

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

Tatiane Augusta Almeida dos Santos

**Influência da Microestrutura na Suscetibilidade a Fragilização pelo
Hidrogênio em Aços Martensíticos**

Tese de Doutorado

Belo Horizonte
2021

Tatiane Augusta Almeida dos Santos

**Influência da Microestrutura na Suscetibilidade a Fragilização pelo
Hidrogênio em Aços Martensíticos**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Física.

Orientador: Prof. Dr. Vicente Tadeu Lopes Buono

Coorientador: Dr. Dilson Silva dos Santos

Belo Horizonte

2021

S237i

Santos, Tatiane Augusta Almeida dos.
Influência da microestrutura na suscetibilidade a fragilização pelo hidrogênio em aços martensíticos [recurso eletrônico] / Tatiane Augusta Almeida dos Santos – 2021.

1 recurso online (95 f.: il., color.): pdf.

Orientador: Vicente Tadeu Lopes Buono.
Coorientador: Dilson Silva dos Santos.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais,
Escola de Engenharia.

Anexos: f. 94-95.

Inclui Bibliografia.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia física - Teses.
3. Carbonetos - Teses. 4. Aço-carbono - Teses. 5. Química de superfície -
Teses. I. Buono, Vicente Tadeu Lopes. II. Santos, Dilson Silva dos. III.
Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 669(043)



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



Tese intitulada "Influência da Microestrutura na Suscetibilidade a Fragilização pelo Hidrogênio em Aços Martensíticos", área de concentração: Metalurgia Física, apresentada pela candidata Tatiane Augusta Almeida dos Santos, para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Vicente Tadeu Lopes Buono
Orientador - Dr. (UFMG)

Prof. Dilson Silva dos Santos
Coorientador - Dr. (UFRJ)

Marília Mendonça de Lima
Drª (V&M Brasil S.A.)

Ricardo Nolasco de Carvalho
Dr. (PUC Minas/CIT-Senai)

Prof. Leandro de Arruda Santos
Dr. (UFMG)

Prof. Sergio Souto Maior Tavares
Dr. (UFF)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 02 de julho de 2021

Resumo

Aços temperados e revenidos de alta resistência são utilizados em poços petrolíferos para a exploração e produção de óleo e gás. Os poços de ultra alta profundidade explorados nas últimas décadas fomentaram o desenvolvimento de materiais aptos a suportar as altas pressões estabelecidas. Nestas condições também se encontram ambientes corrosivos com a presença de sulfetos de hidrogênio, responsáveis pela corrosão assistida por sulfetos, a qual é governada pela fragilização pelo hidrogênio. Este fenômeno tem sido estudado buscando-se verificar estratégias de mitigação visando reduzir a degradação dos aços martensíticos de alta resistência desenvolvidos para tal aplicação. A utilização de elementos tais como Nb, Ti, V e Mo é uma das estratégias utilizadas. No presente trabalho foram estudados três materiais utilizados como revestimento de colunas petrolíferas: um aço comercial e dois aços recém desenvolvidos por um fabricante de tubulações. O objetivo foi de elucidar os mecanismos envolvidos na fragilização pelo hidrogênio e a contribuição das diferentes características microestruturais para tal. Foram utilizadas técnicas de permeação e dessorção térmica de hidrogênio e foi verificado que o aço com maior teor de Nb e estrutura mais homogênea foi capaz de minimizar a quantidade de hidrogênio disponível na rede cristalina para interagir com defeitos, tais como inclusões não metálicas, e assim reduzir o impacto da fragilização do hidrogênio sobre o material.

Palavras-chave: permeação eletroquímica, espectroscopia de dessorção térmica, fragilização pelo hidrogênio, carbonetos, aços carbono.

Abstract

High resistance quenched and tempered steels are applied in oil and gas operations of exploration and production. Ultra-deep wells explored in the last decade led to the development of process and materials more suitable to work in high pressures and corrosive environments. In these environments there are hydrogen sulfides which are responsible for the sulfide stress corrosion, a phenomenon where the hydrogen embrittlement plays an important role. This phenomenon is being studied by many authors in the way to find best strategies to reduce material degradation and this is the main topic of the present work. The use of alloying elements such as Nb, Ti, V and Mo is one of the possibilities to mitigate the hydrogen embrittlement. In this work, three steels, two recently developed by a company that provides pipelines for OCTG, and one that is a grade already commercialized were studied aiming to elucidate the main mechanism behind hydrogen embrittlement and the contribution of the different microstructural features. For this purpose, permeation and thermal desorption techniques were applied where it was found that the steel with higher Nb content and the most homogeneous structure was capable of trap strongly hydrogen atoms minimizing the amount of free hydrogen in the material lattice in a way to decrease the change of hydrogen interact with defects such as non-metallic inclusions, this way, mitigating the impact of the hydrogen embrittlement in the material. Thus, the best strategies of alloying design for industrial purpose were elucidated.

Keywords: electrochemical permeation, thermal desorption spectroscopy, hydrogen embrittlement, carbides, carbon steels.

Lista de Figuras

Fig. 1.1. Ilustração do mecanismo de entrada do hidrogênio no metal por via gasosa (adaptado de VILLALOBOS, 2018, p.34).	17
Fig. 1.2. Perfis de concentração para um processo de difusão em estado não estacionário em três diferentes instantes de tempo, t_1 , t_2 e t_3 (adaptado de CALLISTER, 2013, p.145).	19
Fig. 1.3. Modelo de poço potencial para sítios aprisionadores de hidrogênio (adaptado de RAMUNNI et al, 2006, p.506).	21
Fig. 1.4. Efeito da resistência mecânica (limite de escoamento = L.E.) e da microestrutura na resistência a corrosão assistida por sulfetos (expressa pelo KISSC) (adaptado de ECHANIZ et al, 1999, p.135).	26
Fig. 1.5. Solubilidade de diferentes precipitados na austenita (adaptado de MITCHELL, 2001, p.10).	29
Fig. 1.6. Picos de dessorção de hidrogênio para aço com e sem V (adaptado de YOKOTA et al, 2003, p.537).	30
Fig. 1.7. Picos de dessorção de hidrogênio nos aços sem boro (aço A e aço B) e nos aços ao boro (aço C e D) (adaptado de KOMAZAKI et al, 2003, p.1856).	31
Fig. 2.1. (a) TEM bright field, (b) and (c) HRTEM images of thin foils; STEM mode of carbon extracted replica with (d) HAADF image and EDX mapping from (e) to (i) of Fe, Nb, V, W and Mo, respectively.	47
Fig. 2.2. (a) Permeation curves for tests under 2.2, 22 and 44 mA/cm ² and respective fitting curves; (b) normalized curves with dimensionless time τ and lattice diffusion curve (D_L); (c) relationship between D_{eff} , S_{eff} , ϕ and S_{total} with cathodic current densities; (d) calculated coefficients.	49
Fig. 2.3. (a) TDS experimental curve and deconvoluted peaks for 20°C/min of heating rate; (b) Kissinger equation applied to data from Peak 1, Peak 2 and Peak 3 obtaining detrapping activation energies E_a	50
Fig. 2.4. (a) stress-strain curves for as received material, after 6h and after 18h of hydrogenation; (b) hydrogen concentration curve simulated for each charging condition along the thickness of tensile test specimens; (c-e) SE images of fracture surfaces and details in (f-h).	51

Fig. 3.1. Diffractogram for C30 and C40 steels.....	64
Fig. 3.2. SEM bright field images by STEM mode in replica preparation for C30 (a and b) and C40 (c and d) steels.....	65
Fig. 3.3. Phase diagram for C30 (a) and C40 steel (b).	66
Fig. 3.4. (a) HAADF image in replica preparation with (b-g) EDX mapping of Fe, Cr, Mo, V, Fe+Mo, Fe+Nb, respectively; (h) HAADF image in higher magnification of region from (g) with Nb precipitate and its respective (i) EDX mapping of Fe+Nb+Mo+Ti for C30 steel.	67
Fig. 3.5. (a) HAADF image in replica preparation with (b-g) EDX mapping of Fe, Cr, Mo, V, Fe+V+Mo, Fe+Nb+Ti, respectively, for C40 steel.	68
Fig. 3.6. (a) TEM bright field in replica preparation with Fe rich precipitate analyzed by EDX in (b); (c) HRTEM in replica preparation with Mo rich precipitate with the respective EDX in (d), and round Nb rich precipitate with the respective EDX in (e), all for C30 steel.....	71
Fig. 3.7. (a) TEM bright field in replica preparation with Fe rich precipitate analyzed by EDX in (b), and the same type of image in a different area with Mo rich precipitate analyzes by EDX in (d); (e) HRTEM image in replica preparation with the respective EDX in (f) of Mo-V precipitate, all for C40 steel.	72
Fig. 3.8. TEM bright field in thin foil preparation for C30 (a) and C40 steel (b).	73
Fig. 3.9. Potentiodynamic polarization curves for C30 and C40 steel	74
Fig. 3.10. (a) Normalized permeation transients with dimensionless time (τ); (b) Apparent diffusivity and apparent hydrogen concentration for C30 and C40 steel.	76
Fig. 3.11. TDS experimental spectrum and deconvoluted peaks for (a) C30 and (b) C40 obtained at a heating rate of 5°C/min after electrochemical charging with hydrogen. ..	78
Fig. 3.12. (a) Stress-strain curves for C30 numbered as 3 and 2, and for C40 steel numbered 4 and 1 of non-charged and 18h hydrogen pre-charged specimens respectively; (b-c) and (f-g) fractography from non-charged specimens of C30 and C40 respectively; (d-e) and (h-i) fractography from 18h hydrogen pre-charged specimens of C30 and C40 respectively with arrows indicating quasi cleavage areas.	80
Fig. 3.13. Mechanical properties obtained from tensile tests for C30 and C40 steels with non-charged and 18h hydrogen pre-charged specimens compared to results from previous studies.....	81

Fig. 4.1. Imagens via MEV (modo STEM) e via MET (imagem HAADF e mapa dos elementos Fe, Mo, V e W via EDX) utilizando réplicas de carbono das ligas C20, C30 e C40 onde a seta indica uma das regiões de segregação de precipitados.....	89
Fig. 4.2. Sumário dos resultados dos ensaios de tração com e sem carregamento com hidrogênio por 18h para as ligas analisadas.....	91
Fig. 6.1. Imagens MO realizada nas ligas C20 (a), C30 (b) e C40 (c) na posição relativa ao meio da espessura da parede dos tubos utilizados e no sentido longitudinal.....	95

Lista de Tabelas

Table 3.1. Chemical compositions of the tempered martensitic steels (wt.%).	59
Table 3.2. Stable phases in each steel at 700°C according to CALPHAD simulations..	66
Table 3.3. Coefficients calculated from electrochemical hydrogen permeation tests for C30 and C40 steel.	77

Sumário

1. Considerações Iniciais	12
1.1 Estruturação da Tese	12
1.2 Introdução	13
1.3 Objetivo.....	14
1.4 Revisão Bibliográfica.....	15
1.4.1 A interação entre o hidrogênio e o material.....	15
1.4.2 Geração e entrada do hidrogênio no material	15
1.4.3 O transporte do hidrogênio no material – solubilidade, difusividade e permeabilidade.....	18
1.4.4 Aprisionadores de Hidrogênio	20
1.4.5 Fragilização pelo hidrogênio	22
1.4.6 Aços carbono de alta resistência e baixa liga	24
1.4.7 Influência dos elementos de liga adicionados aos aços carbono de alta resistência.....	28
1.5 Metodologia	32
1.5.1 Caracterização dos materiais	33
1.5.2 Simulação termodinâmica.....	33
1.5.3 Permeação eletroquímica de hidrogênio.....	34
1.5.4 Espectroscopia de dessorção térmica programada (TDS)	34
1.5.5 Ensaio mecânicos de fragilização pelo hidrogênio	34
1.6 Referências Bibliográficas	36
2. O Efeito de Aprisionadores Profundos na Solubilidade e Difusão do Hidrogênio em um Aço Temperado e Revenido	40
2.1. Introduction	43
2.2. Materials and Methods	44

2.3.	Results and Discussion.....	46
2.4.	Conclusion.....	52
2.5.	References	53
3.	Efeito sinérgico de nano carbonetos NbC e da homogeneidade da microestrutura na interação com o hidrogênio em aços martensíticos revenidos.....	55
3.1.	Introduction	58
3.2.	Materials and methods	59
3.2.1.	Materials	59
3.2.2.	Microstructural evaluation.....	59
3.2.3.	Potentiodynamic polarization tests	60
3.2.4.	Hydrogen permeation and thermal desorption spectroscopy testing	60
3.2.5.	Mechanical testing	62
3.3.	Results and Discussion.....	64
3.3.1.	Microstructure characterization	64
3.3.2.	Potentiodynamic Polarization curves.....	74
3.3.3.	Hydrogen diffusion, solubility, and trapping.....	74
3.3.4.	Hydrogen embrittlement susceptibility.....	78
3.4.	Conclusion.....	82
3.5.	References	83
4.	Considerações Finais	88
5.	Sugestões para trabalhos futuros	93
6.	Anexo.....	94
6.1.	Resultados microscopia óptica (MO).....	94

1. Considerações Iniciais

1.1 Estruturação da Tese

Para o desenvolvimento desta tese foi utilizada a seguinte estrutura: Capítulo 1 introdutório, apresentando as justificativas, objetivos e metodologia utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, assim como a revisão bibliográfica; Capítulos 2 e 3, constituídos dos dois artigos científicos produzidos e submetidos durante a realização deste trabalho; e Capítulo 4, onde é feita a integração entre os dois artigos apresentados e ponderações finais.

1.2 Introdução

Materiais utilizados em componentes dos poços petrolíferos podem ser expostos a ambiente aquoso contendo ácido sulfídrico (H_2S), baixo pH e cloretos, os quais estão naturalmente presentes no petróleo cru. Dentre estes materiais empregados nas operações de exploração e produção de óleo e gás, estão os produzidos a partir do aço, estando presente, por exemplo, nas tubulações utilizadas como revestimento das colunas petrolíferas em alto mar. Neste ambiente, o H_2S em contato com a superfície metálica da tubulação de aço pode levar ao fenômeno da fragilização pelo hidrogênio, no qual o hidrogênio penetra pela microestrutura, interage com a mesma e leva à nucleação e propagação de trincas frágeis as quais são responsáveis pela falha do componente.

Entendendo a importância de se evitar a ocorrência de falhas na extração de óleo e gás, a seleção e o desenvolvimento de materiais com propriedades adequadas para cada operação é uma atividade fundamental dos projetos de prospecção realizados pelas empresas petrolíferas. Neste contexto, foram desenvolvidas pela Vallourec Soluções Tubulares S.A. diferentes ligas de aços carbono de alta resistência mecânica com o objetivo de se obter maior resistência à fragilização pelo hidrogênio em comparação com outras ligas já comercializadas com propriedades mecânicas similares.

No presente trabalho, duas ligas de aço carbono martensítico recentemente desenvolvidas para a aplicação como revestimento em poços petrolíferos serão estudadas e comparadas com uma liga comercial, com o objetivo de entender a influência dos elementos de liga no fenômeno de fragilização pelo hidrogênio com subsequente efeito nas propriedades mecânicas. O maior foco será na avaliação da influência dos carbonetos presentes nas diferentes ligas e seus efeitos sob o aprisionamento de hidrogênio e propriedades mecânicas.

1.3 Objetivo

Estudar a relação entre a microestrutura e os efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas em três ligas de aço martensítico de alta resistência passíveis de serem aplicadas para a produção de tubos sem costura fornecidos pela Vallourec Soluções Tubulares S.A. para a utilização como revestimento de colunas petrolíferas. Os objetivos específicos são:

- Determinar a difusividade e a concentração de hidrogênio aprisionado nos aços estudados através da técnica de permeação eletroquímica;
- Determinar a energia de ativação relacionada aos diferentes sítios de aprisionamento do hidrogênio através da utilização da técnica de espectroscopia de dessorção térmica;
- Estudar o comportamento mecânico com e sem hidrogênio, variando também a forma de carregamento de hidrogênio (6 e 8h), assim como avaliar a superfície de fratura, visando ao final propor um mecanismo de fragilização pelo hidrogênio nos aços estudados;
- Comparar as diferenças encontradas nos estudos da interação entre o hidrogênio e a estrutura para os três aços estudados de forma a entender o efeito dos elementos de liga na mitigação do fenômeno de fragilização pelo hidrogênio.

1.4 Revisão Bibliográfica

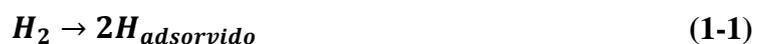
1.4.1 A interação entre o hidrogênio e o material

A interação do hidrogênio com o metal ocorre em diferentes estágios, que vão desde a entrada deste elemento até o transporte dele na matriz do material, sendo que o fato deste elemento químico apresentar raio atômico muito pequeno confere a ele esta característica de fácil mobilidade no estado sólido. O resultado da interação entre o hidrogênio e o metal, no entanto, pode ser a ocorrência de fenômenos de fragilização, sendo que estes aspectos serão detalhados nas subseções a seguir.

1.4.2 Geração e entrada do hidrogênio no material

O hidrogênio pode entrar em contato com os metais por via gasosa ou através de redução eletroquímica de espécies aquosas contendo hidrogênio. Estes processos dependem de vários parâmetros e é o primeiro passo para a ocorrência da fragilização pelo hidrogênio, a qual será explicada nas próximas seções. Para o caso da interação ou carregamento via gasosa, os fatores que influenciam no processo são principalmente ambientais, tais como a pressão aplicada, a pureza do gás e a temperatura. Da mesma forma, para o carregamento via processo eletroquímico, os fatores predominantes são os potenciais da interface eletrólito/metál, a densidade de corrente aplicada, a composição do eletrólito e o pH da solução [1,2].

Para o processo de carregamento via gasosa, muitos modelos foram propostos, mas os detalhes permanecem incertos [2]. Em geral, as reações envolvidas são as de adsorção das moléculas de hidrogênio, dissociação destas moléculas, seguida de duas possibilidades: recombinação dos átomos dissociados em novas moléculas de hidrogênio que deixarão a superfície, ou a absorção dos átomos dissociados de hidrogênio na superfície com posterior difusão dos átomos adsorvidos na superfície para o interior da estrutura cristalina do metal [3].



Para a maioria dos metais expostos ao hidrogênio gasoso da atmosfera, a interação gás-sólido é definida pelas três etapas: adsorção física, adsorção química e absorção, conforme descrito a seguir [2]:

- Adsorção física: é o resultado da interação das forças de Van Der Waals entre a superfície do metal e o elemento adsorvido. Ela é completamente reversível e usualmente ocorre instantaneamente (adsorção direta da molécula de hidrogênio na superfície). Este processo está ilustrado nas etapas 1 e 2 da Fig. 1.1.
- Adsorção química: é a reação química que ocorre entre um átomo da superfície do metal e a molécula adsorvida. As forças químicas envolvidas são de curto alcance e limitadas a superfície do metal. A adsorção química é usualmente lenta e pode ser reversível ou irreversível. Este processo pode estar relacionado a formação de ligações covalentes entre um átomo ou molécula adsorvida e um átomo da superfície (dissociação direta do átomo de hidrogênio). Este processo está ilustrado na etapa 3 da Fig. 1.1.
- Absorção: envolve a incorporação dos produtos da adsorção química na estrutura cristalina do metal e subsequente difusão. Este processo está ilustrado na etapa 4 da Fig. 1.1.

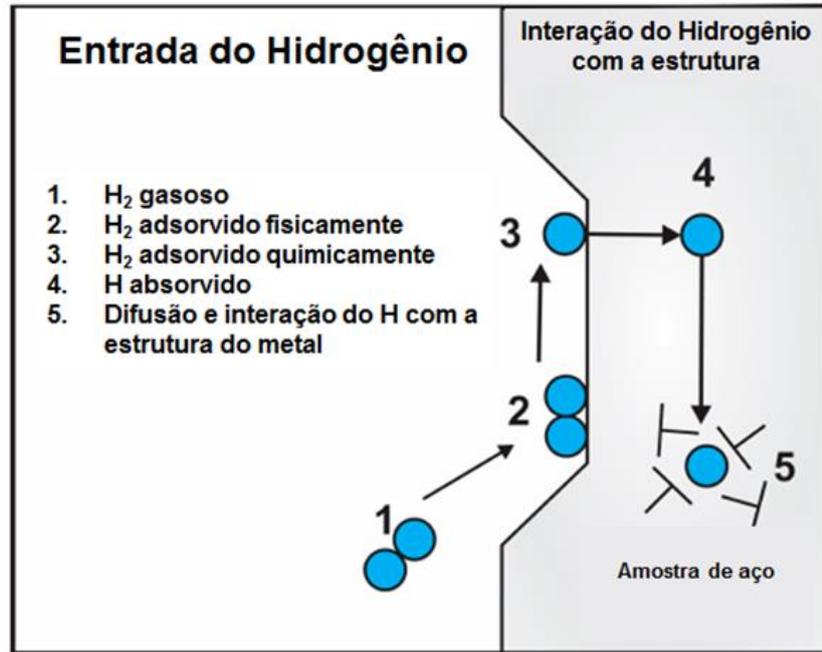


Fig. 1.1. Ilustração do mecanismo de entrada do hidrogênio no metal por via gasosa (adaptado de VILLALOBOS, 2018, p.34).

Já para o processo de carregamento eletroquímico do hidrogênio no metal, é bem aceito que ele ocorre em várias etapas [2]. A etapa inicial é uma primeira transferência de carga que produz adsorção do hidrogênio atômico. Em soluções ácidas este processo envolve a redução de íons de hidrogênio:



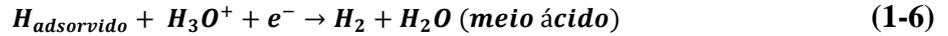
Em soluções neutras e alcalinas, onde a concentração do hidrogênio é muito baixa, as reações mudam para a redução de moléculas de água:



A segunda etapa pode ocorrer através de dois mecanismos. No primeiro, conhecido como recombinação química ou reação de Tafel, dois átomos adsorvidos de hidrogênio se combinam para produzir moléculas de hidrogênio:



Alternativamente, os átomos adsorvidos de hidrogênio podem participar de outra reação eletroquímica, conhecida como dessorção eletroquímica ou reação de Heyrovsky:



Uma terceira etapa, a qual ocorre paralelamente à reação de dessorção, é a entrada do átomo de hidrogênio no metal, a qual já foi mostrada na equação (1-2). O transporte do hidrogênio dentro do material será abordado na próxima seção.

1.4.3 O transporte do hidrogênio no material – solubilidade, difusividade e permeabilidade

A compreensão das propriedades de solubilidade, difusividade e permeabilidade é um fator importante na realização da análise da susceptibilidade do material à fragilização pelo hidrogênio.

A difusão do hidrogênio nos metais pode ser descrita com as equações da primeira e da segunda lei de Fick para a difusão [9,10,11,12]. A primeira lei de Fick considera a relação entre o gradiente de concentração e o fluxo dos átomos transportados, conforme equação seguinte:

$$J(x) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1-8)$$

Onde J é o fluxo de hidrogênio que passa pela amostra na direção x , D é o coeficiente de difusividade, $\partial C/\partial x$ é o gradiente de concentração do hidrogênio. O sinal negativo indica que a direção da difusão se dá contra o gradiente de concentração, isto é, da concentração mais alta para a concentração mais baixa [13]. Considerando que a difusão neste caso ocorre em condições de estado não estacionário, ou seja, condições transientes, as quais geram perfis de concentração em função do tempo, conforme ilustrado na Fig. 1.2, a segunda lei de Fick é aplicada, conforme equação seguinte:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1-9)$$

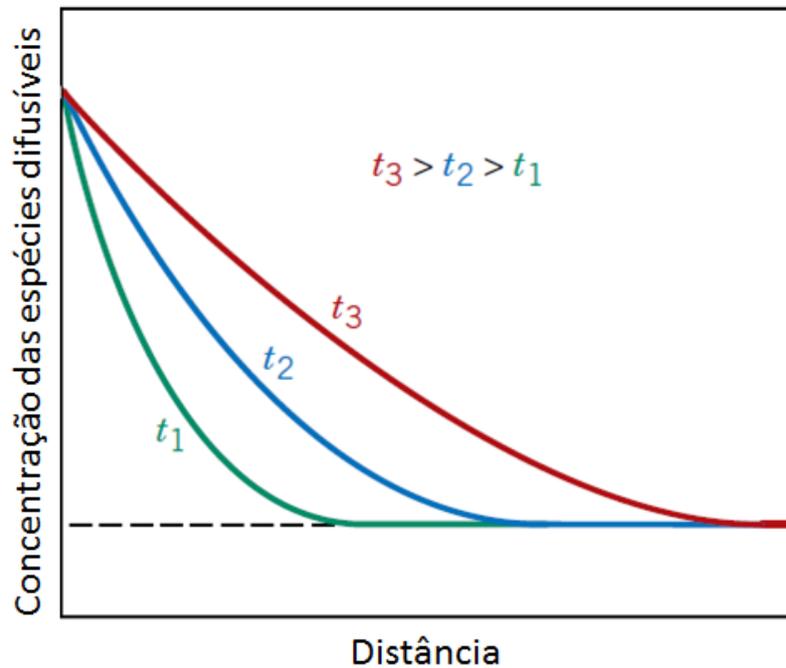


Fig. 1.2. Perfis de concentração para um processo de difusão em estado não estacionário em três diferentes instantes de tempo, t_1 , t_2 e t_3 (adaptado de CALLISTER, 2013, p.145).

A difusão é um processo termicamente ativado e os coeficientes de difusão para cada elemento na solução sólida em relação à temperatura seguem a relação do tipo de Arrhenius apresentada a seguir [50]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (1-10)$$

Onde D_0 é uma constante pré-exponencial independente da temperatura, E_D é a energia de ativação para a difusão, R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

A solubilidade é definida pela quantidade de hidrogênio na rede cristalina, também seguindo a relação do tipo Arrhenius, conforme a seguir [5]:

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (1-11)$$

Onde S_0 é uma constante de equilíbrio e ΔH é a energia de formação de hidrogênio no metal. A permeabilidade do hidrogênio é definida como o transporte difusional de átomos no estado estacionário através do material [5]. Utilizando a primeira lei de Fick, assumindo o transporte no estado estacionário temos:

$$J(\infty) = -D \frac{(C_{x=0} - C_{x=L})}{L} \quad (1-12)$$

Onde $J(\infty)$ é o fluxo de hidrogênio no estado estacionário, D é o coeficiente de difusão e x é a posição de um ponto em uma amostra de espessura L .

1.4.4 Aprisionadores de Hidrogênio

A difusão do hidrogênio nos aços e em algumas ligas metálicas não ocorre de maneira uniforme e seguindo puramente as leis de Fick. Os defeitos presentes na estrutura do material, tais como deslocamentos, lacunas, contornos de grão, contornos de segunda fase e precipitados levam à diminuição da mobilidade do hidrogênio e assim uma redução na difusão do mesmo e aumento da solubilidade [6].

Em termos de energia de ativação, um modelo no qual o aprisionador é um poço de energia potencial (ΔE) de maior profundidade quando comparado aos encontrados em regiões regulares da estrutura cristalina foi desenvolvido por estudos anteriores [14]. Na Fig. 1.3, o sítio aprisionador representa um nível de energia menor que o de um interstício, por uma diferença de ΔE , e delimitado por uma barreira energética de altura $E' + E_a$, onde E_a é a energia de ativação para os saltos entre os sítios intersticiais separados pela distância λ .

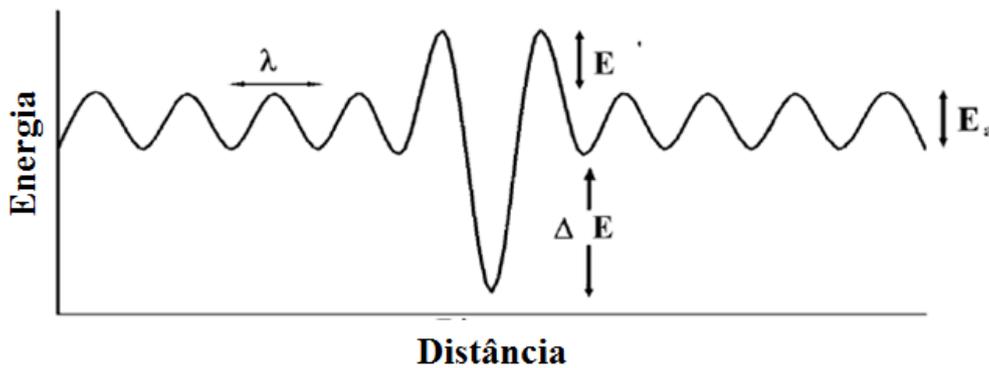


Fig. 1.3. Modelo de poço potencial para sítios aprisionadores de hidrogênio (adaptado de RAMUNNI et al, 2006, p.506).

Os sítios aprisionadores de hidrogênio podem ser classificados de diferentes formas. Primeiramente, pela classificação quanto à reversibilidade do hidrogênio em voltar à estrutura cristalina, um sítio é considerado irreversível quando é capaz de armazenar hidrogênio por um tempo longo e com uma alta energia de ligação, sendo necessária elevada energia para remover o hidrogênio deste sítio. Estes sítios podem atuar como sumidouros, retirando o hidrogênio difusível da matriz do material [16]. Os sítios são definidos como reversíveis quando apresentam baixa energia de ligação com o hidrogênio, aprisionando o mesmo fracamente e conforme ocorra uma diminuição na concentração da rede ou alterações na temperatura, este hidrogênio é facilmente liberado do sítio aprisionador [17]. Ao ser liberado, o hidrogênio pode se difundir pelo material ocasionando uma aceleração nos processos de fragilização.

Outra classificação utilizada para os sítios aprisionadores é baseada na força de ligação entre o sítio aprisionador e o átomo de hidrogênio na rede cristalina do metal. Nesta classificação, existem os aprisionadores fracos, que possuem energia de ligação em torno de 20kJ/mol, característica de sítios do tipo deslocamentos, contornos de grão de baixo ângulo, e alguns tipos de precipitados na matriz. Os aprisionadores intermediários possuem energia de ligação em torno de 50kJ/mol, incluindo como exemplo desses sítios os contornos de grão da austenita prévia e ripas de martensita. E os aprisionadores fortes são aqueles que possuem energia de ligação acima de 60kJ/mol, e são capazes de aprisionar o hidrogênio até em altas temperaturas. Entre os tipos de aprisionadores fortes se encontram a segregação de impurezas e finos precipitados [2,18].

O elemento de liga adicionado aos aços pode estar presente formando solução sólida ou sob a forma de precipitados coerentes ou incoerentes com a matriz e diferentes fases. A segregação do carbono, a forma e a distribuição dos precipitados tais como (Nb, V, Ti) (C,N), carbonetos de vanádio, molibdênio e cromo, assim como outras impurezas não metálicas podem aumentar o aprisionamento do hidrogênio [2]. Alguns estudos concluíram que as interfaces dos precipitados incoerentes apresentam maior energia de aprisionamento em comparação com contornos de grão e deslocações [19]. No entanto, as deslocações e contornos de grão desempenham um papel importante nos mecanismos de fragilização pelo hidrogênio [20]. A influência dos precipitados TiC foi estudada e foi observada uma diferença considerável entre o precipitado em estado coerente em relação ao estado semi-coerente quanto à energia de aprisionamento [21]. Alguns autores verificaram que o precipitado Nb(C,N) tende a formar armadilhas irreversíveis [22]. Outros estudos também verificaram que precipitados finos e coerentes de TiC, menores que 35nm, podem ser considerados como os sítios aprisionadores mais efetivos para aços microligados [23,24]. Por fim, a susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio vai depender do aprisionamento e da cinética de liberação do hidrogênio dos defeitos cristalinos, afetando diretamente a taxa de difusão e a concentração do hidrogênio no material [2].

1.4.5 Fragilização pelo hidrogênio

É bem conhecido o fato de que a presença dos átomos de hidrogênio em solução sólida leva a degradação da resistência à fratura de ligas de aço de alta resistência. Este processo é chamado de fragilização pelo hidrogênio ou trincamento induzido pelo hidrogênio sendo ele normalmente associado à queda da ductilidade e da tenacidade. Este efeito deletério tem um impacto industrial e econômico relevante sendo, ao mesmo tempo, um desafio do ponto de vista científico [25].

Algumas teorias têm sido desenvolvidas para explicar a fragilização pelo hidrogênio no aço, apesar de nenhuma delas por si só conseguir explicar detalhada e eficazmente este processo, a combinação de todas pode dar uma elucidação para a formação de trincas induzidas pelo hidrogênio [26]. Na literatura é possível encontrar trabalhos que propõem os principais tipos de mecanismos para explicar a fragilização pelo hidrogênio, conforme descritos a seguir:

- A teoria da pressão-expansão:

Esta teoria se relaciona ao acúmulo de hidrogênio em defeitos internos. Este acúmulo pode levar à formação de moléculas de hidrogênio gasoso, as quais desenvolvem uma pressão interna local, levando à redução da tensão externa necessária para a fratura do metal. Este modelo foi modificado ao longo do tempo e vem sendo substituído pelo modelo de varredura de deslocações [27].

- O modelo da decoesão:

Este modelo estabelece que a força de coesão da matriz é reduzida pela presença do hidrogênio. As regiões próximas da ponta da trinca formada são plasticamente deformadas, permitindo assim que a concentração de hidrogênio localizada seja maior do que a concentração de equilíbrio. Estas altas concentrações reduzem a força da ligação entre os átomos da rede e, desta forma, reduzem a tensão necessária para propagar a trinca. Esta teoria é suportada pela observação de que a trinca pode ser contida através da redução da pressão externa de hidrogênio (e assim reduzindo a força motriz) e também pode ser reiniciada pelo aumento da pressão de hidrogênio ao nível inicial. A velocidade da propagação da trinca é também dependente destas alterações na pressão. Da mesma forma, se a carga externa aplicada for reduzida, o processo de trincamento também será contido. Se a carga externa aplicada aumentar, analogamente o processo de trincamento reiniciará [28,29].

- O modelo do deslizamento localizado:

O modelo do deslizamento localizado sugere que o hidrogênio absorvido facilita a movimentação das deslocações, assim como a geração delas. Este modelo estabelece que o hidrogênio se difunde pela estrutura cristalina direto para a ponta da trinca e auxilia qualquer que seja o processo de deformação que possa ocorrer na matriz. Desta forma, os modos de fratura por coalescência de micro vazios, quase clivagem ou intragranular e intergranular podem ocorrer [30].

- O modelo redução de energia superficial:

Este modelo é similar ao modelo de decoesão já descrito. A diferença principal é que a decoesão ocorrerá na superfície e não no interior do material. Como resultado, há uma redução na quantidade de energia superficial requerida para a formação da trinca e assim uma redução da tensão de fratura do material [31].

- O modelo da varredura de discordâncias:

Neste modelo foi proposto que o hidrogênio, arrastado pelas deslocções, se acumula em determinados locais. As deslocções podem levar o hidrogênio para vários sítios de aprisionamento, tais como contornos de grão, lacunas, interfaces de carbonetos e precipitados, assim como inclusões. A capacidade de arraste do hidrogênio pelas deslocções é dependente da taxa de deformação a qual aumenta o transporte do mesmo [32].

- O modelo da formação de hidretos:

No modelo de formação de hidretos a falha envolve a formação de uma fase frágil de hidreto que tem propriedades diferentes da matriz. Esta teoria foi suportada pelos hidretos encontrados na superfície de fraturas e a formação dos mesmos depende da tendência à formação de hidretos dos elementos presentes no material [33].

- A teoria do aprisionamento:

Na teoria de fragilização por hidrogênio pelo aprisionamento, vários locais em um aço podem atuar como armadilhas ou sumidouros de hidrogênio, sendo alguns reversíveis e outros não. Armadilhas reversíveis podem ser tanto benéficas quanto malélicas à resistência ao trincamento de um aço dadas certas condições. Se a fonte de hidrogênio é externa, então o hidrogênio será carregado no material e acumulado em armadilhas reversíveis ou irreversíveis. Sendo assim, a falha do material, dadas certas condições de tensão aplicada e concentração de hidrogênio, será adiada, já que parte do hidrogênio foi aprisionado nas armadilhas. Entretanto, se o material tiver sido pré-carregado em hidrogênio, então haverá menos armadilhas livres e a trinca pode começar antecipadamente. O trincamento ocorrerá conforme os outros mecanismos já citados. A reversibilidade da armadilha depende da temperatura, sendo que um aumento da temperatura aumenta a reversibilidade delas. Desta forma, a fragilização pelo hidrogênio se torna pior à medida que a temperatura aumenta [8,34,35].

1.4.6 Aços carbono de alta resistência e baixa liga

Os aços carbono têm sido utilizados como a primeira opção para a fabricação de componentes tais como tubos sem costura aplicados como revestimento em colunas de exploração,

perfuração e produção de óleo e gás. Para esta aplicação, especificamente em poços petrolíferos offshore em águas muito profundas, uma alta resistência mecânica tem sido requerida, em vista dos esforços aos quais a tubulação será submetida durante sua aplicação [25]. O contato com o fluido contendo H_2S , entre outros agentes agressivos ao aço, pode ocorrer nesta situação e desta forma o aço carbono selecionado para a aplicação deve ter resistência ao fenômeno de corrosão sob tensão assistida por sulfetos.

É também conhecido que o aumento da resistência mecânica do aço reduz de maneira considerável a resistência e este tipo de corrosão, conforme mostrado na Fig. 1.4 pela correlação de uma medida desta resistência (K_{1SSC}) versus o limite de escoamento de aços com diferentes microestruturas [36].

Para este tipo de corrosão, o principal mecanismo envolvido na falha é a nucleação e propagação de trincas frágeis devido à fragilização pelo hidrogênio gerado no contato do fluido com a superfície metálica. Desta forma, o desenvolvimento de ligas de aço carbono com maior resistência mecânica, mas também boa resistência à fragilização pelo hidrogênio é um grande desafio tecnológico para os produtores de tubulações para revestimento de poços petrolíferos [25].

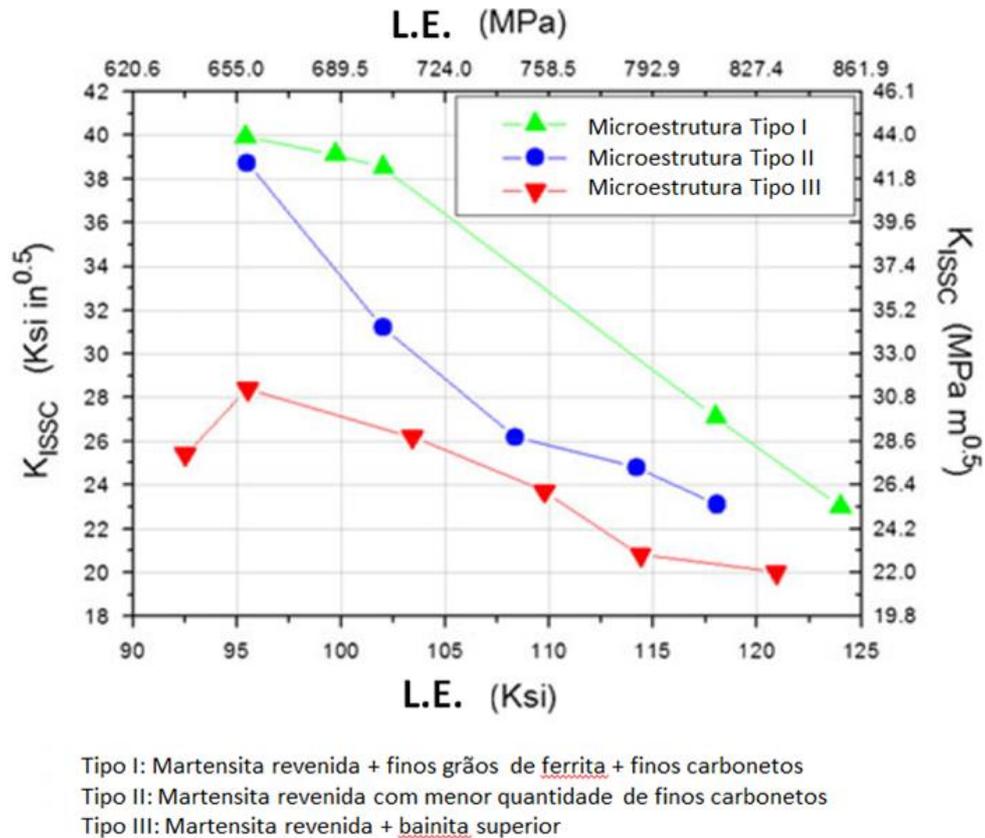


Fig. 1.4. Efeito da resistência mecânica (limite de escoamento = L.E.) e da microestrutura na resistência a corrosão assistida por sulfetos (expressa pelo KISSC) (adaptado de ECHANIZ et al, 1999, p.135) [36].

O papel desempenhado pela microestrutura do aço carbono na fragilização pelo hidrogênio tem sido avaliado em vários estudos [2,37,38], mas ainda não está claro quais são os mecanismos envolvidos em aços carbono de baixa liga e alta resistência, com limite de escoamento na faixa de 125 a 135 ksi (860 a 930MPa), uma vez que as ligas propostas para a aplicação em ambientes com maiores teores de H₂S e com tal resistência mecânica ainda estão em desenvolvimento.

De acordo com os trabalhos publicados na literatura, as recomendações para o desenvolvimento de ligas de aço carbono de alta resistência mecânica e resistentes à fragilização por hidrogênio são [25]:

- Microestrutura temperada e revenida com baixa densidade de deslocação e distribuição homogênea a fina de carbonetos esféricos;

- Adição de elementos microligantes tais como o Nb e o Ti de forma a auxiliarem no controle do tamanho de grão durante o processo de laminação a quente;
- Dupla têmpera e revenimento realizados para refinar o tamanho do grão da austenita prévia;
- Ajuste da temperatura de austenitização anterior ao processo de têmpera de forma a ser a mais baixa possível visando a manutenção de uma fina distribuição do tamanho do grão e a dissolução dos carbonetos de ferro;
- Ajuste da composição química e das condições de têmpera para que o material tempere de maneira adequada e se evite microestruturas indesejadas, tais como a bainita superior, após a têmpera, principalmente para produtos de maior espessura de parede;
- Aumentar a temperatura de revenimento o mais alto possível através do ajuste da composição química (por exemplo, Cr, Mo, V e Nb);
- Controlar a limpidez do aço, uma vez que as inclusões podem atuar como sítios nucleadores de trincas e, adicionalmente, o teor de elementos tais como P e S devem ser minimizados;
- Tensão residual e deformação a frio devem ser evitadas, sendo que os requisitos para o alívio de tensões estão especificados em norma para materiais deformados a frio após o tratamento térmico.

Aplicando todo este conhecimento aliado a um fino controle do processo, o aço carbono de alta resistência e baixa liga com limite de escoamento mínimo de 110ksi (760MPa) e alta resistência a corrosão assistida por sulfetos foi desenvolvido e atualmente se encontra-se incluído na norma API 5CT como o grau C110. Conforme já citado, o grau com limite de escoamento mínimo de 125ksi (860MPa) e alta resistência a corrosão está em desenvolvimento.

1.4.7 Influência dos elementos de liga adicionados aos aços carbono de alta resistência

Os aços utilizados para esta aplicação apresentam o teor de carbono entre 0,25 e 0,45%, sendo que outros elementos de liga devem ser adicionados objetivando o atendimento dos altos níveis de resistência mecânica requeridos e a redução dos efeitos de fragilização por hidrogênio.

Dos elementos de liga utilizados, para a maior parte das ligas de aço carbono de alta resistência utilizada para o revestimento de poços petrolíferos são realizadas adições de cromo e molibdênio [40]. Estudos indicam que a influência destes elementos na microestrutura em relação à fragilização pelo hidrogênio se manifesta devido ao aprisionamento do hidrogênio na interface entre precipitados de finos carbonetos do tipo Cr_3C_2 e, principalmente, Mo_2C e a matriz [41]. Um efeito secundário da adição de Mo no aço é a necessidade de revenimento a maiores temperaturas, que se fazem necessárias para ajustar a dureza, uma vez que os precipitados formados neste processo conferem um efeito de endurecimento secundário ao material. E a alta temperatura de revenimento contribui para a redução da densidade de deslocamentos, sendo estas estruturas conhecidas como aprisionadores reversíveis de hidrogênio, o que poderia deteriorar a resistência a fragilização pelo hidrogênio.

Outro elemento formador de precipitados de carbonetos e carbonitretos quando presente é o vanádio. Devido à alta solubilidade dos precipitados de V na austenita (Fig. 1.5), o processamento do aço pode ser feito de maneira que a maior fração de precipitação de V ocorra durante a transformação da austenita em ferrita ou após, sobre a matriz ferrítica, ou ainda sobre a matriz de martensita revenida durante o processo de revenimento [42].

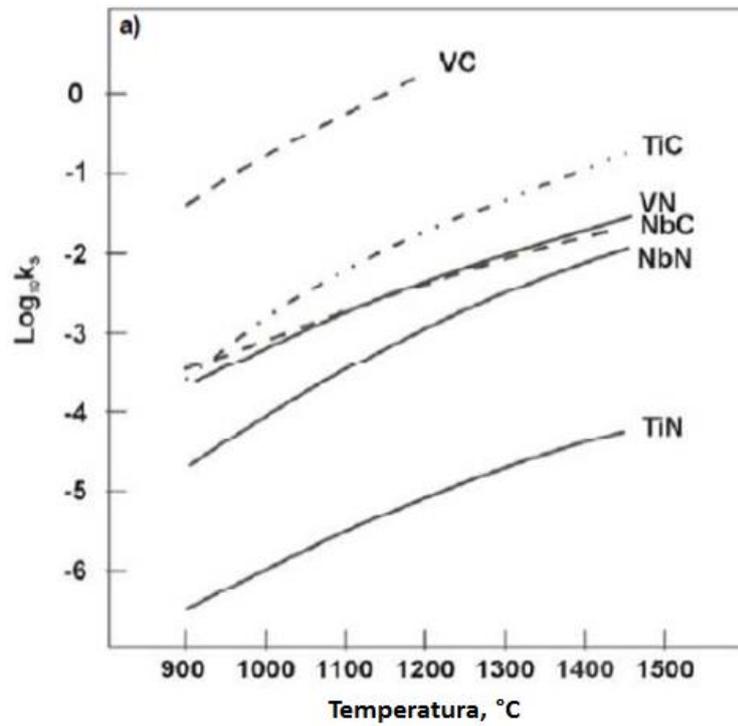


Fig. 1.5. Solubilidade de diferentes precipitados na austenita (adaptado de MITCHELL, 2001, p.10). [42]

Os efeitos do V são similares aos do Mo, ou seja, quando o aço é submetido ao carregamento com hidrogênio a presença de precipitados de V aumenta a quantidade e a forma de aprisionamento deste elemento nas interfaces entre os precipitados e a matriz. Este efeito é evidenciado na Fig. 1.6, onde picos de dessorção de hidrogênio em aços com e sem V se apresentam em diferentes temperaturas, respectivamente 150 e 100 $^{\circ}\text{C}$. O aço com V conta ainda com a presença de picos secundários a partir de 450 $^{\circ}\text{C}$ [43].

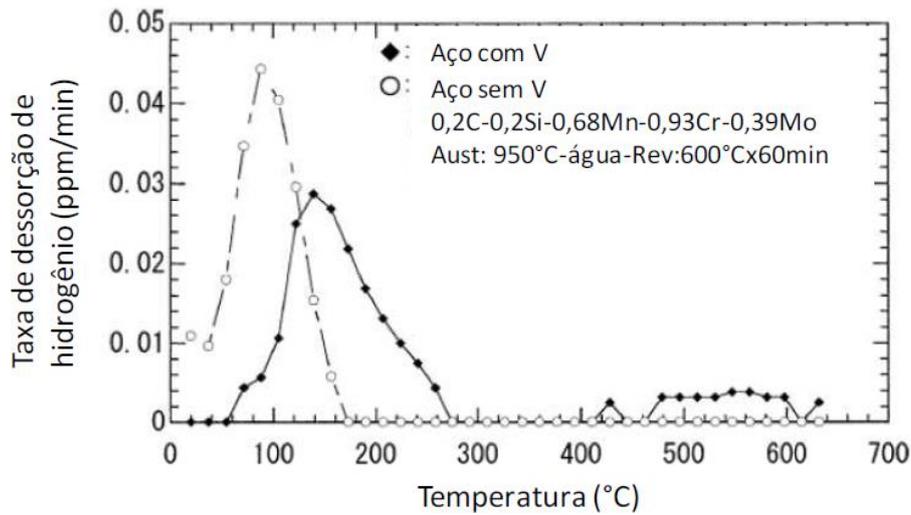


Fig. 1.6. Picos de desorção de hidrogênio para aço com e sem V (adaptado de YOKOTA et al, 2003, p.537).

De acordo com diversos autores, ainda que muitos aspectos do aprisionamento do hidrogênio pelos precipitados de V ainda tenham que ser mais bem esclarecidos, a presença destes aumenta a quantidade de hidrogênio que pode ser absorvida pelo aço sem causar sua fragilização [43,44,45].

O boro é adicionado em pequenas quantidades (até 100ppm) ao aço de baixa liga com o objetivo de aumentar a temperabilidade, porém a adição de boro só é eficaz se este elemento estiver em solução sólida. Uma vez que o boro em afinidade pelo nitrogênio, a adição de elementos que formem nitretos a alta temperatura, tais como Ti e Al, é usada como maneira de manter o boro em solução [46]. No entanto, deve-se evitar a formação de nitretos grosseiros, por serem prejudiciais aos processos de corrosão sob tensão assistidos por sulfetos. Em relação a fragilização pelo hidrogênio, normalmente não se verifica nenhum efeito direto deste elemento no aprisionamento e nem na desorção de hidrogênio, como se pode ver na Fig. 1.7.

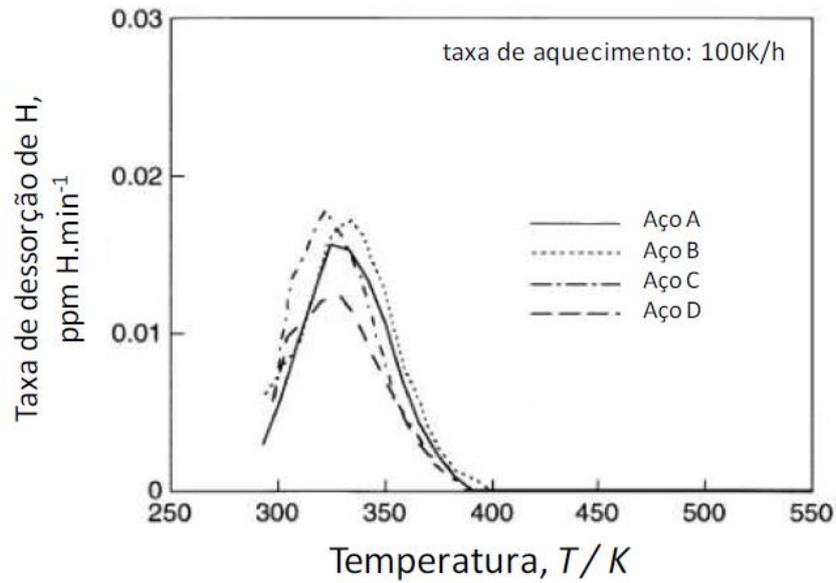


Fig. 1.7. Picos de desorção de hidrogênio nos aços sem boro (aço A e aço B) e nos aços ao boro (aço C e D) (adaptado de KOMAZAKI et al, 2003, p.1856). [47]

Como já foi comentado, o titânio pode ser utilizado em aços ao boro para formar nitretos e assim permitir que o boro atue de maneira efetiva na temperabilidade do aço. Estes nitretos ou carbonitretos de titânio, quando finamente dispersos na matriz, podem atuar como fortes aprisionadores de hidrogênio [48].

1.5 Metodologia

Foram estudadas duas ligas novas desenvolvidas pela Vallourec Soluções Tubulares do Brasil S.A. e também uma liga já comercializada cujas amostras foram obtidas a partir de tubos sem costura oriundos de processos industriais de fabricação de aços, sendo eles: fundição e o lingotamento de barras, laminação das barras em tubos sem costura e o tratamento térmico de têmpera e revenimento, objetivando a microestrutura martensita revenida apresentando 130ksi (cerca de 900MPa) de limite de escoamento.

Todo o processo industrial realizado para as três ligas estudadas foi similar, para que a diferença mais relevante existente entre as ligas fosse a composição química. Estas diferenças podem gerar alterações na microestrutura, entre elas o tipo, morfologia e quantidade de precipitados existentes. Para facilitar a diferenciação entre as ligas, a nomenclatura dada para cada uma foi C40, C30 e C20, em referência a uma das diferenças entre a composição química delas, a qual é o teor de carbono, conforme pode ser visto na tabela abaixo. Além dos diferentes teores de carbono, as ligas apresentam diferenças nos teores dos elementos microligantes, os quais também serão considerados na análise dos resultados devido ao impacto deles no tipo de precipitado a ser formado nos processamentos térmicos.

Tabela 1.1. Composição química das ligas estudadas (% em peso)

Steel	C	Mn	Si	Cr	Mo	Nb	V	B	W	N	Ti	Fe
C20	0,25	0,3	0,3	0,5	0,7	0,024	0,14	0,0014	0,30	0,0050	≤0,005	balance
C30	0,33	0,3	0,3	1,0	1,2	0,077	0,04	-	-	0,0050	≤0,005	balance
C40	0,43	0,3	0,3	1,0	1,2	0,025	0,14	-	-	0,0050	≤0,005	balance

Nenhum tratamento térmico adicional foi realizado nos aços e os corpos de prova ensaiados foram usinados a partir de amostras dos tubos sem costura em estado como fornecido, sempre visando no corte o meio da espessura da parede. Outro aspecto importante de ser ressaltado é que foi objetivada a utilização de ligas com valores de resistência mecânica similares (limite de escoamento de 870-920MPa, resistência a tração de 920-940MPa e dureza de 30HRC) evitando que esta característica seja mais uma variável para a análise dos fenômenos de fragilização por hidrogênio.

1.5.1 Caracterização dos materiais

As amostras das três ligas passaram por caracterizações químicas, metalúrgicas e mecânicas com o objetivo de identificar as principais diferenças existentes entre os materiais e, desta forma, provendo dados para a correlação das ligas com a interação com o hidrogênio.

Para a caracterização da composição química foi utilizada a técnica de espectrometria por emissão óptica para a identificação e quantificação dos elementos químicos presentes.

Para a caracterização da microestrutura, o maior foco foi dado à caracterização dos precipitados presentes. Para tanto, foram utilizadas diferentes técnicas de microscopia: óptica (MO), eletrônica de varredura (MEV), e eletrônica de transmissão (MET). O objetivo das avaliações via MO e MEV foi identificar algum aspecto diferente quanto a distribuição dos precipitados. Para a técnica de MET foi utilizada a preparação por réplica e por folha fina na tentativa de identificar o tipo do precipitado e sua composição química.

Também foi utilizada a técnica de difração por raios X para a verificação, na temperatura ambiente, das estruturas presentes e confirmação da presença ou ausência da fase austenita (retida) em quantidades significativas.

As propriedades mecânicas foram verificadas através do ensaio de dureza e de tração uniaxial à temperatura ambiente.

Demais detalhes quanto a caracterização se encontra descritos nos capítulos relativos aos artigos.

1.5.2 Simulação termodinâmica

Para complementar o entendimento a respeito das microestruturas presentes nos materiais, foram realizadas simulações termodinâmicas das fases e sua composição em função da temperatura utilizando o método CALPHAD via software Thermo-calc com o banco de dados TCFE8 Steels/Fe-alloys.

1.5.3 Permeação eletroquímica de hidrogênio

Foram realizados ensaios de permeação eletroquímica do hidrogênio com a aplicação de diferentes correntes catódicas (2,2, 22 e 44 mA/cm²) para se determinar o limite de solubilidade e a concentração crítica de hidrogênio no material, assim como a sua difusividade. Demais detalhes relativos à técnica utilizada se encontram descritos nos capítulos dos artigos.

1.5.4 Espectroscopia de dessorção térmica programada (TDS)

Foram realizados testes de espectroscopia de dessorção térmica em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20°C/min), de modo a possibilitar a obtenção da energia de ativação para os sítios aprisionadores de hidrogênio e cada material. Esta técnica consiste em posicionar o corpo de prova previamente carregado com hidrogênio em um reator e submetê-la a um fluxo contínuo de gás hélio de alta pureza que atua como gás de arraste do hidrogênio que está aprisionado. As amostras foram aquecidas até aproximadamente 700°C. À medida que a temperatura aumenta, o hidrogênio que estava aprisionado dentro do material começa a ser extraído da amostra e a mistura de hidrogênio e gás de arraste é enviada a um espectrômetro de massa no qual a quantificação do hidrogênio extraído é feita. Através desta técnica, é possível avaliar a presença de aprisionadores e classificá-los como reversíveis ou irreversíveis.

Demais detalhes relativos à técnica utilizada e cálculos realizados se encontram descritos nos capítulos dos artigos.

1.5.5 Ensaios mecânicos de fragilização pelo hidrogênio

Para se avaliar a fragilização pelo hidrogênio no material foram realizados ensaios de tração uniaxial com o material sem carregamento por hidrogênio e com carregamento, com os corpos de prova submetidos a diferentes tempos de carregamento (6 e 18h).

Após o rompimento dos corpos de prova, estes foram submetidos a análise fractográfica das superfícies de fratura dos corpos de prova através do MEV visando obter informações que ajudem na proposição do mecanismo de falha.

Demais detalhes relativos à técnica utilizada se encontram descritos nos capítulos dos artigos.

1.6 Referências Bibliográficas

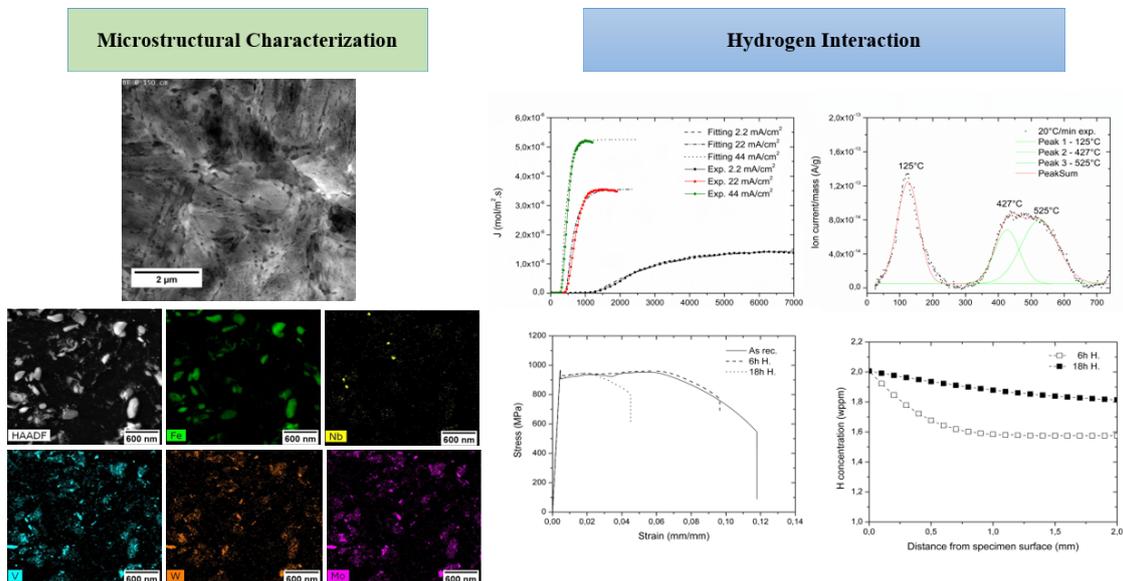
- 1 OKWUDIRI, E.F. *Hydrogen diffusion in pipeline steels*. Milan, IT: Politecnico di Milano, 2011. 83p. (Laurea Magistrale / Specialistica, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”).
- 2 VILLALOBOS, J.C., DEL-POZO, A., CAMPILLO, B, MAYEN, J., SERNA, S. Microalloyed steels through history until 2018: review of chemical composition, processing and hydrogen service. *Metals*, v.8, n.351, 49p. 2018.
- 3 ORIANI, R.A., HIRTH, J.P., SMIALOWSKI, M. *Hydrogen degradation of ferrous alloys*. Park Ridge, NJ, USA: Noyes Publications,1985. p.199-214.
- 4 MIRANDA, P.E., RODRIGUES, J.A. *Gases em metais e ligas; Fundamentos e aplicações na engenharia*. Rio de Janeiro: Editora Didática Científica Ltda., 1994.
- 5 SAN MARCHI, C., SOMERDAY, B.P., ROBINSON, S.L. Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures. *International Journal of Hydrogen Energy*, Livermore, CA, USA, v.32, n.1, p.100-116, 2007.
- 6 SALVIO, F. E. *Efeitos do hidrogênio sobre as propriedades mecânicas e microestrutura do aço inoxidável hiper duplex 3207*. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2015. 104p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais).
- 7 XU, K. 14 - Hydrogen embrittlement of carbon steels and their welds. *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies*, v.2, p.526–561, 2012.
- 8 FUKAI, Y. *The metal-hydrogen system*. 2.ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. (Springer Series in Materials Science 21)
- 9 PORTER. D.A., EASTERLING, K.E., SHERIF, M. *Phase transformations in Metals and Alloys*. 3.ed. CRC Press, 2009. 536p.
- 10 REED-HILL, R.E., ABBASCHIAN, R., ABBASCHIAN, L. *Physical Metallurgy Principles*. 4.ed. Stamford, CT, USA: Cengage learning, 2009. 750p.
- 11 ROBERGE, P. R. *Handbook of Corrosion Engineering*. New York, USA: McGraw-Hill Professional, 1999. 1128p.
- 12 TURNBULL, A. 4- Hydrogen diffusion and trapping in metals. *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies*, v.1, p.89-128, 2012.
- 13 CALLISTER JR, W.D., RETHWISCH, D.G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 9.ed. Wiley Global Education, 2013. 992p.

- 14 ORIANI, R.A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. *Acta Metallurgica*, v.18, n.1, p.147-157, 1970.
- 15 RAMUNNI, V.P., DE PAIVA COELHO, T., MIRANDA, P.E.V. Interaction of hydrogen with the microstructure of low-carbon steel. *Materials Science and Engineering A*, v.435-436, p.504-514, 2006.
- 16 SILVA, R.O. *Estudo da Fragilização pelo Hidrogênio no Aço 2,25Cr-1Mo-0,25V Submetido a Tratamentos Térmicos de Envelhecimento*. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016. 116p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais)
- 17 DADFARNIA, M., MARTIN, M.L., NAGAO, A., SOFRONIS, P., ROBERTSON, I.M. Modeling hydrogen transport by dislocations. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v.78, p.511-525, 2015.
- 18 PRESSOUYRE, G.M. Communications: A Classification of Hydrogen Traps in Steel. *Metallurgical Transactions A*, v.10A, p.1571-1573, 1979
- 19 THOMAS, R.L, LI, D., GANGLOFF, R.P., SCULLY, J.R. Trap-Governed hydrogen Diffusivity and Uptake Capacity in Ultrahigh-Strength AERMET 100 Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.33A, p.1991-2004, 2002.
- 20 VENEZUELA, J., LIU, Q., ZHANG, M., ZHOU, Q., ATRENS, A. The influence of hydrogen on the mechanical and fracture properties of some martensitic advanced high strength steels studied using the linearly increasing stress test. *Corrosion Science*, v.99, p.98-117, 2015.
- 21 WEI, F.G., TSUZAKI, K. Quantitative Analysis on Hydrogen Trapping of TiC Particles in Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.37A, p.331-353, 2006.
- 22 WALLAERT, E., DEPOVER, T., ARAFIN, M., VERBEKEN, K. Thermal Desorption Spectroscopy Evaluation of the Hydrogen Trapping Capacity of NbC and NbN Precipitates. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.45A, p.2412-2420, 2014.
- 23 TAKAHASHI, J., KAWAKAMI, K., KOBAYASHI, Y., TARUI, T. The first direct observation of hydrogen trapping sites in TiC precipitation-hardening steel through atom probe tomography. *Scripta Materialia*, v.63, p.261-264, 2010.
- 24 VALENTINI, R., SOLINA, A., MATERA, S., DE GREGORIO, P. Influence of Titanium and Carbon Contents on the Hydrogen Trapping of Microalloyed Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.27A, p.3773-3780, 1996.
- 25 PEREZ, T.E., Corrosion in the Oil and Gas Industry: An Increasing Challenge for Materials. *JOM*, v.65, n.8, p.1033-1042, 2013.

- 26 JARVIS, A.R., BULLOCH, J.H. The Effect of Nickel Content on the Environmental Assisted Cracking (EAC) Behaviour of Low Alloy Steels in Sour Environments-A Review. *Int1992, Int. J. Pres. Ves. & Piping*, v.49, p.271-307, 1992.
- 27 ZAPFFE, C.A., SIMS, C.E. Hydrogen Embrittlement, Internal Stress and Defects in Steel. *Trans. AIME*, New York, USA, p.1-37, 1941.
- 28 TROIANO, A.R. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, v.5, p.557-569, 2016.
- 29 ORIANI, R.A. A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, v.76, n.8, p.848-857, 1972.
- 30 BEACHEM, C.D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”). *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.3, n.2, p.441-455, 1972.
- 31 PETCH, N.J. The lowering of fracture-stress due to surface adsorption. *Philosophical Magazine*, v.1, n.4, p.331-337, 1956.
- 32 TIEN, J.K., NAIR S.V., JENSEN, R.R. Dislocation Sweeping of hydrogen and hydrogen embrittlement. *Hydrogen effects in metals*, New York, USA, p.37-56, 1981.
- 33 OILMAN, J.J. Stress-corrosion cracking in plastic solids including the role of hydrogen. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, v.26, n.4, p.801-812, 1972.
- 34 PRESSOYRE, G.M. Trap theory of Hydrogen embrittlement. *Acta Metallurgica*, v.28, n.7, p.895-911, 1980.
- 35 PRESSOYRE, G.M. Trap theory of hydrogen embrittlement: Experimental investigations. *Hydrogen Effects in Metals*, Pittsburgh, PA, p.27, 1980.
- 36 ECHANIZ, G., MORALES, C., PÉREZ, T. The Effect of Microstructure on the KISSC of Low Carbon Low Alloy Steels. *Advances in Corrosion Control and Materials in Oil and Gas Production - IOM Communications*, papers from EUROCORR ‘97 and EUROCORR ‘98, ed. JACKMAN, P.S., SMITH, L.M., p.135, 1999.
- 37 ECHANIZ, G., PÉREZ, T., PAMPILLO, C., NEWMAN, R.C., PROCTER, R.P.M, LORIMER, G.W. The Effect of Microstructure on SSC Resistance of Low Alloy Carbon Steels. In: *NACE International 97*, n.50, Houston, EUA, 1997.
- 38 BRAGA, R.U. *Influência das características microestruturais sobre a resistência corrosão sob tensão de aço HSS em ambiente aquoso contendo H₂S*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2014. 75p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas)

- 39 MALHEIROS, L.C., GUEDES, D., DECULTIEUX, F., THÉBAULT, F., CREUS, J., OUDRISS, A., FEAUGAS, X. Microstructure effect on hydrogen distribution in martensitic steel. *Journées Annuelles SF2M*, 2017.
- 40 KHAKSAR, L., SHIROKOFF, J. Effect of Elemental Sulfur and Sulfide on the Corrosion Behavior of Cr-Mo Low Alloy Steel for Tubing and Tubular Components in Oil and Gas Industry. *Materials(Basel)*, v.10, n.4, p.1-13, Abril, 2017.
- 41 GOJIĆ, M., BALENOVIC, M., KOSEC, L., VEHOVAR, L. The Susceptibility to Hydrogen Embrittlement of Low Alloy Cr-Mo Steel Tubing. *Kovine, zilitine, tehnologije*, v.27, n.4, p.307-312, 1993.
- 42 MITCHELL, P. S. The Use of Vanadium. A selection of papers Presented at The Vanitec International Symposium, Beijing, China, 2001. p.1-23.
- 43 YOKOTA, T., SHIRAGA, T. Evaluation of Hydrogen Content Trapped by Vanadium Precipitates in a Steel. *ISIJ International*, v.43, n.4, p.534-538, 2003.
- 44 ASAH, H., HIRAKAMI, D., YAMASAKI, S. Hydrogen Trapping Behavior in Vanadium-added Steel, *ISIJ International*, v.43, n.4, p.527-533, 2003.
- 45 YAMASAKI, S., BHADESHIA, H.K.D.H. M_4C_3 precipitation in Fe-C-Mo-V steels and relationship to hydrogen trapping. *Proceedins of The Royal Society A*, v.462, n.2071, p.2315-2330, 2006.
- 46 TOTTEN, G.E., XIE, L., FUNATANI, K. *Handbook of Mechanical Alloy Design*. Marcel Dekker, Inc., 2004. p.130-132.
- 47 KOMAZAKI, S., WATANABE, S., MISAWA, T. Influence of Phosphorus and Boron on Hydrogen Embrittlement Susceptibility of High Strength Low Alloy Steel. *ISIJ International*, v. 43, n.11, p.1851-1857, 2003.
- 48 TARUI, T., KUBOTA, M. Approaches for Fundamental Principles 1: Evaluation Method of Hydrogen Embrittlement and Improvement Techniques of Delayed Fracture. *Nippon Steel Technical report*, n.101, 2012.
- 49 BOES, N., Züchner, H. Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals, *J. Less-Common Met.* 49 (1976) 223–240.
- 50 OLDER, V., THAULOW, C., JOHNSEN, R. Modelling of Hydrogen Diffusion and Hydrogen Induced Cracking in Supermartensitic and Duplex Stainless Steels. *Materials and Design*, v. 29, pp. 1934-1948, 2008.

2. O Efeito de Aprisionadores Profundos na Solubilidade e Difusão do Hidrogênio em um Aço Temperado e Revenido



Artigo submetido para o periódico *Scripta Materialia*

<https://ssrn.com/abstract=3774535>

**O EFEITO DE APRISIONADORES PROFUNDOS NA SOLUBILIDADE E DIFUSÃO DO HIDROGÊNIO
EM UM AÇO TEMPERADO E REVENIDO**

Neste estudo, a microestrutura e as propriedades mecânicas e eletroquímicas de um aço de alta resistência temperado e revenido foram investigados objetivando o desenvolvimento de um material para aplicação na indústria de óleo e gás. Carbonetos nanométricos contendo Mo, V e W, e Nb(C,N), juntamente com partículas maiores de cementita são constituintes da microestrutura deste material. Testes de permeação de hidrogênio em diferentes níveis de carregamento catódico mostraram que este aço solubiliza grandes quantidades de hidrogênio. A espectrometria de dessorção térmica mostra três picos correspondendo a energias de ativação de 26, 82 e 67kJ/mol. Os dois maiores valores de energia estão relacionados com aprisionadores profundos, estes associados aos precipitados nanométricos. Os ensaios de tração em corpos de prova carregados com hidrogênio indicaram que o aço tem uma significativa resistência à fragilização pelo hidrogênio.

The effect of deep traps in hydrogen solubility and diffusion in a quenched and tempered steel

T.A.A. dos Santos^a, M.L.M. Silva^b, D.S. dos Santos^{c,*}, V.T.L. Bueno^a

^a Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil

^b Vallourec Research Center Brazil, Belo Horizonte, MG, 30640-010, Brazil

^c Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 21941-972, Brazil

Keywords: martensitic steels; carbides; hydrogen diffusion; hydrogen desorption; hydrogen embrittlement.

Abstract

The microstructure, and the tensile and electrochemical properties of a quenched and tempered high resistance steel are investigated aiming to develop a suitable material for application in the oil and gas industry. Nanometric Mo, V, W-carbides, and Nb(C,N), together with larger cementite particles are part of the microstructure. Hydrogen permeation tests in different levels of cathodic current show that the steel exhibits high H solubility. Thermal desorption spectroscopy (TDS) shows three peaks corresponding to activation energies 26, 82 and 67kJ/mol. The higher energies are related to deep traps associated to the nanometric precipitates. Tensile tests in high-H content specimens indicate that the steel has a significative resistance to embrittlement in this steel.

*Corresponding author: Federal University of Rio de Janeiro, Brazil.

Tel.: +55 21-39388502.

E-mail address: dilson@metalmat.ufrj.br

2.1. Introduction

High strength quenched and tempered steels employed in seamless pipes for application in high pressures oil and gas deep-water wells must of the time need to be resistant to hydrogen embrittlement (HE) because they work in environments with significant amounts of H₂S [1,2]. Some authors investigated HE in microalloyed martensitic steels [3–10]; however, hydrogen trapping mechanisms in a complex microstructure are not completely elucidated. Many studies proposed that resistance to HE can be improved introducing deep traps such as carbides of Nb, Ti, V and Mo, whose efficiency depends on the type, size, distribution, coherency level, and interfaces [11–20]. In the present work, the microstructure of a high strength martensitic steel with additions of Cr, Mo, Nb, V, and W was investigated. The interaction of this material with hydrogen was also studied through electrochemical permeation, thermal desorption spectroscopy (TDS) and tensile tests.

2.2. Materials and Methods

The chemical composition of the steel was 0.25C, 0.5Cr, 0.7Mo, 0.024Nb, 0.14V, 0.3W (wt.%). It was austenitized at 900°C, water-quenched and tempered at 700°C. Microstructure characterization was carried out using transmission electron microscopy (TEM) JEM-2100 Plus JEOL operating at 200 kV. The precipitates were also characterized using carbon extraction replicas in a Titan™ G2 80-200 FEI TEM at 200 kV through scanning transmission electron microscopy (STEM) images and energy dispersive spectroscopy (EDX) mapping by ChemiSTEM detectors.

Hydrogen diffusion, solubility and trapping were evaluated through electrochemical permeation technique using a cell with two compartments separated by the sample. Cathodic current densities equal to 2.2, 22 and 44 mA/cm² (galvanostatic method) were applied at room temperature, in specimens of 0.5mm thick. The electrolyte solution to provide hydrogen was of 0.1 M H₂SO₄ + 2 mg/l As₂O₃, the opposite side cell was filled with 0.1M NaOH solution with hydrogen flux detection applying a weak anodic potential to oxidize all hydrogen atoms, keeping the concentration zero on that side of the sample. This technique is presented in detail elsewhere [21–23]. The evolution of the hydrogen flux $J_L(t)$ with time t through the sample thickness L can be represented by a sigmoidal curve expressed as [21–23]

$$J_L(t) = J_\infty \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4L^2}\right) \right] \quad (1)$$

where J_∞ corresponds to the current in the steady state and D is the hydrogen diffusivity. Metallic alloys containing deep trapping sites may show a deviation from Fick's second law due to the presence of precipitates or oxides on the exit side of the membrane, which affects the hydrogen flux and delay the hydrogen permeation. For quenched and tempered steels, this deviation is related to precipitates acting as strong hydrogen traps [14,24]. It can be expressed by a delayed time Δt , which is required for hydrogen to partially fill in irreversible traps before the rise of the permeation transient, and concentration in these partially filled traps are expressed by φ , as in previous studies [23,25]. Apparent hydrogen diffusivity D_{app} was obtained from the breakthrough time t_b , which is obtained by extrapolating the tangent at the

inflection point t_i of the permeation curve to the initial level $J = 0$ where $D_{app} = 0.76L^2/\pi^2t_b$. Effective diffusivity D_{eff} was calculated similarly to D_{app} but discounting from t_b the delayed time. The total concentration of hydrogen in the lattice, in reversible and in irreversible traps, after the delayed time is the effective solubility $S_{eff} = J_{\infty}L/D_{eff}$. The total solubility of hydrogen in the sample S_{Total} can be taken as $S_{Total} = \varphi + S_{eff}$.

For thermal desorption spectroscopy (TDS) tests, a mass spectroscopy PFEIFFER®, QMS200 and an electric furnace with refractory system was used. Specimens of $15 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ were prepared similarly to the procedures used for permeation, during 24 h and under a current density of 44 mA/cm^2 . After charging, different heating rates of 5, 10, 15 and 20° C/min were applied and the hydrogen detrapping activation energy E_a was obtained using a simplification of Kissinger's equation [23,26,27].

Uniaxial tensile tests at room temperature under strain rate $8.3 \times 10^{-3}/\text{s}$ were carried out in three conditions: as received, after hydrogenation during 6h and 18h under a current density of 44 mA/cm^2 .

2.3. Results and Discussion

A high density of precipitates, some of them along grain boundaries and martensite laths, can be seen in the typical TEM bright field (BF) image shown in Fig. 2.1 (a). Chemical composition mapping through EDX analysis on carbon extracted replica are also shown in Fig. 2.1 (d-i) revealing details from coarser precipitates (100-400 nm) containing >90% Fe (wt.%), which were classified as cementite. Finer precipitates (5-140 nm) with a complex composition, containing in average 60% Mo, 20% V and 20% W (wt.%), and morphology as in Fig. 1 (c), were also present. There was no evidence of carbides with predominance of V or W, but nanometric Nb(C,N) precipitates (5-50 nm) were found with the morphology shown in Fig. 2.1 (c).

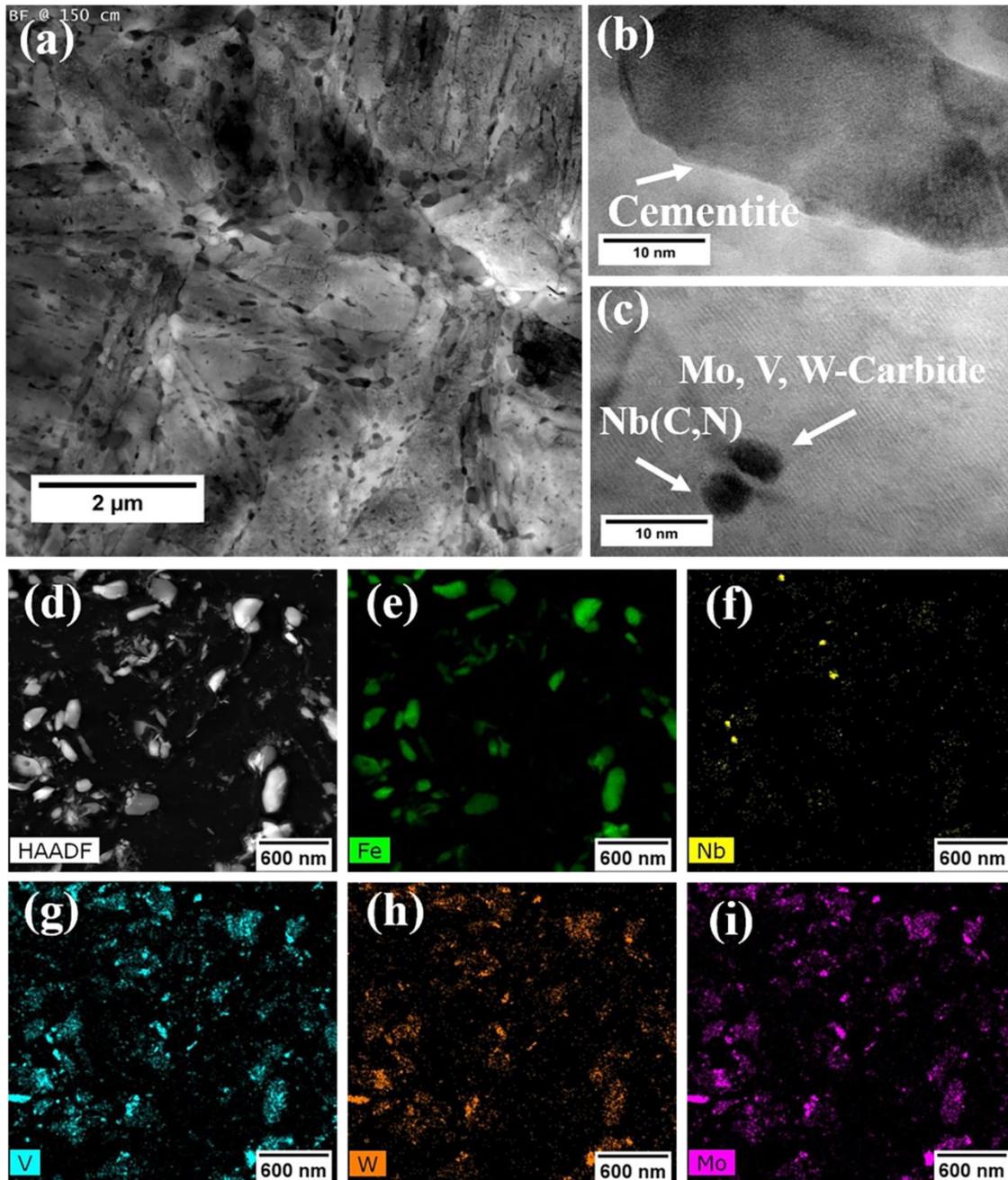


Fig. 2.1. (a) TEM bright field, (b) and (c) HRTEM images of thin foils; STEM mode of carbon extracted replica with (d) HAADF image and EDX mapping from (e) to (i) of Fe, Nb, V, W and Mo, respectively.

Carbides formed by Nb, W, Mo and V might have a high capacity of trapping hydrogen irreversibly. Such behavior depends on several factors related to their interface with the matrix, degree of coherency, size, and distribution in the microstructure. Some authors discussed about it in recent studies, such as Kirchheim [28], Restrepo et al. [29], Depover and Verbeken [14,27]. According to Takahashi et al. [30], E_a increased from 25 kJ/mol in an

under-aged steel to 60 kJ/mol in a peak-aged steel and these results were further discussed by other authors [28,29] focusing on the increase of trapping strength that carbon vacancies could have in the precipitate-matrix interfaces.

Hydrogen permeation curves shown in Fig. 2.2 (a) exhibit typical sigmoidal shape with a good agreement with Fick's second law. The delay in the beginning of the curve, which can be attributed to the presence of irreversible traps, is presented. Fig. 2.2 (c) shows that, while the diffusivity increases with cathodic current density, S_{Total} does not change significantly and is, in average, equal to 2.1 wppm. In general, martensitic steels exhibit high hydrogen solubility because of the high density of trapping sites, such as dislocations and precipitates. Indeed, some authors found from 1.9 to 9.2 wppm, depending on processing characteristics and addition of alloying elements [27]. Other authors found hydrogen solubilities varying from 0.1 to 0.9 wppm depending on the applied current density [3], while up to 2.4 wppm depending on other testing conditions [9].

Zakroczymski [31] proposed that hydrogen in pure iron corresponds to 2.4% of diffusible hydrogen in the lattice, S_L , and 97.6% of reversibly and irreversibly trapped hydrogen ($S_{rev} + S_{irrev}$). Later, Frappart et al. [3] found a distribution of 4% for S_L , 18% for S_{rev} , and 78% for S_{irrev} for a martensitic steel. For the material studied here, the hydrogen concentration in each site was estimated according Frappart et al. [3] and is presented in Fig. 2.2 (d). Considering values of ϕ in addition to the values found for irreversible traps, the total hydrogen in this site $S_{irrev Total}$ is 1.7 wppm in average.

With the calculated concentration of hydrogen in the lattice it is possible to estimate the lattice diffusivity by $S_L = J_{\infty} L / D_L$, with $D_L = 3.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, which is in accordance with hydrogen diffusion in pure iron and the lattice diffusion in martensitic steels as reported elsewhere [3,32,33]. Hydrogen permeation curves with normalized flux and dimensionless time (τ) presented in Fig. 2.2 (b) show the lattice diffusion (D_L) and the experimental curves indicating the effect of the trapping sites on the delay of the permeation transient for each cathodic current conditions, which is more pronounced for 2.2 mA/cm², since there is less hydrogen available in this condition.

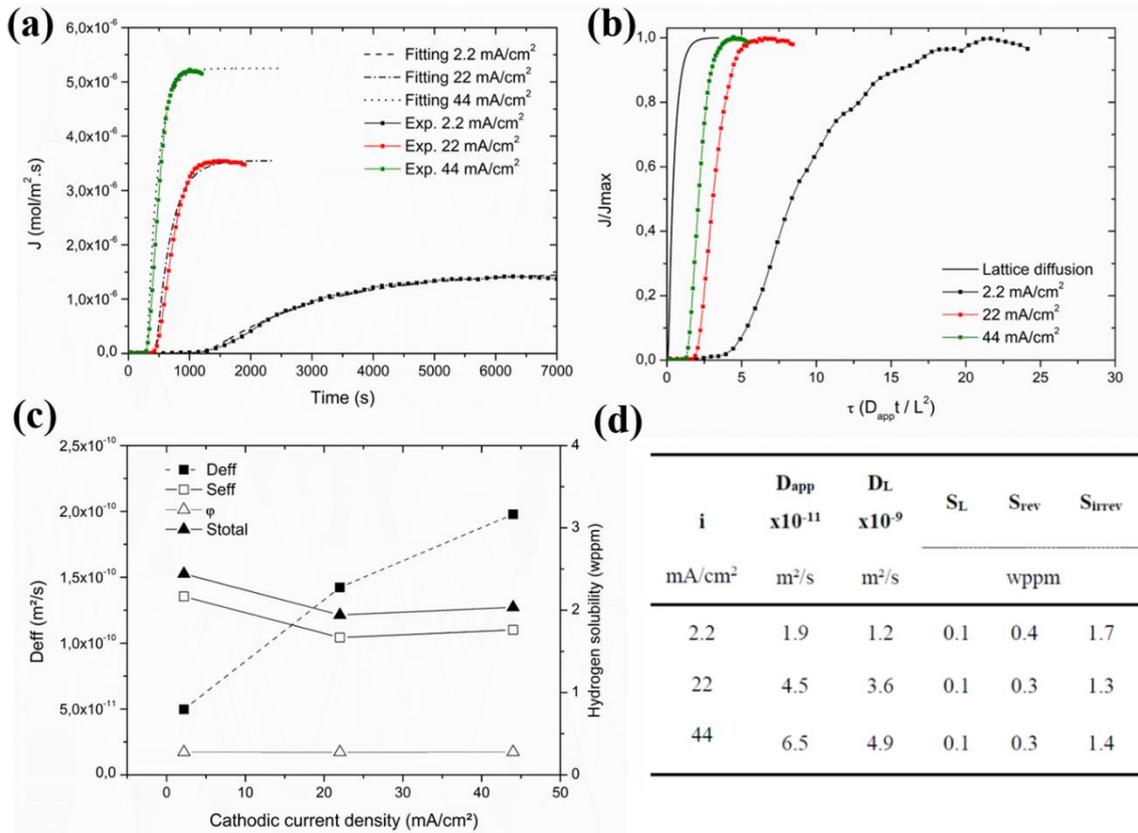


Fig. 2.2. (a) Permeation curves for tests under 2.2, 22 and 44 mA/cm² and respective fitting curves; (b) normalized curves with dimensionless time τ and lattice diffusion curve (D_L); (c) relationship between D_{eff} , S_{eff} , ϕ and S_{total} with cathodic current densities; (d) calculated coefficients.

Three distinct peaks were distinguished in the TDS curves, as shown for the 20° C/min heating rate curve in Fig. 2.3 (a). Activation energies were calculated considering results from all heating rates, except for 15°C/min where only Peak 1 appeared well defined. Fig. 2.3 (b) shows the results obtained considering the relation between $\ln(\Phi/T_p^2)$ and $1/T_p$, where Φ is the heating rate (K/s) and T_p is the peak temperature (K). The lower temperature peak has an activation energy E_a equal to 26 kJ/mol, corresponding to the hydrogen in reversible traps such as lattice, dislocations, or grain boundaries [4,34–36].

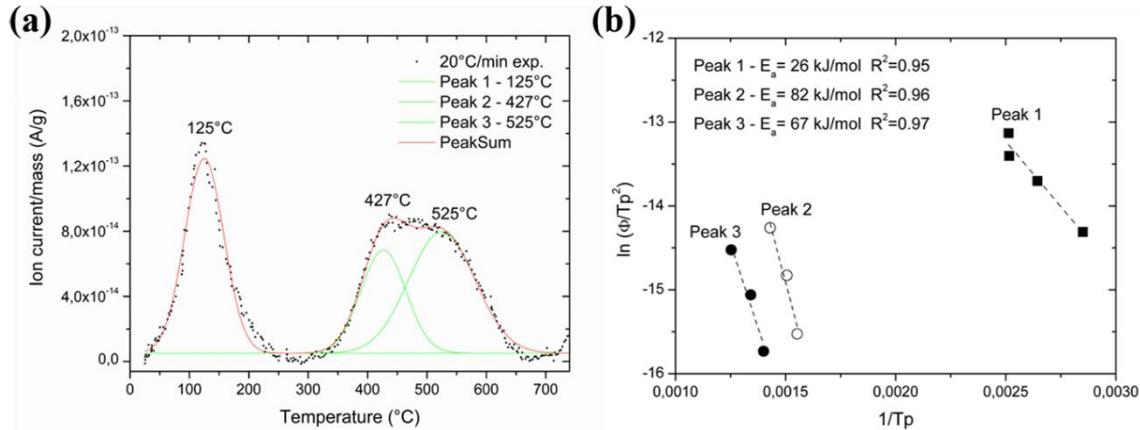


Fig. 2.3. (a) TDS experimental curve and deconvoluted peaks for 20° C/min of heating rate; (b) Kissinger equation applied to data from Peak 1, Peak 2 and Peak 3 obtaining detrapping activation energies E_a .

For temperatures higher than 300° C, the two peaks with E_a of 67 kJ/mol and 82 kJ/mol are related to irreversible traps [14,37], which result from a synergetic combination of the hydrogen trapped in a range of precipitates, mainly Mo, V, W-carbides, and Nb(C,N). Iron carbides in this steel were found to be larger than 100nm and thus are not expected to have a strong effect on hydrogen irreversible trapping [14,16]. Values of activation energy reported by other authors are in the range 40-80 kJ/mol for NbC [17,38,39], depending on the precipitates-matrix interfaces, and particle size. For Mo₂C particles smaller than 50nm, an activation energy of 75 kJ/mol has been found [15].

Tensile tests performed in hydrogen charged specimens are shown in Fig. 2.4 (a), and as expected, exhibit a decrease of the total elongation. This reduction in ductility can be expressed by the *HE* (hydrogen embrittlement) index, which is the difference between the elongation from as received specimen and from hydrogen charged specimens [40]. An increase in the *HE* from 18% to 61% was found when the charging time changed from 6 h to 18 h. Through Boes and Züchner [21] solutions for Fick's second law, a simulation of the hydrogen distribution along tensile test thickness for each condition was obtained (Fig. 2.4 (b)). The loss in ductility is thus the result of the increase in hydrogen concentration from 1.6 wppm to 1.8 wppm in the center of the specimen produced by increasing the charging time from 6 h to 18 h. As indicated in Fig. 2.2 (f), the fracture surface of the as received material revealed a ductile aspect with some larger micro-voids containing non-metallic inclusions in the center. For all conditions with hydrogen charging, the central region of the fracture

presented some brittle quasi-cleavage fracture containing the same non-metallic inclusions in the center, surrounded by ductile areas.

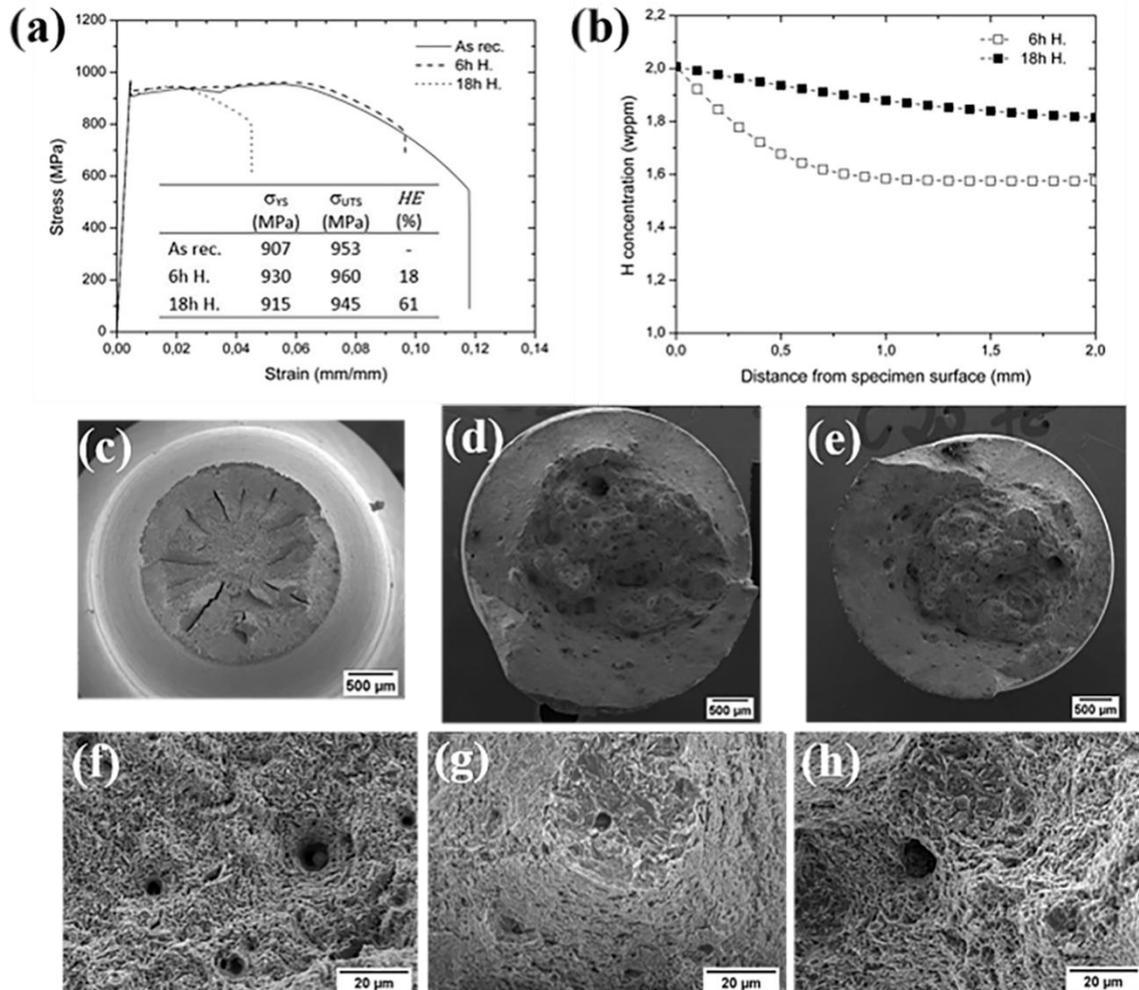


Fig. 2.4. (a) stress-strain curves for as received material, after 6 h and after 18 h of hydrogenation; (b) hydrogen concentration curve simulated for each charging condition along the thickness of tensile test specimens; (c-e) SE images of fracture surfaces and details in (f-h).

2.4. Conclusion

In summary, the high strength martensitic steel studied contained a population of coarse cementite precipitates along with fine Mo, V, W-carbides and nanometric Nb(C,N). This microstructure affected the diffusivity and solubility of hydrogen atoms. Activation energies for hydrogen detrapping indicated that small Mo-V-W carbides and Nb carbonitrides acted as irreversible traps. The steel showed a significant reduction of ductility, up to 60% for the highest hydrogen concentration considered. Further studies are ongoing to compare this material with other martensitic steels processed in a similar route but with slightly changes in the chemical composition.

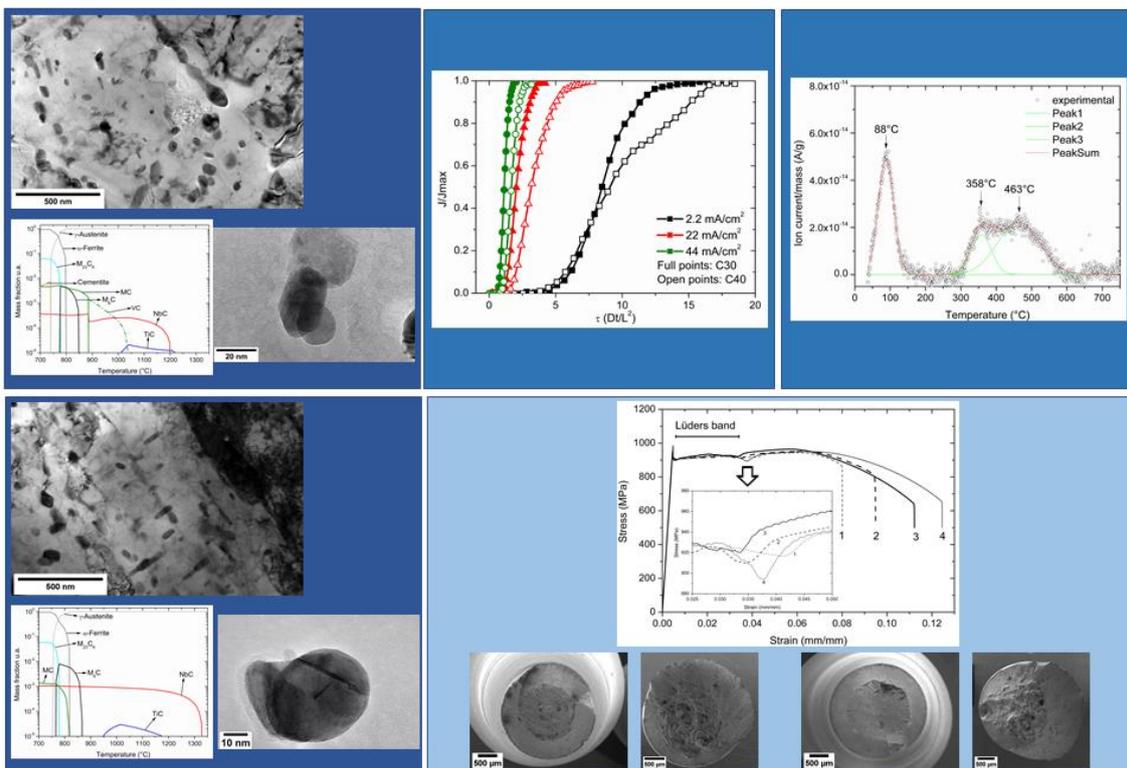
2.5. References

- [1] M.B. Kermani, D. Harrop, *SPE Prod. Facil.* 11 (1996) 186–190.
- [2] R. Pourazizi, M.A. Mohtadi-Bonab, J.A. Szpunar, *Eng. Fail. Anal.* 109 (2020) 104400.
- [3] S. Frappart, X. Feaugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre, H. Marchebois, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2010) 1467–1479.
- [4] S. Frappart, A. Oudriss, X. Feaugas, J. Creus, J. Bouhattate, F. Thébault, L. Delattre, H. Marchebois, *Scr. Mater.* 65 (2011) 859–862.
- [5] A. Nagao, C.D. Smith, M. Dadfarnia, P. Sofronis, I.M. Robertson, *Acta Mater.* 60 (2012) 5182–5189.
- [6] S. Frappart, X. Feaugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre, H. Marchebois, *Mater. Sci. Eng. A* 534 (2012) 384–393.
- [7] D. Guedes, A. Oudriss, S. Frappart, G. Courlit, S. Cohendoz, P. Girault, J. Creus, J. Bouhattate, A. Metsue, F. Thebault, L. Delattre, D. Koschel, X. Feaugas, *Scr. Mater.* 84–85 (2014) 23–26.
- [8] M. Liu, C.H. Wang, Y.C. Dai, X. Li, G.H. Cao, A.M. Russell, Y.H. Liu, X.M. Dong, Z.H. Zhang, *Mater. Sci. Eng. A* 688 (2017) 378–387.
- [9] D. Guedes, L. Cupertino Malheiros, A. Oudriss, S. Cohendoz, J. Bouhattate, J. Creus, F. Thébault, M. Piette, X. Feaugas, *Acta Mater.* 186 (2020) 133–148.
- [10] R. Shi, L. Chen, Z. Wang, X.S. Yang, L. Qiao, X. Pang, *J. Alloys Compd.* 854 (2021) 157218.
- [11] M. Ohnuma, J. ichi Suzuki, F.G. Wei, K. Tsuzaki, *Scr. Mater.* 58 (2008) 142–145.
- [12] A. Nagao, M.L. Martin, M. Dadfarnia, P. Sofronis, I.M. Robertson, *Acta Mater.* 74 (2014) 244–254.
- [13] T. Depover, O. Monbaliu, E. Wallaert, K. Verbeken, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 16977–16984.
- [14] T. Depover, K. Verbeken, *Corros. Sci.* 112 (2016) 308–326.
- [15] T. Depover, K. Verbeken, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 14310–14329.
- [16] E. Van den Eeckhout, T. Depover, K. Verbeken, *Metals (Basel)*. 8 (2018).
- [17] R. Shi, Y. Ma, Z. Wang, L. Gao, X.S. Yang, L. Qiao, X. Pang, *Acta Mater.* 200 (2020) 686–698.
- [18] S. Zhang, J. Wan, Q. Zhao, J. Liu, F. Huang, Y. Huang, X. Li, *Corros. Sci.* 164 (2020) 108345.

- [19] A. Drexler, T. Depover, S. Leitner, K. Verbeken, W. Ecker, *J. Alloys Compd.* 826 (2020) 154057.
- [20] H.J. Seo, Y.-U. Heo, J.N. Kim, J. Lee, S. Choi, C.S. Lee, *Corros. Sci.* (2020) 108929.
- [21] N. Boes, H. Züchner, *J. Less-Common Met.* 49 (1976) 223–240.
- [22] D.S. Dos Santos, P.E.V. De Miranda, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 6311–6315.
- [23] A.L. Cardenas, R.O. Silva, C.B. Eckstein, D.S. Santos, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 16400–16410.
- [24] A. Turk, G.R. Joshi, M. Gintalas, M. Callisti, P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo, E.I. Galindo-Nava, *Acta Mater.* 194 (2020) 118–133.
- [25] D.C.S. Garcia, R.N. Carvalho, V.F.C. Lins, D.M. Rezende, D.S. Dos Santos, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 17102–17109.
- [26] H.E. Kissinger, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702–1706.
- [27] T. Depover, K. Verbeken, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 3050–3061.
- [28] R. Kirchheim, *Scr. Mater.* 160 (2019) 62–65.
- [29] S. Echeverri Restrepo, D. Di Stefano, M. Mrovec, A.T. Paxton, *Int. J. Hydrogen Energy* 5 (2019) 2–9.
- [30] J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Kobayashi, *Acta Mater.* 153 (2018) 193–204.
- [31] T. Zakroczymski, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2261–2266.
- [32] A. Turnbull, M.W. Carroll, D.H. Ferriss, *Acta Metall.* 37 (1989) 2039–2046.
- [33] K. Ichitani, M. Kanno, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 4 (2003) 545–551.
- [34] J.Y. Lee, J.L. Lee, W.Y. Choo, 13 (1982) 423–427.
- [35] F.G. Wei, K. Tsuzaki, *Scr. Mater.* 52 (2005) 467–472.
- [36] M. Wang, E. Akiyama, K. Tsuzaki, *Corros. Sci.* 49 (2007) 4081–4097.
- [37] M. Dadfarnia, P. Sofronis, T. Neeraj, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 10141–10148.
- [38] E. Wallaert, T. Depover, M. Arafin, K. Verbeken, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 45 (2014) 2412–2420.
- [39] S. Zhang, Y. Huang, B. Sun, Q. Liao, H. Lu, B. Jian, H. Mohrbacher, W. Zhang, A. Guo, Y. Zhang, *Mater. Sci. Eng. A* 626 (2015) 136–143.
- [40] S.K. Dwivedi, M. Vishwakarma, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 28007–28030.

3. Efeito sinérgico de nano carbonetos NbC e da homogeneidade da microestrutura na interação com o hidrogênio em aços martensíticos revenidos

Hydrogen effect in Q&T steels



Artigo submetido para o periódico *International Journal of Hydrogen Energy*

**EFEITO SINERGÉTICO DE NANO CARBONETOS NbC E DA HOMOGENEIDADE DA
MICROESTRUTURA NA INTERAÇÃO COM O HIDROGÊNIO EM AÇOS MARTENSÍTICOS
REVENIDOS**

Neste estudo, foi avaliado o efeito sinérgico do tipo de precipitado e sua distribuição na mitigação da fragilização pelo hidrogênio de aços martensíticos de alta resistência contendo diferentes níveis de C, Nb e V. O aço com maior teor de Nb mostrou maior solubilidade do hidrogênio e energia de desorção de até 80kJ/mol, apresentando uma menor perda de ductilidade em ensaio de tração realizado em corpos de prova com e sem prévio carregamento de hidrogênio. Foi sugerido que a presença de carbonetos NbC nanométricos, aliados a carbonetos contendo Mo, V e carbonetos de ferro distribuídos de forma mais homogênea foram responsáveis pela redução da quantidade de hidrogênio difusível reduzindo, assim, a susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio.

Synergetic effect of nano NbC carbides and microstructure homogeneity on the hydrogen interaction in tempered martensitic steels

T.A.A. dos Santos^a, M.M. de Lima^b, D.S. dos Santos^{c,*}, V.T.L. Bueno^a

^a Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil

^b Vallourec Research Center Brazil, Belo Horizonte, MG, 30640-010, Brazil

^c Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 21941-972, Brazil

Keywords: Carbon steel; SEM; TEM; Hydrogen permeation; TDS; Hydrogen embrittlement.

Abstract

The synergetic effect of precipitate type and distribution to mitigate the hydrogen embrittlement of high strength martensitic steels containing different levels of C, Nb and V was studied. The steel containing higher Nb content showed increased hydrogen solubility and a desorption energy up to 80kJ/mol, presenting a lower level of loss of ductility in tensile tests with and without hydrogen pre-charging. It was suggested that the presence of nanometric NbC allied with Mo, V and iron carbides in a more homogeneous distribution was responsible for lowering the amount of diffusible hydrogen thus decreasing the hydrogen embrittlement susceptibility.

*Corresponding author: Federal University of Rio de Janeiro, Brazil.

Tel.: +55 21-39388502.

E-mail address: dilson@metalmat.ufrj.br (D.S. dos Santos)

3.1. Introduction

In the last decade, the production and exploration of oil and gas in ultra-deep wells with high pressures and mild hydrogen sulfide atmospheres has led to the development of novel equipment using tubular goods with high strength martensitic steels having increased resistance to hydrogen embrittlement (HE) [1,2].

Regarding the strategies to mitigate HE, the use of microalloying of carbide forming elements is one of the most interesting, as some carbides can act as hydrogen trapping sites keeping hydrogen stabilized in the coherent interfaces between precipitate and matrix, in semi-coherent interfaces (misfit dislocation core), in incoherent interface, or in strain field around the precipitates [3–10].

The design of carbides as deep hydrogen traps dispersed in the material structure was reported as an effective strategy, the trapping capacity decreasing in the following order $\text{NbC} > \text{TiC} > \text{VC} > \text{Mo}_2\text{C}$ when the carbides are present at the same atomic concentration [11,12]. The exploration of the effect of these carbides in different alloys are usually performed via electrochemical permeation and thermal desorption tests [13–15]. Besides the effect of carbides, increasing the carbon content of martensitic steels increases the hydrogen accumulation rate [16], which can lead to higher HE [17].

In the majority of the studies dedicated to evaluate the effect of carbides in HE, the synergetic effect of the different precipitates was not investigated. In the present work, steels with different C, Nb, and V contents were studied using potentiodynamic polarization tests, electrochemical permeation and thermal desorption spectroscopy (TDS) and tensile tests to access the influence of the microstructure in diffusion, solubility, and trapping of hydrogen. The susceptibility of the steels to ductility loss was evaluated by tensile tests in hydrogen charged specimens.

3.2. Materials and methods

3.2.1. Materials

This study used two martensitic low alloyed carbon steels containing 0.33 and 0.43 wt % C (C30 and C40), with different amounts of Nb and V as shown in Table 3.1. As cast bars of these materials were hot rolled into seamless pipes 250.8 mm in diameter and wall thickness of 16.97 mm. The pipes were heat at 890-900° C for 10 min, water-quenched and tempered for 30 min between 680-700° C. The two steels were processed aiming tempered martensite microstructure and similar mechanical properties: yield strength in the range 870-920 MPa, ultimate tensile stress in the range 920-940 MPa and hardness of 30 HRC.

Table 3.1. Chemical compositions of the tempered martensitic steels (wt.%).

Steel	C	Mn	Si	Cr	Mo	Nb	V	Ti	Fe
C30	0.33	0.3	0.3	1.0	1.2	0.077	0.04	≤0,005	balance
C40	0.43	0.3	0.3	1.0	1.2	0.025	0.14	≤0,005	balance

3.2.2. Microstructural evaluation

Material characterization was carried out on as received samples. X-ray diffraction (XRD) in a Bruker D8 Discover using Cu-K α radiation was performed to identify the main phases.

The carbon extraction replica technique was applied for precipitates characterization using polished specimens etched with 2% nital, then covered of evaporated carbon, extracted, rinsed with distilled water, and placed on the copper grid to be analyzed. These carbon replicas were analyzed in a JSM-7100F FEG JEOL SEM (scanning electron microscopy) at 30 kV, in a JEM-2100 Plus JEOL TEM (transmission electron microscopy) at 200 kV with HRTEM (high resolution TEM), and in a TitanTM G2 80-200 FEI TEM at 200 kV through scanning transmission electron microscopy (STEM) and energy dispersive spectroscopy (EDX) mapping by ChemiSTEM detectors with a combo of HAADF (high angle annular dark field) and hyper mapping images.

TEM using the JEM-2100 Plus JEOL at 200 kV was also performed on thin foils prepared by cutting thin discs from three-millimeter cylinders machined in the center of the wall thickness. The foils were ground to 90-80 mm thickness and electropolished using an electrolyte containing 10% perchloric acid in acetic acid.

Calculation of Phase Diagrams using the CALPHAD Method by Thermo-Calc Software TCFE8 Steels/Fe-alloys database was performed to predict stable precipitates.

3.2.3. Potentiodynamic polarization tests

Potentiodynamic polarization tests using a conventional three-electrode cell were carried out in 10mm x 10mm polished surfaces of the steels (working electrode), a saturated calomel electrode (Pt, Hg/Hg₂Cl₂/KCl_{sat} – SCE) as a reference and a platinum counter electrode to promote current flow between the sample and the counter electrode. The electrolyte solution used was 0.1 M H₂SO₄ + 2 mg/l As₂O₃, at room temperature and the experiment was performed in the range of –2 to 1 VSCE using a scan rate set as 600 mV/h.

3.2.4. Hydrogen permeation and thermal desorption spectroscopy testing

Hydrogen diffusion and solubility were assessed through electrochemical permeation technique using the galvanostatic method. Experiments were performed at room temperature and under three different cathodic current densities, 2.2, 22 and 44 mA/cm². The technique used is similar to what was adopted in other studies [18] where samples 0.5 mm-thick were prepared and placed between two cells. The first cell was filled with an electrolyte solution of 0.1 M H₂SO₄ + 2 mg/l As₂O₃. A constant hydrogen flux was generated on the sample surface under application of the constant cathodic current. Part of the hydrogen generated penetrates in the material, interacting and diffusing in the structure until the opposite side was reached. This side was in a second cell filled with 0.1M NaOH solution with hydrogen flux detection applying a weak anodic potential to oxidize all hydrogen atoms and keeping its concentration zero on that side of the sample. The evolution of the anodic current $i_L(t)$ through the sample thickness L , when plotted as a function of the test time t , presents a sigmoidal shaped curve. Assuming that the diffusivity of hydrogen is independent of concentration, this function can be expressed as [18–21]

$$i_L(t) = i_\infty \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_0^n \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4L^2}\right) \right] \quad (1)$$

where i_∞ corresponds to the current in the steady state and D is the hydrogen diffusivity. Equation 1 can also be written in terms of the hydrogen flux J_L as a function of the test time t as it is proportional to the permeation current, according to Faraday's law

$$J_L(t) = \frac{i_L(t)}{zFA} \quad (2)$$

where z is the total number of electrons in the reaction, F is the Faraday's constant and A is the area exposed to the electrolyte.

The breakthrough time t_b , which is the time needed for hydrogen penetration, can be obtained by extrapolating the tangent at the inflection point of the curve to the initial level, $J_L = 0$, and it can be used to calculate the apparent hydrogen diffusion D_{app} for each sample, under different cathodic current condition, using equation 3 [20]

$$D_{app} = 0,76 \frac{L^2}{\pi^2 t_b} \quad (3)$$

The total apparent concentration of hydrogen C_{app} can then be calculated according to equation 4:

$$C_{app} = \frac{J_{max} L}{D_{app} \rho_{Fe}} \quad (4)$$

where J_{max} is the maximum hydrogen flux achieved when the permeation transient is in the steady state and ρ_{Fe} is the density of iron.

Hydrogen trapping sites and their corresponding activation energy was investigated by thermal desorption spectroscopy (TDS) applying a technique similar to the one used in other studies [18,22]. The equipment used is composed of a turbo molecular pump PFEIFFER®

model TSU071, a mass spectroscopy PFEIFFER® model QMS200 and electrical furnace. For this test, samples were electrochemically charged with hydrogen in a 0.1 M H₂SO₄ + 2 mg/l As₂O₃ solution, at room temperature, during 24 h, under a current density of 44 mA/cm. These samples were cleaned using cotton, water, and alcohol before went to the quartz tube specimen chamber to be connected to the TDS reactor, and it took 12min between hydrogen charging finishing and this connection to keep the same hydrogen content in each specimen. Hydrogen was gradually extracted while heating the sample at a determined rate using a constant He gas flow. Different heating rates of 5, 10 and 20° C/min were applied for each hydrogenated sample and the hydrogen detrapping activation energies E_a were obtained using an elaboration of Kissinger's equation [15,18,23]:

$$\frac{d(\ln \frac{\Phi}{T_p^2})}{d(\frac{1}{T_p})} = -\frac{E_a}{R} \quad (5)$$

where Φ is the heating rate in K/min, T_p the peak temperature in K, and R the universal gas constant in J/mol.K. TDS spectrum of each heating rate desorption was deconvoluted to determine the peak temperatures which were plotted in a curve derived from equation 5 to obtain the correspondent E_a needed to escape from the trap site [18,23–25].

3.2.5. Mechanical testing

Two conditions were tested using uniaxial tensile tests: non-charged and pre-charged with hydrogen. These testes were done at room temperature, at a strain rate of 8.3x10⁻³/s, using longitudinal specimens. The hydrogen charging was performed as described previously for TDS test. Specimens were tested immediately after interruption of hydrogen charging. HE indexes (I_{HE}), calculated as shown in Equation 6, were used to indicate the susceptibility to hydrogen embrittlement.

$$I_{HE} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_H}{\varepsilon_0} \times 100\% \quad (6)$$

where, ε_0 and ε_H represent the total elongation of non-charged and of pre-charged specimens, respectively. Fracture surfaces of all specimens were examined via SEM at 20 kV.

3.3. Results and Discussion

3.3.1. Microstructure characterization

According to the diffractograms shown in Fig. 3.1, both steels presented a ferrite matrix of tempered martensite. Retained austenite was not detected, as well as precipitates which are present in these steels in quantities below the detection limit of the technique.

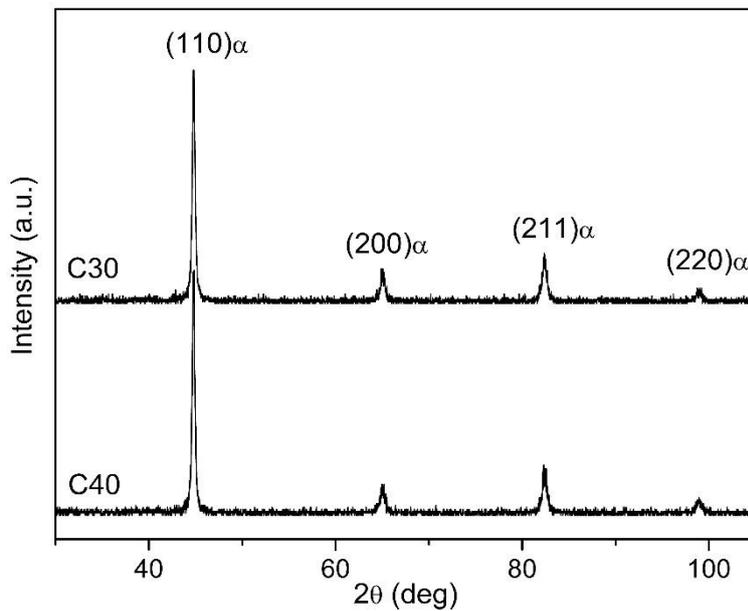


Fig. 3.1. Diffractogram for C30 and C40 steels.

A difference regarding precipitates distribution was detected in SEM images such as those presented in Fig. 3.2. The C30 steel exhibited a more homogeneous distribution in comparison with C40 steel, in which some areas with segregation of massive precipitates can be observed, in contrast with other areas with fine precipitation.

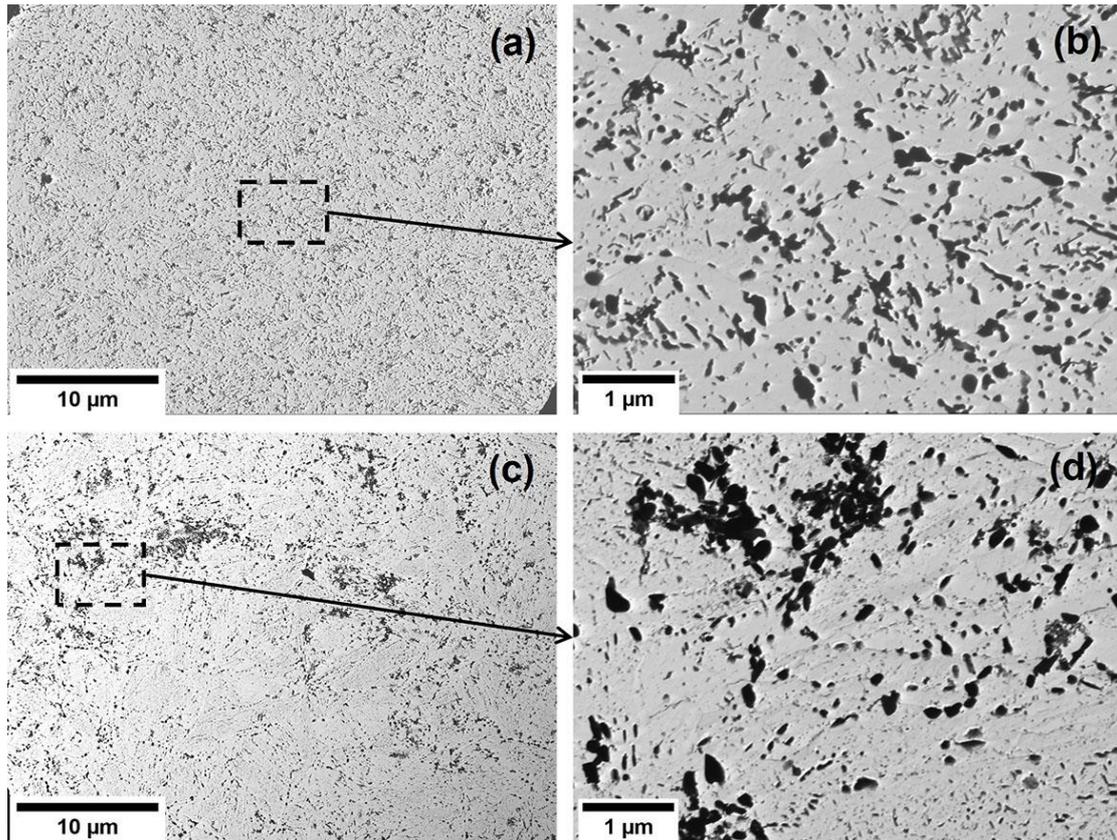


Fig. 3.2. SEM bright field images by STEM mode in replica preparation for C30 (a and b) and C40 (c and d) steels.

According to CALPHAD simulations shown in Fig. 3.3, NbC is stable for both alloys at high temperatures and do not dissolve as the temperature is decreased. As shown in Table 3.2, the mass fraction of NbC is 2.75 times higher for C30 than for C40 steel, due to the higher amount of Nb in C30 steel. The EDX mappings shown in Fig. 3.4 and 3.5 confirm the presence of these niobium precipitates for C30 in contrast with C40 steel, where they were not clearly detected. In the phase diagrams, TiC is stable on both alloys only at high temperatures, and with a low mass fraction due to the residual amount of Ti in the steels. In fact, TiC are not expected to be present at low temperatures, but rather to be dissolved during hot rolling and austenitizing. Nonetheless, in Fig. 3.4 a particle of TiC was found for C30 steel connected with NbC, indicating that a local condition favoring the stabilization of TiC was present.

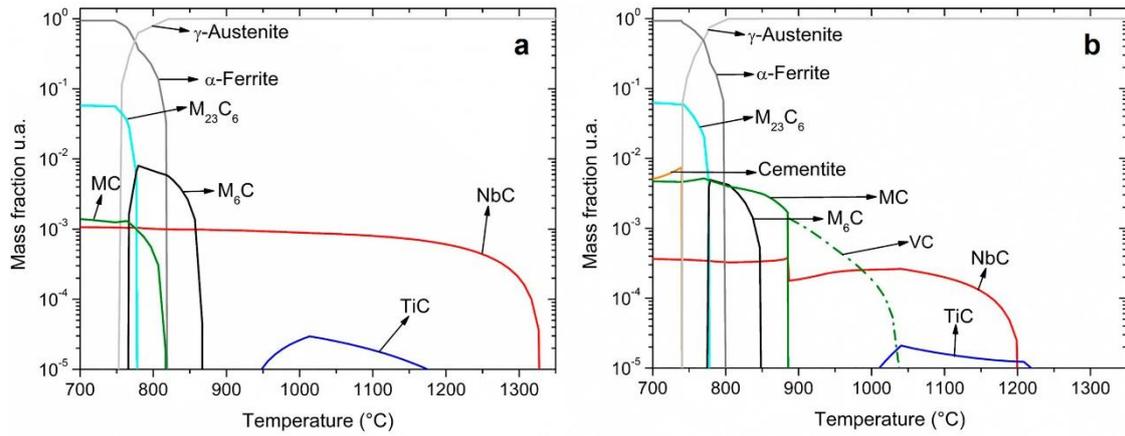


Fig. 3.3. Phase diagram for C30 (a) and C40 steel (b).

Table 3.2. Stable phases in each steel at 700°C according to CALPHAD simulations

% Phase at 700°C (% wt.)			
	C30 steel		C40 steel
a-Ferrite	94.00	a-Ferrite	92.76
M23C6	5.75	M23C6	6.20
MC	0.14	Cementite	0.53
NbC	0.11	MC	0.47
-	-	NbC	0.04

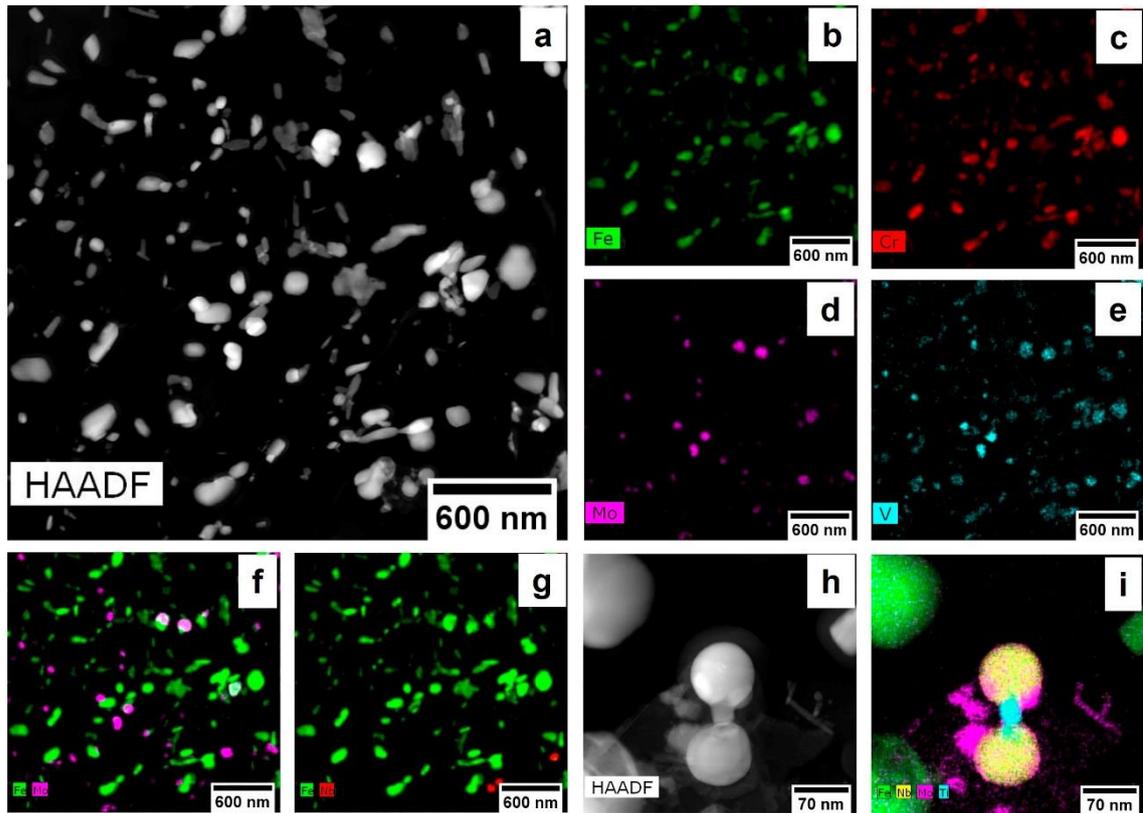


Fig. 3.4. (a) HAADF image in replica preparation with (b-g) EDX mapping of Fe, Cr, Mo, V, Fe+Mo, Fe+Nb, respectively; (h) HAADF image in higher magnification of region from (g) with Nb precipitate and its respective (i) EDX mapping of Fe+Nb+Mo+Ti for C30 steel.

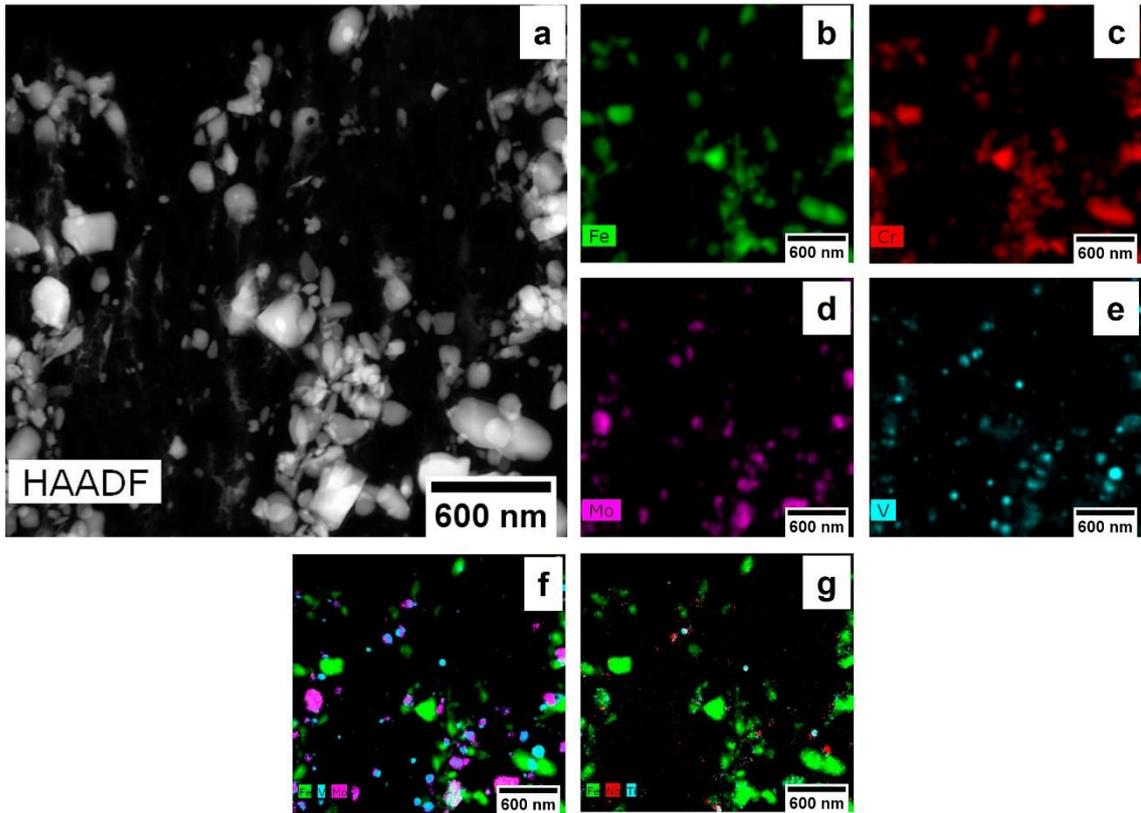


Fig. 3.5. (a) HAADF image in replica preparation with (b-g) EDX mapping of Fe, Cr, Mo, V, Fe+V+Mo, Fe+Nb+Ti, respectively, for C40 steel.

Further TEM and HRTEM analysis in extraction replicas shown in Fig. 3.6 and 3.7 did not help to identify NbC for C40, only for C30 steel. Fig. 3.6 shows that the NbC particles found in C30 steel were small, with about 20 nm in diameter. In a recent study, Rongjian Shi et al. [11] claimed that NbC uniformly dispersed particles, with a diameter 10 nm and a semi-coherent interface, act as deep hydrogen traps.

The higher quantity of V in C40 steel compared to C30 led to another difference in the phase diagram which is the presence of vanadium carbides in the range of 1040 to 880° C. This precipitate is expected to dissolve during austenitization at 900° C, providing free V to precipitate as MC during tempering, forming a Mo-rich carbide, according to the composition predicted by the simulation (58%Mo, 28% V, 14%C). For C30 steel, no VC should form at high temperatures, and only MC was expected to precipitate during tempering, in an amount 3.36 times lower compared with C40 steel, but with a similar composition of 60%Mo, 26%V and 14%C.

Mo-rich precipitates were visualized in the EDX mapping shown in Fig. 3.5 for C40 steel in a wide range of sizes. The individual EDX analysis of these precipitates showed two typical chemical composition for C40 steel: one with 78%Mo in average and minor quantities of V, Fe and Cr, and the other with 45%Mo, 43%V and minor quantities of Cr and Fe. The first type of precipitates is likely to be the predicted MC containing 70%Mo and 30%V, when the carbon content is not considered. The second type of particles, those with more V, could be transition precipitates composed of the initial VC not fully dissolved during austenitization and becoming richer in Mo during tempering. For C30 steel, Mo precipitates also presented a wide size distribution with 88%Mo and minor quantities of V, Fe and Cr, similarly to one of the precipitates found in C40, probably MC, with no indication of any second precipitate with higher quantity of V. Fig. 3.6 and 3.7 with TEM and HRTEM analysis of extraction replicas show these precipitates in the lower range of size distribution, about 40nm. CALPHAD also predict M_6C as another Mo-rich carbide, but not stable in the temperatures where both alloys were processed. In a recent study from Tao Zhou et al. [26], based on the characterization of multiple precipitates formed during aging of a martensitic steel similar to C30 and C40 steels, suggested that MC presents the higher precipitation driving force among Mo containing carbides, followed by M_6C , and then M_2C . In the same study it was found that such tendency depends on local segregation of V, which could favor the formation of M_2C . For the present study, more results are necessary to identify not only the type of these precipitates but also the nature of the relationship with the α -Fe matrix. Lee et al. [27] compared the effect of Cr, V and Mo carbides on the HE resistance of tempered martensitic steels and found that nano-sized Mo carbides presented the best improved resistance due to the suppression of H penetration in the steel.

Considering precipitates with Fe and Cr that can form during tempering, CALPHAD simulations predicted $M_{23}C_6$, with a chemical composition of 70%Fe, 12%Cr, 13%Mo and 5%C as the major precipitate in both steels. According to these simulations, cementite containing 82%Fe, 11%Cr and 7%C would be present only in C40, but in a smaller amount compared to $M_{23}C_6$. Fe-rich precipitates were found on the EDX mapping shown in Fig. 3.4 and 3.5. These precipitates, containing 90%Fe and 10%Cr, were majoritarian in both alloys over precipitates containing Mo, V or Nb. Their chemical composition is an indication that they are cementite particles, although $M_{23}C_6$ precipitates have a higher driving force, according to thermodynamic prediction (Fig. 3). The prevalence of cementite is probably

because its growth is controlled by interstitial diffusion, not by substitutional diffusion as the other precipitates are, and any local segregation of C can lead to cementite precipitation via a para-equilibrium mechanism [26].

TEM analysis in thin foils presented in Fig. 3.8 provides more details about the shape and distribution of these iron-rich carbides in both steels. Some particles had a globular morphology, while others are elongated and form along martensite laths. The trapping capacity of cementite and $M_{23}C_6$ carbides is typically low. Depover et al [28] investigated the incapacity of $M_{23}C_6$ to trap hydrogen and other authors also found that this carbide could have some impact as hydrogen diffusion obstacles lowering hydrogen diffusion, however, this effect is expected to be inferior to the effect of other carbide forms containing elements such as Nb, Ti, V and Mo [29].

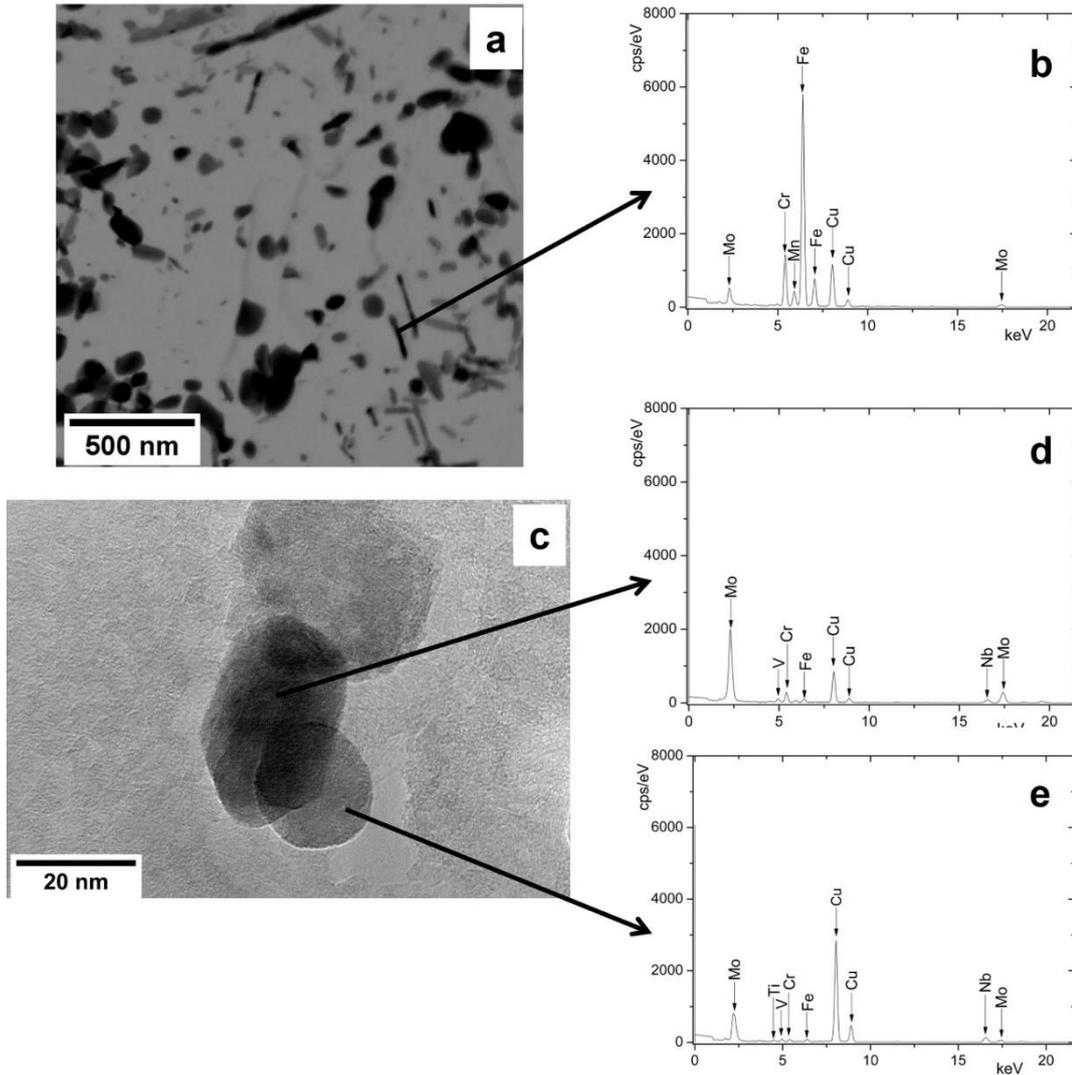


Fig. 3.6. (a) TEM bright field in replica preparation with Fe rich precipitate analyzed by EDX in (b); (c) HRTEM in replica preparation with Mo rich precipitate with the respective EDX in (d), and round Nb rich precipitate with the respective EDX in (e), all for C30 steel.

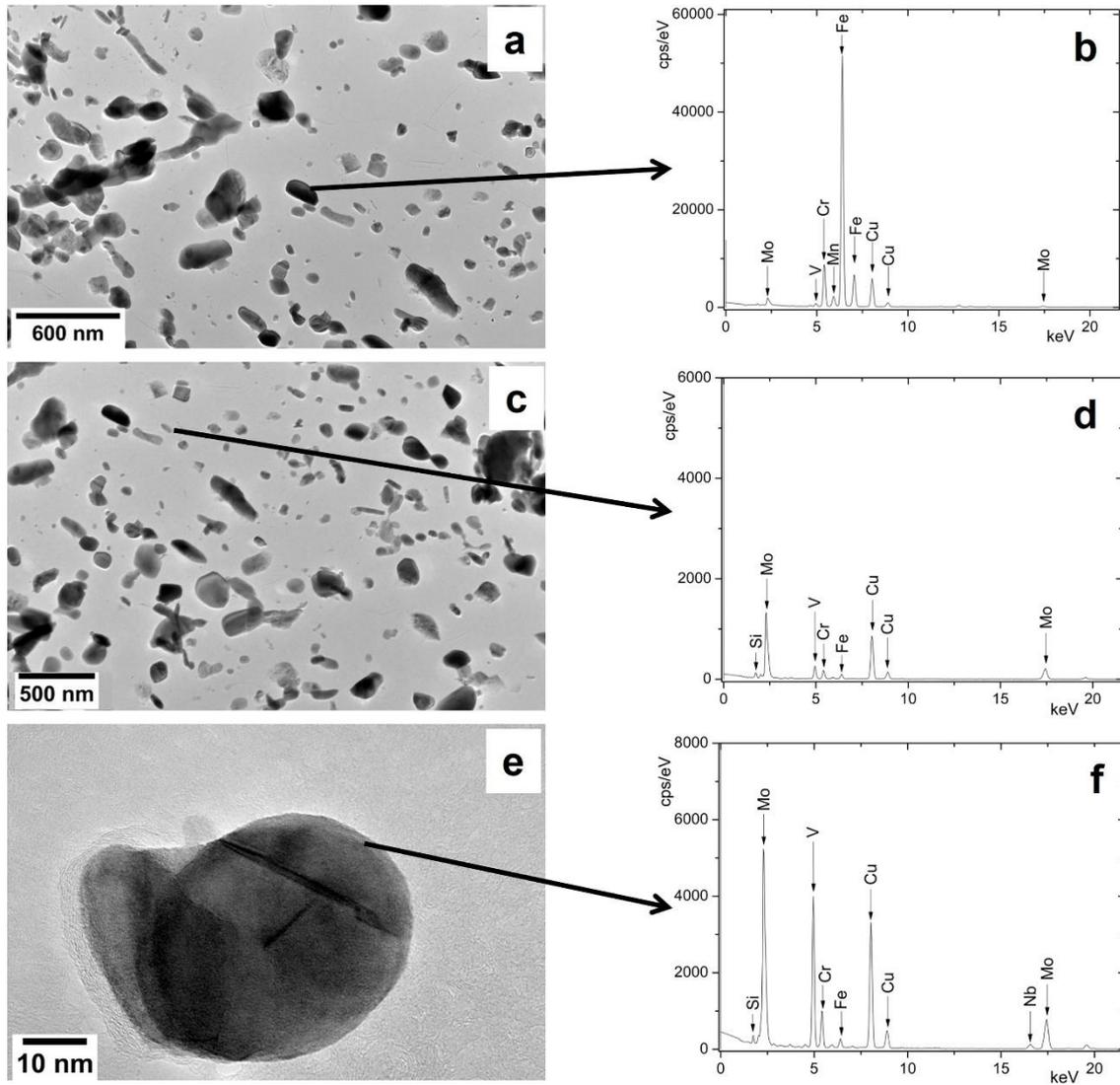


Fig. 3.7. (a) TEM bright field in replica preparation with Fe rich precipitate analyzed by EDX in (b), and the same type of image in a different area with Mo rich precipitate analyzes by EDX in (d); (e) HRTEM image in replica preparation with the respective EDX in (f) of Mo-V precipitate, all for C40 steel.

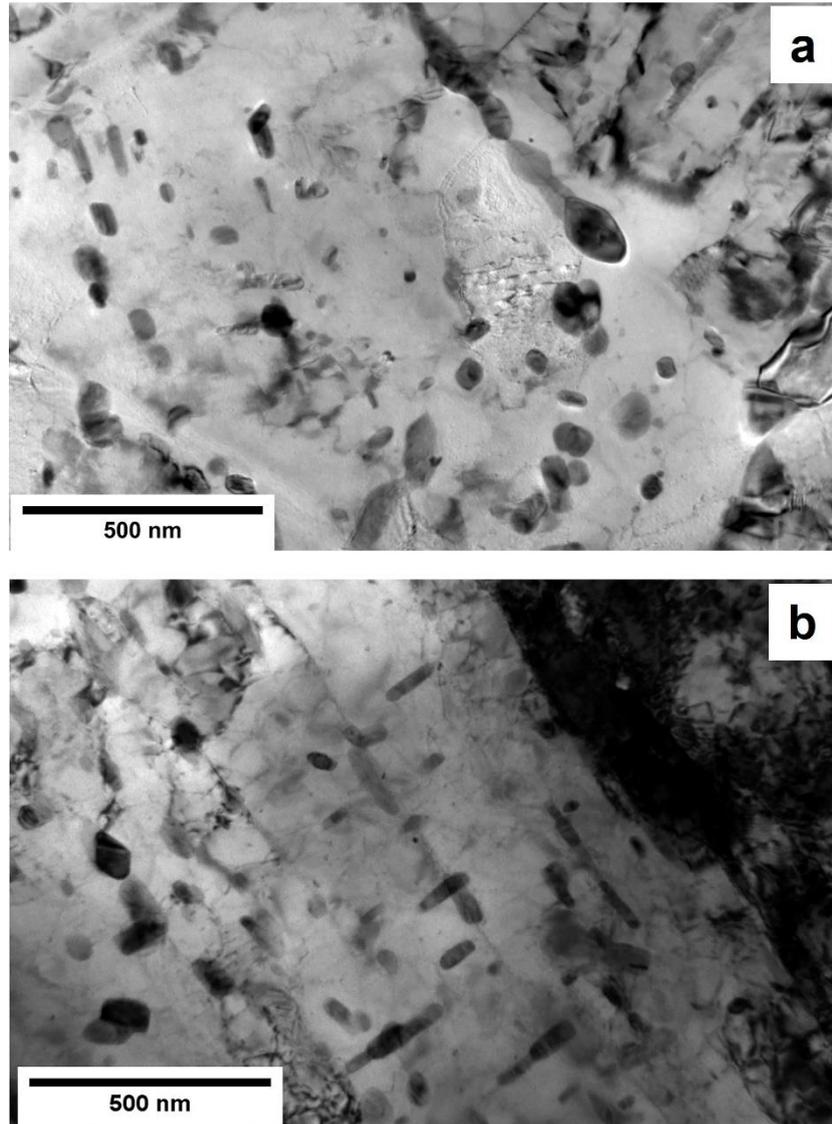


Fig. 3.8. TEM bright field in thin foil preparation for C30 (a) and C40 steel (b).

3.3.2. Potentiodynamic Polarization curves

The two steels evaluated in the present study showed similar in terms of electrochemical potential according to the Fig. 3.9. The values of corrosion potential found are -0.497V and -0.491V for C30 and C40 steel, respectively. The slightly slope changes in the beginning of the cathodic branch, where the hydrogen evolution begins, are similar and there is no significative difference between them.

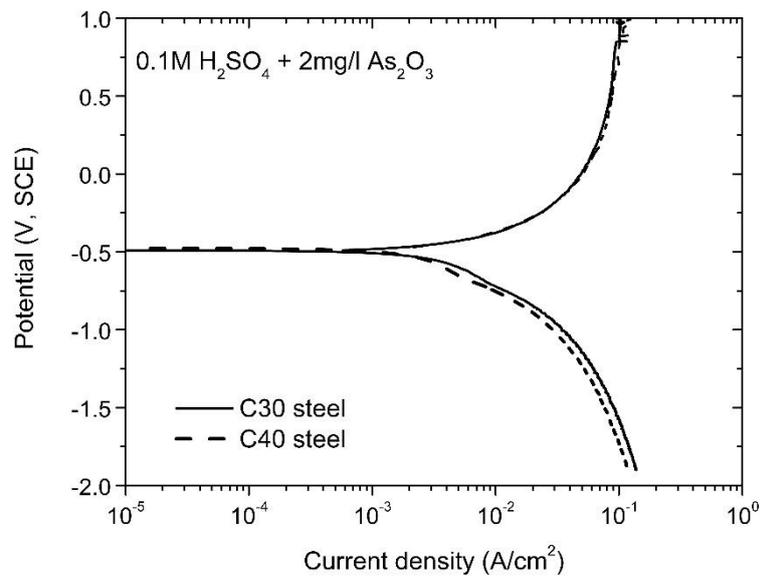


Fig. 3.9. Potentiodynamic polarization curves for C30 and C40 steel

3.3.3. Hydrogen diffusion, solubility, and trapping

Results of electrochemical permeation tests made in the two steels in different current densities are shown in Fig. 3.10, while Table 3.3 summarizes the values of the calculated parameters for the three current densities employed in the permeation tests. The apparent hydrogen diffusion D_{app} increases as the cathodic currents increases, because it is a function of the rate of hydrogen availability and its trapping occupation rate. This increase in the apparent diffusion demonstrates the influence of the complex structure of tempered martensitic steels, where for lower hydrogen flux there is a higher impact of deep traps occupation rate, while for higher hydrogen flux such impact is minimized and almost independent of trap sites occupation, making the permeation behavior closer to the faster diffusion in the material lattice [30–32]. The effect of the delay in hydrogen trapping due to irreversible traps was also discussed in previous studies [18,33,34].

There is a weak tendency for the two steels of decreasing the hydrogen concentration as the cathodic current increases, as shown in Fig. 3.10 (b). This behavior can be associated to the interaction of hydrogen with deeper traps, leading to a higher solubility in the condition of lower flux of hydrogen. Besides that, hydrogen solubility tends to be higher for C30 compared to C40 steel and there are two hypotheses to explain this behavior, one being the availability of interfaces for hydrogen trapping, which should be lower for C40 due to the segregation of precipitates shown in Fig. 3.2. The other is the strength of hydrogen trapping effects associated with the type, nature, crystallography, and size of the precipitates in C30 steel. Considering that fine Mo-rich carbides are present in both steels, this last hypothesis indicates that the NbC particles present in C30 steel are responsible the difference on hydrogen trapping in the two steels.

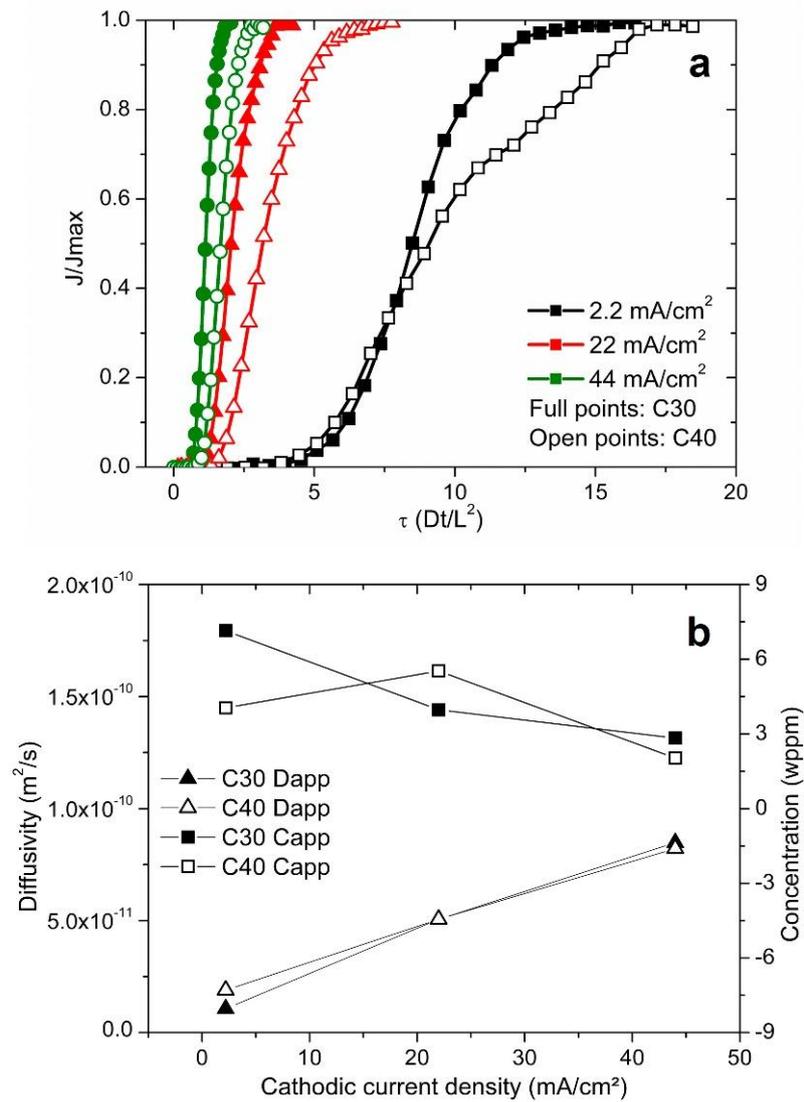


Fig. 3.10. (a) Normalized permeation transients with dimensionless time (τ); (b) Apparent diffusivity and apparent hydrogen concentration for C30 and C40 steel.

Table 3.3. Coefficients calculated from electrochemical hydrogen permeation tests for C30 and C40 steel.

Cathodic current mA/cm ²	Steel	C _{app} wppm	D _{app} 10 ⁻¹¹ m ² /s
2.2	C30	7.1	1.1
	C40	4.0	1.9
22	C30	4.0	5.1
	C40	5.5	5.1
44	C30	2.8	8.5
	C40	2.0	8.2

The thermal desorption spectra recorded for the two steels at a heating rate of 5° C/min are shown in Fig. 3.11. Three peaks were identified for both steels, and the activation energies for each hydrogen trapping site were calculated, revealing some differences between C30 and C40 steels. The first peak, for which the activation energy was 18 kJ/mol for C30 and 16 kJ/mol for C40, was associated with lower activation energy for both steels and corresponds to hydrogen trapped in weaker sites such as lattice, dislocations and grain boundaries [35–38]. Higher temperature peaks are expected to present higher activation energy, however, considering all testing conditions for C40 steel, the activation energy calculated was of 10 kJ/mol and 14 kJ/mol for second and third peaks, respectively. Such lower activation energy values indicates that the microstructure heterogeneity in this steel due to segregation of precipitates impacted the trapping energy measurements. As seen on the permeation results, the segregation of precipitates decreases their effectiveness of trapping hydrogen atoms, leading to a lower trapping energy for C40 in comparison with C30 steel.

Peaks two and three found for C30 steel led to the values 40 kJ/mol and 78 kJ/mol related to reversible and irreversible traps [39], respectively. These values can be associated to the synergetic effect of hydrogen interaction with the material structure and the carbides found in this steel, since the range of energies is more related with the presence of NbC, as found in a recent study from Rongjian Shi et al. [11] about 82 kJ/mol for a NbC/ α -Fe semi-coherent interface, and with the presence of Mo rich carbides, as found in a study from Depover et al.

[12] about 42 kJ/mol for a Mo₂C. Thus, the chemical composition of the precipitates, their size [14,40,41], type of interface [7,11,42,43], and the presence of vacancies in these interfaces [44,45], together with other characteristics such as the distribution of precipitates, as seen in the present work, all contribute to the hydrogen binding energy related to these sites.

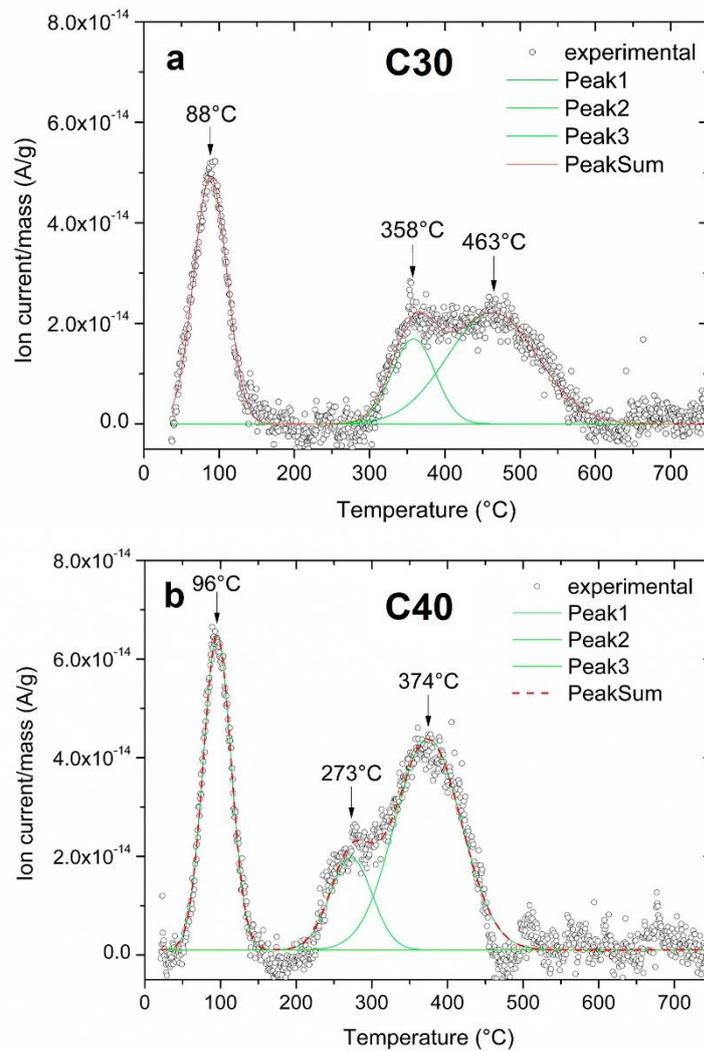


Fig. 3.11. TDS experimental spectrum and deconvoluted peaks for (a) C30 and (b) C40 obtained at a heating rate of 5°C/min after electrochemical charging with hydrogen.

3.3.4. Hydrogen embrittlement susceptibility

Typical stress-strain curves for steels C30 and C40 are presented in Fig. 3.12, revealing discontinuous yielding and distinguished Lüders bands. The insert in this figure is a higher magnification of the end region of the Lüders band, or Lüders front, and shows that C30 steel

behaves as expected [46], hydrogen charging (curve 2) causing a slight decrease in the yield stress at the Lüders front, that is, the stress required to initiate homogeneous deformation (curve 3). This behavior is attributed to the replacement of carbon atoms segregated to the strain fields of dislocation by hydrogen, which has a weaker dislocation-locking effect [46]. C40 steel does not exhibit this behavior, probably due to its heterogeneous microstructure, offering different mechanisms to control the yield stress at the Lüders band front.

The most significant difference in the stress-strain curves shown in Fig. 3.12 was the reduction in ductility expressed by the decrease in the total elongation, which was 2.3 times higher in C40 steel when compared with C30 steel under the same hydrogen pre-charging condition. This reduction in ductility can be expressed by the hydrogen embrittlement index, IHE, which is the difference between the elongation in a specimen charged with hydrogen and that in the non-charged specimen. Fig. 3.13 summarizes these results, which are an indication of the superior performance of C30 in comparison with C40 steel.

The fracture surfaces of specimens of the two steels after rupture in tension, also shown in Fig. 3.12, revealed that C30 and C40 exhibit the same macroscopic characteristics, a ductile aspect with dimples in non-charged specimens, while charged specimens presented some brittle, quasi-cleavage fracture regions with micro-voids containing non-metallic inclusions in the center, surrounded by ductile areas in the remaining fracture surface. Therefore, the difference in performance between these two steels could be explained by their microstructural characteristics, which control hydrogen solubility, and activation energies of trapping sites. This mechanical behavior reinforces the previously discussed suggestion that the segregation of precipitates detected in C40 steel would decrease the number of interfaces and opportunities to trap hydrogen atoms, dropping the solubility of the harmful hydrogen. On the other hand, the stronger effect of NbC in hydrogen trapping in C30 steel seems to benefit a higher solubility of the harmful hydrogen in irreversible traps, thus promoting a lower amount of free hydrogen in the material's structure, minimizing its interaction with inclusions, and reducing local increases in pressure and cracks generation.

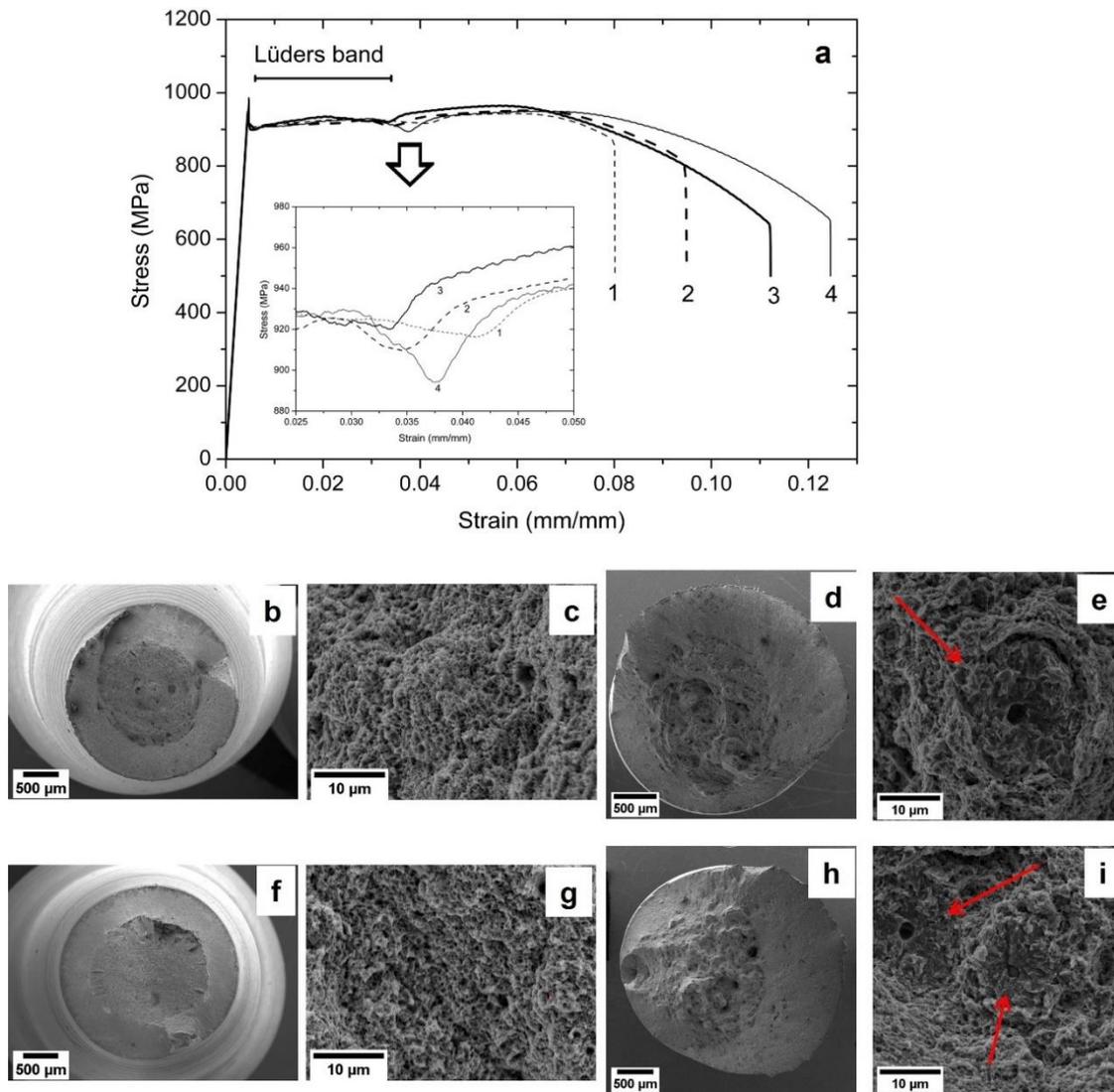


Fig. 3.12. (a) Stress-strain curves for C30 numbered as 3 and 2, and for C40 steel numbered 4 and 1 of non-charged and 18h hydrogen pre-charged specimens respectively; (b-c) and (f-g) fractography from non-charged specimens of C30 and C40 respectively; (d-e) and (h-i) fractography from 18h hydrogen pre-charged specimens of C30 and C40 respectively with arrows indicating quasi cleavage areas.

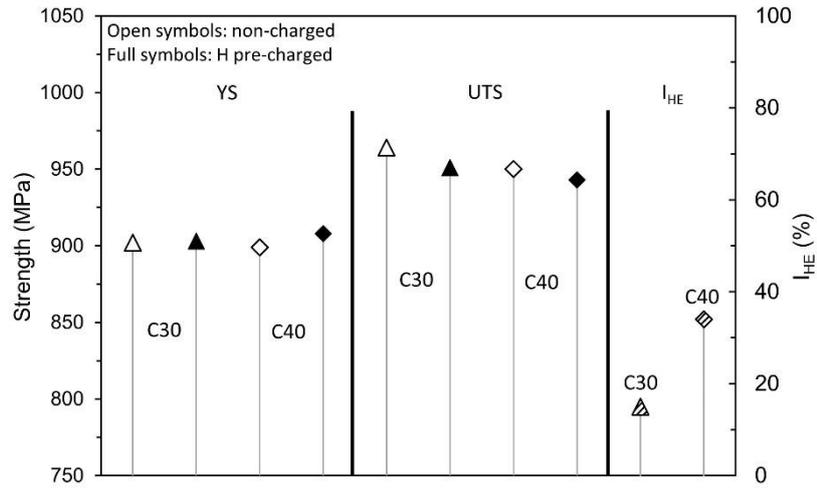


Fig. 3.13. Mechanical properties obtained from tensile tests for C30 and C40 steels with non-charged and 18h hydrogen pre-charged specimens compared to results from previous studies.

3.4. Conclusion

The effect of the microstructure of two high strength steels with different amounts of C, V and Nb was investigated using different techniques, aiming to understand HE susceptibility, and the conclusions are:

- 1) The increase in Nb content from 25 to 77 ppm produced a significant population of NbC carbides with an average size of 20 nm, which has been related to a strong hydrogen trapping site, with an activation energy of 78 kJ/mol.
- 2) The presence of Mo rich carbides homogeneously distributed led to a hydrogen desorption activation energy of 40 kJ/mol, while the effect of the same carbide in a steel matrix with segregation of precipitates was not clear, even considering a higher amount of these carbides.
- 3) It was suggested that a heterogeneous distribution of carbides in the microstructure has a negative effect on HE susceptibility, decreasing the number of interfaces available to act as hydrogen traps, and thus reducing the potential of these carbides to protect the material against the harmful effects of freely diffusible hydrogen.

3.5. References

- [1] Wang XT, Liu M, Zhou GY, Jiang H, Li X, Luo M, et al. Effects of chromium and tungsten on sulfide stress cracking in high strength low alloy 125 ksi grade casing steel. *Corros Sci* 2019;160. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108163>.
- [2] Di Schino A, Porcu G, Scoppio L, Longobardo M, Turconi GL. *Metallurgical Design and Development of C125 Grade for Mild Sour Service Application* 2006.
- [3] Pressouyre GM. A classification of hydrogen traps in steel. *Metall Trans A* 1979;10:1571–3. <https://doi.org/10.1007/BF02812023>.
- [4] Lee SM, Lee JY. The effect of the interface character of TiC particles on hydrogen trapping in steel. *Acta Metall* 1987;35:2695–700. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(87\)90268-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(87)90268-9).
- [5] Albarran JL, Martinez L, Lopez HF. Effect of heat treatment on the stress corrosion resistance of a microalloyed pipeline steel. *Corros Sci* 1999;41:1037–49. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00139-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00139-5).
- [6] Wei FG, Hara T, Tsuchida T, Tsuzaki K. Hydrogen trapping in quenched and tempered 0.42C-0.30Ti steel containing bimodally dispersed TiC particles. *ISIJ Int* 2003;43:539–47. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.43.539>.
- [7] Wei FG, Tsuzaki K. Quantitative analysis on hydrogen trapping of TiC particles in steel. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 2006;37:331–53. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0004-3>.
- [8] Malard B, Remy B, Scott C, Deschamps A, Chêne J, Dieudonné T, et al. Hydrogen trapping by VC precipitates and structural defects in a high strength Fe-Mn-C steel studied by small-angle neutron scattering. *Mater Sci Eng A* 2012;536:110–6. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.12.080>.
- [9] Zhao J, Jiang Z, Lee CS. Effects of tungsten on the hydrogen embrittlement behaviour of microalloyed steels. *Corros Sci* 2014;82:380–91. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.01.042>.
- [10] Cheng XY, Zhang HX. A new perspective on hydrogen diffusion and hydrogen embrittlement in low-alloy high strength steel. *Corros Sci* 2020;174:108800. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108800>.

- [11] Shi R, Ma Y, Wang Z, Gao L, Yang XS, Qiao L, et al. Atomic-scale investigation of deep hydrogen trapping in NbC/ α -Fe semi-coherent interfaces. *Acta Mater* 2020;200:686–98. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.09.031>.
- [12] Depover T, Verbeken K. Evaluation of the role of Mo₂C in hydrogen induced ductility loss in Q&T Fe-C-Mo alloys. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:14310–29. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.176>.
- [13] Depover T, Verbeken K. The effect of TiC on the hydrogen induced ductility loss and trapping behavior of Fe-C-Ti alloys. *Corros Sci* 2016;112:308–26. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.07.013>.
- [14] Depover T, Verbeken K. The detrimental effect of hydrogen at dislocations on the hydrogen embrittlement susceptibility of Fe-C-X alloys: An experimental proof of the HELP mechanism. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:3050–61. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.109>.
- [15] Depover T, Verbeken K. Thermal desorption spectroscopy study of the hydrogen trapping ability of W based precipitates in a Q&T matrix. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:5760–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.184>.
- [16] Fukuda K, Tojo A, Matsumoto R. Evaluating solubility and diffusion coefficient of hydrogen in martensitic steel using computational mechanics. *Mater Trans* 2020;61:1287–93. <https://doi.org/10.2320/matertrans.Z-M2020824>.
- [17] Depover T, Van den Eeckhout E, Verbeken K. The impact of hydrogen on the ductility loss of bainitic Fe–C alloys. *Mater Sci Technol* 2016;32:1625–31. <https://doi.org/10.1080/02670836.2015.1137387>.
- [18] Cardenas AL, Silva RO, Eckstein CB, Santos DS. ScienceDirect steel under aging heat treatment. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:16400–10. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.047>.
- [19] dos Santos TA, Silva ML, dos Santos DS, Buono VT. The Effect of Deep Traps in Hydrogen Solubility and Diffusion in a Quenched and Tempered Steel. *SSRN Electron J* 2021. <https://doi.org/10.2139/ssrn.3774535>.
- [20] Boes N, Züchner H. Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals. *J Less-Common Met* 1976;49:223–40. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(76\)90037-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(76)90037-0).

- [21] Dos Santos DS, De Miranda PEV. Hydrogen diffusivity and solubility in crystalline and amorphous alloys. *J Mater Sci* 1997;32:6311–5. <https://doi.org/10.1023/A:1018605715133>.
- [22] Molter DL, de Castro MAL, Silva dos Santos D. Role of Hydrogen in the Separation of Interfaces in S13Cr Supermartensitic Stainless Steel. *Acta Mater* 2021;206:116614. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.116614>.
- [23] Kissinger HE. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal Chem* 1957;29:1702–6. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>.
- [24] Lee JY, Lee SM. Hydrogen trapping phenomena in metals with B.C.C. and F.C.C. crystals structures by the desorption thermal analysis technique. *Surf Coatings Technol* 1986;28:301–14. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(86\)90087-3](https://doi.org/10.1016/0257-8972(86)90087-3).
- [25] Depover T, Monbaliu O, Wallaert E, Verbeken K. Effect of Ti, Mo and Cr based precipitates on the hydrogen trapping and embrittlement of Fe-C-X Q&T alloys. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:16977–84. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.157>.
- [26] Zhou T, Babu RP, Hou Z, Odqvist J, Hedström P. Precipitation of multiple carbides in martensitic CrMoV steels - experimental analysis and exploration of alloying strategy through thermodynamic calculations. *Materialia* 2020;9. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100630>.
- [27] Lee J, Lee T, Mun DJ, Bae CM, Lee CS. Comparative study on the effects of Cr, V, and Mo carbides for hydrogen-embrittlement resistance of tempered martensitic steel. *Sci Rep* 2019;9:1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41436-2>.
- [28] Depover T, Verbeken K. Hydrogen trapping and hydrogen induced mechanical degradation in lab cast Fe-C-Cr alloys. *Mater Sci Eng A* 2016;669:134–49. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.05.018>.
- [29] Van den Eeckhout E, Depover T, Verbeken K. The effect of microstructural characteristics on the hydrogen permeation transient in quenched and tempered martensitic alloys. *Metals (Basel)* 2018;8. <https://doi.org/10.3390/met8100779>.
- [30] Turnbull A, Carroll MW, Ferriss DH. Analysis of hydrogen diffusion and trapping in a 13% chromium martensitic stainless steel. *Acta Metall* 1989;37:2039–46. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90089-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90089-8).
- [31] Ichitani K, Kanno M. Visualization of hydrogen diffusion in steels by high sensitivity hydrogen microprint technique. *Sci Technol Adv Mater* 2003;4:545–51. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2003.12.006>.

- [32] Frappart S, Feaugas X, Creus J, Thebault F, Delattre L, Marchebois H. Study of the hydrogen diffusion and segregation into FeCMo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test. *J Phys Chem Solids* 2010;71:1467–79. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.07.017>.
- [33] Turk A, Joshi GR, Gintalas M, Callisti M, Rivera-Díaz-del-Castillo PEJ, Galindo-Nava EI. Quantification of hydrogen trapping in multiphase steels: Part I – Point traps in martensite. *Acta Mater* 2020;194:118–33. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.05.007>.
- [34] Garcia DCS, Carvalho RN, Lins VFC, Rezende DM, Dos Santos DS. Influence of microstructure in the hydrogen permeation in martensitic-ferritic stainless steel. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:17102–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.102>.
- [35] Frappart S, Oudriss A, Feaugas X, Creus J, Bouhattate J, Thébault F, et al. Hydrogen trapping in martensitic steel investigated using electrochemical permeation and thermal desorption spectroscopy. *Scr Mater* 2011;65:859–62. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.07.042>.
- [36] Lee JY, Lee JL, Choo WY. Thermal Analysis of Trapped Hydrogen in Aisi 4340 Steel. 1982;13:423–7. <https://doi.org/10.1007/BF02642424>.
- [37] Wei EG, Tsuzaki K, Hara T. A new method to determine the activation energy for hydrogen desorption from steels. *Mater Sci Forum* 2005;475–479:229–32. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.475-479.229>.
- [38] Wang M, Akiyama E, Tsuzaki K. Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test. *Corros Sci* 2007;49:4081–97. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.038>.
- [39] Dadfarnia M, Sofronis P, Neeraj T. Hydrogen interaction with multiple traps: Can it be used to mitigate embrittlement? *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:10141–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.027>.
- [40] Shi R, Chen L, Wang Z, Yang XS, Qiao L, Pang X. Quantitative investigation on deep hydrogen trapping in tempered martensitic steel. *J Alloys Compd* 2021;854:157218. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157218>.
- [41] Zhang S, Wan J, Zhao Q, Liu J, Huang F, Huang Y, et al. Dual role of nanosized NbC precipitates in hydrogen embrittlement susceptibility of lath martensitic steel. *Corros Sci* 2020;164:108345. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108345>.

- [42] Kirchheim R. Changing the interfacial composition of carbide precipitates in metals and its effect on hydrogen trapping. *Scr Mater* 2019;160:62–5. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.09.043>.
- [43] Echeverri Restrepo S, Di Stefano D, Mrovec M, Paxton AT. Density functional theory calculations of iron - vanadium carbide interfaces and the effect of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2019;5:2–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.102>.
- [44] Takahashi J, Kawakami K, Kobayashi Y. Origin of hydrogen trapping site in vanadium carbide precipitation strengthening steel. *Acta Mater* 2018;153:193–204. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.05.003>.
- [45] Drexler A, Depover T, Leitner S, Verbeken K, Ecker W. Microstructural based hydrogen diffusion and trapping models applied to Fe–C[σ]X alloys. *J Alloys Compd* 2020;826:154057. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154057>.
- [46] Van Rooyen GT. The stress and strain distribution in a propagating Lüders front accompanying the yield-point phenomenon in iron. *Mater Sci Eng* 1968;3:105–17. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(68\)90024-4](https://doi.org/10.1016/0025-5416(68)90024-4).

4. Considerações Finais

Através dos dois estudos desenvolvidos ao longo deste trabalho foi possível prover informações para a comparação entre as ligas quanto a fragilização pelo hidrogênio. Como as características dos materiais foram discutidas em artigos diferentes, um sumário dos resultados é apresentado a seguir.

Dos aspectos microestruturais, a MO não foi apresentada nos artigos e se encontra em anexo (6.1 Resultados microscopia óptica (MO)). De acordo com estes resultados o C20 aparenta apresentar menor quantidade de carbonetos comparado ao C30 e C40, mas este método não é o mais adequado para este tipo de análise e o estado de tratamento térmico das amostras (revenidas) dificulta a realização de análises adicionais tais como do tamanho de grão austenítico.

Os resultados de microscopia mais relevantes foram a diferença na distribuição dos precipitados encontrada via MEV e os tipos de precipitados presentes conforme avaliação qualitativa obtida pelas imagens de MET com mapeamento dos elementos via EDX utilizando a tecnologia ChemiSTEM. Conforme tais resultados, a liga C30 apresenta uma distribuição mais homogênea dos precipitados e a liga C40 apresenta mais regiões de segregação de precipitados conforme indicado na Fig. 4.1. Não foi estudado o motivo da existência desta heterogeneidade, mas a hipótese mais provável é a de que por este aço apresentar maior concentração dos elementos microligantes e maior teor de carbono, sendo que ambos segregam durante a solidificação e esta pode não ter sido totalmente dispersa durante todo o processamento do material.

Todas as ligas apresentaram precipitados com composição média 90%Fe e 10%Cr (%massa) classificada como cementita, sendo que estes se destacam nos *clusters* de segregação apresentados pela liga C40. As ligas também contêm precipitados de Mo-V ou Mo-V-W com composição variando conforme a liga e precipitados de Nb(C,N).

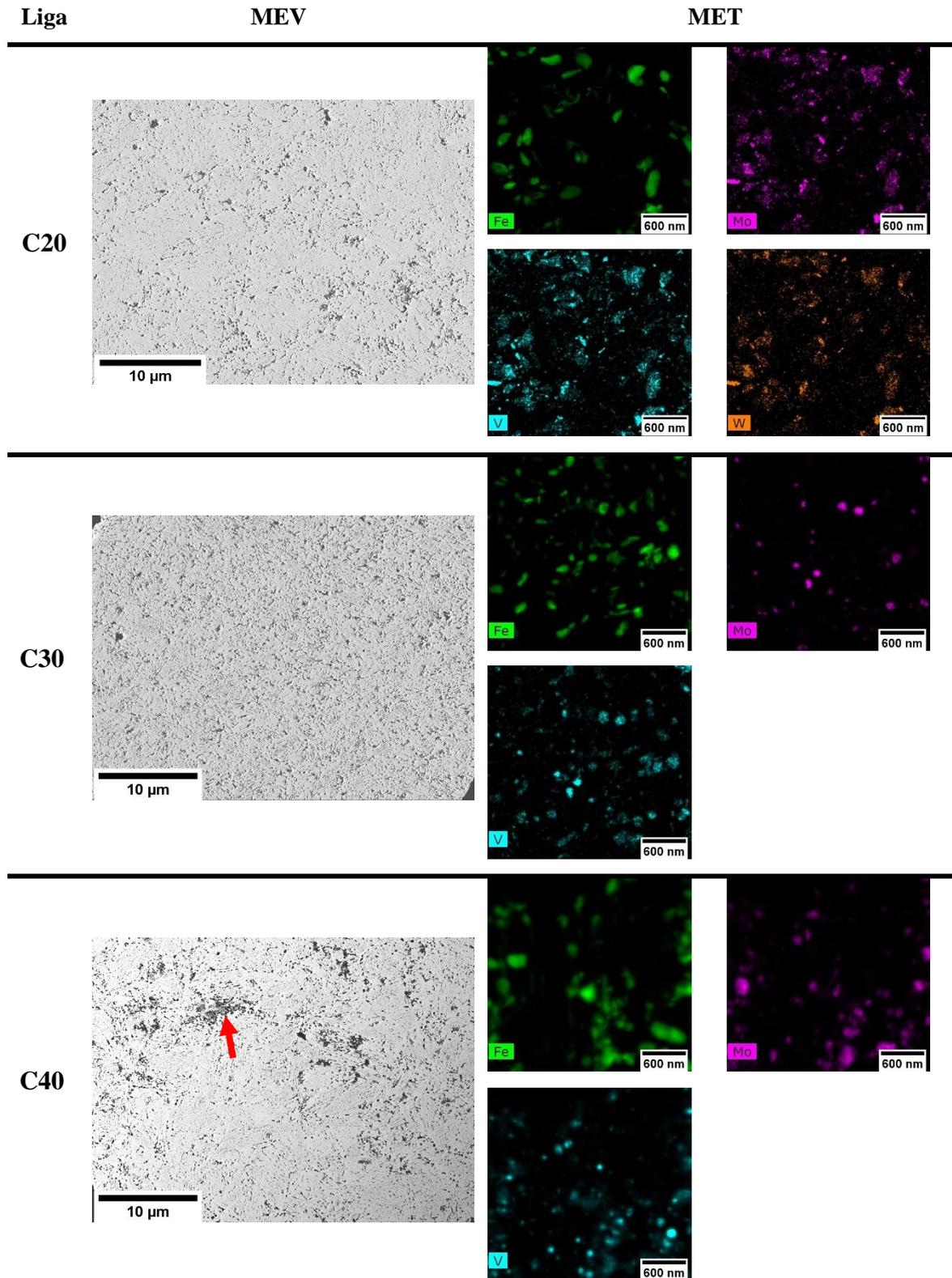


Fig. 4.1. Imagens via MEV (modo STEM) e via MET (imagem HAADF e mapa dos elementos Fe, Mo, V e W via EDX) utilizando réplicas de carbono das ligas C20, C30 e C40 onde a seta indica uma das regiões de segregação de precipitados.

A difusividade do hidrogênio nestas ligas é muito similar apresentando valores na ordem de grandeza de 10^{-11} m²/s, típico de aços microligados temperados e revenidos. O método utilizado para o ensaio de permeação também não detectou diferenças relevantes quanto a solubilidade do hidrogênio nas ligas com o método utilizado. Os aprisionadores de hidrogênio encontrados através da técnica de dessorção térmica para o C20 e o C30 foram os reversíveis, sendo estes relacionados contornos de grão e deslocamentos, e dois tipos de irreversíveis, relacionados aos precipitados de Mo-V ou Mo-V-W e aos precipitados de Nb(C,N). Para a liga C40, entretanto, não foi possível detectar aprisionadores fortes (irreversíveis) provavelmente devido a presença de heterogeneidades na distribuição dos precipitados.

Das propriedades mecânicas, os ensaios de tração e dureza em corpos de prova dos materiais como fornecido não demonstraram diferenças significativas entre estas propriedades para as ligas analisadas, confirmando que quaisquer diferenças encontradas no comportamento frente ao hidrogênio não seriam decorrentes de diferentes níveis de resistência mecânica. Como os resultados de dureza não foram apresentados nos artigos, eles são mostrados a seguir:

Tabela 4.1. Resultados ensaio de dureza HRC para as ligas analisadas

		Liga		
		C20	C30	C40
Dureza Média (HRC)	Corpo de prova 1	30	29	30
	Corpo de prova 2	31	30	31
	Média	31	30	31
	Desvio Padrão	1	1	1

Foi encontrado que a liga comercial referenciada como C30 apresenta melhor desempenho quando analisada a perda de ductilidade em corpos de prova carregados eletroquimicamente com hidrogênio por 18 h, a qual foi de 15%. Para as ligas desenvolvidas, a perda foi maior, sendo de 34% para a liga C40 e de 60% para a liga C20. Estes resultados estão sumarizados na figura a seguir:

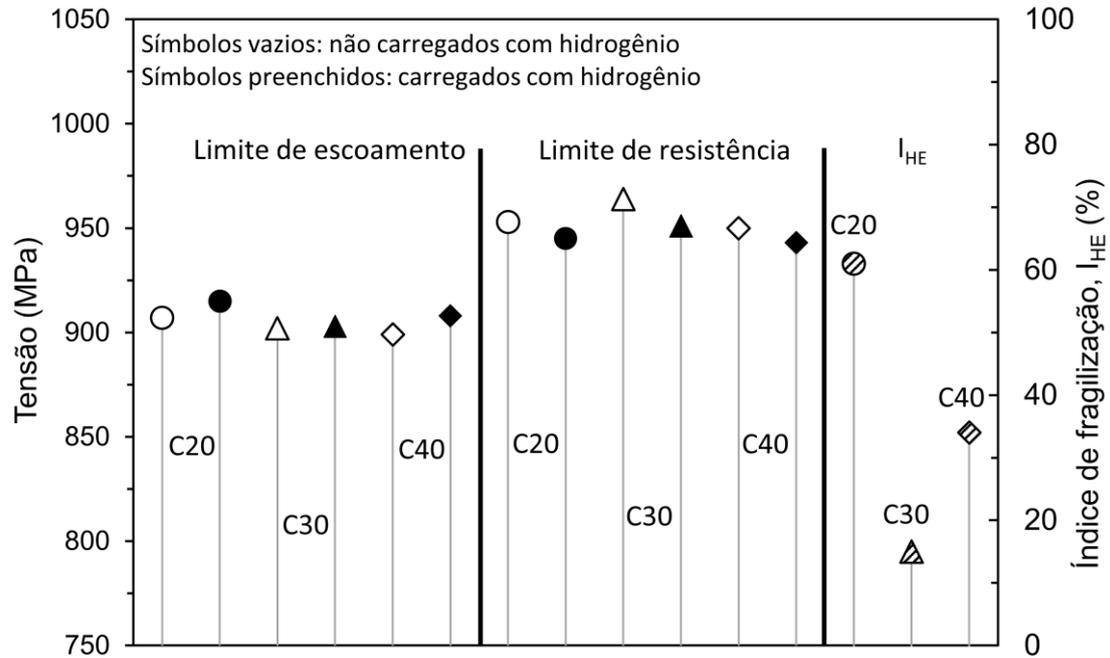


Fig. 4.2. Sumário dos resultados dos ensaios de tração com e sem carregamento com hidrogênio por 18 h para as ligas analisadas

O mecanismo de fragilização pelo hidrogênio em todas as ligas está relacionado com o surgimento de regiões frágeis no entorno de inclusões não metálicas apresentadas em todos os aços estudados. A concentração de hidrogênio no entorno destas inclusões, as quais são consideradas aprisionadores fracos, levou a decoesão da estrutura no entorno das mesmas seguido de nucleação e propagação de trincas. Para o aço com a presença de maior quantidade de aprisionadores fortes tal como o C30, no qual foi identificado o Nb(C,N) devido ao maior teor de Nb, o aprisionamento mais efetivo do hidrogênio reduziu a quantidade de hidrogênio livre para interagir com as inclusões. Da mesma forma, a distribuição heterogênea de precipitados, tal como ocorre no C40, apresentou-se como prejudicial ao desempenho do material ainda que ele possuísse significativa população de finos carbonetos de Mo-V, os quais também atuam como fortes aprisionadores de hidrogênio.

Já para o C20 não foi identificado claramente na análise por MEV alguma distribuição heterogênea de precipitados e provavelmente por isso foi possível identificar altos valores de energia de ativação para o aprisionamento do hidrogênio. No entanto, o menor teor dos elementos de liga Mo e Nb se destaca como provável causa do pior resultado quando verificado o índice de fragilização, uma vez que o número de precipitados presentes é

provavelmente menor para esta liga em comparação ao C30 o qual tem maior quantidade de carbono disponível para precipitar com estes elementos e maior quantidade de Mo e Nb adicionados.

Desta forma, foi possível identificar uma forma eficaz de mitigar a degradação de aços martensíticos de alta resistência frente ao hidrogênio: controle da homogeneidade da microestrutura e maior quantidade de precipitados atuando como fortes aprisionadores de hidrogênio, o que no caso destas ligas analisadas aqui foi possível com o teor de adição de Nb de 0,077% e de Mo de 1,2%. Ainda que as ligas desenvolvidas não tenham apresentado melhores resultados, as informações encontradas neste trabalho servirão como base para desenvolvimentos futuros de mais ligas para aplicação na indústria petrolífera.

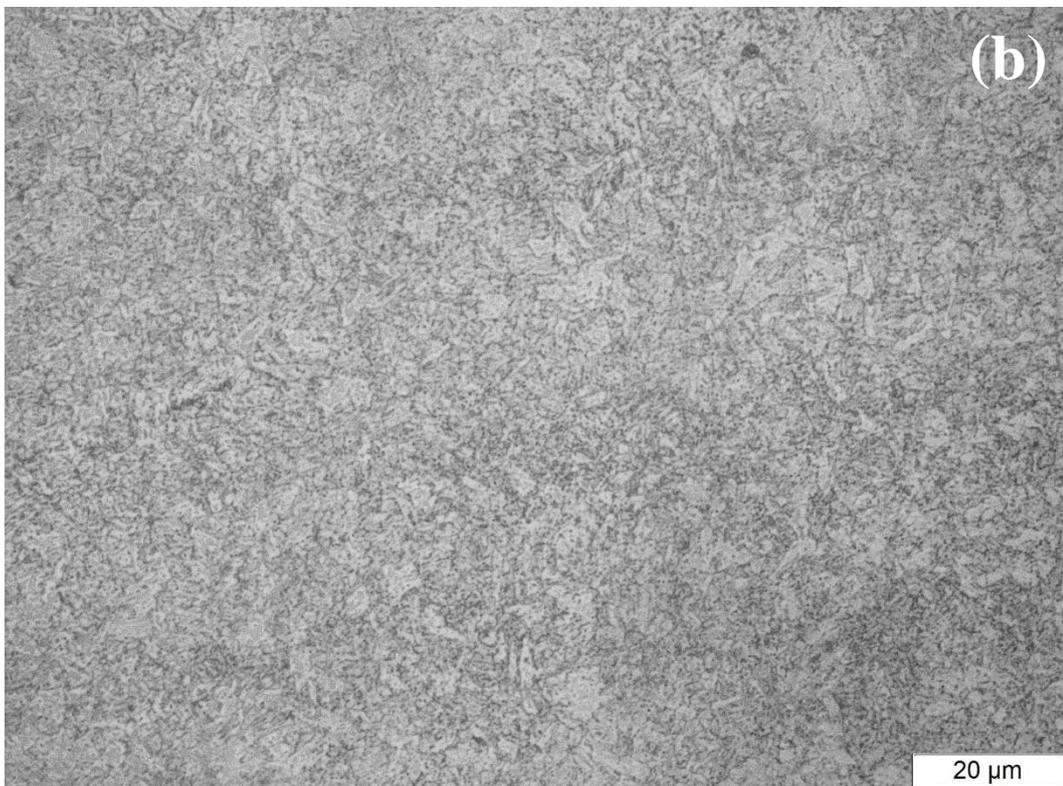
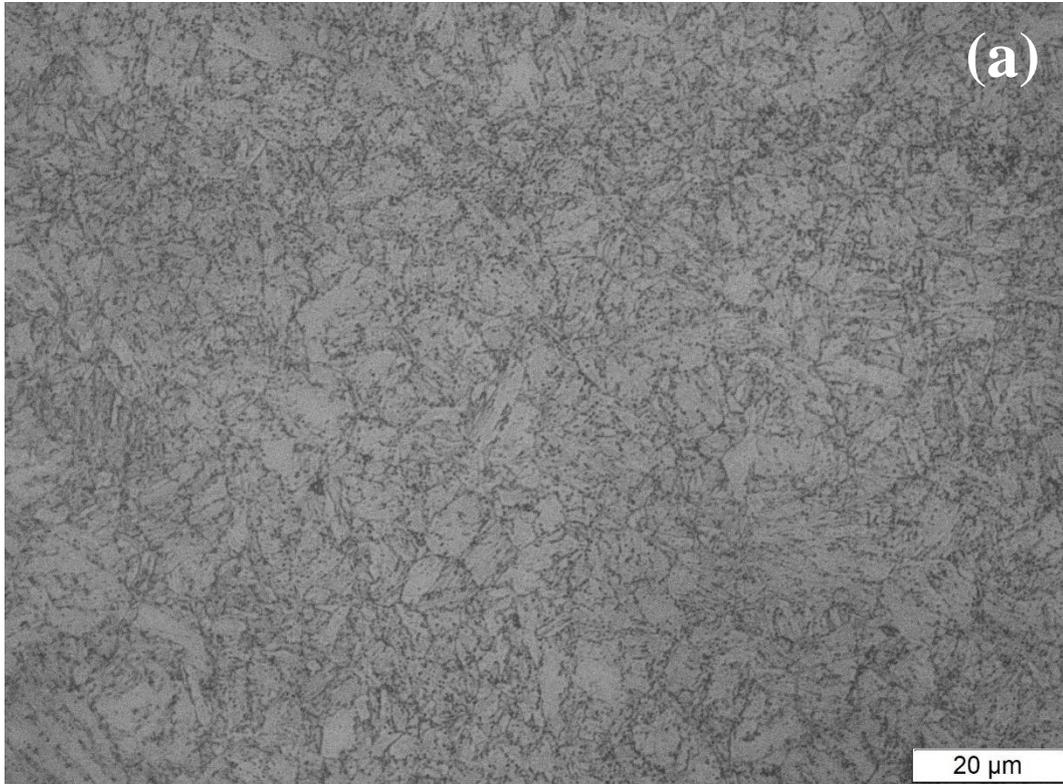
5. Sugestões para trabalhos futuros

A comparação de aços industriais, cada um com vários elementos de liga diferentes, dificulta a identificação clara dos mecanismos por trás da fragilização pelo hidrogênio. Desta forma, se sugerem-se estudos mais aprofundados e fundamentais com ligas produzidas com o mínimo de variação, idealmente produzidas em laboratório e variando apenas um elemento (C, Nb, Mo, V e W) em cada uma delas.

O fenômeno de corrosão motivador da realização deste trabalho envolve não apenas a etapa de difusão e fragilização do hidrogênio no material, mas também uma etapa importante relativa a fenômenos que ocorrem na superfície dele na geração do hidrogênio quando em contato com os sulfetos. Assim, é interessante a realização de estudos que elucidem possíveis diferenças entre estas ligas abordando esta etapa do processo de corrosão.

6. Anexo

6.1. Resultados microscopia óptica (MO)



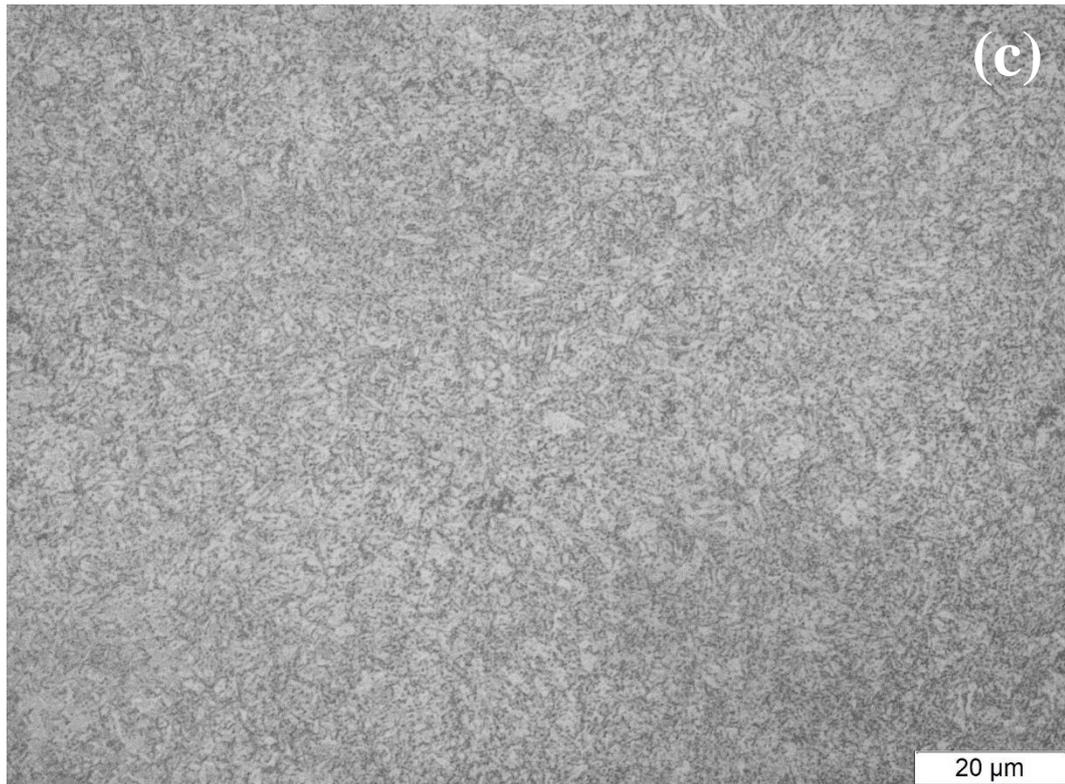


Fig. 6.1. Imagens MO realizada nas ligas C20 (a), C30 (b) e C40 (c) na posição relativa ao meio da espessura da parede dos tubos utilizados e no sentido longitudinal
