

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NA PERMEAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇOS SUPERMARTENSÍTICOS 13Cr

XIII Congresso de Engenharias

Filipe O. G. dos Santos¹, Gabriel R. De Andrade², Ricardo F. Moraes³, Rhuan C. Souza⁴, Alysson H. S. Bueno⁵

^{1,2,3,4,5} Universidade Federal de São João Del-Rei, Praça Frei Orlando, 170, Centro, São João del-Rei, Minas Gerais, CEP.: 36307-352

E-mail: filipegmes16@aluno.ufsj.edu.br

RESUMO

O presente trabalho objetivou avaliar como o tratamento térmico pode alterar a resistência de um aço supermartensítico 13Cr em termos de permeação por hidrogênio. Os ensaios de permeação por hidrogênio foram realizados conforme ASTM G148 – Norma da *American Society for Testing and Materials* para avaliação da absorção, permeação e transporte de hidrogênio em metais por meio de uma técnica eletroquímica. As amostras foram fabricadas por Eletrodeposição deposição a fio, tratadas termicamente, preparadas e lixadas até a granulação #600 para obter a qualidade superficial necessária. A solução utilizada no estudo simula a água do mar, um ambiente muito agressivo para os metais e campo de aplicação para o aço estudado, em termos da indústria de óleo e gás. Os parâmetros avaliados no ensaio foram: Difusividade Efetiva (D_{eff}) e Concentração de hidrogênio na superfície do metal (C_0). Os testes revelaram que a difusividade efetiva D_{eff} , que indica a velocidade da permeação não sofreu mudanças drásticas, no entanto a concentração do hidrogênio sob a superfície do metal C_0 foi significativamente menor na amostra temperada.

Palavras-chave: Permeação, Devanathan-Stachurski, Hidrogênio, Aço Inoxidável Supermartensítico 13Cr, Tratamento Térmico.

ABSTRACT

The aim of this study was to assess how heat treatment can alter the strength of a supermartensitic 13Cr steel in terms of hydrogen permeation. The hydrogen permeation tests were carried out in accordance with ASTM G148 - the American Society for Testing and Materials standard for evaluating the absorption, permeation and transport of hydrogen in metals using an electrochemical technique. The samples were manufactured by wire by Electrical discharge machining (EDM), heat-treated, prepared and sanded to #600 grit to obtain the required surface quality. The solution used in the study simulates seawater, a very aggressive environment for metals and a field of application for the steel studied, in terms of the oil and gas industry. The parameters assessed in the test were: Effective Diffusivity (D_{eff})

and Hydrogen Concentration on the metal surface (C_0). The tests revealed that the effective diffusivity D_{eff} , which indicates the speed of permeation, did not change drastically, however the hydrogen concentration under the metal surface C_0 was significantly lower in the quenched sample.

Keywords: Permeation, Devanathan-Stachurski, Hydrogen, 13Cr Supermartensitic Stainless Steel, Heat Treatment.

1 Introdução

Um dos grandes desafios para a indústria no geral é garantir a proteção contra corrosão de suas infraestruturas sobretudo em ambientes muito agressivos, como por exemplo ambientes *offshore*. Esses ambientes exigem que uma série de cuidados sejam tomados e podem necessitar de alguns mecanismos inibidores de corrosão específicos. Um dos métodos de inibir a corrosão é aplicar proteção catódica ao longo das infraestruturas [1]. Contudo a aplicação de uma proteção catódica excessiva, somada a meios ácidos ou com contaminantes como H_2S , contribui para a geração de hidrogênio na superfície dos metais e isso infere na ocorrência de um mecanismo de fragilização por hidrogênio no interior do metal, reduzindo a sua capacidade de resistir a solicitações mecânicas e criando um ambiente muito favorável a falhas de corrosão sob tensão [2]. A absorção de hidrogênio pelo aço ocorre quando o material está exposto a uma fonte de hidrogênio, meios ácidos ou o próprio H_2 , nesses ambientes o hidrogênio pode se ligar a superfície do aço e através do potencial de proteção catódica aplicado se recombinar gerando um átomo de hidrogênio, que tem a capacidade de penetrar no aço devido ao seu pequeno volume. Uma vez que o hidrogênio é absorvido o átomo se movimenta através dos espaços intersticiais presentes na estrutura do material assim gerando um gradiente de concentração de hidrogênio, outros átomos seguem esse gradiente criando um fluxo de permeação do hidrogênio no interior do aço.

Em tubulações de transporte de hidrogênio

isso é um grande problema porque infere na perda de recursos, visto que parte do hidrogênio transportado seria perdido por conta da permeação através da superfície de toda a tubulação, além desse problema existe um mais crítico que ameaça a estrutura da tubulação mesmo se essa não transportar o gás H_2 . A fragilização causada pela permeação do hidrogênio é um problema crítico que pode se comportar de duas formas de acordo com as características do material e do meio [2]. O mecanismo de fragilização irreversível é um caso em que apenas a presença do hidrogênio é suficiente para causar danos permanentes ao metal, mesmo que o hidrogênio seja posteriormente removido do interior do material. Esse mecanismo ocorre principalmente em metais com fases não metálicas, o hidrogênio ataca essas fases e gera produtos gasosos em seu interior com elevada pressão que podem deformar a região interna do metal formando regiões vazias ou se deslocando para falhas na estrutura cristalina, como as discordâncias, o mecanismo além de gerar tensões adicionais em pontos específicos do metal ainda pode causar danos a sua estrutura deixando o material ainda mais fragilizado. Um efeito muito comum observado em metais que sofrem esse tipo de fragilização é o empolamento causado pelo hidrogênio, pequenas bolhas que deformam o metal e podem ser observadas por inspeções visuais ou ultrassônicas, essa última para identificar empolamento na região interna do metal. A ordem de grandeza da pressão gerada por essas bolhas pode chegar a grandeza de algumas atmosferas [2] gerando assim as suas próprias solicitações mecânicas levando o metal a falha independente de tensões externas, essa falha é conhecida como fratura induzida por hidrogênio

(HIC – *Hydrogen Induced Cracking*), esse mecanismo tem bastante incidência na indústria de óleo e gás pela presença de gás sulfídrico, H_2S , que se recombina na superfície do aço gerando um filme de sulfeto de ferro, FeS , e hidrogênio atômico [2]. O mecanismo de fragilização reversível é caracterizado pela necessidade de tensão e presença de hidrogênio simultaneamente, nessa configuração o material pode voltar ao estado natural se o hidrogênio em seu interior for removido antes da aplicação de cargas. Muitas vezes referida como fratura retardada, a falha causada por esse mecanismo exige ação conjunta do hidrogênio e tensões que podem ser relativamente baixas. O fenômeno é complexo de se estudar visto que os efeitos da fragilização de hidrogênio só podem ser observados em ensaios de tração com as taxas de deformação extremamente pequenas. A corrosão sob tensão fraturante induzida por hidrogênio (HISC – *Hydrogen Induced Stress Cracking*) é causada por diversos mecanismos que são complexos de serem observados em conjunto, alguns dos mecanismos atribuídos a essa falha são: possível influência do hidrogênio sobre a tensão do metal e interferência do hidrogênio no movimento das discordâncias, dificultando a deformação plástica do metal, ocasionando uma fratura frágil [2]. Sabendo da complexidade e abrangência das áreas de estudo sobre permeação por hidrogênio, o presente artigo realizou ensaios e coletou dados a fim de conhecer os efeitos causados pelos mecanismos acima citados. Empregando um aço inoxidável supermartensítico 13Cr como corpo de prova, um material desenvolvido para substituir os aços duplex na indústria de óleo e gás. Assim, os Aços Inoxidáveis Super Martensíticos (AISM) foram desenvolvidos para possuir resistência a corrosão em ambientes ácidos e na presença de contaminantes como Cl^- , CO_2 e H_2S . Então, foram realizados tratamentos térmicos nas amostras para entender como a variação da microestrutura causada pelo tratamento interfere na resistência

a absorção do hidrogênio.

2 Metodologia

Os ensaios de permeação realizados para esse estudo foram feitos utilizando uma célula de Devanathan-Stachurski [3], uma célula que consiste em dois compartimentos separados pelo material a ser estudado. Um dos compartimentos é onde o hidrogênio atômico é gerado através de uma solução de interesse para o estudo, nesse artigo foi utilizada uma solução salina que simula a água do mar, esse compartimento além de possuir uma solução mais ácida ainda é aplicado um potencial muito negativo que favorece a geração do hidrogênio atômico que é absorvido pela amostra testada. No outro compartimento da célula existe uma solução padronizada pela norma ASTM-G148 [4], essa solução somada ao potencial aplicado gera um ambiente que reage com os átomos de hidrogênio que atravessaram a parede do corpo de prova gerando elétrons que são captados por eletrodos e geram dados de corrente. Para esse ensaio é utilizada uma configuração de 3 eletrodos, utilizando o próprio corpo de prova como eletrodo de trabalho (ET), um fio de platina como Contra Eletrodo (CE) e um Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) como Eletrodo de Referência (ER), por meio dessa configuração é possível aplicar um potencial nas soluções e medir os valores de corrente em cada uma delas. Com esses dados de corrente é possível quantificar a passagem dos átomos pelo corpo de prova.

As amostras estudadas apresentam a seguinte composição química:

Al	C	Cr	Cu	Mn	Mo	N
0,0208	0,016	11,99	0,058	0,51	1,97	0,0128
Nb	Ni	P	S	Si	Ti	V
0,026	6,05	0,011	0,0009	0,23	0,167	0,045

Tabela 1 – Composição química (% em massa) do aço inoxidável supermartensítico 13Cr [5]

Os ensaios foram realizados em duplicata e em condições normais de temperatura e pressão. Os tratamentos térmicos aplicados foram:

Tratamento	Temperatura
Temperado	1050 °C
Revenido	650 °C
Revenido	600 °C

Tabela 2 – Tratamentos térmicos aplicados ao S13Cr ensaiado

As amostras foram austenitizadas a 1050 °C por 2 horas e temperadas em água, as amostras que passaram por revenimento posteriormente foram reaquecidas até suas temperaturas específicas, 650 °C e 600 °C, por mais 2 horas [5]. A solução utilizada nos ensaios conforme [1] e consiste em concentrações de 20% de NaCl, 10^{-3} mol L⁻¹ de tiosulfato de sódio e saturação de CO₂ a temperatura ambiente [5] (Tabela 3).

Solução	Concentração de reagentes
Anódica	0,1M de NaOH
Catódica	20% de NaCl + 10^{-3} mol L ⁻¹ de tiosulfato de sódio

Tabela 3 – Concentrações das soluções dos ensaios de permeação 13Cr

A montagem do ensaio de permeação começou com a preparação do corpo de prova para o ensaio, as amostras utilizadas foram lixadas até a lixa #600 e um fio de cobre foi colocado no corpo de prova para facilitar a montagem na célula de *Devanathan-Starchuski*.

Durante a montagem da célula é necessário fixar os compartimentos da célula deixando o corpo de prova entre eles. O posicionamento dos eletrodos segue a ordem

exposta pela norma ASTM-G148 [4]. A Figura 1, apresenta a disposição dos eletrodos na célula de *Devanathan-Starchuski*.

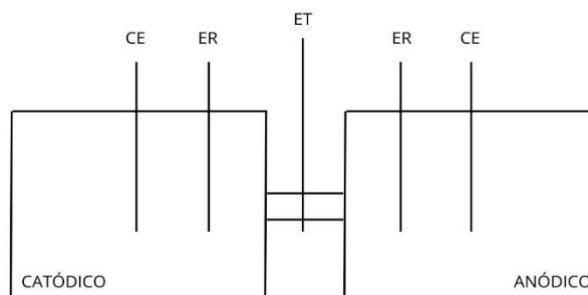


Figura 1 – Posição dos eletrodos na célula *Devanathan-Starchuski* [3]

Após a realização da montagem da célula as soluções foram adicionadas a cada compartimento e os eletrodos devidamente conectados aos potenciostatos que foram utilizados realizar as medições. Nesse estudo foi utilizado o software *PSTrace* v5.7 e as configurações para cada compartimento estão descritas na Tabela 4.

Configuração	Anódico	Catódico
<i>t equilibration (s)</i>	0	0
<i>E dc (mV)</i>	300	-1200
<i>t interval (s)</i>	10	10
<i>t run (s)</i>	259200	172800

Tabela 4 – Configuração do software *PSTrace* v5.7 ensaios de permeação S13Cr

Na Tabela 4, os parâmetros indicam o tempo de ensaio (*t run*), o intervalo de tempo entre as medidas (*t interval*), um tempo de estabilização antes das medições de corrente (*t equilibration*) e o valor de potencial aplicado ao ensaio (*E dc*). Assim que a configuração foi feita, o lado anódico foi iniciado para que a corrente do lado da medição baixe para um nível aceitável, segundo a norma de permeação ASTM-G148 [4] o valor ideal que a densidade de corrente deve medir antes de se iniciar a geração de hidrogênio no lado catódico tem que ser menor que 0,1 µA/cm². Uma vez que a densidade de corrente ultrapassou esse valor imposto pela norma o lado catódico foi iniciado e a partir daí uma curva de permeação de hidrogênio

começou a ser gerada pelo software do [8], [9] e [10].

Para realizar a análise dos dados de corrente obtidos pelo ensaio foram calculados parâmetros determinados também pela norma ASTM-G148 [4], foram eles: a Difusividade Efetiva do hidrogênio (D_{eff}) considerando as armadilhas reversíveis e irreversíveis e a Concentração de hidrogênio sob a superfície do metal (C_0) e, que foram calculadas da seguinte forma:

$$D_{eff} = \frac{L^2}{6t_{lag}}$$

Equação 1 – Difusividade Efetiva (D_{eff})

A difusividade efetiva indica a velocidade com que os átomos se deslocam pelos espaços intersticiais da microestrutura do metal, os dados necessários para realizar o cálculo desse parâmetro são a espessura L do corpo de prova e o tempo necessário para alcançar 63% da corrente no estado estacionário t_{lag} . O valor de corrente no estado estacionário pode ser encontrado analisando os gráficos, após a corrente de permeação chegar ao ponto máximo ela tende a chegar em um ponto onde a corrente para de possuir variações bruscas. A concentração de hidrogênio sob a superfície do metal é calculada da seguinte forma:

$$C_0 = \frac{J_{ss} L}{D_{eff}}$$

Equação 2 – Concentração de Hidrogênio (C_0)

O parâmetro C_0 necessita da espessura do corpo de prova L , da corrente no estado estacionário J_{ss} e da difusividade efetiva D_{eff} para ser obtida. Esse valor representa a concentração de hidrogênio abaixo da superfície do material estudado.

Dentre vários outros estudos que envolvem Permeação por hidrogênio em aços supermartensíticos 13Cr, tem-se ainda: [6], [7],

A seguir, tem-se os resultados obtidos para os parâmetros mencionados.

3 Resultados

As Figuras 2, 3 e 4 exibem as curvas de Densidade de Corrente ($\mu A/cm^2$) x Tempo (h) obtidas.

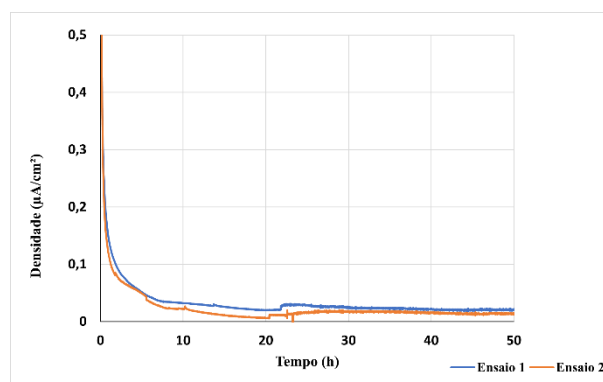


Figura 2 – Densidade de corrente nas amostras S13Cr temperadas a 1050 °C

No caso da amostra temperada a 1050 °C (Figura 2) é possível perceber que em momento nenhum do ensaio a densidade de corrente ultrapassou 0,1 $\mu A/cm^2$, mantendo um comportamento praticamente constante após 25 horas de teste.

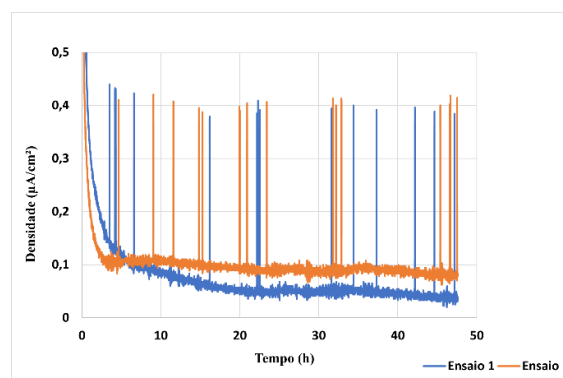


Figura 3 - Densidade de corrente nas amostras S13Cr revenidas a 650 °C

Os ensaios realizados sobre as amostras revenidas a 650 °C (Figura 3) mostraram um comportamento ligeiramente descendente, além de apresentar diversos picos de corrente dispostos ao longo de todo o ensaio.

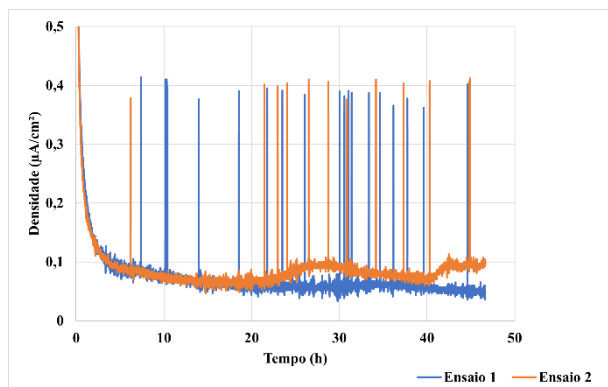


Figura 4 - Densidade de corrente nas amostras S13Cr revenidas a 600 °C

As curvas de densidade de corrente para os corpos de prova revenidos a 600 °C (Figura 4) apresentaram um comportamento da curva diferente das outras amostras, contudo a intensidade da corrente e a presença de picos foram semelhantes a o gráfico dos revenidos a 650 °C. Além dos gráficos de densidade de corrente obtidos para cada um dos tratamentos térmicos. Conforme já mencionados, também foram calculados parâmetros de permeação: difusividade efetiva do hidrogênio atômico (D_{eff}) e concentração de hidrogênio sob a superfície da amostra no lado catódico (C_0). Na Tabela 5 estão os valores médios calculados para cada tratamento térmico.

Amostras	D_{eff} (cm^2/s)	C_0 (mol/cm^3)
Temperado 1050 °C	8,982E-08	0,360
Revenido 650 °C	9,474E-08	1,406
Revenido 600 °C	7,145E-08	1,715

Tabela 5 – Parâmetros médios calculados para os ensaios de permeação por hidrogênio S13Cr

A partir dos valores calculados e dos gráficos de densidade de corrente obtidos pelos ensaios é possível realizar uma análise da permeação de hidrogênio no aço inoxidável supermartensítico 13Cr com ênfase nos efeitos causados pelos tratamentos térmicos aplicados ao material. Com os resultados dos ensaios de permeação e os parâmetros apresentados conclui-se que o tratamento térmico influencia a concentração de hidrogênio sob a superfície da amostra no lado catódico (C_0), com as amostras revenidas apresentando valores muito superiores ao apresentado pela amostra temperada. Já para o parâmetro difusividade efetiva (D_{eff}), que indica a velocidade do movimento dos átomos no interior do metal, não foi apresentada uma variação tão significativa como a variação ocorrida no parâmetro C_0 . Assim, considerando-se esses dados que o gradiente de concentração de hidrogênio é menor quando o aço supermartensítico 13Cr é temperado, mesmo tendo a mesma velocidade de permeação, o fluxo de hidrogênio é menor que o fluxo ocorrido nas amostras revenidas, indicando que a microestrutura mais complexa gerada pela têmpera do aço afeta muito a capacidade do hidrogênio atômico penetrar no material.

4 Conclusões

O tratamento térmico de têmpera contribuiu para uma maior resistência a permeação do hidrogênio, embora não consiga fazer o fluxo ser mais lento, faz com que a quantidade de átomos que passam seja menor que nas amostras revenidas. Em suma: os resultados reforçam que a microestrutura, conforme tratamento térmico do material apresentam influência sobre a capacidade de resistência à permeação por hidrogênio. Mais estudos devem ser feitos, envolvendo, por exemplo: aplicação de uma carga de tensão nas amostras e avaliando-se também a fragilização por hidrogênio. Assim, os

próximos passos desse trabalho serão avaliar influência em termos de fragilização por como uma tensão pré-aplicada pode influenciar hidrogênio. esse fluxo de permeação e também sua

5 Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro concedido pela FAPEMIG (APQ-02540-21 e PCE-000812025), pelo CNPq (Processo 405505/2021-3), pela CAPES, pelo PPMEC, pelo FQMAT, pelo CESTEq e pela UFSJ, os quais possibilitaram o desenvolvimento deste estudo.

6 Direitos Autorais

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo das informações contidas neste artigo.

7 Referências

- [1] NACE - International Standard, RP0176-2003 - Standard Recommended Practice Corrosion Control of Steel Fixed Offshore Structures Associated with Petroleum Production, no. 21018. 2003.
- [2] GENTIL, V. Corrosão, 6.Ed. - [Reimpr.]. Ed. Rio de Janeiro: LTC: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2017.
- [3] M. A. V. Devanathan and S. Venkatesan, "A Method for Measuring Hydrogen Permeation of Metals and Its Application to Metal Finishing," *Trans. IMF*, vol. 42, no. 1, pp. 123–128, 1964, doi: 10.1080/00202967.1964.11869918.
- [4] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM-G148 – Standard practice for evaluation of hydrogen uptake, permeation, and transport in metals by an electrochemical technique, ASTM, 2018.
- [5] DOS SANTOS, P. T. L. Influência do tratamento térmico de revenido na suscetibilidade à corrosão dos aços inoxidáveis supermartensíticos 13%Cr. Dissertação de mestrado em Ciências (Física e Química dos materiais) – Universidade Federal de São João Del-Rei, 104 p.,2020.
- [6] Hinds, Gareth & Turnbull, A. & ths, A. & Zhao, J.. (2005). Hydrogen Diffusion in Super 13% Chromium Martensitic Stainless Steel. *Corrosion*. 61. 10.5006/1.3279887.

- [7] H.-J. Chen et al., “Effects of heat treatment on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance 13Cr-2Ni-2Mo martensitic stainless steel,” 2025, doi: 10.1016/j.matchar.2025.114909.
- [8] P. M. de P. Cysne, “Influência do hidrogênio nas propriedades de um aço inoxidável Super 13Cr temperado e revenido | Enhanced Reader,” UFRJ - ESCOLA POLITÉCNICA - TCC, 2018.
- [9] D. L. Molter, “Estudo da fragilização por hidrogênio de um aço inoxidável super martensítico através da teoria da redução da energia interfacial,” UFRJ - COPPE - Dissertação de Mestrado, 2017.
- [10] S. Y. Lu, K. F. Yao, Y. B. Chen, M. H. Wang, X. Liu, and X. Ge, “The effect of tempering temperature on the microstructure and electrochemical properties of a 13 wt.% Cr-type martensitic stainless steel,” *Electrochim. Acta*, vol. 165, pp. 45–55, May 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.02.038.