
Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

**Efeito do tratamento térmico na resistência a fragilização pelo hidrogênio em aço
ASTM A333**

Jonas S. Sá^a, Rafael S. Gama^b, José A. C. P. Gomes^c

Abstract

There is currently a major concern with the use of metal alloys in industrial environments, such as chemical and petrochemical industry due to failure by corrosion, stress corrosion and hydrogen embrittlement. The present project is intended to study the effect of hydrogen on the fracture behavior of the quenched and tempered ASTM A333 steel. It was examined using slow strain rate tensile tests conducted in air and aqueous solutions of substitute sea water and sodium thiosulphate 10^{-3} mol/L. Cathodic polarization was imposed to introduce hydrogen during the tests. The hydrogen embrittlement was evaluated by the comparison of the tensile properties in each environment. The microstructure and fracture surfaces were also analyzed to enhance the discussion about the hydrogen embrittlement of this steel. The experimental results show that ASTM A333 steel is sensitive to hydrogen embrittlement, the ductility was found to decrease in the presence of hydrogen. After the tests, the specimens were examined using a scanning electron microscopy to characterize fracture morphology, the fracture mode was found to change from microvoid coalescence to cleavage.

Keywords: ASTM A333, 9% Ni steel, hydrogen embrittlement.

Resumo

Atualmente, existe uma grande preocupação com o uso de ligas metálicas em ambientes industriais, como na indústria química e petroquímica, devido às falhas por corrosão, corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio. No presente projeto estudou-se o efeito do hidrogênio sobre as propriedades mecânicas do aço ASTM A333 temperado e revenido. Ele foi examinado usando ensaios de baixa taxa de deformação conduzidos ao ar e em soluções aquosas de água do mar sintética e tiosulfato de sódio 10^{-3} mol/L. Foi imposta uma polarização catódica para introduzir hidrogênio durante os ensaios. A susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio foi avaliada comparando-se os resultados obtidos em cada meio. Para complementar a discussão foram analisadas as microestruturas e as superfícies de fratura. Os resultados experimentais mostraram que

^a Engenheiro Metalúrgico

^b Engenheiro de Materiais

^c Doutor, Engenheiro Metalúrgico

o aço ASTM A333 é sensível a fragilização pelo hidrogênio, já que houve perda de ductilidade na presença de hidrogênio. Após os testes, as amostras foram examinadas usando microscópio eletrônico de varredura para caracterizar a superfície de fratura, foi verificado que a morfologia da fratura mudou de microcavidades para clivagem.

Palavras-chave: ASTM A333, aço 9% Ni, fragilização pelo hidrogênio.

Introdução

Considera-se que a presença de austenita retida desempenha um papel fundamental para garantir alta tenacidade a baixas temperaturas em ligas de Fe-Ni. Marshall et al. [1] atribui esse efeito ao fato da austenita solubilizar carbon e outros elementos deletérios da matriz ferrítica. Strife e Passoja [2] mostraram que a precipitação de cementita é prevenida devido a formação de austenita em aços 9% Ni, e isso faz com que a temperatura de transição dúctil-frágil reduza. Schwartz [3] sugere que a tenacidade em baixas temperaturas aumenta em função da austenita retida devido ao mecanismo TRIP observado na ponta de trincas, atrasando a propagação.

Diversos tratamentos térmicos foram propostos por diferentes pesquisadores para controlar o teor, a distribuição e a estabilidade da austenita retida após tratamento térmico, com o intuito de melhorar a tenacidade a baixas temperaturas do aço 9% Ni. [4]

Entretanto Kim [5] mostrou que a resistência a fragilização pelo hidrogênio do aço 5,5% Ni decaí devido a presença de austenita retida nos contornos das ripas de martensita. A austenita que age como reservatório de hidrogênio, durante a deformação sofre uma mudança de fase para martensita induzida por deformação, formando assim uma martensida supersaturada em hidrogênio. A mudança de volume devido a transformação de fase associada com o hidrogênio difundindo para fora dessa nova martensita supersaturada nos contornos das ripas contribui para a fragilização do material.

McIntyre [6] identificou considerável perda de ductilidade em ensaios de baixa taxa de deformação realizados em solução de ácido sulfúrico com adição de 1,0 g/L de trióxido de arsênio para chapas soldadas do aço ASTM A353 9% Ni.

Este estudo foi realizado para entender melhor o efeito do tratamento térmico, e consequentemente da microestrutura, na resistência a fragilização pelo hidrogênio do aço ASTM A333 em meios com e sem a presença de sulfetos.

Metodologia

Nesse trabalho foram usados tubos de aço ASTM A333 9% Ni com composição química conforme a Tabela 1. Eles foram fornecidos na condição “bruta de laminação”,

sem ter sofrido nenhum tipo de tratamento térmico. Cada tubo foi cortado ao meio em "meia-cana", e cada parte foi submetida a um diferente tratamento térmico de têmpera e revenido como listado na Tabela 2. A escolha das temperaturas de revenido foi baseada nos limites superior (605 °C) e inferior (565 °C) permitidas pela norma ASTM A 333 / A 333m.

Tabela 1 – Composição química do aço ASTM A333.

%	C	Mn	P	S	Si	Ni
Min	-	-	-	-	0.20	8.70
Max	0.08	0.80	0.015	0.015	0.32	9.60

Tabela 2 – Tratamentos térmicos utilizados.

Amostra	Têmpera			Revenido		
	Temperatura	Tempo	Resfriamento	Temperatura	Tempo	Resfriamento
1	800 °C	1,5 h	Água	565 °C	1,5 h	Ar
2				605 °C	3,0 h	Ar
3	"Como recebido"					

Utilizou-se o método de ensaio de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) de acordo com a norma ASTM G129-00, ao ar, em solução de água do mar sintética (ASTM D1141-98) e em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3} mol/L [7], os quais foram executados sob carregamento axial a uma taxa de deformação de $4,9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, à temperatura ambiente, em corpos-de-prova cilíndricos de 60 mm de comprimento e 3,8 mm de diâmetro. Durante os ensaios em solução foi aplicado um potencial catódico para geração de hidrogênio. Para identificar o potencial necessário para a geração de hidrogênio foram levantadas curvas de polarização catódica em ambas as soluções estudadas.

Após a fratura, os corpos-de-prova foram removidos da solução, limpos e secados, e em seguida examinados em um microscópio eletrônico de varredura para determinar a morfologia de fratura.

A susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio pode ser avaliada de acordo com a razão da redução de área (RRA) calculada pela Equação 1, de acordo com a norma ASTM G129-00, onde (RA_c) é o valor de redução de área obtido no ensaio em solução e (RA_a) é o valor de redução de área obtido no ensaio ao ar.

$$RRA = \frac{RA_a}{RA_c} \quad (1)$$

Resultados e discussão

As curvas tensão-deformação obtidas nos ensaios realizados ao ar e as medidas de dureza podem ser vistas nas Figuras 1 e 2 respectivamente. Nestes gráfico é possível observar o efeito do tratamento térmico nas propriedades mecânicas do aço ASTM A333. Como identificado por Strife e Passoja [2], o teor de austenita retida aumenta até certo ponto para maiores tempos e temperaturas de revenimento, o que pode justificar a maior ductilidade da amostra revenida a 605 °C por 3,0 h. O elevado teor de Ni aumenta a temperabilidade, fazendo com que a amostra bruta de laminação se comporte como material temperado com elevada dureza e reduzida ductilidade. A microestrutura resultante de cada tratamento térmico pode ser vista na Figura 3.

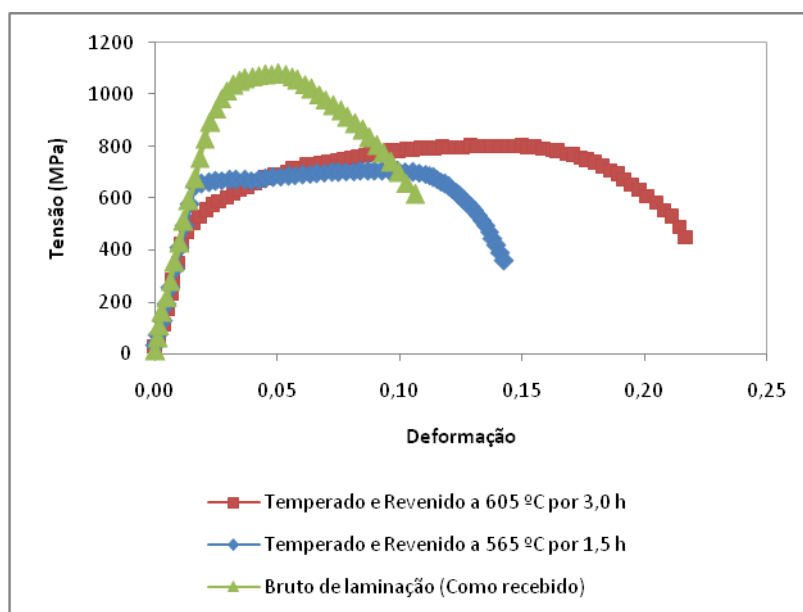


Figura 1 – Curvas tensão-deformação do aço ASTM A333 levantadas nos ensaios ao ar para diferentes tratamentos térmicos.

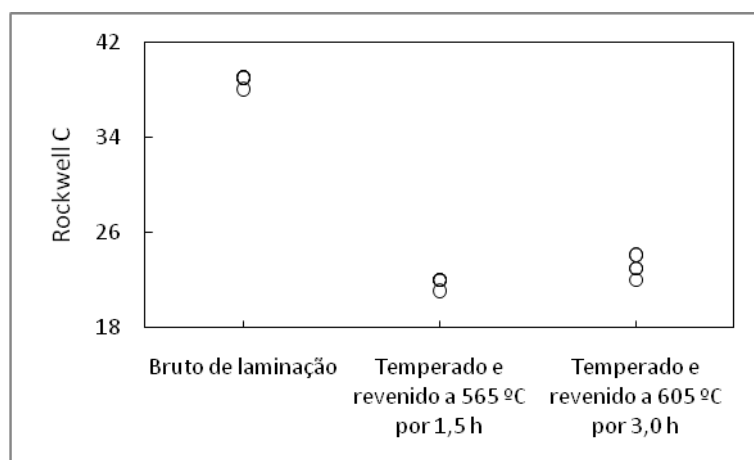


Figura 2 – Medida de dureza Rockwell C para o aço ASTM A333 após cada tratamento térmico.

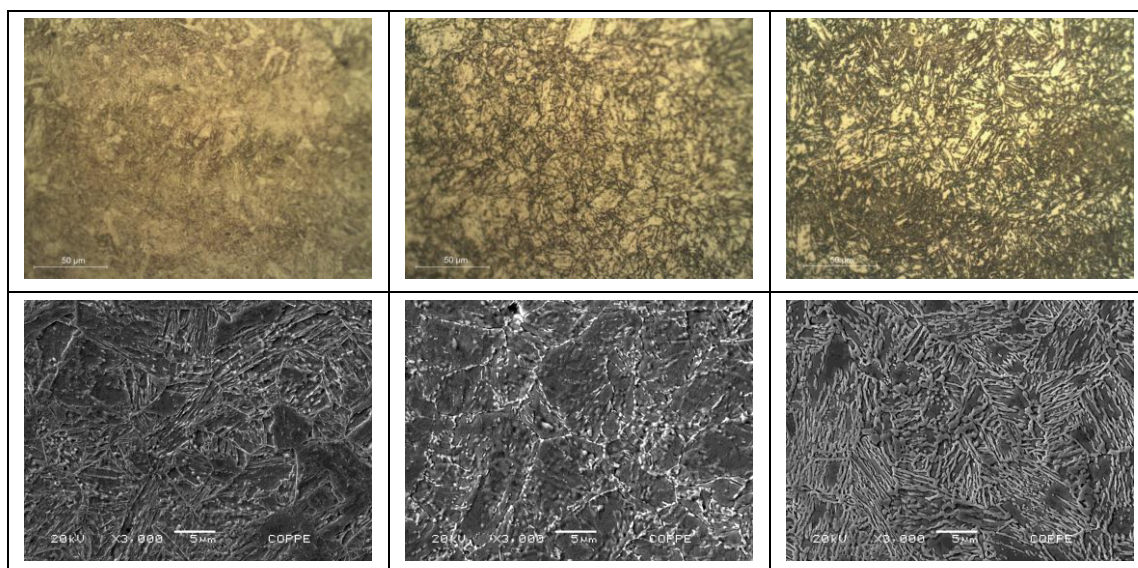


Figura 3 – Imagens em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura mostrando as microestruturas do aço ASTM A333 nas condições: (a) e (b) bruto de laminação, (c) e (d) temperado e revenido a 565 °C por 1,5 h, (e) e (f) temperado e revenido a 605 °C por 3,0 h.

Microestrutura predominantemente martensítica pode ser observada na amostra bruta de laminação (Figura 3a). Já na amostra revenida a 565 °C por 1,5 h (Figura 3b) é possível observar uma recuperação da microestrutura junto com a precipitação de carbonetos, enquanto que a amostra revenida a 605 °C por 3,0 h (Figura 3c) produziu uma microestrutura lamelar com menos carbonetos.

Isso pode ser explicado pelo fato de os primeiros grãos de austenita formados serem ricos em elementos de liga estabilizadores da austenita, e conforme o tempo de revenimento aumenta, os grãos de austenita continuam a crescer, fazendo com que os elementos de liga se redistribuam em um volume maior de austenita, resultando em uma austenita de menor estabilidade. Isso pode fazer com que a estabilidade da austenita se reduza até certo ponto, no qual ao ser resfriada até a temperatura ambiente, ela rapidamente se transforma em martensita. Além disso, a austenita formada solubiliza o carbono, prevenindo a precipitação de carbonetos. [2]

Para os ensaios com aplicação de potencial catódico, foram selecionados os potenciais de -1100 mV (ECS) para os ensaios realizados em solução de água do mar sintética, e -950 mV (ECS) para os ensaios realizados em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3} mol/L. As curvas tensão-deformação obtidas nos ensaios realizados em solução com aplicação potencial catódico podem ser vistos na Figura 4, e correspondem ao comportamento mecânico do material sob efeito do hidrogênio gerado pela aplicação de potencial catódico. A Tabela 3 mostra os resultados médios obtidos para alongamento (El), redução de área (RA), tempo de ruptura (TR), e razão de redução de áreas (RRA).

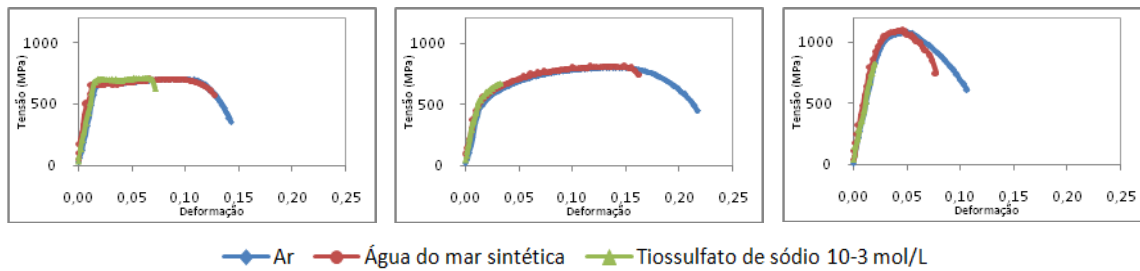


Figura 4 – Curvas tensão-deformação do aço ASTM A333 Gr8 temperado e revenido a 565 °C por 1,5 h ensaiado em diferentes meios.

Tabela 3 - Tabela das médias dos valores obtidos nos ensaios BTB.

Amostra	Ar			Água do mar sintética				Tiosulfato de sódio 10 ⁻³ mol/L			
	El	RA	TR	El	RA	RRA	TR	El	RA	RRA	TR
	mm	%	min	mm	%		min	mm	%		Min
1	3,97	83,6	547	3,84	53,0	0,64	521	2,90	37,2	0,45	397
2	6,33	78,3	803	4,07	33,7	0,43	419	0,85	15,2	0,19	146
3	3,10	70,3	414	2,35	46,8	0,67	346	0,73	22,1	0,31	144

Fica evidente a perda de ductilidade devido ao efeito do hidrogênio em ambas as soluções estudadas, sendo esse efeito mais aparente nos ensaios realizados em solução de tiosulfato de sódio 10⁻³ mol/L, fazendo com que os corpos-de-prova sofram ruptura para menores deformações.

A perda de ductilidade pode ser quantificada através da razão de redução de área descrita na Equação 1. Quanto mais próximo de 1, menor é o efeito deletério do hidrogênio no material, já quanto mais próximo de 0, maior a perda de ductilidade induzida pelo meio. As razões de redução de área para cada condição analisada neste estudo estão listadas no gráfico da Figura 5. Nele é possível observar dois degraus, um para cada meio utilizado, o que nos permite comparar a agressividade de cada meio. O degrau da água do mar sintética mostra que a menor temperatura e tempo de revenimento utilizados praticamente não afetaram a ductilidade, mas para a maior temperatura de revenimento utilizada o valor da razão de redução de área caiu. O gráfico também mostra que a perda de ductilidade é maior nos ensaios realizados em tiosulfato de sódio, o que pode ser explicado pela geração de H₂S a partir do tiosulfato de sódio. Também é importante ressaltar que os aços 9% Ni não foram desenvolvidos para aplicações em meio ácido, e que estudos prévios [8] mostram que um aço API X80 testado sob as mesmas condições apresentou um valor de razão de redução de área de 0,41, quase o dobro do observado no aço ASTM A333.

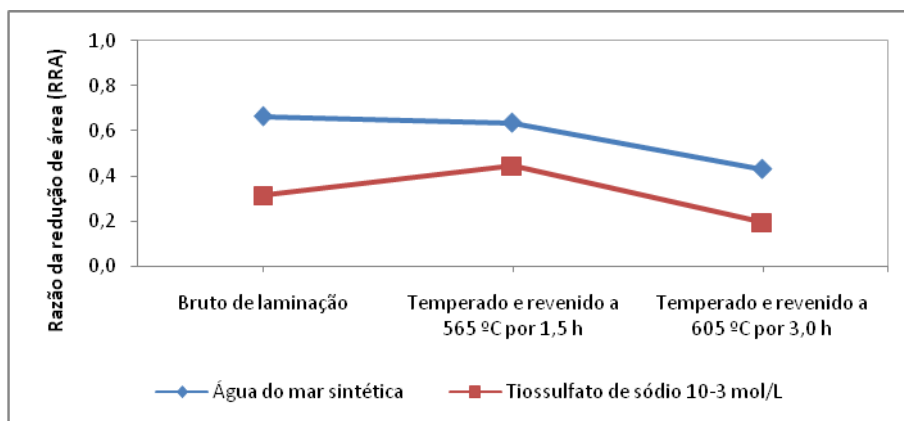


Figura 5 – Razão de redução de área.

A morfologia da fratura dos corpos-de-prova ensaiados pode ser observada na Figura 6, e mostra a evolução da fratura em cada meio. Os corpos-de-prova ensaiados ao ar mostram características típicas de fratura dúctil, com microcavidades bem visíveis e formato de taça e cone, enquanto os corpos-de-prova ensaiados em solução de água do mar sintética apresentaram microcavidades mais rasas, representando uma menor ductilidade, já nos corpos-de-prova ensaiados em solução de tiosulfato de sódio $10^{-3}M$ podem ser observadas algumas regiões de quase-clivagem.

Além disso, trincas secundárias (Figura 7) puderam ser observadas em todos os corpos-de-prova ensaiados em solução de água do mar sintética com aplicação de potencial catódico, esse tipo de trinca é normalmente associado à recombinação de átomos de hidrogênio, previamente em solução sólida, para formar moléculas de hidrogênio. Entretanto, o mesmo fenômeno não foi observado nos corpos-de-prova ensaiados em solução de tiosulfato de sódio $10^{-3} mol/L$, que também sofreram perda de ductilidade induzida pelo hidrogênio, isso pode ser explicado pelo fato de que neste caso a fratura ocorreu na região elástica, e não houve deformação suficiente para promover a abertura das trincas secundárias.

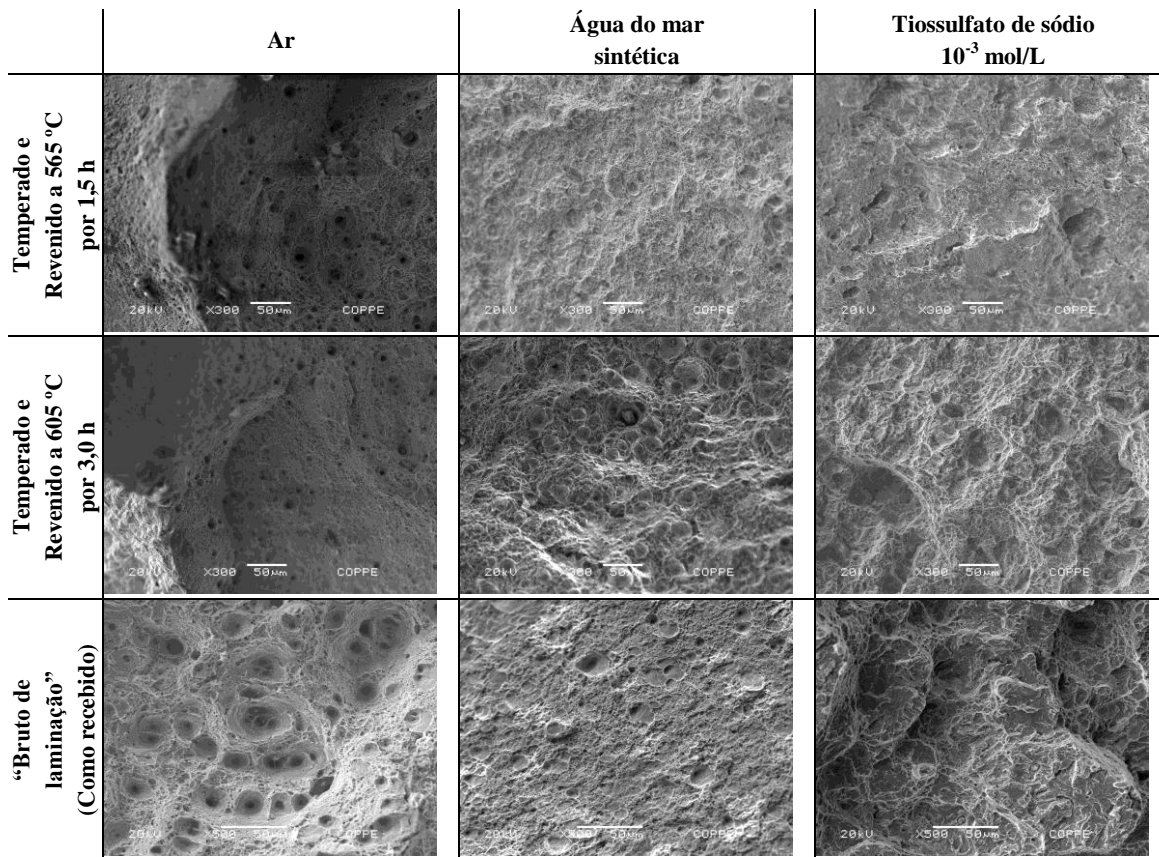


Figura 6 – Imagens em microscópio eletrônico de varredura mostrando as superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados ao ar, em água do mar sintética e em tiosulfato de sódio 10^{-3} mol/L.

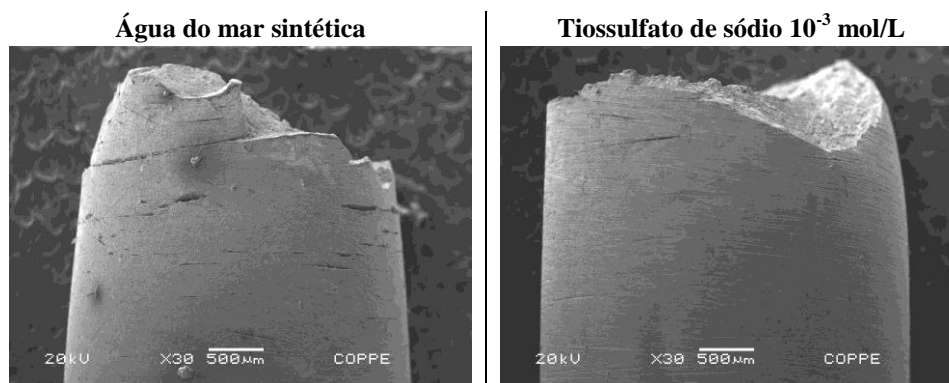


Figura 7 – Imagens em microscópio eletrônico de varredura mostrando trincas secundárias nos corpos-de-prova ensaiados em água do mar sintética, e a ausência das mesmas nos corpos-de-prova ensaiados em tiosulfato de sódio 10^{-3} mol/L.

Conclusões

Os resultados mostraram que o aço ASTM A333 é susceptível a fragilização pelo hidrogênio, por apresentar uma redução de ductilidade e mudança na morfologia da fratura, e sendo esse efeito agravado na presença de sulfeto de hidrogênio.

Em ambos meios estudados, a susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio foi reduzida para a condição de temperado e revenido a 565 °C por 1,5 h, porém, temperaturas maiores e tempos mais longos de revenimento resultaram em uma maior sensibilidade a fragilização pelo hidrogênio, ocasionando uma maior perda de ductilidade.

Referências bibliográficas

- [1] MARSCHALL, C. W., HEHEMANN, R. F., TROIANO, A. R., The characteristics of 9% nickel low carbon steel, **Transactions ASM**, vol. 55, p. 135-148, 1962.
- [2] STRIFE, J.R.; PASSOJA, D.E., The Effect of Heat Treatment on Microstructure and Cryogenic Fracture Properties in 5 Ni and 9 Ni Steel, **American Society for Metals and the Metallurgical Society of AIME**, Vol. 11A, 1980.
- [3] SCHAWRTZ, L. H., Final report to AISI, **Dept. of Mat. Sci. and Eng.**, Northwestern University, Evanstown, 1976.
- [4] YANG Y., CAI Q., TANG D., Wu H., Precipitation and stability of reversed austenite in 9Ni steel, **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, 2010, vol. 17, p. 587.
- [5] KIM Y.H., KIM H. J., MORRIS J.W., The Influence of Precipitated Austenite on Hydrogen Embrittlement in 5.5Ni Steel, **Metallurgical and Materials Transactions A**, 1986, vol. 17A, p. 1157-1164.
- [6] MCINTYRE D. R., CASE R. P., Environmentally Assisted Cracking of Nickel Steels In Liquid Mercury, Hydrogen and Methanol, **Nace International Corrosion 2013 Conference & Expo**, Orlando, EUA, 2013.
- [7] MORAES, F. D., BASTIAN, F. L., GOMES, J. A. C. P, Influence of Dynamic straining on hydrogen embrittlement of UNS G41300 and UNS S31803 steels in a low H₂S concentration environment, **Corrosion Science**, 47, p. 1325-1335, 2005.
- [8] BALLESTEROS A. F., **Avaliação da resistência de juntas soldadas circunferenciais de aço API 5L X-80 à corrosão sob tensão na presença de sulfetos e susceptibilidade à fragilização por hidrogênio**, Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.