

FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO NA JUNTA SOLDADA DO AÇO 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Camila de Souza Gomes Franco

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

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro
AGOSTO/2013

FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO NA JUNTA SOLDADA DO AÇO
2,25Cr-1Mo-0,25V.

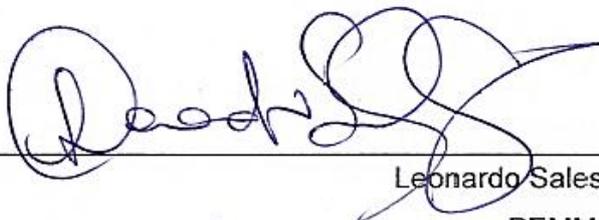
Camila de Souza Gomes Franco.

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.

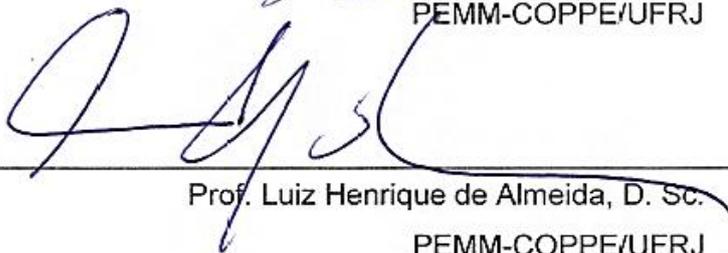
Examinada por:



Prof. Dilson Silva dos Santos, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ - (Orientador)



Leonardo Sales Araújo, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ



Prof. Luiz Henrique de Almeida, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL.

AGOSTO de 2013

Franco, Camila de Souza Gomes.

Fragilização pelo Hidrogênio na Junta Soldada do aço 2.25Cr-1Mo-0.25V/ Camila de Souza Gomes Franco.

– Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2013.

VII, 73 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

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

Referências Bibliográficas: p. 69-73.

1.Aço 2.25Cr-1Mo-0.25V 2.Fragilização 3. Hidrogênio
4. Junta Soldada.

I. Santos, Dilson Silva. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica III. Fragilização pelo Hidrogênio na Junta Soldada do aço 2.25Cr-1Mo-0.25V.

Agradecimentos

Primeiramente, a Deus por tudo que Ele fez e faz em minha vida e principalmente por ter me proporcionado a oportunidade de ingressar na Universidade Federal do Rio de Janeiro e concedido capacidade e força para concluir o curso de Engenharia Metalúrgica.

Aos meus pais Dilma de Souza e José Luiz Franco por todo o apoio. Principalmente a minha mãe, pois se ela não tivesse permanecido de repouso por oito meses, eu não teria nascido e se não fosse toda a força e incentivo, eu não teria conseguido chegar aonde eu cheguei. Ela é minha força e essa vitória é totalmente dedicada a ela.

A minha irmã Carine por aturar todos os meus momentos de estresse e por sempre me apoiar.

Ao professor Dilson Silva dos Santos pela orientação, apoio, paciência e pelos conselhos sempre muito construtivos para o meu aprendizado.

Aos companheiros de projeto Thiago e Jorge pela troca de conhecimentos.

Aos técnicos Robson, Wellington, Oswaldo, Marcos e Nelson por estarem sempre disponíveis e dispostos a me ajudar, sendo sempre muito atenciosos e realizando um trabalho exemplar.

Aos companheiros de laboratório, Sônia, sempre muito atenciosa e preocupada com a gente. Monique por todo ensinamento. Gabriela Regina pela atenção e disponibilidade. Leonardo Sales por toda ajuda e disponibilidade. Rafaela, Matheus e Patrícia Apcelo por toda ajuda e apoio e a todos do Laboratório de Microscopia Eletrônica.

A minha família que sempre esteve ao meu lado, me ajudando de todas as formas e me dando força pra continuar em frente. Em especial a Diane Souza, Denise Souza, Larissa Souza, Lucas Souza, Adilson Soares, Ronaldo Desiderati e Bruno Souza.

A todos os meus amigos que compreenderam a minha ausência e que estiveram sempre me incentivando e apoiando. Em especial a Renata Rosa, Clara Maria, Fabio Filho, Nicole Villalva, Jorge Felipe, Anne Rabelo, Mariana e Yuri.

Aos laboratórios de Superfície de Filmes Finos Emanuel Santos e do LNDC Adriana da Cunha.

Ao PIBIC (CNPQ) pelo apoio financeiro.

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

Fragilização pelo Hidrogênio na Junta Soldada do Aço 2,25Cr- 1Mo- 0,25V.

Camila de Souza Gomes Franco

Agosto/2013

Orientador: Dilson Silva dos Santos.

Os aços 2,25Cr-1Mo-0,25V vem sendo amplamente estudados como uma alternativa aos aços 2,25Cr-1Mo na fabricação de vasos de pressão utilizados na indústria do petróleo, devido a melhorias nas propriedades mecânicas, como o aumento da resistência aos fenômenos de degradação por hidrogênio. O presente trabalho teve como objetivo estudar os efeitos de fragilização causados pelo hidrogênio na junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, quando este está submetido a ambientes ricos em hidrogênio e a tensão uniaxial elástica. Para esta finalidade foram realizados ensaios mecânicos de tração uniaxial em amostras hidrogenadas em diferentes condições. Na temperatura ambiente, a hidrogenação foi realizada variando o eletrólito e a densidade de corrente, com o objetivo de aumentar a atividade de hidrogênio na superfície do material, além de terem sido feitos testes de hidrogenação com ou sem a aplicação de tensão elástica referente a 50% do limite de escoamento. Já a hidrogenação em moderadas temperaturas foi realizada em autoclave a 300°C.

Os resultados mostraram que o aumento da atividade de hidrogênio na superfície do material promove uma redução da ductilidade, no entanto, o tempo necessário para que ocorra o limite de solubilidade do hidrogênio no material se mostrou extremamente importante para se obter uma significativa perda de ductilidade.

As propriedades mecânicas sob diferentes condições de hidrogenação foram estudadas e os resultados são discutidos no presente trabalho.

Palavras chaves: Fragilização pelo hidrogênio, junta soldada, teste de tração uniaxial, propriedades mecânicas.

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

Hydrogen embrittlement in 2,25Cr- 1Mo- 0,25V Steel Welded Joint.

Camila de Souza Gomes Franco

August/2013

Advisor: Dilson Silva dos Santos.

Nowadays 2,25Cr-1Mo-0,25V steels has been widely studied as an alternative to steel 2,25Cr -1Mo in the manufacture of pressure vessels used in the petroleum industry due to improvements in mechanical properties, such as increased resistance to the degradation by hydrogen. The present work aims to study the effects of hydrogen embrittlement caused in the welded joint of steel 2,25Cr-1Mo-0,25V, when it is subjected to environments rich in hydrogen and uniaxial tensile strain. For this purpose uniaxial tensile tests were conducted in samples hydrogenated at different conditions.

At room temperature, the hydrogenation was made with a variety of electrolyte and the current density, in order to increase the activity of hydrogen on the surface of the material, and have been made hydrogenation tests with or without the application of elastic stress equivalent to 50% the yield strength. In other hand, at moderate temperatures hydrogenation was performed in autoclave at 300 °C.

Results showed that the increased activity of hydrogen in the material's surface promotes a reduction in the ductility, however, the time required to occur the limit of solubility of hydrogen in the material has proved extremely important to obtain a significant loss of ductility.

The mechanical properties under different hydrogenation conditions were studied and the results are discussed in this work.

Keywords: hydrogen embrittlement, welded joint, uniaxial tensile test, mechanical properties.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1- Aços da família Cr-Mo.....	3
2.1.1 - Principais elementos de liga.....	4
2.1.2 - Precipitados nos aços Cr-Mo-V	7
2.1.3 - Microestrutura dos aços 2,25Cr-1Mo e 2,25Cr-1Mo-0,25V	10
2.2 - Interação do hidrogênio com metais e ligas	14
2.2.1 - Aprisionadores de Hidrogênio	16
2.3 - Influencia do hidrogênio nos fenômenos de degradação dos aços ferríticos.	18
2.3.1- Ataque pelo hidrogênio	19
2.3.2- Fragilização pelo hidrogênio	22
2.4 - Soldagem dos aços da família Cr-Mo	23
3. Materiais e métodos	29
3.1 – Materiais.....	29
3.1.1 - Preparação das amostras.....	30
3.1.2 - Composição Química.....	32
3.2 - Análise Metalográfica.....	32
3.2.1 - Macrografia.....	32
3.2.2 - Microscopia Óptica.....	32
3.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	33
3.3 – Difração de Raio-X.....	33
3.4 – Ensaio de dureza	34
3.4.1 – Dureza	34
3.4.2 – Microdureza	34
3.4.3 – Nanodureza.....	34
3.5 – Técnicas experimentais para estudar a interação hidrogênio- propriedades mecânicas.	35
3.5.1 - Tração Uniaxial	35
3.5.2 - Hidrogenação em autoclave	35
3.5.3 - Hidrogenação eletrolítica	35
3.5.4 - Hidrogenação sob tensão.....	36
4. Resultados e Discussão	38
4.1 - Análise Metalográfica	38

4.2 - Difração de Raio-X	45
4.3 - Análise da dureza	46
4.5 - Propriedades mecânicas do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.	49
5. Conclusão	67
6. Referências Bibliográficas	68

1. INTRODUÇÃO

Por muitos anos, vasos de pressão com paredes espessas, isto é, reatores de hidrotreatamento, fabricados com aço Cr-Mo estão sendo utilizados na indústria de petróleo para o refino deste. Esses reatores operam em ambientes com alta pressão de hidrogênio e elevadas temperaturas, sendo a seleção de materiais a serem expostos a essas condições por um longo tempo, de suma importância para um bom desempenho e durabilidade desses reatores. Os aços 2,25Cr-1Mo tem sido amplamente usados ao longo dos últimos quinze anos devido a excelentes propriedades mecânicas nesses ambientes, especialmente pela alta resistência à fluência e ao ataque pelo hidrogênio, além de boa tenacidade e resistência à corrosão [1].

Contínuos estudos têm sido realizados com a finalidade de melhorar as propriedades dos aços já existentes, devido ao aumento do uso de reatores em aplicações que exigem condições mais severas, tais como temperatura na faixa de 480°C e pressão parcial de hidrogênio em torno de 20,7MPa. Um incremento nas propriedades destes aços também irá reduzir ou pelo menos restringir a espessura de parede necessária para a fabricação dos vasos de pressão, isto proporcionará uma vantagem econômica adicional na produção, manuseio e instalação de pesados equipamentos do processo. Para esta finalidade, foram propostas novas classes de aço exibindo um comportamento seguro e capacidade de redução da espessura. Dentre essas classes, as ligas contendo 0,25% de vanádio foram introduzidas na década de 90, apresentando alto nível de resistência à fluência, melhora na tenacidade e aumento da resistência aos fenômenos de degradação pelo hidrogênio [2,3].

Nos processos de hidrotreatamento, o hidrogênio é amplamente utilizado para dessulfurização e craqueamento catalítico do petróleo, com a finalidade de obter derivados de melhor qualidade e conseqüentemente, maior valor agregado, como a nafta e o diesel. Devido ao ambiente rico em hidrogênio, normalmente é utilizado um revestimento de aço inoxidável austenítico a fim de reduzir os efeitos prejudiciais desse elemento.

Durante o tempo de serviço, o hidrogênio pode ultrapassar o revestimento, se adsorvendo na parede do vaso de pressão e, posteriormente se difundir ao longo da espessura do aço, causando os fenômenos de degradação, os quais promovem a deterioração das propriedades mecânicas desses aços.

Dois fenômenos de degradação pelo hidrogênio ocorrem nos aços. O ataque pelo hidrogênio, que ocorre na faixa de temperatura entre 350 e 550°C e pressões parciais em torno de 15 a 35MPa e a fragilização pelo hidrogênio, a qual ocorre em temperaturas em torno de -33 a 150°C e pressões na faixa de 0 a 16MPa [4]. A ocorrência da degradação é influenciada pela solubilidade e difusividade do hidrogênio no aço, o qual pode ocupar os

sítios intersticiais da rede cristalina, assim como podem segregar nos defeitos, tais como lacunas, contornos de grão, discordâncias, partículas de segunda fase, entre outros.

O presente trabalho tem como objetivo estudar os efeitos de fragilização causados pelo hidrogênio na junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, quando este está submetido a ambientes ricos em hidrogênio e a tensão uniaxial elástica. Para esta finalidade foram realizados ensaios mecânicos de tração uniaxial em amostras hidrogenadas em diferentes condições. Na temperatura ambiente, a hidrogenação foi executada com e sem a aplicação de tensão uniaxial elástica, equivalente a 50% da tensão limite de escoamento do material. Além disso, hidrogenação foi realizada variando o eletrólito e a densidade de corrente, com o intuito de aumentar a atividade de hidrogênio na superfície do material. Em temperaturas moderadas, a hidrogenação foi realizada em autoclave a 300°C. Para uma adequada análise, foram realizados ensaios de dureza, análise metalográfica e fractográfica. Os resultados obtidos mostraram que o aumento da atividade de hidrogênio na superfície do material promove uma redução da ductilidade, no entanto, o tempo necessário para que ocorra o limite de solubilidade do hidrogênio no material se mostrou extremamente importante para se obter uma significativa perda de ductilidade.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Aços da família Cr-Mo

Os aços da família Cr-Mo apresentam elevada resistência à fluência e à corrosão, além de boa tenacidade. Esses aços possuem em sua composição química um teor de Mo entre 0,5 a 1.0%, para uma melhor resistência à fluência e um teor de Cr entre 0,5 a 12%, o qual proporciona um aumento nas propriedades de resistência à corrosão, ductilidade e resistência à grafitação. Devido a essas propriedades a altas temperaturas, esses aços podem ser aplicados em condições críticas, onde outras famílias de aço estariam submetidos à falhas referentes aos efeitos da grafitação, da fluência e do hidrogênio [3,5,6].

Os aços Cr-Mo são bastante utilizados em refinarias de petróleo, na indústria química e em usinas termoeletricas convencionais, supercríticas e ultracríticas. Sendo aplicados em componentes como vasos de pressão, tubulações, válvulas, trocadores de calor, entre outros. A definição de usinas supercríticas e ultracríticas refere-se a temperatura e pressão críticas da água, que são: 374°C e 22MPa. Valores acima destes, determinam uma condição supercrítica e abaixo, uma condição subcrítica. São consideradas ultracríticas pressões de aproximadamente 30MPa e temperatura na faixa de 600°C. Esses ambientes exigem um aço com excelentes propriedades [7].

Estes aços podem ser encontrados na condição normalizado e revenido ou temperado e revenido. Podendo ser obtida uma microestrutura bainítica, a qual possui elevada resistência à fluência quando expostas por tempos curtos, sendo instável a longos tempos de serviço ou uma microestrutura ferrita-perlita, que a baixas tensões e maiores tempos de exposição, apresenta uma maior resistência à fluência. Entretanto, essas microestruturas são consideradas metaestáveis quando expostas a temperaturas elevadas por um longo tempo, pois podem ocorrer a esferoidização e o coalescimento dos precipitados. Isto resulta em tempo de serviço e resistência à fluência similares para ambas microestruturas [8].

Os aços 2,25Cr-1Mo possuem melhor resistência à fluência em comparação com determinados tipos de aço da família Cr-Mo, como o 5Cr-0,5Mo e o 1Cr-0,5Mo. Além de boa tenacidade e soldabilidade. Essas ligas apresentam excelente comportamento em temperaturas de serviço na faixa de 650°C, sem a presença do hidrogênio ou em 480°C com a presença do hidrogênio.

Com a finalidade de promover o endurecimento por precipitação, estabilizar carbeto e refinar o grão, são adicionados elementos de liga, como o vanádio, o nióbio e o titânio. Os aços 2,25Cr-1Mo modificados com vanádio demonstram melhores resistências à fluência, ao impacto, à fragilização por hidrogênio e à fragilização por têmpera quando comparados

aos tradicionais 2,25Cr-1Mo. Esses aços contem um teor de vanádio na faixa de 0,25%, pois teores mais elevados acarretam em trincas de reaquecimento [9, 10, 11].

2.1.1 - Principais elementos de liga

A composição química juntamente com a microestrutura são primordiais para definir as excelentes propriedades mecânicas a altas temperaturas desses aços. Para ser alcançada a resistência à fluência, dois mecanismos de endurecimento tem um papel fundamental: o endurecimento por solução sólida e o endurecimento por precipitação de carbeto. Estes mecanismos de endurecimento competem entre si durante toda a solicitação térmica desse material, como pode ser observado na figura 1. Durante um primeiro momento de exposição a altas temperaturas, o mecanismo de endurecimento que promove a resistência à fluência é o por solução sólida. Com o passar do tempo, ocorre a nucleação e o crescimento de precipitados, estes diminuem o papel endurecedor da solução sólida, devido a retirada dos elementos de liga da matriz ferrítica. Com isso, o endurecimento por precipitação torna-se fundamental para a resistência à fluência [8].

O longo tempo a elevadas temperaturas provocam a degradação da resistência à fluência em ambos os mecanismos. A perda dos efeitos da solução sólida deve-se ao aumento da taxa de difusão, tornando esse mecanismo não efetivo na restrição ao movimento das discordâncias. Já a redução dos efeitos da precipitação refere-se ao coalescimento e solubilização dos precipitados, que juntamente com a dissolução das atmosferas de discordâncias presentes nos primeiros estágios, facilitam a movimentação das discordâncias [8].

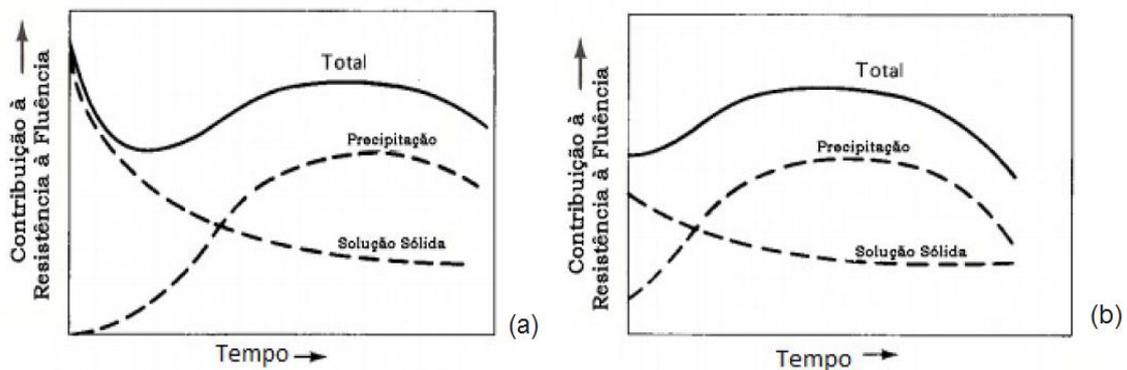


Figura 1- Contribuição na resistência à fluência em função do tempo, a 550°C. (a) Em um aço Cr-Mo normalizado e (b) em aço Cr-Mo normalizado e revenido. Adaptado de [8].

Alguns elementos de liga que exercem influência nos tratamentos de endurecimentos descritos acima serão tratados a seguir, a fim de demonstrar como eles se comportam e os efeitos mediante tratamentos térmicos realizados nesses aços.

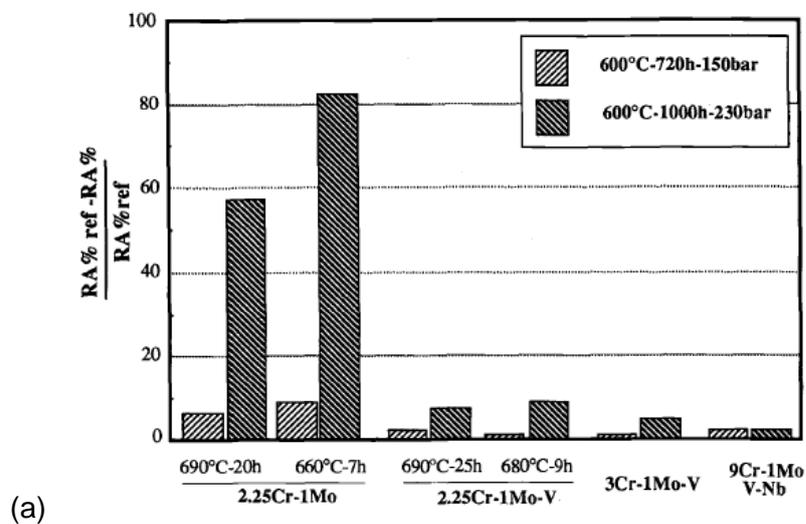
O **carbono** é o elemento fundamental para a resistência à fluência, devido ao seu papel de formador de carbeto, controlando assim, o endurecimento por precipitação. Na temperatura ambiente, o carbono promove o aumento da resistência e o endurecimento desses aços, porém em determinados teores, pode prejudicar a soldabilidade e tenacidade. Em temperaturas acima de 540°C, devido a esferoidização e coalescimento dos carbetos, a contribuição desse elemento na resistência à fluência não é significativa [8].

O **cromo**, um dos elementos essenciais nos aços Cr-Mo-V, quando em pequena quantidade é um formador e estabilizador de carbetos. Já em maiores quantidades, acima de 9%, proporciona resistência à corrosão. Ele também tem influência na dureza do material. ANDRÉN *et al.* [12] mostraram que o aumento do teor de cromo, diminui a tenacidade desses aços. Com relação a resistência à fluência, o papel do cromo é relativamente complexo. Quando o mesmo é analisado individualmente, ele tem influência no aumento da resistência à fluência, porém quando é adicionado molibdênio, o cromo pode provocar a perda dessa resistência. Sendo assim, os teores de cromo e de molibdênio devem ser bem controlados para um efetivo efeito sobre a resistência à fluência. Para um aço com 1Mo, deve-se ter um teor de aproximadamente 2,25Cr para se ter uma significativa resistência à fluência [8].

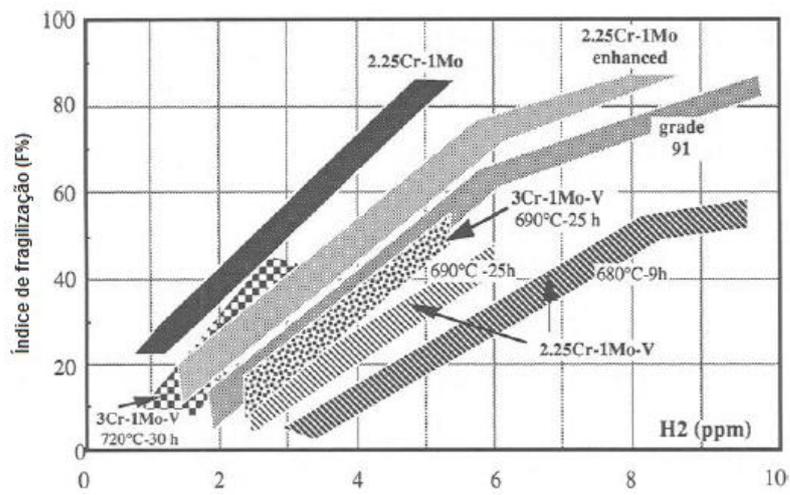
O **molibdênio** é o outro elemento de grande importância nos aços Cr-Mo-V. Ele é o principal responsável pela resistência à fluência desses aços mediante o endurecimento por solução sólida, além de ser um ótimo estabilizador de carbetos e prevenir a grafitização. Porém o seu teor é limitado a 1%, visto que um aumento nesse teor não promove um incremento na resistência. Quando adicionado em teores maiores, podem ser formados precipitados do tipo Mo_2C , os quais quando finamente dispersos na matriz ferrítica e devido a forma acicular, promovem um aumento de resistência a ruptura, porém retiram o Mo de solução sólida, diminuindo a resistência à fluência. Devido a isso, esses precipitados devem ser evitados. Isto é conseguido com a adição de elementos mais ávidos pelo carbono como o vanádio, titânio e nióbio [8].

O **vanádio** apresenta grande facilidade em formar carbetos finos e muito estáveis em altas temperaturas (até aproximadamente 650°C), sendo considerado um excelente contribuidor para o aumento da resistência nos aços Cr-Mo em temperaturas elevadas. Devido a sua maior afinidade pelo carbono comparado ao Cr e Mo, o V precipita preferencialmente, consumindo o carbono. Isto garante a permanência do Mo em solução

sólida, possibilitando um aumento da resistência à fluência. O teor benéfico da adição de vanádio é limitado a 0,25%, pois valores maiores podem levar ao aumento da susceptibilidade a formação de trincas por reaquecimento. Os carbetos formados pelo vanádio (V_4C_3) garantem um aumento da resistência à fluência e uma diminuição dos fenômenos de degradação pelo hidrogênio, tanto o ataque como a fragilização, pois aumentam a capacidade de aprisionamento do hidrogênio. Com isso, menor é a difusividade deste elemento na matriz ferrítica [13,14]. A figura 2 representam o aumento da resistência a degradação pelo hidrogênio dos aços modificados com vanádio, com relação a ductilidade do material, a qual é calculada através da relação entre a redução de área de uma amostra sem hidrogênio (RA ref) e a de uma amostra hidrogenada (RA).



(a)



(b)

Figura 2 – (a) Representa a sensibilidade ao ataque pelo hidrogênio e (b) Representa a fragilização pelo hidrogênio para diferentes aços da família CrMo, em relação ao hidrogênio introduzido. Adaptado de [15].

O **nióbio**, assim como o vanádio, é um excelente formador de carbeto bastante estáveis a altas temperaturas. Esse elemento não deve ser adicionado em grandes quantidades, sendo o valor ótimo para uma fina dispersão na matriz ferrítica, na faixa de 0,05%. Essas propriedades tornam o nióbio importante para a resistência à fluência.

Mesmo depois de exposto por longos tempos em altas temperaturas, é observada uma fina e estável precipitação na matriz, promovidos pelo vanádio combinado com o nióbio. Isto garante uma maior dificuldade na movimentação das discordâncias, além da diminuição da recuperação e recristalização, possibilitando um efetivo aumento na resistência à fluência [16].

O **titânio** proporciona um aumento na resistência mecânica, na estabilização dos carbeto, além da desoxidação do aço. A contribuição do Ti na propriedade de resistência à fluência é atribuída à formação de finos precipitados estáveis (TiC), os quais não coalescem em altas temperaturas. A coerência com a matriz e a elevada estabilidade dos carbeto de Ti faz com que o Ti seja considerado um bom aprisionador de hidrogênio, evitando assim o fenômeno de fragilização causada por esse elemento [13].

2.1.2 - Precipitados nos aços Cr-Mo-V

Nos aços Cr-Mo-V são encontrados diferentes tipos de carbeto precipitados e esses precipitados diferem entre si pela composição química, morfologia, distribuição na matriz ferrítica e estabilidade. Essas características modificam a susceptibilidade à fragilização e trincamento desses aços dependendo do tratamento térmico empregado, definindo assim as propriedades de resistência dos mesmos. A figura 3 mostra o perfil de dureza em um aço em função do tipo de carbeto precipitado [10, 17, 18].

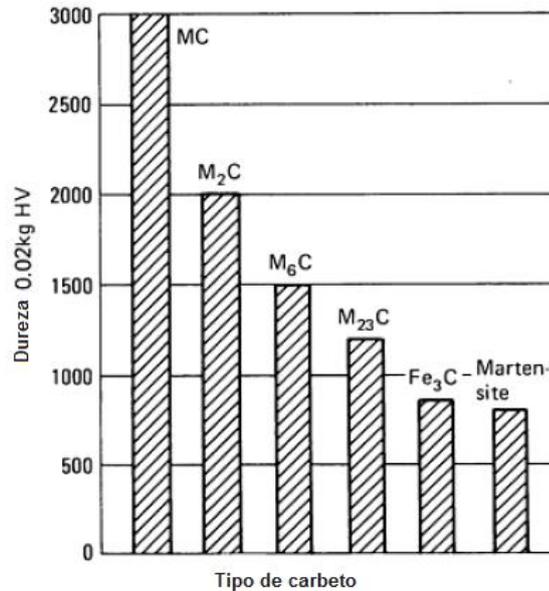


Figura 3 – Representação da dureza como função do tipo de carbeto. Adaptado de [5].

Carbeto ϵ

Esses precipitados são formados nos primeiros estágios do revenimento, em temperaturas inferiores a 200°C, quando existe um teor de carbono na faixa de 0,2%. Os carbetos ϵ possuem uma morfologia em agulhas, com uma estrutura hexagonal compacta. Normalmente, esses precipitados não são encontrados nos aços comerciais, os quais são normalizados e revenidos [13, 16].

MC

Este carbeto somente é formado quando se tem no aço a presença dos elementos V, Nb e Ti. Apresenta estrutura cúbica e é considerado um dos mais estáveis carbetos desses aços, em uma ampla faixa de temperatura [19,20].

M₂C

Este carbeto é rico em molibdênio e apresenta boa solubilidade para o Cr e V, porém baixa para Fe. A formação deste carbeto é facilitada pela baixa razão V/Mo, pois o vanádio dificulta essa formação [18,19]. O M₂C é o primeiro a ser precipitado durante o tratamento térmico ou durante a exposição a altas temperaturas, devido a forte tendência de

desenvolvimento dos precipitados com o Mo. Esta precipitação é a principal responsável pela perda de resistência à fluência, devido à retirada do Mo de solução sólida [17]. No princípio, esses carbeto apresentam-se como finas partículas coerentes com a matriz, porém com o decorrer do tempo transformam-se em partículas incoerentes e com forma acicular [16].

M₃C

O carbeto M₃C possui estrutura cristalina ortorrômbica e é rico em ferro. Apresenta limitada solubilidade de Cr e Mo antes do revenimento e é instável durante este mesmo tratamento, se transformando em precipitados mais estáveis em altas temperaturas. Com isso, contribui para o endurecimento secundário dessas ligas. A presença desses precipitados no aço é favorecida pela presença de maiores teores de vanádio [20,21].

M₇C₃

Este precipitado possui estrutura hexagonal e é rico em Cr e Fe. Ele é formado a partir da dissolução de outros precipitados, como o M₃C, sendo considerado como carbeto secundário. Em temperaturas baixas, esses precipitados se decompõem em outros mais estáveis. Sendo assim, sua presença está condicionada a temperaturas mais elevadas, em torno de 500°C, onde podem coexistir com outros precipitados, como o M₂₃C₆. A presença do vanádio estabiliza esses precipitados e o Mo aumenta a tendência ao coalescimento [16, 20].

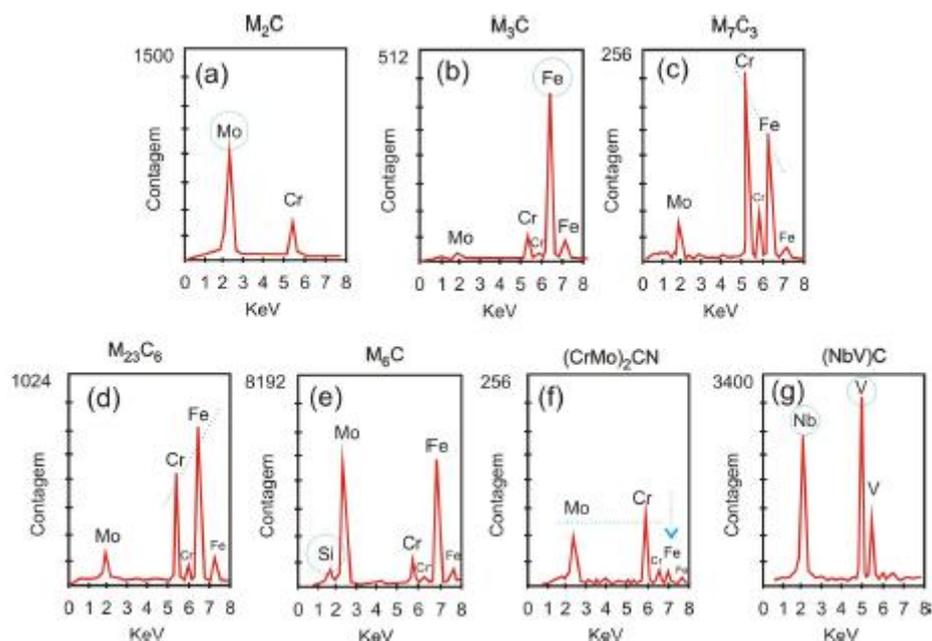
M₂₃C₆

Este carbeto é formado durante o revenimento ou devido à dissolução de outros precipitados. Sua nucleação e crescimento ocorrem em altas temperaturas e necessita de suficiente tempo, sendo assim, esse precipitado é considerado metaestável em baixas temperaturas. A baixa razão V/Mo favorece sua formação [22]. Possui uma estrutura cúbica de face centrada, apresenta alta solubilidade de Fe e Mn e é rico em cromo. O M₂₃C₆ é encontrado por toda microestrutura dos aços Cr-Mo-V [21].

M₆C

Este precipitado pode ser formado pela decomposição, quando exposto a elevadas temperaturas do carbeto instável M₂C, o qual atua como sítio de nucleação. Também pode nuclear através da transformação do M₂₃C₆. Ele é rico em molibdênio e possui boa solubilidade de Fe, Cr e V. Normalmente apresenta-se como um precipitado ternário, com um teor de ferro em torno de 40% e estrutura cúbica de face centrada [18, 20, 22].

A figura 4 apresenta a composição química dos principais precipitados encontrados nos aços Cr-Mo-V, obtido por espectro de dispersão de energia.



(a) M_2C rico em Mo, (b) M_3C rico em Fe, (c) M_7C_3 rico em Cr e Fe, (d) $M_{23}C_6$ rico em Fe e Cr, (e) M_6C em Mo e Fe, (f) $(CrMo)_2CN$ rico em Cr e Mo, (g) $(NbV)C$ rico de V e Nb.

Figura 4 - Espectro de dispersão de energia (EDS) dos principais precipitados de um aço Cr-Mo-V. Adaptado de: (a) – (e) PHILLING *et al*; (f) TOOD e (g) FURTADO. Apud [21].

2.1.3 - Microestrutura dos aços 2,25Cr-1Mo e 2,25Cr-1Mo-0,25V

Os aços da família Cr-Mo e Cr-Mo-V podem apresentar microestrutura consistindo em ferrita e perlita, bainita e/ou martensita. Essas microestruturas dependem da composição química e do tratamento térmico ao qual foram submetidos esses aços e estes fatores determinam as propriedades mecânicas dos mesmos.

Os tratamentos térmicos comumente utilizados nos aços 2,25Cr-1Mo e 2,25Cr-1Mo-0,25V são listados abaixo [5, 8].

- Normalização e revenido: O aço é austenitizado na faixa de temperatura de 954 a 1016°C e resfriado ao ar. Em seguida é realizado o tratamento de revenimento, com

aquecimento entre 580 e 720°C, sendo obtido uma microestrutura consistindo em ferrita e bainita e somente bainita.

- Têmpera e revenido: É realizado a austenitização na faixa de temperatura de 954 a 1016°C, seguido de resfriamento em óleo. O aço é então revenido, com aquecimento entre 570 e 705°C. A microestrutura formada consiste em uma mistura de martensita e bainita.
- Recozimento: O material é aquecido para austenitização na faixa de temperatura de 954 a 1016°C, seguido de resfriamento no forno. Com este tratamento é obtido uma microestrutura constituída de perlita e ferrita.

O aço modificado com vanádio 2,25Cr-1Mo-0,25V apresenta melhora em determinadas propriedades mecânicas tais como: resistência à fluência e a ruptura, resistência à fragilização por têmpera e melhora nas propriedades na zona termicamente afetada quando comparados com os aços 2,25Cr-1Mo. Quanto à resistência à fluência, a microestrutura bainítica é considerada a melhor e com a finalidade de estudar a influência da adição do vanádio no aumento das propriedades, KLUEH *et al.* [9] estudaram um aço 2,25Cr-1Mo com e sem vanádio com a mesma microestrutura bainítica. Ele observou que os carbeto de V e Ti são mais estáveis do que os carbeto de Mo e Cr e a estabilidade dos carbeto é de primordial importância na resistência a altas temperaturas. Com relação à microestrutura, foi observado que o aço modificado com vanádio, apresenta elevada densidade de discordância, com uma remanescente estrutura de ripas, além de uma distinta característica na distribuição dos precipitados na matriz. Foram encontrados poucos precipitados grandes, frequentemente poligonais, e grande densidade de precipitados muito pequenos. Os grandes precipitados foram observados nos contornos de grão, porém não exclusivamente. Também foram encontrados precipitados nos contornos das ripas. Como pode ser visto na figura 6 (a) e (b) e (c). Já os finos precipitados foram frequentemente observados em discordâncias. A figura 5 mostra duas micrografias comparativas, as quais mostram as diferenças microestruturais entre os aços padrão 2,25Cr-1Mo e 2,25Cr-1Mo modificado com vanádio.

O aço padrão mostra um tamanho de grão maior do que o aço modificado e isto pode ser visto na figura 7, na qual também pode-se observar que a maioria das partículas finas possuem forma de agulhas.

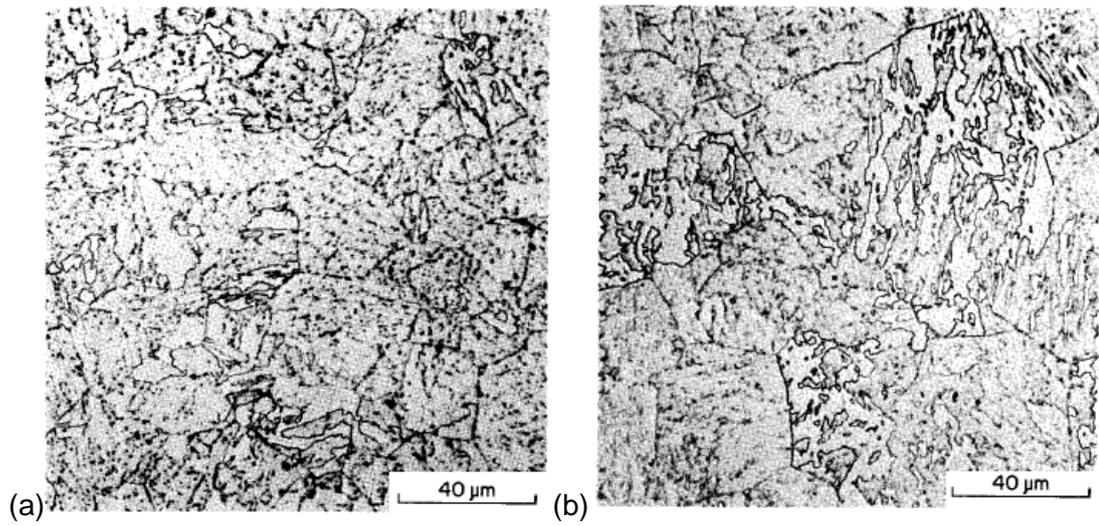
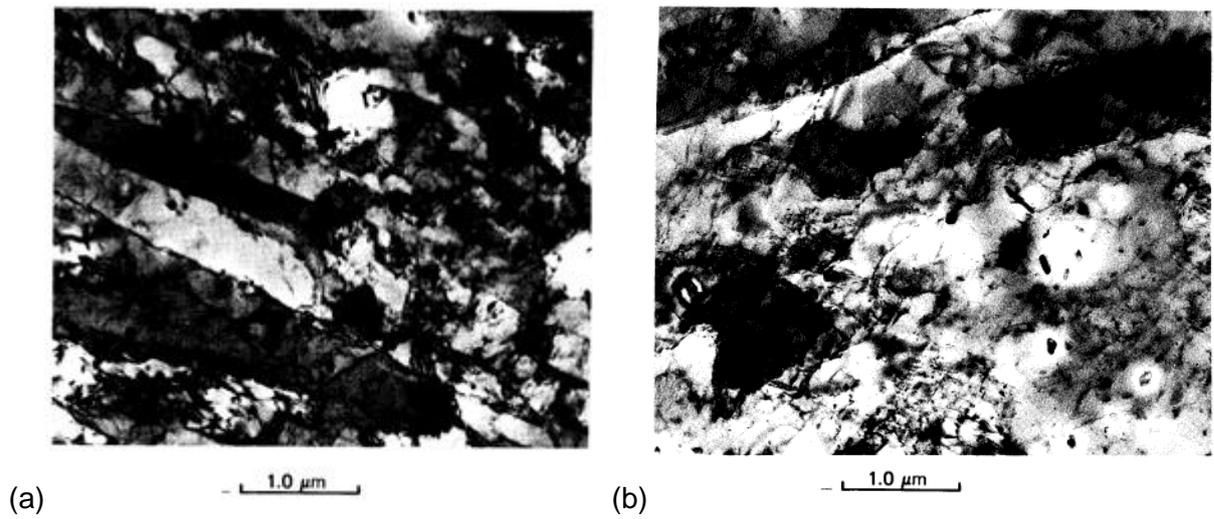
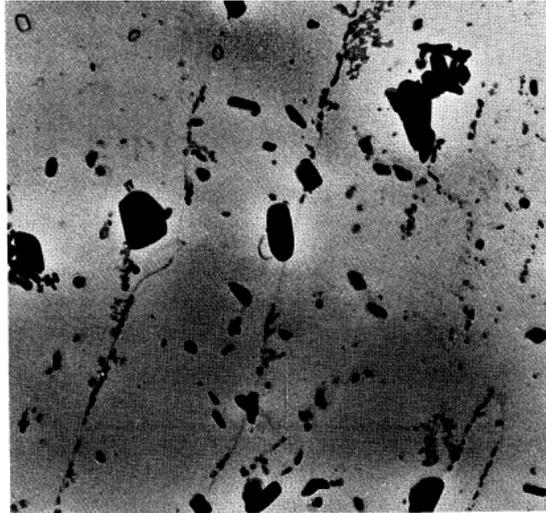


Figura 5 – Microestruturas bainíticas dos aços (a) 2,25Cr-1Mo modificado com V e (b) 2,25Cr-1Mo. Adaptado de [9].

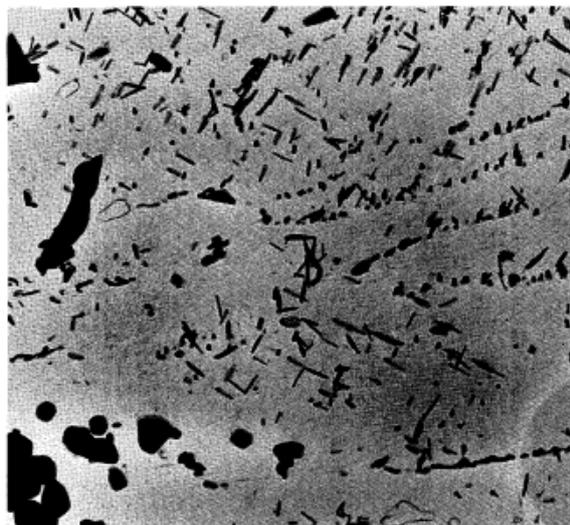




(c)

1.0 μm

Figura 6 – Micrografia eletrônica de transmissão(MET) do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V modificado com vanádio onde pode ser observado: (a) densidade de discordâncias; (b) estruturas de precipitados e (c) morfologia dos precipitados. Adaptado de [9].



1.0 μm

Figura 7 – Micrografia eletrônica de transmissão para o aço padrão 2,25Cr-1Mo bainítico. Presença de finos precipitados em forma de agulha. Adaptado de [9]

2.2 - Interação do hidrogênio com metais e ligas

O hidrogênio apresenta um alto coeficiente de difusão nos sólidos, sendo sua difusão extremamente rápida. Essa excelente mobilidade se deve ao fato deste átomo possuir um pequeno tamanho, sendo considerado menor do que os átomos metálicos.

O hidrogênio se difunde através das posições intersticiais da rede cristalina. E dependendo da preferência, ele pode se localizar em determinados sítios intersticiais. Na austenita, a qual apresenta estrutura cúbica de face centrada, o hidrogênio se difunde nos sítios octaédricos. Já na ferrita, a qual apresenta estrutura cúbica de corpo centrado, a preferência é pelos sítios tetraédrico, como pode ser observado na figura 8 [23].

A solubilidade do hidrogênio na austenita é maior do que na ferrita. Isso ocorre porque o raio do interstício da estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) é significativamente maior do que o raio da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), resultando em uma menor difusão na estrutura CFC [23].

Quando difundido no metal, seja sob a forma protônica, atômica ou gás, o hidrogênio não somente ocupa os sítios intersticiais, como também locais na microestrutura onde existam concentradores de tensão, tais como: lacunas, discordâncias, átomos de soluto, contornos de grão, entre outros, os quais podem promover o aprisionamento do hidrogênio, prejudicando a difusão deste pelo metal [24].

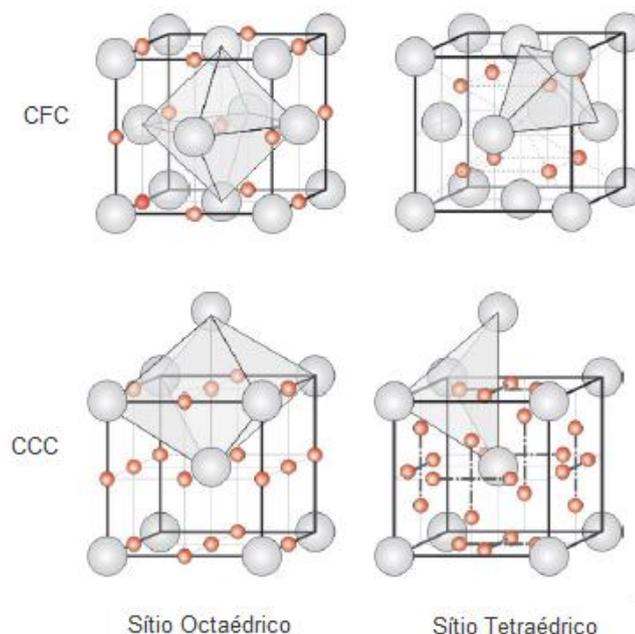


Figura 8: Representação dos sítios octaédricos e tetraédricos ocupados pelo hidrogênio na estrutura cristalina da ferrita (CCC) e da austenita (CFC). Adaptado de [23].

O primeiro contato do hidrogênio com o metal é na interface metal-meio, ou seja, na superfície do metal, onde ocorre o processo de dissolução do gás no metal. O processo de dissolução do hidrogênio consiste em quatro etapas: Adsorção física das moléculas de hidrogênio, dissociação das moléculas e adsorção química, penetração na superfície do metal pelos átomos de hidrogênio e difusão dos átomos de hidrogênio na rede do metal. A figura 9 ilustra esquematicamente as etapas de dissolução do hidrogênio no metal, demonstrando a distribuição do átomo de hidrogênio durante estas etapas. As esferas cinza representam os átomos da rede de um metal qualquer, enquanto as esferas vermelhas representam os átomos de hidrogênio.

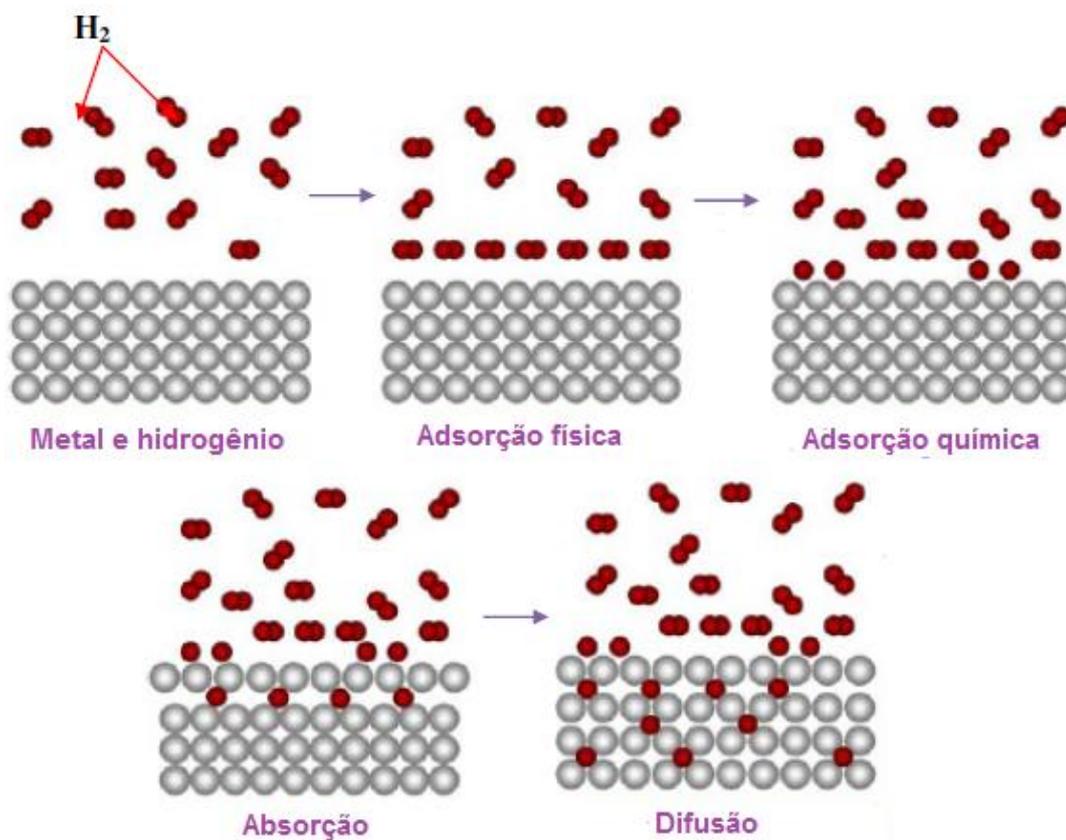


Figura 9 - Representação das quatro etapas da dissolução do hidrogênio. Adaptado de [25].

A adsorção física é comandada pela interação eletrostática de Van der Waals, a qual é a primeira interação atrativa que ocorre entre a superfície do metal e a molécula de hidrogênio. Essa interação é bastante fraca, produzindo uma fraca ligação do hidrogênio com a superfície metálica. A equação (1) representa essa reação.



Na adsorção química, os átomos de hidrogênio compartilham elétrons com os átomos da superfície do metal, formando uma forte ligação entre eles. Para que a dissociação das moléculas de hidrogênio, seguida dessa ligação entre os átomos ocorram, é necessário que se vença uma barreira de ativação, cuja intensidade é fortemente dependente da composição da superfície do metal. Esses átomos adsorvidos penetram na subcamada da superfície do metal e após a penetração, o hidrogênio se difunde no metal preferencialmente pelos sítios intersticiais de mais baixa energia. As equações (2), (3) e (4) representam a reação de adsorção química, de penetração e difusão, respectivamente [23, 26].



A equação (5) representa a equação global pra todas as etapas de dissolução do hidrogênio.



2.2.1 - Aprisionadores de Hidrogênio

A microestrutura de um metal apresenta uma grande variedade de heterogeneidades, as quais são dependentes da composição química e do tratamento térmico empregado. Essas imperfeições funcionam como sítios aprisionadores de hidrogênio, promovendo um aumento da solubilidade do hidrogênio no metal e uma diminuição da difusão deste ao longo da rede cristalina. Este fenômeno pode promover a fragilização do aço.

Todas as heterogeneidades podem atuar como potenciais sítios aprisionadores e são classificados em quatro grupos:

- Mesoscopic scale – contornos de grão
- Lath scale – densidade de interface
- Precipitate scale – densidade de precipitado e coerencia com a matriz
- Dislocation scale- densidade de discordâncias

As lacunas residuais, que são formadas com o aumento da temperatura e não são eliminadas durante o resfriamento, também podem atuar como sítios aprisionadores de

hidrogênio, promovem um aumento da solubilidade. Isto foi comprovado por NAZAROV *et al.* [27] que mostraram que o volume parcial molar de hidrogênio é multiplicado por três próximo da lacuna no regime elástico em metais CFC. Porém, no regime plástico, essa solubilidade diminui devido ao aniquilamento dessas lacunas. A figura 10 abaixo ilustra alguns dos sítios aprisionadores na rede cristalina de um metal e a segregação do hidrogênio nestes defeitos.

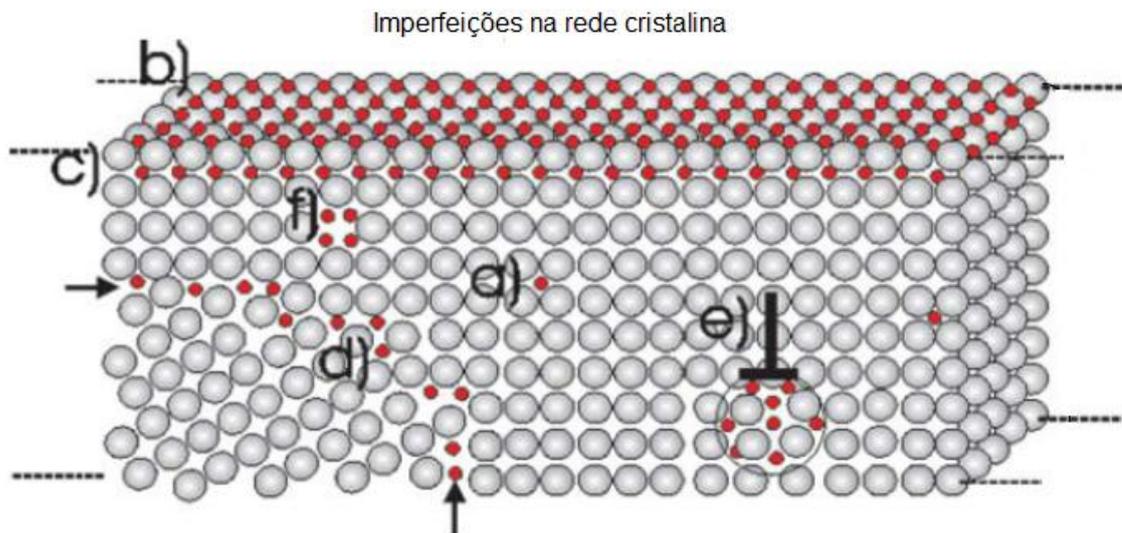


Figura 10 - Ilustração de heterogeneidades na rede cristalina com segregação de hidrogênio nestes defeitos. a) hidrogênio nos interstícios da rede cristalina, b) hidrogênio adsorvido na superfície, c) absorvido na subcamada, d) localizado nos contornos de grão, e) nas discordâncias, f) nas lacunas. Adaptado de [25].

Os sítios aprisionadores possuem diversas classificações. Uma dessas classificações está relacionada com a reversibilidade do sítio, sendo considerado um sítio irreversível aquele que é capaz de armazenar o hidrogênio por um tempo longo, tanto em temperatura ambiente como em baixas temperaturas. Estes sítios podem atuar como sumidouro do hidrogênio, fazendo com que não se alcance a concentração crítica nestes locais. Já os sítios reversíveis são aqueles onde o hidrogênio pode ser liberado conforme ocorra uma diminuição da temperatura ou da concentração na rede [28]. Ao ser liberado, o hidrogênio pode se difundir pelo material ocasionando uma aceleração nos processos de degradação. FRAPPART *et al.* [24] estudaram o efeito da tensão mecânica na concentração de hidrogênio aprisionado reversível e irreversivelmente, observando que a concentração de hidrogênio aprisionado reversivelmente aumenta com a tensão elástica e o volume de hidrogênio aprisionado é associado a baixa energia dos sítios aprisionadores. O hidrogênio é aprisionado reversivelmente em distorções elásticas gerada por discordâncias intra e inter-ripas ou distorções da rede na interface matriz/precipitado. Além disso, mostrou que o

coeficiente de difusão permanece constante no regime elástico e micro-plástico, o que indica que os sítios reversíveis não são capazes de afetar significativamente a difusividade do hidrogênio no material. Com relação à concentração de hidrogênio aprisionado irreversivelmente, esta se mantém constante no regime elástico e aumenta nos regimes micro-plástico e plástico, isso devido à ativação de discordâncias em aresta e hélice, indicando que, assim como as lacunas, as discordâncias podem ser importantes aprisionadoras irreversíveis de hidrogênio e que a criação de novas discordâncias proporcionará um aumento de sítios aprisionadores e conseqüentemente, um aumento na concentração e diminuição do coeficiente de difusão.

Outra classificação dos sítios é baseada na energia de ativação do sítio aprisionador com o hidrogênio na rede cristalina da ferrita. E esta apresenta essencialmente três classes de aprisionadores [28]:

- Aprisionadores muito fracos: Nesta categoria entram os precipitados finamente distribuído na matriz e as discordâncias, as quais possuem energia de ligação em torno de 20KJ/mol. Também podem ser incluídos os átomos de soluto como o Cr e o Mo, os quais apresentam energia de ligação equivalente a metade da energia das discordâncias.
- Aprisionadores intermediários: Estão incluídos nesta categoria as ripas da martensita e os contornos de grão da austenita prévia, os quais possuem energia de ativação de aproximadamente 50KJ/mol.
- Aprisionadores fortes: Estão nesta classe, inclusões não metálicas, partículas esféricas, interface das ripas martensíticas, contornos de grão da austenita prévia, além da segregação de finos precipitados e impureza. A energia de ativação está em torno de 100-120KJ/mol. Esta alta energia garante que o hidrogênio fique aprisionado até elevadas temperaturas.

2.3 - Influência do hidrogênio nos fenômenos de degradação dos aços ferríticos.

Como discutido anteriormente, o hidrogênio apresenta uma forte interação com a microestrutura do material, podendo se difundir pelo mesmo e/ou segregar em defeitos microestruturais. Essa interação pode causar graves efeitos deletérios aos aços, como a diminuição da resistência e tenacidade resultantes do ataque pelo hidrogênio, além da fragilização. Nos fenômenos de degradação também estão incluídos, a geração de lacunas e a transformação martensítica e todos esses fenômenos dependem da temperatura

empregada ao material. A figura 11 mostra estes fenômenos e a faixa de temperatura, na qual eles ocorrem.

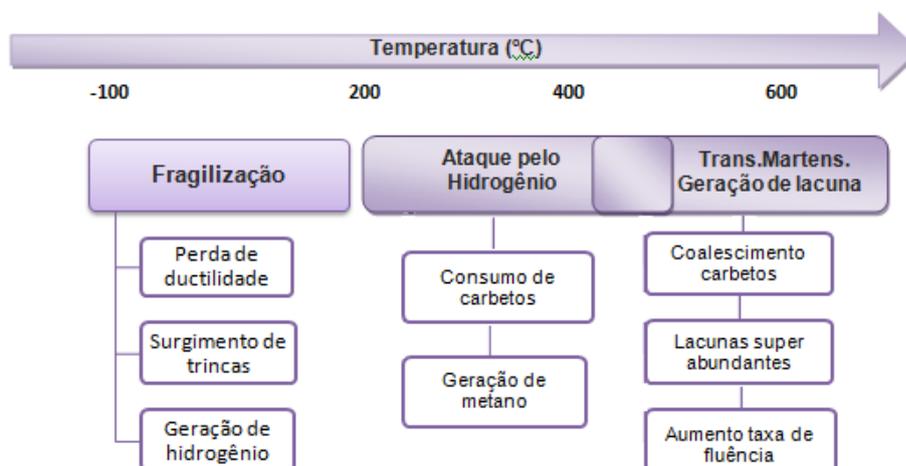


Figura 11 – Fenômenos de degradação pelo hidrogênio com relação à temperatura nos aços ferríticos.

Quando utilizados nas estações de hidrotreatamento, devido as condições de operação impostas, os aços da família CrMo apresentam uma concentração de hidrogênio em torno de 3ppm. Mesmo sendo uma pequena concentração, o efeito sobre a degradação das propriedades mecânicas desses aços é significativo. Nesta família de aços, os fenômenos de degradação comumente encontrados são o ataque pelo hidrogênio e a fragilização pelo hidrogênio e estes serão discutidos a seguir [21].

2.3.1- Ataque pelo hidrogênio

O ataque pelo hidrogênio ocorre em altas temperaturas, quando o aço está exposto a um ambiente rico em hidrogênio por longos períodos. Este fenômeno é caracterizado pela formação de uma segunda fase, o metano, o qual promove uma descarburização na rede cristalina. Esta reação é apresentada pela equação 6 [29]. Em geral o ataque por hidrogênio é classificado em dois tipos, a descarburização superficial e a descarburização interna.



Na descarburização superficial, o hidrogênio entra superficialmente na estrutura cristalina e ao encontrar o carbono presente na matriz ferrítica, reage, formando o metano (CH₄). Este metano é produzido fora do aço e promove uma perda de carbono na rede cristalina, formando uma zona descarburizada. Isto acarreta na perda local de resistência e dureza e aumento da ductilidade. O aumento dessa zona está diretamente relacionado com

a difusão do carbono, do interior para a superfície do material e a força motriz para que esse processo ocorra é o gradiente de concentração. A fim de serem mantidas as condições de equilíbrio na zona descarburizada, os carbeto se dissociam e isso nos mostra que a estabilidade dos carbeto influencia diretamente na taxa de descarburização. Carbeto mais estáveis proporcionam um aumento na resistência do aço a esse tipo de ataque [29, 30]. A figura 12 representa este fenômeno ocorrendo na parede de um vaso de pressão.

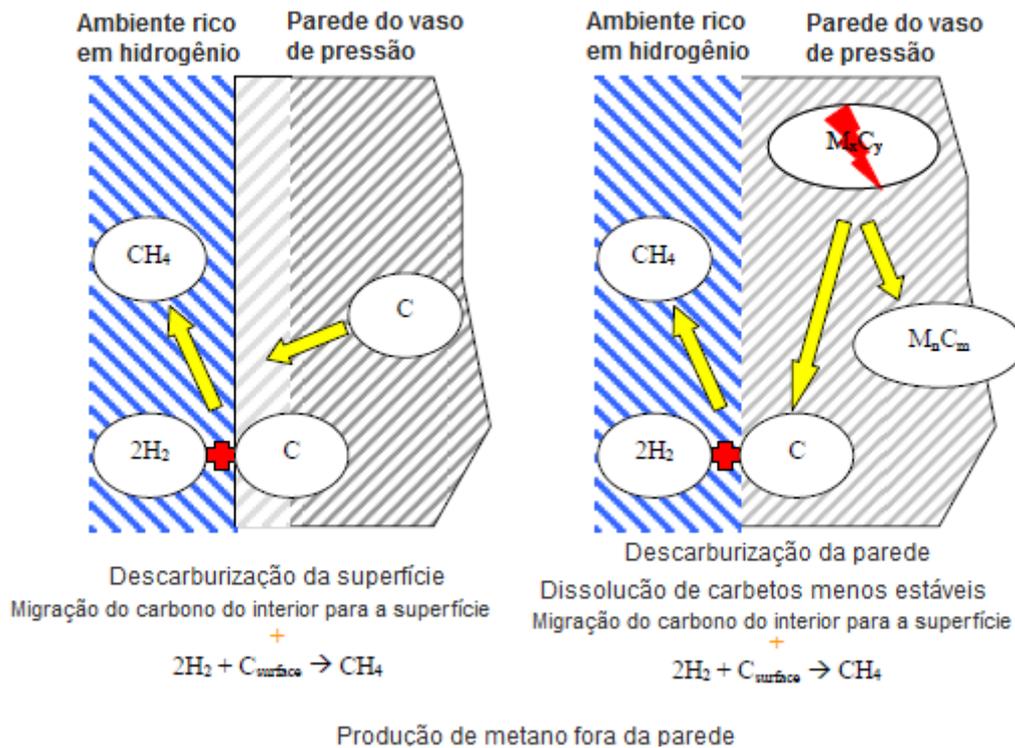


Figura 12 – Representação do fenômeno de ataque pelo hidrogênio em um vaso de pressão devido à formação de metano. Adaptado de [31].

Na descarburização interna, o hidrogênio absorvido se difunde na rede cristalina e reage com o átomo de carbono presente na matriz, originando metano no interior da estrutura. A molécula de metano é grande e permanece imóvel na rede cristalina, promovendo a formação de vazios na microestrutura. Devido a contínua difusão de hidrogênio, mais moléculas de CH_4 são formadas e cada vez mais carbono são consumidos. Com isso, ocorre o coalescimento dos vazios e um aumento da pressão dentro dos mesmos, promovendo uma perda de resistência nos aços. Essa pressão dentro dos vazios pode alcançar valores muito altos, tornando a diferença entre a pressão do metano e a sua fugacidade, uma consideração importante no crescimento de vazios por fluência [29]. A figura 13 abaixo representa um desenho esquemático deste fenômeno, demonstrando as

etapas que ocorrem no interior da parede de um vaso de pressão durante a formação de metano.

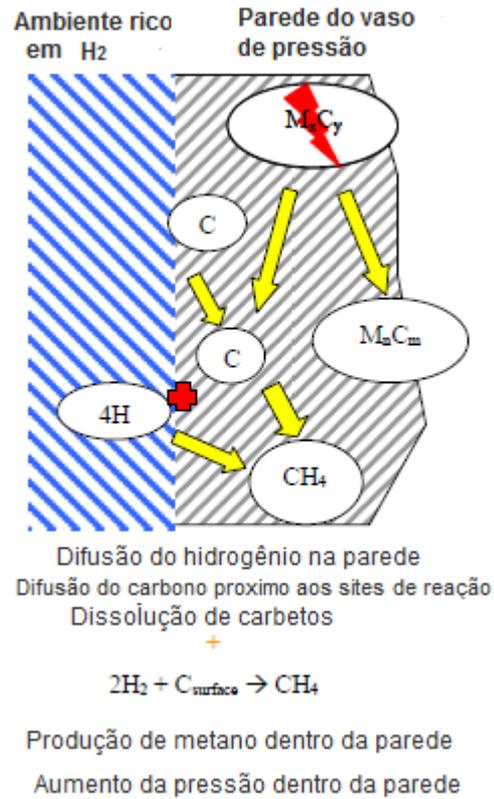


Figura 13 – Representação do fenômeno de produção de metano no interior da parede de um vaso de pressão. Adaptado de [31].

O comportamento dos mais comuns aços utilizados em atmosferas ricas em hidrogênio foi representado pelas curvas de Nelson, as quais determinam um limite seguro ao ataque em termos de temperatura e pressão parcial de hidrogênio dos aços usados em serviços com o hidrogênio [29].

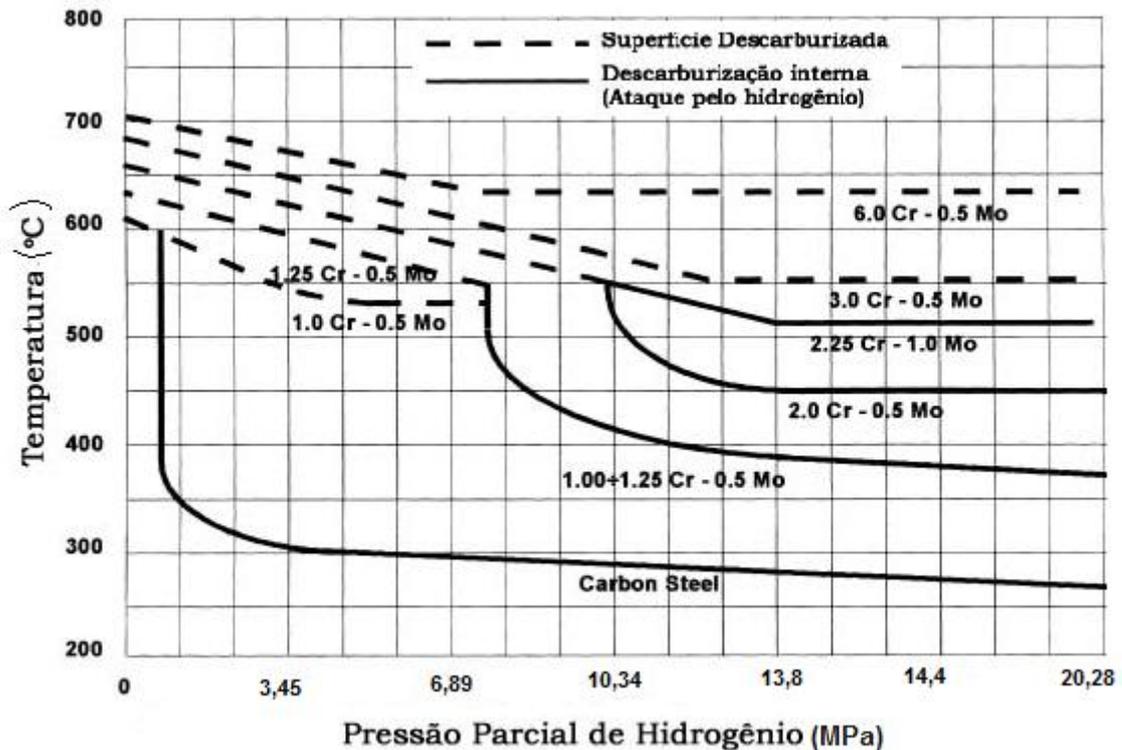


Figura 14 - Curvas de Nelson definindo as condições de trabalho para os aços da família CrMo em relação a temperatura e pressão parcial de hidrogênio. Adaptado de [5].

Pode-se observar na figura 14 que aumentando o teor de cromo, aumenta a resistência do aço à altas temperaturas, possibilitando ao material ser utilizado em temperaturas cada vez mais altas. Para os aços 2.25Cr-1Mo, a pressões parciais de hidrogênio mais baixas e temperaturas maiores, ocorre a descarburização superficial. Em pressão acima de 10MPa e menores temperaturas, o ataque pelo hidrogênio é através da descarburização interna.

2.3.2 – Fragilização pelo hidrogênio

Diferente do fenômeno de ataque pelo hidrogênio, o fenômeno de fragilização ocorre em temperaturas baixas, apresentando maior ocorrência em temperaturas próximas a ambiente. Este fenômeno pode ser caracterizado pela perda da ductilidade e redução das propriedades mecânicas, devido à absorção do hidrogênio no material, causando falhas prematuras e catastróficas quando aplicado uma carga.

A fragilização ocorre em ambientes ricos em hidrogênio, onde este elemento pode se difundir no material através dos sítios intersticiais da rede cristalina e/ou segregar em

defeitos como discordâncias, vazios e interfaces matriz/precipitado. Esse acúmulo de hidrogênio na estrutura promove a redução das forças de ligação entre os átomos, podendo resultar na nucleação de uma trinca, a qual, sob condições adequadas, pode se propagar causando a fratura do componente. Essas trincas não são facilmente detectadas, existindo assim, a possibilidade de falha catastrófica no material [32].

A susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio nos aços depende dos defeitos presentes na microestrutura combinado com efeito de vários parâmetros [33]. Parâmetros esses que incluem:

- Cinética de difusão e aprisionamento - Esta afeta a extensão da zona enriquecida com hidrogênio no material e a taxa de propagação da trinca induzida.
- As concentrações de difusíveis e aprisionadores de hidrogênio - Estas podem controlar a interação com hidrogênio e deformação.
- Os níveis de tensão e deformação a que o material é exposto na presença de hidrogênio - Estes controlam a concentração de hidrogênio segregado no campo de tensão hidrostática ou em defeitos induzidos por deformação.

Algumas ligas apresentam uma maior susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio, principalmente as que são fabricadas para possuírem elevada resistência mecânica. Como é o caso dos aços ferríticos e martensíticos. Dependendo da microestrutura, pode ocorrer maior perda de ductilidade e resistência, ocasionando uma alteração no modo de fratura de dúctil para frágil o que pode levar a uma prematura falha a níveis de temperaturas inferiores as de projeto [34].

Para os aços CrMo, as condições de processamento ao qual os reatores de hidrotreatamento são empregados, não apresenta problema com a fragilização pelo hidrogênio. Porém durante as paradas, esse fenômeno de degradação pode acontecer se todo o hidrogênio dissolvido no material não tiver conseguido sair do aço durante o resfriamento.

2.4 - Soldagem dos aços da família Cr-Mo

Na montagem e fabricação dos componentes utilizados na indústria petroquímica e de geração de energia, como os vasos de pressão, são realizados processos de soldagem e devido a isso, os aços da família CrMo empregados como material base desse componentes devem apresentar, além das boas propriedades a altas temperatura, boa soldabilidade ou ao menos uma soldabilidade adequada para aplicações comerciais. Os

processos de soldagem promovem o aparecimento de tensões residuais e alterações na microestrutura. Estes fenômenos devem ser adequadamente controlados para evitar a degradação das propriedades mecânicas do material. Os usuais processos de soldagem utilizados para fabricação de reatores industriais de CrMoV são arco submerso (SAW) e eletrodo revestido (SMAW), com tratamento térmico para alívio de tensão tipicamente empregado a uma temperatura mínima de 650°C, a fim de proporcionar suficiente resistência ao metal de solda [1].

Em geral, aços da família CrMo resistentes à fluência são soldados com consumíveis correspondentes, a fim de garantir a homogeneidade na junta soldada resultando em propriedades mecânicas similares. Composições correspondentes e com o mesmo coeficiente de expansão também são empregadas com o intuito de prevenir ou reduzir os riscos de fadiga térmica durante o serviço. Com relação a isto, a zona termicamente afetada (ZTA) é uma área vulnerável. Na tabela 1, podemos observar os respectivos consumíveis e processos de soldagem de alguns aços CrMo.

Tabela 1- Relação entre processos de soldagem e seus respectivos consumíveis para os aços CrMo. Adaptado de [3].

CrMo	MATERIAL BASE		Consumíveis de soldagem para os aços CrMo					
	ASTM & ASME	EN	SMAW	GTAW	GMAW	SAW		FCAW
						wire	flux	
1.25Cr-0.5Mo	T/P 11	10 CrMo 5-5	Phoenix Chromo 1	Union I CrMo	Union I CrMo	Union S 2 CrMo	UV 420 TT	Union TG CrMo R
1.25Cr-1MoV	-	15 CrMoV 5-10	Phoenix SH Kupfer 3 K	-	-	-	-	-
2.25Cr-1Mo	T/P 22	10 CrMo 9-10	Phoenix SH Chromo 2 KS	Union I CrMo 910	Union I CrMo 910	Union S 1 CrMo 2	UV 420 TTR	Union TG CrMo 9 10 R
2.25Cr-1MoV	T/P 22V	-	Phoenix SH Chromo 2 V	-	-	Union S 1 CrMo 2V	UV 430 TTR-W	-
2.25Cr-1MoV	T/P 24	7CrMo-VTiB 10-10	Thermanit P24	Union I P24	Union I P24	Union S P24	UV 430 TTR-W	→UV P24

Apesar de todas as vantagens já mencionadas dos aços CrMoV, este apresenta uma maior dificuldade nas operações de soldagem em comparação com os aços CrMo tradicionais. Sendo necessário um controle mais rigoroso e preciso dos parâmetros de soldagem, pois a tenacidade do metal de solda pode ser muito reduzida no material como soldado [1]. Deve-se ter também um adequado controle da presença do hidrogênio e dos tratamentos térmicos pós-soldagem, como o alívio de tensão a fim de garantir suas excelentes propriedades. Não só esses parâmetros, como também a qualidade dos equipamentos de solda e o nível de habilidade do soldador, são fundamentais para se

alcançar o efeito final desejado. O controle de alguns itens é de suma importância para o sucesso da solda [3]. São eles:

- Verificação da temperatura de tratamento térmico.
- Verificação da temperatura de pré-aquecimento e de interpasse.
- Seleção de adequado arame e fluxo no processo SAW.
- Definição dos parâmetros elétricos de soldagem

Quando os procedimentos são seguidos corretamente, esses aços apresentam ótima soldabilidade. A figura 15 mostra o quão rigoroso deve ser o controle desses parâmetros nos aços CrMoV.e CrMo.

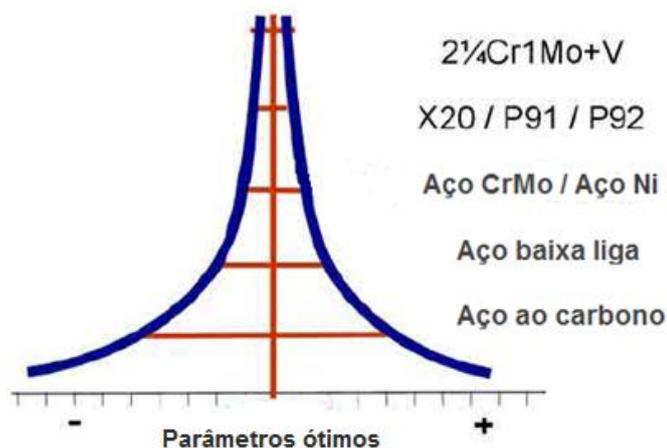


Figura 15 – Parâmetros ótimos de soldagem para os diferentes tipos de aço. Adaptado de [3].

Experiências em serviço indicam que enquanto operações satisfatórias podem normalmente serem obtidas nos componentes de metal base, falhas de longo prazo têm sido observadas na zona termicamente afetada (ZTA). Em regiões na microestrutura com alta resistência e baixa ductilidade, são observadas trinca de reaquecimento, as quais podem ocorrer quando aplicado tratamento térmico para alívio de tensão e tratamento térmico pós soldagem (TTPS). Já em regiões na microestrutura com baixa resistência e alta ductilidade, são observadas trincas do tipo IV. As diferenças na resistência e ductilidade ocorrem devido ao ciclo térmico introduzido durante o processo de soldagem, o que resulta em variações na microestrutura do metal de base (MB) em regiões adjacentes ao metal de solda (MS). Como as propriedades em altas temperaturas são dependentes da composição química e microestrutura, essas heterogeneidades na estrutura provocam alterações nos locais de comportamento de fluência [35].

Com relação ao tratamento térmico empregado nos aços CrMo e na junta soldada, este é razoavelmente complexo para o MB, porém necessário para se obter propriedades mecânica ótimas. Dependendo do teor de liga, os tratamentos de normalização, têmpera e recozimento em várias temperaturas por longos períodos e com uma taxa de resfriamento controlada devem ser realizados, seguindo rigorosos procedimentos. O mesmo é válido para o MS, quando o teor de liga é aumentado, os TTPS para a junta soldada se torna mais complicado. Deve-se ter um cuidado especial com a aplicação de temperaturas elevadas nestes aços, pois quando um TTPS, um intermediário alívio de tensão (ISR) ou em serviço, a temperatura de tratamento térmico é bastante excedida e por longos tempos, os precipitados podem dissolver provocando a redução das propriedades mecânicas [3].

Em muitos casos, o TTPS é evitado, devido ao fato desse procedimento proporcionar um aumento significativo nos custos da soldagem, principalmente pelo rigoroso controle da temperatura, da oxidação e pela demanda de fornos capazes de suportar grandes dimensões de peças. No caso dos aços 2.25Cr-Mo e 2.25Cr-Mo-V, esse tratamento é também muitas vezes eliminado, pois o baixo teor de carbono faz com que a dureza não ultrapasse valores de 350HV, tanto no MB como na ZTA [3, 36].

Dependendo da composição química da liga, as condições de soldagem irão mudar drasticamente. A espessura do material também influencia no tratamento térmico utilizado, para grossas espessuras, o aquecimento deve ser feito o mais uniforme possível, a fim de obter uma adequada distribuição de calor por todo o material. A tabela 2 mostra as condições para os tratamentos térmicos antes, durante e depois da soldagem para os aços da família CrMo, assim como as respectivas temperaturas de serviço [3].

Tabela 2 - Relação entre os tipos de aços e os tratamentos térmicos empregados no processo de soldagem. Adaptado de [3].

CrMo	Padrão		T. de pré-aquecimento e de interpasse e PWHT como SR, ISR e STC para os aços CrMo.					
	ASTM & ASME	EN	Tp °C	Ti °C	SR h, °C	ISR h, °C	PWHT/STC h, °C	T. de serviço
1.25Cr-0.5Mo	T/P 11	10 CrMo 5-5	200-250°C	> 200°C	2-4h @ 660-700°C		STC depending on application	< 545
1.25Cr-1MoV		15 CrMoV 5-10	200-250°C	> 200°C	2-4h @ 660-700°C			< 545
2.25Cr-1Mo	T/P 22	10 CrMo 9-10	200-300°C	200-300°C	2-4h @ 670-720°C			< 545
2.25Cr-1MoV	T/P 22V		200-300°C	200-250°C		1h @ 680°C	8h @ 705°C + STC +32h @ 705°C	< 545
2.25Cr-1MoV	T/P 24	7CrMoVTiB 10-10	200-280°C	200-280°C	2-4h @ 580-620°C		0.5-4h @ 740°C**	< 550

A figura 16 mostra as diferentes regiões encontradas em uma junta soldada. São elas, a região do MB, a do MS e a da ZTA. A região da ZTA é subdividida em diferentes regiões à medida que se afasta do cordão de solda.

- Região de granulação grosseira
- Região de granulação fina
- Região intercrítica

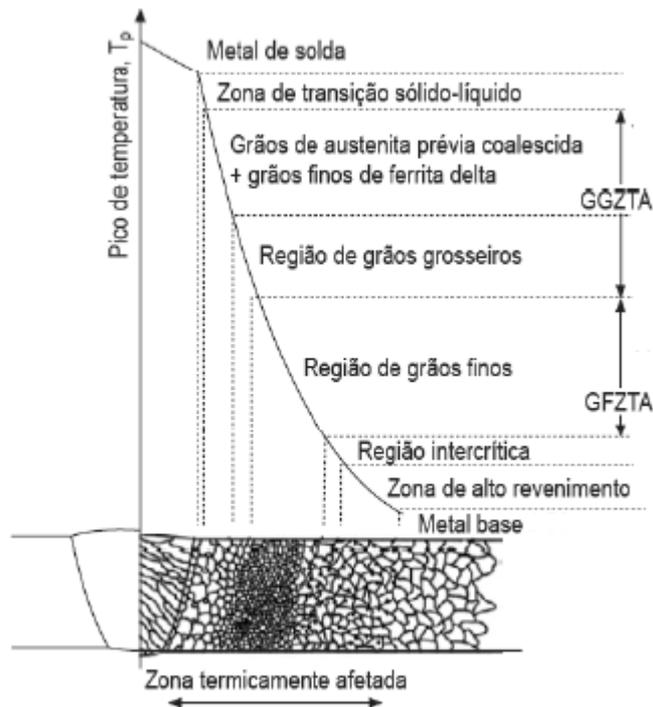


Figura 16 – Representação das diferentes regiões encontradas em uma junta soldada. Detalhando as regiões contidas na zona termicamente afetada. Adaptado de [37].

A região de grãos grosseiros (GGZTA) é a região mais próxima do metal de solda, onde a temperatura ultrapassa a temperatura de crescimento de grão (Temperatura bem acima de A_3), sendo obtida uma microestrutura caracterizada pela presença de coalescidos grão de austenita [37].

A região de granulação fina (GFZTA) ou de normalização situa-se mais afastada da linha de fusão que a anterior, alcançando temperaturas da ordem de A_3 . Esta região é caracterizada por uma microestrutura de granulação fina, onde o grão da austenita não coalesceu devido a não dissolução de precipitados, os quais impedem o crescimento da mesma. Devido à granulação muito fina e precipitados coalescidos, essa região apresenta menor resistência à fluência [37].

Na região intercrítica (ICZTA), o material é aquecido durante a soldagem a uma temperatura entre A_3 e A_1 , onde somente parte da sua estrutura é transformada em austenita, a qual se decompõe durante o resfriamento. É esperado que ocorra a dissolução dos precipitados, caso isso não aconteça, os mesmos podem coalescer, principalmente durante o TTPS.

Na soldagem de multipasses, a estrutura da ZTA torna-se mais complexa, isto devido à influência, sobre um dado passe, do ciclo térmico oriundo dos passes posteriores. As diferentes regiões de um determinado passe, alteradas por um passe seguinte, formam novas sub-regiões. Como um exemplo, as regiões GGZTA que são reaquecidas por um posterior passe em temperaturas entre A_3 e A_1 , formam uma região denominada ICGGZTA. Entre as diversas regiões reaquecidas que podem ser formadas, aquelas resultantes da transformação da GGZTA em uma região de grãos grosseiros (GGGGZTA) ou a intercrítica (ICGGZTA) são as mais importantes, decorrente da influência destas nas propriedades mecânicas da ZTA. A figura 17 representa exemplos de diferentes sub-regiões da ZTA em uma solda de multipasse.

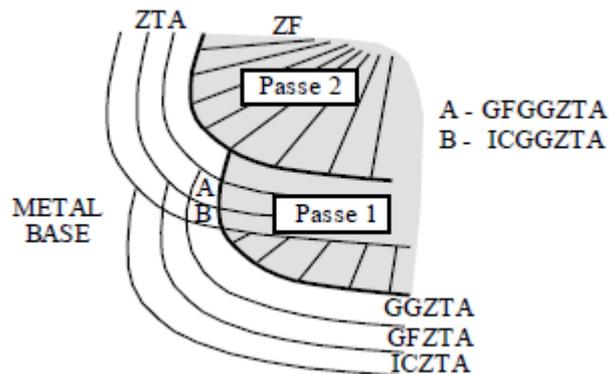


Figura 17 – Exemplo de sub-regiões (A e B) na ZTA em um processo de soldagem de multipasses.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Materiais

Para o presente trabalho foi utilizada uma placa de aço 2,25Cr-1Mo-0,25V soldada, fornecido pela EXTERRAN Belleli Energy CPE. Esta placa foi soldada com a técnica arco submerso TANDEM (SAW TANDEM) com multipasse e suas dimensões como recebida eram de 395 mm de comprimento, 935 mm de largura e 115 mm de espessura, como pode ser observado na figura 18. Os tratamentos térmicos antes e após a soldagem, assim como as temperaturas interpassa são mostradas na tabela 3. Já os parâmetros de soldagem são apresentados na tabela 4.

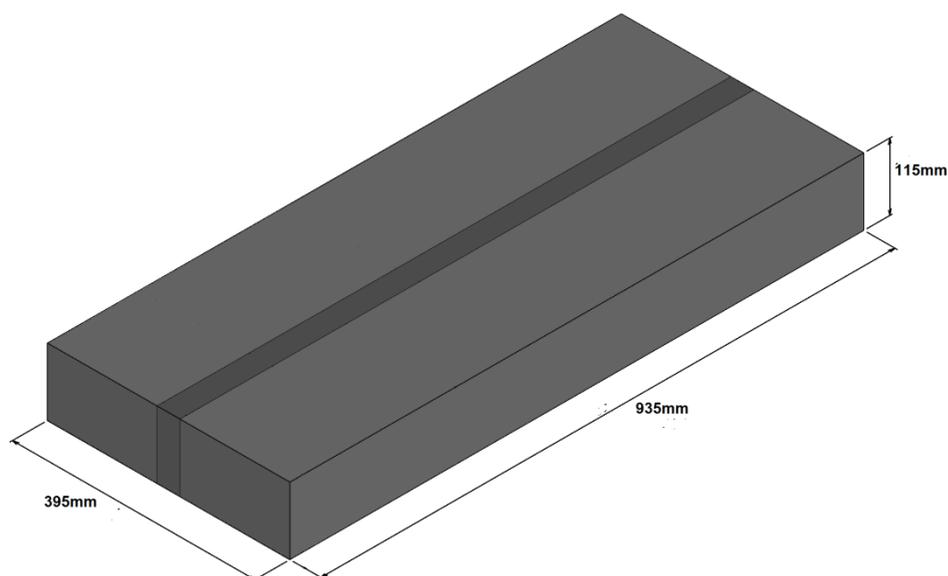


Figura 18 – Dimensões da placa de aço 2,25Cr-1Mo-0,25V fornecida pela EXTERRAN Belleli Energy CPE.

Tabela 3 – Tratamentos térmicos antes, durante e após o processo de soldagem.

Pré- aquecimento	Temperatura interpasses	T. T. Pós-Soldagem
177°C	177 e 230 °C	350°C por 4 horas

Tabela 4 – Parâmetros de soldagem utilizados no processo SAW TANDEM.

Parâmetros do processo de soldagem SAW TANDEM	
Arame consumível	S1 Cr-Mo-2V
Tipo de fluxo	UV 430 TTRW
Diâmetro do eletrodo	4 mm
Espessura máxima por passe	13 mm
Velocidade de soldagem	78- 83 cm/min
Corrente alternada	490-500 A
Voltagem	29-30 e 32-33 V
Aporte térmico	24,23 KJ/ cm

3.1.1- Preparação das amostras

A placa como recebido foi inicialmente cortada conforme a figura 19 na empresa Nuclebrás Equipamentos Pesados (NUCLEP). Para o presente trabalho, foram utilizados uns dos cortes referentes à região soldada, com dimensões de 160 mm de comprimento, 130 mm de largura e 115 mm de espessura (cortes B1 e B2). Nos cortes B1 e B2 foi realizado um tratamento térmico (PWHT) a 705°C por 8 horas e em seguida, as peças foram cortadas em fatias de dimensões 160 mm X 16 mm X 115 mm.

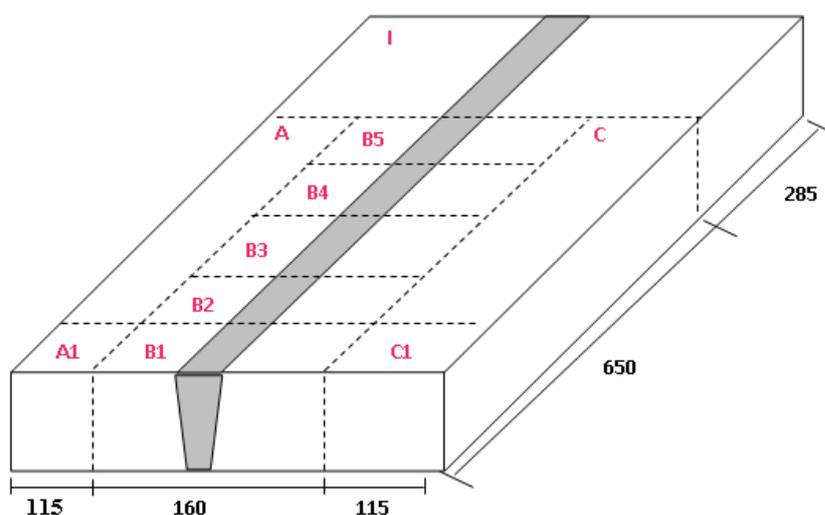


Figura 19 – Plano de corte da amostra como recebida.

As fatias foram utilizadas para realização de diferentes análises, como: macrografia, teste de dureza, microdureza e nanodureza, análises da micrografia e composição química, Raio-X e preparação de corpos de prova para os ensaios de tração. Para caracterização microestrutural, foram retidas de uma das placas duas amostras, uma próxima ao topo de

3.1.2 – Composição Química

A análise da composição química do metal de base (MB) e do metal de solda (MS) foi realizada no Laboratório da empresa Tecmetal Consultoria em Materiais LTDA através da técnica de Espectrometria por emissão óptica, no equipamento SPECTROMAX. Para presente análise, a amostra foi lixada com lixas cuja granulometria variou de 100 até 1200, seguida de polimento com pasta de diamante de 6, 3 e 1µm.

A tabela 5 apresenta os valores da composição presente no metal de base e no metal de solda, assim como a composição estabelecida pelo código ASME 2098 para os aços 2,25Cr-1Mo-0,25V [38].

Tabela 5 – Composição química do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Elementos	ASME 2098	Metal de Solda	Metal de Base
C	0,11- 0,15	0,09	0,135
Si	0,10 máx	0,10	0,08
Mn	0,30 - 0,60	1,16	0,50
P	0,015 máx	0,0057	0,0062
S	0,010máx	0,0072	0,005
Cr	2,00 - 2,50	2,92	2,70
Ni	0,25 máx	0,05	0,12
Mo	0,90 - 1,10	1,07	1,10
V	0,25 - 0,35	0,237	0,264
Cu	0,20 máx	0,067	0,141
Ti	0,03 máx	0,0034	0,0036
Nb	0,07 máx	0,007	0,014
Ca	0,015 máx	0,0003	0,0014
B	0,002máx	<0,0005	< 0,0005

3.2 – Análise Metalográfica

3.2.1- Macrografia

Para análise macrográfica, a amostra foi previamente lixada, com uma sequencia de lixas variando de 100 a 1200, seguido de ataque químico com Nital 10%. Este preparo teve a finalidade de revelar a superfície do material, para uma melhor análise da junta soldada. Este ensaio foi realizada na empresa Nuclebrás Equipamentos Pesados – NUCLEP.

3.2.2 – Microscopia Óptica

Com o intuito de uma primeira análise da microestrutura do material, foi realizada a microscopia óptica, utilizando o equipamento OLYMPUS – GX 71 no laboratório da COPPE-UFRJ. Para tal análise, as amostras foram preparadas seguindo os procedimentos de lixamento, com lixas d'água variando de 100 a 1200, polimento utilizando pasta de diamante de 6, 3 e 1 μm e por fim, ataque com Nital 2% por um minuto.

3.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para uma melhor análise da microestrutura do material, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6460 do laboratório de microscopia eletrônica do PEMM/COPPE – UFRJ. Foi utilizado o detector de elétrons retro-espalhados com tensão de operação de 15 a 20 KV. A preparação das amostras seguiu os mesmos procedimentos citados para análise por microscopia óptica.

3.3 – Difração de Raio-X

Com a finalidade de determinar se a estrutura martensítica está presente no material, foi efetuado o ensaio de Difração de Raio-X (DRX), utilizando o equipamento Difractômetro de Raio-X – Bruker pertencente ao Laboratório de Difração de Raio-X (LDRX), LNDC, COPPE/UFRJ. Juntamente com a varredura de raio-x, foi realizada uma quantificação pelo método de Rietveld, com a finalidade de determinar a porcentagem de martensita presente na amostra. Os parâmetros utilizados na varredura de raios -x estão apresentados na tabela a seguir.

Tabela 6 – Parâmetros utilizados na varredura de raios - x.

Parâmetros de varredura	
Amostra:	MB
Varredura 2θ :	29° a 69°
Velocidade:	0,1 s/inc
Incremento:	0,01
Radiação Co-K α :	1,78 Å

3.4 – Ensaio de dureza

3.4.1 – Dureza

Com a finalidade de observar as variações nas propriedades mecânicas do material ao longo da junta soldada, foi realizado um teste de dureza Vickers com carga de 30 Kgf por 30 segundos, utilizando o equipamento INDENTEC 8187 5LKV A/B, pertencente ao Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC) do PEMM/COPPE – UFRJ. O perfil de dureza foi realizado a distâncias de 34, 53 e 72 mm do topo da solda, conforme mostrado na figura a seguir.

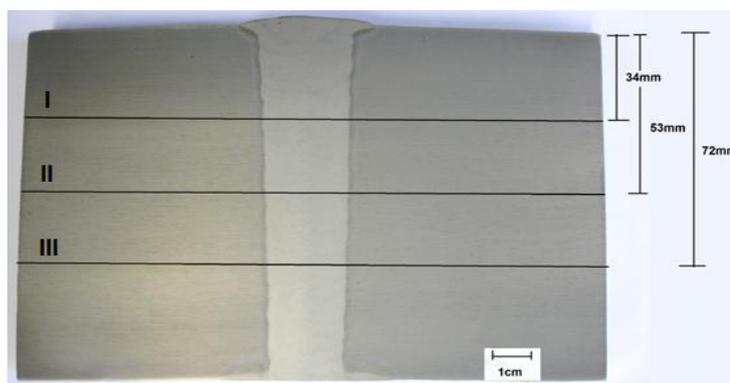


Figura 22 – Esquema da posição das medidas de dureza ao longo da junta soldada do material.

3.4.2 – Microdureza

Também com o intuito de analisar variações na propriedade da junta soldada, além de determinar o tamanho da zona termicamente afetada, foi realizado o ensaio de microdureza com carga aplicada de 1 Kgf durante 15 segundos. Para tal, foi utilizado o equipamento INDENTEC Zwick/ Roell modelo ZHUM, pertencente ao Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC) do PEMM/COPPE – UFRJ.

3.4.3 – Nanodureza

Com objetivo de investigar a presença de martensita no material de base, foi realizado o ensaio de nanodureza utilizando o equipamento NANOINDENTER G-200 (Agilent/USA) pertencente ao Laboratório Superfície de Filmes Finos do PEMM/COPPE – UFRJ. Para esta análise foi utilizado uma amostra do metal de base, onde foram feitas 60 indentações tanto nas regiões claras como nas escuras separadamente, usando ponta de geometria Berkovich (diamante) e 7 diferentes carregamentos (3,9; 7,8; 15,6; 31,0; 62,5;

125,0 e 250mN). Para cada carga foram obtidos 60 valores, dos quais foi obtido uma média. Os valores obtidos para as cargas de 125 e 250mN foram descartados, pois observações realizadas através do próprio equipamento, revelaram que a indentação promovida pelas cargas maiores atingia ambas as regiões.

3.5 – Técnicas experimentais para estudar a interação hidrogênio - propriedades mecânicas.

3.5.1 - Tração Uniaxial

Ensaio de tração uniaxial foram realizados em amostras como recebidas e após ensaios de hidrogenação em diferentes condições, com a finalidade de observar o efeito produzido pelo hidrogênio nas propriedades mecânicas da junta soldada, como a tensão limite de escoamento, a tensão máxima, a deformação e a tensão de ruptura. Os testes foram feitos a temperatura ambiente e com taxa de deformação de 0,5 mm/min, no equipamento EMIC pertencente ao Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC) do PEMM/COPPE – UFRJ. Foi realizado um ensaio para cada condição de hidrogenação e após os ensaios, as superfícies de fratura foram observadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

3.5.2 – Hidrogenação em autoclave

Para analisar a degradação pelo hidrogênio em temperaturas maiores do que a ambiente, foi realizada a hidrogenação em autoclave a uma temperatura de 300°C, com pressão de hidrogênio de 10 bar. Para o presente teste, as amostras foram previamente lixadas, com lixas de d'água 1200 e 2500, seguido de polimento com pasta de diamante 3µm. As etapas deste ensaio consistiram no teste de vazamento por 17 horas, seguido de uma sequência de três purgas, as quais foram realizadas com o objetivo de retirar todas as impurezas existentes no porta-amostra e obter uma atmosfera de vácuo. Por fim, foi introduzido hidrogênio no porta-amostra a uma pressão de 10Bar e o mesmo foi colocado no forno a uma temperatura de 300°C por 6 dias. Após algumas horas resfriando, a amostra foi encaminhada para ensaio de tração. Foi realizado apenas um ensaio nesta condição.

3.5.3 – Hidrogenação eletrolítica

Este ensaio consiste na imersão do corpo de prova em uma solução, o eletrólito, seguido de aplicação de uma corrente catódica. Como anodo foi utilizada platina e as determinadas soluções, correntes e tempo de ensaio serão listadas na tabela a seguir. Para cada condição foi realizado somente um ensaio. O aumento da densidade de corrente assim como a utilização da solução ácida teve o intuito de aumentar a atividade de hidrogênio na superfície do material.

Antes da hidrogenação, as amostras foram preparadas com os mesmos procedimentos utilizados para a hidrogenação em autoclave. A figura 23 apresenta um desenho esquemático e a célula eletrolítica utilizada para presente teste.

Tabela 7 – Condições estabelecidas para os ensaios de hidrogenação eletrolítica.

Eletrólito	Tempo de ensaio	Densidade de corrente (J)
0,1M NaOH	4 dias	6 mA/cm ²
0,5M H ₂ SO ₄	4 dias	20 mA/cm ²
0,1M NaOH	7 dias	20 mA/cm ²

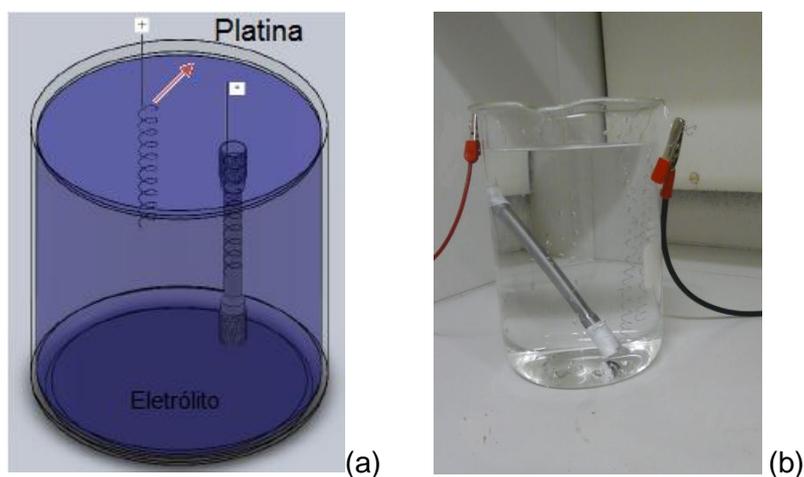


Figura 23 – (a) Desenho esquemático de uma célula eletrolítica; (b) célula utilizada no presente trabalho.

3.5.4 – Hidrogenação sob tensão

Este ensaio consiste na aplicação de uma tensão constante durante a hidrogenação do corpo de prova, produzindo uma deformação plástica constante durante todo o tempo de ensaio. Para isto, foi fabricada uma célula de vidro com tampas de teflon, dentro da qual foram colocados o corpo de prova, devidamente preparado conforme descrito acima, o anodo de platina e as garras que possuem a função de conectar o corpo de prova à máquina de tração. Depois de fixada a célula à máquina de tração, foi introduzida a solução 0,1M de NaOH e aplicada uma densidade de corrente de 20 mA/cm², assim como uma força constante, equivalente a 50% da tensão limite de escoamento do material. A figura a seguir ilustra o teste realizado no equipamento EMIC do Laboratório de Propriedades Mecânicas do PEMM/COPPE – UFRJ.

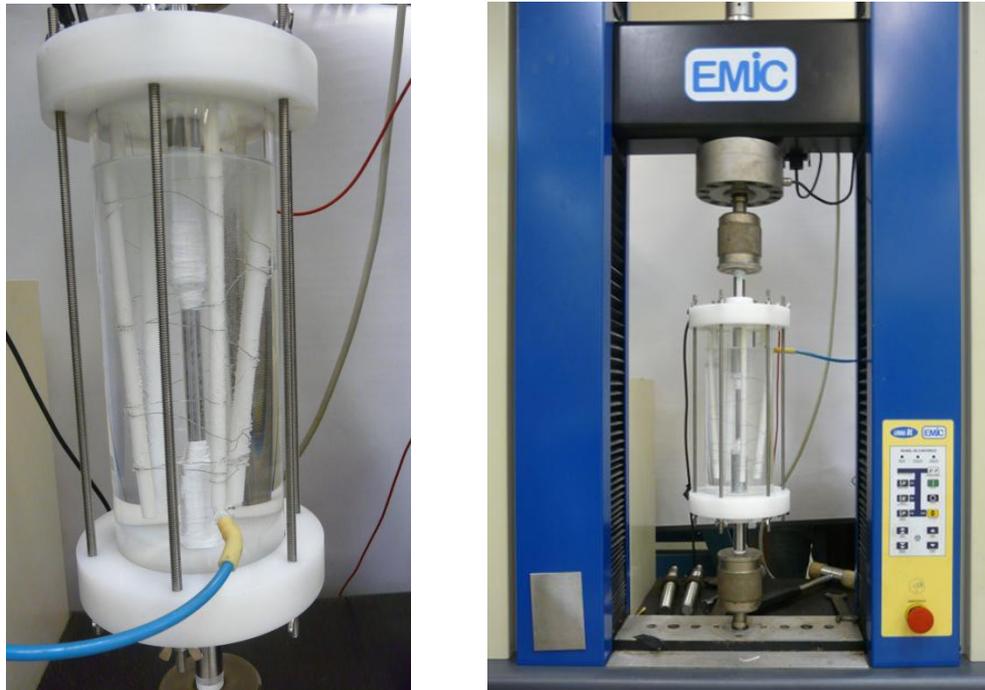


Figura 24 – Ensaio de hidrogenação sob tensão realizado no equipamento EMIC.

O teste deve duração de seis dias. Passados esses dias, o ensaio foi interrompido e foi realizado um teste de tração uniaxial, com o objetivo de averiguar os danos causados pelo hidrogênio, durante o constante tracionamento, nas propriedades mecânicas. Por fim, foi realizada a fractografia do corpo de prova para observação e análise da superfície de fratura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Análise Metalográfica

Macrografia

Através da macrografia da junta soldada, figura 25, pode-se observar claramente as regiões de metal base, a fina região da ZTA e a região do metal de solda, com seus múltiplos passes. Também é possível visualizar que não existe grande diferença entre a largura do chanfro no topo e na raiz da solda.

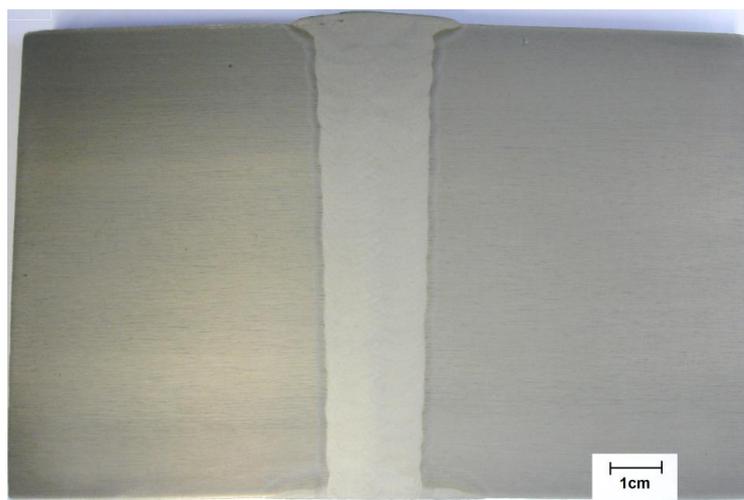


Figura 25 – Macrografia do aço 2,25Cr-1Mo- 0,25V

Microscopia Óptica

Como mencionado em materiais e método, tanto para a análise por microscopia óptica como por microscopia eletrônica de varredura, foram utilizadas 2 amostras. A amostra 1 foi extraída da região próxima ao topo da junta soldada e a amostra 3 de uma região próxima ao centro, conforme ilustrado na figura 20 (a) apresentada em materiais e métodos.

Amostra 1

Metal de Solda (MS): A figura 26 (a) representa a microestrutura do MS, onde observa-se uma microestrutura bainítica com a presença de carbeto distribuídos por toda matriz.

Zona Termicamente Afetada (ZTA): A figura 26 (b) mostra a microestrutura da ZTA. Observa-se uma microestrutura bainítica com alta densidade de carbeto finamente dispersos por toda matriz. A ZTA apresenta granulometria mais fina em comparação com o MS e o MB.

Metal de Base (MB): A figura 26 (c) demonstra a micrografia referente ao MB. Analisando-a, observa-se a presença da bainita, região escura, e da martensita, região clara. A microestrutura mostra uma granulometria fina, em forma de ripas e carbets finamente dispersos por toda a matriz. Esta análise está de acordo com o obtido por BHADESHIA [39], figura 28.

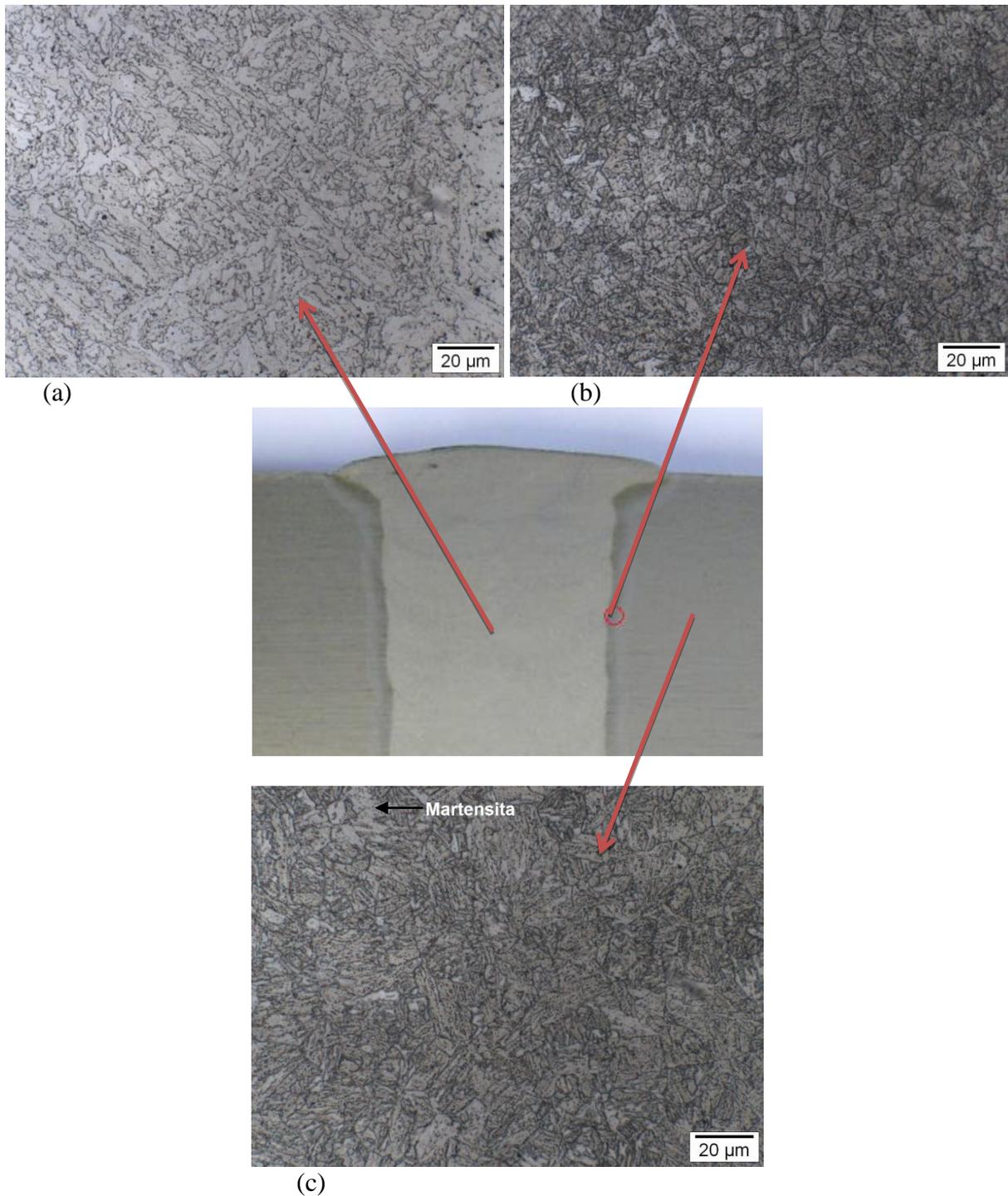


Figura 26 – Microestruturas referentes à amostra 1. (a) metal de solda (MS), (b) Zona termicamente afetada (ZTA) e (c) metal de base (MB). Aumentos de 1000X.

Amostra 3

Metal de Base: A microestrutura observada na figura 27 (a) representa a região do MB. Comparando essa microestrutura com a obtida na amostra 1, observa-se uma microestrutura também bainítica com a presença de martensita, porém com granulometria menos refinada.

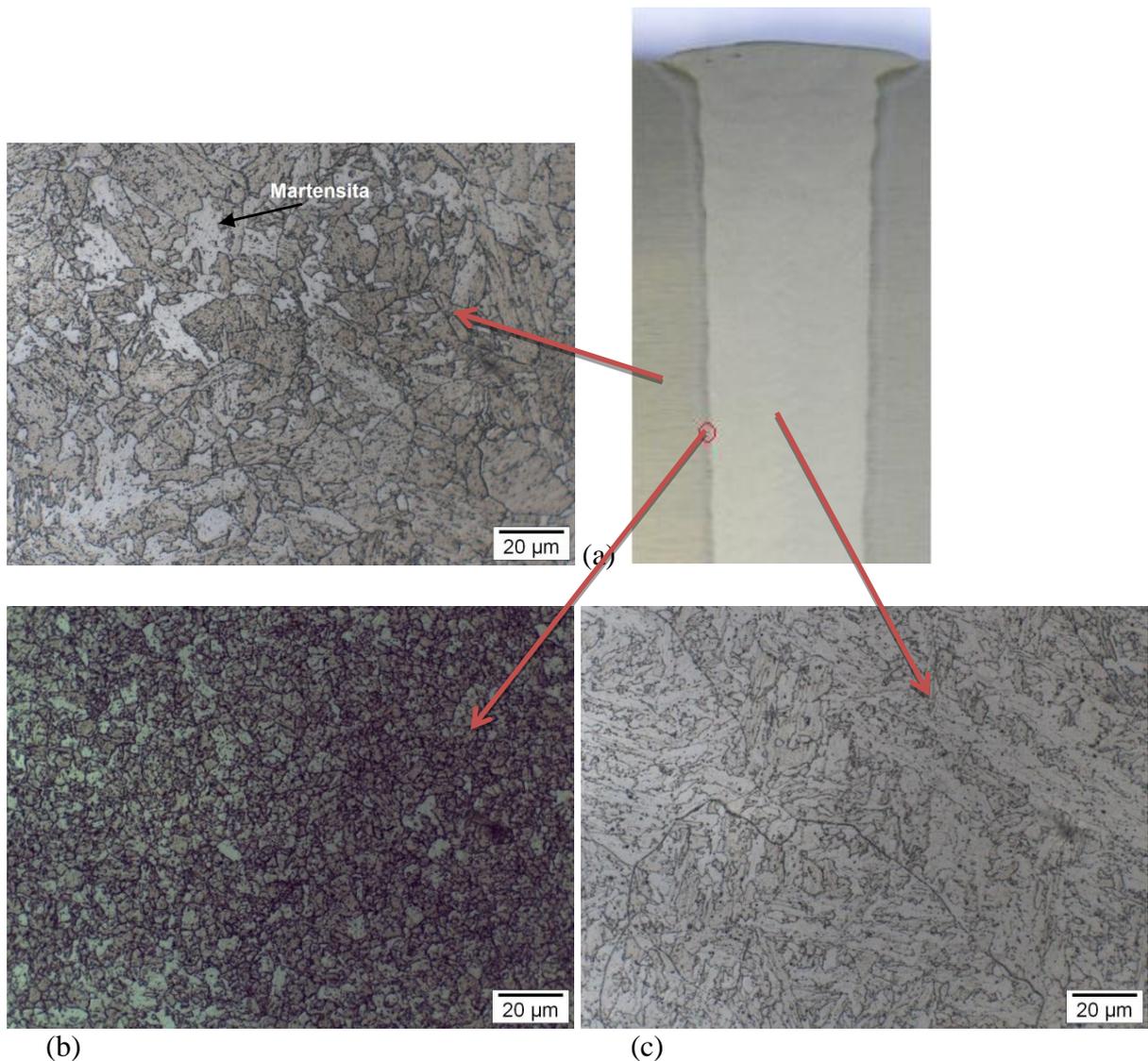


Figura 27 – Microestruturas referentes à amostra 3. (a) metal de base (MB), (b) zona termicamente afetada (ZTA) e (c) metal de solda (MS).

Zona Termicamente Afetada: A ZTA é apresentada na figura 27 (b), onde observa-se a presença de uma microestrutura bainítica com grãos finos e homogêneos, além de grande quantidade de carbeto dispersos. Não foi observada uma significativa diferença entre esta micrografia e a obtida na amostra 1.

Metal de Solda: A figura 27 (c) representa a microestrutura do MS. Analisando-a, observa-se a presença de bainita, formada no interior de grãos com granulometria grosseira, com carbeto finamente distribuídos na matriz e nos contornos. Observa-se que uma maior quantidade destes precipitados são encontrados nos contornos dos grandes grãos da amostra 3 em comparação com a amostra 1, deixando-os mais definidos.

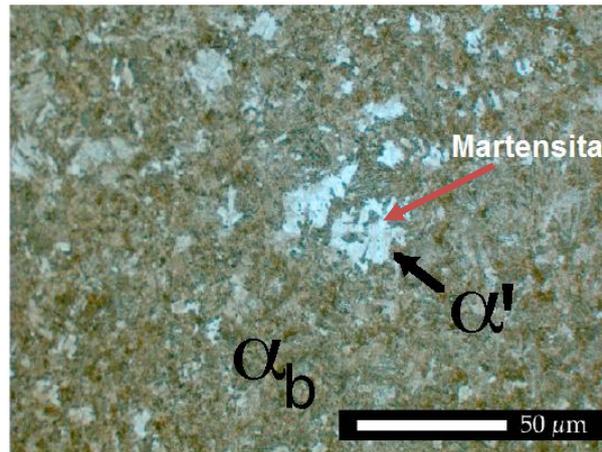


Figura 28 – Microestrutura bainítica e martensítica obtida por BHADESHIA [39]. Aumento de 500X.

A figura 29 ilustra as diferentes regiões na junta soldada. Nesta figura observa-se claramente a linha de fusão, podendo ser definido o comprimento aproximado da zona termicamente afetada (ZTA), cujo valor é de aproximadamente 2mm. Além disso, pode ser observada a presença de linhas com elevada quantidade de carbeto alinhados.

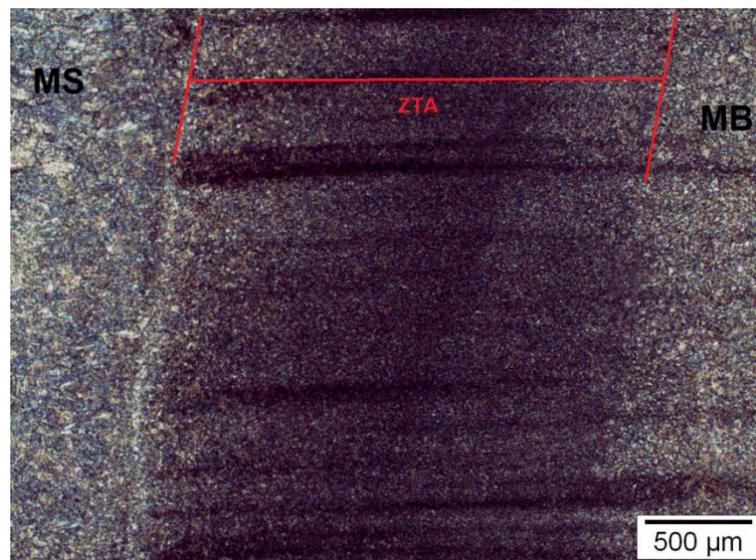


Figura 29 – Microestrutura ilustrando as três regiões da junta soldada. Aumento de 50X.

Durante a análise das microestruturas, pôde ser verificada a existência de regiões com alta densidade de carbeto alinhados, tanto da ZTA, como visto na figura acima, como no metal de base (MB), observado na figura 30 (a) e (b). Essas regiões são encontradas ao longo de toda a espessura do material.

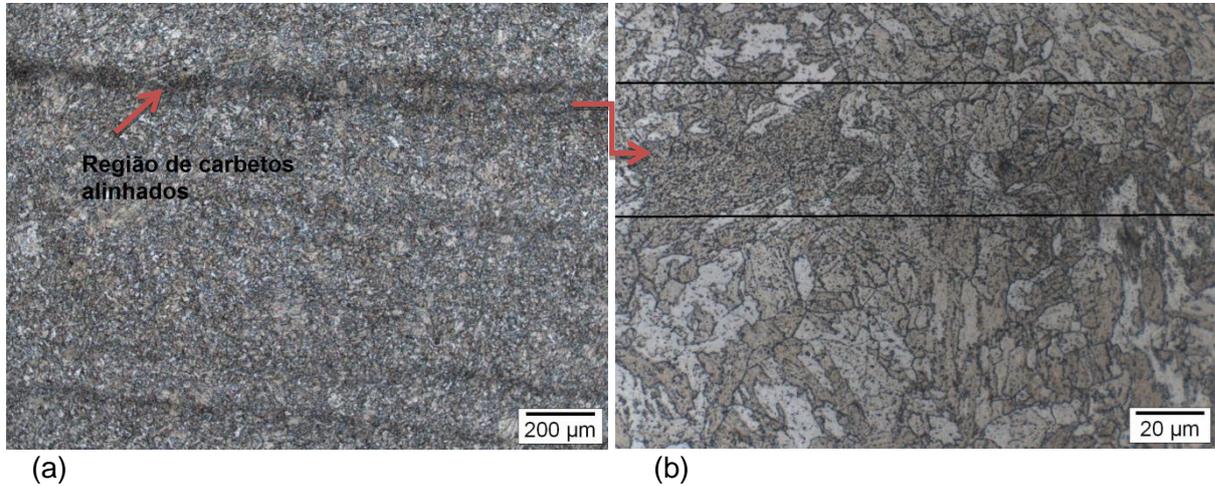


Figura 30 – Microestrutura do metal base. Aumentos: (a) 100X e (b) 1000X

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Metal de Solda – As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra 1, figura 31, e para a amostra 2, figura 32, mostram uma microestrutura bainítica com carbeto finamente dispersos por toda a matriz. Como se pode observar, não há uma diferença significativa entre as microestruturas obtidas nas duas amostras.

Amostra 1

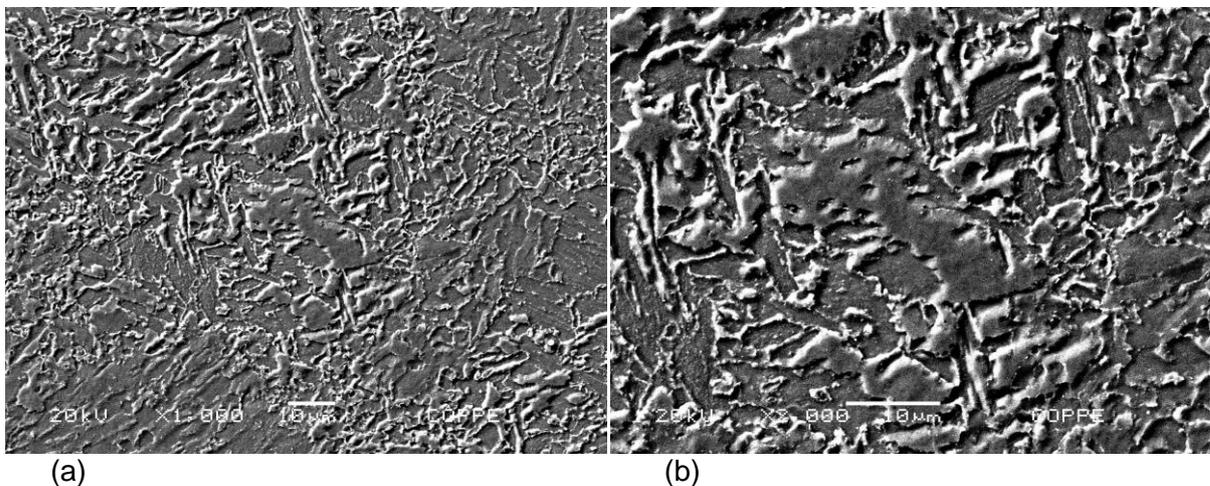


Figura 31 – Micrografias referentes ao MS da amostra 1. Aumentos: (a) 1000X e (b) 2000X.

Amostra 3

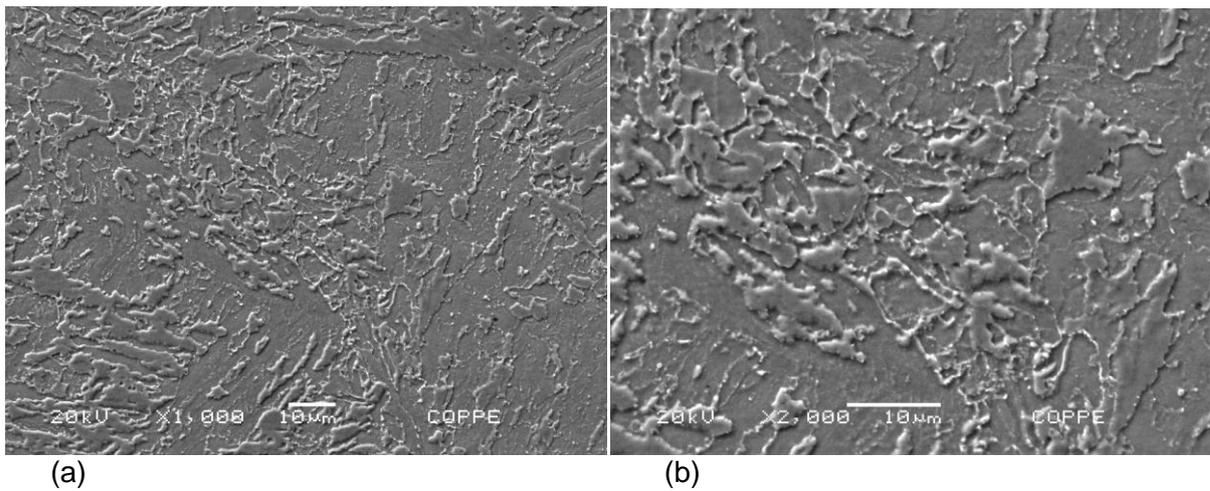


Figura 32 – Micrografias referentes ao metal de solda da amostra 2. (a) 1000X e (b) 2000X.

Metal de Base – As figuras 33 e 34 mostram as micrografias obtidas da amostra 1 e da amostra 3, respectivamente. Em ambas as micrografias, é observado uma microestrutura bainítica com a presença de martensita, além de grande quantidade de carbeto dispersos pela matriz. Comparando as duas imagens, observa-se uma diferença na morfologia da bainita. Na microestrutura obtida na amostra 1, a bainita encontra-se mais refinada, na forma de ripas, característica da bainita superior. Já na microestrutura obtida na amostra 3, observa-se uma bainita granular, menos refinada.

Amostra 1

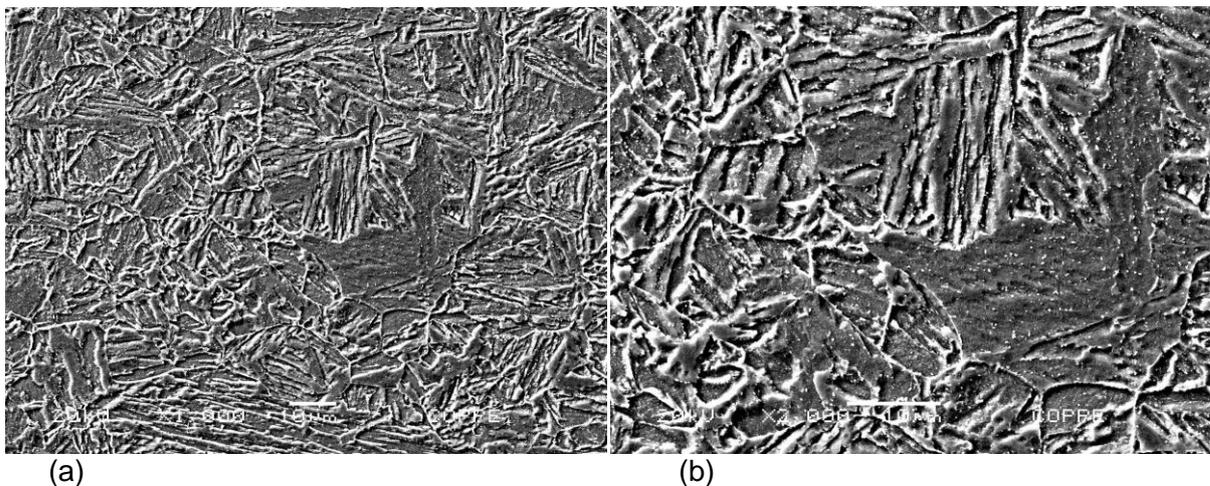


Figura 33 – Micrografias referentes ao metal de base da amostra 1. Aumentos de (a) 1000x e (b) 2000X.

Amostra 3

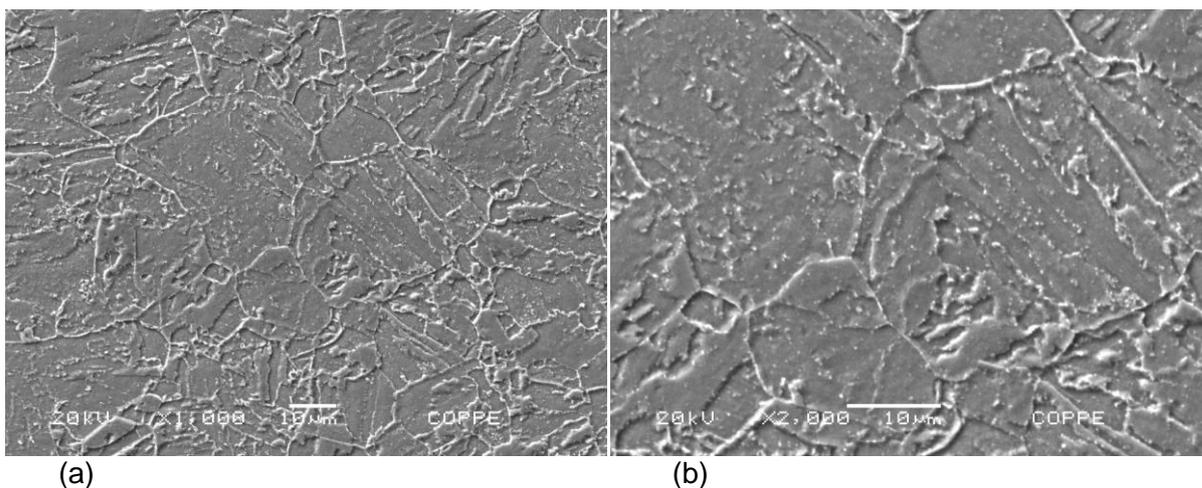


Figura 34 – Micrografias referentes ao metal de base da amostra 3. Aumentos de (a) 1000X e (b) 2000X.

Zona Termicamente Afetada – As micrografias da ZTA da amostra 1 e 3 podem ser observadas nas figuras 35 e 36, respectivamente. Nelas observa-se uma microestrutura bainítica com grãos muito finos e elevada densidade de carbeto dispersos ao longo da matriz. Não existe uma significativa diferença entre as microestruturas.

Amostra 1

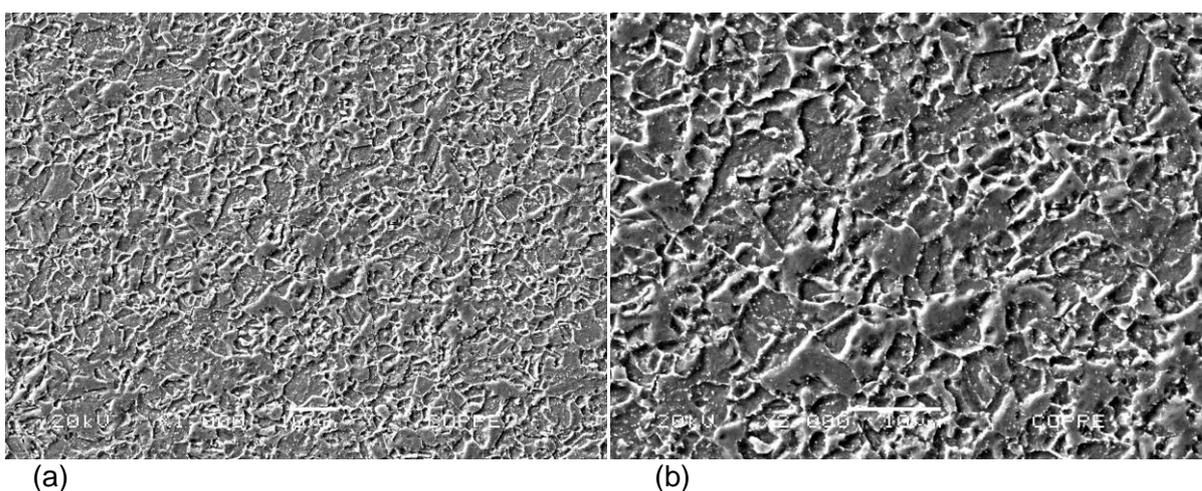


Figura 35 – Micrografias referentes à ZTA da amostra 1. Aumentos de (a) 1000X e (b) 2000X.

Amostra 3

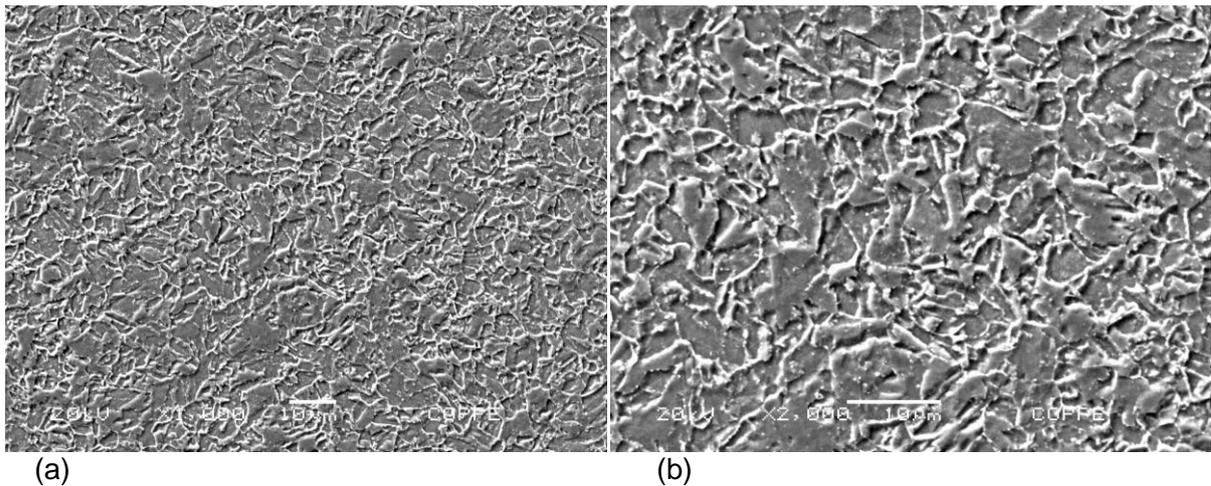


Figura 36 – Micrografias referentes à ZTA da amostra 3. Aumentos de (a) 1000X e (b) 2000X.

4.2 – Difração de Raio-X

A figura 37 mostra o resultado obtido no ensaio de DRX. Observa-se a presença dos picos referentes à martensita e a austenita. A análise quantitativa realizada através do método de Rietveld determinou uma quantidade de aproximadamente 7% de martensita, 15% de austenita e 77% de ferrita. O método de Rietveld é um refinamento de estrutura cristalina utilizando dados da difração de raio-x e a análise quantitativa leva em consideração a concentração em massa das fases presentes.

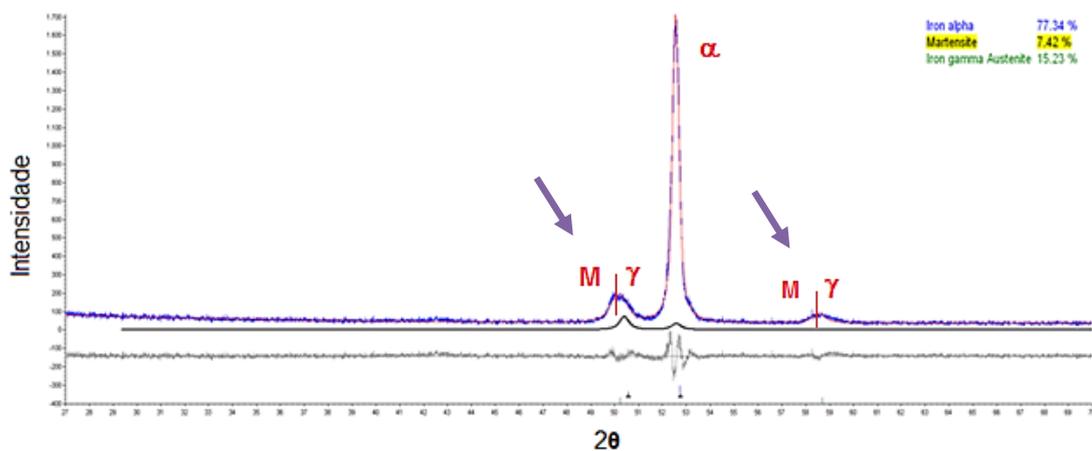


Figura 37 – Difratoograma do material de base obtido pelo ensaio de DRX.

4.3 - Análise da dureza

Dureza Vickers – O perfil de dureza foi realizado a 34 mm do topo da solda (linha I), a 53mm (linha II), e a 72 mm (linha III), conforme ilustrado na figura 22, apresentada em materiais e métodos. Os valores obtidos estão apresentados na tabela a seguir.

Tabela 8 – Valores de dureza Vickers da junta soldada do aço 2.25Cr -1Mo 0.25V.

	Dureza Vickers	
I - Próximo ao topo	II - Meio	III - Próximo à raiz
MS – 211,1	MS – 217,3	MS – 207,3
MS – 207,5	MS – 218,3	MS – 215,6
MS – 191,5	MS – 210,6	MS – 213,0
ZTA – 218,9	ZTA – 235,1	ZTA – 228,5
ZTA – 190,2	ZTA -195,0	ZTA - 218,9
MB – 206,0	MB – 197,8	MB – 205,0
MB – 207,0	MB – 195,4	MB – 202,6
MB – 213,8	MB -190,2	MB – 213,8
MB – 207,5	MB -187,6	MB – 214,0
MB – 194,5	MB – 209,8	MB – 210,4

Analisando os resultados da tabela 8, observa-se que os valores de dureza encontrados para o metal de solda são bastante similares aos obtidos no metal de base, tanto na região I como na III. Já os obtidos no meio da amostra (região II), mostram um menor valor de dureza no metal de base em comparação com o metal de solda. Na ZTA das três regiões, a zona mais próxima do metal de solda, possivelmente a região de grãos grosseiros, apresenta valores maiores do que os mais próximos do metal de base. Comparando as três regiões, observa-se que a região central da amostra, região II, apresenta os menores valores de dureza no metal de base e os maiores no metal de solda.

Microdureza Vickers –. O perfil de microdureza Vickers foi realizado somente na região central da amostra, região esta equivalente à região II da análise de dureza. Analisando os resultados obtidos, observa-se que os valores de dureza do MS oscilam bastante, sendo menores, próximo à linha de fusão. A ZTA apresenta os maiores valores de dureza encontrados nesta região. É interessante ressaltar que os valores de dureza obtidos para o metal de base são maiores do que os do metal de solda, sendo contraditório com os valores obtidos no ensaio de dureza em uma região próxima. Isto mostra a elevada heterogeneidade encontrada no material. Observando o gráfico da figura 38, percebe-se que

a partir de 2 mm, os valores de dureza permanecem praticamente constantes. Isto indica que o tamanho da ZTA é de aproximadamente 2 mm.

Tabela 9 – Valores da microdureza Vickers do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V

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

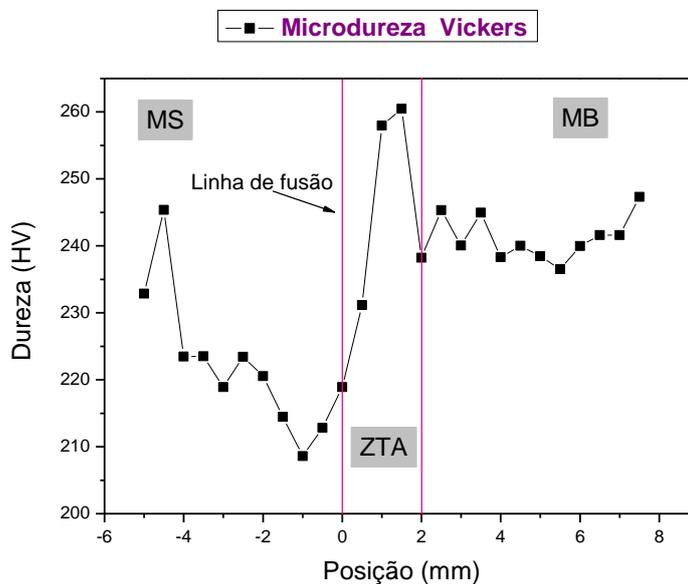


Figura 38 – Gráfico referente ao teste de microdureza Vickers.

Nanodureza – Os resultados obtidos mostram que a região clara apresenta maiores valores de dureza do que a região escura. Esta representa a bainita e devido aos valores de dureza obtidos na região clara serem maiores, conclui-se que a região clara é composta por martensita.

Tabela 10 – Resultados da média dos valores de dureza obtidos na região escura, para as respectivas cargas aplicadas.

Região escura		
Carga (mN)	Nanodureza	Desvio padrão
3,6	2,21236	0,77180
7,8	2,29859	0,73981
15,6	2,33203	0,65814
31,0	2,36437	0,58907
62,5	2,43981	0,53963

Tabela 11 – Resultados da média dos valores de dureza obtidos na região clara, para as respectivas cargas aplicadas.

Região clara		
Tensão (mN)	Nanodureza	Desvio padrão
3.6	2.7227	0.69466
7.8	2.72913	0.61399
15.6	2.68101	0.52333
31	2.67531	0.50381
62.5	2.67391	0.44255

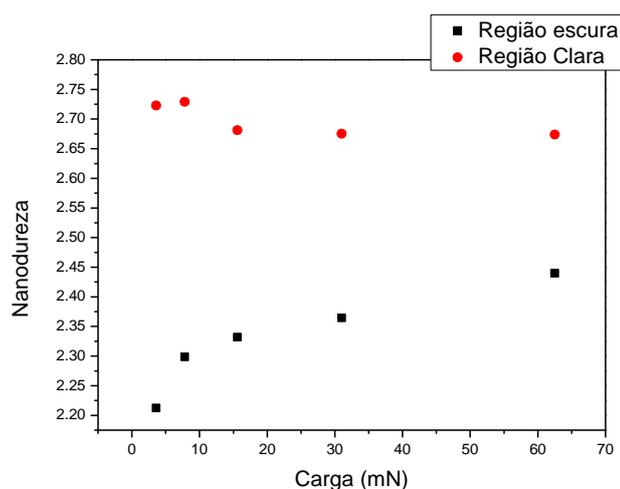


Figura 39 – Gráfico referente à nanodureza em relação à carga aplicada para regiões claras e escuras observadas no metal de base.

4.4 – Propriedades mecânicas do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Hidrogenação em moderada temperatura seguida de teste de tração

As curvas de tensão–deformação de engenharia do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição como recebido e hidrogenado por 138 horas em autoclave, a temperatura de 300°C e pressão parcial de hidrogênio de 10 bar, são apresentadas na figura a seguir. Pode-se observar que ocorreu um aumento da tensão limite de escoamento e da tensão máxima e uma redução da ductilidade no material hidrogenado em autoclave. Com isso, conclui-se que ocorreu um aumento na resistência do material com perda de ductilidade, porém essa perda de ductilidade não foi acentuada, aproximadamente 5%, pois a quantidade de hidrogênio introduzida no material através dessa técnica é baixa, sendo necessários maiores tempos de hidrogenação e/ou uma maior temperatura para proporcionar uma significativa perda da ductilidade. A figura 41 mostra as curvas tensão-deformação obtida por PILLOT *et al.* [31], as quais mostram o aumento da perda da ductilidade com o aumento da temperatura de ensaio, assim como, com o aumento da pressão parcial de hidrogênio.

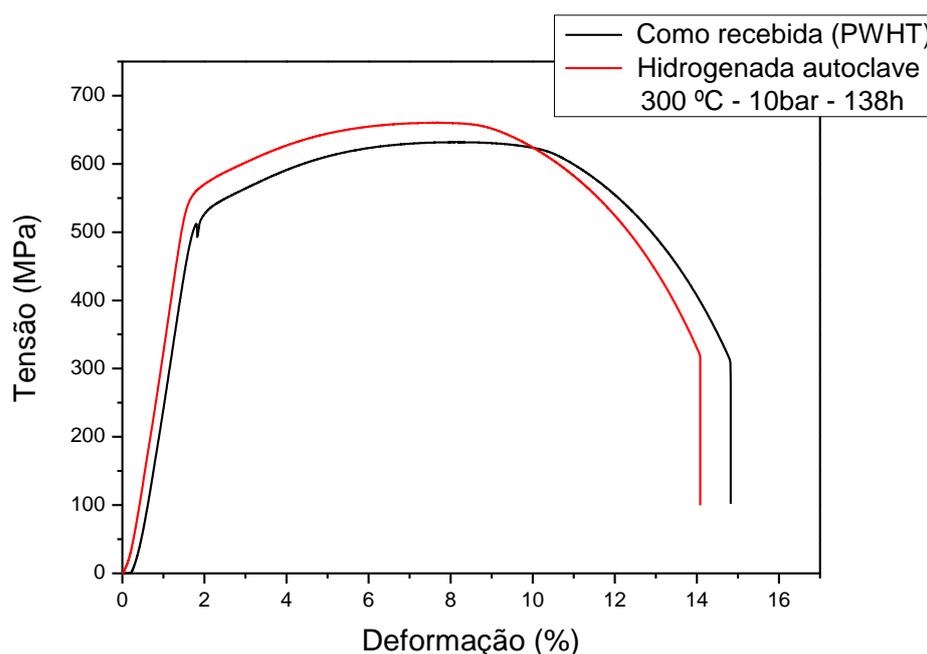


Figura 40 – Curva tensão-deformação de engenharia para a amostra como recebida e hidrogenada em autoclave.

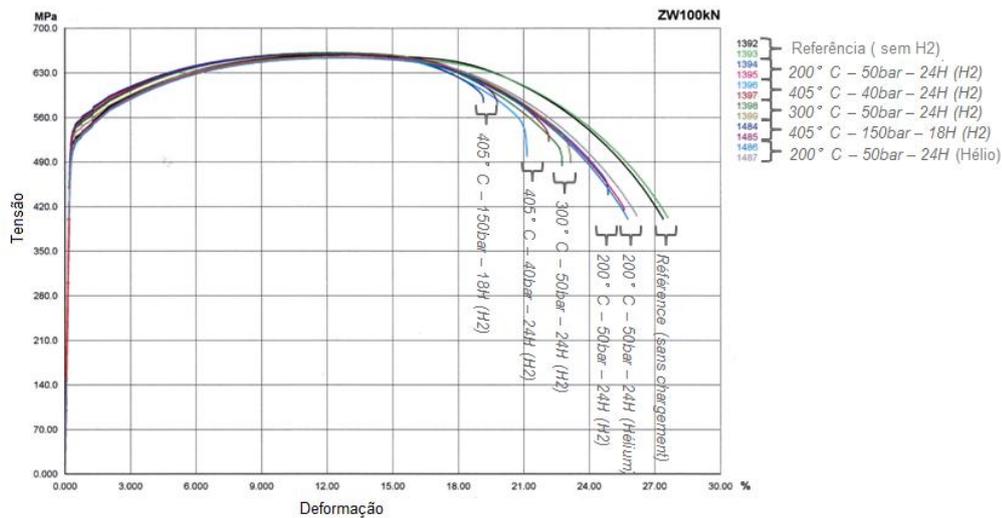


Figura 41 – Curvas tensão-deformação de engenharia para distintas condições de hidrogenação em moderadas temperaturas obtidas por PILLOT *et al.* [31]

Neste tipo de ensaio, a moderadas temperaturas, a degradação causada pelo hidrogênio é devido ao ataque pelo hidrogênio que consiste na reação do carbono com o hidrogênio formando metano (CH₄). A formação do metano pode ocorrer fora do aço, promovendo a descarburização da matriz e dissolução de carbeto menos estáveis ou esta formação pode correr dentro do aço, provocando além da dissolução dos carbeto, um aumento da pressão dentro do material.

Hidrogenação em temperatura ambiente seguido de teste de tração

O cálculo para o tempo de hidrogenação foi realizado através da equação 7, a qual relaciona o tempo de hidrogenação com o coeficiente de difusão do material. A princípio, foi utilizado para o cálculo, o coeficiente de difusão encontrado por LEMUS [40] para o aço Cr-Mo-V com microestrutura bainítica. Durante os ensaios, foi observado que o tempo de hidrogenação calculado não produzia um significativo efeito sobre a ductilidade do material. Concomitantemente, estudos realizados por FILHO [41], mostraram uma relevante diminuição do coeficiente de difusão para o material estudado neste presente trabalho, o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V. Sendo assim, novos cálculos para o tempo de ensaio foram realizados, sendo obtidos maiores tempos de hidrogenação. A tabela a seguir exibe os valores dos coeficientes de difusão com seus respectivos tempos de hidrogenação.

$$t = \frac{L^2}{2 D_{\text{eff}}} \quad (7)$$

Tabela 12 – Valores do coeficiente de difusão efetivo e do tempo de hidrogenação dos corpos de prova.

Coeficiente de difusão (D_{app})	Tempo de hidrogenação
$1,3 \times 10^{-11}$	4 dias
$5,1 \times 10^{-12}$	7 dias

A figura 42 mostra as curvas tensão-deformação de engenharia para corpos de prova como recebido e hidrogenados por carregamento catódico, utilizando um eletrólito de 0.1M NaOH com variações na densidade de corrente de 6 para 20 mA/cm² e no tempo de hidrogenação de 4 para 7 dias. Estes testes foram realizados com o intuito de analisar o efeito da atividade de hidrogênio na superfície do material e do tempo para difusão, na degradação das propriedades mecânicas. Quando o teste foi realizado por 4 dias e com uma baixa densidade de corrente, ocorreu um aumento da tensão limite de escoamento e da tensão máxima e uma diminuição da ductilidade de 10,8%. Isto em comparação com a amostra como recebida. Com o aumento da densidade de corrente imposta o que acarreta no aumento da atividade de hidrogênio na superfície, em conjunto com o aumento do tempo para hidrogenação deste aço, foi observada uma redução da ductilidade do material em 35%. Foi igualmente observado ligeiro aumento na tensões limite de escoamento e resistência porém, estes aumentos foram relativamente inferiores aos obtidos com o corpo de prova hidrogenado por 4 dias.

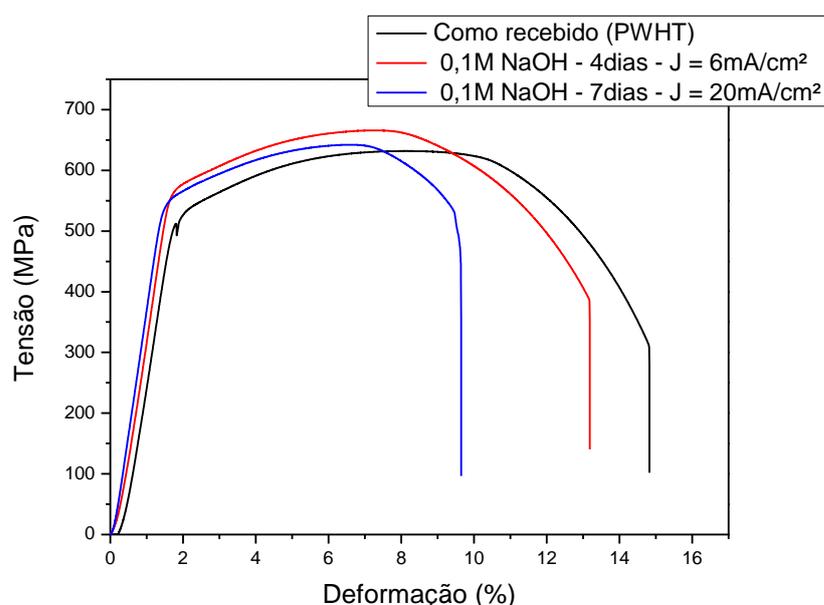


Figura 42 – Curva tensão-deformação para as amostras como recebida e hidrogenadas com NaOH em diferentes condições.

Com a finalidade de aumentar ainda mais a atividade de hidrogênio na superfície do material, foram realizados testes com amostras hidrogenadas por carregamento catódico, utilizando 0,5M de H_2SO_4 como eletrólito a uma densidade de corrente de 20 mA/cm². A figura 43 mostra uma comparação dos testes realizados com solução básica e o efetuado utilizando uma solução ácida. A solução ácida aumenta significativamente a atividade de hidrogênio na superfície do material, porém o fator tempo de hidrogenação (tempo necessário para atingir o limite de solubilidade do hidrogênio no corpo de prova) foi preponderante para promover um relevante efeito sobre a ductilidade. Observando a figura 43 verifica-se que a amostra hidrogenada com solução ácida apresentou um aumento na redução da ductilidade em comparação com a amostra hidrogenada por 4 dias em NaOH e densidade de corrente de 6 mA/cm². Este resultado é devido ao aumento da atividade de hidrogênio na superfície do corpo de prova. Em comparação com a amostra hidrogenada por 7 dias também em solução básica e densidade de corrente de 20 mA/cm², a amostra hidrogenada com solução ácida apresentou uma menor perda de ductilidade. Este comportamento pode ser explicado pelo fato do tempo efetivo de hidrogenação da amostra com solução H_2SO_4 ter sido muito baixo. O corpo de prova foi hidrogenado por 4 dias, entretanto a amostra oxidou nos 2 primeiros dias de ensaio e a presença do óxido na superfície dificulta a adsorção do hidrogênio. Outro fator a ser considerado, é o fato de existir um limite para o aumento da atividade de hidrogênio na superfície de um material. Em uma atividade de hidrogênio muito intensa, o hidrogênio pode entrar em contato com as bolas produzidas na superfície do material, aumentando o tamanho destas e diminuindo a eficiência da hidrogenação ou pode ocorrer o fenômeno de competitividade entre as moléculas, todas desejam se adsorver na superfície do material, porém uma atrapalha a outra e por fim, nenhuma se adsorve.

A título de comparação, figura 44 mostra as curvas tensão-deformação de engenharia obtidas em diferentes condições de hidrogenação por MARCHETTI *et al.* [33]. Os resultados são plausíveis com os encontrados no presente trabalho.

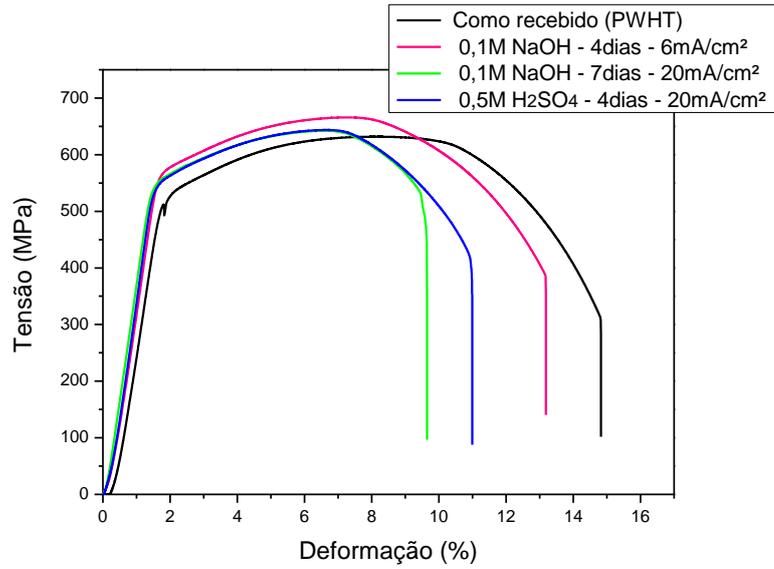


Figura 43 – Curva tensão-deformação de engenharia para amostras hidrogenadas em distintas condições.

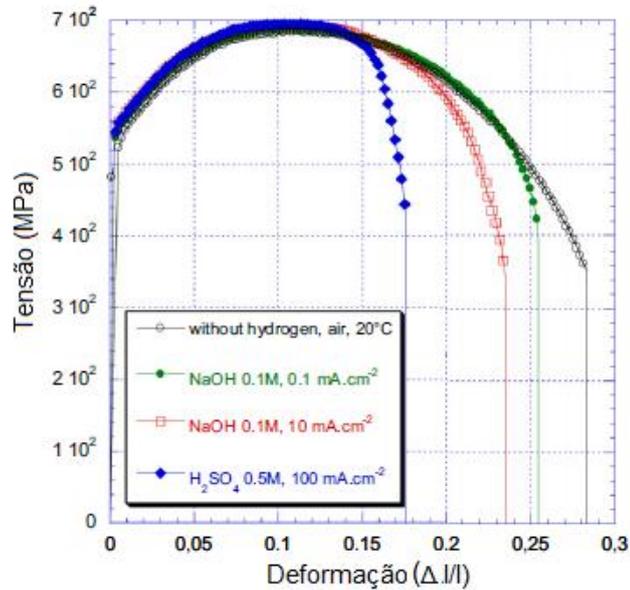


Figura 44 – Curvas tensão-deformação obtidas por MARCHETTI *et al.* [33] para diferentes condições de hidrogenação.

O fenômeno de degradação encontrado na temperatura ambiente e consequentemente nestes ensaios é a fragilização pelo hidrogênio. Neste fenômeno, o hidrogênio se difunde no material através dos sítios intersticiais da rede e/ou segrega em defeitos. O acúmulo deste elemento promove a redução das forças de ligação entre os átomos, podendo resultar na nucleação de trincas.

Hidrogenação sob tensão uniaxial seguido de ensaio de tração

Estudar a interação entre o estado mecânico e os mecanismos de difusão e aprisionamento do hidrogênio é de suma importância para entender os danos ocorridos nos materiais.

Esta análise deve como objetivo estudar os efeitos da tensão no regime elástico na degradação das propriedades mecânicas do material por meio do hidrogênio. Para isso foi realizado o ensaio de hidrogenação com um eletrólito de 0,1M de NaOH, uma densidade de corrente de 20 mA/cm² por cerca de 6 dias, durante a aplicação de uma tensão equivalente a 50% da tensão limite de escoamento do material.

Quando o aço é submetido a uma tensão no regime elástico, ele pode acomodar mais hidrogênio intersticial, devido à expansão elástica da rede cristalina, aumentando assim a solubilidade do hidrogênio no aço. Com uma maior concentração de hidrogênio no material, maior é a susceptibilidade ao fenômeno de fragilização, o que promove uma redução nas propriedades mecânicas [24].

Analisando as curvas obtidas para a amostra hidrogenada sob tensão e a amostra somente hidrogenada em condições bastante semelhante, figura 45, observa-se que os resultados obtidos não condizem com o esperado. Os valores da tensão limite de escoamento e da tensão máxima foram bastante coerentes, no entanto, o corpo de prova hidrogenado sob tensão apresentou uma menor perda da ductilidade, reduziu aproximadamente 16,9% enquanto a amostra hidrogenada sem tensão reduziu 35%.

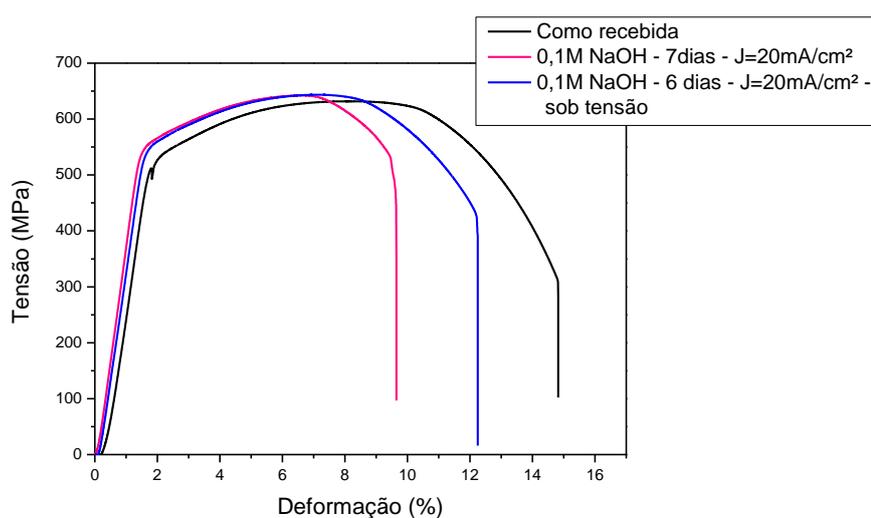


Figura 45 – Curvas tensão-deformação de engenharia de amostras hidrogenadas com e sem tensão aplicada.

Uma possível justificativa para este comportamento anômalo está no fato de durante o ensaio, o isolamento entre a célula eletrolítica e o equipamento de tração não ter sido efetivo para garantir que não houvesse perda de corrente para o equipamento. Isto pode ter provocado uma significativa diminuição da eficiência da corrente.

Outro fato a ser considerado está relacionado com a microestrutura deste aço. O corpo de prova no ensaio de hidrogenação sem tensão foi extraído da região A, conforme ilustrado na figura 20 em materiais e métodos, já o corpo de prova hidrogenado sob tensão foi extraído da região C. Essas regiões são equivalentes com as regiões 1 e 3 analisadas por microscopia óptica e de varredura. Ambas as fraturas ocorreram no metal de base e como citado anteriormente existe uma significativa diferença entre a microestrutura obtida para o metal de base nestas duas regiões. A figura 46 mostra estas microestruturas e analisando-as, observa-se a presença de uma bainita mais refinada e em forma de ripas na microestrutura referente à região 1, figura 46 (a), e uma bainita menos refina em formato mais granular na microestrutura referente à região 3, figura 46 (b).

Como o corpo de prova hidrogenado sob tensão foi retirado da região que apresenta uma microestrutura bainítica menos refinada, em forma granular, testes de hidrogenação sob tensão deveriam ter sido feitos na região que apresenta a microestrutura bainítica em ripas para uma adequada comparação, pois essa significativa variação entre as microestruturas pode acarretar em relevante diferença na difusão do hidrogênio na amostra. Maior quantidade de testes deveria ser realizada para confirmação destas suposições.

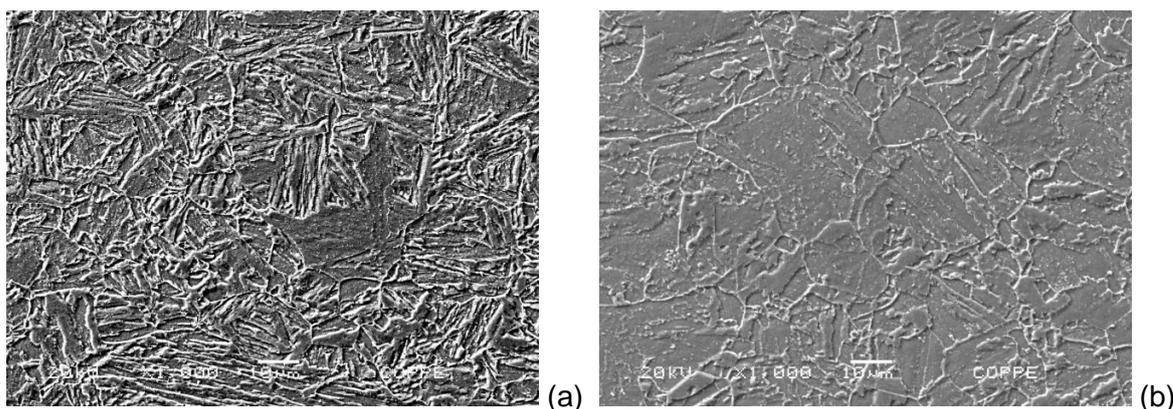


Figura 46 – Microestruturas do metal de base obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura. (a) Região 1 e (b) região 3. Aumentos de 1000X.

As propriedades mecânicas obtidas através das curvas tensão-deformação de engenharia para todas as amostras estão apresentadas na tabela 13. A tabela 14 mostra os locais onde ocorreram as fraturas durante o teste de tração uniaxial e as regiões de onde foram extraídos os corpos de prova, conforme ilustrado em materiais e métodos, figura 20.

Tabela 13 – Propriedades mecânicas do aço 2,25Cr -1Mo -0,25V obtidas através das curvas tensão-deformação de engenharia.

Amostra	σ_{LE} (MPa)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	σ_{RUP} (MPa)	ϵ (%)
Como recebido (PWHT)	525	632	311	14,8
0,1M NaOH - 4dias - 6mA/cm ²	570	666	386	13,2
0,1M NaOH - 7dias - 20mA/cm ²	551	642	454	9,6
0,5M H ₂ SO ₄ - 4dias - 20mA/cm ²	551	644	411	10,9
0,1M NaOH - 6dias - 20mA/cm ² - sob tensão	545	643	422	12,3
Autoclave- 300°C - 138h	564	660	318	14,1

Tabela 14- Localização da fratura durante o teste de tração uniaxial e região de onde foram extraídos os corpos de prova.

Amostra	Região de fratura	Região de extração do Cp
Como recebido (PWHT)	MB	C
0,1M NaOH - 4dias - 6mA/cm ²	MS	A
0,1M NaOH - 7dias - 20mA/cm ²	MB	A
0,5M H ₂ SO ₄ - 4dias - 20mA/cm ²	MB	B
0,1M NaOH - 6dias - 20mA/cm ² - sob tensão	MB	C
Autoclave- 300°C - 138h	MB	A

Como observado na tabela 12, a maioria das fraturas, durante o teste de tração uniaxial, ocorreram no metal de base. Isto mostra que o metal de base apresenta uma menor resistência, principalmente com a presença do hidrogênio, escoando significativamente mais do que o metal de solda e ZTA. A amostra hidrogenada com NaOH por 4 dias foi a única a apresentar fratura no metal de solda. Devido à elevada

heterogeneidade do material, o qual é bastante espesso, se torna difícil afirmar uma causa com precisão. Para uma adequada análise, seria necessário a realização de mais ensaios, a fim de e obter uma maior base de dados.

A tabela 15 apresenta uma comparação entre a porcentagem de redução da ductilidade do aço 2,25Cr-1Mo, obtida por COSTA [42], e a porcentagem de perda da ductilidade do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, obtida no presente trabalho, em condições de hidrogenação semelhantes. Observa-se que o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V mostrou uma menor perda de ductilidade. Este resultado e os demais obtidos neste trabalho mostram que o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V apresenta resistência aos fenômenos de fragilização pelo hidrogênio.

Tabela 15 – Comparação entre a redução de ductilidade obtida pelo aço 2,25Cr-1Mo e o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

	2,25Cr-1Mo	2,25Cr-1Mo-0,25V
Condições de hidrogenação	0,1M H ₂ SO ₄ + 2mg As ₂ O ₃ 72 h / J= 1 mA/cm ²	0,5M H ₂ SO ₄ 96 h / J= 20mA/cm ²
Redução da ductilidade	30%	26%

Análise fractográfica

A figura 47 mostra a fractografia, realizada por microscopia eletrônica de varredura, do material como recebido, apenas tratado termicamente a 705°C por 8 horas. A superfície de fratura apresenta considerável deformação, com a presença de *dimples*, características de fratura dúctil e a presença de trincas em degraus, conforme se observa na figura 47 (a). A formação dos *dimples* é iniciada em partículas de segunda fase, como precipitados e inclusões [43].

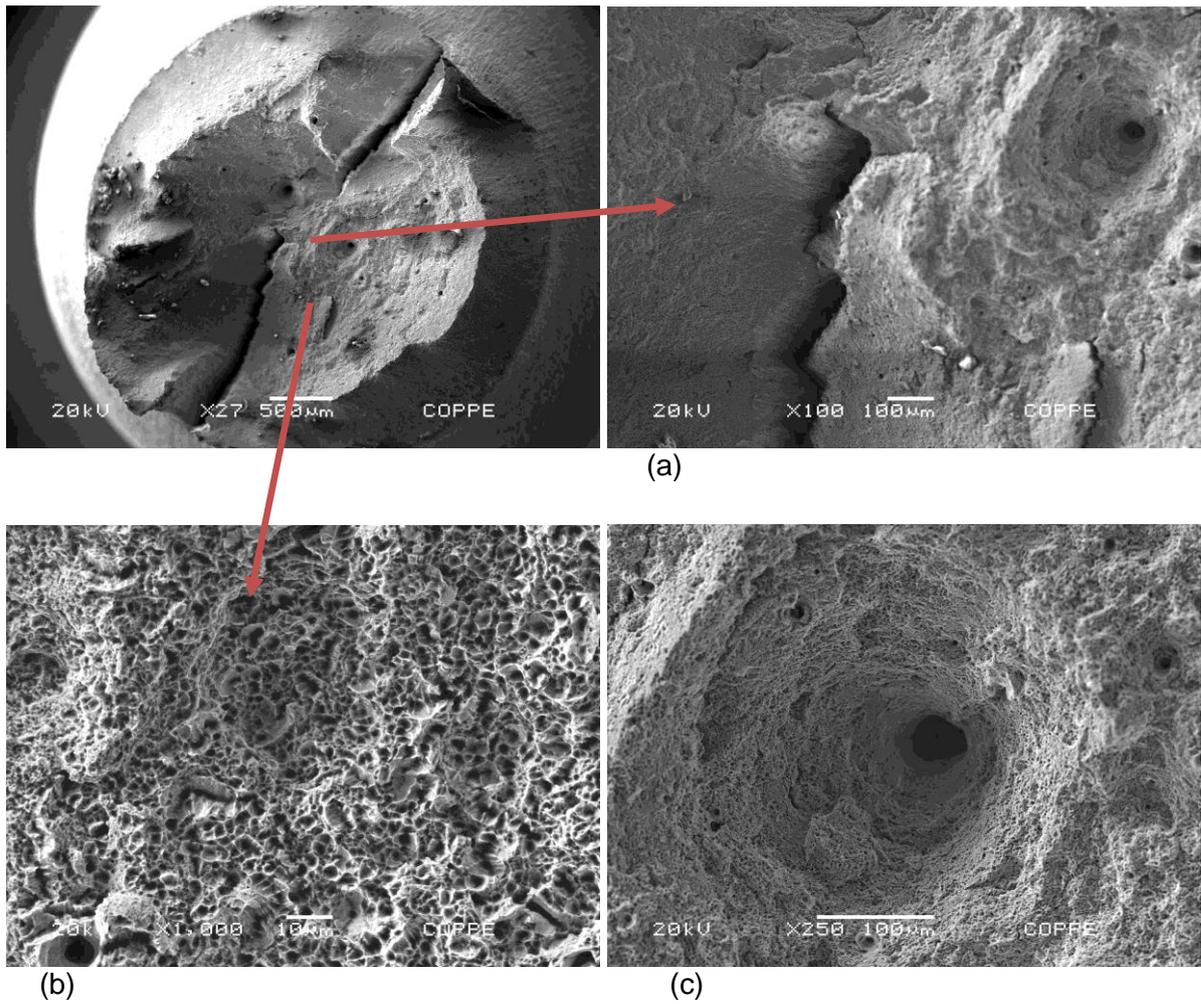


Figura 47 – Fractografia do aço 2,25Cr-1Mo- 0,25V como recebido (PWHT) fraturado em tração uniaxial.

Micrografias obtidas para o corpo de prova hidrogenado em autoclave são apresentadas na figura 48. Analisando a superfície, observam-se características de fratura dúctil principalmente no centro da amostra, com a presença de *dimples*, figura 48 (a) e características de fratura frágil principalmente nas extremidades, como observado na figura 48 (b).

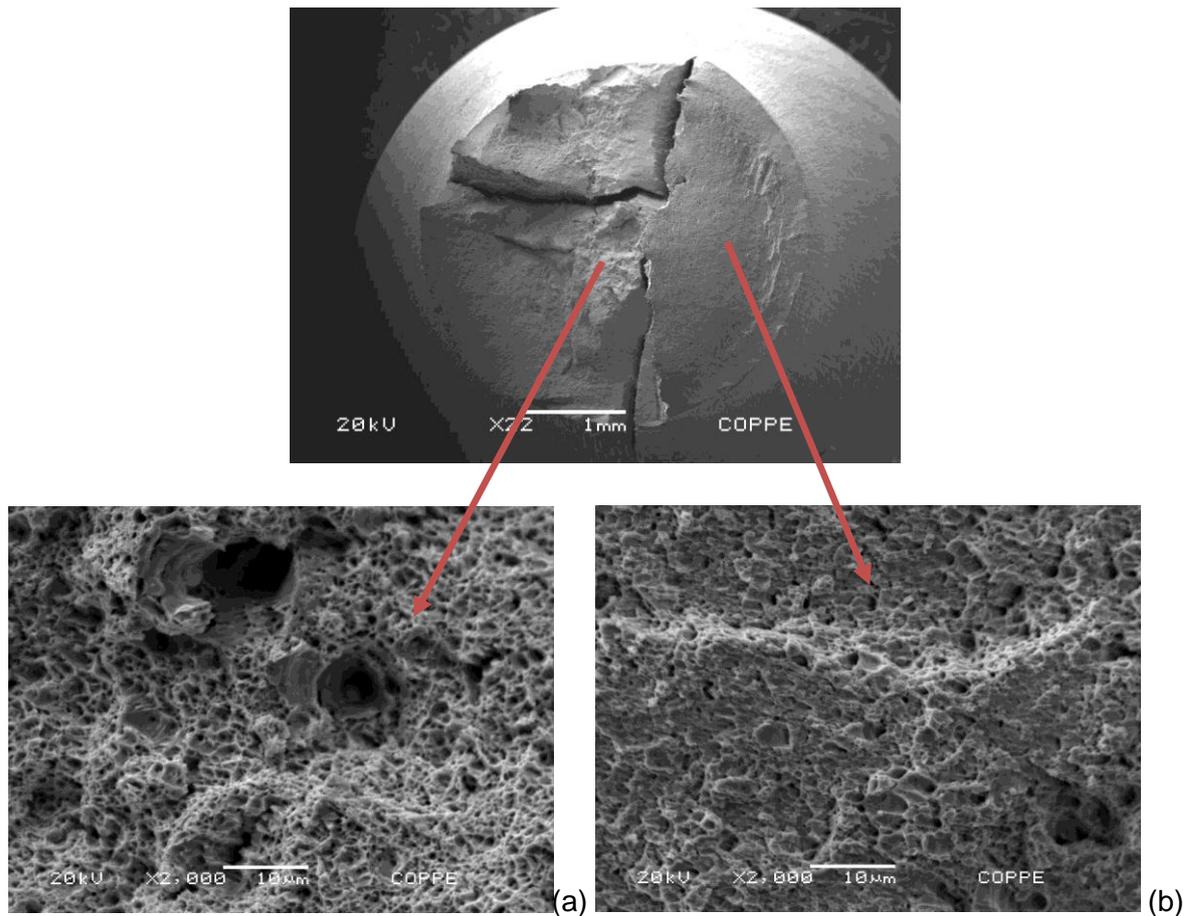


Figura 48 – Fractografia da amostra hidrogenada em autoclave, com a presença de características de fratura dúctil (a) e frágil (b).

A figura 49 mostra a fractografia da amostra hidrogenada por carregamento catódico com solução de NaOH por 4 dias, com densidade de corrente de $6\text{mA}/\text{cm}^2$. Com a análise da micrografia, observa-se que o modo da fratura foi dúctil, com a presença de *dimples* na superfície, porém com indícios de fratura frágil nas bordas da amostra. Além disso, observa-se a presença de microtrincas, as quais são formadas nas inclusões através do mecanismo de decoesão entre a matriz e as partículas de segunda fase, quando estas partículas atingem um tamanho crítico [13].

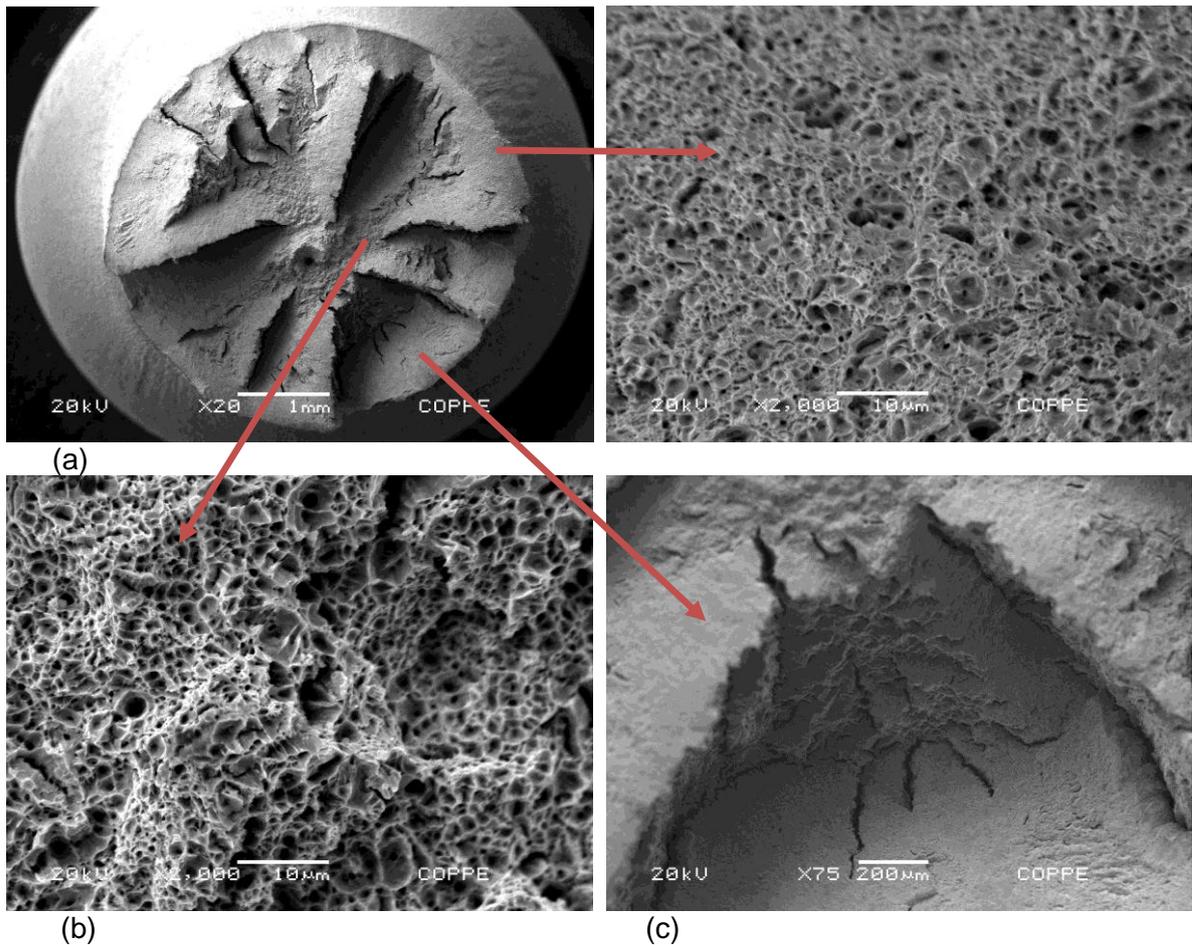


Figura 49 – Micrografias do material hidrogenado com NaOH com densidade de corrente de 6mA/cm^2 por 4 dias. (a) Índícios de fratura frágil nas bordas, (b) presença de *dimples* e (c) presença de microtrincas.

A figura 50 mostra a fractografia da amostra hidrogenada com NaOH e densidade de corrente de 20mA/cm^2 por 7 dias. Esta foi a amostra que mais fragilizou, apresentando a maior perda de ductilidade. Analisando a superfície, observa-se que o modo de fratura foi dúctil- frágil, com a presença de *dimples* e de muitas regiões ao redor de partículas de segunda fase com facetas de quase-clivagem. Estas regiões com aparência frágil ao redor das partículas de segunda fase são formadas devido ao acúmulo de hidrogênio em torno destas partículas. Conforme mostrado na figura 50 (d), estas regiões frágeis são contornadas por regiões dúcteis. Estes aspectos de preservação de fratura dúctil, com a presença de *dimples* em amostras hidrogenadas, são características da elevada resistência do aço à fragilização pelo hidrogênio [43].

A figura 51 apresenta a análise por EDS do MEV dos precipitados encontrados nesta amostra. A análise indica a presença de inclusões, óxidos e sulfetos, contendo em sua composição principalmente alumínio, cálcio e enxofre.

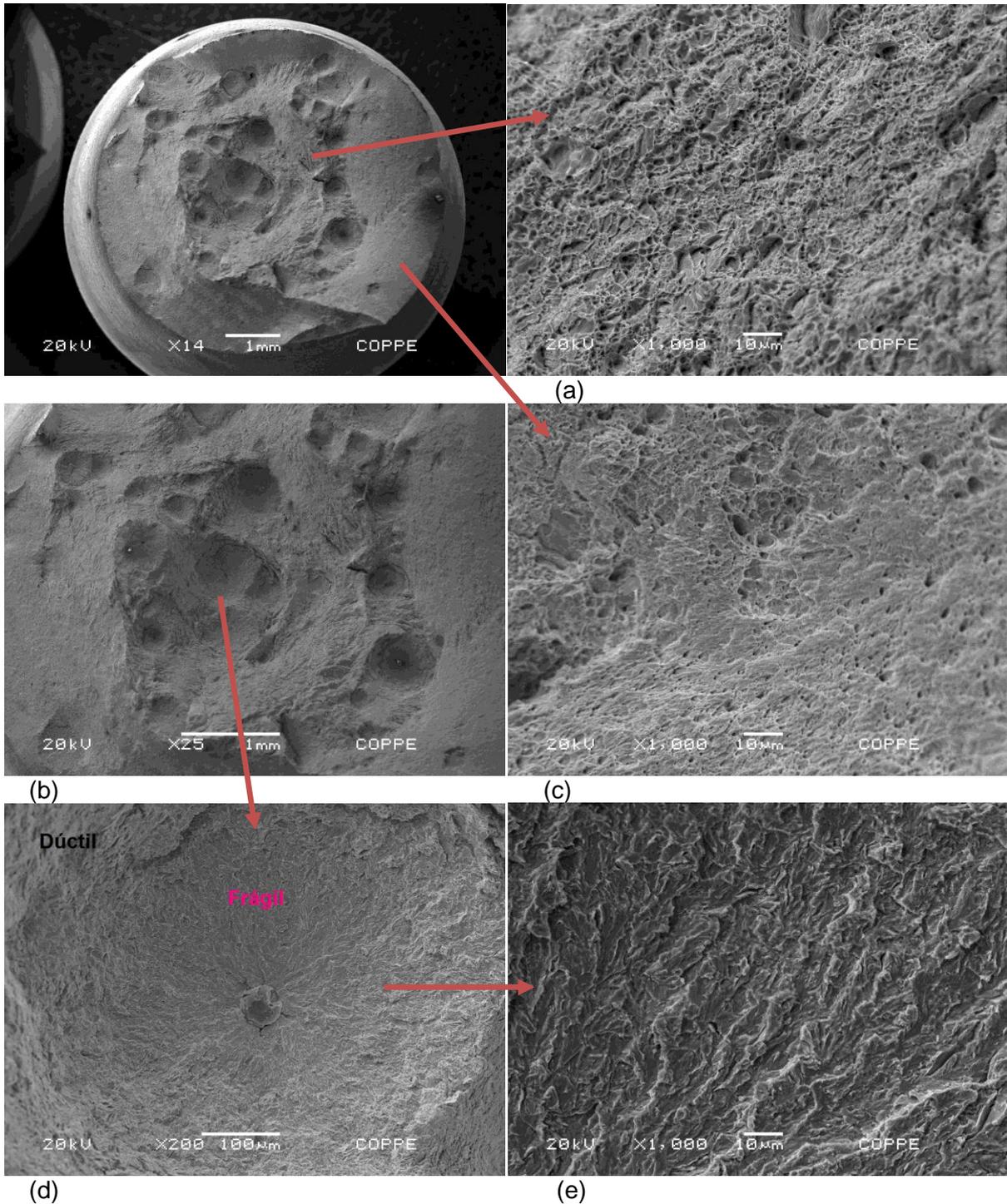


Figura 50 - Fractografia da amostra hidrogenada com NaOH e densidade de corrente de 20mA/cm² por 7 dias. (a) presença de *dimples*, (b) e (d) cavidades formadas ao redor de partículas de segunda fase e (e) interior da cavidade.

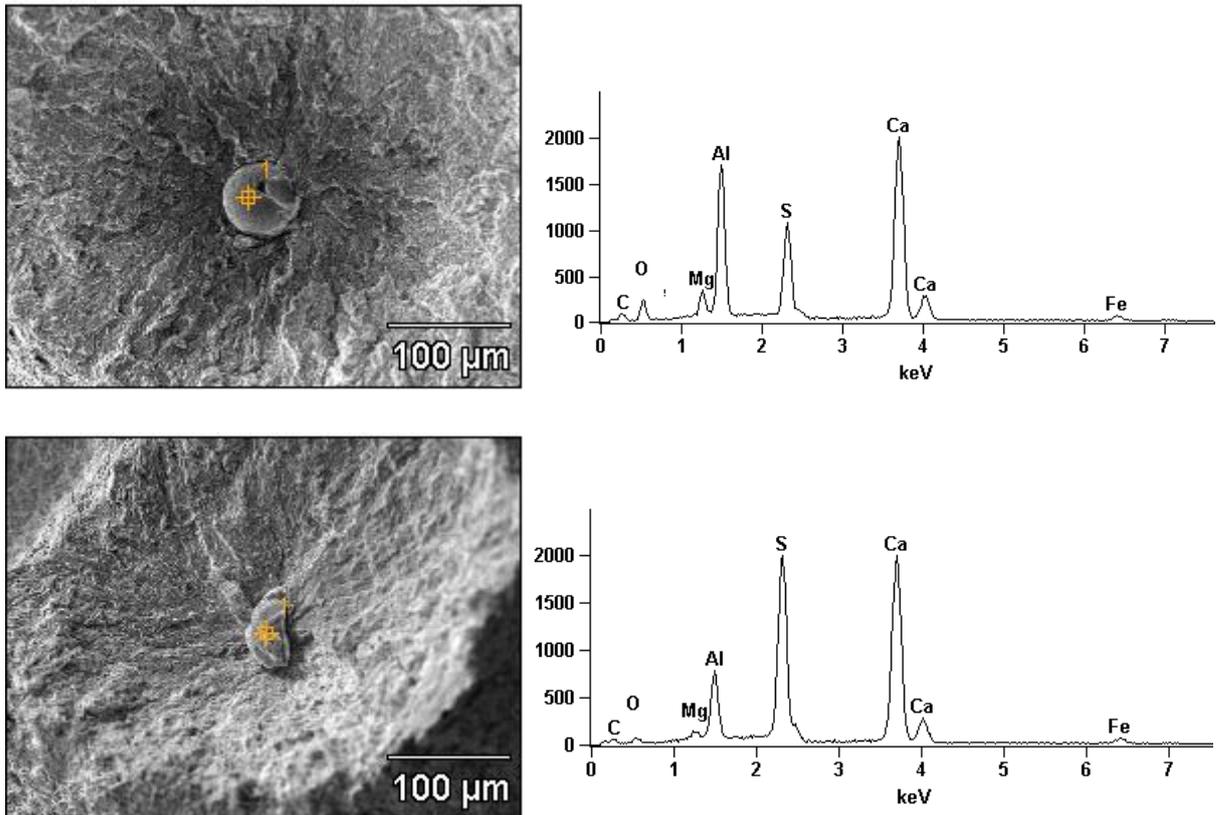


Figura 51 – Análise por EDS das partículas de segunda fase, encontradas no interior das cavidades da amostra hidrogenada com NaOH e densidade de corrente de 20mA/cm² por 7 dias.

A micrografia obtida da superfície de fratura da amostra hidrogenada com H₂SO₄ por 4 dias a uma densidade de corrente de 20mA/cm² é mostrada na figura 52. Este amostra apresentou fratura taça-cone que é característica da fratura dúctil, no entanto, analisando a superfície são observadas regiões com aspectos de fratura frágil. Assim como visto na amostra hidrogenada com NaOH por 7 dias, são observadas cavidades formadas em torno de partículas de segunda fase, apresentando superfície de quase-clivagem. Análise realizada por EDS do MEV destas partículas de segunda fase mostrou a presença de inclusões contendo principalmente alumínio e cálcio em sua composição. Esta análise é apresentada na figura 53.

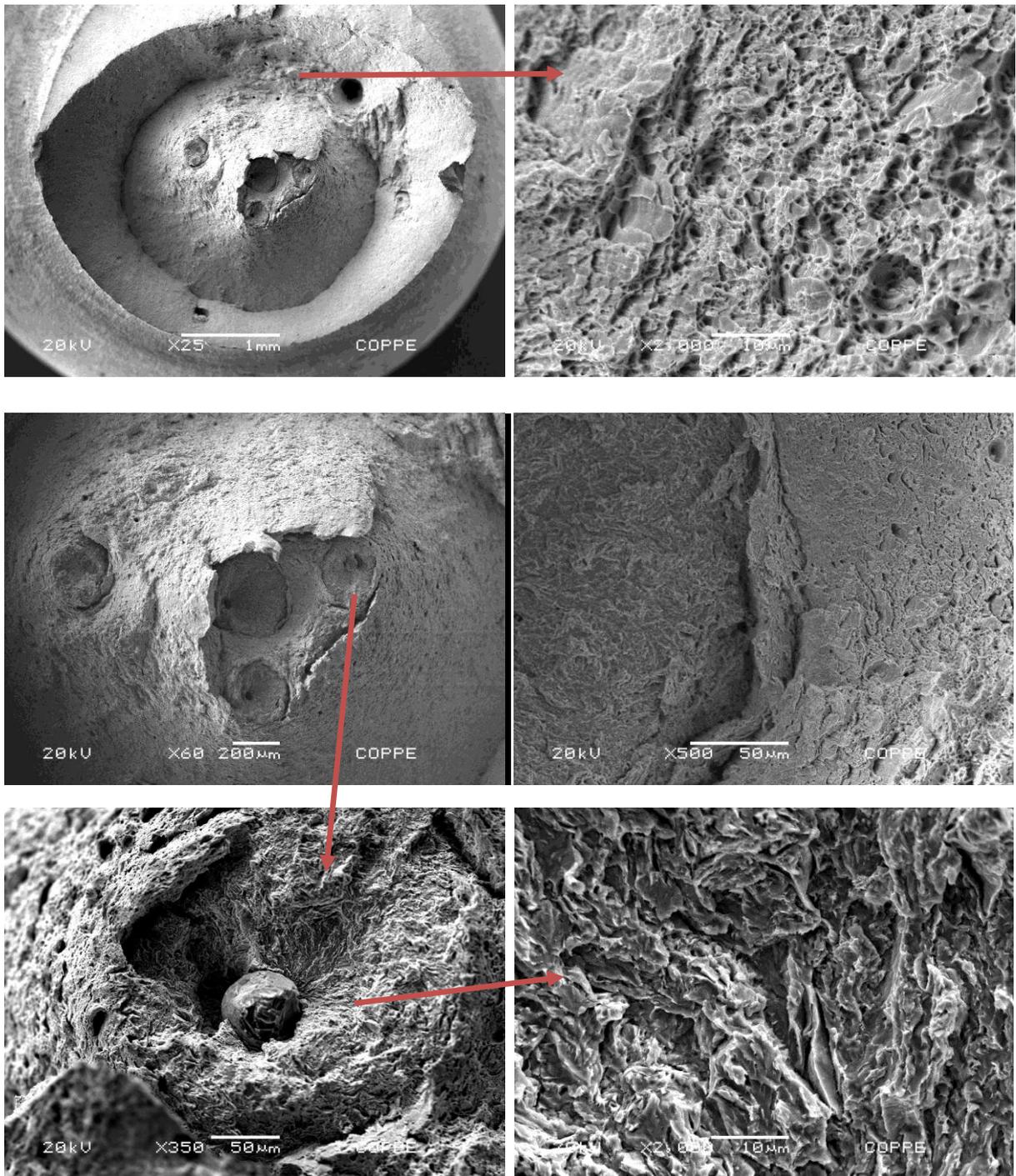


Figura 52 – Fractografias da superfície de fratura da amostra hydrogenada com H₂SO₄ por 4 dias a uma densidade de corrente de 20mA/cm², mostrando as regiões com características de fratura dúctil e frágil.

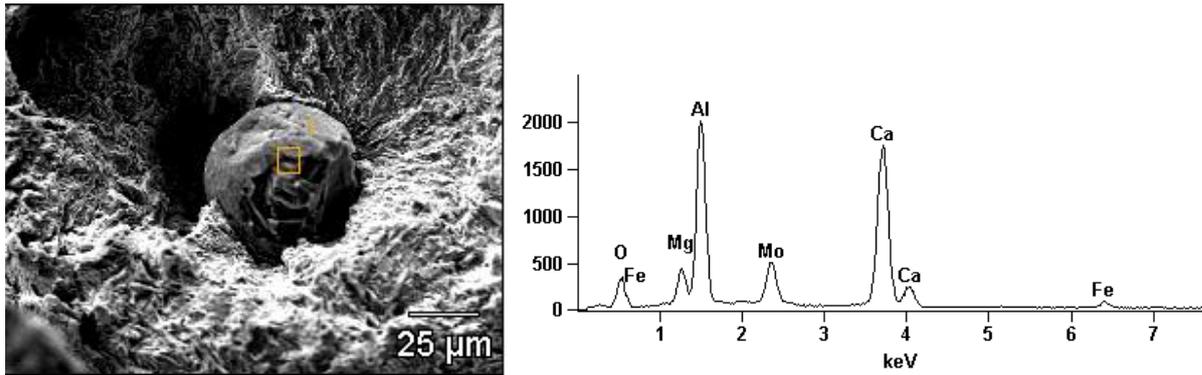


Figura 53 – Análise por EDS das inclusões encontradas na superfície de fratura da amostra hidrogenada com solução ácida.

A figura 54 apresenta a fractografia da superfície de fratura da amostra hidrogenada sob tensão. Assim com as outras amostras, este corpo de prova apresentou características de fratura dúctil e frágil. Analisando a superfície, observa-se a presença de regiões frágeis contornadas por regiões dúcteis, conforme mostrado na figura 54 (c). Essas regiões frágeis são formadas em torno de inclusões, as quais foram analisadas por EDS do MEV, onde foi indicada a presença principalmente de óxidos, contendo alumínio e cálcio em sua composição. A análise por EDS é mostrada na figura 55.

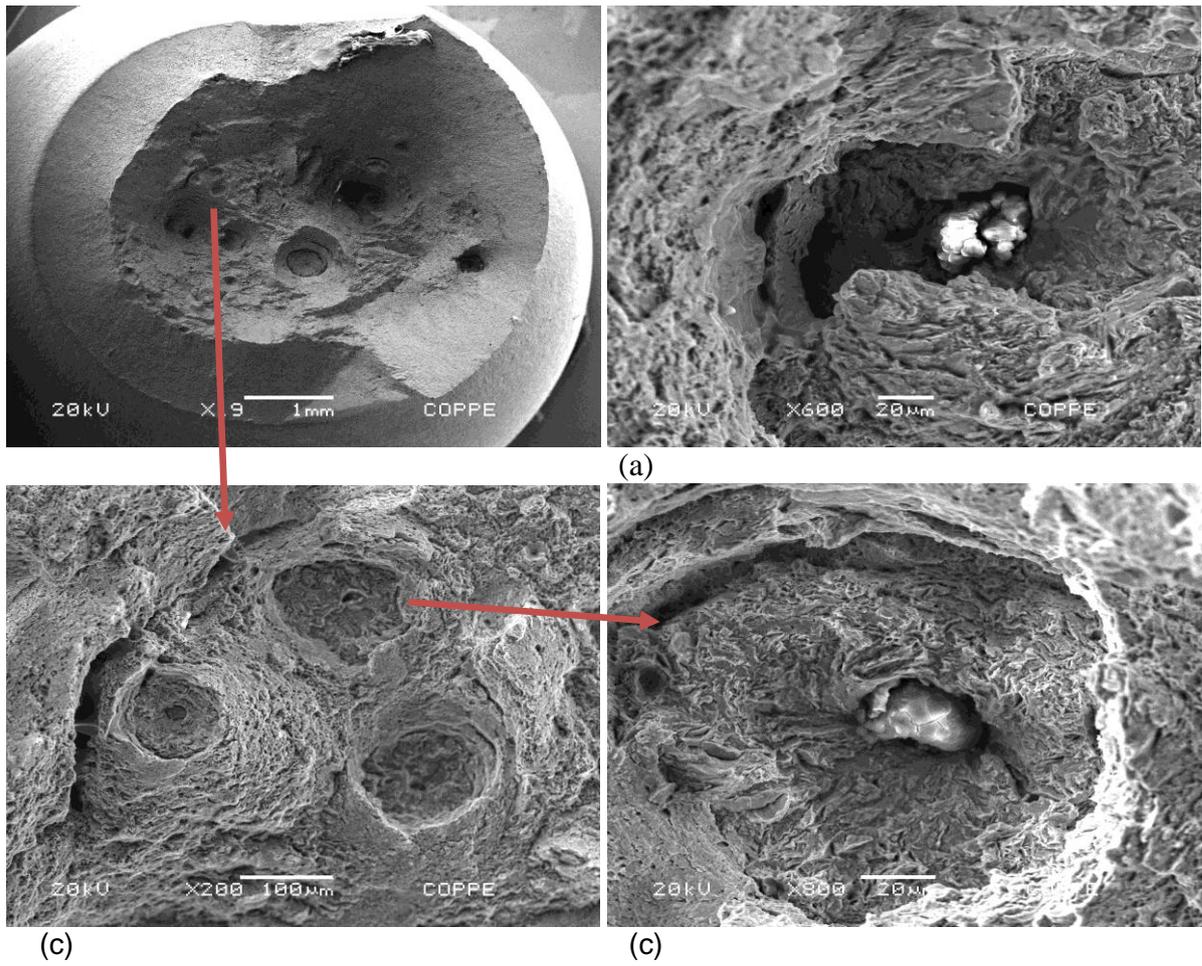
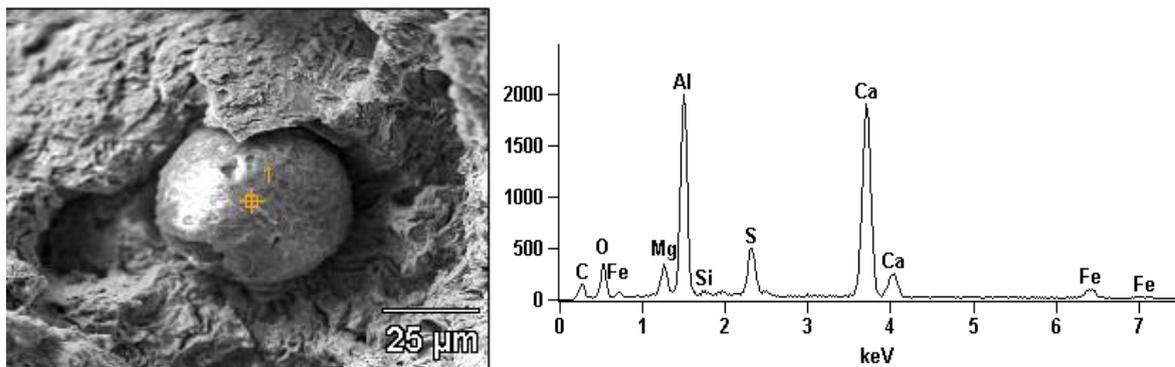


Figura 54 – Fractografia da superfície de fratura da amostra hidrogenada sob tensão elástica.



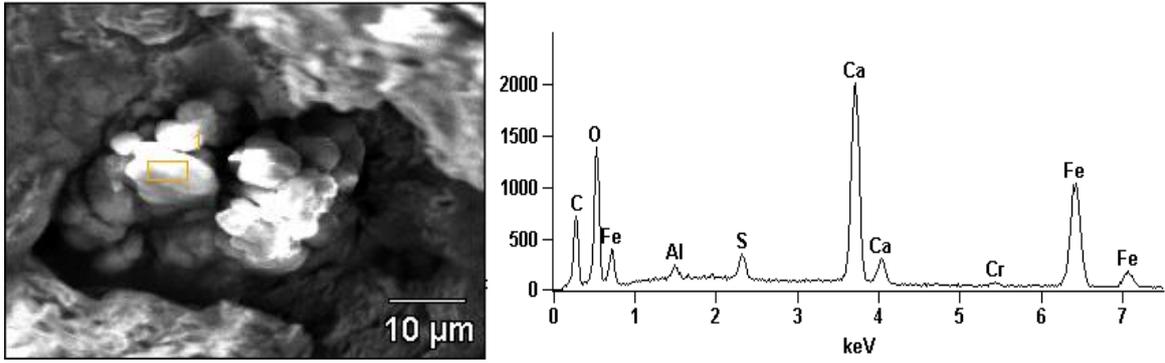


Figura 55 – Análise por EDS das inclusões encontradas na superfície de fratura da amostra hidrogenada sob tensão.

5. CONCLUSÃO

Os efeitos do hidrogênio sobre as propriedades mecânicas da junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V foram estudados no presente trabalho. Baseados nos resultados obtidos através dos testes de tensão realizados após os ensaios de hidrogenação, as seguintes conclusões podem ser determinadas:

As amostras hidrogenadas apresentaram redução da ductilidade, indicando que a presença do hidrogênio na rede cristalina do material, em teores significativos, pode promover a fragilização deste material.

A maioria das fraturas ocorreu no metal de base, indicando que a microestrutura do metal de base apresenta maior susceptibilidade aos fenômenos de degradação por hidrogênio.

A hidrogenação por via gasosa não apresentou relevante diminuição da ductilidade. Isto é devido a baixa quantidade de hidrogênio que foi introduzida na amostra através desta técnica, indicando que seria necessário uma maior temperatura e/ou tempo para se obter um resultado mais significativo.

A amostra hidrogenada por 7 dias em um eletrólito de 0,1M NaOH e densidade de corrente de 20mA/cm² mostrou a maior perda de ductilidade, apresentando um modo de fratura dúctil-frágil, com a presença de regiões frágeis ao redor de inclusões por toda a superfície de fratura. Essas regiões são justificadas pelo acúmulo de hidrogênio preferencialmente em torno de partículas de segunda fase.

A amostra hidrogenada sob tensão não apresentou uma relevante redução da ductilidade como era o esperado. Sendo este comportamento possivelmente explicado pela perda da eficiência de corrente durante o ensaio e pela presença da bainita de granulometria menos refinada na região de fratura.

A análise microestrutural revelou a presença de bainita e martensita no metal de base.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHAUVY, C., PILLOT, S., "Prevention of weld metal reheat cracking during Cr-Mo-V heavy reactors fabrication", **2009 ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference**, pp. 26-30, 2009.
- [2] 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, pp. 221-225, 1998.
- [3] HILKES, J., GROSS, V., "Welding Cr-Mo steels for power generation and petrochemical applications – past, presente and future". In: *IIW Conference*, Singapore pp. 12-18, 2009.
- [4] KUZYKOV, A.N., NIKHAYENKO, YU. YA., LEVCHENKO, BORISENKO, V.A. *et al.*, "How hydrogen affects operability of chemical and petrochemical equipment made of carbon and low alloy steel". , **International Journal of Hydrogen Energy**, v.27, pp. 813-817, 2002.
- [5] ASM Metals Handbook, **Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys**. ASM International, v.1, Metals Park, Ohio, 1990.
- [6] FURTADO, H.C., LE MAY, I., "High temperature degradation in power plants and refineries", **Materials Research**, V. 7, n.1,1, pp.103-110, 2004.
- [7] MASUYAMA, F. "History of power plants and progress in heat resistant steel". **The Iron and Steels Institute of Japan**, v.41, n.6, pp. 612-625, 2001.
- [8] DAVIS, Joseph R., **ASM Specialty Handbook Heat-Resistant Material**. ASM International, 1997.
- [9] KLUEH, R.L.; SWINDEMAN, R.W., "The microestruture and properties of a modified 2.25Cr-1Mo steel". **Metall. Tran. A**, vol.17A, pp 1027-1034, 1986.
- [10] FU, R.D., WANG, T.S., ZHOU, W.H. *et al.*, "Characterization of precipitates in a 2.25Cr-1Mo-0.25V steel for large-scale cast-forget products". **Materials Characterization**, pp 968-973, 2007.

- [11] PARK, K., KIM, S., CHANG, J. *et al.*, “ Post- weld heat treatment cracking susceptibility of T23 weld metals for fossil fuel applications”. ***Material and Design***, v. 34, pp. 699-706, 2012.
- [12] ANDRÉN, H.O., CAI, G., SVENSSON, L.E., “ Microstructure of heat resistant chromium weld steel welding metals”, ***Applied Surface Science***, pp 200-206, 1995.
- [13] SIQUARA, P.C., *Influência da microestrutura nas propriedades físicas e mecânicas de aços 2.25Cr-1Mo usados em ambientes ricos em hidrogênio*. Tese de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- [14] YOKOTA, T., SHIRAGA, T., “Evaluation of hydrogen content trapped by vanadium precipitates in a steel”. ***ISIJ International***, v. 43, n. 4, pp. 534-538, 2003.
- [15] NISBETT, E.G., MELILLI, A.S., ***Steel Forgings***, Second Volume, ASTM publication, 1997.
- [16] MENDES, M.C., *Efeito da redução do teor de C sobre a resistência á fluencia de juntas soldadas de um aço do tipo CrMoW(V)*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.
- [17] BAKER, R.G., NUTTING, J., “The tempering of 2.25Cr-1Mo steel after quenching and normalising”. ***Journal of the Iron and Steel Institute***, v. 192, pp. 257-268, 1959.
- [18] VYROSTKOVÁ, A., KROUPA, A., JANOVEC, J. *et al.*, “Carbide reactions and phase equilibria in low alloy Cr-Mo-V steels temperes at 773-993K. Part I: experimental measurements”. ***Acta Mater***, v. 46, n 1, pp. 31-38, 1998.
- [19] VYROSTKOVÁ, A., KROUPA, A., JANOVEC, J. *et al.*, “ Carbide reactions and phase equilibria in low alloy Cr-Mo-V steels temperes at 773-993K. Part II: Theoretical calculations”. ***Acta Mater***, v. 46, n 1, pp. 31-38, 1998.
- [20] JANOVEC, J., SVOBODA, M., VYROSTKOVÁ, A. *et al.*, “Time-temperature-precipitation diagrams of carbide evolution in low steels”. ***Materials Science and Engineering A***, pp. 288-293, 2005.
- [21] TORRES, L.F.L., *Influência de microestrutura com a interação do hidrogênio com o aço 2.25Cr-1Mo envelhecido*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.

- [22] GONGQI, S., PEIDAO, D., SHOUZE, Z. "Effect of vanadium on cast carbide in high speed steels". **Materials Science and Technology**, v. 8, 1992.
- [23] FUKAI, Y. "**The metal-hydrogen system**", Materials Science, Springer, 2005.
- [24] FRAPPART, S., FEAUGAS, X., CREUS, J. *et al.*, "Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe-C-Cr martensitic steel under various mechanical stress states". **Materials Science and Engineering A**, pp. 384-393, 2012.
- [25] PUNDT, A., KIRCHHEIM, "Hydrogen in metals: microstructural aspects"., **Annu. Rev. Mater. Res.**, v.36, pp. 555-608, 2006.
- [26] DE MIRANDA, P. E. V., RODRIGUES, J., "**Gases em metais e ligas- Fundamentos e aplicações na engenharia**". Didática e Científica Ltda, 1994.
- [27] NAZAROV, R., HICKEL, T., NEUGEBAUER, J., "Vacancy formation energies in fcc metals: influence of exchange correlation functionals and correction schemes", **Physical Review B**, v. 85, 144118, 2012.
- [28] PARVATHAVARTHINI, N., SAROJA, S., DAYAL, R.K. *et al.*, "Studies on hydrogen permeability of 2.25%Cr-1%Mo ferritic steel: correlation with microstructure". **Journal of Nuclear Materials**, v. 288, pp. 187-196, 2001.
- [29] CARTER, T.J., CORNISH, L.A., "Hydrogen in Metals". **Engineering Failure Analysis**, v.8, pp. 113-121, 2001.
- [30] DER BURG, M.W.D.V., DER GEISSEN, E.V., BROUWER, R.C., "Investigation of hydrogen attack in 2.25Cr-1Mo steels with a high-triaxiality void growth model". **Acta Metallurgica**, v.4, n. 2, pp. 505-518, 1996.
- [31] PILLOT, S., BOURGES, P., COUDREUSE, L. *et al.*, "Effect of hydrogen mechanical behavior for 21/4Cr1Mo steel grades (Standard and vanadium added)". **NACE International**, 2008.
- [32] OLIVEIRA, S.P., MIRANDA, P.E.V., "Caracterização crítica de hidrogênio para a fragilização por hidrogênio dos aços", **Revista Matéria**, v.5, pp.1-14, 2000.

- [33] MARCHETTI, L., HERMS, E., LAGHOUTARIS, P. *et al.*, “Hydrogen embrittlement susceptibility of tempered 9%Cr- 1%Mo steel”. ***Internatinal Journal of Hydrogen Energy***, v. 36, pp. 15880-15887, 2011.
- [34] ELIAZ,. N., SHACHAR, A., TAL, B. *et al.*, “Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steel”. ***Engineering Failure Analysis***, v. 9, pp. 167-184, 2002.
- [35] PARKER, J.D., PARSONS, W.J., “High temperature deformation and fracture processes in 21/4Cr1Mo – 1/2Cr1/2Mo1/4V weldments”. ***Int. J. Pres. Ves. & Piping***, v. 63, pp. 45-54, 1995.
- [36] AL – MAZROUFEE, A., SINGH RAMAN, R.K., IBRAHIM, R.N., “Effect of post weld heat treatment on the oxide scaling of Cr-Mo steel weldments”, ***Journal of Materials Processing Technology***, v.164-165, pp. 964-970, 2005.
- [37] CERJAK, H., MAYR, P., “Creep strength of welded joints of ferritic steels”. In: *Creep-resistant steels*, 1ed, chapter 17, Cambrige, England: Woodhead and Maney Publishing, 2008.
- [38] BOCQUET, P., BERTONI, A., BERZOLLA, A., “Development of a new Cr Mo V steel grade for petrochemical applications – Demonstration of the industrial feasibility”. ***European Commission***, 1997.
- [39] BHADESHIA, H. K.D.H., Interpretation of the microstructure of steel. Graduate Institute of Ferrous Technology.
Disponível em: <http://cml.postech.ac.kr/2008/Steel_Microstructure/SM2.html>. Acesso em: 19 jun. 2013, 20:45:29.
- [40] LEMUS, L.F., RODRIGUES, J.H., SANTOS, D.S., “Hydrogen Trapping in the Microstructure Cr-Mo Type Steels”. ***Defect and Diffusion Forum***, v. 283-286, pp. 370-375, 2008.
- [41] FILHO, J.L.M.G, *Difusividade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio na junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V*. Projeto de graduação, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2013.

[42] COSTA, L.R.O., *Susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio da junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.

[43] BLACH, J., FALAT, L., SEVC, P., “ The influence of hydrogen charging on the notch tensile properties and fracture behaviour of dissimilar weld joints of advanced Cr-Mo-V and Cr-Ni-Mo creep-resistant steels”. ***Engineering Failure Analysis***, v. 18, pp. 485-491, 2011.