



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

IVNA NAZLÉ CAVALCANTE SARQUIS

ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇOS *MARAGING* 300

FORTALEZA
2018

IVNA NAZLÉ CAVALCANTE SARQUIS

ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇOS *MARAGING* 300

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S245e Sarquis, Ivna Nazlé Cavalcante.
Estudo da Fragilização por Hidrogênio em Aços Maraging 300 / Ivna Nazlé Cavalcante Sarquis. - 2018.
52f.: il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de
Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva.

1. Aços Maraging. 2. Fragilização por hidrogênio. 3. Ensaio baixa taxa de deformação (BTD). I.
Título.

CDD 669

IVNA NAZLÉ CAVALCANTE SARQUIS

ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇOS *MARAGING* 300

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Jorge Luiz Cardoso
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Ms. Mauro Andrés Cerra Flórez
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, irmã e avós.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que sempre guiou meu caminho e é apoio em todos os momentos difíceis.

À minha mãe, Sueli Cavalcante, que é meu exemplo de ser humano e me ensina todo dia sobre amor, resiliência e altruísmo.

Ao meu pai, José Sarquis, por todo amor e torcida para a realização dos meus sonhos.

À minha irmã, Ingrid Sarquis, por ser meu exemplo de força, sabedoria e união.

À Claudia, que esteve sempre ao meu lado, cuidando de mim e alegrando meus dias.

Aos meus avós maternos e paternos, que estão de longe olhando por mim e indicando o caminho certo a seguir nessa jornada.

Ao Professor, Coordenador e Orientador Dr. Marcelo José, por todo ensinamento, conselho e paciência, fazendo o que estivesse ao seu alcance para que minha formação em Engenharia Metalúrgica se concretizasse.

Ao Prof. Dr. Jorge Luiz, por toda a ajuda ao longo deste trabalho, mostrando-se sempre solícito e paciente.

Ao CNPQ, por ter financiado durante um ano e seis meses meus estudos no Canadá, engrandecendo minha vida profissional e pessoal.

À Laurentian University, por ter me acolhido e contribuído para meu crescimento como Engenheira Metalurgista durante o período que morei em Sudbury, ON.

À VALE, pela oportunidade de estagiar como Co-op Student na refinaria de níquel de Copper Cliff, em Sudbury, Ontário.

À Companhia Siderúrgica do Pecém (CSP) e Aço Cearense, empresas que contribuíram para minha formação profissional ainda na graduação por meio do programa de estágio.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM), por todo aprendizado proporcionado durante o tempo que fiz parte da equipe, pelo espaço, equipamentos e materiais para realização do trabalho.

Ao Laboratório de Ensaios Mecânicos da Universidade Federal Fluminense (UFF), por ter concedido o espaço para a utilização dos equipamentos e realização dos testes para elaboração do trabalho.

“Dificuldades preparam pessoas comuns para destinos extraordinários.” (C. S. Lewis)

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo analisar o efeito da fragilização por hidrogênio sobre aços *Maraging* 18% Ni da classe 300 solubilizados e envelhecidos através de ensaios de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) ao ar e com carregamento de hidrogênio. As amostras foram solubilizadas a 840 °C, 950 °C, 1050 °C e 1150 °C por 1 hora, seguido por um processo de envelhecimento em diferentes temperaturas: 480 °C por 3 horas e 560 °C por 1 hora. Para avaliar os efeitos da fragilização por hidrogênio nas propriedades mecânicas do aço *maraging* 18% Ni da classe 300, foram realizados ensaios de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) ao ar e em solução de 3,5% NaCl com carregamento de hidrogênio. Uma taxa de deformação de $1,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ foi aplicada para os ensaios BTD ao ar e $1,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para os ensaios em solução com carregamento de hidrogênio. Após a realização dos testes, curvas de tensão-deformação puderam ser adquiridas e analisadas. Diante da análise de fractografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi possível observar alterações nas características das fraturas apresentadas, na qual a presença de *dimples* indicou a ocorrência de fraturas dúcteis nas amostras ensaiadas ao ar. Em contrapartida, regiões de clivagem e quise-clivagem, além de trincas propagando-se ao longo dos contornos de grão, revelaram um comportamento de fratura frágil nas amostras submetidas aos ensaios BTD com carregamento de hidrogênio. Os resultados mostraram a redução da ductilidade e um menor limite de resistência para as amostras sob polarização catódica na solução de 3,5% NaCl. Amostras submetidas à maior temperatura de solubilização (1150°C) obtiveram maior fragilização por hidrogênio, fraturando em torno de 500 MPa a uma temperatura de envelhecimento de 480°C/3h. Amostras de aço envelhecido a 560°C/1h apresentaram maior resistência mecânica do que aquelas envelhecidas a 480°C/3h.

Palavras-chave: Aços *Maraging*. Fragilização por hidrogênio. Ensaio baixa taxa de deformação (BTD).

ABSTRACT

This work assessed the effects of hydrogen embrittlement in 18% Ni maraging grade 300 steel in the annealed and aged conditions. Samples were annealed at 840 °C, 950 °C, 1050 °C and 1150 °C for 1 hour, followed by aging at different temperatures: 480 °C for 3 hours and 560 °C for 1 hour. To assess the effects of hydrogen ingress on the mechanical properties of 18% Ni maraging grade 300 steel, slow strain rate tests (SSRT) were performed. The tests were carried out in air and with hydrogen loading. A strain rate of $1.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ was applied for the SSRT in air and $1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ for the tests in solution with hydrogen charging. In regards of the tensile tests performed, stress-strain curves could be acquired and analyzed. Changes in fractographic features from ductile dimples to quasi-cleavage and microvoid modes were observed when comparing samples without (air tested) and with hydrogen ingress. The results showed the reduction of ductility and a lower resistance limit for the samples under cathodic polarization in the 3,5% NaCl solution. Samples submitted to the highest annealing temperature (1150°C) obtained greater hydrogen embrittlement, fracturing around 500 MPa at an aging temperature of 480°C / 3h. Maraging steel samples aged at 560°C / 1h showed more mechanical resistance than those aged at 480°C / 3h.

Keywords: Maraging steels. Hydrogen Embrittlement (HE). Slow Strain Rate Testing (SSRT).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura típica da martensita em ripas (a) de modo esquemático e (b) após solubilização por 3,6s a 1088K em um aço <i>Maraging</i> 18%Ni	23
Figura 2 -	Possíveis sítios de localização de hidrogênio na estrutura cristalina de materiais metálicos, (a) interstícios, (b) adsorvido (sítios) na superfície e (c) subcamada, (d) nos contornos de grão, (e) nas discordâncias e (f) nas vacâncias	26
Figura 3 -	Interstícios octaédricos (a) cúbicos de face centrada e (b) cúbico de corpo centrado	27
Figura 4 -	Fractografia ilustrando trincas induzidas por hidrogênio ao longo de contornos de grão e/ou contornos da martensita em ripas, utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
Figura 5 -	Máquina de tração para os ensaios BTB e acessórios	33
Figura 6 -	Peça como recebida para pesquisa.....	34
Figura 7 -	Procedimentos adotados para a pesquisa	35
Figura 8 -	Dimensões dos corpos de provas para ensaios de BTB	35
Figura 9 -	Máquina de tração utilizada para os ensaios BTB	37
Figura 10 -	Célula eletroquímica usada nos ensaios de BTB em solução carregada com hidrogênio: a) a célula montada no equipamento de BTB e b) distribuição de cada eletrodo dentro da célula	38
Figura 11 -	Perfil de fratura de duas amostras do aço <i>Maraging</i> solubilizadas a 840 °C/1h e envelhecidas a 480 °C/3h em ensaio BTB a) com carregamento de hidrogênio e b) ao ar	40
Figura 12 -	Fractografia de MEV de uma amostra de aço <i>Maraging</i> solubilizada a 840 °C/1h e envelhecida a 480 °C/3h após ensaio BTB (a) ao ar (5000x) e (b) sob carregamento de hidrogênio	41
Figura 13 -	Fractografia de MEV de uma amostra de aço <i>Maraging</i> solubilizada a 1150 °C/1h e envelhecida a 480 °C/3h após ensaio BTB (a) ao ar (500X) e (b) sob carregamento de hidrogênio	42
Figura 14 -	Perfil de fratura de duas amostras do aço <i>Maraging</i> solubilizadas a 840 °C/1h e envelhecidas a 560 °C/1h em ensaio BTB a) com carregamento de hidrogênio e b) ao ar	44

Figura 15 - Fratografia de MEV de uma amostra de aço <i>Maraging</i> solubilizada a 840 °C/1h e envelhecida a 560 °C/1h após ensaio BTB (a) ao ar e (b) sob carregamento de hidrogênio	45
Figura 16 - Fratografia de MEV de uma amostra de aço <i>Maraging</i> solubilizada a 1150 °C/1h e envelhecida a 560 °C/1h após ensaio BTB (a) ao ar e (b) sob carregamento de hidrogênio	46

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Efeito do cobalto e do molibdênio nos aços <i>Maraging</i> . Amostra solubilizada a 871°C durante 1 hora e envelhecida nas temperaturas 427°C e 482°C durante 3 e 10 horas	19
Gráfico 2 - Diagrama de fases equivalente ao sistema Fe-Ni (a) metaestável e (b) equilíbrio	21
Gráfico 3 - Curvas de tensão x deformação para os ensaios BTB para amostras do aço <i>Maraging</i> 300 em diferentes solubilizações e envelhecidas a 480 °C/3h	39
Gráfico 4 - Curvas de tensão x deformação para os ensaios BTB para amostras do aço <i>Maraging</i> 300 em diferentes solubilizações e envelhecidas a 560 °C/1h	43
Gráfico 5 - Curvas de tensão x deformação para os ensaios BTB com carregamento de hidrogênio para amostras do aço <i>Maraging</i> 300 em diferentes solubilizações e envelhecidas a 480 °C/3h	47
Gráfico 6 - Curvas de tensão x deformação para os ensaios BTB com carregamento de hidrogênio para amostras do aço <i>Maraging</i> 300 em diferentes solubilizações e envelhecidas a 560 °C/1h	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composição química limite dos aços <i>maraging</i> 18% Ni 200, 250, 300 e 350	20
Tabela 2 -	Propriedades mecânicas dos aços <i>maraging</i> 18Ni das classes 200, 250, 300 e 350, sob condições de solubilização e solubilização com posterior envelhecimento	24
Tabela 3 -	Composição em massa (%) do material de aço Maraging 300 utilizado para pesquisa	34
Tabela 4 -	Condições de tratamento térmico para os corpos de prova.....	36

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivos Específicos	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Aços <i>Maraging</i>	18
3.2	Formação da Martensita	21
3.3	Tratamento Térmico	23
3.4	Fragilização por Hidrogênio	25
3.5	Ensaio Baixa Taxa de Deformação	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	Materiais	34
4.2	Métodos	35
4.2.1	<i>Confecção dos Corpos de Prova</i>	35
4.2.2	<i>Tratamento Térmico de Solubilização e Envelhecimento</i>	36
4.2.3	<i>Ensaio Baixa Taxa de Deformação (BTD) ao ar e com carregamento de hidrogênio</i>	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
6	CONCLUSÃO	49
	REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

Muitos países estão empreendendo esforços para o desenvolvimento de um sistema de suprimento e consumo de energia baseada em hidrogênio, capaz de atender as necessidades das modernas sociedades industrializadas (KOYAMA *et al.*, 2017).

Diante desse cenário, torna-se fundamental e de grande importância tecnológica o desenvolvimento de aços resistentes a hidrogênio, visando a mais alta eficiência de infraestruturas para geração, armazenamento e processamento de energia baseada na utilização desse gás.

O hidrogênio, dependendo da microestrutura do aço, que está susceptível a presença de defeitos ou tensões, gera defeitos internos que podem ser responsáveis por falhas catastróficas. A acumulação de hidrogênio em sítios específicos da microestrutura, denominados *traps*, e posterior recombinação com formação de moléculas de H₂, provocam efeitos prejudiciais nas propriedades mecânica e metalúrgica dos materiais, resultando na perda de ductilidade e/ou formação de cavidades internas ou bolhas na superfície, podendo levar ao trincamento (MARTINEZ, 2017).

De forma a avaliar a susceptibilidade à fragilização dos materiais, o ensaio de fragilização por hidrogênio torna-se um recurso importante na seleção de materiais para o uso em ambientes com presença de H₂S, por exemplo. Parâmetros como permeabilidade, solubilidade e difusividade do hidrogênio exercem grande influência da microestrutura do aço.

Estruturas CFC (Cúbica de Face Centrada) possuem interstícios maiores do que as estruturas CCC (Cúbica de Corpo Centrado), logo, a austenita (CFC) é capaz de dissolver mais facilmente o hidrogênio do que a ferrita (CCC). Neste caso, o coeficiente de solubilidade do hidrogênio na austenita é maior do que na ferrita, enquanto que o coeficiente de difusão do hidrogênio é maior na ferrita do que na austenita. (ROSADO, 2011) A microestrutura martensítica apresenta maior solubilidade e menor difusibilidade quando comparada com outras microestruturas, pois possui alta densidade de discordâncias que atuam como aprisionadores de hidrogênio. Além disso, a martensita em ripas possui uma grande área de contorno de grão que resulta em um grande número de sítios aprisionadores (PARVATHAVARTHINI *et al.*, 2001).

Como alguns aços *Maraging* possuem sua martensita na forma de ripas, tornam-se de maior interesse econômico por conceder valores mais altos de dureza e tenacidade ao material após o processo de envelhecimento (SCHMITT, 2014). Sendo assim, seu estudo mais

aprofundado e suas interações com o hidrogênio torna-se de grande utilidade para futuras aplicações.

A busca por um material, ainda durante a Guerra Mundial, que pudesse associar em suas propriedades ambas características de reduzido peso e elevada resistência mecânica levou ao desenvolvimento dos aços *Maraging* (LOPES, 2007). Sendo ligas que apresentam como principais elementos Ni, Co, Mo e Ti, esses aços são conhecidos como materiais de ultra alta resistência e vasta aplicação na engenharia, principalmente no setor aeroespacial e em aplicações militares devido sua elevada resistência mecânica, aliada a uma excelente tenacidade (REIS *et al.*, 2014).

Essas propriedades podem apresentar melhores comportamentos quando submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento que, devido aos elementos de liga, possibilita a precipitação de partículas, elevando o limite de escoamento e a resistência mecânica do material. Durante o tratamento térmico de envelhecimento há a formação e precipitação de compostos intermetálicos na matriz martensítica tais como; $\text{Ni}_3(\text{Mo,Ti})$, Ni_3Ti e Fe_2Mo (VIJAY *et al.*, 1990).

Diante deste cenário, surge o seguinte questionamento: Como se comporta o aço *Maraging 300* solubilizado e envelhecido após submetê-lo a ambientes com a presença de hidrogênio?

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Analisar o efeito da fragilização por hidrogênio sobre aços *Maraging* 18%Ni da classe 300 solubilizados e envelhecidos através de ensaios de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) ao ar e com carregamento de hidrogênio.

2.2 Objetivos Específicos

Analisar o efeito da fragilização por hidrogênio nas propriedades mecânicas das amostras de aço *Maraging* solubilizadas a 840°C/1h, 950°C/1h, 1050°C/1h e 1150°C/1h, e com temperaturas de envelhecimento de 480°C/3h e 560°C/1h.

Analisar microscopicamente a superfície fraturada dos materiais submetidos a ensaio sob tração, identificando o tipo e as principais características da fratura apresentada.

Analisar a influência da temperatura de solubilização nas propriedades mecânicas do material durante ensaio BTD com carregamento de hidrogênio.

Analisar a influência da temperatura de envelhecimento nas propriedades mecânicas do material durante ensaio BTD com carregamento de hidrogênio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção discute o desenvolvimento e aplicações dos aços *Maraging*, assim como a metalurgia física, as propriedades mecânicas e o efeito dos principais elementos de liga na microestrutura e propriedades desses aços. Além disso, apresenta os mecanismos e fenômenos que envolvem o processo de fragilização por hidrogênio, como a entrada do elemento na estrutura do aço, as mudanças que ocorrem no seu interior e quais os efeitos gerados nas propriedades do aço.

3.1 Aços *Maraging*

A classe de aços *Maraging* foi desenvolvida no final dos anos 50, visando a utilização de materiais de maior resistência mecânica e tenacidade (LOPES, 2007). Esta denominação é devido ao mecanismo de endurecimento que consiste em uma transformação martensítica (“mar”) seguida de envelhecimento (“aging”).

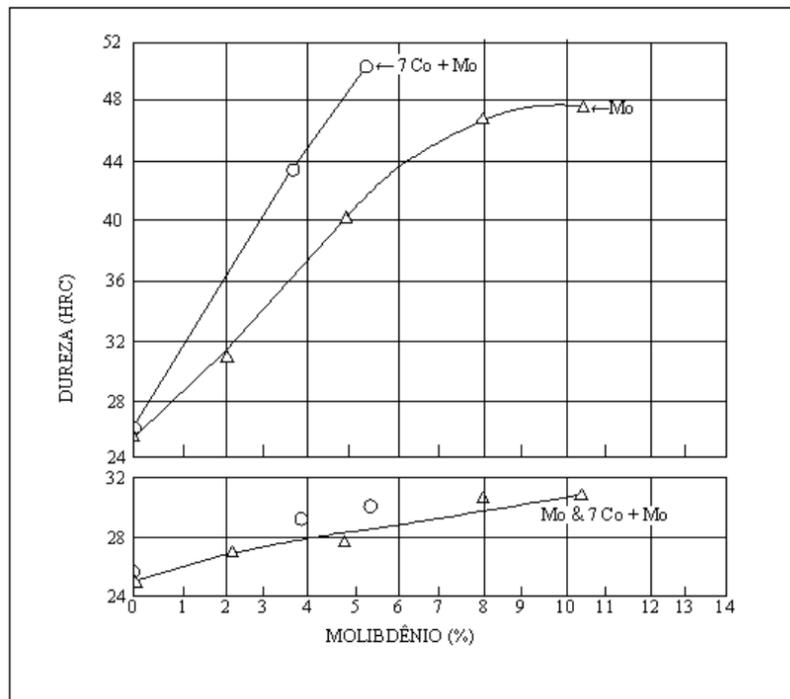
Os aços *Maraging* compreendem então uma classe de aços especiais de alta resistência, diferenciando-se dos aços convencionais devido ao processo de endurecimento ocorrer por uma reação metalúrgica que não envolve o carbono, e sim a precipitação de compostos intermetálicos à temperatura em torno de 480°C. A ausência do carbono confere uma significativa melhora na temperabilidade, formabilidade, e uma combinação de resistência e tenacidade (SHA; GUO, 2009).

O processo de desenvolvimento desses aços, realizado por Clarence George Bieber, foi inicialmente caracterizado por ligas contendo 20% e 25% de Ni, apresentando matriz martensítica Fe-Ni. Outros elementos de liga faziam parte da composição do material, como titânio (Ti), alumínio (Al) e nióbio (Nb). O endurecimento da liga tornava-se possível após um processo de tratamento térmico por envelhecimento, e a temperatura da transformação da austenita era feita diante do controle e ajuste do teor de Ni. Com esta composição, a liga formada apresentou fragilidade após envelhecimento e baixa razão entre a tenacidade à fratura e limite de resistência, fazendo-se necessário novas substituições e variações nos teores dos elementos dessa classe de aços (SCHMITT, 2014).

Já na década de 60, Decker *et al.* desenvolveram um novo aço no qual o emprego de ambos os elementos Cobalto e Molibdênio propiciou um aumento significativo na resistência do material, além de obter bons resultados no endurecimento por envelhecimento. As melhores propriedades mecânicas foram obtidas com estes elementos Co-Mo, com os teores

de cobalto variando de 7 a 9% e molibdênio variando de 3,2 a 5% (DECKER et al, 1979). O Gráfico 1 a seguir apresenta o aumento considerável da dureza do aço *Maraging* devido ao aumento do teor de molibdênio e à adição de cobalto.

Gráfico 1 – Efeito do cobalto e do molibdênio nos aços *Maraging*. Amostra solubilizada a 871°C durante 1 hora e envelhecida nas temperaturas 427°C e 482°C durante 3 e 10 horas



Fonte: Adaptado (LOPES, 2007)

Diante da boa resposta a esta nova combinação, foi desenvolvida uma série de aços *Maraging* da classe 18% Ni, conhecidos comercialmente como 18% Ni (200), 18% Ni (250) e 18% Ni (300), onde os números entre parênteses referem-se ao limite de resistência em ksi (MAGNÉE et al, 1974). Estes valores de limite de escoamento correspondem a 1300, 1700 e 2000 MPa no sistema internacional (SI).

Segundo Sha e Guo (2009), os aços *Maraging* atuais apresentam um número grande de elementos de liga tais como Ni, Co, Mo e Ti, assim a microestrutura martensítica formada durante o tratamento térmico de solubilização é rica em Ni (~18%) e Co (~9%). A Tabela 1 a seguir contém a composição química limite dos aços *Maraging* %18Ni para as classes 200, 250, 300 e 350.

Tabela 1 - Composição química limite dos aços *maraging* 18% Ni 200, 250, 300 e 350

Tipo	Elementos (%)					
	Ni	Co	Mo	Al	Ti	Fe
200	17,0 – 19,0	8,0 – 9,0	3,0 – 3,5	0,05 – 0,15	0,15 – 0,25	Bal.
250	17,0 – 19,0	7,0 – 8,5	4,6 – 5,2	0,05 – 0,15	0,3 – 0,5	Bal.
300	17,0 – 19,0	8,5 – 9,5	4,6 – 5,2	0,05 – 0,15	0,5 – 0,8	Bal.
350	17,5 – 18,5	12,0 – 12,5	3,8 – 4,6	0,10 – 0,15	1,4 – 1,7	Bal.

Fonte: MAGNÉE et al, 1974

O carbono é considerado uma impureza nestes aços e é mantido a baixos teores a fim de minimizar a formação de carboneto de titânio (TiC), que pode eventualmente afetar a resistência, a ductilidade e tenacidade (MAGNÉE *et al*, 1974).

Segundo Padial (1994), a ausência de carbono e a ocorrência de precipitação intermetálica contribuem diretamente para o endurecimento desejado. A martensita dos aços *Maraging* de baixo carbono formada após a solubilização é relativamente mole, em torno de 30-35 Rc, fazendo com que a temperabilidade dessa liga não seja um problema. Durante o endurecimento por envelhecimento apenas pequenas alterações dimensionais ocorrem. Diante disso, formas complexas deste aço podem ser usinadas na condição solubilizada, portanto mole, e posteriormente envelhecida, sofrendo deformações mínimas.

Os aços *maraging* se destacam em relação aos outros aços por proporcionarem uma significativa tenacidade, que será maior quando os níveis de resistências são similares tanto para propagação de trincas por carga estática como para solicitações de impacto, proporcionando também um alto limite de escoamento (GUIZA *et al.*, 2017). Estas características permitem que os aços *maraging* sejam uma excelente escolha para aplicações estruturais com elevadas cargas, ou mesmo para peças que necessitem de uma alta qualidade e uma boa relação resistência/peso (DECKER *et al.*, 1979).

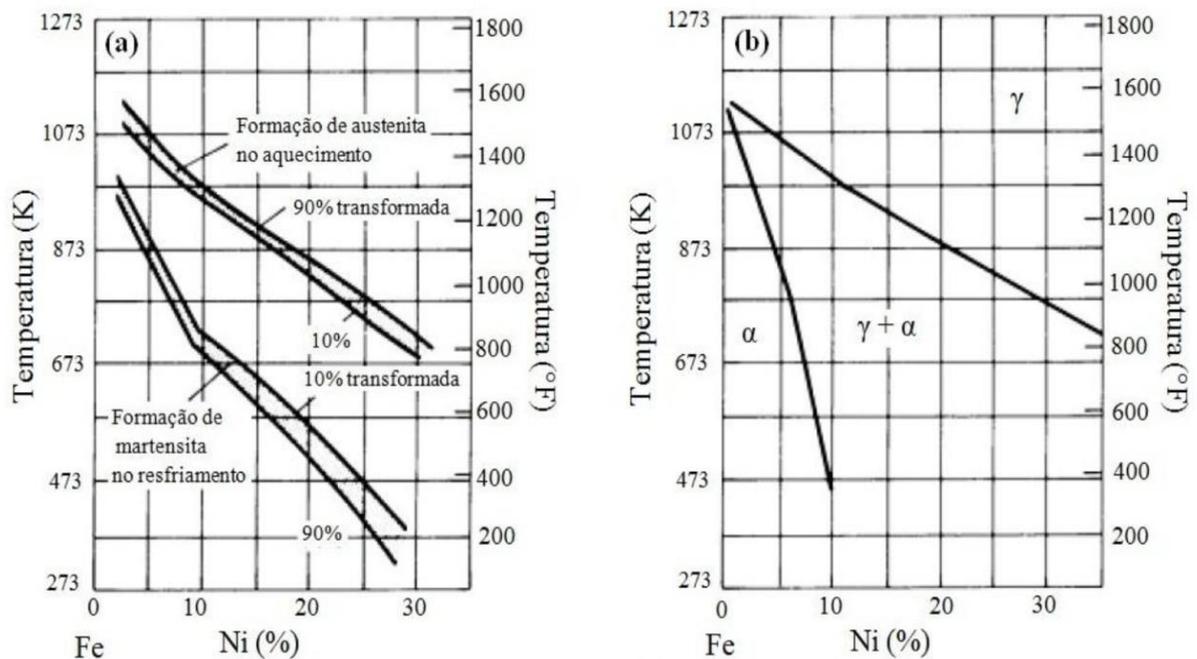
Estes aços são amplamente utilizados nas indústrias aeroespacial, aeronáutica e bélicas como, por exemplo, na fabricação de pinos e eixos de transmissão em lançadores de mísseis, trens de pouso de aeronaves e cápsulas para combustíveis em foguetes. Estes aços são ainda usados na produção de ferramentas, tais como moldes de fundição e equipamentos esportivos, além de outras aplicações críticas onde é necessária a combinação de alta resistência e baixo peso das ligas. Dentre estas aplicações, destacam-se a fabricação de vasos de pressão, molas e componentes mecânicos para trabalho em temperaturas criogênicas (MAGNÉE *et al*, 1974).

3.2 Formação da martensita

As transformações de fase nestes aços podem ser explicadas com a ajuda dos dois diagramas de fase apresentados no Gráfico 2, que representam o sistema binário de Fe-Ni, correspondente à região rica em ferro dos dois diagramas.

O Gráfico 2 (a) é o diagrama metaestável traçando a transformação de austenita para martensita por resfriamento e a reversão de martensita e austenita sob aquecimento. No Gráfico 2 (b) o diagrama de equilíbrio mostra que, para teores mais elevados de níquel, as fases de equilíbrio a baixas temperaturas são austenita e ferrita (SCHMIDT; ROHRBACH, 1991).

Gráfico 2 – Diagrama de fases equivalente ao sistema Fe-Ni (a) metaestável e (b) equilíbrio



Fonte: SCHMIDT; ROHRBACH, 1991.

O Gráfico 2 (a) indica um comportamento característico dos aços *maraging* durante o resfriamento após o tratamento de solubilização. Além disso, indica que somente ligas contendo aprox. 33% Ni sofrerão transformações martensíticas. Esses limites não são exatos, principalmente devido a influência de alguns fatores como taxa de resfriamento, temperatura de recozimento e teor de elementos intersticiais. Não ocorre transformação de fases até a temperatura M_s , ou seja, até atingir a temperatura que se inicia a formação da

martensita a partir da austenita (FLOREEN, 1978).

Durante o resfriamento, a transformação de fases a partir da austenita cúbica de fase centrada (CFC) para a martensita cúbica de corpo centrado (CCC) ocorrerá por meio do cisalhamento da rede cristalina, diante de um mecanismo adifusional. O Gráfico 2(a), na faixa referente ao resfriamento, a indicação de 10% e 90% transformada corresponde as temperaturas M_i e M_f (final da transformação martensítica), já na faixa de aquecimento essas indicações apontam o início e o final da transformação austenítica A_i e A_f , respectivamente (FLOREEN, 1978).

O Gráfico 2(b) apresenta a formação de martensita no resfriamento e de reversão de austenita no aquecimento nas ligas Fe-Ni, isto é, uma diferença entre a temperatura de término da reversão da martensita e a temperatura de início da transformação martensítica. Segundo Magnée (1974), esses fenômenos são mais susceptíveis a acontecer de acordo com os teores de Ni.

Além disso, o diagrama de equilíbrio do Gráfico 2(b) mostra que em regiões ricas em Ni e baixas temperaturas há um equilíbrio entre fases austenita e ferrita. Floreen (1978), no entanto, mostra que na faixa de 0 a 10%Ni a ferrita forma-se a taxas muito baixas de resfriamento, enquanto a martensita pode formar-se a taxas mais altas. Com o aumento do teor de Ni abaixa-se a taxa de resfriamento necessário para forma-se a martensita, desta forma, numa liga do sistema Fe-Ni com 10%Ni a estrutura é toda martensítica até mesmo com taxas de resfriamento muito lentas (Floreen, 1978). Contudo, com teores entre 10-25%Ni, a temperatura M_s encontra-se acima da temperatura ambiente, portanto, a estrutura formada é totalmente martensítica (MAGNÉE *et al.*, 1974).

Elementos de liga, como o Ni, e altas temperaturas de M_i favorecem a formação da martensita em ripas. Geralmente, essa morfologia torna-se a mais preferível para aços *Maraging*, pois resultará em estruturas com maior dureza após processo de envelhecimento.

A estrutura da martensita em ripas é apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura típica da martensita em ripas (a) de modo esquemático e (b) após solubilização por 3,6s a 1088K em um aço *Maraging* 18%Ni



Fonte: (FLOREEN; DECKER, 1979, CARVALHO, 2012)

Tal fato acontece devido ao grande número de sítios preferenciais para a nucleação de compostos intermetálicos, além da presença de discordâncias que aumentam a taxa de difusão de soluto por oferecer caminhos preferenciais à difusão (CARVALHO, 2012).

3.3 Tratamento térmico

Os principais tratamentos térmicos realizados para o tipo de aço estudado são a solubilização e o envelhecimento. O tratamento mais recomendado para os aços *maraging* da classe 18Ni % (200), (250), (300) e (350) é de 820°C por 1 hora com resfriamento ao ar (FLOREEN, 1978; MAGNÉE *et al.*, 1974; SCHMIDT; ROHRBACH, 1991).

Como recomendado por Schmidt e Rohrbach (1991), a solubilização normalmente é feita acima da temperatura A_f (temperatura final da transformação de martensita para austenita), no campo austenítico, a 1088 K por 3,6 ks para colocar os elementos de liga em solução sólida, de forma a permitir a homogeneização da liga, e promover um alívio de tensões residuais desenvolvido durante o trabalho a frio ou a quente realizados anteriormente. O tratamento será seguido por um resfriamento ao ar até a temperatura ambiente para obter uma estrutura completamente martensítica.

O endurecimento das ligas dos aços *maraging* é realizado por meio do tratamento térmico de envelhecimento na maioria das vezes à temperatura de 480°C por um tempo de 3 a 6 horas seguido de um resfriamento ao ar. Porém os tempos de tratamento térmico de envelhecimento podem variar de acordo com a série do material (FLOREEN, 1978;

MAGNÉE *et al.*, 1974; SCHMIDT; ROHRBACH, 1991). O objetivo é obter uma distribuição muito fina de precipitados, que propicie um limite de resistência muito elevado.

Segundo Vasudevan et al (1990), a precipitação inicial ocorre nas discordâncias, seguida por um etapa de crescimento dos precipitados pelo mecanismo de difusão ao longo das discordâncias. Logo, a alta densidade de precipitados formados é atribuída a alta densidade de discordâncias (ordem de 10^{12} cm^{-2}) da estrutura martensítica em ripas. Nos aços *maraging*, o método de endurecimento por envelhecimento é promovido inicialmente por uma precipitação de segunda fase em uma solução sólida supersaturadas, ou seja, precipitação de compostos intermetálicos na liga (PARDAL, 2004).

Com longo tempo de envelhecimento a resistência começará a sofrer uma queda. Isto é o resultado do superenvelhecimento no sentido convencional das reações de coalescimento das partículas dos precipitados e do início da reversão à austenita. Felizmente, a resposta ao envelhecimento acontece de forma rápida e anterior ao início das reações descritas. Essa rápida cinética de endurecimento pode ser explicada diante da ausência de um visível estágio visual de nucleação e a acelerada difusão proporcionada pela alta densidade de discordâncias na matriz martensítica (PADIAL, 1994).

Vários parâmetros microestruturais dos precipitados dos aços *maraging* parecem controlar as propriedades mecânicas. A presença de partículas endurecedoras, tensões de coerência e diferenças menores de fração volumétrica apresentam grande influência, mas o fator principal é atribuído ao tamanho extremamente fino do precipitado (PADIAL, 1994). A Tabela 2 ilustra as características mecânicas das diferentes classes de aços *maraging* sob as condições solubilizada e solubilizada e envelhecida.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas dos aços *maraging* %18Ni das classes 200, 250, 300 e 350, sob condições de solubilização e solubilização com posterior envelhecimento

Propriedade	Condição	18 Ni 200	18 Ni 250	18 Ni 300	18 Ni 350
Tensão de Escoamento (MPa)	Solubilizada	800	800	790	830
	Solubilizada e Envelhecida	1310-1550	1650-1830	1790-2070	2390
Limite de Resistência (MPa)	Solubilizada	1000	1010	1010	1150
	Solubilizada e Envelhecida	1340-1590	1690-1860	1830-2100	2460
Alongamento (%)	Solubilizada	17,0	19,0	17,0	18,0
	Solubilizada e Envelhecida	6,0-12,0	6,0-10,0	5,0-10,0	8,0
Redução em Área (%)	Solubilizada	79,0	72,0	76,0	70,0
	Solubilizada e Envelhecida	35,0-67,0	35,0-60,0	30,0-50,0	36,0

Os dois mecanismos de endurecimento responsáveis pela resistência mecânica dos aços *maraging* no estado solubilizado são: os elementos de liga medidos pela composição química responsável pelo endurecimento por solução sólida e a reação martensítica que acontece nos aços *maraging* contribuindo para o aumento da resistência mecânica através da geração de uma alta densidade de discordância (ROCHA, 1995).

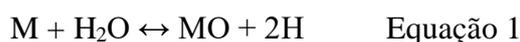
3.4 Fragilização por hidrogênio

O fenômeno de fragilização por hidrogênio ocorre devido à penetração de hidrogênio em sua forma atômica dentro da estrutura cristalina dos aços. A interação do hidrogênio com materiais metálicos leva a modificações das propriedades mecânicas desses materiais, reduzindo ductilidade, resistência a fratura e provocando diversos fenômenos de fragilização.

Quando o hidrogênio entra no reticulado dos metais e ligas metálicas, pode degradar as suas propriedades mecânicas de diversas maneiras, que dependem, entre outros fatores, da forma do hidrogênio que produz o dano (atômico, molecular), da fonte do hidrogênio (ambiental, eletroquímica), da condição metalúrgica do material e da existência ou não de tensões aplicadas ou residuais (STROE, 2006). A acumulação do hidrogênio absorvido acontecerá em pontos de concentração de tensão, defeitos cristalinos tais como lacunas, interstícios e inclusões não-metálicas, induzindo o material à fratura após essa concentração atingir um nível de criticidade.

A presença do hidrogênio nos aços pode provocar diversos fenômenos de fragilização. As principais formas nas quais o hidrogênio é observado no aço é dissolvido intersticialmente como hidrogênio atômico (H), precipitado na forma de hidrogênio molecular (H₂) ou precipitado na forma de diferentes compostos (CH₄, H₂O, TiH₂, etc) (ROSADO, 2001).

A evolução eletroquímica do hidrogênio atômico (H) faz parte de uma reação catódica, onde cátions de hidrogênio hidratados (H₃O⁺) são transportados por difusão/migração em direção ao cátodo, onde o cátion sofre redução passando para hidrogênio na forma atômica. A reação pode ser expressa segundo a Equação 1:

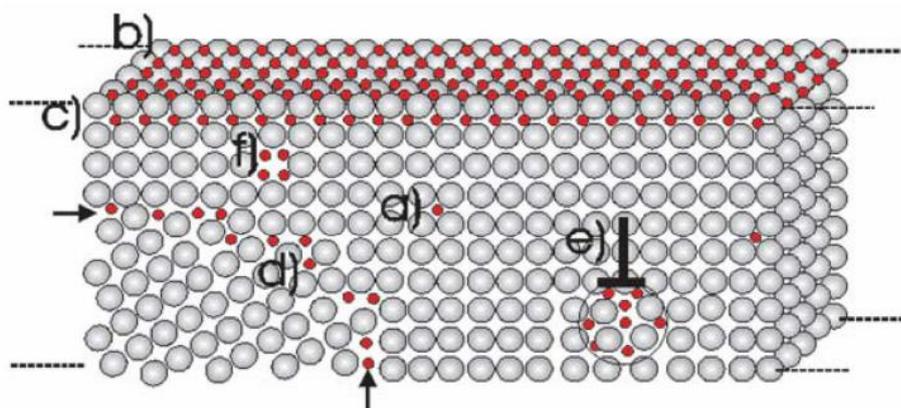


Desta forma, uma parte do hidrogênio atômico pode se recombinar na forma molecular (H_2), que então deixa a superfície metálica. A outra parte dos átomos de hidrogênio passa por uma reação de absorção que penetra na superfície do material e permanece como átomos individuais (STROE, 2006).

Em análises de determinação do conteúdo de hidrogênio nos aços, o hidrogênio atômico é classificado como total, residual e difusível. O hidrogênio difusível é considerado móvel quando em temperatura ambiente, enquanto que o hidrogênio residual permanece aprisionado no metal. O hidrogênio total torna-se a combinação entre estas duas classificações (ROSADO, 2011).

A Figura 2 indica regiões e defeitos na estrutura cristalina do material que podem ser potenciais sítios de aprisionamento de hidrogênio.

Figura 2 - Possíveis sítios de localização de hidrogênio na estrutura cristalina de materiais metálicos, (a) interstícios, (b) adsorvido (sítios) na superfície e (c) subcamada, (d) nos contornos de grão, (e) nas discordâncias e (f) nas vacâncias



Fonte: BARNOUSH, 2011

A fração de hidrogênio aprisionada no metal pode ser atribuída a qualquer defeito metalúrgico do material. De acordo com a sua energia, o hidrogênio poderá ser reversível ou irreversivelmente aprisionado, o que dependerá da quantidade de energia capaz de proporcionar a saída do átomo (STROE, 2006). Já a difusividade é a propriedade que especifica o quão rápido os átomos de um dado elemento podem percorrer um determinado material. Há vários fatores que podem influenciar na difusividade como a temperatura e os espécimes envolvido.

Dessa forma, torna-se de complexidade a determinação da quantidade de hidrogênio difusível nos materiais e, neste caso, são utilizadas técnicas de Espectro de

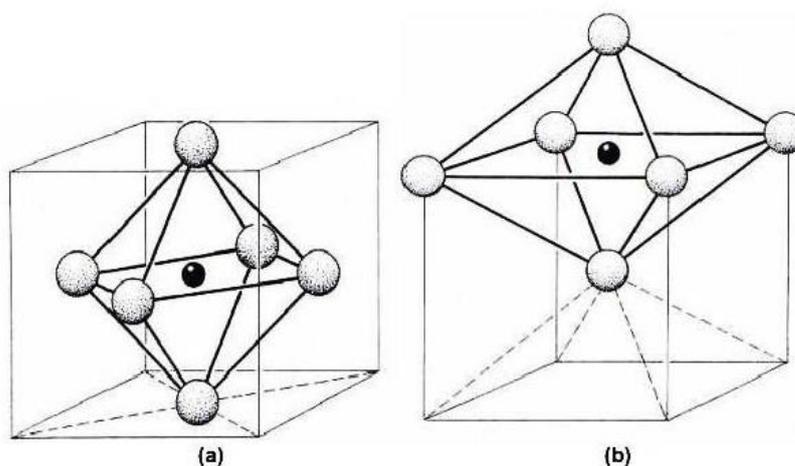
Desorção Térmica (*Thermal Desorption Spectra – TDS*) e Análise de Desorção Térmica (*Thermal Desorption Analysis – TDA*) (SOUZA; MARTINIANO e FRANCO, 2016).

A movimentação do hidrogênio através da rede cristalina depende diretamente da maneira como os átomos estão ordenados no espaço, do tamanho dos sítios intersticiais e defeitos cristalinos presentes em estruturas. O hidrogênio, devido ao seu pequeno volume, pode se difundir com facilidade e ocupar posições intersticiais, sítios tetraédricos ou octaédricos, dentro do reticulado de um material como, por exemplo, o aço.

Na estrutura CFC os interstícios octaédricos têm maior volume livre, enquanto que os sítios tetraédricos na estrutura CCC apresentam maior tamanho. Como a austenita (CFC) possui sítios intersticiais de maior volume do que os da ferrita (CCC), a solubilidade do hidrogênio é maior na austenita. No entanto, o coeficiente de difusão do hidrogênio é maior na ferrita, fazendo com que aços de estrutura austenítica sejam mais resistentes ao ataque por hidrogênio (SOUZA; MARTINIANO e FRANCO, 2016).

A Figura 3 demonstra esquematicamente as posições dos sítios octaédricos para as estruturas CCC e CFC:

Figura 3 – Interstícios octaédricos (a) cúbicos de face centrada e (b) cúbico de corpo centrado



Fonte: ROSADO, 2011

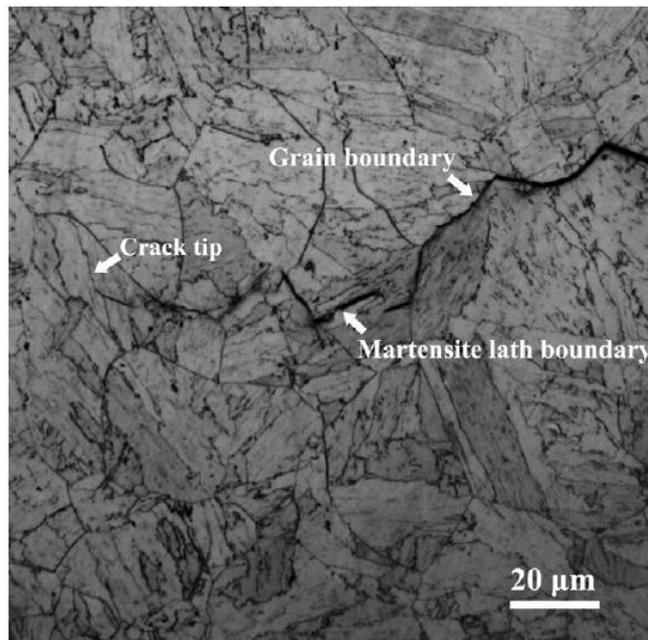
Os estudos de Parvathavarthini *et al.* (2001) sobre a permeação de hidrogênio em aços ASTM 2,25Cr – 1Mo revelaram que a microestrutura martensítica apresenta maior solubilidade e a menor difusibilidade em comparação com outras microestruturas para este mesmo aço, devido à alta densidade de discordâncias que atuam como eficientes aprisionadores de hidrogênio. Além disso, a grande área de contorno de grão presente na

martensita em ripas resulta em um grande número de sítios aprisionadores.

Solubilidade é a concentração máxima de hidrogênio que o material pode reter, estando na maioria das vezes relacionada à concentração máxima de hidrogênio absorvido na superfície do metal e no volume do material. Já permeabilidade é entendida como a quantidade máxima de hidrogênio que atravessa uma membrana metálica de espessura conhecida num tempo determinado.

Wang *et al.* (2013) observaram que as trincas induzidas por hidrogênio são nucleadas ao longo do contorno de grão a partir superfície da amostra e propagam-se ao longo do contorno da martensita, como apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Fractografia ilustrando trincas induzidas por hidrogênio ao longo de contornos de grão e/ou contornos da martensita em ripas, utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)



Fonte: WANG *et al.*, 2013

Nos aços *maraging* os precipitados não atuam somente como compostos intermetálicos de endurecimento, mas também como sítios para armazenamento de hidrogênio. Uma vez que a solubilidade do hidrogênio é maior na estrutura cúbica de face centrada, austenita, do que na estrutura cúbica de corpo centrado, martensita. Desta forma a

concentração de hidrogênio na martensita diminuirá com o aumento da fração revertida de austenita, diminuindo assim a suscetibilidade a fragilização por hidrogênio (WANG *et al.*, 2013).

Wang *et al.* (2013) observaram que amostras na condição de superenvelhecimento são mais resistentes a fragilização por hidrogênio do que amostras solubilizadas e envelhecidas no pico de dureza.

Até os dias atuais, não há uma única teoria que possa explicar o fenômeno de fragilização, já que este é influenciado por fatores externos, como o meio ambiente, e fatores operacionais, como o tipo de material, as condições de carregamento de hidrogênio e as tensões presentes na estrutura. Visando uma explicação adequada sobre a atuação do hidrogênio na estrutura do material, levando-o a fragilização, alguns mecanismos foram propostos, sendo mostrado a seguir alguns dos mecanismos mais comuns na literatura.

- Teoria da Decoesão

É o mecanismo que apresenta maior número de citações e é baseado na hipótese de que o hidrogênio reduz localmente a força coesiva entre os átomos da estrutura cristalina pela dilatação do reticulado atômico e, assim, reduz-se a energia necessária para a fratura do material. Isto leva ao enfraquecimento das ligações metálicas em regiões próximas à pontas de trincas pela alta concentração local de hidrogênio, de maneira que a decoesão irá ocorrer em planos de preferenciais (SOFRONIS *et al.* 2001).

Segundo Stroe (2006), o mecanismo de decoesão considera que existe uma concentração crítica de átomos de hidrogênio na qual a fratura frágil ocorre. Esse mecanismo pode ser aplicado para fraturas intergranulares, onde altas concentrações de hidrogênio se acumulam no contorno de grão (alcançando a concentração crítica para fratura frágil).

Para sistemas com baixa solubilidade ao hidrogênio, como os aços, a distribuição do elemento na ponta da trinca é dominada pelo hidrogênio aprisionado no metal e a concentração na ponta da rachadura excede a do volume por um fator de 10^2 . Como a fragilização por hidrogênio ocorre em aços a uma concentração média de cerca de 10 ppm atômicas, a concentração aumentada é da ordem de 10^3 ppm atômicas. Esta é uma concentração baixa para explicar a baixa tensão macroscópica da fratura com base na decoesão. Há pouca evidência definitiva da decoesão do hidrogênio em sistemas com baixa solubilidade de hidrogênio, como aços (STROE, 2006).

- Teoria da Plasticidade Localizada – HELP (*Hydrogen Enhanced Localized Plasticity*)

A presença do hidrogênio em solução sólida irá aumentar a mobilidade das discordâncias, aumentando a densidade de discordâncias em pontas de trinca, o que irá criar regiões com alta deformação localizada. A razão desta maior mobilidade é atribuída à redução das interações entre discordâncias e entre discordâncias e outros obstáculos (como átomos de C, contornos de grão, etc.) quando o hidrogênio está presente no sistema. Discordâncias se aproximam uma das outras e se aproximam dos obstáculos, produzindo acumulações mais densas ou compactas quando o hidrogênio está presente, o que provoca um efeito de blindagem por hidrogênio (STROE, 2006). Este “amaciamento” local do material resulta em trincamento devido à coalescência de microvazios ao longo de planos cristalográficos preferenciais (SOUZA; MARTINIANO e FRANCO, 2016).

Beachem (1972) sugeriu que o hidrogênio estimula processos de discordância que tornam a deformação plástica localizada o suficiente para resultar em crescimento de trincas subcrítico com características de fratura frágil na escala macroscópica. O resultado disso é que regiões microscópicas de alta deformação (onde o hidrogênio aumenta a mobilidade de discordâncias) estão cercado zonas menos dúcteis onde discordâncias estão compactas. A tensão aplicada é então concentrada nessas zonas duras que representam apenas uma pequena porção da seção transversal. Quando o estresse de tração nessas pequenas porções é maior que a força de tensão final, a falha ocorre.

- Teoria da Emissão de Discordâncias Induzida por Adsorção – AIDE (*Adsorption Induced Dislocation Emission*)

Para o entendimento desse mecanismo, Lynch (1989) descreve que o hidrogênio adsorvido nas primeiras camadas atômicas diminuem a coesão dos átomos do metal (HEDE) e, conseqüentemente, facilitam a nucleação de discordâncias. Devido um aumento da plasticidade localizada (HELP) na zona da ponta da trinca, microvazios serão nucleados. Adicionalmente, se o hidrogênio é transportado na zona plástica da ponta da trinca por meio das discordâncias, micro vazios serão nucleados em inclusões ou em precipitados presentes no material. Dessa forma, trincamentos ocorrerão por coalescência das trincas e micro vazios formando rasos sulcos, chamados *dimples*, na superfície da fratura.

Este mecanismo é baseado no enfraquecimento das ligações interatômicas pela presença do hidrogênio, com crescimento de trincas ocorrendo por deslizamento localizado e alternado (LYNCH, 1989). O termo “emissão de discordâncias” engloba ambas nucleação e

subsequente movimento de discordâncias se distanciando da ponta da trinca. O estágio de nucleação de trincas é crítico e facilitado pela adsorção de hidrogênio.

A adsorção de hidrogênio enfraquece as ligações interatômicas nas pontas das fissuras e, desse modo, facilita a nucleação de deslocamentos maiores do que a decoesão. Lynch e Trevena (1988) propuseram que o mecanismo inerente para a fragilização por hidrogênio em Mg puro para velocidades de propagação de trinca maiores que 10^{-8} m/s é o AIDE, que envolve a adsorção de átomos de hidrogênio na ponta da trinca, uma vez que tempo insuficiente estaria disponível para o hidrogênio difundir-se a frente da trinca.

- Formação de Hidretos

A formação de hidreto ocorre acima de uma concentração crítica de hidrogênio. Fissuras pré-existentes podem ser o local de iniciação, uma vez que o hidrogênio tende a se difundir em direção à região de alta tensão na ponta da trinca. A fase de hidreto tem um volume maior do que o metal original, levando à criação de uma deformação elástica ou plástica. Este tipo de falha não ocorre em materiais ferrosos (BARNOUSH, 2011)

A nucleação e crescimento de um extenso campo de hidreto à frente de uma trinca foi observada dinamicamente por Teter *et al.* (2001). Eles concluíram que os hidretos são primeiro nucleados no campo de tensão da trinca e ganham maiores tamanhos não pelo crescimento individual dos hidretos, mas pela nucleação e crescimento de novos hidretos no campo de tensão de outros. Em suas observações, eles mostraram que pequenos hidretos crescem juntos para formar hidretos maiores. Este processo auto-catalítico de nucleação e crescimento de hidreto, juntamente com a natureza frágil deles, parece ser a principal causa de fragilização de típicos elementos formadores de hidretos, como V, Nb, Ti e Zr (BARNOUSH, 2011).

O mecanismo de formação de hidretos ocorre apenas em temperaturas e taxas de deformação onde o hidrogênio tem tempo suficiente para se difundir para regiões à frente de pontas de trinca e em temperaturas onde a fase de hidreto formada seja estável. O crescimento de trincas para este mecanismo está associado à ocorrência cíclica e sequencial de quatro eventos (LYNCH, 1989):

- i. Difusão de hidrogênio para regiões de alto estado triaxial de tensões em pontas de trinca;
- ii. Nucleação e crescimento de fase hidreto;
- iii. Fratura por clivagem na interface entre hidreto e matriz;
- iv. Impedimento da propagação de trinca na interface entre hidreto e matriz;

Os efeitos da deterioração de ligas metálicas pelo hidrogênio podem ser medidos através de testes laboratoriais como ensaio de Tração com Baixa taxa de Deformação (BTD), Carga incremental (RSL), e, em ambos os casos, o meio é “assistido”, isto é, na presença de hidrogênio (SOUZA; MARTINIANO e FRANCO, 2016).

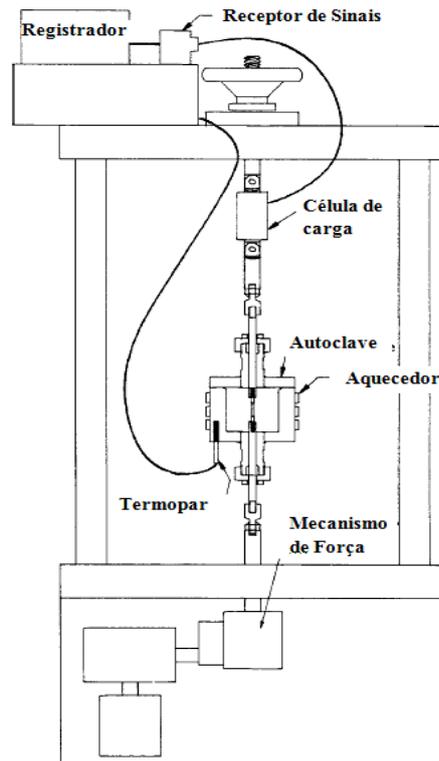
3.5 Ensaio Baixa Taxa de Deformação

Os ensaios de tração sob Baixa Taxa de Deformação (BTD) têm o objetivo de avaliar a susceptibilidade dos materiais à fragilização por hidrogênio, comparando ensaios ao ar e em meio agressivo. Os ensaios de tração BTD são medidas de comparações e avaliação da fragilização sofrida pelo material, bem como a análise da superfície de fratura e as consequências do ambiente nas propriedades mecânicas e metalúrgicas dos materiais (MICHLER, 2008).

Esse ensaio é normatizado pela norma ASTM G129. A principal norma que rege o procedimento e os critérios de avaliação do ensaio é a NACE TM0198, o que torna a análise e a interpretação dos resultados mais fácil, revelando-se uma grande vantagem deste ensaio. De acordo com essas normas, é necessária a realização de um teste em ambiente inerte, cuja temperatura é a mesma do ensaio no ambiente corrosivo. A realização desse teste torna-se importante, pois este será considerado como a referência para comparações entre o ensaio realizado no ambiente corrosivo e em ambiente inerte (SILVA, 2012).

A máquina utilizada neste ensaio é similar a uma máquina convencional de tração, porém, podendo trabalhar com taxas de deformação inferiores, em torno de 10^{-7} s^{-1} (Figura 5). Para simular os ambientes corrosivos contendo H₂S, CO₂ e soluções aquosas, é necessário o uso de vasos de pressão, usualmente conhecidos como autoclave, onde o corpo de prova fica imerso. O uso deste vaso implica na necessidade de utilizar uma série de acessórios como válvulas, PSV (válvula de segurança), manômetro, resistência elétrica para aquecimento, termopares, entre outros (SILVA, 2012).

Figura 5 - Máquina de tração para os ensaios BTB e acessórios



Fonte: ASTM G129-00, 2006.

O método para medir o deslocamento (alongamento do corpo de prova) se dá através de sensores com precisão da ordem de nanômetros (nm) ou micrômetros (μm). O equipamento para a realização do ensaio BTB é composto basicamente de uma célula de carga, sensores de precisão para medir a deformação sofrida pelo corpo-de-prova e um sistema de processamento de sinais para tratar os dados gerados durante o ensaio (ASTM G129-00, 2006) (SILVA, 2012; SANTOS, 2014).

A taxa de deformação tem uma função importante nos ensaios de tração, pois se ela for muito alta a influência do meio não será avaliada, ou seja, o material sofrerá ruptura devida apenas à tração. Analogamente, se a taxa de deformação for extremamente baixa, o material irá sofrer ação apenas do meio agressivo.

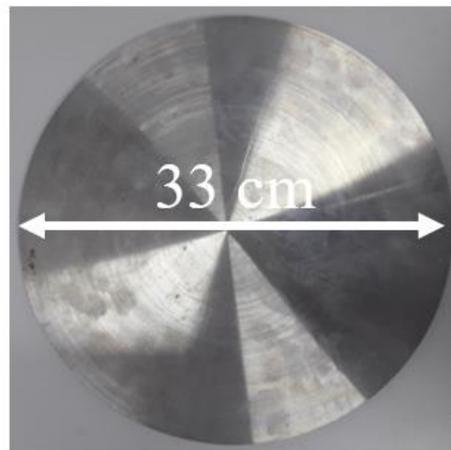
4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nos tópicos seguintes estão escritos os materiais, equipamentos e ensaios realizados para obter os objetivos propostos nessa pesquisa.

4.1 Materiais

O material utilizado neste trabalho consistem nos aços *maraging* 18% Ni da classe 300, com limite de escoamento de 300 Ksi (2068 MPa), fornecidos pelo Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo em forma de bolachas por 33,3 cm de diâmetro e com 1,0 cm de dimensão.

Figura 6 - Peça como recebida para pesquisa



Fonte: Própria do autor.

A composição em massa percentual da peça recebida é apresentada na Tabela X, cujos valores foram dados pelo fabricante.

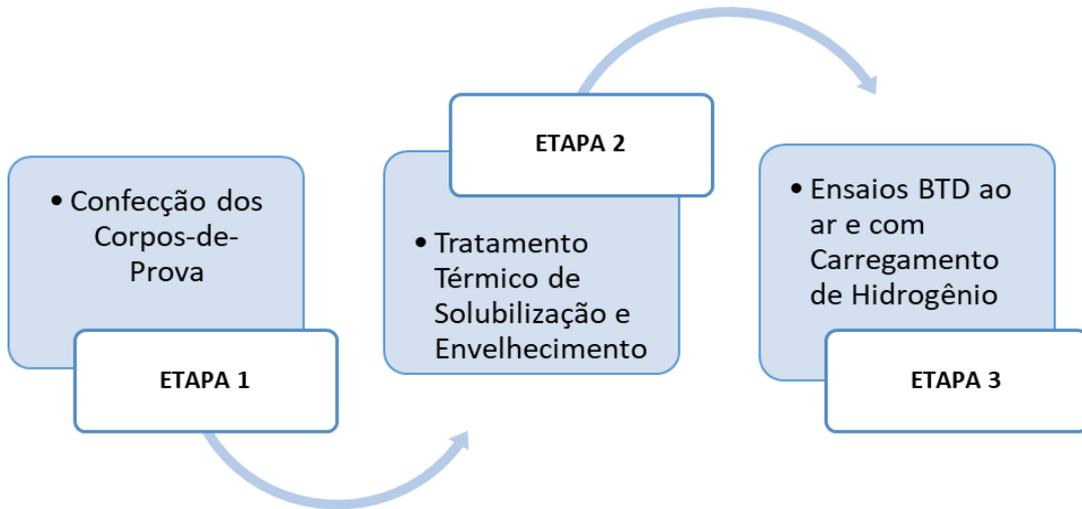
Tabela 3 - Composição em massa (%) do material de aço Maraging 300 utilizado para pesquisa

Liga	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Fe
Mar 300	18,28	9,41	4,73	0,73	0,071	Bal

4.2 Métodos

O método utilizado para o desenvolvimento da pesquisa seguiu 3 (três) etapas, conforme mostra a Figura 7.

Figura 7 – Procedimentos adotados para pesquisa

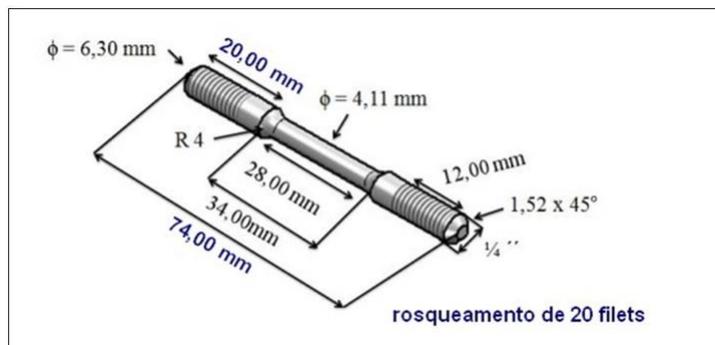


Fonte: Própria do autor.

4.2.1 Confeção dos Corpos de Prova

Na Etapa 2 – Confeção dos corpos de prova, foram obtidos 20 corpos de provas para os ensaios de BTB, apresentando as dimensões mostradas na Figura 8. Os corpos-de-prova foram usinados de acordo com a norma ASTM E8/E8M–11 (2009) para ensaios de tração em materiais metálicos.

Figura 8 - Dimensões dos corpos de provas para ensaios de BTB



Fonte: Própria do autor.

4.2.2 Tratamento Térmico de Solubilização e Envelhecimento

Na Etapa 3, as amostras do aço *maraging* 300 passaram por um tratamento térmico de solubilização e envelhecimento.

Inicialmente, foi realizado o tratamento de solubilização com o objetivo de homogeneizar o material. Fundamentado em estudos exploratórios e visando a designação de temperaturas que levassem a estruturas com diferentes tamanhos de grão, foram selecionadas quatro temperaturas de solubilização de 840 °C, 950 °C, 1050 °C e 1150 °C. As amostras foram aquecidas nestas temperaturas durante uma hora em forno com atmosfera inerte de argônio e, em seguida, resfriadas ao ar. Este tratamento térmico ocorreu na Escola de Engenharia da Universidade Federal Fluminense.

Após o processo de solubilização, as amostras desse aço foram envelhecidas a 480 °C por três horas e 560 °C por uma hora com a finalidade de se obter os precipitados previstos na simulação termodinâmica, resfriando-se até a temperatura ambiente. Os tratamentos térmicos de envelhecimento foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais – LACAM. As condições de tratamento térmico estabelecidas aos corpos de prova estão especificados na Tabela 3, cujo ensaio foi realizado em forno à vácuo.

Tabela 4 - Condições de tratamento térmico para os corpos-de-prova

CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO						
CONDIÇÃO AMOSTRAS SOLUBILIZADAS E ENVELHECIDAS	Temperatura de Solubilização (°C)				Temperatura de Envelhecimento(°C)	
		840/1h	950/1h	1050/1h	1150/1h	480/3h

Fonte: Própria do autor.

4.2.3 Ensaio Baixa Taxa de Deformação (BTD) ao ar e com carregamento de hidrogênio

Na Etapa 4 – Ensaio de tração com baixa taxa de deformação ao ar e com carregamento de hidrogênio, os ensaios de BTD foram feitos usando taxas de deformação de $1,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ para os ensaios ao ar e $1,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para os ensaios em solução com carregamento de hidrogênio. Tais diferenças nas taxas de deformação foram devido a uma limitação do equipamento.

Os ensaios seguiram a norma ASTM G129. Foram feitos ensaios ao ar (meio

inerte) nas amostras que passaram por tratamentos térmicos nas temperaturas extremas de solubilização (840 °C e 1150 °C) e ensaios em solução aquosa de 3,5 % de NaCl com carregamento de hidrogênio nos os corpos de prova em todas as condições de tratamentos térmicos. Os ensaios de BTD foram conduzidos em uma máquina de tração da marca *Cortest*® modelo *Cortest's Constant Extension Rate* (Figura 9). A pré-carga aplicada foi de 44 kN.

Antes dos ensaios BTD nas amostras hidrogenadas, foi medido o potencial de circuito aberto por 30 min em solução. Após esse tempo, as amostras foram hidrogenadas por 24 h aplicando um potencial catódico de $-1,2 V_{ECS}$ seguindo a norma ASTM F1624-09. A hidrogenação continuou durante o ensaio de BTD até a fratura das amostras. Além do pré-carregamento de hidrogênio, é necessário que a polarização catódica seja conservada e simultaneamente ao ensaio de tração BTD até a ruptura total do corpo-de-prova.

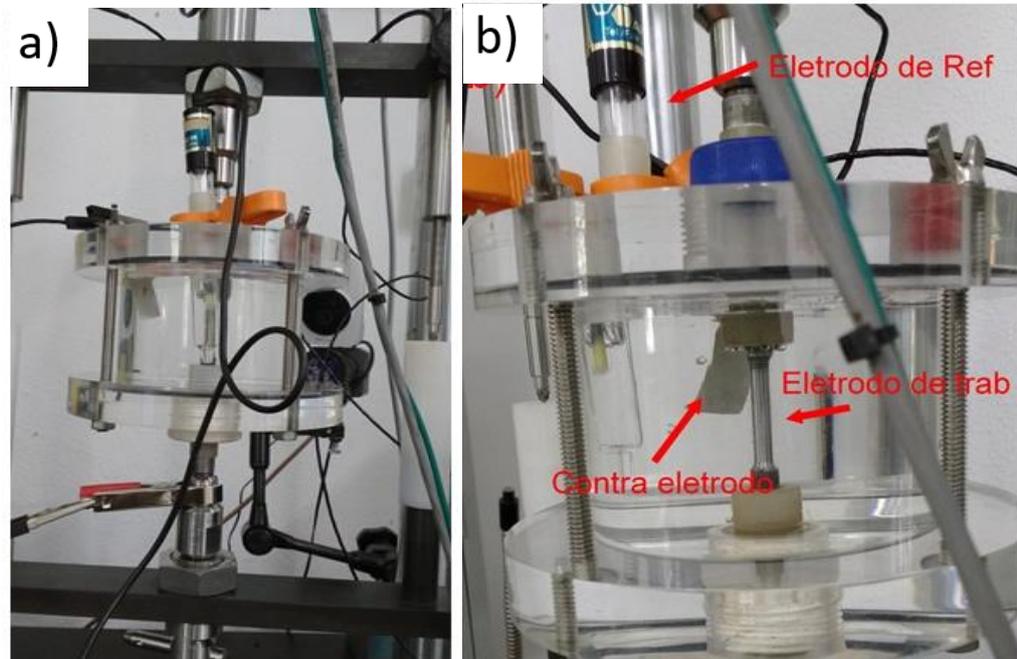
Figura 9 – Máquina de tração utilizada para os ensaios BTD



Fonte: Própria do autor.

Foi usado um potenciostato portátil da marca Autolab para o carregamento de hidrogênio e uma célula eletroquímica, mostrada na Figura 10.

Figura 10 - Célula eletroquímica usada nos ensaios de BTD em solução carregada com hidrogênio: a) a célula montada no equipamento de BTD e b) distribuição de cada eletrodo dentro da célula



Fonte: Própria do autor

Na célula utilizada, o eletrodo de trabalho era o aço Mar 300, o contra eletrodo foi uma chapa de platina e o eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de calomelano saturado. Esse procedimento é descrito por Solheim *et al.* (2013).

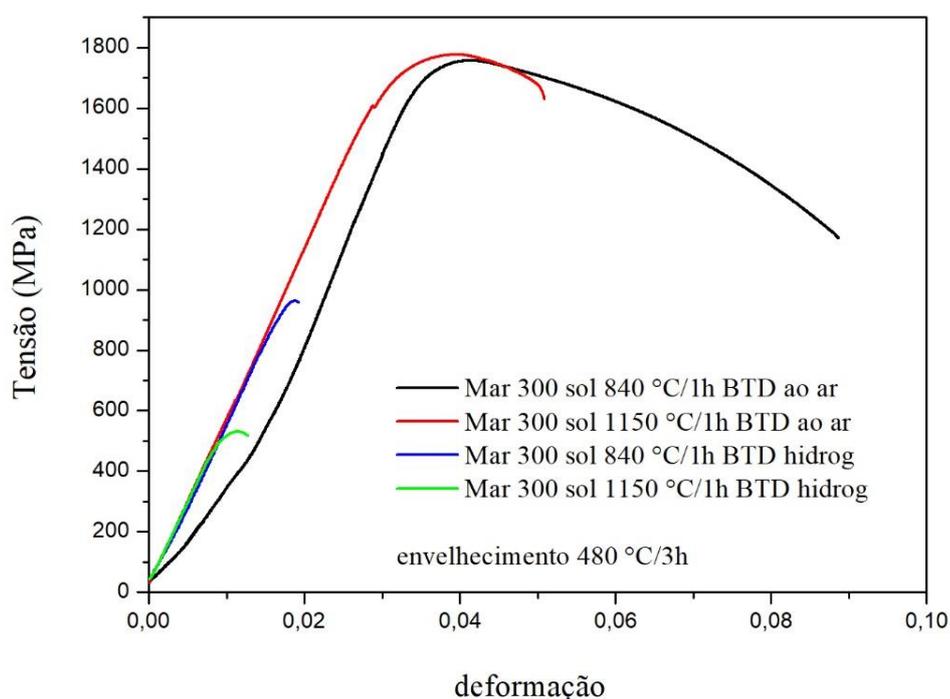
Os ensaios de BTD foram feitos a temperatura ambiente e em duplicata. Após sua execução, foram tiradas micrografias (em MEV) da secção transversal fraturada das amostras para avaliar as trincas. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos da Universidade Federal Fluminense.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Diante dos ensaios realizados, curvas de tensão e deformação puderam ser adquiridas, descrevendo o comportamento de deformação do aço *Maraging 300* sob carga de tração. No Gráfico 3 é possível observar o comportamento dos materiais que passaram pela menor e maior temperatura de solubilização, isto é, com os menores e maiores tamanhos de grão.

Os resultados do ensaio BTD realizados ao ar e em solução de 3,5% NaCl sob o potencial de -1,2 VECs para as amostras solubilizadas a temperaturas de 840°C e 1150°C e envelhecidas a temperaturas de 480°C/3h e 560°C/1h são apresentados no Gráfico 3.

Gráfico 3 - Curvas de tensão x deformação para os ensaios BTD para amostras do aço *Maraging 300* em diferentes solubilizações e envelhecidas a 480 °C/3h



Fonte: Própria do autor.

De acordo com o Gráfico 3, as amostras tracionadas em solução de 3,5% NaCl sofreram fragilização pelo hidrogênio, ou seja, apresentaram uma redução na ductilidade, em comparação com as amostras ensaiadas ao ar. Para uma solubilização a 840°C, a presença de hidrogênio interferiu drasticamente na tensão de escoamento e no limite de resistência em comparação com as amostras tracionadas ao ar, uma vez que estas suportaram uma tensão

máxima de 1764 MPa e já as amostras sob carregamento de hidrogênio, 965 MPa. Os corpos de prova fraturaram numa região muito próxima do regime elástico, e a amostra solubilizada a 1150°C apresentou um limite de escoamento inferior àquela solubilizada a 840°C quando submetida a ensaio BTB com carregamento de hidrogênio.

A Figura 11 mostra fotografias das peças revelando características macroscópicas das fraturas nas amostras solubilizadas e tracionadas ao ar, assim como das amostras tracionadas sob carregamento de hidrogênio.

Figura 11 - Perfil de fratura de duas amostras do aço *Maraging* solubilizadas a 840 °C/1h e envelhecidas a 480 °C/3h em ensaio BTB a) com carregamento de hidrogênio e b) ao ar



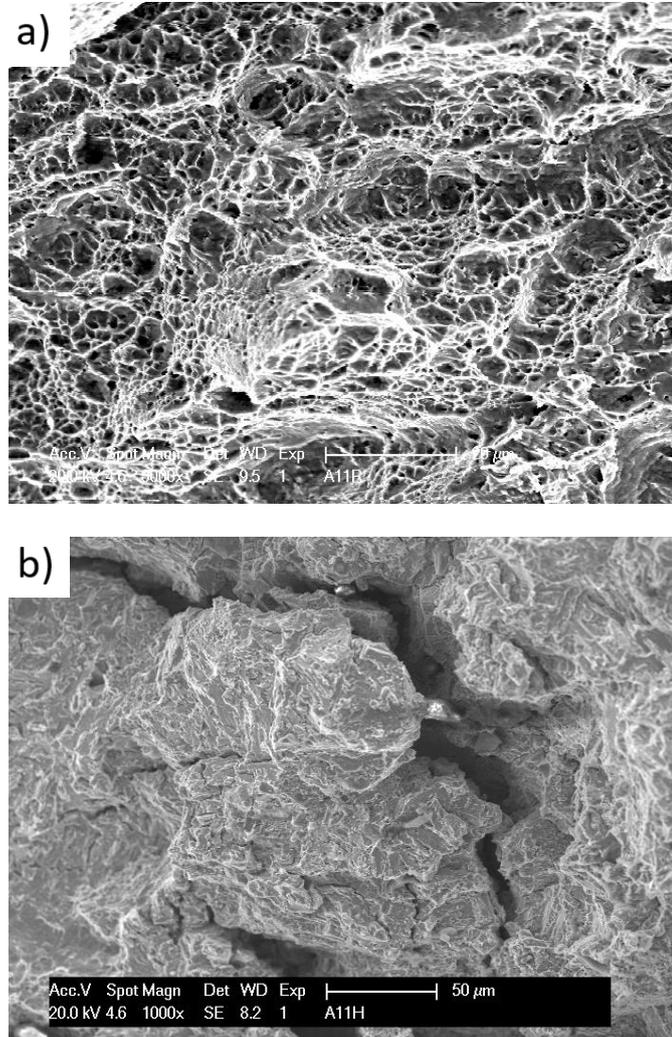
Fonte: Própria do autor.

Na Figura 11(a) é possível observar uma fratura frágil, cuja propagação da fissura ocorreu de forma mais linear, formando uma interface plana após ruptura. Na Figura 11(b) é possível observar que a fratura é dúctil, uma vez que há a formação de um pescoço que antecede a formação e propagação da trinca.

A Figura 12 apresenta a morfologia de MEV da superfície fratura das amostras solubilizadas e envelhecidas após serem submetidas ao ensaio BTB realizado ao ar e em

solução de 3,5% NaCl sob o potencial catódico de -1,2 VECS, respectivamente.

Figura 12 - Fratografia de MEV de uma amostra de aço *Maraging* solubilizada a 840 °C/1h e envelhecida a 480 °C/3h após ensaio BTB (a) ao ar (5000x) e (b) sob carregamento de hidrogênio



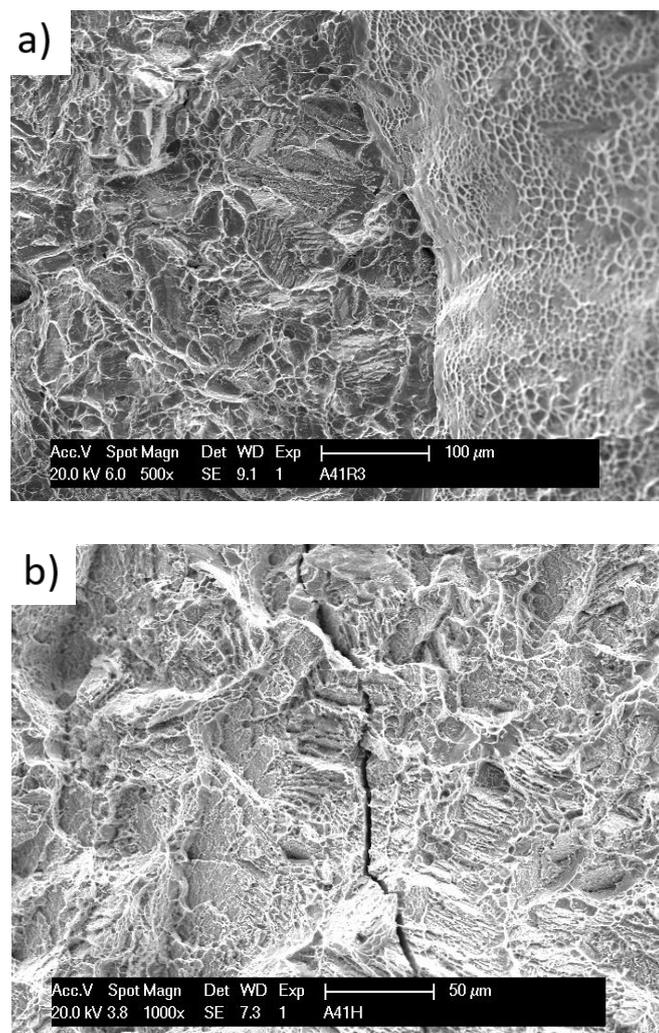
Fonte: Própria do autor.

Na Figura 12(a), a superfície de fratura mostrada apresenta características de uma fratura dúctil, com grandes e profundos *dimples*, o que indica uma grande deformação plástica antes da fratura. Na Figura 12(b), a superfície fraturada apresenta *dimples* pequenos e rasos, o que indica pouca deformação plástica antes da fratura, além de possuir trinca induzida pelo hidrogênio. Nesta figura é possível observar pequenas fissuras secundárias resultantes da fragilização induzida pelo ambiente contendo hidrogênio, que não puderam ser vistas macroscopicamente. A presença das trincas induzidas pelo hidrogênio é uma consequência da

concentração de hidrogênio difundido nos contornos de grão e ao longo das ripas de martensita que, após atingirem uma concentração crítica, aumentam significativamente as tensões expansivas nessas regiões.

A Figura 13 apresenta a fratografia de MEV de uma amostra de aço *Maraging* solubilizada a 1150 °C/1h e envelhecida a 480 °C/3h após ensaio BTB (a) ao ar (500X) e (b) sob carregamento de hidrogênio.

Figura 13 - Fratografia de MEV de uma amostra de aço *Maraging* solubilizada a 1150 °C/1h e envelhecida a 480 °C/3h após ensaio BTB (a) ao ar (500X) e (b) sob carregamento de hidrogênio



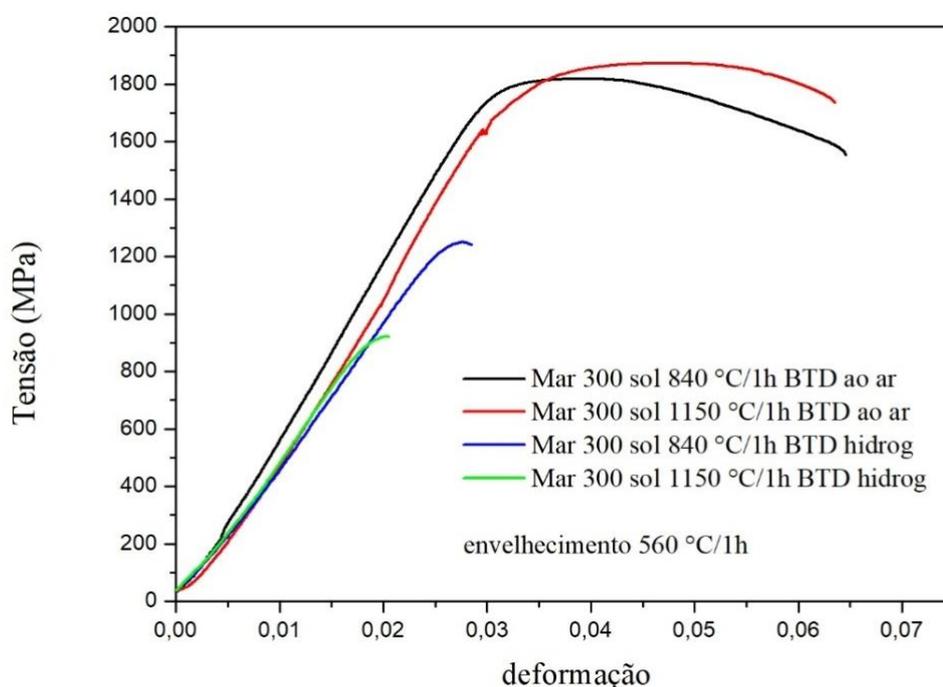
Fonte: Própria do autor.

Na Figura 13(a) observa-se muitas cavidades e alguns aglomerados de material projetado para cima. É possível identificar a presença de muitas cavidades e poucas regiões

planas, evidenciando extensa deformação plástica, com baixa presença de cisalhamento. Amostras com temperatura de solubilização maiores apresentaram *dimples* menos definidos, o que pode ser notado ao se comparar com a Figura 13(a). Por outro lado, a Figura 13(b) mostra uma superfície sem cavidades profundas, de aspecto mais regular, indicando um baixo grau de deformação plástica característico da fratura frágil, além de evidenciar a propagação da trinca induzida por hidrogênio.

O Gráfico 4 apresenta as curvas tensão-deformação para as amostras envelhecidas a 560°C/1h e submetidas ao ensaio BTD ao ar e em solução de 3,5% NaCl. Para comparação, as amostras escolhidas apresentavam o menor e maior tamanho de grão, com temperatura de solubilização de 840°C/1h e 1150°C/1h.

Gráfico 4 - Curvas de tensão x deformação para os ensaios BTD para amostras do aço *Maraging* 300 em diferentes solubilizações e envelhecidas a 560 °C/1h



Fonte: Própria do autor.

Para uma maior temperatura de envelhecimento durante um menor tempo de tratamento, é possível observar o efeito da fragilização por hidrogênio nas propriedades mecânicas do material, uma vez que a tensão máxima suportada nesta condição de tratamento térmico sofreu grande redução, principalmente para as peças solubilizadas a 1150°C. As amostras em solução obtiveram a ruptura no final da região elástica, podendo ser possível

evidenciar a baixa ductilidade na presença de hidrogênio, de forma que não se torna possível determinar com clareza a tensão de escoamento nessas condições.

Diante dos resultados para a temperatura de envelhecimento de 480°C, por 3 horas, e mostrados no Gráfico 3, é possível notar que nesta nova condição (Gráfico 4) os materiais apresentaram maiores taxas de deformação na região elástica, isto é, um menor módulo de elasticidade. Além disso, apesar de reduções drásticas na tensão máxima, as amostras envelhecidas a 560°C suportaram tensões maiores antes de ocorrer a ruptura.

A Figura 14 ilustra o perfil da fratura das superfícies cuja amostras foram solubilizadas a 840°C e envelhecidas a 560°C/1h após ensaio BTB. Assim como na Figura 11, é possível perceber que amostras sob tração ao ar sofreram fratura dúctil, ao passo que o ensaio com carregamento de hidrogênio ocasionou uma fratura frágil nos corpos de prova.

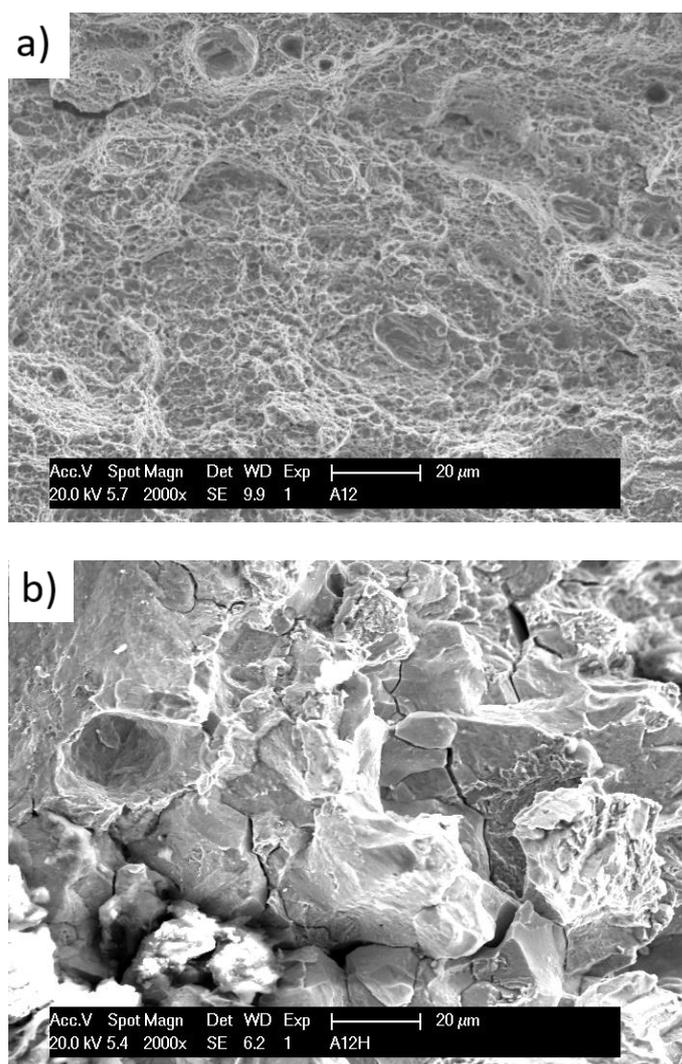
Figura 14 - Perfil de fratura de duas amostras do aço *Maraging* solubilizadas a 840 °C/1h e envelhecidas a 560 °C/1h em ensaio BTB a) com carregamento de hidrogênio e b) ao ar



Fonte: Própria do autor.

A Figura 15 ilustra o aspecto microscópico da superfície fraturada de amostras solubilizadas a 480°C e envelhecidas a 560°C/1h, para ambas as condições de ensaio sob baixa taxa de deformação: ao ar e com carregamento de hidrogênio.

Figura 15 – Fratografia de MEV de uma amostra de aço *Maraging* solubilizada a 840 °C/1h e envelhecida a 560 °C/1h após ensaio BTB (a) ao ar e (b) sob carregamento de hidrogênio



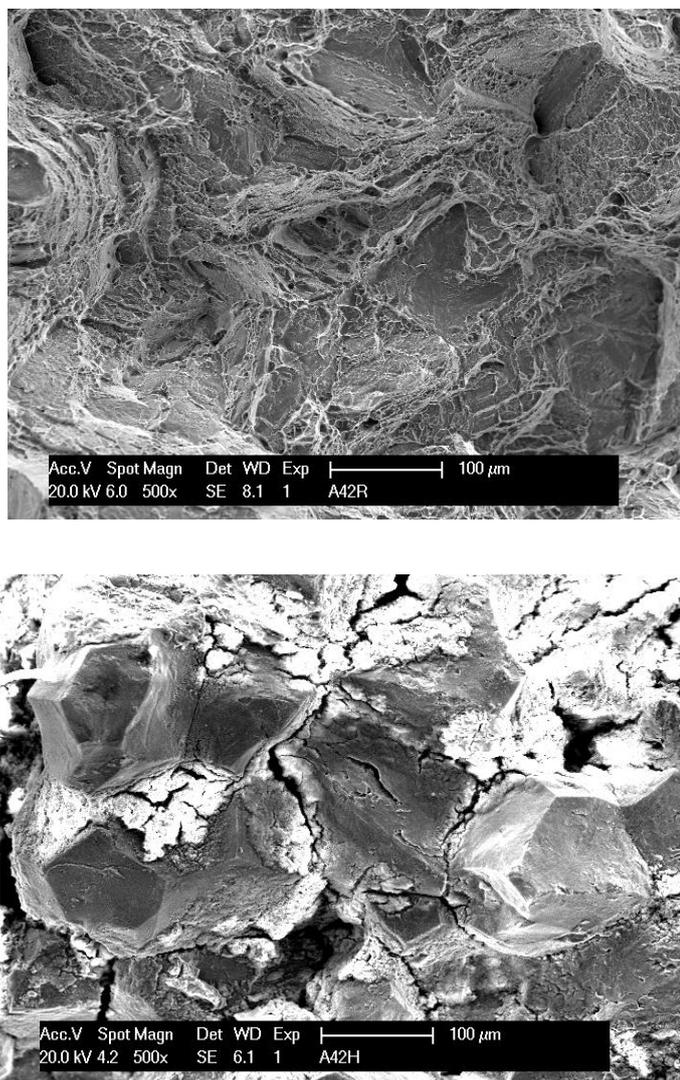
Fonte: Própria do autor.

Assim como nas condições anteriores, o hidrogênio induziu fortes efeitos nas propriedades mecânicas do aço *maraging* 300 nessa condição de tratamento térmico. Para a temperatura de solubilização de 840°C, os *dimples* ocorreram de forma intensa, e com menores profundidades. Sob carregamento de hidrogênio, a superfície fraturada apresenta

fissuras que seguem os contornos de grão, evidenciando uma fratura frágil intergranular.

Fratografias também foram realizadas para analisar a superfície fraturada de amostras solubilizadas a uma maior temperatura (1150°C), mostradas da Figura 16.

Figura 16 – Fratografia de MEV de uma amostra de aço *Maraging* solubilizada a 1150 °C/1h e envelhecida a 560 °C/1h após ensaio BTD (a) ao ar e (b) sob carregamento de hidrogênio



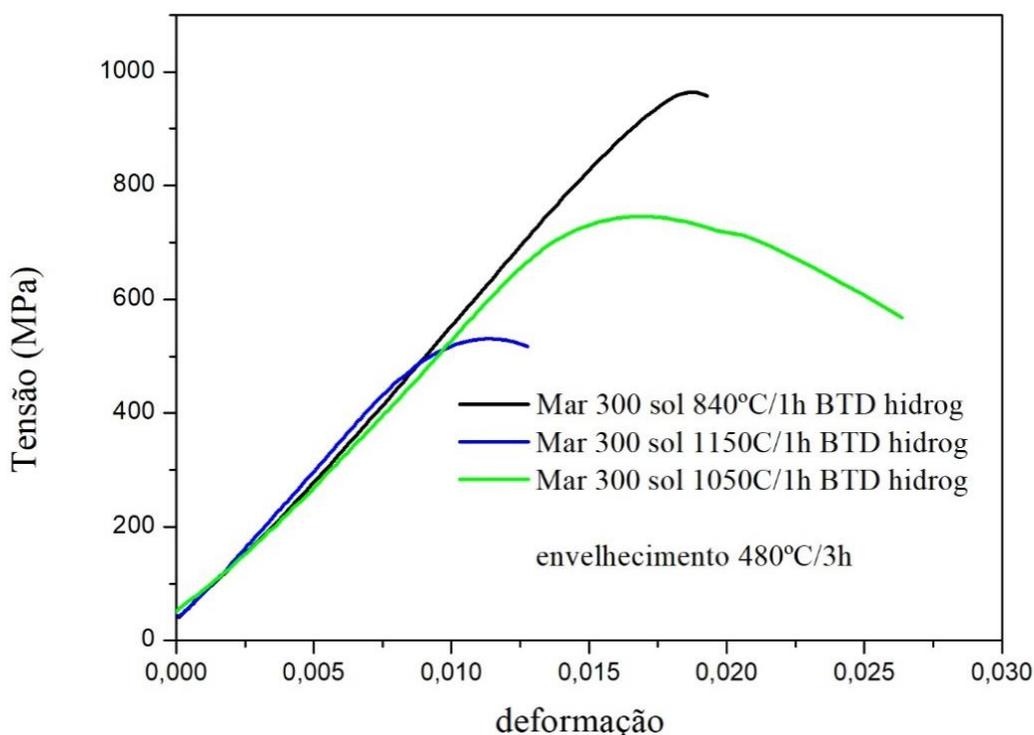
Fonte: Própria do autor.

Uma ampliação de 500x realizada na superfície fraturada apresenta região de clivagem e quase clivagem na Figura 16b. Além disso, trincas induzidas pelo hidrogênio propagaram-se nos contornos de grão. A Figura 16(a) evidencia a coalescência de microvazios em regiões de extensa deformação, característica da fratura dúctil.

A curva tensão x deformação apresentada no Gráfico 5 mostra o efeito da

fragilização por hidrogênio das amostras solubilizadas a 840°C e envelhecidas a 480°C.

Gráfico 5 - Curvas de tensão x deformação para os ensaios BTB com carregamento de hidrogênio para amostras do aço *Maraging 300* em diferentes solubilizações e envelhecidas a 480 °C/3h

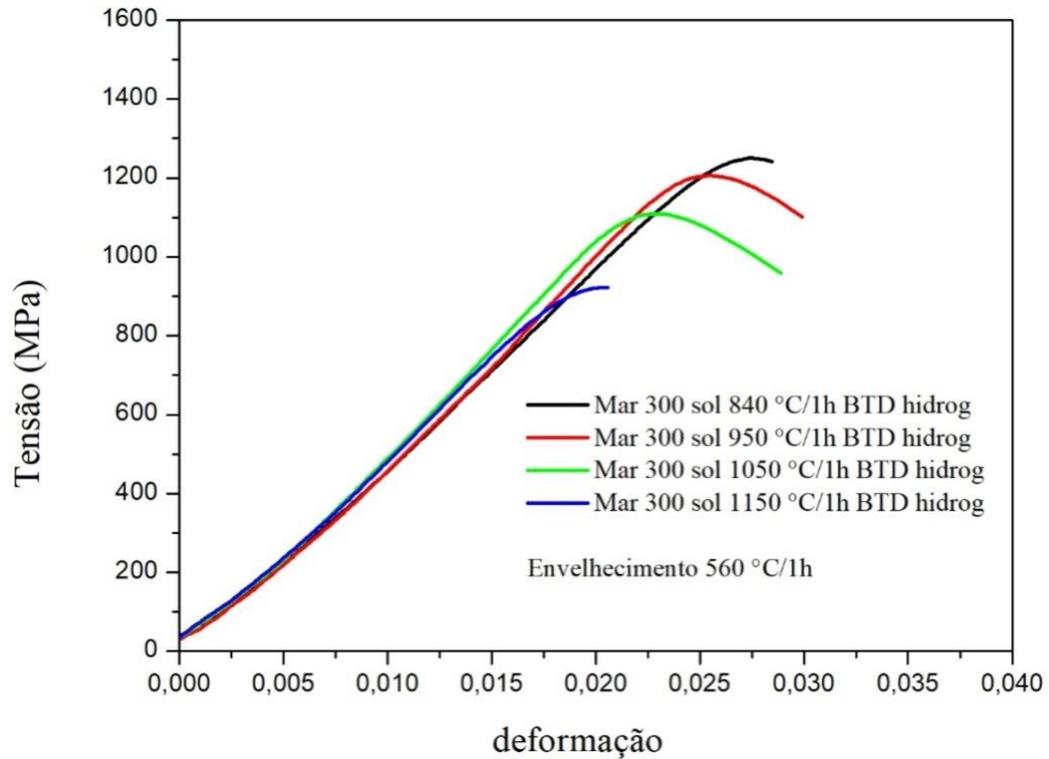


Fonte: Própria do autor.

Para uma mesma temperatura de envelhecimento, é possível observar a influência das temperaturas de solubilização nas propriedades mecânicas dos materiais. Temperaturas maiores, isto é, temperaturas que ocasionam maiores tamanhos de grão no material, resultam na diminuição da resistência mecânica do material, que sofre a ruptura após o regime elástico. Em todas as diferentes condições de tratamento térmico é possível observar um comportamento frágil, resultante de um elevado teor de hidrogênio na estrutura. Fratografias mostradas reafirmam as características superficiais descritas na literatura, tanto para fratura dúctil quanto para fratura frágil. Os resultados para a temperatura de solubilização de 950°C não estão evidenciados no Gráfico 5, pois as amostras para essa condição romperam na rosca e o ensaio não pôde ser validado.

A curva tensão x deformação para os materiais cuja temperatura de envelhecimento se deu a 560°C/1h é apresentada no Gráfico 6.

Gráfico 6 - Curvas de tensão x deformação para os ensaios BTB com carregamento de hidrogênio para amostras do aço *Maraging 300* em diferentes solubilizações e envelhecidas a 560 °C/1h



Fonte: Própria do autor.

Apesar de apresentar maiores valores de limite de resistência em comparação as amostras do Gráfico 5, obtendo uma tensão máxima de até aproximadamente 1200MPa para amostras solubilizadas a 840°C, o mesmo comportamento é observado diante da influência da temperatura de solubilização nas propriedades mecânicas das amostras sob carregamento de hidrogênio. Maiores temperaturas de solubilização resultam em um comportamento mais frágil, fazendo com o material seja levado a fratura com menores tensões.

6 CONCLUSÃO

Diante das fractografias e curvas de tensão x deformação para as diferentes temperaturas de solubilização (890°C, 950°C, 1050°C e 1150°C) e de envelhecimento, 480°C/3h e 560°C/1h, constatou-se os efeitos drásticos de redução da ductibilidade diante de menores valores de limite de resistência das amostras que se submeteram ao ensaio de baixa taxa de deformação sob carregamento de hidrogênio. Notórias transformações puderam ser evidenciadas como consequência do fenômeno de fragilização por hidrogênio, independentemente das características microestruturais resultantes dos diferentes tratamentos térmicos pelos quais as amostras foram submetidas. Para os materiais solubilizados a 1150°C e envelhecidos a 480°C/3h, o limite de resistência apresentou a maior redução, de 1780MPa para 520MPa. Comparando-se com a temperatura de envelhecimento de 560°C por 1h, os materiais suportaram maiores tensões sob tração do que na outra condição de envelhecimento.

Ensaio de BTD em ar, usando taxas de deformação de $1,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, resultaram em fratura dúctil, caracterizada pela presença de *dimples*, variando apenas em tamanho e profundidade para as diferentes amostras trabalhadas. Ao submeter as amostras aos ensaios em solução aquosa de 3,5 % de NaCl, usando taxa de deformação $1,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, a superfície fraturada apresentou uma região mais plana, além de trincas induzidas por hidrogênio e *dimples* mais rasos, características da fratura frágil.

Para a condição sob carregamento de hidrogênio, amostras submetidas a maior temperatura de solubilização, apresentando dessa forma maiores tamanhos de grão, apresentaram maior fragilização, rompendo-se em torno de 520MPa para uma temperatura de envelhecimento de 480°C/3h. Como há poucos sítios disponíveis para o hidrogênio se difundir, o mesmo ficará amontoado nos contornos de grão e, conseqüentemente, uma maior tensão ocorrerá nessas regiões fazendo com que amostras de grão maior fiquem mais suscetíveis à fragilização por hidrogênio. Para a mesma condição, amostras submetidas a menor temperatura de solubilização obtiveram o maior limite de resistência, com tensões perto de 1300MPa para uma temperatura de envelhecimento de 560°C/1h.

Diante de diferentes temperaturas e tempo de envelhecimento, mudanças na propriedade mecânica das amostras puderam ser observadas. Amostras de aço *Maraging* envelhecidas a temperatura de 560°C/1h apresentaram maior resistência mecânica que aquelas envelhecidas a 480°C/3h. Os materiais com menores limites de resistência, para ambas as condições de envelhecimento, apresentaram uma diferença de aproximadamente 400MPa em suas tensões máximas suportadas.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F1624 -09. Standard test method for measurement of hydrogen embrittlement threshold in steel by the incremental step loading technique**. Philadelphia, PA, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G129. Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking**, 2006.

BARNOUSH, A. **Hydrogen embrittlement**. Saarland University, 2011.

BEACHEM, C. New model for hydrogen-assisted cracking–hydrogen embrittlement, **Metall. Trans.**, v.3, 1972, p. 437–451.

CARVALHO, L.G. **Estudo dilatométrico das transformações de fase em aços Maraging M300 e M350**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012, 125p.

DECKER, R.F.; EASH, J.T.; GOLDMAN, A. J. **18% Nickel Maraging Steel**. In: **Source Book on Maraging Steels**. ASM, Metal Park. Ohio 44073. 1979. 384 p.

FLOREEN, S. Maraging steels. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals handbook**, v. 1: Properties and selection: iron and steels. 9 ed. Metals Park, OH, 1978. p.445 - 52.

FLOREEN, S.; DECKER, R.F. Heat treatment of 18% Ni maraging steel. In: **Source Book on Maraging Steels**. ASM, Metal Park. Ohio 44073, 1979, 384 p.

GUIZA, G. M.C.; OLIVEIRA, C. A. S. **Aços maraging propriedades, processamento e usos como aço para ferramentas**. Disponível em:
<http://www.manufaturaemfoco.com.br/acos-maraging/> ISSN - 2238-8877,2017.

KOYAMA, M.; AKIYAMA, E.; LEE, Y.; RAABE, D.; TSUZAKI, K. Overview of Hydrogen Embrittlement in High-Mn Steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 42, Issue 17, p. 12706-12723, Abril 2017.

LYNCH, S.P. Metallographic contributions to understanding mechanisms of environmentally assisted cracking. **Metallography**, v. 23, n. 2, 1989, p. 147–171

LYNCH, S.P., TREVENA, P. Stress Corrosion Cracking and Liquid Metal Embrittlement in Pure Magnesium. **Corrosion**, v. 44, n. 2, 1988, p. 113-124.

LOPES, J. C.O. Os Aços Maraging. **Ciência e Tecnologia dos Materiais**, v.19, n.1/2, São Paulo, 2007.

MAGNÉE, A.; DRAPIER, J.M.; DUMONT, J.; COUTSOURADIS, D.; HABRAKEN, L. **Cobalt containing high-strength steels**. Bruxelles - Belgique: Centre D'informationduCobalt, 1974. 128 p.

MARTINEZ, J. **Estudo Comparativo da Resistência à Corrosão e Permeabilidade do Hidrogênio de Aços API Grau X65 Baixo Manganês em Solução B da Norma NACE TM-0284**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

MICHLER, T.; NAUMANN, J. Hydrogen environment embrittlement of austenitic stainless at low temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 33. p. 2111-2122. 2008.

PADIAL, A. G. F. **Transformações de fase e propriedades mecânicas de um aço maraging sem cobalto**. Dissertação (mestrado) – IPEN, São Paulo, 1994.88 p.

PARDAL, J. M. **Propriedades Mecânicas e Magnéticas do Aço Maraging Classe 300 mm Diversas Condições de Tratamento Térmico**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica – Universidade Federal Fluminense, Niteroi, 2004.

PARVATHAVARTHINI, N.; SAROJA, S.; DAYAL, R.K.; KHATAK, H.S. Studies on Hydrogen Permeability of 2,25%Cr-1%Mo Ferritic Steel: Correlation with Microstructure. **Journal of Nuclear Materials**, n. 288, 2001, p.187-196.

REIS, A. G.; REIS, D. A. P.; ABDALLA, A. J.; OTUBO, J. Avaliação das propriedades de fluência A 600°C do aço *maraging*300 solubilizado. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 11, n. 1, p. 22-26, jan./mar. 2014.

ROCHA, C. J. **Efeito do Tratamento Termomecânico na Microsegregação de um aço Marging Grau 1900 Mpa**. Universidade Estadual de Campinas-Faculdade de Engenharia Mecânica e Departamento de Engenharia de Materiais, Campinas 1995.

ROSADO, D.B. **Comparação do Efeito da Fragilização por Hidrogênio em Aços com Resistência à Tração Acima de 1000MPa**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SANTOS, L. P. M. **Avaliação da Fragilização por Hidrogênio no Aço Maraging 300**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Ceará e Departamento de Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza – CE 2014.

SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K. Heat treatment in maraging steels. In: **Metals Handbook**. 10a ed. ASM. Metals Park. v. 4,1991, p. 219-228.

SCHMITT, V. **Influência da Temperatura de Solubilização na Microestrutura, Tenacidade e Microdureza de um Aço Maraging Classe 300**. Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2014.

SHA, W.; GUO, Z. **Maraging steels: Modeling of microstructure, properties and applications**. Cambridge: CRC Oress, 2009, 203p.

SILVA, V. G. **Avaliação Da Susceptibilidade à Corrosão sob Tensão do Aço Inoxidável Superduplex Uns S32750 Soldado pelo Processo Tig Orbital em Meios Contendo Cl-, CO₂ E H₂S**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2012.

SOFRONIS, P., Robertson, I.M., Liang, Y., Teter, D.F., & Aravas, N. **Recent Advances in the**

Study of Hydrogen Embrittlement. University of Illinois, September 2001.

SOLHEIM, K. G., SOLBERG, J. K., WALMSLEY, J., ROSENQVIST, F., BJØRNÅ, T. H. The role of retained austenite in hydrogen embrittlement of supermartensitic stainless steel. **Eng Fail Anal.**, v. 34, 2013, p.140-149.

SOUZA, D. E. F.; MARTINIANO, G. A.; FRANCO, S. D. Fragilização por hidrogênio nos aços. Universidade Federal de Uberlândia. POSMEC – **Anais**. Simpósio de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Minas Gerais, 2016.

STROE, M. E. **Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials**. 2006. 236 f. Thesis (Ph.D. in Applied Sciences) – Université Libre de Bruxelles, Belgium, 2006.

TETER, A. D. F., ROBERTSON, I. M., BIRNBAUM, H. K. The effects of hydrogen on the deformation and fracture of β -titanium. **Acta Mater.**, v. 49, n.20, Dezembro 2001, p. 4313-4323.

VASUDEVAN, V. K.; KIM, S. J., WAYMAN, C.M. Precipitation reactions and strengthening behavior in 18 wt pct nickel maraging steels. **Metallurgical Transactions A**, v.21, October 1990.

VIJAY, K.; VASUDEVAN, V.K.; KIM, S.J.; WAYMAN, C.M. Precipitation reactions and strengthening behavior in 18 wt pct nickel maraging steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 24A, 1990, p. 2655- 2668.

WANG, G.; YAN, Y.; LI, J.; HUANG, J.; QIAO, L.; VOLINSKY, A. Microstructure effect on hydrogen-induced cracking in TM210 maraging steel. **Materials Science & Engineering A**. v. 586, 2013, p. 142-148.