

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Devido às suas boas propriedades mecânicas como: alta resistência ao calor, boa tenacidade a baixas temperaturas e baixa fluência a temperaturas elevadas, os aços inoxidáveis austeníticos possuem grande aplicabilidade industrial. Considerados resistentes a meios corrosivos, os aços inoxidáveis austeníticos podem ser utilizados como protetores ou barreiras tipo revestimentos em aços mais baratos, na fabricação de vasos de pressão, de reatores em uma refinaria de petróleo e em diversas aplicações que envolvam elevadas pressões de hidrogênio, podendo esta estar na forma gasosa ou em ambientes líquidos (soluções aquosas contendo cloretos, soluções contendo ácido sulfúrico, etc.) [1].

Os efeitos do hidrogênio nos aços austeníticos foram considerados, durante muitos anos, irrelevantes quando comparados às grandes alterações sofridas pelos aços ferríticos hidrogenados. Assim, foram qualificados como materiais adequados para o emprego em meios ricos em hidrogênio [2, 3, 4]. No entanto, tem sido evidenciando que estes, tais como os ferríticos, também são susceptíveis aos efeitos deletérios do hidrogênio (H) sob condições específicas, mas em menores graus de fragilização, começaram a surgir. A baixíssima mobilidade do hidrogênio na austenita, que por sua vez, tem elevada capacidade de dissolver este elemento em solução sólida, é a principal diferença entre as microestruturas dos aços austeníticos e ferríticos.

O problema de fragilização pelo hidrogênio pode ser estudado após a introdução de H na rede cristalina mediante carregamento eletrolítico ou gasoso, de modo a retratar situações em que o material em serviço está exposto ao hidrogênio por tempo prolongado e depois submetido a ensaios mecânicos.

Devido à baixa difusão do H na austenita associado à sua alta solubilidade, à temperatura ambiente, as alterações induzidas pelo hidrogênio são superficiais. A introdução do H no reticulado causa mudanças microestruturais sob a forma de um intenso trincamento superficial que ocorre durante a desgaseificação a temperatura ambiente, mesmo sem qualquer tensionamento mecânico [5].

As análises microestruturais mostram que:

- I. O H induz transformações de fase, isto é, a austenita se instabiliza dando origem a duas fases martensíticas, uma denominada de fase ε , e outra denominada de fase α' [6,7,8];
- II. o H induz o aparecimento da fratura retardada, como consequência do surgimento de numerosas trincas superficiais, que ocorrem durante a desgaseificação à temperatura ambiente [6,7, 8].

Os ensaios mecânicos mostram que:

- I. O H reduz drasticamente a ductilidade de um material fazendo com que o mesmo se rompa com uma característica frágil, quando submetido a ensaios de tração [9];
- II. o H reduz a vida em fadiga do material, sendo este efeito mais pronunciado na fadiga de baixo ciclo [10].

Aços mais estáveis quanto às transformações de fases martensíticas como os da série AISI 310 e da série 904L não apresentam tendência à nucleação da martensita α' quando submetidos ao ciclo de hidrogenação e desgaseificação. Alguns autores atribuem à fase martensítica α' uma significativa contribuição para a fragilização pelo hidrogênio [11, 12].

A corrosão no processo de refino está ligada tanto à composição do petróleo, como às condições ambientais: meio marítimo, H_2S úmido, gás naftênico, etc. Os fatores que influenciam a corrosão pelos ácidos naftênicos estão relacionados com o índice de acidez, velocidade e turbulência, teor de enxofre (mais evolução de H_2S), temperatura e estado físico dos petróleos. Uma maneira de se tentar proteger os equipamentos da fragilização por hidrogênio são os tratamentos superficiais encontrados na indústria, tais como tratamentos térmicos, termoquímicos e aplicação de revestimentos, que vão desde modificações das superfícies de componentes até à deposição de materiais mais nobres, para que aumentem a resistência do equipamento ao meio agressivo. No âmbito da proteção por revestimentos, destaca-se o alumínio depositado por aspersão

térmica com formação de intermetálicos do tipo ferro-alumínio. Ele vem sendo utilizado em diferentes aplicações, como por exemplo, sistema de exaustão de gases em automóveis, turbinas, trocadores de calor, além de diversos componentes das indústrias químicas e petroquímicas [13]. Nas duas últimas, estas ligas têm criado interesse em função da excelente resistência à corrosão por oxidação e a compostos de enxofre, transformando-se numa grande motivação de pesquisa para estudar o comportamento dos revestimentos de alumínio com e sem tratamento posterior depositado via aspersão térmica.

Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar o efeito do hidrogênio no aço inoxidável austenítico AISI 304L revestido com alumínio por aspersão térmica e tratamentos térmicos posteriores, quando exposto a meios que contém hidrogênio.

Para atingir este objetivo foram desenvolvidas as seguintes atividades:

1. Foram preparadas amostras do aço inoxidável 304L e em seguida revestidas com alumínio;
2. Amostras do aço inoxidável 304L revestidas com alumínio e posterior tratamento térmico;
3. Amostras do aço inoxidável 304L revestido com alumínio e refusão posterior a chama;
4. Estudo das amostras submetidas a fragilização por hidrogênio a temperatura ambiente, verificando as transformações que ocorrem na estrutura duplex alumínio e estrutura austenítica do aço inoxidável e a sua relação com as propriedades mecânicas do aço.

Este trabalho de pesquisa será apresentado da seguinte forma:

Primeiramente, no capítulo 2, será feita uma breve revisão bibliográfica sobre aspersão térmica, fragilização por hidrogênio, aços inoxidáveis austeníticos, passivação e efeitos da hidrogenação nos aços inoxidáveis austeníticos e no alumínio.

No capítulo 3 será apresentada a metodologia utilizada para preparação, análise e caracterização das amostras.

Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos no capítulo 4 levando em conta as propriedades mecânicas e a sua relação com a morfologia das diferentes estruturas encontradas.

Finalmente, as conclusões do trabalho serão apresentadas no capítulo 5.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo descreve o processo de deposição de alumínio por aspersão térmica, assim como aborda algumas propriedades estruturais e mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos em seu estado natural e após a introdução do hidrogênio.

2.1. Aspersão Térmica

Existem vários processos de deposição de alumínio sobre substratos, tais como: aspersão térmica (thermal spraying), imersão a fogo (hot dipping), aluminização em caixa (pack diffusion), processo com “slurry”, caldeamento (cladding), deposição a partir de vapor (vacuum ou chemical vapor deposition) e eletrodeposição (electroplating). Além de estes processos possibilitarem a obtenção de intermetálicos Fe/Al, podem ser realizados tratamentos térmicos posteriores, visando a melhoria nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão destes intermetálicos [9].

A Aspersão Térmica (AT) consiste de um grupo de processos por meio dos quais se deposita, sobre uma superfície previamente preparada, camadas de materiais metálicos ou não metálicos. As principais características da AT, no que concerne ao aspecto típico das camadas depositadas, são esquematicamente apresentadas na figura 2.1.

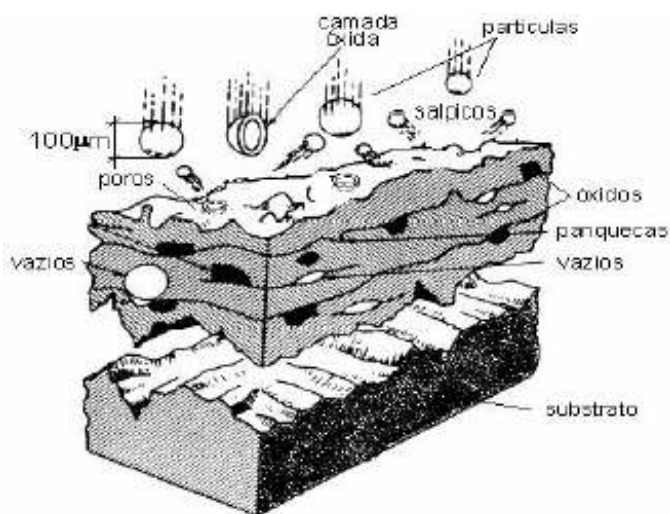


Figura 2.1.: Características da formação da camada depositada por AT

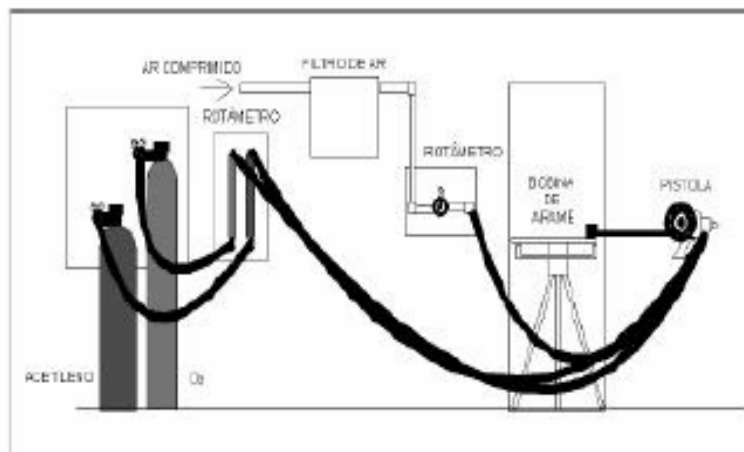
Nos processos de AT, os materiais de deposição são fundidos ou aquecidos em uma fonte de calor gerada no bico de uma pistola apropriada por meio de combustão de gases, de arco elétrico ou por plasma. Imediatamente após a fusão, o material finamente atomizado é acelerado por gases sob pressão contra a superfície a ser revestida, atingindo-a no estado fundido ou semifundido [14]. Ao se chocarem contra a superfície, as partículas achatam-se e aderem ao material base e na seqüência sobre as partículas já depositadas, originando assim, uma camada de estrutura típica e diferente de qualquer outra forma metalúrgica. Essas camadas são constituídas de pequenas partículas achatadas em direção paralela ao substrato, com estrutura típica lamelar contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidade [15].

Geralmente nos processos de AT de uso industrial, as distâncias de projeção das partículas variam de 100 até 300 mm e para se obter uma aderência adequada ao substrato, este deve ter um bom grau de limpeza. Na AT a limpeza é feita através de jateamento abrasivo, obtendo-se assim, limpeza e rugosidade que permitem o ancoramento mecânico das partículas no momento do impacto.

O processo de aspersão térmica a chama oxiacetilênica – FS utiliza o calor gerado pela combustão de uma mistura de gases (oxigênio-acetileno ou oxigênio-

propano) para fundir o material de deposição. Os materiais para revestimentos podem ser utilizados sob a forma de pó ou arame (sólido e tubular) e podem ser metais, ligas metálicas, materiais cerâmicos e alguns polímeros. A mistura dos gases no bico da pistola produz a combustão, que permite apenas fundir o material e não é utilizada para transferir as partículas contra o substrato. Geralmente, para este fim utiliza-se um jato de ar comprimido que atomiza o metal fundido e o projeta até o substrato. A figura 2.2 mostra os componentes básicos de um equipamento de AT.

Os revestimentos de alumínio são formados por camadas de partículas lamelares, panquecas, (splats) sobrepostas e intertravadas, resultantes do impacto das partículas líquidas ou semifundidas, revestidas por finas camadas de óxidos, sobre o substrato. A aderência de uma mistura de Al, óxidos de Al e vazios (poros) com o substrato é resultante praticamente de um travamento mecânico. A figura 2.3 mostra microestruturas de revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica a chama [16].



a)



b)



c)

Figura 2.2.: a), b) e c) Esquema das instalações e da pistola do processo a chama oxiacetilênica-FS

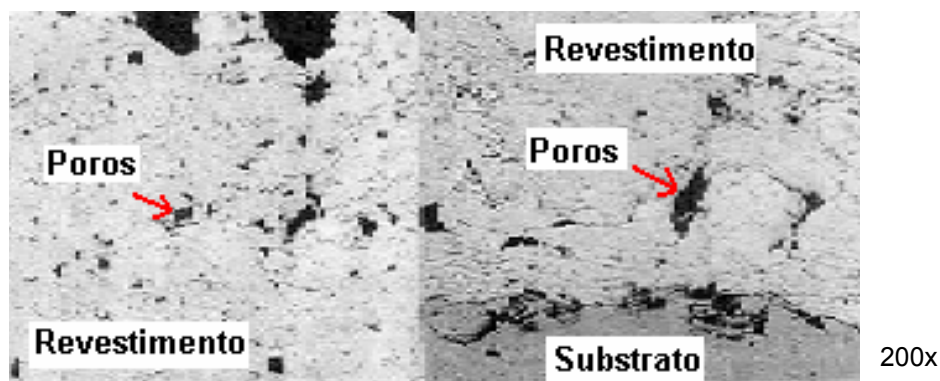


Figura 2.3.: Morfologia dos revestimentos de Al sobre aço, depositado por FS pelo processo a chama oxiacetilênica.

Estes revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica representam uma possibilidade de atuar como proteção puramente passiva ou ativa, como por exemplo, na forma de intermetálicos. A presença de uma camada intermetálica FeAl na zona de ligação entre o alumínio e o aço inoxidável austenítico é possível de ser obtida por tratamento térmico posterior, e pode representar uma barreira protetora a mais contra a difusão do hidrogênio no aço inoxidável austenítico. Além disso, esta camada intermetálica fornece de forma especial excelente resistência à corrosão ácida em meio naftênico [17].

2.2. Alumínio

O alumínio (Al) sólido também é susceptível aos efeitos deletérios do hidrogênio (H), pois quando exposto a meios aquosos ou ar úmido [18,19], há a formação de bolhas logo abaixo da superfície. Esta formação de bolhas é atribuída à penetração do hidrogênio no filme de hidróxido de Al e na matriz de Al puro. Este fenômeno pode ser acompanhado pelo desenvolvimento de bolhas de hidrogênio nos contornos de grãos nas ligas de Al – Zn – Mg [20,21]. Outro estudo dos efeitos mecânicos mostrou que o Al pode ser susceptível à fratura intergranular além da formação de bolhas, quando exposto ao ar úmido [19].

A fragilização por hidrogênio da liga de Al – 6% Zn e 3% Mg quando exposto ao vapor de água a temperaturas elevadas foi estudado por Christodoulou e Flower [22]. Eles fundamentaram que a perda da ductilidade nas amostras testadas foi resultado da fragilização intergranular do hidrogênio. Porém, a formação de bolhas de hidrogênio, nucleadas nos contornos de grãos e precipitadas inibe a fragilização.

A solubilidade do H em alumínio em solução sólida a 25°C é muito baixa (1×10^{-3} ppm [23,24]). Amostras de alumínio foram atacadas eletroliticamente para que uma grande quantidade de hidrogênio penetrasse. Depois de analisadas nenhuma degradação significativa foi observada, sugerindo que o transporte de hidrogênio ocorre de maneira coerente e escassa devido aos poros e óxidos de Al na superfície. Quando o Al é atacado por uma solução ácida este filme de óxido (Al_2O_3) é eliminado, permitindo uma reação de Al com moléculas de H_2O [25]. Porém, o H penetra pobremente no retículo intersticial do Al. Assim, se faz necessário altas concentrações de H para que haja mudança nos efeitos mecânicos deste[26].

Devido a este comportamento do Al perante o H surgiu a motivação para estudar o efeito dos revestimentos de alumínio sobre os aços inoxidáveis quando expostos a meios hydrogenados.

2.3. Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis apresentam simultaneamente cromo e níquel, sendo a variação do cromo de 16% a 26% e a níquel de 6% a 25%. Este sistema Fe-Cr-Ni com a presença do cromo em quantidades suficientes possui um filme protetor na forma de uma camada de óxido que protege o aço e fornece boa resistência a diferentes meios corrosivos. A adição de níquel melhora consideravelmente a resistência à corrosão do aço e a resistência à oxidação a alta temperatura, visto que, na maioria dos reagentes, o níquel é mais nobre que o ferro [17]. Suas mais importantes características são:

- não magnéticos;
- elevada capacidade de endurecimento por deformação plástica;
- quando encruados, apresentam um fenômeno interessante: o aumento de dureza que se verifica é bem superior ao que se encontraria mediante a mesma deformação em outros aços. Esse aumento além do normal da dureza pode ser atribuído à instabilidade da austenita que, sob efeito das tensões de encruamento, transforma-se parcialmente e paulatinamente em ferrita. Esta ferrita, supersaturada de carbono, nas mesmas condições que uma martensita, contribui para o endurecimento excepcional do aço [2].

- tenacidade e ductilidade superiores a da maioria dos outros aços. Estas propriedades são mantidas até temperaturas muito baixas. Assim, estes aços são considerados para estruturas soldadas a serem utilizadas na temperatura de fusão do hélio (4K), como por exemplo, a estrutura de magnetos em reatores experimentais de fusão nuclear;

- boa resistência mecânica e à corrosão em temperaturas elevadas, o que permite a sua utilização em temperaturas consideravelmente superiores à temperatura máxima de serviço de aços de baixa liga ou de aços inoxidáveis martensíticos e ferríticos. Estas características são conseguidas principalmente em aços ligados com Mo e/ou Si;

- soldabilidade relativamente boa. Na soldagem, a ausência de transformação martensítica e sua boa tenacidade implicam na sua não

sensibilidade à fissuração pelo hidrogênio. A zona fundida tem propriedades que se assemelham ao metal de base. Assim, é geralmente fácil se obter soldas adequadas sem pré-aquecimento e que podem ser postas em serviço sem tratamentos térmicos pós-soldagem. Entretanto, este resultado somente pode ser obtido pela escolha adequada do processo de soldagem e do metal de adição, o que deve ser feito de acordo com os princípios da metalurgia da soldagem destes aços, de sua soldabilidade e de suas condições de serviço [3].

2.4. Camada Passiva

O cromo presente nos aços inoxidáveis reage com muita facilidade com o meio ambiente e forma um filme fino e aderente que protege o material de subseqüentes ataques corrosivos [27]. Este filme é conhecido como filme passivo. O filme passivo dos aços inoxidáveis resulta da reação entre o material e o oxigênio, sempre presente no meio ambiente (a umidade do ar condensa-se sobre a superfície fria do metal), ou na água. Esta reação é considerada eletroquimicamente uma passivação perfeita. O produto dessa reação é um oxihidróxido de cromo e ferro, sendo que na região mais próxima da superfície metálica predomina um óxido e na região mais próxima ao meio ambiente predomina um hidróxido. Com o decorrer do tempo, a camada de óxido aumenta, não acontecendo o mesmo com a de hidróxido e, aparentemente, existe um enriquecimento do filme passivo [28]. Esta camada aparece espontaneamente na presença de cromo e oxigênio. A sua formação é extremamente rápida, isto é, instantânea (cromo e oxigênio têm muita afinidade). Por ser muito estável essa película é muito aderente ao inox (não se desprende), está presente em toda superfície do aço e, apesar de ter espessura finíssima (entre 20 e 50 nm), não é porosa, isto é, bloqueia a ação do meio agressivo.



Figura 2.4. Esquema de formação da camada passiva.

Não existe nenhum valor absoluto de cromo que garanta a resistência à corrosão em todos os ambientes. Assim, a quantidade mínima de cromo necessária para passivar é uma função do pH da solução, do poder oxidante da solução e da sua temperatura. É importante considerar a existência de um conteúdo crítico de cromo, que se abaixo deste valor, é formado apenas um filme de óxido não protetor, pois a taxa de oxidação na superfície do metal descoberto pode ser muitas ordens de magnitude maior do que a superfície coberta pelo filme [29].

2.5. Hidrogênio

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem uma grande variedade de aplicações que envolvem a presença de hidrogênio, na forma gasosa a alta pressão ou em ambientes líquidos.

2.5.1. ASPECTOS FUNDAMENTAIS

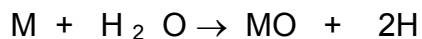
O hidrogênio é um gás, sem cheiro e sem cor, com alto valor calórico, disponível em quantidades infinitas pela eletrólise da água, e é o elemento mais abundante do universo. Não é poluente e sendo assim pode ser reutilizado. Os hidrocarbonetos são uma outra grande fonte de hidrogênio, tanto os naturais como os sintéticos e, são amplamente utilizados, pois constituem uma grande fonte de energia disponível hoje em dia. Sendo de grande importância para a economia mundial, a extração, o processamento de hidrogênio e materiais que contém hidrogênio representam um desafio para os engenheiros de materiais. É um elemento leve, com uma estrutura atômica constituída de um próton e um elétron e no seu estado natural está na forma de uma molécula de gás H_2 . Possuindo apenas um elétron em sua camada eletrônica, o H apresenta a possibilidade de ser ionizado (H^+) como também a de aceitar mais um elétron em sua última camada, tornando-a completa. Se o material for fundido, o hidrogênio molecular pode facilmente se dissolver nele, mas uma vez dissociado ele será retido como um soluto mono-atômico após a solidificação.

O hidrogênio presente nos aços pode provocar diversos fenômenos de fragilização, em três formas diferentes:

- dissolvido intersticialmente como átomo de hidrogênio H;
- precipitado na forma de H_2 ;
- precipitado como diferentes compostos, tais como: CH_4 , H_2O , TiH_2 , etc.

A molécula de H_2 é muito grande para difundir-se intersticialmente na maioria dos metais e também incapaz de atravessar a interface gás/metálico. Para penetrar na superfície do material ela deve ser separado em dois átomos simples. Os compostos com hidrogênio encontram-se precipitados e, portanto, não difundem no reticuládo.

O H pode ser introduzido no aço através de carregamento catódico, via banho eletrolítico ou através de atmosferas gasosas a alta pressão [29]. A evolução eletroquímica do hidrogênio atômico é parte de uma reação catódica em um processo de deposição ou uma célula de corrosão. A reação pode ser expressa por:



A maioria dos átomos de hidrogênio rapidamente se recombina para o formar o gás diatômico H_2 , mas a porção que penetra na superfície do material permanece como átomos individuais.

Graças ao seu tamanho reduzido, o hidrogênio é o menor dos átomos e é facilmente solúvel no ferro. Acredita-se que o hidrogênio fique dissolvido principalmente nas posições tetraédricas no reticulado CFC e octaédricas no CCC. O coeficiente de difusão do hidrogênio na austenita é muitas ordens de magnitude menor do que o valor correspondente de difusão na ferrita em uma dada temperatura [30].

A tabela 2.1. mostra que o coeficiente de difusão do hidrogênio na austenita é muito menor que na ferrita.

Tabela 2.1.: Difusão de Hidrogênio

| Coef. de difusão de H na ferrita: | Coef. de difusão de H na austenita: |
|--|---|
| $D = 1,19 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ | $D = 1,05 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ |

Considerando a grande diferença no fator de empacotamento da rede cúbica de face centrada (CFC) e da rede cúbica de corpo centrado (CCC), 74% e 68% respectivamente, estes dados são coerentes [31]. Como a rede CFC possui o interstício maior do que a rede CCC, a austenita (CFC) pode dissolver facilmente mais hidrogênio do que a ferrita (CCC) [10]. Assim, o coeficiente de solubilidade do hidrogênio na austenita é maior do que na ferrita, enquanto o coeficiente de difusão do hidrogênio é maior na ferrita do que na austenita. Este é um dos motivos pelo qual os aços inoxidáveis austeníticos são mais estáveis quanto à presença de H do que os aços ferríticos.

2.5.2. FONTES DE HIDROGÊNIO

O H pode estar presente tanto externamente, em contato com a superfície externa, ou internamente, no volume interno na estrutura da liga. Externamente, ele pode existir como uma molécula, uma molécula dissociada, ou átomo, ou um componente de uma molécula complexa tal como ácidos ou água.

Existem três fontes básicas de Hidrogênio [32]:

a) H dissolvido no metal líquido. Pode ocorrer durante a elaboração do aço na aciaria, em consequência de carga úmida, particularmente a cal, ou por dissociação do vapor d'água no arco elétrico. Nas operações de soldagem também pode ocorrer dissolução de H na poça fundida, em consequência da presença de umidade no revestimento de eletrodos mal secados, no gás protetor, na escória protetora ou devido a presença de impurezas, particularmente óxidos hidratados ou óleos e graxas, na própria superfície a ser soldada.

b) H resultante da redução de H^+ no cátodo de reações eletrolíticas, em meios aquosos ou ácidos, que penetra e difunde no aço, que funciona como cátodo. Nesse caso se incluem os fenômenos de corrosão, particularmente na presença de H_2S , processos de decapagem feitos sem a utilização adequada de inibidores e todos os processos de deposição eletrolítica de proteção superficial como zincagem, cadmiação, etc.

c) Contato do aço de tubulações ou reatores, com gás H_2 , que se dissocia na superfície e penetra no metal na forma de H. Neste caso estão incluídos os equipamentos de hidrogenação, hidrossulfuração e processos semelhantes, de indústrias químicas, petroquímicas, de celulose e papel, de fertilizantes, etc.

2.5.3. EFEITOS INDUZIDOS PELO HIDROGÊNIO

A avaliação dos efeitos deletérios do hidrogênio nos materiais metálicos tem sido feita sob dois aspectos:

- As mudanças no comportamento mecânico de materiais em períodos curtos de hidrogenação, desta forma os ensaios são realizados em atmosferas contendo hidrogênio a alta pressão até fratura do material.

- O seu comportamento quando o hidrogênio é introduzido na rede cristalina, simulando situações em que o material em serviço está exposto ao hidrogênio por tempo prolongado [33].

Estes testes são feitos em laboratório, através de carregamento gasoso ou eletrolítico. O carregamento eletrolítico pode ser realizado com a utilização de soluções ácidas ou através de sais fundidos.

Os processos de fragilização por hidrogênio em que o trincamento é provocado por tensões geradas pelo próprio hidrogênio pode ser distinguido daqueles que necessitam da ação de tensões trativas externas ou residuais.

2.5.4. TRANSFORMAÇÕES DE FASES

A transformação parcial de austenita em fases martensíticas, é geralmente considerada a razão da fratura frágil de aços inoxidáveis austeníticos em ambientes contendo hidrogênio [6]. Este fenômeno ocorre pois a penetração de H na austenita introduz na rede uma série de tensões compressivas e na presença de tais tensões, a austenita se transforma, na tentativa de aliviá-las [32].

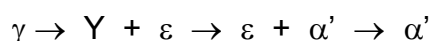
Esta transformação de fase é realizada no seguinte sentido: a austenita se transforma parcialmente em duas fases martensíticas, uma com a estrutura hexagonal compacta nucleada durante a hidrogenação, denominada martensita ϵ e outra com a estrutura cúbica de corpo centrado, denominada martensita α' , nucleada durante o processo de desgaseificação [34].

São considerados aços estáveis, aqueles que não sofrem transformações de fases e não revelam nenhum grau de deformação nas composições das fases sob hidrogenação. Os aços inoxidáveis austeníticos 304 são considerados metaestáveis quanto à fragilização por hidrogênio e transformações de fases martensíticas [35]. O carregamento catódico de hidrogênio causa a instabilidade da austenita em alguns aços, o que resulta nas transformações representadas na expressão [6]:



Onde α' e ε são fases martensíticas resultantes da diminuição da energia de falha de empilhamento [7]. O hidrogênio diminui a energia de falha de empilhamento, desta forma induzindo a formação da martensita ε após o carregamento catódico [36]. Esta diminuição da energia pode ser explicada pela formação de pares H – H nesta falha da rede. A grande tendência dos átomos de hidrogênio se ligarem encontra uma situação favorável nos interstícios octaédricos da fase HCP (martensita ε) [37].

Alguns autores [6,7,38] estabeleceram a ordem destas transformações como sendo a escrita na expressão.



Onde Y representa a fase CFC rica em hidrogênio.

Isto se deve ao fato de não existir referência na literatura da presença da martensita α' logo após a hidrogenação. Estas transformações martensíticas, geralmente em contornos de grãos [39] segundo alguns autores [4], também são responsáveis pelo trincamento superficial. Desta forma, as fases martensíticas induzidas por H desempenham um papel muito importante nos processos de trincamento por corrosão. As fases induzidas na austenita pelo H são cristalograficamente idênticas àquelas produzidas por deformação a frio [40].

A deformação induzida pela presença da martensita foi observada próxima à carbonetos ao longo de contornos de grãos em juntas soldadas de materiais sensibilizados [7]. A alta velocidade de propagação das trincas foi atribuída ao transporte de hidrogênio em fases martensíticas na ponta da trinca e a fase α' foi observada próxima às trincas [41]. Alguns autores [42,43] acreditam que a presença da martensita aumenta a susceptibilidade de trincamento causado pelo H, mas a fragilização pode ocorrer mesmo sem a existência desta fase, pois o comportamento de aços mais estáveis indica que os produtos das transformações podem não ser os únicos responsáveis pela fragilização observada [41]. As fases martensíticas e ferríticas são mais susceptíveis a fragilização por H. Desta forma, a diminuição das propriedades mecânicas para os aços inoxidáveis parcialmente

transformados foi atribuída a fragilização por H destas fases martensíticas e não a existência das fases simplesmente [11].

Uma contribuição adicional da martensita pode ser o aumento do transporte de H no aço. Uma fase martensítica contínua na austenita atuaria como um “transporte por um caminho curto” para o H, e o transporte de H é muito importante no processo de fragilização.

2.5.5. TRINCAS SUPERFICIAIS

O hidrogênio induz o surgimento de fraturas retardadas como consequência do aparecimento de numerosas trincas superficiais, que são nucleadas ao longo do processo de desgaseificação [44], ou seja, a saída do hidrogênio sob a forma gasosa do material.

Com o carregamento catódico, surgem altas concentrações locais de hidrogênio e surgem trincas de aspecto de fratura frágil na superfície. O processo de trincamento por hidrogênio resulta de interações localizadas entre a corrosão (dissolução anódica e redução do hidrogênio) e a deformação plástica [6,7, 8].

O hidrogênio possui grande efeito na formação de um defeito inicial crítico, particularmente em metais com estrutura CFC. Este defeito inicial favorece alterações entre as condições locais e promove interações entre o hidrogênio absorvido e a ponta de uma trinca [42]. Uma vez carregado na amostra, o hidrogênio difunde para o interior da mesma, e produz tensões, levando o material até a fratura localizada, formando uma grande quantidade de trincas [45].

O H carregado se concentra numa camada muito fina da amostra, induzindo nesta região severas tensões. As trincas superficiais que surgem, são nucleadas e progridem com o tempo logo após a hidrogenação. A cinética do surgimento destas trincas é muito sensível à microestrutura do material. Pré-deformações plásticas a frio e, tamanhos de grão cristalino maiores tendem a retardar esta cinética, enquanto a existência de sensitização induz mais trincas intergranulares [40].

2.5.6. ALTERAÇÕES NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Dados existentes na literatura sobre testes mecânicos realizados em aços inoxidáveis austeníticos mostraram que:

I. A redução da ductilidade: a ductilidade diminui conforme o tempo de hidrogenação aumenta [9]. Esta mudança é fortemente influenciada pela espessura da amostra, pois a hidrogenação é limitada a uma profundidade muito pequena [41]. Em materiais soldados, a perda de ductilidade é ainda mais significativa [46].

II. A exposição à atmosferas contendo hidrogênio torna o modo de fratura para o tipo frágil [10].

III. A introdução de H no reticulado causa uma tensão compressiva que resulta em um aumento localizado no valor da dureza, enquanto o H está no interior deste reticulado [47].

IV. A tensão de fratura não é obrigatoriamente dependente da concentração de H [48].

V. A hidrogenação aumenta tanto o ponto como o fluxo de escoamento de aços inoxidáveis. Este aumento, entretanto é menor do que o efeito de endurecimento causado pelo carbono ou nitrogênio [48].

VI. O carregamento catódico de hidrogênio causa um aumento no módulo de Young no material [4].

VII. Alguns autores demonstraram reversibilidade no valor da ductilidade após um tempo prolongado em temperatura ambiente [10].

2.5.7. EFEITO DA FERRITA δ NA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

A fase ferrita δ possui um importante papel na fragilização por H dos aços inoxidáveis austeníticos. A interface entre a austenita e a ferrita atua como uma armadilha para o hidrogênio [28], e assim se torna um lugar preferencial de nucleação de trincas [9]. Desta maneira a fragilização por H aumenta com o conteúdo de ferrita presente na amostra.

A disposição da ferrita na microestrutura influencia a fragilização por H: quando a ferrita é uma fase contínua, a fragilização é controlada pela difusão do hidrogênio nesta fase e o valor da energia de falha de empilhamento possui um papel secundário, mas quando a ferrita não é uma fase contínua, qualquer aumento de energia da falha de empilhamento aumenta a fragilização [28].

A fragilização por H também enfraquece a energia de interface austenita/ferrita [46].

2.5.8. TEORIAS DE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

Até o momento muitas teorias sobre fragilização por hidrogênio foram apresentadas para tentar explicar os mecanismos que fazem com que o hidrogênio fragilize o material. Porém deve-se ressaltar o fato de que estes mecanismos podem atuar conjuntamente de maneira que cada um possua a sua influência no resultado final.

O efeito deletério do hidrogênio normalmente é uma combinação da ação do hidrogênio e da tensão de tração aplicada e pode se manifestar de várias maneiras, como trincas, bolhas, formação de hidretos e perda da ductilidade.

I. *Teoria de Fragilização Pela Formação de Hidretos:* é a degradação do grupo de metais Vb (Nióbio, Vanádio e Tântalo) e Zircônio, Titânio e Magnésio em ambientes com hidrogênio, pela formação de um hidreto metálico frágil na ponta de uma trinca. Quando a liga possui hidrogênio suficiente, ocorre a precipitação de um hidreto. Com a quebra deste hidreto, a trinca segue propagando-se pela matriz mais dúctil ou continua propagando-se entre os hidretos por fratura dúctil. A formação de hidretos é aumentada pela aplicação de tensão, e o campo de tensão à frente da ponta da trinca pode induzir a precipitação de hidretos adicionais e quebrá-los. Por isso, em algumas ligas, a propagação de trincas frágeis ocorre pela precipitação repetida de hidretos à frente da ponta da trinca, quebra destes hidretos e precipitação de novos hidretos até a fratura completa do material. Mas

em termos gerais, estas não passam de fases intermediárias ou com elevado grau de metaestabilidade [28].

II. *Teoria da Pressão*: é a mais antiga das teorias sobre os danos causados pelo hidrogênio, ou mais especificamente, fragilização pelo hidrogênio. A fragilização é atribuída à difusão atômica do hidrogênio dentro dos metais e a eventual acumulação em buracos ou outras superfícies internas da liga. Como a concentração de hidrogênio aumenta nestas descontinuidades microestruturais, é criada uma alta pressão interna e favorece o crescimento de poros ou surgimento de trincas. Este modelo, embora aparentemente razoável com o de bolhas e apropriado com alguns aspectos do modelo de perda de ductilidade, não explica muitos dos fatores observados por classes de características tais como indução de trincas pelo hidrogênio. Entretanto, é um fenômeno bem conhecido que o carregamento de hidrogênio em aços, ou ligas de níquel em alta fugacidade, tanto em altas pressões, gás de hidrogênio, ou sob carregamento eletroquímico extremo, podem criar uma densidade significativa de buracos e danos irreversíveis a liga, consistente com um modelo dependente da pressão. Alguns autores [30] propuseram que a pressão causada pelo hidrogênio gasoso em uma cavidade pré-existente no interior do material, onde o gás se acumularia, assistiria a tensão aplicada, facilitando a iniciação e a propagação de uma trinca [33].

III. *Teoria da Adsorção ou da Energia Superficial*: a adsorção de hidrogênio na superfície livre criada adjacente a ponta da trinca, diminui a superfície de energia livre e desta forma, a energia de fratura. A redução da energia de fratura aumentará a propagação de trincas em níveis de tensão abaixo das tipicamente encontradas para uma liga particular em um ambiente inicial. O hidrogênio existente em solução sólida no material seria fornecido à trinca por difusão, sendo atraído pelo concentrador de tensão na ponta da trinca. Isso também explicaria o caráter retardado da fratura e o fato de a trinca se propagar em etapas, ou descontinuamente [30].

IV. *Teoria da Decoesão*: descreve o efeito do hidrogênio na força de coesão entre átomos da liga matriz. O H adsorvido na superfície diminui a energia livre, o que resulta em uma redução da energia necessária para quebrar a energia de

coesão através do plano cristalográfico e a fratura começa facilmente. Concentrações suficientemente altas de hidrogênio que se acumulam à frente da ponta de uma trinca são assumidas de forma a diminuir a força de coesiva do reticulado e então uma fratura ocorre. Nesta teoria, o ente fragilizante passou a ser o átomo de hidrogênio e não mais o gás. Os elétrons dos átomos de hidrogênio cedidos aos átomos da rede passariam a ocupar a camada 3d incompleta do ferro. O aumento na concentração eletrônica nessas circunstâncias causaria um acréscimo nas forças de repulsão entre os átomos de ferro, tornando-os mais distantes uns dos outros. Isso teria como consequência uma diminuição nas forças interatômicas de coesão. Como o hidrogênio se agruparia preferencialmente na ponta de uma trinca, onde o efeito de entalhe concentraria mais tensão, o material teria sua resistência à fratura diminuída nesse local [29]. O hidrogênio pode ser mais facilmente encontrado no material difundido sob forma protônica. Assim, seria necessário verificar a possibilidade do próton se transformar em átomo para depois novamente ceder o seu elétron à camada 3d do ferro, atuando assim como ente fragilizante.

V. *Alterações nas Ligações entre Átomos – armadilhas para o hidrogênio:* a armadilha de hidrogênio pode ser considerada como a ligação dos átomos de hidrogênio a impurezas, defeitos estruturais ou constituintes microestruturais na liga. Estas ligações podem ser atribuídas a campos elétricos e campos de tensão, gradientes de temperaturas, gradientes de potencial químico ou armadilhas físicas.

VI. *Teoria Sobre Interações do Hidrogênio-Discordâncias:* diversas teorias sugerem que o hidrogênio estaria principalmente concentrado próximo às discordâncias, formando a atmosfera de Cottrell (porém não necessariamente endurecendo o material). Assim, o H interage com a dilatação formada pelo campo de tensão em torno de uma discordância. Toda vez que discordâncias carregadas com hidrogênio movem-se durante o deslizamento plástico, elas descarregam parte do hidrogênio em cavidades criadas pela deformação plástica. Esses átomos de hidrogênio ali acumulados se combinam para formar hidrogênio gasoso, criando as tensões internas necessárias para provocar a fragilização. A

impossibilidade de migração do hidrogênio junto com as discordâncias em temperaturas muito baixas ou com elevadas taxas de deformação explica a inexistência de fragilização nestas condições.

Os efeitos deletérios do hidrogênio nas propriedades de tração dos metais são causados pela associação e movimentação do hidrogênio com as discordâncias. As interações hidrogênio-discordâncias modificam os processos de deformação plástica através de estabilização de microtrincas, da alteração da taxa de encruamento e pelo endurecimento por solução sólida. Também foi previsto que o grau de fragilização causada por essas modificações depende das propriedades e estrutura de defeitos da liga não hydrogenada, isto é, do valor da energia da falha de empilhamento e da morfologia do arranjo das discordâncias, assim como das variações induzidas pelo hidrogênio nos processos de deformação [30].

A mobilidade das discordâncias é aumentada pelo hidrogênio, especialmente quando ele escapa de uma discordância para um sítio intersticial da rede na ausência de tensão aplicada, pois o H reduz as interações entre obstáculos e discordâncias [49]. O H também aumenta a mobilidade das discordâncias porque o hidrogênio pode influenciar as forças coesivas no reticulado do metal, ocorrendo o endurecimento pela criação de centros de forças nas discordâncias e mudanças no caráter de deslizamento [50].

2.5.9. FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

O grande risco de falhas catastróficas exige uma escolha adequada e muito cuidadosa do material para trabalhar em ambientes hydrogenados, no sentido de se conhecer o seu comportamento mecânico-metalúrgico nestes ambientes ricos em hidrogênio.

Para se considerar o problema de fragilização pelo hidrogênio, pode-se introduzir H na rede cristalina mediante carregamento eletrolítico ou gasoso e, depois submeter o material a ensaios mecânicos. Deste modo, pode-se retratar

situações em que o material em serviço esteja por tempo prolongado, exposto ao hidrogênio.

As alterações induzidas pelo hidrogênio são superficiais, devido à sua baixa difusão na austenita associado à sua alta solubilidade, à temperatura ambiente. A introdução do H no reticulado causa mudanças microestruturais sob a forma de um intenso trincamento superficial que ocorre durante a desgaseificação a temperatura ambiente, mesmo sem qualquer tensionamento mecânico [2].

As análises microestruturais mostram que:

- I. H induz transformações de fase, isto é, a austenita se instabiliza dando origem a duas fases martensíticas, uma denominada de fase ϵ , e outra denominada de fase α' [1,6,7,8].
- II. H induz o aparecimento da fratura retardada, como conseqüência do surgimento de numerosas trincas superficiais, que ocorrem durante a desgaseificação à temperatura ambiente [1,6,8].

Os ensaios mecânicos mostram que:

- I. H reduz drasticamente a ductilidade de um material fazendo com que o mesmo se rompa com uma característica frágil, quando submetido a ensaios de tração [9].
- II. H reduz a vida em fadiga do material, sendo este efeito mais pronunciado na fadiga de baixo ciclo [10].

O termo fragilização por H não descreve um único processo de degradação ou uma mudança específica no comportamento de uma liga, é mais genérico e descreve um grupo de fenômenos relacionados, todos envolvendo hidrogênio e resultantes de algumas mudanças no comportamento da liga.

O fenômeno de fragilização por hidrogênio, embora tenha sido vastamente estudado nos últimos anos, não está ainda completamente elucidado. Essa restrição, por conseguinte, dificulta a abordagem e a solução de problemas de engenharia, a ele, relacionados. Os danos induzidos no material pela ação do hidrogênio são de diferentes formas, o que, muitas vezes acaba por dificultar ainda mais a compreensão de um fenômeno cujo mecanismo fundamental,

embora já de há muito estudado, ainda não está bem definido. Atualmente a terminologia mais usada para a definição das diferentes formas de danos causados pela ação do hidrogênio no material e usada em publicações assinadas por projetistas, fabricantes e usuários de equipamentos para a indústria de petróleo, utiliza as seguintes expressões:

- I. Corrosão sob tensão por sulfetos – SSCC (“sulfide stress corrosion cracking, sulfide stress cracking, hydrogen stress cracking”)
- II. Fissuração induzida pelo hidrogênio – HIC (“hydrogen induced cracking”), a qual pode-se manifestar através de diferentes formas e danos, dentre os quais os mais comuns são:
 - III. Empolamento por hidrogênio – HB (“hydrogen blistering”)
 - IV. Trincamento em degraus – SWC (“stepwise cracking”)
 - V. Fissuração induzida pelo hidrogênio em presença de tensões – SOHIC (“stress oriented hydrogen induced cracking”)
 - VI. Fragilização por hidrogênio propriamente dita – HE (“hydrogen embrittlement”)
- VII. Ataque pelo hidrogênio – HA (“hydrogen attack”) para temperaturas acima de 200°C.
 - I. Corrosão sob tensão por sulfetos (SSCC): é um processo de deterioração retardada sob tensão de determinado material em meio com H₂S, resultante da manifestação interativa de fatores condicionantes do fenômeno de fragilização por hidrogênio. Este fenômeno induz uma perda acentuada de ductilidade do material, aumentando sua susceptibilidade ao trincamento quando submetido a esforços mecânicos (externos ou internos) que apresentem componentes trativas localizadas.
 - II. Fissuração induzida pelo hidrogênio: pelo fato desses fenômenos serem, de uma maneira fundamental, também ligados ao mecanismo básico de fragilização por hidrogênio, são afetados pelos mesmos parâmetros anteriormente comentados. E assim, resultam, na verdade, de diversas combinações do trinômio material-meio-tensão, manifestas através de diferentes danos no equipamento. A permeação do hidrogênio em aços de baixa resistência, seguida do aprisionamento do hidrogênio em sítios preferenciais comumente presentes, pode

gerar o desenvolvimento de regiões localizadas em que se observam elevadas pressões de hidrogênio molecular. Tais pressões são, muitas vezes, suficientes para gerar tensões acima da tensão de escoamento desses aços, as quais, associadas à presença das próprias discontinuidades geométricas formadas, são capazes de dar origem a processos de deformação plástica, trincamento e fratura dos materiais. Muitas vezes, se as fissuras estão posicionadas próximo à superfície do equipamento, ocorre deformação plástica na faixa de material intermediária, provocando o aparecimento de verdadeiras bolhas na superfície do mesmo, chamadas empolamentos por hidrogênio (HB). As fissuras paralelas distribuídas em diferentes planos ao longo da espessura podem, sob determinadas condições, interconectar-se ao longo da direção da espessura gerando o que se denomina trincamento em degraus (SWC). No processo SOHIC, os átomos de hidrogênio são também aprisionados em sítios preferenciais no interior do material, mas as fissuras apresentam a característica peculiar de empilharem-se umas sobre as outras ao longo da direção da espessura, ocorrendo em regiões de alta concentração de tensões.

III. Fragilização por hidrogênio propriamente dita (HE): pode ser confundida com a SSCC. Um dos aspectos mais surpreendentes da HE em ligas de Ni até agora estudadas é que se pode prescindir da presença do H_2S para obter-se concentrações elevadas de hidrogênio nas camadas mais superficiais dos corpos de prova. Isto confirma o fato de que, neste caso, o fenômeno não se restringe a meios com H_2S , bastando apenas que o hidrogênio atômico seja gerado por outras reações eletroquímicas ou fenômenos de superfície. O efeito do aumento da temperatura inibe a ocorrência do fenômeno, porém, pode-se ter falha retardada após resfriamento. Convém ressaltar que, mesmo quando ainda não se observa trincamento, o carregamento com hidrogênio pode já ter comprometido seriamente a ductilidade de determinado componente, de forma que quaisquer aumentos no seu nível de tensionamento ou queda de temperatura podem resultar na sua falha catastrófica. [1]

IV. Ataque pelo hidrogênio (HA): a altas temperaturas e pressões o hidrogênio ataca os carbonetos do aço, formado assim, metanos que não podem ser extraídos nem

coletados dos contornos de grão. Aumentando a pressão e sob tensão, podem ocorrer eventualmente falhas.[35]

O carregamento catódico nas amostras promove a penetração do átomo de H no reticulado, o que conduz a uma deformação e dilatação em regiões localizadas na rede, conseqüência de diversos fatores como a alta fugacidade de H e os coeficientes de difusividade e solubilidade no material [30].

A fragilização por hidrogênio ocorre quando um hidrogênio dissociado (H^+) se acumula em defeitos na rede, geralmente discordâncias ou interfaces entre o metal e uma segunda fase ou contornos de grãos, promovendo comportamento frágil [30]. Podem ocorrer, também, transformações de fases martensíticas, dependendo da estabilidade do aço.

Os diversos fenômenos de fragilização se manifestam através de uma redução da ductilidade ou tenacidade do aço, redução da resistência à fluência e trincas superficiais que ocorrem à temperatura ambiente ou na própria temperatura em que o hidrogênio é introduzido.

Quando o H é carregado dentro do aço, à temperatura ambiente, usando meios eletrolíticos, o modo de fratura frágil é geralmente restrito às regiões muito próximas à superfície externa, catodicamente carregada. A profundidade da região trincada depende da severidade e tempo de carregamento e, num ensaio de tração, depende da tensão aplicada [50].

No trabalho desenvolvido por Berthier T., amostras hidrogenadas por um período de 4 horas apresentam numerosas trincas superficiais com diferentes morfologias. Observa-se que no metal de base as trincas nucleiam-se nos contornos de grãos e maclas, e principalmente dentro dos grãos [1]. A figura 2.5. mostra o aspecto típico das trincas no metal de base em amostras hidrogenadas e desgaseificadas.

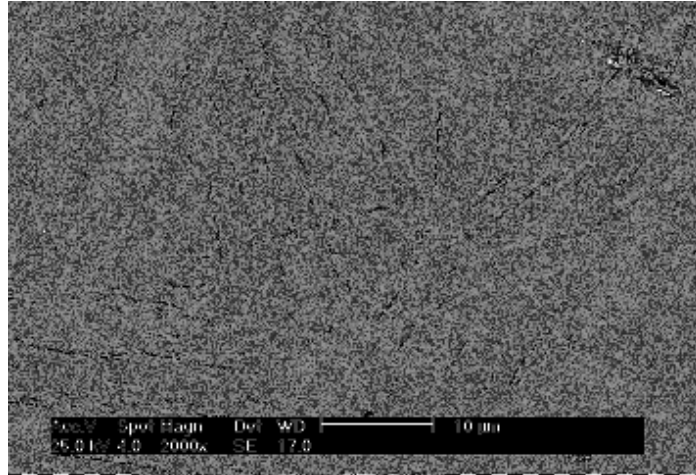


Figura 2.5.: micrografia eletrônica do aço 304L hidrogenado e desgaseificado, sem ataque, evidenciando trincas no interior e contornos de grãos.

A micrografia evidencia que estas trincas possuem orientação cristalográfica. Pode ser observado que as trincas no metal de base são retilíneas e, em algumas regiões paralelas. Isto ocorre porque o hidrogênio se acumula em sítios preferenciais da rede. Estes sítios não estão alinhados com as direções de escorregamento, desta forma favorecendo o trincamento na tentativa de aliviar a tensão causada pelo H. A distância média entre as trincas no metal de base do aço 304L é 7,24 µm [1].

A figura 2.6. mostra trincas superficiais nucleadas no aço 304L, hidrogenado por 4 horas.

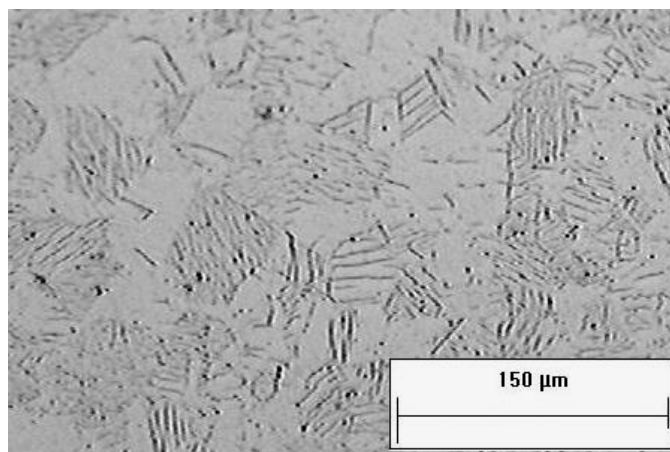


Figura 2.6.: trincas superficiais nucleadas no aço 304L hidrogenadas por 4 horas.

A figura 2.7. mostra, com o auxílio do microscópio de força atômica, o perfil de profundidade das trincas no aço 304L. Como pode ser observado, o perfil de profundidade médio destas trincas é da ordem de 150 a 250 nm.

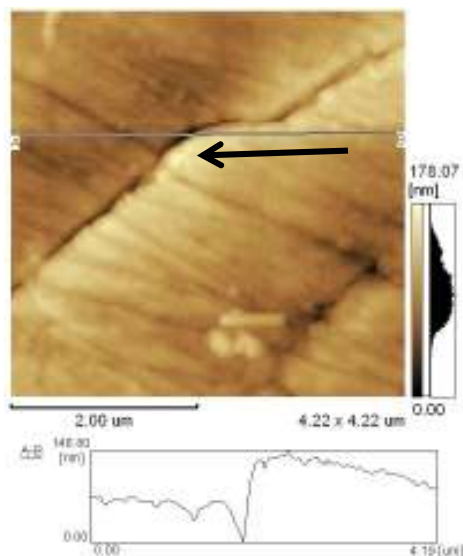


Figura 2.7.: Perfil de profundidade da trinca no metal de base do aço 304L hidrogenado e desgaseificado, sem ataque. A seta indica trinca.

A micrografia mostra áreas mais claras evidenciando regiões onde ocorreu o descolamento de algumas camadas superficiais pelo efeito da saída do H do material.

A figura 2.8. mostra os difratogramas de raios-X do aço 304L hidrogenado e desgaseificado e não hidrogenado.

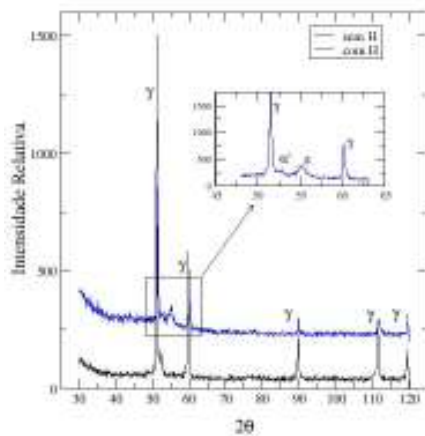


Figura 2.8.: fases presentes no aço 304L não hidrogenado e hidrogenado e desgaseificado.

Na figura 2.8. antes da hidrogenação observa-se apenas a fase austenita, representada pela letra γ . Após a hidrogenação, aparecem as fases martensita α' , em torno de $52,5^\circ$ e a martensita ε , em torno de $55,5^\circ$. Segundo alguns autores [6,7,30,37] a fase ε é uma falha de empilhamento que surge durante a hidrogenação. Com o tempo esta fase ε se transforma em martensita α' . Isto explica porque o pico relativo a esta fase ε é maior. Com o tempo de degaseificação este pico tende a diminuir aumentando o pico referente à fase α' .

Com a hidrogenação, o material, de início totalmente austenítico, torna-se uma austenita superficialmente saturada com hidrogênio, devido à baixa difusibilidade e à elevada solubilidade deste elemento que, por isso se concentra em teores elevados num pequeno volume do material. A penetração de hidrogênio tensiona o aço compressivamente e diminui a sua energia de falha de empilhamento. Nestas condições, a austenita se deforma através da nucleação da martensita ε na tentativa de relaxar as tensões. Assim o material pode ser dividido em um núcleo austenítico, praticamente não afetado pelo hidrogênio e de uma camada superficial potencialmente fragilizada contendo: hidrogênio em solução sólida, maior densidade de discordâncias, martensita ε , além de encontrar-se tensionado compressivamente [30].

Quando o processo de hidrogenação é interrompido, o material começa a degaseificar, perdendo a maior parte de hidrogênio pela superfície externa, enquanto uma parcela ainda se difunde para o interior da liga. Esta diminuição do teor de hidrogênio na camada superficial permite que a austenita retome o valor de energia de falha de empilhamento, instabilizando uma fração da fase ε que havia sido formada, que retransforma-se em austenita. Ao mesmo tempo em que esta fração de fase ε se reverte a austenita, as plaquetas desta fase que se encontram nos locais mais deformados plasticamente servem de semente para a nucleação da martensita α' , pois com a saída de hidrogênio, a camada superficial é solicitada em tração e deformada plasticamente, de forma intensa. Assim sendo,

ocorre a nucleação da martensita α' , como uma verdadeira “martensita de deformação” [30].

O gráfico 2.1. mostra o resultado de nanodureza no aço 304L para diferentes tempos de hidrogenação.

No gráfico de nanodureza observa-se nas camadas mais superficiais um valor elevado de dureza. Este efeito pode ser associado ao polimento mecânico, que gera muitas tensões na região da superfície ou à alta dureza da camada passiva.

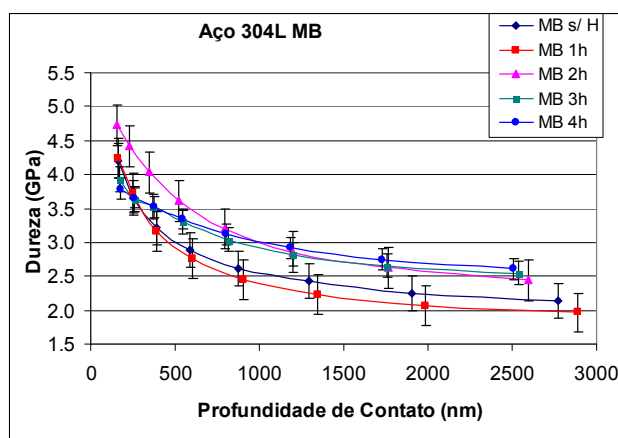


Gráfico 2.1.: Medidas de nanodureza no aço 304L MB com o tempo de hidrogenação.

O aço 304L apresenta um leve aumento no valor de dureza. Este aumento pode ser atribuído à presença da martensita α' , já que este aço é mais susceptível a esta transformação do que outros aços como 316L e 904L [1].

O gráfico 2.2. mostra o módulo elástico no aço 304L para diferentes tempos de hidrogenação.

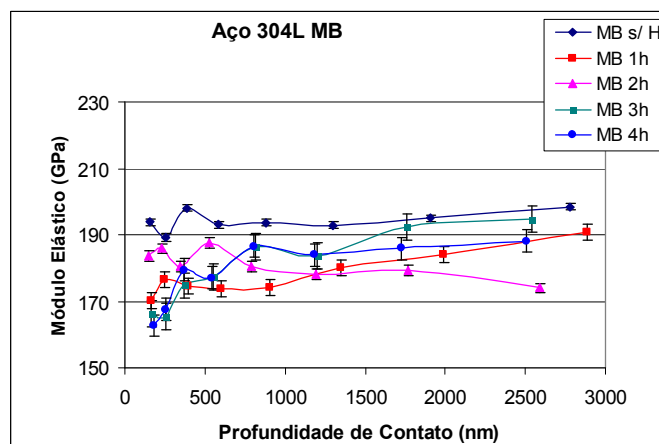


Gráfico 2.2.: Módulo elástico no aço 304L MB com o tempo de hidrogenação.

Os valores do módulo elástico indicam um maior valor para o aço 304L sem hidrogênio. Assim, há uma queda na rigidez e um aumento no valor da dureza do aço 304L hidrogenado. Acredita-se que o pequeno aumento de dureza sofrido, esteja relacionado principalmente com as transformações de fases martensíticas, que ocorre em maior quantidade neste aço do que em outros.

A presença do H também pode causar deformação na rede cristalina, devido ao alargamento do reticulado com o aprisionamento de H nos interstícios, seguido da formação de hidrogênio molecular durante a desgaseificação, tensionando a rede.

A deformação da rede pode ocorrer no sentido de favorecer bandas de deslizamento. Estas podem ser vistas como pequenas linhas brancas paralelas e eqüidistantes perpendicularmente às trincas. Isto ocorre porque o plano preferencial de trincamento pelo H não é o plano de escorregamento da rede cristalina e a trinca ocorre no sentido de aliviar a tensão existente na região enquanto que no plano de escorregamento, ocorre o empilhamento de discordâncias.

A presença de bandas de deslizamentos tanto na trinca transgranular como na intergranular demonstram a importância de mecanismos de deformação plástica nas trincas retardadas devido ao hidrogênio no aço inoxidável austenítico.

Após o ciclo de hidrogenação e desgaseificação muitas trincas foram nucleadas no aço inoxidável austenítico 304L.

O aço 304L sofreu transformações de fases martensíticas.

2.5.10. FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇOS AUSTENÍTICOS NITRETADOS

Estudos sobre aços nitretados submetidos a fragilização por hidrogênio também foram feitos, Souza, J. F. P. Amostras de aço austenítico foram nitretadas à plasma e por implantação iônica, e em seguida submetidas a hidrogenação eletrolítica e desgaseificadas a temperatura ambiente. As amostras nitretadas por

implantação iônica e hidrogenadas nuclearam trincas superficiais e sofreram transformações de fase, da fase austenítica (γ) para a fase martensítica α' e ε . As amostras nitretadas à plasma também sofreram transformações da fase γ para as fases α' e ε , lembrando que as fases α' e ε são fragilizantes, deixando o material com uma dureza mais elevada e mais rígido; não houve nucleação de trincas nestas amostras porém surgiram bolhas na superfície. Segundo o autor os processos de nitretação à plasma e implantação iônica mostraram-se eficientes para minimizar os efeitos de fragilização causados pelo hidrogênio [51].

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

Para estudar o efeito da proteção contra a fragilização pelo hidrogênio do aço inoxidável austenítico AISI 304L, com revestimento de alumínio depositado por aspersão térmica a chama, com e sem tratamentos posteriores. Foram preparados corpos de prova (6 cps de aço inoxidável austenítico do tipo AISI 304L que foram aspergidos), que aos pares foram analisados; 2 somente revestidos com Al, 2 revestidos com Al e tratamento térmico posterior e 2 revestidos com Al e refusão posterior. De cada par de amostras uma foi submetida a hidrogenação superficial e desgaseificação a temperatura ambiente, ou seja, três corpos de prova não foram hidrogenados e três foram hidrogenados e desgaseificados.

Foram utilizadas amostras de aço inoxidável austenítico AISI 304L e amostras do mesmo material revestidas por aspersão térmica com alumínio e posterior tratamento térmico (refusão, tratamento térmico). Que após polimento leve , (para se obter uma superfície lisa, possível de ser analisada através de microscopia de força atômica e nanoindentação; com lixas de granulometrias 1000 μm , 1200 μm , pano de feltro e alumina 0,3 μm), foram hidrogenadas superficialmente por 4 horas e desgaseificadas a temperatura ambiente por 7 dias.

O estudo do efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas superficiais foi feito através de ensaios de nanoindentação. Além dos testes mecânicos foram realizadas medidas de difração de raio-x para observação das fases presentes nestes materiais antes e após a hidrogenação, e análise das trincas oriundas durante a etapa de desgaseificação utilizando microscopia óptica, eletrônica de varredura e de força atômica.

3.1. Materiais

Neste trabalho foi utilizado aço inoxidável austenítico do tipo AISI 304L de tamanho 150x50x8 mm aspergido com alumínio. A composição química padrão dos materiais pode ser vista na tabela 3.1:

Tabela 3.1.: Composição química dos materiais utilizados (dados fabricante - ACESITA)

| Composição Química (%PESO) | | | | | | | | | |
|----------------------------|------------|-------|------|--------|--------|-------------|-------|------------|------|
| TIPO | C | Cr | Ni | Mn | Si | P | Mo | S | Fé |
| 304L | 0,025-0,03 | 18-20 | 8-12 | 0,86-2 | 0,49-1 | 0,017-0,045 | 0,072 | 0,007-0,03 | Bal. |
| Alumínio | 99,9 % Al | | | | | | | | |

Os tratamentos posteriores à deposição de alumínio no substrato de aço inoxidável foram realizados da seguinte forma:

- Refusão: com maçarico de corte a chama oxiacetilênica, aquecendo o revestimento na faixa de 800 a 900°C, o processo foi manual.

- Tratamento Térmico: aquecimento até 900°C, permanecendo nessa temperatura 1 hora; com resfriamento ao ar livre.

A aspensão térmica foi obtida com os seguintes equipamentos e procedimentos. Apresentando os resultados a seguir.

Equipamentos de AT: FS - Pistola METCO 14E.

Procedimento de AT: As condições de AT estão as descritas na tabela 3.2.

Consumível para aluminização = arame Øs 2,5 e 3,2 mm METCO MAL-12.

Preparação da superfície: A rugosidade do substrato foi obtida através de jateamento abrasivo com óxido de Al branco granulometria 30 Alundum 38A, jateamento a 100 mm de distância e a 100 psi de pressão.

O grau de limpeza Sa3, limpeza por jateamento ao metal branco, onde o jato deve remover toda a carepa de laminação ou outras impurezas, de modo que a superfície fique totalmente livre de resíduos visíveis foi obtido por comparação com os padrões de qualidade superficial publicados pela norma NACE RM 01/70.

Após a limpeza, a superfície deverá apresentar coloração cinza claro e uniforme como mostra a figura 3.1.

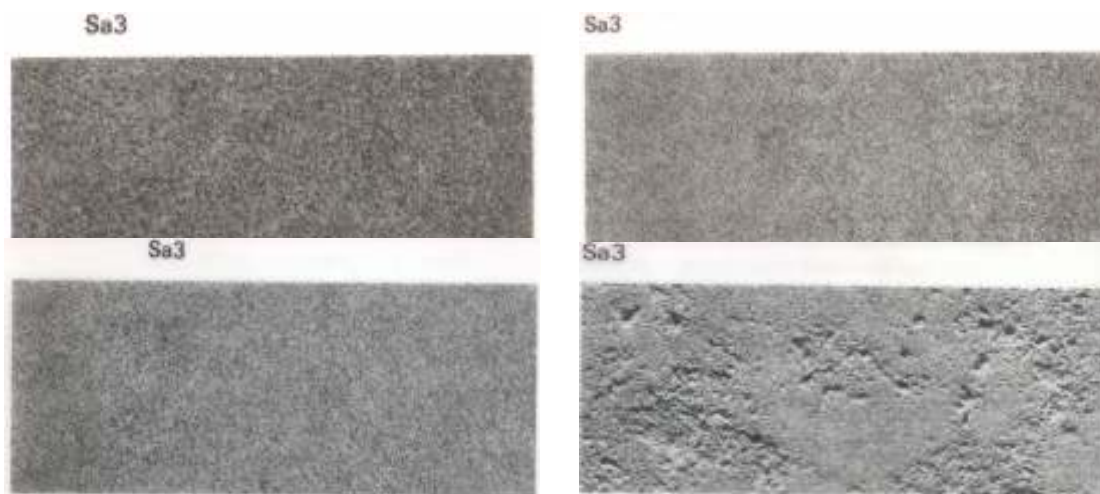


Figura 3.1.: fotos para comparação da limpeza.

Medição da espessura: na medição da espessura foi utilizado equipamento específico para medição de camadas não-magnéticas.

Medição da rugosidade: A rugosidade do substrato e superfície do substrato e da camada de Al foi medida através de rugosímetro portátil, com apalpador de contato mecânico.

Tabela 3.2.: Matrizes das condições experimentais para AT do Al por aspersão térmica.

| Aspersão Térmica AT | Fatores de controle Processo a chama oxiacetilênica – FS | | | | | | |
|--|--|----------------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| | Material | Temperatura a substrato °C | Distância Mm | Fluxo Oxigênio * 1 | Fluxo Acetileno *2 | Pressão Ar comprimido Psi | Fluxo Ar Comprimido *1 |
| FS | Alumínio | ambiente | 200 – 300 | 50 | 45 | 80 | 45 |
| [*1] 40 = 77,7 pés ³ /h / 50 = 93,4 pés ³ /h # [*2] 35 = 36,4 pés ³ /h / 45 = 47,3 pés ³ /h. | | | | | | | |

3.2. Preparação das Amostras

As amostras foram usinadas até adquirirem uma superfície lisa. Em seguida foram cortadas, com disco de corte, em pequenos pedaços. Em cada pedaço foi soldado um fio condutor de forma a garantir o contato elétrico durante a

hidrogenação. Foi realizado embutimento a frio e o lixamento foi feito mecanicamente em lixas de papel (com granulometrias de 1000 μm e 1200 μm) e o polimento com pasta de alumina com granulometria 0,30 μm , para garantir uma superfície (lisa) possível de ser analisada através de microscopia de força atômica e nanoindentação. A figura 3.2. mostra uma representação esquemática da amostra embutida.

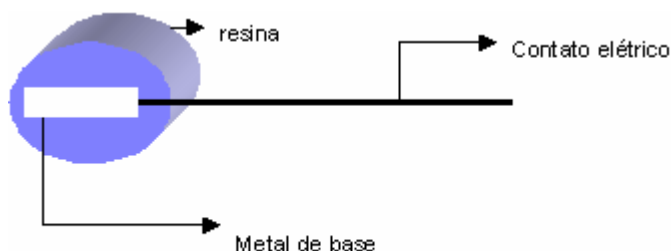


Figura 3.2.: Representação esquemática da amostra embutida.

3.3. Hidrogenação

Após o polimento mecânico as amostras do aço 304L revestidas foram submetidas a hidrogenação catódica.

A solução para a realização da hidrogenação foi preparada em duas etapas:

- Diluição do trióxido de arsênio: consistiu em diluir 1g de As_2O_3 em 1L de água destilada a 80°C.
- Solução de hidrogenação: consistiu em diluir 100 ml da solução de trióxido de arsênio em uma solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Foi utilizado 27ml de H_2SO_4 em 1 litro de solução.

A hidrogenação foi realizada catodicamente durante um período de quatro horas à temperatura ambiente [30]. O trióxido de arsênio é usado para não haver perda de hidrogênio para a atmosfera. Utilizou-se um ânodo de platina e uma

densidade de corrente de 1000 A/m^2 . A figura 3.3. mostra um esquema representativo do processo de hidrogenação.

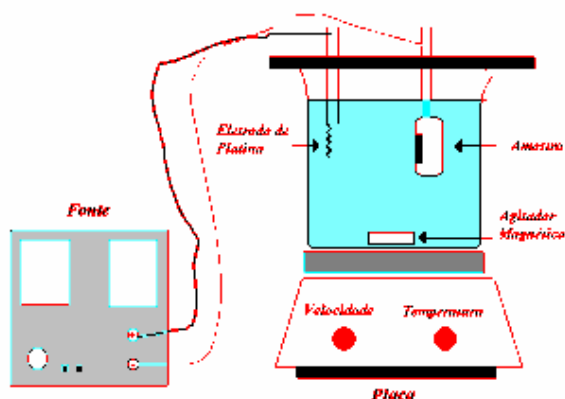


Figura 3.3.: Esquema representativo do processo de hidrogenação.

As amostras ficaram a temperatura ambiente após a interrupção da hidrogenação para gerar trincas superficiais e transformações de fases martensíticas antes da realização de medidas de dureza e análises microscópicas durante um período de tempo variável. Este período de tempo contado logo após o término da hidrogenação é chamado de degaseificação. Os efeitos de H devido à hidrogenação e degaseificação foram avaliados através de técnicas variadas como mostra a figura 3.4.



Figura 3.4.: Metodologia de ensaios.

3.4 Medidas de Dureza

Neste trabalho as medidas de nanodureza foram feitas com a ponta do tipo *Berkovich*.

Os testes de nanoindentação foram realizados utilizando um *Nanoindenter XP* com uma ponta de diamante do tipo *Berkovich* no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física – UFPR. Foram utilizadas cargas variando entre 0,312g até 40g, completando 8 ciclos de carregamento e descarregamento em amostras hidrogenadas e desgaseificadas durante um período de desgaseificação de uma semana.

A nanoindentação é um método simples baseado nas curvas de carga-profundidade e no conhecimento da função área que fornece a área da seção transversal do penetrador como uma função da sua distância em relação à ponta. A área projetada é estimada diretamente da função da forma da ponta.

Os dados de descarregamento são analisados com o auxílio da teoria dos contatos elásticos. Define-se inicialmente uma grandeza S_u chamada de rigidez (“*stiffness*”), dada pela derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade no ponto de carga máxima h_m [52], isto é:

$$S_u = \left(\frac{dP_u}{dh} \right)_{h_m} \quad (3.1)$$

onde P é a carga aplicada no penetrador.

Desta forma, para o cálculo do módulo de elasticidade, utiliza-se as expressões 3.2 e 3.3:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (3.2)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \cdot \frac{S_u}{\sqrt{A}} \quad (3.3)$$

onde A é a área de contato dada pela equação 3.4 e β é um fator de correção para as diferentes pontas.

$$A = 24,5h_c^2 \quad (3.4)$$

A determinação da dureza faz uso dos mesmos dados. Neste tipo de ensaio, define-se dureza (H) como a pressão média que o material suporta sob a carga máxima e é dada por:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (3.5)$$

onde A corresponde a área de contato projetada para carga máxima e obtida a partir da determinação da profundidade de contato h_c dados por:

$$h_c = h_{\max} - E \frac{P}{S} \quad (3.6)$$

Os resultados são mostrados conforme a profundidade de contato da ponta na superfície da amostra.

3.5. Difração de Raios-X

A técnica de difratometria de raios-x foi utilizada para verificar quais as fases presentes no material.

Para a realização da difração de raios-x, utilizou-se um difratômetro com geometria Bragg- Bretano usando um monocromador na saída do feixe, mostrado esquematicamente na figura 3.5.

Este equipamento faz uso dos raios-x de comprimentos de onda conhecidos para determinar os espaçamentos dos planos cristalinos desconhecidos [53].

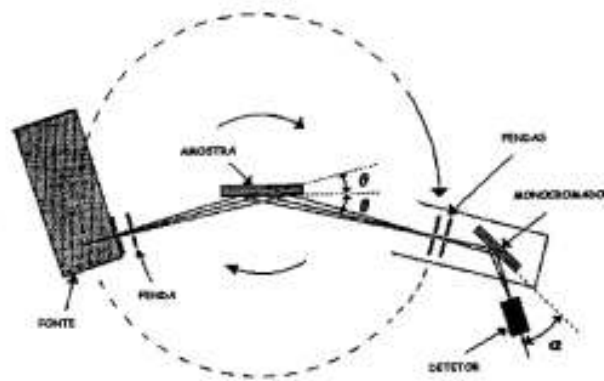


Figura 3.5.: Representação esquemática de um difratômetro com geometria Bragg- Bretano usando um monocromador na saída do feixe [53].

Os raios-X são ondas eletromagnéticas de alta energia e pequeno comprimento de onda. Quando o feixe de raios-X atinge os átomos do material a ser analisado, seus elétrons são acelerados e passam a reemitir radiação com a mesma energia (mesmo comprimento de onda), porém em todas as direções. Se os átomos estiverem num arranjo periódico, as ondas sofrerão interferência, ou seja, ocorre uma reflexão apenas em certos ângulos de incidência e reflexão. A figura 3.6. mostra um esquema de raios-x difratados por um arranjo periódico de átomos (cristal).

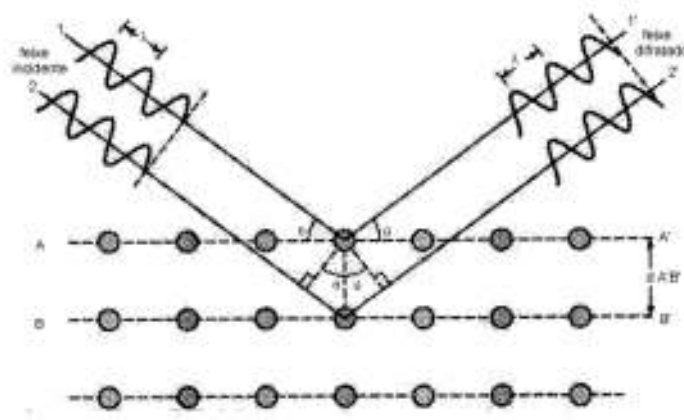


Figura 3.6.: Esquema de raios-x difratados por um arranjo periódico de átomos (cristal) [36].

Os raios-x espalhados pelos átomos sofrem interferência construtiva e o feixe é difratado num ângulo 2θ em relação ao feixe incidente.

A relação entre o ângulo e o comprimento de onda é dada pela lei de Bragg, que pode ser vista na expressão:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.7)$$

Nesta expressão d_{hkl} é a distância entre os planos com índices de Miller (h, k, l) e λ é o valor do comprimento de onda.

Foi utilizado o difratômetro de raios-X com tubo de Co, ($\lambda = 1,790 \text{ \AA}$), com velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$, tensão de 40kV e corrente de 20mA. Amostras de 304L revestidas com alumínio, hidrogenadas e não hidrogenadas foram varridas de 30° até 120° . Os ensaios foram realizados no GORXI do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

Para determinar a profundidade de penetração dos raios-X durante a difração podemos usar a eq. 3.8. [36]:

A intensidade do feixe está escrita na expressão 3.8 [36].

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (3.8)$$

Nesta expressão I e I_0 são as intensidades do feixe que sai e do feixe que entra do material, respectivamente. O coeficiente de atenuação é dado por μ e t é a espessura, ou seja a profundidade de penetração do feixe na amostra [28].

O coeficiente de atenuação pela massa encontrado para o ferro foi $56,25\text{cm}^2/\text{g}$ (μ/ρ), onde ρ é a densidade de ferro em torno de $7,87\text{ g/cm}^3$. Considerando o feixe incidente com o dobro da intensidade do feixe resultante (considerado como uma boa aproximação) e substituindo μ na expressão 3.8, obtém-se que o valor da penetração do feixe no material fica no máximo em torno de $15\text{ }\mu\text{m}$.

Como a penetração do hidrogênio nos aços utilizados está concentrada nas camadas superficiais, e visto sua grande utilização nos trabalhos existentes na literatura, o tubo de Cu seria o mais indicado, porém, visto que não foi possível a sua utilização, foram realizados os devidos cálculos para comparar os difratogramas obtidos com os existentes na literatura.

3.6. Microscopia

Para a visualização das fases presentes durante o processo de degaseificação foram utilizadas microscopias ópticas, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica.

3.6.1. MICROSCOPIA ÓPTICA

Na microscopia óptica a fonte iluminante é a luz visível, concentrada sobre uma região da amostra por lentes de vidro. As vantagens desta ferramenta para a caracterização das amostras são:

1. Pode-se olhar grandes áreas da amostra;
2. A preparação da amostra é simples (lixamento e polimento);
3. O ensaio é rápido e barato.

Foi utilizada a microscopia óptica no laboratório de materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná.

3.6.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na microscopia eletrônica, um feixe de elétrons atinge a amostra e com ela interage. As vantagens desta ferramenta são:

1. Resolução muito maior do que a microscopia óptica;
2. Maior profundidade de campo.

Para melhorar o desempenho e aumentar sua versatilidade, a maioria dos microscópios eletrônicos de varredura atuais, possuem acoplado um espectrômetro por energia dispersiva, habilitando o MEV a análises composicionais detalhadas.

Neste trabalho foi utilizada a microanálise química por energia dispersiva (EDS). Esta técnica se encontra extremamente correlacionada com a microscopia eletrônica de varredura, sendo muito usada para a determinação dos elementos presentes, em volumes micrométricos, em filmes finos e superfícies.

Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura do LACTEC.

3.6.3. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

O microscópio de força atômica possui um princípio muito simples. A figura 3.7. mostra uma representação esquemática de um microscópio de força atômica.

A ponta de prova é montada numa haste que pode girar livremente. Na parte superior da haste é colocado um espelho que reflete a luz de um feixe de laser. Após a reflexão, a luz do laser passa por uma lente e incide sobre um fotodetector. A incidência do feixe de laser no fotodetector provoca o aparecimento de uma diferença de potencial (ddp) em suas extremidades. Esta ddp depende da área iluminada pelo feixe de laser que por sua vez depende da altura da ponta de prova. A posição da ponta de prova varia conforme o relevo da superfície em

estudo e com isso, a ddp gerada pelo fotodetector traduz os deslocamentos da ponta durante a varredura. Estes deslocamentos são medidos com a amplificação da ddp gerada no fotodetector [54].

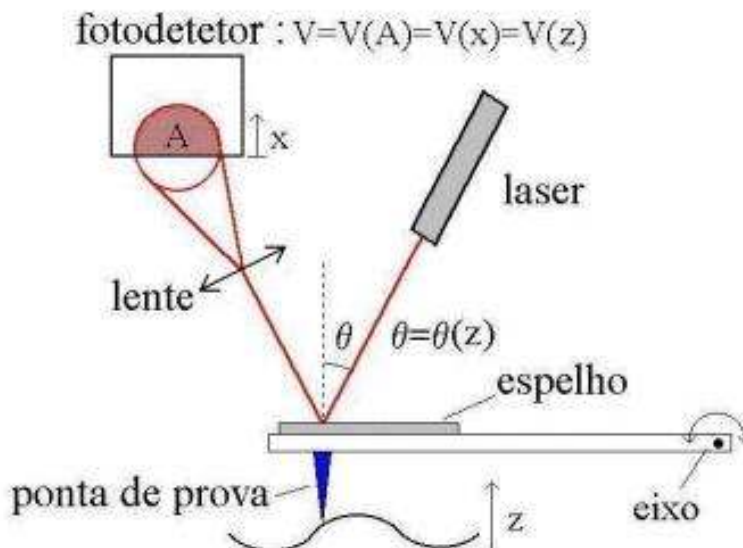


Figura 3.7.: Representação esquemática de um microscópio de força atômica [54].

Com esse tipo de microscopia pode-se estudar a topografia das superfícies analisadas, variação da rugosidade e medição de deslocamentos menores do que 1 nanometro (1nm). O microscópio permite não só o mapeamento de uma superfície em escala atômica, mas também a manipulação de átomos ou moléculas que estejam nessa superfície.

Neste trabalho foi utilizado o microscópio de Força Atômica (AFM) com o modo de não-contato para a análise de profundidade de trincas. Este equipamento foi utilizado no laboratório de AFM do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos revestimentos depositados de Alumínio

Na tabela 4.1. se observam os resultados da medição da caracterização dos revestimentos depositados.

Tabela 4.1.: Resultados da rugosidade e aderência.

| Aspersão Térmica | Rugosidade substrato | Rugosidade Revestimento | Espessura camada de alumínio |
|------------------|----------------------|-------------------------|------------------------------|
| -- | μm | μm | μm |
| FS | 70-80 | 120-140 | 160-180 |

Resultados das análises de microscopia dos cps revestidos sem e com tratamentos posteriores.

- **Revestimento sem tratamento térmico posterior.**

A figura 4.1 mostra o perfil da amostra aspergida. A região cinza escuro é o substrato e a região cinza claro é o revestimento de Al.

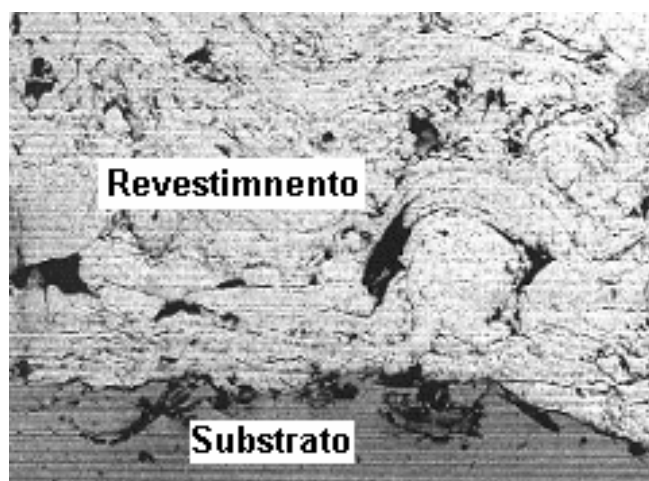


Figura 4.1.: Revestimento de alumínio sem tratamento térmico posterior.

- Revestimento com tratamento de refusão do revestimento de alumínio a chama.

As figuras 4.2. e 4.3. mostram perfis das amostras de aço 304L revestidas com alumínio e depois refundidas. A figura 4.3. evidencia as regiões onde foi realizado EDS.

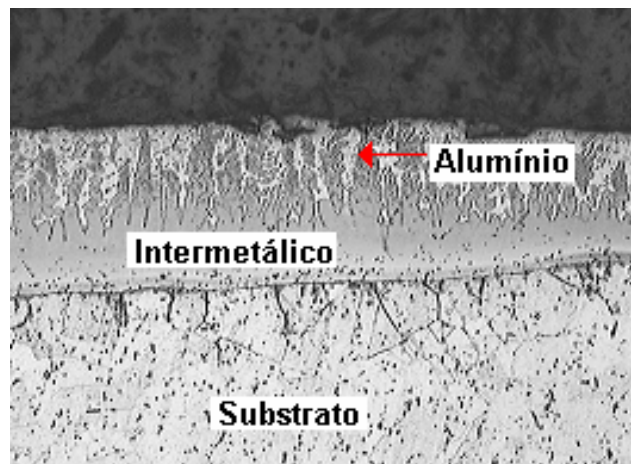


Figura 4.2.: Morfologia do revestimento de alumínio refundido – Substrato de Aço Inoxidável AISI 304L.

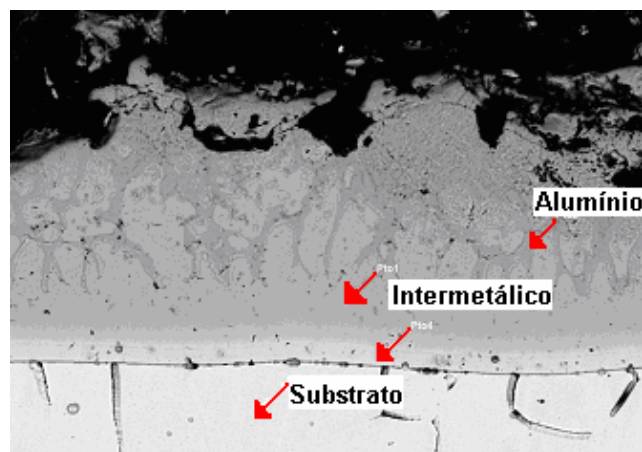


Figura 4.3.: Regiões de análise EDS – Amostra de aço inoxidável na região de difusão do alumínio.

Tabela 4.2.: Porcentagem dos elementos nos pontos indicados – substrato de aço inoxidável

| | Al (%) | Fe (%) | Cr (%) | Ni (%) | Fe (%) | Cr (%) | Ni (%) |
|-----------------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|
| Pto 1 | 30,96 | 48,49 | 14,23 | 5,75 | 71,38 | 19,92 | 8,70 |
| Pto 2 | 39,73 | 40,95 | 17,69 | 1,08 | 69,82 | 28,29 | 1,89 |
| pto 3 (matriz) | 0,04 | 70,85 | 19,90 | 8,78 | 71,20 | 19,98 | 8,83 |
| Pto 4 | 5,55 | 66,23 | 20,12 | 7,08 | 71,01 | 21,36 | 7,63 |

Dos resultados apresentados pode-se verificar na figura 4.3. que o revestimento de alumínio ficou bastante homogêneo, somente com pouca porosidade.. A figura 4.2. mostra os revestimentos e substrato após o processo de refusão com maçarico a chama oxiacetilênica. Observando-se que houve difusão do alumínio no substrato, o que permitiria a formação de intermetálicos complexos do tipo FeAlCrNi.

Na figura 4.3. é verificado via elétrons espalhados a formação de intermetálicos complexos base FeAl, numa profundidade de mais de 250 μm . Os intermetálicos formados foram registrados na tabela 4.2. Verificando-se nos resultados da tabela que houve formação de intermetálicos do tipo AlFeCrNi e do tipo FeCrNi (tabela 4.2).

- Microestrutura do cp Revestido com alumínio e posterior tratamento térmico a 900°C.

A figura 4.4.a), mostra o perfil da amostra de aço 304L revestido com alumínio e tratamento térmico posterior de 900°C, a linha branca é uma guia para evidenciar a interface do substrato com o intermetálico, com o tratamento térmico o revestimento fica mais homogêneo quando comparado com o refundido. A figura 4.4. b), é o EDS deste perfil, evidenciando principalmente Al, FeAl e Fe-Cr-Ni.

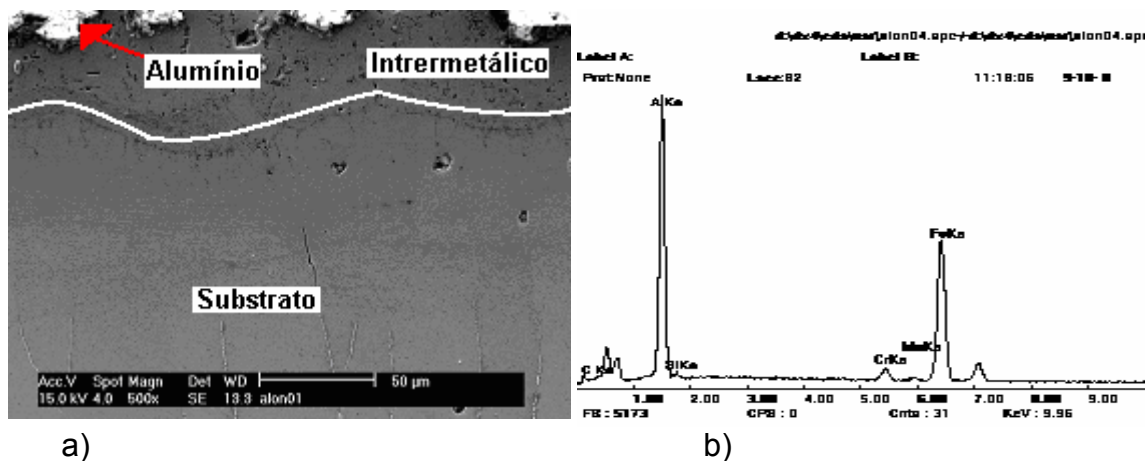


Figura 4.4.: Microestrutura (a) da região do aço inoxidável onde difundiu alumínio por tratamento térmico a Tratamento Térmico a 900°C por 1 hora e espectro 01 (b).

A figura 4.4.a), mostra que o alumínio difundiu no substrato do aço inoxidável AISI 304L, a região de formação de intermetálicos do tipo Fe/Al é homogênea e os intermetálicos foram verificados, como visto na figura (b).

4.2. Caracterização microestrutural

4.2.1. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA E EDS

As figuras 4.5., 4.6. e 4.7. mostram as micrografias do aço austenítico 304L revestido com alumínio e tratamentos térmicos posteriores, sem hidrogênio.

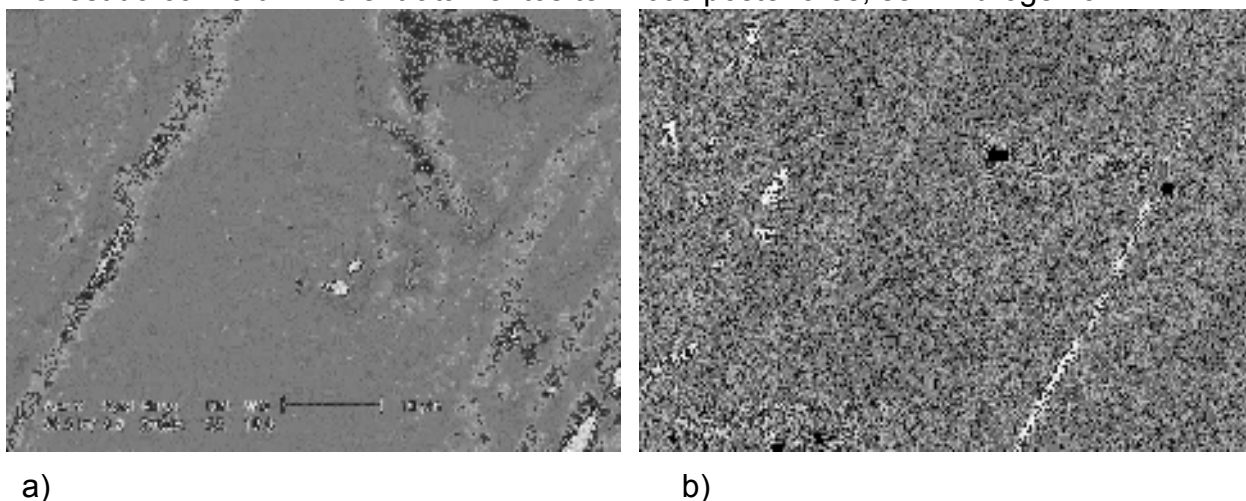
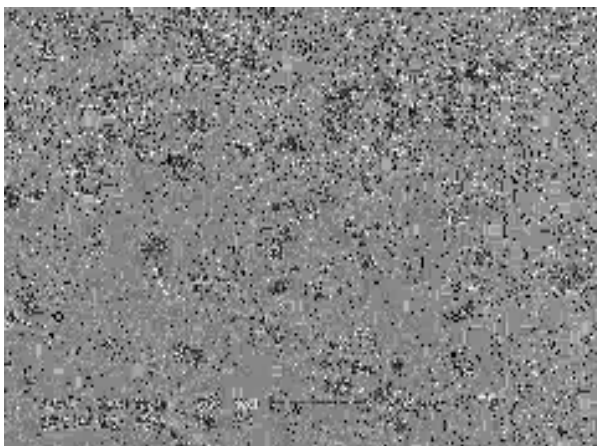
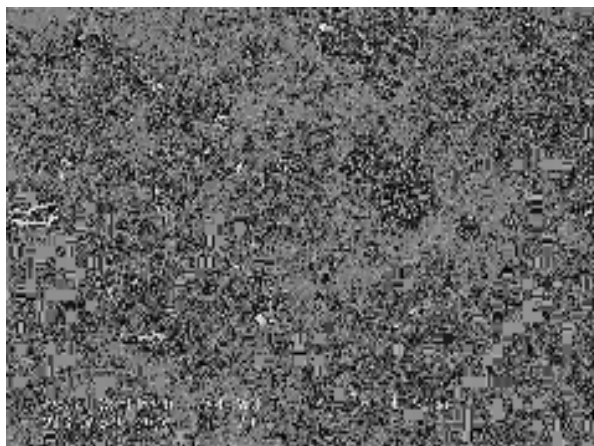


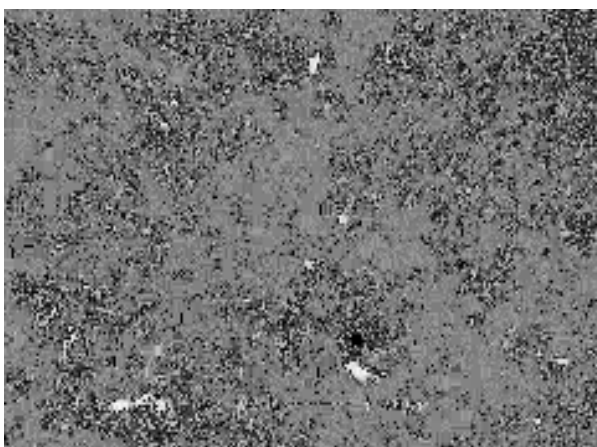
Figura 4.5.: a) e b) Micrografias eletrônicas do aço 304L revestido com alumínio.



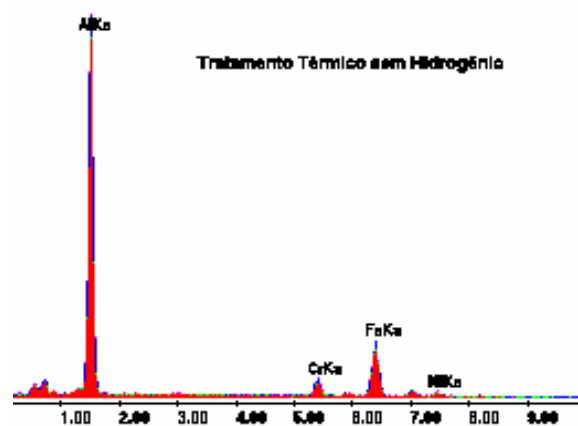
c)



d)

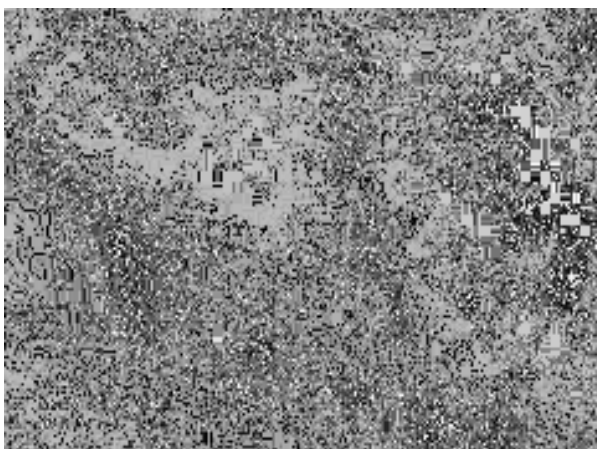


e)

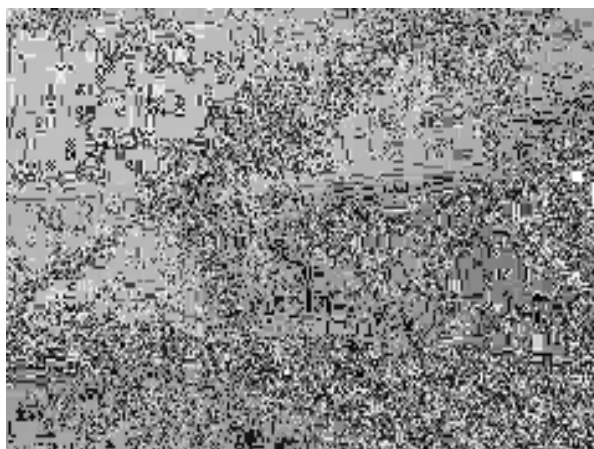


f)

Figura 4.6.: c), d), e) e f) Micrografias eletrônicas e EDS do aço 304L revestido com alumínio e posterior tratamento térmico a 900°C, sem hidrogênio.



g)



h)

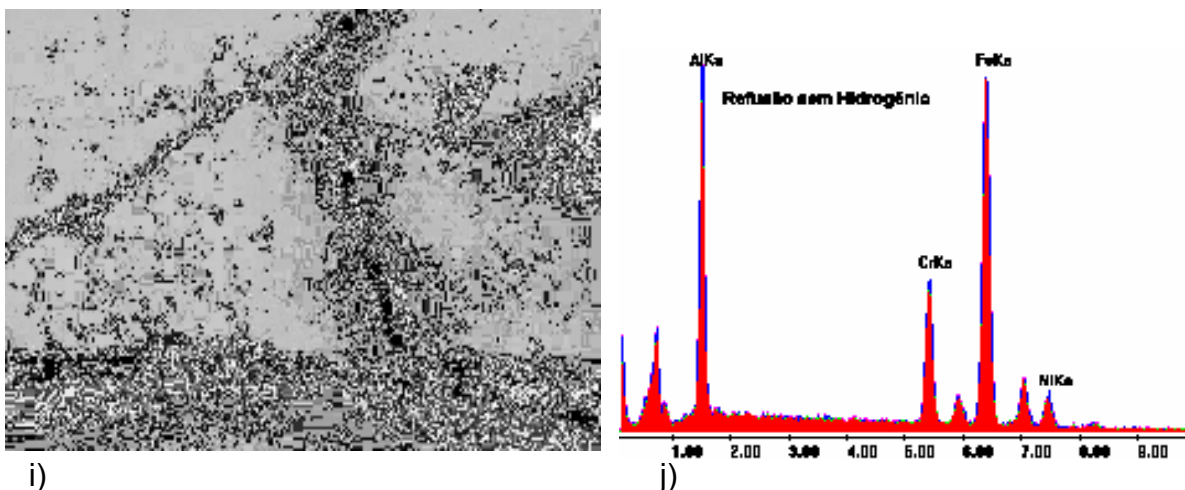


Figura 4.7.: g), h), i) e j) Micrografias eletrônicas e EDS do aço 304L revestido com alumínio e refusão posterior, evidenciando trincas sob tensão.

Ao observar a figura 4.5., pode-se comentar que o revestimento de alumínio contém poros e salpicos de alumínio, que foram minimizados após tratamento térmico (figuras 4.6. e 4.7.). A figura 4.7. mostra a superfície de algumas regiões com trincas, que são originadas durante a refusão manual pelos efeitos de contração devido ao aquecimento e resfriamento não homogêneo, por tratar-se de um processo de refusão manual de aquecimento localizado somente numa face do corpo de prova.

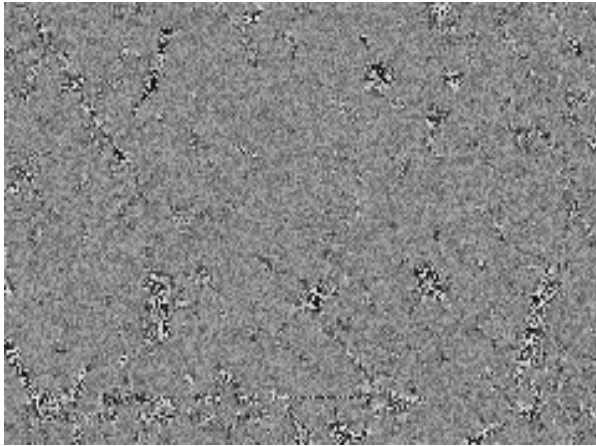
A figura 4.6. f) é o EDS do aço 304L revestido com alumínio e tratamento térmico posterior a 900°C e a figura 4.7. j) o EDS do aço 304L revestido com alumínio e refusão posterior, ambas mostram os constituintes na superfície das amostras analisadas. Evidenciando que no tratamento térmico há a predominância do alumínio e com a refusão houve uma difusão do alumínio no substrato, assim há picos maiores dos componentes da austenita.

4.3. Caracterização microestrutural após hidrogenação e desgaseificação

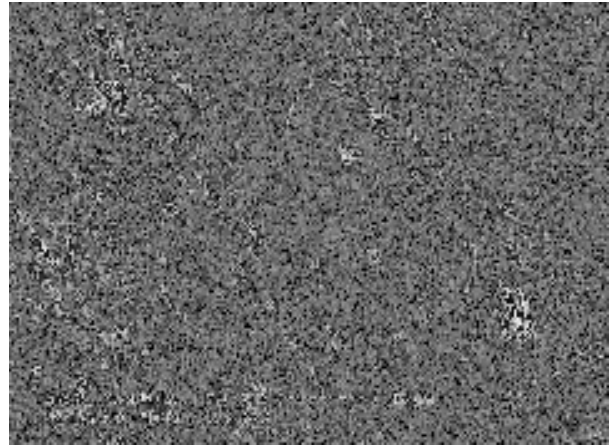
Após o polimento mecânico das amostras, estas foram hidrogenadas conforme descrito no procedimento experimental. A desgaseificação foi realizada em um período de uma semana, à temperatura ambiente.

4.3.1. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA E EDS

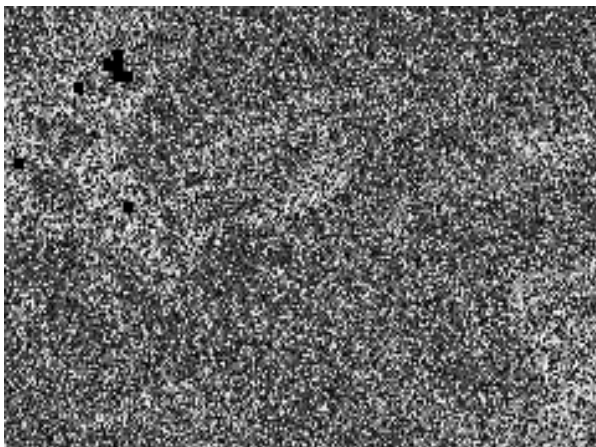
Todas as amostras foram hidrogenadas por um período de 4 horas e não apresentaram trincas superficiais como mostram as figuras 4.8., 4.9. e 4.10.



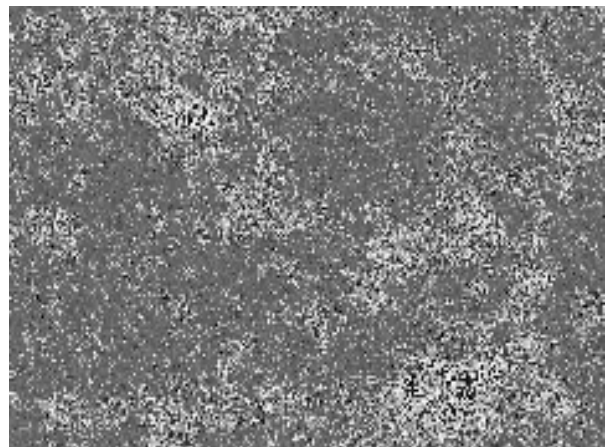
a)



b)

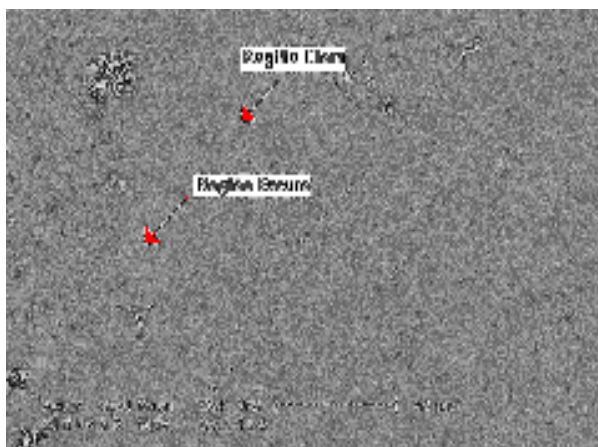


c)

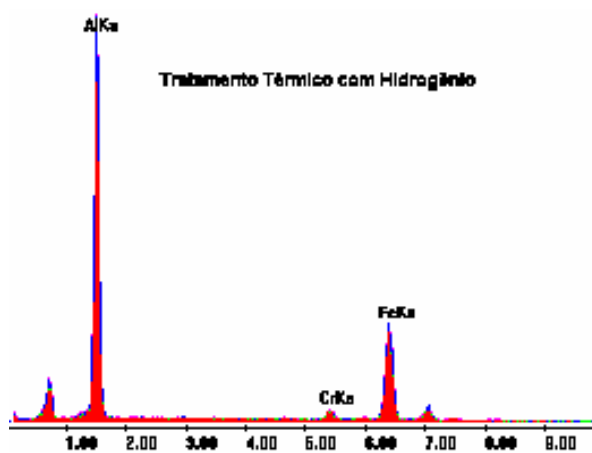


d)

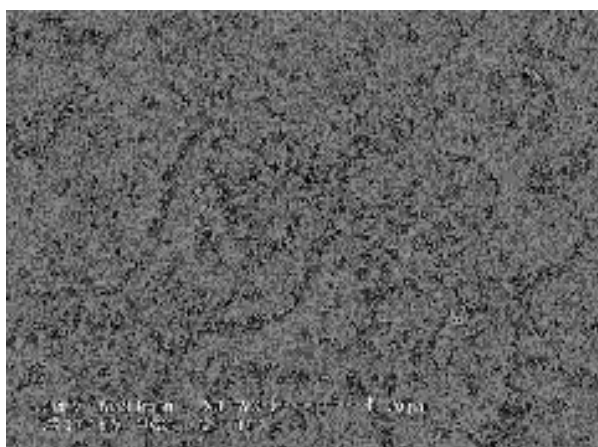
Figura 4.8.: a), b), c) e d) Micrografias eletrônicas do aço 304L revestido com alumínio hidrogenado e desgaseificado à temperatura ambiente.



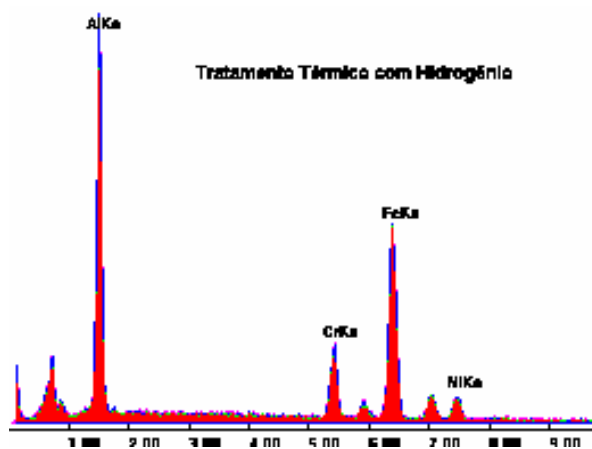
e)



f)

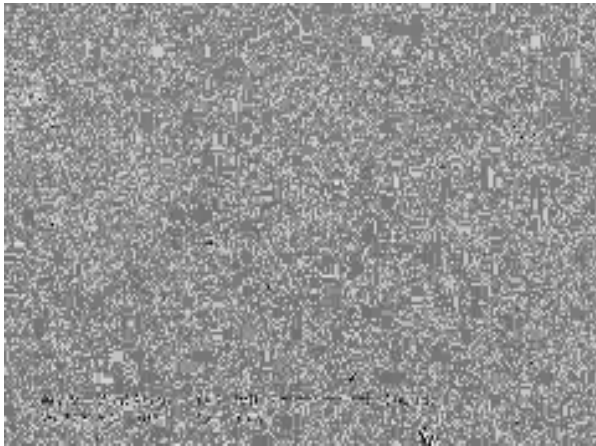


g)

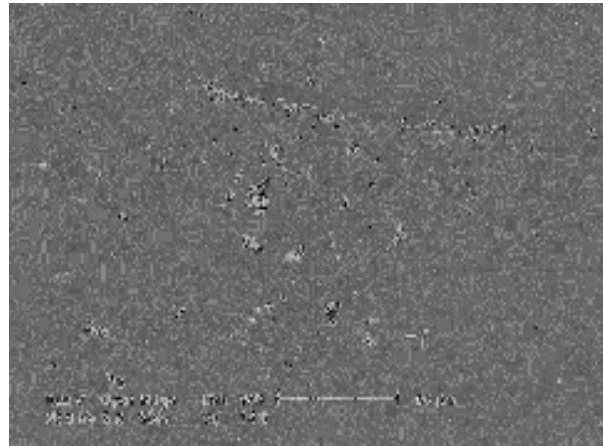


h)

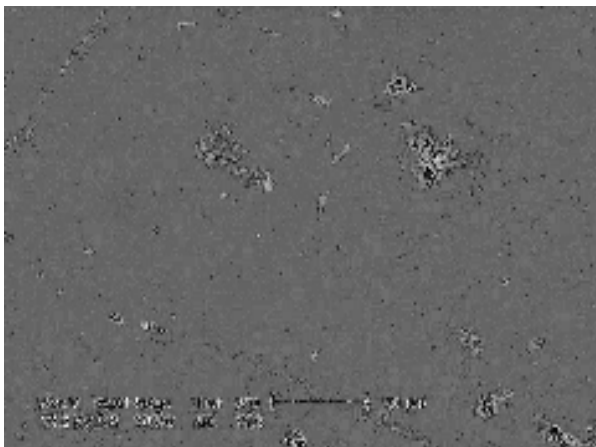
Figura 4.9.: e), f), g) e h) Micrografias eletrônicas e EDS do aço 304L revestido com alumínio e posterior tratamento térmico, hidrogenado e desgaseificado à temperatura ambiente. f) região mais clara (no contorno do grão) e h) região mais escura (dentro de grão).



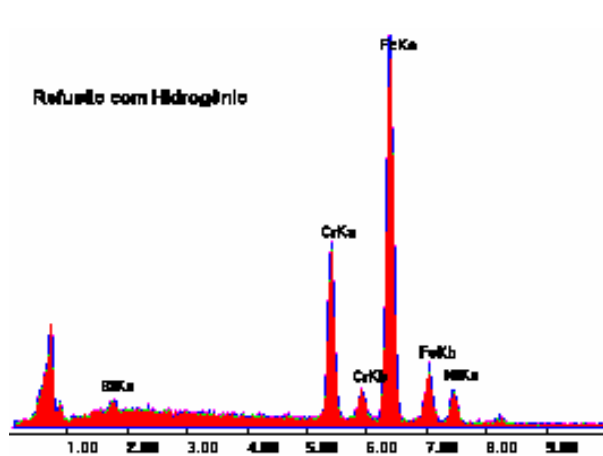
i)



j)



k)



l)

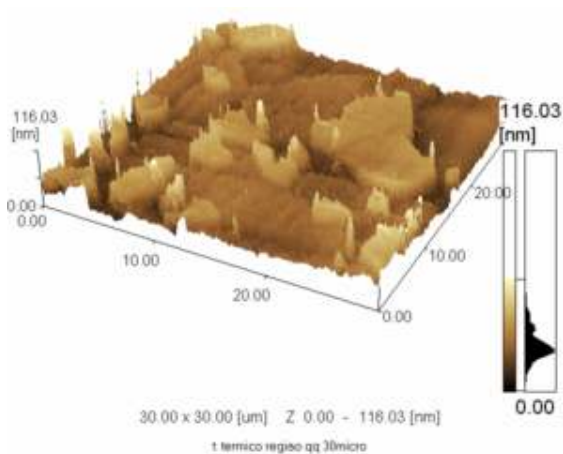
Figura 4.10.: i), j), k) e l) Micrografias eletrônicas do aço 304L revestido com alumínio e refusão posterior, hidrogenado e degaseificado à temperatura ambiente.

Na figura 4.10. ficou evidenciado que as trincas observadas na figura 4.8. são muito superficiais, principalmente do filme de óxido de alumínio formado na

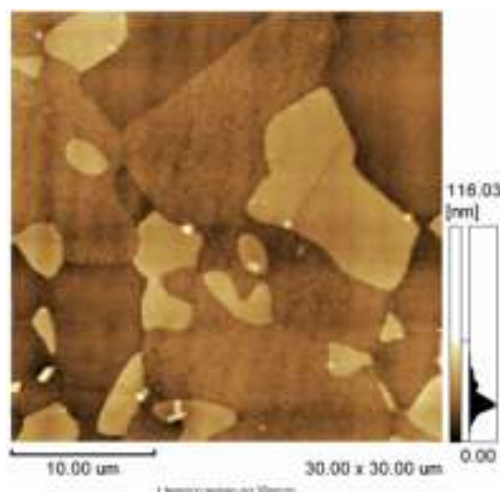
superfície do revestimento de alumínio após a refusão e que foi facilmente eliminado após polimento da superfície.

4.3.2. MICROGRAFIAS DE FORÇA ATÔMICA

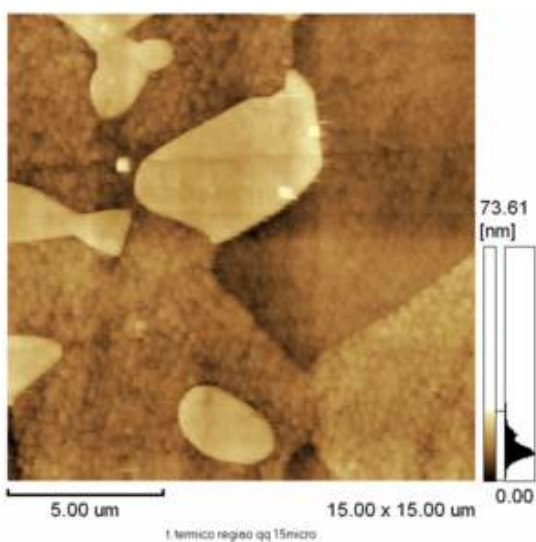
A figura 4.11. mostra micrografias de força atômica de amostras revestidas com alumínio e posterior tratamento térmico, hidrogenadas e desgaseificadas a temperatura ambiente. Evidenciando que não houve trincas superficiais pela ação do hidrogênio em nenhuma das amostras analisadas.



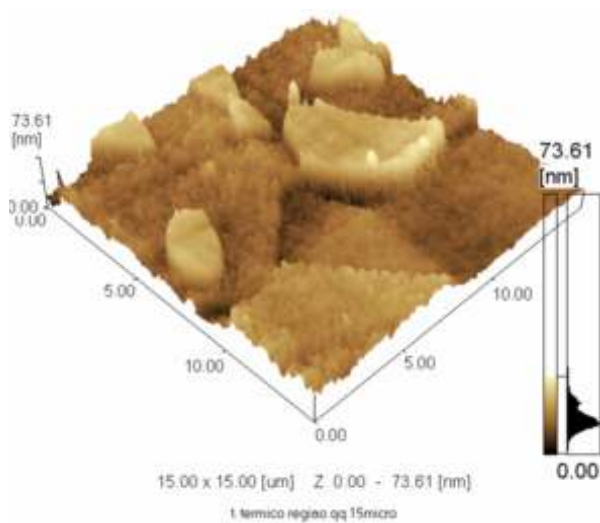
a)



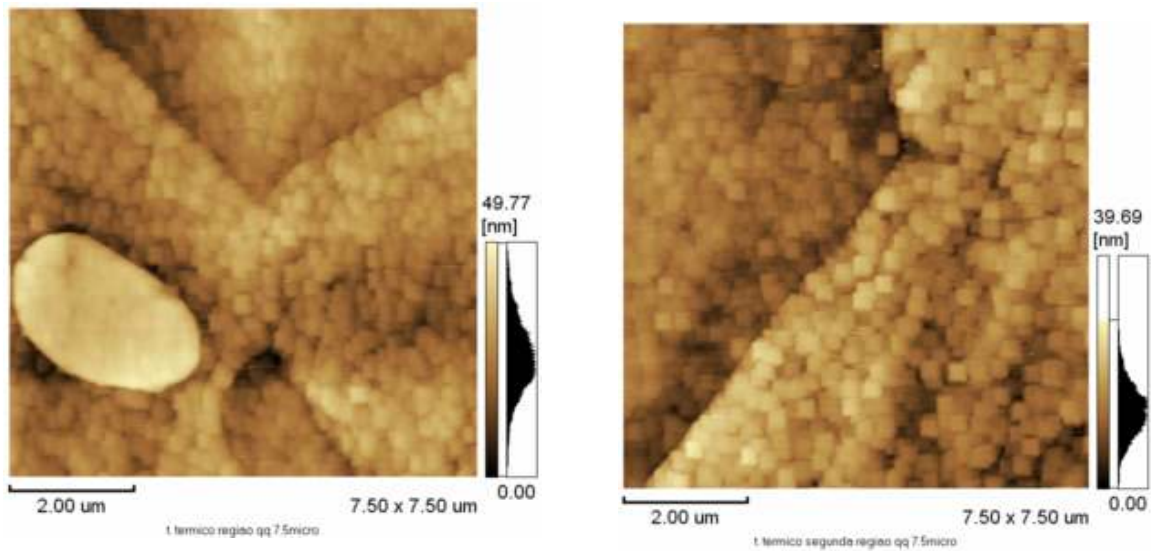
b)



c)



d)

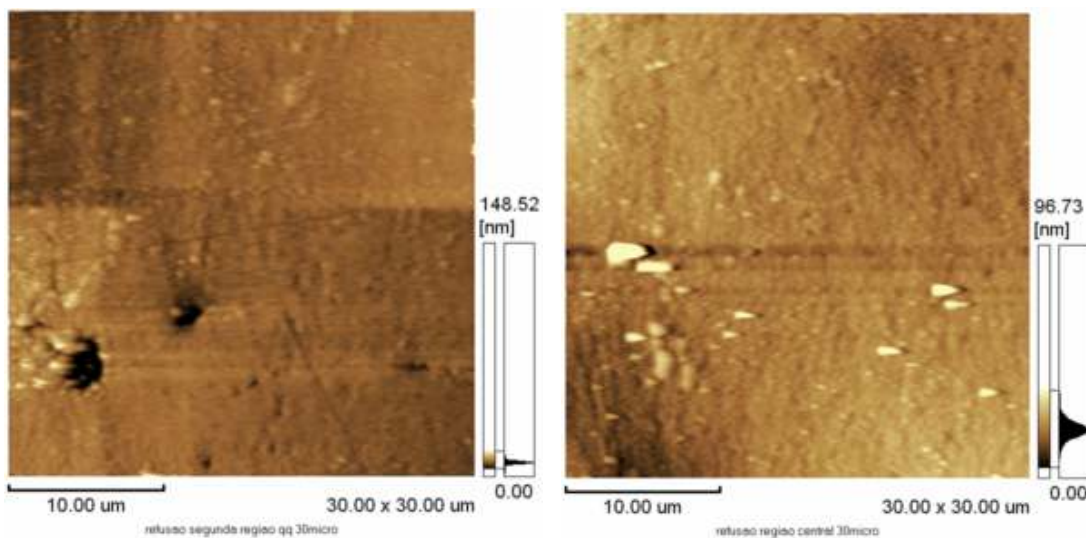


e)

f)

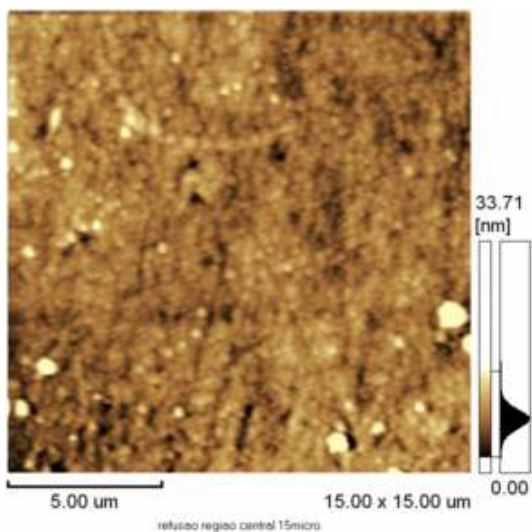
Figura 4.11.: a), b), c), d), e) e f) mostram a superfície do aço 304L revestido com alumínio e posterior tratamento térmico, hydrogenado e desgaseificado, evidenciando que não houve trincas superficiais.

A figura 4.12. mostra micrografias de força atômica de amostras revestidas com alumínio e refusão posterior, hydrogenadas e desgaseificadas a temperatura ambiente. Também evidenciando que não houve trincas superficiais em nenhuma das amostras analisadas.

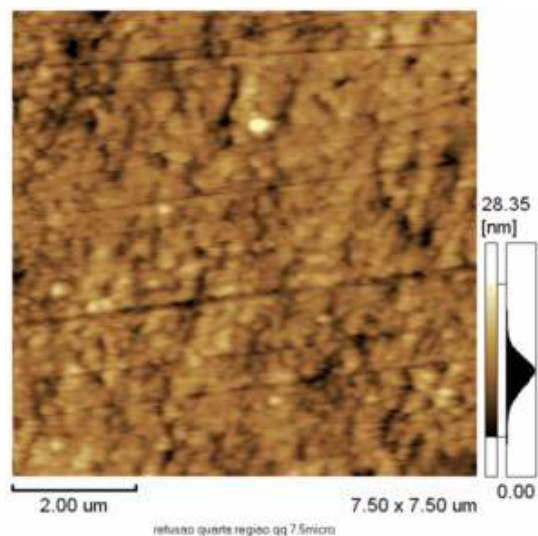


a)

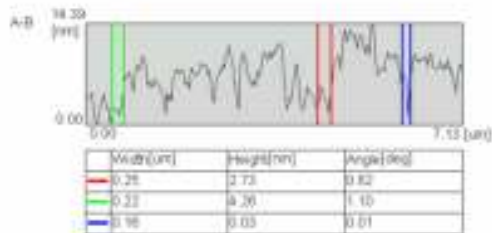
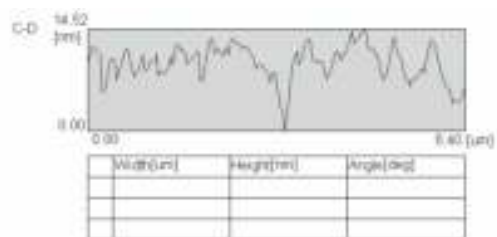
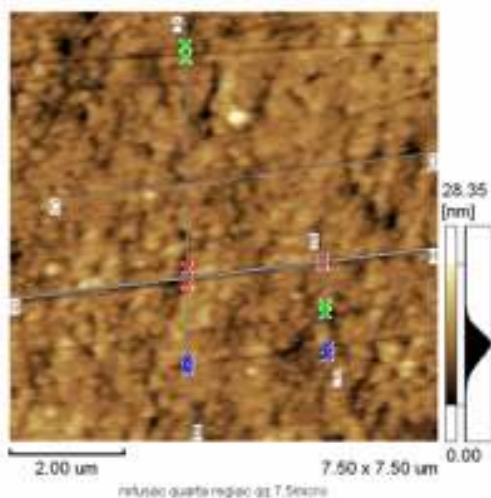
b)



c)



d)



e)

Figura 4.12.: a), b), c), d), e) As micrografias mostram a superfície do aço 304L revestido com alumínio e refusão posterior, hidrogenado e desgaseificado, evidenciando que não houve trincas superficiais.

Nas micrografias de força atômica pode-se observar que não houve trincas superficiais retardadas nas amostras analisadas. Também é possível observar que houve entrada de hidrogênio na superfície, pois as micrografias mostram regiões mais claras evidenciando que o óxido de alumínio da superfície hidratou. Isto vai o encontro do pesquisado [23,24] que verificou que para superfícies de alumínio sólido também ocorreu hidratação do óxido de alumínio. Destacando-se que no alumínio depositado como revestimento encontramos óxido de alumínio em cada camada do revestimento, permitindo com isso muitas barreiras para que o Hidrogênio chegue a fragilizar o substrato.

A figura 4.12. e) mostra além da micrografia, do aço 304L revestido com Al e refusão posterior, o espectro dos riscos que aparecem na imagem; evidenciando que a profundidade destes riscos não se adequam a profundidade de trincas, pois são de ordem nanométrica e para ser considerado uma trinca tem que ter uma ordem micrométrica. Não foi possível analisar amostras apenas revestidas com alumínio, devido a sua rugosidade a imagem fica muito distorcida por ruídos. Portanto foram analisadas as amostras com tratamento térmico e refusão posteriores ao revestimento.

4.3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As figuras 4.13., 4.14., 4.15. e 4.16. mostram os difratogramas de raio-x do aço 304L revestido com alumínio, tratamento térmico e refusão posteriores hidrogenado e desgaseificado.

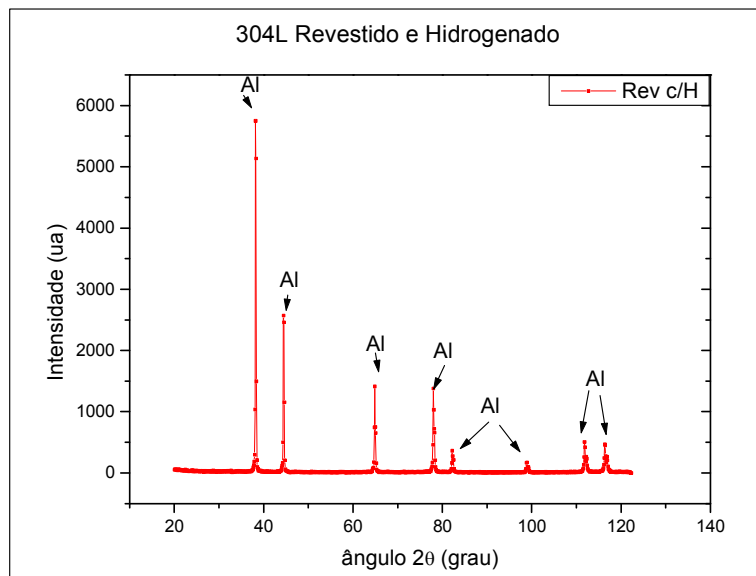


Figura 4.13.: fases presentes no aço 304L revestido com alumínio e hidrogenado.

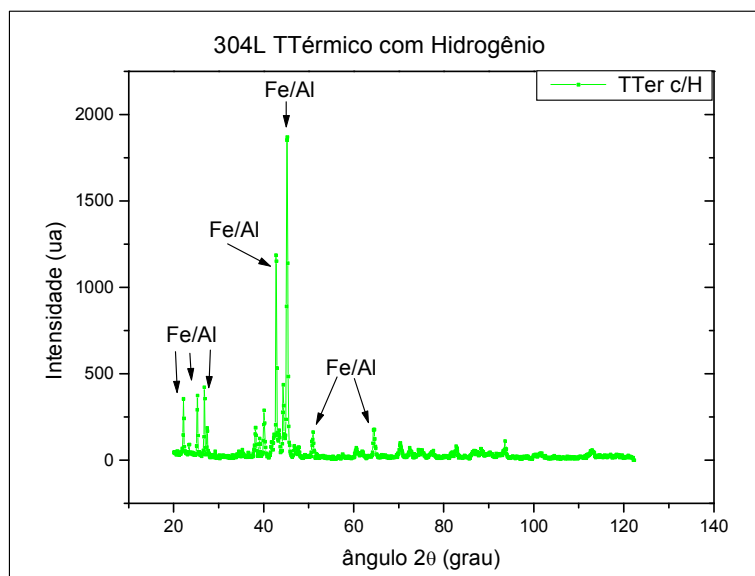


Figura 4.14.: fases presentes no aço 304L revestido com alumínio, tratamento térmico posterior e hidrogenado.

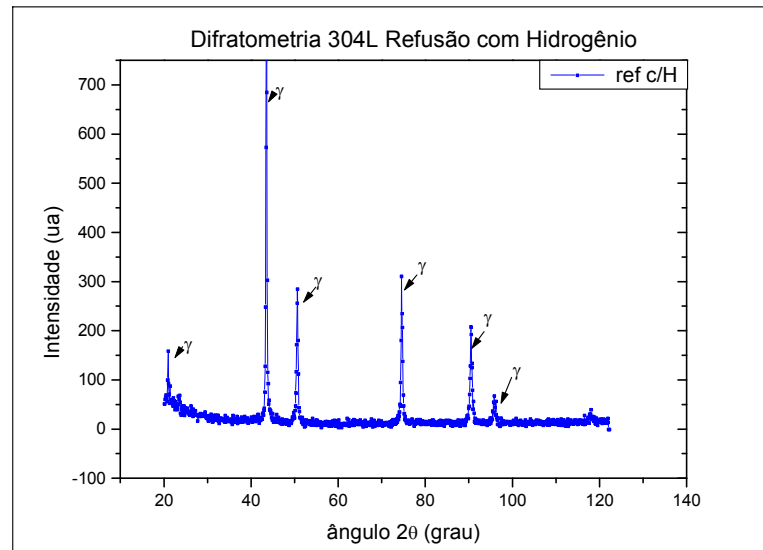


Figura 4.15.: fases presentes no aço 304L revestido com alumínio, refusão posterior e hidrogenado.

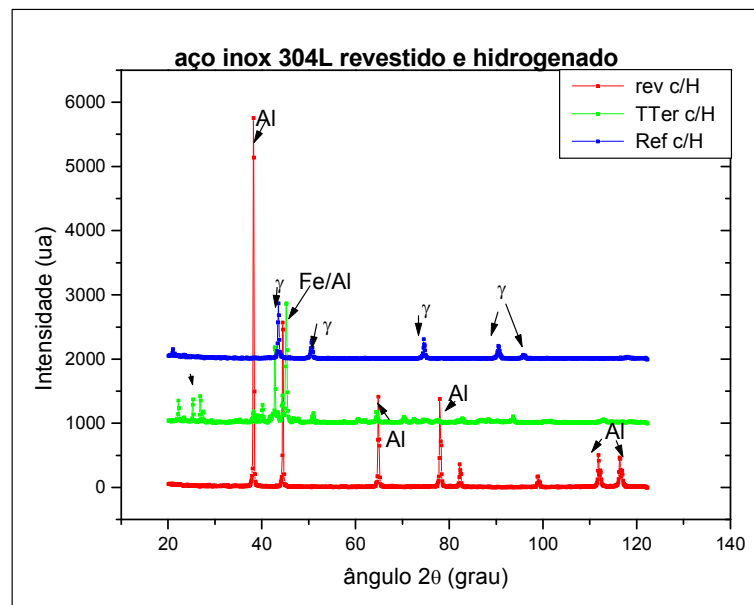


Figura 4.16.: fases presentes no aço 304L revestido com alumínio, tratamento térmico e refusão posteriores, com hidrogênio.

A figura 4.13. mostra o difratograma de raio-x do aço 304L revestido somente com alumínio e hidrogenado, evidenciando somente alumínio. O difratograma da figura 4.14. mostra que no aço 304L revestido com alumínio, com tratamento térmico posterior e hidrogenado a fase presente é o intermetálico tipo Fe/Al. No difratograma da figura 4.15. do aço 304L revestido com alumínio, com posterior refusão e hidrogenado a fase presente é apenas austenita pois devido ao polimento mecânico houve a retirada do revestimento de alumínio, o que confirma o analisado da figura 4.9. pág. 53 .

A figura 4.16. contém os difratogramas das três amostras analisadas, evidenciando que os picos não são coincidentes, isto é, a que contém Fe/Al não pode ser confundida com a que tem só alumínio ou só austenita e vice-versa.

4.3.4. MEDIDAS DE NANODUREZA

Os gráficos 4.1., 4.2. e 4.3. mostram as nanodurezas do aço 304L revestido, tratamento térmico e refusão posteriores, hidrogenado e não hidrogenado.

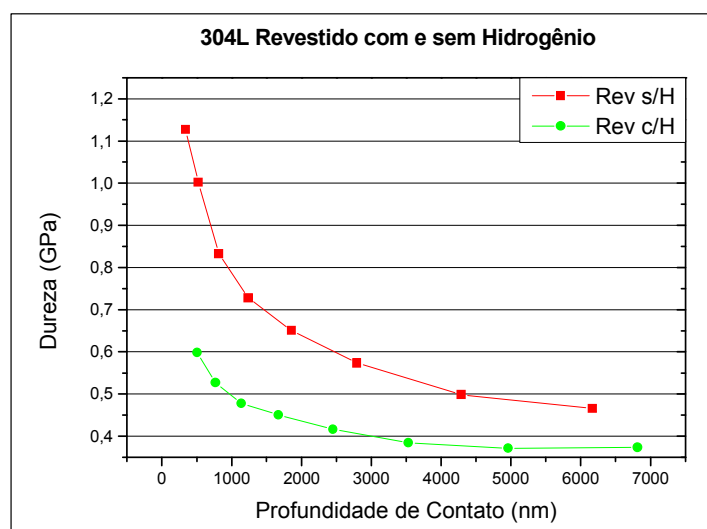


Gráfico 4.1. aço 304L revestido com alumínio, com e sem hidrogênio, evidenciando que a dureza superficial do material depois de hidrogenado é menor que a dureza do material sem hidrogênio.

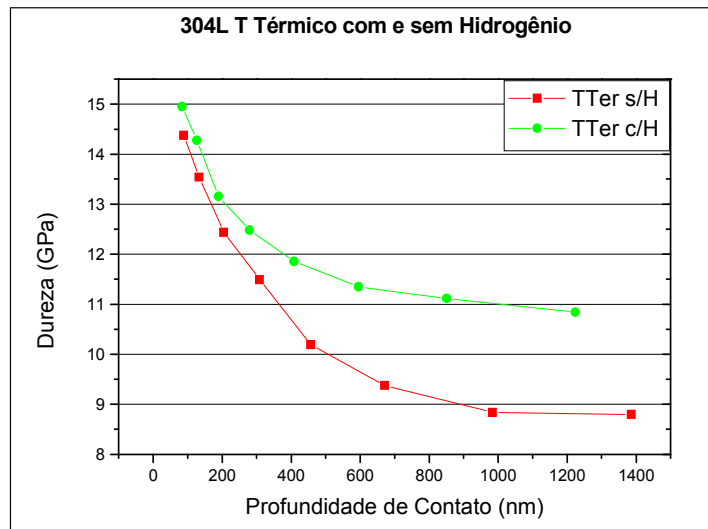


Gráfico 4.2. aço 304L revestido com alumínio, tratamento térmico posterior, com e sem hidrogênio, evidenciando que a dureza superficial do material depois de hidrogenado é maior que a dureza do material sem hidrogênio.

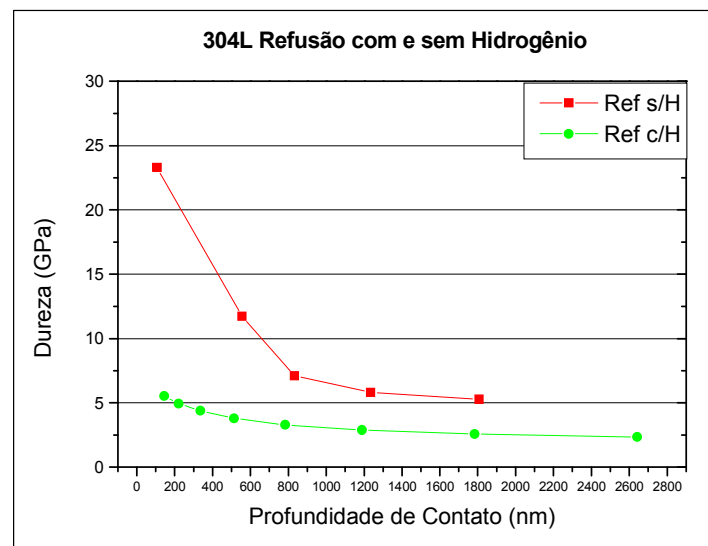


Gráfico 4.3. aço 304L revestido com alumínio, posterior refusão, com e sem hidrogênio.

O gráfico 4.1. do aço 304L somente revestido com alumínio pelo processo de aspensão térmica, mostra que a dureza é maior se comparada com a dureza do mesmo material após a hidrogenação. Isto pode ser explicado de duas maneiras: uma seria o fato da indentação ter sido feita em alumínio puro na amostra hidrogenada e em óxido de alumínio na amostra sem hidrogênio. Por ser o alumínio puro de dureza mais baixa que o óxido de alumínio esta seria uma possibilidade. A outra explicação seria a “hidratação do óxido de alumínio”, o que deixaria a dureza mais baixa após a hidrogenação, pois teríamos também H₂O em vez de apenas óxido de alumínio Al₂O₃, esta possibilidade ficou evidenciada na microscopia de força atômica, figura 4.11. da pag. 53.

O gráfico 4.2. é do aço 304L revestido com alumínio e tratamento térmico posterior mostrando que a dureza antes e depois da hidrogenação praticamente não teve alterações. Isto porque nestas amostras devido ao tratamento térmico posterior há a formação de intermetálicos do tipo FeAl que além de ser uma barreira para a entrada do hidrogênio no substrato não tem afinidade com hidrogênio para se recombinar, e assim não modificando as suas propriedades mecânicas.

No gráfico 4.3. a dureza na amostra antes de ser hidrogenada é mais elevada que na amostra hidrogenada podendo ser que a indentação tenha sido feita num precipitado de carboneto de cromo (possível de formar na faixa de temperatura da refusão [55]), já que é uma amostra de 304L revestido com alumínio e refusão posterior. Com esta refusão o alumínio difundiu dentro do substrato e na camada mais superficial ficou austenita. E na amostra hidrogenada a indentação foi feita numa região em que não atingiu um precipitado e portanto o valor da dureza foi menor.

4.3.5. MÓDULO ELÁSTICO

Os gráficos 4.4., 4.5. e 4.6. mostram os módulos elásticos do aço 304L revestido, tratamento térmico e refusão posteriores, hidrogenado e não hidrogenado.

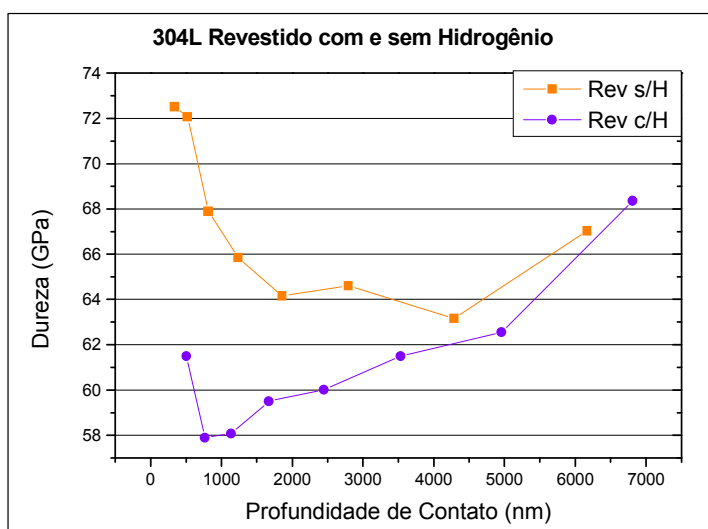


Gráfico 4.4.: aço 304L revestido com alumínio, com e sem hidrogênio, evidenciando que o módulo elástico do material depois de hidrogenado é menor que o módulo elástico do material sem hidrogênio.

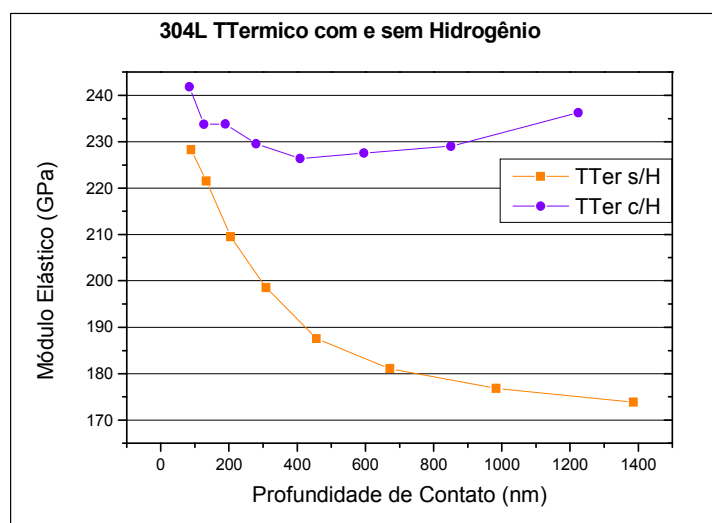


Gráfico 4.5.: aço 304L revestido com alumínio, com tratamento térmico posterior, com e sem hidrogênio, evidenciando que o módulo elástico do material depois de hidrogenado é maior que o módulo elástico do material sem hidrogênio.

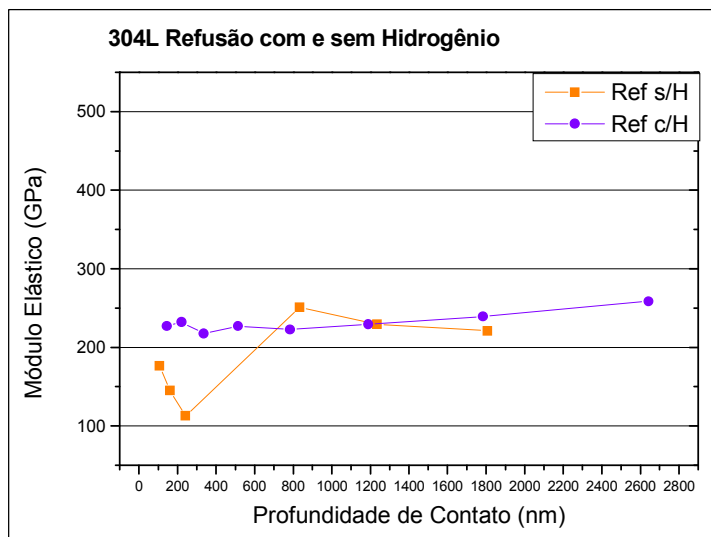


Gráfico 4.6.: aço 304L revestido com alumínio, posterior refusão, com e sem hidrogênio.

Os valores do módulo elástico do gráfico 4.4. indicam uma pequena diminuição na rigidez superficial no aço 304L revestido com alumínio hidrogenado se comparado com amostra do mesmo material sem hidrogênio, o valor do módulo elástico encontrado na literatura para o alumínio é de 69 GPa. Este pequeno aumento na ductilidade superficial pode ser devido a “hidratação do óxido de alumínio” ou a região analisada na amostra hidrogenada pode ser alumínio puro e na amostra sem hidrogênio pode ser óxido de alumínio.

No gráfico 4.5. os valores do módulo elástico são mais elevados, isto se deve ao tratamento térmico que neste caso forma intermetálicos do tipo Fe/Al que aumentam a rigidez do material. Na amostra hidrogenada os valores do módulo elástico são um pouco mais elevados do que na amostra sem hidrogênio, o que pode ser explicado pela entrada de hidrogênio na superfície do material tensionando-o e assim aumentando a sua rigidez.

O gráfico 4.6. mostra que o módulo elástico na amostra sem hidrogênio teve uma flutuação no início. A partir de 800 nm os módulos elásticos de ambas as amostras (com e sem hidrogênio) ficam praticamente iguais e um pouco mais elevados que no aço 304L somente, isto devido à refusão a chama oxiacetilênica.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

- Não foram observadas trincas na superfície de alumínio depositado por aspersão térmica a chama após o ciclo hidrogenação e desgaseificação, concluindo que o revestimento de alumínio aspergido não fragiliza na presença de hidrogênio.

- Não foram nucleadas trincas superficiais retardadas após o ciclo hidrogenação e desgaseificação nas amostras: de aço inoxidável 304L revestido com alumínio e tratamento térmico posterior e 304L revestido com alumínio e refusão posterior.

- Medidas de difratometria de raios-X revelam que o aço 304L revestido com alumínio e refusão posterior apresentaram apenas a fase austenítica, ou seja, não houve transformação de fase martensítica após a hidrogenação e desgaseificação. O aço 304L revestido com alumínio apresentou somente alumínio e o aço 304L revestido com alumínio e tratamento térmico posterior apresentou intermetálicos do tipo Fe/Al.

- Para o aço 304L revestido com alumínio a medida de nanodureza após a hidrogenação é menor.

- Na amostra do aço 304L revestido com alumínio e tratamento térmico posterior não houve mudança significativa na medida de nanodureza antes e depois da hidrogenação.

- Todas as amostras têm um leve aumento na dureza mais próximo da superfície devido ao polimento mecânico.

- Os valores do módulo elástico indicam uma pequena diminuição na rigidez superficial no aço 304L revestido com alumínio após hidrogenação e degaseificação.

- Para o aço 304L revestido com alumínio e tratamento térmico posterior os valores do módulo elástico são mais elevados.

- Na amostra do aço 304L revestido com alumínio e refusão posterior a chama contém muito picos de austenita entremeados por picos de intermetálicos do tipo Fe/Al.

- A partir de 800 nm os módulos elásticos de ambas as amostras (com e sem hidrogênio) do aço 304L revestido com Al e refusão posterior ficam praticamente iguais e um pouco mais elevados do que somente ao do aço 304L.

CAPÍTULO 6

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Refusão automatizada para uma superfície mais homogênea, evitando assim os picos de austenita entremeados de picos de FeAl.
- Tempos maiores de hidrogenação, pois neste trabalho foi utilizado um tempo de 4 horas, o que não apresentou trincas superficiais retardadas. Porém se fosse 12 horas o tempo de hidrogenação, não podemos afirmar se haveria a nucleação de trincas superficiais retardadas .
- Hidrogenação a quente já que muitos equipamentos confeccionados de aço inoxidável austenítico são expostos a altas temperaturas, como caldeiras por exemplo.

CAPÍTULO 7

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Berthier, T.; “ O Efeito do Hidrogênio nas Propriedades Mecânicas de Juntas Soldadas de Aços Inoxidáveis Austeníticos e Superausteníticos”, Dissertação De Mestrado PIPE / UFPR – Pr (2003).
- [2]. Berthier, T.; Kuromoto, N. K.; Paredes, R. S. C.; “*Analysis of Superficial Cracks Nucleation in Austenitic and Superaustenitic Stainless Steel Welds Embritling By Hydrogen*”, Cd Do Xv Cbecimat, Natal, Novembro (2002).
- [3]. Paredes, R. C.; “*Metalurgia e Soldabilidade de Aços Inoxidáveis*”, Curso Ministrado ao Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia-Pipe- Agosto (1999).
- [4]. Usui, M.; Asano, S.; “*Effect of Hydrogen on Internal Friction and Young’s Modulus of Fe-Cr-Mn Austenitic Stainless Steel*”, Scripta Materialia Vol. 34 (11) Pp 1691-1696 (1996).
- [5]. Carter, T. S.; Cornish, L. A.; “*Hydrogen in Metals*”, Engineering Failure Analysis, Vol. 8 Pp 113-121 (2001).
- [6]. Bugaev, V. N.; Gavriljuk, V. G.; Petrov, Y. U. N.; And Tarasenko, A V.; “*Mechanism of Hydrogen- Induced Phase Transformations in Metals and Alloys*”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 22, Nº 2/3, Pp 213-218 (1997).
- [7]. Gavriljuk, V. G.; Tarasenko, A V.; And Tereshchenko, A S.; “*Phase Transformations and Relaxation Phenomena Induced by Hydrogen Stainless Steels*”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 22, Nº 2/3, Pp 269-277 (1997).
- [8]. Yang, Q.; Luo, J. L.; “*Martensite Transformation Surface Cracking Of Hydrogen Charged And Outgassed Type 304 Stainless Steel*”, Materials Science And Engineering A 288 Pp 75-83 (2000).
- [9]. Hardie, D.; Butler, J. J. F.; “*Effect of Hydrogen Charging on Fracture Behaviour of 304l Stainless Steel*”, Materials Science And Technology, Vol. 6 Pp 441-446 (1990).

- [10]. Tyson, W. R.; “*Effects of Hydrogen on Austenitic Steels*”, Report Erp/Pmrl Pp 77-1 (15), 30, Dec (1977).
- [11]. Holzworth, M. L.; “*Hydrogen Embrittlement of Type 304l Stainless Steel*”, Corrosion – Nace, Vol. 25 (3), Pp 107-115 (Mar/1969).
- [12]. Paredes, R. S. C., Berthier, T. C., Kuromoto, N. K., “Fragilização por Hidrogênio em Juntas Soldadas de Aços Inoxidáveis Superausteníticos”, Revista ABS, Mar (2004).
- [13]. Capra, A. R.; “Desenvolvimento de Intermetálicos Fe/Al através de Aspersão Térmica e Tratamento Posterior”, Dissertação de Mestrado PGMEC/UFPR – PR (2005).
- [14]. Sampson, E. R.; “Thermal Spray Coatings for Corrosion Protection: An Overview”, Coatings & Linings, Vol. 36, N. 12, P. 27-29. 1997.
- [15]. Dorfman, M. R.; “Thermal Spray”. Advanced Materials & Processes, Vol. 160, N. 10, P. 66-68. 2002.
- [16]. Paredes, R. S. C.; “Estudo de Revestimentos de Alumínio Depositados por Três Processo de Aspersão Térmica para a Proteção do Aço Contra a Corrosão Marinha”. Tese de Doutorado, UFSC – SC (1998).
- [17]. Paredes, R. S. C.; Rodriguez, R. M. P. H.; Correa, S.; Capra, A.; “Obtenção de Intermetálicos FeAl através de Aspersão Térmica com Alumínio e Posterior Tratamento de Refusão”, Coteq (2005).
- [18]. Birnbaum, H. K., Buckley, C., Zeides, F., Sirois, E., Rozenak, P., Spooner, S., Lin, J. S., J. Alloys Compd. 253-254 (1997) 260.
- [19]. Louthan, M. R., Dexter, A. H., Metall. Trans. 6A (1975) 1955.
- [20]. Scamans, G. M., J. Mat. Sci. 13 (1978) 27.
- [21]. Christodoulou, L., Flower, H. M., in: Bernstein, I. M., Thompson, A. W., (Eds.), “Proceeding of the International Conference on Hydrogen Effects in Metals”, AIME, New York, 1980. P. 493.
- [22]. Christodoulou, L., Flower, H. M., Acta Metall. 28 (9) (1980) 481.
- [23]. Smithells, C. J., Metals Reference Book, vol. II, fourth ed., Butter-worths, 1967, p. 606.
- [24]. Van Horn, K. R., Aluminum, vol. I, ASM, 1967, p. 27.

- [25]. Rozenak, P., Sirois, E., Ladna, B., Birnbaum, H. K., Spooner, S., J. Alloys Compd. 387 (2005) 201.
- [26]. Rozenak, P., "Defects Producing Formation of Micro-cracks in Aluminum During Electrochemical Charging with Hydrogen", J. Alloys Compd. 400 (2005) 106-111.
- [27]. Brooks, J. A.; Thompson, A W.; "*Microstructural Development and Solidification Cracking Susceptibility of Austenitic Stainless Steel Welds*", International Materials Reviews, Vol. 36 Pp 16-44 (1991).
- [28]. Lупpo, M. I.; Hazarabedian, A.; Ovejero-Garcia, J.; "*Effects of Delta Ferrite on Hydrogen Embrittlement of Austenitic Stainless Steel Welds*", Corrosion Science Vol. 41 Pp 87-103 (1999).
- [29]. Brown, A I.; Et Al; "*Raw Materials*" In: Scneider Jr, S. I. (Ed) "Engineered Materials Handbook: Ceramic and Glasses", Asm Intrenational, 1887, Vol 4, Pp 43-51.
- [30]. Miranda, P. E. V.; "*Efeitos Mecânico-Metalúrgico do Hidrogênio no Aço Inoxidável Austenítico*", Tese de Doutorado Coppe/ Ufrj- Rj (1987).
- [31]. Asm Handbook; "Alloy Phase Diagrams", Vol3 Pp 11.
- [32]. Silva, P. S. C. P.; Curso Sobre "*Comportamento Mecânico e Fratura de Componentes e Estruturas Metálicas*", 1999 Ufpr Pp 171-173.
- [33]. Kuromoto, N. K.; "*Contribuição dos Efeitos do Hidrogênio na Vida em Fadiga de Juntas Soldadas de Aço Inoxidável Austenítico Tipo Abnt 304I/308I*", Tese de Doutorado Coppe/ Ufrj- Rj (1991).
- [34]. Kuromoto, N. K.; Fiusa. D. L.; Cantão, M. P.; Lepiensi, C. M.; "*Nanoscratching Characterization of Austenitic Stainless Steel Modified by Cathodic Hydrogenation*", Materials Science and Engineering A 269 Pp 83-89 (1999).
- [35]. Cantwell, J. E.; "High – Temperature Hydrogen Attack", Caltex Services Corp., Dallas, Tx.
- [36]. Cullity, B. D.; "*Elements of X-Ray Diffraction*", Second Edition (1977), Pp 512.

- [37]. Hermida, J. D.; Roviglione, A.; “*Stacking Fault Energy Decrease in Austenitic Stainless Steels Induced by Hydrogen Pairs Formation*”, Scripta Materialia, Vol.39, N°8, Pp 1145-1149 (1998).
- [38]. Pan, C.; Su, Y. J.; Chu, W. Y.; Li, Z. B.; Liang, D. T.; Qiao, L. J.; “*Hydrogen Embrittlement of Weld Metal of Austenitic Stainless Steels*”, Corrosion Science Vol. 44, Pp 1983-1993 (2002).
- [39]. Briant, C. L.; “*Hydrogen Assisted Cracking of Type 304 Stainless Steel*”, Metallurgical Transactions, Vol. 10a, Pp 181-189 (1979).
- [40]. Miranda, P. E. V.; “*Fenomenologia da Fratura Retardada e das Transformações de Fase na Austenita Hidrogenada*”, Anais do VI Cbecimat, Pp 62-67, Puc- Rio Dezembro (1984).
- [41]. Huang, J. H.; And Altstetter, C. J.; “*Interbal Hydrogen Induced Subcritical Crack Growth in Austenitic Stainless Steels*”, Metallurgical Transactions A, Vol.22 Pp 2605-2618 November (1991).
- [42]. Delafosse, D.; Magnin, T.; “*Hydrogen Induced Plasticity in Stress Corrosion Cracking of Engineering Systems*”, Engineering Fracture Mechanics 68 Pp 697-729 (2001).
- [43]. Haninen, H.; and Hakkarainen, T.; “*On the Effects of Martensite in Hydrogen Embrittlement of a Cathodically Charged Aisi Type 304 Austenitic Stainless Steel*”, Corrosion - Nace, Vol. 36 (1), Pp 47-51 (Jan/1980).
- [44]. Perns, T. P.; Altstetter, C. J.; “*Hydrogen Effects in Austenitic Stainless Steels*”, Material Science and Engineering A 129 Pp 99-107 (1990).
- [45]. Miranda, P. E. V.; Saavedra, A.; and Pascual, R.; “*Metallographic Characterization of Hydrogen-Induced Surface Phenomena in an Austenitic Stainless Steel*”, Microstructural Science Vol.13 Pp 349-359 (1986).
- [46]. Tyson, W.; “*Embrittlement of Types 316l and 347 Weld Overlay by Post-Weld Heat Treatment and Hydrogen*”, Met. Trans., Vol. 15a, Pp 1475-1484 (Jul/1984).
- [47]. Lost, A.; and Vogt, J. B.; “*Hardness Variation in a Cathodic Hydrogen-Charged*”, Scripta Materialia, Vol. 37, N°10, Pp 1499-1504 (1997).

- [48]. Abraham, D. P. and Altstetter C. J.; “*The Effect of Hydrogen on the Yield and Flow Stress of and Austenitic Stainless Steel*”, Metallurgical and Materials Transactions A (26), Pp 2849-2858 (November/1995).
- [49]. Ferreira, P. J.; Robertson, I. M.; Birnbaum, H. K.; “*Hydrogen Effects on the Interaction between Dislocations*”, Acta Mater. Vol. 46 (5) Pp 1749-1757 (1998).
- [50]. Howard, G. N.; “*Treatise on Materials Science and Technology*”, Embrittlement of Engineering Alloys, Vol25, Pp 277.
- [51]. Souza, J. F. P., “*Propriedades Mecânicas de Aços Inoxidáveis Austeníticos Nitretados Submetidos à Hidrogenação Catódica*”, Dissertação de Mestrado, UFPR (2006).
- [52]. Odo, G. Y.; “*Fundamentos de Nanoindentação e Aplicações em Vidros com Superfícies Modificadas por Migrações Iônicas*”, Tese de Doutorado, Pós Graduação em Física (2001) UFPR.
- [53]. Meruvia, M. S.; “*Intercalação Eletroquímica de Cátions Hidratados Derivados de Aminas em $2h-Nb_2$ Acompanhada in situ por Difratomia de Raios-X*”, Tese De Mestrado, Pós-Graduação em Física, UFPR (2000).
- [54]. “*Microscopia de Força Atômica*”, Ementa do Curso de Física Introdutória, Microscopia, Puc-Rio (99/2001).
- [55]. Padilha A. F. e Guedes L. C., “*Aços Inoxidáveis Austeníticos – Microestrutura e Propriedades*”, (1994).