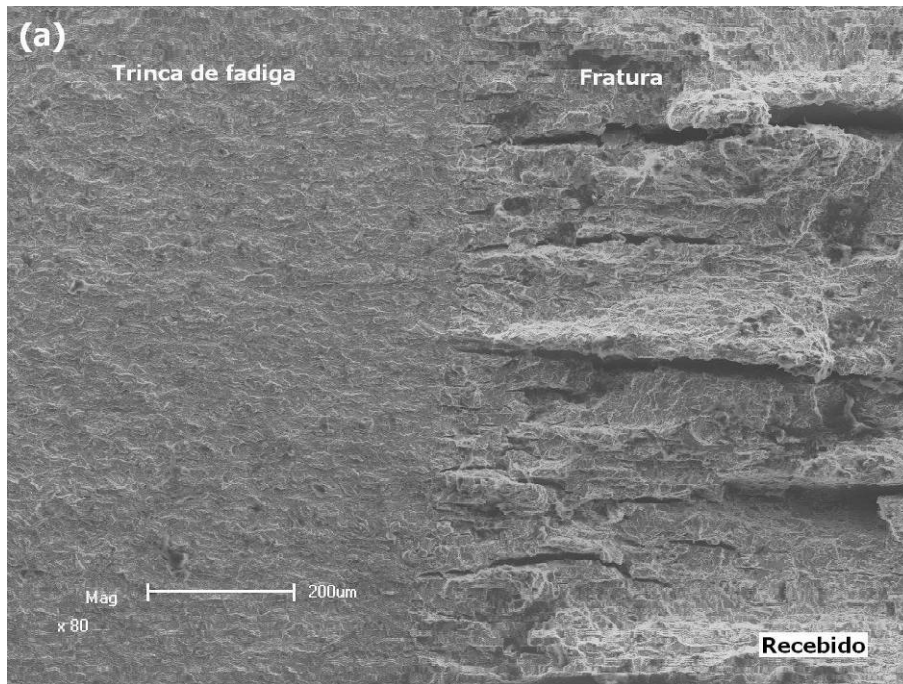


Figura 5.22 Fractografias da região da ponta da trinca de fadiga dos corpos-de-prova após os ensaios de tenacidade à fratura ao ar mostrando a presença da zona estirada em todas as condições do AIS avaliadas. (a) Recebido. (b) Temperado. (c) Temperado e revenido. (d) Temperado com duplo revenido.

Para a validação dos valores de K_{IEAC} , isto é, para que o valor de tenacidade à fratura crítico do material em determinado ambiente torne-se independente da espessura do material, é necessário que o corpo de prova utilizado nos ensaios atenda uma espessura

mínima que garanta um estado plano de deformação em frente à ponta da trinca, restringindo, assim, a deformação plástica nesta região, conforme especifica a norma ASTM E399-90 [44]. Embora a espessura dos corpos-de-prova utilizados neste estudo não atenda aos requisitos da norma para validação dos valores de K_{IEAC} , devido à restrição em relação às dimensões do tubo do qual foram retirados, existem indícios fractográficos que permitem validar os valores de K de fratura obtidos nos ensaios como K_{IEAC} . Os indícios fractográficos estão relacionados com a presença da zona estirada na região da ponta da trinca.

Antes do início da propagação de trincas de modo plástico no material, ocorre necessariamente o abaulamento da ponta da trinca (processo de cegamento da trinca) devido à deformação plástica localizada com a conseqüente formação da zona estirada. No momento em que se observa a inexistência da zona estirada nas superfícies de fratura, pode-se inferir que a fratura dos corpos-de-prova ocorreu no regime linear-elástico sem ocorrência de deformação plástica. As análises das fraturas da região da ponta da trinca de fadiga dos corpos-de-prova após os ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente revelam a inexistência da zona estirada em todas as condições do aço avaliadas, como mostrado na figura 5.23. Deste modo, embora possuindo uma elevada tenacidade ao ar, pode-se afirmar que a fratura dos corpos-de-prova do AIS ocorreram no regime linear-elástico quando assistida pelo ambiente, independente do fato da espessura dos corpos-de-prova não atenderem a norma. Devido aos indícios observados, consideram-se válidos os valores de tenacidade à fratura obtidos nos ensaios de *step loading* como valores de K_{IEAC} para o AIS estudado nas respectivas condições no ambiente de água do mar submetido à proteção catódica no potencial de $-1.100mV_{xECS}$.



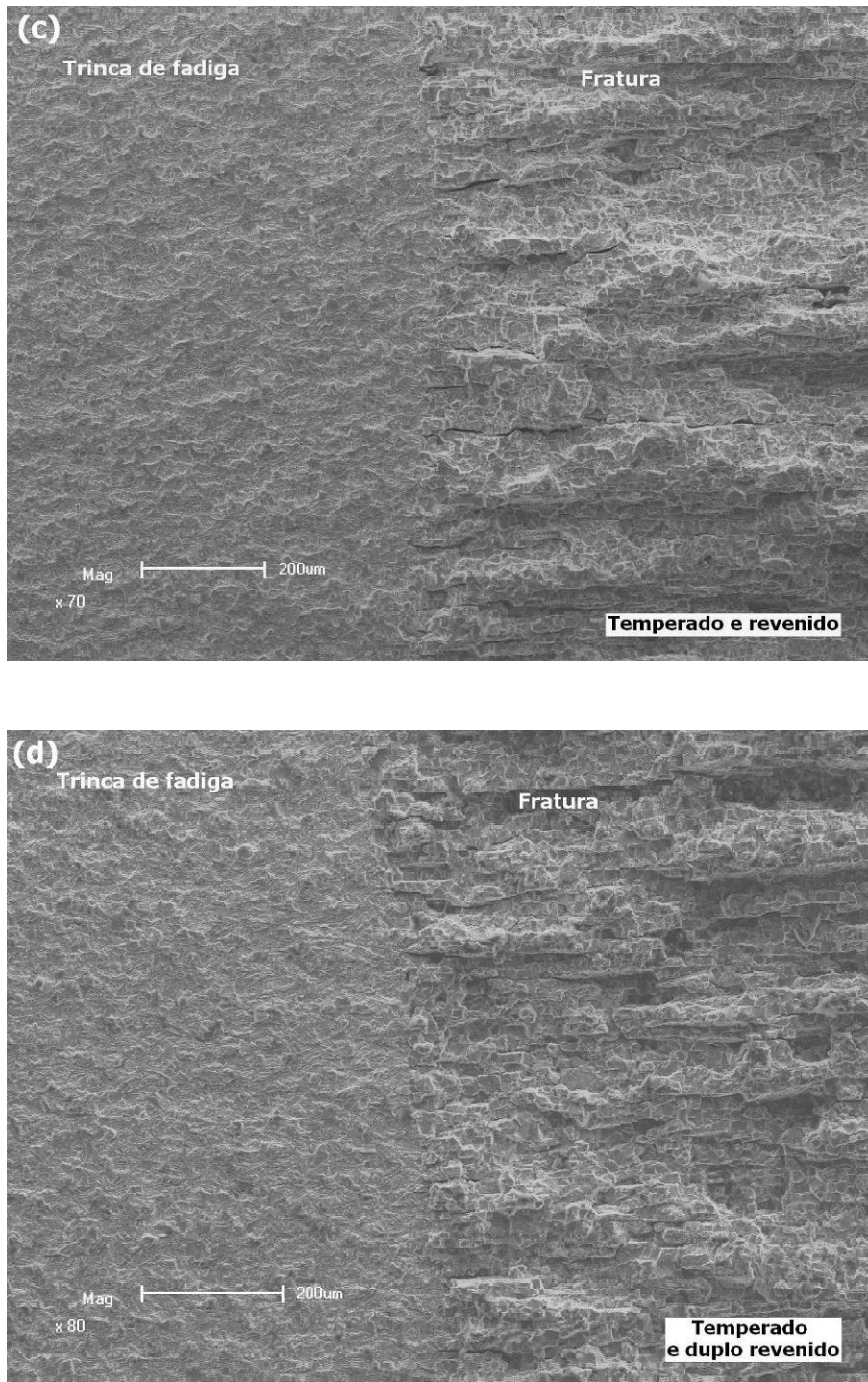


Figura 5.23 Fractografias da região da ponta da trinca de fadiga dos corpos-de-prova após os ensaios de tenacidade à fratura em água do mar com proteção catódica mostrando a inexistência da zona estirada em todas as condições do AIS avaliadas quando assistida pelo ambiente. (a) Recebido. (b) Temperado. (c) Temperado e revenido. (d) Temperado com duplo revenido.

6.0 CONCLUSÕES

No presente estudo, ensaios de tenacidade à fratura foram realizados para a avaliação da fratura assistida pelo ambiente em um AIS alta liga para diferentes condições de tratamento térmico. Com esta finalidade, corpos-de-prova *Compact Tension* do aço foram submetidos a um elevado carregamento com hidrogênio através da aplicação de proteção catódica em ambiente de água do mar sintética no potencial de $-1100\text{mV}_{\text{x ECS}}$, simulando assim uma aplicação industrial usual deste aço em uma situação de “super-proteção” do aço contra a corrosão. Assim, entre as conclusões obtidas através deste estudo estão:

- O AIS utilizado no estudo apresentou elevada quantidade de ferrita presente na microestrutura na condição como recebido, o que poderia levar a um comprometimento nas propriedades do mesmo;
- Todas as condições avaliadas para o AIS (condição como recebido e condições tratadas termicamente) apresentaram comportamento bastante similar em termos de tenacidade à fratura ao ar, onde a presença de ferrita na microestrutura não afetou a ductilidade do aço ao ar;
- O AIS estudado mostrou-se bastante suscetível à fragilização por hidrogênio quando submetido à proteção catódica em ambiente de água do mar sintética nas condições de proteção avaliadas.
- Para todas as condições avaliadas, o AIS apresentou uma queda acentuada na tenacidade à fratura no ambiente estudado devido à fragilização pelo hidrogênio, resultando na perda na plasticidade do material e ocorrendo transição no modo de fratura de dúctil para frágil quando assistida pelo ambiente.

- A aplicação dos tratamentos térmicos ao AIS a partir da condição como recebido promoveu uma maior suscetibilidade do aço à fragilização por hidrogênio ocorrendo grande incidência de fratura intergranular para todas as condições tratadas termicamente quando submetido à proteção catódica em água do mar, enquanto que a para a condição como recebido a fratura foi predominantemente por quase-clivagem.
- Entre as condições do aço avaliadas, o menor valor de tenacidade à fratura quando assistida pelo ambiente foi observado após o tratamento térmico que resultou no maior valor de dureza do aço, isto é, na condição de temperado com duplo revenimento.
- A inexistência da zona estirada em frente à ponta da trinca observada nas superfícies de fraturas suporta o fato de que a fratura do aço ocorreu no regime linear elástico quando assistida pelo ambiente, enquanto que ao ar a fratura ocorreu no regime elastoplástico. Este indício permitiu definir os valores de K de fratura obtidos nos ensaios de *step loading* como valores de K_{IEAC} no ambiente estudado para o AIS nas respectivas condições avaliadas.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ramirez, J.E. Weldability Evaluation of Supermartensitic Stainless Pipe Steels. *Welding Journal* vol.86, p.125-132, 2007.
- [2] Miyata, Y., Kimura, M., Koseki, T. Martensitic Stainless Steel Seamless Pipe for Linepipe. *JFE Technical Report n° 7*, p.14-19, 2006.
- [3] Marchebois, H., Leyer, J., Orleans-Joliet, B. SSC performance of a Super 13%Cr martensitic stainless steel for OCTG: Three-dimensional fitness-for-purpose mapping according to P_{H2S}, pH and chloride content. *NACE 07090*, 2007.
- [4] Rogne, T., Drugli, J.M., Bjordal, M. EAC Testing of Welded 13%Cr Grades Martensitic Stainless Steels for Sour Service Applications. *Supermartensitic Stainless Steel*, Brussels, Belgium, 1999.
- [5] Miyata, Y., Kimura, M., Masamura, K. Effects of chemical components on resistance to intergranular stress corrosion cracking in supermartensitic stainless steel. *NACE n° 07092*, 2007.
- [6] Kondo, K., Ueda, M., Ogawa, K., Amaya, H., Hirata, H., Takabe, H., Miyazaki, Y. Alloy design of Super 13Cr martensitic stainless steel (Development of Super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe). *Supermartensitic Stainless Steel*, Brussels, Belgium, 1999.
- [7] Bhavsar, R.B., Montani, R. Application of martensitic, modified martensitic and duplex stainless steel bar stock for completion equipment. *NACE n°96*. 1998.
- [8] Rodrigues, C.A.D., Lorenzo, P.L.D., Sokolowski, A., Barbosa, C.A., Rollo, J.M.D.A. Titanium and molybdenum content in supermartensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A* 460–461, p.149-152, 2007.
- [9] Anselmo, N., May, J.E., Mariano, N.A., Nascente, P.A.P., Kuri, S.E. Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO₂-saturated synthetic seawater. *Materials Science and Engineering A* 428, p.73-79, 2006.
- [10] Pourbaix, A. Cathodic protection of supermartensitic 13Cr stainless steels without hydrogen damage. *Supermartensitic Stainless Steel*, Brussels, Belgium, 1999.
- [11] Akselsen, O.M., Johnsen, R., Eggen, T.G., Nyhus, B. Welding and Corrosion/Corrosion Protection of 12%Cr steel – A State of the Art Review. *SINTEF Report*, 2005.

- [12] Hanssens, O. International Experiences with Cathodic Protection of Offshore Pipelines and Flowlines. Petroleum Safety Authority Norway, TWI Report 17562/1/07, 2007.
- [13] Smith, L., Celant, M. Martensitic stainless steels in context. Belgian Welding Institute, Brussels - Belgium, 2002.
- [14] Carrouge, D. Transformations in Supermartensitic Stainless Steels. Tese de Doutorado. University of Cambridge, 2002
- [15] Enerhaug, J., Steinsmo, U., Grong, O. Dissolution and repassivation kinetics of a 12.3Cr-2.6Mo-6.5Ni super martensitic stainless steel: A study of the effect of H₂S. NACE n° 07095, 2007.
- [16] Boellinghaus, Th., Hoffmeister, H., Reuter, L. Material properties of as delivered and quenched modified martensitic stainless steels dependent on hydrogen concentration. Supermartensitic Stainless Steel, Brussels, Belgium, 1999.
- [17] ASM Specialty Handbook Stainless Steels, 1994.
- [18] Irvine, K.J., Crowe, D.J., Pickering, F.B. The physical metallurgy of 12% chromium steels. Journal of The Iron and Steel Institute, 1960.
- [19] Viyanit, E. Numerical Simulation of Hydrogen Assisted Cracking in Supermartensitic Stainless Steel Welds. Tese de Doutorado. Universität der Bundeswehr Hamburg, 2005.
- [20] Bilmes, P., Llorente, C., Pérez Ipiña, J. Toughness and Microstructure of 13Cr4NiMo High-Strength Steel Welds. Journal of Materials Engineering and Performance vol. 9(6), p.609-615, 2000.
- [21] Gooch, T.G., Woollin, P., Haynes, A.G. Welding metallurgy of low carbon 13% chromium martensitic steels. Supermartensitic Stainless Steel, Brussels, Belgium, p.188-195, 1999.
- [22] Kondo K., Ogawa K., Amaya H., Ueda M., Ohtani H. Development of Weldable Super 13Cr Martensitic Stainless Steel for Flowline. Proceedings of The Twelfth International Offshore and Polar Engineering Conference, Kitakyushu, Japan, May 26–31, 2002.
- [23] Rožnovská, G., Vodárek, V., Korčák, A., Tvrđý, M. The effect of heat treatment on microstructure and properties of a 13Cr6Ni2.5Mo supermartensitic steel. Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava. Řada hutnická roč. 48 č. 1, p.225-231, 2005.
- [24] Bilmes, P.D., Solari, M., Llorente, C.L. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr–NiMo martensitic steel weld metals. Materials Characterization 46, p.285– 296, 2001.
- [25] INTERNATIONAL STANDARD ISO 15156-3:2003. Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production. Part 3: Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys, 2003.

- [26] Ueda, M., Takabe, H., Amaya, H., Kondo, K., Ogawa, K., Hirata, H., Miyazaki, Y. Corrosion performance of super 13Cr martensitic stainless steel (Development of super 13Cr stainless steel for line pipe). *Supermartensitic Stainless Steel*, Brussels, Belgium, p.346-352, 1999.
- [27] Scoppio, L., Barteri, M., Cumino, G. Sulphide stress cracking resistance of supermartensitic stainless steel for OCTG. *NACE n°23*, 1997.
- [28] Catálogo Sumitomo Metals. Sumitomo Products for Oil and Gas Industries, 2008.
- [29] Carrouge, D., Bhadeshia, H. K. D. H., Woollin, P. Effect of δ -ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones. *Science and Technology of Welding and Joining Vol. 9, N° 5*, p.377-389, 2004.
- [30] *Metals Handbook 9^a Edition, Vol. 13, Corrosion*, 1987.
- [31] Gingell, A. A bibliographical study of hydrogen trapping and embrittlement in linepipe steels. *IRSID Usinor Sacilor, Rapport Interne*, 1997.
- [32] Nagumo, M., Nakamura, M., Takai, K. Hydrogen Thermal Desorption Relevant to Delayed-Fracture Susceptibility of High-Strength Steels. *Metallurgical and Materials Transactions Vol. 32A*, p.339-347, 2001.
- [33] Kehler, B.A., Scully, J.R. Predicting the effect of applied potential on crack tip hydrogen concentration in low alloy martensitic steels. *NACE n° 07RTS4*, 2007.
- [34] Bala Srinivasan, P., Sharkawy, S.W., Dietzel, W. Environmental Cracking Behavior of Submerged Arc-Welded Supermartensitic Stainless Steel Weldments. *Journal of Materials Engineering and Performance, Vol.13*, p.232-236, 2004.
- [35] Bala Srinivasan, P., Sharkawy, S.W., Dietzel, W. Hydrogen assisted stress-cracking behaviour of electron beam welded supermartensitic stainless steel weldments. *Materials Science and Engineering A 385*, p.6-12, 2004.
- [36] Stroe, M.E. Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials. Tese de Doutorado. Faculty of Applied Sciences - Université Libre de Bruxelles, 2006.
- [37] Stroe, M., Toussaint, P., Pourbaix, A. Prevention of corrosion and hydrogen damage of 13Cr and duplex stainless steels flowlines by moderate cathodic protection. *Rapports Techniques CEBELCOR, RT.328*, 2003.
- [38] Broek, D. *Elementary engineering fracture mechanics 3^a ed.*, 1984.
- [39] Janssen, M., Zuidema, J., Wanhill, R. *Fracture Mechanics 2^o ed.*, 2002.
- [40] Anderson, T.L. *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications 2^o ed.*, 1995.
- [41] Strohaecker, T.R. Comportamento à Fratura de Aços Estruturais de Alta Resistência Mecânica Frente a ambientes Agressivos. Tese de Doutorado. COPPE/UFRJ, 1989.

- [42] Fernandes, P.J.L., Jones, D.R.H. The effect of crack blunting in liquid metal environments on K_{IEAC} determined by the rising load test. *Engineering Failure Analysis*, Vol.3, N°3, p.227-230, 1996.
- [43] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM F1624-06. Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique, 2006.
- [44] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM E399-90. Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials, 1990.
- [45] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM A370-05. Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products.
- [46] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM F1624-06. Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique, 2006.
- [47] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM D1141: Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water.
- [48] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT NBR NM 188-1: Materiais metálicos - Dureza Vickers - Parte 1: Medição da dureza Vickers, 1999.
- [49] Qin, B., Wang, Z.Y., Sun, Q.S. Effect of tempering temperature on properties of 00Cr16Ni5Mo stainless steel. *Materials characterization* 59, p.1096-1100, 2008.
- [50] Yu, Z., Xu, X., Wang, L., Qiang, J., Hei, Z. Structural characteristics of low-temperature plasma-nitrided layers on AISI 304 stainless steel with an α' -martensite layer. *Surface and Coatings Technology* 153, p.125-130, 2002.
- [51] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM E1290-99. Standard Test Method for Crack-Tip Opening Displacement (CTOD) Fracture Toughness Measurement, 1999.
- [52] Tsay, L.W., Chen, H.H., Chiang, M.F., Chen, C. The influence of aging treatments on sulfide stress corrosion cracking of PH 13-8 Mo steel welds. *Corrosion Science* 49, p.2461-2473, 2007.
- [53] Lупpo, M.I., Hazarabedian, A., Ovejero-García, J. Effects of delta ferrite on hydrogen embrittlement of austenitic stainless steel welds. *Corrosion Science* 41, p.87-103, 1999.
- [54] Wang, M., Akiyama, E., Tsuzaki, K. Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test. *Corrosion Science* 49, p.4081-4097, 2007.
- [55] Woollin, P. Understanding and avoiding intergranular stress corrosion cracking of welded supermartensitic stainless steel. *NACE n°07094*, 2007.
- [56] Nakamichi, H., Sato, K., Miyata, Y., Kimura, M., Masamura K. Quantitative analysis of Cr-depleted zone morphology in low carbon martensitic stainless steel using FE-(S)TEM. *Corrosion Science* 50, p.309-315, 2008.

- [57] Wei, F., Tsuzaki, K. Response of hydrogen trapping capability to microstructural change in tempered Fe–0.2C martensite. *Scripta Materialia* 52, p.467–472, 2005.
- [58] Natori, M., Futamura, Y., Tsuchiyama, T., Takaki, S. Difference in recrystallization behavior between lath martensite and deformed ferrite in ultralow carbon steel. *Scripta Materialia* 53, p.603–608, 2005.
- [59] Gesnoux, C., Hazarabedian, A., Bruzzoni, P., Ovejero-García, J., Bilmes, P., Llorente, C. Effect of post-weld heat treatment on the microstructure and hydrogen permeation of 13CrNiMo steels. *Corrosion Science* 46, p.1633–1647, 2004.
- [60] Gonzalez-Rodriguez, J.G., Bahena-Martinez, G., Salinas-Bravo, V.M. Effect of heat treatment on the stress corrosion cracking behaviour of 403 stainless steel in NaCl at 958°C. *Materials Letters* 43, p.208–214, 2000.
- [61] Park J., Park, Y. The effects of heat-treatment parameters on corrosion resistance and phase transformations of 14Cr–3Mo martensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, p.1131–1134, 2007.
- [62] Beghini, M., Benamati, G., Bertini, L., Ricapito, I., Valentini, R. Effect of hydrogen on the ductility reduction of F82H martensitic steel after different heat treatments. *Journal of Nuclear Materials* 288, p.1–6, 2001.
- [63] Ebrahimi, F., Seo, H.K. Ductile crack initiation in steels. *Acta Materialia* Vol.44, N°2, p.831-843, 1996.