



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  
Escola Politécnica

# DIFUSIVIDADE, PERMEABILIDADE E SOLUBILIDADE DO HIDROGÊNIO NA JUNTA SOLDADA DO AÇO 2,5Cr-1Mo-0,25V

Jorge Luiz Martins Guerra Filho

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientadores: Dilson Silva dos Santos

Rafaella Martins Ribeiro

Rio de Janeiro

JUNHO/2013

DIFUSIVIDADE, PERMEABILIDADE E SOLUBILIDADE  
DO HIDROGÊNIO NA JUNTA SOLDADA DO AÇO 2,5Cr-1Mo-0,25V

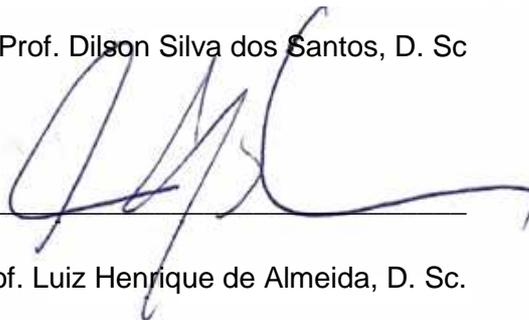
Jorge Luiz Martins Guerra Filho

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

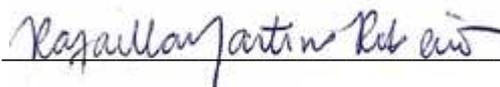
Examinado por:



Prof. Dilson Silva dos Santos, D. Sc



Prof. Luiz Henrique de Almeida, D. Sc.



Profª. Rafaella Martins Ribeiro, M. Sc.



Prof. Leonardo Sales Araujo, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO de 2013

Guerra Filho, Jorge Luiz Martins

Difusividade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio na junta soldada do aço 2,5Cr-1Mo-0,25V/Jorge Luiz Martins Guerra Filho. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2013.

IV, 83 p.: il.; 29,7cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Co-Orientadora: Rafaella Martins Ribeiro

Projeto de graduação – UFRJ/Escola Politécnica/Curso de Engenharia Metalúrgica, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 79 - 83.

1. Aço 2,5Cr-1Mo-0,25V 2. Difusividade do hidrogênio  
3. Solubilidade do hidrogênio

I. dos Santos, Dilson Silva et al., Ribeiro; Rafaella Martins II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica III. Difusividade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio na junta soldada do aço 2,5Cr-1Mo-0,25V.

“Ils ne savaient pas que c’était impossible, alors ils l’ont fait”

“Não sabendo que era impossível, ele foi lá e fez”

Jean Cocteau

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, Jorge Guerra e Ana Lúcia, por todo o suporte e tranquilidade que me permitiram chegar até aqui, sem vocês nada teria acontecido.

Aos amigos Ian Martins, Gustavo Brandolin, Thiago Gonçalves, Pedro Porto, Carlos Antonio e Bárbara Fieto pelas horas de estudos juntos, tornando o árduo caminho da graduação mais brando e contribuíram enormemente na minha formação como engenheiro.

A minha grande família com suas palavras de apoio e motivação, com um obrigado especial para minha prima Joseane e tias Maria e Carmen.

Ao professor Dilson Silva dos Santos pelas inúmeras discussões acadêmicas e pela orientação no assunto discutido nesse trabalho. Aos professores Luiz Henrique de Almeida e Leonardo Sales Araujo por aceitar participar da banca examinadora.

A Rafaella Martins por todo o suporte acadêmico, estar sempre dispostas a me ajudar e aceitar participar da banca examinadora. A Monique Osorio, Matheus Mendes e companheiros da PROPMEC por todo o suporte e infraestrutura para realização dos ensaios.

Ao Oswaldo, Marcos e Wellington pelo suporte na preparação das amostras. Aos Laboratórios de Microscopia Óptica e Metalografia e Microscopia Eletrônica de Varredura essenciais para realização desse trabalho.

Aos professores e amigos Ricardo Martins, Luis Mergulhão e Olivia Muniz, porque toda grande caminhada começa com o primeiro passo.

Ao Vitor Murakami, Renato Chaves, Gustavo Alves, Rafael Valle, Filipe Vilanova, Iron Junior e a todos os amigos que aceitaram minha ausência sem jamais desistir da minha amizade.

Por fim, a todos os professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, por todo o conhecimento transmitido. O meu muito Obrigado.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao DEMM/EP/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

**Difusividade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio  
na junta soldada do aço 2,5Cr-1Mo-0,25V**

Jorge Luiz Martins Guerra Filho

Junho/2013

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Curso: Engenharia Metalúrgica

Os aços baixa liga do tipo Cr-Mo são largamente utilizados em aplicações em alta temperatura nos setores energético, químico e petrolífero, por apresentarem elevada resistência à fluência e boa resistência contra a corrosão. Porém, com a necessidade de atingir níveis maiores de eficiência nas futuras plantas conversoras de carvão e em refinarias, uma série de ligas modificadas de Cr-Mo vem sendo estudadas.

O objetivo deste trabalho foi estudar a difusividade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio na junta soldada, pela técnica de arco submerso (SAW), do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V. Foram realizados os ensaios de polarização, permeação eletroquímica e dessorção a temperatura programada (TPD). Para explicar os resultados obtidos à microestrutura foi estudada através de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X.

A análise dos dados da permeação eletroquímica mostrou que a zona termicamente afetada possui o menor coeficiente de difusão ( $D_{app} = 6,52 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ) quando comparado ao metal de solda ( $D_{app} = 6,16 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ) e o metal de base ( $D_{app} = 5,10 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Além disso, foi verificado um comportamento duplo sigmoidal na segunda etapa de permeação, o que sugere a presença de martensita nas amostras. A solubilidade na primeira etapa de permeação foi uma ordem de grandeza maior do que na segunda etapa, isto ocorreu devido o hidrogênio ser retido nos sítios aprisionadores fortes na primeira etapa e somente nos sítios aprisionadores fracos na segunda etapa.

Palavras chaves: Aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, Difusividade do hidrogênio, Permeabilidade do hidrogênio.

Abstract of Graduation Project presented to DEMM/EP/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgical Engineer.

**Difusivity, permeability and solubility of hydrogen  
in the welding joint of 2,5Cr-1Mo-0,25V steel**

Jorge Luiz Martins Guerra Filho

June/2013

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Course: Metallurgical Engineering

The low alloy steels Cr-Mo are widely used in high temperature applications in the energetic, chemical and oil sectors, for having high creep resistance and good resistance against corrosion. However, with the necessity to achieve higher levels of efficiency in the future plants of carbon conversion and in the refineries, a series of modified Cr-Mo alloys have been studied.

The aim of this work was to study the diffusivity, permeability and solubility of hydrogen in the welding joint, by the submerged arc weld technique, of the 2,25Cr-1Mo-0,25 steel. It was realized the essays of polarization, electrochemical permeation and temperature programmed desorption (TDP). For explain the data achieved the microstructure was studied by optical microscopy, scanning electron microscopy and X-Ray diffraction.

The data analyses of the electrochemical permeation shows that the heat-affected zone has the lowest diffusion coefficient ( $D_{app} = 6,52 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ) when compared with the weld metal ( $D_{app} = 6,16 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ) and the base metal ( $D_{app} = 5,10 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Besides, it was verified a double sigmoide behavior in the second step of the permeation, what suggests the presence of martensite in the samples. The solubility in the first permeation step is on order of magnitude higher than in the second step, this is due the hydrogen be held in the strong trapping sites in the first permeation step and only in the weak trapping sites in the second permeation step.

Keywords: 2,25Cr-1Mo-0,25V Steel, Hydrogen diffusivity , Hydrogen permeability.

# Sumário

1 – Introdução .....	1
2 – Revisão Bibliográfica .....	3
2.1 – Aços Cr-Mo e Cr-Mo-V.....	3
2.1.1 – Propriedades Mecânicas .....	4
2.1.2 – Efeitos dos Elementos de Liga .....	7
2.1.3 – Microestrutura .....	8
2.2 – Soldagem por arco submerso .....	14
2.2.1 – Influência da Soldagem na Microestrutura.....	16
2.3 – O Hidrogênio nos aços.....	20
2.3.1 – Adsorção .....	22
2.3.2 – Difusividade.....	22
2.3.3 – Solubilidade.....	24
2.3.4 – Permeabilidade.....	24
2.3.5 – Interação do Hidrogênio com a Microestrutura .....	25
2.4 – Efeitos do hidrogênio nos aços .....	28
2.4.1 – Ataque pelo Hidrogênio .....	28
2.4.2 – Fragilização pelo hidrogênio.....	31
2.5 – Técnicas de estudo da interação do Hidrogênio com os metais.....	32
2.5.1 – Polarização.....	32
2.5.2 – Permeação Eletroquímica .....	34
2.5.3 – Dessorção à Temperatura Programada (TPD) .....	36
3 – Materiais e Métodos .....	40
3.1 – Materiais .....	40
3.1.1 – Composição Química .....	41
3.1.2 – Dureza e Microdureza .....	41
3.1.3 – Extração das amostras.....	42
3.2 – Caracterização microestrutural .....	43

3.2.1 – Macrografia .....	44
3.2.2 – Microscopia óptica.....	44
3.3.3 – Microscopia eletrônica de varredura .....	44
3.3.4 – Difração de raios-X.....	44
3.3 – Estudo da interação do Hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V .....	45
3.3.1 – Polarização.....	45
3.3.2 – Permeação eletroquímica.....	45
3.3.3 – Hidrogenação .....	46
3.3.4 – Dessorção a temperatura programada (TDP).....	47
4 – Resultados e Discussão .....	48
4.1 – Caracterização microestrutural .....	48
4.1.1 – Composição química .....	48
4.1.2 – Dureza e Microdureza .....	48
4.1.3 – Macrografia .....	51
4.1.3 – Microscopia óptica.....	52
4.1.4 – Microscopia eletrônica de varredura.....	59
4.1.5 – Difração de raios-X.....	62
4.2 – Interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V .....	63
4.2.1 – Curvas de Polarização.....	63
4.2.2 – Permeação Eletroquímica .....	65
4.2.3 – Dessorção a temperatura programada (TPD).....	76
5 – Conclusão .....	78
6 – Referências Bibliográficas .....	79

# 1 – Introdução

Os aços baixa liga do tipo Cr-Mo e Cr-Mo-V são largamente utilizados em aplicações à alta temperatura nos setores energético, químico e petrolífero, por apresentarem elevada resistência à fluência e boa resistência contra a corrosão e fragilização por hidrogênio [1]. No setor petrolífero, os processos de hidrotreatamento do petróleo, hidrodessulfurização, hidronitrogenação e outros, envolvem a reação do petróleo e o hidrogênio, sob condições severas de pressão e temperatura [2]. Nessas condições, uma quantidade significativa do hidrogênio é solúvel nos aços e o hidrogênio dissolvido nos aços Cr-Mo e Cr-Mo-V pode reduzir drasticamente as suas propriedades mecânicas [3].

Tradicionalmente a liga 2,25Cr-1Mo é a mais empregada nos setores citados acima [4]. Porém, com a necessidade de atingir níveis maiores de eficiência nas futuras plantas conversoras de carvão, de conversão química e de refinamento de produtos petroquímicos, uma série de ligas modificadas de Cr-Mo vem sendo estudadas para serem aplicadas em vasos de pressão e reatores, com elevada espessura, operando em ambientes ricos em hidrogênio a temperaturas e pressões mais elevadas que as aplicadas atualmente. Os aços 2,25Cr-1Mo modificados com vanádio são endurecidos por precipitação e solução sólida, resistentes ao ataque pelo hidrogênio e excedem a tensão de ruptura do aço 2,25Cr-1Mo normalizado e revenido [5].

Os fenômenos de degradação pelo hidrogênio são influenciados pela difusividade, permeabilidade e solubilidade do mesmo no aço. Essas propriedades são ditadas pela microestrutura dos aços. O hidrogênio além de ser aprisionado em defeitos da rede cristalina como: lacunas, vazios, discordâncias, contornos de grão, interface de precipitados, precipitados, entre outros, também ocupa os sítios intersticiais da rede cristalina [6].

O objetivo desta monografia é estudar a interação do hidrogênio ao longo da junta soldada pela técnica de arco submerso (SAW) de um aço 2,25Cr-1Mo-0,25V e fazer uma correlação com a microestrutura presente em cada região da junta, ou seja, do metal de solda, zona termicamente afetada e metal de base.

De forma a atingir o objetivo, foi realizada a caracterização microestrutural da junta soldada através das técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raio-X, dureza e microdureza Vickers. O estudo da interação do hidrogênio foi feito através das técnicas de: polarização, polarização eletroquímica e dessorção a temperatura programada (TPD). Para realizar o ensaio de TPD, as amostras foram hidrogenadas de forma eletroquímica e por via gasosa.

A análise dos ensaios de permeação eletroquímica mostrou que a zona termicamente afetada apresenta o menor coeficiente de difusão ( $D_{app} = 6,52 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ) quando comparado ao metal de solda ( $D_{app} = 6,16 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ) e o metal de base ( $D_{app} = 5,10 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Além disso, foi verificado um comportamento duplo sigmoidal na segunda etapa de permeação, o que sugere a presença de martensita nas amostras. A solubilidade na primeira etapa de permeação foi uma ordem de grandeza maior do que na segunda etapa, devido o fato do hidrogênio ser retido nos sítios aprisionadores fortes na primeira etapa, enquanto na segunda ocorre aprisionamento somente nos sítios fracos.

O ensaio de dessorção a temperatura programada apresentou um pico por volta de  $100^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$ , contudo foi verificado que as amostras se encontravam oxidadas ao final do ensaio. Portanto a formação dos picos foi retardada e sua intensidade reduzida, tornando a análise do aprisionamento do hidrogênio pouco efetiva.

## 2 – Revisão Bibliográfica

### 2.1 – Aços Cr-Mo e Cr-Mo-V

A família dos aços Cr-Mo possui ótima tenacidade, resistência à corrosão, comportamento em fluência e baixo coeficiente de dilatação térmica quando comparados aos aços ao carbono. Devido a sua combinação de propriedades mecânicas são amplamente utilizados na indústria de refino de petróleo, podendo operar em temperaturas até 540°C. Com a combinação de outros formadores de carbeto, como o vanádio, tungstênio, nióbio e titânio, pode ser utilizado até 650°C [5,7]. A Tabela 1 exemplifica a temperatura teórica máxima de utilização para diferentes aços da família Cr-Mo.

Tabela 1 – Temperatura teórica máxima de utilização de aços da família Cr-Mo [5].

Composição	Temperatura máxima de utilização (°C)
0,5Cr-0,5Mo	540
1Cr-0,5Mo	650
1,25Cr-0,5Mo-Si	650
2,25Cr-1Mo	650
<b>2,25Cr-1Mo-0,25V</b>	<b>540</b>
2,25Cr-1,6W	650
3Cr-1Mo	650
3Cr-1Mo-0,25V-Ti-B	480
5Cr-0,5Mo	650
5Cr-0,5Mo-Si	650
5Cr-0,5Mo-Ti	650
9Cr-1Mo	650
9Cr-1Mo-V	650
9Cr-2W	650
12Cr-2W	650

As ligas de Cr-Mo-V são produzidas com alto teor de carbono (de 0,28% a 0,33% ou 0,4% a 0,5%) e são utilizadas nas condições normalizado e revenido ou temperado e revenido. Essas ligas possuem elevada tensão de escoamento e resistência a fluência, resistem ao ataque pelo hidrogênio e excedem a tensão de ruptura do aço 2,25Cr-1Mo no estado normalizado e revenido [5].

## 2.1.1 – Propriedades Mecânicas

As ligas Cr-Mo e Cr-Mo modificadas são as utilizadas quando é necessário possuir elevada resistência à fluência. Os aços Cr-Mo-V possuem maior resistência à fluência e são utilizados quando a quantidade de deformação não pode exceder 1% durante o tempo de vida do componente [5]. Uma comparação da tensão em fluência para promover 1% de alongamento em  $10^5$  h, de diversas ligas Cr-Mo, é apresentada na Figura 1.

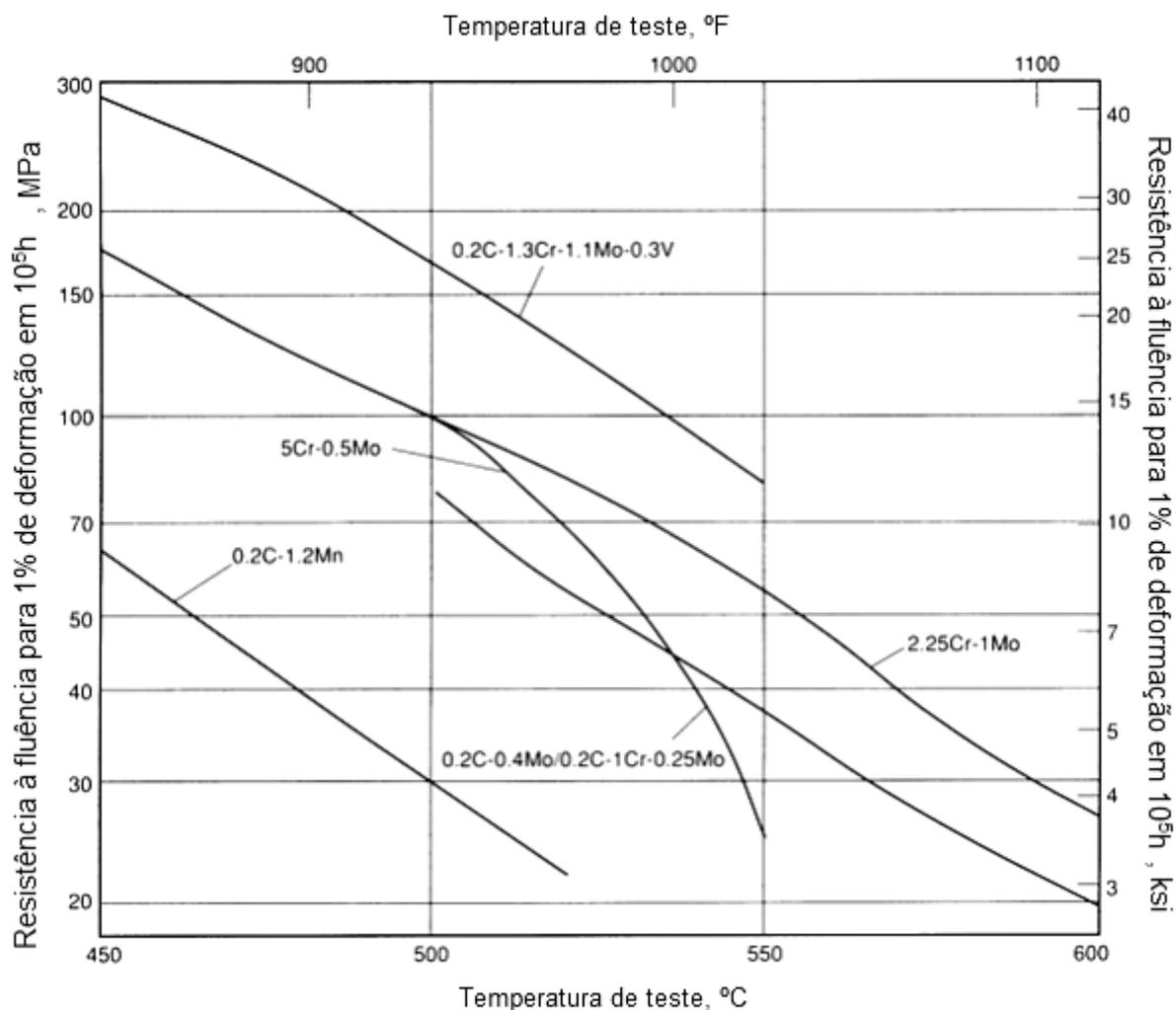


Figura 1 - Comparação geral da tensão em fluência para promover 1% de alongamento em  $10^5$  h, de diversas ligas resistentes a fluência. (Adaptado de [5])

Os dois principais fatores que conferem as boas propriedades em fluência desses aços são: aumento das propriedades mecânicas por solução sólida e por precipitação de carbeto [5]. A adição de V pode aumentar a resistência à fluência desses aços, por resultar em um precipitado mais estável que os de cromo e molibdênio [5]. A Figura 2 ilustra a influência desses dois fatores, quando um aço Cr-Mo é exposto a uma temperatura de 550°C.

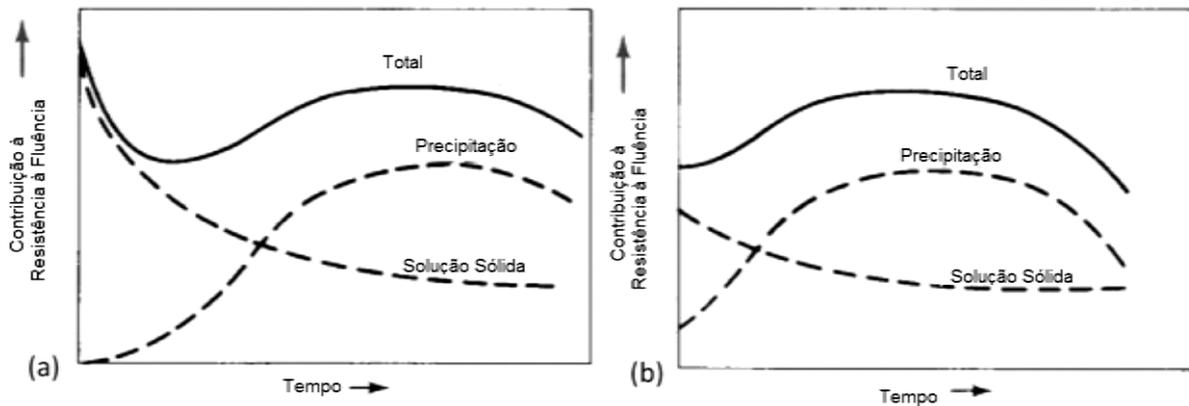


Figura 2 - Influência da precipitação e da solução sólida na resistência à fluência dos aços a uma temperatura de 550°C. (a) Normalizado. (b) Normalizado e revenido. (Adaptado de [5]).

A tensão de escoamento e tensão de ruptura resultante de um ensaio de tração realizado a duas temperaturas, 24°C e 540°C, em diversos aços é sintetizado na Figura 3. Os aços 1Cr-0,5Mo, 0,5Mo, tipo 502 e 2,25Cr-1Mo foram revenidos à 843°C, o 1,25Cr-1Mo à 815°C e os 7Cr-0,5Mo e 9Cr-1Mo à 900°C. O aço 1Cr-1Mo-0,25V foi normalizado à 955°C e temperado à 650°C e o H11 (médio C, 5Cr-Mo-V) endurecido à 1010°C e temperado a 565°C.

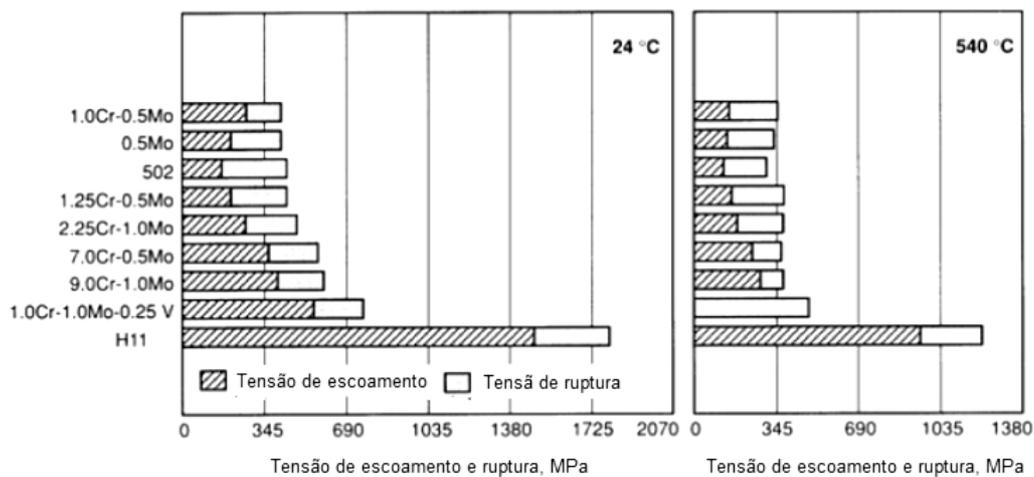


Figura 3 - Tensão de escoamento e de ruptura de dos aços testados à 25°C e 540°C. (Adaptado de [5])

A Tabela 2 apresenta as propriedades mecânicas dos aços 2,25Cr-1Mo com diferentes microestruturas.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas do aço 2,25Cr-1Mo [8].

Aço	Tensão de escoamento (MPa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação (%)	Ref.
ASTM A387 ferrítico e bainítico	205	415 - 585	18	[5]
2,25Cr-1Mo bainítico e ferrítico	477	587	21,5	[9]
2,25Cr-1Mo martensítico e ferrítico	930	1130	13,4	[10]

As variações das propriedades de limite de escoamento, resistência à ruptura e de resistência à fluência com a temperatura de ensaio, para um aço 2,25Cr-1Mo recozido e endurecido e revenido, são representadas na Figura 4.

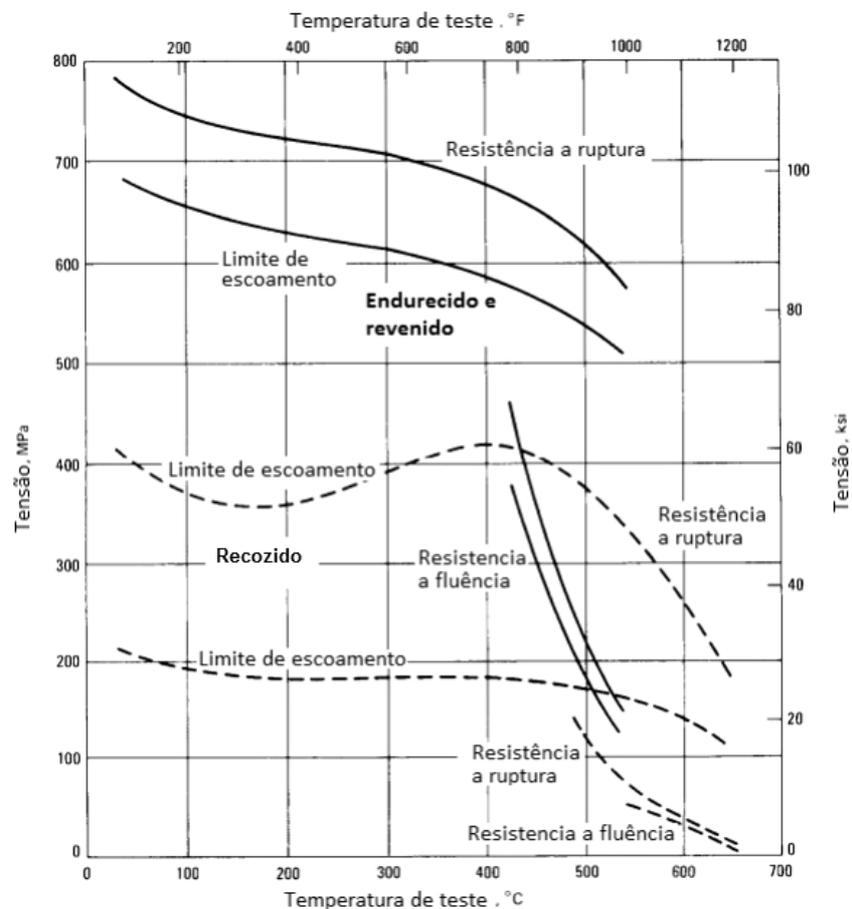


Figura 4 - Efeito da temperatura de teste na tensão limite de escoamento, tensão de resistência a ruptura (para 100.000 h) e resistência a fluência (para taxa de 0,1  $\mu\text{m}/\text{m.h}$ ) do aço 2,25Cr-1Mo nos estados recozido e endurecido e revenido. (Adaptado de [5])

## 2.1.2 – Efeitos dos Elementos de Liga

### Carbono

O carbono tem um efeito importante na resistência à fluência decorrente do endurecimento por solução sólida e endurecimento por precipitação [11].

Outro efeito importante é o aumento da resistência do aço à temperatura ambiente, mas reduz a soldabilidade e a tenacidade do aço. Nos aços Cr-Mo usados à alta temperatura sua concentração é limitada em 0,2% [5].

### Cromo

Tem como principal função o aumento da resistência à corrosão e à oxidação, o aumento da temperabilidade, a melhora da resistência a altas temperaturas e para as ligas com alto C, resistência ao desgaste [12].

A adição de cromo pode resultar na precipitação de dois tipos de carbetos. Para aços com mais de 1% de Cr ocorre a formação de  $\text{Cr}_7\text{C}_6$  e a adição de vanádio pode estabilizar esse carbeto. Para aços com mais de 7% de Cr sem molibdênio encontra-se o  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . A adição de tungstênio favorece sua nucleação [12].

Outra função importante é a de neutralizar a tendência à grafitização promovida pelo Mo. Contudo, por ser um excelente formador de carbetos, tende a retirar o carbono da matriz, reduzindo o endurecimento por solução sólida [11].

### Molibdênio

Sua adição é motivada por contrabalancear a tendência à fragilização ao revenido, elevar a dureza a quente, a resistência a quente, a fluência e formar partículas resistentes à abrasão. Torna-se essencial em aços ferríticos que operem a temperatura superior a 450°C [12].

A precipitação de carbetos ricos em Mo compromete o efeito do endurecimento por solução sólida, contudo a fina precipitação de  $\text{Mo}_2\text{C}$  nos aços ferríticos e bainíticos resulta em aumento na tensão de ruptura. O teor de carbono deve ser controlado devido à afinidade do molibdênio pelo mesmo ou que outros elementos sejam adicionados como titânio, nióbio

ou vanádio [2]. Aços com concentrações entre 0,5 e 2%, os precipitados  $M_{23}C_6$  e  $F_2MC$  aparecem entre as fases  $M_2C$  e  $M_6C$  [12].

### **Vanádio**

O vanádio é adicionado para elevar a temperatura de crescimento de grão da austenita promovendo o refino de grão, aumentar a temperabilidade quando dissolvido e causa acentuado endurecimento secundário [12].

A sua adição em aços contendo Cr (0,5 a 1%) e Mo (0,25 a 0,75%) resulta na precipitação de carbeto de vanádio durante o revenimento, por esses serem mais estáveis que os carbeto de ferro, cromo e molibdênio. Sua adição é importante para aços utilizados em altas temperaturas por ter a capacidade de manter os carbeto sem coalescimento significativo a temperaturas de até 700°C [12].

Outra vantagem de sua adição é aumento na tensão de ruptura por tração e fluência, além de aumentar a resistência ao ataque pelo hidrogênio [2].

### **Nióbio**

O níbio é um forte formador de carbeto. A estabilidade desses carbeto a altas temperaturas resulta em refino de grão, estabilização da microestrutura, aumento da resistência em altas temperaturas e redução da taxa de degradação microestrutural durante a fluência [11].

## **2.1.3 – Microestrutura**

A microestrutura dos aços Cr-Mo e Cr-Mo-V depende do tratamento térmico aplicado. Quando a normalização é seguida de revenimento, a estrutura resultante será ferrita e bainita, se for realizado um recozimento após a normalização e revenimento, a estrutura será ferrita e perlita. Se for realizada uma normalização a 920°C a estrutura será parcialmente bainítica e se for normalizado a 990°C seguido de revenimento a 730°C a estrutura será completamente bainítica [11]. O exemplo de um diagrama de resfriamento contínuo (CCT) é dado na Figura 5.

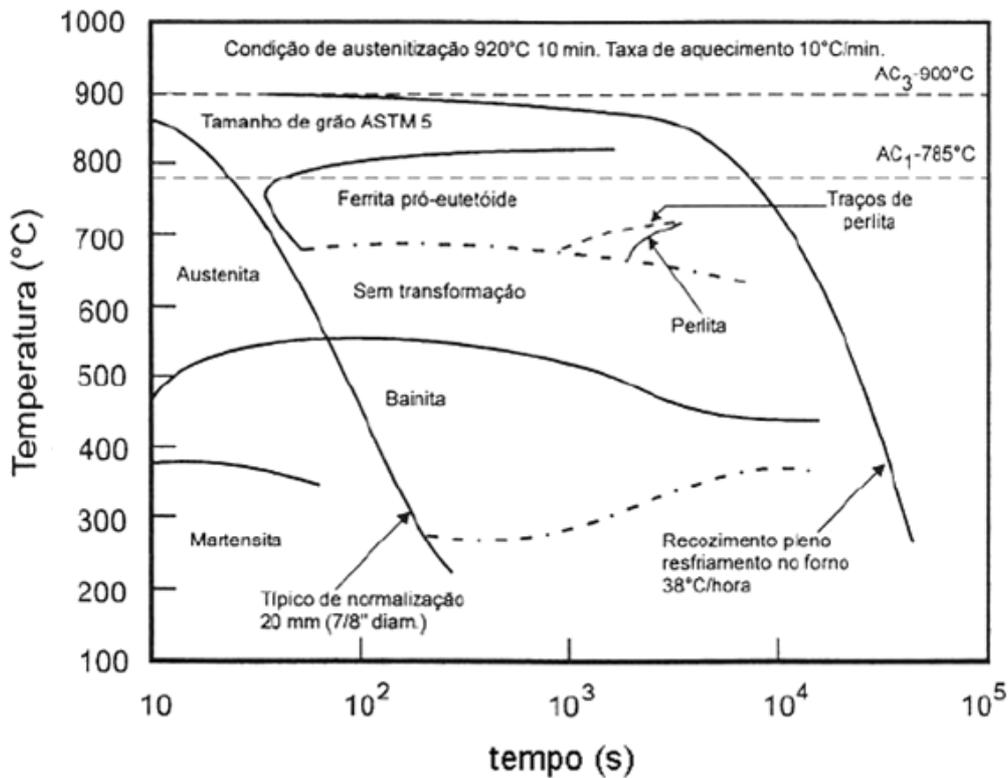


Figura 5 - Diagrama de resfriamento contínuo do aço 2,25Cr-1Mo. [9]

A tenacidade à fratura e a resistência à tração dos aços Cr-Mo com estrutura completamente bainítica são melhores que aqueles com estrutura ferrítica-bainítica. Além disso, uma estrutura bainítica resulta em melhor resistência a fluência sobre elevada tensão e curto tempo, mas sofre maior degradação a altas temperaturas que uma microestrutura perlítica. Também é conhecido que a precipitação ocorre de forma muito mais rápida na bainita que em uma ferrita pro-eutetóide [5].

Em PARVATHAVARTHINI et al. [6] o aço 2,25Cr-1Mo foi aquecido até a região austenítica e então resfriado com diferentes taxas. Foram obtidas as seguintes microestruturas: martensítica para o aço temperado em água, bainítica para o normalizado e um misto de ferrita pro-eutetóide e bainita quando resfriada lentamente ao forno. A confirmação das fases obtidas foi possível através do ensaio de microdureza Vickers, onde a fase ferrítica possui dureza de 152 VHN, a fase bainítica 225 VHN e a microestrutura martensítica de 372 VHN. As microestruturas obtidas nesse trabalho são apresentadas na Figura 6.

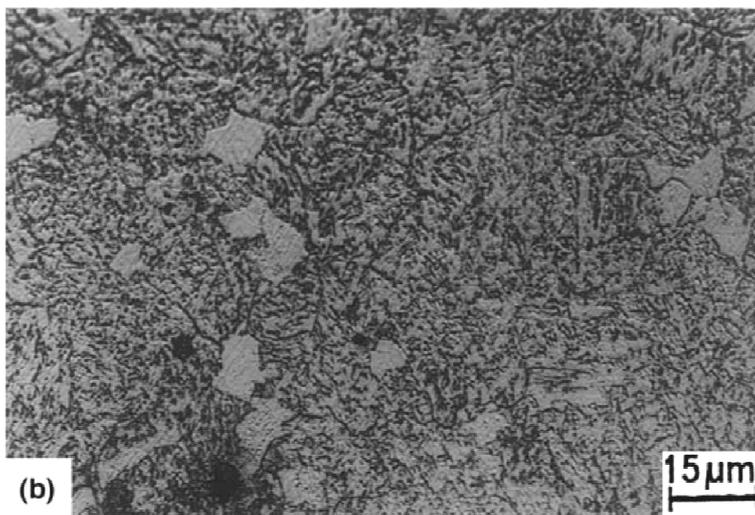
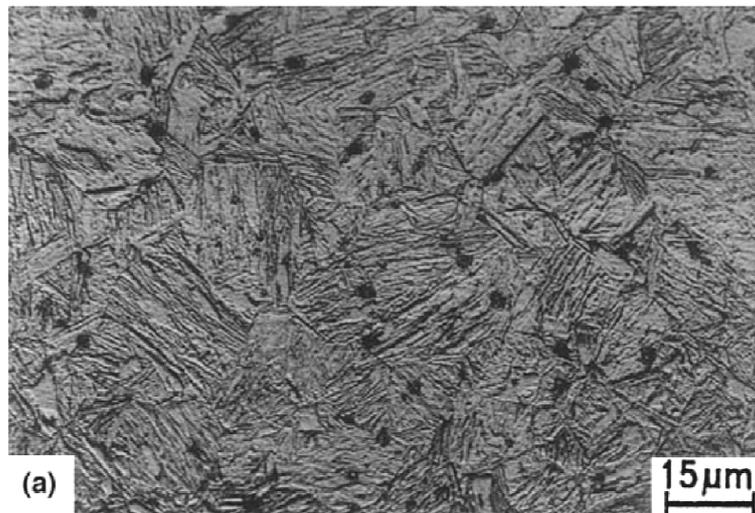


Figura 6 - Microestrutura do aço 2,25Cr-1Mo, aquecido na faixa da austenita e resfriado com diferentes taxas, observada utilizando microscopia óptica. (a) Estrutura completamente martensítica. (b) Estrutura bainítica. (c) Estrutura mista de ferrita pro-eutetóide e bainita. (Adaptado de [6])

## Precipitados

A precipitação que ocorre nos aços Cr-Mo e Cr-Mo-V é do tipo  $M_nX_j$ , onde M representa os metais de transição V, Cr, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, Ti ou W e a letra X representa o carbono ou o nitrogênio [8]. Os principais precipitados que ocorrem são os seguintes: MC,  $M_2C$ ,  $M_3C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_6C$ ,  $M_4C_3$  e  $M_{23}C_6$  [13].

Segundo VÝROSTKOVÁ et al. [14] os  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  são típicos carbeto de cromo e podem ter grandes quantidades de outros elementos como Fe, V e Mo. Os ricos em Mo são o  $M_6C$  e o  $M_2C$ , que também dissolvem Cr, V e pequenas quantidades de Fe. Já o MC é rico em V. As identificações de alguns precipitados, através de EDS, são representadas na Figura 7.

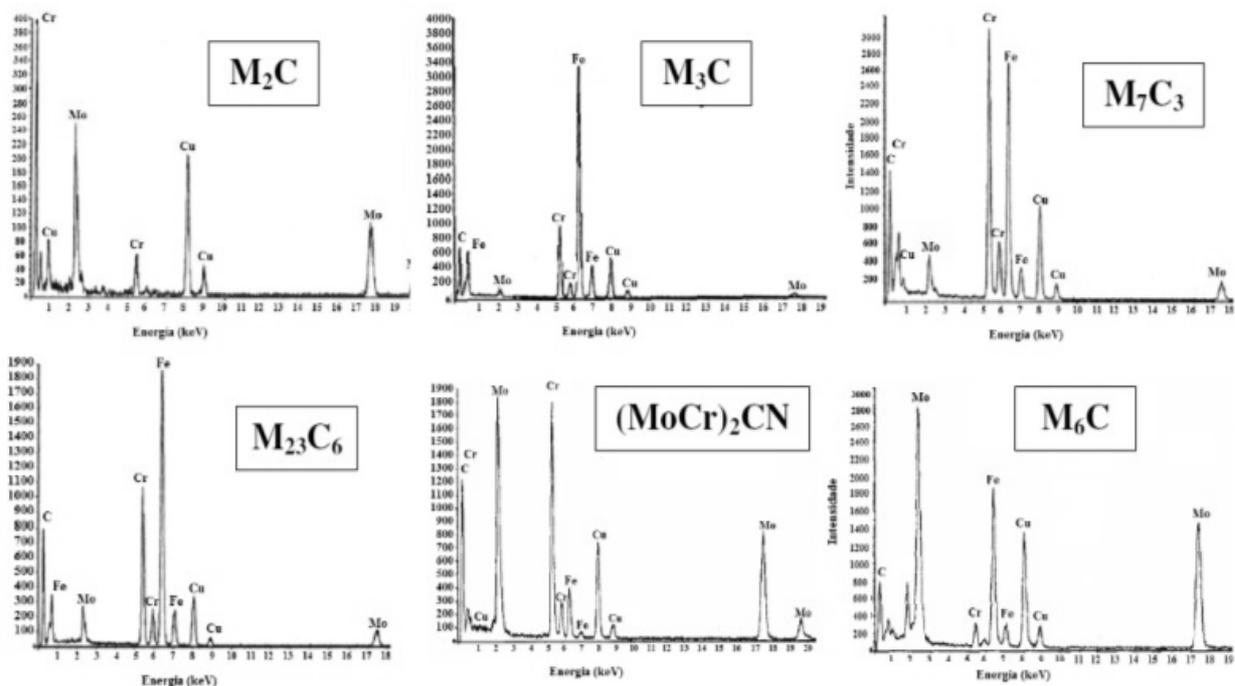


Figura 7 - Espectros de EDS de carbeto em aços 2,25Cr-1Mo. [15]

Os carbeto presentes nas ligas Cr-Mo e Cr-Mo-V são metaestáveis e sofrem transformações indesejadas durante a soldagem ou ao longo do tempo de aplicação em altas temperaturas [6]. Quando expostos a temperaturas superiores a 450°C ocorre coalescimento e esferoidização de carbeto, aumento no espaço entre precipitados e precipitação de carbeto mais estáveis. A temperatura de serviço resulta na precipitação de  $M_2C$  e  $M_6C$ , reduzindo a quantidade de carbono na matriz [1].

O estudo da sequência de precipitação em aços Cr-Mo-V foi realizado por VÝROSTKOVÁ et al. [14]. Durante o revenimento a seguinte sequência foi observada:  $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ . Diagramas de sequência e estabilidade de precipitação do tipo tempo-temperatura foram construídos e são apresentados na Figura 8.

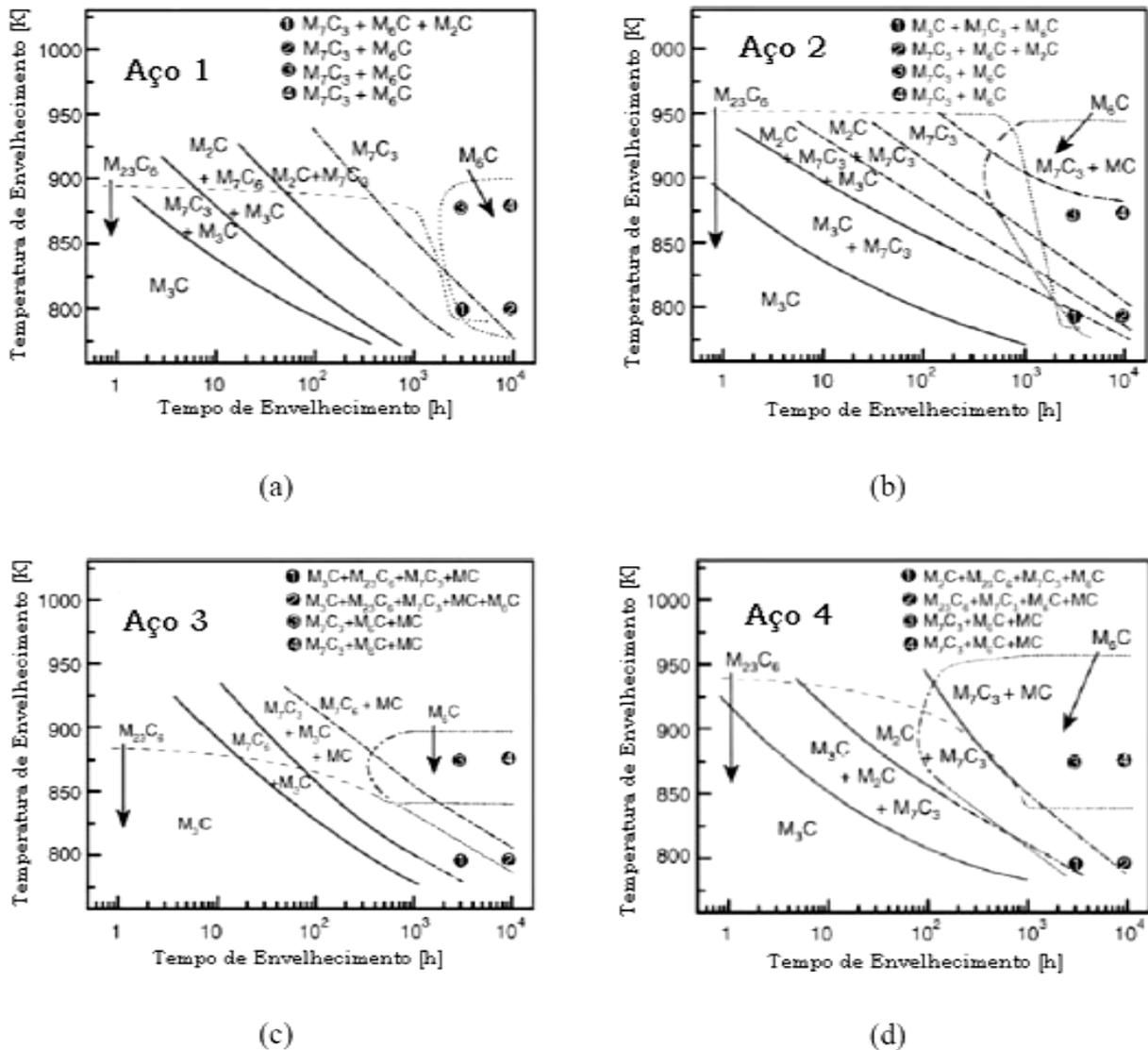


Figura 8 - Diagrama tempo-temperatura de estabilidade dos carbetos. (a) 2,40Cr-0,70Mo-0,02V. (b) 2,25Cr-0,73Mo-0,12V. (c) 2,26Cr-0,70Mo-0,32V. (d) 2,57Cr-0,95Mo-0,34V. (Adaptado de [14])

## Bainita

A bainita pode ser classificada como superior ou inferior dependendo da temperatura na qual é formada. A bainita superior é formada por finas ripas de ferrita com cementita precipitada no contorno das ripas. Para os aços com baixo carbono a cementita ocorre na

forma isolada ou em fileiras descontínuas ao longo do contorno das ripas e em aços com alto carbono as fileiras podem ocorrer de forma contínua. Já a bainita inferior se forma em regiões próximas à da martensita, apresentando-se na forma de agulhas, similar a martensita [12]. A Figura 9 possui a representação da formação da bainita superior e inferior.

Pode ser usada a equação 1 para determinar a temperatura de início da formação bainítica, reduzida pela adição de elementos de liga [12]:

$$B_1(^{\circ}\text{C})=830-270(\%C)-90(\%Mn)-37(\%Ni)-70(\%Cr)-83(\%Mo) \quad (1)$$

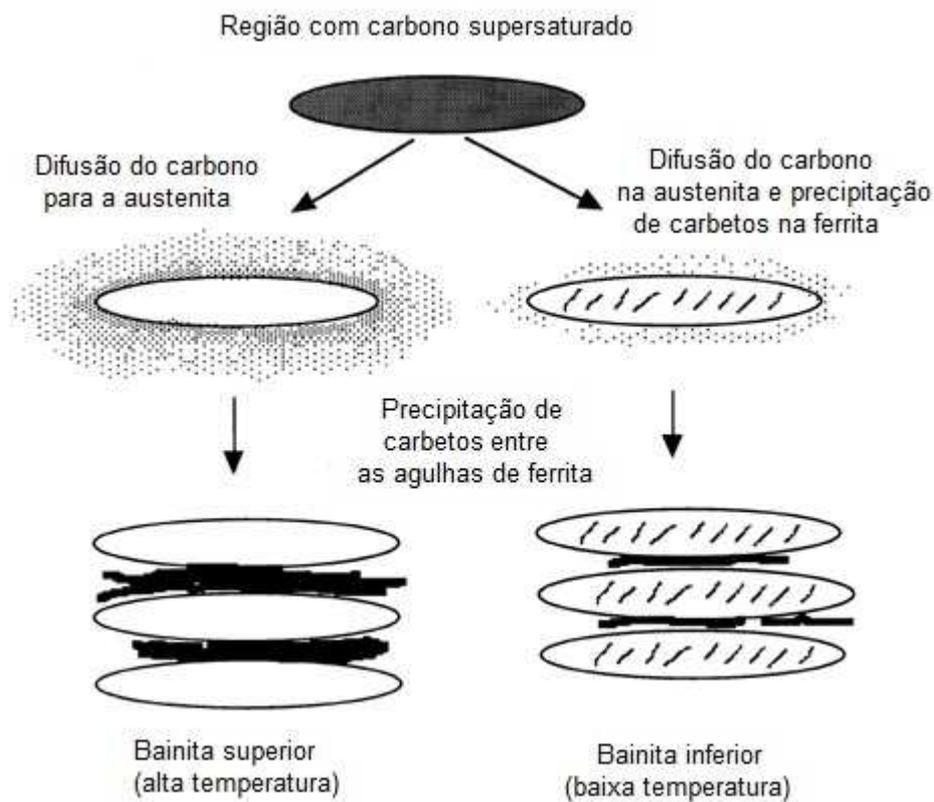


Figura 9 - Representação esquemática da formação da bainita superior e inferior. (Adaptado de [16])

## 2.2 – Soldagem por arco submerso

O processo de soldagem por arco submerso (Submerged Arc Welding - SAW) é caracterizado pela utilização de uma cobertura de fluxo granular e fundível para proteger o arco e a região de solda. O calor para realização da solda é gerado pelo arco formado entre o eletrodo e a peça a ser soldada. A manutenção do arco submerso em escória (fluxo fundido) resulta em refinamento do metal soldado, a protege de contaminantes atmosféricos e resulta em alta eficiência energética [17]. Na Figura 10 é possível observar a sequência de fusão e solidificação dessa técnica de soldagem.

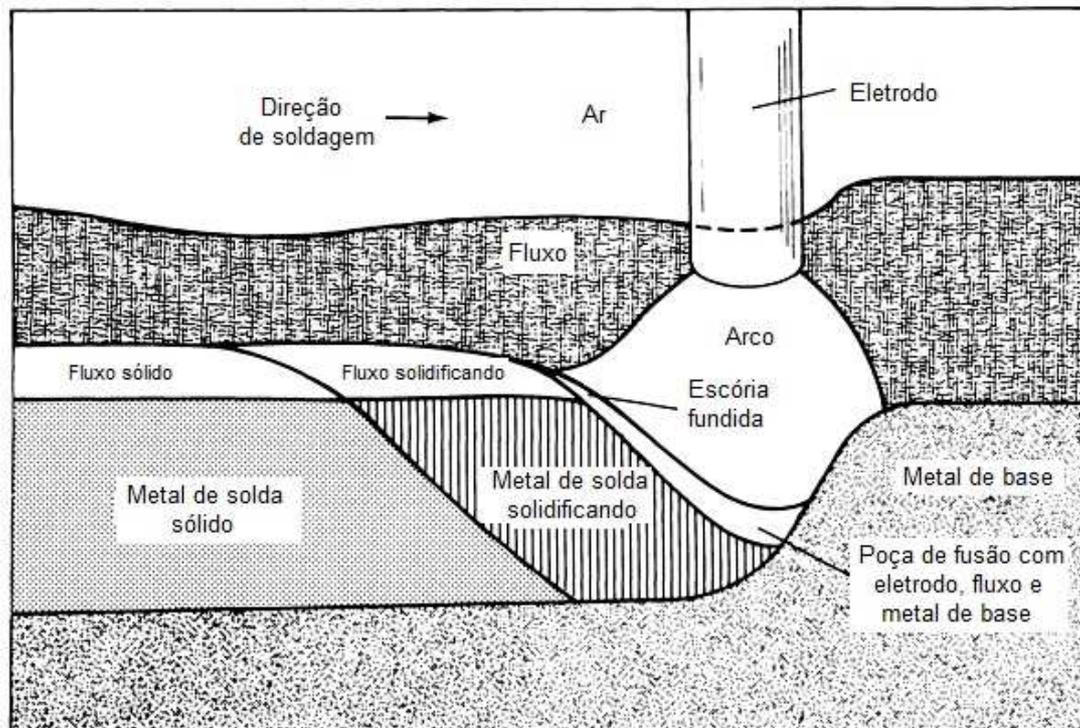


Figura 10 - Esquema da dinâmica de uma poça de solda por arco submerso. (Adaptado de [17])

Para aumentar a velocidade de soldagem é possível utilizar mais de um eletrodo para alimentar a poça de fusão, por exemplo, com dois eletrodos para realizar a soldagem estando eles ligados na mesma fonte e contato. Outra possibilidade é utilizar a técnica SAW TANDEM, onde múltiplos eletrodos são arrumados um na frente do outro e cada um tem sua própria fonte [17].

As principais variáveis do processo incluem a corrente, a voltagem, a distância entre o eletrodo e a peça, a velocidade de soldagem e a espessura da camada de fluxo. Qualquer variação em algum desses parâmetros afeta o formato e penetração da solda [17].

Um dos defeitos possíveis na soldagem por arco submerso é a fratura pelo hidrogênio, que ocorre de forma retardada podendo levar de algumas horas a alguns dias para resultar na fissura do material. Para minimizar as possibilidades desse defeito ocorrer, todas as possíveis fontes de hidrogênio devem ser eliminadas. Por exemplo, água, óleo e sujeiras que podem estar presentes no fluxo, eletrodo ou chanfro. Outra forma de reduzir o risco de fratura pelo hidrogênio é realizar um pré-aquecimento da junta a ser soldada. A temperatura indicada é de 95°C, suficiente para que o hidrogênio escape da região a ser soldada. Em solda de chapa espessa é indicado manter a temperatura de pré-aquecimento por algumas horas após a realização da soldagem [17].

Portanto, a soldagem desta família de aços requer um roteiro bem definido de tratamentos a serem realizados. Primeiramente ocorrem as etapas de pré-aquecimento antes da solda, que devem ser realizada com multipasses, seguida de tratamento térmico pós-solda (TTPS). Um esquema típico do ciclo térmico que ocorre no processo de soldagem dos aços Cr-Mo é demonstrado na Figura 11.

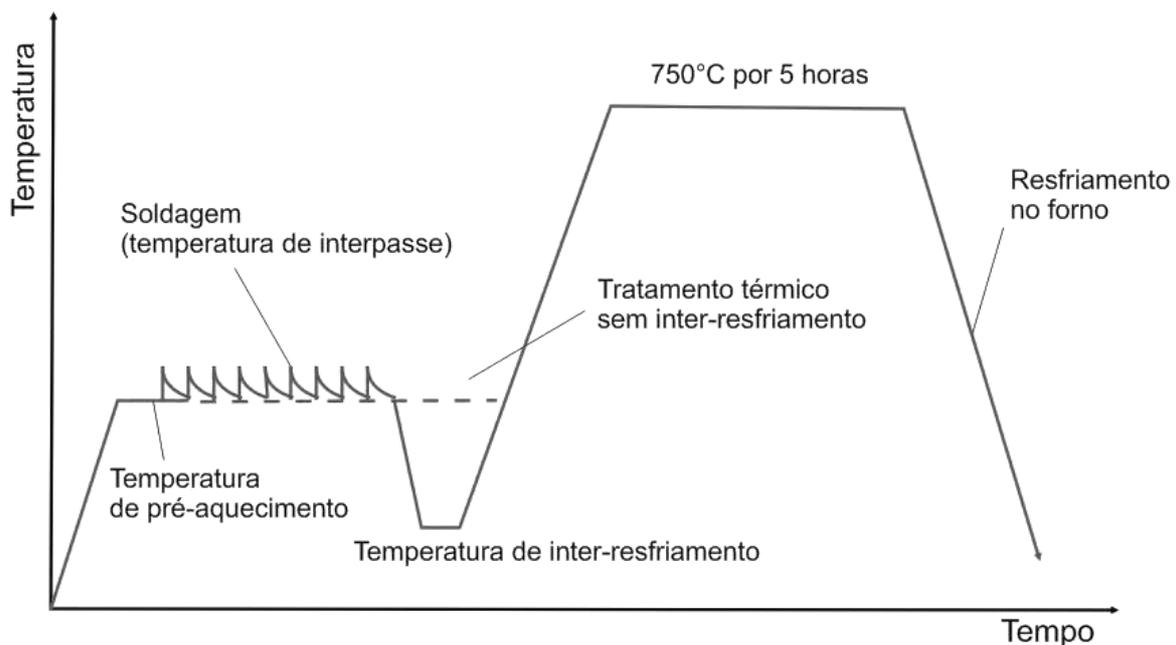


Figura 11 - Diagrama representando os ciclos térmicos que os aços sofrem durante o processo de soldagem. (Adaptado de [18])

A execução do TTPS, apesar de aliviar as tensões residuais e melhorar as propriedades mecânicas da zona termicamente afetada (ZTA), é muitas vezes evitada por elevar os custos da soldagem, devido à complexidade relacionada ao controle das temperaturas de tratamento, da oxidação e da disponibilidade de fornos que suportem a geometria dos componentes. Isso ocorre no caso dos aços 2,25Cr-1Mo, porque os baixos

teores de carbono impedem que uma dureza superior a 350 HV seja atingida pelo material [18].

O processo de soldagem de aços Cr-Mo-V requer um rígido controle dos parâmetros para limitar a degradação das propriedades mecânicas, devido à alteração na microestrutura, inerente à soldagem desses aços [18]. A Figura 12 ilustra o controle de parâmetros necessários para soldar diferentes aços.

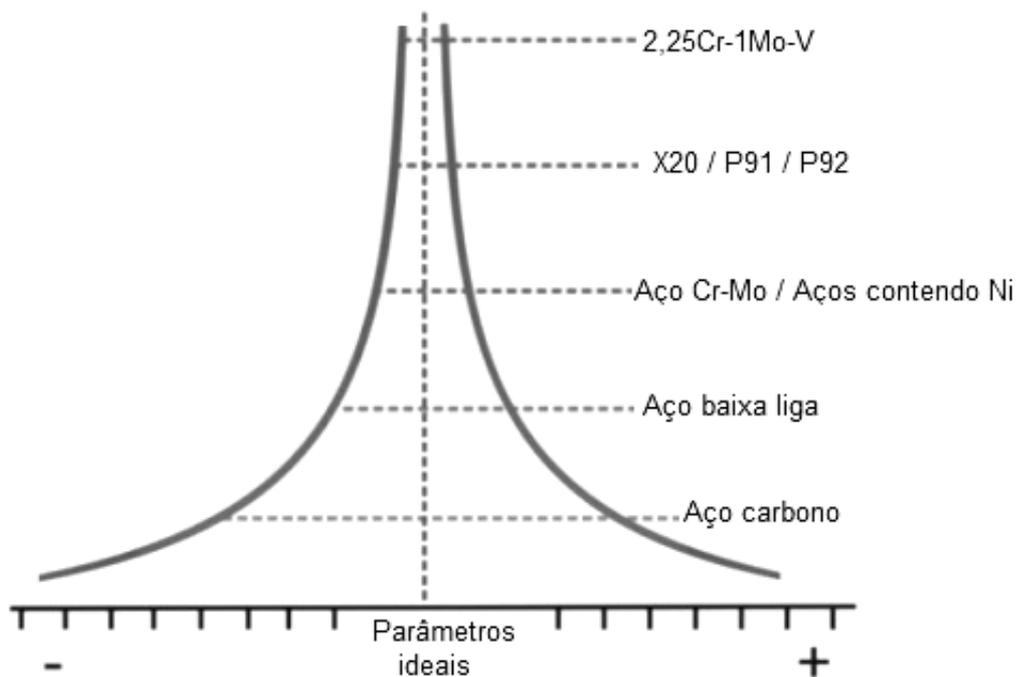


Figura 12 - Parâmetros ideais para realizar a soldagem de diferentes aços. [18]

### 2.2.1 – Influência da Soldagem na Microestrutura

Como foi comentado até aqui, o processo de soldagem afeta diretamente a microestrutura do material de forma que a junta soldada pode ser dividida em três regiões bem definidas: metal de base (MB), metal de solda (MS) e zona termicamente afetada (ZTA). Sendo possível dividir a última em três sub-zonas: de grãos grosseiros, grãos finos e zona inter-crítica, que dependem diretamente das condições e dos parâmetros de soldagem [18]. Essas regiões são representadas na Figura 13.

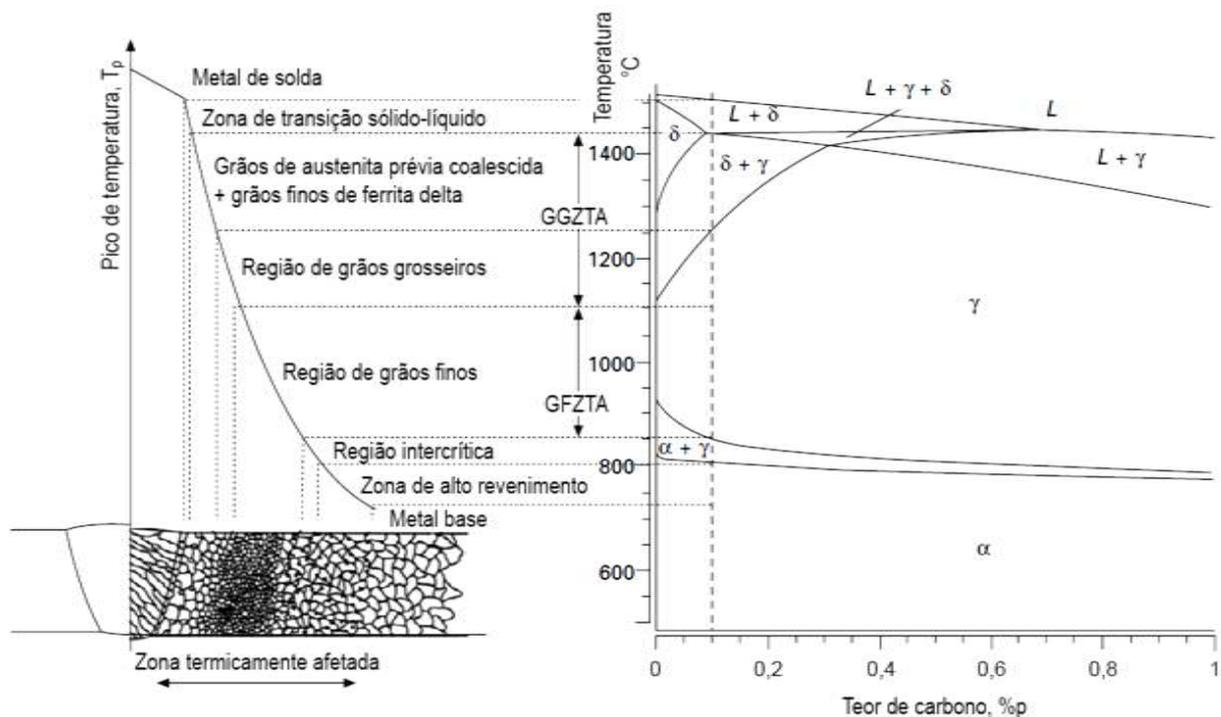
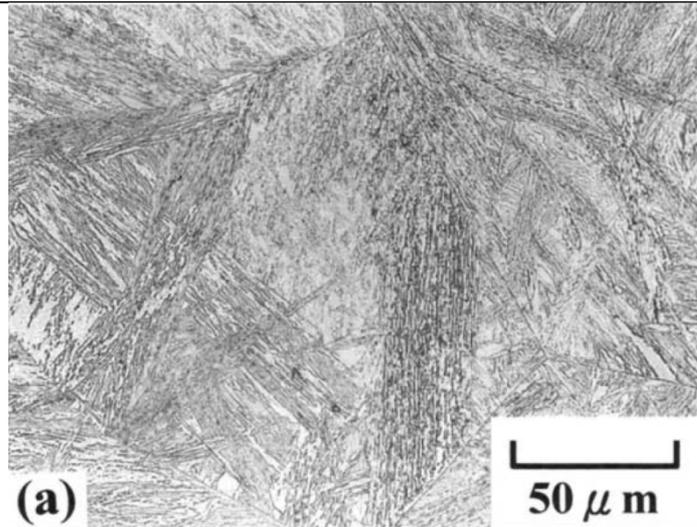


Figura 13 - Representação esquemática das sub-regiões presentes na ZTA relacionadas com as temperaturas atingidas no processo de soldagem e com o diagrama de fase para o aço X10CrMoVNb9-1. [5]

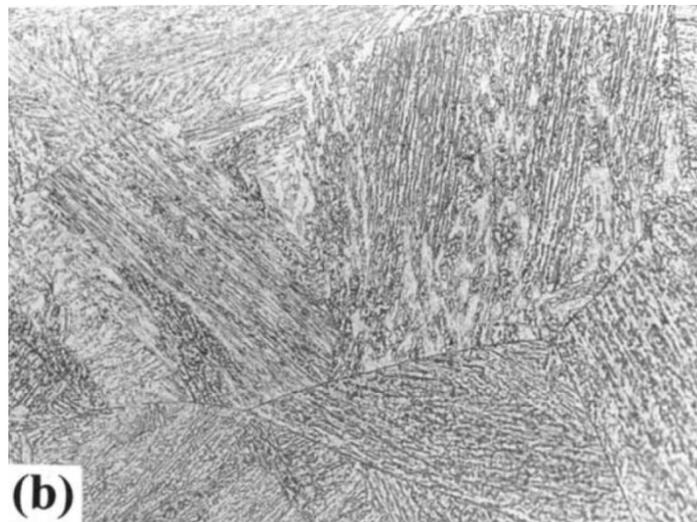
Em TSAI et al. [19] foi estudada a microestrutura resultante de uma simulação de soldagem no aço 2,25Cr-1Mo com aportes térmicos de 20 kJ/cm, 50 kJ/cm e 80 kJ/cm (Na Figura 14). Elas são coerentes com as obtidas em processos industriais onde para 15 kJ/cm obtém-se martensita e entre 26 a 73 KJ/cm bainita.

Em MOORTHY et al. [20] observou-se as diferentes microestruturas do aço 2,25Cr-1Mo resultantes de uma simulação da taxa de aquecimento e resfriamento que o aço é submetido quando soldado por arco elétrico. A Figura 15 apresenta as diferentes regiões da zona termicamente afetada e o perfil de dureza das regiões microestruturais decorrentes do processo de soldagem [20]. Essa técnica é largamente utilizada por ser um indicativo direto das mudanças na microestrutura, principalmente associadas ao tamanho de grão [18].

20 kJ/cm



50 kJ/cm



80 kJ/cm

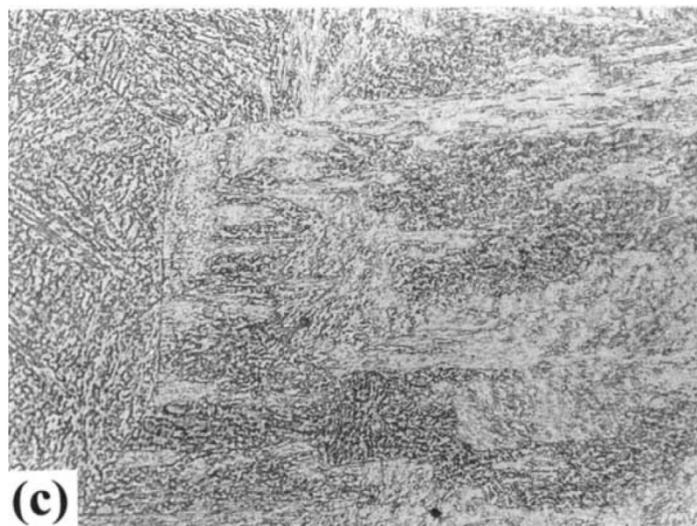


Figura 14 - Aporte térmico e microestrutura resultante do aço 2,25Cr-1Mo. (a) Martensita e bainita inferior. (b) Bainita inferior e superior. (c) Bainita superior. (Adaptado de [19])

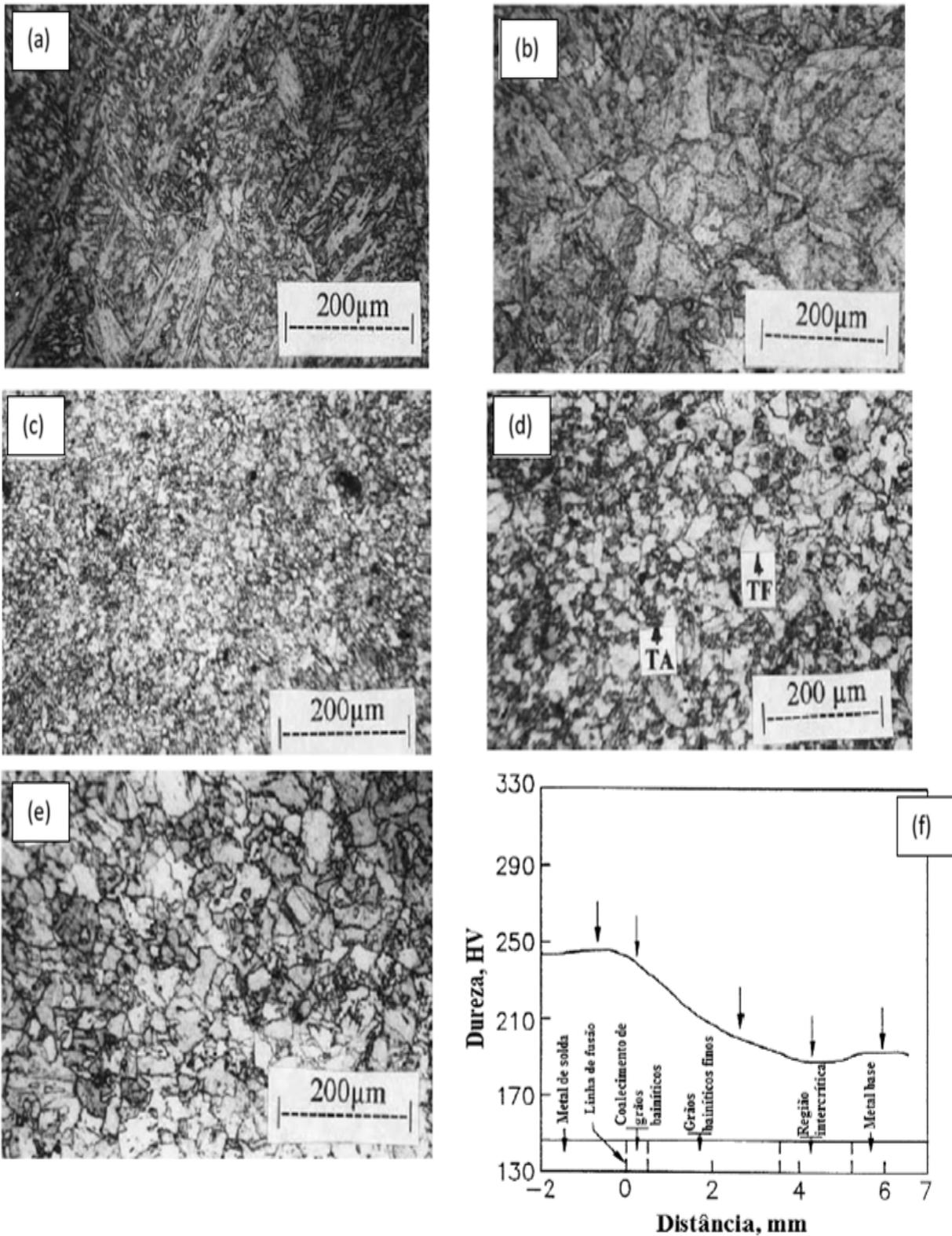


Figura 15 - Microestrutura das diferentes regiões da junta soldada e perfil de dureza do aço 2,25Cr-1Mo. (a) Metal de solda (MS); (b) região de grãos grosseiros (GGZTA); (c) região de grãos finos (GFZTA); (d) região intercrítica (TA – austenita transformada e TF – ferrita revenida); (e) metal de base (BB); (f) perfil de dureza. (Adaptado de [20])

## 2.3 – O Hidrogênio nos aços

Os aços ferríticos apresentam particular sensibilidade à degradação pelo hidrogênio. Como esses aços são as principais ligas estruturais e a degradação através do hidrogênio é influenciada pela interação do mesmo com o material, através da difusividade, solubilidade e permeabilidade, o estudo do efeito do hidrogênio é extremamente importante [2,5].

Um dos fatores mais importantes no estudo das propriedades do hidrogênio é a sua elevada mobilidade devido ao mecanismo de difusão intersticial [21]. Os sítios intersticiais octaédricos (O) e tetraédricos (T) das redes cristalinas cúbica de face centrada (CFC), hexagonal compacta (HC) e cúbica de corpo centrado (CCC) são ilustrados na Figura 16.

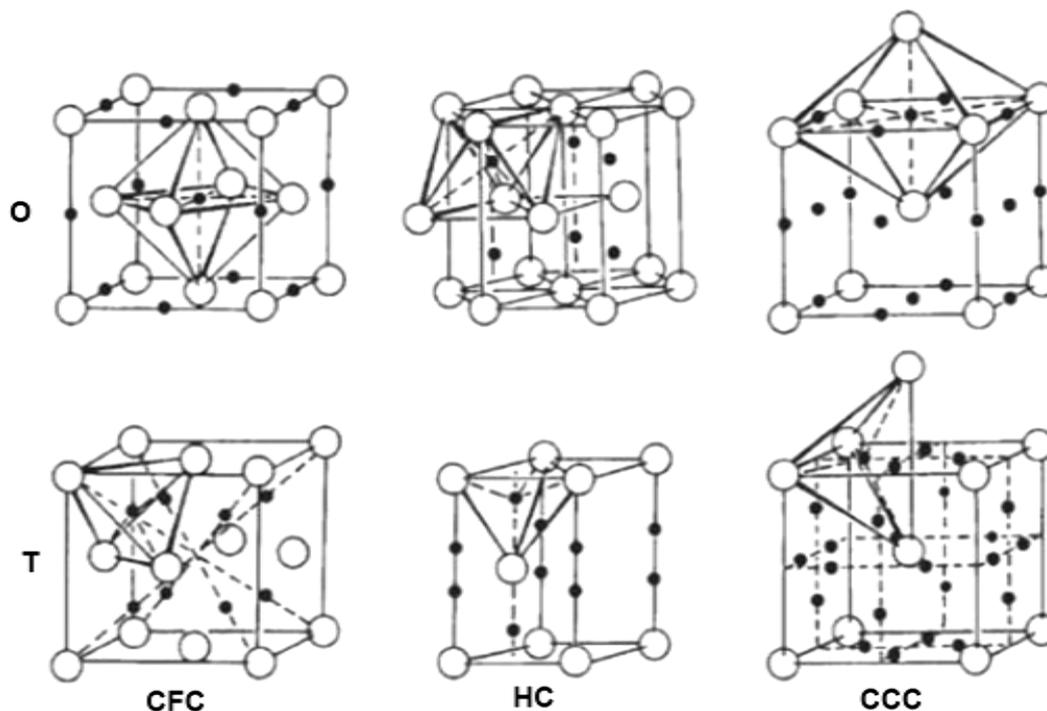


Figura 16 - Sítios intersticiais octaédricos (O) e tetraédricos (T) das redes cúbicas de face centrada (CFC), hexagonal compacta (HC) e cúbica de corpo centrado (CCC). [21]

Devido ao tamanho, geometria e características diferentes dos interstícios da rede cristalina existe uma diferença entre os coeficientes de difusão do hidrogênio. Na rede cúbica de corpo centrado (CCC) a difusão é mais rápida,  $D_{CCC}=10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , que na cúbica de face centrada (CFC),  $D_{CFC}=10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$  [22].

A Tabela 3 relaciona a rede cristalina com os respectivos números e tamanhos dos sítios intersticiais:

Tabela 3 – Número e tamanho dos sítios intersticiais presentes nas redes cristalinas CFC, HC e CCC. (Adaptado de [21])

Rede Cristalina	CFC e HC (razão c/a = 1,633)		CCC	
Insterstício	Octaédricos	Tetraédricos	Octaédricos	Tetraédricos
Número	1	2	3	6
Tamanho	0,414	0,225	0,155	0,291

As seguintes etapas caracterizam as reações entre o gás hidrogênio e os metais: primeiramente ocorre a adsorção do gás hidrogênio, seguida de dissociação da molécula em átomos, em sequência o hidrogênio atômico é absorvido pela superfície, então dentro do metal se difunde através da rede cristalina, podendo interagir com seus defeitos sendo aprisionado ou reagindo quimicamente. Para o caso onde o hidrogênio é depositado na superfície por via eletroquímica ou por via gasosa parcialmente dissociado ou ionizado, o passo de dissociação não é necessário [2]. A Figura 17 apresenta as etapas de dissolução do hidrogênio no metal.

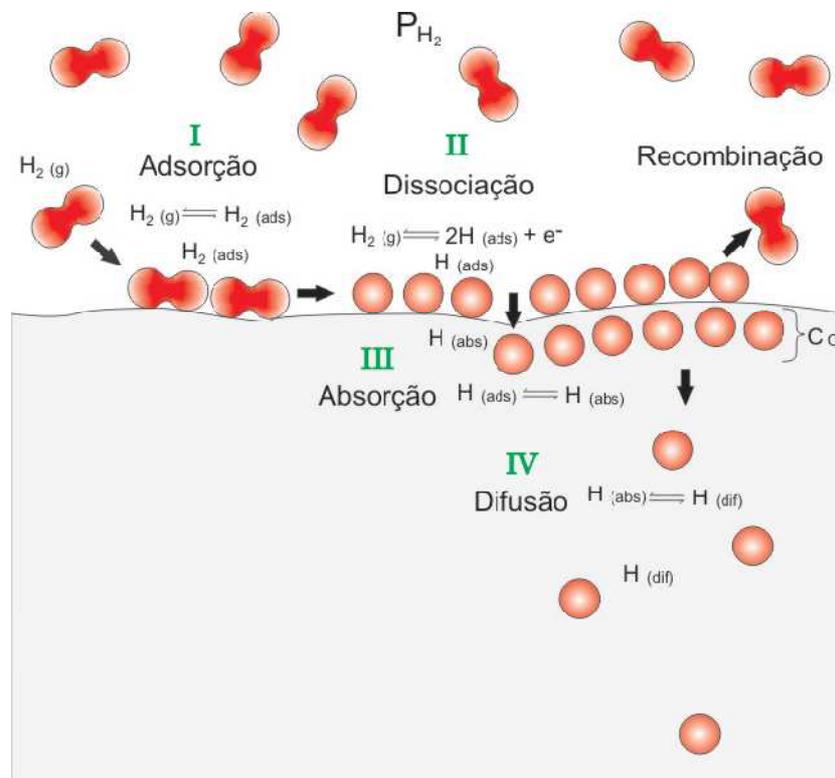


Figura 17 - Etapas de dissolução de hidrogênio nos metais a partir de uma fase gasosa. [2]

### 2.3.1 – Adsorção

A adsorção do hidrogênio é o aprisionamento do gás junto a uma superfície sólida em forma molecular, adsorção física, ou atômica, adsorção química. O tipo de adsorção é ditado pela natureza das forças de interação [23,24].

Em sequência ocorre a penetração do átomo pela superfície do metal, no qual o átomo de hidrogênio passa do estado de adsorção química para o estado de solução sólida. Isso ocorre quando o átomo ultrapassa a barreira de potencial da superfície [23]. No interior do material, o hidrogênio pode difundir pela rede cristalina e ser aprisionado nos sítios aprisionadores como contornos de grão, discordâncias, lacunas, precipitados, entre outros [21].

### 2.3.2 – Difusividade

O hidrogênio possui baixa massa, raio atômico menor que todos os outros átomos, seu coeficiente de difusão é elevado, sua energia de ativação para difusão é pequena e pode ter a difusão no interior do metal retardada pela presença de sítios aprisionadores [21].

Para calcular o coeficiente de difusão do hidrogênio (D) nos metais é possível utilizar a primeira lei de Fick. Para tal é necessário considerar uma condição unidimensional e que a difusão seja a etapa controladora da dissolução do hidrogênio [23]. Sendo  $dC/dx$  o gradiente de concentração unidimensional e J o fluxo de átomos transportados, a lei é representada pela equação a seguir:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

Sendo a difusão um processo termicamente ativado segue uma relação com a temperatura (T) do tipo de Arrhenius, descrita na equação 3, sendo  $D_0$  é o coeficiente de difusão máximo,  $E_D$  a energia de ativação para difusão ocorrer e R a constante dos gases [25].

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (3)$$

Quando a concentração varia com o tempo e com a espessura, estado transiente, considerando D independente da concentração, se obtém a segunda lei de Fick (equação 4), que precisa das condições iniciais e de contorno para ser resolvida [9].

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (4)$$

Quando a difusividade é medida em um material que contém defeitos cristalinos se obtém a difusividade aparente ( $D_{app}$ ), sendo essa a difusividade na presença de defeito [6]. Utilizando a Figura 12 é possível observar o efeito da temperatura e da quantidade de sítios aprisionadores na difusividade do hidrogênio. Verifica-se que com a redução da temperatura e aumento da densidade de sítios aprisionadores o coeficiente de difusão diminui.

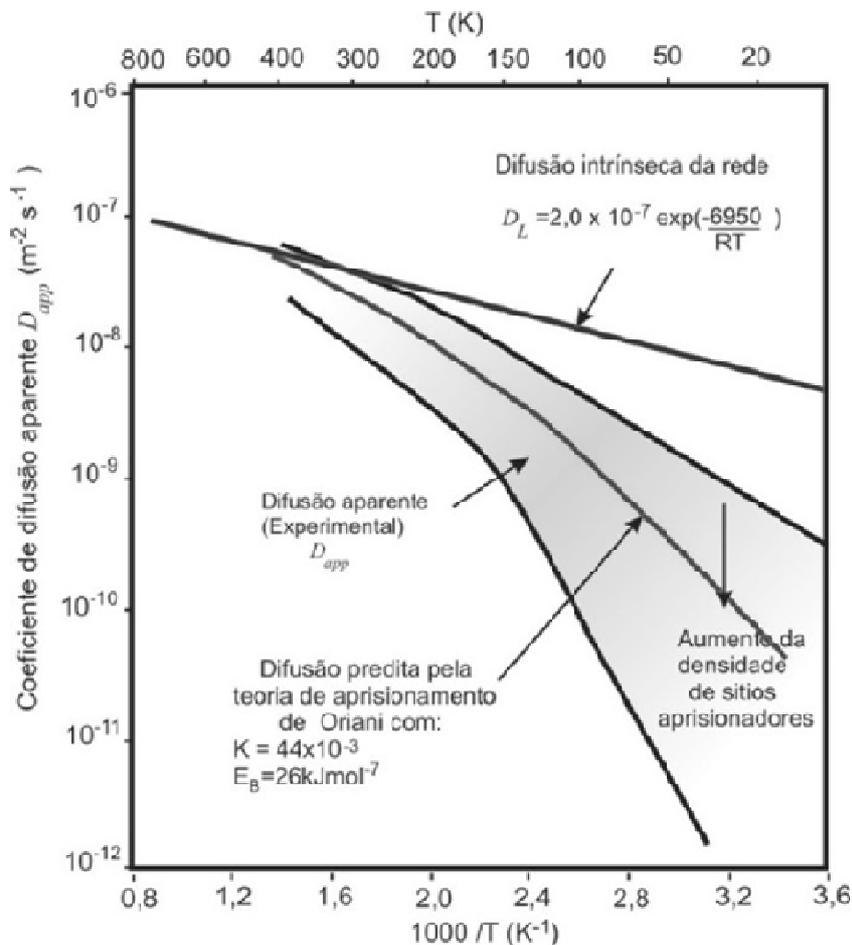


Figura 18 - Efeito da temperatura e dos sítios aprisionadores na difusividade do hidrogênio em um aço ferrítico. (Adaptado de [26])

Devido à distância entre os sítios intersticiais da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) ser menor do que os da cúbica de face centrada (CFC), a barreira de energia para a difusão do hidrogênio é menor na estrutura CCC do que na CFC, resultando em maior coeficiente de difusão e menor solubilidade na ferrita (CCC) do que na austenítica (CFC) [21].

### 2.3.3 – Solubilidade

Para uma dada condição de temperatura e pressão, o equilíbrio entre o hidrogênio molecular e seus átomos dissolvidos no metal pode ser alcançado. A partir de então é possível expressar a concentração de hidrogênio dissolvido no metal e em equilíbrio com o hidrogênio gasoso utilizando a lei de Sievert, a qual dita o equilíbrio químico nos limites do comportamento do gás ideal [25]:

$$c_L = S \cdot f^{0,5} \quad (5)$$

Onde  $c_L$  é a concentração de equilíbrio de hidrogênio dissolvido na rede cristalina do metal,  $S$  é a solubilidade e  $f$  é a fugacidade do gás (pressão).

Quando o hidrogênio gasoso está em contato com o metal, a relação do tipo de Arrhenius é bastante utilizada. Portanto, a solubilidade pode ser definida segundo a equação 6, onde  $\Delta H$  é a entalpia de formação de átomos de hidrogênio no metal [25].

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (6)$$

### 2.3.4 – Permeabilidade

A permeabilidade pode ser definida como o transporte de átomos no estado estacionário através do material que está submetido a um gradiente de concentração [25]. Quando o fluxo atinge um estado estacionário em uma placa semi-infinita, a primeira lei de Fick pode ser reescrita como na equação 7.

$$J_\infty = D \left( \frac{C_{x=0} - C_{x=t}}{t} \right) \quad (7)$$

Para o equilíbrio químico de um gás real e assumindo que a pressão parcial do hidrogênio seja nula em um dos lados da placa, pode-se expressar o fluxo difusional da seguinte maneira:

$$J_\infty = \left( \frac{\Phi}{t} \right) \cdot f^{0,5} \quad (8)$$

Onde  $\Phi = D \cdot S$  que é definido como permeabilidade.

Assim como a difusividade e a solubilidade, a permeabilidade é um processo termicamente ativado. Portanto segue uma equação do tipo de Arrhenius, que pode ser escrita como na equação 9.

$$\Phi = \Phi_0 \exp\left(\frac{-E_\Phi}{RT}\right) \quad (9)$$

A permeabilidade depende da microestrutura e a martensita temperada tem a menor difusividade quando comparada com outras microestruturas como a bainita ou ferrita/perlita [6].

### 2.3.5 – Interação do Hidrogênio com a Microestrutura

O hidrogênio no material interage com uma série de defeitos da rede cristalina, como discordâncias, contornos de sub-grão e de grão, lacunas, precipitados, interfaces entre diferentes fases e inclusões [6]. Esses defeitos reduzem as tensões induzidas pelo hidrogênio na rede resultando em sua permanência nesses sítios, em vez de continuar difundindo, funcionando assim como sítios aprisionadores do hidrogênio [8]. A Figura 19 mostra como o hidrogênio pode ser encontrado nos aços.

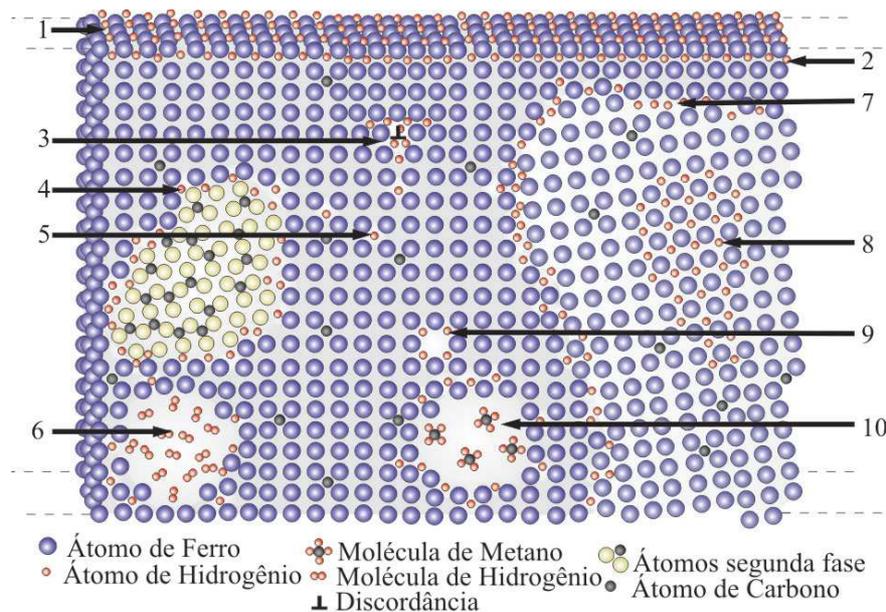


Figura 19 - Hidrogênio nos aços. (1) adsorvido; (2) absorvido; (3) em uma discordância; (4) na interface de um precipitado; (5) ocupando um sítio intersticial; (6) recombinando em um vazio; (7) no contorno de grão; (8) formando uma fase coerente; (9) em uma lacuna; (10) formando metano em um vazio. [2]

Se o hidrogênio atômico é aprisionado em uma lacuna, pode causar uma redução da deformação da rede, tornando-se um átomo substitucional em vez de intersticial. Quando aprisionado em uma discordância, forma-se uma linha de hidrogênio atômico resultando no ancoramento da mesma, reduzindo assim a ductilidade do aço. O acúmulo de hidrogênio

nos defeitos pode resultar em recombinação resultando em hidrogênio molecular dentro da matriz metálica [27].

Discordâncias são defeitos preferenciais para aprisionamento do hidrogênio, por serem defeitos de linha. Então o número de sítios aprisionadores é reduzido com a redução da densidade de discordâncias. Em consequência, o hidrogênio se concentra em um número menor de sítios aprisionadores, resultando em maior fragilização [3]. Os carbeto coalescido podem ser sítios preferenciais para aprisionamento do hidrogênio e podem também reduzir a ductilidade do material [3].

Em PARVATHAVARTHINI et al. [6] os sítios aprisionadores foram classificados em função da energia de ligação com o hidrogênio como sendo fracos, intermediários e fortes. Os sítios aprisionadores fracos são o Cr e o Mo em solução sólida, as discordâncias, com energia de ligação por volta de 10 kJ/mol e 20 kJ/mol, respectivamente e precipitação fina. As ripas de martensita e contornos de grão austeníticos, com energia de ligação por volta de 50 kJ/mol são classificadas como intermediárias. Por fim, para os aprisionadores fortes, o hidrogênio só consegue sair a altas temperaturas. Estes são: inclusões não-metálicas, precipitados esféricos, interfaces das ripas de martensita como contornos de grão austeníticos ou austenítica retida, precipitação fina e impurezas segregadas, com energia de ligação por volta de 120 kJ/mol.

Em TORRES [2] são listadas as principais consequências do aprisionamento do hidrogênio em metais e ligas, são eles: o aumento da solubilidade aparente ( $S_{app}$ ) do hidrogênio na matriz; a diminuição da difusividade aparente ( $D_{app}$ ), aumentando assim o tempo de difusão; uma possível alteração na cinética de penetração, em consequência de uma mudança na atividade do hidrogênio na superfície; promover a segregação do hidrogênio e o aumento local da concentração, favorecendo os mecanismos de fragilização. Além disso, foi compilada a energia de ligação do hidrogênio com diferentes sítios aprisionadores no ferro, presente na Tabela 4.

Tabela 4 - Energias de ligação do hidrogênio com diferentes sítios aprisionadores no ferro [2].

Sítio	Eb (kJ/mol)	Ref.	Sítio	Eb (kJ/mol)	Ref.
Rede cristalina	-	[28]	Lacuna – 1 a 2H	41,0	[21]
C	3,0	[28]	Lacuna – 6H	61,0	[21]
H-N	4,2	[28]	$\alpha$ -Perlita glob.	61*	[29]
Ni	7,7	[30]	$\alpha$ -Perlita lam.	84,0*	[29]
N	>12,5	[28]	$\alpha$ -Cementita	10,85	[31]
NB	15,4	[30]	Cont. $\alpha$ - $\alpha$	17,2-59	[32]
V	15,4	[30]	$\alpha$ – TiC coer.	46*	[33]
Ti	26,1	[28]	$\alpha$ – TiC incoer.	68*	[33]
O	68,5	[30]	$\alpha$ – TiC semicoer.	55,8*	[34]
disc. <sup>cc</sup>	20,2(b/r)**	[28]	$\alpha$ – óxido de Fe	15,7	[35]
disc. espiral <sup>n</sup>	20-30	[28]	$\alpha$ – MnS	72*	[36]
disc. mista <sup>n</sup>	-58,6	[28]	$\alpha$ – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78,95*	[36]
disc. aresta <sup>n</sup>	26,8	[32]	Microvazio aço <sup>1</sup>	56,20	[36]
$\alpha$ -Carbetos	18,5	[37]	Microvazio ferro <sup>2</sup>	40,30*	[36]

<sup>n</sup> núcleo. <sup>cc</sup> Campo elástico. \* Energia de ativação. \*\*b vetor de burges, r distância do centro da discordância. <sup>1</sup> Aço 4340. <sup>2</sup> Deformação a frio.

## 2.4 – Efeitos do hidrogênio nos aços

Os principais métodos de degradação pelo hidrogênio nos aços são o ataque pelo hidrogênio e a fragilização pelo hidrogênio. A fragilização pelo hidrogênio ocorre a baixas temperaturas, enquanto o ataque pelo hidrogênio a temperaturas mais altas. Esses fenômenos serão brevemente discutidos a seguir.

### 2.4.1 – Ataque pelo Hidrogênio

O ataque pelo hidrogênio é uma reação que ocorre a temperaturas acima de 220 °C entre o hidrogênio e o carbono na matriz do aço e carbetos [5]. Essa reação resulta na formação de metano, que pode provocar a redução das propriedades mecânicas devido à descarbonetação e cavidades derivadas das bolhas do metano. A formação excessiva de metano pode resultar na formação de trincas nos contornos de grão e a fratura intergranular [3].

Primeiramente, o hidrogênio adsorvido reage quimicamente ( $2H_2 + C = CH_4$ ) com o carbono presente na superfície do aço, formando metano. Essa reação resulta em uma diferença de concentração de carbono entre a superfície e o interior do aço. Esse gradiente de concentração acarreta a difusão do carbono no interior do aço em direção a superfície, provocando uma redução do carbono solúvel na matriz e uma instabilidade termodinâmica que causa a dissolução de carbetos.

Após algum tempo, o hidrogênio adsorvido entra em solução sólida e começa a se difundir pela rede cristalina do aço. Esse hidrogênio reagirá com o carbono presente na rede cristalina, formando metano no interior do aço. À medida que a concentração de carbono é reduzida, um gradiente de concentração entre os sítios de reação de formação de metano e o resto da rede cristalina do aço se formará, resultando na difusão do carbono para esses sítios de reação, aumentando gradualmente a quantidade de metano e sua pressão. Esse fenômeno acarretará na desestabilização de carbetos pelo hidrogênio e requer longo tempo à temperatura de serviço (450 a 480°) para ocorrer [3]. A formação de bolhas de metano resultando em aumento gradual da pressão pode resultar na formação de vazios, bolhas e trincas [5]. O resumo do processo pode ser observado na Figura 20.

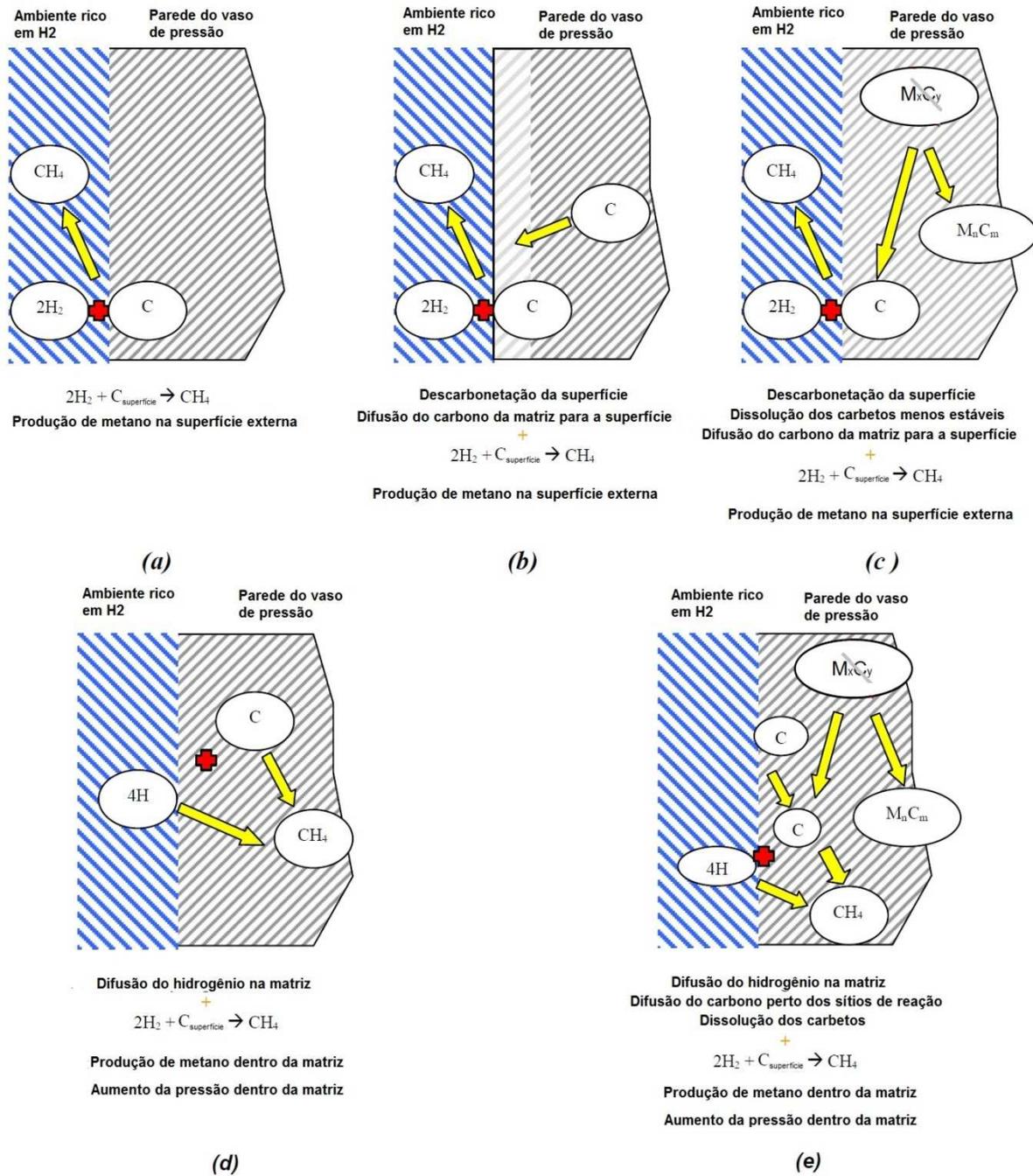
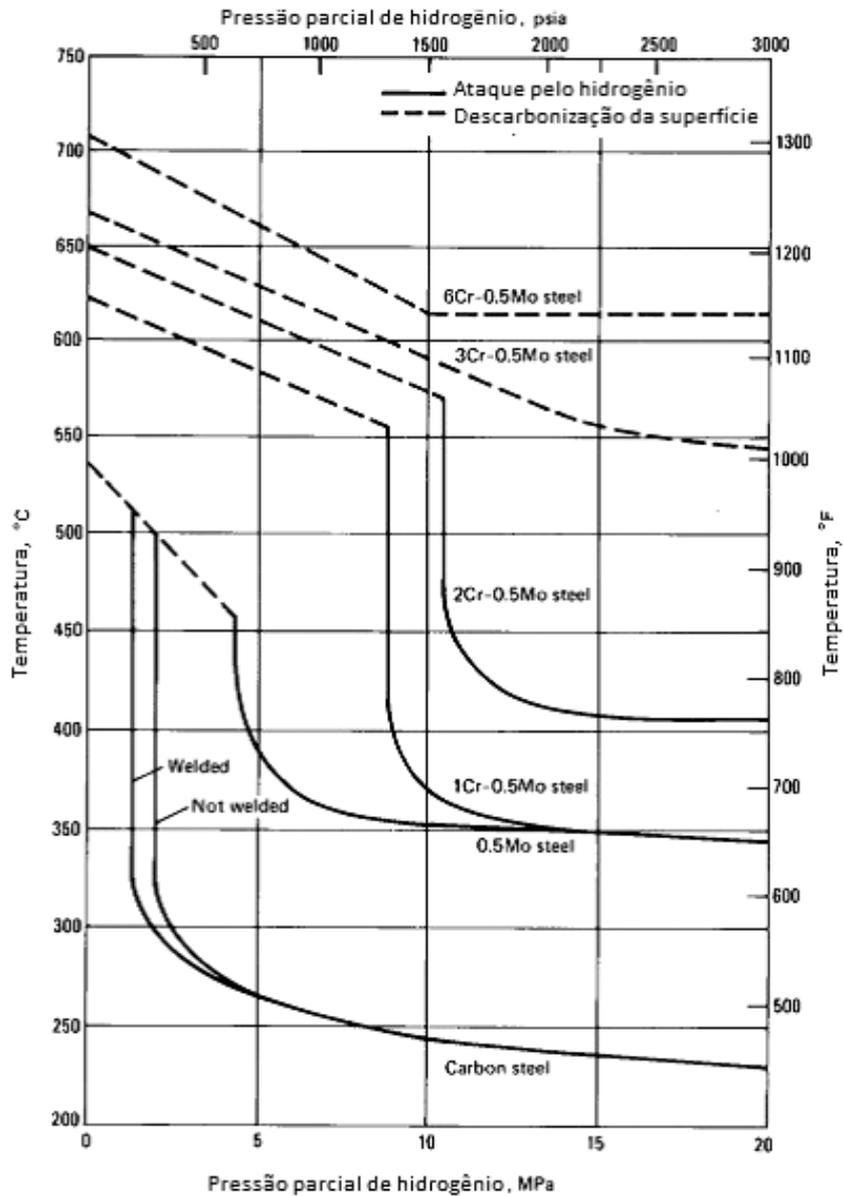
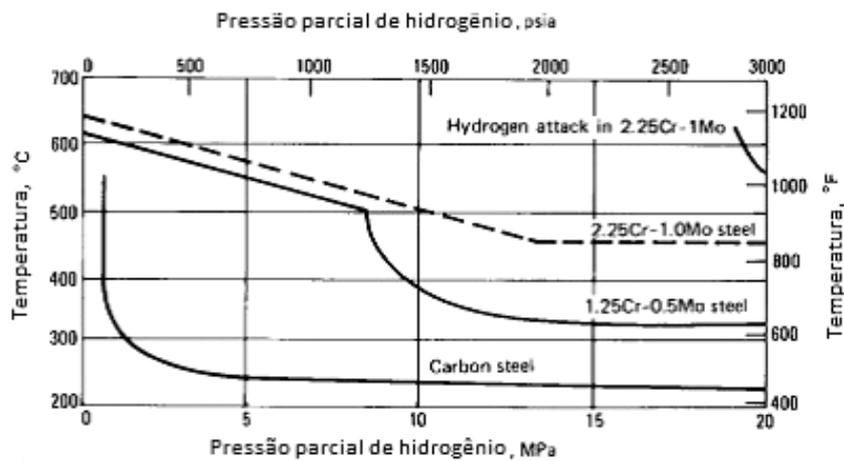


Figura 20 - Ilustração do fenômeno do ataque pelo hidrogênio. (Adaptado de [3])

As ligas da família Cr-Mo, por possuírem carbeto estáveis, como os carbeto de cromo e de molibdênio, são menos susceptíveis ao ataque pelo hidrogênio. A liga 2,25Cr-1Mo, por exemplo, pode sofrer descarbonetação superficial, mas é menos provável de fissurar como um aço carbono. Essa susceptibilidade é medida pelas curvas de Nelson. Nelas são indicadas as regiões de temperatura e pressão nas quais uma variedade de aços sofre ataque pelo hidrogênio [5]. Um exemplo da curva de Nelson é dado na Figura 21.



(a)



(b)

Figura 21 - Curvas de Nelson que definem os limites de operação em ambientes ricos em hidrogênio. (a) Para diversos aços e (b) para aços Cr-Mo e aço carbono. (Adaptado de [5])

No estudo realizado por PILLOT et al. [3] dos aços 2,25Cr-1Mo, 2,25Cr-1Mo-V, 3Cr-1Mo-V e 9Cr-1Mo-V foi observado que para uma exposição a 600°C durante 720 h sob uma pressão de 15 MPa de hidrogênio, o aço 2,25Cr-1Mo exibe significativa susceptibilidade ao ataque pelo hidrogênio. Para uma exposição a 600°C durante 1000 h sob uma pressão de 23 MPa de hidrogênio, somente o aço 2,25Cr-1Mo apresentou uma susceptibilidade muito acentuada, o 2,25Cr-1Mo-V exibiu susceptibilidade moderada e o 3Cr-1Mo-V e o 9Cr-1Mo-V-Nb quase não foram afetados.

### **2.4.2 – Fragilização pelo hidrogênio**

A fragilização pelo hidrogênio ocorre a temperaturas entre -33 a 150°C e pressões relativamente baixas, de 0,1 a 16 MPa: Esse processo ocorre em ambientes onde existe a produção de hidrogênio como em equipamentos de hidrotreatamento [8].

A forma que o hidrogênio entra no metal dita a forma de fragilização que irá ocorrer, podendo entrar através da solda, por um processo eletroquímico ou reação na superfície. Quando entra pelo primeiro meio é de forma direta pela poça de solda, onde o hidrogênio é oriundo da dissociação da água presente como contaminante em algum dos componentes do processo de soldagem, provocando assim a trinca a frio [27].

Para a absorção pelo processo eletroquímico ocorrer é necessário existir uma atmosfera rica em hidrogênio e um determinado potencial químico na superfície ou a geração de hidrogênio atômico por uma reação catódica. Assim o hidrogênio é adsorvido, absorvido, se difunde na rede cristalina e é aprisionado e acumulado em defeitos como discordâncias, lacunas, interface de precipitados, contornos de grão, entre outros causando redução da ductilidade e fragilização [8,27].

A adsorção de hidrogênio na superfície do metal pode formar bolhas e empolamento. Isso ocorre devido à baixa solubilidade do hidrogênio nos aços ferríticos em contraste com a elevada difusividade. Quando o hidrogênio se encontra no interior do metal pode diminuir as forças de ligação entre os átomos, resultando em nucleamento de trinca que tende a se propagar e provocar a fratura do material [8].

A fragilização é de alguma forma um processo reversível. Por exemplo, um reator de uma planta de hidrogenação, operando a 540°C com hidrogênio no aço, não sofrerá fratura se for resfriado a uma taxa de 30 a 40°C por hora. Essa taxa de resfriamento é lenta o suficiente para permitir que a maior parte do hidrogênio absorvido desorva do metal sem causar fragilização excessiva [5].

## 2.5 – Técnicas de estudo da interação do Hidrogênio com os metais

Existem diversas técnicas que permitem o estudo da interação do hidrogênio com os metais, entre elas estão [2]: a **difração de nêutrons** que permite localizar o hidrogênio na rede cristalina; a **cromatografia gasosa** na qual o teor de hidrogênio é determinado através de um método de extração a quente; a **espectroscopia mecânica** utilizando medidas de atrito interno permite obter a concentração de hidrogênio intersticial, limite de solubilidade e coeficiente de difusão; a **autoradiografia** possibilitando observar a distribuição de hidrogênio na microestrutura; a **permeação eletroquímica** utilizada para obter a permeabilidade, a difusividade aparente e a solubilidade aparente; a **dessorção a temperatura programada (TPD)** que permite caracterizar os sítios aprisionadores; a **permeação gasosa** usada para calcular o coeficiente de permeação, a difusividade aparente e a solubilidade aparente a partir da temperatura ambiente até 600°C [2]; e a **polarização** é utilizada para estudar o comportamento de corrosão de um metal em um eletrólito específico [38].

As técnicas de polarização, permeação eletroquímica e dessorção à temperatura programada serão tratadas com maiores detalhes nas próximas seções.

### 2.5.1 – Polarização

Para realização da polarização é necessário um potenciostato e uma célula eletroquímica de três eletrodos, composta por um eletrodo de trabalho (material a ser estudado), um contra eletrodo (platina) e um eletrodo de referência [39,40]. A Figura 22 ilustra uma montagem típica de uma célula eletroquímica de três eletrodos.

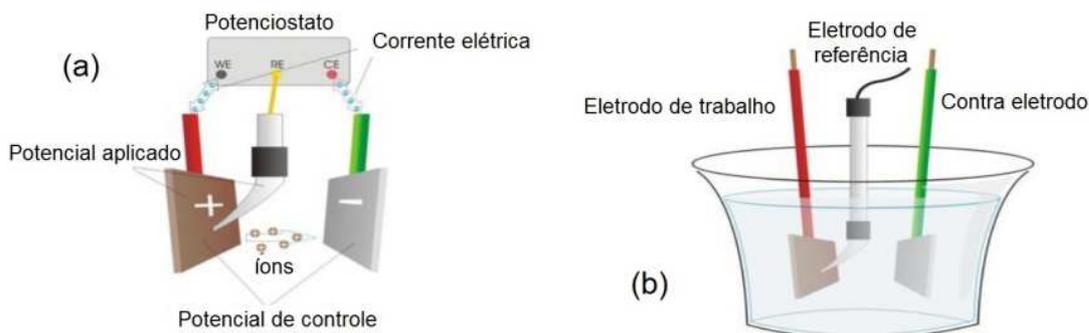


Figura 22 - Esquema do equipamento para realização do ensaio de polarização. (a) Ligação do potenciostato com os eletrodos em solução e (b) representação da célula eletroquímica de três eletrodos. [40]

Esse ensaio pode ser realizado de duas maneiras: coletando a corrente em função do tempo enquanto se aplica um potencial constante ou coletando a corrente em função do potencial. No primeiro tipo se obtém a dependência do tempo em relação à velocidade na qual uma reação eletroquímica ocorre para certo potencial. No segundo, os dados coletados permitem a construção de uma curva de polarização, a qual geralmente é plotada como potencial (E) versus logaritmo da densidade de corrente (j) [41].

Uma curva de polarização completa consiste de uma parte catódica e uma anódica. As reações que ocorrem são representadas a baixo, onde M é a espécie química,  $e^-$  os elétrons e n o número de elétrons [39]:



A primeira contém informação sobre a cinética das reações de redução ocorrendo no sistema estudado. Já a parte anódica depende fortemente do eletrólito e do eletrodo de trabalho sendo estudado, normalmente uma região controlada por transferência de carga existe perto do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ). A região de passivação do metal mostra a transição de atividade-passivação. Em metais suscetíveis à corrosão localizada um grande aumento na corrente na região de passivação ocorre quando o potencial de pitting ( $E_{pit}$ ) for superado [41]. A Figura 23 representa uma curva de polarização.

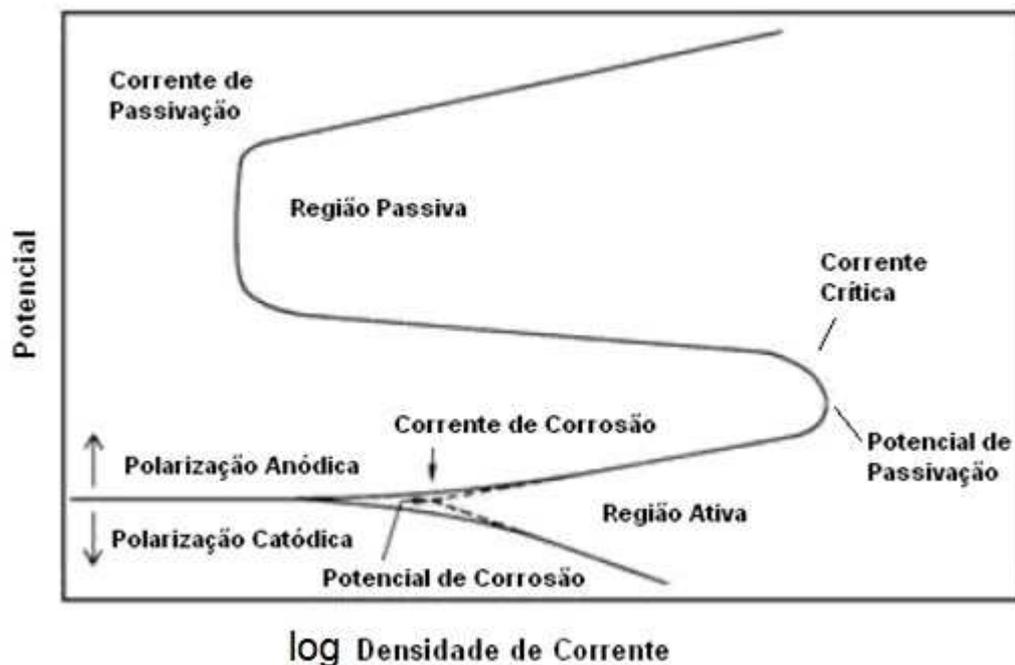


Figura 23 - Representação de uma curva de polarização para um metal que apresenta transição ativo-passivo. (Adaptado de [41])

O ponto de transição no qual o eletrodo passa de catodo para ânodo é conhecido como potencial de circuito aberto (OCP) ou potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ). No potencial que ocorre passivação, potencial de passivação ( $E_{pass}$ ), a densidade de corrente é denominada densidade de corrente crítica ( $i_{crit}$ ). Quando ocorre a transpassivação, a corrente aumenta novamente, atinge-se o potencial de pite ( $E_{pite}$ ) [39].

### 2.5.2 – Permeação Eletroquímica

A permeação eletroquímica é utilizada para determinar a difusividade aparente ( $D_{app}$ ), a solubilidade aparente ( $S_{app}$ ) e a permeabilidade do hidrogênio nos metais. Possui flexibilidade em relação às condições de carregamento, porém apresenta dificuldades na reprodutibilidade dos experimentos e limitações para trabalhar a temperaturas elevadas [2].

O ensaio consiste em utilizar uma amostra metálica como membrana entre dois compartimentos. O carregamento é feito através da geração de hidrogênio na superfície da amostra no lado do compartimento de carga, aplicando uma corrente ou potencial catódico. Em sequência o hidrogênio será absorvido e permeará através da membrana. No compartimento de detecção, primeiramente é medido o potencial de equilíbrio da amostra com a solução, em sequência esse potencial é aplicado, dessa forma todo hidrogênio que chega nessa superfície é oxidado. O fluxo de hidrogênio é proporcional à corrente de

oxidação lida pelo potenciostato e é dada pela equação 10, onde  $J$  é o fluxo de hidrogênio,  $I$  a corrente de oxidação,  $F$  a constante de Faraday e  $A$  a área da amostra exposta à solução [2]. O esquema do ensaio é ilustrado na Figura 24.

$$J = \frac{I}{FA} \quad (10)$$

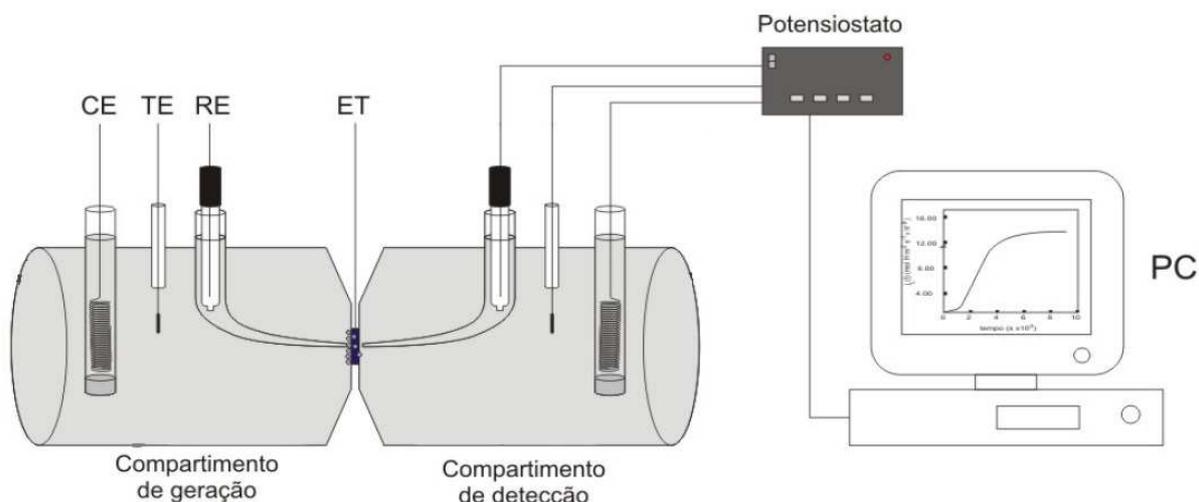


Figura 24 - Esquema de uma célula de permeação eletroquímica de hidrogênio. Onde CE – Contra Eletrodo, ET – Eletrodo de trabalho, RE – Eletrodo de Referência e TE – Termômetro. (Adaptado de [2])

A forma como a polarização é realizada na amostra pode resultar em diferentes variações no ensaio de polarização eletroquímica [2]. Nesse trabalho somente o modo galvanostático-potenciostático será tratado.

Esse modo consiste na aplicação de uma corrente catódica constante no compartimento de geração, garantindo assim um fluxo constante de hidrogênio na superfície catódica, sendo essa a parte galvanostática. Em paralelo, no lado potenciostático é aplicado um potencial na superfície da amostra. Dessa forma todo o hidrogênio que atinge a superfície é oxidado e a concentração é mantida constante [2].

Para resolver a equação de fluxo desse modo de aplicação é necessário utilizar a segunda lei de Fick que é apresentada na equação 11.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (11)$$

Para as seguintes condições de contorno:  $C(x,0) = 0$  e  $J(0,t) = J_0 C(L,t)|_{t>0=cte}$  a resolução da segunda lei de Fick é apresentada a seguir [2]:

$$\frac{J_L}{J_0} = 1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D t}{4L^2}\right) \quad (12)$$

Alguns métodos podem ser utilizados para calcular a difusividade aparente. Eles são sumarizados na Tabela 5.

Tabela 5 – Métodos para calcular a difusividade, solubilidade e permeabilidade no modo Galvanostático-Potenciostático [2,9,42].

Tempo	Metodologia	Difusividade [m <sup>2</sup> /s]	Solubilidade [mol.H/m <sup>3</sup> ]	Permeabilidade [mol.H/m]
Retardo – $t_{lag}$	T para $0,63=J/J(L, \infty)$	$D = \frac{L^2}{2t_{lag}}$		
Médio – $t_{1/2}$	T para $0,50=J/J(L, \infty)$	$D = \frac{0,14L^2}{t_{1/2}}$	$S = \frac{J_{\infty}L}{D}$	$\Phi = D.S = J_{\infty}L$
Inflexão - $t_b$	Interseção da tangente ao ponto de inflexão e J=0	$D = \frac{L^2}{20t_b}$		

### 2.5.3 – Dessorção à Temperatura Programada (TPD)

Uma reação de dessorção exemplifica a liberação de hidrogênio de um sítio aprisionador [2]. Com o auxílio da Figura 25 é possível descrever como essa reação ocorre.

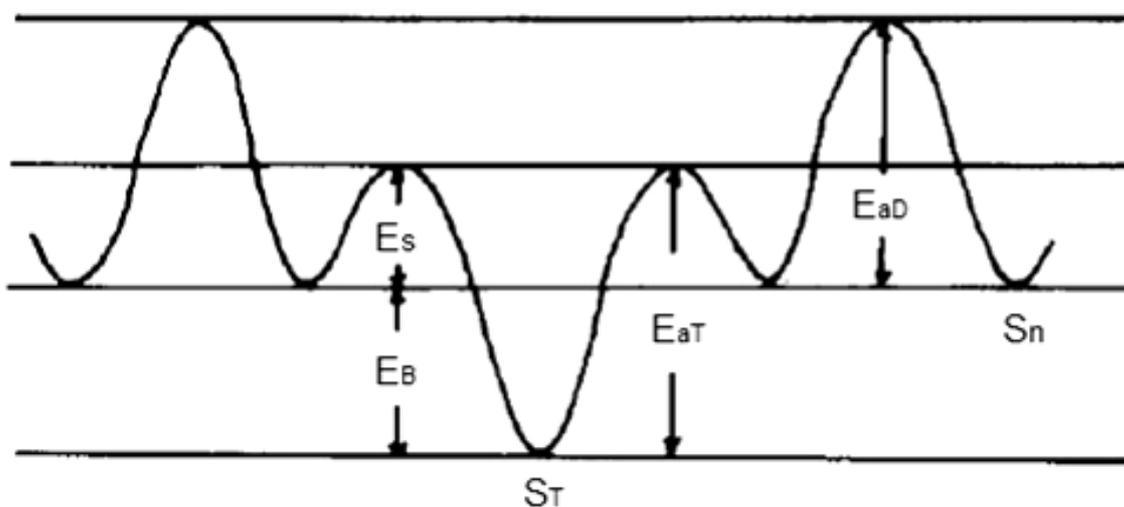


Figura 25 - Níveis de energia do hidrogênio em volta dos sítios aprisionadores. [36]

Sendo  $E_S$  a energia da barreira,  $E_B$  a energia de ligação do sítio aprisionador,  $S_T$  sítio aprisionador,  $E_{aT}$  a energia de ativação do sítio aprisionador,  $E_{aD}$  a energia de ativação da difusão e  $S_n$  sítio normal da rede. Para que um átomo de hidrogênio aprisionado em  $S_T$  possa desorver, ele precisa superar a  $E_{aT}$ , sendo essa a soma de  $E_S$  e  $E_B$ . A energia de barreira representa a energia que um átomo de hidrogênio localizado em  $S_n$ , precisa para ser aprisionado em  $S_T$  ao se aproximar do sítio aprisionador. A  $E_{aD}$  é a energia que um átomo difundindo entre os sítios  $S_n$  precisa superar [2].

Utilizando a descrição presente em [36] é possível descrever a desorção termicamente ativada. A evolução do hidrogênio dos sítios aprisionadores é descrita pela equação abaixo:

$$\frac{dX_T}{dt} = A(1 - X_T) \exp\left(\frac{-E_{aT}}{RT}\right) \quad (13)$$

Onde  $X_T = (N_0 - N)/N_0$ , sendo  $N_0$  é a quantidade de hidrogênio no sítio aprisionador em  $t = 0$ ,  $N$  a quantidade de hidrogênio no sítio aprisionador em  $t \neq 0$ ,  $A$  uma constante da reação,  $R$  a constantes dos gases e  $T$  a temperatura absoluta. O termo  $(1 - X_T)$  expressa a quantidade de hidrogênio remanescente no sítio aprisionador e  $\exp(-E_{aT}/RT)$  representa a probabilidade do hidrogênio escapar do sítio aprisionador para um sítio normal. Esse modelo é válido para o caso da reação de desorção do hidrogênio ser controlada pela saída do mesmo dos sítios aprisionadores, sendo a velocidade de difusão tão elevada que pode ser ignorada.

Quando a amostra hydrogenada é aquecida a uma taxa constante  $\phi$ , ocorre a formação de picos a certas temperaturas, que são relacionados a cada tipo de sítio aprisionador como ilustrado na Figura 26.

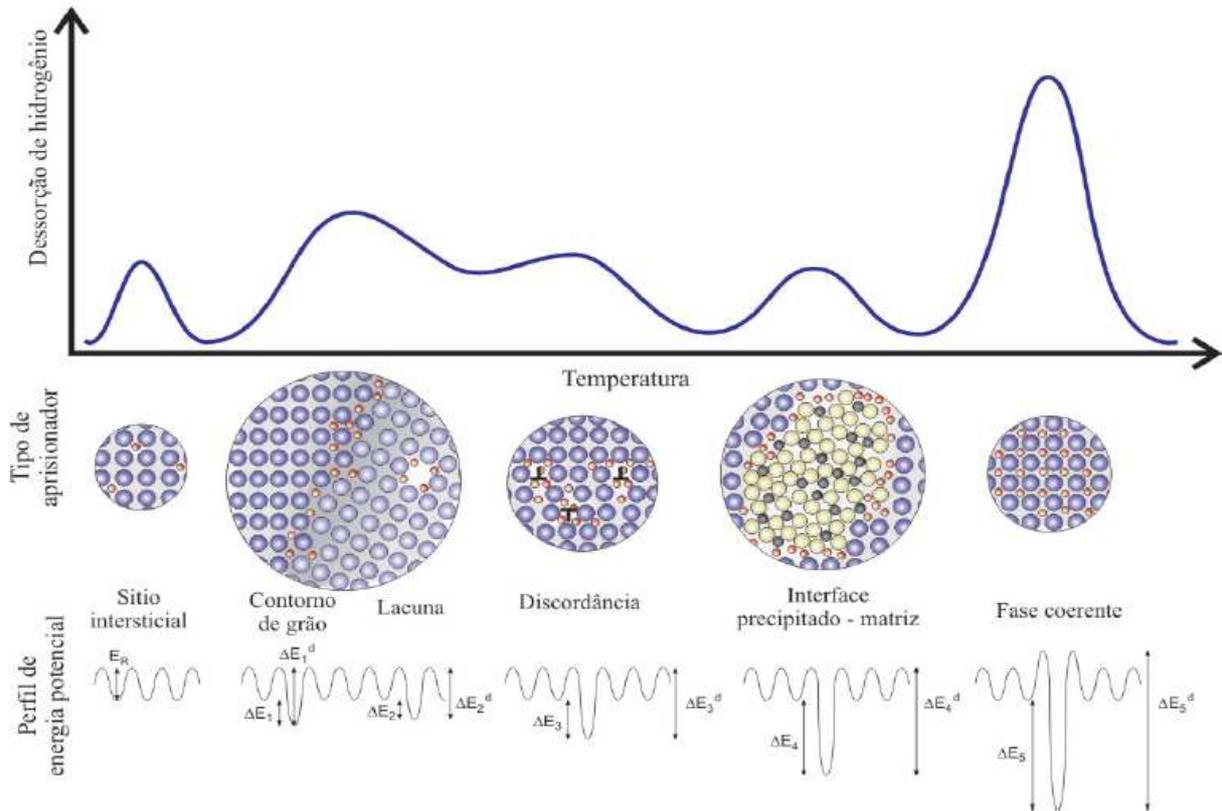


Figura 26 - Diagrama do espectro de dessorção térmica. [2]

Na taxa máxima de evolução de hidrogênio, a primeira derivada da equação 13 é zero e a equação abaixo pode ser derivada:

$$\frac{E_A \phi}{RT_c^2} = A \exp\left(-\frac{E_{aT}}{RT_c}\right) \quad (14)$$

Utilizando a função logaritmo para linearizar a equação 14 e diferenciando por  $1/T_c$  obtém-se:

$$\frac{\partial \left[ \ln\left(\frac{\phi}{T_c^2}\right) \right]}{\partial \ln\left(\frac{1}{T_c}\right)} = -\frac{E_{aT}}{RT_c} \quad (15)$$

A energia de ativação necessária para o hidrogênio dessorver pode ser obtida calculando a inclinação da reta  $\ln(\phi/T_c^2)$  versus  $(1/T_c)$ , obtida pela medição da variação da temperatura de pico com a taxa de aquecimento. No caso em que a energia de ativação da difusão é muito elevada quando comparada com a energia de ativação da dessorção, aparecerá um pico da taxa de evolução de hidrogênio relacionado com a difusão através da amostra.

A correlação entre o pico obtido através do ensaio de dessorção térmica programada e o sítio aprisionador correspondente pode ser feito através de comparação com os valores

existentes na literatura, presentes Tabela 6. Outra forma é comparar amostras do mesmo material que sofreram diferentes tratamentos termomecânicos [2].

Tabela 6 – Energias de ligação do sítio aprisionador e temperaturas de dessorção dos principais sítios aprisionadores presentes nos aços. [2]

Aprisionador	$E_B$ (KJ/mol)	$T_c$ (°C)	$\phi$ (K/min)	Ref.
Difusão pela matriz	8			[43]
Fe <sub>3</sub> C	10,8	120	3	[44]
Contornos de grão	17,2	112	2,6	[36]
Discordâncias	26,8	215	2,6	[36]
TiC coerente	35	220	1,7	[45]
Microvazios	35,2	305	2,6	[36]
TiC incoerente	58	620	1,7	[45]
Fe <sub>3</sub> C matriz deformada	65	360	3,5	[46]
Inclusões MnS	72	495	2,6	[47]

## 3 – Materiais e Métodos

### 3.1 – Materiais

O material foi fornecido pela EXTERRAN Belleli Energy CPE, sendo ele uma placa de aço 2,25Cr-1Mo-0,25V soldada através da técnica SAW TANDEM multipasse (Submerged Arc Welding TANDEM), com dimensões de 115 mm de espessura, 390 mm de comprimento e 935 mm largura. O esquema da placa como recebida se encontra na Figura 27.

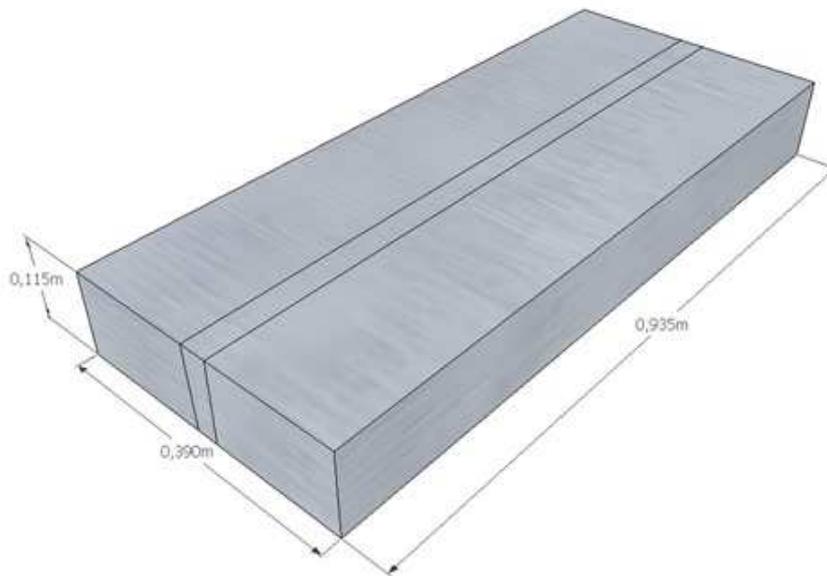


Figura 27 - Dimensões da placa como recebida.

O material foi pré-aquecido a uma temperatura de 177°C antes de ser soldado, foi aquecido a temperaturas entre 177°C e 230°C entre os passes de soldagem e por fim foi submetido a um tratamento térmico a 350°C durante 4 horas. Os parâmetros de soldagem são sumarizados na Tabela 7:

Tabela 7 – Parâmetros de soldagem da técnica SAW TANDEM multipasses.

Parâmetros da soldagem	
Arame consumível	S1 Cr Mo 2V
Diâmetro do eletrodo (mm)	4
Corrente alternada (A)	490 - 500
Voltagem (V)	29 - 33
Aporte térmico (kJ/mm)	2,4
Fluxo*	UV 430 TTRW
Espessura máxima por passe (mm)	13
Velocidade de soldagem (cm/min)	78 - 83

\*Não foi utilizado fluxo reprocessado

As propriedades de tração da junta soldada ( $\sigma_{LE}$  – limite de escoamento,  $\sigma_f$  tensão de fratura e  $\epsilon\%$  - deformação) desse material são sumarizadas na Tabela 8:

Tabela 8 – Propriedades da junta soldada em tração.

Material	$\sigma_{LE}$ (MPa)	$\sigma_f$ (MPa)	$\epsilon\%$
2,25Cr-1Mo-0,25V	466	632	14,82

### 3.1.1 – Composição Química

A determinação da composição química do metal de base (MB) e do metal de solda (MS) foi realizada no Laboratório da Tecmetal Consultoria em Materiais LTDA. A técnica de Espectrometria por emissão óptica foi utilizada através do equipamento SPECTROMAX. Para realização do ensaio, a amostra foi previamente lixada utilizando lixas de granulometria de 100 até 1200, seguido de polimento em com pasta diamante até 1  $\mu\text{m}$ .

### 3.1.2 – Dureza e Microdureza

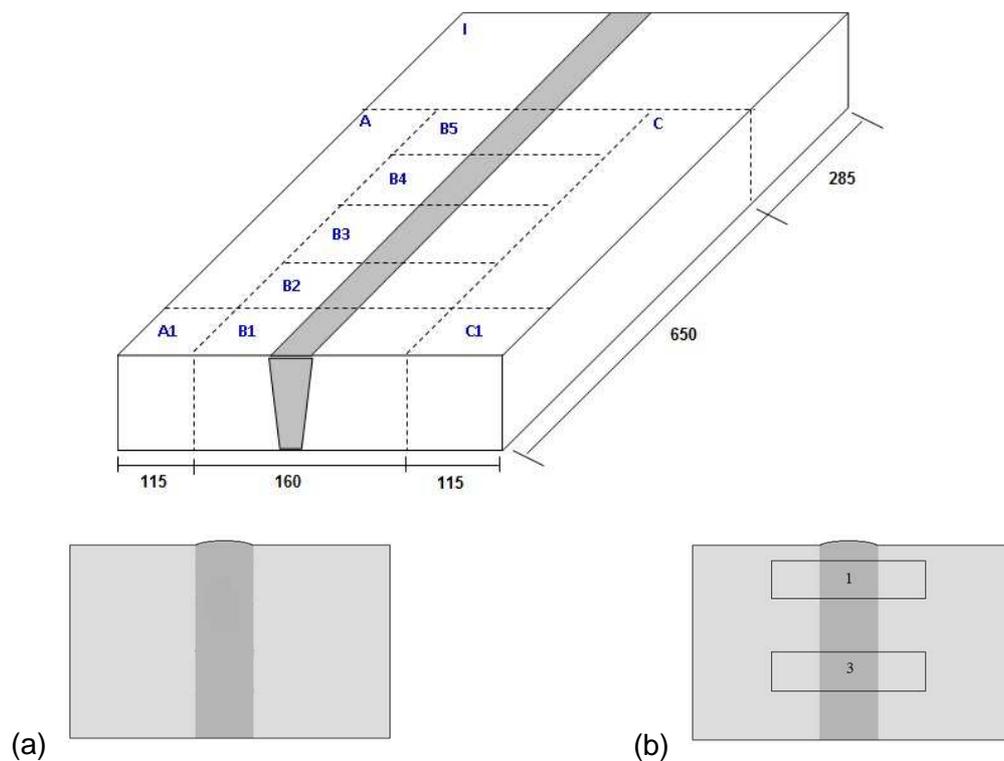
Para analisar possíveis variações nas propriedades mecânicas ao longo da junta soldada foi realizado um perfil de dureza Vickers, utilizando o aparelho INDENTEC modelo 8187 5LKV A/B, com carga de 3kgf por 30 segundos.

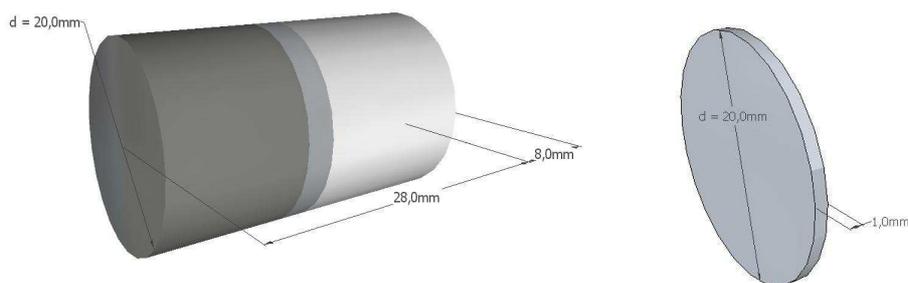
Já o ensaio de microdureza Vickers teve como objetivo identificar o tamanho real da zona termicamente afetada (ZTA) para auxiliar na identificação das amostras. A carga

aplicada foi de 1kgf HV com duração de 15 segundos com espaçamento de 0,5mm entre as identações e o aparelho usado foi o INDENTEC Zwick/Roell modelo ZHUM.

### 3.1.3 – Extração das amostras

Para extrair as amostras da placa principal, primeiramente foram removidas placas de 115 mm de espessura, 160 mm de comprimento e 130 mm de largura através de corte por serra na NUCLEP - Nuclebrás Equipamentos Pesados. Em seguida as placas foram submetidas a um tratamento térmico a 705°C por 8h e separadas para diferentes funções. Uma placa foi utilizada para realização de macrografia e ensaio de dureza, de outra placa foram removidas duas amostras para caracterização microestrutural através de microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura e de uma terceira placa, vinte discos de 20mm de diâmetro e 1mm de espessura foram retirados começando no metal de solda, passando pela ZTA e terminando no metal de base para realização de ensaio de polarização, permeação eletroquímica, dessorção a temperatura programada e análise microestrutural. O esquema completo da extração das amostras é representado na Figura 28.





(c)

Figura 28 – Esquema de extração das amostras. (a) Placa utilizada para macrografia e ensaio de dureza. (b) Placa utilizada para extração das amostras de análise metalográfica. (c) Extração das amostras de polarização, permeação eletroquímica, TPD e análise metalográfica.

O corte dos discos para realização de polarização, permeação eletroquímica, TDP e análise metalográfica foi realizado através de eletroerosão na empresa EROMILL. Essas amostras precisaram de um cuidado especial no momento da identificação, sendo identificadas assim que cortadas com números seguindo uma ordem crescente. As amostras foram numeradas de 01 até 20. Para identificação das amostras e sua respectiva região, foi realizado uma macrografia na região de retirada da amostra e microdureza Vickers. Abaixo segue uma Tabela com o número da amostra e sua respectiva região.

Tabela 9 – Correlação entre o número da amostra para permeação eletroquímica e a região na junta soldada.

Amostra	Região	Amostra	Região	Amostra	Região	Amostra	Região
01	MS	06	MS	11	MS	16	MB
02	MS	07	MS	12	MS	17	MB
03	MS	08	MS	13	ZTA	18	MB
04	MS	09	MS	14	ZTA	19	MB
05	MS	10	MS	15	ZTA	20	MB

## 3.2 – Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural do aço e sua junta soldada foi realizada utilizando macrografia, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X.

### **3.2.1 – Macrografia**

A macrografia foi realizada na NUCLEP – Nuclebrás Equipamentos Pesados com o intuito de analisar a junta soldada. Primeiramente a superfície da amostra foi preparada utilizando a sequência de lixa de 100 até 1200, seguido de um ataque químico de Nital 10% para revelar as dimensões da junta soldada.

### **3.2.2 – Microscopia óptica**

Para identificar a microestrutura presente ao longo da junta soldada foi utilizando o microscópio óptico Olympus BX 60M. Todas as amostras passaram pelo mesmo preparo metalográfico com a sequência de lixamento de granulometria de 100, 220, 400, 600 e 1200, seguido de polimento com pasta diamante de 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ . Finalizando com um ataque químico com Nital 2% durante 60 segundos.

### **3.3.3 – Microscopia eletrônica de varredura**

O microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6460, do laboratório de microscopia eletrônica do PEMM/COPPE-UFRJ, foi utilizado para obter melhor resolução da microestrutura e dos carbeto. O detector de elétrons retro espalhados foi utilizado, com tensão de operação entre 15 e 20 kV. A preparação metalográfica das amostras foi similar à aplicada para observação no microscópio óptico.

### **3.3.4 – Difração de raios-X**

A difração de raios-X das amostras de permeação eletroquímica foi realizada no NuCAT – Núcleo de Catálise, utilizando o Rigaku-MiniFlex com fonte de cobre. A superfície da amostra foi preparada utilizando lixas com granulometrias a partir de 100 até 1200, seguido de polimento com pasta diamante até 1  $\mu\text{m}$ . Os parâmetros utilizados foram: varredura com tempo fixo, passo de  $0,02^\circ$ , tempo de 0,5s e faixa de varredura de  $20^\circ$  até  $90^\circ$ .

## **3.3 – Estudo da interação do Hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V**

Para estudar a interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V foram realizados ensaios de polarização, permeação eletroquímica e dessorção a temperatura programada. Para realização do último foi necessário realizar uma hidrogenação na amostra, podendo ser eletroquímica ou gasosa.

### **3.3.1 – Polarização**

O ensaio de polarização foi realizado utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo: um eletrodo de trabalho (WE), um contra eletrodo (CE) de platina e um eletrodo de referência (RE) de calomelano saturado.

A amostra foi lixada e polida com pasta diamante até 1  $\mu\text{m}$ . A superfície foi protegida com o uso de base, deixando somente uma pequena região. Uma solução de NaOH 0,1M foi utilizada como eletrólito. A varredura de potencial foi realizada a uma velocidade de 0,00017V/seg de -2V até 2V, começando pela região catódica e indo até a região anódica.

### **3.3.2 – Permeação eletroquímica**

A permeação eletroquímica foi realizada utilizando amostras com diâmetro de 20mm e 1mm de espessura, ambos os lados foram preparados através de lixamento e polimento com pasta diamante até 1  $\mu\text{m}$ . A amostra foi posicionada entre duas células eletroquímicas de 3 eletrodos (Figura 24). Uma solução de NaOH 0,1M foi utilizada como eletrólito. A técnica utilizada foi a galvanostática/potenciostática.

Em uma célula foi aplicada uma corrente catódica constante de forma a gerar hidrogênio para ser reduzido na superfície do material, esse sendo o lado galvanostático ou de aplicação. Na outra célula foi aplicado um potencial constante (potencial de circuito aberto) com o objetivo de oxidar todo hidrogênio que chegue nessa superfície, sendo esse o lado potenciostático ou de detecção. A oxidação do hidrogênio no lado da detecção resultou em uma corrente anódica diretamente proporcional ao fluxo de hidrogênio, essa corrente aumentou com o fluxo até atingir o estado estacionário. Para realizar a medição do potencial de circuito aberto, uma solução de NaOH foi adicionada a célula de detecção, enquanto a

célula de aplicação permaneceu sem solução. A aplicação de corrente só começou após a aplicação do potencial de circuito aberto.

### **3.3.3 – Hidrogenação**

Para realizar o ensaio de desorção a temperatura programada (TPD) foi necessário hidrogenar previamente as amostras. Para tal, um disco do metal de base e outra do metal de solda foram cortados, com 5 mm de largura, de forma a entrar no reator do TPD. Em seguida a superfície foi preparada metalograficamente utilizando a sequência de lixamento de granulometria a partir de 100 até 1200, seguido de polimento com pasta diamante até 1  $\mu\text{m}$ . Então as amostras foram hidrogenadas de forma eletrolítica e gasosa.

#### **Hidrogenação eletrolítica.**

A hidrogenação eletrolítica (HE) foi realizada utilizando uma solução de NaOH 0,1M por 48 h e 60 h em amostras com espessura de 0,9 mm, em seguida as amostras foram desbastadas até 0,4 mm e então hidrogenadas por 72 h. Por fim as amostras foram hidrogenadas em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por 24 h. Em todos os casos a corrente aplicada foi de 0,15 A para 4 amostras com 8 superfícies expostas, resultando numa densidade de corrente de 21  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Cada vez que preparada a amostra foi submetida a um ensaio de TPD.

#### **Hidrogenação gasosa**

Para realização da hidrogenação gasosa (HG) as superfícies das amostras foram preparadas através de lixamento e polimento em pasta diamante até 1  $\mu\text{m}$ . Em seguida estas foram depositadas em uma auto-clave que foi vedada. Então foi produzido vácuo dentro do recipiente e após isso foi introduzido 9 bar de hidrogênio. Por fim a auto-clave foi colocada em um forno tubular, Carbolite, a uma temperatura de 250  $^\circ\text{C}$ , resultando no aumento da pressão para 10 bar. As amostras foram submetidas a essas condições por aproximadamente 144 horas (6 dias).

### 3.3.4 – Dessorção a temperatura programada (TDP)

As amostras hidrogenadas foram submetidas à dessorção a temperatura programada. Antes da realização do ensaio, o reator foi devidamente lavado e foi feita uma purga de 15 minutos com argônio. A amostra foi submetida a uma taxa de aquecimento de 5°C/min partindo da temperatura ambiente até atingir 600° ou 750°, dependendo da amostra. Um esquema do aparelho utilizado é apresentado na Figura 29.

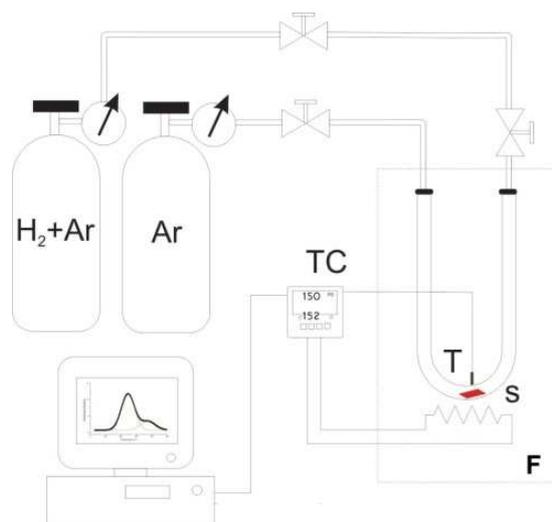


Figura 29 - Desenho esquemático do dispositivo de TPD. Onde TC é o controlador de temperatura, T é o termopar, S é a amostra e F é o forno. (Adaptado de [2])

A sequência de ensaios realizados foi a seguinte:

- 1) 1 amostra N03 (MS) com 0,9mm – HE com NaOH por 48h.
- 2) 2 amostras N18 (MB) com 0,9mm – HE com NaOH por 60h.
- 3) 1 amostra N18 (MB) com 0,4mm – HE com NaOH por 72h.
- 4) 1 amostra N18 (MB) com 0,4mm – HE com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por 24h.
- 5) 2 amostras N18 (MB) com 0,4mm – HG a 10bar de H<sub>2</sub> por 250°C por 144h.
- 6) 2 amostras N03 (MS) com 0,4mm – HG a 10bar de H<sub>2</sub> por 250°C por 144h.

## 4 – Resultados e Discussão

### 4.1 – Caracterização microestrutural

#### 4.1.1 – Composição química

A Tabela 10 apresenta a composição química do metal de base e do metal de solda, comparando com os requisitos do código ASME para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Tabela 10 – Composição química do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Elementos	Código ASME 2098 [48]	Metal de base 2,25Cr-1Mo-0,25V	Metal de solda
C	0,11/0,15	0,135	0,090
S	0,010 máx.	0,005	0,0072
P	0,015 máx.	0,006	0,0057
Si	0,10 máx	0,08	0,10
Mn	0,30/0,60	0,50	1,16
Ni	0,25 máx	0,12	0,05
Cr	2,00/2,50	2,70	2,92
Mo	0,90/1,10	1,10	1,07
V	0,25/0,35	0,264	0,237
Cu	0,20 máx	0,141	0,067
Ti	0,030 máx	0,0036	0,0034
B	0,0020 máx	<0,0005	<0,0005
Nb	0,07 máx	0,014	0,007
Ca	0,015 máx	0,0014	0,0003

#### 4.1.2 – Dureza e Microdureza

A Tabela 11 apresenta o perfil de dureza Vickers ao longo da junta soldada. Foram realizados perfis em três posições da espessura da amostra, tomando o passe de raiz como origem são elas: 36,25 mm (raiz), 57,5 mm (meio da espessura) e 78,75 mm (topo).

Tabela 11 – Valores de dureza Vickers do perfil realizado ao longo da junta soldada.

Identação – região	Posição ao longo da espessura		
	36,25 mm - raiz	57,50 mm - meio	78,75 mm - topo
1º – MS	211,1 HV	217,3 HV	207,3 HV
2º – MS	207,5 HV	218,3 HV	215,6 HV
3º – MS	191,5 HV	210,6 HV	218,9 HV
<b>4º – ZTA</b>	<b>190,2 HV</b>	<b>195,0 HV</b>	<b>205,0 HV</b>
5º – MB	206,0 HV	197,8 HV	205,0 HV
6º – MB	207,0 HV	195,4 HV	202,6 HV
7º – MB	213,8 HV	190,2 HV	213,8 HV
8º – MB	207,5 HV	187,6 HV	214,0 HV
9º – MB	194,5 HV	209,8 HV	210,4 HV

No perfil realizado mais próximo do passe de raiz verifica-se que a dureza da ZTA é a menor e não existem grandes diferenças entre a dureza do metal de solda e do metal de base. Já para o perfil localizado no meio da amostra o metal de solda apresentou os maiores valores de dureza, enquanto a ZTA e o metal de base apresentaram valores similares. Por fim, o perfil próximo do topo o metal de solda apresentou maior valor de dureza novamente, contudo o valor foi mais próximo dos obtidos no metal de base e ZTA. No estudo realizado no aço 2,25Cr-1Mo por Siquara [9] a dureza obtida foi de 191 HV, valor similar ao obtido no perfil realizado no centro da amostra:

Os resultados de microdureza são apresentados na Tabela 12 e ilustrados na Figura 30. A linha de fusão foi utilizada como origem para a tomada de pontos. Esse perfil se localiza no centro da amostra, região similar a qual foram retiradas as amostras de permeação eletroquímica.

Tabela 12 – Valores de microdureza Vickers do perfil realizado ao longo da junta soldada, tomando a linha de fusão como origem.

Posição (mm)	Dureza HV	Posição (mm)	Dureza HV	Posição (mm)	Dureza HV
-5,0 – MS	232,86	-0,5 – MS	212,83	4,0 – MB	238,31
-4,5 – MS	245,37	<b>0</b>	<b>218,90</b>	4,5 – MB	240,01
-4,0 – MS	223,47	<b>0,5 – ZTA</b>	<b>231,14</b>	5,0 – MB	238,44
-3,5 – MS	223,50	<b>1,0 – ZTA</b>	<b>257,96</b>	5,5 – MB	236,53
-3,0 – MS	218,90	<b>1,5 – ZTA</b>	<b>260,48</b>	6,0 – MB	239,96
-2,5 – MS	223,43	<b>2,0 – ZTA</b>	<b>238,22</b>	6,5 – MB	241,61
-2,0 – MS	220,55	2,5 – MB	245,33	7,0 – MB	241,60
-1,5 – MS	214,44	3,0 – MB	240,04	7,5 – MB	247,30
-1,0 – MS	208,61	3,5 – MB	244,94		

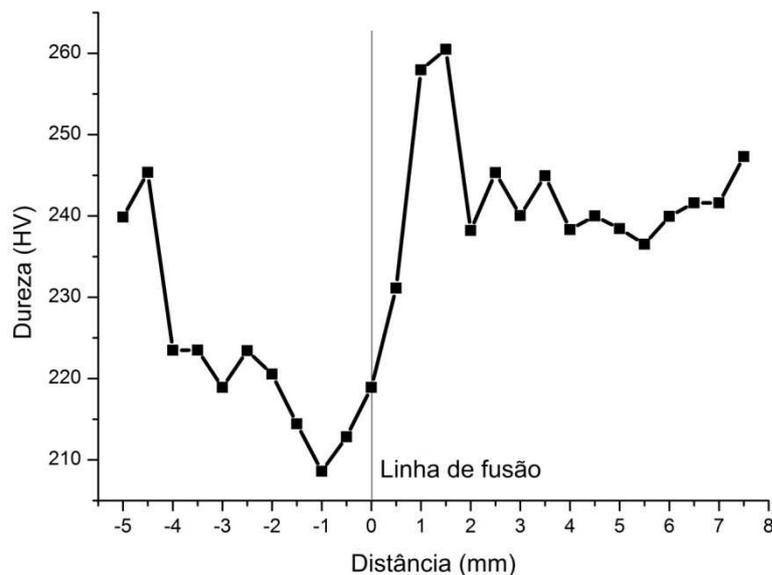


Figura 30 - Perfil de microdureza na junta soldada utilizando a linha de fusão como origem.

Através do perfil de microdureza observa-se que a dureza é mais elevada na ZTA, além disso, que o metal de base apresenta maior valor que o metal de solda. Outro fator a ser destacado é a estabilização dos valores de dureza a partir de 2 mm após a linha de fusão, indicando que a ZTA possivelmente tem um tamanho inferior a 2 mm.

### 4.1.3 – Macrografia

A Figura 31 apresenta a Macrografia da junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, nela é possível observar que a soldagem foi realizada em multipasses e com chanfro estreito. A variação do comprimento do cordão de solda ao longo da espessura da amostra é muito pequena, sendo esse de aproximadamente 2,0 cm perto do passe de raiz e de 2,7 cm próximo do topo da solda. Como a dimensão da peça é muito superior ao do cordão de solda, o calor escoou da poça de fusão para o metal de base a altas velocidades, resultando em uma zona afetada termicamente pequena.

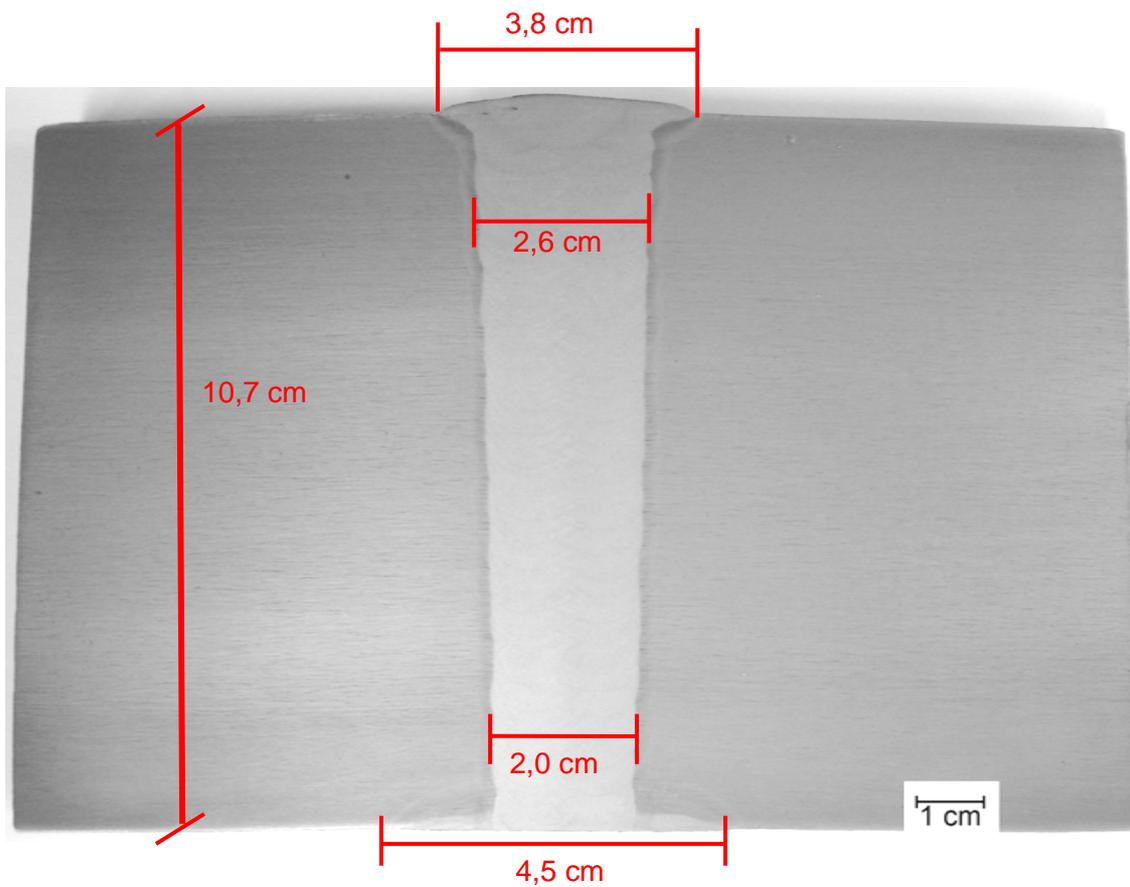


Figura 31 - Macrografia da junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo-0,25v.

### 4.1.3 – Microscopia óptica

As Figura 32 e 33 mostram a microestrutura do metal de solda. Observa-se uma microestrutura baínítica, provavelmente devido ao revenimento causado pelos passes superiores, no interior de grandes grãos.

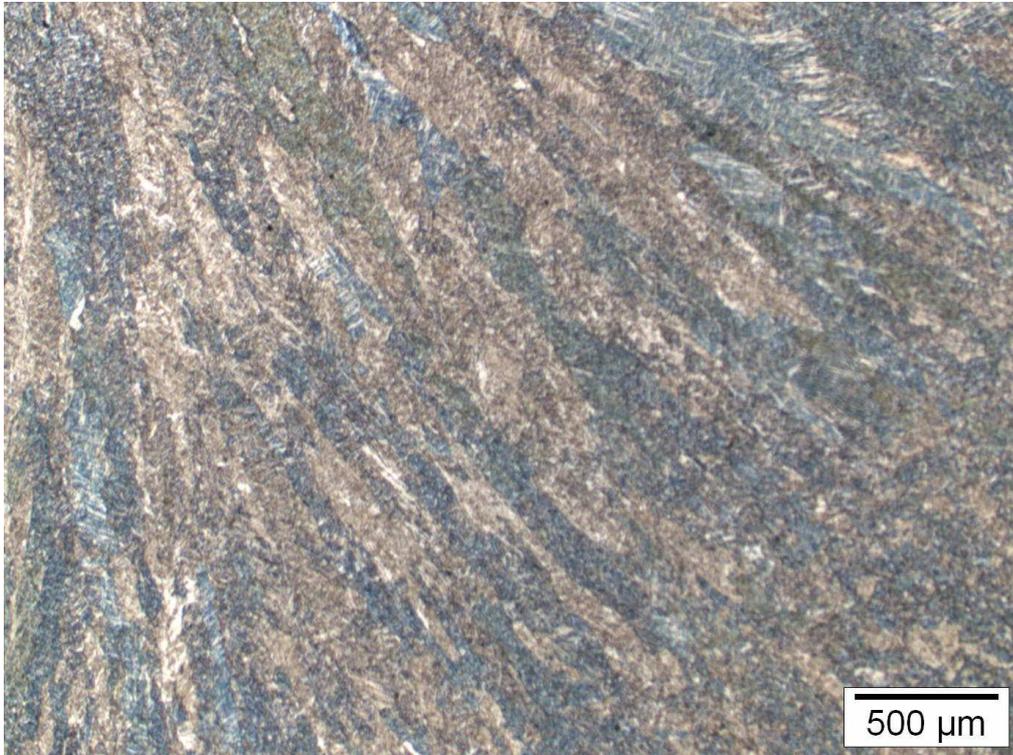


Figura 32 - Microestrutura do metal de solda analisada com o microscópio óptico. Aumento nominal de 50x.

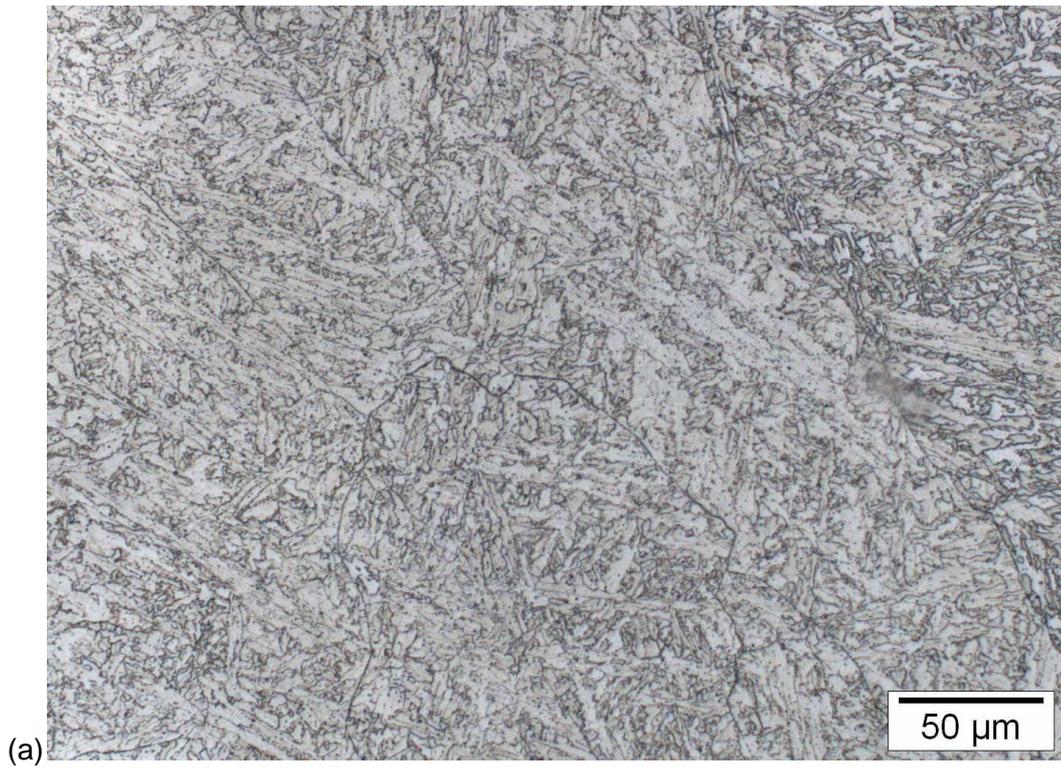


Figura 33 – Microestrutura do metal de solda analisada com o microscópio óptico. Aumentos nominais de (a) 500x e (b) 1000x.

As Figuras 34 e 35 mostram a zona termicamente afetada da junta soldada. No aumento nominal de 50x é possível identificar a linha de fusão e determinar um comprimento aproximado de aproximadamente em 2,3 mm, além de verificar a existência de linhas com carbeto alinhados. Observa-se nos aumentos nominais de 500x e 1000x uma microestrutura bainítica com granulometria fina.

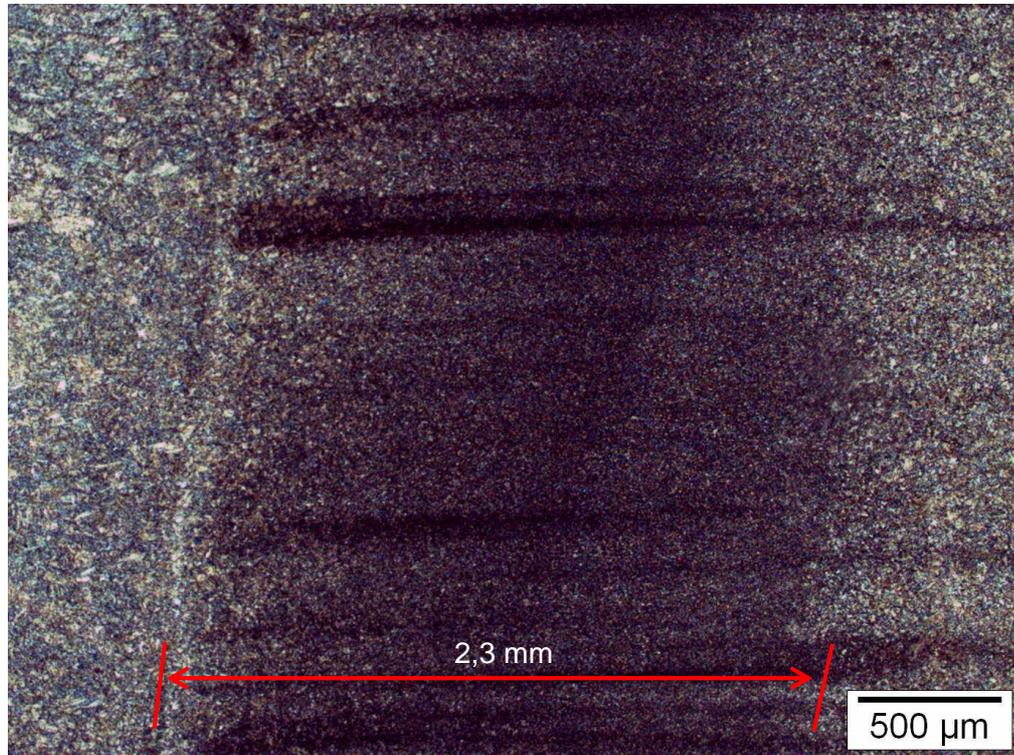


Figura 34 – Microestrutura da zona termicamente afetada analisada com o microscópio óptico. Aumento nominal de 50x.

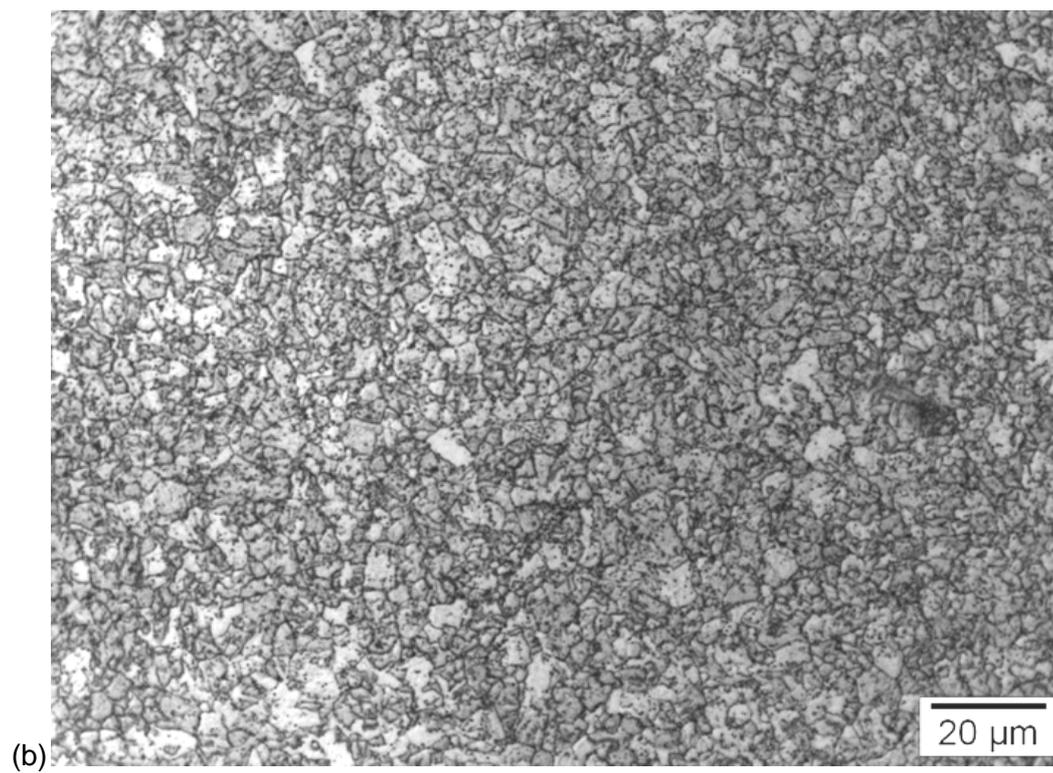
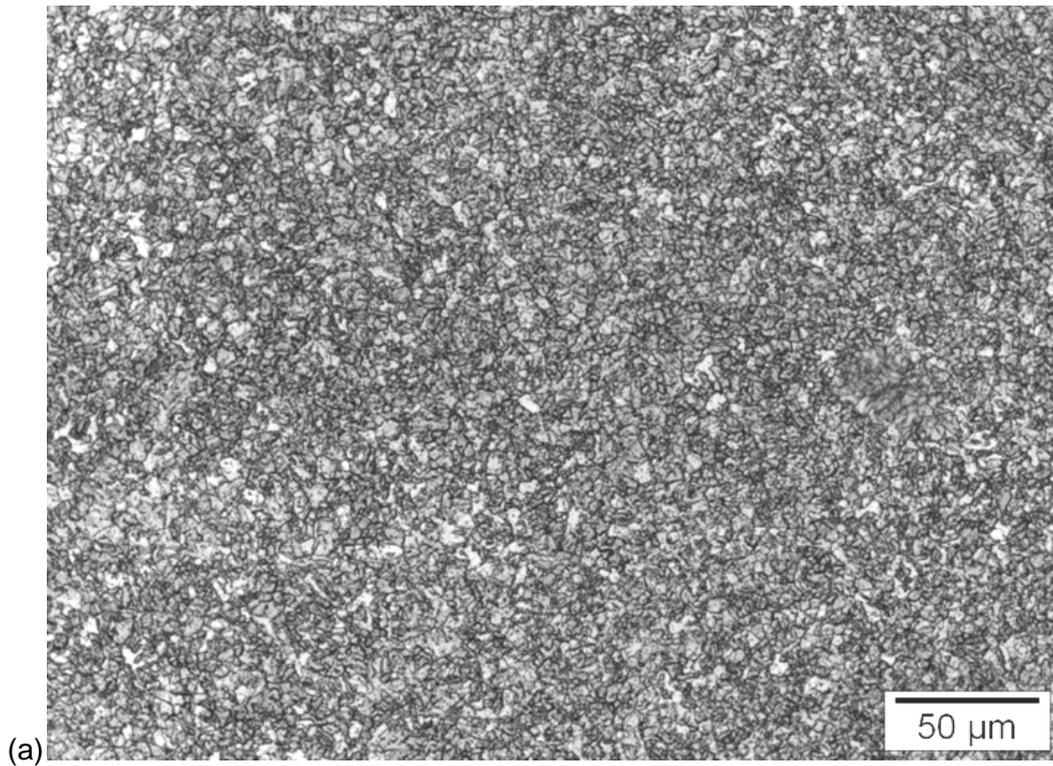
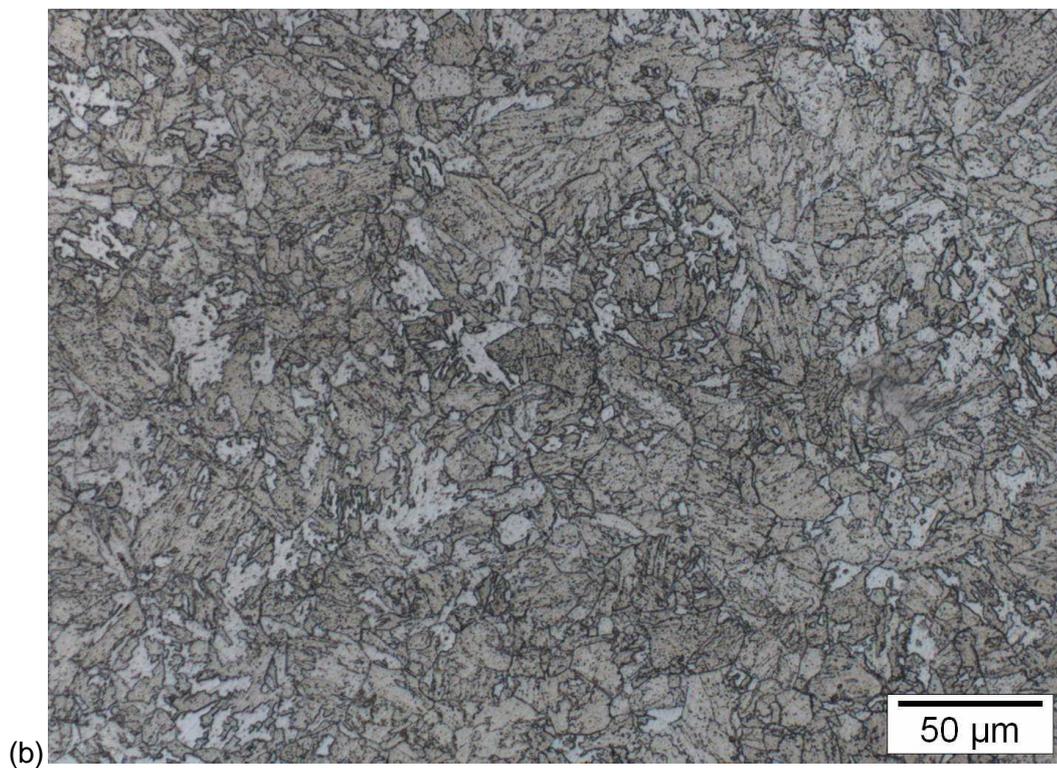
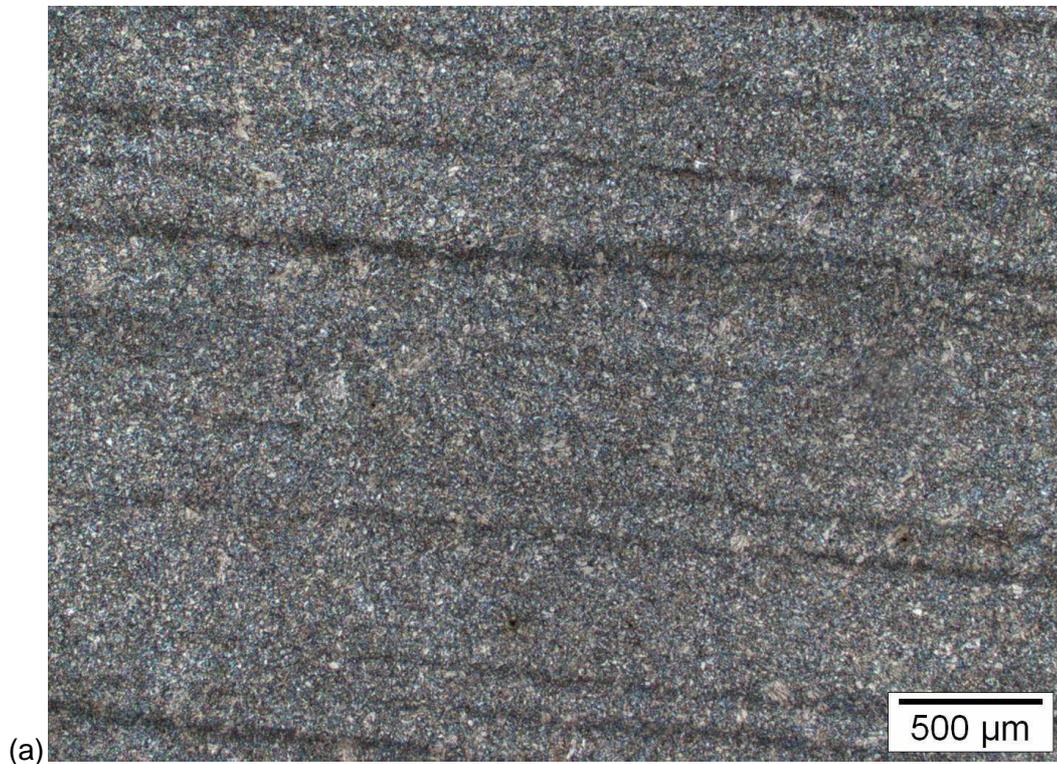


Figura 35 – Microestrutura da zona termicamente afetada analisada com o microscópio óptico. Aumentos nominais de (a) 500x e (b) 1000x.

A Figura 36 apresenta as micrografias do metal de base. No aumento nominal de 50x é observada uma estrutura homogênea, as linhas escuras presentes são carbeto alinhados. Através dos aumentos nominais de 500x e 1000x é possível observar uma microestrutura bainítica com presença de uma segunda fase, possivelmente martensita, se a análise for baseada na micrografia apresentada na Figura 37 obtida por Bhadeshia [49].



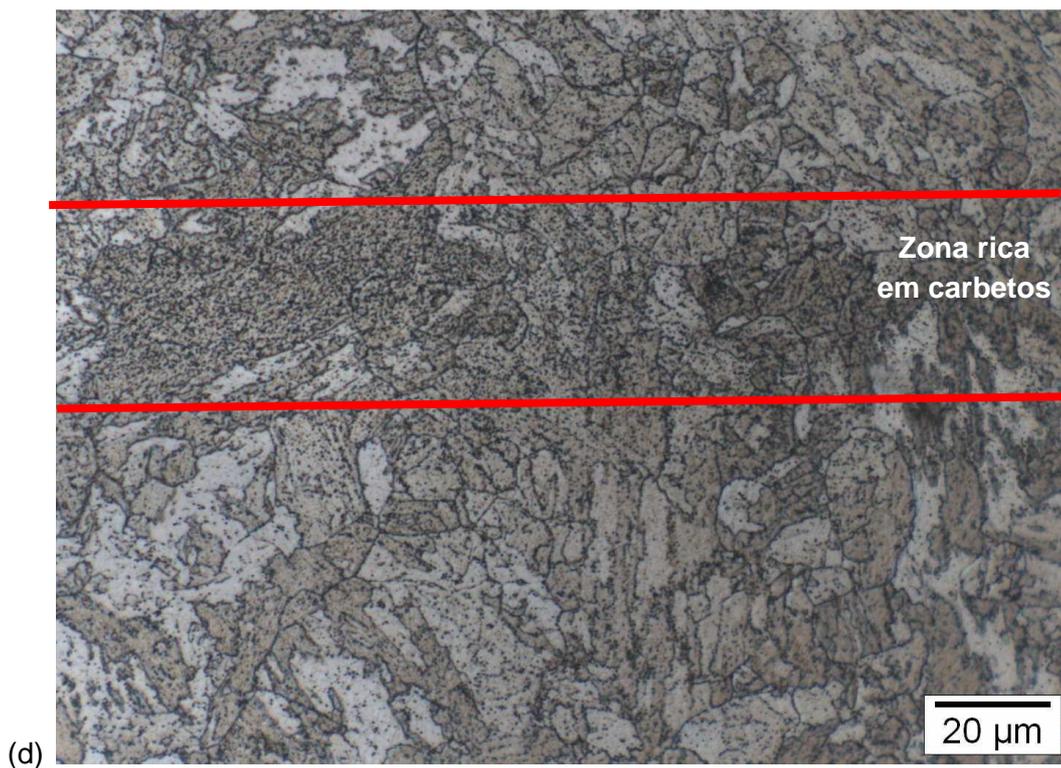
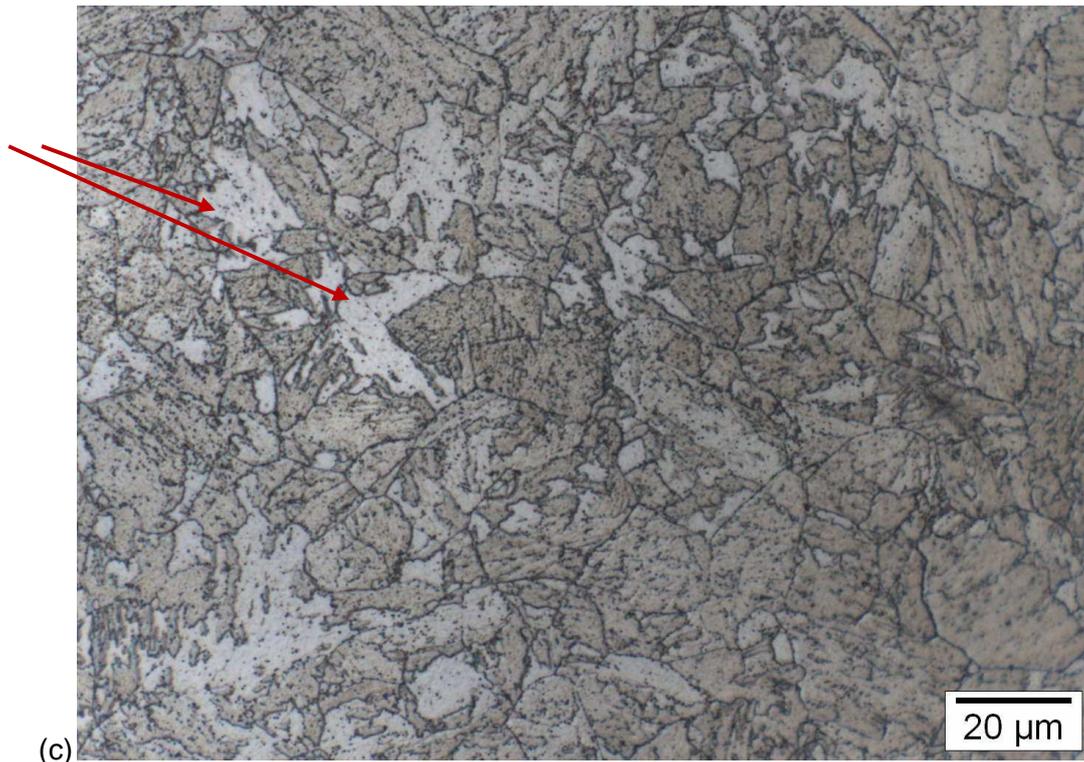


Figura 36 – Microestrutura do metal de base analisada com o microscópio óptico. Aumentos nominais de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x e (d) 1000x focando em uma linha de carbetos alinhados.

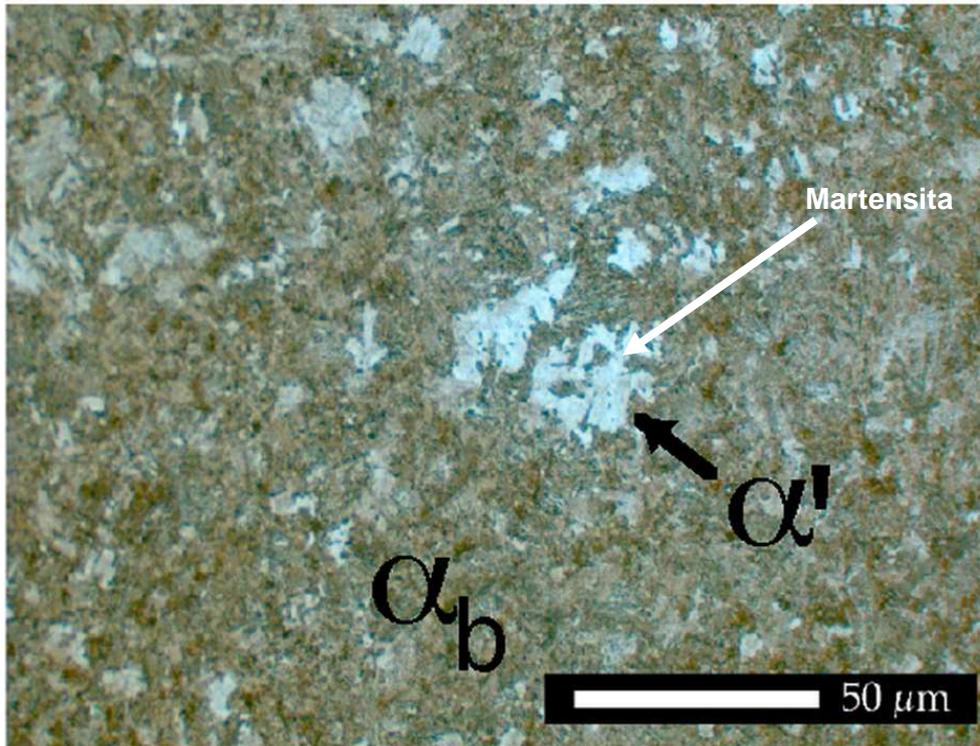


Figura 37 – Micrografia obtida por microscopia óptica de uma microestrutura mista de bainita ( $\alpha_b$ ) e martensita ( $\alpha'$ ) em um aço de médio carbono. [49]

Comparando a microestrutura das três regiões; mostradas nas Figuras 32, 33, 34, 35 e 36, de forma qualitativa é possível observar que a granulometria da ZTA é a mais baixa, seguida do metal de base e por fim do metal de solda, com grãos grandes e uma estrutura mais fina no interior. Além disso, a microestrutura da ZTA e do metal de solda é bainítica e a do metal de base bainítica com presença de uma segunda fase, possivelmente martensita.

#### 4.1.4 – Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 38 apresenta as micrografias referentes ao metal de solda. Pode-se observar a precipitação de carbeto finos e pequenos dispersos pela matriz e uma microestrutura bainítica.

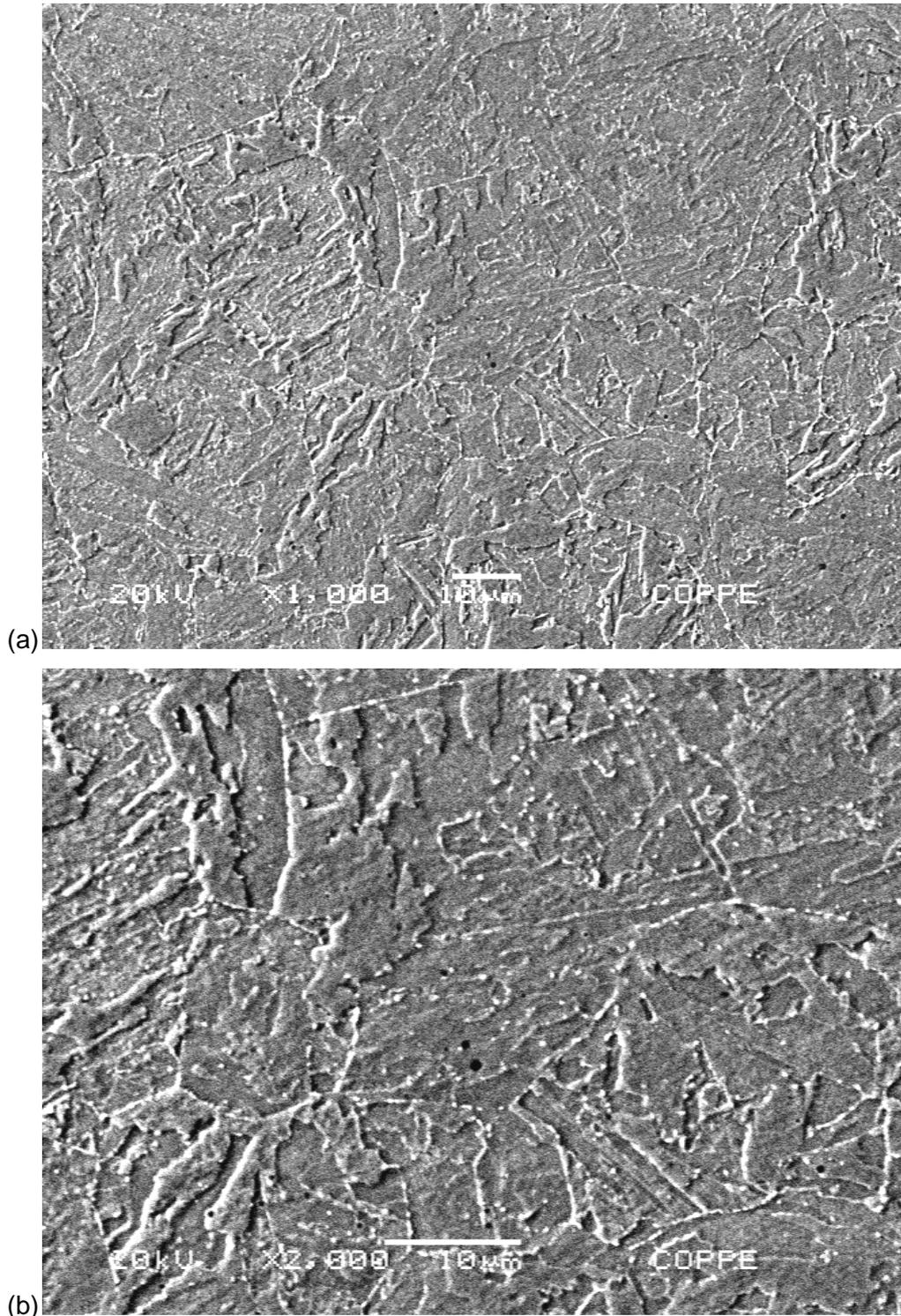


Figura 38 – Micrografia obtida do MS através do MEV. Aumentos nominais de (a) 1000x e (b) 2000x.

A Figura 39 mostra as micrografias da ZTA. A microestrutura é bainítica composta de grãos extremamente finos, com a presença de precipitados dispersos pela matriz.

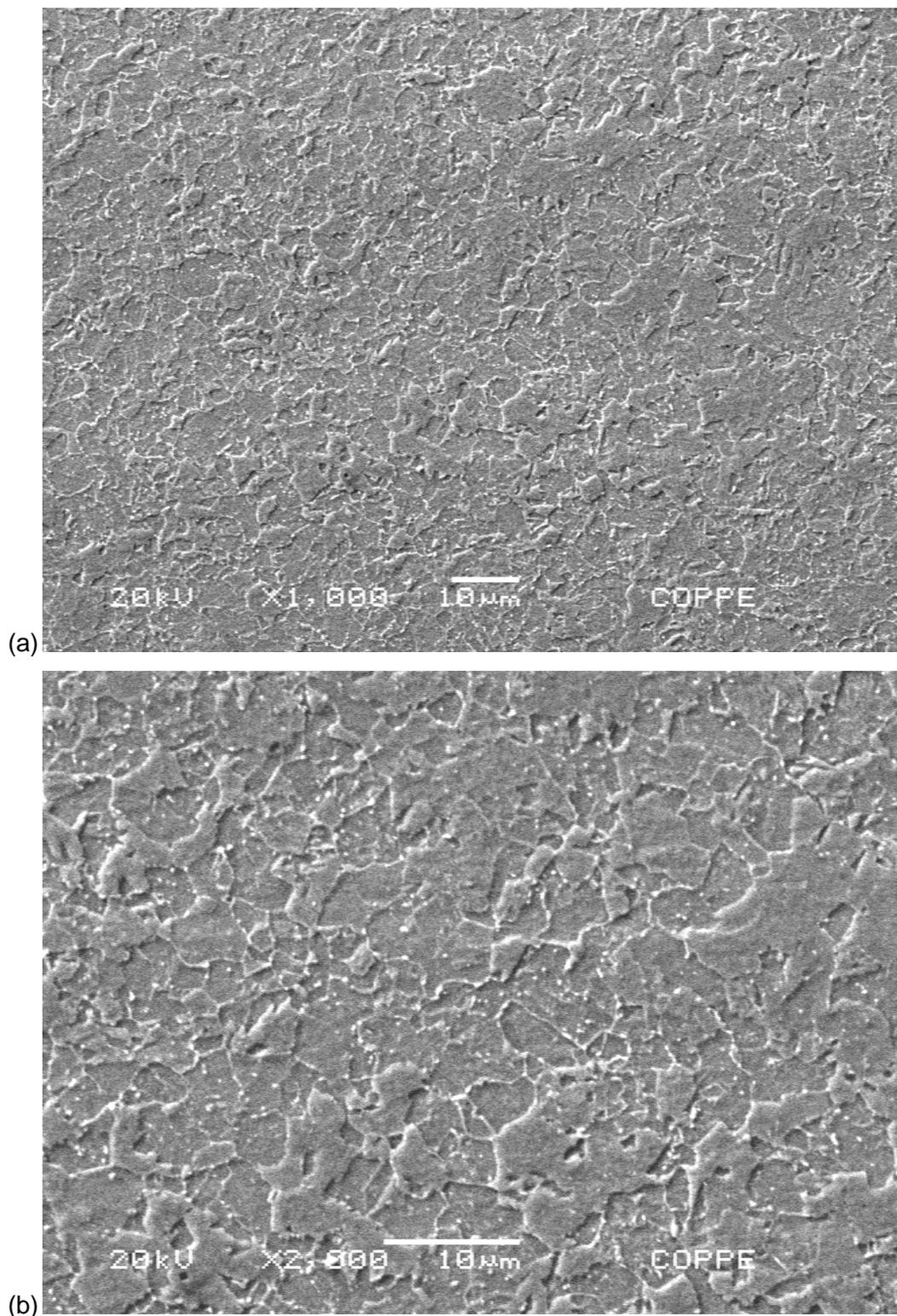


Figura 39 – Micrografia da ZTA obtida através do MEV. Aumentos nominais de (a) 1000x e (b) 2000x.

A Figura 40 apresenta as micrografias do metal de base. Observa-se precipitação tanto intergranular quanto intragranular e uma microestrutura bainítica.

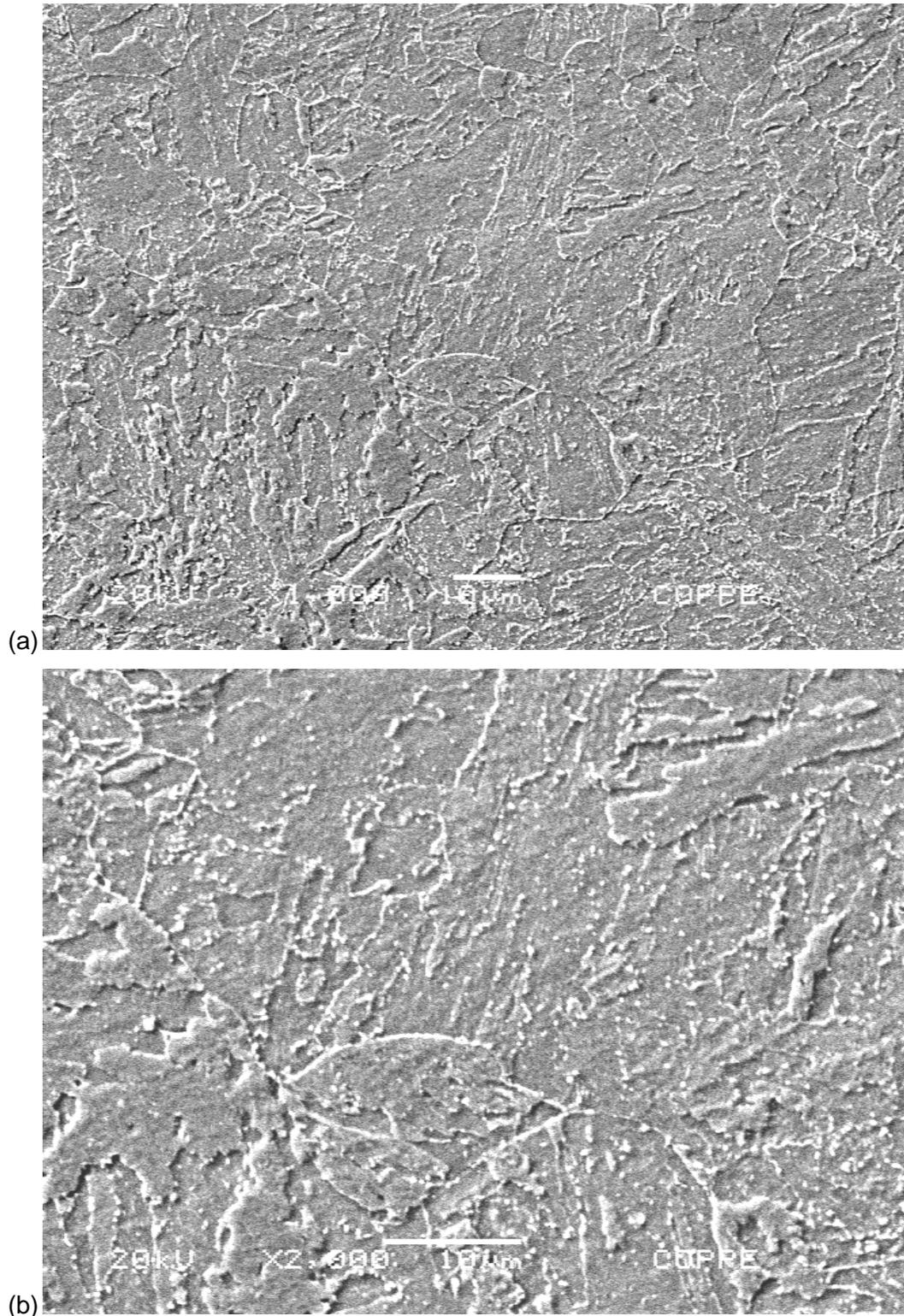


Figura 40 - Micrografia do MB obtida através do MEV. Aumentos nominais de (a) 1000x e (b) 2000x.

### 4.1.5 – Difração de raios-X

A Figura 41 apresenta os gráficos de difração de raios-X (DRX) das amostras usadas nos testes de permeação eletroquímica e o de padrão da estrutura ferrítica. Observa-se que todas as amostras de permeação eletroquímica possuem picos nas mesmas regiões. Existe a possibilidade de haver picos que não puderam ser observados devido ao ruído, proveniente do uso de uma fonte de cobre, não ideal para analisar essas amostras.

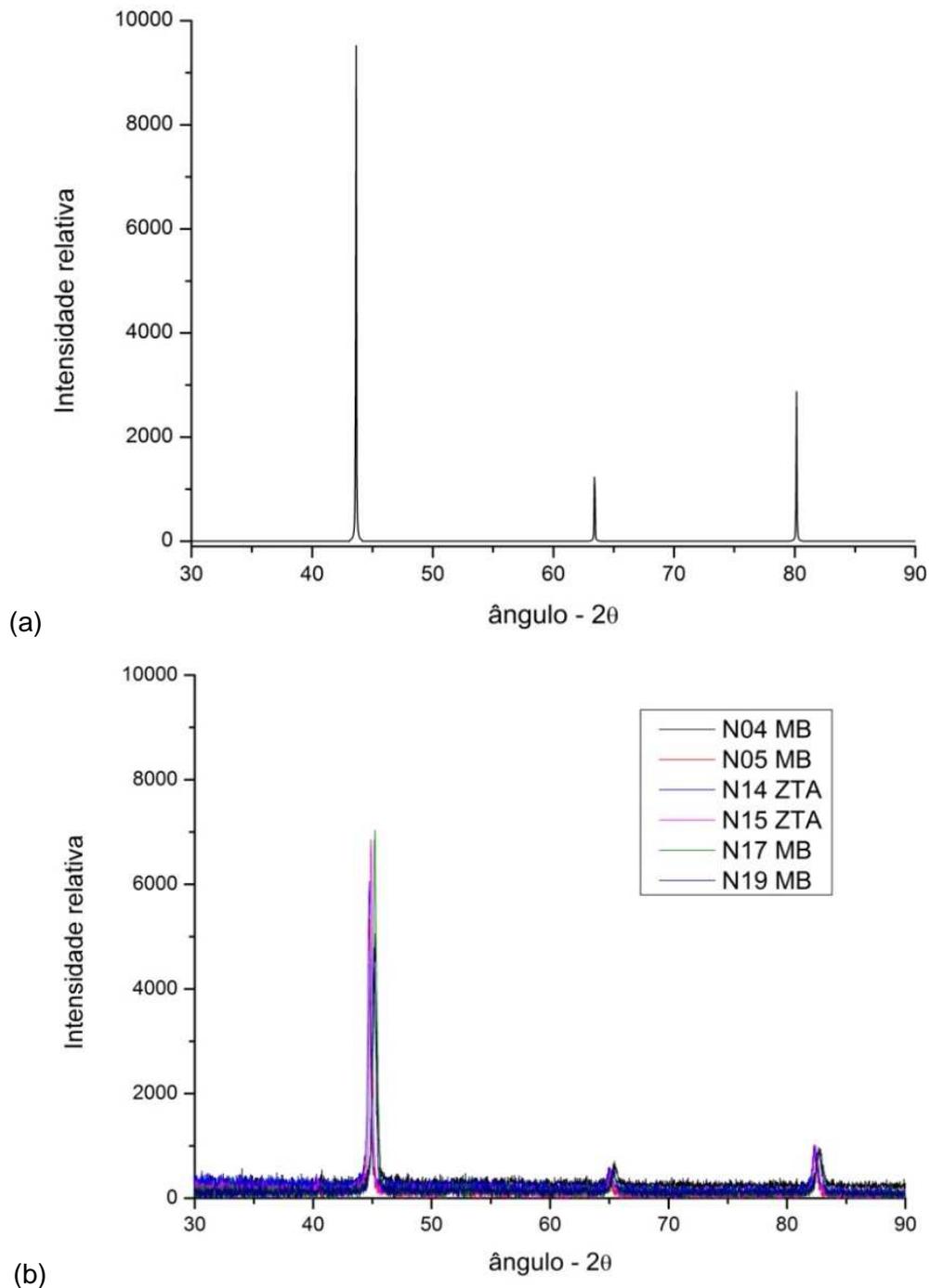


Figura 41 – Gráficos obtidos utilizando difração de raio-X. (a) Padrão de ferrita. (b) Amostras de permeação eletroquímica N04, N05, N14, N15, N17 e N19.

As amostras são compostas basicamente de uma estrutura ferrítica, fato comprovado pela comparação entre os picos obtidos e o do padrão de ferrita. O pequeno deslocamento dos ângulos é devido à presença dos elementos de adição que causam distorção na rede cristalina. Segundo Torres [2] não é possível resolver a precipitação desse aço usando técnica convencional de difração de raios-X, devido esta ser muito fina e de pequena porcentagem, ou seja, menor que a resolução do difratômetro.

## 4.2 – Interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V

### 4.2.1 – Curvas de Polarização

As curvas de polarização foram utilizadas para confirmar se os valores de corrente de 10 mA, resultando uma densidade de corrente de  $22 \text{ mA/cm}^2$ , utilizados nos ensaios de permeação eletroquímica eram coerentes e se situariam na região catódica da reação.

A Figura 42 apresenta as curvas de polarização anódica e catódica para cada uma das amostras N06 - MS, N13 – ZTA e N18 – MB.

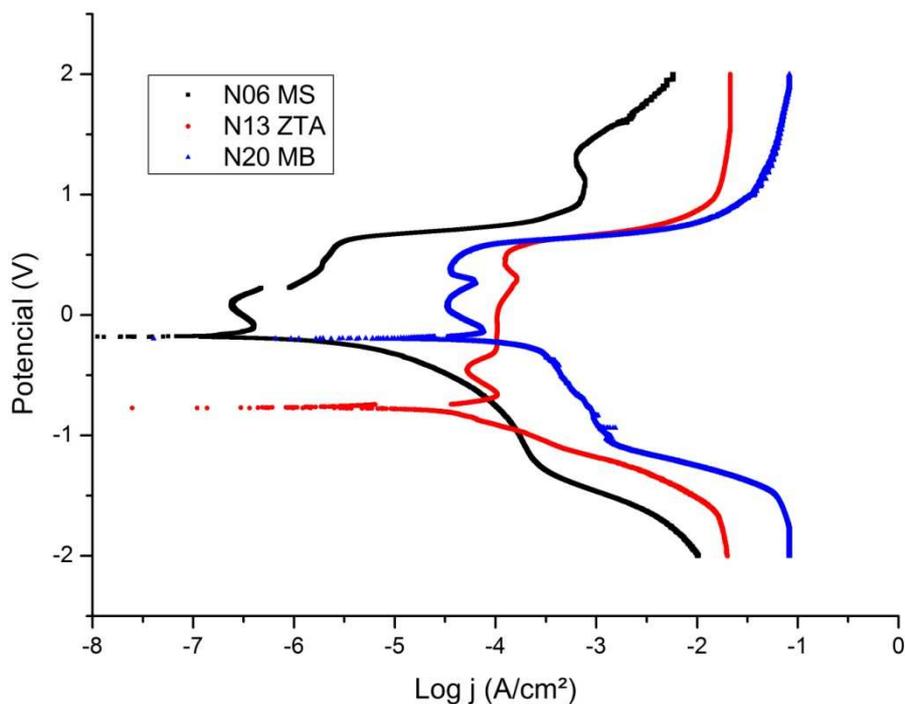


Figura 42 - Curva de polarização em meio de NaOH 0,1 M das amostras N06 – MS, N13 – ZTA e N18 – MB.

Analisando a curva de polarização da amostra N06 – MS, a região corresponde a polarização anódica, observa-se um crescimento contínuo da corrente até a formação de um patamar entre 0,9 V e 1,3 V com densidade de corrente em torno de  $79 \text{ mA/cm}^2$  seguido de aumento contínuo até o fim da varredura em 2 V. Na região de polarização catódica foi verificada uma leve redução na taxa de crescimento da densidade de corrente entre 0,8 V e 1,3 V.

Já na curva de polarização da amostra N13 – ZTA, a etapa de polarização catódica apresenta um aumento de densidade de corrente constante ao longo da faixa de potencial aplicada. Já na etapa de polarização anódica, observa-se um potencial de passivação de -0,66 V, o filme formado resulta em um patamar na faixa de -0,66 V e 0,5 V, onde a dissolução ativa começa até estabilizar um valor de densidade de corrente de  $17,8 \text{ mA/cm}^2$  no potencial de 1,1 V.

Por fim, analisando a curva de polarização da amostra N18 – MB observa-se uma queda do aumento de densidade de corrente na região de polarização catódica contida entre -0,3V e -1,0V, seguido de aumento contínuo. A região de polarização anódica apresenta uma região de passivação entre -0,1V e 0,4V, com potencial de passivação de -0,1V. Após essa região ocorre dissolução ativa.

Analisando primeiramente a etapa de polarização catódica é possível observar que a densidade de corrente de  $22 \text{ mA/cm}^2$  ( $\log j = -1,64$ ) encontra-se no patamar superior para as amostras N06 – MS e N13 – ZTA e próximo desse patamar na amostra N18 – MB. Portanto o valor de corrente aplicado para o ensaio de permeação eletroquímica, resulta em uma densidade de corrente suficiente para garantir a redução do hidrogênio na superfície do eletrodo de trabalho. Outro fator verificado foi à existência de uma região que ocorreu variação na taxa de crescimento da densidade de corrente para as amostras do metal de base e do metal de solda, enquanto a zona termicamente afetada apresentou um crescimento sem maiores variações.

## 4.2.2 – Permeação Eletroquímica

Para realização do ensaio de permeação eletroquímica primeiramente foram utilizadas as correntes de 1 mA e 5 mA (densidade de corrente de 2,2 mA/cm<sup>2</sup> e 11 mA/cm<sup>2</sup>) por aproximadamente 15000 segundos. Contudo a permeação foi muito lenta, devido a grande quantidade de sítios aprisionadores profundos. Ao utilizar uma corrente de 10 mA (densidade de corrente de 22 mA/cm<sup>2</sup>) por 55000 segundos, ficou claro que a permeação ocorria com esse valor de corrente.

Foram realizadas duas etapas de permeação e desgaseificação, com tempo de aplicação de 55000 segundos em cada etapa. A Figura 43 ilustra uma curva típica obtida durante os experimentos.

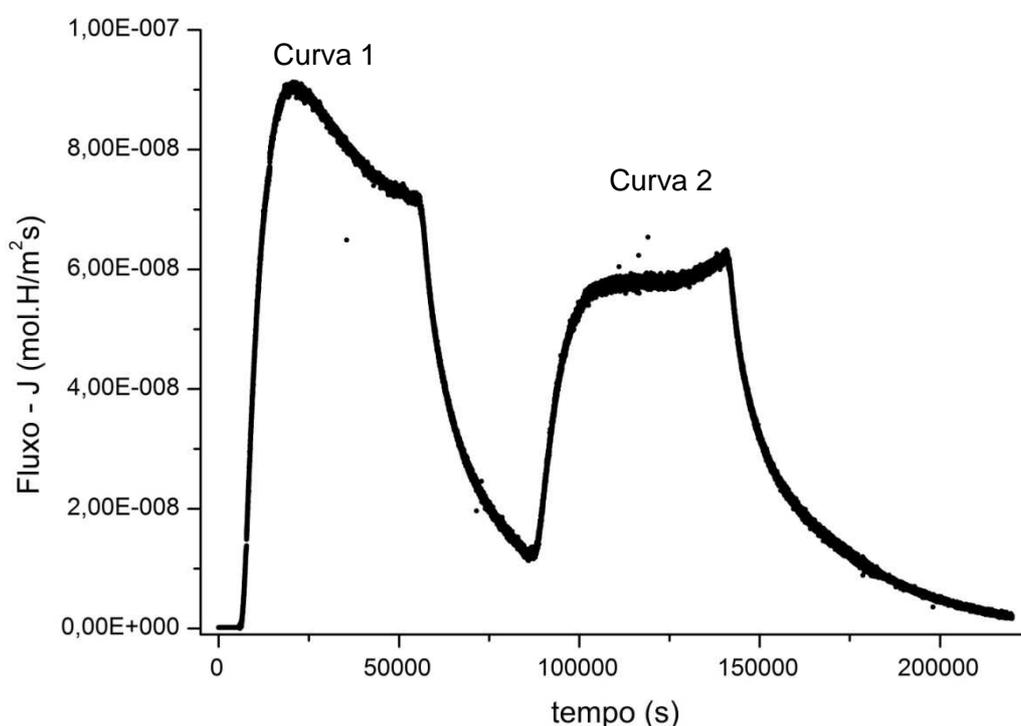


Figura 43 - Curva típica de permeação eletroquímica com duas etapas de permeação e desgaseificação, com corrente aplicada de 10 mA e tempo de aplicação de 55000 em cada etapa.

A Figura 44 apresenta as curvas de polarização eletroquímica das amostras N04 – MS, N05 – MS, N14 – ZTA, N15 – ZTA, N17 – MB e N19 – MB. Observa-se um comportamento particular para cada material devido a grande heterogeneidade microestrutural.

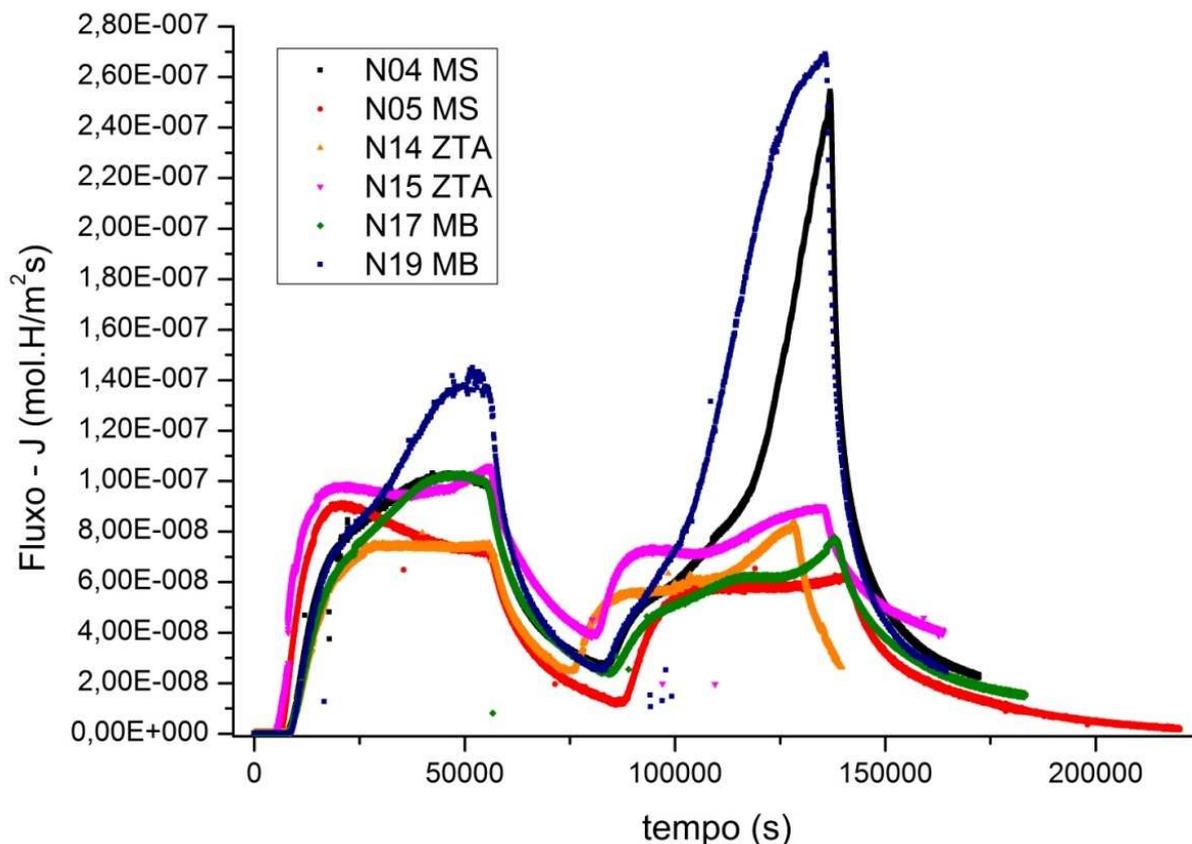


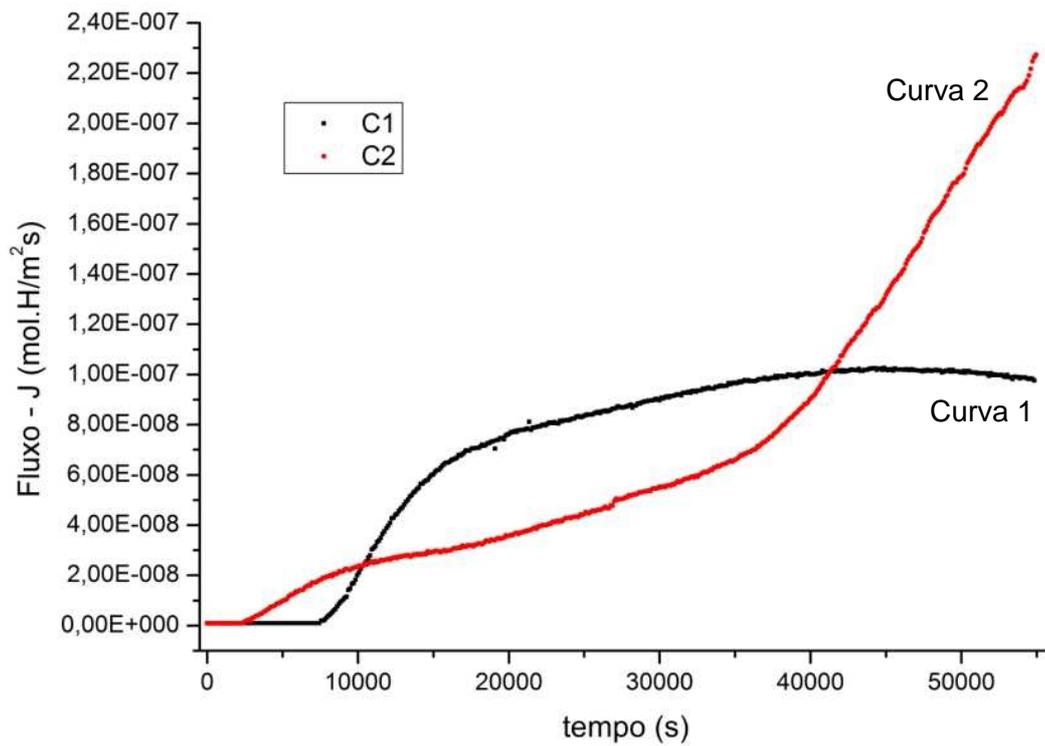
Figura 44 - Curvas de permeação eletroquímica de todas as amostras. Corrente aplicada de 10 mA e tempo de aplicação de 55000 segundos.

Verifica-se que na primeira etapa da curva (curva 1 – C1) a ocorrência de permeação na fase mais permeável e somente após um longo tempo um segundo sistema começa a ser permeado. Portanto, a curva apresenta discretamente um estágio duplo sigmoidal.

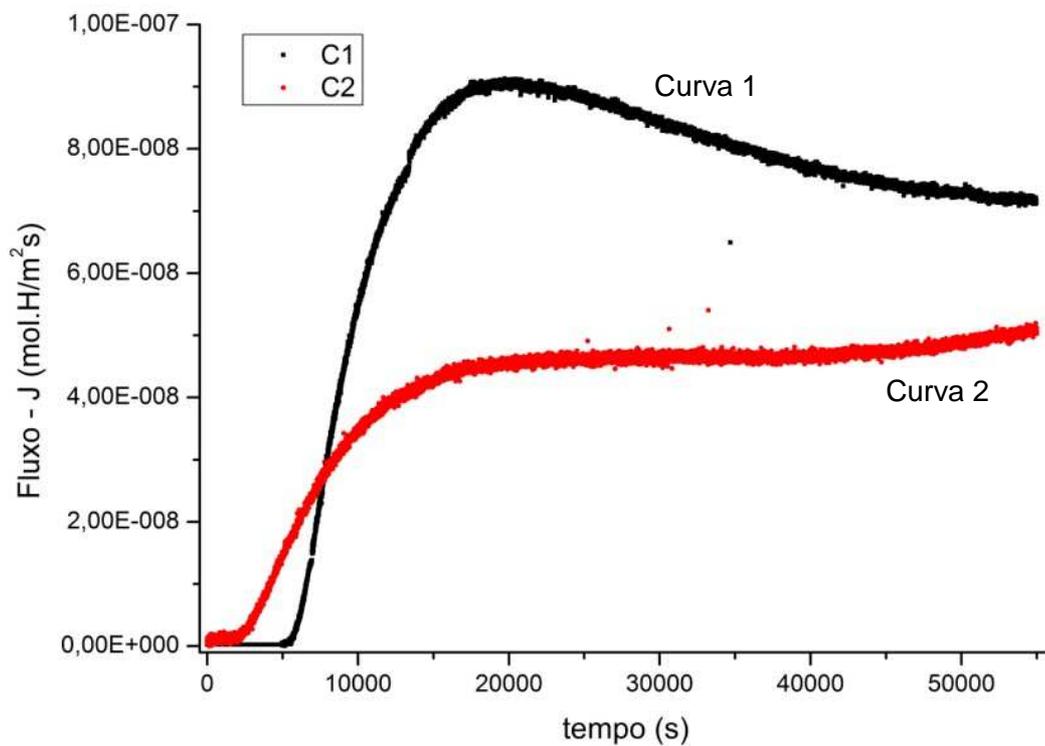
Já na segunda etapa da curva (curva 2 – C2) apresenta uma menor permeação do que a primeira etapa para as amostras N05 - MS, N14 – ZTA, N15 - ZTA e N17 - MB e um comportamento anômalo para as amostras N04 – MS e N19 – MB no qual a segunda etapa apresenta uma permeabilidade muito superior à primeira.

As Figuras 45, 46 e 47 apresentam as curvas 1 e 2, referentes a cada amostra. Através delas é possível visualizar melhor o comportamento de cada material e observar o comportamento duplo sigmoidal de algumas amostras. Tal comportamento está presente na curva 1 da amostra N15 - ZTA e N19 - MB e na curva 2 de todas as amostras.

A Tabela 13 mostra os valores do coeficiente de difusão para a curva 1, curva 2 e do duplo sigmoidal quando presente.

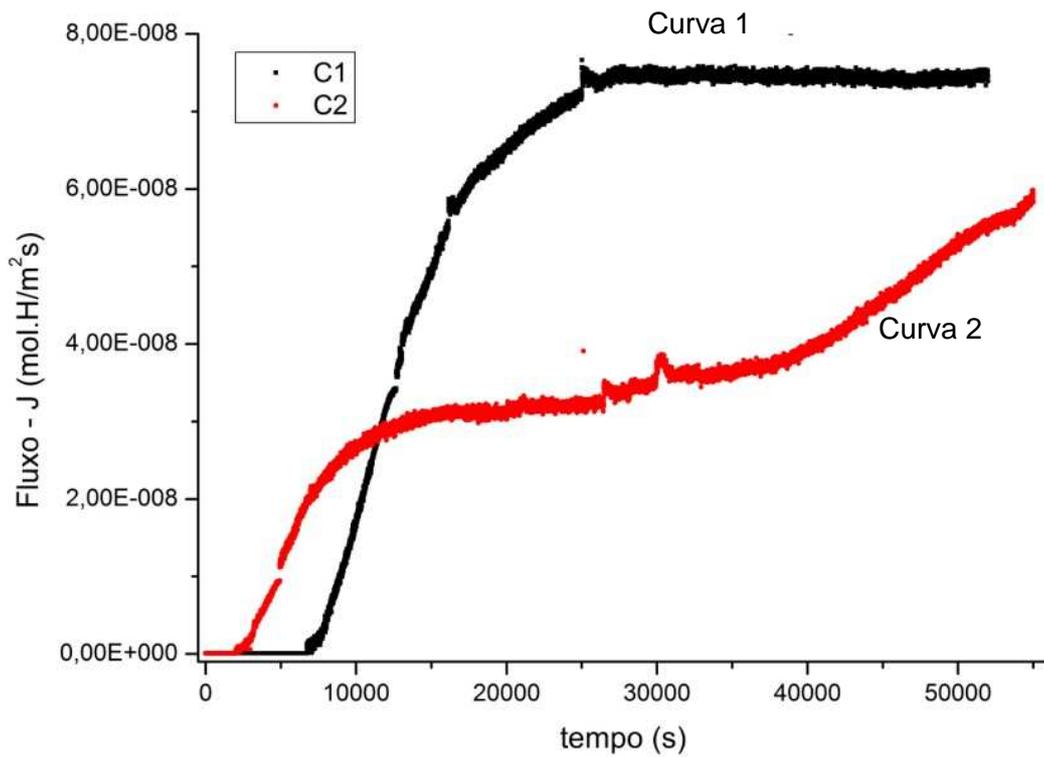


(a)

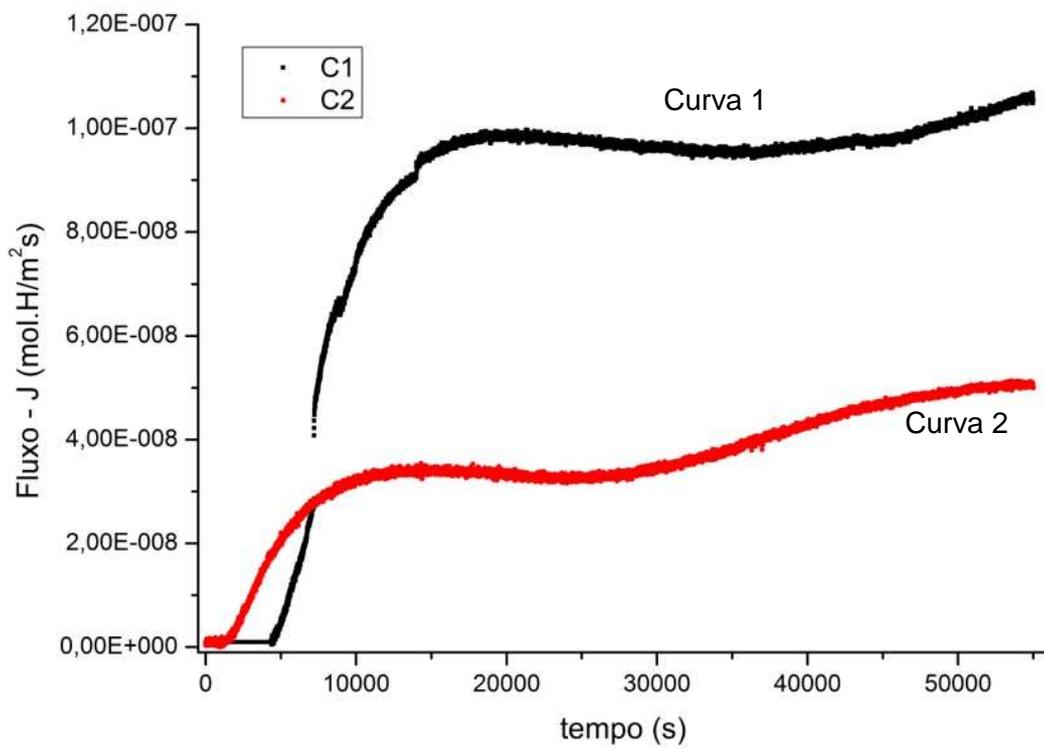


(b)

Figura 45 - Curvas 1 e 2 de polarização eletroquímica das amostras (a) N04 – MS e (b) N05 – MS.

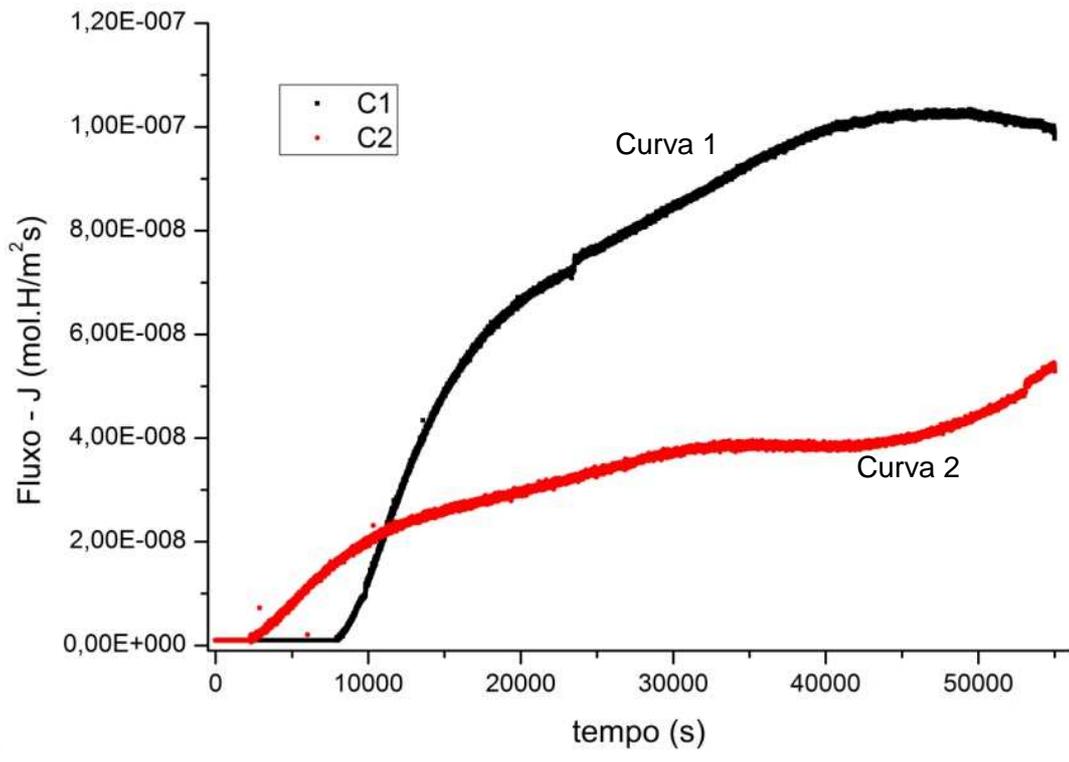


(a)

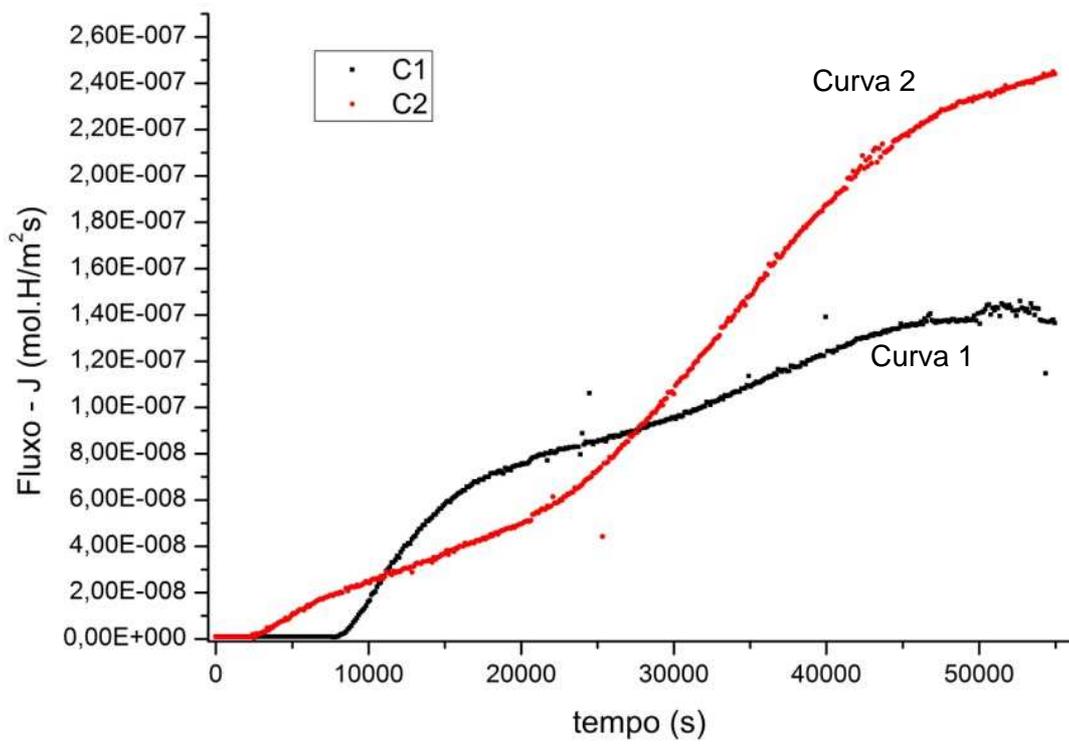


(b)

Figura 46 - Curvas 1 e 2 de polarização eletroquímica das amostras (a) N14 – ZTA e (b) N15 – ZTA.



(a)



(b)

Figura 47 – Curvas 1 e 2 de polarização eletroquímica das amostras (a) N17 – MB e (b) N19 – MB.

Tabela 13 – Coeficiente de difusão referentes a curva 1, curva 2 e duplo sigmoidal.

Amostra	Coeficiente de difusão ( $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ )			
	Curva 1	Duplo sigmoidal	Curva 2	Duplo sigmoidal
N04 - MS	4,5	-	10,5	1,3
N05 – MS	7,6	-	17,1	0,8
N14 – ZTA	5,4	-	16,6	1,1
N15 – ZTA	7,6	1,0	22,4	1,2
N17 – MB	5,2	-	16,0	1,0
N19 – MB	5,0	1,4	8,7	2,8

Observa-se que o coeficiente de difusão é menor na primeira curva, indicando a necessidade de preencher os sítios aprisionadores. Outro fator importante é o coeficiente de difusão da segunda curva ser da ordem de  $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , equivalente o da bainita, e possuir um segundo estágio, duplo sigmoidal, com coeficiente de difusão da ordem de  $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , o que sugere à ativação da martensita.

Nessas curvas (Figuras 44, 45 e 46) observa-se que durante a primeira permeação a superfície é degradada por depósito de impurezas e/ou bolhas e na segunda permeação embora a corrente atingida tenha sido menor, depois de um certo tempo há um leve aumento da permeabilidade. Isto indica que outro mecanismo começa a operar. Já nas amostras N04 – MS e N19 – MB (Figuras 43 (a) e (f)) o mecanismo de permeação é mais pronunciado na segunda fase. Esses resultados serão melhor discutidos a seguir.

#### **Comparação entre o metal de base, metal de solda e zona termicamente afetada.**

A Figura 48 apresenta a primeira etapa da curva de polarização eletroquímica das amostras de três regiões distintas, metal de solda – MS, zona termicamente afetada – ZTA e metal de base – MB. Para viabilizar uma melhor discussão, os valores da Difusibilidade –  $D_{app}$ , do Fluxo de hidrogênio  $J_{max}$ , da Solubilidade –  $S_{app}$  e da Permeabilidade –  $\Phi$  estão sumarizados na Tabela 14.

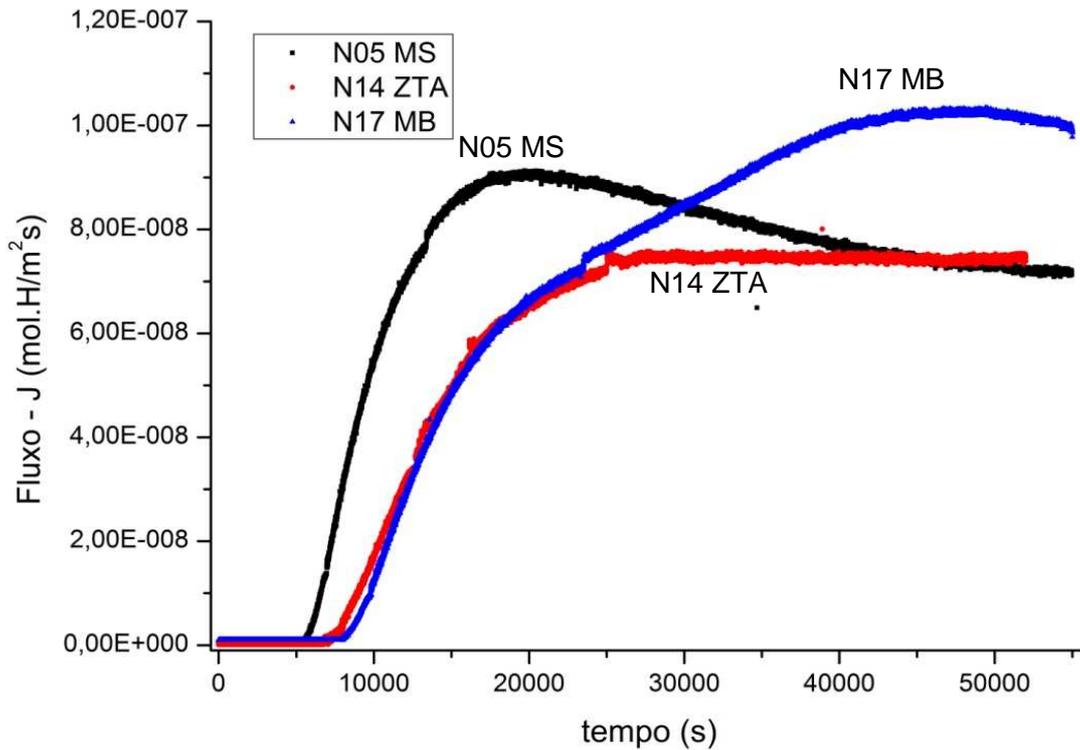


Figura 48 - Primeira etapa da curva de permeação eletroquímica das amostras N05 – MS, N14 – ZTA e N17 MB.

Tabela 14 – Parâmetros de permeação do hidrogênio para a primeira etapa da curva de permeação no metal de base, no metal de solda e na zona termicamente afetada.

Amostra	$D_{app}$ (m <sup>2</sup> /s)	$J_{max}$ (mol H/m <sup>2</sup> s)	$S_{app}$ (mol H/m <sup>3</sup> )	$\Phi$ (mol.H/m.s)
Metal de solda	$6,2 \times 10^{-12}$	$9,7 \times 10^{-8}$	14,3	$8,3 \times 10^{-11}$
ZTA	$6,5 \times 10^{-12}$	$9,0 \times 10^{-8}$	12,4	$8,1 \times 10^{-11}$
Metal de base	$5,1 \times 10^{-12}$	$12,2 \times 10^{-8}$	21,8	$11,2 \times 10^{-11}$

Os valores do coeficiente de difusão são da mesma ordem de grandeza, porém observa-se que a difusibilidade na região da ZTA é maior que aquela do metal de base e do metal de solda. Isso sugere que por essa região apresentar grãos mais finos frente à difusão, o hidrogênio percorre um menor caminho livre médio. Efeito similar é relatado no trabalho de Brass e al. [50] que estudou a permeação do hidrogênio no níquel com diferentes tamanhos de grão, o esquema proposto em seu trabalho é apresentado na Figura 49. Com relação à permeabilidade, observa-se que a amostra do metal de base apresentou maior valor, seguido do metal de solda.

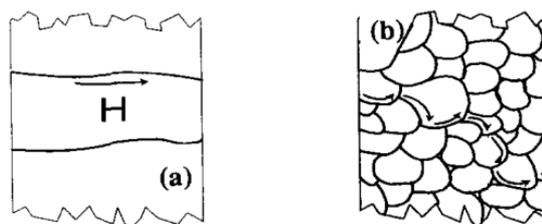


Figura 49 – Ilustração esquemática da difusão de hidrogênio em amostras com (a) grãos grandes e (b) grãos pequenos. [50]

Após a primeira etapa de permeação, as amostras foram submetidas a uma segunda etapa durante o mesmo tempo de aplicação de corrente. A Figura 50 apresenta essa segunda etapa para as mesmas amostras. A Tabela 15 sumariza os resultados obtidos a partir das curvas da Figura 46.

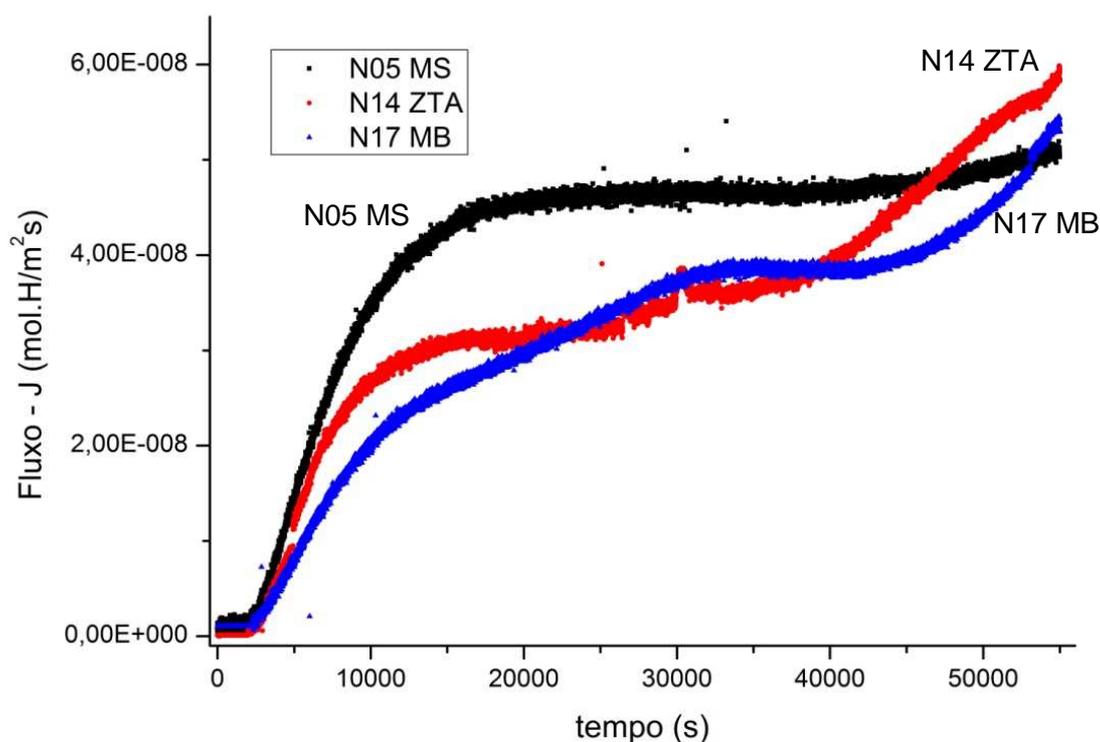


Figura 50 - Segunda etapa da curva de polarização eletroquímica das amostras N05 – MS, N14 – ZTA e N17 MB.

Tabela 15 - Parâmetros de permeação do hidrogênio para a segunda etapa da curva de permeação no metal de base, no metal de solda e na zona termicamente afetada.

Amostra	$D_{app}$ (m <sup>2</sup> /s)	$J_{max}$ (mol H/m <sup>2</sup> s)	$S_{app}$ (mol H/m <sup>3</sup> )	$\Phi$ (mol.H/m.s)
Metal de solda	$1,7 \times 10^{-11}$	$5,1 \times 10^{-8}$	2,7	$4,6 \times 10^{-11}$
ZTA	$2,0 \times 10^{-11}$	$5,5 \times 10^{-8}$	2,6	$4,9 \times 10^{-11}$
Metal de base	$1,6 \times 10^{-11}$	$5,5 \times 10^{-8}$	3,2	$5,1 \times 10^{-11}$

Comparando as duas etapas da permeação, nota-se que a segunda etapa todas as amostras apresentou maior valor de difusividade. Isto se deve ao hidrogênio ter sido retido nos sítios aprisionadores fortes na primeira etapa da permeação.

A difusibilidade do hidrogênio na segunda permeação é praticamente igual para as três amostras. Observa-se ainda que para os três casos ocorre um comportamento de início de um segundo estágio de duplo sigmoidal para tempos superiores a 30.000 segundos. Isto sugere uma difusibilidade do segundo estágio inferior a  $8 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  que é atribuída à difusão do hidrogênio na martensita. Segundo Hanada e al. [51] e Noreña et al. [52] a difusibilidade do hidrogênio na martensita revenida do aço baixa liga e do aço 9Cr-1Mo são da ordem de  $5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ .

A Tabela 16 ilustra a capacidade de cada uma das microestruturas em aprisionar o hidrogênio de forma efetiva.

Tabela 16 – Capacidade das microestruturas de aprisionar hidrogênio.

Amostra	$S_{app}$ (mol H/m <sup>3</sup> )		$\Delta S_{app}$
	Curva 1	Curva 2	
Metal de solda	14,3	2,7	11,6
ZTA	12,4	2,6	9,8
Metal de base	21,8	3,2	18,6

Observa-se que a maior quantidade de hidrogênio é aprisionado no metal de base; seguido do metal de solda. A ZTA é a que menos aprisiona hidrogênio, embora seja a região mais fragilizada em geral.

#### **Curvas anômalas – amostra N04 – MS e N19 – MB.**

A Figura 51 mostra as curvas de permeação para dois casos específicos de amostras as quais existiram permeação anômala. As Figuras 52 (a) e (b) mostram o detalhe das curvas um e dois da Figura 51.

Observa-se nas Figuras 51 e 52 as curvas de permeação das amostras N04 –MS e N19 – MB. Nelas verifica-se um forte desvio na permeabilidade. Este forte aumento de permeabilidade na curva 2 sugere que outro livre caminho médio para a difusão foi ativado.

Como a microestrutura deste aço é bifásica, sendo um misto de bainita e uma segunda fase provavelmente martensítica é possível que no primeiro estágio da curva de permeação (Figura 52 (a)) os aprisionadores limitem não só a difusão como também a permeabilidade máxima. Sendo assim o segundo livre caminho médio não é ativado. Já na segunda etapa, após um tempo razoável de permeação outros caminhos tornam-se possíveis e a permeabilidade tende então a aumentar fortemente.

Segundo Garet et al. [53] o comportamento similar para o aço 4340 foi reportado. Entretanto os autores atribuíram este efeito ao trincamento de precipitados, microvazios ou variações na concentração de hidrogênio. Em análise posterior, feita por microscopia óptica nas amostras, não foram observadas trincas retardadas.

A existência de tal fenômeno é atribuída à presença de uma microestrutura mista de bainita e martensita, podendo ter a influência também dos carbeto de V.

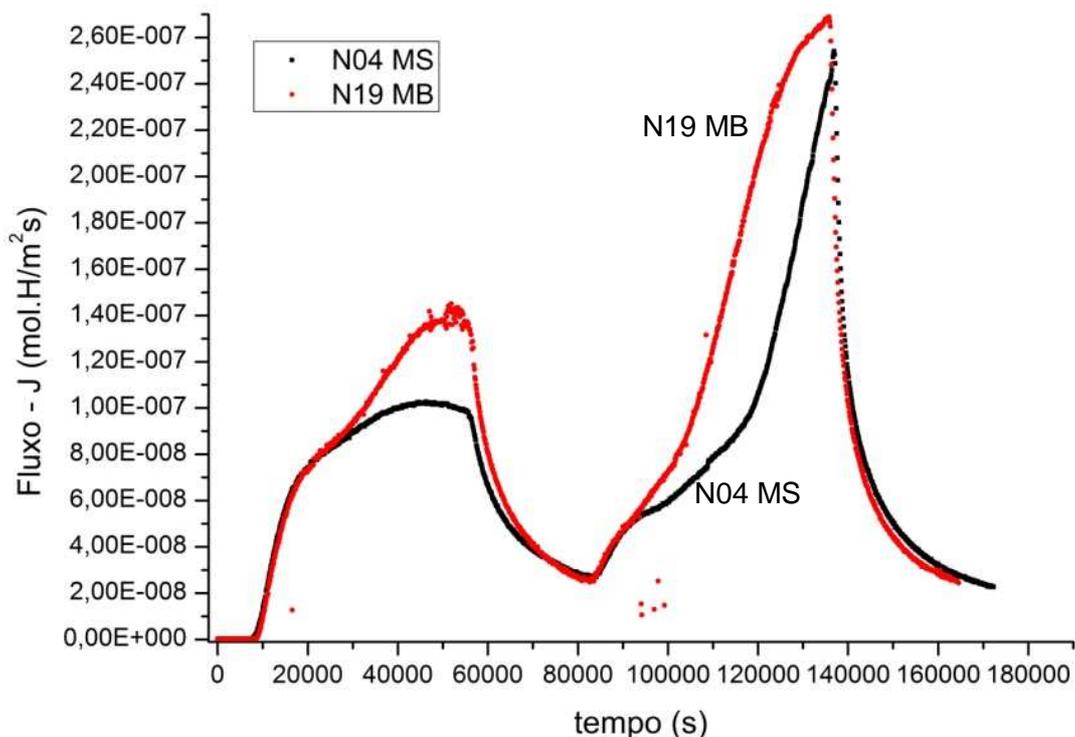
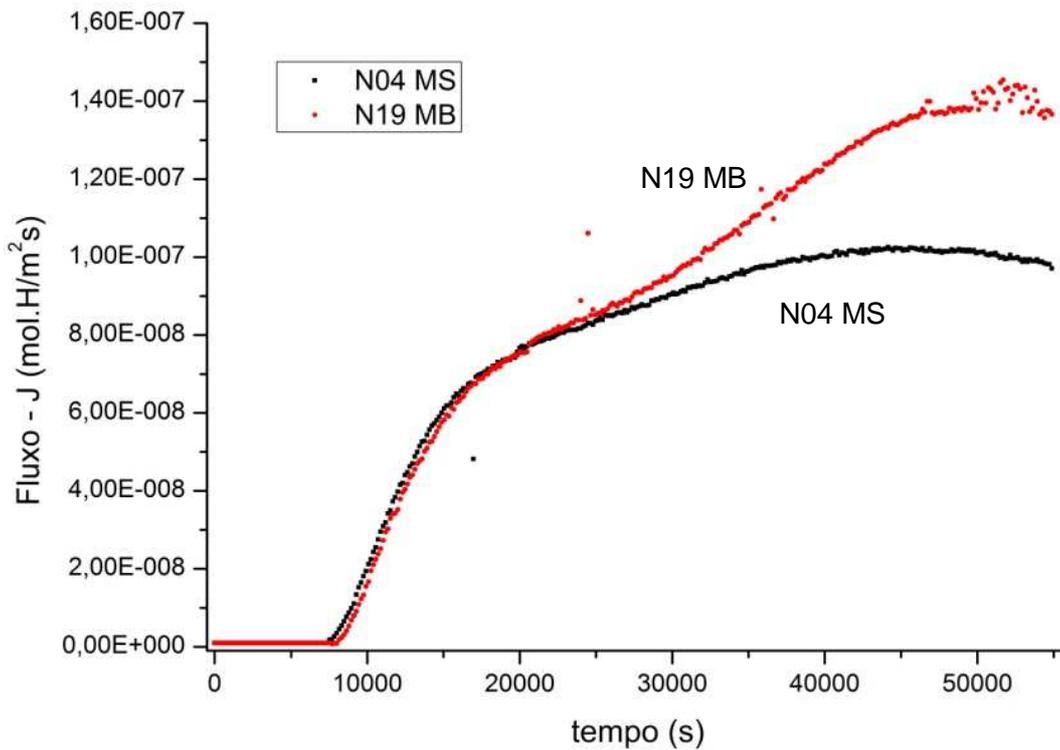
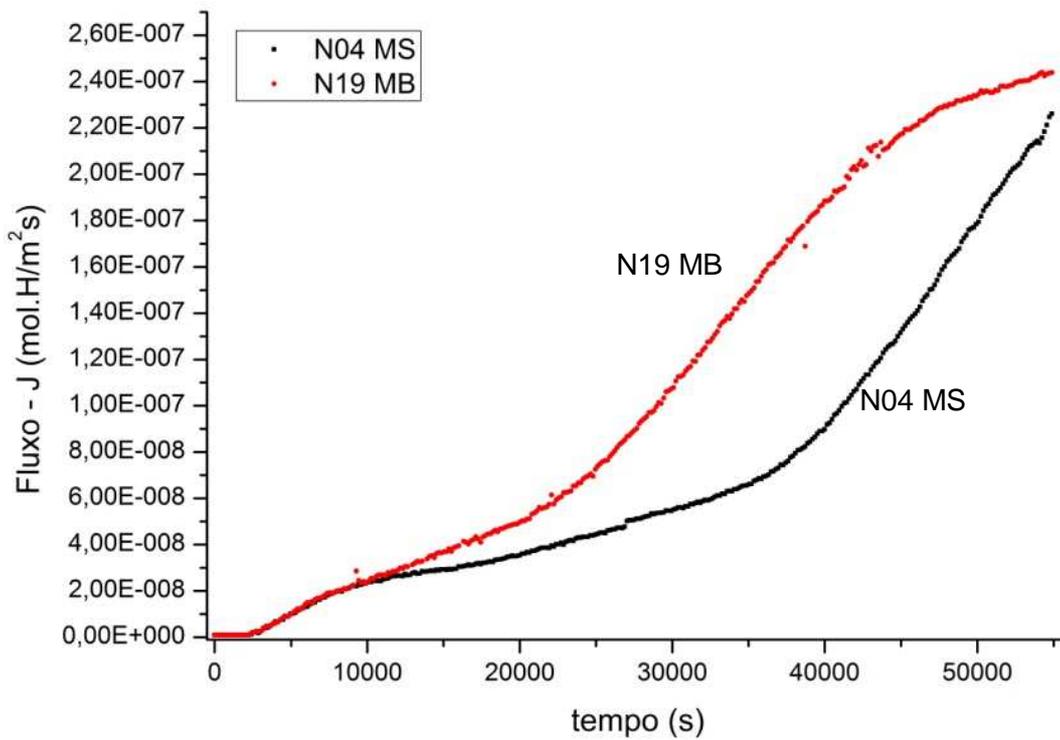


Figura 51 – Curva completa de permeação eletroquímica das amostras N04 – MS e N19 – MB.



(a)



(b)

Figura 52 – Curva de permeação das amostras N04 – MS e N19 – MB. (a) Curva 1 referente a primeira etapa de permeação. (b) Curva 2 referente a segunda etapa de permeação.

A Tabela 17 sumariza os resultados presentes na literatura e nesse trabalho para facilitar a comparação dos parâmetros de permeação do hidrogênio.

Tabela 17 - Parâmetros de permeação do hidrogênio presentes na literatura para efeito de comparação.

Material	$D_{app}$ (m <sup>2</sup> /s)	$\Phi$ (mol.H/m.s)	$S_{app}$ (mol H/m <sup>3</sup> )	Ref.
2,25Cr-1Mo - ferrítico e bainítico	$197 \times 10^{-12}$	$26,0 \times 10^{-11}$	1,3	[9]
2,25Cr-1Mo - bainítico	$51,90 \times 10^{-12}$	$7,7 \times 10^{-11}$	1,5	[6]
9Cr-1Mo - martensítico e ferrítico	$1,13 \times 10^{-12}$	$2,0 \times 10^{-11}$	17,8	[54]
Presente trabalho				
Metal de solda – Curva 1	$6,2 \times 10^{-12}$	$4,6 \times 10^{-11}$	14,3	
ZTA – Curva 1	$6,5 \times 10^{-12}$	$4,9 \times 10^{-11}$	12,4	–
Metal de base – Curva 1	$5,1 \times 10^{-12}$	$5,1 \times 10^{-11}$	21,8	–
Metal de solda – Curva 2	$17,1 \times 10^{-12}$	$4,6 \times 10^{-11}$	2,7	–
ZTA – Curva 2	$19,5 \times 10^{-12}$	$4,9 \times 10^{-11}$	2,6	–
Metal de base – Curva 2	$16,0 \times 10^{-12}$	$5,1 \times 10^{-11}$	3,7	–
Metal de solda – duplo sigmoidal	$0,9 \times 10^{-12}$	-	-	–
ZTA – duplo sigmoidal	$1,1 \times 10^{-12}$	-	-	–
Metal de base – duplo sigmoidal	$1,2 \times 10^{-12}$	-	-	–

### 4.2.3 – Dessorção a temperatura programada (TPD)

A seguir são apresentados os dados obtidos através do ensaio de dessorção a temperatura programada. As amostras foram hidrogenadas por via eletrolítica e por via gasosa. A Figura 53 apresenta os gráficos de TPD, da amostra N18 - MB em três condições de hidrogenação: (a) hidrogenação eletrolítica em NaOH 0,1M por 72h, (b) hidrogenação eletrolítica em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M por 24h e (c) hidrogenada por via gasosa.

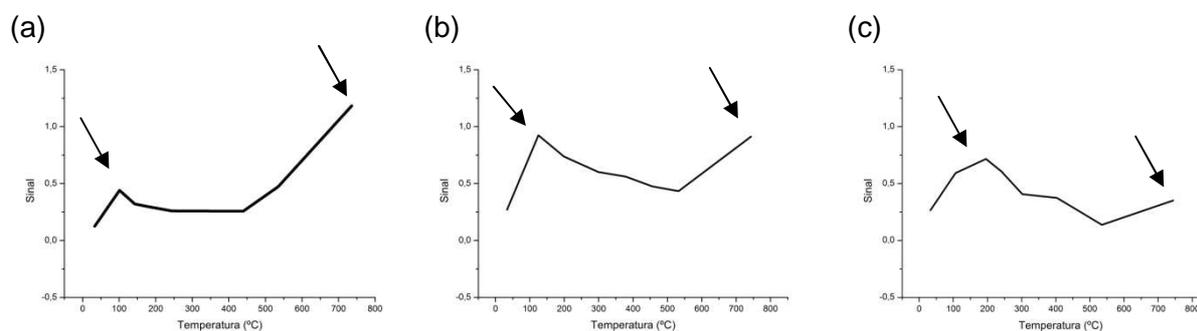


Figura 53 – Gráficos de dessorção a temperatura programada, da amostra N18 – MB em três condições: (a) hidrogenação eletrolítica em NaOH 0,1M por 72h, (b) hidrogenação eletrolítica em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M por 24h e (c) hidrogenada por via gasosa.

Através dos gráficos é possível observar um pico por volta da temperatura de 100 °C e uma tendência à aparição de um segundo pico a temperatura de 730 °C. Esses fatores mostram que tanto a hidrogenação eletrolítica, quanto a por via gasosa foram bem sucedidas. Contudo, ao final dos ensaios foi verificada a presença de óxido na superfície das amostras, portanto isto causa um atraso na formação do pico além da diminuição da sua intensidade, tornando pouco efetiva a análise do aprisionamento do hidrogênio e inviabilizando a realização de qualquer conclusão em relação aos resultados.

## 5 – Conclusão

A microestrutura da junta soldada, pela técnica SAW, do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V se mostrou muito heterogênea. O metal de solda apresenta uma microestrutura bainítica dentro de grãos grandes. A da zona termicamente afetada apresenta também microestrutura bainítica com granulometria muito fina e o metal de solda possui microestrutura bainítica.

A difusibilidade foi da mesma ordem para as três regiões: metal de solda, ZTA e metal de base. Entretanto a solubilidade foi muito diferente na primeira permeação. A segunda permeação causou um aumento de difusibilidade e um pronunciado efeito de ativação de outro mecanismo de difusão, o que sugere a presença de uma segunda fase, possivelmente martensita na microestrutura do aço. O comportamento anômalo de duas amostras foi devido a maior quantidade de uma segunda fase em suas microestruturas.

O coeficiente de difusão obtido na primeira curva de permeação foi de  $D_{app} = 6,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  para o metal de solda,  $D_{app} = 6,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  para a zona termicamente afetada e  $D_{app} = 5,1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  para o metal de base. Na segunda curva os valores foram de  $D_{app} = 13,1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $D_{app} = 19,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  e  $D_{app} = 12,4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  para o metal de solda, zona termicamente afetada e metal de solda, respectivamente.

Os valores de solubilidade na primeira curva foram os seguintes  $14,3 \text{ mol.H/m}^3$  para o metal de solda,  $12,4 \text{ mol.H/m}^3$  para a zona termicamente afetada e  $21,8 \text{ mol.H/m}^3$  para o metal de base. Já na segunda curva os valores para o metal de solda, zona termicamente afetada e metal de base são respectivamente  $2,7 \text{ mol.H/m}^3$ ,  $2,6 \text{ mol.H/m}^3$  e  $3,2 \text{ mol.H/m}^3$ .

## 6 – Referências Bibliográficas

- [1] CHERUVU, N. S. Degradation of mechanical properties of Cr-Mo-V e 2,25Cr-1V steel components after long-term service at elevated temperatures. **Metallurgical Transactions A**, v. 20A, pp. 87-97, 1989.
- [2] TORRES, L. F. L. *Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo envelhecido*. Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, 2011.
- [3] PILLOT, S. et al. *Effect of hydrogen on mechanical behavior for 2,25Cr1Mo steel grades (standard and vanadium added)*. In: Nace Internacional Corrosion Conference and Expo, 2008.
- [4] SHINYA, T.; TOMITA, Y. Effect of calcium treatments and strain rate on reheat cracking of vanadium-modified 2,25Cr-1Mo steel. . **Materials Characterization**, v. 40, n. 4, pp. 221-225, 1998.
- [5] ASM, I. H. C. **ASM Handbook Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys**, v. 1. ASM International, 1990.
- [6] PARVATHAVARTHINI, N. et al. Studies on hydrogen permeability of 2.25%Cr-1%Mo ferritic steel: correlation with microstructure. **Journal of Nuclear Materials**, v. 288, n. 2-3, pp. 187-196, 2001.
- [7] SAMPAIO, S. S. *Relação entre a microestrutura de aços Cr-Mo e o comportamento em testes de corrosão sob tensão - aços C110 - API 5CT*. Projeto final de curso, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFRJ, 2013.
- [8] COSTA, L. R. D. O. *Susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio da junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo*. Tese de Mestrado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, 2011.
- [9] SIQUARA, P. C. *Influência da microestrutura nas propriedades físicas e mecânicas de aços 2,25Cr-1Mo usados em ambientes ricos em hidrogênio*. Tese de Mestrado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, 2006.
- [10] SILVA, R. A. F. *Efeitos do hidrogênio na microestrutura e propriedades mecânicas no aço 2,25Cr-1Mo*. Projeto final de curso, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFRJ, 2006.
- [11] RIGUEIRA, G. *Estudo do envelhecimento de aços 2,25Cr-1Mo com estrutura ferrita-perlita e ferrita-bainita a partir da quantificação de carbonetos*. Tese de Mestrado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, 2010.

- [12] SILVA, A. L. V. C., MEI, P. R., **Aços e ligas especiais**. 2 ed. São Paulo, Edgard Blücher, 2006.
- [13] FU, R. D. et al. Characterization of precipitates in a 2,25Cr-1Mo-0,25V steel for large-scale cast-forged products. **Materials Characterization**, v. 58, n. 10, pp. 968-973, 2007.
- [14] VÝROSTKOVÁ, A. et al. Carbide reactions and phase equilibria in low alloy Cr-Mo-V steels tempered at 773-993 K. Part I: experimental measurements. **Acta Materialia**, v. 46, n. 1, pp. 31-38, 1998.
- [15] FURTADO, H. C. *Avaliação de aços ferríticos Cr-Mo operando em regime de fluência*. Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, 2004.
- [16] BHADSHIA, H. K. D. H. **Bainite in steels - Transformation, Microstructure and Properties**. 2 ed. London: IOM Communications Ltd, 2001.
- [17] ASM, I. H. C. **ASM Handbook Welding brazing and soldering**, v. 6. ASM International, 1993.
- [18] MENDES, M. C. *Efeito da redução do teor de C sobre a resistência a fluência de juntas soldadas de um aço do tipo CrMoW(V)*. Tese de Mestrado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, 2012.
- [19] TSAI, M. C.; YANG, J. R. Microstructural degeneration of simulated heat-affected zone in 2,25Cr-1Mo steel during high-temperature exposure. **Materials Science and Engineering**, v. A340, pp. 15-32, 2003.
- [20] MOORTHY, V. et al. Evaluation of microstructures in 2,25Cr-1Mo and 9Cr-1Mo steel weldments using magnetic Barkhausen noise. **Materials Science and Engineering A**, v. 231, pp. 98-104, 1997.
- [21] FUKAI, Y. **The metal-hydrogen system**. Berlin, Springer-Verlag, 1993.
- [22] DEVANATHAN, M. A. V.; STACHRUSKI, Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990)**, v. 270, n. 1340, pp. 90-102, 1962..
- [23] DE MIRANDA, P. E. V.; RODRIGUES, J. A. **Gases em metais e ligas - Fundamentos e aplicações na engenharia**. Didática e Científica Ltda., 1994.
- [24] BRANDOLIN, G. *Avaliação da difusividade e permeabilidade do hidrogênio em diafragmas confeccionados em ligas 625*. Projeto final de curso, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFRJ, 2012.

- [25] SAN MARCHI, C.; SOMERDAY, B. P.; ROBINSON, S. L. Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, pp. 100-116, 2007.
- [26] DAYAL, R. K.; PARVATHAVARTHINI, N. Hydrogen embrittlement in power plant steels. **Sadhana - Bangalore**, v.28, pp. 431-451, 2003.
- [27] CARTER, T. J.; CORNISH, L. A. Hydrogen in Metals. **Engineering Failure Analysis**, v. 8, n. 2, pp. 113-121, 2001.
- [28] HIRTH, J. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 11, n. 6, pp. 861-890, 1980.
- [29] CHOO, W. Y.; LEE, J. Y. Hydrogen trapping phenomena in carbon steel. **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 7, pp. 1930-1938, 1982.
- [30] PRESSOUYRE, G. M.; DOLLET, J.; VIELLARD-BARON, B. Evolution des connaissances concernant la fragilisation des aciers par l'hydrène. **Mémoires et Études Scientifiques Revue de Métallurgie**, v; 79, n. 5, pp. 217-228, 1982.
- [31] HONG, G.-W.; LEE, J.-Y. The interaction of hydrogen and the cementite-ferrite interface in carbon steel. **Journal of Materials Science**, v. 18, n. 1, pp. 271-277, 1983.
- [32] CHOO, W.; LEE, J. Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 13, n. 1, pp. 135-140, 1982.
- [33] WEI, F. G.; HARA, T.; TSUZAKI, K. Precise determination of the activation energy for desorption of hydrogen in two Ti-added steels by a single thermal-desorption spectrum. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 35, n. 3, pp. 587-597, 2004.
- [34] WEI, F.; TSUZAKI, K. Quantitative analysis on hydrogen trapping of TiC particles in steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, n. 2, pp. 331-353, 2006.
- [35] HONG, G.; LEE, J. The interaction of hydrogen with oxide inclusions in iron. **Materials Science and Engineering**, v. 61, pp. 219-225, 1983.
- [36] LEE, J.; LEE, S. M. Hydrogen trapping phenomena in metals with B.C.C. and F.C.C. crystal structures by the desorption thermal analysis technique. **Surface and Coatings Technology**, v. 28, pp. 301-314, 1986.
- [37] CHOO, W. Y.; LEE, J. Y.; CHO, C. G. Hydrogen solubility in pure iron and effects of alloying elements on the solubility in the temperature range 20 to 500°C. **Journal of Materials Science**, v. 16, n. 5, pp. 1285-1292, 1981.

- [38] GENTIL, V. **Corrosão**. 3ed, Rio de Janeiro, LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1996.
- [39] MELLO, L. S. *Estudo de corrosão localizada dos aços inoxidáveis em sistemas de resfriamento industrial*. Projeto final de curso, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFRJ, 2011.
- [40] SANCHES, L. P. *Estudo comparativo quanto a resistência à corrosão entre aços inoxidáveis utilizados em trocadores de calor*. Projeto final de curso, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFRJ, 2009.
- [41] ASM, I. H. C. **ASM Handbook Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection**, v. 13A. ASM International, 2003.
- [42] GRABKE, H. J.; RIECKE, E. Absorption and diffusion of hydrogen in steels. **Materiali in Tehnologije**, v.34, pp. 331-342, 2000.
- [43] EBIHARA, K. L.; SUZUDO, T.; KABURAKI, H. Modeling of hydrogen thermal desorption profile of pure iron and eutectoid steel. **ISIJ International**, v. 47, n. 8, pp. 1131-1140, 2007.
- [44] HONG, G.-W.; LEE, J.-Y. The measurement of the trap binding energy by the thermal analysis technique. **Scripta Metallurgica**, v. 17, pp. 823-826, 1983.
- [45] WEI, F.; TSUZAKI, K. Hydrogen absorption of incoherent TiC particles in iron from environment at high temperatures. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, n. 10, pp. 3155-3163, 2004.
- [46] TAKAI, K.; WATANUKI, R. Hydrogen in trapping states innocuous to environmental degradation of high-strength steels. **The Iron and Steel Institute of Japan**, v. 43, n. 4, pp. 520-526, 1982.
- [47] LEE, J.; LEE, J.; CHOO, W. Thermal analysis of trapped hydrogen in AISI 4340 steel, 1982.
- [48] BOCQUET, P.; BERTONI, A.; BERZOLLA, A. *Development of a new Cr Mo V steel grade for petrochemical applications - Demonstration of the industrial feasibility*. In: European Commission, 1997.
- [49] BHADESHIA, H. K. D. H. Interpretation of the microstructure of steels. **Graduate Institute of Ferrous Technology**. Disponível em: <[http://cml.postech.ac.kr/2008/Steel\\_Microstructure/SM2.html](http://cml.postech.ac.kr/2008/Steel_Microstructure/SM2.html)>. Acesso em: 15 jun. 2013.

- [50] BRASS, A. M.; CHANFREAU, A. Accelerated diffusion of hydrogen along grain boundaries in nickel. **Acta Metallurgica**, v. 44, n. 9, pp. 3823-3831, 1996.
- [51] HANADA, H. et al. Profiling of hydrogen accumulation in a tempered martensite microstructure by means of tritium autoradiography. **Scripta Materialia**, v. 53, pp. 1279-1284, 2005.
- [52] NOREÑA, C. H.; BRUZZONI, P. Effect of microstructure on hydrogen diffusion and trapping in a modified 9%Cr-1%Mo steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 3, pp. 410-416, 2009.
- [53] GARET, M. et al. Hydrogen trapping on non metallic inclusions in Cr-Mo low alloy steels. **Corrosion Science**, v. 40, n. 7, pp. 1073-1086, 1998.
- [54] PARVATHAVARTHINI, N.; SAROJA, S.; DAYAL, R. K. Influence of microstructure on the hydrogen permeability of 9%Cr-1%Mo ferritic steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 264, pp. 35-47, 1999.