

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

**Caracterização 3D de Trincamento Assistido pelo Meio na
Presença de Sulfetos em Aço Inoxidável Supermartensítico
utilizando Tomografias de Raios X e Nêutrons**

Autora: Luciana Silva Ribeiro

Orientadora: Prof.^a Augusta Cerceau Isaac Neta

Março de 2020

Luciana Silva Ribeiro

**Caracterização 3D de Trincamento Assistido pelo Meio na
Presença de Sulfetos em Aço Inoxidável Supermartensítico
utilizando Tomografias de Raios X e Nêutrons**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Física

Orientadora: Prof.^a Augusta Cerceu Isaac Neta.

Belo Horizonte

2020

R484c Ribeiro, Luciana Silva.
Caracterização 3D de trincamento assistido pelo meio na presença de sulfetos em aço inoxidável supermartensítico utilizando tomografias de raios x e nêutrons [recurso eletrônico] / Luciana Silva Ribeiro. – 2020.
1 recurso online (109 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Augusta Cerceau Isaac Neta.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 102-109.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia física - Teses.
3. Aço - Corrosão - Teses. 4. Nêutrons - Teses. 5. Tomografia - Teses.
6. Raios X - Teses. 7. Aço inoxidável - Teses. I. Isaac Neta, Augusta Cerceau. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.
III. Título.

CDU: 669(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica,
Materiais e de Minas da UFMG - Mestrado Profissional

UFMG

**CARACTERIZAÇÃO 3D DE TRINCAMENTO ASSISTIDO PELO
MEIO NA PRESENÇA DE SULFETOS EM AÇO INOXIDÁVEL
SUPERMARTENSÍTICO UTILIZANDO TOMOGRAFIAS DE RAIOS
X E NÊUTRONS**

LUCIANA SILVA RIBEIRO

Dissertação submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG – Mestrado Profissional da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Aprovada em 19 de maio de 2020.

Por:

Prof.^a Dr.^a Augusta Cerceau Isaac Neta (UFMG)
Orientadora

Marília Lima
2020.05.28 13:14:51
-03'00'

Dr.^a Marília Mendonça de Lima (Vallourec Soluções Tubulares do Brasil)

Garcia
2020.05.29 21:59:14
+02'00'

Dr.^a Daniela Cristina de Sousa Garcia (Vallourec Research Center France)

Prof. Dr. Pedro Paiva Brito (PUC Minas)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Dra. Marília Lima que me presenteou com este tema e me deu apoio durante todo o caminho.

À Prof.^a Augusta Cerceau Isaac Neta, que hoje possui grande admiração pela pessoa e profissional que é. *Obrigada pela orientação e constante compreensão.*

À VSB, nas pessoas do Dr. Fonseca e Dr. Júlio Marcio pelo patrocínio e suporte. Aos meus filhos, Sofia e Rodrigo, pela motivação e inspiração. Aos meus pais pelo apoio e suporte incondicional.

Agradeço ao Dr. Federico Iván Sket do instituto de pesquisa IMDEA (Madrid, Espanha) e aos pesquisadores Dr. Ingo Manke e Dr. Nikolay Kardjilov do Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (Berlim, Alemanha) pelo suporte durante a realização dos experimentos de tomografia.

À Beatriz Paulinelli e à Paula Campos de Oliveira, do Laboratório de Processamento de Imagens da UFMG, pela enorme contribuição durante o processamento das imagens de tomografia.

Finalmente, gostaria de agradecer à equipe do laboratório de corrosão da VSB pela montagem dos testes e à Laura Lima, Isabela Barbosa e Mariana Rocha pelo apoio. E a todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

Para o presente trabalho foi investigado a susceptibilidade ao *trincamento assistido pelo meio* na presença de H₂S, bem como a evolução de pites e trincas, em uma liga supermartensítica 13Cr-5Ni-4Mo-0,02C (porcentagem em massa). Os testes de EAC foram realizados em Solução C modificada da norma NACE TM0177-2016 – Método A [1], na presença de sollicitação mecânica de tensão uniaxial onde o mecanismo preponderante de corrosão observado foi a corrosão por pites, corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio.

Foram realizadas análises visuais e medições de profundidade de pite/trinca via microscopia ótica e adicionalmente realizadas análises e medições desses pites e trincas através do uso de tomografia de raio X bem como a verificação da presença de hidrogênio através da técnica de nêutrons. Sendo possível, determinar a profundidade média do pite a qual ocorre à transição pite/trinca e por meio da tomografia de nêutrons, constatou-se a presença de hidróxidos metálicos no interior das trincas. Com base nas medições realizadas e do tempo de exposição das amostras foram calculadas as taxas de crescimento de trincas (da/dt) em cada estágio.

Palavras-chave: pites, trinca, supermartensítica, NACE, hidrogênio, tomografia nêutrons.

ABSTRACT

For the present work, the susceptibility to environmentally assisted cracking in the presence of H₂S was investigated, as well as the evolution of pits and cracks, in a supermartensitic alloy 13Cr-5Ni-4Mo-0.02C (mass percentage). The EAC tests were performed in modified Solution C of the NACE TM0177-2016 standard - Method A [3], in the presence of mechanical stress of uniaxial stress where the predominant mechanism of corrosion observed is pitting corrosion, stress corrosion and embrittlement by hydrogen.

Visual analyzes and depth measurements of pitting / cracking were performed using optical microscopy and additionally, analyzes and measurements of these pits and cracks were performed using X-ray tomography as well as the verification of the presence of hydrogen using the neutron technique. Making it possible, to determine the mean depth of the pit which occurs the transition between pit and crack and by means of neutron tomography, the presence of metal hydroxides was found inside the cracks. Based on the measurements made and the time of exposure of the samples, the crack growth rates (da / dt) in each stage were calculated.

Keywords: pits, crack, supermartensitic, NACE, hydrogen, neutron tomography.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVOS	11
2.1. Objetivo geral	11
2.2. Objetivos específicos	11
3. REVISÃO DE LITERATURA	12
3.1. Trincamento assistido pelo meio (EAC)	12
3.1.1. Corrosão sob tensão (SCC)	13
3.1.1.1. Estágios de SCC	13
3.1.1.2. Mecanismos de propagação de trincas	19
3.1.2. Fragilização por Hidrogênio (HE)	22
3.1.3. Terminologia e tipos	22
3.1.4. Sítios e armadilhas de hidrogênio	23
3.1.5. Mecanismos de HE	25
3.1.6. Trincamento sob tensão por sulfeto (SSC)	25
3.1.7. Corrosão por pites	27
3.1.7.1. Mecanismos de corrosão por pites	29
3.1.8. Avaliação da susceptibilidade ao EAC na presença de H ₂ S	30
3.2. Aços inoxidáveis supermartensíticos (SMSS)	32
3.2.1. Principais elementos de ligas e fases	33
3.2.2. Problemas dos testes de EAC em ligas SMSS	39
3.3. Caracterização 3D do processo de EAC	41
3.3.1. Tomografia de nêutrons por contraste de absorção	42
3.3.1.1. Fundamentos da técnica	42
3.3.1.2. Layout da linha de imagem	47
3.3.2. Tomografia de raios X por contraste de absorção	48

4. METODOLOGIA	50
4.1. Material e preparação de amostras.....	50
4.2. Teste de susceptibilidade ao EAC na presença de H ₂ S.....	51
4.3. Caracterização de pites e trincas	53
4.3.1. Métodos convencionais.....	54
4.3.2. Métodos avançados de caracterização de pites e trincas	54
4.3.3. Processamento de imagens.....	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1. Avaliação das amostras por métodos convencionais.....	67
5.2. Avaliação das amostras por tomografia de raios X.....	75
5.3. Avaliação das amostras por tomografia de nêutrons	98
6. CONCLUSÕES	101
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	102
8. REFERÊNCIAS.....	103

1. INTRODUÇÃO

A exploração e a produção de petróleo *offshore* em águas profundas tem sido uma tendência global e ocorrem sob condições muito específicas, por exemplo, em baixas temperaturas, alta concentração de cloretos, baixos teores de oxigênio, presença de CO₂ e H₂S, microorganismos e altos teores de sais dissolvidos. Sob essas condições, as tubulações *offshore* são mais susceptíveis ao trincamento assistido pelo meio (“environmentally assisted cracking” – EAC), que normalmente engloba a corrosão por pites, a corrosão sob tensão (“stress corrosion cracking” – SCC) e a fragilização por hidrogênio (“hydrogen embrittlement” – HE), podendo levar à falhas catastróficas.

Para enfrentar ambientes agressivos, as indústrias siderúrgicas têm buscado o desenvolvimento de aços inoxidáveis que apresentem maiores resistência à corrosão e tenacidade. Os aços inoxidáveis supermartensíticos (“supermartensitic stainless steels” – SMSS) têm se mostrado mais eficientes que os aços inoxidáveis martensíticos convencionais, em termos de resistência à corrosão em ambientes agressivos (de forma particular, na presença de sulfetos). De forma a assegurar a integridade física de tubulações *offshore* de ligas SMSS, faz-se necessário uma maior compreensão do fenômeno de EAC e dos fatores que levam à falha prematura dos componentes.

O fenômeno de EAC tem sido amplamente estudado em diferentes metais e ligas há décadas, porém, existem ainda muitas controvérsias e questões não respondidas. O processo de EAC – que pode envolver corrosão por pites, SCC e HE – são de difícil caracterização; conseqüentemente, a predição do desempenho de um componente em campo é bastante complexa. Evidências experimentais mais precisas sobre os mecanismos de EAC, particularmente em ligas SMSS, são necessárias.

Nos últimos dez anos, a tomografia de raios X (“X-ray tomography” – XRT) emergiu como uma ferramenta com grande potencial para a caracterização 3D de pites e trincas de corrosão. Com o uso da técnica de XRT, observou-se um progresso significativo no conhecimento dos fatores que promovem a transição pite-trinca em materiais metálicos quando expostos a meios corrosivos e

solicitados mecanicamente, bem como os fatores que influenciam a propagação de trincas.

Já com relação à tomografia por nêutrons (“neutron tomography” – NT), essa técnica fornece informações complementares àquelas obtidas por XRT. Enquanto o *contraste de imagens* obtidas por raios X revela variações de *número atômico (Z)* no interior de uma amostra, o contraste de imagens de nêutrons mostra a distribuição de elementos químicos específicos como o *hidrogênio*. No contexto do presente trabalho, poros e trincas no interior de amostras de aços puderam ser detectados utilizando XRT, já regiões ricas em hidrogênio foram reveladas por NT.

Este trabalho teve como objetivo principal explorar as potencialidades das técnicas de tomografias de raios X e nêutrons para investigar o processo de EAC em uma liga supermartensítica com baixo teor de carbono. Esta metodologia permitiu obter informações relevantes sobre os mecanismos que atuam em um determinado aço supermartensítico, quando solicitado mecanicamente e exposto a um ambiente agressivo, simulando as condições normalmente encontradas em reservatório de petróleo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho foi utilizar a técnica de tomografia de raios X para obter informações qualitativas e quantitativas sobre pites e/ou trincas que se formaram em amostras de uma liga supermartensítica 13Cr-5Ni-4Mo-0,02C (% em massa), submetidas ao teste de trincamento assistido pelo meio (EAC) na temperatura ambiente. De forma complementar, visando detectar a presença de hidrogênio associado aos pites e/ou trincas, foi utilizada a técnica de tomografia de nêutrons. Com os resultados obtidos por meio destas duas técnicas de imagem, pretendia-se identificar os principais mecanismos de EAC que atuaram no material.

2.2. Objetivos específicos

- Monitorar a evolução de pites e trincas em amostras submetidas a testes interrompidos de EAC, utilizando tomografia de raios X com resolução micrométrica.
- Avaliar a precisão dos métodos utilizados na empresa para identificar a presença de pites e trincas em superfícies metálicas, bem como para a determinação da profundidade de pites.
- Verificar a ocorrência do mecanismo de fragilização de hidrogênio por meio de tomografia de nêutrons de alta resolução.
- Extrair informações visuais e quantitativas sobre os mecanismos de EAC que atuaram nos corpos de prova.

3. REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo foi dividido em 3 seções. A Seção 3.1 refere-se ao processo de *trincamento assistido pelo meio*, que engloba a *corrosão sob tensão* e a *fragilização por hidrogênio*. Pelo fato desses processos serem usualmente precedidos pelo processo de *corrosão por pites*, este tópico também foi abordado como parte desta seção. A Seção 3.2 refere-se às principais características microestruturais e químicas dos *aços inoxidáveis supermartensíticos*, bem como a forma como essas características impactam sobre a sua resposta ao *trincamento assistido pelo meio*. Finalmente, a Seção 3.3 ilustra as potencialidades das técnicas de *tomografia de raios X* e *tomografia de nêutrons* quando aplicadas ao estudo do processo de *trincamento assistido pelo meio*.

3.1. Trincamento assistido pelo meio (EAC)

Processos de degradação estão presentes em, praticamente, todas as aplicações de tubulações metálicas utilizadas para a exploração de reservatórios de óleo e gás. Atualmente, devido à crescente demanda por energia e o esgotamento das reservas convencionais, a exploração de reservatórios em meios agressivos (na presença de gases como H₂S e CO₂) tem sido uma tendência mundial. Um meio agressivo, quando combinado à uma solicitação mecânica, pode levar um componente à sua falha prematura. De acordo com a norma NACE/ASTM G193 [2], esse processo é conhecido como *trincamento assistido pelo meio* (“environmentally assisted cracking” – EAC).

Em ligas resistentes à corrosão (“corrosion-resistant alloys” – CRA), como os aços inoxidáveis martensíticos, duplex e austenítico e as ligas Ni-Cr-Mo, na presença de H₂S e em temperaturas inferiores a 230°C, duas formas de EAC são predominantes: *corrosão sob tensão* (“stress corrosion cracking” – SCC) e *trincamento sob tensão por sulfeto* (“sulphide stress cracking” – SSC), sendo o último uma forma de fragilização por hidrogênio (“hydrogen embrittlement” – HE) [3]. A composição química e a microestrutura dos materiais, bem como as condições a que estão expostos, determinam o processo de EAC predominante [3].

Segundo as normas NACE TM0177 e NACE MR0175, SSC e SCC são processos de trincamento que se desenvolvem na presença de soluções

aquosas, corrosão e tensões de tração[1,4]. São mecanismos que podem levar à falha progressiva dos materiais, em níveis de tensões bem inferiores ao seu limite de escoamento. O aspecto da superfície de fratura é usualmente frágil, não apresentando evidência macroscópica de deformação plástica. Diante disto, pode-se dizer que SCC e HE apresentam muitas similaridades. Porém, uma característica importante de todas as formas de HE – que diferencia esse processo da SCC – é a presença de hidrogênio nos materiais, favorecendo a formação de trincas *sem qualquer dissolução anódica* [5].

3.1.1. Corrosão sob tensão (SCC)

SCC é um fenômeno de corrosão de materiais metálicos causado pela ação conjunta de tensões e meio corrosivo. A SCC é caracterizada pela formação de trincas que podem levar à fratura frágil do material. De forma geral, pode-se dizer que os materiais são mais susceptíveis à SCC em temperaturas elevadas [6].

Basicamente são três requisitos para que ocorra um processo de SCC:

1. Solicitação mecânica;
2. Exposição a um meio corrosivo;
3. Susceptibilidade do material à ação deste meio corrosivo.

Vale a pena reforçar que é necessário que estas três condições sejam atendidas de forma simultânea para que ocorra o processo de SCC, não bastando que uma ou duas estejam presentes [6]. A solicitação mecânica pode ser de origem externa ou na forma de tensão residual. Por exemplo, uma coluna de prospecção de petróleo está sujeita ao seu próprio peso e à pressurização de equipamentos [20].

3.1.1.1. Estágios de SCC

O desenvolvimento de trincas SCC em componentes de engenharia e estruturas em meios aquosos é, frequentemente, caracterizado por quatro estágios: (i) desenvolvimento de precursores de trincas (por exemplo, pites e defeitos superficiais), (ii) iniciação de trincas, (iii) crescimento de trincas pequenas e (iv) crescimento de trincas longas [7]. Uma descrição mais detalhada sobre o

processo de *corrosão por pites* será feita na Seção 3.1.7, após os tópicos SCC e HE terem sido abordados.

Em condições de serviço, as trincas se iniciam predominantemente na superfície, precedidas por corrosão por pites, corrosão seletiva ou a partir de defeitos físicos e bandas de deslizamento [7]. Os estágios iniciais de formação de trincas, bem como sua taxa de crescimento, possuem uma complexa dependência com a química e eletroquímica local, a microestrutura, as propriedades mecânicas e as tensões residuais em *regiões subsuperficiais* [7].

O *acabamento superficial* de corpos de prova submetidos aos ensaios de laboratório para avaliar a resistência ao EAC deve ser escolhido procurando simular as condições de serviço dos componentes de engenharia. Porém, os profissionais envolvidos nestes ensaios preocupam-se em produzir um acabamento que seja bem definido e que possa ser reproduzido em escala, garantindo a consistência dos resultados [7]. Frequentemente, isso envolve a usinagem, retífica e lixamento/polimento das amostras até atingir um determinado nível de rugosidade (R_a), respeitando os limites estabelecidos por normas internacionais. Na realidade, existe por grande parte da comunidade de corrosão uma crescente preocupação em relação ao acabamento superficial (e o processo para produzi-lo) e as propriedades subsuperficiais de um material; o que impacta diretamente na resistência à corrosão e resistência ao trincamento assistido pelo meio (EAC) [9].

No caso de aços inoxidáveis austeníticos e duplex, a modificação da microestrutura, causada pelo processo de acabamento superficial, é caracterizada tipicamente pela formação de uma camada composta por grãos nanométricos [10]. A profundidade dessa camada depende do processo de preparação de amostras, e pode atingir até alguns micrômetros (Figura 1) [10]. Isso é refletido no mapa de EBSD como uma região não-indexada (região cinza na Figura 1). A estrutura nanocristalina dessa região foi verificada por microscopia eletrônica de transmissão, que mostrou grãos da ordem de 100 nm e até menores [10].

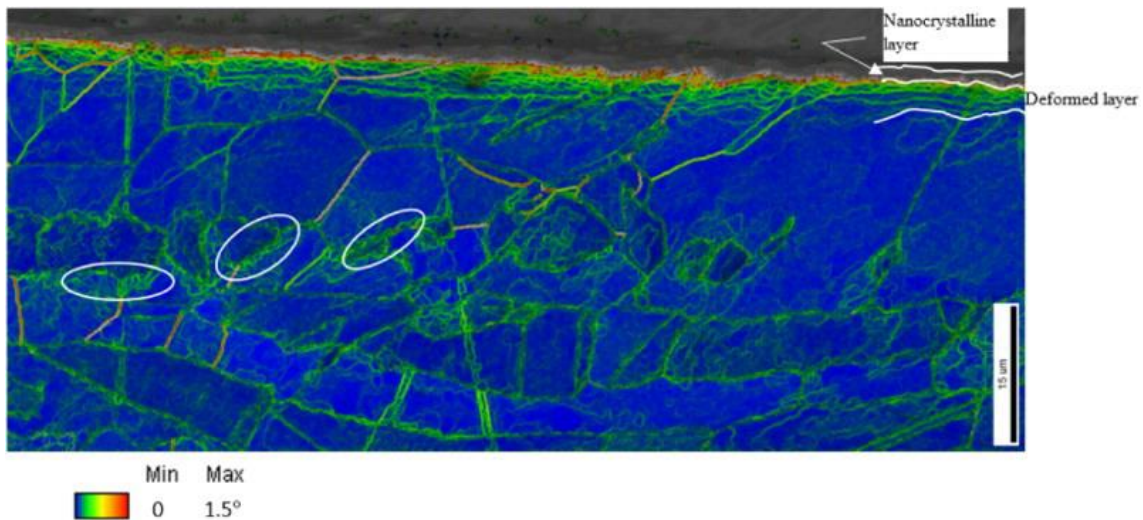


Figura 1. Mapas superpostos de orientação cristalográfica e de qualidade de imagem, obtidos via EBSD, da seção longitudinal de um aço inoxidável dúplex. A camada não-indexada na superfície e a camada deformada plasticamente abaixo da superfície estão indicadas por linhas brancas. Exemplos de deformação na interface austenita-ferrita estão circulados [10].

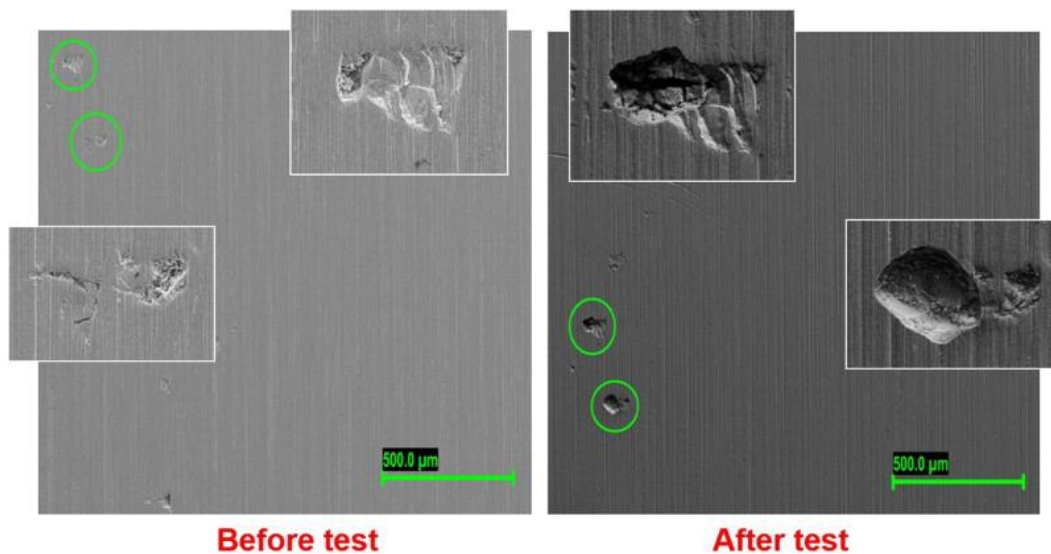


Figura 2. (esquerda) Imagem de SEM mostrando exemplos de defeitos superficiais na liga 316L SS (R_a de $0,16 \mu\text{m}$), produzidos por meio do processo de preparação de amostras. (direita) Imagem de SEM mostrando que a corrosão localizada ocorreu exatamente a partir dos defeitos superficiais, quando a amostra foi submetida a condições encontradas em reservatórios de óleo e após 30 dias de exposição [8].

Em consonância com o reduzido tamanho de grãos e a elevada densidade de deslocamentos, ocorre um aumento local da tensão de escoamento que pode atingir até 1-2 GPa em um aço inoxidável duplex [11]. Abaixo da superfície, encontra-se uma região altamente deformada, que se manifesta pela presença de bandas de escorregamento alinhadas em aços duplex e um emaranhado de deslocamentos em aços ferríticos ou na fase ferrítica de aços duplex. O preparo dos corpos de prova também gera tensões residuais de tração próximas à superfície, podendo atingir valores superiores a 600 MPa [9].

Outra característica que não pode ser negligenciada é a presença de defeitos físicos na superfície de uma amostra, na forma de ranhuras, entalhes e outros. A Figura 2 mostra, claramente, a corrosão localizada atuando em defeitos oriundos do processo de preparação da amostra (no caso, usinagem e retífica), na superfície de um aço 316L (Ra de 0,16 μm) após ser exposto por 30 dias à uma condição similar à encontrada em reservatórios de óleo [7].

Antes do trabalho de Horner et al. (2011) [12], acreditava-se que as trincas se desenvolveriam preferencialmente na base dos pites. Essa percepção equivocada foi, principalmente, construída com base em interpretações a partir de imagens bidimensionais de seções de pites e trincas. Com o advento da tomografia de raios X e sua aplicação na caracterização avançada de pites e trincas em um aço de 3NiCrMoV, esta perspectiva foi alterada drasticamente [12]. Ficou claro que, na grande maioria dos casos, as trincas nucleiam em regiões próximas à boca (ou abertura) de pites (região também conhecida como ombro do pite) e não na base como proposto por Kondo et al. [13] (Figura 3). Adicionalmente, quando tensões mais baixas são aplicadas – que favorecem a formação de pites mais profundos -, não foi reportado nenhuma trinca que tenha surgido na base de um pite.

Diante disto, surge a seguinte pergunta: por que as trincas aparecem próximo à boca do pite e não em sua base? Se pensarmos em aspectos químicos e eletroquímicos, seria de se esperar que a base do pite fosse a região mais propícia pelo fato do meio ser mais agressivo. Portanto, a resposta à essa pergunta teve como base a mecânica do contínuo.

Simulações numéricas por elementos finitos (“finite element” – FE) foram realizadas para a obtenção das distribuições de tensão e deformação na

vizinhança de pites de corrosão. Os detalhes desta análise por FE podem ser encontrados na Ref. [14] e um exemplo do resultado obtido nesse trabalho está apresentado na Figura 4. As análises de FE indicaram que, para pites apresentando razão profundidade-largura (d/w) maior ou igual a 1, a tensão equivalente máxima (σ_{eq}) localiza-se próxima à boca do pite; porém, a σ_{eq} altera de máxima para mínima nessa região, quando a tensão aplicada deforma plasticamente o material [14]. Portanto, foi proposto que o início de trincas não está diretamente associado à tensão, mas sim à *deformação plástica local* [14].

Análises de FE envolvendo a remoção progressiva de camadas do material (exemplificado na Figura 4b) sugerem ainda que o crescimento do pite leva à um aumento da taxa de deformação plástica local, atingindo valores nos quais a susceptibilidade à SCC é considerável (10^{-8} s^{-1}) [14]. O conceito de crescimento de pites induzido por *deformação plástica dinâmica* deve ser considerado como um potencial fator determinante na transição de pite para trinca SCC [14]. Aqui, entende-se por deformação dinâmica àquela na qual se modifica com o crescimento do pite.

A Figura 5 ilustra de maneira esquemática a transição pite-trinca e o crescimento de pequenas trincas, com base em uma série de estudos desenvolvidos por Turnbull e colaboradores [7,8,12,14]. Vale ressaltar que, apesar de todas as evidências obtidas sobre o local de surgimento de trincas a partir de um pite, deve-se sempre ter em mente que vários fatores podem influenciar este processo. Análises cuidadosas são necessárias para que se possa identificar a origem de trincas estáveis de forma precisa e sem ambiguidade. Conhecer o local de surgimento de trincas significa desvendar a força mecânica motriz envolvida nos primeiros estágios de seu crescimento.

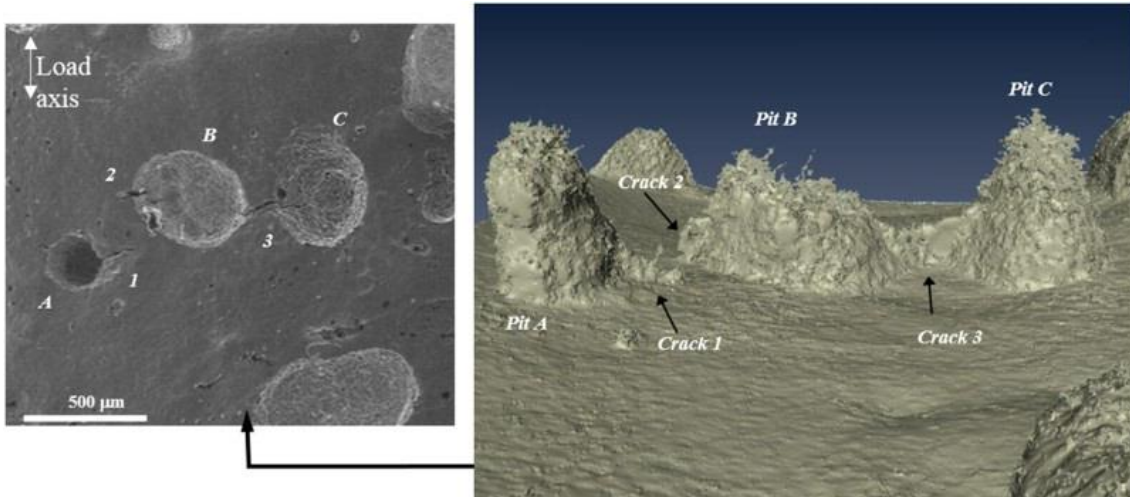


Figura 3. (direita) Vista interna de pites e trincas em um aço 3NiCrMoV, após exposição à uma temperatura de 90°C por 2209 h. (esquerda) Imagem 2D, obtida por SEM, da mesma região do material [12].

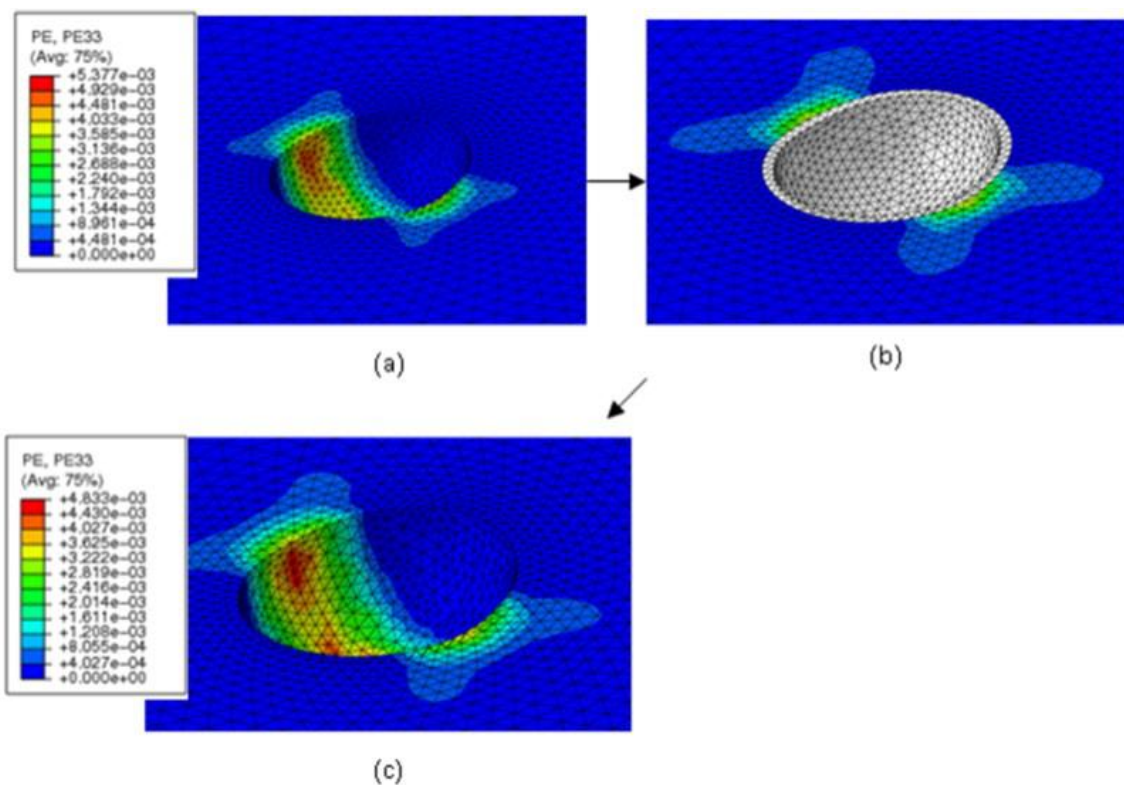


Figura 4. (a) Análise de elementos finitos mostrando que a localização da deformação plástica máxima é logo abaixo da boca de um pite (do inglês, “pite mouth”). (b) Os elementos em torno do pite foram removidos (indicados em cinza na imagem), para poder simular o crescimento de um pite e (c) a redistribuição do campo de deformação plástica [14].

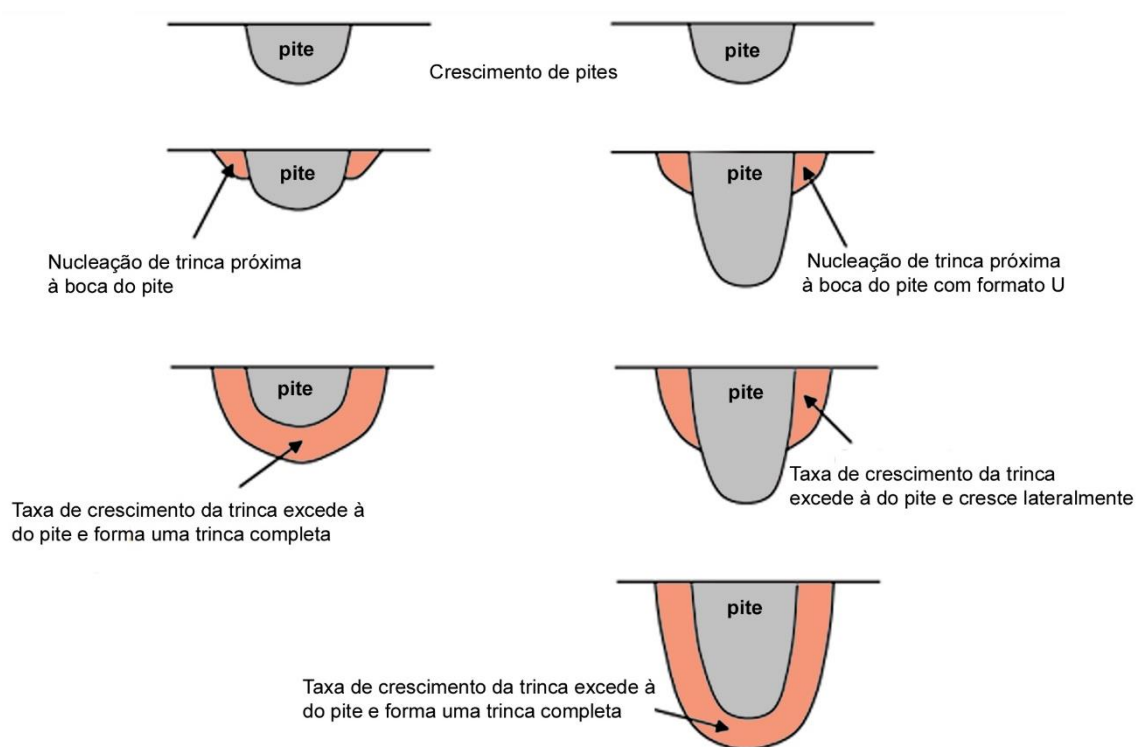


Figura 5. Ilustração esquemática da transição pite/trinca e crescimento da trinca em seus estágios iniciais. Adaptado da Ref. [14].

3.1.1.2. Mecanismos de propagação de trincas

A subseção precedente tratou dos diferentes estágios envolvidos em um processo de corrosão sob tensão, com ênfase no processo de transição pite-trinca. Aqui, os mecanismos envolvidos na propagação de trincas de SCC são descritos. Sabe-se que esses mecanismos combinam fatores mecânicos, físicos e químicos/eletroquímicos, que levam à quebra de ligações metálicas na ponta de uma trinca e à sua propagação. Vários modelos foram propostos e os mais aceitos estão descritos a seguir [6].

a) SCC por dissolução anódica ou corrosão em caminho ativo

O mecanismo de SCC por *dissolução anódica* baseia-se na remoção de átomos da ponta da trinca, preferencialmente, na direção normal à tensão aplicada. Este mecanismo envolve a ruptura do filme de proteção (camada passiva) por meio da interseção entre bandas de escorregamento e a ponta da trinca, seguido da

dissolução ao longo de contornos de grãos (CGs) ou planos cristalinos de baixos índices de Miller. A Figura 6 ilustra o mecanismo por dissolução anódica [6].

A dissolução anódica ocorre em regiões do material cuja microestrutura é mais susceptível, como é o caso de CGs com espécies químicas segregadas. Outra contribuição para o mecanismo de dissolução é a concentração de tensões na ponta de uma trinca. Por estas razões, este mecanismo também é chamado de SCC em *caminhos ativos* [6].

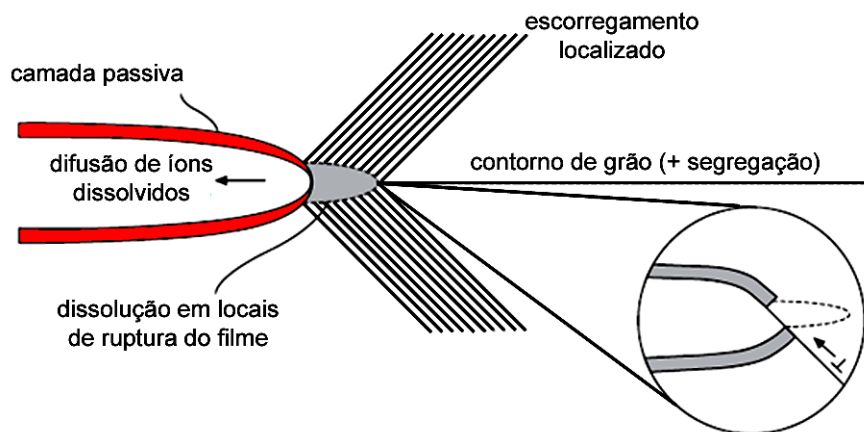


Figura 6. Diagrama esquemático ilustrando o mecanismo de SCC por dissolução anódica. Esse mecanismo envolve a ruptura do filme de óxido na ponta da trinca devido ao cisalhamento localizado e a repassivação atrás da ponta da trinca. Adaptado da Ref. [6].

b) SCC por adsorção

Os mecanismos de adsorção datam de 1928, quando Rebinder e colaboradores [15] propuseram que a adsorção poderia afetar a deformação e a fratura de sólidos devido à diminuição da energia de superfície. Esta proposta foi, posteriormente, retrabalhada por outros pesquisadores para explicar os mecanismos de SCC [16]. Em torno de 1950 – 1960, Uhlig propôs que a adsorção de íons específicos na ponta da trinca de latão- α seria o responsável pela decoesão do substrato ao longo de um plano de clivagem ou CGs, como ilustrado na Figura 7 [6].

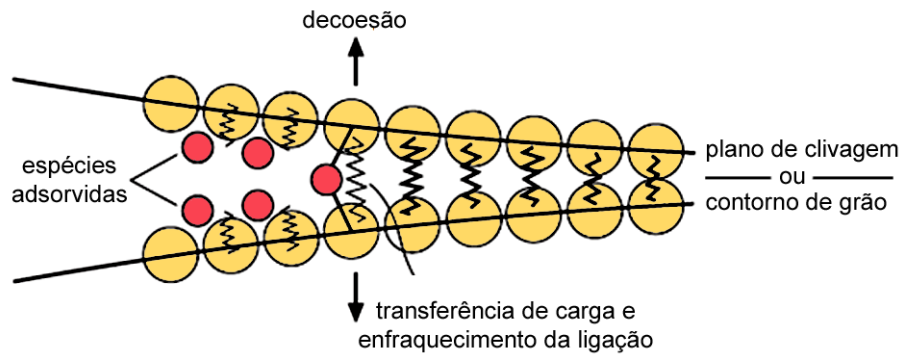


Figura 7. Ilustração esquemática do mecanismo de decoesão induzido por adsorção. Adaptado da Ref. [6].

Um mecanismo baseado na emissão de deslocações induzida por adsorção (*Adsorption-Induced Dislocation-Emission* – AIDE), proposto por Lynch (1976) para explicar os processos de SCC, fragilização por hidrogênio e fragilização por metal líquido, foi posteriormente refinado por ele próprio e vários outros pesquisadores [17–21]. Com base nestes estudos, a adsorção de espécies químicas enfraquece as ligações atômicas na ponta da trinca, facilitando assim a nucleação de deslocações ao invés da decoesão (Figura 8).

A nucleação de deslocações envolve a formação simultânea de um núcleo (“dislocation core”) e um degrau na superfície do material, devido ao movimento de um plano atômico sobre outro sob a ação de tensões cisalhantes, em uma região a poucas distâncias atômicas da ponta da trinca. Esses processos ocorrem mais facilmente quando as ligações interatômicas são enfraquecidas com a adsorção de espécies químicas e partindo do pressuposto que as ligações entre espécie adsorvida - substrato não sejam muito fortes [6,17–21].

A facilidade com a qual as deslocações são geradas e emitidas na ponta de uma trinca leva à coalescência dessa trinca com os vazios que se formam na região deformada plasticamente (à frente da trinca). Esse processo pode culminar com uma fratura por clivagem ou fratura intergranular [6,17–21].

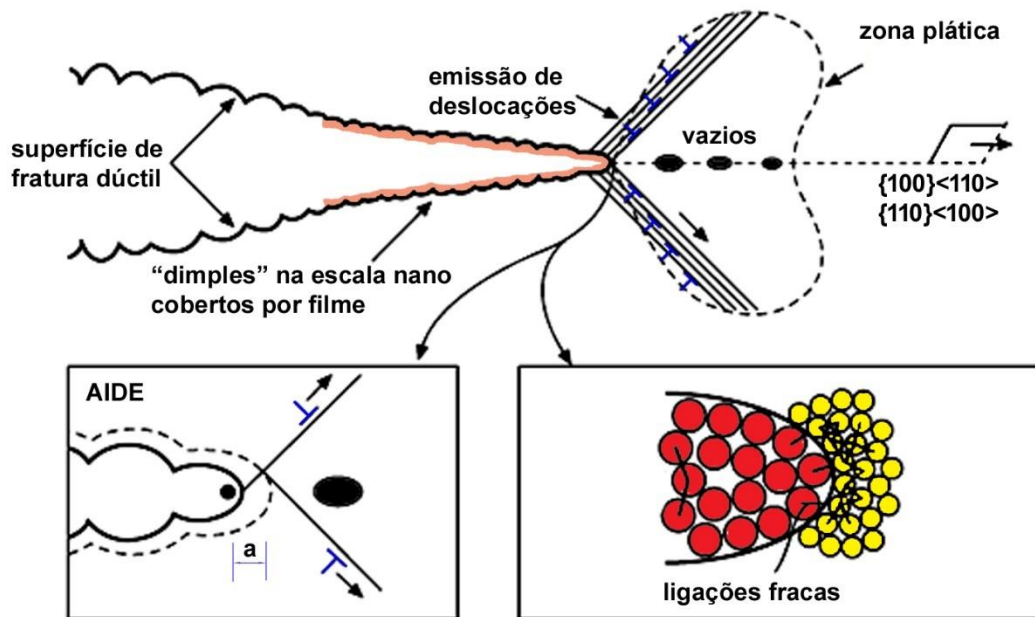


Figura 8. Ilustração esquemática do mecanismo de emissão de deslocações induzida pela adsorção (AIDE). Esse mecanismo levou à uma fratura SCC transgranular devido à coalescência de uma trinca com os vazios, nanométricos ou micrométricos, localizados na zona plástica à frente da ponta trinca. Adaptado da Ref. [6].

3.1.2. Fragilização por Hidrogênio (HE)

3.1.3. Terminologia e tipos

O fenômeno através do qual os átomos de hidrogênio degradam as propriedades mecânicas de metais e ligas é um problema centenário, conhecido como fragilização por hidrogênio (“hydrogen embrittlement” – HE) [22,23]. Inúmeros trabalhos envolvendo análises microestruturais e fractográficas têm demonstrado a ocorrência de diferentes formas de HE. Com base nisto, existem diferentes terminologias para descrever esses fenômenos, que levam em consideração a fonte de hidrogênio e o tipo de dano produzido [6]. Vale ressaltar, porém, que ainda não existe um consenso com relação às terminologias utilizadas; neste trabalho de dissertação, adotou-se a terminologia sugerida por Rhaja e Shoji (2011) [6].

A *fragilização por hidrogênio interna* (“internal hydrogen embrittlement” – IHE) ocorre a partir de uma concentração pré-existente de hidrogênio, resultando no trincamento do material sob tensões muito inferiores à tensão de escoamento

em regiões de alta tensão hidrostática (aplicada ou residual). Por outro lado, a *fragilização na presença de hidrogênio* (“hydrogen-environment embrittlement” – HEE) envolve o trincamento subcrítico dos materiais na presença de hidrogênio ou sulfetos de hidrogênio, quando submetidos a carregamentos mecânicos. Uma forma de HEE é o trincamento sob tensão por sulfeto (“Sulfide Stress Cracking”, SSC), que será discutido em detalhes mais adiante. Em materiais formadores de hidretos contendo alta concentração de hidrogênio, a fragilização normalmente envolve a formação de hidretos metálicos frágeis e a sua fratura em regiões próximas à ponta da trinca; esse mecanismo é conhecido como *fragilização por hidretos* [6].

Os mecanismos de IHE, HEE e fragilização por hidretos são, algumas vezes, chamados de *trincamento assistido por hidrogênio* (“hydrogen-assisted cracking” – HAC). Para HAC em condições de carregamento cíclico, a terminologia *fadiga assistida por hidrogênio* (“hydrogen-assisted fatigue”) tem sido utilizada por alguns pesquisadores. Um compilação das principais terminologias utilizadas pode ser encontrada no livro de Rhaja e Shoji (2011) [6].

Outras formas de dano por hidrogênio são: *empolamento* (“blistering”) e *ataque por hidrogênio* (“hydrogen attack”) [6]. O *empolamento* consiste na combinação de átomos de H, formando bolhas de hidrogênio molecular sob alta pressão, principalmente em interfaces matriz/inclusões ou regiões subsuperficiais [6]. Já o *ataque por hidrogênio* ocorre devido à difusão de hidrogênio presente em gases quentes para o interior de materiais metálicos, reagindo em seguida com carbetos e óxidos [6].

3.1.4. Sítios e armadilhas de hidrogênio

O hidrogênio em solução sólida ocupa e difunde através dos interstícios de uma rede cristalina, podendo ficar aprisionado, em diferentes níveis. Esses sítios aprisionadores de hidrogênio são chamados de “armadilhas”. As armadilhas de hidrogênio estão listadas a seguir, em ordem crescente de força de interação sítio-hidrogênio [6]: i. átomos de soluto específicos; ii. superfícies livres e sítios localizados nas primeiras camadas atômicas abaixo da superfície; iii. lacunas e *clusters* de lacunas (presentes em concentrações bastante superiores aos valores de equilíbrio porque o hidrogênio reduz a energia de formação de

lacunas); iv. núcleos de deslocações e os campos de tensão que se formam em suas vizinhanças (atmosfera de Cottrell); v. contornos de grãos (incluindo CGs de austenita prévia em aços martensíticos), vi. interfaces precipitados/matriz e vii. vazios e trincas internas [6].

Elevadas concentrações de hidrogênio também podem estar presentes na superfície de pontas de trincas, bem como em regiões subsuperficiais [6,24]. No caso de HEE, o gás hidrogênio poderá se dissociar e adsorver nas pontas das trincas; já no caso de IHE, hidrogênio atômico se difundirá e adsorverá na superfície de trincas internas de um material. Átomos de hidrogênio poderão se combinar formando H_2 – algumas vezes, resultando em elevadas pressões – em vazios e em interfaces. Além disto, hidrogênio atômico pode se localizar em sítios intersticiais normais que estão à frente de entalhes/trincas, onde elevadas tensões hidrostáticas resultarão na expansão da rede cristalina [6,24]. A Figura 9 ilustra os sítios e as armadilhas de hidrogênio, tanto na escala atômica quanto na escala microscópica.

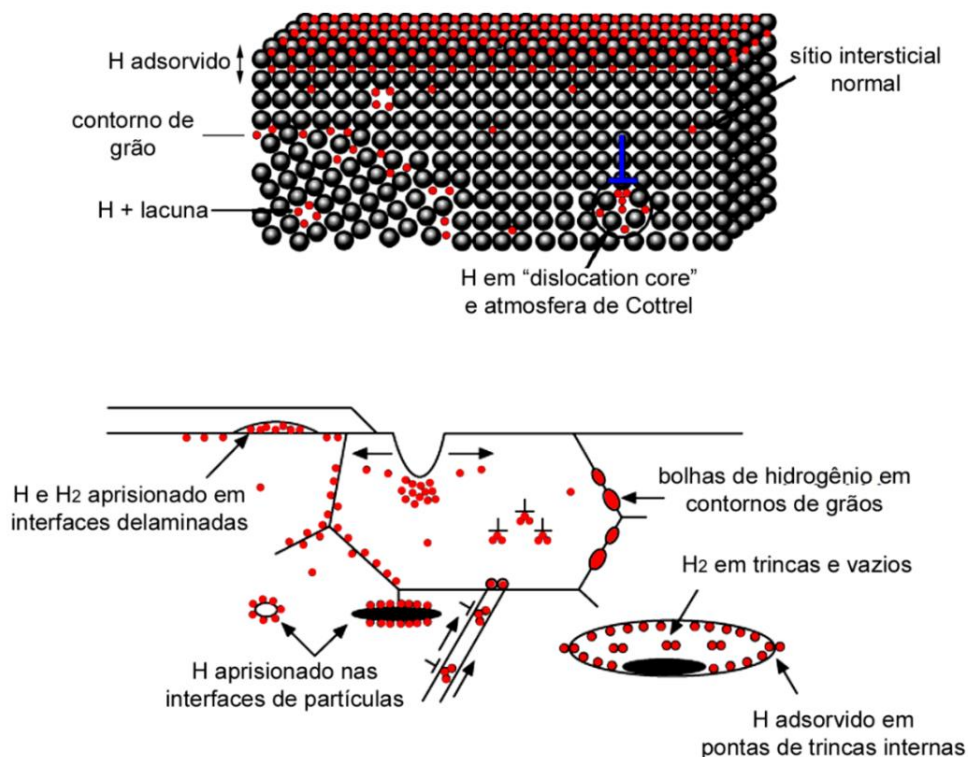


Figura 9. Ilustrações esquemáticas de sítios e “armadilhas” de hidrogênio em materiais: (imagem superior) na escala atômica, adaptada de Ref. [24], e (imagem inferior) na escala microscópica, adaptada de Ref. [6].

3.1.5. Mecanismos de HE

Apesar da fragilização por hidrogênio já ter sido bastante estudada e observada em uma ampla gama de metais e ligas, ainda existem várias controvérsias. Os mecanismos envolvidos no fenômeno de HE não são completamente entendidos e a sua detecção tem sido um dos principais gargalos.

Atualmente, os dois modelos mais aceitos são: *decoesão induzida pelo hidrogênio* (“hydrogen-induced decohesion” – HEDE) [25–28] e *plasticidade localizada aumentada pelo hidrogênio* (“hydrogen enhanced local plasticity” – HELP) [29–32]. O mecanismo HEDE baseia-se em simulações numéricas que sugerem que o acúmulo de hidrogênio em determinadas regiões seja capaz de reduzir a energia de coesão de um sólido ao longo de planos cristalográficos, interfaces partículas/matriz ou contornos de grãos. Já o mecanismo HELP é baseado em evidências experimentais que demonstraram que o hidrogênio contribui aumentando a mobilidade de deslocações através da diminuição das barreiras à sua movimentação. Esses mecanismos foram discutidos no contexto do processo de SCC na Subseção 3.1.1.

3.1.6. Trincamento sob tensão por sulfeto (SSC)

Trincamento sob tensão por sulfeto (“sulphide stress cracking” – SSC) é uma forma de HE que envolve a fragilização de metais e ligas por átomos de hidrogênio, produzidos através da corrosão ácida na superfície de um componente [33]. Em geral, ligas de alta resistência e componentes soldados, são mais susceptíveis ao SSC [34]. A temperatura afeta muito a susceptibilidade dos materiais ao SSC. Isso porque elevadas temperaturas aumentam a mobilidade do hidrogênio e, conseqüentemente, a resistência do material ao SSC [34]. Como resultado, materiais susceptíveis ao SSC em temperatura ambiente podem se tornar imunes em altas temperaturas de operação.

Em um processo SSC, o gás sulfídrico (H_2S) é a principal fonte de hidrogênio, diferenciando-o de outros mecanismos de HE. Ligas suscetíveis reagem com o sulfeto de hidrogênio, formando sulfetos metálicos na superfície e hidrogênio atômico (H). Dois átomos de H podem se combinar formando hidrogênio molecular (H_2). Moléculas H_2 coalescem gerando bolhas que acabam se despreendendo e são, portanto, inofensivas à integridade estrutural do

componente. Entretanto, com a formação do filme de sulfeto metálico na superfície do material, a combinação de H para formar H_2 é inibida. Assim, a quantidade de H na superfície do metal é muito maior que H_2 [33]. Isso favorece a difusão de hidrogênio atômico para o interior do componente.

O processo de SSC ocorre basicamente em quatro estágios, sendo que três estão ilustrados na Figura 10. O primeiro estágio de SCC envolve a formação de um filme de sulfeto de ferro e a adsorção de H na superfície do aço, como mencionado no parágrafo anterior. As reações envolvidas nesse estágio são complexas e ainda estão sendo investigadas [33]. O 2º estágio refere-se à entrada de H no material, difundindo-se para regiões de alta tensão hidrostática. Por exemplo, pites com profundidade suficiente para concentrar altas tensões são susceptíveis à absorção de H. No 3ª estágio, quando tensões suficientemente altas são atingidas, ocorre a nucleação de trincas. Em seguida, a ponta da trinca encontra uma região dúctil e fica impedida de se propagar. Porém, este ciclo se repete. Finalmente, a trinca se propaga rapidamente, em uma direção normal à carga aplicada, culminando com a fratura frágil do componente [33]. O fenômeno de SSC em tubos de óleo e gás ocorre, usualmente, na forma intergranular [33].

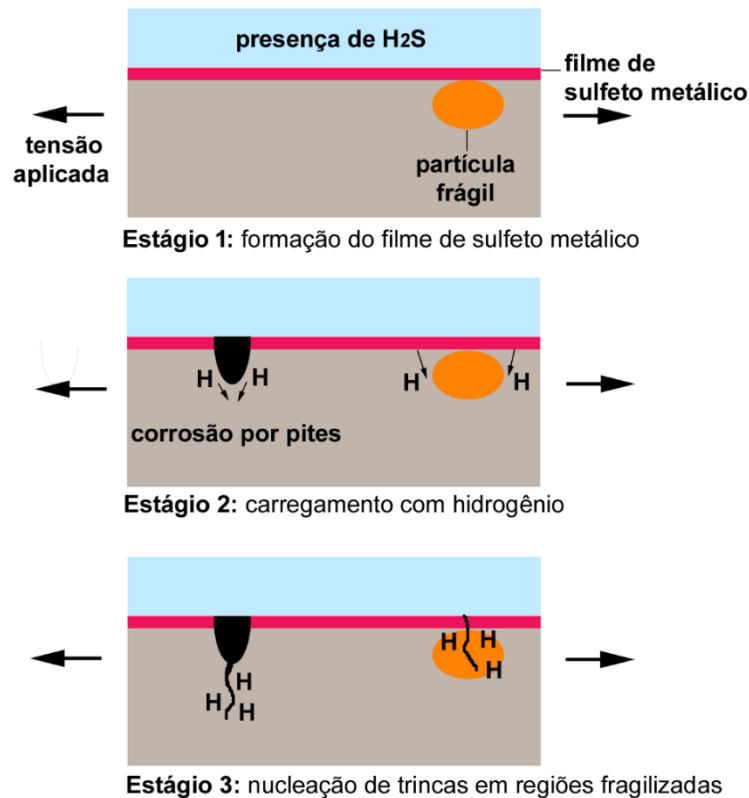


Figura 10. Desenho esquemático do processo de trincamento sob tensão por sulfeto, adaptado da Ref. [33].

3.1.7. Corrosão por pites

A corrosão por pites é definida como uma forma de corrosão localizada que consiste na formação de cavidades na superfície do material, de pequena extensão e profundidade razoável (de poucos micrômetros a dezenas de micrômetros) [35].

A Figura 11 mostra a formação de vários pites na superfície de uma liga CRA I-825 (UNS N08825), após três semanas de exposição a um ambiente corrosivo [36]. A taxa de corrosão generalizada foi de $0,004 \pm 0,001$ mm/ano, calculada com base na perda de massa; isso equivale a um total de $0,20 \pm 0,01$ μ m de perda de espessura. Já com relação à corrosão localizada, pode-se observar pites com profundidades de até 37 μ m.

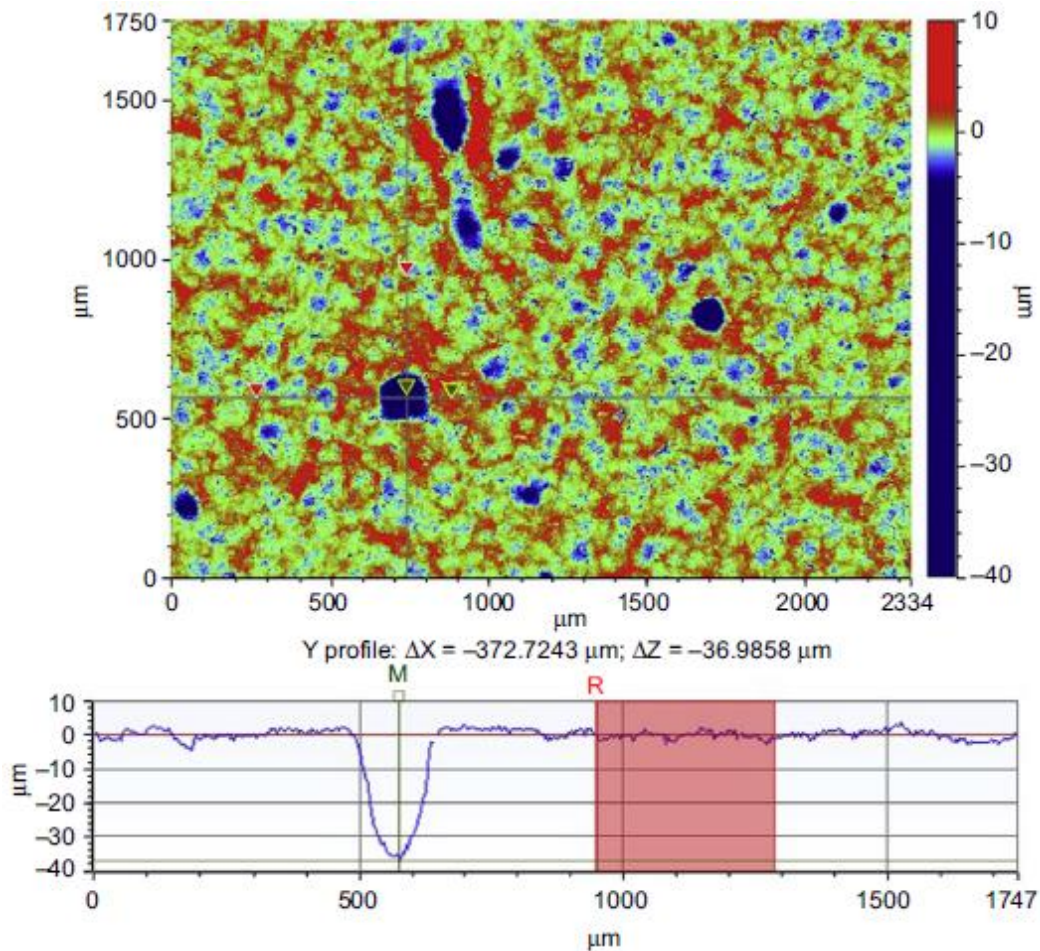


Figura 11. Imagem bidimensional (acima) e perfil de profundidade (abaixo) da superfície de uma liga I-825, mostrando a corrosão por pites. Condições experimentais: 3 semanas de exposição à solução de 3M NaCl saturada com 0,05 M CO₂ na temperatura de 250 °C [36].

A corrosão por pites é característica de materiais que formam camada passiva, como os aços inoxidáveis e as ligas de alumínio; e, em alguns pontos, essa camada é rompida [35,37]. No caso de tubulações utilizadas no transporte de óleo e gás, os pites frequentemente surgem na superfície interna do tubo, penetrando até atingir a superfície externa [37]. Este tipo de corrosão é acelerado na presença de íons de cloreto, sulfato ou brometo em solução [37].

O *número equivalente da resistência à corrosão por pites* (“Pitting Resistance Equivalent Number” - PRE_N) é uma variável utilizada para estimar a resistência de um aço a este tipo de corrosão [38,39]. O PRE_N é função das concentrações de Cr, Mo e N, $PRE_N = Cr + 3,3Mo + 16N$ (%m). O uso de tungstênio em algumas

ligas levou a variações no cálculo de PRE_N . Ligas cujos valores de PRE_N são maiores que 32 – 40 são, frequentemente, especificadas para aplicações que necessitem de resistência à corrosão por pites [35]. Embora a origem do PRE_N tenha sido para o cálculo da resistência à corrosão por pites em aços inoxidáveis austeníticos, a sua aplicação foi estendida aos aços inoxidáveis martensíticos e duplex [35]. Vale ressaltar que o PRE_N não considera as condições experimentais, tampouco a microestrutura do material.

A susceptibilidade do material à corrosão por pites pode também ser avaliada por meio de ensaios eletroquímicos [40]. As técnicas utilizadas incluem o simples monitoramento da variação de potencial como função do tempo (por exemplo, testes eletroquímicos potenciodinâmicos). Com os dados gerados por meio destes ensaios, pode-se avaliar o efeito de fatores como potencial, temperatura, pH, concentração de cloretos e dos elementos de liga na susceptibilidade à corrosão por pites de um material [40].

3.1.7.1. Mecanismos de corrosão por pites

Os pites podem se formar como resultado da presença de uma ou mais condições a seguir:

- Danos mecânicos na camada passiva, causados por exemplo por arranhões. Nesse caso, a reação anódica começa na superfície do metal exposta ao eletrólito, fazendo com que a superfície circundante passivada atue como o cátodo.
- Partículas de segunda fase emergindo na superfície de um componente. Essas partículas, que normalmente precipitam ao longo de CGs, podem funcionar como ânodos locais, causando corrosão galvânica localizada.
- Regiões encruadas na superfície podem se tornar ânodos.
- Heterogeneidade do ambiente pode dissolver o filme passivo localmente, facilitando a formação de pites.

Após a formação de um pite, inicia-se a etapa de crescimento. Na presença de íons de cloreto (Cl^-) – por exemplo, na água do mar –, os pites crescem por um mecanismo auto-catalítico descrito a seguir e ilustrado na Figura 12.

Por meio de um processo de dissociação anódica do aço ($\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$), acumulam-se íons metálicos positivos (Fe^{2+}) nos pites. Para neutralizar a carga, os íons carregados negativamente do ambiente (Cl^-) migram em direção a esses defeitos. Isso leva à uma redução do pH no interior do pite de 6 para 2 - 3, prevenindo a regeneração da camada passiva e aumentando a taxa de corrosão. Já os elétrons fornecidos pela reação anódica de dissolução migram para o cátodo (superfície passivada) e fazem parte de uma reação de redução ($\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2(\text{OH}^-)$). Com o acúmulo de Cl^- nos pites, ocorre a reação de Fe^{2+} com água para formar um produto de corrosão na forma de hidróxido e íons H^+ .

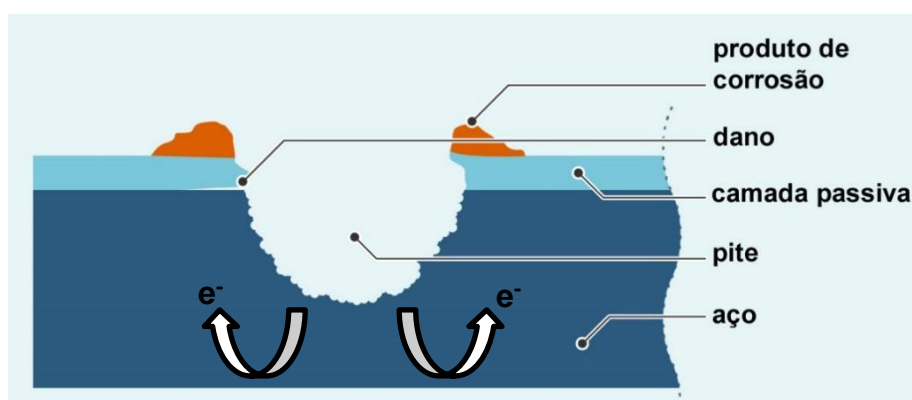


Figura 12. Esquema de corrosão por pites na presença de cloreto de um aço inoxidável.

3.1.8. Avaliação da susceptibilidade ao EAC na presença de H_2S

A norma NACE TM 0177/2016 padroniza os métodos de avaliação da susceptibilidade à SSC e ao SCC na presença de H_2S [1]. Portanto, com base nessa norma, espera-se garantir que metais e ligas possuam o nível mínimo de resistência ao EAC, atendendo as exigências da American Petroleum Institute (API) Especificação 5CT, ISO 11960 ou qualquer outra recomendação do setor de óleo e gás.

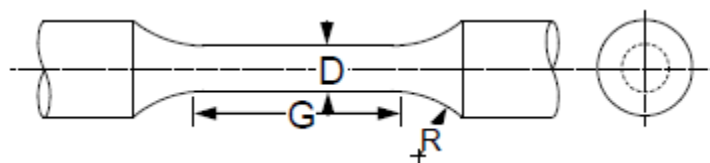
Segundo a NACE TM 0177/2016 [1], os materiais devem ser submetidos a tensões de tração, em ambientes aquosos com baixo pH e contendo H_2S . Como resultado desse teste, o material será *aprovado* caso não sofra ruptura após ser

submetido ao ensaio por um determinado tempo. Na temperatura ambiente ($24 \pm 3^\circ\text{C}$), os ensaios normalmente duram 30 dias (720 horas). Adicionalmente, pode-se determinar a *tensão máxima* à que um material poderá ser submetido, sem apresentar falhas [3,41].

O mecanismo predominante de EAC é fortemente dependente da temperatura, no caso de grande parte dos materiais expostos a ambientes contendo H_2S , como já mencionado nas seções anteriores. De forma geral, pode-se dizer que temperaturas superiores à TA tendem a reduzir a susceptibilidade dos aços ao SSC. Porém, a correlação entre o *trincamento assistido pelo meio* (EAC) – SSC e/ou SCC – com a temperatura pode ser bem mais complexa [1].

A norma NACE TM 0177/2016 apresenta quatro métodos de ensaio, sendo eles: método A (“*Tensile Test*”), método B (“*Bent-Beam Test*”), Método C (“*C-Ring Test*”) e método D (“*Double Cantilever Beam Test*”). Neste trabalho, apenas o Método A será discutido, pelo fato de ser amplamente utilizado pela VSB para a avaliação de aços empregados em tubulações para transporte de óleo e gás.

A NACE TM 0177/2016 - Método A promove a combinação de tensão de tração uniaxial e a exposição do material a um ambiente corrosivo. A carga a ser aplicada (F) é calculada com base no percentual do limite de escoamento do material (σ) e na área útil do corpo de prova (CP), $F = \sigma \times A$. Em um dispositivo de ensaio, a superfície do CP, fica em contato direto com a solução ácida, durante 720 horas ou até que ocorra a sua ruptura. Esta solução deve ser desaerada até que se atinja concentrações de oxigênio inferiores a 10 ppm. O CP pode possuir tamanho padrão ou “subsize”. As dimensões dos corpos de prova estão apresentadas na Figura 13. A rugosidade (R_a) da superfície da amostra deve ser inferior a $0,25 \mu\text{m}$. É comum observar a formação de pites após os ensaios, principalmente, em ligas denominadas CRA (“corrosion resistant alloys”). Esses pites podem evoluir para trincas, o que resultaria na reprovação do material.



Dimensão	Padrão	Subsize
Diâmetro útil (D)	6,35 ± 0,13 mm	3,81 ± 0,05 mm
Comprimento útil (G)	25,4 mm	25,4 mm
Raio de curvatura (R)	15 mm	15 mm

Figura 13. Dimensões dos corpos de prova, nos tamanhos padrão e “subsize” [1].

3.2. Aços inoxidáveis supermartensíticos (SMSS)

Desde a década de 90, uma nova classe de aço inoxidável martensítico conhecida como supermartensítico (“*supermartensitic stainless steels*” - SMSS) tem sido desenvolvida, visando melhor atender às necessidades da indústria de óleo e gás. Os aços SMSS são, essencialmente, ligas de Fe-Cr-Ni-Mo com teores muito baixos de carbono. De uma forma geral, a composição química dos aços SMSS varia entre 0,01 - 0,1% C, 11 – 13% Cr, 4 – 6% Ni e até 2,5% Mo (% em massa) [42,43].

As ligas SMSS podem ser divididas em três classes: baixa liga, média liga e alta liga. A mostra a composição química dos tipos mais comuns de SMSS. A combinação dos elementos de liga, em teores controlados, possibilita a formação de uma estrutura, completamente ou predominantemente, martensítica [43].

Tabela 1. Composições químicas dos tipos mais comuns de aço SMSS [43].

Tipo	Composição química (%m)				
	C	Cr	Ni	Mo	N
Baixa liga	< 0,015	11	2,5	0,1	< 0,012
Média liga	< 0,015	12	4,5	1,5	< 0,012
Alta liga	< 0,015	12	6,5	2,5	< 0,012

As ligas SMSS são mais eficientes que os aços inoxidáveis martensíticos convencionais, em termos de resistência à corrosão em ambientes de alta agressividade (por exemplo, na presença de sulfetos) [44]. Adicionalmente, os SMSS possuem melhores propriedades mecânicas que os aços inoxidáveis duplex [45]. A Figura 14 ilustra o ganho em resistência à corrosão uniforme e localizada, assim como ao trincamento sob tensão por sulfeto (SSC) do aço supermartensítico 0,02% C – 12%Cr – 5,5% Ni – 2% Mo (%m), comparando-o aos valores obtidos para o aço martensítico convencional AISI 420 [44].

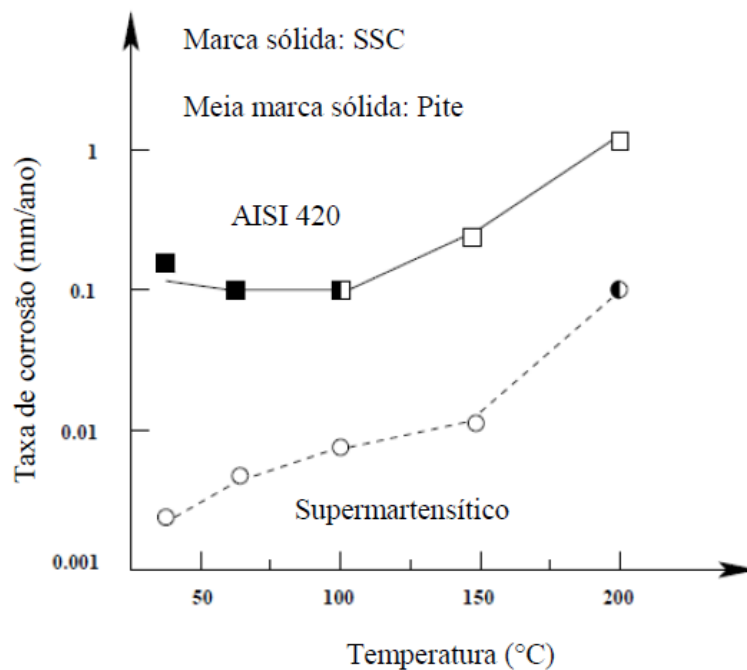


Figura 14. Efeito da temperatura na taxa de corrosão, corrosão localizada e SSC do aço SMSS 0,02C-12Cr-5,5Ni-2Mo (%m), em comparação com o aço inoxidável martensítico AISI 420. Condições experimentais: 1 kPa de H₂S, 3 MPa de CO₂, 5% NaCl, 100% Limite de escoamento, imerso por 336 h. Adaptada de Ref. [44].

3.2.1. Principais elementos de ligas e fases

A seguir, o efeito dos principais elementos de liga e das fases sobre as propriedades e o comportamento dos aços SMSS é discutido, principalmente, no que se refere à corrosão. O cromo é um componente básico nos aços inoxidáveis porque é o elemento que forma a camada passiva, contribuindo para a proteção

contra a corrosão. Para isso, um valor mínimo de 10,5%*m* de Cr é necessário para favorecer a formação de um filme de óxido fino, contínuo e aderente na superfície [37].

A Figura 15 mostra o diagrama Fe-Cr, de acordo com Ref. [46], a partir do qual é possível verificar a presença de dois tipos de ferrita, ferrita alfa (α -Fe) e ferrita delta (δ -Fe). A ferrita proveniente da solidificação é conhecida como δ -Fe, enquanto a ferrita resultante da decomposição da austenita durante o resfriamento é a α -Fe. A δ -Fe possui, normalmente, grãos maiores que a α -Fe e morfologia típica de estruturas de solidificação. Pode-se observar que a adição de Cr superior a aproximadamente 14%*m* resulta na formação de uma microestrutura completamente ferrítica, para qualquer temperatura correspondente ao estado sólido (Figura 15). A austenitização do aço não ocorrerá em temperaturas elevadas e, portanto, não será possível a obtenção de uma estrutura martensítica. Entre os campos das fases austenítica e ferrítica, observa-se que existe uma estreita faixa de composição para a qual a microestrutura final será semi-ferrítica, consistindo em δ -Fe e martensita. Considerando que é necessário um mínimo de 10,5% Cr para a formação da camada passiva e que concentrações superiores a 12% produzem uma estrutura semi-ferrítica, aços inoxidáveis martensíticos e supermartensíticos devem possuir entre 10,5 e 12%*m* de cromo. A δ -Fe é uma fase deletéria e será discutida a seguir.

O molibdênio é um elemento essencial para aumentar a resistência à corrosão de materiais utilizados em tubulações de óleo e gás. A adição de Mo reduz a taxa de corrosão generalizada, aumenta a resistência à corrosão localizada em elevadas temperaturas e reduz a susceptibilidade ao trincamento sob tensão por sulfeto [33,47]. Entretanto, Mo é um forte estabilizador de ferrita e deve ser contrabalanceado com a adição de elementos gamagênicos (C, N e Ni) [48]. Dependendo da severidade do meio de corrosão, o teor de molibdênio a ser usado varia entre 0 e 3%*m* [43].

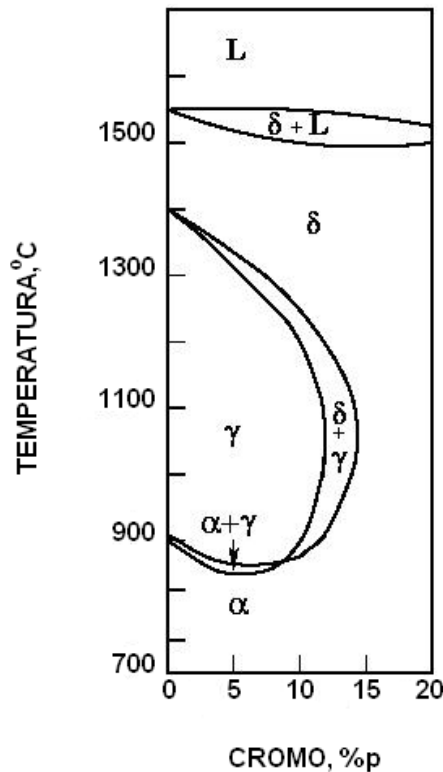


Figura 15. Diagrama de equilíbrio Fe-Cr com teor de C inferior a 0,01% m [46].

Com a adição de Mo, faz-se necessário expandir o campo austenítico de forma a possibilitar a obtenção de uma microestrutura completamente martensítica. Os elementos C e N são fortes estabilizadores de austenita em ligas Fe-Cr [48]. Porém, em ligas SMSS, o teor destes elementos deve ser o menor possível, em torno de 0,01% m. Isso porque a dureza da martensita está diretamente relacionada com a concentração de C; conseqüentemente, quanto maior o teor de C mais susceptível à fragilização por hidrogênio. Por outro lado, C e N na presença de Cr (11 - 13% m) e Mo (< 3% m) favorece a formação de fases intermetálicas como $M_{23}C_6$ e M_2X . Como resultado do surgimento de intermetálicos, ocorre uma redução da quantidade de Cr e Mo em solução sólida, diminuindo assim a resistência à corrosão [33,47].

Nas ligas SMSS, como os teores de C e N devem ser mantidos baixos, a austenita pode ser estabilizada por elementos substitucionais. Níquel é o mais forte estabilizador de austenita. Com base em análises microestruturais, Kondo e colaboradores produziram um diagrama de fases com os limites das regiões de martensita, δ -Fe e austenita na temperatura ambiente de um sistema 0,01% m

C-Fe-Cr-Ni-Mo, o qual está apresentado na Figura 16 [42]. Foi mostrado que, com o aumento da concentração de Mo de 0 para 2%*m*, a área correspondente à estrutura martensítica reduz consideravelmente. Para um aço com 13% Cr, 2% Mo, o teor de Ni deve ser na faixa de 4 a 8%*m*. Isso porque a temperatura de início de transformação martensítica (*M_i*) passa a ser inferior à temperatura ambiente; conseqüentemente, a transformação de austenita para martensita não será completa (austenita retida).

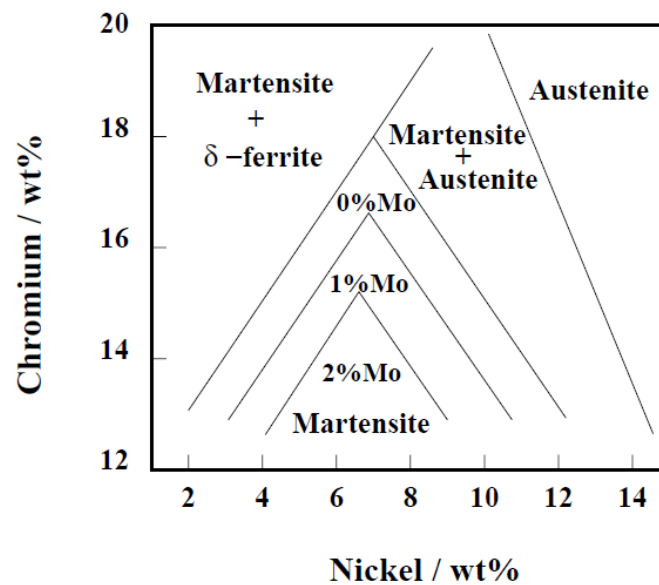


Figura 16. Ilustração esquemática mostrando a influência dos elementos Cr, Ni e Mo sobre a distribuição de fases de uma liga 0,01%C-Fe-Cr-Ni-Mo [42].

O titânio, por formar carbonitretos Ti(C,N) muito estáveis, tem um efeito similar ao da redução do teor de C e N nos aços SMSS. Ti limita a precipitação de carbonitretos de Cr, Mo e V, como M_2X e MX , que podem levar à redução da resistência à corrosão bem como ao endurecimento secundário durante o revenimento. A quantidade mínima de Ti necessária para prevenir estes efeitos é $4 \times (C \%m + N \%m)$, devido à estequiometria de Ti(C,N). Porém, adições acima desse valor levarão à precipitação de fases intermetálicas como TiNi (ao invés de Ti(C,N)) [42]. Alguns elementos indesejados como enxofre e fósforo devem ser mantidos em concentrações bem baixas (< 50 ppm e < 200 ppm,

respectivamente), para manter uma boa capacidade de deformação a quente e reduzir a susceptibilidade à corrosão.

O balanço químico das ligas SMSS consiste em evitar a formação de ferrita por ser uma fase deletéria tanto às propriedades mecânicas quanto à resistência à corrosão e, ao mesmo, evitar o emprego de elementos gamagênicos caros tempo [49]. O tratamento térmico consiste na austenitização seguida de têmpera até a temperatura ambiente; subsequentemente, pelo fato da estrutura martensítica *primária* ser susceptível à HE, a liga deve ser revenida. Apesar da martensita revenida ser a microestrutura desejável em SMSS, vários estudos relatam a presença de austenita retida e ferrita δ [49].

A *austenita retida* pode estar presente nos aços inoxidáveis martensíticos como resultado de dois diferentes processos. Como mencionado, a adição de elementos gamagênicos leva à diminuição de A_{c1} e M_s ; temperaturas M_s inferiores à temperatura ambiente levam, assim, à formação de austenita retida. Outro processo que leva à formação de austenita retida ocorre durante tratamentos térmicos intercríticos (acima da temperatura de A_{c1}). Nesse caso, a martensita é revertida para austenita (*austenita revertida*), cuja estabilidade depende do tempo e da temperatura do tratamento térmico. Durante o resfriamento, a austenita *revertida* pode se manter na microestrutura ou se transformar novamente em martensita (não revenida), passando a ser identificada como martensita *fresh*. Por exemplo, se a temperatura exceder apenas 50°C a A_{c1} , apenas uma fração da martensita será transformada em austenita. Com a difusão de elementos gamagênicos para a austenita, haverá a diminuição de A_{c1} e M_s . Logo, a transformação martensítica não ocorrerá em regiões enriquecidas com elementos de liga, *localmente*, durante o resfriamento [49].

É conhecido que a solubilidade do hidrogênio na austenita retida é maior que na ferrita, enquanto a difusividade de H é duas ordens de grandeza menor [50]. O efeito da austenita retida sobre HE é função de sua quantidade, distribuição espacial e estabilidade mecânica [50]. Aqui, entende-se por estabilidade mecânica a susceptibilidade da austenita à transformação martensítica quando deformada plasticamente (transformação martensítica induzida por deformação). A austenita retida, quando presente na forma de um filme contínuo

e estável, pode atuar como uma barreira à difusão de hidrogênio (armadilha de hidrogênio). Entretanto, os elevados níveis de tensão na ponta de uma trinca podem ser suficientes para romper esse filme.

Snape (1967) sugeriu que a resistência ao SSC dos aços poderia ser aumentada com a presença de austenita retida. Essa conclusão baseou-se em frações volumétricas de austenita entre 30 e 90%. Entretanto, os aços SMSS apresentam uma quantidade bem inferior de austenita retida e, por isso, são mais susceptíveis à transformação em martensita *fresh*. Solana et al. (1987) afirmaram que a transformação de austenita para martensita *fresh* demanda uma certa quantidade de energia elástica, diminuindo, portanto, a energia na ponta da trinca disponível para o seu crescimento [50]. Assim, para que a trinca possa continuar a crescer, faz-se necessário aumentar o nível de tensão imposta ao material. Devido à maior solubilidade do hidrogênio na austenita (comparado à ferrita), quando ocorre a transformação martensítica, o hidrogênio difunde para a fase CCC. Outros autores reportaram que a transformação martensítica induzida por deformação aumenta as tensões impostas na rede devido ao maior volume da martensita, contribuindo para a propagação da trinca [51].

Portanto, com base nestas observações, Solana et al. (1987) e Kim et al. (1986) concluíram que a austenita retida não oferece nenhum efeito benéfico à resistência ao trincamento induzido pelo hidrogênio. Em outras palavras, qualquer efeito positivo que poderia haver não deve ser considerado devido à instabilidade mecânica da austenita retida, com a possibilidade de liberação de hidrogênio e aumento do estado triaxial de tensões na região da trinca.

Em aços AISI 410 e 420, δ -Fe foi obtida como resultado do balanço entre elementos estabilizadores de austenita e ferrita [52]. Contudo, a redução de δ -Fe no aço AISI 410, por meio da adição de níquel, não contribuiu para o aumento da resistência ao SSC. Foi constatado que as trincas surgiram na martensita e a ferrita atuou como um obstáculo à sua propagação. Esse comportamento foi atribuído à menor dureza da ferrita. Mais recentemente, o efeito da δ -Fe sobre SSC de aços SMSS revenidos foi reportado. Neste caso, observou-se que as trincas surgiram na interface δ -Fe/martensita, devido ao empobrecimento de Cr associado à precipitação de carbonitretos de cromo durante o revenimento.

3.2.2. Problemas dos testes de EAC em ligas SMSS

É amplamente reconhecido que as ligas SMSS exibem camadas de passivação bastante estáveis, mesmo em ambientes contendo CO_2 e pequenas quantidades de H_2S ; já o mesmo não pode ser dito para os aços martensíticos convencionais, quando expostos a meios contendo H_2S [53,54]. Devido a essa propriedade, os aços supermartensíticos têm sido amplamente aplicados em tubulações de óleo e gás.

A susceptibilidade das ligas SMSS ao EAC depende da pressão parcial de H_2S e do pH da solução. Por essa razão, o limite de aplicação desses aços tem sido discutido em termos da combinação pH- H_2S . Para controlar o valor de pH, soluções tamponadas são definidas em algumas normas e publicações, como NACE TM0177-2016 [1] e NACE MR0175 [4], procurando simular as condições de campo em testes laboratoriais sob pressão atmosférica. A acidificação pelos gases $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ pode ser alcançada por meio de testes pressurizados com autoclaves; entretanto, é difícil a obtenção de um valor específico e adequado de pH em testes realizados na pressão atmosférica. Por essa razão, faz-se necessário o uso de determinados agentes no preparo da solução tamponada, a ser utilizada nos testes sob pressão atmosférica, de forma a simular o pH encontrado em condições pressurizadas.

Alguns trabalhos mostram que, sob certas condições de teste, modificações feitas em agentes tampões de uma solução tamponada levaram à descoloração das amostras e à corrosão por pites com taxas de corrosão mais altas. No estudo realizado por Amaya e Ueda [55], testes de EAC foram realizados utilizando duas soluções distintas. A Solução 1 continha 0,04% m CH_3COONa e o pH foi ajustado em 3,5 com a adição de CH_3COOH , como recomendado pela NACE TM0177; a Solução 2, 0,4% m CH_3COONa e o pH também ajustado com CH_3COOH . Constatou-se que, apesar do mesmo valor de pH, as Soluções 1 e 2 influenciam de forma distinta na susceptibilidade dos aços SMSS ao EAC.

Na Figura 17, pode-se verificar a diferença da condição superficial das amostras expostas às soluções com valores distintos de $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ [55]. A amostra exposta ao meio com 0,04% CH_3COONa (Solução 1) não sofreu corrosão, enquanto a amostra exposta à solução com maior concentração de acetato de sódio (Solução 2) apresentou muitos pites em sua superfície [55].

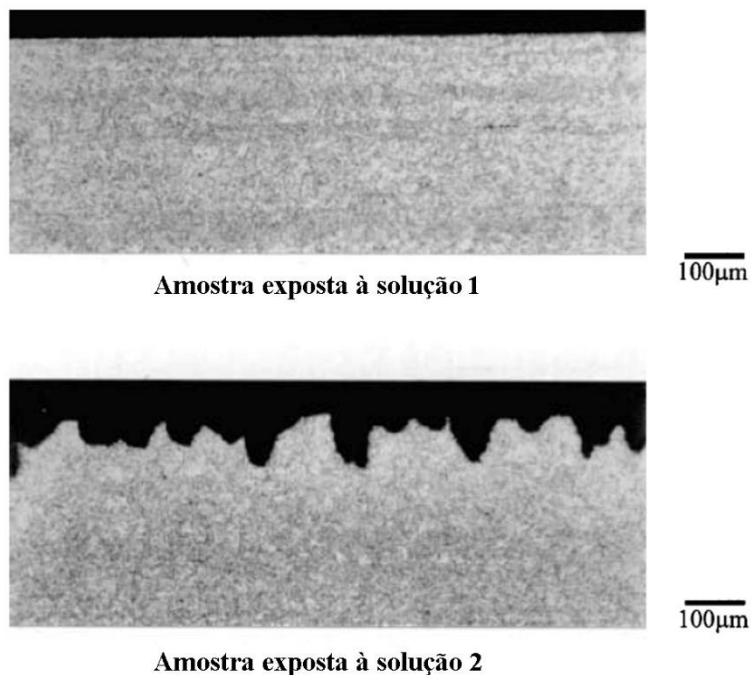


Figura 17. Seções transversais de amostras de aços supermartensíticos, submetidas a teste de EAC (pH de 3.5, 5%*m* NaCl, 0,001 MPa H₂S, teste “four-point bent beam”, 336h, 25°C), utilizando a Solução 1 com 0,04%*m* CH₃COONa e a Solução 2 com 0,4%*m* CH₃COONa. Imagem adaptada da Ref. [55].

Para Amaya e Ueda [55], maiores concentrações de CH₃COONa/CH₃COOH (consequentemente, Ac⁻ e HAc) promove uma maior dissolução do aço. Isso ocorre porque o íon acetato Ac⁻ aumenta a dissolução do aço, devido à formação de um íon complexo com o cromo, impedindo a passivação da superfície da amostra [55]. No entanto, essa questão ainda não está totalmente esclarecida.

Mais recentemente, Lima et al. (2016) reportaram que dependendo da concentração de CH₃COONa e da solução de acidificação (HCl ou CH₃COOH), a solução de teste pode não representar a condição de um reservatório. Soluções com teores de CH₃COONa de 0,4 g/L e 0,8g/L, bem como a Solução C da norma NACE TM0177, foram as soluções de tamponamento que apresentaram valores de Ac⁻ e HAc dentro dos limites das condições encontradas em campo. Diante do exposto, pode-se afirmar que garantir que as condições de teste de EAC simulem as condições de campo é fundamental para uma avaliação apropriada da resistência do material.

3.3. Caracterização 3D do processo de EAC

Nos últimos dez anos, a tomografia de raios X (“X-ray tomography” – XRT) emergiu como uma ferramenta com grande potencial para a caracterização 3D de pites e trincas de corrosão, podendo atingir resolução submicrométrica (inferior a 1 μm). Com o uso da técnica de XRT, observou-se um progresso significativo no conhecimento dos fatores que levam à transição pite-trinca em materiais metálicos quando expostos a meios corrosivos e tensões de tração, bem como os fatores que influenciam a propagação de trincas nos materiais. Destacam-se os trabalhos do grupo de pesquisa de Alan Turnbull do National Physical Laboratory (no Reino Unido) [7,8,10–12,14,52].

A tomografia de nêutrons (“neutron tomography” – NT), que é uma técnica poderosa – mas de difícil acesso – tem atraído cada vez mais o interesse de pesquisadores e profissionais em torno do mundo. A Figura 18 apresenta um mapa com a indicação dos locais que possuem fontes nucleares com a instrumentação necessária para o imageamento [56]. Atualmente, existem 50 fontes nucleares com radiografia e/ou tomografia de nêutrons. Entretanto, apenas 10% desses reatores possuem instrumentos de radiografia e/ou tomografia com resolução espacial na ordem de alguns micrômetros; condição, essa, imprescindível para a detecção de acúmulos de hidrogênio em “armadilhas” microestruturais. As demais fontes permitem o imageamento por nêutrons com resolução espacial de dezenas ou mesmo centenas de micrometros [56].

Uma das principais características que torna o imageamento por nêutrons atrativo à pesquisa de materiais é a sua complementaridade com as informações obtidas por raios X. Informações sobre processos e materiais relevantes ao setor industrial, que não poderiam ser fornecidas utilizando qualquer outra técnica de caracterização, têm sido obtidas por radiografia/tomografia de nêutrons [57–64].



Figura 18. mapa com a indicação dos locais que possuem fontes nucleares com a instrumentação necessária para o imageamento por nêutrons [56].

Enquanto o *contraste de imagens* obtidas por raios X (regiões escuras e claras em uma imagem) revela *variações de número atômico (Z)* no interior de uma amostra, o contraste de imagens de nêutrons mostra a distribuição de elementos químicos específicos como o *hidrogênio*. As subseções seguintes descrevem os princípios e fundamentos das técnicas de XRT e NT.

No contexto do presente trabalho, poros e trincas no interior de amostras de aços poderão ser detectados utilizando XRT, já regiões ricas em hidrogênio serão reveladas por NT. Adicionalmente, combinando as informações obtidas por estas duas modalidades de tomografia, será possível verificar se o hidrogênio está associado às trincas observadas por XRT.

3.3.1. Tomografia de nêutrons por contraste de absorção

3.3.1.1. Fundamentos da técnica

O imageamento por nêutrons por contraste de absorção baseia-se na coleta de informações de um feixe de nêutrons que passou por uma amostra e foi atenuado. Registra-se, portanto, o feixe que transmitido pela amostra. As

propriedades de atenuação dos materiais são dependentes de processos de interação nêutrons-matéria específicos, como *absorção* e *espalhamento*. A atenuação do feixe incidente por uma amostra pode ser descrita por uma função exponencial de duas variáveis, a espessura da amostra (d) e o coeficiente de atenuação linear da amostra (Σ), segundo a equação de Beer-Lambert:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\Sigma d)$$

onde I_0 e I são as intensidades dos feixes incidente e transmitido através de um objeto (Figura 19).

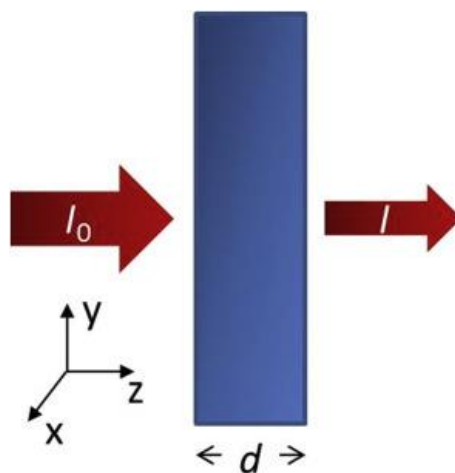


Figura 19. Representação esquemática do feixe sendo atenuado por um material de espessura “d” [65].

Os nêutrons interagem com o núcleo dos átomos e a probabilidade desta interação (colisão dos nêutrons com os núcleos dos átomos) depende de uma variável denominada *seção de choque total* (“cross section”) (σ_t). A seção de choque total pode ser representada como a soma das seções de choque de espalhamento e absorção, $\sigma_t = \sigma_s + \sigma_a$. A unidade padrão para medir a seção de choque é *barn*, que é igual a 10^{-24} cm². A relação entre seção de choque e coeficiente de atenuação é dada pela equação seguinte:

$$\Sigma = \frac{N_a \rho}{at.wt} \sigma_t,$$

onde N_A é o número de Avogrado, ρ é a densidade e $at.wt.$ é o peso atômico do elemento. Para simplificar, no caso de amostras compostas por diferentes materiais, a razão Σ/ρ , chamada de *coeficiente de atenuação de massa*, pode ser usada.

A seção de choque de nêutrons não apresenta uma dependência sistemática com o número atômico do elemento. Com consequência disso, as propriedades de atenuação aos nêutrons para os elementos possuem uma dependência não sistemática com Z , como mostrado na Figura 20. Maiores informações sobre os mecanismos de interação de nêutrons com a matéria podem ser encontrados na Ref. [66].

A Figura 20 mostra um gráfico comparativo dos coeficientes de atenuação de massa de nêutrons térmicos (energia de 25 meV) e raios X (energia de 100 keV), como função do número atômico (Z). Enquanto a interação dos raios X com a matéria (coeficiente de atenuação) apresenta um aumento quase monotônico com Z ; a interação dos nêutrons não é função de Z , mas os nêutrons são fortemente atenuados por determinados elementos químicos, como H, Li, B, Cd e Gd, permitindo assim a sua detecção e visualização no interior das amostras [67].

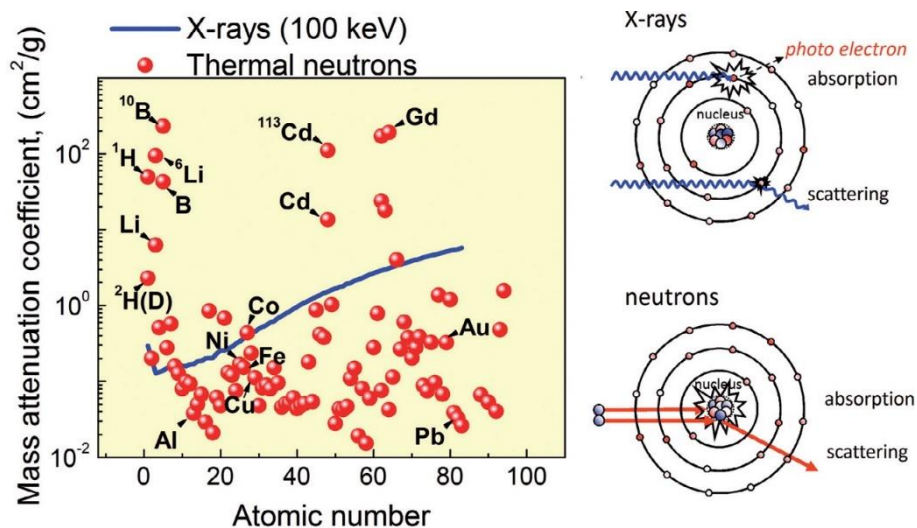


Figura 20. (esquerda) Dependência dos coeficientes de atenuação de nêutrons térmicos (25 meV) e raios X (100 keV) com o número atômico. (direita) Mecanismos de interação de raios X e nêutrons com a matéria [67].

No caso de tomografia de nêutrons, a amostra é rotacionada em torno de um eixo definido e projeções bidimensionais (radiografias) são registradas por um detector para diferentes ângulos de rotação da amostra. A reconstrução matemática da matriz 3D de coeficientes de atenuação de uma amostra pode ser obtida a partir desta série de projeções.

Trabalhos recentes demonstraram a potencialidade da tomografia de nêutrons de alta resolução (de poucos micrômetros) para o estudo da fragilização por hidrogênio em aços [58,60,68–70]. O mecanismo de *trincamento assistido por hidrogênio* foi investigado em amostras de ferro e de aço supermartensítico utilizando NT [70]. Amostras retangulares de Fe apresentaram *empolamento*, após um intenso carregamento com hidrogênio. A Figura 21a mostra a superfície renderizada desta amostra; na Figura 21b, as trincas (em azul) e a distribuição de hidrogênio (em vermelho) foram exibidas [70]. Adicionalmente, corpos de prova de uma liga SMSS foram previamente carregados com hidrogênio e submetidos a ensaios de tração. A Figura 22 mostra um acúmulo de hidrogênio na superfície do CP e na região deformada plasticamente vizinha à superfície de fratura [70].

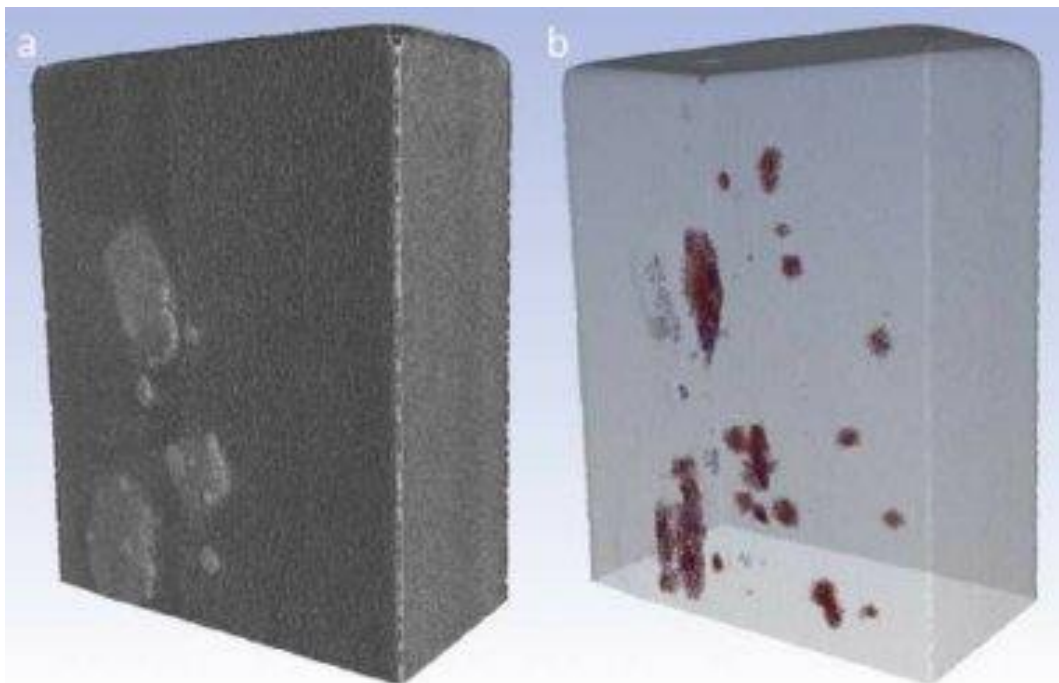


Figura 21. Imagens 3D de uma amostra de ferro que foi carregada com hidrogênio. A superfície da amostra exibindo empolamento por hidrogênio pode ser vista em (a). As

distribuições de trincas (em azul) e de hidrogênio (em vermelho) são apresentadas em (b) [70].

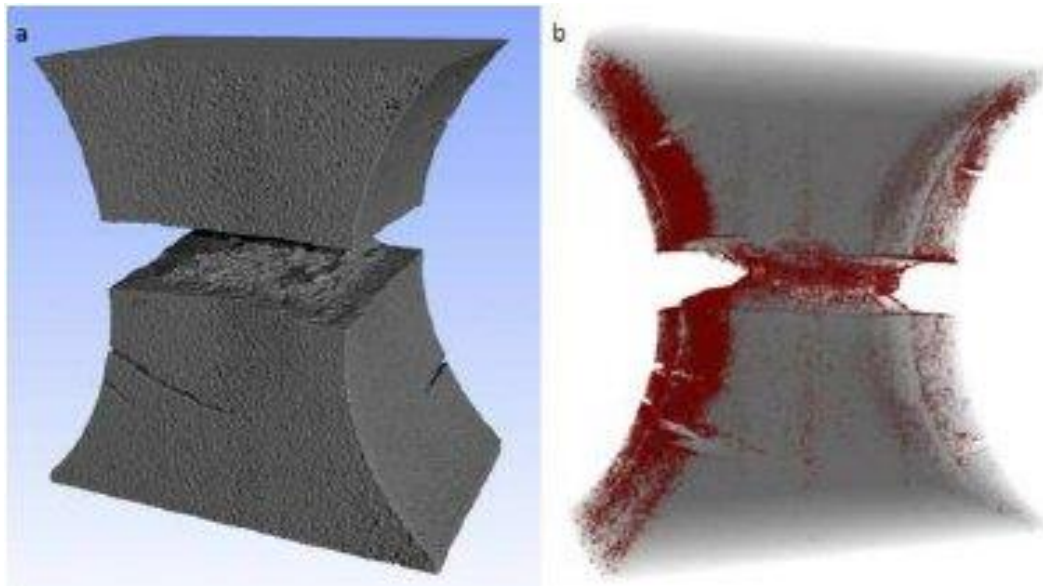


Figura 22. Imagem 3D de um corpos de prova de tração de um aço supermartensítico, que foi previamente carregado com hidrogênio. A superfície renderizada da amostra é mostrada em (a) e a distribuição de hidrogênio (em vermelho) em (b) [70].

3.3.1.2. Layout da linha de imagem

O procedimento para a obtenção de radiografia de nêutrons é similar ao da radiografia de raios X. Basicamente, o objeto a ser radiografado é colocado em um feixe colimado e homogêneo de nêutrons, à frente e próximo de um sistema de detecção de imagens, que registrará o padrão do feixe transmitido. Portanto, os componentes principais de uma linha de tomografia são: fonte de nêutrons, colimador de nêutrons, sistema de detecção e registro de imagens. A Figura 23 apresenta um desenho esquemático da configuração de uma linha de tomografia de nêutrons.

O *colimador* conduzirá os nêutrons até a posição de irradiação da amostra. A parede de um colimador deve ser revestida com materiais com elevada seção de choque para a absorção dos nêutrons, de forma a definir a *forma do feixe* e a sua *divergência angular*. A divergência angular do feixe é definida pela razão L/D , onde L é distância entre a abertura do colimador e a amostra e D é o diâmetro da abertura do colimador. Quanto maior a divergência do feixe, maior será a distorção na imagem registrada (efeito penumbra). Assim, para a obtenção de um feixe com baixa divergência angular, o colimador deverá possuir valores elevados de L/D . De acordo com Schillinger (2001) [71], o valor de L/D deve ser maior que a razão entre a distância amostra-detector (l) e a resolução desejada (d) ($L/D > l/d$) (Figura 23). Maiores detalhes da técnica podem ser encontrados na Ref. [66,67].

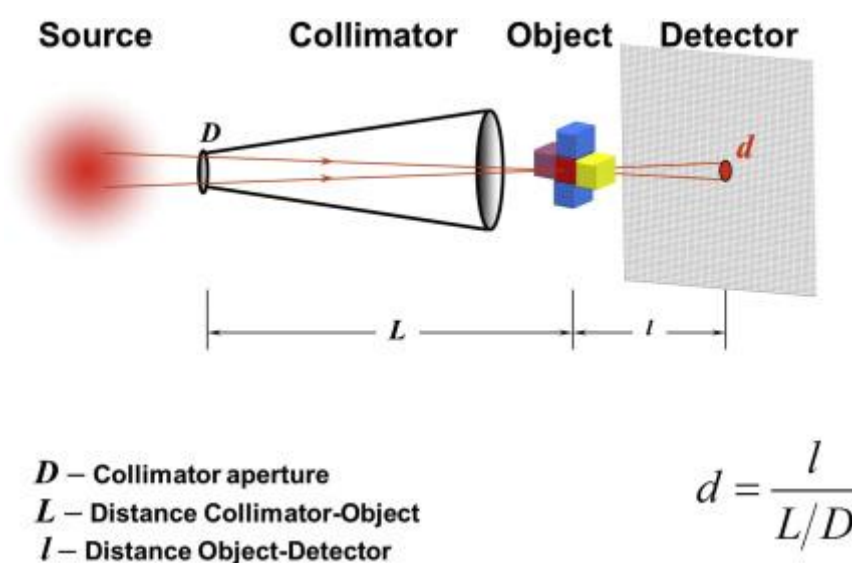


Figura 23. Layout de uma linha de imagem de nêutrons [71].

3.3.2. Tomografia de raios X por contraste de absorção

O princípio da técnica de XRT por contraste de absorção, que é o método convencional, é similar ao de tomografia de nêutrons. Baseia-se na Lei de Beer-Lambert:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu d)$$

onde I_0 e I são as intensidades dos feixes incidente e transmitido através de um objeto com espessura d e μ é o coeficiente de atenuação linear (Figura 19).

A tomografia de raios X fornece um mapa de coeficientes de atenuação linear, que está correlacionado com a energia dos fótons (E), a densidade (ρ) e o número atômico (Z) do objeto. Para energias inferiores a 200 keV, que significa que o principal mecanismo de interação raios X-matéria é o fotoelétrico, esta relação é dada por:

$$\frac{\mu}{\rho} = K \frac{Z^4}{E^3}$$

onde μ/ρ é o coeficiente de atenuação em massa e K é uma constante. Esta equação simples implica que, para uma dada energia dos fótons, μ é proporcional à ρ e à Z^4 .

O layout de um microtomógrafo consiste, basicamente, na fonte de raios X, estágios de rotação de translação da amostra e o detector (composto pelo cintilador, lentes e CCD). A imagem do objeto é ampliada por meio de magnificação geométrica e óptica (Figura 24).

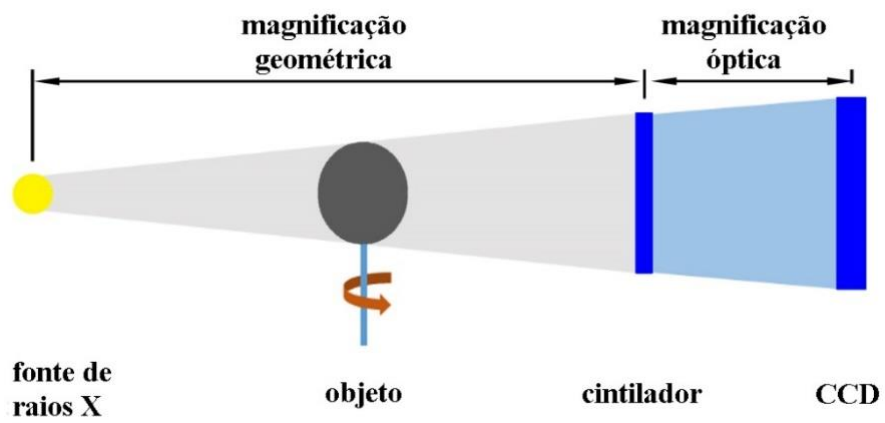


Figura 24. Layout de um tomógrafo de raios X.

4. METODOLOGIA

4.1. Material e preparação de amostras

Neste trabalho, foi avaliado um aço inoxidável supermartensítico 15Cr-5Ni-2Mo (% massa). Este aço foi produzido na Villares Metals, na forma de barra de 180 mm de diâmetro. Na Vallourec Soluções Tubulares do Brasil (VSB), em Belo Horizonte/MG, a barra de 180 mm foi laminada para tubos de 139,70 mm de diâmetro externo e 10,54 mm de espessura de parede. O tubo de aço SMSS passou por um tratamento térmico de têmpera e revenimento, cujos detalhes serão omitidos por questão de sigilo industrial. Como resultado do tratamento térmico, obteve-se uma microestrutura constituída de martensita revenida com uma quantidade baixa de austenita retida, em torno de 3%.

Dez corpos de prova (CPs) foram extraídos a meia-espessura do tubo e ao longo da direção longitudinal, o que coincide com a direção de laminação dos tubos. Os CPs foram usinados em um torno CNC, retificados em retífica cilíndrica e lixados manualmente com lixas com granulometria de 600 e 1200. Com relação a esse procedimento, destaca-se a presença de marcas superficiais macroscópicas nas amostras, que passaram de um padrão cilíndrico para helicoidal após a etapa de lixamento manual, como mostrado na Figura 25.

A rugosidade (R_a) de cada um dos CPs foi medida com auxílio do equipamento SJ210 fabricado pela Mitutoyo; e o diâmetro (ϕ), com equipamento de medição tridimensional Starrett modelo A300+. Os valores obtidos de R_a e ϕ dos CPs estão apresentados na Tabela 2.

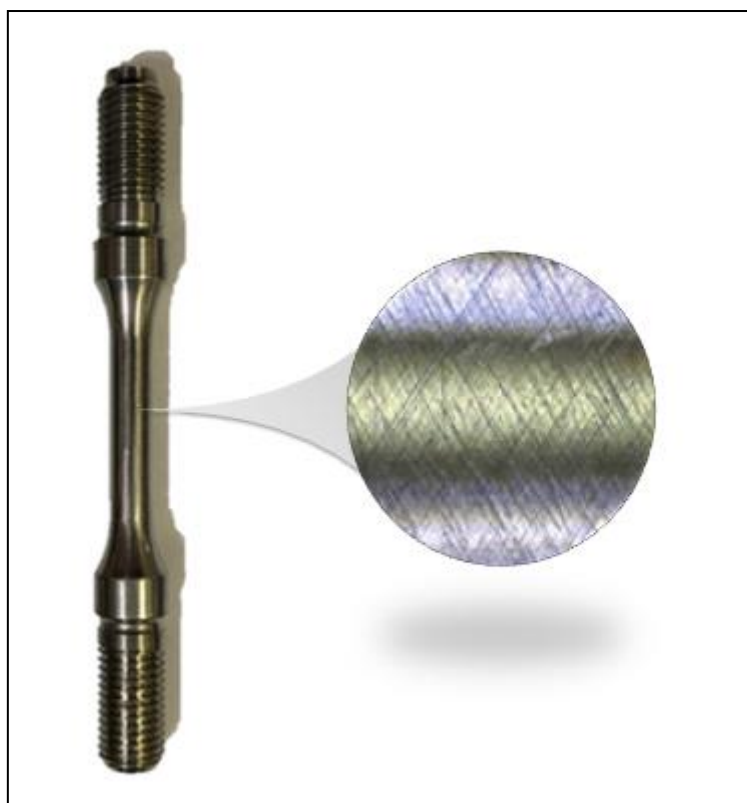


Figura 25. Geometria dos corpos de prova de teste de trincamento assistido pelo meio, conforme norma NACE TM0177 - Método A, e detalhe do acabamento superficial.

Tabela 2. Código de identificação das amostras, informações sobre o acabamento superficial e o tempo de teste de trincamento assistido pelo meio ao qual foram submetidas.

	ID das amostras									
	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3
Ra [µm]	0,08	0,07	0,13	0,10	0,12	0,11	0,09	0,12	0,08	0,15
φ [mm]	6,40	6,40	6,41	6,38	6,39	6,40	6,40	6,40	6,40	6,39
tempo [h]	72	144	216	288	360	432	504	576	648	720

4.2. Teste de susceptibilidade ao EAC na presença de H₂S

As amostras do tubo de aço SMSS foram submetidas a ensaios de susceptibilidade ao trincamento assistido pelo meio (EAC), na temperatura ambiente, segundo a norma NACE TM 0177/2016 – Método A [41]. Esse método

consiste na combinação de tração uniaxial com corrosão em solução aquosa contendo H_2S . O tempo de ensaio total, de acordo com essa norma, é de 720 horas ou até a ruptura do corpo de prova. Como este trabalho tem como objetivo acompanhar a evolução de dano microestrutural (pites e trincas) no material durante o teste de EAC, foi estipulado um tempo de ensaio para cada uma das amostras. Mais especificamente, o tempo de ensaio estipulado variou entre 72 horas e 720 horas, com intervalos de 72 horas (Tabela 2).

Um anel dinamométrico (“proof ring”) foi utilizado a fim de se estabelecer uma correta correlação entre o deslocamento e a carga exercida sobre o corpo de prova. Através de uma célula de teste, a superfície do corpo de prova ficou em contato direto com a solução aquosa, por um dado tempo ou até que ocorresse a ruptura. O aparato completo de teste de EAC está mostrado na Figura 26.

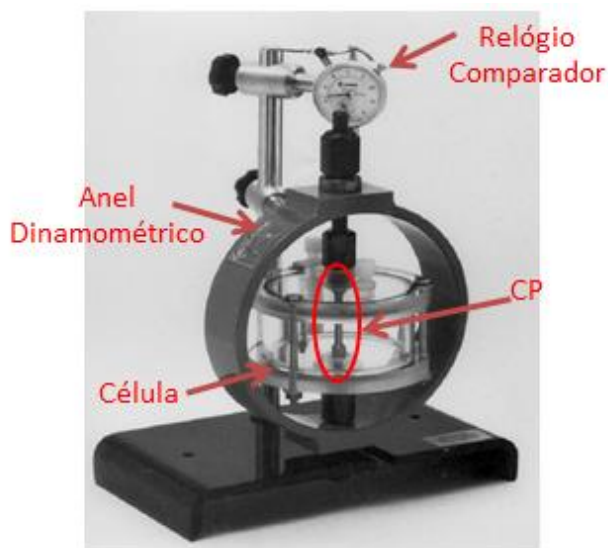


Figura 26. Aparato utilizado para os testes de resistência ao trincamento assistido pelo meio, de acordo com a norma NACE TM0177-2016 - Método A. Imagem adaptado de Ref. [1].

Os testes foram realizados em Solução C modificada da norma NACE TM0177-2016. Trata-se de uma solução tamponada de água salgada com alta concentração de cloreto, pressão parcial de H_2S e pH especificados de forma a criar um condição severa de aplicação do material. A solução consistiu em água destilada (tipo IV), contendo 0,4 g/L de acetado de sódio (CH_3COONa), 120.000 ppm de cloreto e pH de $4.9 \pm 0,1$ com ajuste de CH_3COOH . O gás de teste

utilizado foi uma mistura de 10% de H₂S com balanço de CO₂, onde a pressão parcial de H₂S correspondente é cerca de 10,342 MPa (1,5 psi). As amostras foram tracionadas com uma carga equivalente a 90% de seu limite de elasticidade mínimo especificado (“*Specified Minimum Yield Strength*” SMYS), ou seja, 758 Mpa.

Antes dos ensaios, a solução foi previamente desaerada até concentrações de oxigênio abaixo de 10 ppb. A concentração de oxigênio foi medida “*in loco*” utilizando um oxímetro modelo M400, fabricante Mettler Toledo, com eletrodo óptico 6970 I. Os testes foram realizados dentro de uma câmara vedada, a fim de obter um ambiente inerte, sem a presença de oxigênio, com a passagem constante de argônio 5.0.

4.3. Caracterização de pites e trincas

Na Figura 27 pode ser observada a sequência de trabalho estabelecida após a exposição dos CPs aos testes de EAC.

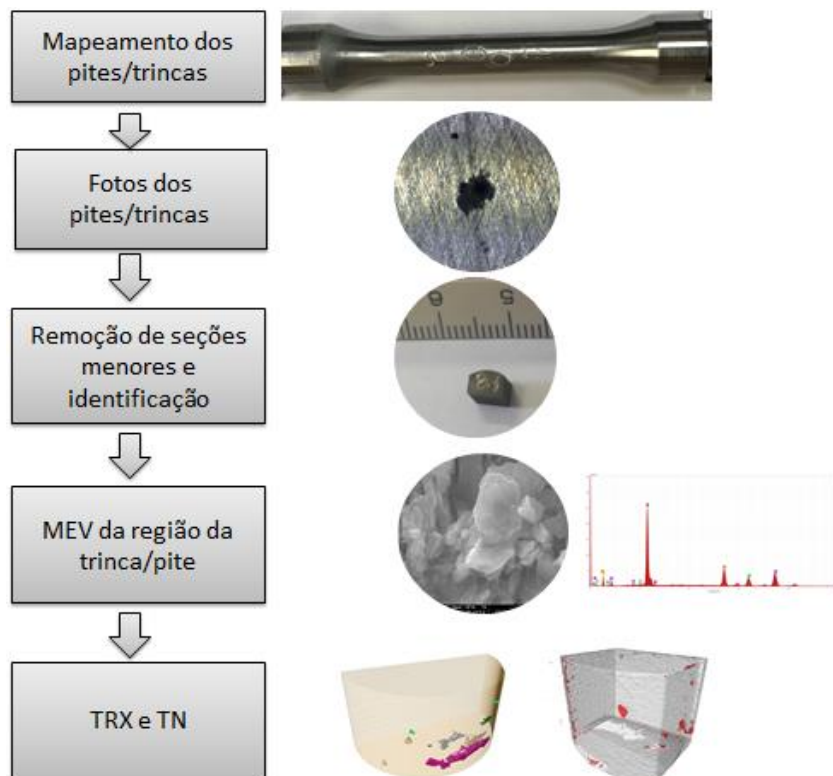


Figura 27. Sequência de trabalho após a exposição dos corpos de prova aos testes de trincamento assistidos pelo meio.

4.3.1. Métodos convencionais

Inicialmente, os CPs foram limpos e analisados com uma lupa estereoscópica modelo SZX10, fabricante Olympus, com aumento de 10X. Os pites e as trincas superficiais identificados foram fotografados e, posteriormente, analisados utilizando um microscópio eletrônico de varredura (“scanning electron microscopy”, SEM), equipado com detector de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (“energy-dispersive X-ray spectroscopy”, EDS). As análises de SEM e SEM-EDS foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

As medidas de profundidade de pites foram realizadas utilizando um micrômetro acoplado à mesa de um microscópio óptico. Para isso, a imagem é focalizada na superfície da amostra, o micrômetro é zerado, e a imagem é novamente focalizada na região mais profunda do pite. A movimentação da mesa durante o ajuste de foco indica a profundidade do pite.

As regiões com pites/trincas foram demarcadas com uma caneta pneumática e seccionadas utilizando uma máquina de eletroerosão a fio modelo CUT 20, do fabricante Agie Charmilles. Essas seções das amostras foram, então, avaliadas utilizando técnicas avançadas de imagens de materiais, como descrito na seção seguinte.

4.3.2. Métodos avançados de caracterização de pites e trincas

Os defeitos microestruturais identificados nas amostras foram avaliados utilizando duas técnicas de caracterização tridimensional: a tomografia de raios X (“X-ray tomography”, XRT) e a tomografia de nêutrons de *alta resolução espacial* (“neutron tomography”, NT).

Como já mencionado na Revisão de Literatura, uma das principais características que torna a técnica de NT atrativa ao estudo do fenômeno de EAC em metais e ligas é a sua complementaridade com relação às informações obtidas por raios X. O imageamento 3D por nêutrons de *alta resolução* (na ordem

alguns micrômetros) permite a detecção e a visualização da distribuição espacial de hidrogênio no interior de amostras [Manke et al., 2011].

Poucos reatores nucleares possuem instrumentos de radiografia e/ou tomografia com resolução espacial na ordem de alguns micrômetros; condição, essa, imprescindível para a detecção de “armadilhas” de hidrogênio em materiais na escala microscópica. Por exemplo, o instrumento de imagem do IPEN-CNEN (em São Paulo, Brasil) permite o imageamento com resolução de centenas de micrômetros.

Neste trabalho, imagens de NT com resolução de $6,5 \mu\text{m}$ – a melhor resolução espacial disponível no mundo naquela data – puderam ser obtidas no instituto de pesquisa *Helmholtz Zentrum Berlin for Materials and Energy* (HZB), em Berlim/Alemanha. O HZB opera o reator nuclear BER II, que disponibiliza um instrumento totalmente dedicado ao imageamento de materiais, o instrumento de imagem CONRAD-2 [67]. A Figura 28 mostra imagens do prédio do reator nuclear BER-II do HZB, enquanto a Figura 29 apresenta imagens do interior do Hall Experimental do BER-II.



Figura 28. Imagens do prédio do reator nuclear BER-II do instituto de pesquisa HZB, em Berlim.



Figura 29. Imagens do interior do Hall Experimental do reator nuclear BER-II do instituto de pesquisa HZB, em Berlim.

A Figura 30 mostra o layout do instrumento de imagem CONRAD-2/BER-II/HZB, que é dividido em três seções. Na primeira seção, a modulação do feixe de nêutrons é realizada através de um sistema de *aberturas* (diâmetros de 1, 2 ou 3 cm), um *monocromador* de cristal duplo e um *seletor de velocidade* para a extração de feixes monocromáticos, um setup de interferometria por *grades* e um *polarizador* para imageamento com nêutrons polarizados. Estes componentes podem ser inseridos ou removidos do longo do caminho do feixe por meio de estágios de translação. Neste trabalho, como o objetivo era a obtenção de imagens de alta resolução, o feixe de nêutrons deveria ser colimado (divergência angular pequena, feixe paralelo) e, para isso, selecionou-se a abertura de 1 cm. Todos os demais componentes desta seção do instrumento foram removidos do feixe.

Na segunda seção do CONRAD-2, foram alocados os sistemas de detecção de alta resolução e alta velocidade, pelo fato do feixe ser mais intenso e com maior brilho nesta posição. Para experimentos específicos, diferentes dos realizados neste trabalho, o analisador para nêutrons polarizados ou as grades de interferometria podem ser inseridos na frente do detector. A terceira seção dedica-se ao imageamento de amostras grandes, com no máximo 30 cm de diâmetro; portanto, deve ser utilizado um detector para grandes áreas.

Todo o caminho do feixe de nêutrons é coberto por tubos de alumínio preenchidos com gás Hélio (He), evitando assim perdas de intensidade devido ao espalhamento de nêutrons em ar. Com relação à proteção radiológica, a

CONRAD-2 é blindada com uma parede composta por 5 mm de B₄C (lado interno) e 5-10 cm de placas de chumbo (lado externo).

O espectro do feixe de nêutrons no instrumento de imagem está apresentado na Figura 31, a partir do qual é possível constatar que o intervalo de comprimento de onda vai de 1 a 11 Å, com máximo em 2,5 Å. A intensidade do feixe no final da *guia de nêutrons* (na posição do *sistema de aberturas*) é de $2,7 \times 10^9 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$; já no final do instrumento (a 10 m do sistema de aberturas), utilizando abertura de 3 cm, $2,4 \times 10^9 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

O instrumento de imagem é equipado com três sistemas de detecção distintos. Como já mencionado, um dos sistemas de detecção é dedicado ao imageamento de amostras grandes, com até 30 cm de diâmetro (detector de área grande: câmera sCMOS Andor 'Neo' 2560 x 2160 pixel; 50, 100 ou 200 µm cintiladores LiZnS:Ag); o segundo sistema de detecção, monitoramento de processos dinâmicos (detector de alta velocidade: câmera sCMOS Andor 'Neo' 2560 x 2160 pixel; 200 ou 400 µm cintiladores LiZnS:Ag); o terceiro sistema, que foi empregado neste trabalho, possibilita o imageamento com alta resolução espacial (CCD Andor 'DW436N-BC' 2048 x 2048 pixel; 10 µm cintilador Gd₂O₂S), podendo atingir tamanhos de pixel de 6,4 µm. A Tabela 3 apresenta maiores detalhes dos sistemas de detecção disponíveis no instrumento de imagem CONRAD-2. Já a Tabela 4 resume os principais parâmetros utilizados nos experimentos de tomografia de amostras do aço supermartensítico.

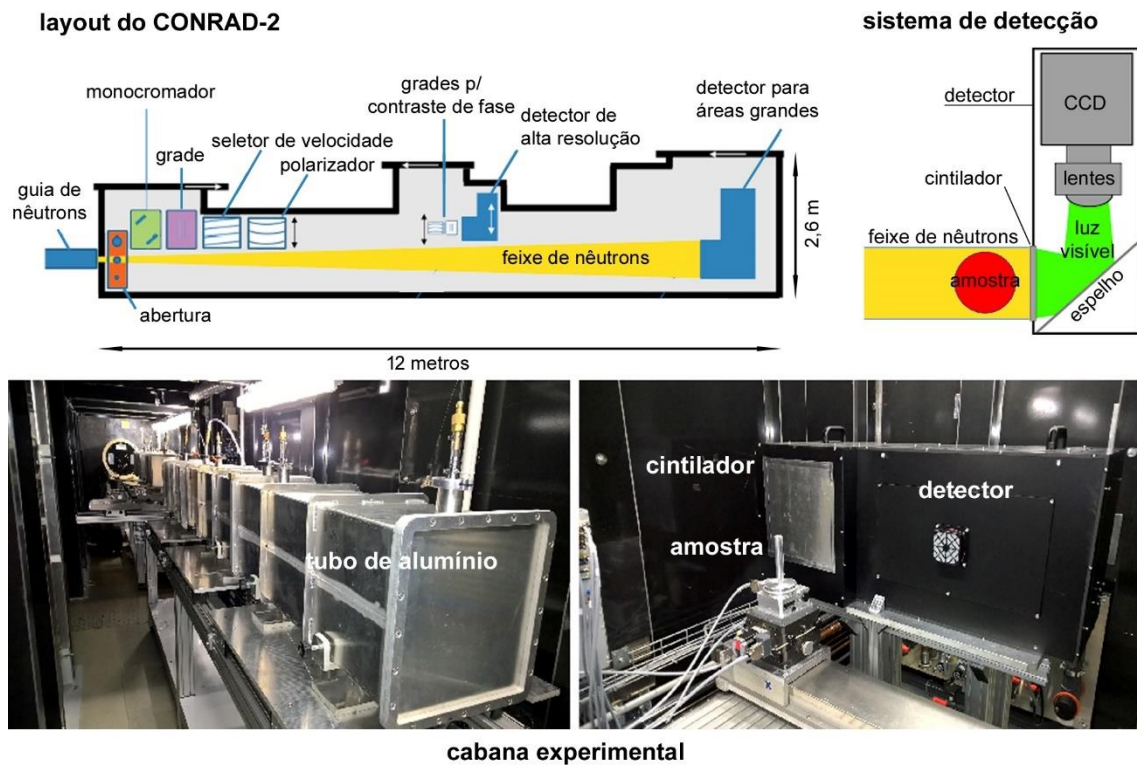


Figura 30. Desenhos esquemáticos (acima) e fotos do instrumento de imagem CONRAD-II e do sistema de detecção de imagens.

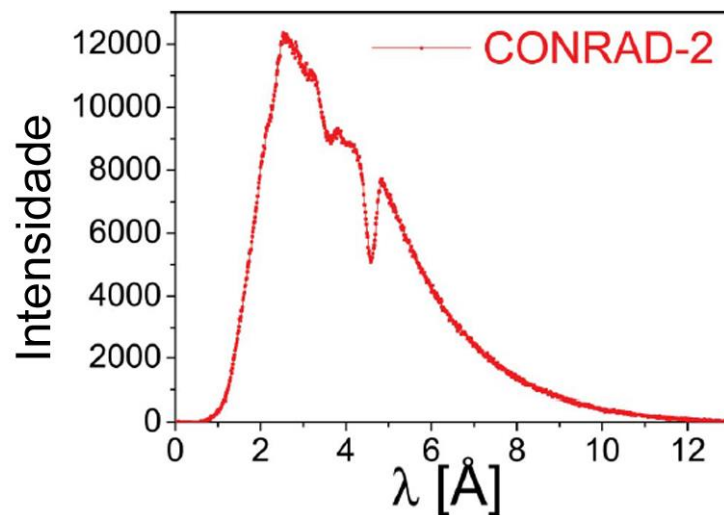


Figura 31. Espectro do feixe de nêutrons no instrumento de imagem CONRAD-2.

Tabela 3. Parâmetros dos sistemas de detecção disponíveis no instrumento de imagem CONRAD-2.

Detector	Campo de visão [cm]	Tamanho de pixel [μm]	Tempo de exposição [s]
Alta resolução	1,3 (diâmetro)	6,4	5 - 60
Alta velocidade	Até 10 x 10	15 - 40	0,005 - 1
Área grande	Até 30 x 30	40 - 117	1 - 60

Tabela 4. Parâmetros dos experimentos de tomografia de nêutrons utilizados neste trabalho.

Fluxo de nêutrons	$2 \times 10^8 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
Câmera CCD	CCD Andor 'DW436N-BC' 2048 x 2048 pixel
Cintilador	10 μm Gd ₂ O ₂ S
Distância amostra-detector	40 mm
Tamanho de pixel [μm]	6,4
Razão L/D	500
Tempo de exposição [s]	80 (por projeção)
Número de projeções	600
Comprimento de onda	2-6 Å
Número de projeções	600

Medidas de tomografia de raios X foram realizadas no instituto de pesquisa IMDEA, em Madrid/Espanha, utilizando o tomógrafo Nanotom 160 kV (Figura 32), fabricante GE (Phoenix), equipado com o detector 7942-25SK (2K x 2K pixels). Foi utilizada energia de 135 kV e uma placa com 0,2 mm de Cu e W para filtrar o espectro emitido pela fonte de raios X. O tamanho de pixel das imagens variou entre 1,75 μm e 3,12 μm , dependendo da largura da amostra analisada.



Figura 32. Tomógrafo Nanotom 160 kV, fabricante GE (Phoenix).

As amostras inspecionadas por NT e XRT foram colocadas empilhadas no interior de um tubo de plástico (Figura 33) e alumínio (Figura 34), respectivamente.

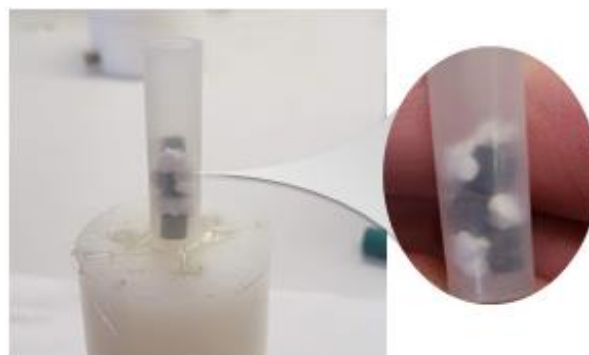


Figura 33. Porta amostra utilizado durante as medidas de tomografias de raios X, no qual várias pequenas amostras eram empilhadas.

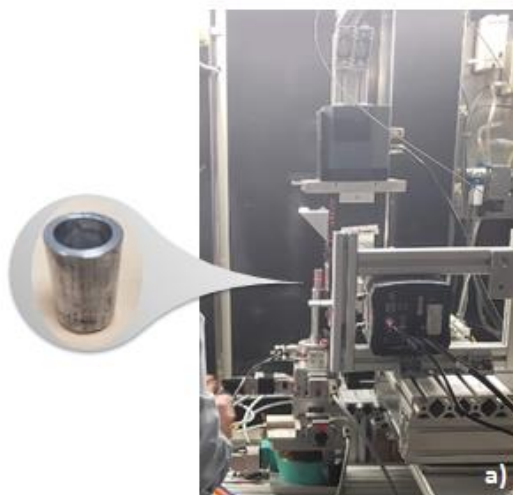


Figura 34. Porta amostra utilizado durante as medidas de tomografias de nêutrons.

4.3.3. Processamento de imagens

A visualização e a análise quantitativa dos volumes de tomografia obtidos por meio das duas modalidades, XRT e NT, foram realizadas utilizando o software comercial Avizo v8.1.1 (ThermoFischer Scientific, com sede em Waltham/Massachusetts/EUA) e o programa de domínio público Image J (desenvolvido por National Institutes of Health, com sede em Bethesda/Maryland/EUA).

A metodologia utilizada para o processamento de imagens pode ser dividida em três etapas: i. *pré-processamento*, ii. *extração de informações quantitativas* e iii. *renderização da superfície dos volumes*. O pré-processamento consistiu na remoção de ruído das imagens brutas, obtidas por XRT e NT. Essa etapa foi realizada utilizando o filtro de desfocagem Gaussiana do programa Image J (Process > Filter > Gaussian Blur). A Figura 35 mostra o efeito desse filtro sobre uma das seções transversais obtidas por XRT.

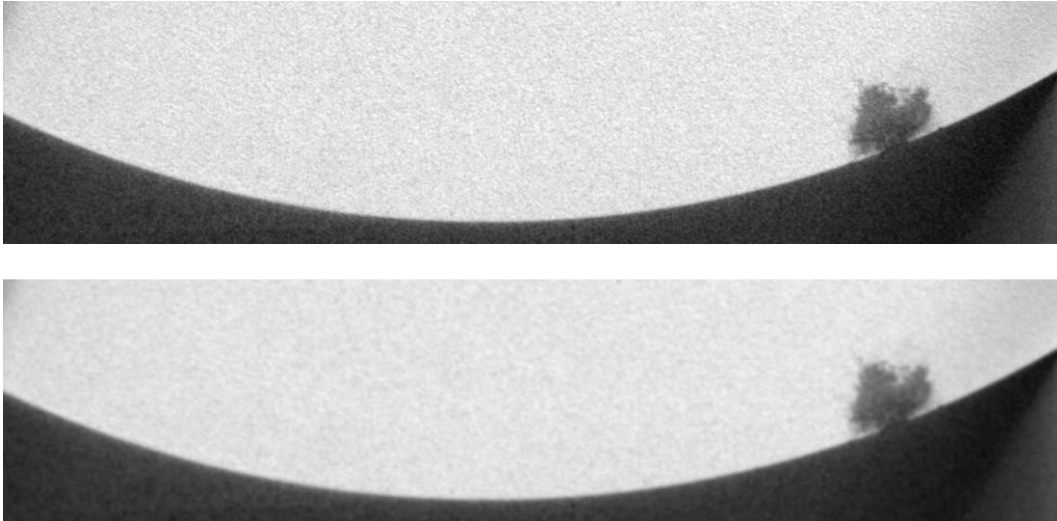


Figura 35. Seção transversal de tomografia de raios X, antes (acima) e após (abaixo) a remoção de ruído através do filtro de Desfocagem Gaussiana.

A etapa seguinte refere-se à visualização das seções transversais e longitudinais dos dados obtidos por XRT, bem como a extração de informações quantitativas a partir dessas imagens (ou seja, os valores de profundidade de pites). Para isso, foi utilizado novamente o programa Image J. A sequência de seções transversais de uma amostra é carregada no Image J (File > Open). A partir dessas imagens, obtêm-se a sequência de seções longitudinais utilizando a função Reslice (Image > Stacks > Reslice). As seções transversais e longitudinais dos dados de tomografia de nêutrons não foram apresentados neste trabalho, apenas as imagens 3D.

Para a visualização tridimensional da sequência de seções transversais de XRT e NT, optou-se por utilizar o software Avizo v8.1.1, pelo fato de permitir a renderização de imagens com melhor qualidade. Utilizou-se a função “*Isosurface*”, que cria uma superfície em torno de um volume (que corresponde à sequência de seções transversais empilhadas umas sobre as outras), com base em um *valor limite de nível de cinza*.

No caso da XRT, o *valor limite de nível de cinza* segmenta (ou divide) os pixels das imagens como sendo pertencentes a um dos dois grupos: (i) ao material (a amostra de aço) ou (ii) aos defeitos (pites e trincas) e ao “background” (plano de fundo da imagem). Níveis de cinza escuros foram classificados como defeitos e “background”; níveis de cinza claro, material. No caso de NT, o limite de nível de

cinza segmenta os pixels como sendo pertencentes ao material (níveis de cinza escuros) ou à região rica em hidrogênio (níveis de cinza claros).

A determinação dos limites de nível de cinza utilizados na segmentação dos volumes de XRT e NT baseou-se nos histogramas de suas respectivas imagens. Vale lembrar que um histograma se refere à distribuição da quantidade de pixels para cada nível de cinza. Para definir o valor limite foi utilizado o método de segmentação de Huang.

A Figura 36 mostra um histograma representativo dos dados obtidos por XRT, onde é possível constatar que os níveis de cinza variam entre 0 (preto) e 255 (branco). Isso era de se esperar já que as imagens possuem profundidade de 8-bits ($2^8 = 256$ cores). Observa-se, ainda, que a maioria dos pixels das imagens de XRT possuem níveis de cinza em torno de 230, com uma distribuição gaussiana. Os demais pixels exibem valores entre 0 e 90, com uma distribuição bimodal.

O valor de nível de cinza de 124 segmenta as imagens de XRT. Como pode ser observado na Figura 41. Imagens representativas de pites e trincas superficiais observados nas amostras da liga 13Cr-5Ni-4Mo-0,02C, após 504, 648 e 730 h de teste de EAC na presença de sulfeto. As imagens foram obtidas com uma câmera acoplada à uma lupa estereoscópica, com aumento de 10x. Em cada uma das imagens, a profundidade de pite está indicada no canto inferior direito; e no canto superior esquerdo, a identificação da amostra e do pite.

, pixels com valores inferiores ou iguais a 124 correspondem aos defeitos e ao “background”; enquanto os pixels com valores superiores a 124, ao aço (Figura 37).

Já com relação aos dados de NT, utilizou-se o valor limite de nível de cinza de 88 para a segmentação do material (níveis de cinza ≤ 88) e das regiões ricas em hidrogênio (níveis de cinza > 88). A Figura 38 mostra um histograma representativo dos dados obtidos por NT.

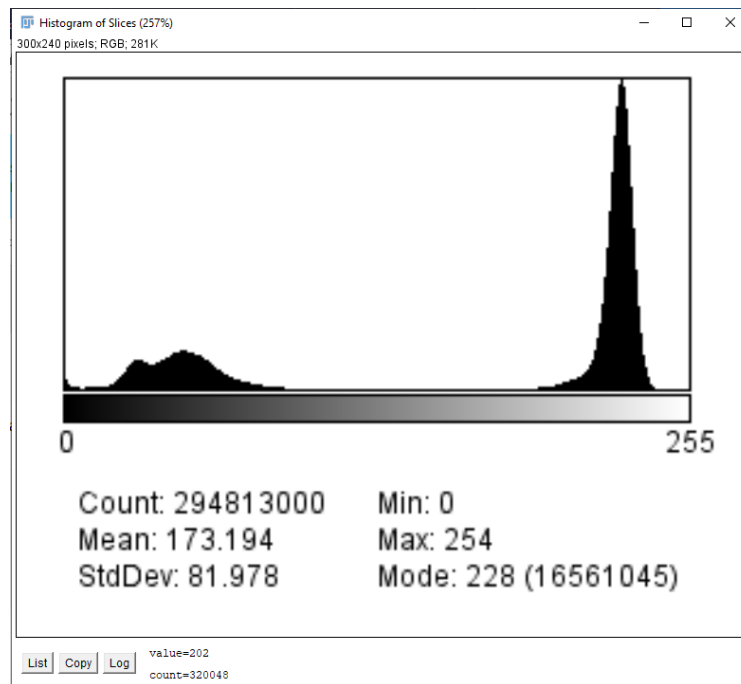


Figura 36. Imagem da janela do programa Image J, mostrando um histograma representativo dos dados de tomografia de raios X.

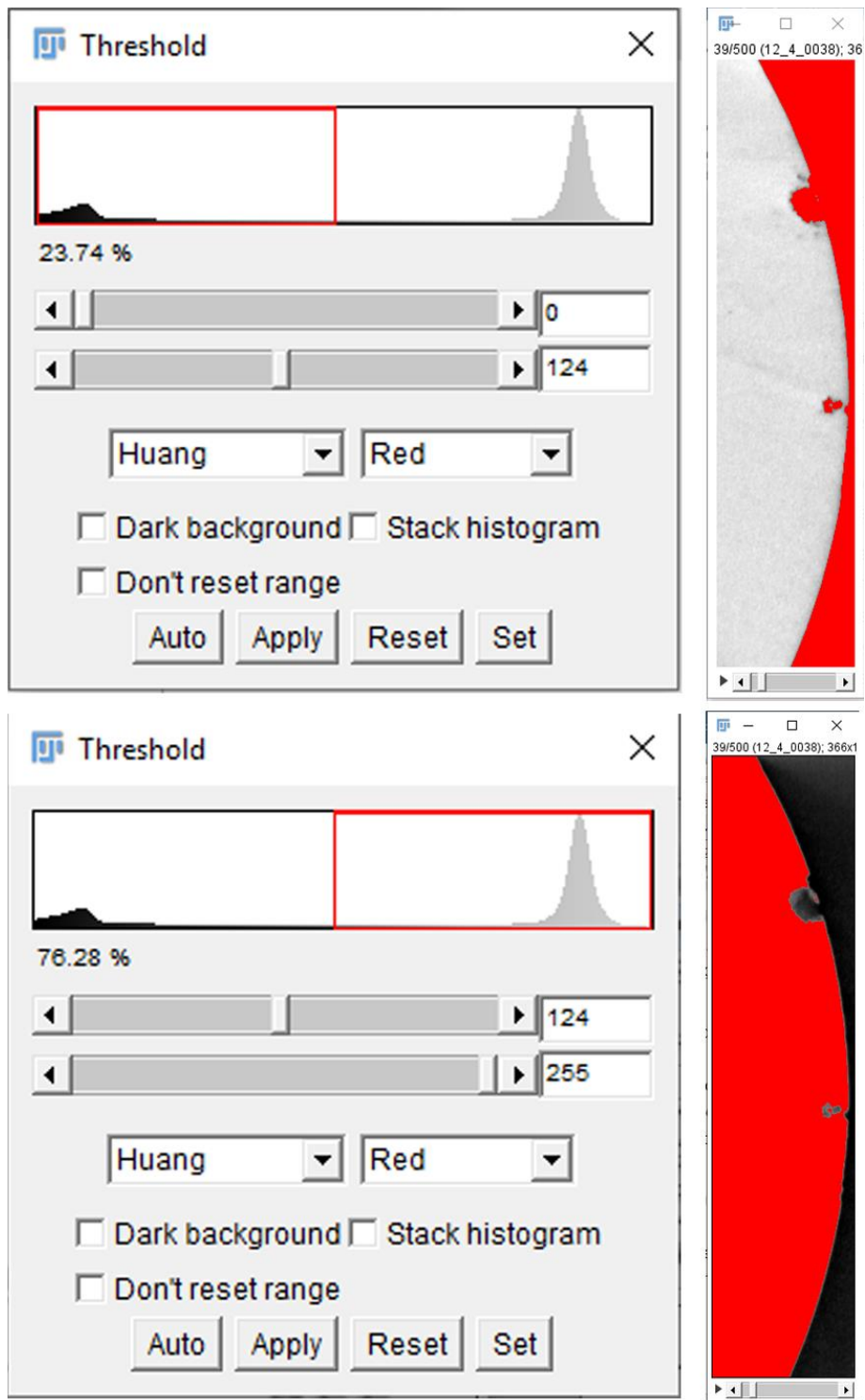


Figura 37. Imagens das janelas do programa Image J, mostrando a seleção dos pixels com valores de níveis de cinza que pertencem (acima) ao “background” / defeitos e (abaixo) ao material.

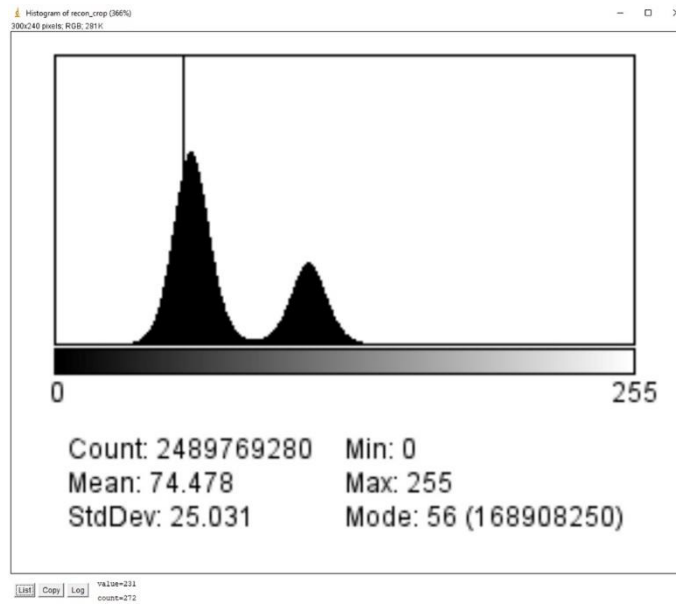


Figura 38. Imagem da janela do programa Image J, mostrando um histograma representativo dos dados de tomografia de nêutrons.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A susceptibilidade ao *trincamento assistido pelo meio* (EAC) na presença de H₂S, bem como a evolução de danos microestruturais (pites e trincas), foram avaliados em uma liga supermartensítica 13Cr-5Ni-4Mo-0,02C (porcentagem em massa). Os testes de EAC foram realizados em Solução C modificada da norma NACE TM0177-2016 – Método A [1], que simula as condições encontradas em reservatórios. Trata-se de uma solução constituída de 0,4 g/L de acetato de sódio, 120.000 ppm de Cl⁻ e pH de 4.9 ± 0,1 ajustado com ácido acético.

5.1. Avaliação das amostras por métodos convencionais

As Figuras 39-41 mostram imagens representativas de pites e trincas que foram registradas na superfície dos corpos de prova, utilizando uma câmera acoplada a uma lupa estereoscópica com aumento de 10x. No canto inferior direito de cada imagem está indicado o valor medido de profundidade do pite, por meio de um micrômetro acoplado a um microscópio de luz visível. No canto superior esquerdo de cada uma das imagens consta a identificação da amostra. A identificação é composta por dois números. O primeiro número refere-se à amostra, variando entre 3 e 12; o segundo número, à região extraída dessa amostra. Cada região extraída de uma amostra tinha, no mínimo, um pite e/trinca. Por exemplo, quatro regiões foram extraídas da amostra 12. Assim, as imagens foram identificadas como 12.1, 12.2, 12.3 e 12.4.

A Tabela 5 apresenta uma compilação dos principais dados e observações das amostras submetidas aos testes de EAC. Essa tabela também mostra os valores médio e máximo de profundidade de pites (d_{medio} e d_{max} , respectivamente) de uma mesma amostra. Um gráfico com os valores de d_{medio} e d_{max} , em função do tempo de teste, está mostrado na Figura 42.

Das dez amostras submetidas ao teste de EAC, três romperam-se antes de concluir o tempo de ensaio estipulado. Estas amostras são 10, 9 e 5 e o tempo de ensaio estipulado era de 216, 288 e 576 horas, respectivamente, que é também correspondente ao “*time to failure*” (TTF).

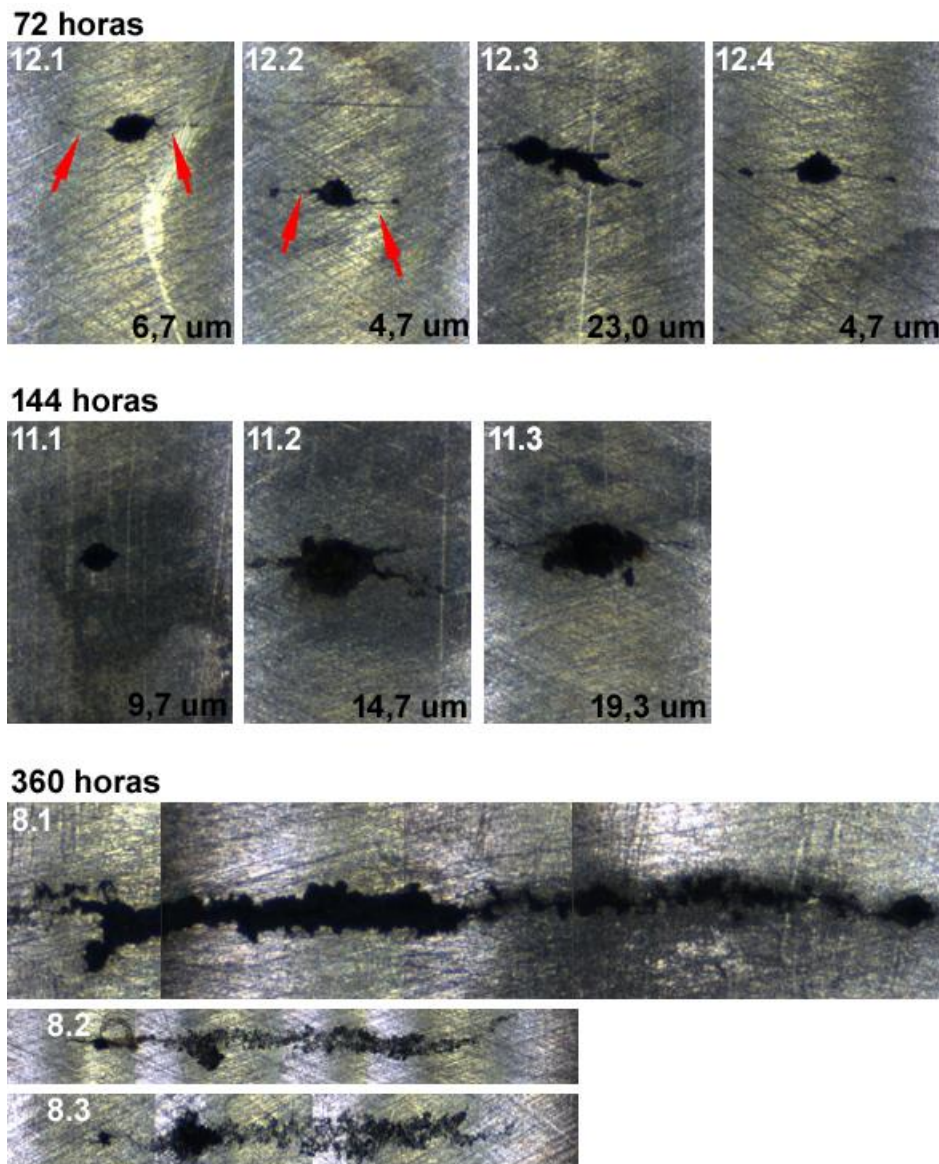
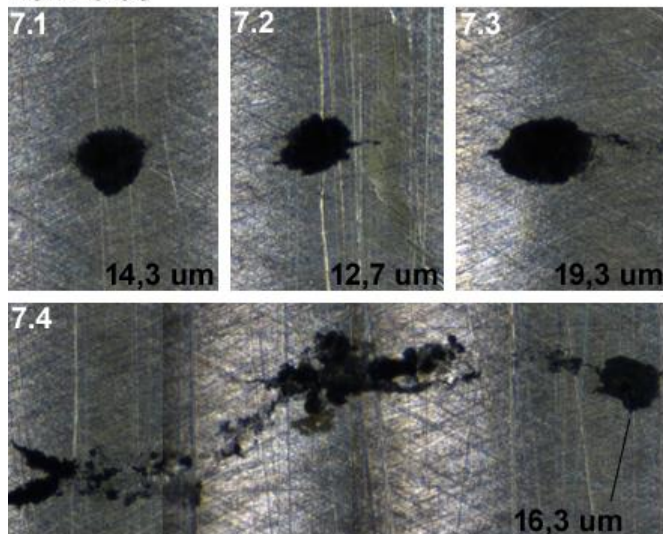


Figura 39. Imagens representativas de pites e trincas superficiais observados nas amostras da liga 13Cr-5Ni-4Mo-0,02C, após 72, 144 e 360 h de teste de EAC na presença de sulfeto. As imagens foram obtidas com uma câmera acoplada à uma lupa estereoscópica, com aumento de 10x. Em cada uma das imagens, a profundidade de pite está indicada no canto inferior direito; e no canto superior esquerdo, a identificação da amostra e do pite.

432 horas



504 horas

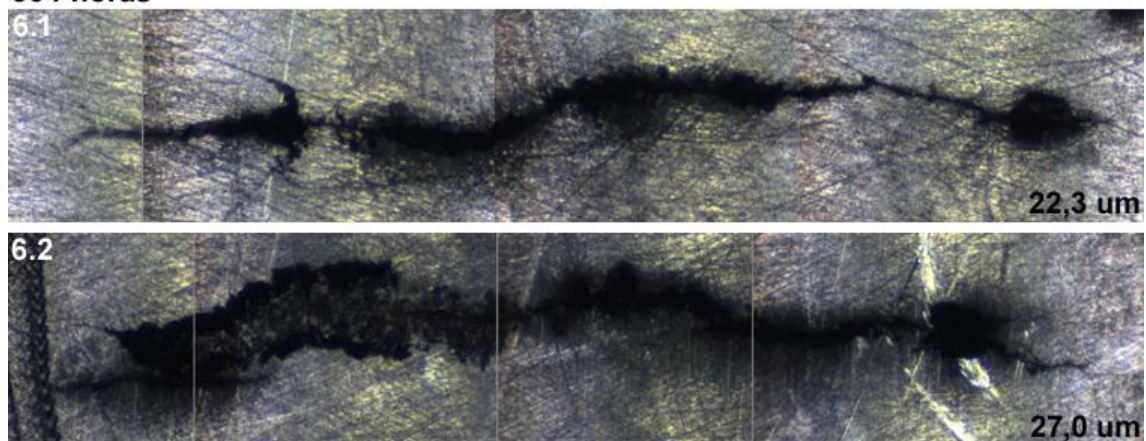
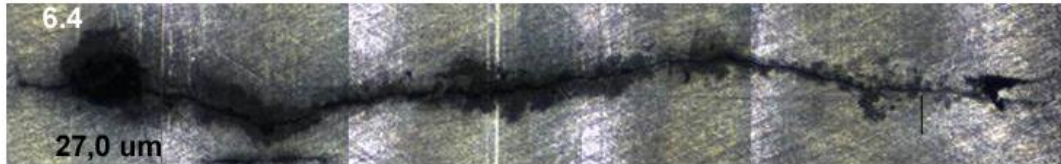
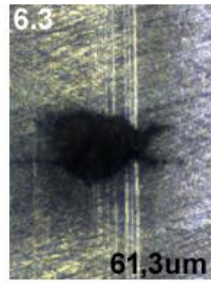
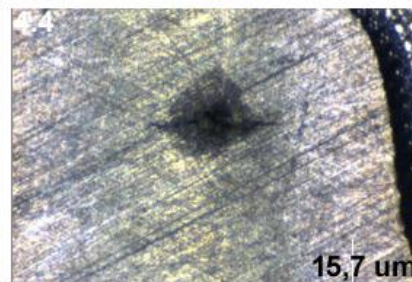
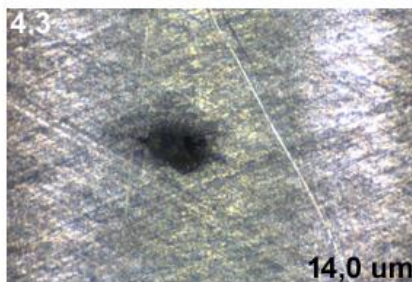
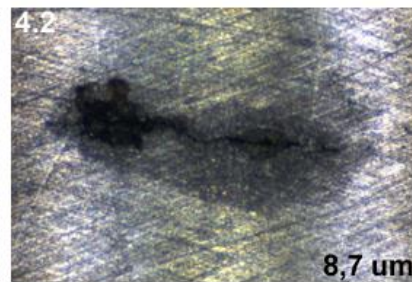
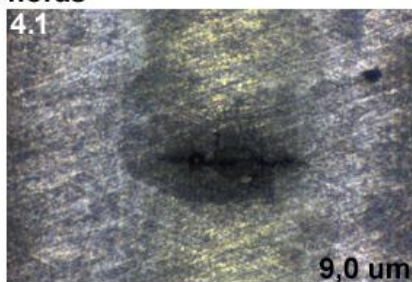


Figura 40. Imagens representativas de pites e trincas superficiais observados nas amostras da liga 13Cr-5Ni-4Mo-0,02C, após 432 e 504 h de teste de EAC na presença de sulfeto. As imagens foram obtidas com uma câmera acoplada à uma lupa estereoscópica, com aumento de 10x. Em cada uma das imagens, a profundidade de pite está indicada no canto inferior direito; e no canto superior esquerdo, a identificação da amostra e do pite.

504 horas



648 horas



720 horas

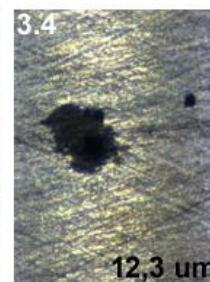
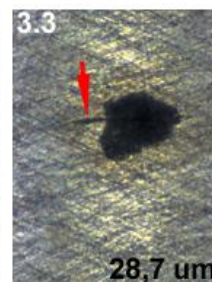
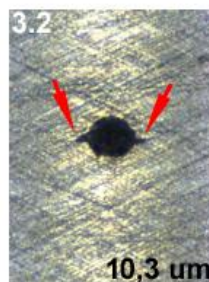
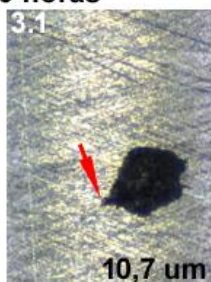


Figura 41. Imagens representativas de pites e trincas superficiais observados nas amostras da liga 13Cr-5Ni-4Mo-0,02C, após 504, 648 e 730 h de teste de EAC na presença de sulfeto. As imagens foram obtidas com uma câmera acoplada à uma lupa estereoscópica, com aumento de 10x. Em cada uma das imagens, a profundidade de pite está indicada no canto inferior direito; e no canto superior esquerdo, a identificação da amostra e do pite.

Tabela 5. Compilação dos resultados dos ensaios TM0177-2016 – Método A em amostras de uma liga 13Cr-5Ni-4Mo-0,02C (%m). A avaliação das amostras foi realizada utilizando métodos convencionais adotados pela VSB.

ID Amostra	ID Amostra.Região	d_{medio} [μm]	d_{max} [μm]	Observações
12	12.1, 12.2, 12.3, 12.4	9,8	23,0	Pites, trincas pequenas
11	11.1, 11.2, 11.3	14,6	19,3	Pites, trincas pequenas
10	-	-	-	Ruptura
9	-	-	-	Ruptura
8	8.1, 8.2, 8.3	16,1	-	Pites, trincas grandes
7	7.1, 7.2, 7.3, 7.4	15,7	19,3	Pites, trincas pequenas e grandes
6	6.1, 6.2, 6.3, 6.4	39,0	61,3	Pites, trincas pequenas e grandes
5	-	-	-	Ruptura
4	4.1, 4.2, 4.3, 4.4	11,9	15,7	Pites, trincas pequenas e grandes
3	3.1, 3.2, 3.3, 3.4	15,5	28,7	Pites, trincas (?)

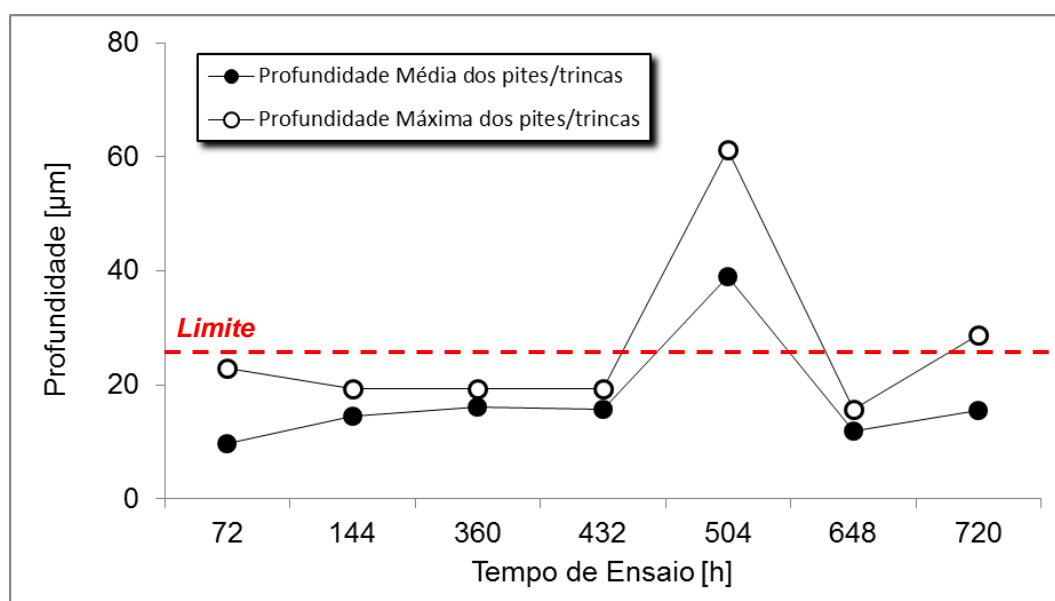


Figura 42. Perfil de profundidade de pites, em função de tempo de teste de EAC na presença de sulfeto, para a liga 13Cr-5Ni-4Mo com 0,02% m de carbono. As amostras foram avaliadas utilizando métodos convencionais. O limite usualmente adotada para avaliar a resistência de aços à corrosão é de 25 μm (indicado por uma linha vermelha).

O CP submetido a 72 h de teste de EAC (amostra 12), exibido na Figura 39 **Erro! fonte de referência não encontrada.**, possui poucos pites em sua superfície e com profundidade de 6,7, 4,7, 23,0 e 4,7 μm . Com base nas fotografias, observa-se a presença de trincas superficiais a partir de cada um desses pites, sempre no sentido perpendicular ao carregamento (setas vermelhas na Figura 39). Porém, não se pode afirmar o local de surgimento destas trincas com base nestas imagens.

Um comportamento similar foi observado na amostra após 144 h (amostra 11), como pode ser observado na Figura 39. Os pites 11.2 e 11.3 estão associados a trincas superficiais; e os valores de profundidade aumentaram com relação à amostra anterior, mas ainda são inferiores à 25 μm . Não se pode afirmar que houve o surgimento de trincas associadas ao pite 11.1. Após 360, 432, 504, e 648 h de teste (amostras 8, 7, 6 e 4, respectivamente), os CPs apresentaram trincas muito maiores que as observadas nas amostras de 72 e 144 h (amostras 11 e 12, respectivamente).

Um comportamento diferente pode ser visto no CP após 720 h (amostra 3). A partir das fotografias exibidas na Figura 41, não é possível afirmar se houve o surgimento de trincas a partir dos pites (setas vermelhas indicadas na Figura 41). A interpretação dessas fotografias é difícil, uma vez que as possíveis trincas podem ser confundidas com riscos mais profundos que resultaram da preparação de amostras para os testes de EAC. Apenas um dos quatro pites da amostra 3 possui profundidade pouco superior à 25 μm (28,7 μm); porém, d_{medio} é de apenas 15,5 μm .

Em resumo, das dez amostras avaliadas pela norma NACE TM0177-2016 – Método A, três romperam-se, seis apresentaram trincas superficiais e não se pode fazer uma análise adequada de uma amostra (amostra 3) pelo fato de não haver evidências suficientes para a sua aprovação ou reprovação. Portanto, com base em análises visuais utilizando uma lupa estereoscópica com aumento de 10x, pode-se afirmar que a liga 13Cr-5Ni-4Mo-0,02C falhou ao teste de trincamento assistido pelo meio na presença de H_2S , em condições similares às encontradas em reservatórios de óleo. Com base nos valores de profundidade de pites medidos com o auxílio de um microscópio (Figura 42), pode-se afirmar que: (i) nove das dez amostras possuíam $d_{\text{medio}} < 25 \mu\text{m}$ e (ii) oito das dez

amostras apresentaram valores de profundidade máxima $d_{max} < 25 \mu\text{m}$. Nenhuma tendência de crescimento de pites como função do tempo de teste foi constatada (Figura 42). Se fosse adotado o valor limite de profundidade de pite médio de $25 \mu\text{m}$ como variável de aprovação do material, a liga 13Cr-5Ni-4Mo-0,02 poderia ser exposta às condições de meio e carregamento avaliadas.

As Figuras 43-45 mostram imagens de SEM das superfícies de fratura das amostras 10, 9 e 5, que romperam em tempos anteriores à 216, 288 e 576 h, respectivamente. Nota-se um comportamento predominantemente frágil em todas as amostras, sendo verificadas a presença de marcas de clivagem e trincas. Não foi observada uma deformação plástica significativa.

Macroscopicamente, as superfícies de fratura apresentam uma zona radial com a presença de marcas de rio, que direcionam para local de iniciação e propagação da trinca (indicadas por setas brancas nas Figuras 43-45), que se originaram a partir da ocorrência de corrosão local por pite, evoluindo para completa separação do corpo de prova.

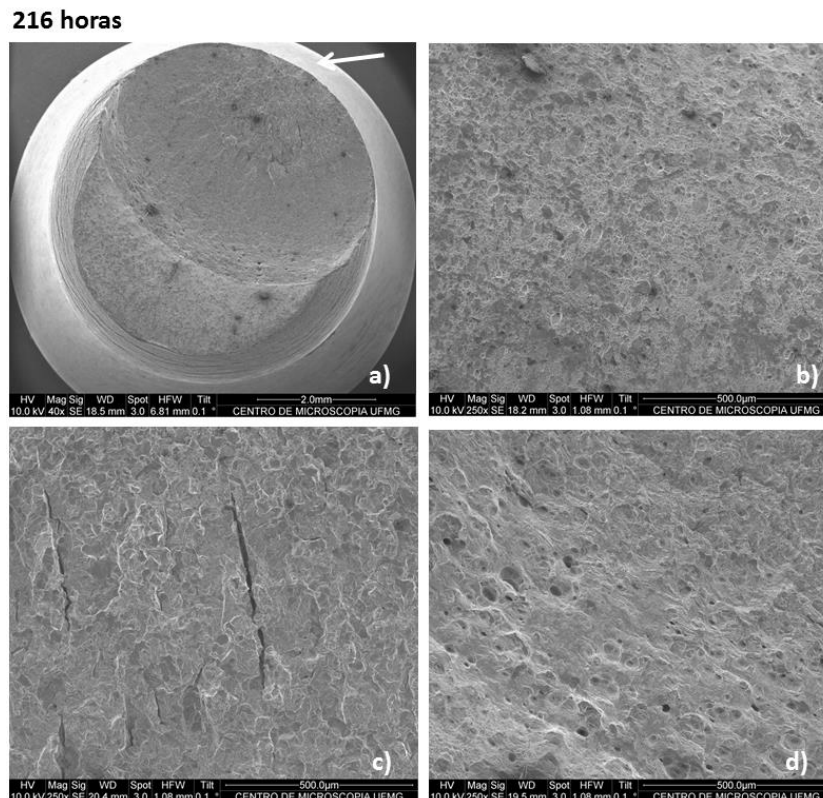


Figura 43. Imagem de SEM da superfícies de fratura da amostra que se rompeu antes do tempo estipulado de 216 h. A seta indica o local de iniciação da trinca.

288 horas

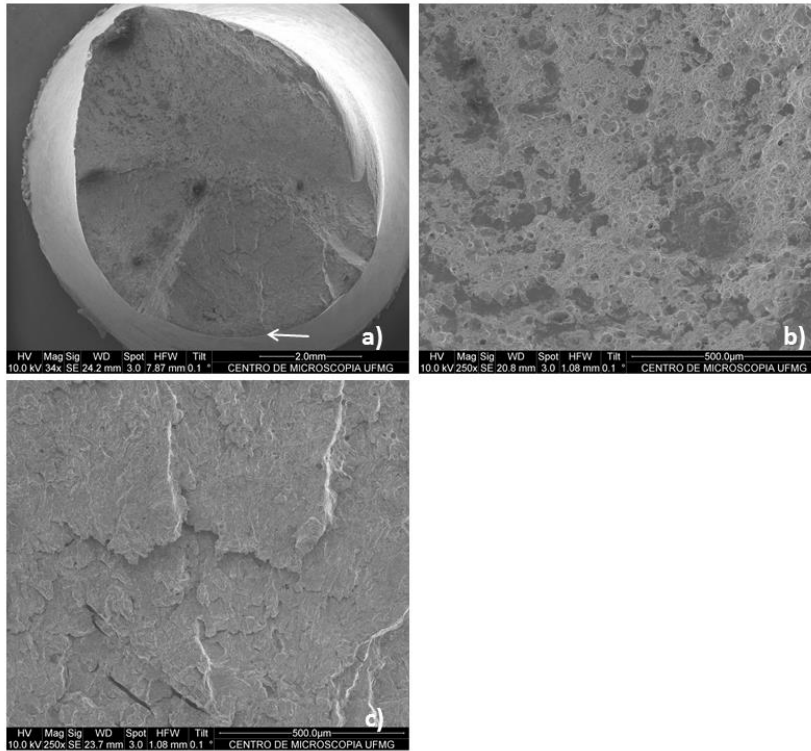


Figura 44. Imagem de SEM da superfícies de fratura da amostra que se rompeu antes do tempo estipulado de 288 h. A seta indica o local de iniciação da trinca.

576 horas

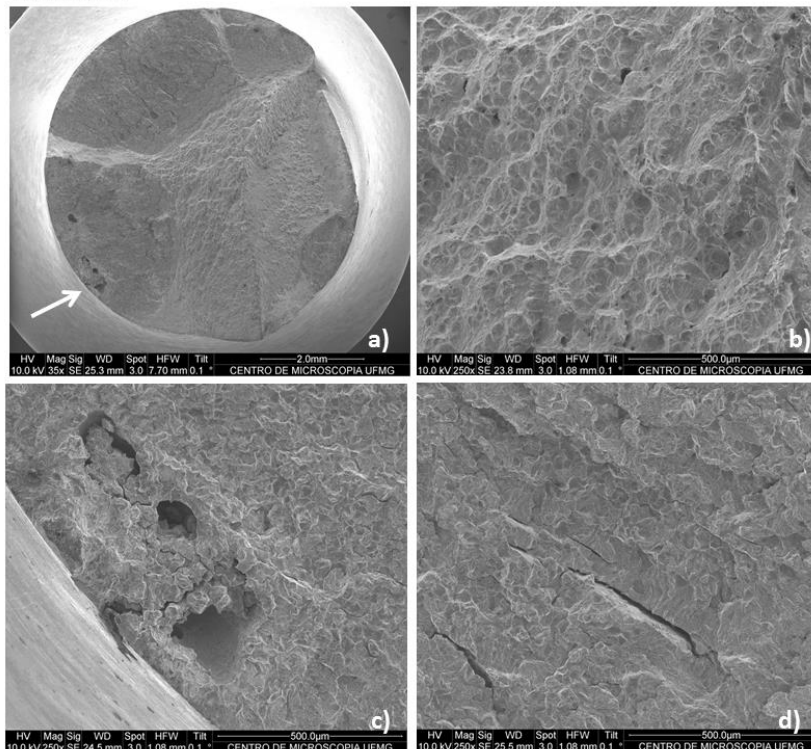


Figura 45. Imagem de SEM da superfícies de fratura da amostra que se rompeu antes do tempo estipulado de 576 h. A seta indica o local de iniciação da trinca.

5.2. Avaliação das amostras por tomografia de raios X

Dos 10 corpos de prova expostos a diferentes tempos de exposição aos testes de EAC (amostras 3 a 12), 16 regiões foram extraídas pelo fato de apresentarem mais de um pite ou trinca. Nove dessas 16 regiões foram avaliadas utilizando tomografia de raios X. Porém, algumas vezes, em uma mesma região analisada por XRT, a técnica revelou outro(s) pite(s) e/ou trinca(s). A Tabela 6 lista as regiões das amostras analisadas por XRT e o número de defeitos detectados e analisados.

Tabela 6. Regiões de amostras analisadas por XRT e número de pites e/ou trincas detectados.

T [h]	ID Amostra.Região	Nº pites	Figuras
72	12.1	2	44, 45, 54
	12.3	2	46, 47, 54
	12.4	3	48 – 51, 54
144	11.1	1	52, 53, 54
360	8.3	1	55 – 57
432	7.3	2	58 – 61
504	6.3	1	62 – 65
	6.4	4	66, 67
648	4.1	1	68, 69

As Figuras 46 – 52 mostram imagens da amostra submetida a 72 h de teste (amostra 12) obtidos por XRT, bem como seções transversais e longitudinais dos volumes de tomografia. As Figuras 46 e 47 são referentes à região 1 da amostra 12, identificada como 12.1; as Figuras 48 e 49, referentes à 12.3; as Figuras 50 – 52, referentes à 12.4.

Após 72 h de teste de EAC, observa-se uma relativamente *baixa densidade de pites* em todas as regiões analisadas da amostra 12 (Figuras 46(a), 48(a), 50(a)). Constata-se, ainda, o surgimento de trincas sempre associado aos pites.

Portanto, pode-se afirmar que a *transição pite-trinca* de fato ocorreu antes de 72 h de teste. A partir das Figuras 46(c), 47(c) e 49(c), é possível identificar os locais de surgimento de trincas. Esses locais são, predominantemente, nos *ombros dos pites* (regiões próximas à abertura/boca dos pites). Os valores de profundidade de pites (d) medidos variaram entre 26 μm e 30 μm ; esse valor será discutido mais adiante.

Outras características físicas foram detectadas nas imagens de XRT e estão indicadas nas Figuras 46(c), 47(c) e 49(c). A presença de *colônias de trincas* em regiões à frente dos pites foi detectada. O material que circunda essas trincas trata-se de um *produto de corrosão* ($\text{M}_x(\text{O},\text{OH})_y$). O nível de cinza do produto de corrosão é intermediário aos níveis de cinza do aço (nível de cinza claro) e dos defeitos (cinza escuro e preto). As regiões constituídas pelo produto de corrosão são extensas, quando comparadas às profundidades dos pites, podendo atingir até 8x o valor da profundidade dos pites. Na Figura 53 estão indicados os valores de profundidade de produto de corrosão dos sete pites/trincas da amostra 12.

As Figuras 48(c), 49(c), 48(c), 51(c) e 52(c) revelam o surgimento de *trincas mais finas*, com comprimento de dezenas de micrometros, em regiões à frente aos produtos de corrosão. Finalmente, verifica-se a *coalescência* entre três regiões distintas que possuem alta densidade de trincas associadas a produtos de corrosão, indicadas em vermelho na Figura 52(c).

Após 144 h de teste (amostra 11), as imagens de XRT exibidas na Figura 54 revelam características similares às observadas na amostra 12, que incluem: (i) pite com profundidade de $\sim 26 \mu\text{m}$, (ii) ocorrência de transição pite-trinca, (iii) região de produto de corrosão à frente do pite e (iv) presença de trinca fina à frente do produto de corrosão. Entretanto, constatou-se uma diferença com relação à amostra submetida a 72 h de teste. Com base na Figura 55, que exhibe seções transversais do pite-trinca 1 da amostra 11, pode-se afirmar que a profundidade de $\text{M}_x(\text{O},\text{OH})_y$ é de $\sim 285 \mu\text{m}$, quase 50% maior que os valores medidos para os pites/trincas da amostra 12.

A Figura 56 exhibe uma compilação de seções longitudinais de pites-trincas das amostras 12 e 11 e os valores de profundidade de pites correspondentes. Os valores de " d " variam entre 24 μm e 30 μm . Porém, deve-se enfatizar que a

incerteza da medida de “*d*” corresponde, no mínimo, ao tamanho de pixel de cada uma das imagens. Como na técnica de XRT laboratorial, o tamanho do pixel de uma imagem depende da largura da amostra analisada, podendo variar entre 1,75 μm e 3,12 μm .

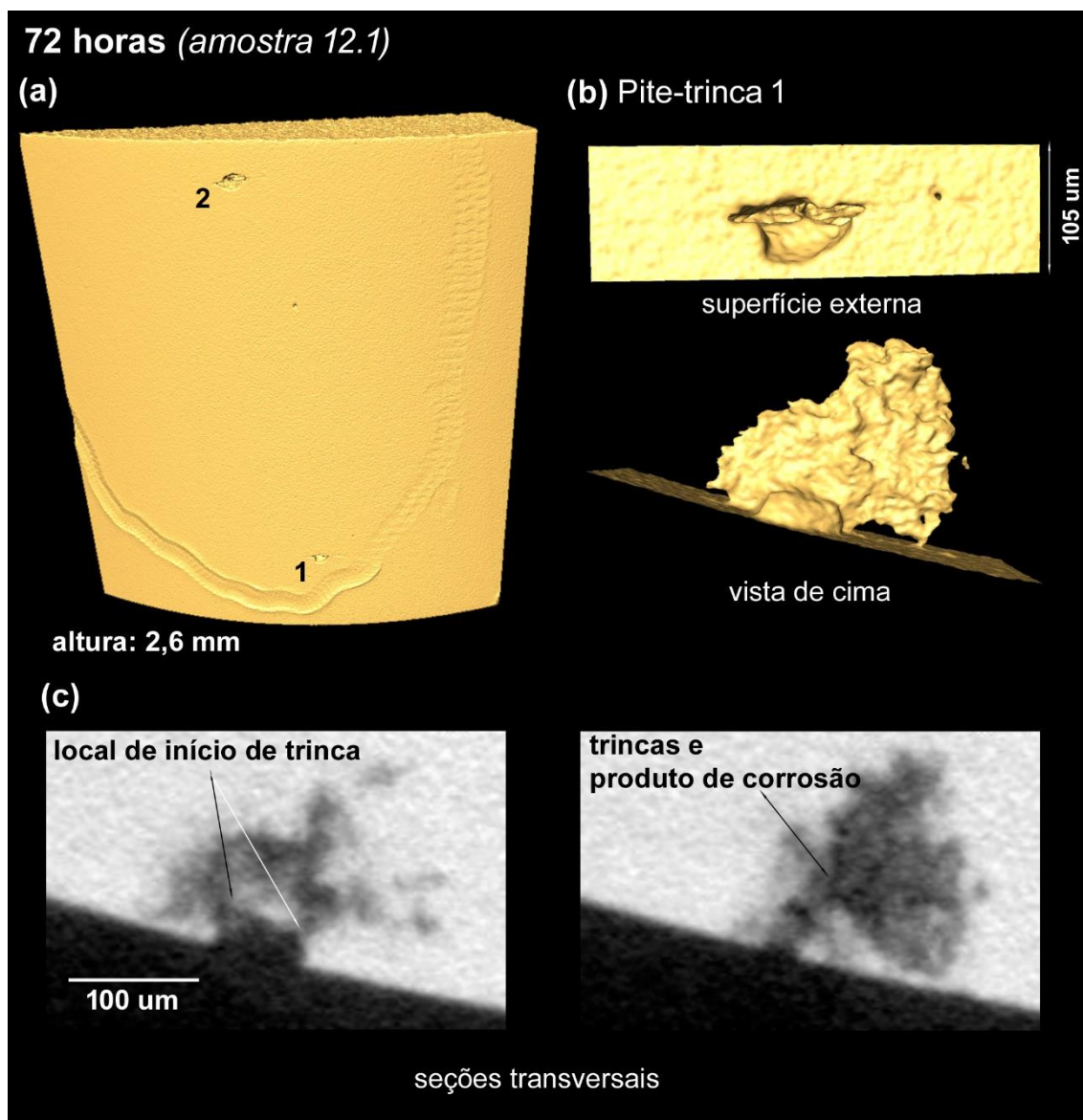
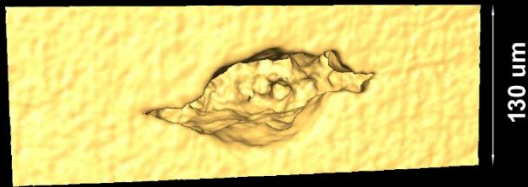


Figura 46. Imagens de XRT da amostra 12.1 e do pite-trinca 1.

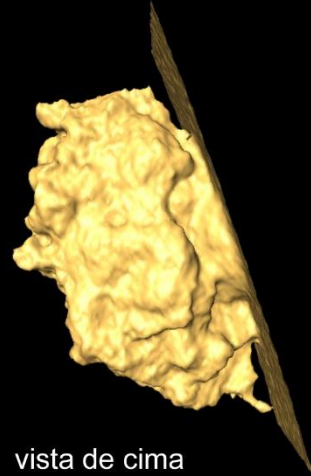
72 horas (amostra 12.1)

(a) Pite-trinca 2



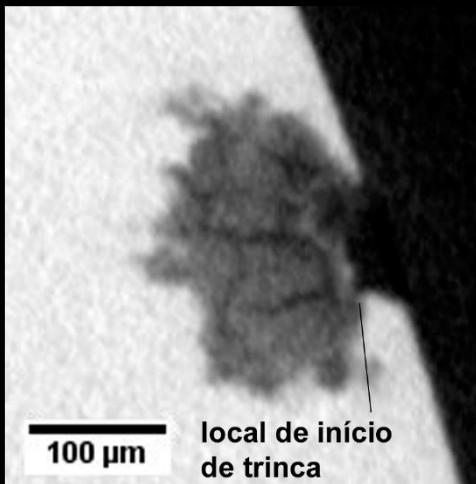
superfície externa

(b)

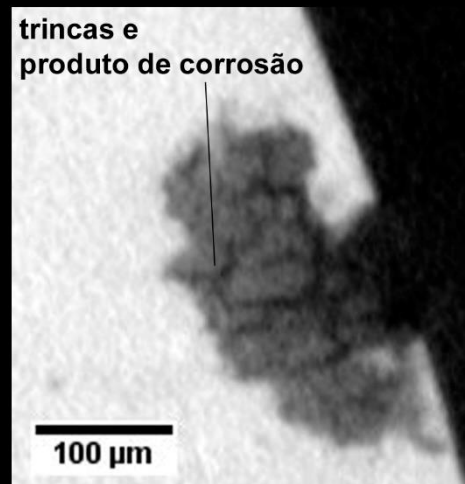


vista de cima

(c)



local de início
de trinca



trincas e
produto de corrosão

seções transversais

Figura 47. Imagens de XRT do pite-trinca 2 da amostra 12.1.

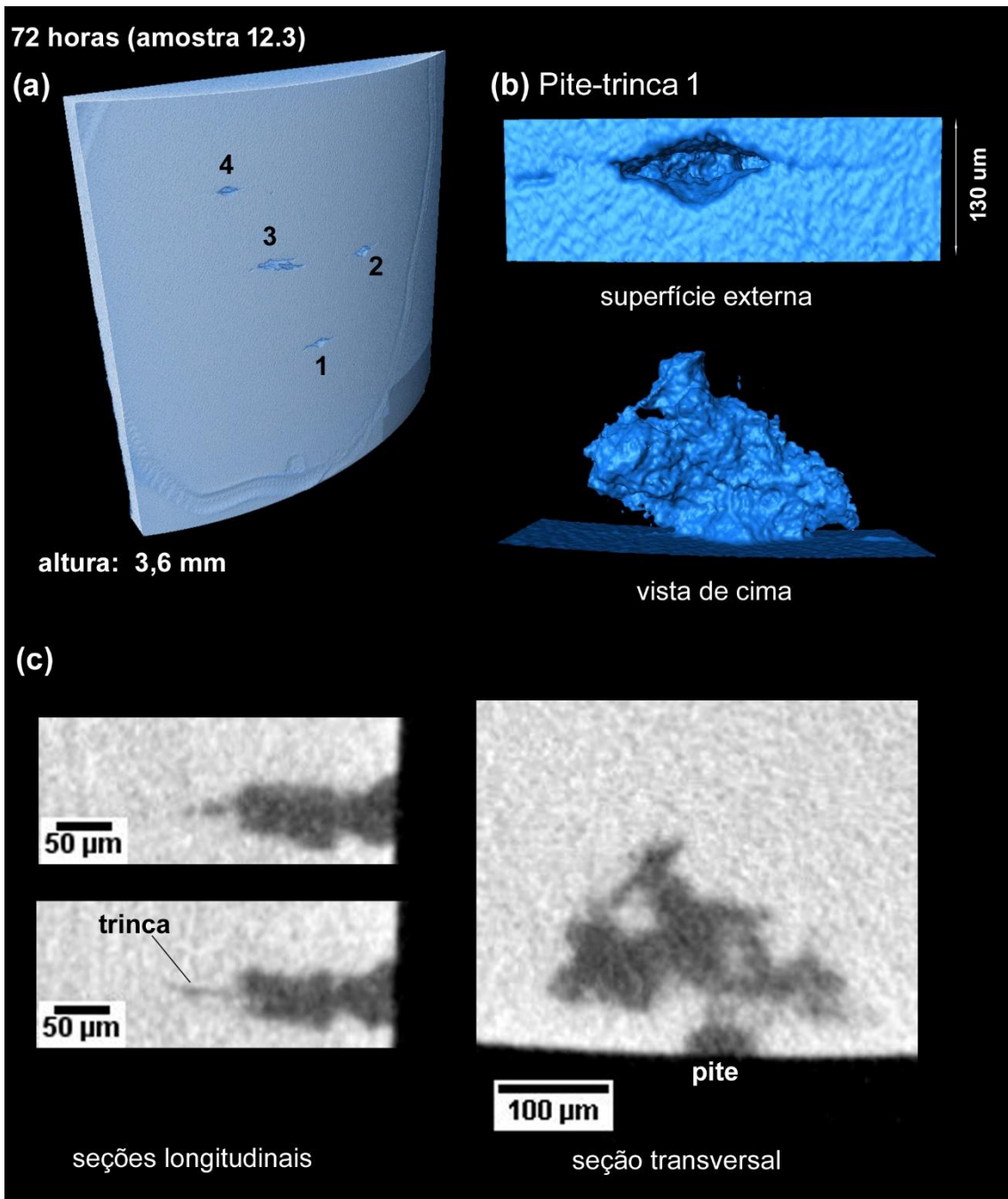
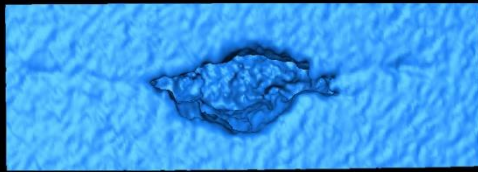


Figura 48. Imagens de XRT da amostra 12.3 e do pite-trinca 1.

72 horas (amostra 12.3)

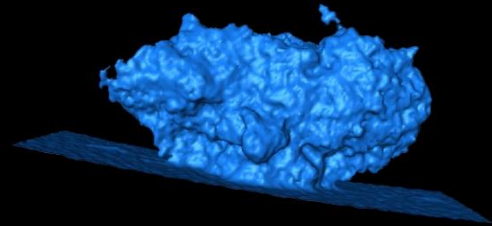
(a) Pite-trinca 2



140 μm

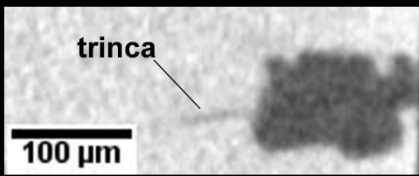
superfície externa

(b)

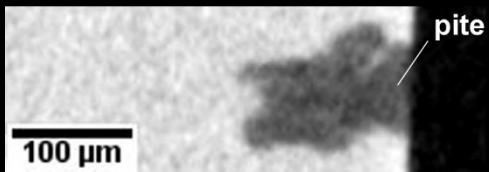


vista de cima

(c)

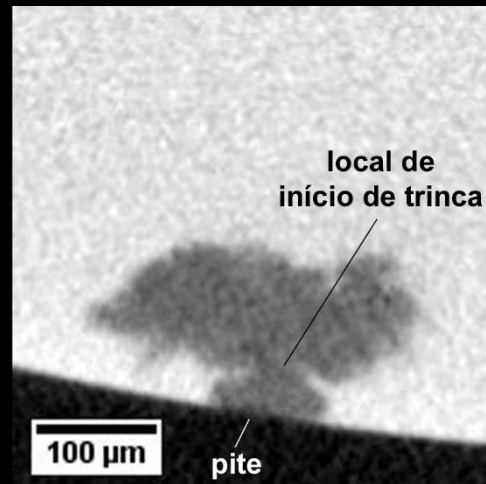


trinca



pite

seções longitudinais



local de início de trinca

pite

seção transversal

Figura 49. Imagens de XRT do pite-trinca 2 da amostra 12.3.

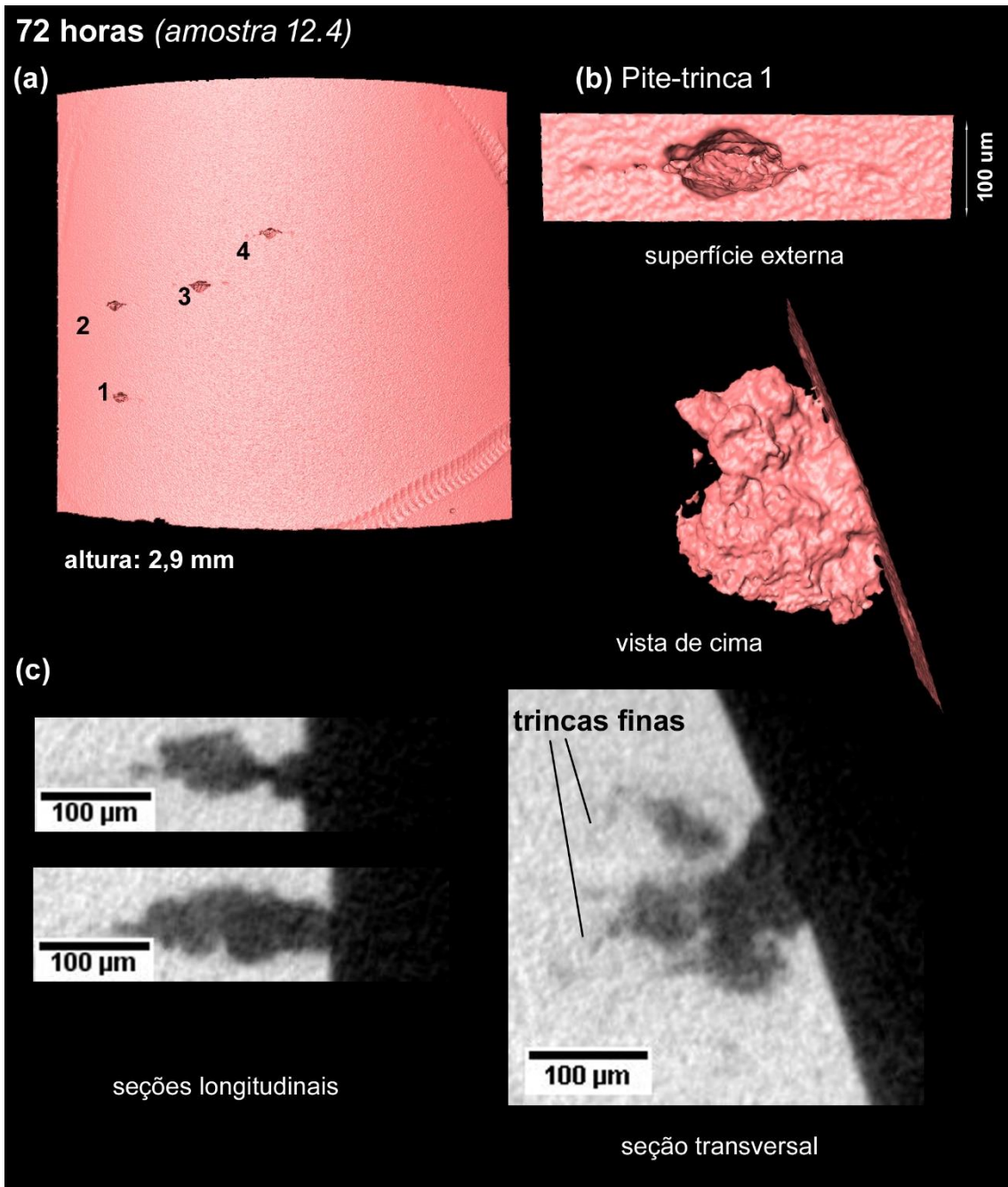


Figura 50. Imagens de XRT da amostra 12.4 e do pite-trinca 1.

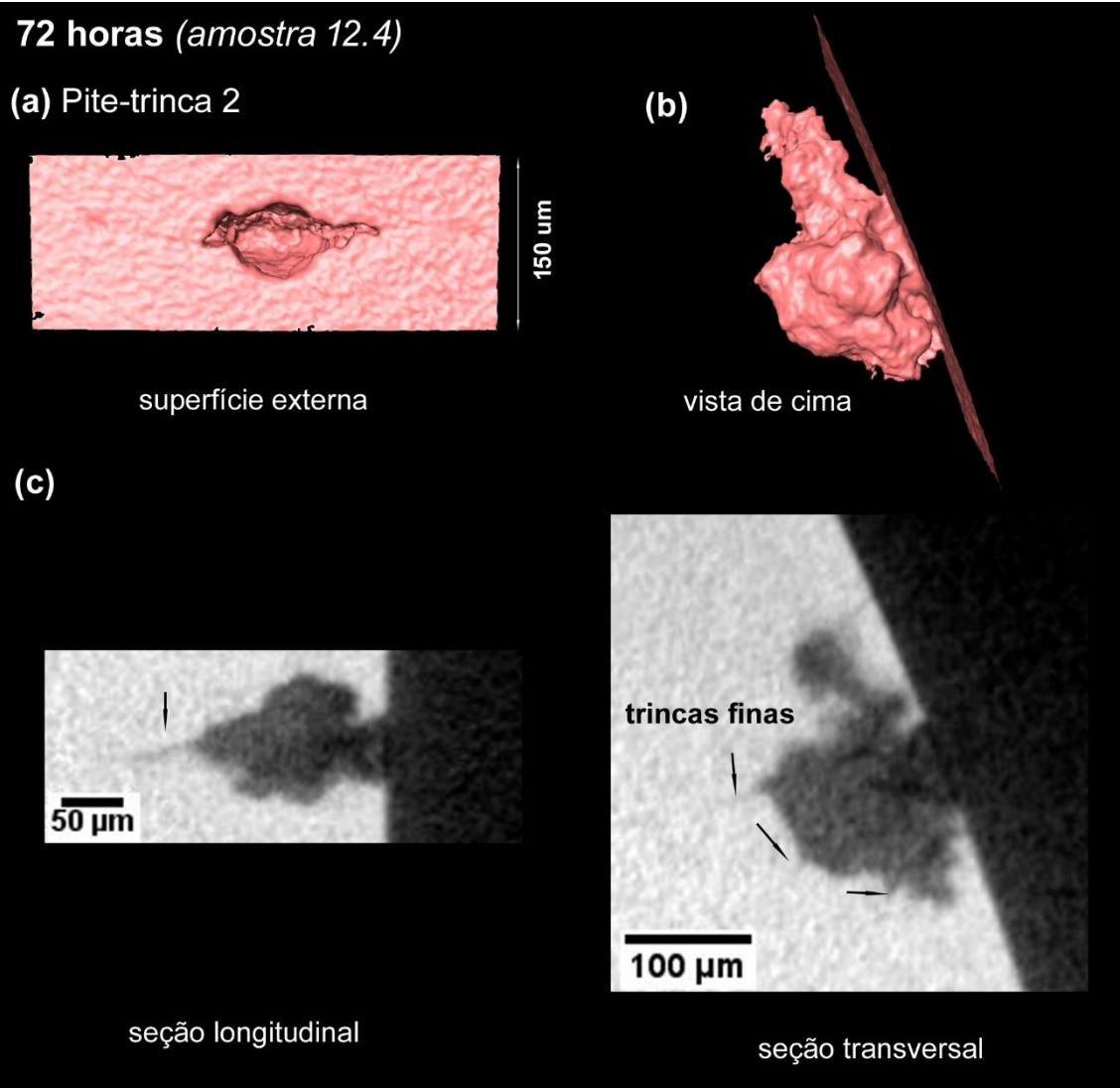
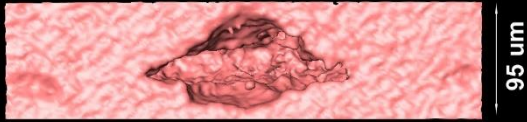


Figura 51. Imagens de XRT do pite-trinca 2 da amostra 12.4

72 horas (amostra 12.4)

(a) Pite-trinca 3



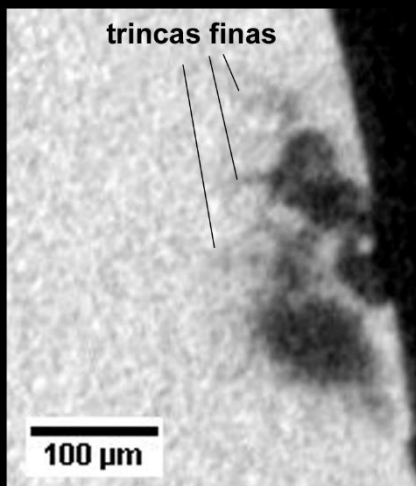
superfície externa

(b)



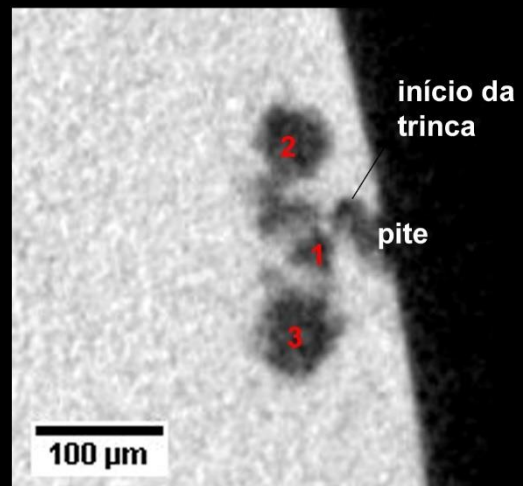
vista de cima

(c)



trincas finas

100 μm



início da trinca

pite

100 μm

seções transversais

Figura 52. Imagens de XRT do pite-trinca 3 da amostra 12.4.

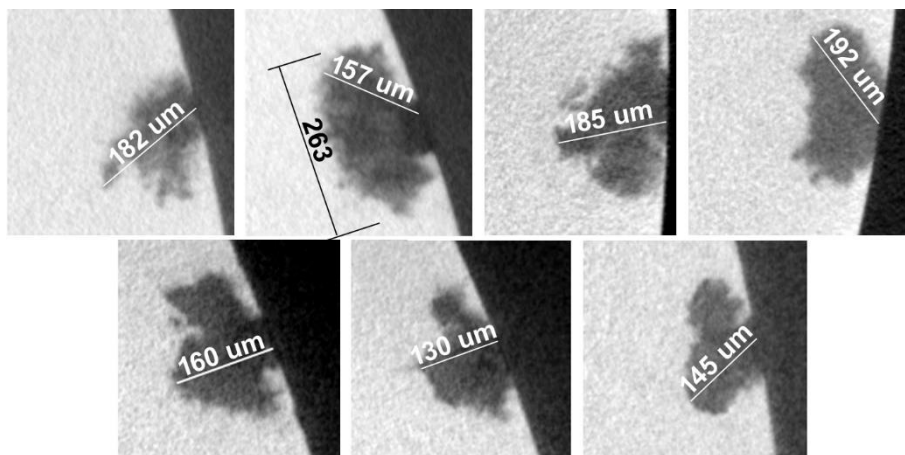


Figura 53. Tamanho do produto de corrosão em todos os pites/trincas da amostra 12.

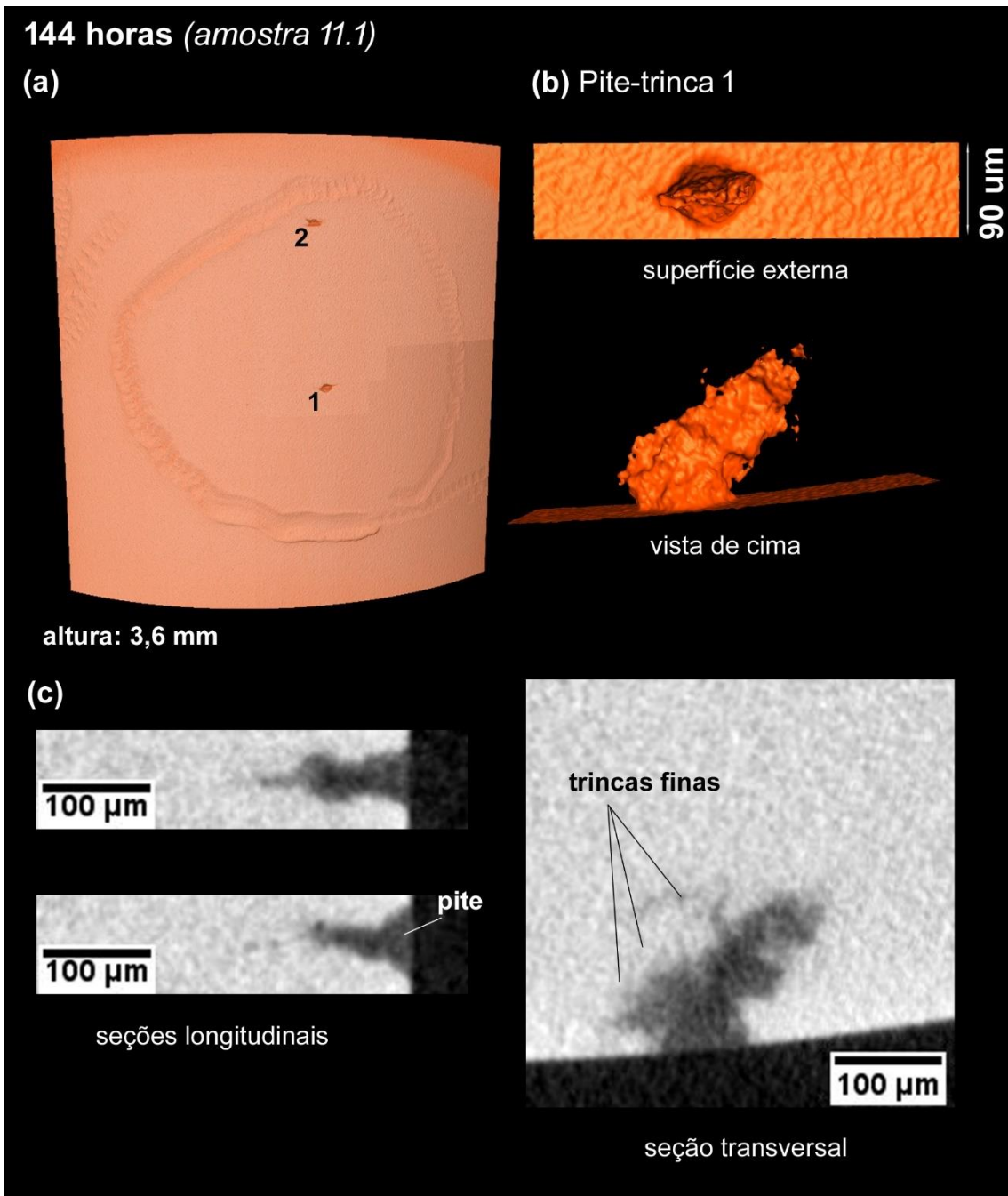


Figura 54. Imagens de XRT da amostra 11.1 e pite-trinca 1.

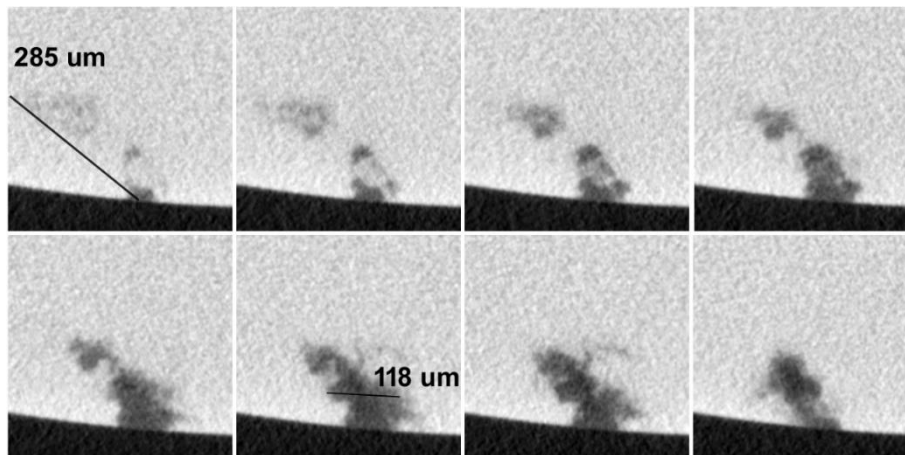


Figura 55. Sequência de seções transversais obtidas por XRT referente ao pite-trinca 1 da amostra 11.1. O tamanho da região de produto de corrosão está indicado.

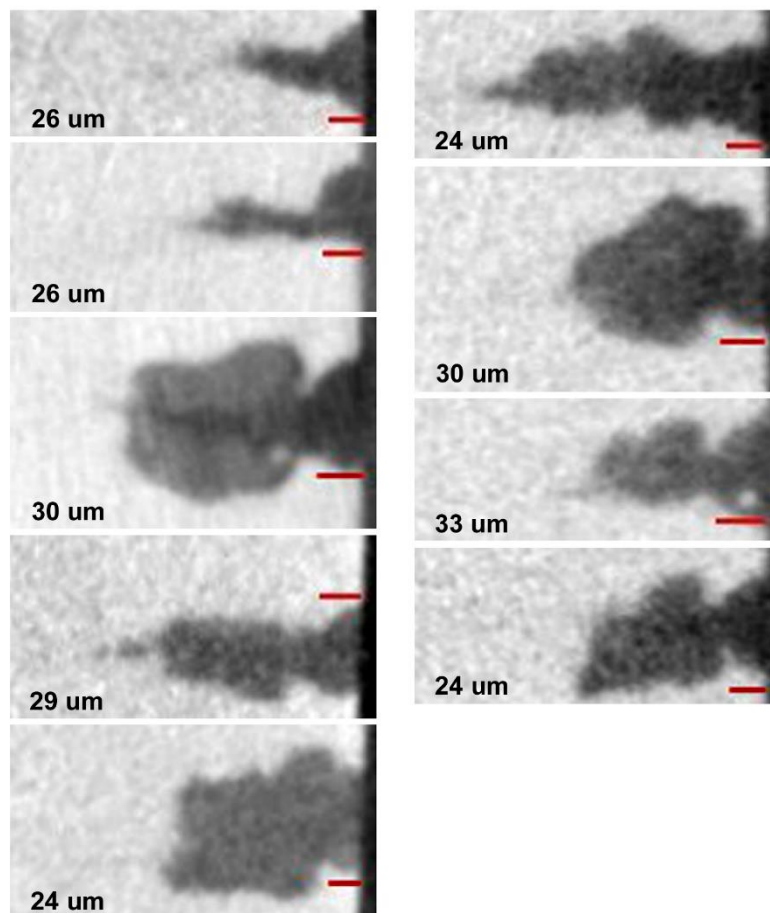


Figura 56. Seções longitudinais de pites-trincas das amostras 12 e 11 (72 e 144 h, respectivamente) e os valores de profundidade de pites correspondentes. A primeira imagem refere-se ao pite-trinca 1 observado na amostra 11.1 e as demais imagens aos pites-trincas das amostras 12.1, 12.3 e 12.4, nessa ordem.

A Figura 57 exibe imagens 3D da amostra com 360 h de teste (amostra 8.3). As Figuras 58 e 59 apresentam séries de seções transversais e longitudinais dessa amostra, respectivamente. Observando-se a superfície externa da amostra (Figura 57(a)), pites são detectados mas sim uma trinca que se estende ao longo da superfície. Essa trinca possui aproximadamente 1,7 mm, resultado da coalescência de colônias de trincas menores, como indicado na Figura 58. Outro ponto a ser discutido é o crescimento irregular de trincas, associadas a produtos de corrosão, sugerindo o mecanismo de *corrosão anódica e intergranular* (Figura 59). Adicionalmente, uma trinca mais fina de 247 μm propagou-se à frente dessa região.

As Figuras 60 – 63 referem-se às imagens de XRT da amostra com 432 h de teste (amostra 7). Apesar dessa amostra ter sido submetida a 72 h de teste a mais que a amostra 8, os resultados retratam um estágio de desenvolvimento de trincas anterior ao observado na amostra 8. Isso pode ter ocorrido devido às variações microestruturais dos CPs, que impactam diretamente na susceptibilidade ao EAC [1].

Com base nas seções transversais dos pites-trincas (Figuras 60(c) e 62(b)), pode-se notar que os valores de profundidade de $\text{M}_x(\text{O},\text{OH})_y$ são um pouco maiores que os medidas em 12 e 11. Porém, nota-se um alargamento significativo das regiões de $\text{M}_x(\text{O},\text{OH})_y$. As Figuras 61 e 63 exibem sequências de seções transversais do pite-trinca 1 e do pite-trinca 2 da amostra 7, respectivamente. Os valores máximos de profundidade e largura da região de produto de corrosão estão indicados nessas figuras, bem como a coalescência entre colônias de trincas.

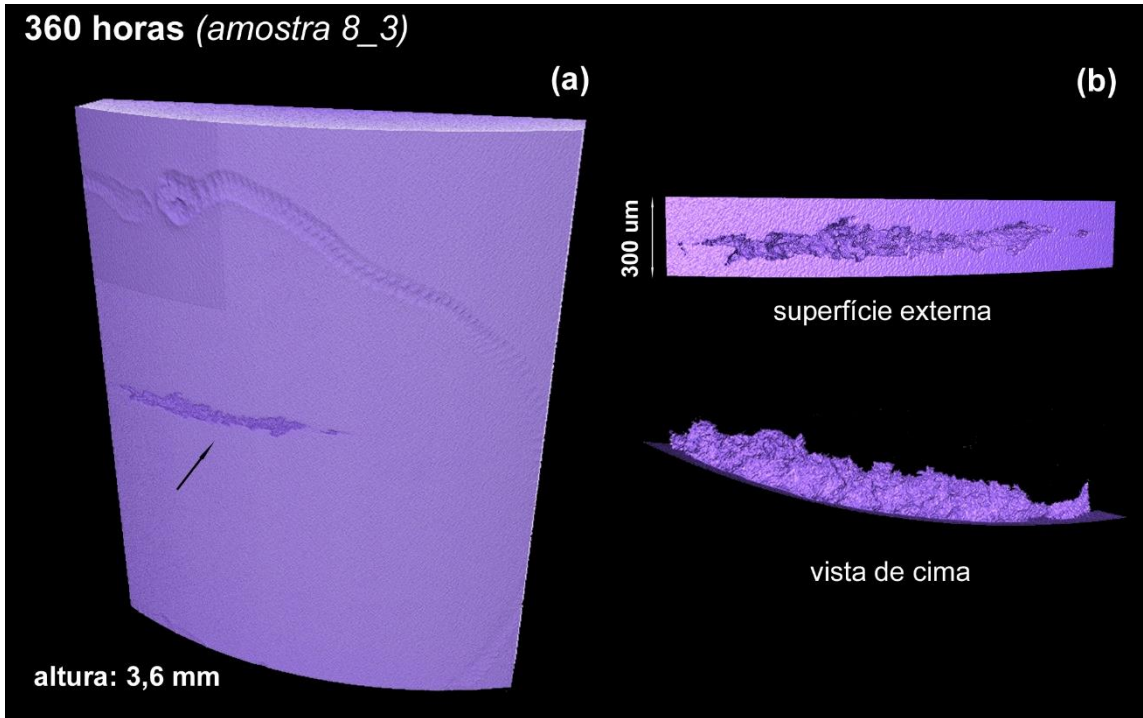


Figura 57. Imagens 3D de XRT da amostra 8.3.

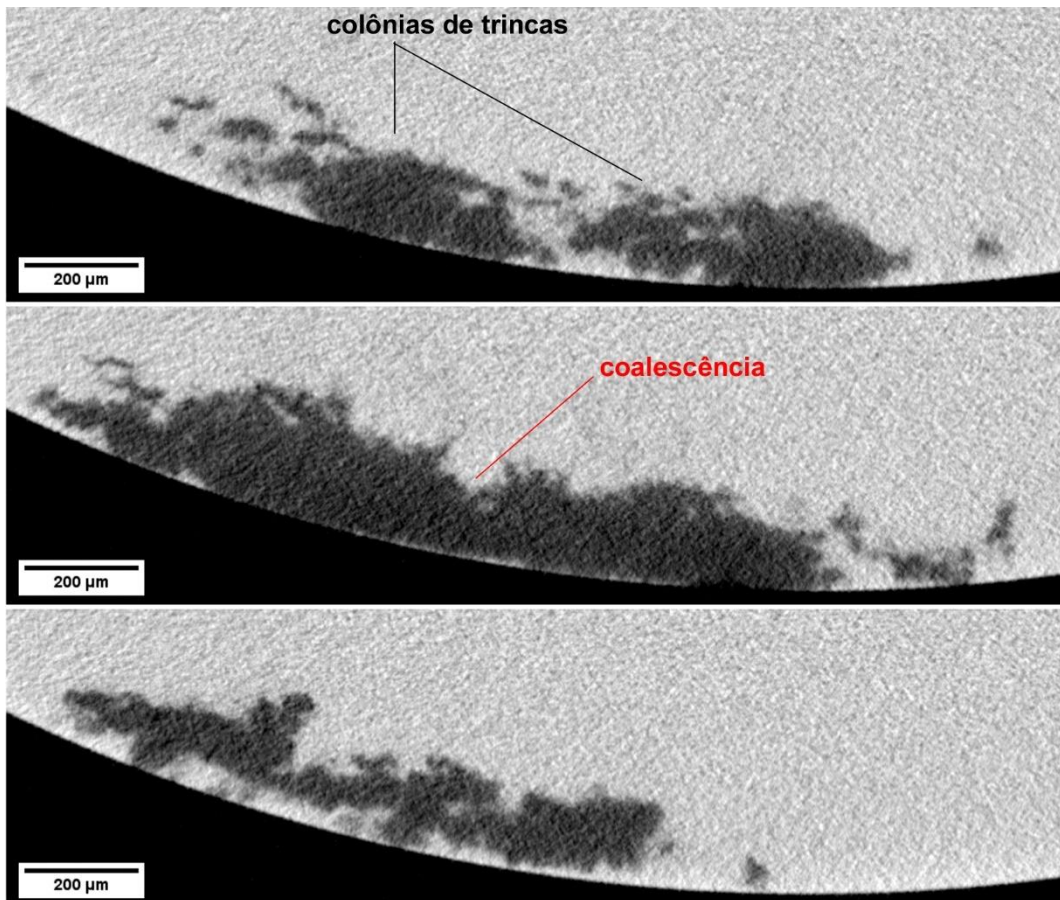


Figura 58. Seções transversais do volume de XRT da amostra 8.3.

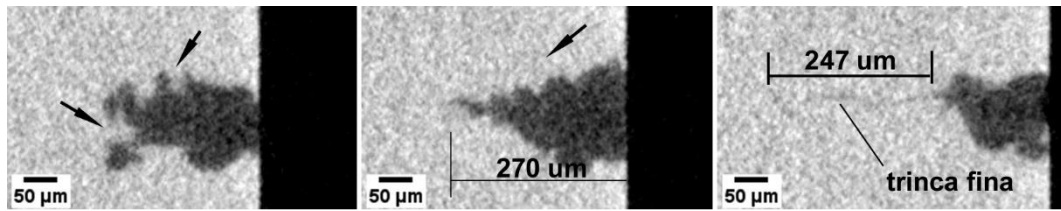


Figura 59. Seções longitudinais de parte do volume de XRT da amostra 8.3.

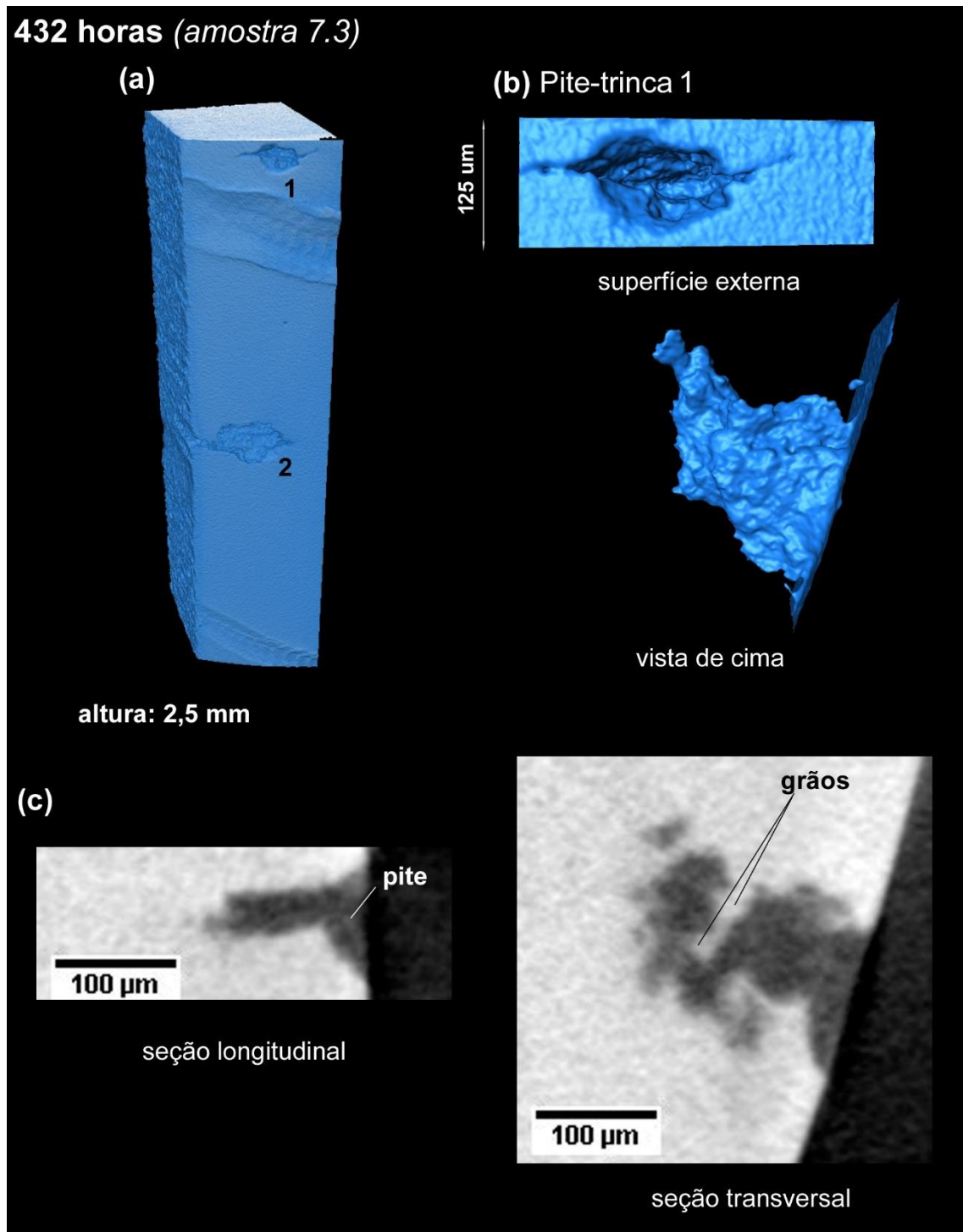


Figura 60. Imagens de XRT da amostra 7.3 e pite-trinca 1.

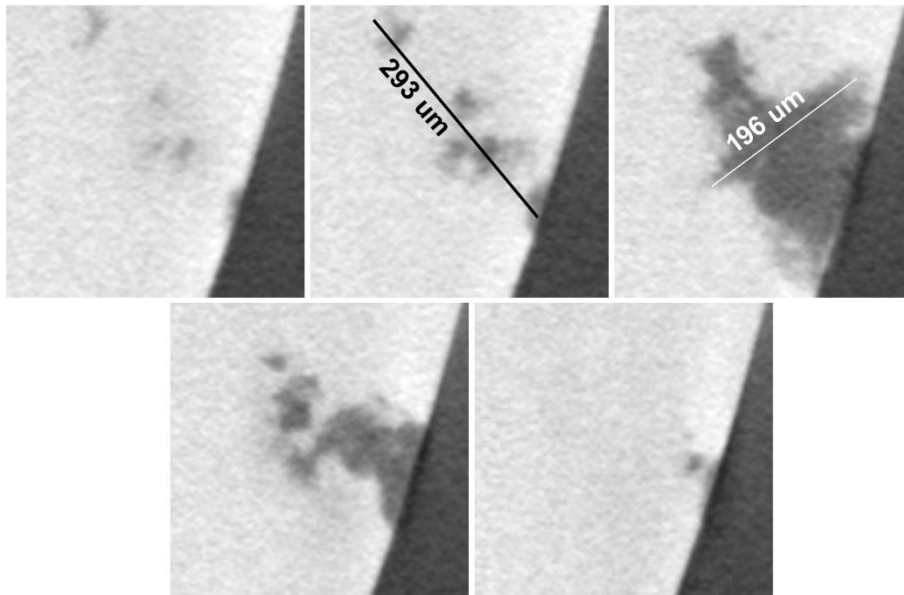


Figura 61. Sequência de seções transversais obtidas por XRT referente ao pite-trinca 1 da amostra 7.3. O tamanho da região de produto de corrosão está indicado.

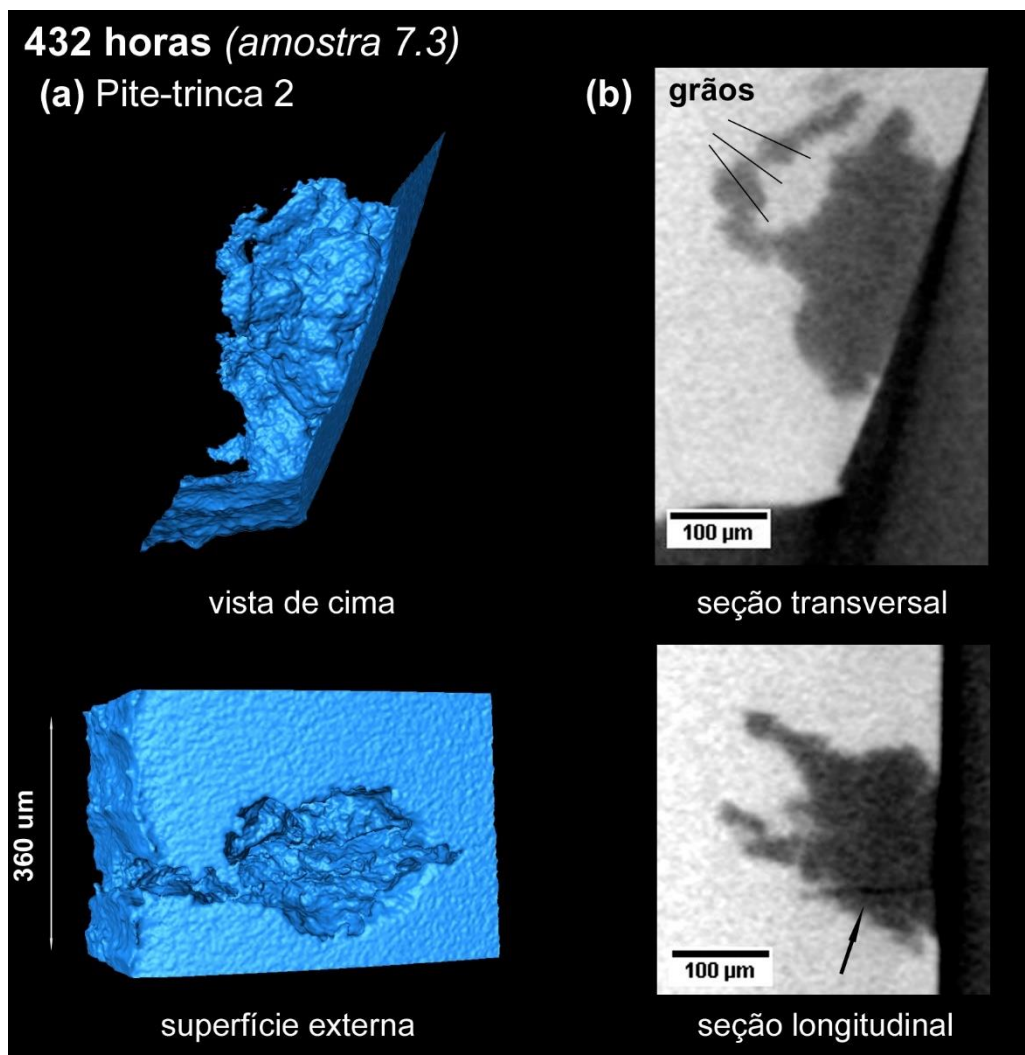


Figura 62. Imagens de XRT do pite-trinca 2 da amostra 7.3.

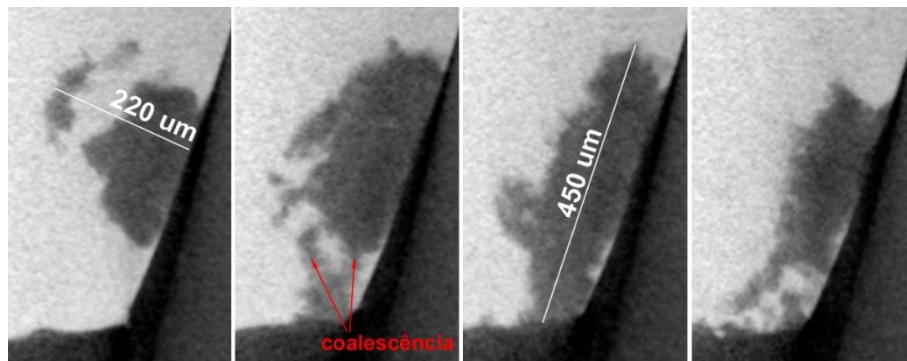


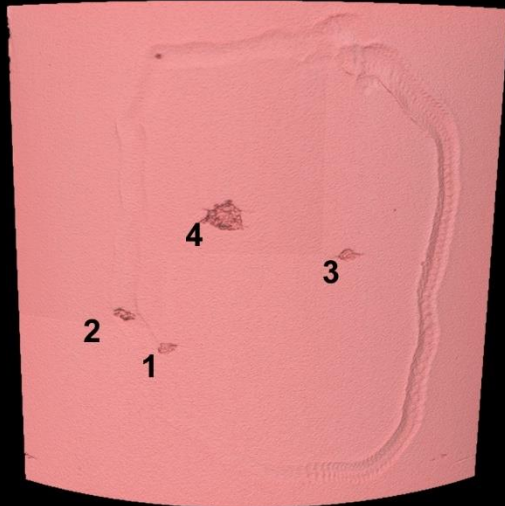
Figura 63. Sequência de seções transversais obtidas por XRT referente ao pite-trinca 2 da amostra 7.3. Nota-se a coalescência de pites/trincas. O tamanho da região de produto de corrosão está indicado.

Os resultados de XRT obtidos para as amostras com 504 h de teste, identificadas como 6.3, e 6.4, estão exibidos nas Figuras 65 – 69. Dentre esses resultados, destacam-se as informações extraídas dos volumes de tomografia referente à amostra 6.4 (Figuras 68 e 69), pelo fato de apresentar os maiores defeitos microestruturais. Várias trincas grandes podem ser detectadas na superfície da amostra, com tamanhos variados, atingindo até 2,7 mm (Figura 66(a)). Uma outra característica exibida pela amostra 6.4 é a presença de *várias trincas finas* internas com comprimento de $\sim 595 \mu\text{m}$ (Figuras 66(b) e 67), que não estão associadas às extensas regiões com produto de corrosão (Figuras 66(b) e 67). A profundidade de $\text{M}_x(\text{O},\text{OH})_y$ é de $\sim 250 \mu\text{m}$ de comprimento.

Nas Figura 70 e 71 estão apresentadas as imagens referentes à amostra exposta à 648 h (amostra 4.1). Assim como ocorreu com o CP 8, os resultados exibidos nessas figuras não retratam um estágio de evolução de trincas coerente com o tempo de teste de 648 h. Os pites-trincas da amostra 4 apresentam características semelhantes às observadas na amostra 7 com tempo de teste de 432 h.

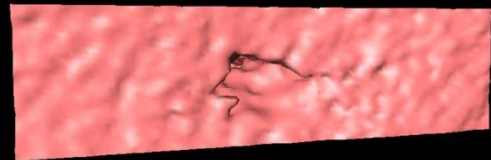
504 horas (amostra 6.3)

(a)

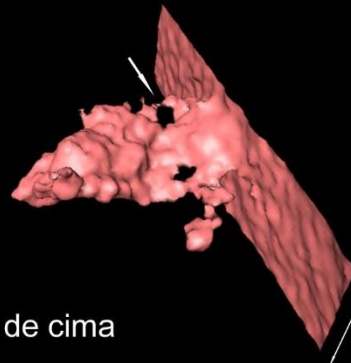


altura: 3,5 mm

(b) Pite-trinca 1



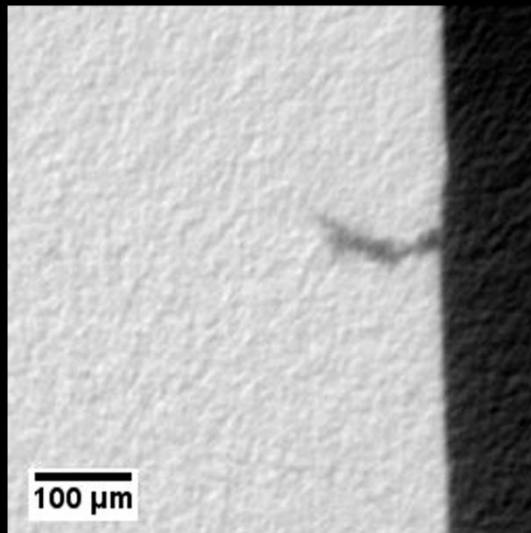
superfície externa



vista de cima

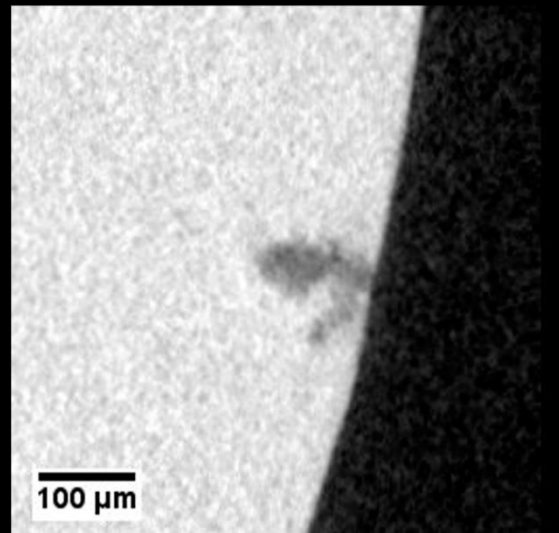
64 μm

(c)



100 μm

seção longitudinal



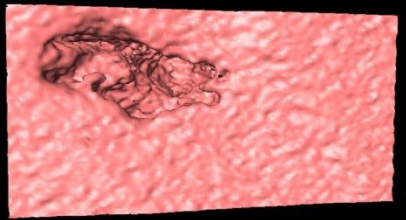
100 μm

seção transversal

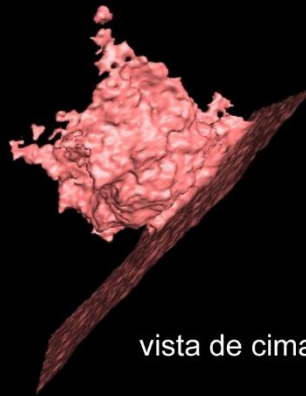
Figura 64. Imagens de XRT da amostra 6.3 e do pite-trinca 1.

504 horas (amostra 6.3)

(a) Pite-trinca 2



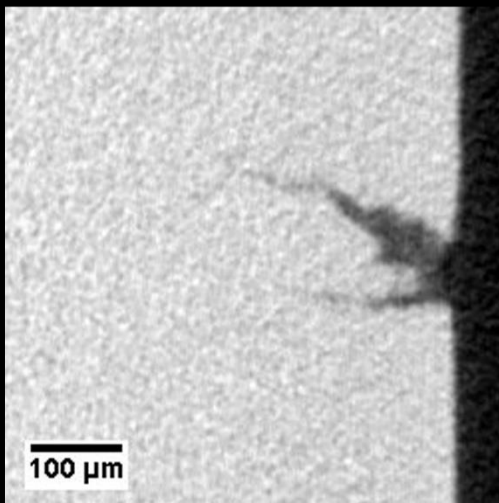
175 μm



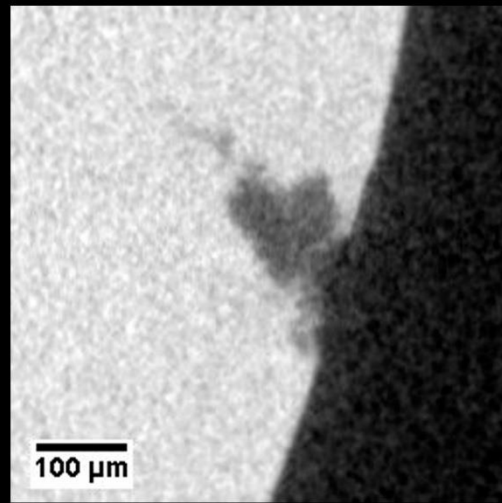
superfície externa

vista de cima

(b)



seção longitudinal



seção transversal

Figura 65. Imagens de XRT do pite-trinca 2 da amostra 6.3.

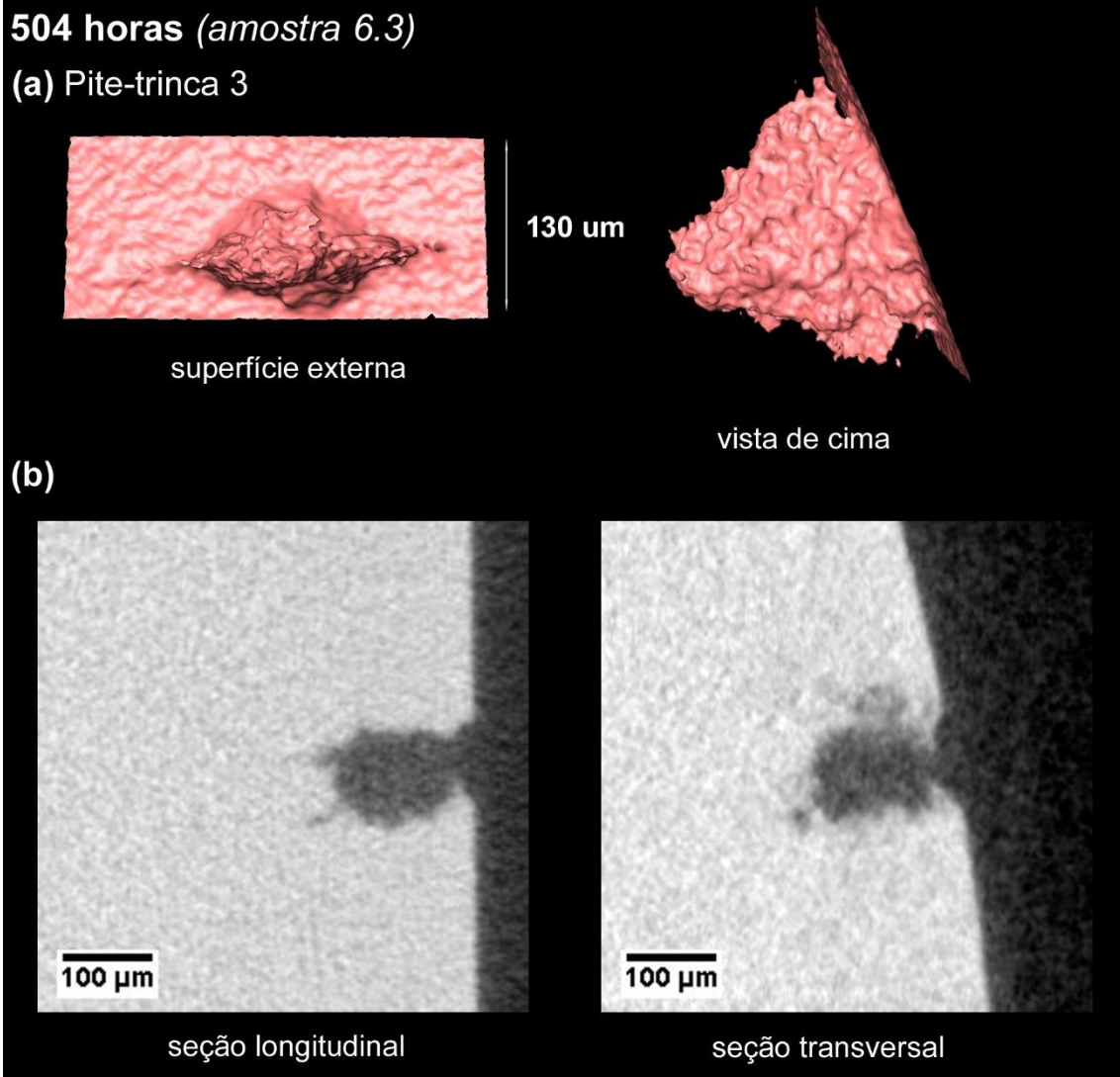
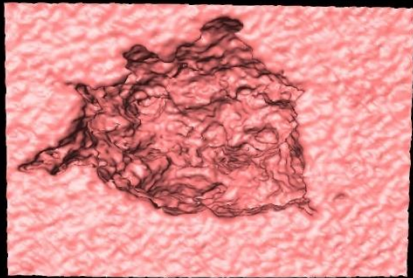


Figura 66. Imagens de XRT do pite-trinca 3 da amostra 6.3.

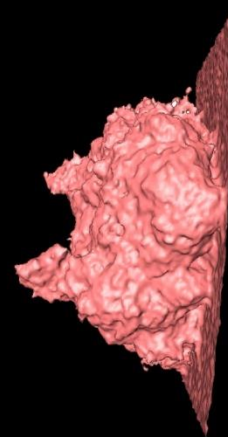
504 horas (amostra 6.3)

(a) Pite-trinca 4



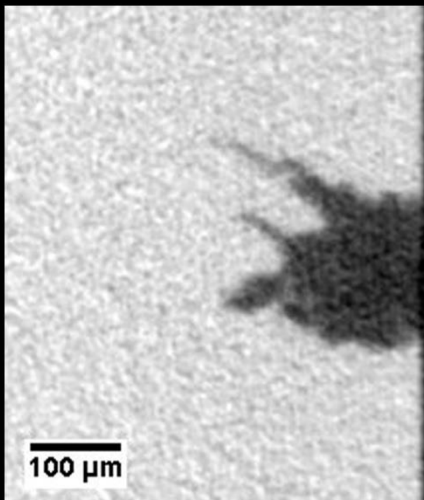
superfície externa

270 μm

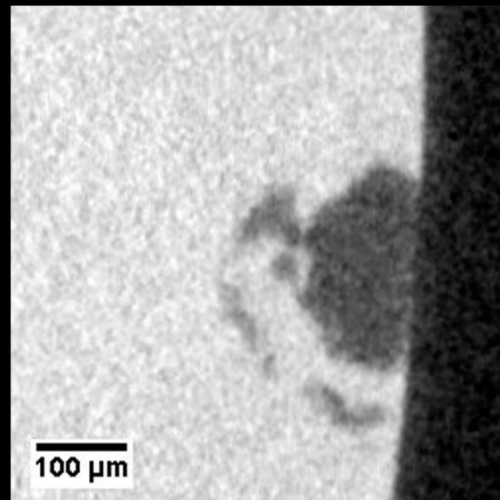


vista de cima

(b)



seção longitudinal



seção transversal

Figura 67. Imagens de XRT do pite-trinca 4 da amostra 6.3

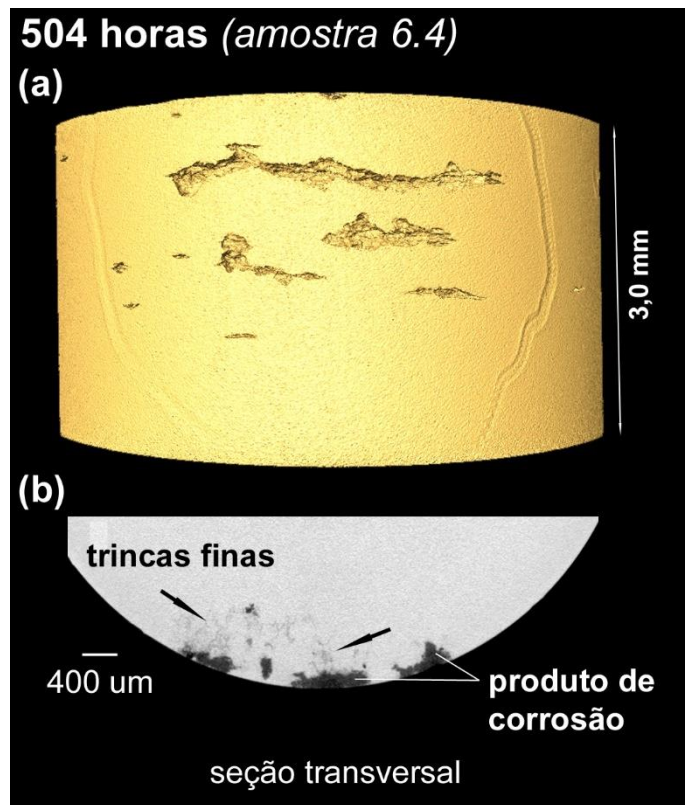


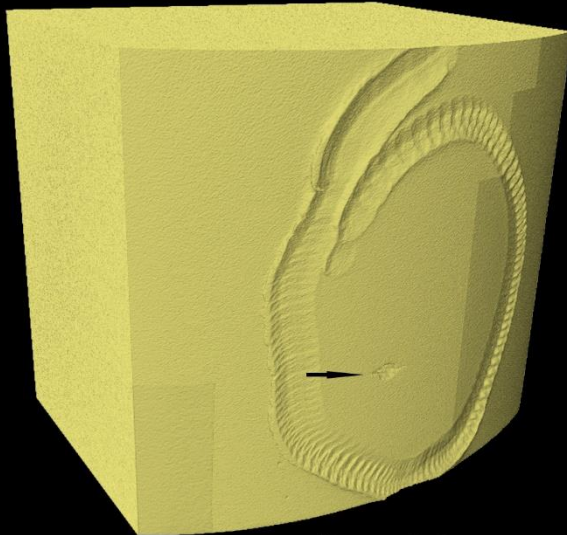
Figura 68. Imagens de XRT da amostra 6.4.



Figura 69. Sequência de seções longitudinais obtidas por XRT de parte do volume da amostra 6.4.

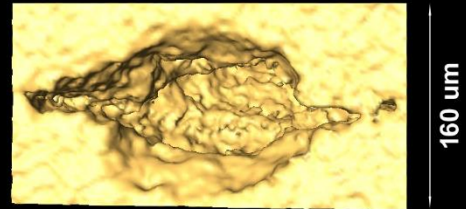
648 horas (amostra 4.1)

(a)



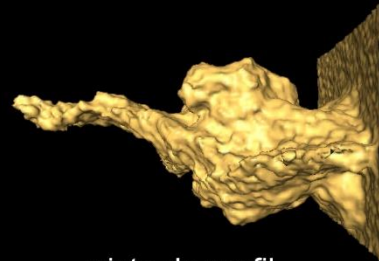
altura: 2,9 mm

(b)



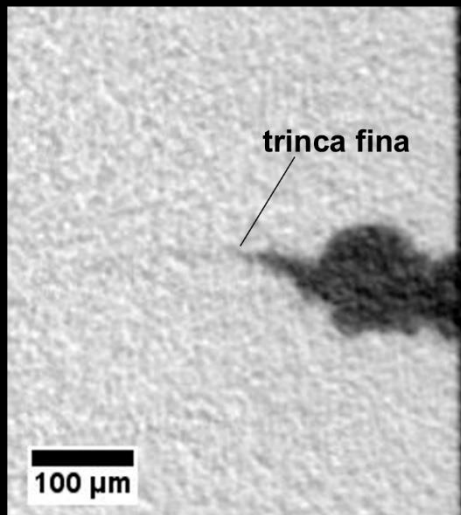
160 μm

superfície externa



vista de perfil

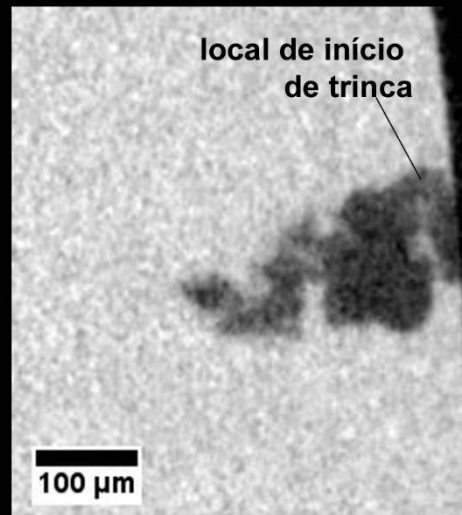
(c)



trinca fina

100 μm

seção longitudinal



local de início
de trinca

100 μm

seção transversal

Figura 70. Imagens de XRT da amostra 4.1 e do pite-trinca.

A Tabela 7 mostra uma compilação das principais observações feitas a respeito dos resultados de XRT. Nessa tabela, uma nova variável foi adicionada à discussão dos resultados, que se trata da taxa de crescimento de trincas (da/dt).

Tabela 7. Compilação das observações feitas a partir dos dados de XRT.

t [h]	ID	Observações	da/dt ¹ [mm/s]
72	12	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Distribuição discreta de pites ▪ Transição pite-trinca ² ▪ Nucleação de trincas em ombros dos pites ▪ Colônias de trincas associadas à $M_x(O,OH)_y$ ▪ Crescimento irregular de (trincas + $M_x(O,OH)_y$) ▪ Trincas finas e irregulares, à frente da região de (trincas + $M_x(O,OH)_y$) ▪ Coalescência de colônias de trincas ▪ $26 \leq d \leq 30 \mu\text{m}$ ▪ $130 \leq M_x(O,OH)_y \leq 192 \mu\text{m}$ 	(trincas + $M_x(O,OH)_y$): $6,3 \times 10^{-7}$
144	11	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Comportamento similar ao da 12, exceto pelo alargamento da região de $M_x(O,OH)_y$ ▪ $d = 26 \mu\text{m}$ ▪ $M_x(O,OH)_y = 285 \mu\text{m}$ 	(trincas + $M_x(O,OH)_y$): $2,4 \times 10^{-7}$
360	8	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Trinca superficial com 1,7 mm ▪ Coalescência de colônias de trincas ▪ Crescimento irregular de (trincas + $M_x(O,OH)_y$) ▪ $M_x(O,OH)_y = 270 \mu\text{m}$ 	(trincas + $M_x(O,OH)_y$): sem crescimento ³
432	7	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Estágio de desenvolvimento condizente com tempo < 360 h ▪ Trinca superficial de 450 μm ▪ Crescimento irregular de (trincas + $M_x(O,OH)_y$) ▪ Alargamento da região de $M_x(O,OH)_y$ ▪ Coalescência de colônias de trincas ▪ $220 \leq M_x(O,OH)_y \leq 293 \mu\text{m}$ 	(trincas + $M_x(O,OH)_y$): sem crescimento ³
504	6	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Trinca superficial de 2,7 mm ▪ $M_x(O,OH)_y = 250 \mu\text{m}$ ▪ Trincas internas finas de até 595 μm 	(trincas + $M_x(O,OH)_y$): sem crescimento ³ (trincas finas): $2,2 \times 10^{-6}$
648	4.1	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Estágio de desenvolvimento condizente com 432 h 	-

¹ Taxa aproximada de propagação de trincas: valor máximo de profundidade de produto de corrosão ($M_x(O,OH)_y$), subtraído da profundidade máxima de pite (d), dividido pelo tempo de teste.

² A transição pite-trinca foi observada em todas as amostras.

³ Devido às incertezas nas medidas de XRT e por se tratar de amostras distintas (com microestruturas distintas), considerou-se que o tamanho desta região não alterou significativamente.

Diante deste cenário, conclui-se que a liga apresentou corrosão localizada devido à presença de pites. Os pites eram relativamente rasos e a profundidade máxima foi de 30 μm . Todos os valores medidos a partir de imagens de XRT



diferiram muito dos obtidos pelo método convencional. A transição para trincas ocorreu em todos os pites detectados. As trincas nuclearam nos ombros dos pites e cresciam perpendicularmente à direção de carregamento. A aparência irregular destas trincas sugere que se propagavam ao longo de contornos de grãos.

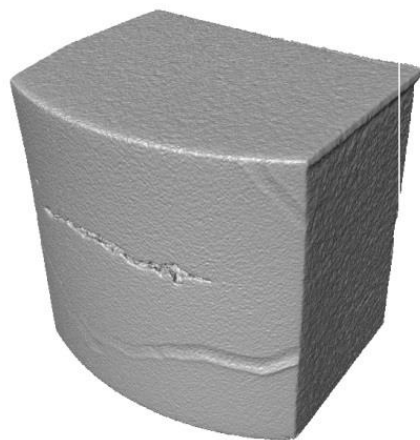
A partir dos resultados apresentados, dois estágios de crescimento de trincas puderam ser identificados, chamados daqui em diante de estágios 1 e 2. O estágio 1 apresentou taxas de crescimento de trincas (da/dt) mais lentas, na ordem de $6,7 \times 10^{-7}$ e $2,4 \times 10^{-7}$ mm/s, e terminou entre 144 e 360 h de teste. No estágio 2, o valor de da/dt era uma ordem de grandeza superior, aproximadamente $2,2 \times 10^{-6}$ mm/s (Tabela 7). Dois estágios de propagação de trincas têm sido reportados por vários pesquisadores e pode ser justificado pela alteração da condição química na ponta da trinca [72,73].

5.3. Avaliação das amostras por tomografia de nêutrons

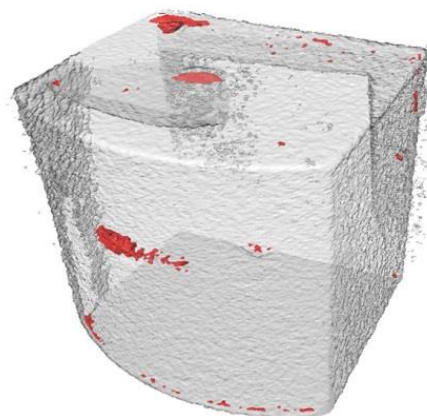
Com o objetivo de avaliar se houve o aprisionamento de hidrogênio no interior da liga supermartensítica 13Cr-5Ni-4Mo-0,02C durante os testes, foram realizados experimentos exploratórios de tomografia de nêutrons das amostras expostas a 360 h (amostra 8.2), 504 h (amostra 6.2) e 648 h (amostra 4.2). De forma complementar, volumes de tomografia de raios X dessas mesmas amostras foram obtidos, facilitando a visualização de trincas. As Figuras 71-73 mostram os volumes de XRT e NT das amostras. Em todas estas figuras, partes dos volumes de nêutrons que foram ressaltadas em vermelho referem-se a regiões com acúmulos de hidrogênio e/ou compostos com hidrogênio (daqui em diante, referidos simplesmente como hidrogênio) [67].

As imagens de nêutrons revelam hidrogênio preenchendo trincas superficiais nas amostras, que podem ser identificadas a partir das imagens obtidas por XRT (imagens a esquerda nas Figuras 71-73). Além disso, observa-se a presença de agregados de hidrogênio em algumas partes das superfícies externas das amostras, principalmente, em arestas e quinas (Figuras 71-73). No entanto, não foi detectado hidrogênio no interior das amostras.

360 horas (amostra 8.2)



Raios X

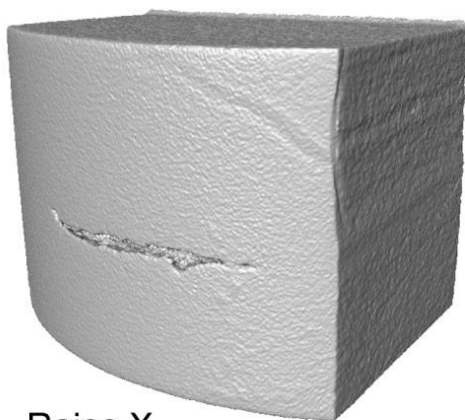


Nêutrons

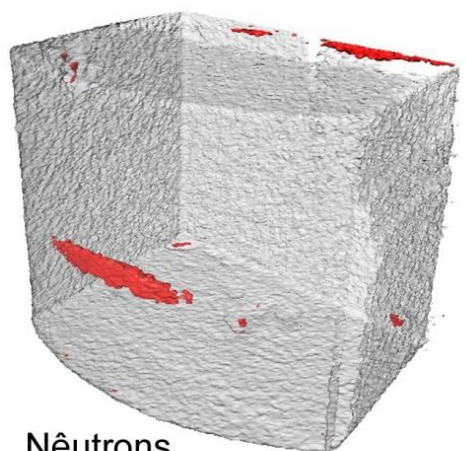
altura: 3,4 mm

Figura 71. Volumes obtidos por XRT e NT da amostra 8.2.

504 horas (amostra 6.2)



Raios X



Nêutrons

altura: 3,0 mm

Figura 72. Volumes obtidos por XRT e NT da amostra 6.2.

648 horas (amostra 4.2)

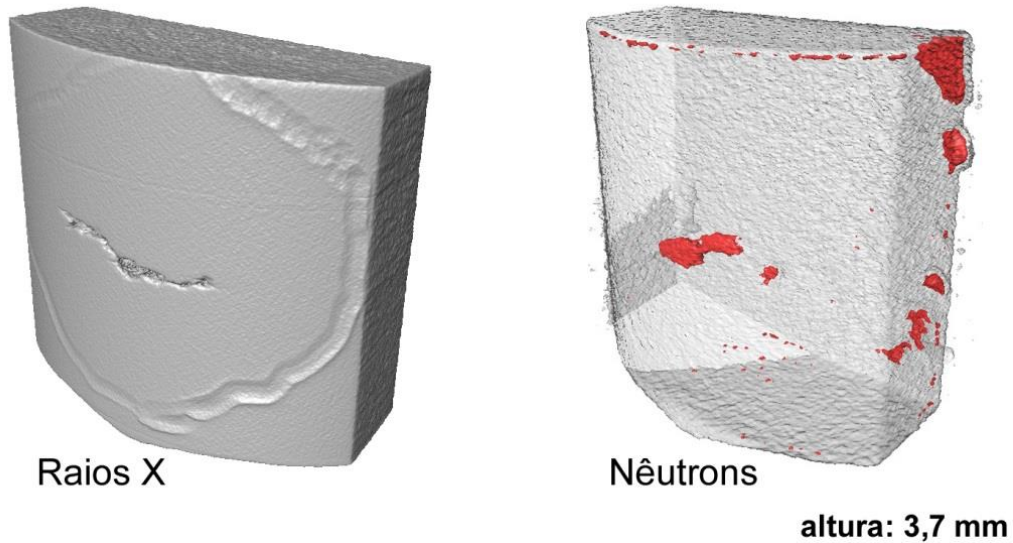


Figura 73. Volumes obtidos por XRT e NT da amostra 4.2.

Com base nos resultados obtidos por SEM e XRT, bem como a discussão feita na subseção anterior, pode-se afirmar que o interior das trincas foi preenchido com produtos de corrosão e, dentre eles, compostos MOH_n . Da mesma forma, MOH_n podem estar presentes na superfície das amostras. Portanto, as regiões vermelhas dos volumes de NT são, de fato, MOH_n .

Porém, isto não quer dizer que não houve aprisionamento de H na liga durante o teste de EAC na presença de H_2S , tampouco que dizer que não houve a fragilização *por hidrogênio*. Se o hidrogênio atômico ficou aprisionado em *armadilhas reversíveis*, a razão pela qual essas armadilhas não seriam visualizadas se deve ao grande intervalo de tempo entre os testes de EAC e os experimentos de tomografia de nêutrons (de vários dias) associado à elevada difusividade de H. Outro fator que pode ter impedido a visualização de H no interior das amostras é a baixa quantidade de H aprisionado (em armadilhas reversíveis ou irreversíveis) e a sensibilidade limitada da técnica de NT. Para a visualização de empoamento por hidrogênio por Grietsche e colaboradores [58,60,68–70], as amostras foram carregadas com hidrogênio no local de realização da tomografia de nêutrons.

6. CONCLUSÕES

A susceptibilidade ao *trincamento assistido pelo meio* na presença de H₂S, bem como a evolução de pites e trincas, foram avaliados em uma liga supermartensítica 13Cr-5Ni-4Mo-0,02C. O método visual da superfície dessas amostras, utilizando uma lupa estereoscópica com aumento de 10x, mostrou-se adequado para avaliar a susceptibilidade ao trincamento do material. Foi possível detectar a presença de trincas associadas aos pites, o que leva à reprovação da liga para utilização sob as condições experimentais avaliadas. Já o método convencional utilizado para medir os valores de profundidade de pites mostrou-se impreciso, diferindo consideravelmente dos valores obtidos por tomografia de raios X.

Para um melhor entendimento do processo de EAC na presença de H₂S, a evolução de pites e trincas foi monitorada com sucesso por XRT. A técnica de XRT corroborou com as análises visuais e revelou vários aspectos adicionais sobre os mecanismos que atuaram na liga e levaram à sua falha. A transição para trincas ocorreu em todos os pites detectados, antes de 72 h de teste. O limite de transição pite/trinca foi de aproximadamente 27µm. As trincas nuclearam, predominantemente, nos ombros dos pites. Adicionalmente, os resultados obtidos por XRT revelaram dois estágios de crescimento de trincas. O primeiro estágio apresentou taxas de crescimento na ordem de 10⁻⁷ mm/s; enquanto o segundo estágio, o crescimento das trincas eram 10x mais rápidos.

Por meio de tomografia de nêutrons, constatou-se a presença de hidróxidos metálicos no interior das trincas. Não foi possível visualizar acúmulos de hidrogênio atômico no interior do material, o que não quer dizer que não houve fragilização por hidrogênio. A metodologia utilizada para o imageamento por nêutrons deve ser aprimorada para que se possa detectar acúmulos de hidrogênio nas amostras. O intervalo de tempo entre os testes de EAC e os experimentos de tomografia de nêutrons deve ser reduzido, para que não haja tempo suficiente para que o hidrogênio se difunda nas amostras.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se a realização de testes em ligas SMSS para validação estatística da transição pite/trinca com tempo de exposição ao EAC de 72 horas e o limite profundidade de 27 μ m;

Sugere-se fazer a análise convencional das amostras após realização da tomografia de RX e de TN para melhor comparativo das técnicas após decaimento da radiação;

Sugere-se a realização de análise por tomografia de nêutrons com menor intervalo de tempo entre o teste de CST e a análise de TN;

8. REFERÊNCIAS

- [1] ANSI/NACE TM0177, Standard test method laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments, 2016. doi:10.1111/jhn.12088.
- [2] ASTM, NACE International, NACE/ASTM G193-10a: Standard Terminology and Acronyms Relating to Corrosion, Annu. B. ASTM Stand. (2010). doi:10.1520/G0193-10A.2.
- [3] P.R. Rhodes, Environment-assisted cracking of corrosion-resistant alloys in oil and gas production environments: A review, *Corrosion*. (2001). doi:10.5006/1.3290320.
- [4] NACE International, Petroleum and natural gas industries — Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production — Part 1 : General principles for selection of cracking-resistant materials, ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-1:2009. (2009).
- [5] R.A. Francis, Stress Corrosion Cracking And Hydrogen Cracking: Differences Similarities And Confusion, in: *Proc. ACA Conf. 2001*, 2001.
- [6] V.S. Raja, T. Shoji, *Stress corrosion cracking: Theory and practice*, 2011. doi:10.1533/9780857093769.
- [7] A. Turnbull, S. Zhou, Pit to crack transition in stress corrosion cracking of a steam turbine disc steel, *Corros. Sci.* (2004). doi:10.1016/j.corsci.2003.09.017.
- [8] A. Turnbull, Characterising the early stages of crack development in environment-assisted cracking, *Corros. Eng. Sci. Technol.* (2017). doi:10.1080/1478422X.2017.1348761.
- [9] G. Hinds, L. Wickström, K. Mingard, A. Turnbull, Impact of surface condition on sulphide stress corrosion cracking of 316L stainless steel, *Corros. Sci.* (2013). doi:10.1016/j.corsci.2013.02.002.
- [10] L. Wickström, K. Mingard, G. Hinds, A. Turnbull, Microcrack clustering in stress corrosion cracking of 22Cr and 25Cr duplex stainless steels, *Corros.*

- Sci. (2016). doi:10.1016/j.corsci.2016.03.024.
- [11] A. Turnbull, K. Mingard, J.D. Lord, B. Roebuck, D.R. Tice, K.J. Mottershead, N.D. Fairweather, A.K. Bradbury, Sensitivity of stress corrosion cracking of stainless steel to surface machining and grinding procedure, *Corros. Sci.* (2011). doi:10.1016/j.corsci.2011.06.020.
- [12] D.A. Horner, B.J. Connolly, S. Zhou, L. Crocker, A. Turnbull, Novel images of the evolution of stress corrosion cracks from corrosion pits, *Corros. Sci.* (2011). doi:10.1016/j.corsci.2011.05.050.
- [13] Y. Kondo, Prediction of fatigue crack initiation life based on pit growth, *Corrosion.* (1989). doi:10.5006/1.3577891.
- [14] A. Turnbull, L. Wright, L. Crocker, New insight into the pit-to-crack transition from finite element analysis of the stress and strain distribution around a corrosion pit, *Corros. Sci.* (2010). doi:10.1016/j.corsci.2009.12.004.
- [15] P.A. Rehbinder, E.D. Shchukin, Surface phenomena in solids during deformation and fracture processes, *Prog. Surf. Sci.* (1972). doi:10.1016/0079-6816(72)90011-1.
- [16] E.G. Coleman, D. Weinstein, W. Rostoker, On a surface energy mechanism for stress-corrosion cracking, *Acta Metall.* (1961). doi:10.1016/0001-6160(61)90143-2.
- [17] S.P. Lynch, Mechanisms of hydrogen assisted cracking - A review, in: *Hydrog. Eff. Mater. Behav. Corros. Deform. Interact. - Proc. Int. Conf. Hydrog. Eff. Mater. Behav. Corros. Deform. Interact.*, 2003.
- [18] S.P. Lynch, Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process, *Acta Metall.* (1988). doi:10.1016/0001-6160(88)90113-7.
- [19] S.P. Lynch, Metallographic contributions to understanding mechanisms of environmentally assisted cracking, *Metallography.* (1989). doi:10.1016/0026-0800(89)90016-5.
- [20] S.P. Lynch, Cleavage fracture in face-centred cubic metals, *Met. Sci.* (1981). doi:10.1179/msc.1981.15.10.463.

- [21] S. Lynch, A review of underlying reasons for intergranular cracking for a variety of failure modes and materials and examples of case histories, *Eng. Fail. Anal.* (2019). doi:10.1016/j.engfailanal.2019.02.027.
- [22] M.R. Louthan, G.R. Caskey, J.A. Donovan, D.E. Rawl, Hydrogen embrittlement of metals, *Mater. Sci. Eng.* (1972). doi:10.1016/0025-5416(72)90109-7.
- [23] A. Nagao, C.D. Smith, M. Dadfarnia, P. Sofronis, I.M. Robertson, The role of hydrogen in hydrogen embrittlement fracture of lath martensitic steel, *Acta Mater.* (2012). doi:10.1016/j.actamat.2012.06.040.
- [24] X. Liu, G.S. Frankel, B. Zoofan, S.I. Rokhlin, Effect of applied tensile stress on intergranular corrosion of AA2024-T3, *Corros. Sci.* (2004). doi:10.1016/S0010-938X(03)00149-5.
- [25] R.A. Oriani, P.H. Josephic, Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels, *Acta Metall.* (1974). doi:10.1016/0001-6160(74)90061-3.
- [26] J.F. Lessar, W.W. Gerberich, Grain Size Effects in Hydrogen-Assisted Cracking, *Metall. Trans. A.* (1976). doi:10.1007/BF02644060.
- [27] R.A. Oriani, P.H. Josephic, Equilibrium and kinetic studies of the hydrogen-assisted cracking of steel, *Acta Metall.* (1977). doi:10.1016/0001-6160(77)90126-2.
- [28] A.R. Troiano, The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, *Metallogr. Microstruct. Anal.* (2016). doi:10.1007/s13632-016-0319-4.
- [29] H.K. Birnbaum, P. Sofronis, Hydrogen-enhanced localized plasticity-a mechanism for hydrogen-related fracture, *Mater. Sci. Eng. A.* (1994). doi:10.1016/0921-5093(94)90975-X.
- [30] I.M. Robertson, The effect of hydrogen on dislocation dynamics, *Eng. Fract. Mech.* (2001). doi:10.1016/S0013-7944(01)00011-X.
- [31] C.D. Beachem, A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen "embrittlement"), *Metall. Trans.* (1972). doi:10.1007/BF02642048.

- [32] H.K. Birnbaum, I.M. Robertson, P. Sofronis, D. Teter, Mechanisms of Hydrogen Related Fracture - A Review, in: Proc. Corr.-Deformation Interact. '96, 1996.
- [33] R.A. King, Sulfide stress cracking, in: Trends Oil Gas Corros. Res. Technol. Prod. Transm., 2017. doi:10.1016/B978-0-08-101105-8.00011-5.
- [34] M. Iannuzzi, Environmentally assisted cracking (EAC) in oil and gas production, in: Stress Corros. Crack. Theory Pract., 2011. doi:10.1533/9780857093769.4.570.
- [35] A.M. El-Sherik, Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission, 2017.
- [36] S. Papavinasam, A. Doiron, R.W. Revie, Effect of surface layers on the initiation of internal pitting corrosion in oil and gas pipelines, Corrosion. (2009). doi:10.5006/1.3319093.
- [37] A.S.H. Makhlof, M. Aliofkhazraei, Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry, 2015. doi:10.1016/C2014-0-01712-1.
- [38] ASTM International, ASTM G48-11 Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution, ASTM Int. (2015). doi:10.1520/G0048-11R15.Copyright.
- [39] M.N. Rao, Pitting corrosion of sheets of a nickel-base superalloy, Mater. Corros. (2009). doi:10.1002/maco.200805009.
- [40] J. Oñoro, Martensite microstructure of 9-12%Cr steels weld metals, J. Mater. Process. Technol. (2006). doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.05.014.
- [41] NACE TM-0177, Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments, NACE Int. (2005).
- [42] H. Kondo, K., Ueda, M., Ogawa, K., Amaya, H., Hirata, H., Takabe, Alloy Design of Super 13 Cr Martensitic Stainless Steel (Development of Super 13 Cr Martensitic Stainless Steel for Line Pipe-1), in: Supermartensitic Stainl. Steels '99', 1999: pp. 11–18.

- [43] E. Taban, E. Kaluc, O.O. Ojo, Properties, weldability and corrosion behavior of supermartensitic stainless steels for on-and offshore applications, *Mater. Test.* (2016). doi:10.3139/120.110884.
- [44] M. Ueda, H. Amava, K. Kondo, K. Ogawa, T. Mori, Corrosion resistance of weldable super 13Cr stainless steel in H₂S containing CO₂ environments, in: *NACE - Int. Corros. Conf. Ser.*, 1996.
- [45] D.A.D.J. Deleu Eddy, Weldability and hot deformability of different supermartensitic stainless steel grades by weld simulation testing, *Proc. 1st Int. Conf. Supermartensitic Stainl. Steels.* 99 (1999) 232–240.
- [46] K. Bungardt, E. Kunze, E. Horn, Untersuchungen über den Aufbau des Systems Eisen-Chrom-Kohlenstoff, *Arch. Für Das Eisenhüttenwes.* (1958). doi:10.1002/srin.195802247.
- [47] H. Asahi, T. Hara, M. Sugiyama, Corrosion performance of modified 13CR OCTG, in: *NACE - Int. Corros. Conf. Ser.*, 1996.
- [48] E. Folkhard, *Welding Metallurgy of Stainless Steels*, Springer-Verlag, Viena, 1988.
- [49] M. Kappes, M. Iannuzzi, R.B. Rebak, R.M. Carranza, Sulfide stress cracking of nickel-containing low-alloy steels, *Corros. Rev.* (2014). doi:10.1515/corrrev-2014-0027.
- [50] F. Solana, C. Takamadate, I.M. Bernstein, W. Thompson, The role of retained austenite in stress corrosion cracking of steels, *Metall. Trans. A.* (1991). doi:10.1007/BF03325711.
- [51] Y.H. Kim, H.J. Kim, J.W. Morris, The influence of precipitated austenite on hydrogen embrittlement in 5.5Ni steel, *Metall. Trans. A.* (1986). doi:10.1007/BF02665314.
- [52] a Turnbull, a Griffiths, *Corrosion and Cracking of Weldable 13 Cr Martensitic Stainless Steels – A Review*, *Rev. Lit. Arts Am.* (2002).
- [53] T. Ueda, M.; Kushida, T ; Kondo, K.; Kudo, Corrosion Resistance of 13Cr-5Ni-2Mo Martensitic Stainless Steel in CO₂ Environment Containing a Small Amount of H₂S, in: *Corros.* 92, NACE, 1992.

- [54] G. Fierro, G.M. Ingo, F. Mancia, XPS investigation on the corrosion behavior of 13Cr-martensitic stainless steel in CO₂-H₂S-Cl- environments, *Corrosion*. (1989). doi:10.5006/1.3584988.
- [55] H. Amaya, M. Ueda, Effect of test solution compositions on corrosion resistance of 13CR materials in a little amount of H₂S environment, in: *NACE - Int. Corros. Conf. Ser.*, 1999.
- [56] International Society for Neutron Radiography, *Neutron Imaging Facilities around the World*, (n.d.).
- [57] E. Perfect, C.L. Cheng, M. Kang, H.Z. Bilheux, J.M. Lamanna, M.J. Gragg, D.M. Wright, Neutron imaging of hydrogen-rich fluids in geomaterials and engineered porous media: A review, *Earth-Science Rev.* 129 (2014) 120–135. doi:10.1016/j.earscirev.2013.11.012.
- [58] A. Griesche, E. Dabah, T. Kannengiesser, N. Kardjilov, A. Hilger, I. Manke, Three-dimensional imaging of hydrogen blister in iron with neutron tomography, *Acta Mater.* (2014). doi:10.1016/j.actamat.2014.06.034.
- [59] P. Staron, A. Schreyer, H. Clemens, S. Mayer, *Neutrons and synchrotron radiation in engineering materials science: From fundamentals to applications: Second edition*, 2017. doi:10.1002/9783527684489.
- [60] A. Griesche, E. Dabah, N. Kardjilov, A. Hilger, I. Manke, T. Kannengiesser, Imaging of hydrogen in steels using neutrons, *Int. J. Mater. Res.* (2014). doi:10.3139/146.111043.
- [61] A. Hilger, I. Manke, N. Kardjilov, M. Osenberg, H. Markötter, J. Banhart, Tensorial neutron tomography of three-dimensional magnetic vector fields in bulk materials, *Nat. Commun.* (2018). doi:10.1038/s41467-018-06593-4.
- [62] R.F. Ziesche, T. Arlt, D.P. Finegan, T.M.M. Heenan, A. Tengattini, D. Baum, N. Kardjilov, H. Markötter, I. Manke, W. Kockelmann, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, 4D imaging of lithium-batteries using correlative neutron and X-ray tomography with a virtual unrolling technique, *Nat. Commun.* (2020). doi:10.1038/s41467-019-13943-3.
- [63] G.J.R. Oliveira, P.C. de Oliveira, R. Surmas, L. de P. Ferreira, H. Markötter, N. Kardjilov, I. Manke, L.A. Montoro, A. Isaac, Probing the 3D molecular

- and mineralogical heterogeneity in oil reservoir rocks at the pore scale, *Sci. Rep.* (2019). doi:10.1038/s41598-019-44763-6.
- [64] C. Tötze, N. Kardjilov, I. Manke, S.E. Oswald, Capturing 3D Water Flow in Rooted Soil by Ultra-fast Neutron Tomography, *Sci. Rep.* (2017). doi:10.1038/s41598-017-06046-w.
- [65] N. Kardjilov, G. Festa, eds., *Neutron Methods for Archaeology and Cultural Heritage*, Springer International Publishing, Cham, 2017. doi:10.1007/978-3-319-33163-8.
- [66] J. Banhart, *Advanced tomographic methods in materials research and engineering*, 2008. doi:10.1093/acprof:oso/9780199213245.001.0001.
- [67] N. Kardjilov, A. Hilger, I. Manke, R. Woracek, J. Banhart, CONRAD-2: The new neutron imaging instrument at the Helmholtz-Zentrum Berlin, *J. Appl. Crystallogr.* 49 (2016) 195–202. doi:10.1107/S1600576715023353.
- [68] A. Griesche, E. Dabah, T. Kannengiesser, Neutron imaging of hydrogen in iron and steel, *Can. Metall. Q.* (2015). doi:10.1179/1879139514Y.0000000162.
- [69] A. Griesche, B. Pfretzschner, T. Schaupp, M. Schulz, N. Kardjilov, Hydrogen in steel visualized by neutron imaging, *SteelyHydrogen*. (2018).
- [70] A. Griesche, E. Dabah, T. Kannengiesser, A. Hilger, N. Kardjilov, I. Manke, B. Schillinger, Measuring Hydrogen Distributions in Iron and Steel Using Neutrons, in: *Phys. Procedia*, 2015. doi:10.1016/j.phpro.2015.07.062.
- [71] B. Schillinger, Improved Radiography and 3D Tomography Due to Better Beam Geometry, *Nondestruct. Test. Eval.* 16 (2001) 277–285. doi:10.1080/10589750108953083.
- [72] L.G. Bland, J.S. Locke, Chemical and electrochemical conditions within stress corrosion and corrosion fatigue cracks, *Npj Mater. Degrad.* (2017). doi:10.1038/s41529-017-0015-0.
- [73] K. Hariramabadrana Anantha, C. Örnek, S. Ejnermark, A. Thuvander, A. Medvedeva, J. Sjöström, J. Pan, Experimental and modelling study of the effect of tempering on the susceptibility to environment-assisted cracking of AISI 420 martensitic stainless steel, *Corros. Sci.* (2019).

doi:10.1016/j.corsci.2018.12.010.