



INFLUÊNCIA DOS CICLOS DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E NO APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO DO AÇO
2,25Cr-1Mo-0,25V

Angela Lorena Cardenas Manosalva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro
Setembro de 2018

INFLUÊNCIA DOS CICLOS DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E NO APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO DO AÇO
2,25Cr-1Mo-0,25V

Angela Lorena Cardenas Manosalva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA
DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

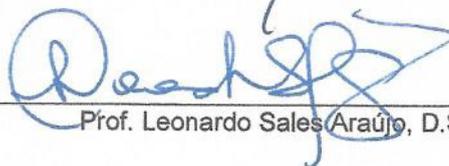
Examinada por:



Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc



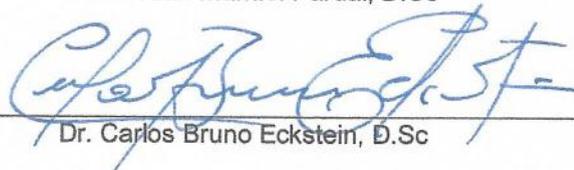
Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc



Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc



Prof. Juan Manuel Parda, D.Sc



Dr. Carlos Bruno Eckstein, D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
SETEMBRO DE 2018

Cardenas Manosalva, Angela Lorena

Influência dos ciclos de tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas e no aprisionamento de hidrogênio do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V / Angela Lorena Cardenas Manosalva - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XVII, 139 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Tese (doutorado) - UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 125-139.

1. Efeito dos ciclos de tratamento térmico. 2. Aços 2,25Cr-1Mo-0,25V. 3. Interação Hidrogênio/microestrutura. 4. Propriedades mecânicas. 5. Aprisionamento. I. Santos, Dilson Silva dos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

A mi familia que me ha apoyado estando lejos o cerca de ellos y que me enseñaron que no existen barreras para cumplir los sueños si se tiene una real convicción para hacer las cosas, recordándome siempre que todo esfuerzo trae su recompensa.

A mi hijo, Juan Diego, la personita que me mantiene con fuerza para no desistir y seguir en frente. Solo Dios sabe lo que paso por mi cabeza y mi corazón estando por cuatro largos años lejos de ti.

Agradecimentos

A Deus, porque não sou nada sem ele. A meus pais, Flor Alba e Alejandro, a meus irmãos: Yary, Diego e a caçula Laura, por me ajudar a fazer realidade meus projetos de vida, me acompanhar e me ensinar o que significa a palavra *família*. A Merce e Rafa (*in memoriam*) porque sei que desde o céu me acompanham. A meu filho, Juan Diego, esta nova meta cumprida é também dele, obrigada por esperar com paciência meu retorno e acreditar em nosso melhor futuro. A Marcelo Oliveira por ser meu suporte, sempre com disposição a me ajudar e apoiar.

Ao professor Dilson Silva dos Santos pela orientação, amizade, paciência, confiança e pela oportunidade.

Aos integrantes do laboratório Propmec que ainda estão e aos que já pegaram outros caminhos: Aline, Monique, Rafael, Robson, Fabio, Leo, Thais Siqueira, Gabriel, Renato, Jardel Belo, Alessandra, Matheus, Mauricio, Denise, Camila especialmente a Mario Nascimento, Leandro Martins e Renata Oliveira. Aos professores, Luiz Henrique de Almeida, Leonardo Sales, Rafaela Martins e Bruno Eckstein. Ao pessoal do MEV, Carla, Manoel, Sonia e Mariana. Pedro Ribeiro e Marcell do Nascimento, pela ajuda no desenvolvimento da pesquisa e pela amizade.

A Roberta do centro de pesquisas de energia elétrica (CEPEL) e ao professor Dille da Universidade Livre de Bruxelas (ULB) pelo apoio e boa disposição em me ajudar na obtenção e análise das amostras de MET.

A meus amigos da Colômbia: William Mauricio, Dannier, Humberto Saavedra, Jose Antonio, Yaneth Pineda, Oscar Pardo, Marcos, especialmente aos Doutores Armando Sarmiento e Alejandro Martínez. Por confiar em minhas capacidades para fazer um bom trabalho.

A escola de vôlei de praia Bica por me ajudar a mudar de ambiente e me incentivar cada dia, nunca vou esquecer os momentos compartilhados com vocês, obrigada por se converter em minha família e por me descontraírem em cada jogo.

A Manuel Andrade, German Arevalo e Emanuel Seixas, vocês chegaram a minha vida para me ajudar a ser cada dia melhor, obrigada pelas longas jornadas falando das alegrias e tristezas, seu apoio foi muito importante no desenvolvimento do trabalho.

Aos técnicos e secretários do PEMM, especialmente a Francisco, Luiz, Marly, Roberto que sempre tiveram boa disposição para me ouvir e me ajudar.

A Petrobras por fornecer o material de estudo.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

INFLUÊNCIA DOS CICLOS DE TRATAMENTOS TÉRMICO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E NO APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO DO AÇO
2,25Cr-1Mo-0,25V

Angela Lorena Cardenas Manosalva

Setembro/2018

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

No presente trabalho foi estudado o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V utilizado principalmente na fabricação de reatores de hidrocessamento de petróleo em condições de alta pressão de hidrogênio. Durante os procedimentos de fabricação e manutenção os vasos de pressão são submetidos a tratamentos térmicos de desidrogenação, DHT; alívio de tensões, ISR e tratamento pós-soldagem, PWHT. Para estudar os efeitos desses ciclos de temperatura, tratamentos térmicos foram realizados no presente estudo. Se determinarem as alterações na microestrutura, nas propriedades mecânicas e na difusibilidade, solubilidade e aprisionamento de hidrogênio. Para atingir os objetivos, amostras de aço 2,25Cr-1Mo-0,25V foram caracterizadas microestruturalmente por microscopia eletrônica de Varredura, MEV, e microscopia eletrônica de transmissão, MET. A interação do hidrogênio com a microestrutura foi observada através de ensaios de permeação eletroquímica e espectroscopia de dessorção térmica, TDS, e as propriedades mecânicas foram avaliadas por testes de tração, comparando-se os corpos de prova hidrogenados e não hidrogenados. Os resultados mostraram uma forte influência dos aprisionadores de hidrogênio além dos mecanismos simultâneos de nucleação, crescimento e dissolução dos precipitados no comportamento mecânico do aço de estudo, devido às variações de temperatura e tempos aplicados nos ciclos de tratamentos térmicos. A condição de superenvelhecimento foi observada nas amostras com maiores tempos equivalentes ao tratamento térmico de 600°C obtidos através do Parâmetro de Larson Miller.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

INFLUENCE HEAT TREATMENTS CYCLES IN THE MECHANICAL PROPERTIES
AND THE HYDROGEN TRAPPING IN THE 2.25Cr-1Mo-0.25V STEEL

Angela Lorena Cardenas Manosalva

September/2018

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Materials and Metallurgical Engineering

The present work investigates the 2.25 Cr-1Mo-0.25V steel used under conditions of high hydrogen pressure in the construction of oil hydrotreating reactors. During manufacture and stop-repair procedures, the pressure vessels are subjected to dehydrogenation, DHT, Intermediate Stress Relieving, ISR and post-weld heat treatments, PWHT. To study the effects of these temperature cycles, heat treatments were performed to determine the changes to the microstructure, mechanical properties and to hydrogen diffusibility, solubility and trapping. To this end, 2.25Cr-1Mo-0.25V steel samples were characterized microstructurally by scanning electron microscopy, SEM, and transmission electron microscopy, TEM. Hydrogen interaction with the microstructure was analyzed via electrochemical hydrogen permeation and Thermal desorption spectroscopy, TDS, tests. Mechanical properties were evaluated by comparing tensile test results of hydrogenated and non-hydrogenated samples. Results showed the strong influence of the traps and simultaneous precipitation mechanisms such as nucleation, grown and dissolution, in the steel's behavior due to the variations in temperature and time of the heat treatment cycles. Overaging condition was observed in samples with the highest equivalent times to heat treatment of 600°C obtained from the Larson Miller Parameter.

Índice

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Características gerais dos aços Cr-Mo-V	3
2.2. Reatores para hidrotreatamento de petróleo	5
2.3. Microestrutura e tratamentos térmicos dos aços CrMo e CrMoV	6
2.3.1. Precipitados nos aços CrMoV	8
2.4. Efeito do hidrogênio na microestrutura dos aços.....	19
2.4.2. Aprisionamento de hidrogênio.....	23
2.4.1. Difusibilidade e solubilidade de hidrogênio	26
2.4.3. Fragilização por hidrogênio	32
2.5. Propriedades mecânicas.....	35
2.5.1. Parâmetro de Larson Miller	38
3. Materiais e métodos	40
3.1. Material	40
3.2. . Tratamentos térmicos.....	40
3.3. Caracterização microestrutural	43
3.4. Interações do Hidrogênio com a Microestrutura	44
3.4.1. Espectroscopia de dessorção térmica (TDS)	44
3.4.2. Permeação eletroquímica.....	45
3.5. Ensaio mecânicos	47
3.5.1 Métodos de hidrogenação dos corpos de prova.....	47
4. Resultados.....	49
4.1. Caracterização microestrutural	49
4.2. Microscopia eletrônica de transmissão	58
4.3. Espectroscopia de dessorção térmica	74
4.4. Permeação eletroquímica do hidrogênio	88
4.5. Ensaio de tração	99
5. Conclusões	122
6. Sugestões para trabalhos futuros.....	124
Referências bibliográficas.....	125

Índice de Figuras

Figura 1- Reator de hidrocessamento.....	6
Figura 2- Características do carbeto M_3C . (a) Espectro EDS característico. (b-c) Morfologias típicas.....	9
Figura 3- Características do carbeto M_7C_3 (a) Espectro EDS característico, (b) morfologia típica.....	9
Figura 4- Características do carbeto $M_{23}C_6$. (a) Espectro EDS característico (b) morfologia típica.....	10
Figura 5- Características do carbeto M_2C (a) Espectro EDS característico (b) morfologia típica.....	10
Figura 6- Características do carbeto M_6C . (a) Espectro EDS característico. (b) Morfologia típica.....	11
Figura 7- Características do carbeto MC . (a) Espectro EDS característico (b) morfologia típica.....	11
Figura 8- Características do carbeto V_4C_3 . (a) Espectro característico.(b) morfologia típica.....	12
Figura 9- Ilustração esquemática das microestruturas de aços ferríticos.....	13
Figura 10- Evolução carbeto $M_{23}C_6$ em função da temperatura.....	13
Figura 11- Influência da composição do aço nas características cinéticas dos carbetos precipitados. (a) Final do M_3C e do $M_{23}C_6$. (b) Início do MC . (c) início do M_7C_3 . (d) início do M_2C , final do M_2C e área de ocorrência do M_6C	16
Figura 12- Diagrama Tempo-Temperatura-Carbeto para o aço 2,57Cr-0,95Mo-0,34V.....	17
Figura 13- Diagrama ternário FeCrMo para: a) amostras laminadas b) amostras tratadas termicamente a 500°C por 10000 h. c) amostras tratadas termicamente a 690°C por 10 h. d) amostras tratadas termicamente a 690°C por 1000h.....	18
Figura 14- Influência do tempo de revenimento na composição química média dos componentes metálicos nos carbeto (a) M_7C_3 e $M_{23}C_6$ (b) MC	19
Figura 15-Superfície descarburizada (500X).....	20
Figura 16- Limites operacionais para evitar o ataque de hidrogênio de alta temperatura em diferentes aços.....	21
Figura 17-Segregação do hidrogênio nos defeitos microestruturais das ligas	

metálicas.....	22
Figura 18- Natureza física dos aprisionadores de hidrogênio e classificação de aprisionadores reversíveis e irreversíveis.....	23
Figura 19- Perfis de energia potencial para: (a) Difusão na rede. (b) Difusão em um tipo simples de aprisionador com $E1t = EL$. (c) Difusão em um tipo simples de aprisionador com $E1t > EL$ (d) difusão com dois sítios aprisionadores.....	24
Figura 20- Perfis de concentração para a difusão no estado não estacionário tendo em conta três diferentes tempos (t_1, t_2, t_3).....	28
Figura 21- Evolução da concentração de hidrogênio como função da tensão aplicada. (a) Hidrogênio aprisionado irreversivelmente. (b)Hidrogênio aprisionado reversivelmente.....	29
Figura 22- Curvas de permeação representativas para a difusão com aprisionadores reversíveis. (a) densidade de aprisionador constante com aumento na relação k/ρ . (b) aumento na densidade do aprisionador com μ e v constantes. (c) aumento na taxa de liberação com $N=C_0$ e a relação k/ρ constante.....	30
Figura 23- Curvas primeira permeação para amostras de aço F22 e X65.....	31
Figura 24- Fração volumétrica dos precipitados em função do tempo de tratamento térmico.....	35
Figura 25- Curva típica de endurecimento.....	36
Figura 26- Dependência da temperatura com a resistência a tração de um tubo virgem e usado de aço 2,25Cr1Mo. (b) Diminuição da dureza Vickers e Rockwell como função do tempo de envelhecimento.....	36
Figura 27- Comparação das rotas de difusão para o crescimento de partículas.....	38
Figura 28- Esquema geral da chapa de aço 2.25Cr-1Mo-0.25V com identificação dos blocos usados como material de estudo.....	40
Figura 29- Diagrama Tempo- Temperatura para a condição PWHT.....	41
Figura 30- Diagrama Tempo- Temperatura para a condição 1C.....	41
Figura 31- Diagrama Tempo- Temperatura para a condição E600.....	41
Figura 32- Diagrama Tempo- Temperatura para a condição 1C-E600.....	41
Figura 33- Diagrama Tempo- Temperatura para a condição 1C-E1000.....	42
Figura 34- Diagrama Tempo- Temperatura para a condição 1C-E1000 PWHT....	42
Figura 35- Diagrama Tempo- Temperatura para a condição 3C.....	42
Figura 36- Procedimento realizado para obtenção de amostras pela técnica	

extração por réplica de carbono.	43
Figura 37- Célula de permeação de hidrogênio..	45
Figura 38- Dimensões do corpo de prova para ensaios de tração uniaxial.....	47
Figura 39- Desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada no processo de hidrogenação.....	48
Figura 40- Desenho esquemático da célula usada na hidrogenação sob tensão elástica constante.	48
Figura 41- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição PWHT. Ataque com nital ao 2%. Aumento nominal de 2000X.	49
Figura 42- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição PWHT. Ataque com nital ao 2%. Aumento nominal de 5000X.	49
Figura 43- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C. Ataque com nital ao 2%. Aumento nominal de 2000X	50
Figura 44- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C. Aumento nominal de 5000X	50
Figura 45- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 3C. Ataque químico com nital ao 2%. Aumento nominal de 2000X.....	51
Figura 46- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 3C. Ataque químico com nital ao 2%. Aumento nominal de 5000X.....	51
Figura 47- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição E600. Ataque químico com nital ao 2%. Aumento nominal de 2000X....	52
Figura 48- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição E600. Ataque químico com nital ao 2%. Aumento nominal de 5000X....	52
Figura 49- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E600. Ataque químico com nital ao 2% Aumento nominal de 2000X.	53
Figura 50- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E600. Ataque químico com nital ao 2%. Aumento nominal de 5000X.	53
Figura 51- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000. Ataque químico com nital ao 2%. Aumento nominal de 2000X.	54
Figura 52- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000. Ataque químico com nital ao 2%. Aumento nominal de 5000X.	54
Figura 53- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na	

condição 1C-E1000-PWHT. Ataque químico com nital ao 2%. Aumento nominal de 2000X.	55
Figura 54- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000-PWHT. Ataque químico com Nital ao 2%, Aumento nominal de 5000X.	55
Figura 55- Evolução microestrutural do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V submetidas a diferentes tratamentos térmicos.	56
Figura 56- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição PWHT.	58
Figura 57- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição PWHT com pontos para identificação por EDS.	59
Figura 58- Espectros EDS da condição PWHT.	60
Figura 59- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C.	61
Figura 60- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C, com pontos para identificação por EDS.	61
Figura 61- Espectros EDS da condição 1C.	62
Figura 62- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 3C.	63
Figura 63- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 3C com pontos para identificação por EDS.	63
Figura 64- Espectros EDS da condição 3C.	64
Figura 65- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição E600.	65
Figura 66- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição E600 com pontos para identificação por EDS.	65
Figura 67- Espectros EDS da condição E600.	66
Figura 68- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E600.	67
Figura 69- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E600 com pontos para a identificação por EDS.	68
Figura 70- Espectros EDS da condição 1C-E600.	69
Figura 71- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V nas condições: (a)E600, (b) PWHT , (c) 1C, (d) 1C-E600, (e) 3C.	70
Figura 72- Comparação entre o diagrama Tempo-Temperatura-Carbetos para o aço 2,57Cr-0,95Mo-0,34V com os resultados obtidos do MET no presente	

estudo.....	73
Figura 73- Curvas TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição E600.	75
Figura 74- Deconvolução das curvas TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição E600 para diferentes taxas de aquecimento.....	75
Figura 75-Taxa de dessorção em função da temperatura para o aço 2,25Cr- 1Mo-0,25V na condição.....	76
Figura 76- Curvas TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição PWHT.	76
Figura 77- Deconvoluções das curvas de TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição PWHT para cada uma das taxas de aquecimento.....	77
Figura 78- Taxa de dessorção em função da temperatura para o aço 2,25Cr- 1Mo-0,25V na condição PWHT.	77
Figura 79- Curvas TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C.	78
Figura 80- Deconvolução das curvas de TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C para cada uma das taxa de aquecimento.....	78
Figura 81-Taxa de dessorção em função da temperatura para o aço 2,25Cr- 1Mo-0,25V na condição de tratamento térmico 1C.	79
Figura 82- Curvas TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E600.....	80
Figura 83- Deconvolução das curvas de TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E600 para diferentes taxas de aquecimento.	80
Figura 84-Taxa de dessorção em função da temperatura para o aço 2,25Cr- 1Mo-0,25V na condição 1C-E600.....	81
Figura 85- Curvas TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000.	81
Figura 86- Deconvoluções das curvas TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000. para diferentes taxas de aquecimento.	82
Figura 87-Taxa de dessorção em função da temperatura para o aço 2,25Cr- 1Mo-0,25V na condição 1C-E1000.....	82
Figura 88-Curvas TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição de tratamento térmico 1C-E1000-PWHT para diferentes taxas de aquecimento.....	83
Figura 89- Deconvoluções das curvas TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000-PWHT para diferentes taxas de aquecimento.	83
Figura 90-Taxa de dessorção em função da temperatura para o aço 2,25Cr- 1Mo-0,25V na condição de tratamento térmico 1C-E1000-PWHT.....	84
Figura 91- Curvas TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 3C	84
Figura 92- Deconvolução das curvas de TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 3C para cada uma das taxas de aquecimento.....	85
Figura 93-Taxa de dessorção em função da temperatura para o aço 2,25Cr-	

1Mo-0,25V na condição 3C.	85
Figura 94- Resultados comparativos das E_a para cada uma das condições de estudo.	86
Figura 95- Curvas comparativas de permeação eletroquímica de hidrogênio para o aço na condição PWHT. (a) Primeira permeação. (b) Segunda permeação.	98
Figura 96- Curvas comparativas de permeação eletroquímica de hidrogênio para o aço na condição 1C, (a) primeira permeação (b) segunda permeação.	90
Figura 97- Curvas comparativas de permeação eletroquímica de hidrogênio para o aço na condição E600. (a) primeira permeação (b) segunda permeação. ...	91
Figura 98- Curvas comparativas de permeação eletroquímica de hidrogênio para o aço na condição 1C-E600 (a) primeira permeação (b) segunda permeação.	92
Figura 99- Curvas comparativas de permeação eletroquímica de hidrogênio para o aço na condição 3C. (a) primeira permeação (b) segunda permeação.	93
Figura 100- Curvas comparativas de permeação eletroquímica de hidrogênio para o aço na condição 1C-E1000. (a) primeira permeação (b) segunda permeação.	94
Figura 101- Curvas comparativas de permeação eletroquímica de hidrogênio para o aço na condição 1C-E1000-PWHT (a) primeira permeação (b) segunda permeação.	95
Figura 102- Solubilidades efetivas das curvas de permeação para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V tratado termicamente a diferentes condições.	96
Figura 103- Relação entre o tempo de encharque Δt e o tempo equivalente para cada uma das condições de estudo.	97
Figura 104- Curvas tensão-deformação do aço na condição 1C para corpos de prova carregados e não carregados eletroliticamente com hidrogênio.	99
Figura 105- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C e inclusões não metálicas.	100
Figura 106- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C. Corpos de prova hidrogenados.	101
Figura 107- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C. Corpos de prova hidrogenados sob tensão elástica.	102
Figura 108- Curvas tensão-deformação do aço na condição 3C para corpos de prova carregados e não carregados eletroliticamente com hidrogênio.	102
Figura 109- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 3C e inclusões não metálicas.	104

Figura 110- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 3C. Corpos de prova hidrogenados e EDS das inclusões não metálicas.	105
Figura 111- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 3C. Corpos de prova hidrogenados sob tensão elástica.	105
Figura 112- Curvas tensão-deformação do aço na condição E600 para corpos de prova carregados e não carregados eletroliticamente com hidrogênio.	106
Figura 113- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição E600 e inclusões não metálicas.	107
Figura 114. Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição E600 para corpos de prova hidrogenados.	107
Figura 115- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição E600 para corpos de prova hidrogenados sob tensão elástica.	108
Figura 116- Curvas tensão-deformação do aço na condição 1C-600 para corpos de prova carregados e não carregados eletroliticamente com hidrogênio.	108
Figura 117- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E600 e inclusões não metálicas.	109
Figura 118- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E600 para corpos de prova hidrogenados.	110
Figura 119- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E600 para corpos de prova hidrogenados sob tensão elástica.	111
Figura 120- Curvas tensão-deformação do aço na condição 1C-E1000 para corpos de prova carregados e não carregados eletroliticamente com hidrogênio.	111
Figura 121- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000 e inclusões não metálicas.	112
Figura 122- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000 para corpos de prova hidrogenados.	113
Figura 123- Curvas tensão-deformação do aço na condição 1C-E1000+PWHT para corpos de prova carregados e não carregados eletroliticamente com hidrogênio.	113
Figura 124- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000-PWHT e inclusões não metálicas.	114
Figura 125- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000-PWHT. Corpos de prova hidrogenados.	115
Figura 126- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V hidrogenado	

na condição 1C-E1000-PWHT. Corpos de prova hidrogenados sob tensão elástica.....	115
Figura 127- Comparação das tensões máximas das amostras de estudo.....	117
Figura 128- Comparação entre os resultados de σ_{max} , Perda de ductilidade, tempo de encharque (Δt) , Solubilidade Total e efetiva e coeficientes de Difusão experimental e de ajuste, para as diferentes condições de tratamento térmico.....	119

Índice de Tabelas

Tabela 1- Possíveis sítios aprisionadores de hidrogênio em aços.....	25
Tabela 2- Composição química do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V (wt%)	40
Tabela 3- Tempos equivalentes ao tratamento térmico a 600°C usando PLM com os tratamentos térmicos realizados neste estudo.....	57
Tabela 4- Composição química dos carbetos em %at da condição PWHT.	59
Tabela 5- Composição química dos carbetos em %at da condição 1C.	62
Tabela 6- Composição química dos carbetos em %at, da condição 3C.	64
Tabela 7- Composição química dos carbetos em %at, da condição E600.	66
Tabela 8- Composição química dos carbetos da condição 1C-E600.....	68
Tabela 9- Resultados permeação eletroquímica para amostras na condição PWHT.....	89
Tabela 10- Resultados permeação eletroquímica para amostras na condição 1C.	90
Tabela 11- Resultados permeação eletroquímica para amostras na condição E600.	91
Tabela 12- Resultados permeação eletroquímica para amostras na condição 1C-E600.....	92
Tabela 13- Resultados permeação eletroquímica para amostras na condição 3C.	93
Tabela 14- Resultados permeação eletroquímica para amostras na condição 1C-E1000.....	94
Tabela 15- Resultados permeação eletroquímica para amostras na condição 1C-E1000-PWHT.....	95
Tabela 16- Resultados testes de tração para amostras na condição 1C	100
Tabela 17- Resultados testes de tração para amostras na condição 3C.....	103
Tabela 18- Resultados testes de tração para amostras na condição E600....	106
Tabela 19- Resultados testes de tração para amostras na condição 1C-E600.....	109
Tabela 20- Resultados testes de tração para amostras na condição 1C-E1000....	112
Tabela 21- Resultados testes de tração para amostras na condição 1C-E1000-PWHT.	114
Tabela 22- Resultados de ensaios de tração e comparação com as normas.....	116

1. Introdução

Desde os anos 50 os aços Cr-Mo são largamente utilizados na construção de reatores na indústria nuclear e do petróleo. Com a necessidade de melhorar as propriedades mecânicas foram adicionados aos aços Cr-Mo convencionais elementos de liga como o vanádio, sendo este, o que mais influencia as propriedades mecânicas do material. Os aços 2,25Cr-1Mo-0,25V foram introduzidos nos anos 90 para fabricação de reatores de hidrotreatamento de petróleo com paredes grossas, porém mais finas do que os fabricados com o aço Cr-Mo convencional. Esses aços são utilizados devido a suas boas propriedades mecânicas como resistência à tração, à tensão de ruptura e à fluência, sendo maiores do que os apresentados pelos aços anteriormente utilizados do tipo 2¼Cr-1Mo [1-3].

A preocupação das indústrias petroquímica e de refino são as falhas dos vasos de pressão. Os reatores são projetados para operar em temperaturas na faixa de 300°C a 480°C e pressões parciais de hidrogênio de 1,5 a 20 MPa, esta combinação pode induzir diferentes problemas que devem ser mantidos sob controle para garantir um funcionamento seguro desses reatores [2,4]. Levando-se em conta que a soldagem é empregada na fabricação e manutenção dos reatores de hidrotreatamento de petróleo [5], as normas API RP 941 e API RP 934A [6, 7] identificam os tratamentos térmicos ISR (tratamento térmico intermediário de alívio de tensões) e PWHT (tratamento térmico pós-solda) a serem aplicados nos procedimentos de fabricação e manutenção destes reatores, com o objetivo principal de diminuir as tensões residuais e a probabilidade de geração de trincas. Outros fatores como o contato com o hidrogênio pelo processo de hidrotreatamento de petróleo, envelhecimento, tempo de exposição, entre outros, começam a modificar a microestrutura e conseqüentemente as propriedades mecânicas dos reatores, limitando a extensão da vida útil [2].

O objetivo do presente trabalho é determinar os efeitos do hidrogênio nas microestruturas do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, obtidas após aplicação de ciclos de tratamentos térmicos ISR, PWHT e envelhecimento, determinando a influência nas suas propriedades mecânicas. Para este estudo as microestruturas do aço foram avaliadas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia eletrônica de transmissão (MET). O efeito do hidrogênio no material foi determinado através dos resultados obtidos nos ensaios de espectroscopia de dessorção térmica (TDS) e permeação eletroquímica. As propriedades mecânicas foram avaliadas através de testes de tração em corpos de prova não hidrogenados e hidrogenados

Os principais resultados mostram a forte dependência da microestrutura com a difusão, e as propriedades mecânicas das amostras envelhecidas e hidrogenadas. Os valores da perda de ductilidade foram superiores a 35% para todas as condições de tratamentos térmicos. Além disso, destaca-se a fratura catastrófica nos aços hidrogenados sob tensão elástica. Portanto, estes fatores indicam que, a degradação das propriedades mecânicas é um claro efeito do superenvelhecimento ocorrido neste aço após serem submetidos a inúmeros ciclos e períodos de tratamentos térmicos de longa e curta duração.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Características gerais dos aços Cr-Mo-V

Na década de 1960 os vasos de pressão usados na indústria de refino do petróleo nos processos de hidrotreatamento e hidrocraqueamento, eram fabricados com aços 2,25Cr-1Mo. Nos anos 1980, aços com a composição 3Cr-1Mo-0,25V foram usados em substituição aos aços Cr-Mo convencionais. Entretanto, no ano de 1997 foram fabricados os primeiros reatores para hidroprocessamento em aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, sendo este junto com o aço 3Cr-1Mo-0,25V a quinta geração de reatores, determinada como os mais atuais [8, 9].

Os aços 2,25Cr-1Mo-0,25V são definidos como ferríticos de baixa liga com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), onde a principal função do vanádio é proteger o material do ataque pelo hidrogênio à alta temperatura (sigla em inglês, HTHA), que ocorre aproximadamente a 450 °C e sob pressões parciais de hidrogênio ≤ 13 MPa [10]. Essa proteção é atribuída à presença de carbeto de vanádio finamente dispersos dentro da microestrutura do aço, os quais tendem a inibir a formação de metano devido à forte energia de ligação do H com esses carbeto diluindo a concentração de hidrogênio na liga [8].

Elementos de liga possuem um papel importante nas propriedades dos aços. O carbono é o principal elemento de endurecimento nos aços baixa liga. Observando que o aumento de 0,01%C no aço aumenta o limite de escoamento em cerca de 0,5 ksi ($\sim 3,5$ MPa), no entanto, é acompanhado pelo aumento da dureza e a redução da ductilidade, tenacidade e soldabilidade além do aumento da suscetibilidade ao envelhecimento [11].

O cromo melhora a resistência mecânica, temperabilidade e a resistência à corrosão atmosférica, no entanto, reduz a soldabilidade. Com pequenas quantidades de cromo, os aços de baixa liga têm maior resistência à fluência quando comparado aos aços carbono comuns [11].

O manganês aumenta a resistência mecânica, a temperabilidade, o limite de fadiga, a tenacidade e a resistência à corrosão, reduz a soldabilidade, diminui a ductilidade e as temperaturas de transição dúctil-frágil, como também dificulta o envelhecimento [11].

O molibdênio aumenta a resistência a abrasão, à corrosão, a temperabilidade e também melhora a soldabilidade. No entanto, tem um efeito contrário na tenacidade à

fratura e na temperatura de transição dúctil-frágil. Com pequenas quantidades de molibdênio, os aços de baixa liga têm maior resistência à fluência do que os aços carbono, sendo usados em temperaturas moderada e elevada.

O enxofre, pode contribuir para a formação de escoria no metal líquido além de formarem inclusões de sulfeto de ferro que podem levar a fraturas frágeis, pois são concentradores de tensão a partir dos quais as fraturas podem iniciar. Também podem causar porosidade e trincas a quente, sendo, portanto, desejável manter o teor de enxofre abaixo de 0,05%.

O titânio aumenta a resistência à fluência, à ruptura e a resistência à abrasão. Ele desempenha um papel importante na prevenção do envelhecimento. Esse elemento pode ser utilizado como desoxidante na produção de aço, sendo também inibidor do crescimento de grão [11].

Onizawa et al [12] sugere que o Níobio, contribui para melhorar a resistência a altas temperaturas dos aços pela precipitação de carbonetos e/ou nitretos.

A resistência à fratura por fluência, a menor susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio, a resistência ao descolamento ou “*disbonding*” são as principais propriedades relacionadas pela American Petroleum Institute, API 934B para este tipo de material [10]. A menor suscetibilidade ao descolamento tem sido atribuída à menor difusividade do hidrogênio nos aços modificados com vanádio causada pelo efeito de aprisionamento de hidrogênio [8].

Até 2009, cerca de 400 reatores foram fabricados no mundo usando o aço 2,25Cr-1Mo modificado com V [10]. No entanto, estudos realizados em 2005 mostraram que existem mais de cento e quarenta reatores de aços Cr-Mo-V em serviço [8].

No Brasil, o registro gerado para o ano 2017 [13], mostrou que no ano 2008 a Belleli Energy CPE forneceu para a Petrobras 4 reatores para hidrotreatamento de petróleo com pesos entre 560 toneladas e 1050 toneladas, com condições de trabalho de 205,9 -218 bars de pressão e temperatura de projeto de 454°C projetados pelo código ASME [8] e na API 934A [7].

O desenvolvimento de pesquisas relacionadas com os aços 2,25Cr-1Mo-0,25V mostram que as propriedades mecânicas mudam com fatores como microestrutura, condições de fabricação e tratamentos térmicos aplicados. Um exemplo dessas mudanças foi apresentado por Z. Jiang *et al.* [14] onde os autores observaram que a resistência do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V diminui com o aumento do tempo de tratamento térmico. Segundo os autores, devido ao efeito da densidade de discordâncias e da microestrutura do material, foram determinadas elevadas resultados na tensão limite

de escoamento (σ_{LE}) e tensão limite de resistência ($\sigma_{m\acute{a}x}$) para o aço após revenido e normalizado.

2.2. Reatores para hidrotreatamento de petróleo

O petróleo em seu estado natural não tem muito valor para o consumidor, portanto, o mesmo deve ser transformado em produtos que possam ser usados no mercado. No processamento do petróleo vários métodos químicos e físicos são usados tais como: calor, pressão, catálise, e reações químicas, que são aplicadas em vários processos [15] de modo a alcançar condições aptas para serviço como o rendimento mais elevado e combustíveis mais limpos [16].

No caso do hidrotreatamento de petróleo (HDT), o processo é utilizado para retirar dos subprodutos do petróleo impurezas como enxofre, níquel, vanádio, nitrogênio, oxicompostos, aromáticos, etc [17], nos quais os principais objetivos são aumentar a qualidade além da densidade dos combustíveis [16]. De todas as impurezas ou elementos, o enxofre tem os efeitos mais importantes sobre o refino. Alta quantidade desse elemento pode afetar a qualidade do produto, o estado dos equipamentos (corrosão) ou ser emitido na atmosfera compostos de enxofre que são indesejáveis e tóxicos [18]. Neste cenário, diversos estudos estão sendo desenvolvidos através de simulações de novos processos de controle, como modelos de rede neural artificial para determinar o teor de enxofre nos produtos de hidrotreatamento de petróleo ou modelagens cinéticas do processo [19, 20].

As paredes dos reatores de hidrotreatamento de petróleo são constituídas por dois tipos de materiais. O aço de baixa liga CrMo ou com adição de Vanádio e no interior, o aço inoxidável austenítico resistente  corrosão. A espessura de parede do reatores fabricados em aços Cr-Mo modificado com V está em torno de 200mm [10], essa espessura,  menor que a observada nos aços Cr-Mo convencionais, sendo esta uma das principais diferenças entre os reatores fabricados com aço modificado com vanádio, porém, o ganho na redução de energia na fabricação e a maior facilidade no transporte dos reatores, são consideráveis.

Um exemplo de reator usado no processo de hidrotreatamento de petróleo é apresentado na Figura 1.



Figura 1- Reator de hidroprocessamento. Adaptado de [13].

Na Figura 1 é mostrado um reator de hidroprocessamento de petróleo fabricado pela Belleli Energy CPE em aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, com comprimento de 37,6m, diâmetro interno de 6 m e espessura de parede de 328mm [13].

2.3. Microestrutura e tratamentos térmicos dos aços CrMo e CrMoV

As indústrias siderúrgicas que produzem aços 2,25Cr-1Mo-0,25V e 2,25Cr-1Mo, já os beneficiam principalmente com os tratamentos térmicos recomendados pelas normas API RP 934A, ASTM A387, ASTM A182 e ASTM A542 [7,21-23], em geral nas condições normalizado e revenido ou temperado e revenido. As microestruturas dos aços estão sujeitas principalmente às condições dos tratamentos térmicos e aos elementos de liga. Aços revenidos podem ter estrutura bainítica e/ou Martensítica, carbeto ϵ , carbeto acicular do tipo M_3C e carbeto fino do tipo MC [24]. O aço 2,25Cr-1Mo-0,25V depois de normalizado, pode possuir microestrutura composta de ferrita, austenita retida, bainita e carbeto [25]. No entanto, a bainita é a fase predominantemente encontrada na microestrutura destes aços [26].

Os reatores de hidrotratamento de petróleo são suscetíveis a vários problemas pelas condições de operação, porém, tratamentos térmicos são realizados para reduzir o teor de hidrogênio do aço e diminuir as tensões residuais quando são realizados procedimentos como a solda. A norma API 934A identifica que os tratamentos térmicos de desidrogenação (sigla em inglês, DHT, dehydrogenation heat treatment), tratamento térmico intermediário de alívio de tensões (sigla em inglês, ISR, intermediate stress relief) e o tratamento térmico pós solda (sigla em inglês PWHT, post-welding heat treatment) devem ser realizados no processo de fabricação e/ou de manutenção dos reatores. A mesma norma estabelece que o primeiro ciclo de PWHT

seja realizado durante o processo de fabricação e o segundo e terceiro são projetados para serem realizados possíveis reparos. As características principais de cada um dos tratamentos térmicos são apresentadas a seguir: [7, 27]

- **DHT:** reduz o teor de hidrogênio na solda a um nível suficientemente baixo para evitar o trincamento por hidrogênio. É realizado a 300°C em aços convencionais e 350°C para aços avançados ou modificados com V. O tempo de tratamento depende da espessura do aço.
- **ISR:** reduz o teor de hidrogênio, as tensões residuais das juntas soldadas. Para os aços convencionais é realizado a 598°C por um período de 2h no mínimo. Já para os aços avançados é utilizada uma temperatura de 650°C por 4 horas. Este tratamento térmico também melhora a tenacidade.
- **PWHT:** alivia as tensões residuais do metal de solda (MS) e da zona termicamente afetada (ZTA) e melhora as propriedades mecânicas da junta soldada. É realizada a 690 °C para o aço convencional ou a 710 °C se o material for modificado com V, no entanto, o tempo de tratamento depende da espessura do aço, mas sempre em torno de 8h.

Segundo Antalffy *et al.* [8] a escolha do DHT ou ISR pode ser controversa. Este estudo demonstrou que o DHT reduz os níveis de hidrogênio para 0,02ml por cada 100g de metal de solda depositado e o ISR mostrou níveis de hidrogênio de 0,008ml por cada 100g de metal de solda depositado. Conseqüentemente, os autores argumentaram que o DHT é suficiente para remover o hidrogênio a níveis seguros para impedir o trincamento no metal de solda durante a soldagem e que o ISR é o tratamento térmico mais benéfico porque não apenas fornece uma redução maior de hidrogênio depositado no metal de solda, mas também ajuda a reduzir significativamente as tensões locais induzidas pela solda. A mesma conclusão foi observada no estudo de Clerge *et al* [5] onde foi determinado que durante a fabricação de vasos de pressão, o hidrogênio pode ser introduzido na junta soldada quando o cordão é aplicado. Além disso, tensões residuais são geradas pelo tratamento térmico local induzido pela operação de soldagem.

As trincas de reaquescimento são outro grande problema também comumente observado nos reatores de hidrotreatamento de petróleo. Aços de baixa liga que tem adições de cromo, vanádio ou cromo e molibdênio, que estejam sendo submetidos a tratamento térmico pós-soldagem, como o tratamento térmico intermediário de alívio de tensões (ISR) ou durante o serviço podem apresentar este problema, onde as trincas por reaquescimento são intergranulares e aparecem dentro da ZTA como no MS [28].

Han *et. al* [29] estudaram a suscetibilidade dos aços Cr-Mo e Cr-MoV a trincas por reaquecimento nas juntas soldadas durante o ISR, cuja motivação foram as falhas ocorridas em soldas de mais de trinta reatores que tiveram que ser reparados. Neste estudo, foram simulados vários picos de temperatura com o intuito de se analisar a susceptibilidade do material à trincas por reaquecimento. O estudo mostrou a relação entre a ductilidade a alta temperatura e a propagação de trincas.

Artigos de revisão da literatura [30, 31] mostram os principais mecanismos que induzem a formação de trincas por reaquecimento em aços de baixa e alta liga, onde os autores identificam que há um considerável esforço para entender estes mecanismos já que eles são complexos e influenciados por diferentes fatores.

2.3.1. Precipitados nos aços CrMoV

A precipitação de carbeto em aços 2,25Cr-1Mo-0,25V e a sua evolução durante o tratamento térmico é um fenômeno crítico que pode afetar a resposta mecânica dos aços. Em geral, a literatura mostra diferentes tipos de precipitados nos aços 2,25Cr-1Mo-0,25V, entre eles estão: MC, M_2C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_3C e M_6C [29, 32, 33]. A presença destes carbeto nos aços, depende de variáveis como a microestrutura do material após realizados os tratamentos térmicos; elementos de liga e condições de resfriamento entre outros.

Nos parágrafos seguintes são apresentadas as características dos principais precipitados que podem nuclear e crescer e até evoluir nos aços ferríticos de baixa liga. Os espectros de energia dispersa (EDS) de cada um dos precipitados também são mostrados.

- **M_3C** , ou cementita, com sistema cristalino ortorrômbico, comumente considerado como carbeto rico em Fe (Fe_3C), com pouca presença de elementos como, Mn, Cr, V [24]. Típico precursor da precipitação nos períodos iniciais do revenimento e do recozimento, sua existência depende da temperatura de serviço [32]. Este carbeto nucleia diretamente na matriz, por ser geralmente um carbeto primário [33]. O espectro EDS característico do carbeto M_3C é mostrado na Figura 2(a) [34] e a suas morfologias típicas são observadas na Figura 2 (b-c) [35].

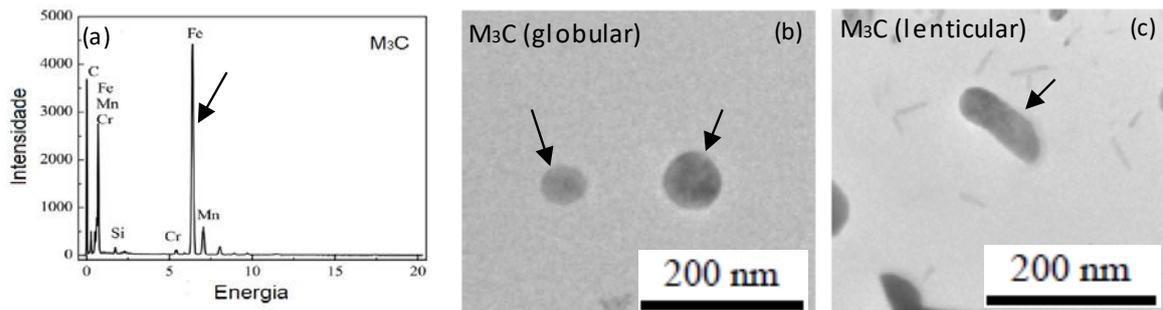


Figura 2- Características do carbeto M_3C . (a) Espectro EDS característico. (b-c) Morfologias típicas. Adaptado de [30,31]

- M_7C_3 : precipitado com sistema cristalino ortorrômbico ou trigonal, rico em Fe e Cr, com pouca presença de elementos como V ou Mo [24]. É um carbeto estável que aparece numa ampla gama de temperaturas e tempos. A sua nucleação ocorre principalmente a partir de um M_3C [36]. O M_7C_3 coexiste com os carbetos do tipo M_3C e $M_{23}C_6$ [32] e sua precipitação vai a depender da relação Cr/Fe. Em geral, possui morfologia acicular quando precipita na matriz e globular no contorno de grão [33]. O espectro EDS característico deste carbeto é mostrado na Figura 3(a) [37] e a sua morfologia típica é observada na Figura 3 (b) [38].

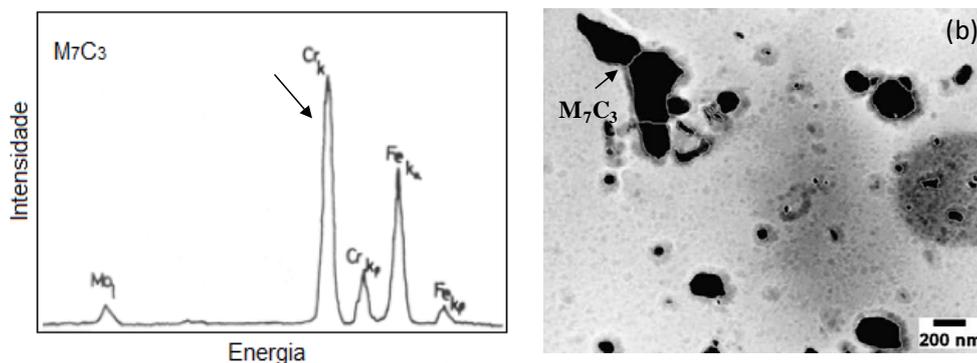


Figura 3- Características do carbeto M_7C_3 (a) Espectro EDS característico, (b) morfologia típica. Adaptado de [37, 38].

- $M_{23}C_6$: Esse carbeto possui como sistema cristalino o cúbico, rico em Cr e Fe, com pouca presença de elementos como Mo e V [24]. Comumente sua formação ocorre numa faixa de temperatura entre 520-560°C ou a baixas temperaturas (250-300°C) sendo este tipo de carbeto a maior fase apresentada em aços Cr-Mo-V [39]. A precipitação deste carbeto ocorre a expensas da existência do Fe_3C e Mo_2C [33]. Sua morfologia é globular tanto no interior quanto no contorno do grão, podendo ser encontrado também na forma de bastões como observado na Figura 4(b) para um aço 2,25Cr-1Mo que foi exposto por 114.638 h a 515°C [40]. O espectro EDS característico deste carbeto é mostrado na Figura 4(a) [41].

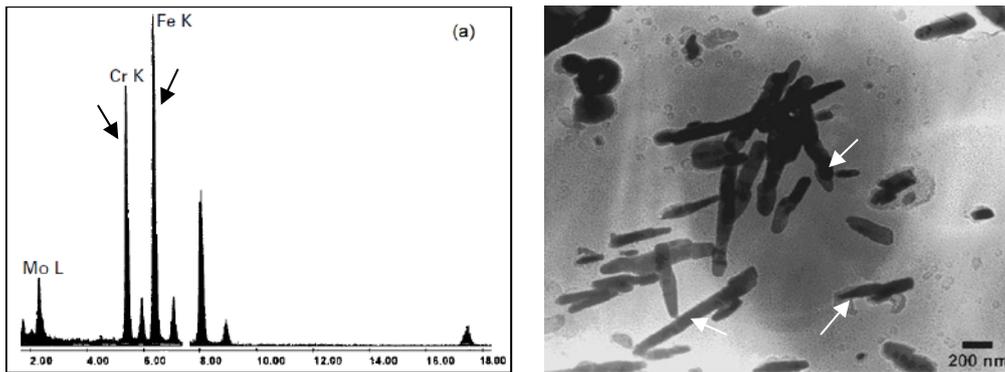


Figura 4- Características do carbeto $M_{23}C_6$. (a) Espectro EDS característico [41] (b) morfologia típica. Adaptado de [40].

- **M_2C (M_2X):** seu sistema cristalino típico é Hexagonal [24], ou ortorrômbico como foi demonstrado por Erwin Parthé [42]. O M_2C é um carbeto rico em Mo, W, Cr, com pouca presença de elementos como o V [24]. Para sua precipitação ocorrer é necessário um balanço entre o teor de cromo e molibdênio [32]. Uma das características desse carbeto é apresentar morfologia acicular, mas também pode ser fino quando nucleia no interior dos grãos ou globular nos contornos de grão [33]. Seu espectro EDS característico é mostrado na Figura 5a e a suas morfologias típicas nas Figuras 5b e 5c a seguir:

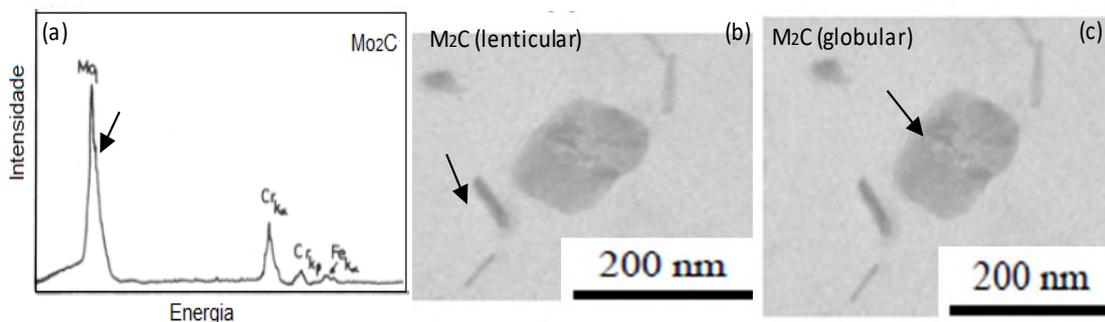


Figura 5- Características do carbeto M_2C (a) Espectro EDS característico (b) morfologia típica. Adaptado de [34, 37].

- **M_6C (M_6X):** Carbeto com sistema cristalino cúbico, definido na literatura como carbeto rico em Mo, estável, que contém de modo geral pequenas quantidades de silício. Sua precipitação ocorre geralmente após longos tempos e tratamentos térmicos tais como o recozimento [43]. Esse carbeto é encontrado nos aços na matriz e nos contornos de grão apresentando uma forma globular [41] ou morfologia similar ao $M_{23}C_6$ [44]. O espectro EDS característico é apresentado na Figura 6(a) e a morfologia dos carbetos na Figura 6(b).

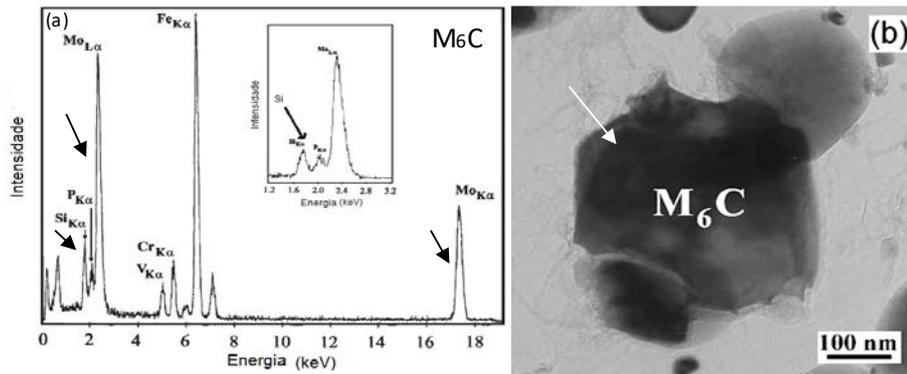


Figura 6- Características do carbeto M_6C . (a) Espectro EDS característico. (b) Morfologia típica Adaptada de [45].

- MC (MX):** seu sistema cristalino é cúbico, carbeto rico em V, Ti, Nb, Zr, com pouca presença de Mo e Cr [24] [32]. Esse carbeto é característico dos aços CrMo modificados com V, por isso sua forte dependência com o teor de vanádio. O tamanho típico deste precipitado após o tratamento inicial de nucleação é muito pequeno, da ordem de alguns nanômetros. Suas principais características são a estabilidade e também uma morfologia típica globular, como apresentado na Figura 7 (b). Seu espectro EDS característico é mostrado na Figura 7 (a).

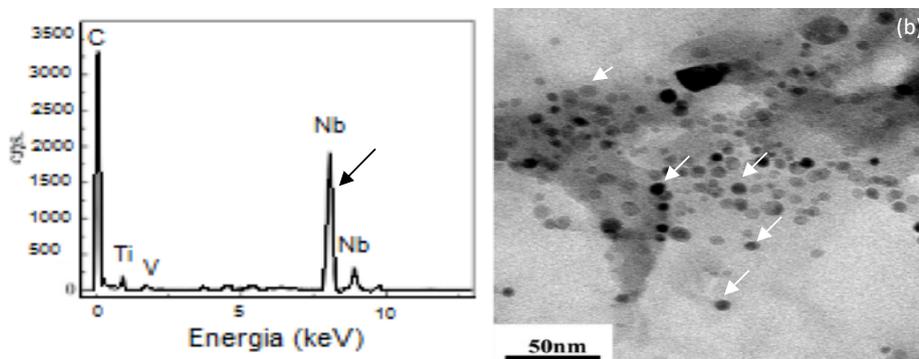


Figura 7- Características do carbeto MC (a) Espectro EDS característico (b) morfologia típica. Adaptado de [35].

V_4C_3 : é um carbeto com sistema cristalino cúbico [46, 47] rico em V. A sua morfologia é fortemente dependente do modo de resfriamento, devido aos seus diferentes sítios de nucleação e formas de crescimento. Sob condições de envelhecimento direto, a maioria destes carbonetos nucleiam nos limites do grão e crescem em forma de bastões, flocos ou globulares como mostrado na Figura 8 para ligas Fe-V-C [46].

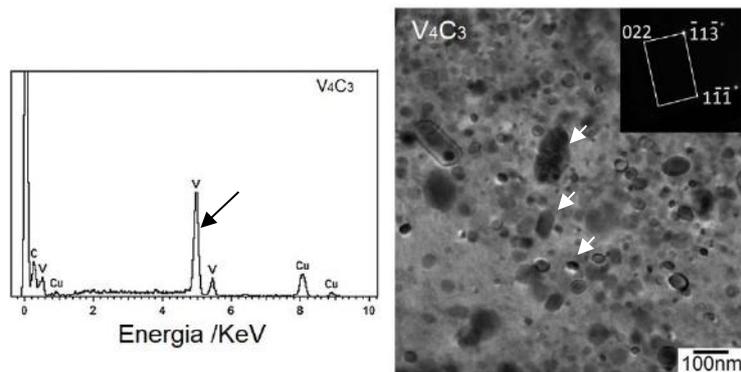


Figura 8-Morfologia dos carbeto de vanádio V_4C_3 (a) espectro característico.(b) morfologia típica. Adaptado de [46].

- **Carbetos ϵ .** Carbeto com estrutura cristalina hexagonal compacta, é encontrado após o primeiro estágio de revenimento a uma temperatura inferior a 200°C , em aços com teor de 0,2% de carbono; sua morfologia é acicular [48] *apud* [49].

Nos, aços Cr-Mo-V foi possível observar [44] através de estudos, que o Si e Mn podem alterar os diagramas de estabilidade de carbeto, no entanto, isso não altera necessariamente a quantidade de Mo dissolvido na matriz. O Si também acelera a precipitação de carbeto M_2C ricos em Mo, e estabiliza o M_6C , enquanto o Mn acelera a precipitação dos precipitados do tipo M_7C_3 [50]. Por outro lado, o vanádio, como tem uma forte afinidade pelo carbono, uma pequena adição deste elemento produz nos aços uma melhoria significativa das propriedades mecânicas [51]. Além da composição química, o tipo de tratamento térmico e o tempo de exposição a altas temperaturas também afetam a nucleação, crescimento e estabilização dos precipitados.

Com relação aos locais preferenciais para a precipitação, Masuyama [52], observou em aços CrMoV que os carbeto $M_{23}C_6$, M_6C , M_7C_3 e M_3C precipitam preferencialmente nos contornos de grão, como é mostrado na Figura 9, comportamento análogo aos estudos de Golanski *et al* [53] e Baltušnikas *et al* [54]. Autores como Janoveck *et al* [45], explicaram que os contornos de grão em materiais metálicos policristalinos, normalmente aceleram a difusão e começa a segregação, facilitando a nucleação e crescimento de precipitados.

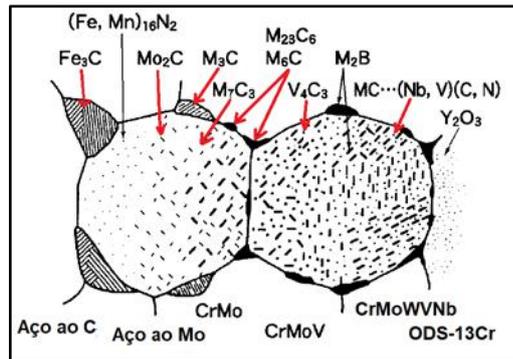


Figura 9- Ilustração esquemática das microestruturas de aços ferríticos. Adaptado de [52].

Já para as transformações ou evoluções dos carbeto K. Wiecezrak. *et al.* [36] mostraram o efeito de elevadas temperaturas na evolução dos carbeto M_7C_3 para $M_{23}C_6$, em aços hipoeutetoides solidificados rapidamente como observado na Figura 10.

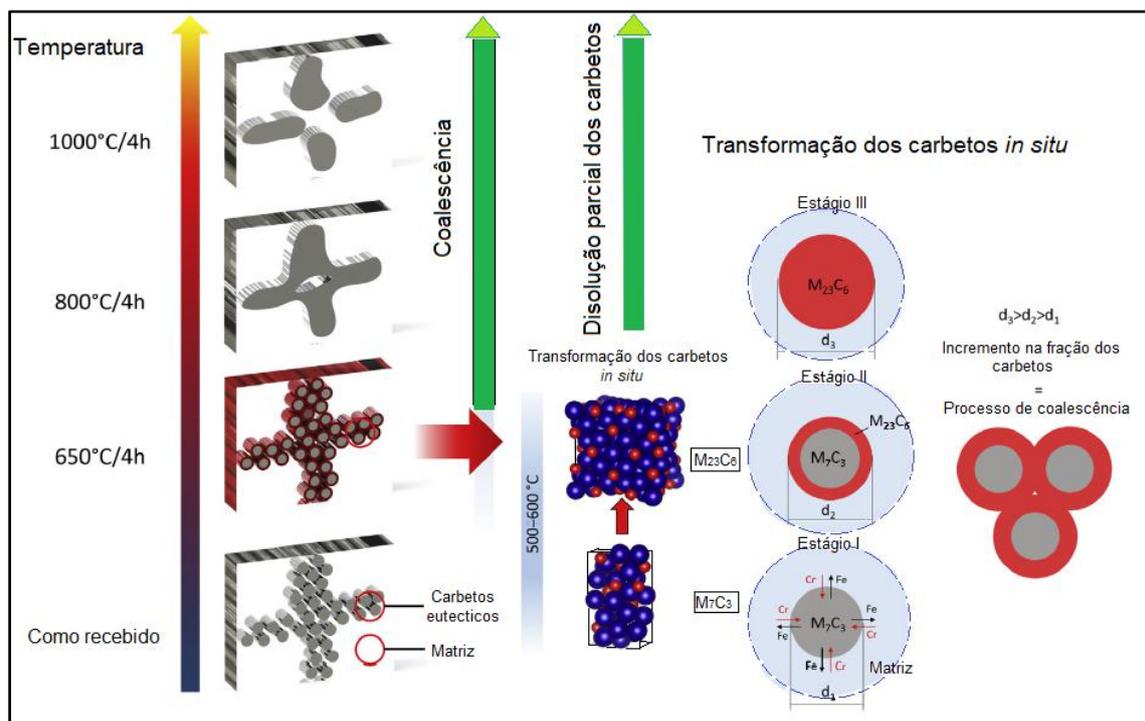


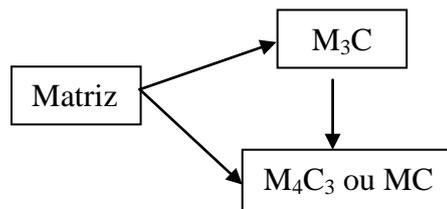
Figura 10- Evolução carbeto $M_{23}C_6$ em função da temperatura. Adaptado de [36].

Na Figura 10, no início o material é composto de dendritas primárias e secundárias de uma solução sólida Fe-Cr com carbeto M_7C_3 predominantes, e uma pequena quantidade de carbeto $M_{23}C_6$ nas zonas interdendríticas. Durante o aquecimento o processo de transformação do M_7C_3 para $M_{23}C_6$ ocorre a temperaturas entre 500-600°C. Os autores determinaram que o primeiro estágio da transformação de carbeto é a difusão ascendente do cromo na matriz do M_7C_3 , o que se reflete no

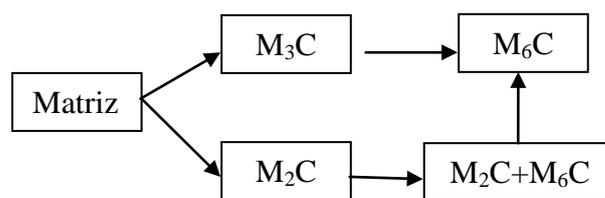
crescimento anormal de parâmetros de rede acima de 400°C, quando a concentração de cromo atinge o nível requerido, o carboneto M_7C_3 ortorrômbico transforma-se *in-situ* no carbeto $M_{23}C_6$ cúbico em equilíbrio com uma maior simetria da estrutura cristalina [36].

Zhang *et al.* [25] sugerem que o tamanho e número de precipitados em aços 1Cr-1Mo-0.25V aumenta com a temperatura e o tempo de serviço maiores. Os autores identificaram três tipos de precipitados: $M_{23}C_6$ rico em Cr, M_2C rico em molibdênio e MC rico em vanádio. Senior [44] realizou um tratamento térmico de revenimento nos aços 1Cr-Mo-V e observou a presença de precipitados de carbeto do tipo: M_3C , M_4C_3 ou MC e $M_{23}C_6$. Após longos tempos de tratamento térmico observou os seguintes carbeto: M_2C , M_6C e M_7C_3 . As transformações dos carbeto sugeridas no estudo de Andrews [55] *apud* Senior [44], para aços Cr-Mo-V a 700°C foram os seguintes:

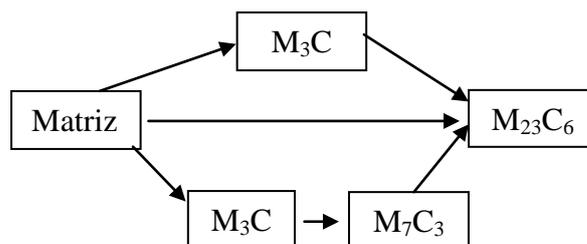
- Para M_4C_3 ou MC, definidos como carbeto ricos em V, foi observado que:

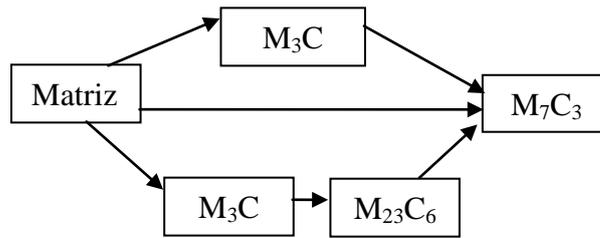


- Para carbeto do tipo M_2C e M_6C , definidos como ricos em Mo foi determinada a seguinte sequência de precipitação:



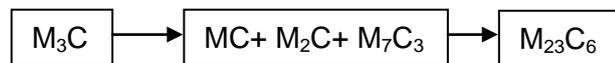
- Para M_7C_3 e $M_{23}C_6$, definidos como carbeto ricos em Cr:





Os dados termodinâmicos para estes carbetos sugerem que a energia livre de formação do $M_{23}C_6$ e M_7C_3 podem ser semelhantes, o que implica que mudanças relativamente pequenas na composição química podem afetar a relativa estabilidade dos carbetos ricos em Cr [44].

É importante ressaltar que as sequências de transformações dos carbetos em aços Cr-Mo-V dependem de vários parâmetros, tais como: tipo de tratamento térmico e elementos de liga. Estudos realizados por Pigrova [39], para aços 1,6Cr-1Mo-0,3V, 1Cr-0,3Mo-0,25V e 1,6Cr-0,6Mo-0,3V com tratamento térmico de envelhecimento a 450°C e 700°C e tempos de 3000 até 5000 h. Nesse estudo foram observados os mesmos carbetos do estudo de Senior [44], porém o autor descreveu que o carbeto tipo $M_{23}C_6$ é o último a aparecer na microestrutura dos aços, sugerindo como sequência de transformação a apresentada a seguir:



Vyrostková *et al* [56], estudaram quatro tipos de aços com variações nas composições químicas. O aço 2,57Cr-0,95Mo-0,34V foi ressaltado na Figura 12 com linha de cor verde. Foi observado que durante o tratamento térmico de revenimento nas temperaturas de 773K (500°C) e 993K (720°C) por um tempo máximo de 1000 horas, ocorre a precipitação dos carbetos dos tipos: MC, M_2C , M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e M_6C onde a estabilidade microestrutural é fortemente influenciada pelas condições do revenimento e a composição química do aço. As curvas obtidas para mostrar o começo e fim das transformações dos carbetos (Figura 11) revelaram a influência da composição química dos aços nos tempos e temperaturas de transformação dos principais carbetos do estudo.

Essa mesma Figura mostra que o carbeto M_6C precipita muito cedo em uma ampla faixa de temperaturas. É mostrado também o equilíbrio existente entre os carbetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 em função da composição de aço, observando que as fases em equilíbrio depois de 1000h de revenimento a 933K são:

- $Fe_\alpha + M_7C_3 + M_6C + MC$ e $Fe_\alpha + M_7C_3 + MC$

E o carbeto M_3C é metaestável para todas as composições químicas dos aços estudadas pelos autores.

Isto demonstra que as diferenças na distribuição de molibdênio entre a ferrita e os carbetos durante o revenimento, modificam as condições de tempo-temperatura para a formação dos carbetos M_2C , M_6C e MC .

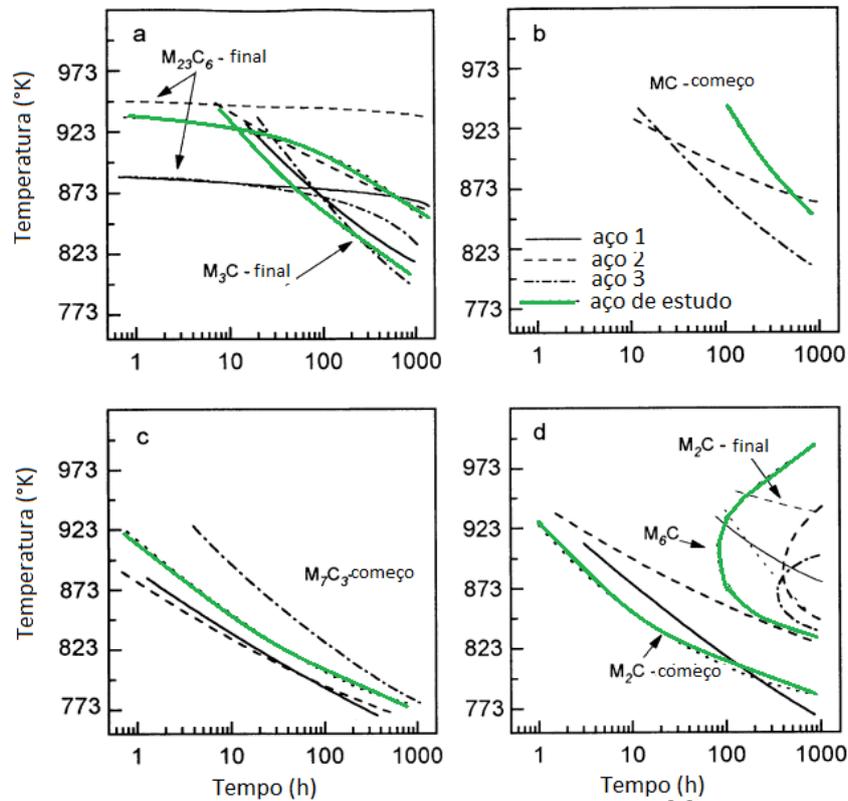


Figura 11- Influência da composição do aço nas características cinéticas dos carbetos precipitados. (a) Final do M_3C e do $M_{23}C_6$. (b) Início do MC . (c) início do M_7C_3 . (d) início do M_2C , final do M_2C e área de ocorrência do M_6C . Adaptado de [56].

Janovec *et al* [32] geraram o diagrama Tempo-Temperatura-formação (Carbetos) para quatro tipos de aços CrMoV. Na Figura 12 é apresentado o diagrama para o aço 2,57Cr-0,95Mo-0,34V.

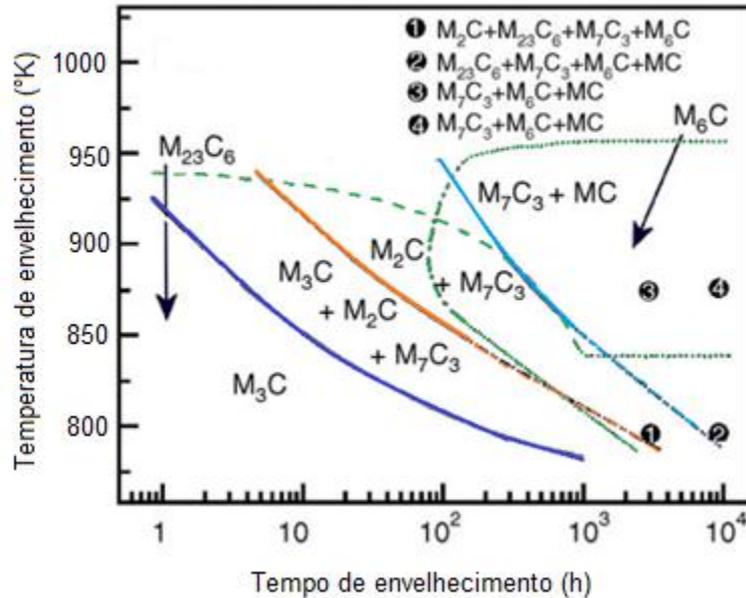


Figura 12- Diagrama Tempo-Temperatura-Carbetos para o aço 2,57Cr-0,95Mo-0,34V.
Adaptado de [32].

Os autores forneceram neste estudo informações de estabilidade e evolução dos carbetos M_3C , M_2C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_6C e MC . Os limites entre as regiões $M_2C + M_7C_3 + M_3C$ e $M_2C + M_7C_3$, bem como entre as regiões $M_2C + M_7C_3$ e $M_7C_3 + MC$ foram confinados a temperaturas mais baixas e tempos de recozimento mais longos como observado na Figura 12. Os limites das regiões do $M_{23}C_6$ e M_6C (linhas verdes) estão localizados perto de 577°C (850K) e 687°C (955K), respectivamente. Foi possível determinar para o aço 2,57Cr-0,95Mo-0,34V que:

- A 793K por 3.000 h foram observados os carbeto: $M_2C + M_{23}C_6 + M_7C_3 + M_6C$.
- A 793K por 10.000 h , carbeto: $M_{23}C_6 + M_7C_3 + M_6C + MC$.
- A 873K por 3000 h e 10.000 h , carbeto: $M_7C_3 + MC + M_6C$.

A dependência entre o tratamento termomecânico do material e os possíveis tipos de carbeto que aparecem na microestrutura foi estudado por Seung *et al.* [57]. Como respostas os autores obtiveram diagramas ternários que facilitaram a observação dos tipos de precipitados que poderiam aparecer na microestrutura de aços CrMo, como observado na Figura 13.

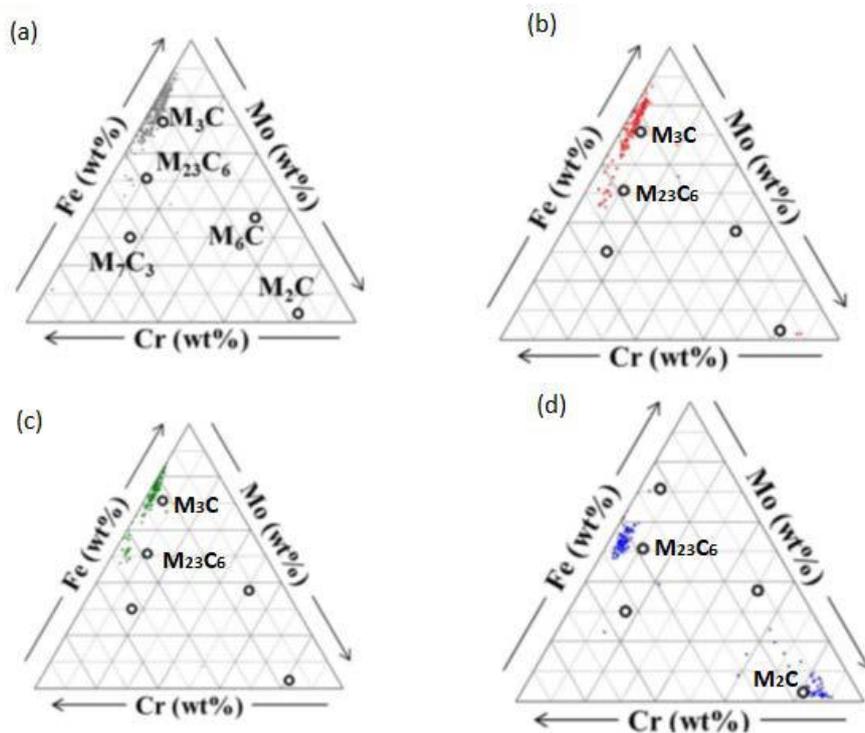


Figura 13- Diagrama ternário FeCrMo para: a) amostras laminadas b) amostras tratadas termicamente a 500°C por 10000 h. c) amostras tratadas termicamente a 690°C por 10 h. d) amostras tratadas termicamente a 690°C por 1000 h. Adaptado de [57].

Antes dos tratamentos térmicos os pontos foram agrupados na região que é rica em Fe (M_3C) do diagrama ternário, com o aumento do tempo e temperatura do tratamento térmico, os pontos aglomerados são deslocados gradualmente como pode ser observado na Figura 13, este deslocamento é relacionado pelos autores com a evolução dos carbetos [57].

Para aços 2,25Cr-1Mo-0,25V laminados a quente, na condição temperado e revenido, Youngtao *et al* [58] mostram no seu estudo carbeto M_3C rapidamente dissolvidos e $M_{23}C_6$ que precipitaram a altas temperaturas de revenimento. O M_7C_3 foi determinado que nucleia e cresce durante o processo de laminação a quente ou posterior ao resfriamento ao ar. Um dos resultados obtidos nesse estudo é mostrado na Figura 14, onde os gráficos apresentam a relação Cr/Fe em função do tempo de revenimento para o carbeto M_7C_3 (0,9-1). Essa relação diminuiu ligeiramente e permanece constante com o aumento do tempo do tratamento térmico. Segundo os autores uma explicação para esse comportamento é causado pela transformação do M_3C para M_7C_3 , e $M_{23}C_6$ para M_7C_3 durante o revenimento, entretanto, a relação Cr/Fe para o $M_{23}C_6$ (0,1-0,5) aumentou intensamente no início, o que sugere que o $M_{23}C_6$ atingiu um estado mais estável como observado na Figura 14 (a).

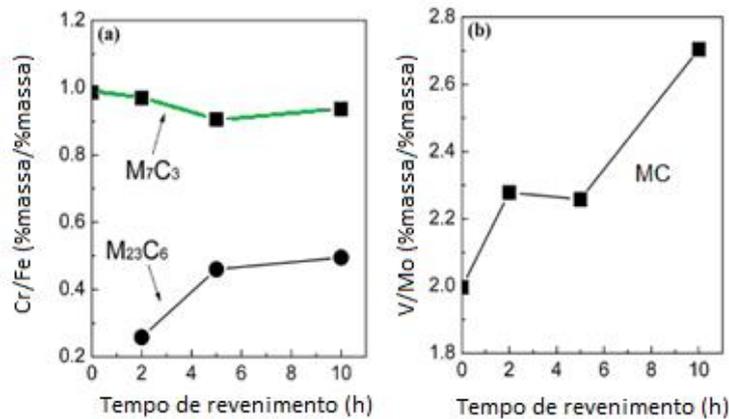


Figura 14- Influência do tempo de revenimento na composição química média dos componentes metálicos nos carbetos (a) M₇C₃ e M₂₃C₆ (b) MC. Adaptado de [58].

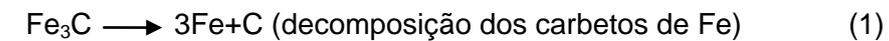
Já para os carbetos MC a relação V/Mo aumenta com o tempo de revenimento como observado na Figura 14(b). Os autores do estudo relacionam que durante o revenimento inicial a maior afinidade do V pelo C dominaria e levaria a uma ligeira diminuição do teor de Mo, o que provocou o primeiro aumento da relação V/ Mo, com o tempo de revenimento, enquanto que algumas partículas MC metastáveis foram dissolvidas e precipitaram nas discordâncias, outros carbetos MC mais estável permaneceram e a média da relação V / Mo aumentou novamente [58].

2.4. Efeito do hidrogênio na microestrutura dos aços

Em termos gerais o hidrogênio tem características únicas que podem ser atribuídas a [59]: i) valor médio da eletronegatividade, ii) pequeno raio atômico e iii) pequena massa nuclear.

O hidrogênio, por ser um átomo pequeno, se difunde através da estrutura cristalina dos metais de forma intersticial e não se distribui homogêaneamente no aço, podendo estar também aprisionado em defeitos. É reportado na literatura [60, 6] que as principais formas de ataque pelo hidrogênio em altas temperaturas são as superfícies descarburizadas e a descarburização interna e trincamento. A combinação de alta temperatura e baixas pressões parciais de hidrogênio favorece a superfície descarburizada, enquanto a baixas temperaturas (204°C) e altas pressões parciais (~15,7Mpa) de hidrogênio induz à descarburização interna e trincamento [6]. Especificamente nos processos de hidrotreatamento, o hidrogênio pode induzir fragilização e/ou atacar à microestrutura e contribuir para a formação de trincas resultado das altas pressões do metano [61]. Isto porque, o carbono está em solução

sólida no aço ou formando carbeto e uma faixa apropriada de temperatura reage com o hidrogênio produzindo o CH₄ [6] de acordo com as reações 1 e 2 :



Como as reações são termodinamicamente favoráveis à altas temperaturas, ocorre a formação de zonas de descarburização na superfície do aço rica em hidrogênio. A zona descarburizada cresce desde a parede externa até o interior como mostrado na Figura 15. Este mecanismo é função da mobilidade do átomo de carbono que é dependente do tempo e da temperatura [61].

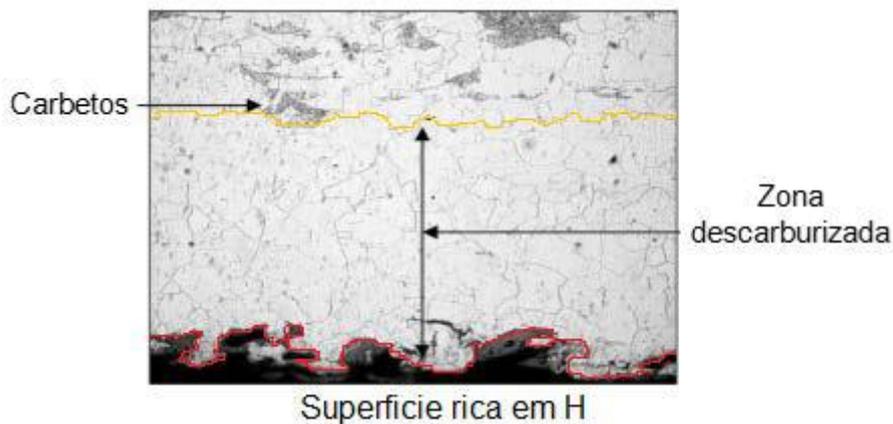


Figura 15-Superfície descarburizada (500X). Adaptada de [61].

Elementos como cromo, molibdênio, tungstênio, vanádio, titânio e nióbio formam carbeto mais estáveis em ligas que resistem ao hidrogênio, portanto, diminuem a possibilidade de formar metano. A resistência dos materiais ao ataque pelo hidrogênio a altas temperaturas e pressões de hidrogênio é ilustrada na Figura 16, com as chamadas *curvas de Nelson* observadas na norma API 941 [6]. A elaboração das curvas foi produto das experiências obtidas desde 1940 e são usadas para selecionar os materiais para novos equipamentos em serviço na presença de hidrogênio, especificamente na resistência de um material a fragilização por hidrogênio em alta temperatura, HTHA [6]. As curvas de Nelson apresentam as condições de operação (temperatura do processo e pressão parcial de hidrogênio) acima das quais danos como superfície descarburizada, descarburização interna, trincamento, ou combinações destes podem ocorrer.

Na Figura 16 foi ressaltado com vermelho a curva de Nelson para os aços 2,25Cr-1Mo e 2,25Cr-1Mo-V. A figura mostra que acima de 1100°F (~590°C) e pressões parciais de hidrogênio próximas a 5,17Mpa (750psi) os aços podem apresentar superfícies descarburizadas. A maiores pressões parciais e temperaturas abaixo de 590°C o aço pode apresentar descarburização interna.

O hidrogênio pode interagir com a microestrutura dos materiais levando a fragilização. Estudos realizados por Dayal *et al.* [62] e Thompson, *et al.* [63], sugerem que existem locais específicos em um material que a presença de hidrogênio pode ser crítica para produzir a fratura. Esses incluem o próprio reticulado (hidrogênio em solução), contornos de grãos, precipitados incoerentes e coerentes, vazios e discordâncias, mas também pode interagir em outros defeitos microestruturais com os observados na Figura 17.

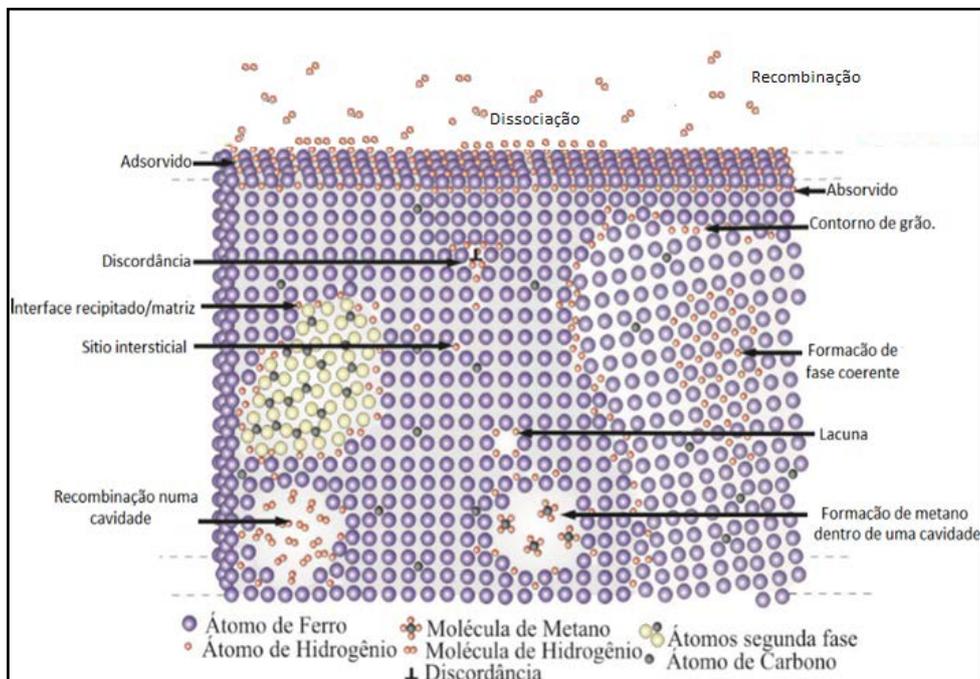


Figura 17-Segregação do hidrogênio nos defeitos microestruturais das ligas metálicas. Adaptado de [64].

A penetração de hidrogênio na microestrutura dos aços envolve, em geral, as seguintes etapas que foram identificadas na Figura 17 e resumidas a seguir.

- Adsorção do hidrogênio molecular; $\text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{ads})$ (3)
- Dissociação do hidrogênio molecular; $\text{H}_2(\text{ads}) \leftrightarrow 2\text{H}(\text{ads})$ (4)
- Absorção do hidrogênio atômico; $\text{H}(\text{ads}) \leftrightarrow \text{H}(\text{abs})$ (5)
- Difusão. $\text{H}(\text{abs}) = \text{H}(\text{Me})$ (6)

2.4.2. Aprisionamento de hidrogênio

O hidrogênio se difunde e ocupa locais de rede intersticial em metais como os observados na Figura 18, e geralmente fica aprisionado em sítios com energia potencial mais baixa em relação aos sítios intersticiais normais [65]. Na Figura 18, é mostrada a dependência da energia de liberação de hidrogênio, ou de ligação como é descrito em outros estudos [66, 67], com o tipo de aprisionador, neste caso se são reversíveis ou irreversíveis.

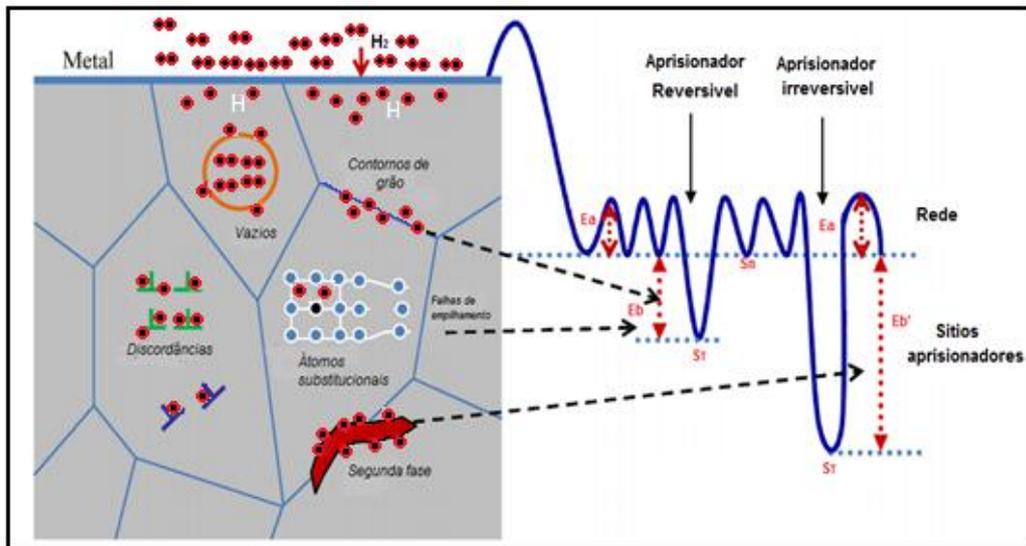


Figura 18- Natureza física dos aprisionadores de hidrogênio e classificação de aprisionadores reversíveis e irreversíveis. Adaptado de [68].

Observa-se na Figura 18 que a capacidade de aprisionamento do hidrogênio é caracterizada pela energia de ligação E_b e E_b' e pela densidade do número de sítios aprisionadores S_T . Na Figura 18 ($E_a + E_b$) é a energia de ativação, onde E_b é a energia de ligação, S_n sítios normais da rede e E_a é a energia de ativação para liberação para a difusão na rede. Nessa imagem é observado que sítios aprisionadores irreversíveis precisam de uma maior de energia para liberar o hidrogênio, em comparação aos sítios aprisionadores reversíveis.

Autores como Turnbull *et al.* [69] têm estudado e desenvolvido modelos mais complexos que aqueles que usam como parâmetro a equação de Kissinger [70] referentes ao aprisionamento de hidrogênio num aço de baixa liga, para isso os autores avaliaram vários tipos de perfis de energia potencial dos aprisionadores, os quais com frequência são caracterizadas por uma energia de ligação ΔE e uma energia de barreira E' , como mostrado na Figura 19.

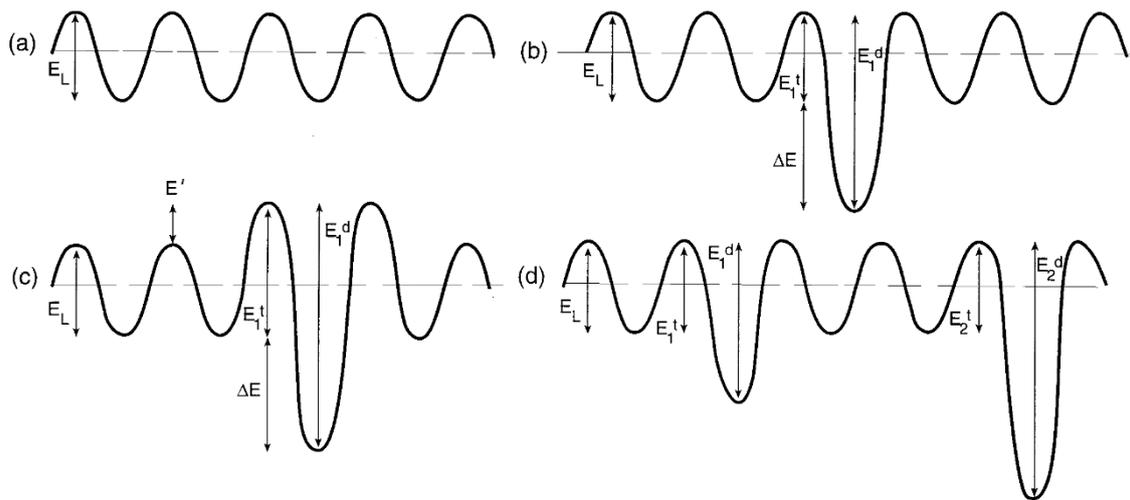


Figura 19- Perfis de energia potencial para: (a) Difusão na rede. (b) Difusão em um tipo simples de aprisionador com $E_1^t = E_L$. (c) Difusão em um tipo simples de aprisionador com $E_1^t > E_L$ (d) difusão com dois sítios aprisionadores. Adaptado de [69].

Na Figura 19, E_1^t e E_1^d são as energia de ativação para o aprisionamento e liberação do hidrogênio do sitio aprisionador 1, respectivamente. E_2^t e E_2^d são as energias de aprisionamento e liberação de hidrogênio em um segundo tipo de sitio aprisionador, onde $\Delta E = E_1^t - E_1^d$ e $E' = E_1^t - E_L$ com E_L é a energia de ativação para a difusão específica para cada material. Nessa análise, foi utilizado um aço carbono de baixa liga e os autores [69] incluíram parâmetros variáveis para gerar desde modelos simples (Fig. 19 a) até modelos mais complexos (Fig. 19 d).

Em geral, os sítios aprisionadores de hidrogênio são classificados como reversíveis e irreversíveis. Os aprisionadores de hidrogênio irreversíveis são considerados como sumidouros de hidrogênio que podem não saturar, entre eles estão as interfaces de partículas duras durante a deformação plástica [71].

Segundo Pressouyre [72] estes tipos de aprisionadores só irão liberar hidrogênio acima de uma temperatura crítica. Porém, aprisionadores reversíveis irão liberar o hidrogênio continuamente desempenhando um papel misto (sumidouro ou fonte), ou seja, podem receber e fornecer hidrogênio. Entre esses estão as discordâncias, lacunas, contornos de grão e maclas.

Osaoka [73] classificou os aprisionadores como: fracos, fortes, e intermediários, de acordo com a suas energias de liberação de hidrogênio. Entre os aprisionadores fracos se encontram as discordâncias e os precipitados finos. As ripas de martensita e contornos de austenita são exemplos de aprisionadores intermediários, e os aprisionadores fortes são relacionados com inclusões não metálicas, precipitados esférico, interfaces das ripas de martensita e/ou contornos da austenita prévia,

precipitados finos, e segregação de impurezas. Para esta última categoria o autor relaciona energias de liberação de hidrogênio entre 100-200 kJ/mol.

Outros estudos mostraram que energias de ligação ou ativação de hidrogênio menores a 20 kJ/mol, são características dos aprisionadores fracos, e próximos a 50 kJ/mol são relacionados a aprisionadores intermediários [74]

Na Tabela 1 são apresentados alguns dos tipos de aprisionadores de hidrogênio para aços e Fe, nela são identificados vários estudos que relacionam as energias de liberação com os diferentes sítios aprisionadores de hidrogênio.

Tabela 1- Possíveis sítios aprisionadores de hidrogênio em aços.

Sítio aprisionador	E _a (kJ/mol)	Material	Referencia	
Discordâncias	24,1-29,9	Aço	[71]	
	19,2-26,8	Ferro puro	[75]	
	25,6	Ferro puro	[76]	
	26,9	Ferro puro	[77] <i>apud</i> [78]	
	24,8	Aço perlítico (0,82%C)	[79]	
	30	Aço ultra-alta resistência	[80]	
Contornos de grão	26	Aço	[71]	
	17,2	Ferro puro	[75]	
	18,3	Aço perlítico	[79]	
	24-27	Aço ferrítico	[81]	
	24	Aço ultra-alta resistência	[80]	
Carbetos	35-36	Aço com adição de V	[82]	
	Aço micro-ligado com:		[83]	
	28,7	0,039% peso V		
	38,7	0,096 % peso V		
	27,4	Aço martensítico com 0,2V	[84]	
	52-67	Ligas Fe-C-V	[47]	
	NbC	44	Aço ferrítico	[81]
	Mo ₂ C	11,4-11,6	Ligas de Fe	
		36 e 75	Temperado	0,177C-2,99Mo
		34 e 84	Revenido e temperado	
Cr ₂₃ C ₆	49	Temperado	0,184C-2,2Cr	
Inclusões de óxido de Fe	47,20	Ferro	[78]	
Microvazios	35,3	Ferro puro	[75]	
	48,3	Aço 4340	[88]	
Interfase MnS	72,3	Ferro	[89]	
Interfase Al ₂ O ₃ /matriz	79-71,4	Ferro	[90]	

Os sítios aprisionadores de hidrogênio ou “armadilhas” podem ser estudados por diferentes técnicas, entre as principais se encontra a tomografia por sonda de átomos assistida por laser ou seu termo em inglês “laser-assisted atom probe tomography”

(APT) [91], e através da técnica de espectroscopia de dessorção térmica ou “thermal desorption spectroscopy” (TDS), que é determinada como a mais utilizada para caracterizar os sítios aprisionadores de hidrogênio.

No TDS a evolução da quantidade de gás que dessorve da amostra de estudo com o aumento da temperatura resulta num espectro TDS que surge pelos diferentes locais de aprisionamento que liberam o hidrogênio a uma temperatura específica durante o aquecimento [92].

A quantificação da energia de liberação do hidrogênio em uma amostra pré-carregada é determinada pelas equações 7 e 8 [70, 92, 93]:

$$\frac{dx}{dt} = A(1 - x) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{com} \quad x = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad (7)$$

Onde N_0 é a quantidade de hidrogênio no sítio aprisionador a um $t = 0$ e N é a quantidade de hidrogênio no sítio aprisionador a um $t \neq 0$, X é o hidrogênio liberado, A é uma constante de proporcionalidade, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta e t é o tempo. A máxima taxa de dessorção é obtida da derivação da Equação 7 como é apresentado na seguinte relação [70, 92, 93]:

$$\frac{\partial \ln \{\Phi / T_{max}^2\}}{\partial \{1/T_{max}\}} = \frac{-E_a}{R} \quad (8)$$

A energia de ativação para liberação de hidrogênio (E_a) será determinada pela inclinação da reta da curva $\left(\frac{1}{T_{max}}\right)$ versus $\ln\left(\frac{\Phi}{T_{max}^2}\right)$ obtida através de testes de TDS, feitos em diferentes taxas de aquecimento multiplicadas pela constante dos gases.

As variáveis como tipo de hidrogenação, espessura das amostras, taxa de aquecimento e tempo de envelhecimento influenciam as curvas TDS. Ju *et al* [93] observaram que longas distâncias para a difusão, relacionadas com o aumento da espessura das amostras, fazem evoluir mais hidrogênio a temperaturas mais elevadas ampliando a faixa de temperatura na qual pode ocorrer a dessorção. Em geral, ligações mais fortes fazem com que as curvas TDS se desloquem para maiores temperaturas.

2.4.1. Difusibilidade e solubilidade de hidrogênio

A difusibilidade (D) e solubilidade de hidrogênio (S) são propriedades físicas

usadas para medir os parâmetros da interação do hidrogênio com os metais e ligas [94]. A difusão também é conhecida como um fenômeno de transporte por movimento atômico, ou como a migração gradual de átomos através dos sítios na rede [95].

Em geral, os átomos em materiais sólidos estão em constante movimento mudando rapidamente de posição. No caso do hidrogênio, a difusão é intersticial e não precisa de lacunas. O H se difunde pelos sítios tetraédricos da ferrita e octaédricos da austenita [59, 94]

As taxas de difusão de hidrogênio em metais puros à temperatura ambiente dependem especialmente da estrutura cristalina, por exemplo, coeficientes de difusão de hidrogênio (D) geralmente são de 5 a 6 ordens de grandeza maior para metais cúbicos de corpo centrado (CCC) quando comparados com os cúbicos de face centrada (CFC) e com os metais com estrutura hexagonal compacta (HCP). Para aços ferríticos, os valores de D efetivos podem variar de 3 a 4 ordens de magnitude à 20 °C para diferentes microestruturas. Aços de alta resistência tendem a ter valores D mais baixos devido a uma maior fração volumétrica de fases de precipitadas ou carbeto além de uma maior densidade de discordâncias [65]. Tendo em conta que o coeficiente de difusão na rede é termicamente ativado, pode ser descrito como uma relação na equação de Arrhenius [94, 95]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (9)$$

Onde: D_0 , é coeficiente de difusão (m^2/s); E é a energia de ativação para a difusão em (J/mol), R é a constante dos gases ($8,314J K^{-1} mol^{-1}$), T é a temperatura em *Kelvin* [94, 95]

A primeira lei de *Fick* descreve a difusão de hidrogênio (fluxo dos átomos de hidrogênio) desde uma região de alta concentração a uma região de menor concentração através da equação 10:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (10)$$

Onde J é fluxo de átomos de hidrogênio na direção x em $molHm^{-2}s^{-1}$, D é a difusividade ($m^2.s^{-1}$) e $\frac{\partial C}{\partial x}$ é o gradiente concentração de hidrogênio em função do tempo.

As situações de difusão mais práticas são as de estado não estacionário, isto é, o fluxo e o gradiente de concentração em um determinado ponto em um sólido variam com o tempo como mostrado na Figura 20, onde foram observados três perfis de concentração a tempos de difusão diferentes.

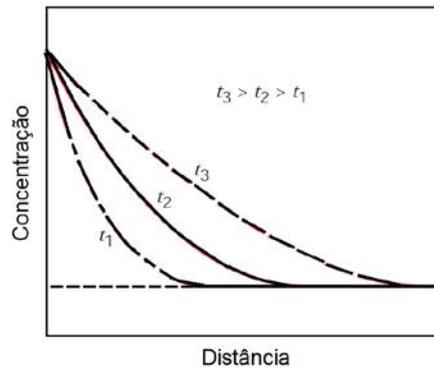


Figura 20- Perfis de concentração para a difusão no estado não estacionário tendo em conta três diferentes tempos (t_1, t_2, t_3). Adaptada de [95].

Neste caso, (Figura 20) a segunda lei de *Fick* é usada se o coeficiente de difusão é independente da composição e a Equação é simplificada como a seguir: (Equação 11) [94, 95].

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

A principal técnica usada na quantificação da concentração do hidrogênio na superfície de uma membrana metálica [64] é a permeação. O ensaio consiste em colocar uma amostra entre dois compartimentos de carga aplicando uma corrente ou potencial catódico, o hidrogênio após absorvido permeia através da espessura da membrana seguindo a segunda lei de *Fick* (Equação 11) para materiais homogêneos.

No compartimento de detecção da célula, um potencial fracamente anódico é aplicado de tal forma que todo o hidrogênio que chega nesta superfície é oxidado. O fluxo de hidrogênio é proporcional à corrente de oxidação lida pelo potenciostato, seguindo a Equação 12.

$$J_L = \frac{I}{FA} \quad (12)$$

Onde I é a corrente necessária para a oxidação, F é a constante de Faraday (96.484,56 C/mol) e A é a área.

A solubilidade (S) é outro dos resultados que podem ser obtidos através dos ensaios de permeação. Esta propriedade física é definida como uma medida da quantidade de hidrogênio dissolvida na rede metálica, expressa pela clássica Equação de Arrhenius apresentada a seguir.

$$S(T) = S_0 \text{Exp} \left(-\frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (13)$$

Onde: S_0 , é o coeficiente de equilíbrio em ($mol H/m^3$), ΔH é a entalpia (KJ/mol), R é a constante dos gases ($8,314 J K^{-1} mol^{-1}$) e T é a temperatura em *Kelvin*. Fenomenologicamente, nos metais que tem $\Delta H < 0$, a solubilidade aumenta com aumento da temperatura. Esse comportamento é contrário nos materiais que apresentam $\Delta H > 0$ [64].

Procedimentos que estão sendo desenvolvidos com a incorporação de outras variáveis nas medições de difusão e solubilidade de hidrogênio são apresentados por Brass *et al* [96], os autores determinaram a influência da geração de discordâncias através da deformação sob uma célula de permeação de hidrogênio em aços 2,25Cr1Mo, 3CrMoV e AISI 4140 com estrutura bainítica. Os autores determinaram uma dependência entre a corrente de permeação e a taxa de deformação aplicada, pela grande energia de ligação entre o hidrogênio e as discordâncias em função da energia de ativação para a difusão do hidrogênio em metais CCC.

Frappart *et al.* [97] realizaram testes de permeação eletroquímica sob condições de tensão para um aço martensítico temperado e revenido, os autores determinaram que a tensão afeta não apenas a solubilidade (concentração da rede), mas também o teor de hidrogênio aprisionado reversível, especialmente no regime elástico. A Figura 21 mostra que a concentração de hidrogênio aprisionado reversivelmente aumenta exponencialmente com a tensão elástica, assim é possível observar uma dependência com a tensão hidrostática.

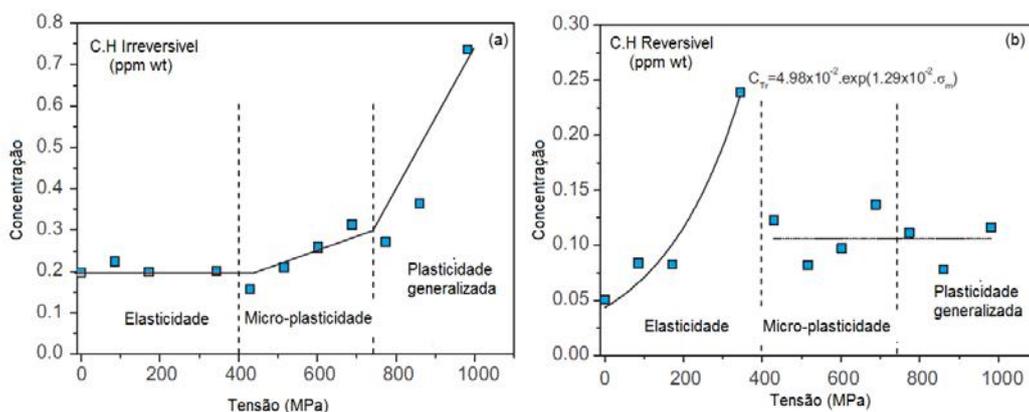


Figura 21- Evolução da concentração de hidrogênio como função da tensão aplicada.
(a) Hidrogênio aprisionado irreversivelmente. (b) Hidrogênio aprisionado reversivelmente.
 Adaptado de [97].

A concentração de hidrogênio aprisionado irreversivelmente, Figura 21 (a), é constante no domínio elástico, mas aumenta lentamente a partir de 400 MPa e vastamente depois de 730 MPa. Já para a concentração de hidrogênio aprisionado reversivelmente (Figura 21b), foi associado que os campos de deformação elástica aumentam exponencialmente com a tensão no domínio elástico e permanece

constante nos outros dois regimes. De acordo com as interpretações dos autores, a movimentação de discordâncias em aresta é iniciada em torno de 400 MPa, enquanto o movimento de discordâncias em hélice ocorre em 725 MPa.

Outro estudo determinou que as tensões elásticas aplicadas não influenciam o coeficiente de difusão de hidrogênio no Fe e aços, porém produziu significativas mudanças na solubilidade do hidrogênio, o que influencia na magnitude da taxa de permeação e na concentração de hidrogênio na rede [98]. Foi demonstrado por Kim *et al* [99] que a taxa de permeabilidade para aços de alta resistência é consideravelmente mais lenta sob a condição de carregamento plástico, podendo ser explicado pelo fato de que os átomos de hidrogênio que se difundem na rede são aprisionados nas discordâncias geradas pela deformação plástica e portanto leva mais tempo para que os átomos de hidrogênio se difundam.

Já para aços ferríticos foi observado nos testes de permeação de hidrogênio que quando o material é carregado com hidrogênio e deformado plasticamente há uma forte interação entre o hidrogênio com as discordâncias e conseqüente ocorre uma diminuição da difusibilidade [100].

A existência de sítios aprisionadores na rede fazem com que as curvas típicas de permeação apresentem um comportamento diferente, o que induz a alteração dos cálculos de difusão e solubilidade de hidrogênio, como o observado nos estudos de Fallahmohammadi *et al* [101] e Schaffner *et al* [80].

Caskey *et al* [67] observaram que o aumento da densidade dos aprisionadores (relação k/ρ e N) causa uma diminuição na taxa de permeação (P_1/P_∞) e o estado estacionário é atingido depois de um longo tempo como observado na Figura 22.

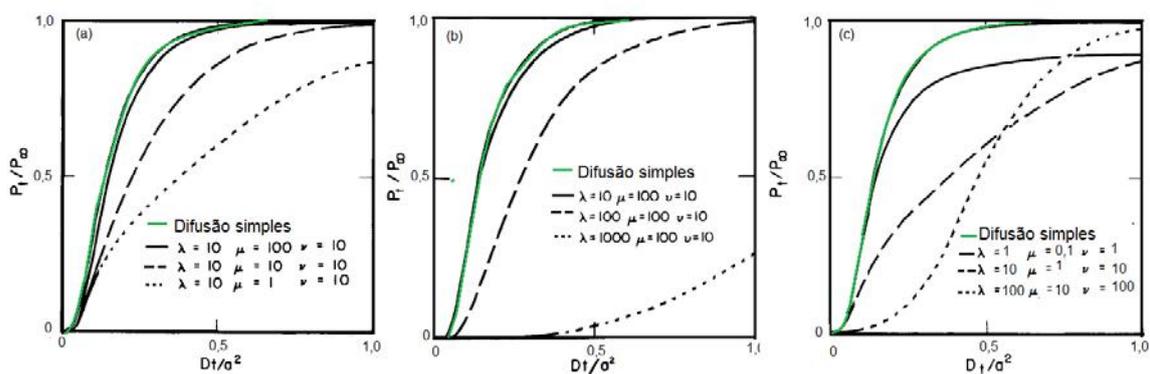


Figura 22- Curvas de permeação representativas para a difusão com aprisionadores reversíveis. (a) densidade de aprisionador constante com aumento na relação k/ρ . (b) aumento na densidade do aprisionador com μ e ν constantes. (c) aumento na taxa de liberação com $N=C_0$ e a relação k/ρ constante. Adaptado de [67].

Nesse mesmo estudo os autores observaram três parâmetros: λ , μ , ν que descrevem as taxas nas quais os átomos são capturados e liberados dos sítios

aprisionadores e que dão as tendências no comportamento das curvas de permeação (Figura 22):

- a) $\lambda = Nka^2/D$.
- b) $\mu = \rho a^2/D$.
- c) $\nu = C_0ka^2/D$.

Onde N é número de aprisionadores/cm³; k e ρ são as taxas de aprisionamento e liberação de átomos em um volume (δV). Considerando que ρ é dependente da temperatura e da natureza do sitio aprisionador, mas é independente do local de concentração para a difusão e do tipo de aprisionador de H; a, é a espessura; D é difusibilidade na rede; C é a concentração. O estudo mostrou que os três parâmetros (λ , μ , ν) controlam a natureza geral das equações de difusão deste estudo, se os três parâmetros são iguais a zero as equações se reduzem para difusão simples com D constante; se μ é zero as equações descrevem aprisionadores irreversíveis ou reações químicas. Finalmente os autores relacionam três fenômenos que desviarão o comportamento ideal das curvas de permeação de hidrogênio através de um metal:

- A dependência da difusividade com a concentração,
- Condições de contornos de fase ou de superfície,
- Aprisionamento.

Outros estudos [101], também analisaram as diferenças nas curvas de permeação eletroquímica, para os aços X65 e F22. Conhecendo os coeficientes de difusão obtidos no início da permeação (1%) e após longo tempo (63%) das curvas de permeação teóricas obtida pela 2ª lei de Fick, foram comparadas com as curvas experimentais como observado na Figura 23.

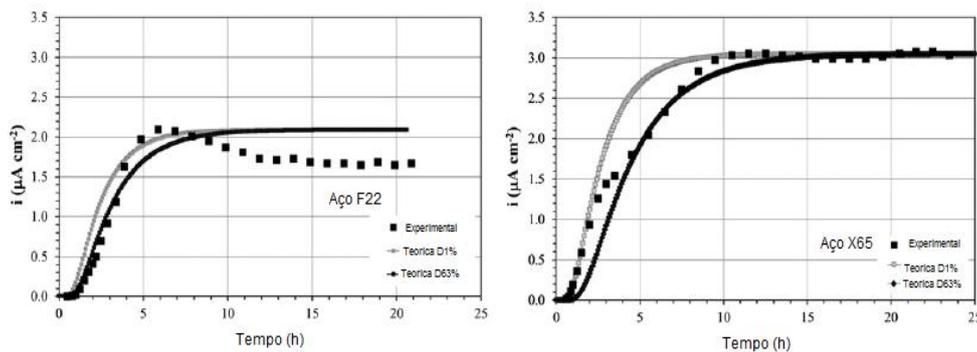


Figura 23- Curvas primeira permeação para amostras de aço F22 e X65. Adaptado de [101].

As discrepâncias entre as curvas teóricas e experimentais da Figura 23 foram relacionados com [101]:

- A primeira permeação foi afetada pelo lento processo superficial da amostra no compartimento de entrada na célula de permeação, que resultou em um salto muito lento da concentração do hidrogênio difusível na amostra, C_0 .
- O hidrogênio aprisionado durante o carregamento foi retardado aumentando o tempo para a difusão.

Em relação à capacidade de acomodar hidrogênio intersticialmente, quando o material foi submetido a uma tensão elástica, foi observado que a expansão elástica da rede aumenta fortemente esta capacidade [98, 99].

2.4.3. Fragilização por hidrogênio

O hidrogênio pode exibir no metal e ligas metálicas um efeito fragilizante. Isto se deve à rápida difusão deste pequeno átomo e sua segregação nas regiões de alta triaxialidade de tensões, como na frente de uma trinca. Os aços sofrem frequentemente perda de ductilidade e resistência devido à presença de hidrogênio, este fenômeno é bem conhecido como fragilização por hidrogênio (HE). A fragilização por hidrogênio pode ocorrer em aços de alta resistência, ocasionando a falhas súbitas e prematuras [102]. O processo ocorre a uma temperatura abaixo de 150°C devido à segregação do hidrogênio. Como a fragilização por hidrogênio é uma das consequências da interação metal/hidrogênio, seu estudo é muito importante, principalmente no que diz respeito aos equipamentos expostos à ambientes agressivos [103].

A degradação das propriedades mecânicas assistida por hidrogênio é um fenômeno complexo, embora seja bem aceita que a fragilização por hidrogênio é causada pelo acúmulo de hidrogênio (atômico ou sob a forma de gás H_2) na microestrutura dos materiais, contudo, o mecanismo real de falha não é totalmente entendido.

O estudo desenvolvido por Pressouyre [72] determinou que a suscetibilidade de um material à fragilização por hidrogênio é diretamente relacionado com as características de seus aprisionadores, onde os aprisionadores reversíveis possuem duplo papel, seja como fonte ou/e sumidouro e são dependentes de fatores como o estado inicial do material e o modo de transporte do hidrogênio através da rede (como discordâncias, saltos intersticiais, ou caminhos ao longo de curto-circuitos). Há alguns anos, Beachem [104] sugeriu que, na presença de suficiente concentração de hidrogênio na rede e na frente da ponta de uma trinca, há favorecimento de

deformação local e também propicia o modo de fratura intergranular, quase clivagem, ou por coalescência de vazios. Estes vão a depender de fatores como a microestrutura, além o fator de intensidade de tensões e da concentração de hidrogênio [104].

Uma vez que as concentrações de hidrogênio estão localizadas perto das pontas de trincas devido às tensões hidrostáticas, a deformação fica localizada nesta área, facilitando a movimentação das discordâncias. Este mecanismo foi chamado como HELP ou Plasticidade localizada promovida por hidrogênio por seu termo em inglês significar "hydrogen-enhanced localized plasticity" [65, 105]. Foi argumentado que o crescimento das trincas deveria então ocorrer por um processo de coalescência de microvazios (microvoid-coalescence ou MVC) [65].

O mecanismo de fragilização pelo hidrogênio conhecido como HEDE (hydrogen-enhanced decohesion) ou teoria de Decoesão, relaciona a transferência de carga e o enfraquecimento das ligações interatômicas, de modo que a separação da tensão dos átomos, decoesão, ocorre preferencialmente por deslizamento, onde é determinado que alguma atividade das discordâncias pode acompanhar o processo aumentado localmente a tensão nos locais de decoesão [65]. Segundo Li *et al* [102] o mecanismo HEDE também postula que o hidrogênio em solução diminui a força coesiva.

Outros mecanismos que induzem a fragilização dos materiais são: Emissão de discordâncias induzidas por adsorção (adsorption-induced dislocation-emission , AIDE) [65, 106, 107], mecanismo de estabilização de lacunas promovidas pelo hidrogênio (hydrogen-enhanced vacancy stabilization mechanism) e o micro-mecânismo de coalescência de nano-vazios, NVC [108].

Song *et al* [109] propõem no seu estudo um modelo no qual, o acúmulo de hidrogênio ao redor da uma ponta da microtrinca evita a emissão ou a absorção de discordâncias e, portanto, suprime o embotamento da trinca e a fratura dúctil promovendo fratura por clivagem. O modelo conceitual foi demonstrado por meio de simulações atômicas da evolução das distribuições do hidrogênio em equilíbrio, ao redor da ponta da trinca no Ni sob uma carga crescente aplicada, seguida pela medição da emissão das discordâncias e/ou clivagem.

Na indústria de petróleo e gás os mecanismos de fragilização mais comuns são, o trincamento induzido por hidrogênio assistido por tensões mecânicas ou seu termo em inglês "stress-oriented hydrogen-induced cracking", usado quando o trincamento tem uma morfologia tipo escada "ladder-like morphology", devido a formação de trincas em inclusões alongadas distribuídas ao longo da direção de laminação da placa [65]. Já para aços CrMo, como o hidrogênio se difunde para a parede do reator

durante a seu funcionamento, chegando a ter um nível entre 6 a 7 ppm para reatores de paredes grossas é induzido o trincamento pelo hidrogênio, conhecido por seu termo em inglês como “*delayed hydrogen cracking*” [9] ou “*Hydrogen Induced Cracking*” [110].

Aços modificados com vanádio apresentam uma menor susceptibilidade ao ataque por hidrogênio devido aos carbetos ricos em vanádio e a baixa difusividade do hidrogênio, que ajudam o seu processo de aprisionamento [9].

A norma NACE MR0175, identifica como os principais tipos de fragilização e ataque por hidrogênio os seguintes [110]:

- **Fragilização Induzida por Hidrogênio** ou *Hydrogen Induced Cracking (HIC)*. Onde a fratura que ocorre em aços ao carbono e de baixa liga, é gerada quando o hidrogênio atômico se difunde no aço e se combina para formar hidrogênio molecular nos sítios aprisionadores. O trincamento resulta da pressurização de sítios aprisionadores de hidrogênio sem nenhuma tensão aplicada externamente para a formação de trincas induzidas por hidrogênio. Os locais de aprisionamento capazes de causar o HIC são comumente encontrados em aços com altos níveis de impureza que possuem alta densidade de inclusões planares e/ou regiões de microestrutura anômala.
- **Trincamento por Hidrogênio sob tensões** ou *Hydrogen stress cracking (HISC)*. A fragilização resulta da presença de hidrogênio em um metal e tensões residuais e/ou aplicadas.
- **Trincamento por corrosão sob tensão** ou *stress corrosion cracking (SCC)*. A fragilização é pelo trincamento do metal envolvendo processos anódicos de corrosão localizada e tensões residuais e/ou aplicados, na presença de água e H₂S. A presença de cloretos e/ou oxidantes a temperatura elevada podem aumentar a suscetibilidade dos metais a esse mecanismo de ataque.
- **Trincamento induzido por hidrogênio orientada por Tensão** ou *stress oriented hydrogen-induced cracking (SOHIC)*. São pequenas fissuras escalonadas formadas aproximadamente perpendicularmente à aplicação da tensão principal ou residual, o que resulta em uma matriz de trinca tipo “escada” ligando (às vezes pequenas) trincas pré-existentes por HIC. O SOHIC é um fenômeno relativamente incomum, geralmente associado a aços ferríticos e a vasos de pressão de baixa resistência.
- **Corrosão sob tensão por sulfetos** ou *Sulfide stress cracking (SSC)*. É o trincamento do metal envolvendo corrosão e tensões residuais e/ou aplicadas, na presença de água e H₂S. O SSC é uma forma de HISC, e envolve a fragilização do metal por hidrogênio atômico que é produzido pela corrosão

ácida na superfície do metal. A absorção de hidrogênio é promovida na presença de sulfetos. O hidrogênio atômico pode se difundir no metal, reduzir a ductilidade e aumentar a suscetibilidade a formação de trincas. Os materiais metálicos de alta resistência e zonas de solda rígidas são propensos ao SSC [110].

2.5. Propriedades mecânicas

Os aços de alta resistência são endurecidos por deformação a frio, diminuição do tamanho de grão, solução sólida ou por precipitação, sendo este último uma das formas mais efetivas no desenvolvimento de ligas obtidas através da dispersão de partículas que atuam como obstáculos à movimentação das discordâncias, usando a precipitação [111].

O envelhecimento é um tratamento térmico que ocorre por um processo de nucleação e crescimento de precipitados, que causam mudanças nas propriedades mecânicas. Em geral, esse processo ocorre lentamente à temperatura baixas e rapidamente em altas temperaturas, isto porque o mecanismo é termicamente ativado. A Figura 24, mostra a evolução da precipitação a uma dada temperatura [112].

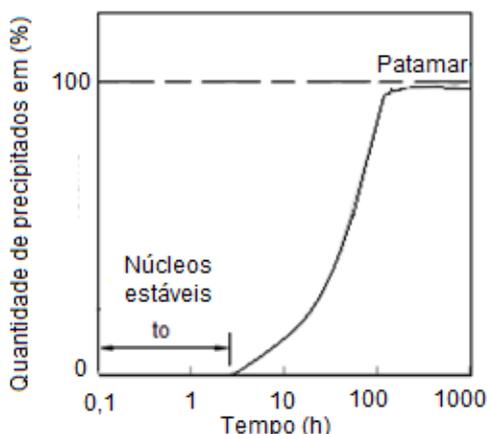


Figura 24- Fração volumétrica dos precipitados em função do tempo de tratamento térmico. Adaptado de [112].

No caso mostrado na Figura 24, a precipitação não se inicia imediatamente, sendo detectável somente após um tempo finito t_0 . Esse intervalo de tempo é chamado de incubação e representa o tempo necessário para a formação de núcleos estáveis e visíveis [112].

Uma partícula precipitada pode nuclear de duas formas: heterogeneamente quando ela é formada nos defeitos cristalinos como discordâncias, impurezas, ou

descontinuidades nos contornos de grão, e homogeneamente quando ocorre de forma espontânea no núcleo, através de flutuações de composição de soluto, nela os átomos

de soluto se agrupam no reticulado da matriz e iniciam o crescimento da partícula da segunda fase [112].

A Figura 25 mostra uma curva clássica de endurecimento, representativas para os aços.

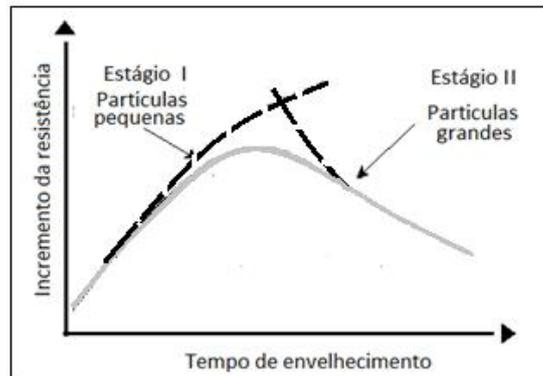


Figura 25- Curva típica de endurecimento. Adaptado de [111, 113].

Observa-se na Figura 25 que no estágio I, a resistência aumenta devido a existência de precipitados finos coerentes com a matriz e a nucleação de outros. No estágio II, os precipitados crescem e deixam de ser coerentes e sua interação com as discordâncias na formação de anéis de Orowan em vez de cortá-las, o que também resulta em aumento de resistência em comparação com o material apenas com elementos em solução sólida. Em geral, o estágio I é usado para descrever o aumento da resistência e estágio II mostra o superenvelhecimento e a perda da resistência [111, 113].

No caso dos aços ferríticos de baixa liga, a dependência das propriedades mecânicas com o tempo de tratamento térmico é mostrado por estudos como o de Yang *et al* [114]. Os autores observaram que as propriedades mecânicas como dureza e resistência a tração dos aços 2,25Cr-1Mo diminuem com a temperatura de envelhecimento. Os resultados mostram a Figura 26(a-b).

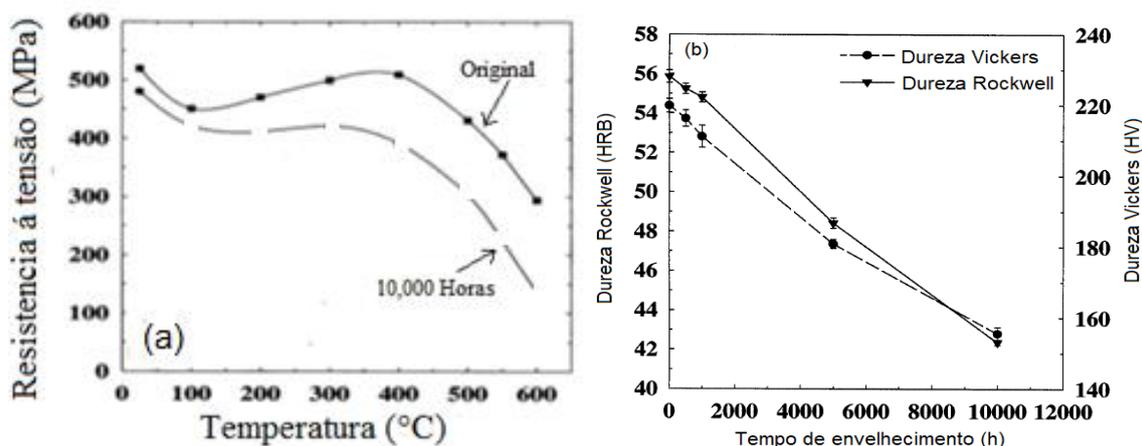


Figura 26- (a) Dependência da temperatura com a resistência a tração do um tubo virgem e usado de aço 2,25Cr1Mo. (b) Diminuição da dureza Vickers e Rockwell como função do tempo de envelhecimento. Adaptado de [114].

Na Figura 26 (a) observa-se que inicialmente o aço tem uma perda na resistência, relacionada pelo desaparecimento do mecanismo de endurecimento por solução sólida e ainda não precipitou o suficiente para endurecer. Os autores [114] também atribuem a este comportamento à mudança na morfologia dos carbeto causada pelos longos tempos de exposição a altas temperaturas. Para o aço original o endurecimento secundário é observado perto de 400°C. No entanto, no caso do material usado por 10,000h, há um efeito mais fraco devido a formação de carbeto ricos em Cr durante os longos tempos de uso. Este comportamento foi verificado pelos resultados de Raios-X realizados no estudo. Na Figura 26 (b) foi observado que com o aumento do tempo de aquecimento, a dureza diminuiu quase linearmente [114].

Peddle *et al.* e Grabke *et al apud* Gonzáles *et al* [115], determinaram que os carbeto estáveis e nitretos em aços ferríticos aumentam a sua resistência mecânica, devido à alta entalpia dos carbeto de Cr,Mo,V sugerindo que podem diminuir a mobilidade de discordâncias, incrementando a resistência do material.

Hong *et al*, [57] determinaram que os dois principais fatores que contribuem a degradação das propriedades mecânicas de aços Cr-Mo, são: o aumento da fração de Cr e Mo dos carbeto, que diminuem efetivamente a concentração destes elementos de liga na matriz levando à perda de resistência por solução sólida. E o crescimento dos precipitados nos contornos de grão devido a redução do efeito do endurecimento por precipitação que acelera a fratura intergranular no aço.

Hui *et al.* [116], estudaram o efeito dos precipitados VC em aços CrMo e seu efeito nas propriedades de fadiga do material. Os autores determinaram que com o aumento do teor de hidrogênio as propriedades de fadiga do aço são menores. No entanto, em comparação com outros aços de alta resistência, o efeito prejudicial de

hidrogênio sobre as propriedades de fadiga do aço foi comparativamente menor, atribuindo esse comportamento à presença de carbeto finos ricos em V do tipo MC (ou VC) que atuam como locais de aprisionamento de hidrogênio.

Com relação à resistência à fluência dos aços Cr-Mo e Cr-Mo-V, Hilkes *et al.* [117] sugerem que os precipitados formados nas microestruturas dos aços irão bloquear os contornos de grãos e evitar o deslizamento das discordâncias nos planos de deslizamento dando as propriedades de resistência à fluência desejadas. Por conseguinte, devem ter a morfologia correta, estar presente de forma dispersa na matriz, ou seja, distribuído uniformemente para ter estrutura e propriedades homogêneas.

A presença de carbeto na microestrutura dos aços tem um papel importante na resposta mecânica dos materiais. Takahashi *et al* [118], explicam que os precipitados podem aumentar a resistência à tração, no entanto, eles podem atuar como sítios aprisionadores profundos para solubilizar maiores quantidades de hidrogênio.

Em relação ao mecanismo de crescimento das partículas (precipitadas) as principais rotas podem ser observadas na Figura 27 a seguir:

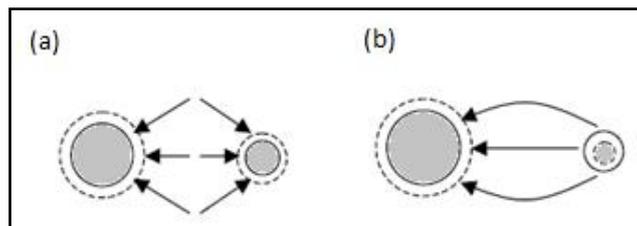


Figura 27- Comparação das rotas de difusão para o crescimento de partículas. Adaptado de [113].

Para o precipitado crescer é necessário que os átomos em solução que são da matriz circundante se difundam, Figura 27 (a), e/ou o crescimento dos precipitados pode acontecer pela dissolução de partículas menores (Figura 27b) [113].

2.5.1. Parâmetro de Larson Miller

O parâmetro de Hollomon-Jaffe também é conhecido como o parâmetro de Larson Miller (PLM), onde são relacionadas as condições dos tratamentos térmicos e as propriedades mecânicas dos materiais [119]. Esse parâmetro pode ser utilizado para prever a resistência a fluência e o tempo de envelhecimento em função da temperatura. O PLM prevê informação da resistência à ruptura por fluência para longos tempos de exposição a partir de dados de ensaios de ruptura por fluência de curta duração obtidos experimentalmente [120] ou permite correlacionar os efeitos do

envelhecimento artificial a altas temperaturas para possíveis condições reais de operação, através da Equação 14 a seguir: [6, 12]:

$$PLM = T (C + \log t) \quad (14)$$

Onde, T é a temperatura em K, e t é o tempo em hora, C é uma constante que depende de fatores tais como a composição química do aço, microestrutura inicial, tamanho de grão, etc. [121], embora os valores mais comumente atribuídos a C estão entre 17-20, no estudo realizado por Wignarajah *et al* [122] para aços 2,25Cr-1Mo foi usado o valor de C = 8, mas, os autores explicam que foi devido à melhor correlação obtida nos seus resultados, referenciando que o valor típico de C= 20. Os autores [122] observaram que o envelhecimento do aço a 600°C (873K) por 10.000h tem um PLM igual a 10.467, e para um tempo de 88000h a 540°C(813K) o parâmetro foi 10524, indicando que com valores similares no PLM, é possível simular as mudanças microestruturais associadas à precipitação e formação de carbonetos durante longos períodos de serviço e a fragilização resultante por envelhecimento, em períodos curtos a altas temperaturas. Determinando que o aço envelhecido por 5240 h a 625°C (989K) é considerado equivalente com às condições de exposição em serviço a 540°C por 88000h (813K). Para ligas 15Cr-15Ni-Ti [123]. O PLM foi também usado para descrever os efeitos da exposição térmica para diferentes combinações de tempo temperatura usando para o cálculo o valor de C=13. Já para aços comuns o valor de C foi 20 [57, 6]

Onizawa *et al* [12] calcularam baseados no PLM com C=20, o tempo e temperatura equivalentes entre diferentes tratamentos térmicos. Os autores observaram que o aço alto cromo envelhecido a 600°C (873K) por 6.000h é considerado equivalente a 550°C (823K) por aproximadamente 167.000 h.

3. Materiais e métodos

3.1. Material

O material de estudo foi fornecido pela EXTERRAN Belleli Energy CPE em forma de chapa como mostrado na figura esquemática 28. Foram utilizados os blocos A e B de metal base com dimensões 130 mm de comprimento, 106 mm de largura e 115 mm de espessura. Esse material corresponde a um cupom soldado, que sofreu o tratamento térmico de desidrogenação, DHT.

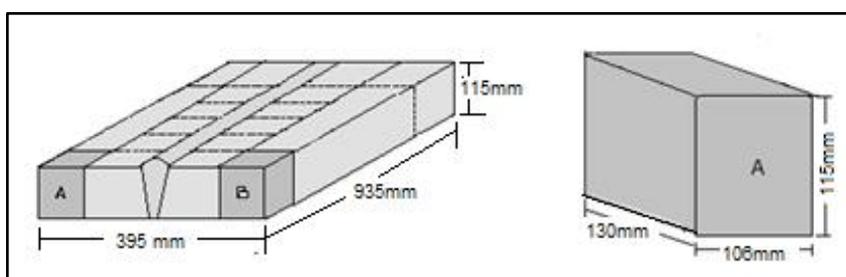


Figura 28- Esquema geral da chapa de aço 2.25Cr-1Mo-0.25V com identificação dos blocos usados como material de estudo.

O aço utilizado foi definido como aço baixa liga e alta resistência do tipo 2,25Cr-1Mo-0,25V. A composição química é apresentada na Tabela 2 a seguir:

Tabela 2- Composição química do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V (wt%)

C	Mn	Cr	Mo	Nb	Ti	V	S	P	Ni	Si	Fe
0,15	0,53	2,53	1,02	0,029	0,004	0,27	0,008	0,02	0,16	0,08	Balanço

3.2. Tratamentos térmicos

O aço 2,25Cr-1Mo-0,25V foi submetido a rotas distintas de tratamento térmico a partir do material como recebido nas condições mostradas. Todos os tratamentos térmicos tiveram resfriamento dentro do forno, sendo obtidos sete grupos de amostras, identificadas da seguinte forma:

- Um PWHT realizado a 705 °C por 8 horas, identificado neste estudo como **PWHT** (Figura 29).

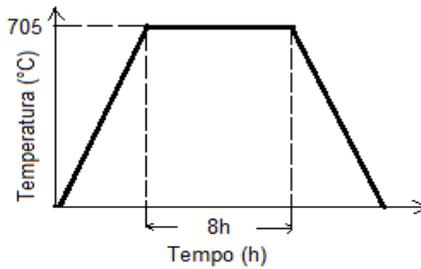


Figura 29- Diagrama Tempo- Temperatura para a condição PWHT.

- b) Tratamento térmico de ISR (650°C por 4 horas); em seguida de PWHT (705 °C por 8 horas), que correspondem a um ciclo de tratamento térmico, definido como **1C** no presente estudo (Figura 30).

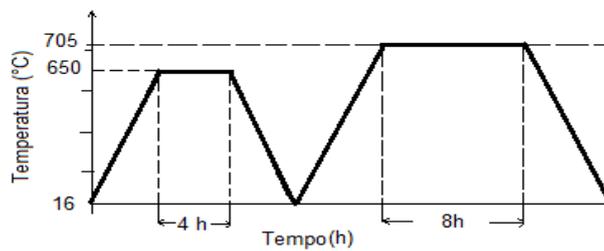


Figura 30- Diagrama Tempo- Temperatura para a condição 1C.

- c) Tratamento térmico de envelhecimento a 600°C por 600 horas. Definido para o presente trabalho como E600 (Figura 31).

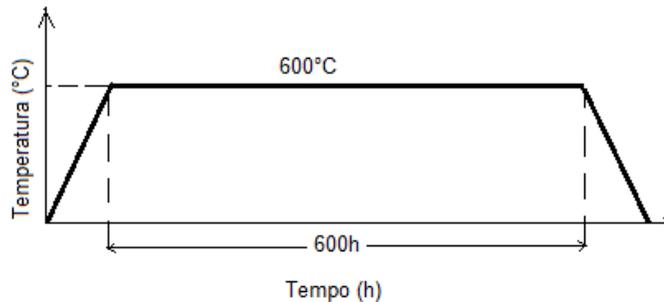


Figura 31- Diagrama Tempo- Temperatura para a condição E600.

- d) Um Ciclo de tratamento térmico (ISR+PWHT) seguido de tratamento térmico de envelhecimento a 600°C por 600 horas. Definido como **1C-E600** no presente estudo (Figura 32).

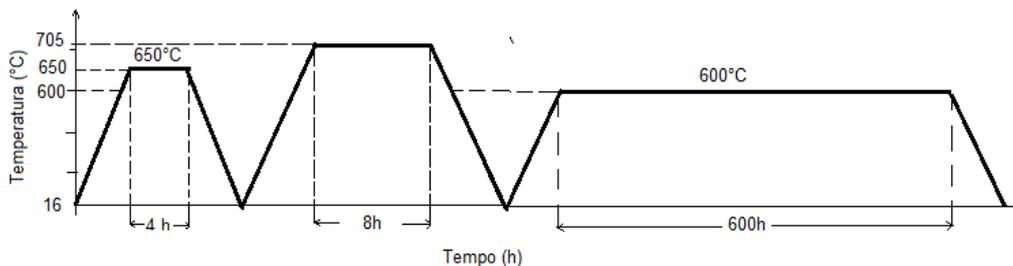


Figura 32- Diagrama Tempo- Temperatura para a condição 1C-E600.

e) Um Ciclo de tratamento térmico (ISR+PWHT) seguido por o tratamento térmico de envelhecimento a 600°C por 1000 horas. **1C-E1000** foi a nomenclatura usada no presente trabalho para esta condição (Figura 33).

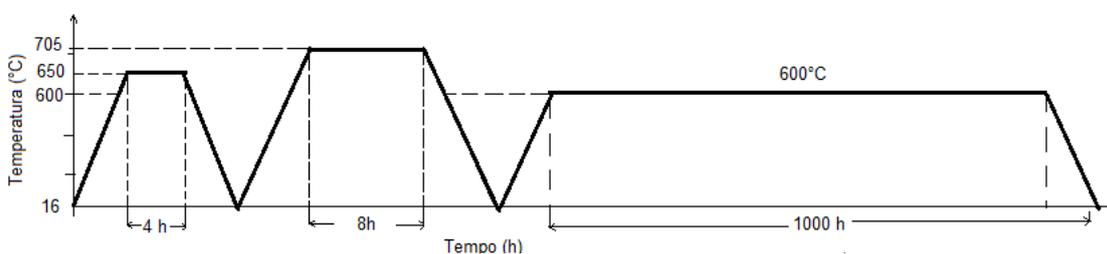


Figura 33- Diagrama Tempo- Temperatura para a condição 1C-E1000.

f) Um Ciclo de tratamento térmico (ISR+PWHT) seguido de tratamento térmico de envelhecimento a 600°C por 1000 horas, finalizando com um PWHT. A nomenclatura usada para esta condição foi **1C-E1000-PWHT** (Figura 34).

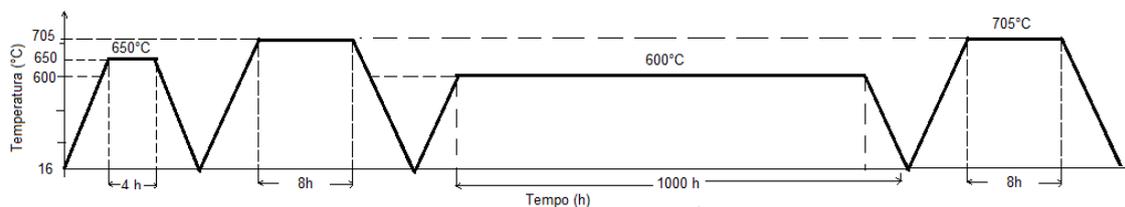


Figura 34- Diagrama Tempo- Temperatura para a condição 1C-E1000 PWHT

g) Tratamento térmico de ISR; em seguida um PWHT, este grupo foram tratadas por três ciclos simultâneos. A nomenclatura usada para esta condição foi **3C** (Figura 35).

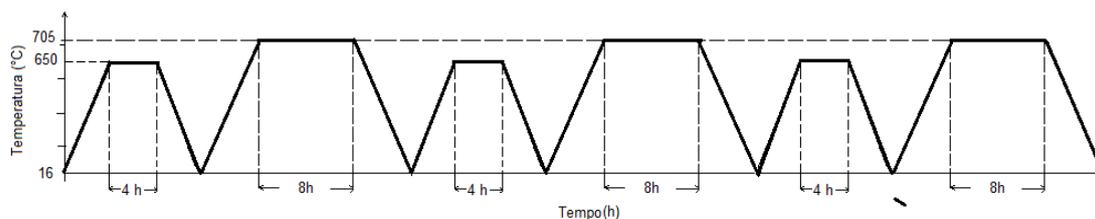


Figura 35- Diagrama Tempo- Temperatura para a condição 3C.

Considerando a condição 3C como sendo a condição mais crítica de tratamento térmico a ser realizada nos reatores de hidrotreatamento de petróleo, como mostrado pela norma API 934A [10].

Com o intuito de comparar com maior facilidade os resultados obtidos pelo presente estudo, foram calculados os tempos equivalentes de todos os tratamentos térmicos realizados nas amostras (ISR, PWHT e envelhecimento) com a temperatura de 600°C. Para as combinações dos tratamentos térmicos foi realizada a somatória de

cada tratamento térmico e assim obter os tempos totais. Os cálculos foram realizados usando o parâmetro de Larson Miller, PLM, descrito no item 2.5.1 na Equação 14.

3.3. Caracterização microestrutural

O aço 2,25Cr-1Mo-0,25V nas condições de tratamento térmico apresentadas no item 3.2 passaram pelas etapas de lixamento em granulometrias desde 100 até 1.500 mesh. Logo depois foi realizado o polimento com pasta de diamante de 3 e 1 μm . O ataque químico foi realizado com nital 2%, com posterior lavagem em água. A finalidade foi observar as microestruturas usando microscópio eletrônico de varredura, (MEV) no modo de elétrons secundários.

A observação e caracterização dos precipitados das amostras nas condições: PWHT, 1C, 3C, E600 e 1C-E600 foram realizadas através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) no equipamento Titan G2 80-2000 pertencente ao núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE/UFRJ, usando o método de extração por réplica de carbono e espectroscopia de energia dispersa (EDS). A metodologia para a obtenção das réplicas é apresentada na Figura 36.

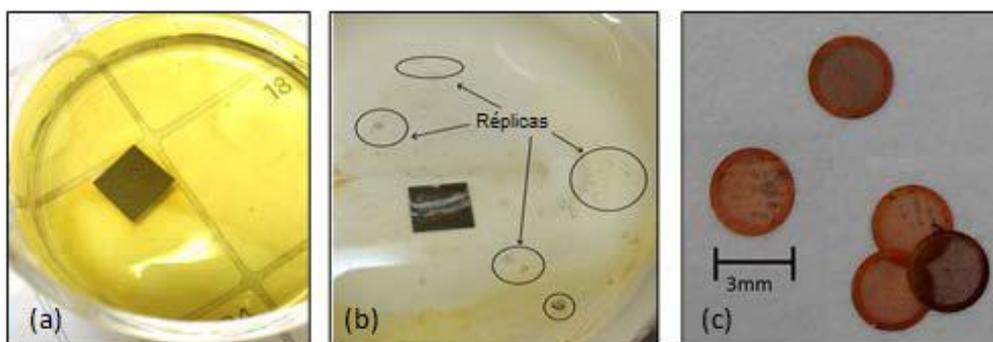


Figura 36- Procedimento realizado para obtenção de amostras pela técnica extração por réplica de carbono.

A Figura 36 mostra as diferentes etapas realizadas para obter os precipitados pela técnica de extração por réplica de carbono: Logo depois de atacar as amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V com nital 10%, foi colocada uma camada de carbono em cada uma das amostras de estudo. Posteriormente, na Figura 36(a) o aço foi colocado dentro de uma solução de reagente Vilella à 2% (HCl + ácido pícrico+ álcool etílico) com o objetivo de corroer a sua matriz. Depois, as amostras foram submersas em água destilada (Figura 36b) onde os precipitados imersos no filme de carbono (réplicas) foram retirados e depositados na rede de cobre (Figura 36c), para finalmente fazer a análise através de MET e EDS. A preparação das réplicas para análise no

MET foi realizada no Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (CEPEL). As medidas dos tamanhos médios dos precipitados foram através do programa para edição de imagens, ImageJ, o procedimento consistiu em realizar várias medições dos comprimentos e espessuras a cada precipitado e posteriormente fazer uma análise estatística para determinar o valor médio.

3.4. Interações do Hidrogênio com a Microestrutura

Com o objetivo de observar o efeito do hidrogênio na microestrutura do aço em estudo, foram realizados os testes descritos a seguir.

3.4.1. Espectroscopia de dessorção térmica (TDS)

A caracterização dos sítios aprisionadores de hidrogênio foi realizada em amostras carregadas com hidrogênio em uma solução de NaOH 0,1M por 24h a uma densidade de corrente de 22mA/cm². As espessuras das amostras foi de 0,7±0,1mm. O equipamento (TDS) tem um espectrômetro de massa quadrupolo do tipo prisma, modelo QMA200-PFTFER, o qual permite a medição do sinal do hidrogênio presente nas amostras em estudo.

A temperatura máxima para dessorção usada no TDS foi de 600°C, à diferentes taxas de aquecimento. As deconvoluções das curvas necessárias para realizar os cálculos das energias de liberação de hidrogênio foram realizadas através do programa OriginPro 8.5. O programa possui uma ferramenta que permite ajustar os resultados originais do TDS com as curvas constitutivas e assim obter diretamente os picos e a suas temperaturas máximas.

A caracterização dos possíveis sítios aprisionadores de hidrogênio foi através do cálculo da energia de ativação para liberação do hidrogênio (E_a) determinada após a obtenção do valor da inclinação da reta da curva $\partial \ln(\Phi/T_{max}^2)$ versus $\partial(1/T_{max})$ com as taxas de aquecimento utilizadas nos testes de TDS. Estes resultados foram incorporados na Equação (8) relacionada no estudo de Kissinger [70], e assim obter os valores da E_a . A identificação dos possíveis sítios aprisionadores de hidrogênio foi realizada através de comparações com a bibliografia relacionada na Tabela 1.

3.4.2. Permeação eletroquímica

O coeficiente de difusão aparente do hidrogênio foi determinado através de ensaios de permeação eletroquímica usando dois potenciostatos Autolab PGSTAT100N, pelo método potenciostático-galvanostático à temperatura ambiente. As espessuras das amostras foram de em torno de $0,7 \pm 0,1$ mm. Os testes foram realizados utilizando uma célula com dois compartimentos separados pela amostra. Em um lado desta célula, uma carga de corrente catódica é aplicada para gerar hidrogênio, usando como eletrólito $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2\text{mg/l As}_2\text{O}_3$. No lado oposto da célula, lado de detecção do hidrogênio, um potencial anódico fraco é aplicado para promover a oxidação de todos os átomos de hidrogênio que se difundem através da amostra. Neste compartimento, utilizou-se solução de $\text{NaOH } 0,1\text{M}$. O desenho típico do equipamento usado nos ensaios de permeação é apresentado na Figura 37.

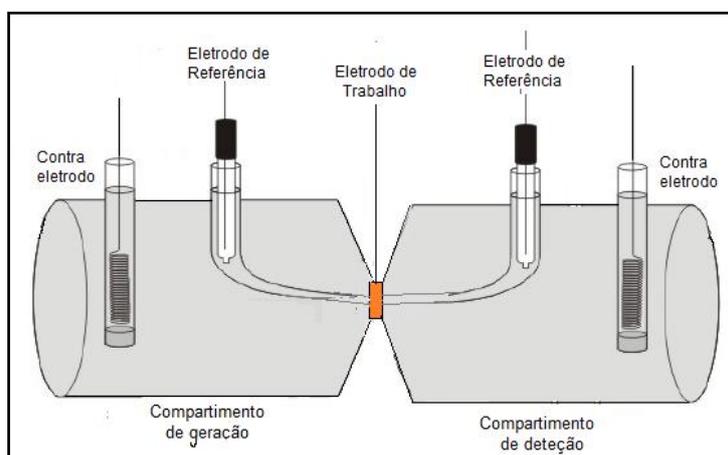


Figura 37. Célula de permeação de hidrogênio. Adaptado de [64].

O procedimento experimental consistiu em aplicar o potencial anódico fraco até a corrente de fundo em torno de $1 \times 10^{-9} \text{ A}$ no lado da detecção. Quando a corrente anódica é estabilizada, no outro compartimento uma corrente catódica é aplicada, e o tempo de permeação é contado. Com a permeação de hidrogênio através das amostras com espessura igual a L , obtém-se uma curva sigmoideal correspondente à evolução do fluxo de hidrogênio (J_L) em função do tempo (t). Assumindo que a difusividade do hidrogênio não varia com a concentração, esta relação pode ser expressa como eq. 15 [124].

$$J = J_{\infty} \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right) \right] \quad (15)$$

Quando atingir o estado estacionário, a corrente de geração é interrompida e o

fluxo de H diminui até valores próximos da corrente de fundo ($\approx 1 \times 10^{-9} \text{A}$). Então, a segunda permeação de hidrogênio é realizada usando o mesmo valor de corrente catódica, 1mA. A comparação entre a primeira e a segunda permeação permite avaliar a capacidade de aprisionamento de hidrogênio para cada microestrutura estudada.

A difusividade aparente do hidrogênio, D_{app} , para cada amostra foi determinada por dois métodos:

- Curvas de ajustes nas curvas experimentais.
- O tempo, obtido pela tangente ao ponto de inflexão da curva de permeação, t_b , Equação (16) [124]:

$$D_{app} = 0,76 \frac{L^2}{\pi^2 t_b} \quad (16)$$

Os testes de permeação mostraram três curvas geradas através do programa Spyder (Python2.7). Uma curva com os resultados experimentais dos testes de permeação, definida como *curva experimental*; e duas curvas de ajuste aos dados experimentais. Onde uma das curvas de ajuste foi construída considerando o tempo de encharque (Δt) observado na curva experimental, e a outra curva, definida como D_{exp} , foi obtida considerando o coeficiente de difusão experimental Eq 16, sem a presença dos aprisionadores ou Δt .

O valor da concentração de hidrogênio (φ) necessária para preencher inicialmente os aprisionadores profundos, no início da permeação de hidrogênio, foi calculado a partir da lei de *Faraday*, Equação (12), assumindo que a densidade de corrente pode ser considerada como o fluxo de hidrogênio no estado estacionário. Os cálculos φ foram obtidos de acordo com a Equação 17.

$$\varphi = \frac{\Delta_t i_0}{FAL} = \frac{\Delta_t J_{\infty}}{L} \quad (17)$$

O fluxo no estado estacionário corresponde ao maior valor da corrente aplicada. A solubilidade aparente de hidrogênio foi calculada pela Equação 18, mostrada a seguir.

$$S_{ap} = \varphi + \frac{J_{\infty} L}{D_{fit}} \quad (18)$$

Onde o segundo termo está relacionado os resultados das curvas de permeação de hidrogênio obtida por ajuste de curva das equações 15 e 16.

A solubilidade efetiva (S_e) foi obtida através da diferença dos valores das solubilidades aparentes na primeira e segunda permeação de cada condição de estudo, Equação 19.

$$S_{ef} = S_{1^a \text{ permeação}} - S_{2^a \text{ permeação}} \quad (19)$$

3.5. Ensaios mecânicos

Os testes de tração uniaxial foram realizados à temperatura ambiente a uma taxa de deformação de $2,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. Dois corpos de prova foram testados para cada condição de estudo com o intuito de verificar a acurácia dos resultados, sendo necessário para alguns casos realizar três testes de tração para aquelas condições que apresentaram erro importante nos resultados.

Os corpos de prova para os ensaios de tração foram usinados com dimensões de acordo com a norma DIN 50125 (2004). Figura 38. O equipamento utilizado para os ensaios de tração foi o EMIC pertencente ao Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC) do PEMM/COPPE – UFRJ.

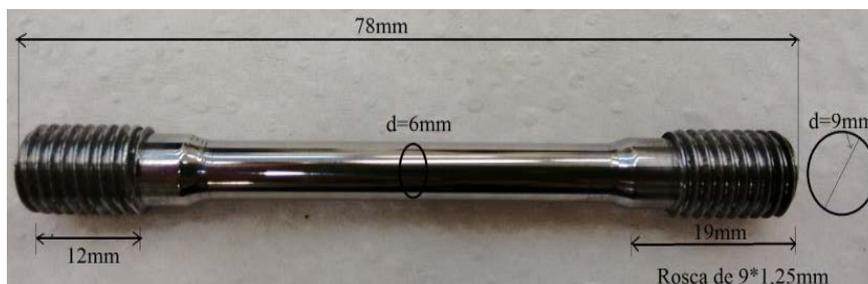


Figura 38- Dimensões do corpo de prova para ensaios de tração uniaxial.

3.5.1 Métodos de hidrogenação dos corpos de prova

Duas condições foram avaliadas: corpos de prova tratados termicamente (sem hidrogenar) e corpos de prova hidrogenados usando solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ M} + 2 \text{mg / L}$ de As_2O_3 , por 72 horas e densidade de corrente de $8,6 \text{ mA/cm}^2$, as condições de tempo e densidade de corrente foram calculadas com o uso dos coeficientes de difusão experimentais obtidos nos resultados dos testes de permeação, tendo em conta também as dimensões da superfície exposta ao processo de hidrogenação, garantindo com estas condições a saturação com hidrogênio dos corpos de prova.

Uma vez atingido o tempo de hidrogenação, os corpos de prova foram levados à máquina de tração para serem testados. As condições de densidade de corrente,

tempo de hidrogenação e tipo de solução foram iguais, tanto nos corpos de prova hidrogenados eletroliticamente, quanto naqueles hidrogenados sob tensão elástica constante. Os métodos de hidrogenação eletrolítica são mostrados nas Figuras 39 e 40.

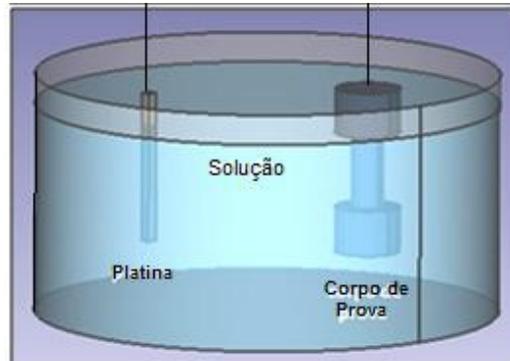


Figura 39-Desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada no processo de hidrogenação.

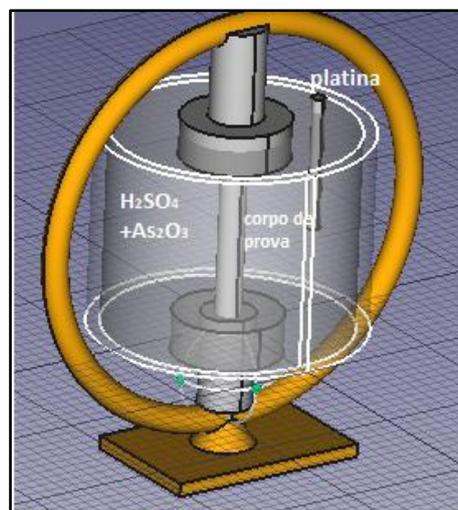


Figura 40- Desenho esquemático da célula usada na hidrogenação sob tensão elástica constante.

O processo de hidrogenação sob tensão elástica consistiu em colocar os corpos de prova dentro da célula de hidrogenação, que continha a solução acida, como mencionado anteriormente. A Figura 40 mostra o equipamento usado na aplicação da tensão elástica constante. No presente estudo foi usada a tensão elástica equivalente ao 50% do limite de escoamento do material na condição sem hidrogenar.

4. Resultados

4.1. Caracterização microestrutural

Os resultados obtidos através de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando elétrons secundários, para as condições de tratamento térmico identificados no item 3.2 mostraram a microestrutura Bainítica com precipitados como mostrado nas Figuras 41-54.

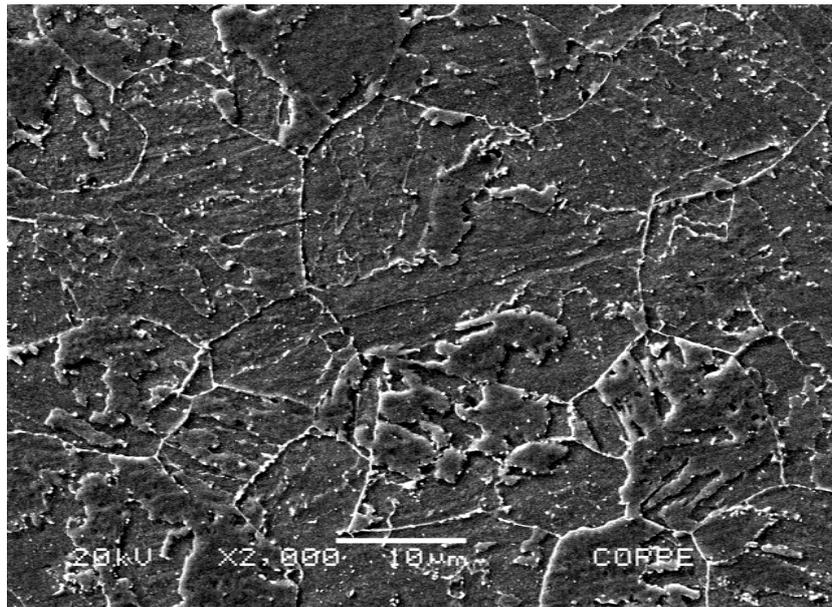


Figura 41- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição PWHT. Ataque com nital ao 2%. Aumento nominal de 2000X.

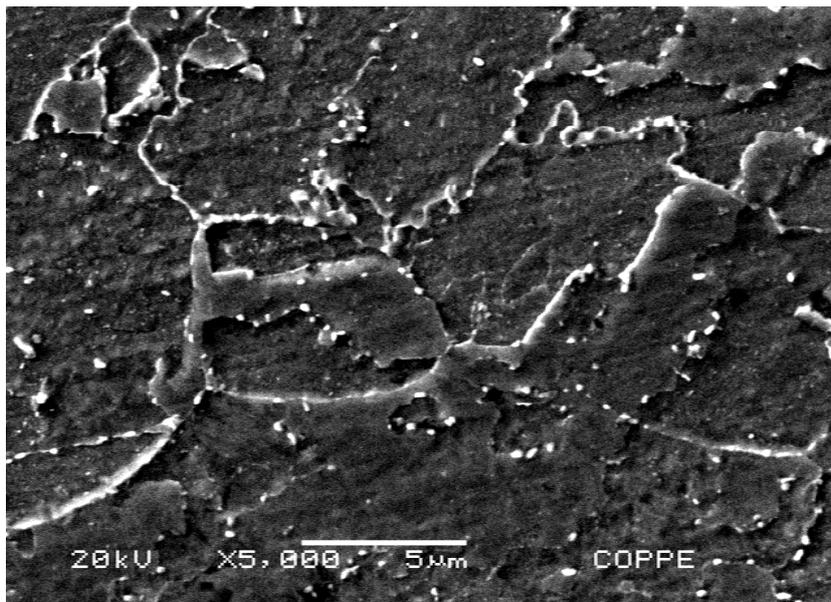


Figura 42- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição PWHT. Ataque com nital ao 2%. Aumento nominal de 5000X.

Foi observada, para a condição PWHT uma microestrutura bainítica com precipitados tanto no interior dos grãos como nos contornos (Figuras 41 e 42).

Os resultados obtidos para a condição 1C são apresentados nas Figuras 43 e 44.

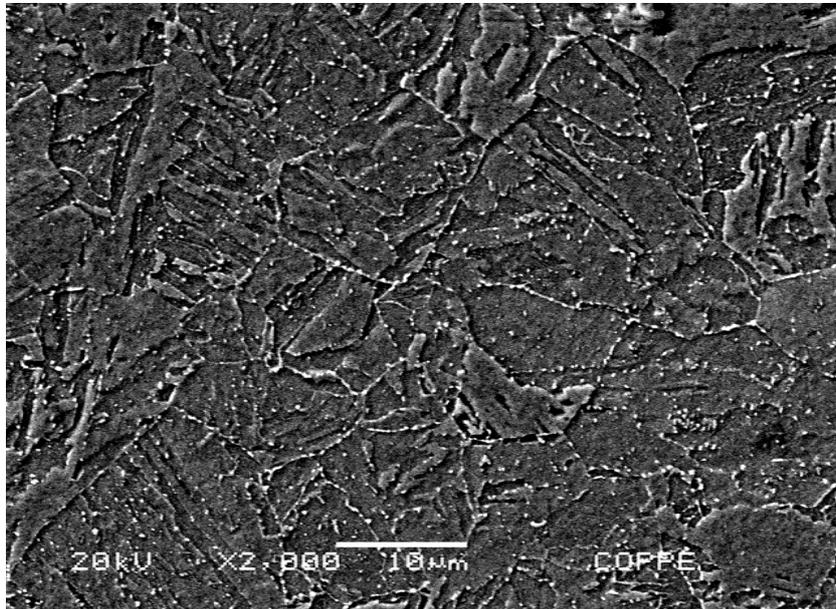


Figura 43- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C. Ataque com nital ao 2%. Aumento nominal de 2000X.

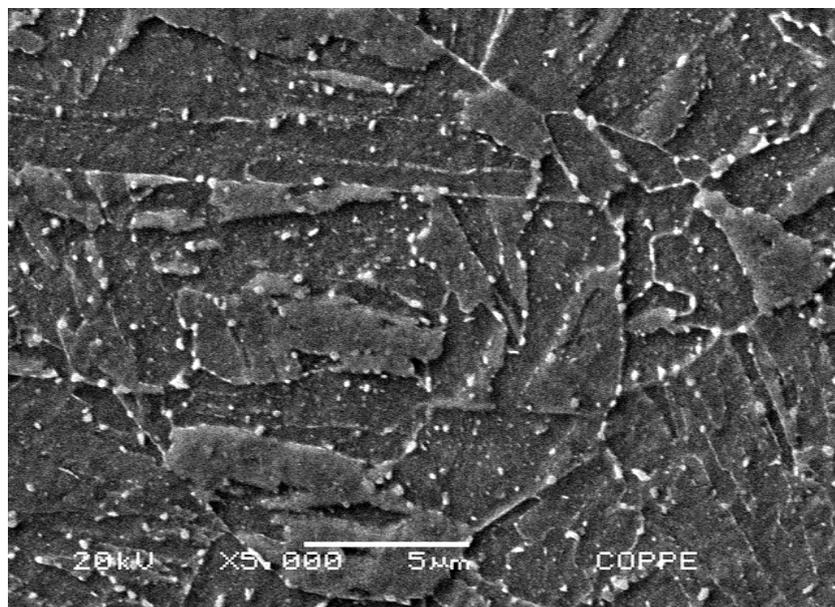


Figura 44- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C. Ataque químico com nital ao 2%. Aumento nominal de 5000X.

As Figuras 43 e 44 mostram a microestruturas obtidas para o aço na condição 1C (1 ISR+1 PWHT). As amostras nesta condição mantiveram a microestrutura bainítica, mas foi observado uma leve mudança no tamanho dos precipitados tanto nos contornos, como no interior. A coalescência de alguns dos precipitados nos contornos

de grão também foi observada na figura 44. Os resultados de MEV para as amostras na condição 3C são mostrados nas Figuras 45 e 46.

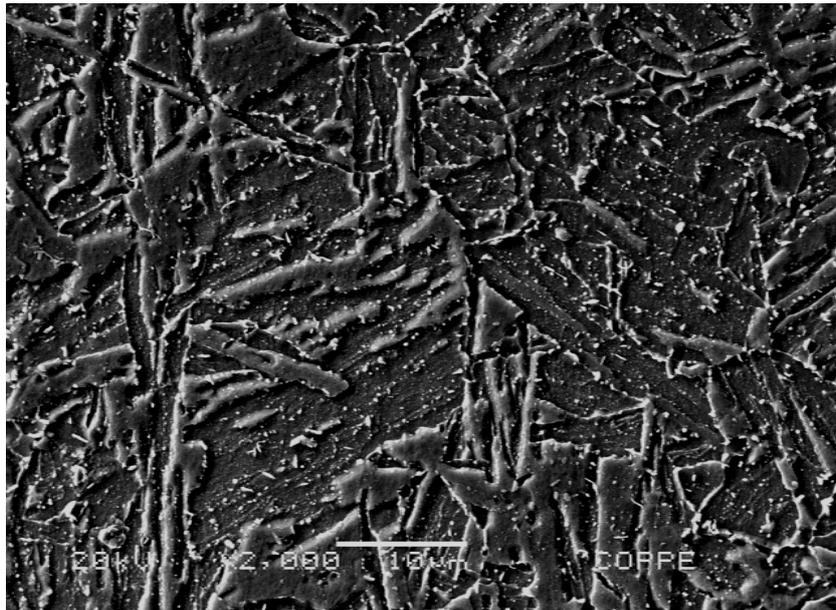


Figura 45- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 3C. Ataque químico com nital ao 2%. Aumento nominal de 2000X.

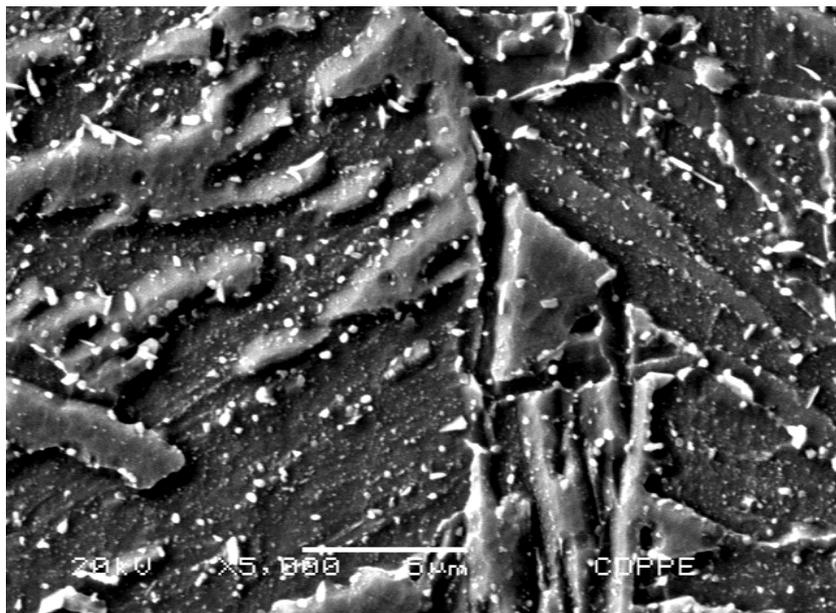


Figura 46- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 3C. Ataque químico com nital ao 2%. Aumento nominal de 5000X.

Após o tratamento térmico 3C o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V continua exibindo microestrutura bainítica. O aparente crescimento e coalescência dos precipitados nos contornos de grão foi mostrado na Figura 46.

Os resultados de MEV para amostras na condição E600 são observadas nas Figuras 47 e 48.

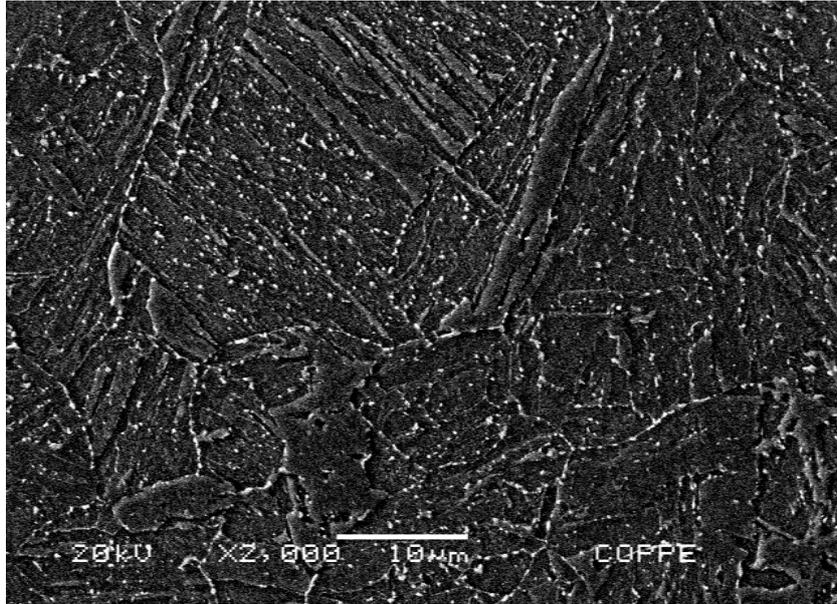


Figura 47- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição E600, .
Ataque químico com nital ao 2%. Aumento nominal de 2000X.

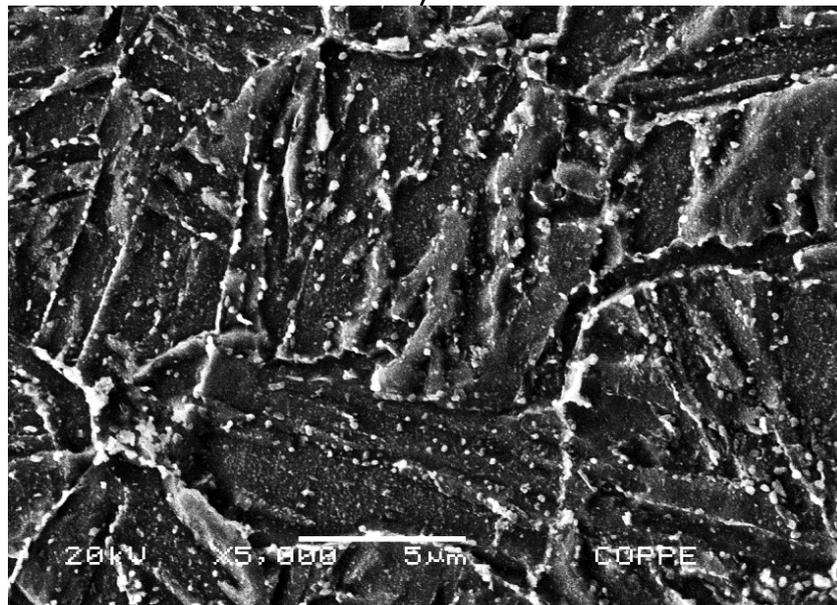


Figura 48- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição E600. Ataque
químico com nital ao 2%. Aumento nominal de 5000X.

Aço na condição envelhecido a 600°C por 600h (E600) mostraram os resultados das Figuras 47 e 48. A microestrutura bainítica com uma intensa precipitação além de precipitados coalescidos nos contornos de grão foram são observados.

Os resultados de MEV para a condição 1C-E600 são apresentados nas Figuras 49 e 50.

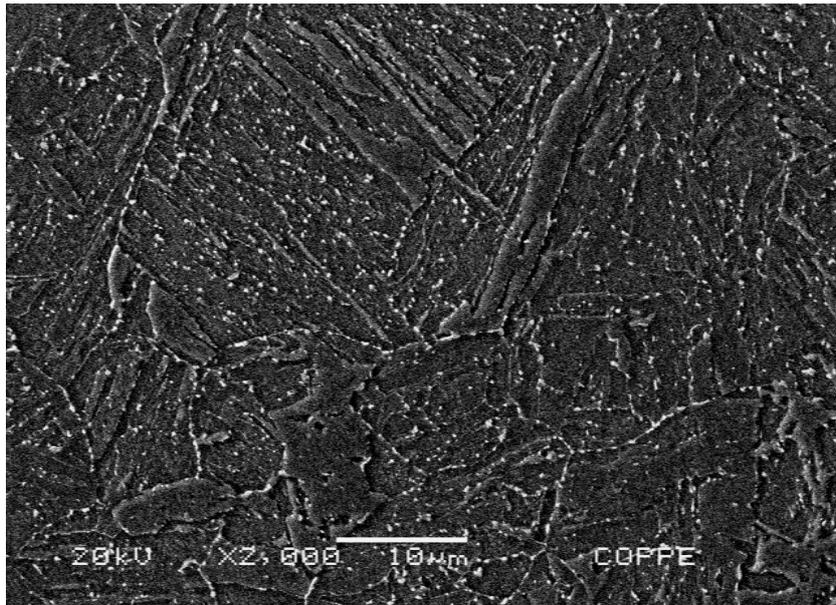


Figura 49- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E600. Ataque químico com nital ao 2% Aumento nominal de 2000X.

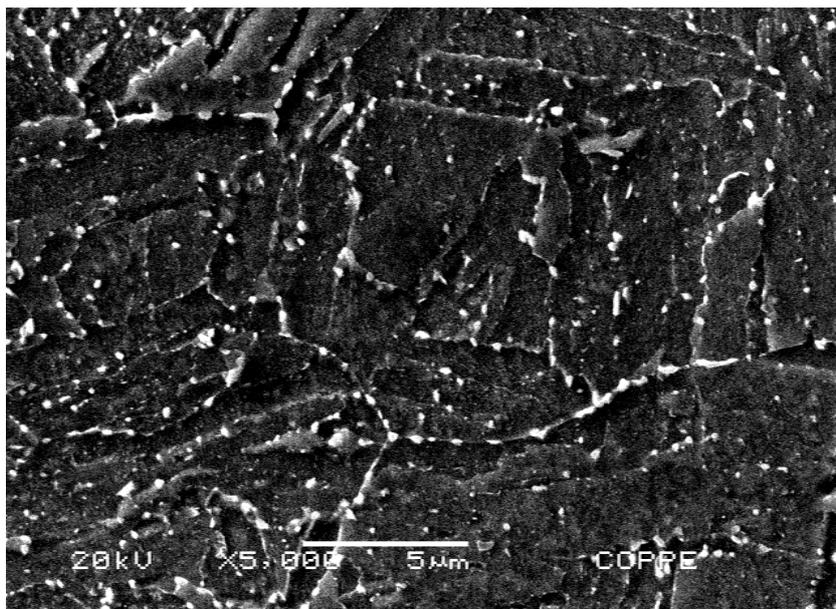


Figura 50- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E600. Ataque químico com nital ao 2%. Aumento nominal de 5000X.

Nas Figuras 49 e 50 são observadas as imagens obtidas por MEV para o aço de estudo na condição 1C após envelhecimento a 600°C por 600h (1C-E600). As imagens mostram a microestrutura bainítica e a forte precipitação no interior dos grãos, a coalescência de precipitados nos contornos de grão também foi mostrado nestas figuras. Resultados do aço de estudo na condição 1C-E1000 são observados nas Figuras 51 e 52 a seguir.

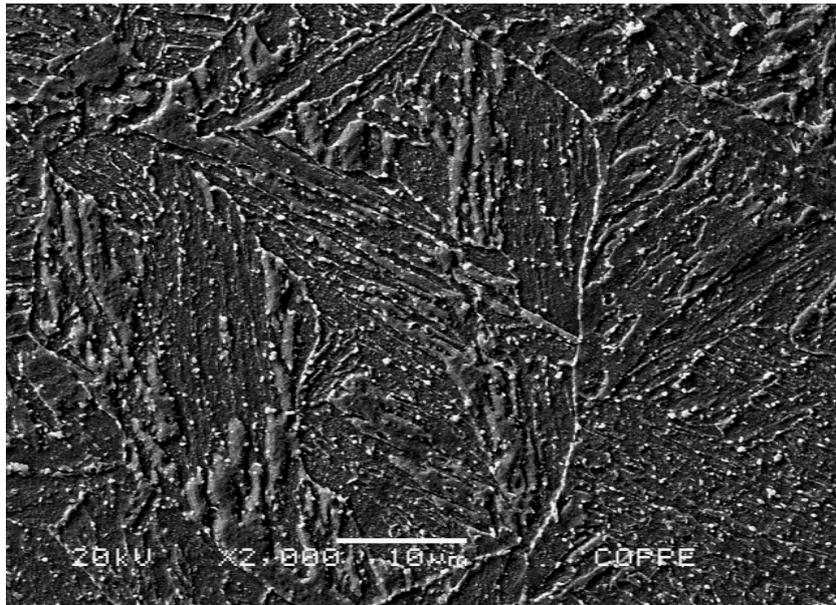


Figura 51- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000. Ataque químico com nital ao 2%. Aumento nominal de 2000X.

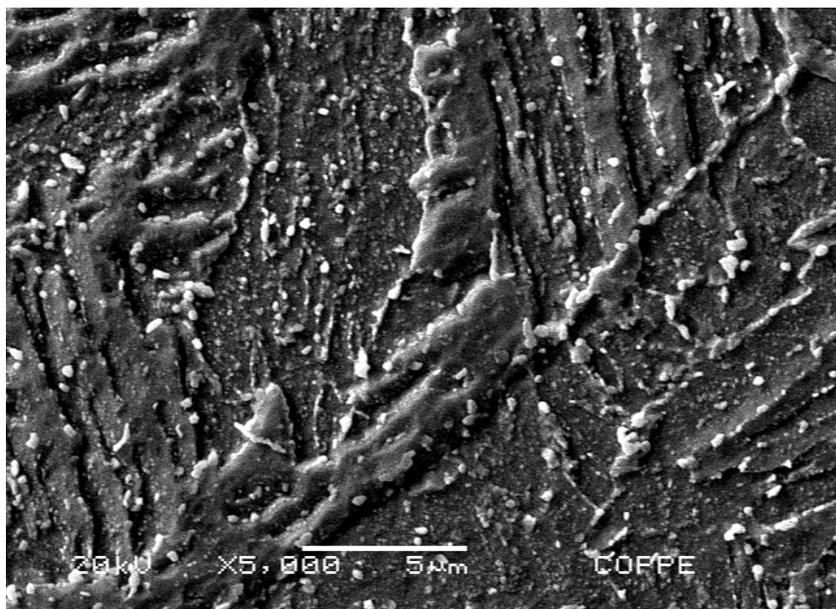


Figura 52- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000. Ataque químico com nital ao 2%. Aumento nominal de 5000X.

O aço submetido a tratamento térmico na condição 1C após envelhecimento a 600°C por 1000h (1C-E1000) mostraram as microestruturas das Figuras 51 e 52, para aumentos nominais de 2000X e 5000X. O crescimento aparente dos precipitados, a coalescência deles nos contornos de grão e a microestrutura bainítica foram observados.

Os resultados obtidos por MEV para a condição 1C seguido de envelhecimento por 1000h e finalizando com um PWHT (1C-E1000PWHT) mostraram os resultados das Figuras 53 e 54 a seguir.

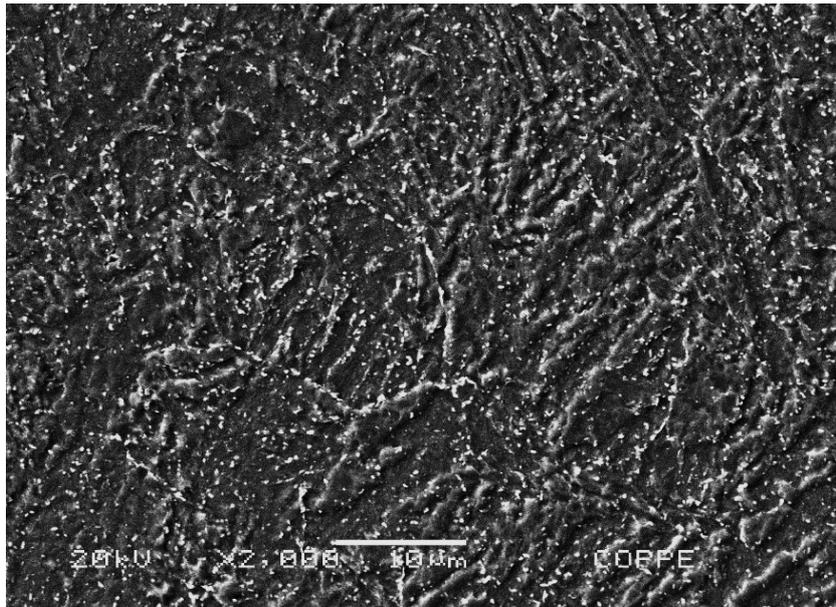


Figura 53- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000-PWHT. Ataque químico com nital ao 2%. Aumento nominal de 2000X.

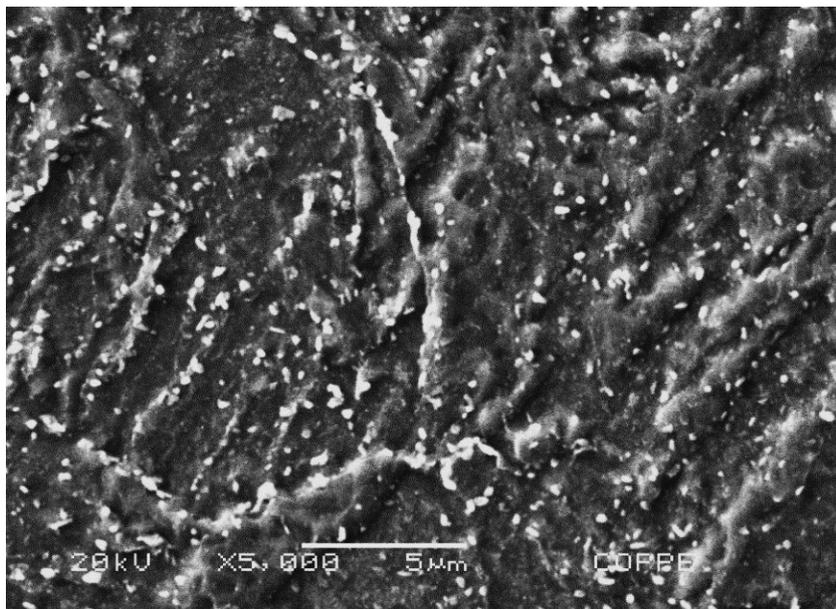


Figura 54- Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000-PWHT. Ataque químico com Nital ao 2%, Aumento nominal de 5000X.

A forte precipitação tanto no contorno de grão como no interior deles foi observada nas Figuras 53 e 54 junto com a microestrutura bainítica. A coalescência de precipitados nos contornos de grão também foi mostrada.

Com o intuito de facilitar a comparação da evolução microestrutural das condições de estudo, imagens do MEV nos mesmos aumentos nominais (5000X) foram organizadas de acordo aos tempos equivalentes obtidos para a temperatura de 600°C. Começando pelo tempo equivalente menor (condição E600), até a condição com maior tempo equivalente (3C), como mostradas na Figura 55 e na Tabela 4.

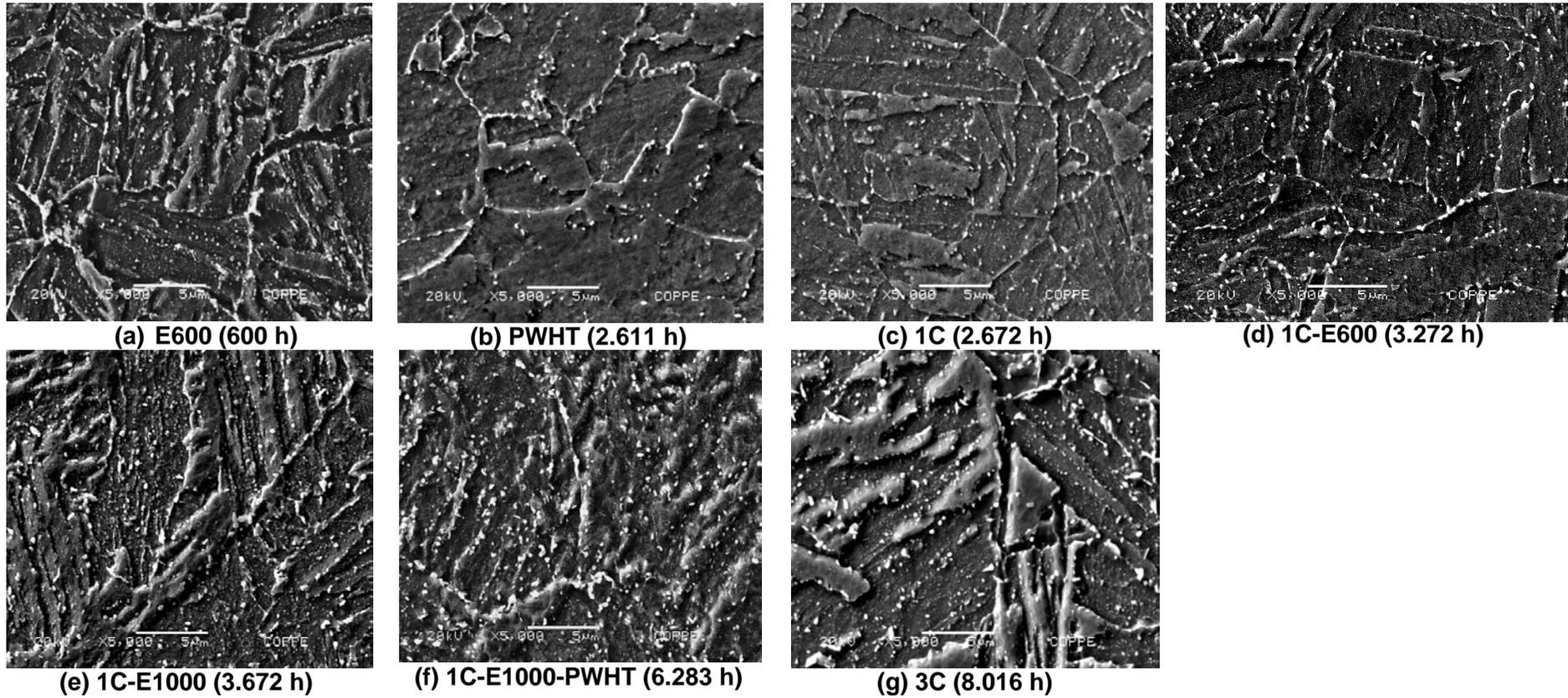


Figura 55- Evolução microestrutural do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V submetidas a diferentes tratamentos térmicos.

Nas micrografias das Figuras 55 mostrou uma tendência de similaridade em relação as microestruturas obtidas com os maiores tempos de tratamento térmico e o tamanho aparente dos precipitados no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V. No entanto, a medição dos tamanhos dos precipitados das imagens de MEV não foram realizadas neste trabalho.

As condições de tratamento térmico que apresentaram os maiores tempos equivalentes foram: 1C-E1000, 1C-E1000-PWHT e 3C como mostrado nos cálculos apresentados na Tabela 3 onde é de se esperar que estas três condições apresentaram a maior precipitação, coalescimento e tamanhos aparentemente maiores aos observados nas outras condições de estudo, devido ao efeito dos maiores tempos e temperaturas necessários para induzir mecanismos de nucleação, crescimento e dissolução de precipitados.

Tabela 3- Cálculos dos tempos equivalentes entre os tratamentos térmicos realizados neste estudo como tratamento térmico a 600°C usando PLM .

Condição tratamento térmico	Tempos equivalentes ao tratamento térmico a 600°C usando PLM com C=20	Interpretação dos tempos equivalentes e os tratamentos térmicos.
E600	600 h	Tratamento térmico a 600°C por 600h
PWHT	2.611 h	Tratamento térmico realizado a 705°C por 8h é equivalente ao tratamento térmico realizado a 600°C por 2.611h
ISR	61 h	Tratamento térmico realizado a 650°C por 4h é equivalente ao tratamento térmico realizado a 600°C por 61h
1C	2.672 h	Tratamento térmico de 1C equivalente ao tratamento térmico realizado a 600°C por 2.672h
1C-E600	3.272 h	Tratamento térmico de 1C-E600 equivalente ao tratamento térmico realizado a 600°C por 3.272h
1C-E1000	3.672 h	Tratamento térmico de 1C-E1000 equivalente ao tratamento térmico realizado a 600°C por 3.672h
1C-E1000-PWHT	6.283 h	Tratamento térmico de 1C-E1000-PWHT equivalente ao tratamento térmico realizado a 600°C por 6.283h
3C	8.016 h	Tratamento térmico de 3C equivalente ao tratamento térmico realizado a 600°C por 8.016h

Os tempos equivalentes para as últimas cinco condições de tratamento térmico mostradas na Tabela 3 (1C, 1C-E6000, 1C-E1000, 1C-E1000PWHT e 3C) são resultado das somatórias dos tempos equivalentes dos tratamentos térmicos ISR, PWHT ou envelhecimento.

4.2. Microscopia eletrônica de transmissão

A seguir são apresentados os resultados de Microscopia eletrônica de transmissão (MET) para o aço nas condições: PWHT; 1C; 3C; E600 e 1C-E600. Duas áreas diferentes de análise são apresentadas. Nas primeiras figuras (Figuras 56, 58, 60, 62 e 64) foram identificados os tipos de carbeto e nas figuras seguintes (Figuras 57, 59, 61, 63 e 65) são mostrados os diferentes pontos de análise por EDS. A medição dos tamanhos médios dos precipitados observados nas imagens de MET foram obtidos através do uso de ImageJ, conforme mencionado anteriormente. As tabelas das composições químicas para cada ponto de análise e os espectros EDS característicos de cada tipo de carbeto também são apresentados nos resultados.

O procedimento realizado para a obtenção dos precipitados foi por réplica de carbono como o mostrado no item 3.3.

O aço na condição PWHT mostrou os resultados das Figuras 56-58 e na Tabela 4.

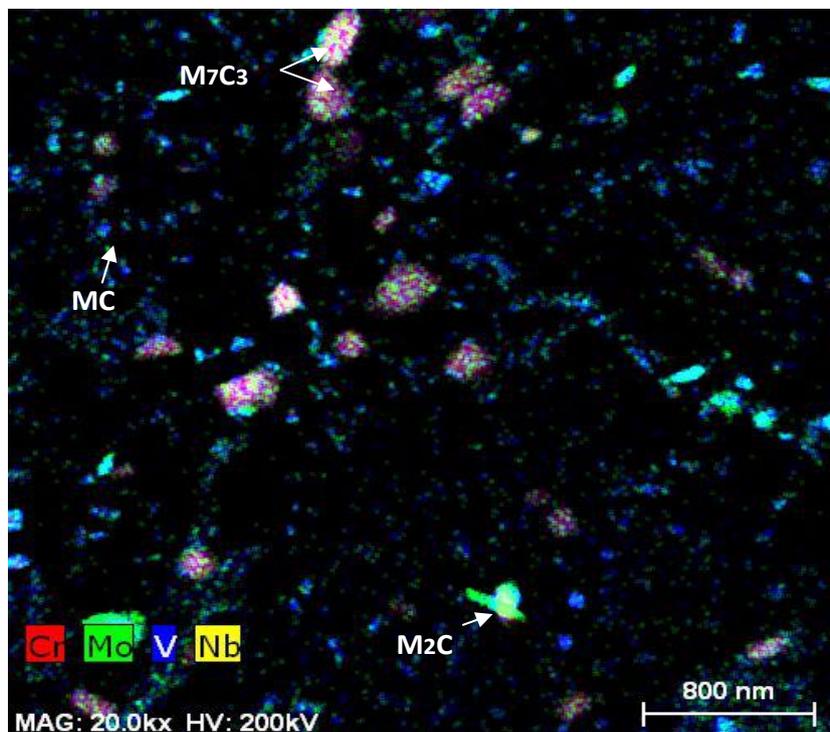


Figura 56- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição PWHT.

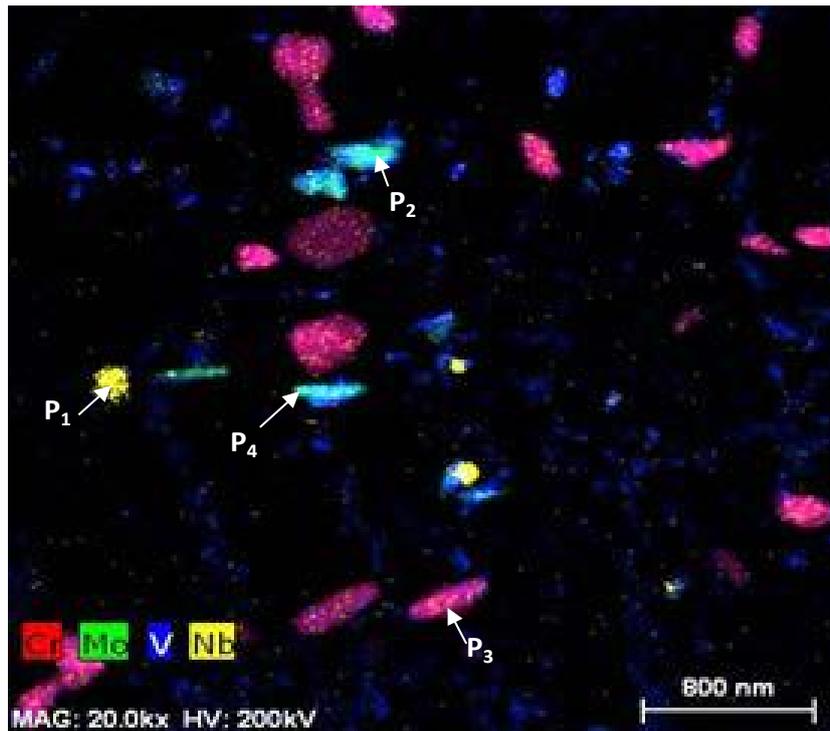


Figura 57- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição PWHT com pontos para identificação por EDS.

Nas Figuras 56-57 foram identificados quatro tipos de carbeto dentro da microestrutura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição PWHT. Quatro cores diferentes foram observados: Vermelho, para carbeto ricos em Cr; Verde, carbeto ricos em Mo; Azul, carbeto ricos em V; e carbeto ricos em Nb com a cor amarela. Nestas mesmas figuras são observados em maior quantidade carbeto ricos em Cr com morfologias de bastões, com tamanhos médios inferiores a 280nm e também globulares com tamanhos médios inferiores a 340nm. Foram também observado carbeto ricos em Mo em forma de bastões com tamanhos inferiores aos observados nos carbeto de Cr (200 nm); carbeto de Nb com morfologia globular e tamanhos médios < 162 nm e carbeto de V (azul) finos e dispersos com tamanhos <130nm.

A caracterização dos carbeto foi feita através da análise dos resultados da composição química semiquantitativa dos pontos (P₁, P₂, P₃, P₄) e dos espectros EDS característicos mostrados na Figura 58 cujos resultados são listados na Tabela 4.

Tabela 4- Composição química dos carbeto em %at da condição PWHT.

Nb	Mo	Cr	V	Ti	Fe	Identificação	
72,89	4,59	0,51	20,25	0,79	0,96	MC	P ₁
0,36	64,53	17,95	13,63	0,13	3,39	M ₂ C	P ₂
-----	3,64	43,75	3,39	0,09	49,13	M ₇ C ₃	P ₃
0,05	69,06	17,23	10,53	0,13	2,99	M ₂ C	P ₄

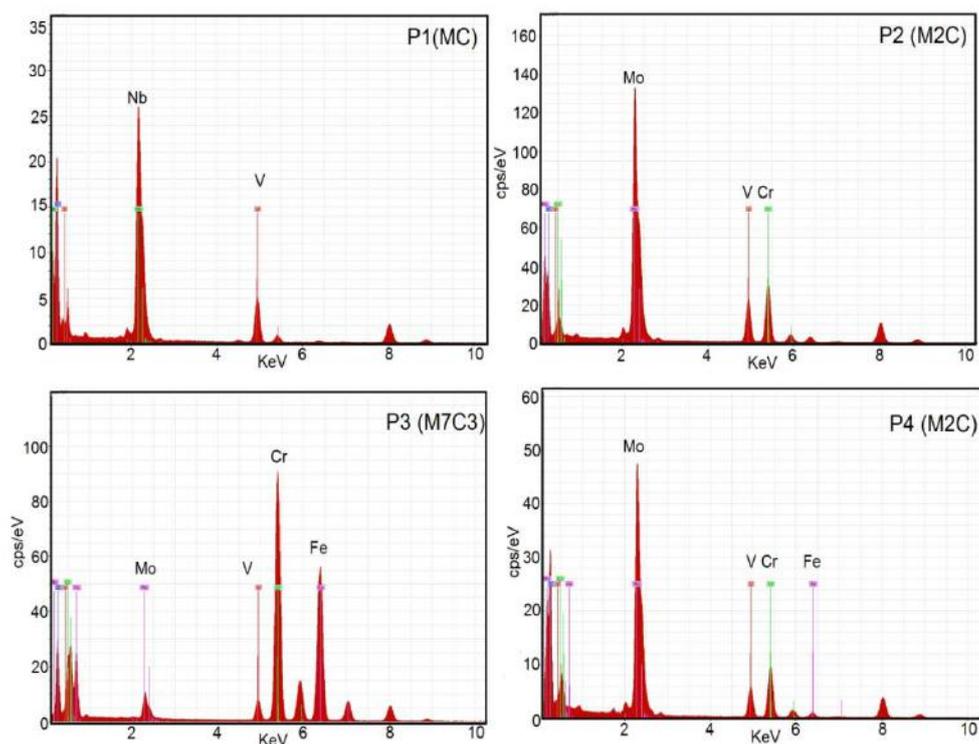


Figura 58- Espectros EDS da condição PWHT.

Três tipos de precipitados foram identificados nos resultados mostrados na Tabela 4 e na Figura 58 para a condição PWHT. Precipitados ricos em Mo do tipo Mo_2C , carbetos do tipo MC ($\text{M}=\text{V}/\text{Nb}$) e carbetos ricos em Cr do tipo M_7C_3 . Pequenas variações na composição química dos carbetos ricos em Cr, relacionados com a razão Fe/Cr foram observados. Determinando para o presente estudo que a caracterização final dos carbetos fosse através dos espectros EDS, os quais mostraram com clareza a intensidade dos picos dos principais elementos químicos dos carbetos.

Carbetos MC estão em maior proporção para a condição PWHT do que o observado para os carbetos Mo_2C e M_7C_3 . Além disso, o maior tamanho observado nesta condição foi para os carbetos do tipo M_7C_3 como dito anteriormente.

Os resultados de MET para as amostras na condição 1C são mostrados nas Figuras 59-61.

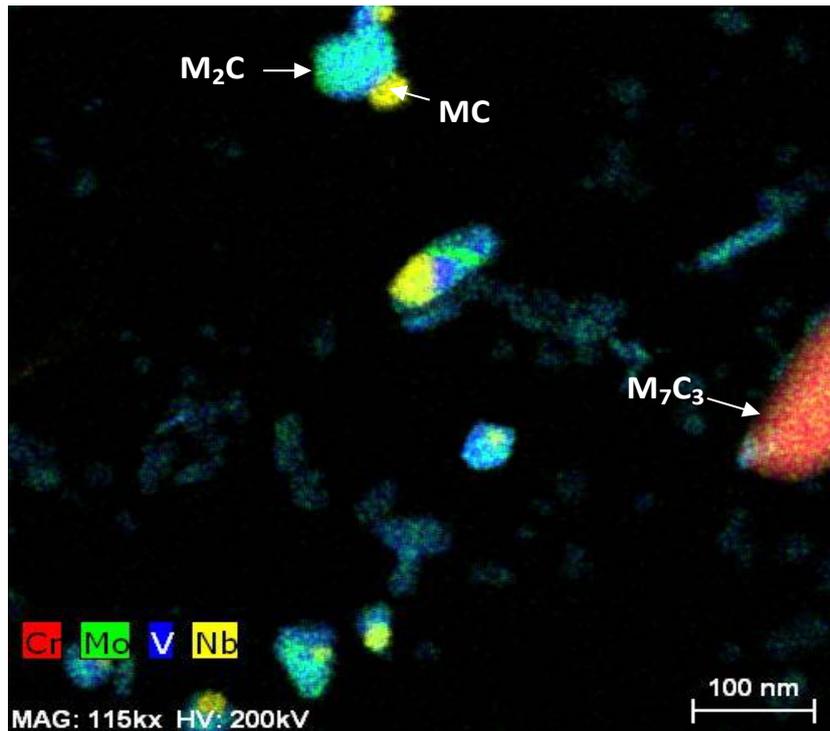


Figura 59- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C.

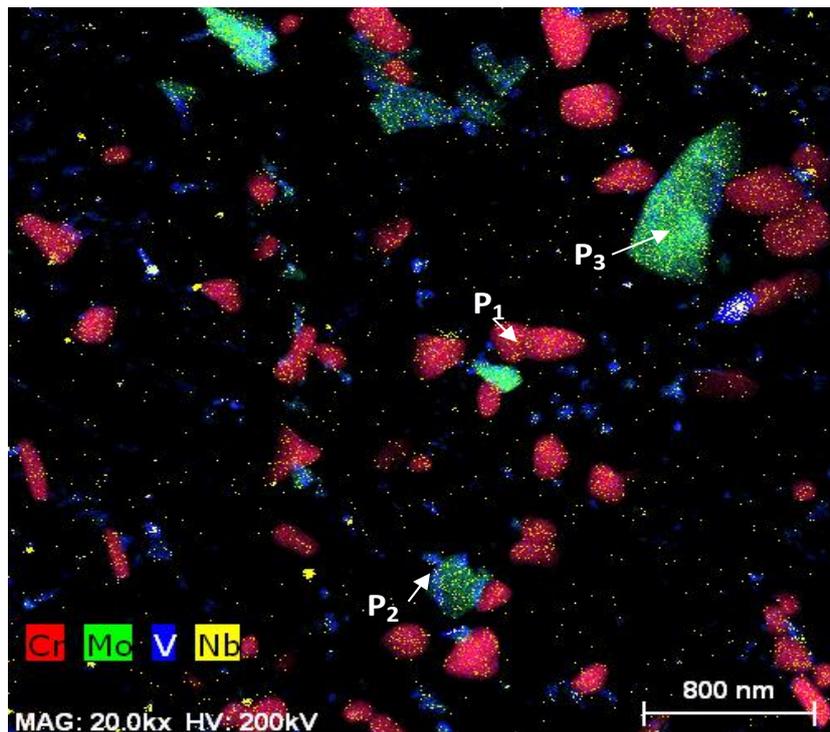


Figura 60- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C, com pontos para identificação por EDS.

Quatro cores diferentes que identificam os principais elementos químicos dos carbetos presentes na condição 1C foram mostrados nas Figuras 59 e 60. Carbeto rico em Cr (vermelho), com morfologias acicular e principalmente globular com

tamanhos médios menores a 310nm ; Carbeto rico em V (azul) de forma globular e com tamanhos médios <173nm; carbeto rico em Nb (amarela) com tamanhos inferiores a 60nm. Carbeto rico em Mo (verdes) com tamanhos médios inferiores a 308nm, mas também foi observado para estes últimos carbeto, tamanhos que chegaram a ~525nm. Através da observação da Figura 60 é sugerido a maior quantidade de precipitados ricos em Cr, pouca presença de carbeto rico em Nb e uma grande quantidade de carbeto de V. Já para a Figura 59 foi mostrado com maior detalhe (escala nominal de 100nm) que alguns dos carbeto rico em Nb, Mo e V estão agrupados. A caracterização dos carbeto foi através dos resultados obtidos na composição química semiquantitativa dos pontos (P₁,P₂,P₃) sinalizados na Figura 60 e relacionados a continuação na Tabela 5.

Tabela 5- Composição química dos carbeto em %at da condição 1C.

Nb	Mo	Cr	V	Ti	Fe	Identificação.	
---	3,31	42,66	3,51	0,08	50,43	P ₁	M ₇ C ₃
4,77	7,08	3,47	83,79	0,15	0,73	P ₂	MC
0,39	68,44	15,91	12,39	0,12	2,73	P ₃	M ₂ C

Os espectros EDS característicos para os carbeto da condição 1C, observados na Tabela 5, são mostrados a seguir na Figura 61.

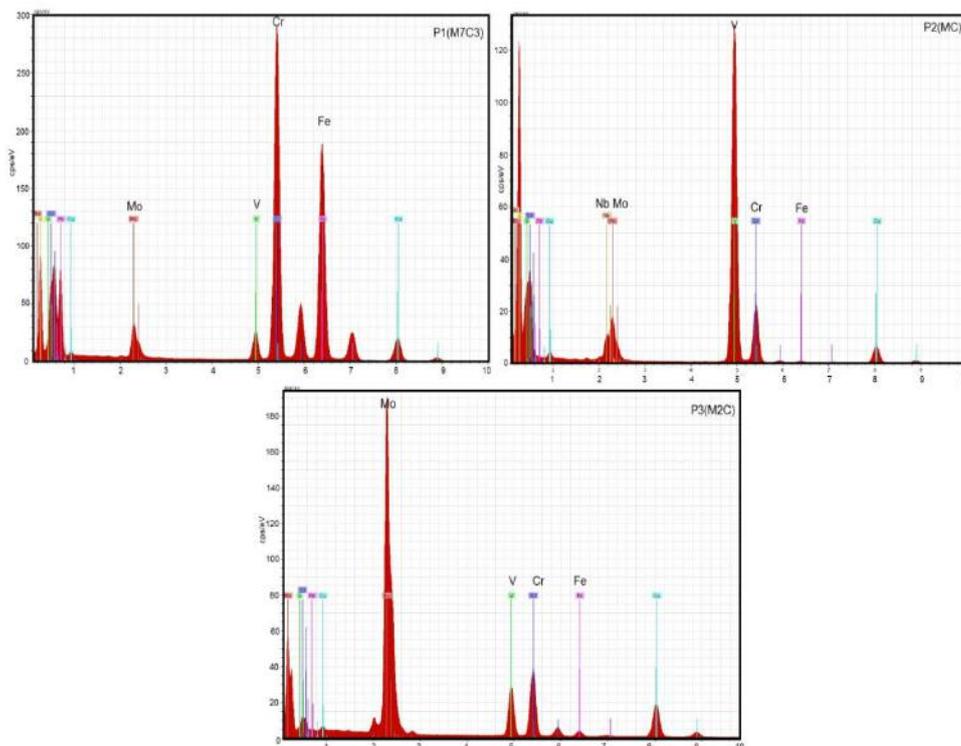


Figura 61- Espectros EDS da condição 1C.

Na Tabela 5 e Figura 61, três tipos de precipitados para o aço na condição 1C foram observados. Precipitados ricos em Mo do tipo Mo_2C , carbeto rico em Cr do tipo M_7C_3 e os carbeto do tipo MC ($\text{M}=\text{V}/\text{Nb}$).

Os resultados de MET obtidos para o aço na condição 3C são observados nas Figuras 62-64.

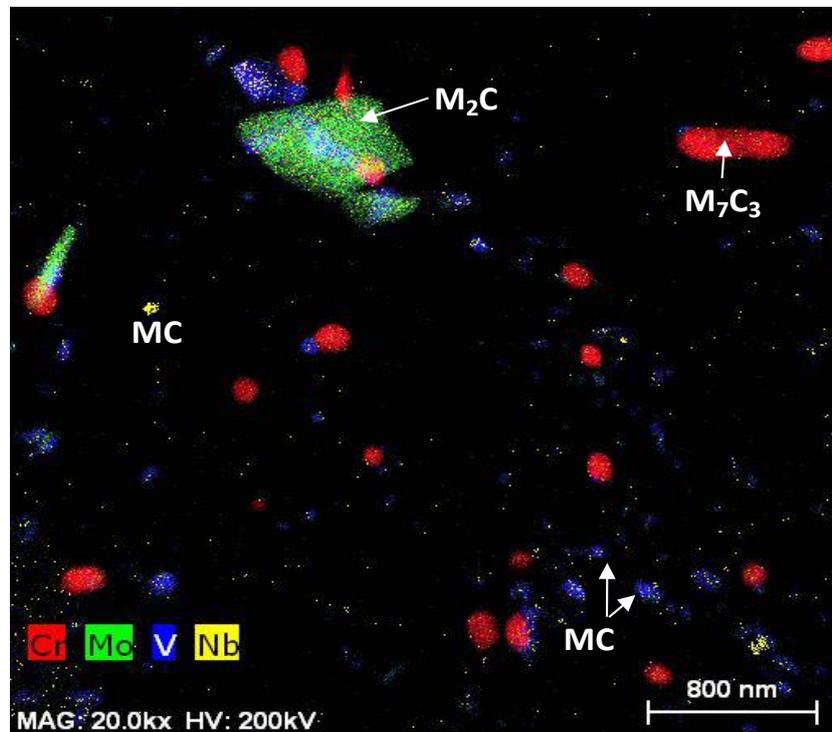


Figura 62- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 3C.

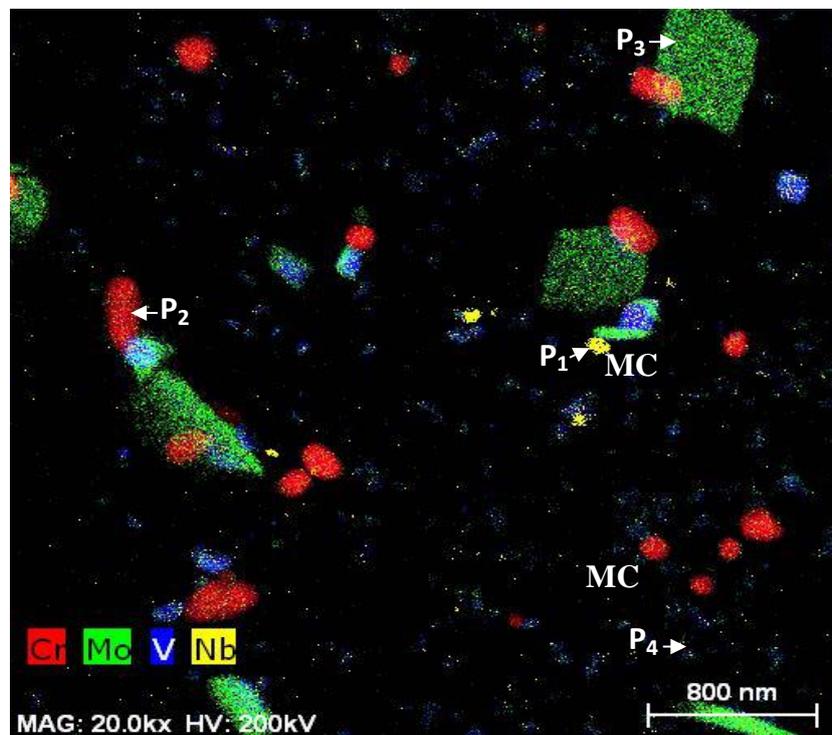


Figura 63- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 3C com pontos para identificação por EDS.

Carbetos ricos em Cr, Mo, V e Nb foram observados nas duas áreas de estudo (Figuras 62 e 63). Carbetos ricos em Cr na cor vermelha com morfologia principalmente globular com tamanhos inferiores a 216 nm e de bastões com tamanho médio de ~254nm. Carbetos ricos em Nb (amarelos) são observados em menor quantidade com morfologia globular e tamanho médio <128nm. Precipitados ricos em Mo mostraram diferentes morfologias: blocos com os maiores tamanhos (~507nm) e acicular com tamanho médio < 470nm. Os carbeto de V de cor azul possuem tamanho médio menor que 175nm. A identificação dos carbeto foi realizada através da composição química semiquantitativa e dos espectros EDS dos pontos identificados na Figura 64. Os resultados são mostrados na Tabela 6 e na Figura 64.

Tabela 6- Composição química dos carbeto em %at, da condição 3C.

Nb	Mo	Cr	V	Ti	Fe	Identificação	
80,02	3,78	0,39	14,12	0,72	0,96	MC	P ₁
0,01	3,41	45,05	3,88	0,08	47,57	M ₇ C ₃	P ₂
0,15	66,43	16,31	14,63	0,08	2,39	M ₂ C	P ₃
4,13	15,98	6,11	72,72	0,18	0,88	MC	P ₄

Para verificar os resultados obtidos na Tabela 6, são apresentados os espectros EDS de cada um dos carbeto observado nesta condição (Figura 64).

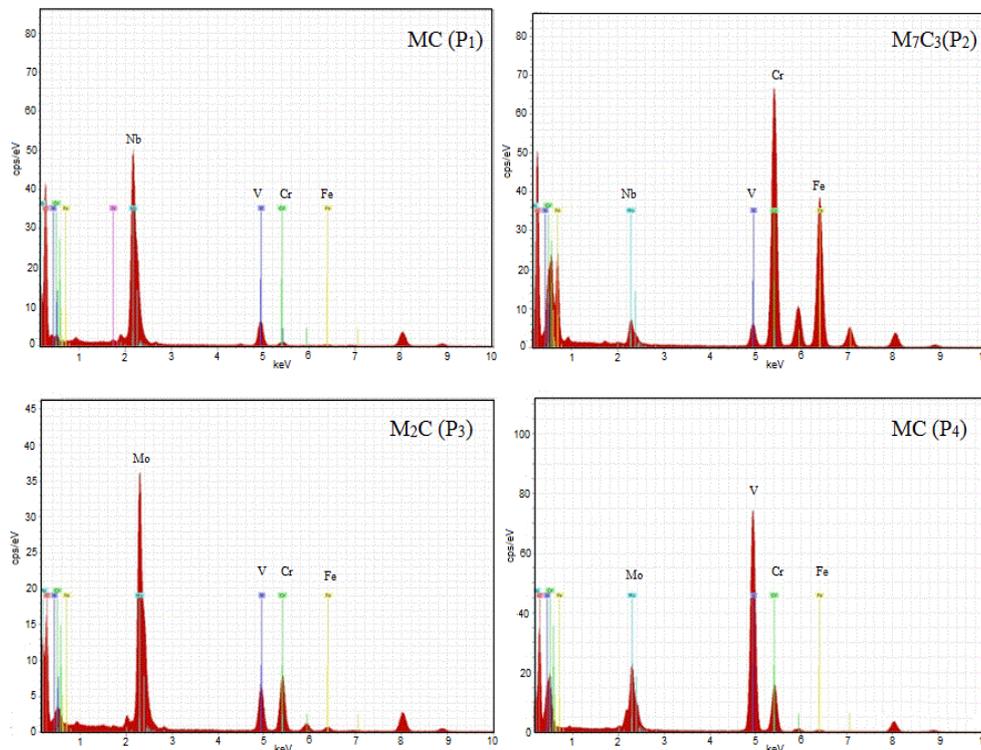


Figura 64- Espectros EDS da condição 3C.

Foram verificados três tipos de carbeto através dos resultados dos espectros

característicos EDS da Figura 64. São eles os carbetos do tipo: Mo_2C , M_7C_3 e MC (M=V/Nb).

Aço na condição E600 mostraram os resultados apresentados nas Figuras 65-67.

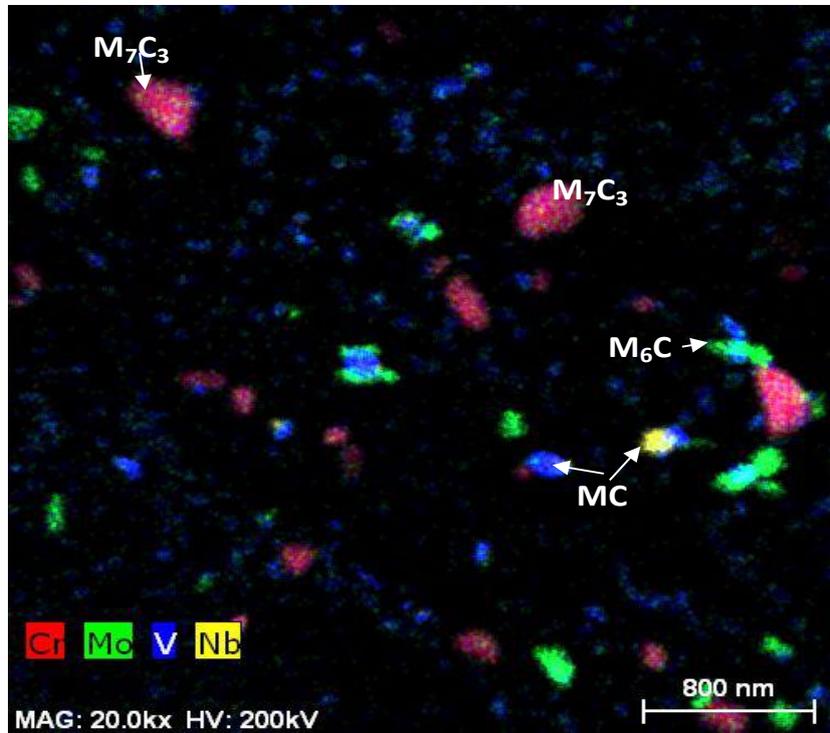


Figura 65- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição E600.

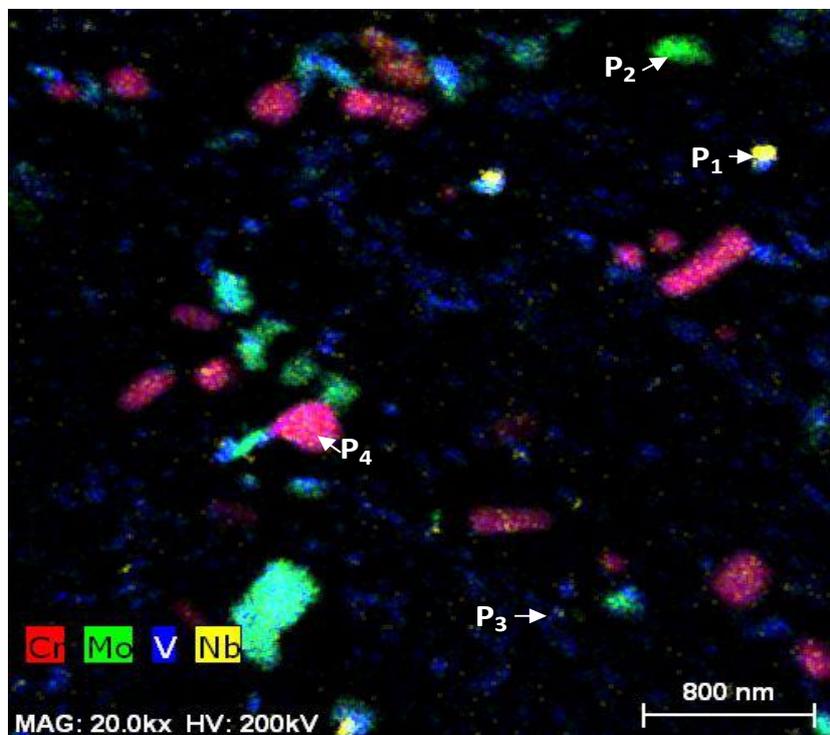


Figura 66- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição E600 com pontos para identificação por EDS.

Foram observadas na Figura 65-66 duas áreas diferentes de análise para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição E600, com cores que relacionam os elementos químicos predominantes nos precipitados (Cr, Mo, V e Nb). Nas figuras 65 e 66, os carbeto de Cr são observados na forma de bastões com tamanhos menores que 302nm; glóbulos com tamanhos médios < 276 nm; carbeto de Mo possuem diferentes morfologias: aciculares com tamanhos médios menores a 139nm, de blocos com tamanhos <361nm e globulares com tamanhos <183nm. Carbeto de Nb são identificados em pequenas quantidades com morfologia globular e tamanhos <100nm. Carbeto de V finos e dispersos com tamanhos < 142nm foram também identificados.

A composição química semiquantitativa dos carbeto é apresentada na Tabela 7. Os espectros EDS de cada um dos precipitados são mostrados na Figura 67.

Tabela 7- Composição química dos carbeto em %at, da condição E600.

Nb	Mo	Cr	V	Ti	Fe	Si	Identificação	
51,56	14,37	2,66	21,52	8,17	1,73		MC	P ₁
0,10	37,63	4,67	2,21	0,06	50,86	4,48	M ₆ C	P ₂
0,89	35,37	7,80	52,99	0,12	2,83		MC	P ₃
0,09	4,82	41,98	4,65	0,09	48,35		M ₇ C ₃	P ₄

Observou-se na Tabela 7 e nas Figuras 65 e 66, carbeto tipo MC (M=V/Nb); M₇C₃ ricos em Cr e carbeto M₆C ricos em Mo, observando para este último carbeto um pequeno pico de Si. A verificação dos carbeto foi através dos espectros EDS mostrados na Figura 67.

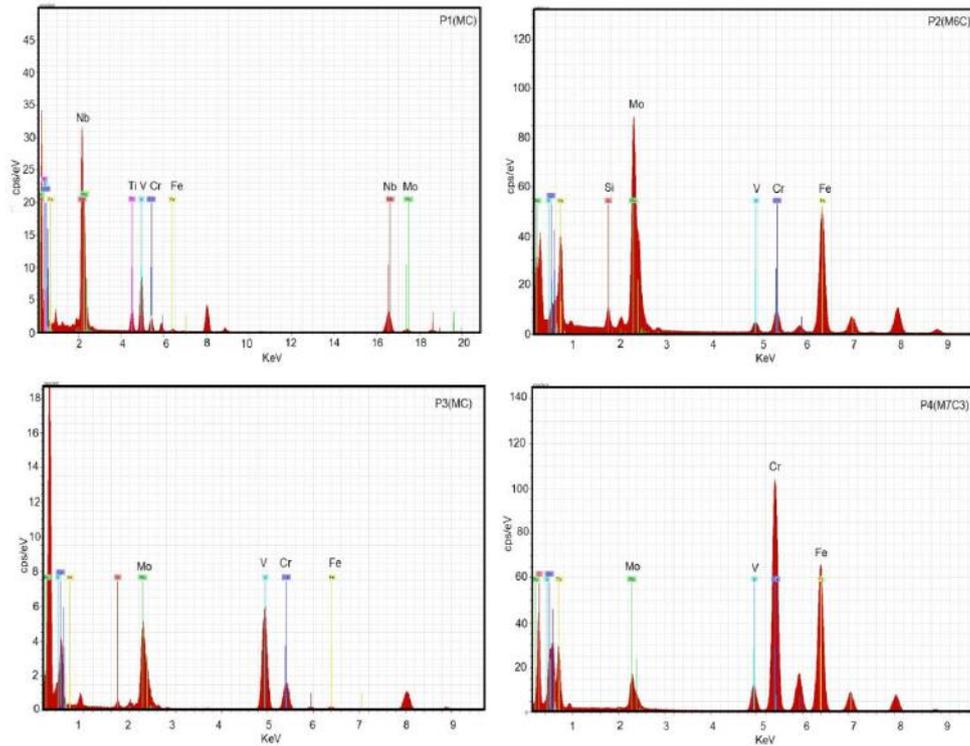


Figura 67- Espectros EDS da condição E600.

Foi mostrado nos resultados da condição E600 a presença de Carbetos M_6C , no entanto, é de esperar que carbetos do tipo M_2C também estejam dentro da microestrutura do aço nesta condição

Segundo Mitchell *et al* [125], para aços 2,25Cr-1Mo bainíticos, o carbeto M_6C cresce às expensas do M_2C . Com o aumento do tempo de exposição em serviço a porcentagem de carbetos M_2C tende a diminuir enquanto os carbetos do tipo M_6C aumentam, o mesmo ocorre com os carbetos de Cr do tipo M_7C_3 e o $M_{23}C_6$.

Os resultados de MET para o aço na condição 1C-E600 são mostrados nas Figuras 68-70.

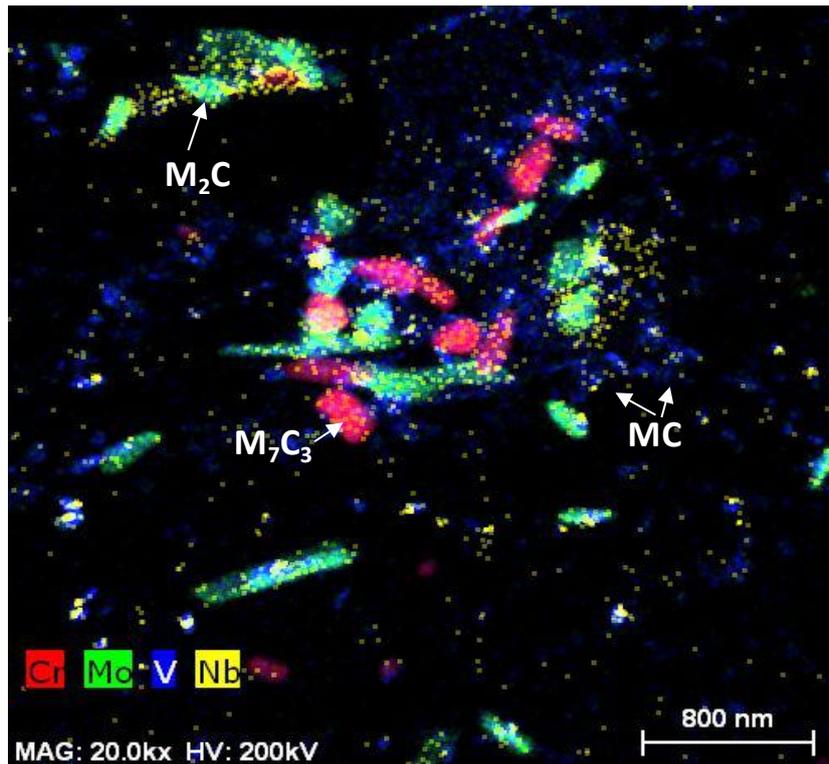


Figura 68- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E600.

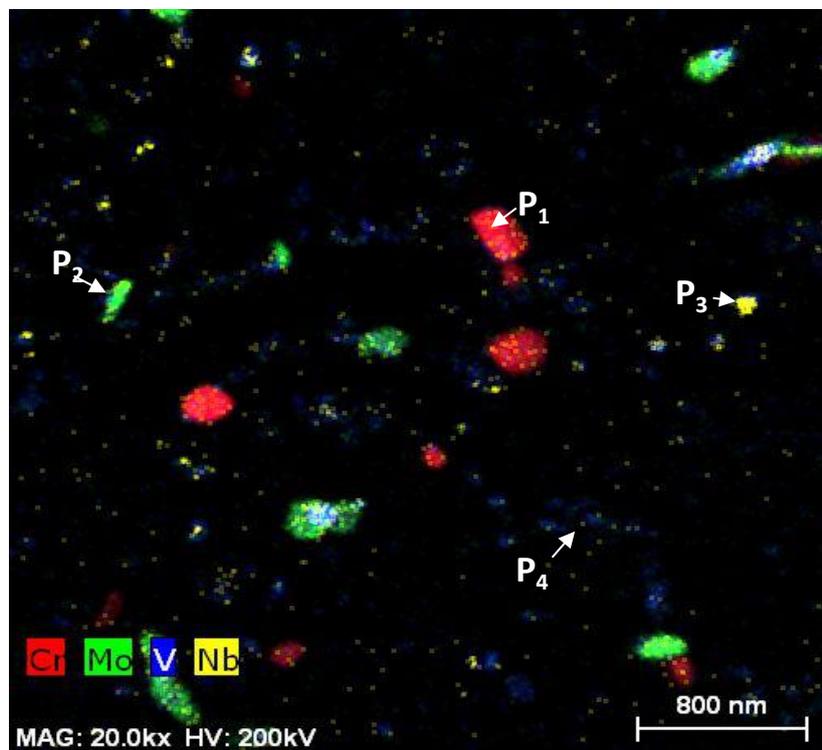


Figura 69- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E600 com pontos para a identificação por EDS.

Nas figuras 68 e 69 são apresentadas duas áreas de estudo para identificação de carbeto no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E600. Na Figura 68 foram observados carbeto ricos em Mo sobrepostos aos carbeto ricos em Cr e V o que dificultou a medição dos tamanhos dos precipitados. Para os carbeto observados na Figura 69 foram obtidos carbeto de Mo com morfologia globular de tamanho médio < 160nm e morfologia acicular com tamanhos <150 nm. Para os carbeto de Cr a morfologia observada foi a globular com tamanho inferior a 220nm; Carbeto de V com tamanhos inferior a 124nm e pouca quantidade de carbeto de Nb com tamanhos < 83nm.

A identificação dos carbeto foi realizada através da composição química semiquantitativa e os espectros EDS característicos dos carbeto mostrados na Figura 69. Os resultados são mostrados na Tabela 8 e na Figura 70.

Tabela 8- Composição química dos carbeto em %at da condição 1C-E600.

Nb	Mo	Cr	V	Ti	Fe	Identificação	
0,006	3,63	43,83	3,64	0,093	48,81	M ₇ C ₃	P ₁
0,38	70,26	15,22	12,18	0,16	1,80	M ₂ C	P ₂
39,21	20,09	5,65	31,75	0,71	2,58	MC	P ₃
0,75	31,83	9,34	54,99	0,023	3,05	MC	P ₄

Os resultados da Tabela 8 foram verificados através dos espectros EDS resultados característicos para cada um dos carbeto mostrados na Figura 70.

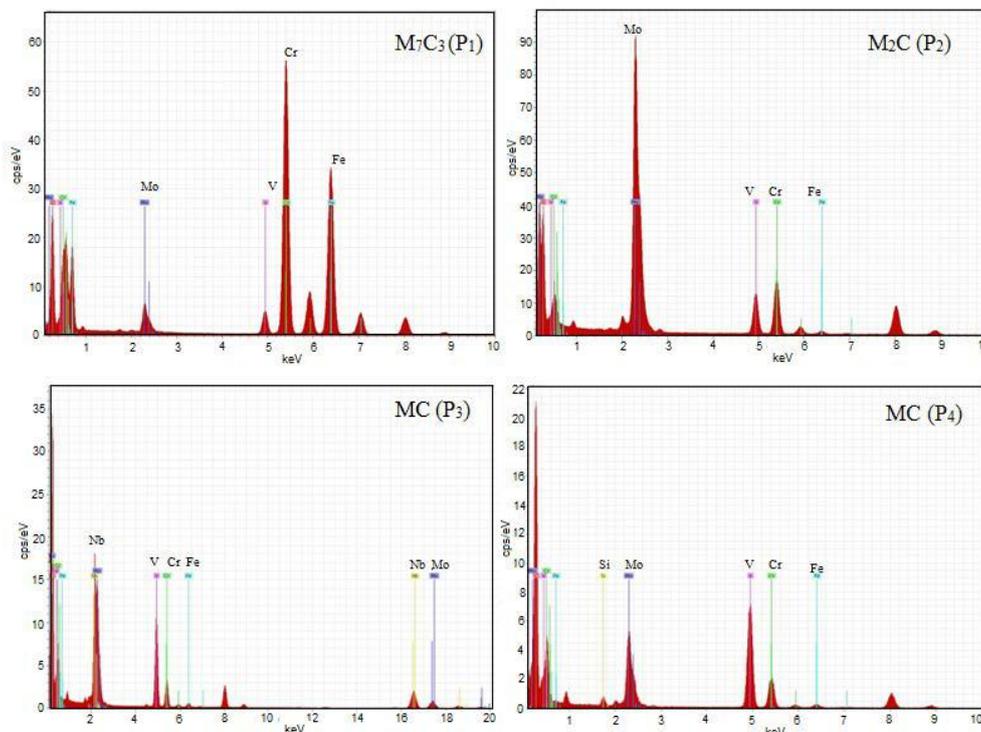


Figura 70- Espectros EDS da condição 1C-E600.

Os resultados da Figura 70 e da Tabela 8 mostraram três tipos de carbeto na condição 1C-E600: Carbeto MC rico em Nb e V, carbeto do tipo M_7C_3 rico em Cr/Fe e M_2C rico em Mo.

As imagens obtidas no MET foram editadas através de ImageJ para facilitar a observação da morfologia e tamanho aparente dos carbeto. Os resultados foram organizados de acordo aos tempos equivalentes obtidos por PLM (Tabela 3), mostrando como resultado a Figura 71.

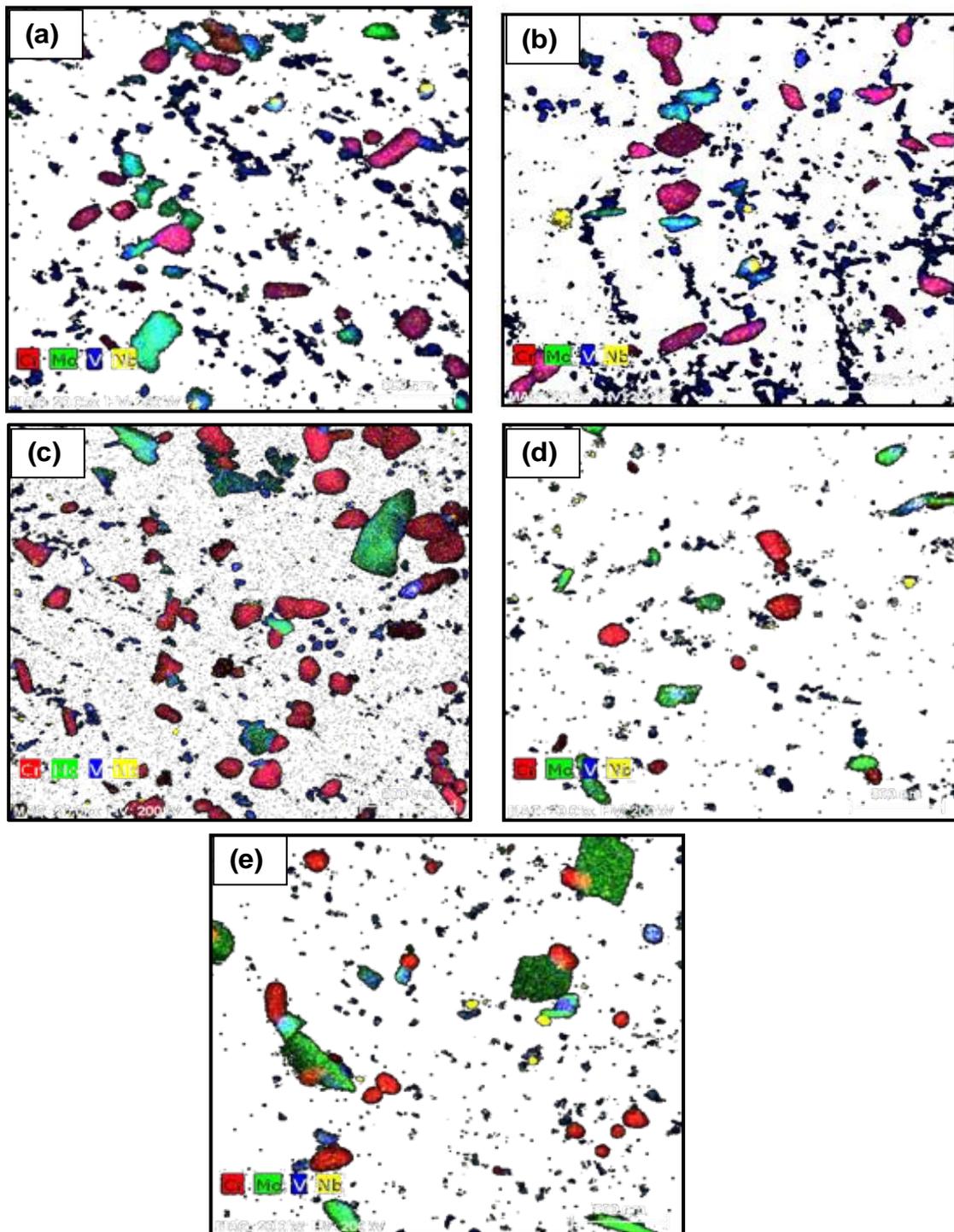


Figura 71- Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V nas condições: (a)E600, (b) PWHT , (c) 1C, (d) 1C-E600, (e) 3C.

Em relação a morfologia dos precipitados, foi observado de modo geral que alguns dos carbeto de Mo passam de morfologias de pequenos bastões e acicular (condição PWHT) para globular (condição 1C, E600) ou de blocos (condição 3C). Nas condições PWHT e 1C-E600 estes carbeto são pequenos (~201nm e ~160nm respectivamente) em comparação com o tamanho aparente dos carbeto M_7C_3 (~337nm para PWHT e ~220nm para a condição 1C-E600). Já para as condições 1C, E600 e 3C alguns dos carbeto de Mo cresceram (~525nm, 360nm e ~507nm respectivamente) chegando a ter tamanhos maiores do que os apresentados pelos carbeto de Cr.

Em relação aos carbeto de Cr foram observadas várias morfologias: globular para todas as condições do presente estudo. Acicular para as condições 1C, E600 e 1CE600 e de bastões para as condições PWHT, 1C, 3C e E600

No caso dos carbeto de V, a Figura 71 mostrou pouca variação no tamanho médio para as condições 1C e 3C (<175nm. Tempos acima de 3.272h (1C-E600) sugerem a ocorrência da dissolução dos carbeto de V e a possível nucleação de novos carbeto, influenciados pelas variações de temperatura e tempo dos tratamentos térmicos. Stanislaw [126] mostraram no seu estudo que a força motriz para nuclear carbeto VC em aços de alta resistência microligados com V diminui com o aumento da temperatura. Para composições típicas de aços microligados com 0,10% V-0,10% C a precipitação geral de V(C, N) ocorre em temperatura próximas a 700 ° C. Outro estudo [58] mostrou que a dissolução dos carbeto MC na matriz pode ocorrer temporariamente após 10 horas de revenimento. Estes estudos mostram a forte influência dos tempos e tipos de tratamentos térmicos na dissolução de carbeto.

Carbeto de Nb mantiveram sua forma globular nas condições estudadas por MET, mostrando o menor tamanho das condições de estudo (<162nm) de todos os tipos de carbeto observados na Figura 71.

Segundo Depinoy [34] no aço 2,25Cr-1Mo, durante o revenimento apresenta mudanças morfológicas relacionadas com o tempo (3 e 24h) e temperatura do tratamento térmico (650, 725, 700 e 725°C). Foi observado que carbeto do tipo M_7C_3 mantem constante o seu tamanho com diâmetros próximos a 100 nm, mas estes carbeto não foram observados na temperatura de 725°C por 24h. Os carbeto $M_{23}C_6$ são dificilmente vistos após 3 horas a 650 °C, no entanto, são facilmente observados nas outras condições de revenimento devido a que eles crescerem após tempos longos e a temperaturas mais altas. Carbeto M_2C são predominantemente encontrados com morfologia acicular por tempos mais curtos e a temperaturas mais baixas, porém a morfologia globular também foi observada.

No presente estudo, foram observadas várias morfologias para as condições avaliadas. As principais mudanças morfológicas foram observadas para os carbeto de Cr, onde para maiores tempos equivalentes se tem principalmente a morfologia globular. No caso dos carbeto de Mo, eles apresentaram principalmente morfologias de blocos e um crescimento relacionado com o processo de superenvelhecimento como mostrado na Figura 71.

Carbeto M_2C , M_7C_3 e MC foram mostrados nas imagens de MET, exceto na condição E600 onde foram observados carbeto M_6C , no entanto, a bibliografia mostra que os carbeto M_6C são típicos nas microestruturas dos aços CrMoV sendo observados após longos tempos de tratamento térmico numa ampla faixa de temperaturas [32, 43].

Estudo de Lemus [64] realizado para o aço 2,25Cr-1Mo envelhecido a 600°C por diferentes tempos, mostrou que existe um mecanismo competitivo pelo Mo entre os carbeto M_6C e M_2C , possibilitando o coalescimento do M_6C as expensas do M_2C , induzindo endurecimento durante a difusão do molibdênio através da matriz. O efeito da difusão preferencial de elementos substitucionais nos contornos de grão que induzem caminhos para acelerar a difusão foi proposto no estudo [64]. Foi também mostrado a pouca quantidade dos precipitados do tipo M_6C no aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio a 600°C por 600 h, onde não foi possível identificar este carbeto pelo método de replica, mas sim por difração de Raios-X com luz síncroton.

Segundo Baker e Nutting *apud* K.J Kurzydłowski [127] para os aços ferríticos de baixa liga, foi observado que as condições de estabilidade estrutural dependem principalmente das precipitações envolvidas. Os autores verificaram os resultados obtidos por Baker e Nutting, postulando que a transformação de Mo_2C para M_6C ocorre por nucleação do carbeto M_6C no limite de interfase Mo_2C . Tempos prolongados de operação ou de recozimento, os carbonetos M_6C formados crescem induzindo a degradação do material.

Com relação ao tamanho dos precipitados e a capacidade de aprisionamento de hidrogênio nos materiais, Depover *et al.* [86] mostrou que carbeto ricos em Mo com tamanhos menores que 50nm são responsáveis pelo aprisionamento irreversível do hidrogênio chegando a ter valores de $E_a > 60$ kJ/mol, onde as mudanças morfológicas dos carbeto seriam as responsáveis do aprisionamento de H. O estudo demonstrou a importância da presença de precipitados do tipo Mo_2C , devido à capacidade de aprisionar hidrogênio, sendo estes os responsáveis pela diminuição da hidrogênio difusível na liga de estudo. Outros estudos mostram resultados contrários os obtidos por Depover *et al.* [86] relacionados com os tamanhos dos precipitados, onde o

precipitados Mo_2C com tamanhos maiores a 75nm aprisionam hidrogênio. Carbetos de V com tamanhos médio de 3,9 nm poderiam aprisionar 5ppm de hidrogênio em ligas de Fe-C-X [107]. Em relação as observações relacionadas com o efeito do hidrogênio difusível, os dois estudos [86, 107] chegam a mesma conclusão, que a fragilização por hidrogênio é maior pela presença do hidrogênio difusível.

Com o intuitivo de comparar os tipos de precipitados previstos por Janovec *et al.* [28] com aqueles obtidos no presente estudo, foi gerada a Figura 72.

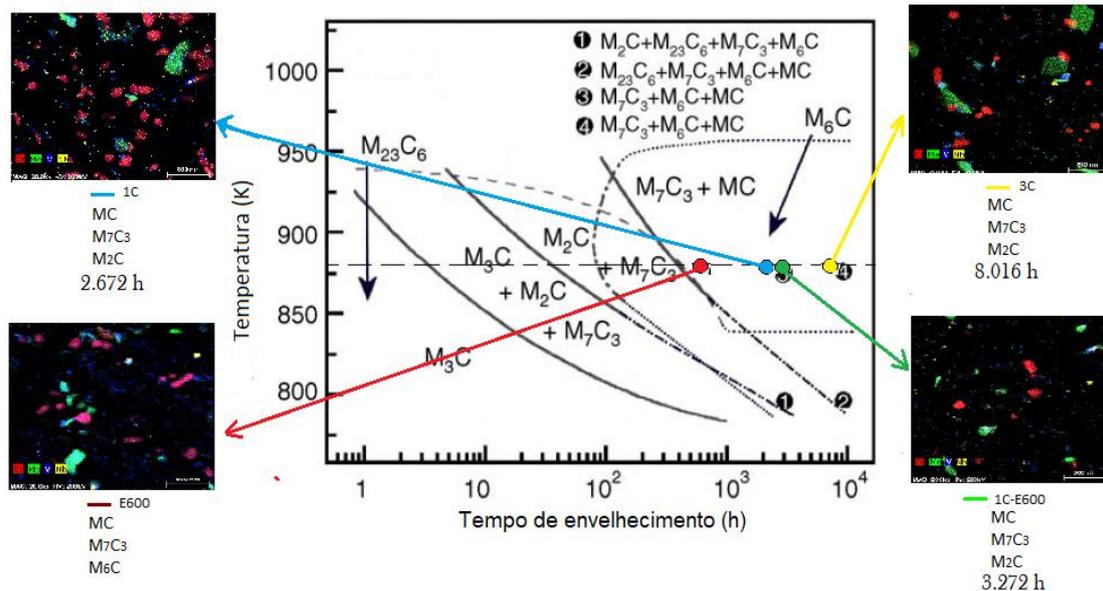


Figura 72- Comparação entre o diagrama Tempo-Temperatura-Carbetes para o aço 2,57Cr-0,95Mo-0,34V com os resultados obtidos do MET no presente estudo. Adaptado de [32].

Na Figura 72 são comparados os precipitados que se podem formar no aço 2,57Cr-0,95Mo-0,34V durante o tratamento térmico de envelhecimento estudado por Janovec *et al* [32], com os precipitados obtidos para algumas condições do presente estudo (pontos vermelho, azul, verde e amarelo da figura 72). O diagrama obtido por Janovec sugere que à temperatura de 873K (600°C) e tempos de envelhecimento menores a 60h se tem os carbetos M_3C , M_7C_3 e M_2C , para tempos acima de 60h se tem carbetos M_2C e M_7C_3 . Para tempos acima de 1.000h a transformação dos carbetos seria para $\text{M}_7\text{C}_3 + \text{M}_6\text{C} + \text{MC}$ (pontos 3 e 4 da Figura 72), mostrando que certos tipos de carbetos são precursores de outros. Apesar dos resultados dos espectros EDS mostrados no presente estudo, onde os carbetos do tipo M_6C só foram observados para a condição E600 (envelhecido por 600h a 600°C) como mencionado anteriormente, e carbetos do tipo M_{23}C_6 não foram observados. Existem outros estudos que mostram a tendência de não obter carbetos do tipo M_{23}C_6 na microestrutura do aço Cr-Mo-V tratado termicamente, devido a este tipo de carbeto (M_{23}C_6) somente precipita a baixas temperaturas, sendo o teor de V preponderante no

processo de nucleação e crescimento de carbeto $M_{23}C_6$, Além disso, a reação de transformação do carbeto $M_{23}C_6$ é controlada por difusão substitucional sendo necessário ter condições especiais para observar dentro da microestrutura este tipo de carbeto [32].

Segundo Marinkovic *et al* [128] a força motriz é a que define a estabilidade termodinâmica dos carbetos que podem nuclear nos aços 2,25Cr-1Mo. No caso dos carbetos do tipo $M_{23}C_6$ foi relacionado que este carbeto possui a menor força motriz para precipitar e nuclear na matriz ferrítica, além da sua dependência com outros precipitados para aplicações nucleares. Porém, outro estudo [64] relaciona que a sua formação ficaria limitada pela própria cinética de precipitação e transformação dos outros precipitados.

Estudos realizados para os aços 2,25Cr-1Mo novos e após vários anos de serviço, mostraram que o aço novo apresentou grandes quantidades de carbeto fino do tipo M_2C dentro dos grãos da ferrita, além de carbeto do tipo M_7C_3 . Após 5 anos de serviço, os autores sugerem a transformação dos carbeto M_2C para $M_{23}C_6$ pelo processo de nucleação separada quando os carbeto M_2C se dissolvem na matriz. Depois de 18 anos, os carbeto M_7C_3 não existem, observado na microestrutura do aço carbeto M_2C e $M_{23}C_6$ [129].

No caso dos carbeto M_6C , observados só para a condição E600 sugere além do relacionado anteriormente, que a pouca quantidade destes tipos de precipitados, não permitiu caracteriza-los através dos pontos EDS de MET analisados no presente estudo. As variações de tempos e temperaturas usadas na realização dos ciclos de tratamento térmico seria outro fator que poderia ter induzido a transformação e/ou dissolução destes carbeto dificultando a sua observação nos resultados de MET do presente estudo.

4.3. Espectroscopia de dessorção térmica

A seguir serão apresentados os resultados dos testes de espectroscopia de dessorção térmica (TDS) para as sete condições de tratamento térmico apresentadas no item 3.2. Os resultados obtidos para cada uma das condições de estudo são apresentados nas Figuras 73-93.

As Curvas 73-75 apresentam os resultados para amostras na condição E600, as taxas de aquecimento utilizadas corresponderam a 4, 6, 10 e 13°C/min:

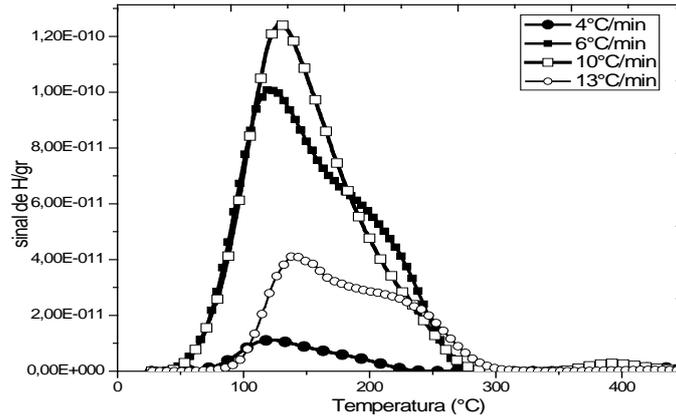


Figura 73- Curvas TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição E600.

Um pico principal e outro deslocado foram observados na Figura 73 para todas as taxas de aquecimento. As deconvoluções das curvas TDS para a condição E600 são apresentadas nas Figuras 74.

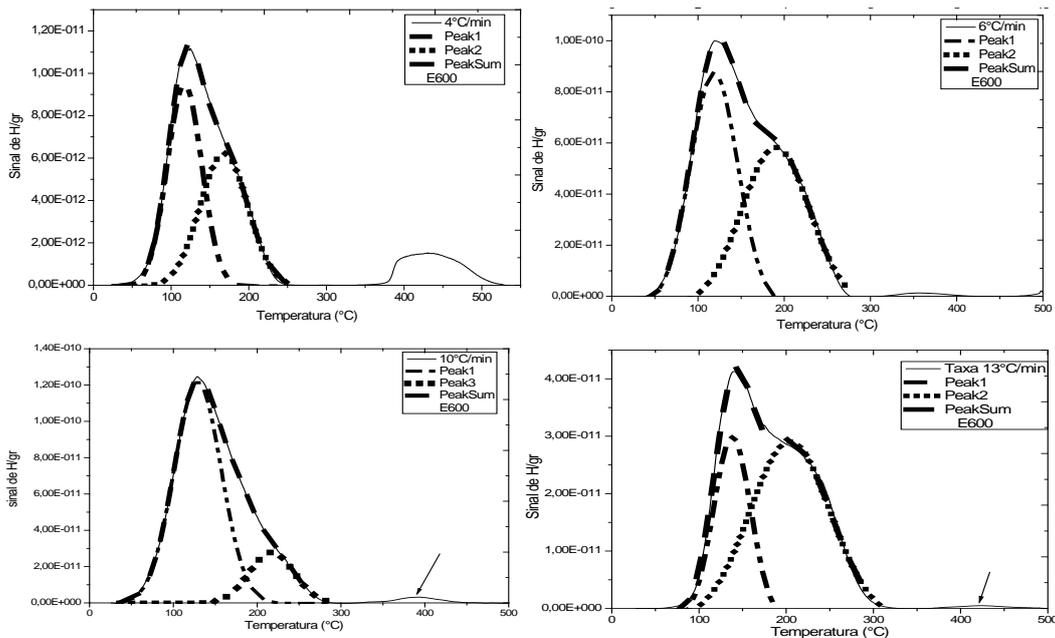


Figura 74- Deconvolução das curvas TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição E600 para diferentes taxas de aquecimento.

As curvas deconvoluidas da Figura 74 mostram três picos. Os primeiros nas faixas de temperaturas entre 117-139°C, os segundos na faixa de temperaturas 168-207°C, e os terceiros a temperaturas entre 359-419°C. Os resultados das curvas $\left(\frac{1}{T_{max}}\right)$ versus $\ln\left(\frac{\Phi}{T_{max}^2}\right)$ mostraram os resultados da Figura 75.

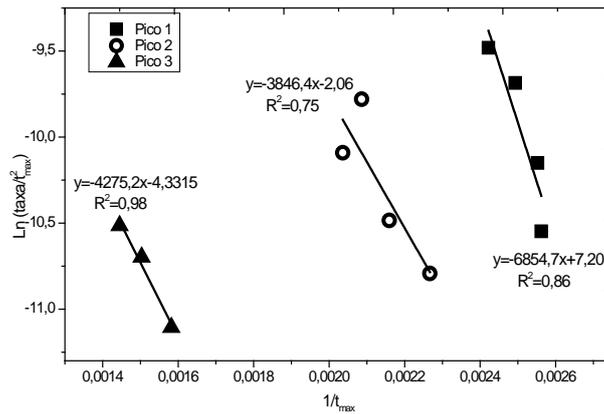


Figura 75-Taxa de desorção em função da temperatura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição E600.

Os três picos TDS observados na deconvolução das curvas da Figura 74, foram mostrados e plotados nos resultados das curvas da Figura 76. Os cálculos obtidos das energias de liberação de hidrogênio para a condição E600 foram: $E_a = 57 \pm 3 \text{ kJ/mol}$; $32,3 \pm 4 \text{ kJ/mol}$ e $35,5 \pm 1 \text{ kJ/mol}$; para o primeiro, segundo e terceiro pico respectivamente. Isso demonstra como possíveis sítios aprisionadores de hidrogênio como carbeto, discordâncias e microvazios, conforme é descrito nos estudos relacionados na Tabela 1.

O aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição PWHT mostraram os resultados das Figuras 76-78, a seguir.

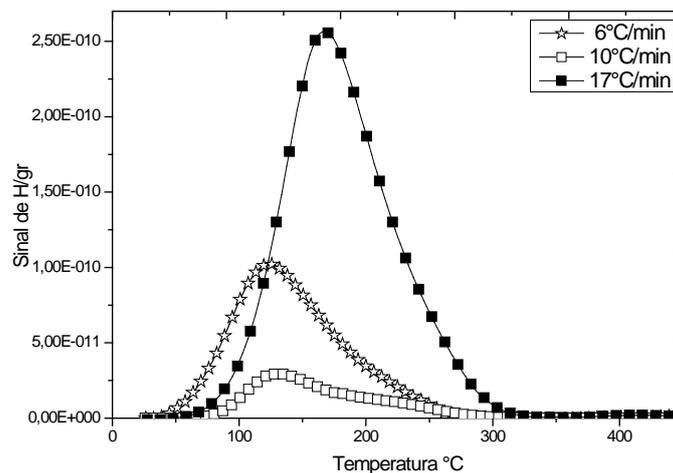


Figura 76- Curvas TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição PWHT.

Três diferentes taxas de aquecimento foram usadas para obter as curvas apresentadas na Figura 76. Um pico principal foi observado em todas as taxas de aquecimento com o deslocamento para a direita. As deconvoluções das curvas são observadas através dos resultados apresentados na Figura 77 a seguir.

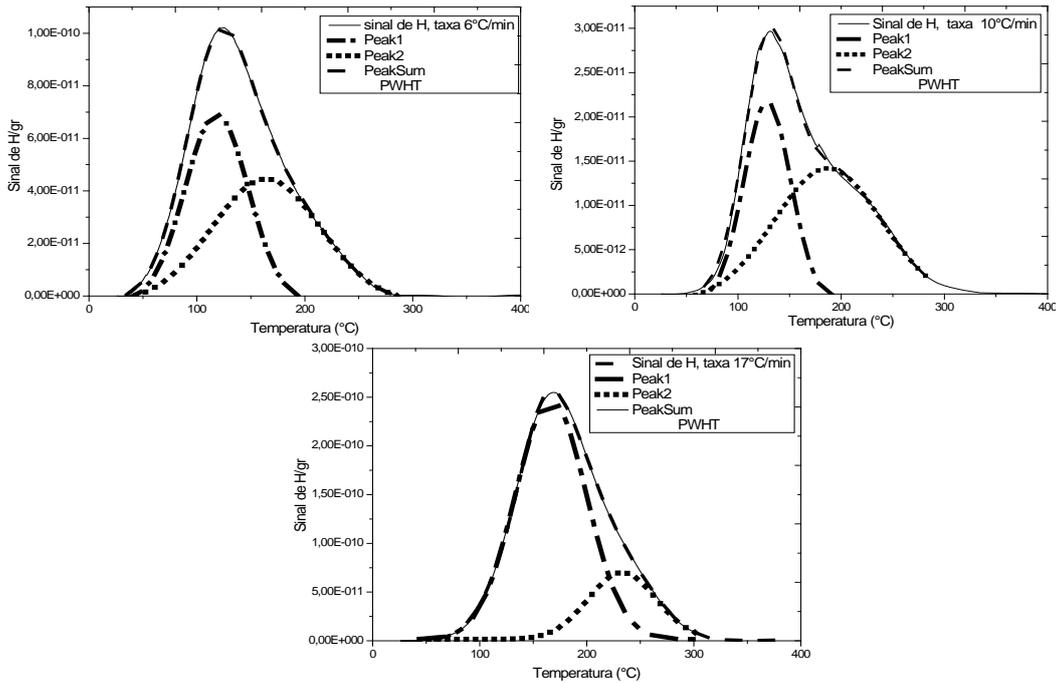


Figura 77- Deconvoluções das curvas de TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição PWHT para cada uma das taxas de aquecimento.

A Figura 77 mostrou no processo de deconvolução das curvas dos picos para cada uma das taxas de aquecimento. As temperaturas máximas para os primeiros picos foram observadas entre 118-166°C, os segundos picos foram observados a temperaturas entre 165 e 233°C. Utilizando a Equação 8 de Kissinger [70] apresentada no capítulo anterior, foram obtidos os resultados da Figura 78.

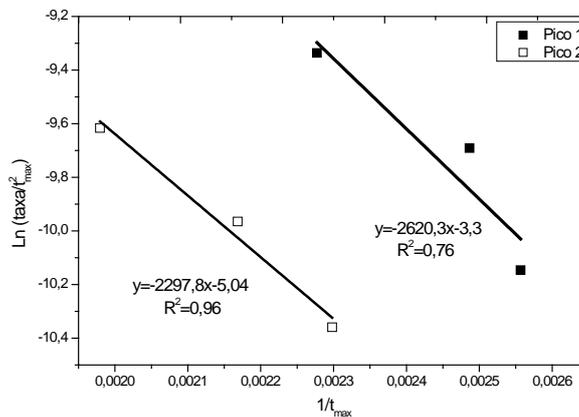


Figura 78- Taxa de desorção em função da temperatura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição PWHT.

Visando obter informação dos possíveis sítios aprisionadores de hidrogênio dentro da microestrutura do aço, as energias de ativação para a liberação de hidrogênio E_a foram calculadas com os resultados das Figuras 77-78. Foram obtidos $E_a = 21,9 \pm 3$ kJ/mol para os primeiros picos e $19,2 \pm 1$ kJ/mol para os segundos picos. A comparação destes resultados com os observados na tabela 1 mostrada no

capítulo 2, onde são relacionados os resultados das energias de liberação com os contornos de grão e as discordâncias.

As curvas da Figura 79-80 apresentam os resultados de TDS para amostras na condição 1C.

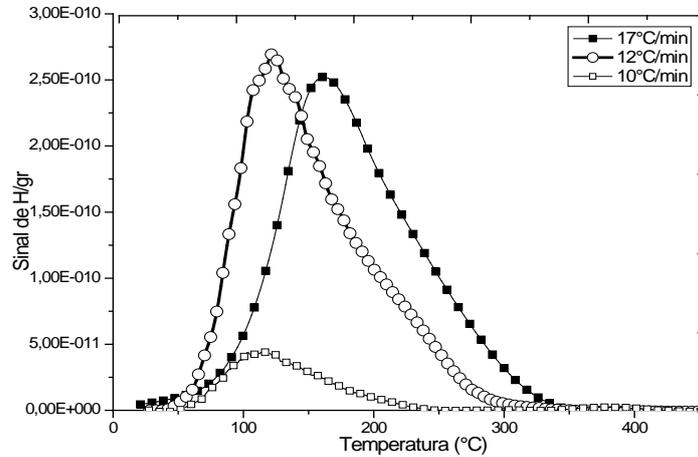


Figura 79- Curvas TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C.

Três taxas de aquecimento foram usadas para obter as curvas de desorção de hidrogênio mostradas na Figura 79. As deconvoluções das curvas são mostradas na Figura 80.

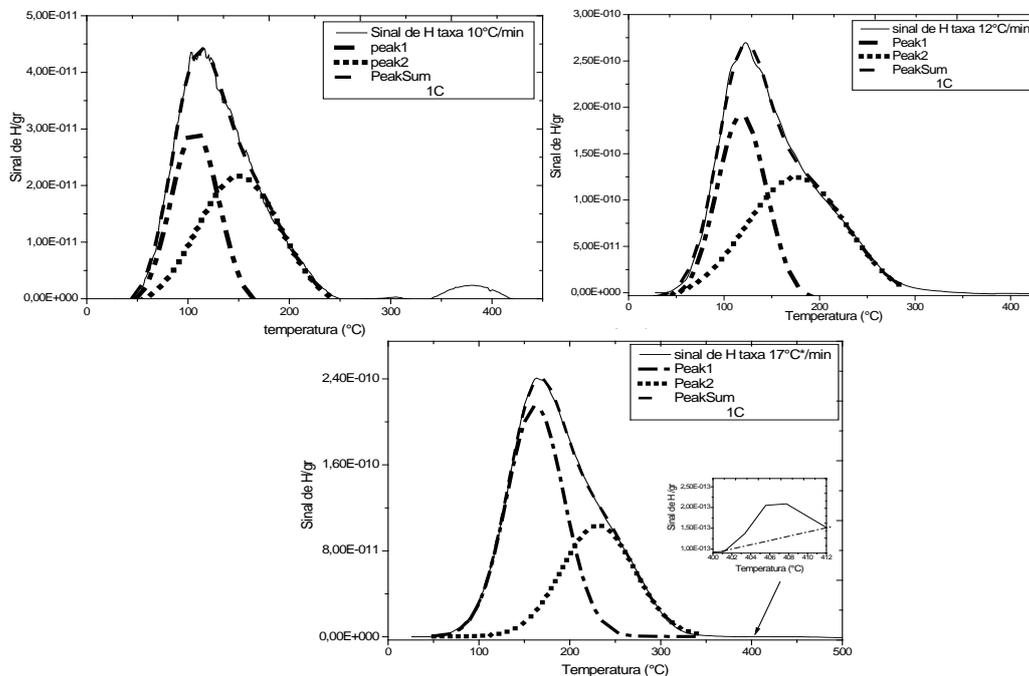


Figura 80- Deconvolução das curvas de TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C para cada uma das taxa de aquecimento.

Na Figura 80 é observado que os picos principais mostrados na Figura 79, podem ser deconvoluidos por dois picos. A presença de um terceiro pico para a

condição de tratamento térmico (1C) também foi mostrado na Figura 80. Os resultados das curvas deconvoluídas mostraram que a temperatura máxima para o primeiro pico está na faixa de 107-162°C. Os segundos picos foram observados a temperaturas entre 151 e 231°C e os terceiros picos foram observados a temperaturas entre 380 e 406 °C. Com estes resultados e com as taxas de aquecimento foi obtida a Figura 81, necessária para obter o valor das energias de liberação de hidrogênio E_a .

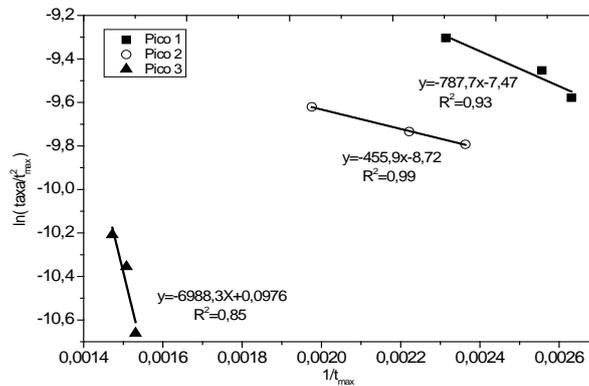


Figura 81-Taxa de dessorção em função da temperatura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição de tratamento térmico 1C.

Através dos resultados da Figura 81 foram calculadas as energias de liberação de hidrogênio E_a . Os resultados mostraram energias de ativação de: 6,5 kJ/mol, 4 kJ/mol e 58 ± 2 kJ/mol para o primeiro, segundo e terceiro pico respectivamente. Para esta condição, são observadas baixas energias de liberação de H nos dois primeiros picos, sugerindo ao hidrogênio difusível e aprisionadores fracos. Para o terceiro pico é sugerido um sítio aprisionador intermediário do tipo precipitado (Tabela 1).

As Curvas da Figura 82 apresentam os resultados para amostras na condição 1C após envelhecimento por 600h a 600°C (1C-E600), as taxas de aquecimento utilizadas foram: 5, 10, 13 e 17°C/min.

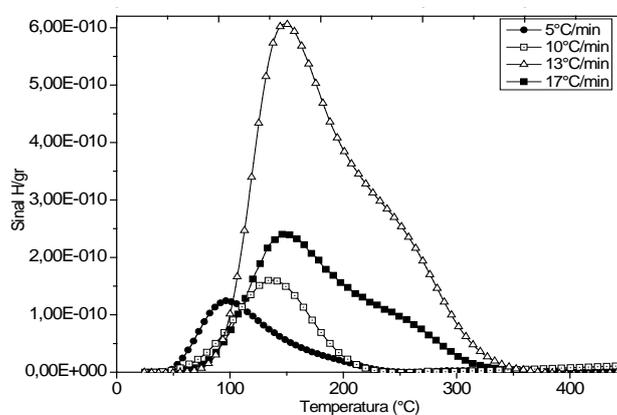


Figura 82- Curvas TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E600.

Cada uma das taxas de aquecimento usadas nos testes de TDS para amostras na condição 1C-E600 mostraram os resultados da Figura 82. Foi observado um pico principal deslocado para a direita. As curvas deconvoluidas para cada taxa de aquecimento são mostradas na Figura 83.

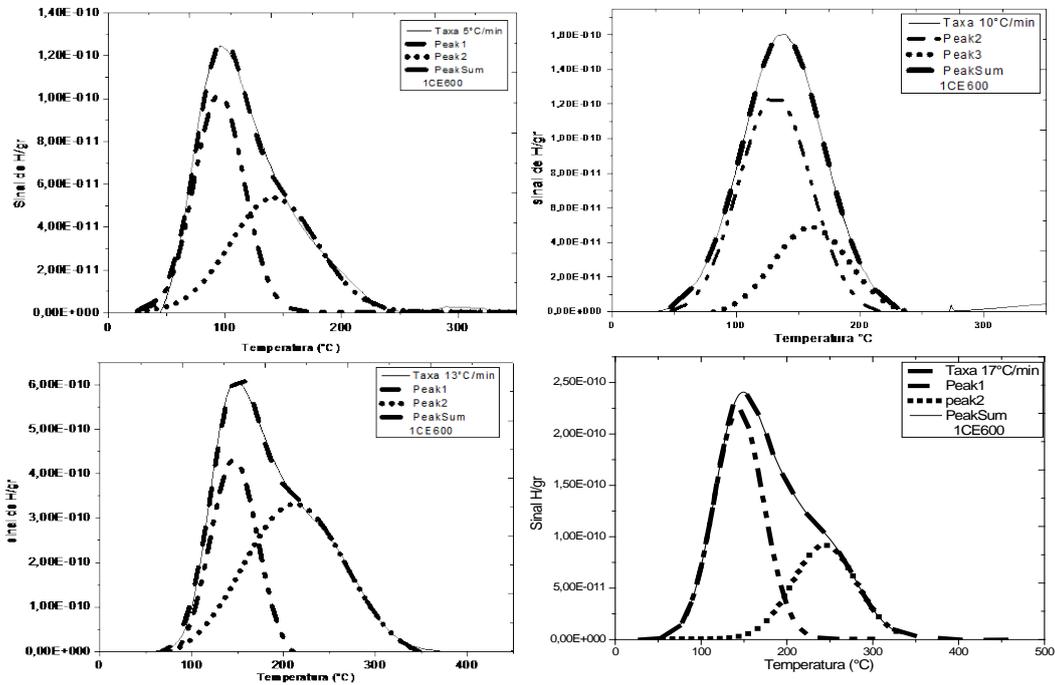


Figura 83- Deconvolução das curvas de TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E600 para diferentes taxas de aquecimento.

A Figura 83 mostra os picos deconvoluidos par cada uma das taxas de aquecimento usadas no teste TDS da condição 1C-E600. Os primeiros picos a baixas faixas de temperaturas (94-144°C). Os segundos a temperaturas entre 142-244°C. O terceiro pico só foi observado na taxa de aquecimento de 5°C/min, dificultando a medição da E_a para este pico. As curvas obtidas através destes resultados são apresentadas na Figura 85.

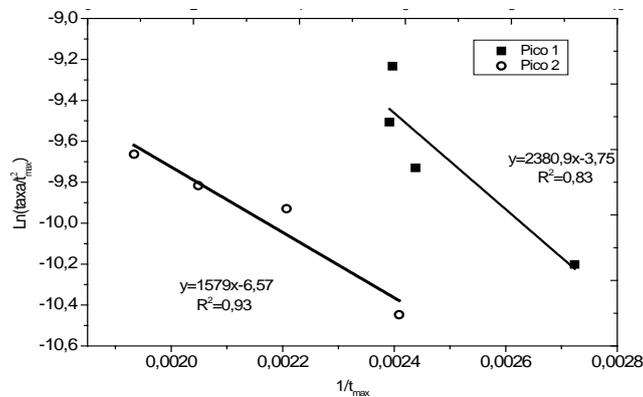


Figura 84-Taxa de dessorção em função da temperatura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E600.

Os dois picos observados nas curvas TDS da Figura 84, mostraram energia de liberação de hidrogênio de 19 ± 3 kJ/mol e 20 ± 2 kJ/mol respectivamente, relacionadas com os contornos de grão como mostrado nos estudos da Tabela 1.

As Figuras 85-87 apresentam os resultados para amostras na condição 1C após envelhecimento a 600°C por 1000h (1C-E1000), com taxas de aquecimento de 6, 10 e $17^\circ\text{C}/\text{min}$.

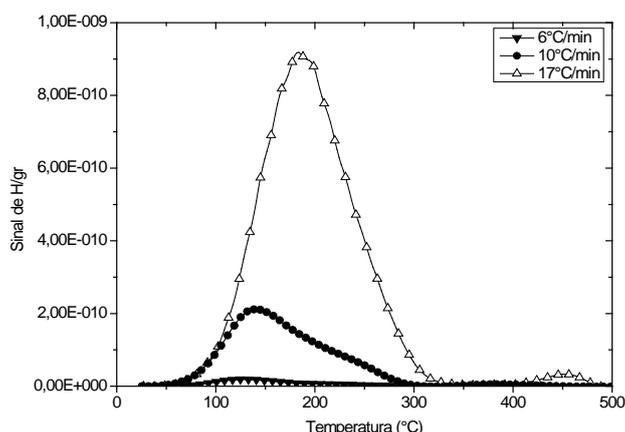


Figura 85- Curvas TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000.

As Figuras 85 mostra as comparações das curvas de dessorção a diferentes taxas de aquecimento, onde são mostrados dois picos principais. As deconvoluções destas curvas são apresentadas nos resultados da Figura 86.

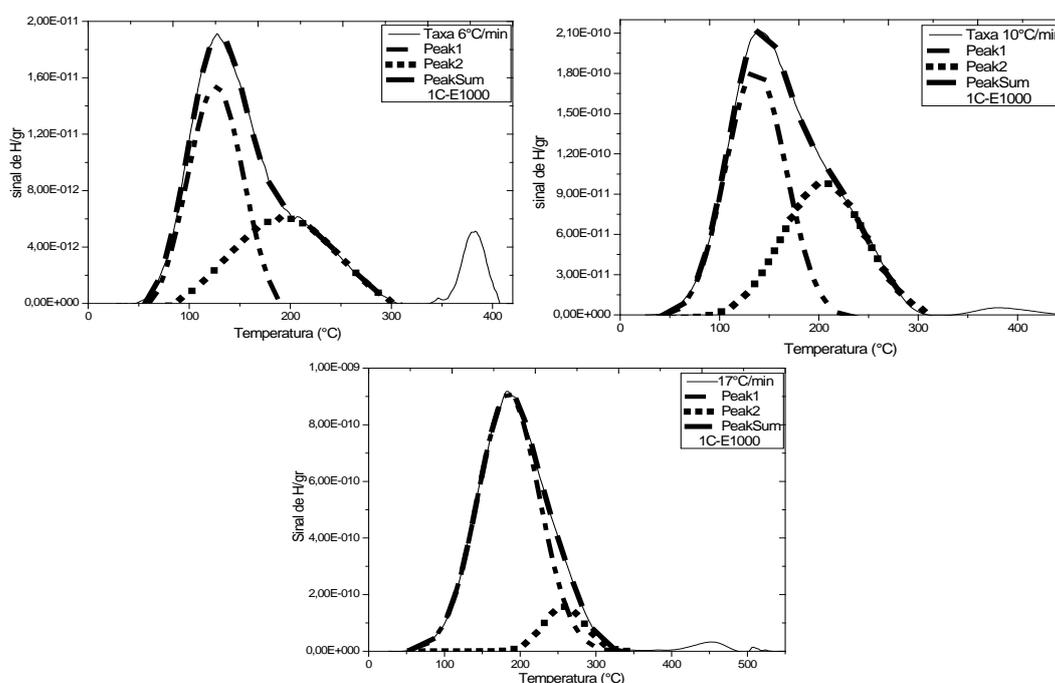


Figura 86- Deconvoluções das curvas TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000. para diferentes taxas de aquecimento.

Nas Figuras 86 três picos foram observados, onde os dois primeiros conformam o pico principal mostrado na Figura 85. Os primeiros picos aparecem na faixa de temperaturas entre 127-180°C os segundos a temperaturas entre 196-248°C e os terceiros a temperaturas entre 380-448°C. Estes resultados foram plotados de acordo a Equação de Kissinger obtendo os resultados da Figura 87.

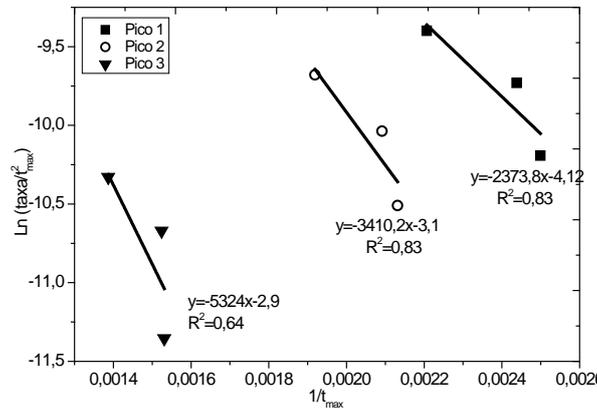


Figura 87-Taxa de dessorção em função da temperatura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000.

Através da Figura 87 se obtiveram as energias de liberação de hidrogênio para as amostras na condição 1C-E1000: 19,7±2 kJ/mol; 28,3±2 kJ/mol e 44,3±4 kJ/mol, para o primeiro, segundo e terceiro pico TDS relacionadas com contornos de grão, discordâncias e precipitados como possíveis sítios aprisionadores de hidrogênio (Tabela 1).

As Figuras 88 - 90 apresentam os resultados para amostras na condição 1C-E1000-PWHT, as taxas de aquecimento utilizadas foram: 7, 10, 13 e 17°C/min.

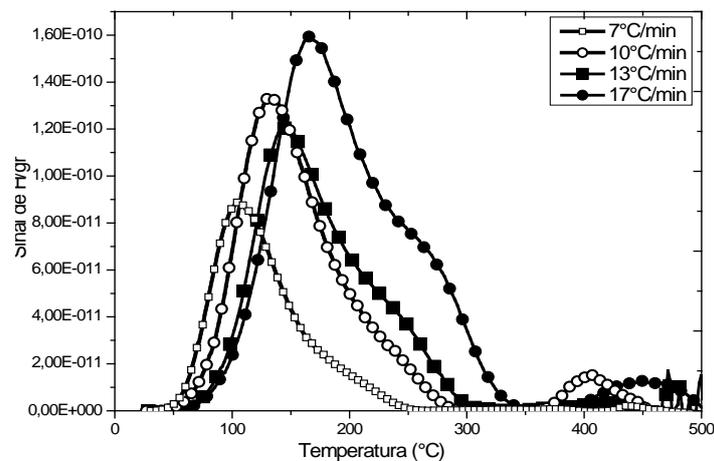


Figura 88-Curvas TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição de tratamento térmico 1C-E1000-PWHT para diferentes taxas de aquecimento.

Na Figura 88 foi observado um pico principal a temperaturas menores de 350°C, deslocado para a direita em algumas taxas de aquecimento. Um segundo pico é mostrado a temperaturas acima de 350°C sugerindo aprisionadores mais fortes. As deconvoluções das curvas obtidas para as taxas de aquecimento mostraram os resultados da Figura 89.

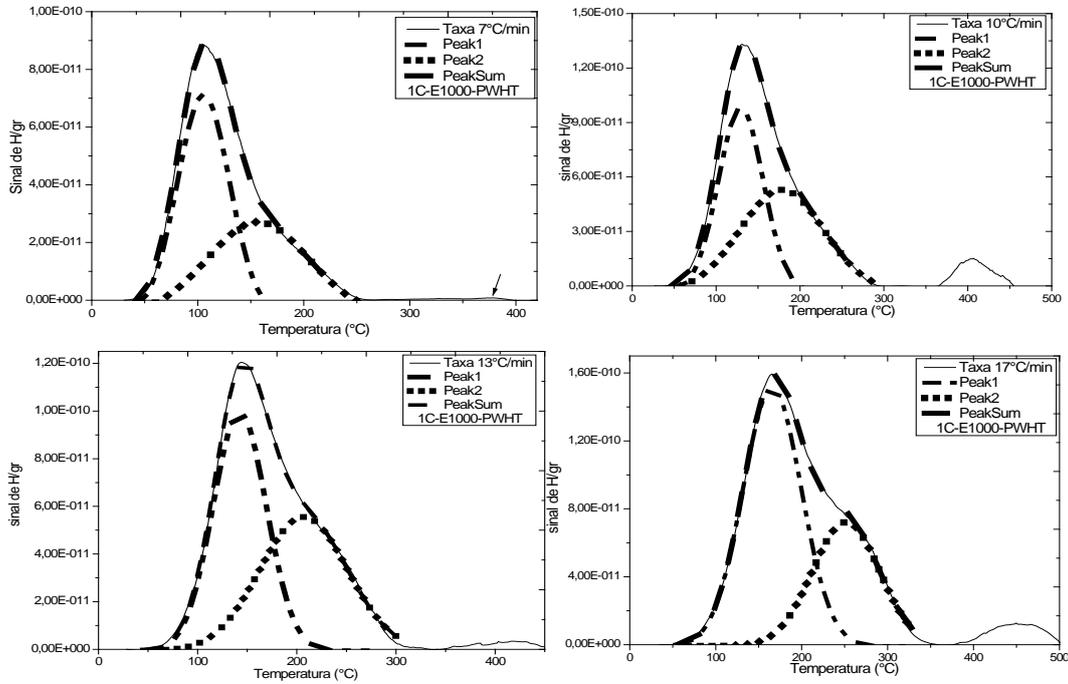


Figura 89- Deconvoluções das curvas TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000-PWHT para diferentes taxas de aquecimento.

As deconvoluções das curvas da Figura 88 mostraram que os primeiros picos da Figura 89 são formados por dois picos. Os primeiros aparecem a temperaturas entre 105-166°C, os segundos entre 157-252°C e os terceiros picos apareceram na faixa de temperatura de 375-450°C. Os resultados das curvas $\left(\frac{1}{T_{max}}\right)$ versus $\ln\left(\frac{\Phi}{T_{max}^2}\right)$ são apresentados na Figura 90.

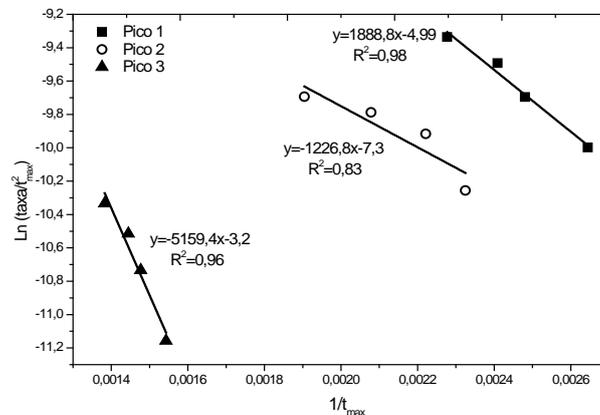


Figura 90-Taxa de desorção em função da temperatura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição de tratamento térmico 1C-E1000-PWHT.

Os cálculos realizados usando as figuras 89 e 90 mostraram três tipos de aprisionadores de hidrogênio, caracterizados através das suas energias de ativação para a liberação de hidrogênio. Os resultados obtidos foram: $15,6 \pm 2 \text{ kJ/mol}$; $10,3 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ e $42,9 \pm 1 \text{ kJ/mol}$, relacionados aos contornos de grão, hidrogênio difusível e carbeto respectivamente.

As Curvas 91-93 apresentam os resultados para amostras na condição de tratamento térmico 3C, as taxas de aquecimento utilizadas corresponderam a 5, 10, 13 e 17°C/min

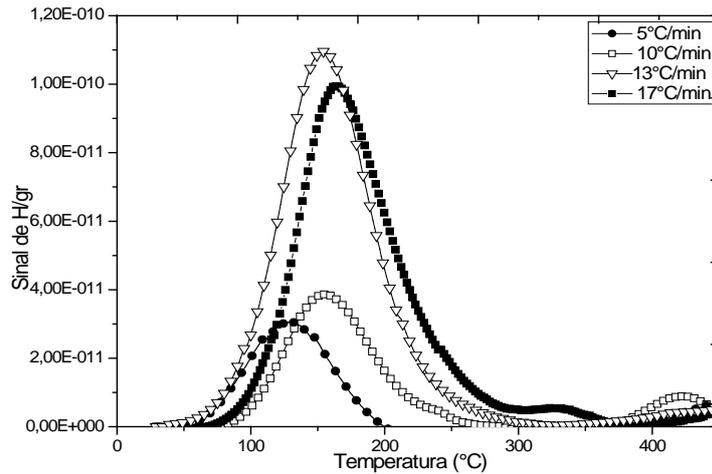


Figura 91- Curvas TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 3C

Na Figura 91 dois picos principais foram observados nos resultados TDS para amostras na condição 3C. As curvas deconvolvidas para cada uma das taxa de aquecimento usadas nos testes TDS são apresentadas nas Figuras 92-93.

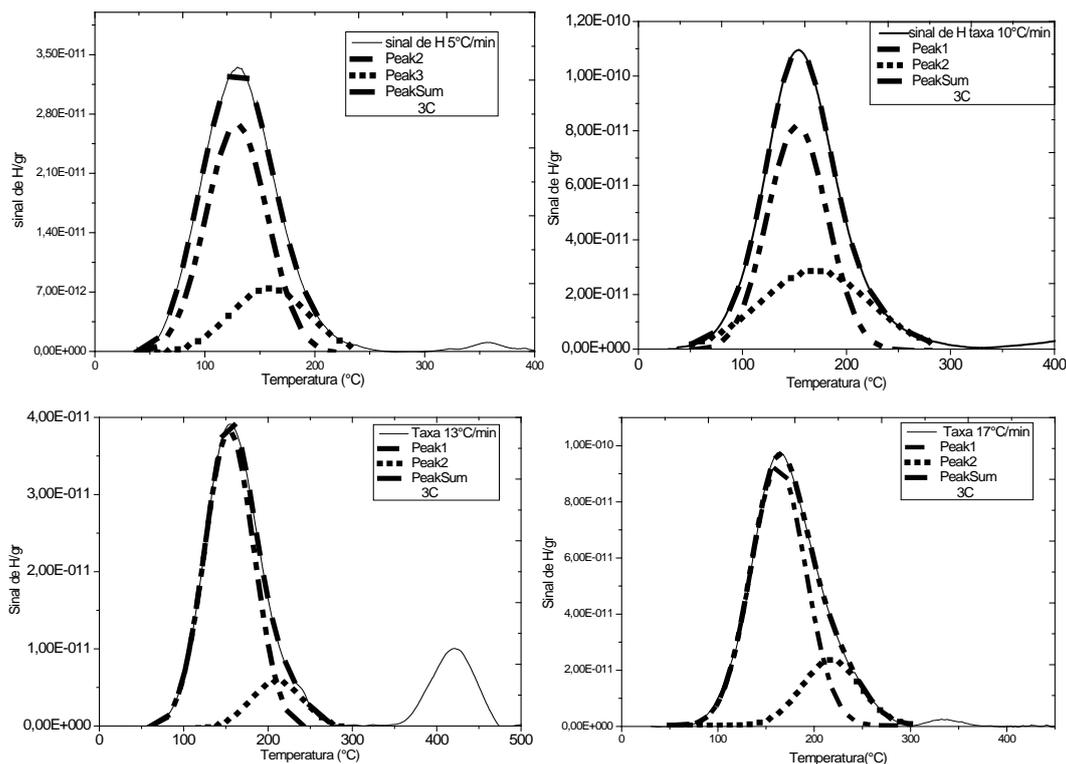


Figura 92- Deconvolução das curvas de TDS para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 3C para cada uma das taxas de aquecimento.

A deconvolução das curvas mostrou três picos como mostrado na Figura 92. O primeiro na faixa de temperatura entre 129 e 162°C, os segundos a temperaturas intermediárias (159-218°C) e os terceiros a altas temperaturas (330-420°C). As curvas obtidas através destes resultados são apresentadas na Figura 93.

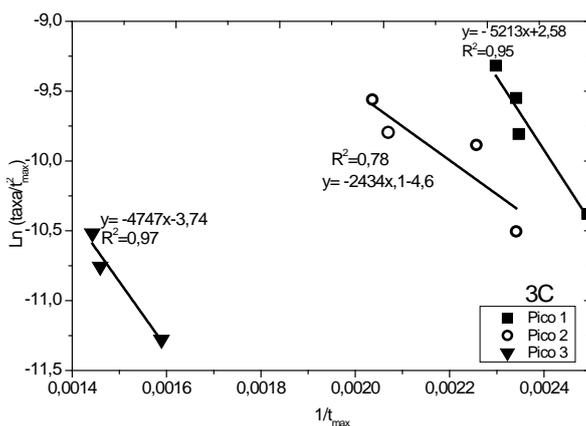


Figura 93-Taxa de desorção em função da temperatura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 3C.

A análise dos três picos observados nas deconvoluções das curvas para a condição 3C, mostraram energias de ativação do hidrogênio E_a de: 41 ± 2 kJ/mol, 24 ± 4 kJ/mol e 39 ± 2 kJ/mol para o primeiro, segundo e terceiro pico, respectivamente, relacionados com precipitados, discordâncias e contornos de grão, (Tabela 1).

Para facilitar a análise e resumir os resultados obtidos em cada uma das sete condições de estudo avaliadas neste trabalho, foram comparadas as energias de liberação de hidrogênio através da Figura 94.

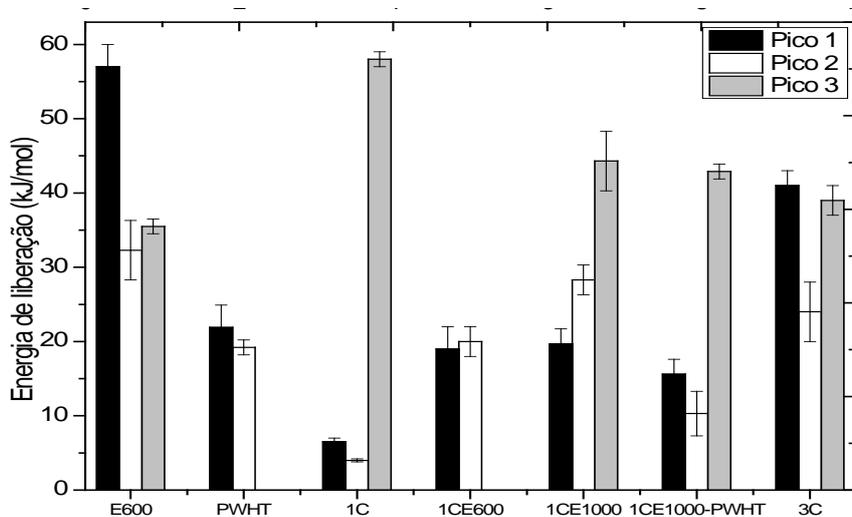


Figura 94- Resultados comparativos das E_a para cada uma das condições de estudo.

Os resultados mostrados na Figura 94 foram organizados de acordo com os tempos equivalentes ao tratamento térmico realizado a 600°C (PLM), começando com os tempos equivalentes menores (condições PWHT, E600) e terminando com as amostras de maior tempo aparente de exposição (1C-E1000-PWHT e 3C).

Os resultados foram comparados com a bibliografia e com a Tabela 1 mostrada no capítulo anterior. As conclusões foram as seguintes:

- Amostras na condição PWHT (E_a= 21,9 e 19,2 kJ/mol) e 1C-E600 (E_a= 19,3 e 20,2 kJ/mol) mostraram E_a similares para os dois picos TDS, relacionadas com os contornos de grão e com as discordâncias. [69,73,75]
- O aço na condição 1C mostrou para os dois primeiros picos de dessorção, energias de liberação de hidrogênio baixas (6,5 e 4 kJ/mol) e a condição 1C-E1000PWHT (10,3 kJ/mol) relacionadas com o hidrogênio difusível não aprisionado, como reportado também por Takai *et al* [130] onde foi determinado que baixas energias de ligação estão relacionadas com a fraca ligação do hidrogênio com os locais aprisionadores e com seu estado difusível. No entanto, o terceiro pico TDS do grupo de amostras 1C (E_a=58kJ/mol) foi similar ao observado para o primeiro pico da condição E600 (E_a= 57,3 kJ/mol) mostrando E_a altas relacionadas com aprisionadores como carbeto ricos em V, Cr e Mo [76,77,81]
- As condições 1C-E1000 e 1C-E1000-PWHT mostraram E_a similares para os terceiros picos TDS (44,3 e 42,9 kJ/mol respectivamente) relacionadas com os

precipitados como possíveis sítios aprisionadores de hidrogênio como mostrado na Tabela 1. Já para os primeiros dois picos das amostras na condição 1C-E1000, foram determinados os contornos de grão (19,7kJ/mol) e as discordâncias (28,3 kJ/mol) como possíveis sítios aprisionadores de hidrogênio.

- Para a condição 1C-E1000PWHT, os contornos de grão ($E_a=15,6$ kJ/mol) foram definidos como possíveis sítios aprisionadores de hidrogênio. Para esta condição foi sugerido que o PWHT após o processo de envelhecimento por 1000 horas (1C-E1000-PWHT) induz mudanças microestruturais que poderiam modificar os possíveis sítios aprisionadores de hidrogênio, alterando a capacidade do hidrogênio ser aprisionado.
- A condição 3C mostrou como possíveis aprisionadores de hidrogênio os contornos de grão (24kJ/mol) e precipitados (39 kJ/mol e 41 kJ/mol) como observado no estudo anterior de Cardenas *et al* [131]
- As energias de liberação de hidrogênio para a condição E600 ($E_a= 57$ kJ/mol, 32,3 kJ/mol e 35,5 kJ/mol) foram relacionados com carbeto e microvazios, Tabela 1.

O terceiro pico TDS (cinza) mostrou como ponto máximo da energia de ativação para a liberação de hidrogênio, as amostras na condição 1C, depois do qual a E_a diminuiu até chegar nas amostras com maior tempo equivalente (Condição 3C) como observado na Figura 95. Em geral, o terceiro pico TDS foi observado a temperaturas acima de 350°C sendo cada vez mais nítido com o aumento do tempo de tratamento térmico como observado nas curvas deconvoluidas.

Segundo Hui *et al.* [116] energias de liberação de hidrogênio de 29,2kJ/mol foram relacionados com precipitados ricos em Vanádio (MC) em aços revenido por 600°C. Energias próximas a 72 KJ/mol foram relacionadas com inclusões não metálicas do tipo MnS.

Wallaert *et al.*[132] sugeriam que nos aços ferríticos que contêm precipitados do tipo NbC e NbN, possuem picos TDS a baixa temperatura, atribuídos ao hidrogênio que foi introduzido no processo de hidrogenação eletroquímica, e ao aprisionado nos contornos de grão e nas interfaces de pequenos precipitados.

Outro fator que influencia o aprisionamento de hidrogênio nos materiais é a coerência ou incoerência entre os precipitados e a matriz após tratamentos térmicos realizados. Segundo Hinotani *et al* [85] partículas de Mo₂C quando são muito finas as interfaces matriz- Mo₂C induzirão campos de tensão coerentes, e interface semi-coerente com as discordâncias. A energia de ligação entre essa interface e o hidrogênio, será quase a mesma que a energia de ligação entre uma discordância e um átomo de hidrogênio. Para a liga Fe-Mo-C estudada pelos autores [85], a

densidade dos aprisionadores aumenta abruptamente com a temperatura de revenido a onde o ponto máximo para o endurecimento secundário foi observado, porque partículas Mo_2C finas se formam coerentemente com a matriz e as interfaces da matriz- Mo_2C atuam como locais reversíveis para aprisionamento de H.

A relação entre os tamanhos dos precipitados reportados nos resultados de MET e o aprisionamento de hidrogênio, mostram que pequenos carbeto tem área superficial efetiva para aprisionar mais hidrogênio, como sugerido também por Turk, *et al.* [133] para carbeto de Vanádio em aços ferríticos. Em relação a estes carbeto, há uma maior afinidade do vanádio com o hidrogênio do que o observado por elementos como o Cr ou Mo, o que demonstra a maior capacidade para aprisionar hidrogênio neste tipo de carbeto. As variações dos tamanhos dos precipitados observadas no presente estudo e suas possíveis quantidades, dificulta realizar especificamente a relação tamanho com capacidade de aprisionar hidrogênio nos possíveis sítios aprisionadores.

O comportamento dos aços na presença de hidrogênio está fortemente relacionado aos fenômenos devido ao aprisionamento de hidrogênio na sua microestrutura. Estes fenômenos dependem essencialmente da composição química, dimensões e geometria dos precipitados e sua relação cristalográfica com a matriz, tal como foi reportado no estudo de Valentini *et al* [134].

4.4. Permeação eletroquímica do hidrogênio

Três curvas foram geradas nos resultados de permeação eletroquímica de hidrogênio, através da metodologia mostrada no item 3.4.2. para as condições de tratamento térmico avaliadas neste estudo. Uma curva experimental (contínua com cor preta) e duas curvas de ajuste aos resultados experimentais definidos como curva de ajuste (curvas tracejadas azul) e curva de ajuste com D_{exp} , (curvas pontilhadas vermelha). A difusibilidade aparente ou experimental (D_{exp}) foi calculada com a Equação 16, e os cálculos da solubilidade de hidrogênio efetiva (S_{ef}) e aparente (S_{ap}) foram realizados através das equações 17-19, apresentadas no capítulo anterior.

Os resultados obtidos para a primeira e segunda permeação de hidrogênio nas amostras na condição PWHT, são mostrados na Figura 95.

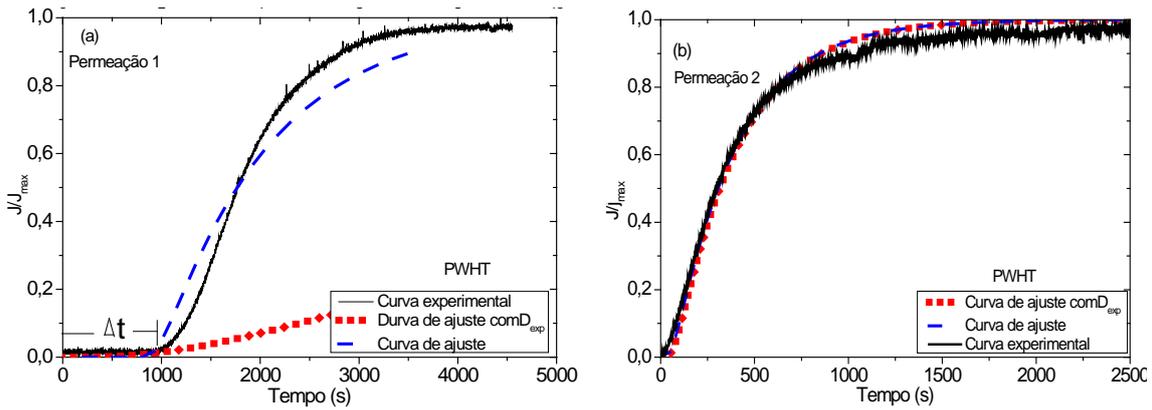


Figura 95-Curvas comparativas de permeação eletroquímica de hidrogênio para o aço na condição PWHT. (a) Primeira permeação. (b) Segunda permeação.

Dois observações foram realizadas para as curvas da Figura 95. A primeira está relacionada com a presença de um tempo Δt nas curvas da primeira permeação, necessário para preencher os sítios aprisionadores de H antes de começar o processo de permeação. E a segunda, relacionada com o bom ajuste das curvas da segunda permeação, onde não foi observado o Δt o que evidencia o efeito dos aprisionadores no comportamento das curvas da primeira permeação. Os resultados obtidos da solubilidade e difusibilidade de H para este grupo de amostras são observados na Tabela 9.

Tabela 9- Resultados permeação eletroquímica para amostras na condição PWHT.

PWHT	Δt (s)	D_{exp} (m^2/s)	ϕ ($mol\ H/m^3$)	$D_{ajustado}$ (m^2/s)	S ($mol\ H/m^3$)	
					Aparente	Efetiva
1ª permeação	993	$5,0 \times 10^{-11}$	4,6	$5,4 \times 10^{-10}$	10,3	6,5
2ª permeação	0	$7,2 \times 10^{-10}$	0	$7,8 \times 10^{-10}$	3,8	

A aceleração do processo de difusão depois de preenchidos os sítios aprisionadores em um tempo $\Delta t = 993s$, foi observado na Tabela 9, passando de $5,0 \times 10^{-11} m^2/s$ para $5,4 \times 10^{-10} m^2/s$ na primeira permeação. Os resultados do coeficiente de difusão experimental e de ajuste ($D_{ajustado}$) para a segunda permeação mostraram valores similares, $7,2 \times 10^{-10} m^2/s$ e $7,8 \times 10^{-10}$, mostrando a pouca influência dos sítios aprisionadores nos coeficientes de difusão de hidrogênio durante a segunda permeação. Os resultados da curva de ajuste (pontilhada, D_{exp}) mostraram uma forte desvio da solução da equação de Fick para a permeação em função do tempo.

Os resultados obtidos para a primeira e segunda permeação de hidrogênio de amostras na condição 1C são mostrados na Figura 96, os resultados obtidos através das curvas são apresentados na Tabela 10.

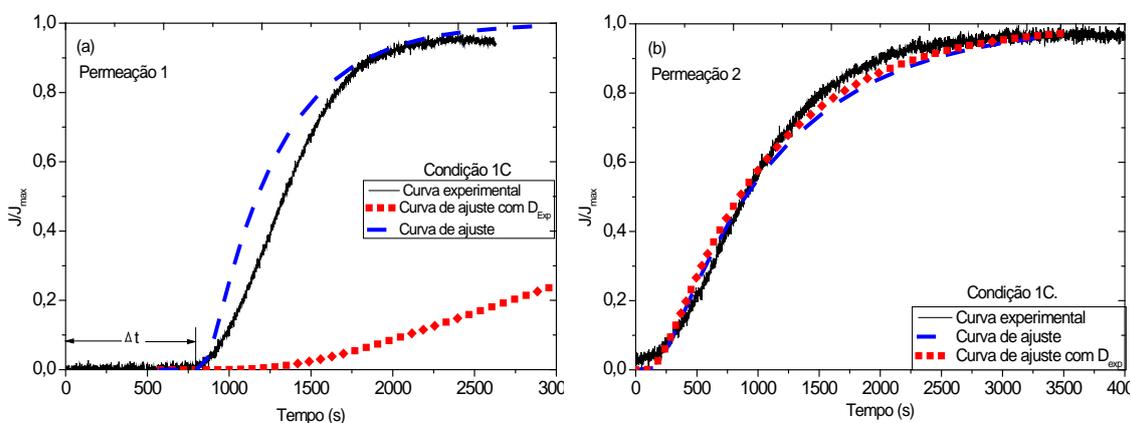


Figura 96- Curvas comparativas de permeação eletroquímica de hidrogênio para o aço na condição 1C, (a) primeira permeação (b) segunda permeação.

Tabela 10- Resultados permeação eletroquímica para amostras na condição 1C.

1C	Δt (s)	D_{exp} (m^2/s)	$D_{ajustado}$ (m^2/s)	ϕ ($mol H/m^3$)	S ($mol H/m^3$)	
					Aparente	Efetiva
1ª permeação	771	$3,5 \times 10^{-11}$	$3,9 \times 10^{-10}$	1,5	3,6	3,2
2ª permeação	152	$1,7 \times 10^{-10}$	$1,8 \times 10^{-10}$	0,047	0,37	

A Figura 96 e a Tabela 10 geradas para a condição 1C mostram que na primeira permeação as curvas não foram bem ajustadas, obtendo valores de $\Delta t = 771$ s, sugerindo que após serem preenchidos os sítios aprisionadores durante o tempo Δt , o material ainda foi influenciado pelos aprisionadores de hidrogênio no processo de permeação, porém conduziu a um menor coeficiente de difusão ($3,5 \times 10^{-11} m^2/s$), comportamento também verificado pelas diferenças nos resultados de $D_{ajustado}$ ($3,9 \times 10^{-10}$) com os resultados de D_{exp} e de ajuste para a segunda permeação ($1,7 \times 10^{-10} m^2/s$ e $1,8 \times 10^{-10} m^2/s$) mostrados na Tabela 11 os quais não deveriam ter o efeito dos aprisionadores. A solubilidade efetiva para este grupo de amostras mostrou valores de $3,2 molH/m^3$.

Os resultados obtidos para a primeira e segunda permeação de hidrogênio de amostras na condição envelhecida por 600h a $600^\circ C$ (E600), são apresentados na Figura 97 e na Tabela 11.

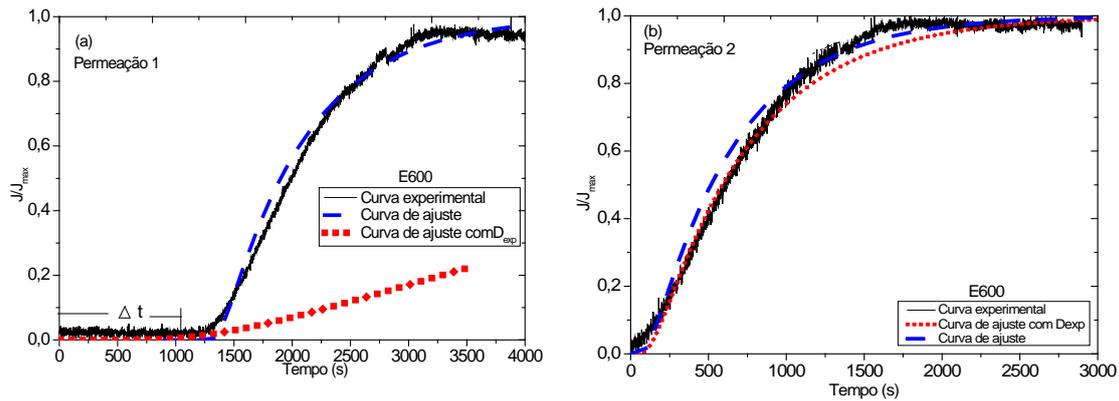


Figura 97- Curvas comparativas de permeação eletroquímica de hidrogênio para o aço na condição E600. (a) primeira permeação (b) segunda permeação.

Tabela 11- Resultados permeação eletroquímica para amostras na condição E600.

E600	Δt (s)	D_{exp} (m^2/s)	$D_{ajustado}$ (m^2/s)	ϕ ($mol\ H/m^3$)	S ($mol\ H/m^3$)	
					Aparente	Efetiva
1ª permeação	1020	$3,5 \times 10^{-11}$	$3,5 \times 10^{-10}$	3,1	8,4	4,4
2ª permeação	0	$4,0 \times 10^{-10}$	$4,6 \times 10^{-10}$	0	4,0	

Nas curvas da Figura 97 e Tabela 11, foi observado um bom ajuste entre as curvas de permeação experimental e de ajuste geradas na segunda permeação para amostras na condição E600. Variações entre nos coeficientes de difusão do ajuste ($D_{ajustado}$) da primeira e segunda permeação ($3,5 \times 10^{-10}$ e $4,6 \times 10^{-10} m^2/s$) e o coeficiente de difusão experimental observado para a segunda permeação ($4,0 \times 10^{-10} m^2/s$) mostrados na Tabela 12, relacionam a influência dos aprisionadores de hidrogênio nos cálculos dos coeficientes de difusão após serem preenchidos os sítios aprisionadores de hidrogênio no tempo $\Delta t=1020s$, o que sugere que alguns dos sítios aprisionadores não foram preenchidos no intervalo Δt . Os resultados de Solubilidade mostraram: $S_{ef}=4,4 molH /m^3$ e S_{ap} para a primeira permeação de $8,4 molH /m^3$, demonstrando que o material possui hidrogênio dentro da sua microestrutura. A curva de permeação ajustada definida como D_{exp} manteve o comportamento das condições mostradas anteriormente, o que verifica que os aprisionadores afetam o comportamento da curva na primeira permeação, chegando a atingir o fluxo máximo depois de longos tempos de permeação.

Os resultados obtidos para a primeira e segunda permeação de hidrogênio de amostras na condição 1C-E600, são apresentados na Figura 98 e na Tabela 12.

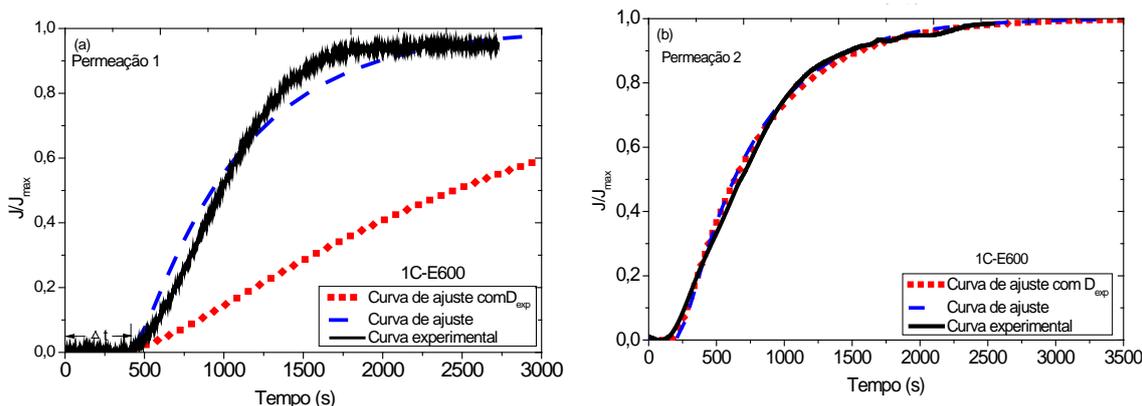


Figura 98- Curvas comparativas de permeação eletroquímica de hidrogênio para o aço na condição 1C-E600 (a) primeira permeação (b) segunda permeação.

Tabela 12- Resultados permeação eletroquímica para amostras na condição 1C-E600.

1C-E600	Δt (s)	D_{exp} (m^2/s)	$D_{ajustado}$ (m^2/s)	φ ($mol\ H/m^3$)	S ($molH/m^3$)	
					Aparente	Efetiva
1ª permeação	302	$8,2 \times 10^{-11}$	4×10^{-10}	0,9	5,3	1,4
2ª permeação	127	$4,6 \times 10^{-10}$	$4,7 \times 10^{-10}$	0,3	3,9	

As curvas da Figura 98(a) apresentam diferenças no comportamento das curvas de ajuste e experimentais para a primeira permeação após serem preenchidos os sítios aprisionadores de hidrogênio em um tempo $\Delta t=302s$. Para a segunda permeação o bom ajuste entre as três curvas foi observado, relacionado com a pouca influência dos sítios aprisionadores de hidrogênio, e com as mínimas variações nos coeficientes de difusão dos ajustes ($D_{ajustado}$) da segunda permeação ($4,7 \times 10^{-10} m^2/s$ e $4,6 \times 10^{-10} m^2/s$). Através do valor do coeficiente de difusão experimental observado para a primeira permeação ($8,2 \times 10^{-11} m^2/s$) foi verificada a influência dos aprisionadores de hidrogênio durante esta permeação.

Uma vez preenchidos os possíveis sítios aprisionadores de hidrogênio, foi observado a aceleração do coeficiente de difusão do hidrogênio na microestrutura do aço, conseqüentemente, a solubilidade efetiva (S_{ef}) mostrou valores pequenos ($1,4 molH/m^3$) o que também é relacionado com o hidrogênio na microestrutura do aço nesta condição de tratamento térmico. A segunda curva de ajuste (pontilhada) definida como D_{exp} , mantém o comportamento das outras condições de estudo relacionado com a forte influência dos aprisionadores durante a primeira permeação que desvia da solução de Fick para permeações em função do tempo.

Amostras na condição 3C mostraram o comportamento apresentado na Figura 99. Os resultados de S_{ef} , S_T , D_{exp} , $D_{ajustado}$ e φ são mostrados na Tabela 13.

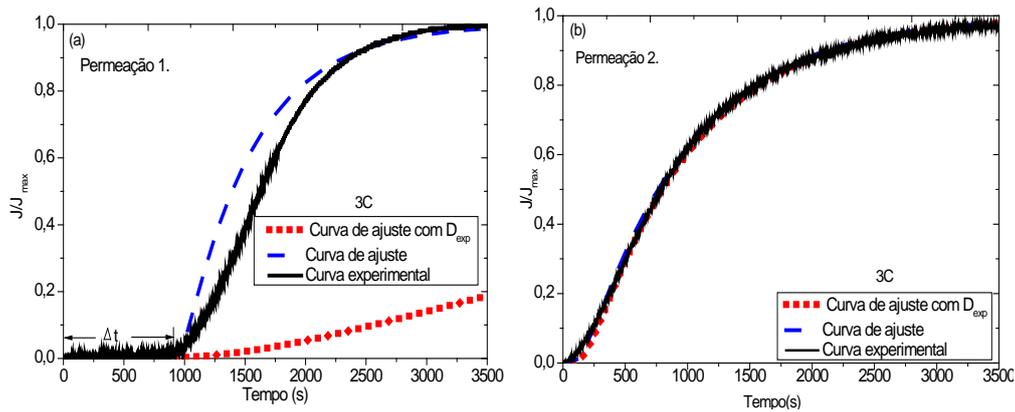


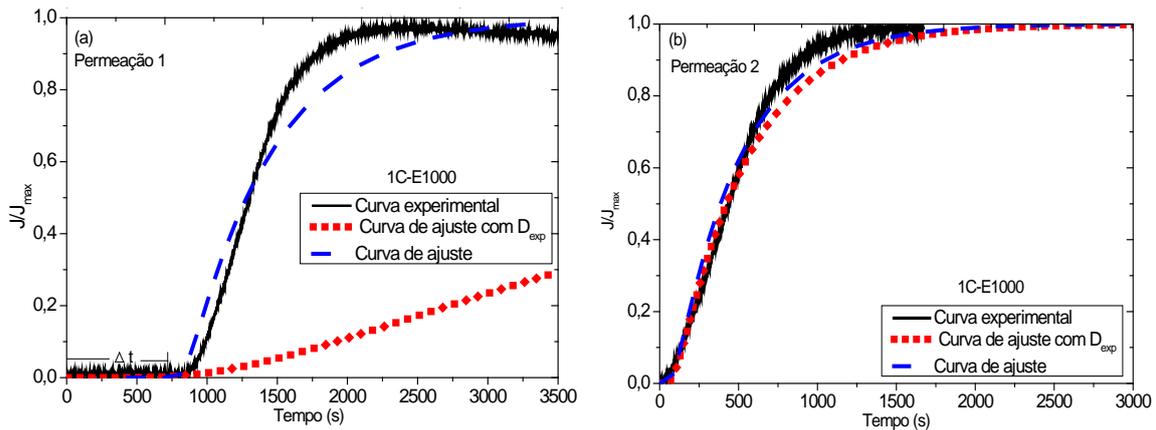
Figura 99- Curvas comparativas de permeação eletroquímica de hidrogênio para o aço na condição 3C. (a) primeira permeação (b) segunda permeação.

Tabela 13- Resultados permeação eletroquímica para amostras na condição 3C.

3C	Δt (s)	D_{exp} (m^2/s)	$D_{ajustado}$ (m^2/s)	φ (mol H/m^3)	$S(mol H/m^3)$	
					Aparente	Efetiva
1ª permeação	955	$4,2 \times 10^{-11}$	$2,3 \times 10^{-10}$	2,1	7,4	3,5
2ª permeação	160	$2,8 \times 10^{-10}$	$2,7 \times 10^{-10}$	0,28	3,8	

A influência dos sítios aprisionadores para o grupo de amostras 3C foi observado nas curvas de permeação da Figura 99 para a primeira permeação. Os resultados dos coeficientes de difusão para a segunda permeação ($2,7 \times 10^{-10}$ e $2,8 \times 10^{-10} m^2/s$) apresentados na tabela 13 mostraram valores similares. Após serem preenchidos os sítios aprisionadores em um tempo $\Delta t = 955$ s, as curvas da primeira permeação e os coeficientes de difusão obtidos das curvas experimentais e de ajuste ($D_{ajustado}$) tiveram pequenas mudanças, demonstrando que os aprisionadores de hidrogênio ainda estão atuando no processo de permeação das amostras mudando o comportamento normal das curvas. Os resultados de Solubilidade para esta condição de estudo foram: $S_{ef} = 3,5 molH/m^3$ e $S_{ap} = 7,4 molH/m^3$ mostrando uma quantidade maior de hidrogênio dentro da microestrutura do aço de estudo quando é comparado com as condições 1C-E600 e 1C.

Os resultados obtidos para a primeira e segunda permeação de hidrogênio de amostras na condição 1C-E1000 são mostrados na Figura 100 e resumidos na Tabela 14.



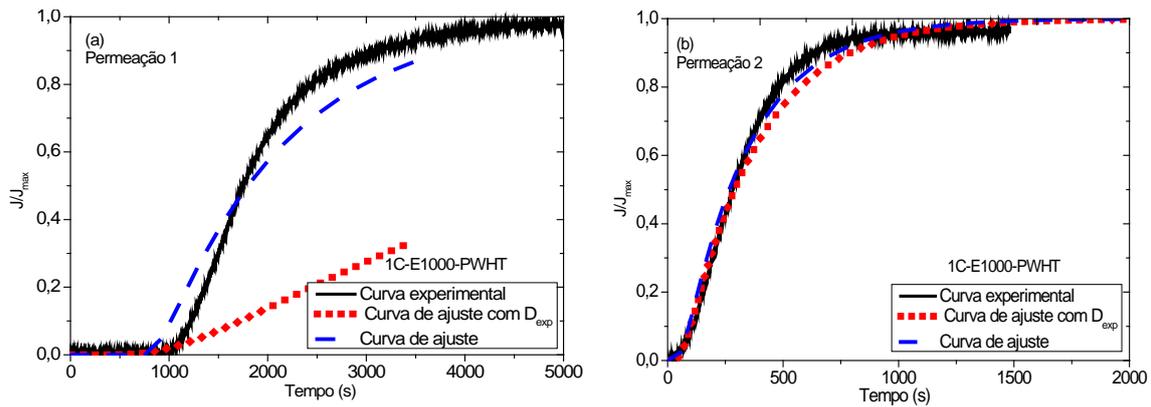
100- Curvas comparativas de permeação eletroquímica de hidrogênio para o aço na condição 1C-E1000 (a) primeira permeação (b) segunda permeação.

Tabela 14- Resultados permeação eletroquímica para amostras na condição 1C-E1000

1C-E1000	Δt (s)	D_{exp} (m ² /s)	$D_{ajustado}$ (m ² /s)	φ (mol H/m ³)	S (mol H/m ³)	
					Aparente	Efetiva
1ª permeação	717	$4,4 \times 10^{-11}$	$4,4 \times 10^{-10}$	1,8	4,6	2,0
2ª permeação	49	$4,5 \times 10^{-10}$	$4,9 \times 10^{-10}$	0,12	2,6	

O bom comportamento das curvas de ajuste e experimentais após serem preenchidos os sítios aprisionadores na primeira permeação é mostrado nas curvas da Figura 100(b) as pequenas variações foram relacionadas também com os resultados dos coeficientes de difusão experimental e de ajuste ($4,9 \times 10^{-10}$ e $4,5 \times 10^{-10}$ m²/s) indicando que os sítios aprisionadores de H ainda estão influenciando a difusão na segunda permeação. As variações nos coeficientes de difusão do ajuste ($D_{ajustado}$) da primeira e segunda permeação e o coeficiente de difusão experimental observado para a segunda permeação ($4,5 \times 10^{-10}$ m²/s) apresentados na Tabela 14, confirmaram a presença de aprisionadores no processo de permeação. Entretanto os resultados obtidos de solubilidade aparente de hidrogênio ($S_{ap}=4,6$ molH/m³ e $S_{ef}=2,0$ mol H/m³) estejam um pouco abaixo dos resultados obtidos nas outras condições de tratamento térmico avaliadas neste estudo, a influência dos sítios aprisionadores no comportamento das curvas da primeira permeação pode ser devido principalmente ao efeito causado pelo longo tempo (1000h) e as altas temperaturas do ISR e PWHT.

Os resultados obtidos para a primeira e segunda permeação de hidrogênio de amostras na condição 1C-E1000-PWHT são mostrados na Figura 101 e na Tabela 15.



101- Curvas comparativas de permeação eletroquímica de hidrogênio para o aço na condição 1C-E1000-PWHT (a) primeira permeação (b) segunda permeação.

Tabela 15- Resultados permeação eletroquímica para amostras na condição 1C-E1000-PWHT.

1C-E1000-PWHT	Δt (s)	D_{exp} (m^2/s)	$D_{ajustado}$ (m^2/s)	φ ($mol H/m^3$)	S ($molH/m^3$)	
					Aparente	Efetiva
1ª permeação	974	$4,02 \times 10^{-11}$	$3,9 \times 10^{-10}$	3,0	7,4	4,8
2ª permeação	37	$6,3 \times 10^{-10}$	$6,8 \times 10^{-10}$	0,11	2,6	

Na Figura 101 e nos resultados da Tabela 15 foram observadas variações mais acentuadas nas curvas de permeação de ajuste e experimentais ($3,9 \times 10^{-10}$ e $6,8 \times 10^{-10}$ m^2/s) para a primeira e segunda permeação. Estas variações junto com os resultados da solubilidade efetiva ($4,8 molH/m^3$) confirmaram a presença de aprisionadores de hidrogênio no processo de permeação eletroquímica, depois de preenchidos alguns dos aprisionadores após o tempo $\Delta t = 974$ s. As segundas curvas de permeação seguem mantendo o bom comportamento entre elas, mostrando a pouca influência dos aprisionadores de hidrogênio durante esta permeação.

Segundo Song [66] as funções dos aprisionadores de hidrogênio são: aumentar a solubilidade e diminuir a difusividade aparente do hidrogênio, como observado no presente estudo, onde foi demonstrando que todas as condições de tratamento térmico estão sendo afetados por fatores como: mudanças na microestrutura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V relacionadas com a nucleação, crescimento e transformação de precipitados e com os níveis das tensões residuais induzidas nos procedimentos de fabricação e manutenção dos reatores.

Fatores como os mostrados por Manolatos *et al* [134] onde foram observadas diferenças nas curvas de permeação, relacionando o comportamento a dois fenômenos independentes ou pela ocorrência simultânea deles: i) a camada passiva

formada no compartimento de detecção que provoca o acúmulo de átomos de hidrogênio reduzindo o gradiente de concentração e, portanto, o fluxo de hidrogênio; ii) a formação de hidrogênio molecular na superfície, de acordo com a reação $H + H \rightarrow H_2$, que pode resultar em uma redução na medição do fluxo de hidrogênio durante os testes de permeação.

A Figura 102 resume os resultados obtidos nos testes de permeação relacionados com as solubilidades efetivas (S_{ef}) obtidas nos testes de permeação para as amostras nas condições avaliadas.

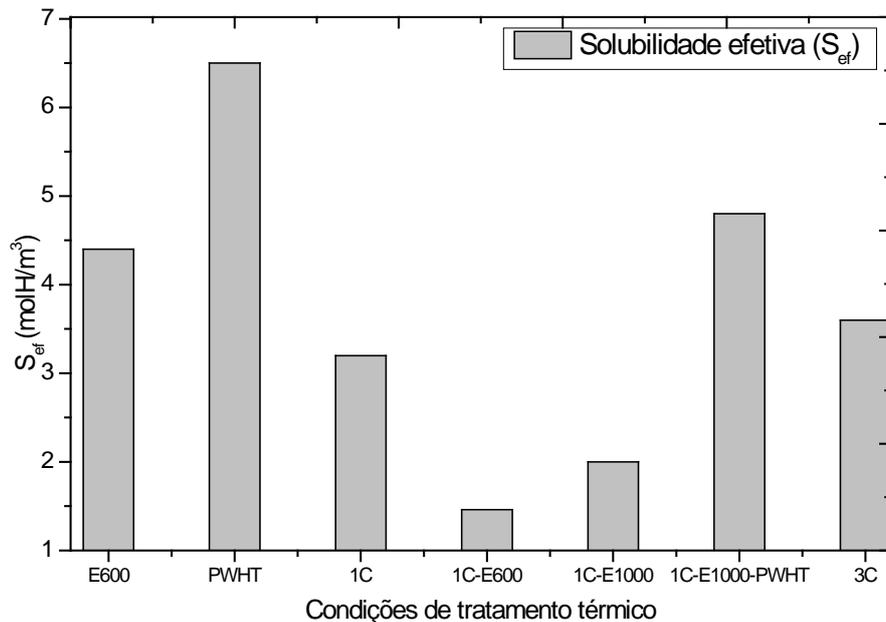


Figura 102- Solubilidades efetivas das curvas de permeação para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V tratado termicamente a diferentes condições.

Foi observado na Figura 102 que amostras na condição *PWHT*, apresentaram maior solubilidade efetiva ($6,5 \text{ molH/m}^3$) de todas as condições avaliadas neste estudo. Tendo em conta que nas amostras desta condição não foi realizado o tratamento térmico do ISR foi sugerido que não se diminuiu o teor de H, nem as tensões residuais nas juntas soldadas, objetivo principal da aplicação do ISR, sugerido que a presença destas tensões residuais e do nível de encruamento do material podem ajudaram a aumentar o teor efetivo de hidrogênio dentro da microestrutura do aço no processo de permeação eletroquímica. Este comportamento também foi reportado no estudo de Valentini *et. al.*, [134], quem relatou que a presença de tensões trativas internas localizadas o que facilita o acúmulo de hidrogênio em algumas regiões.

Amostras com tempos equivalentes de 2.672h (1C) e 600 h (E600) mostraram a diminuição nos resultados de solubilidade efetiva ($S_{ef} = 3,2 \text{ molH/m}^3$ e $4,4 \text{ molH/m}^3$ respectivamente), chegando a observar os menores valores para as condições 1C-E600 ($S_{ef} = 1,4 \text{ molH/m}^3$) e condição 1C-E1000 ($S_{ef} = 2,0 \text{ molH/m}^3$). Entretanto, os coeficientes de difusão experimentais para as condições 1C e E600 são iguais ($\sim 3,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) sendo estes valores os menores resultados de difusibilidade de hidrogênio. O coeficiente de difusão experimental das amostras 1C-E600 ($8,2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) é elevado em comparação das outras condições avaliadas no presente trabalho, o que sugere um mecanismo de curto circuito de difusão como os contornos de grão que podem estar atuando nesta microestrutura.

Amostras do grupo 1C-E1000PWHT incrementaram o teor de H na microestrutura do aço ($S_{ef} = 5,4 \text{ molH/m}^3$). A condição 3C mostrou a diminuição na S_{ef} chegando a ter valores iguais a $3,7 \text{ molH/m}^3$. Estes resultados mostram a forte influência dos tempos de envelhecimento e as temperaturas dos tratamentos térmicos ISR e PWHT com a quantidade e tipos de aprisionadores de hidrogênio, que junto com os mecanismos de dissolução, nucleação e crescimento de precipitados levam ao material a ter um comportamento não linear com o aumento dos tempos equivalentes.

Com relação aos tempos de encharque Δt , (tempo necessário para preencher os sítios aprisionadores de hidrogênio antes de começar o processo de permeação eletrolítica), os resultados obtidos foram resumidos na Figura 103.

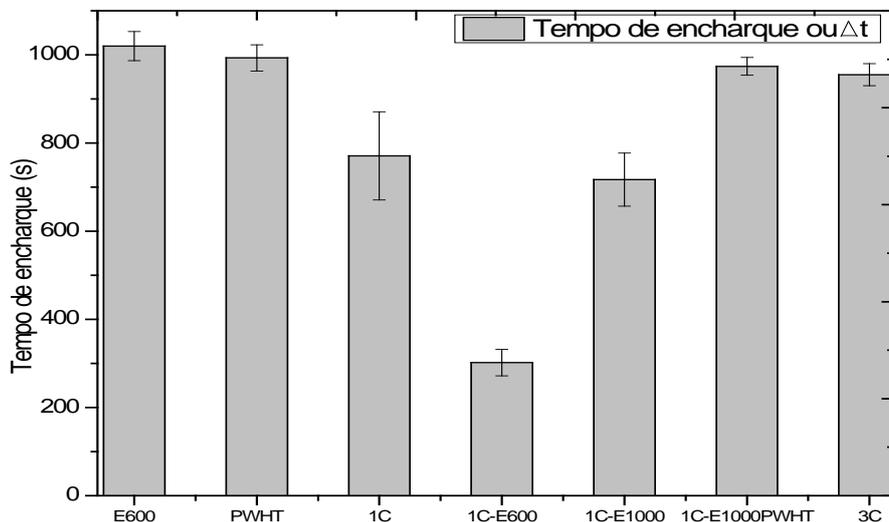


Figura 103- Relação entre o tempo de encharque Δt e o tempo equivalente para cada uma das condições de estudo.

Observa-se na Figura 103 que o *tempo de encharque* (tempo necessário para preencher os sítios aprisionadores de hidrogênio antes de começar o processo de permeação), diminuiu abruptamente para a condição 1C-E600 ($\Delta t = 302 \text{ s}$), passando

de 993 s (condição PWHT), 1.020s (condição E600) para 771s na condição 1C. Posteriormente, os valores dos tempos de encharque, Δt , começaram a aumentar para as condições 1C-E1000 (717s), 1C-E1000-PWHT (974s) e 3C (955s) como mostrado na Figura 103. Os resultados mostram que não há uma tendência linear entre os tempos de encharque e os tempos equivalentes de cada uma das condições de tratamento térmico avaliadas no presente trabalho. Fatores como a limpeza das amostras durante os testes, formação de camadas nas superfícies das amostras ou as mudanças microestruturais, como os tipos de sítios aprisionadores de hidrogênio (precipitados, contornos de grão, discordâncias, microvazios), a que podem ser induzidas as amostras pelas variações de tempos e temperaturas dos tratamentos térmicos, afetam os resultados dos tempos de encharque e conseqüentemente os resultados de solubilidade e difusibilidade de hidrogênio.

O efeito da nucleação e crescimento além da evolução dos precipitados incluindo a dissolução para o crescimento de outros, sugere ser o fator preponderante para a condição 1C-E600 que é a mais crítica em relação aos resultados de permeação, onde foram observados o maior coeficiente de difusão experimental de todos os grupos de amostras e o menor tempo de encharque ($\Delta t=302$ s).

Segundo Valentini *et al.* [134] para o aço 2,25Cr-1Mo o coeficiente de difusão e o aprisionamento de hidrogênio, são fortemente dependentes das condições do tratamento térmico. Os autores relacionaram os resultados obtidos com o do Ferro puro, observando diferenças nos coeficientes de difusão que confirmaram a presença e a influência dos aprisionadores de hidrogênio. Os mesmos autores determinaram que a correlação entre as condições do revenimento e a difusão de hidrogênio é altamente complexa.

Siquara [49] mostrou para o mesmo aço (2,25Cr-1Mo) que o envelhecimento contribui para a diminuição da difusibilidade pois durante o envelhecimento ocorre a precipitação e coalescência de carbeto resultando em interfases que são sítios favoráveis para aprisionar, mas mesmo assim, existem outros fatores que podem contribuir para isto tal como a distribuição, composição química e morfologia dos carbeto.

Segundo Parvathavarthini *et al* [74] o Mo nos carbeto do tipo M_2C e M_6C a altas temperaturas, induz a diminuição deste elemento na rede levando ao aumento no coeficiente de difusão.

4.5. Ensaio de tração

Ensaio de tração foram realizados para as condições apresentadas no item 3,5, os resultados são mostrados através de curvas de tração comparativas: linha contínuas pretas representam as amostras na condição não hydrogenada; linha tracejadas azuis são as amostras hydrogenadas eletrolíticamente por 72h e as curvas vermelhas são as amostras hydrogenadas sob tensão elástica. Ressaltando que a hydrogenação sob tensão elástica, só foi realizada nas amostras que apresentarem as condições mais críticas. As superfícies de fratura foram observadas através de MEV.

Os testes de tração para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição de tratamento térmico 1C são apresentados na Figura 104.

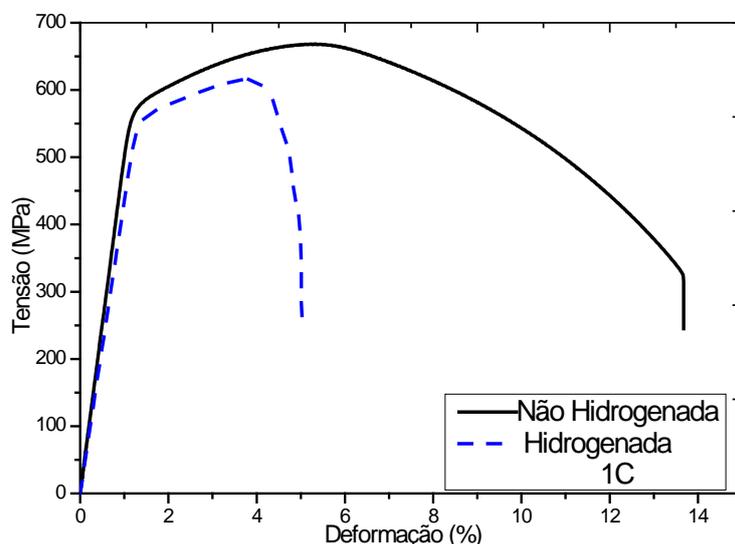


Figura 104-Curvas tensão-deformação do aço na condição 1C para corpos de prova carregados e não carregados eletrolíticamente com hidrogênio.

Na Figura 104 a perda de ductilidade e a diminuição na tensão máxima (resistência) nas amostras hydrogenadas foram as principais observações para esta condição. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 16.

No processo de hydrogenação sob tensão elástica equivalente ao 50 % da tensão limite de escoamento do material, as amostras não suportaram o carregamento de hidrogênio nas condições estabelecidas para este trabalho e fraturaram antes de realizar os testes de tração, ou seja, tiveram fratura prematura impedindo a medição das propriedades mecânicas. No entanto, as superfícies de fratura são mostradas na Figura 105.

Tabela 16-Resultados testes de tração para corpos de prova na condição 1C

1C	Corpos de prova não hidrogenados			Corpos de prova hidrogenados eletroliticamente			Perda de ductilidade (%)
	σ_{MAX} (MPa)	σ_{LE} (MPa)	ϵ (%)	σ_{MAX} (MPa)	σ_{LE} (MPa)	ϵ (%)	
	668±3	564±4	13,3±1	616±5	540±5	4,40±1	

Na Tabela 16 foram observados a diminuição na tensão máxima (σ_{MAX}) e na tensão limite de escoamento (σ_{LE}) dos corpos de prova hidrogenados. A perda de ductilidade obtida foi equivalente ao 66,9% mostrando a fragilização do aço nesta condição. As fractografias realizadas por MEV mostraram os resultados das Figuras 105-107.

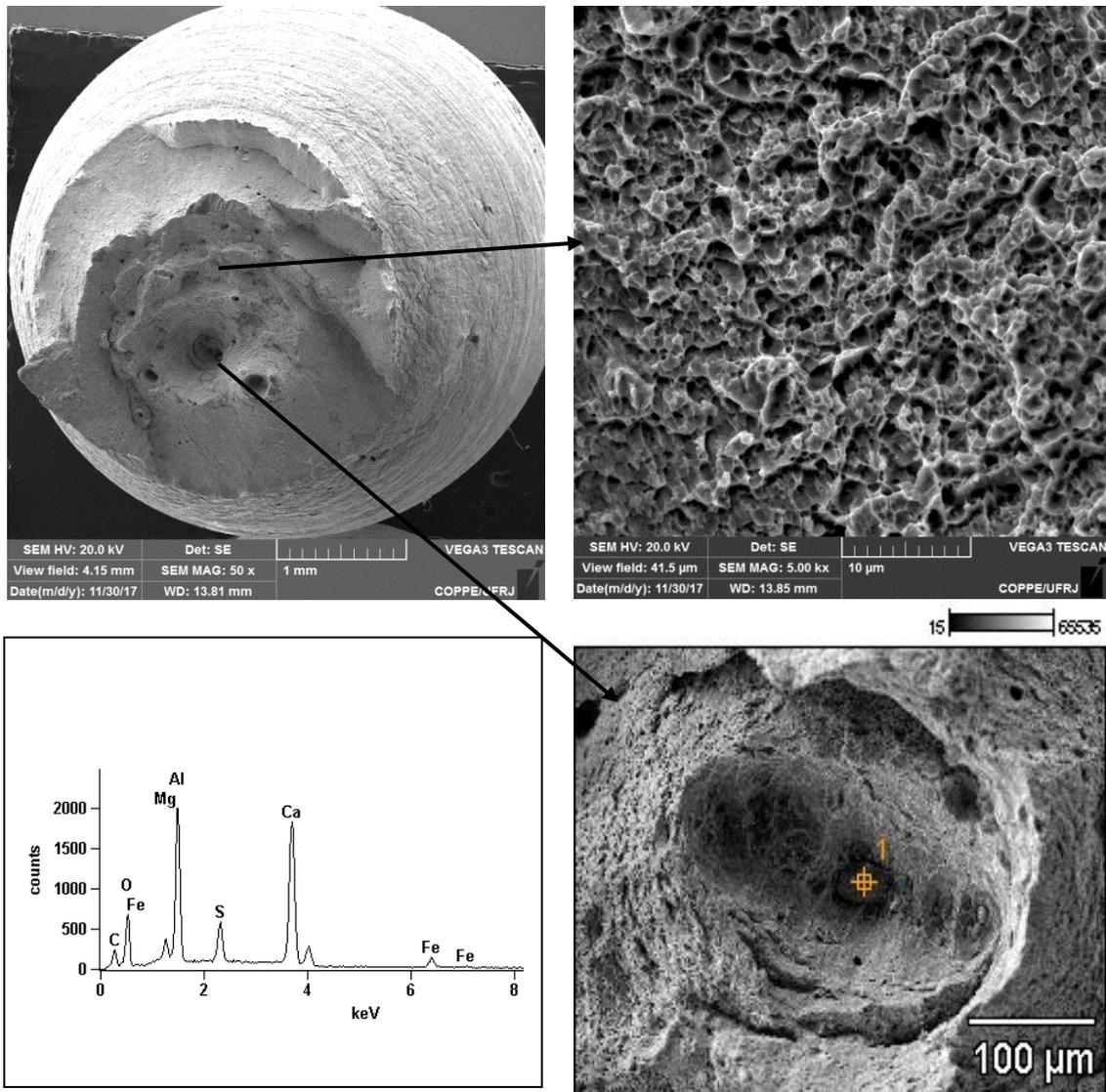


Figura 105- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C e inclusões não metálicas.

Na Figura 105 foram observadas superfícies de fratura para o aço de estudo na condição 1C. Foi observado o aspecto dúctil com presença de *dimples*, microvazios, cavidades, fratura taça-cone e inclusões não metálicas ricas em Al, Mg, Ca. Corpos de prova hydrogenados mostraram os resultados da Figura 106.

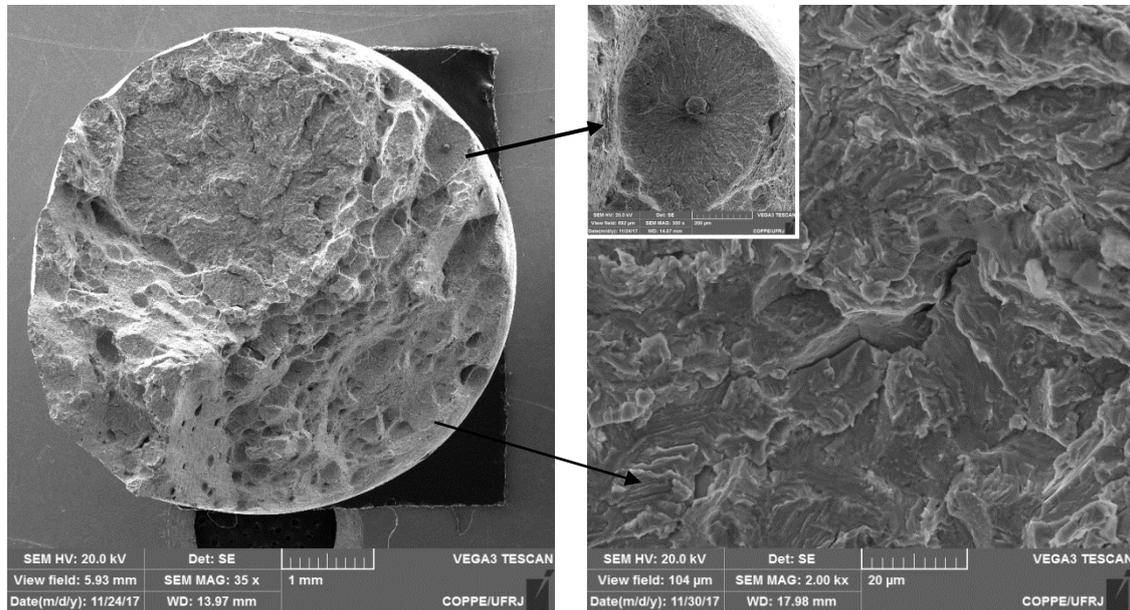


Figura 106- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C. Corpos de prova hydrogenados.

Na Figura 106 a mudança no modo de fratura para amostras hydrogenadas, foi observado através das superfícies de fraturas frágeis, com zonas de quase clivagem, olho de peixe, inclusões não metálicas e microtrincas, sugerindo que o hidrogênio teve uma maior absorção o que levou a fragilização do material.

As imagens de fractografia para as amostras hydrogenadas sob tensão elástica são mostradas na Figura 107.

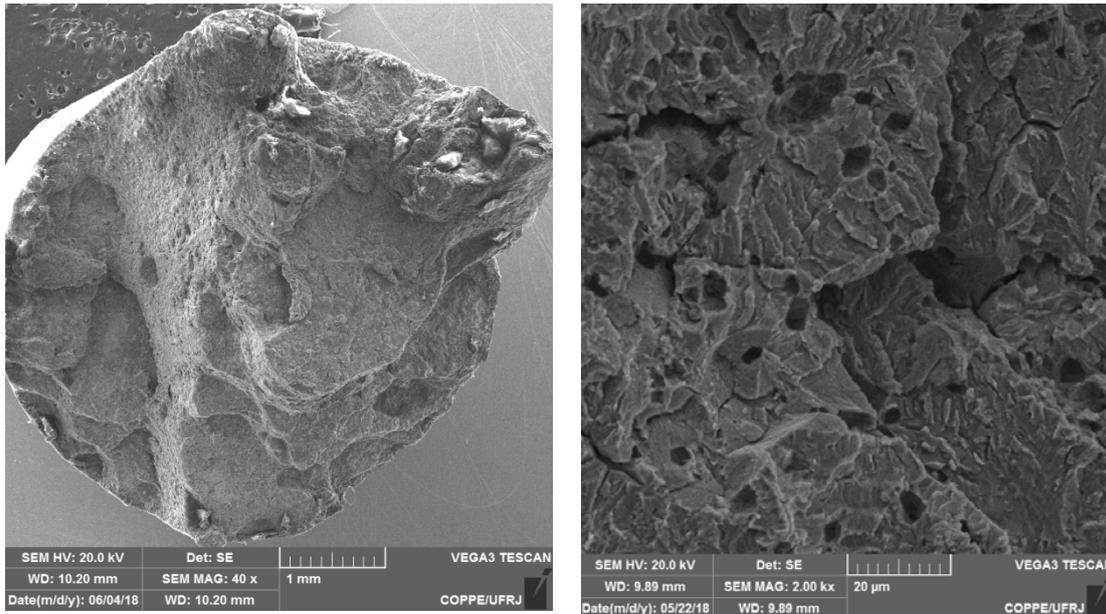


Figura 107- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C. Corpos de prova hidrogenados sob tensão elástica.

Na Figura 107 o modo de fratura frágil para amostras do grupo 1C na condição hidrogenadas sob tensão elástica relacionada ao 50% do limite de escoamento do aço sem hidrogenar, a presença de trincas, zonas de clivagem e vazios também foram observados nesta Figura.

Três curvas foram geradas nos testes de tração para o aço na condição 3C: amostras hidrogenadas, não hidrogenadas e hidrogenação sob tensão elástica nas condições mostradas anteriormente. O aço na condição 3C apresentou os resultados mostrados na Figura 108 e na Tabela 17. As superfícies de fratura são observadas nas Figuras 109-111.

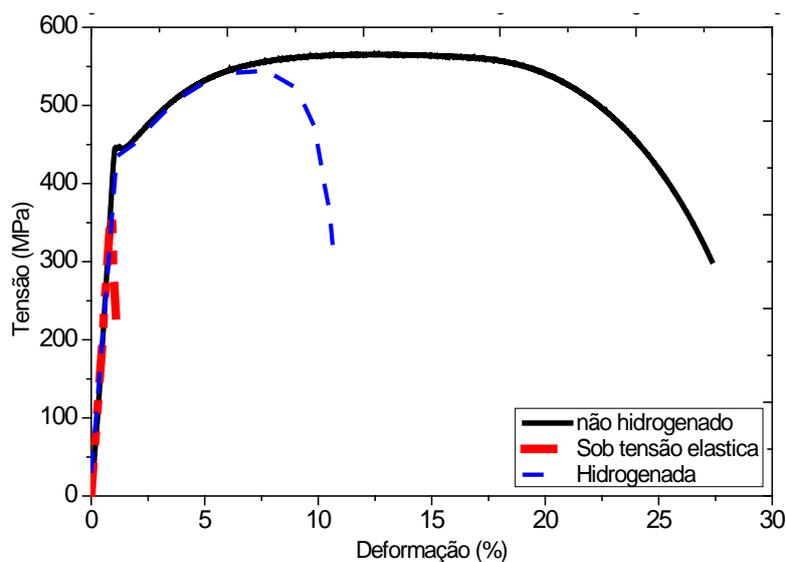


Figura 108- Curvas tensão-deformação do aço na condição 3C para corpos de prova carregados e não carregados eletroliticamente com hidrogênio.

Tabela 17- Resultados testes de tração para corpos de prova na condição 3C.

3C	Corpos de prova não hidrogenados			Corpos de prova hidrogenados eletroliticamente			Perda de ductilidade (%)	Hidrogenação sob tensão elástica	
	σ_{MAX} MPa	σ_{LE} MPa	ϵ %	σ_{MAX} MPa	σ_{LE} Mpa	ϵ %		σ_{MAX} MPa	σ_{LE} Mpa
	563±5	450±2	27±2	543±5	455±5	12,5±3		54%	360

Na tabela 17 foi observada a perda de ductilidade do 54% para corpos de prova do grupo 3C hidrogenados e não hidrogenados. A perda total da ductilidade nas amostras hidrogenadas sob tensão elástica também foi relacionada na Tabela 17. Amostras nas condições hidrogenadas e não hidrogenadas mantiveram similares os limites de escoamento. Entretanto, a tensão máxima foi maior para as amostras não hidrogenadas, demonstrando o efeito fragilizante do hidrogênio na resposta mecânica do material para esta condição de estudo.

O patamar de escoamento descontínuo foi observado na Figura 108 para o grupo de amostras 3C. Tendo em conta que o escoamento descontínuo é relacionado com a presença de elementos em solução sólida que atuam como barreiras efetivas ao movimento das discordâncias como também foi relacionado por Siquara *et al* [49] e que este comportamento só aparece nos primeiros estágios de envelhecimento (quando é isotérmico), não seria esperado observar este comportamento para este grupo de amostras, já que elas foram relacionadas no presente estudo dentro do último estágio de envelhecimento com o maior tempo equivalente, onde teoricamente, o mecanismo de endurecimento por solução sólida não influenciaria o aço desta condição (3C). No entanto, nas condições de tratamentos térmicos realizados (3 ciclos de ISR e PWHT) que não foram isotérmicos (Figura 35), elementos em solução sólida podem aparecer pelo efeito dos ciclos de resfriamento e aquecimento que provavelmente induziram dissolução de precipitados, aumentando a quantidade de elementos em solução sólida na microestrutura do aço.

As superfícies de fratura para amostras na condição não hidrogenadas são apresentadas na Figura 109.

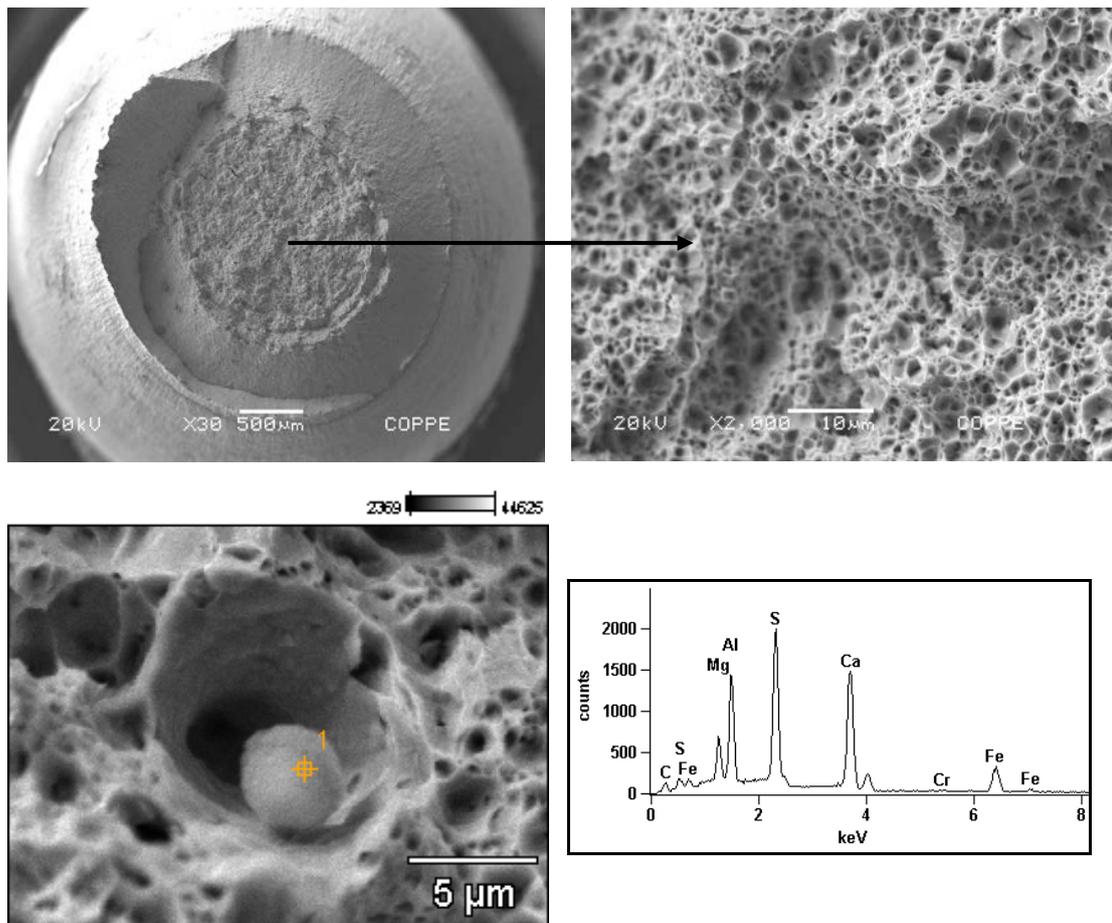


Figura 109- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 3C e inclusões não metálicas.

A Figura 109 mostra a maior redução da área para corpos de prova na condição 3C, relacionada com superfícies de fratura dúctil, *dimples* e fratura taça-cone foram observados. Além disso, inclusões de Al,S,Ca, foram identificadas através de EDS dentro de cavidades e/ou *dimples*. Resultados dos corpos de prova hidrogenados eletroliticamente são mostrados na Figura 110.

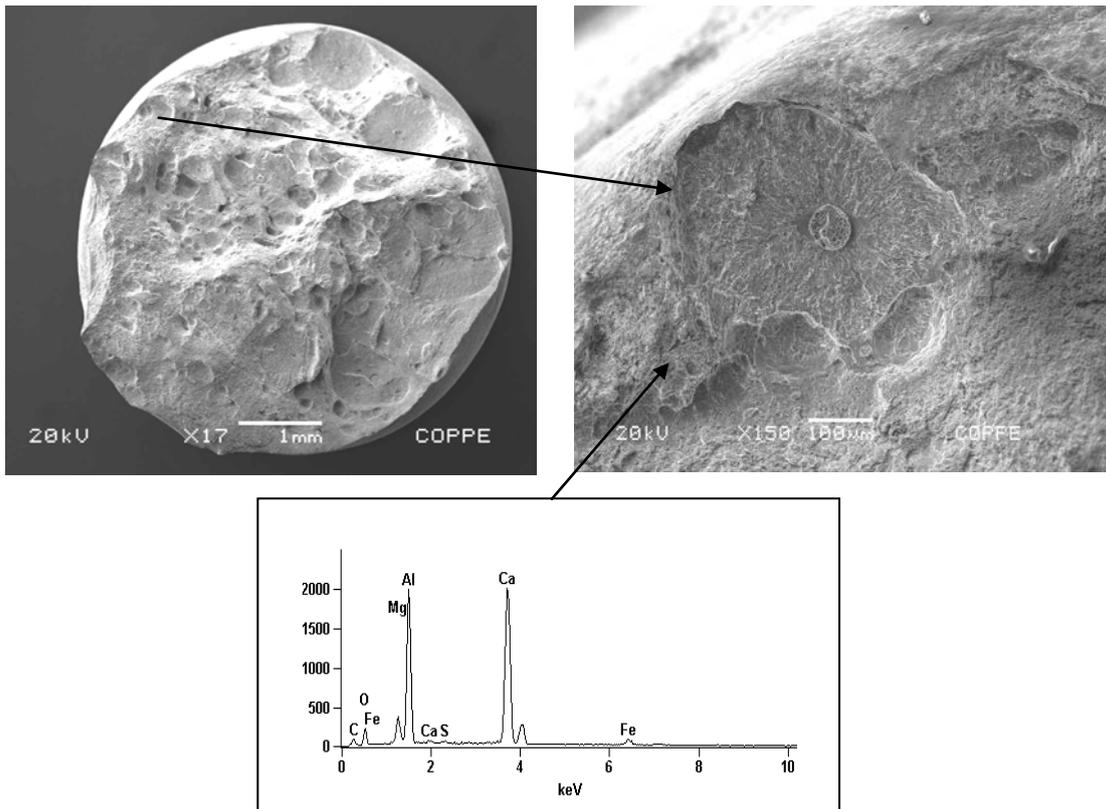


Figura 110- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 3C. Corpos de prova hidrogenados e EDS das inclusões não metálicas.

A mudança no mecanismo de fratura para frágil foi observado na Figura 110 com zonas de quase clivagem, inclusões não metálicas ricas em Al, Mg e Ca produto do processo de fabricação também foram observados nos corpos de prova da condição 3C, hidrogenados . As imagens obtidas para amostras do grupo 3C hidrogenadas sob tensão elástica são mostradas na Figura 111.

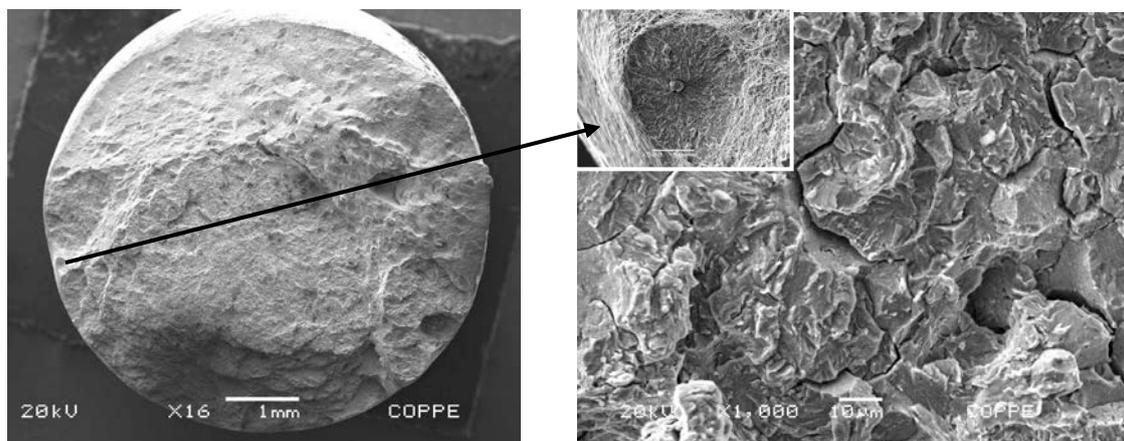


Figura 111- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 3C. Corpos de prova hidrogenados sob tensão elástica.

A Figura 111 mostra a fragilização total dos corpos de prova, o modo de fratura intergranular, trincas, zonas de quase clivagem e inclusões não metálicas ricas em Al, S, Ca formadoras de olho de peixe.

Os resultados obtidos para o grupo de amostras da condição E600 são mostrados na Figura 112 e na Tabela 18.

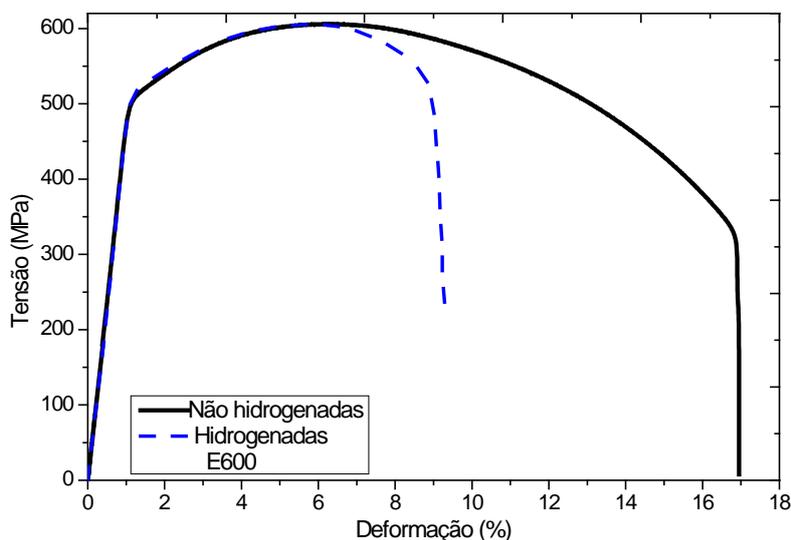


Figura 112- Curvas tensão-deformação do aço na condição E600 para corpos de prova carregados e não carregados eletroliticamente com hidrogênio.

Os resultados obtidos através das curvas de tração da Figura 112 são observados na Tabela 18 a seguir.

Tabela 18- Resultados testes de tração para corpos de prova na condição E600.

E600	Corpos de prova não hidrogenado			Corpos de prova hidrogenados eletroliticamente			Perda de ductilidade (%)
	σ_{MAX} MPa	σ_{LE} MPa	ϵ %	σ_{MAX} MPa	σ_{LE} MPa	ϵ %	
	606±2	503±3	16,4±1	605±5	507±5	8,3±0,5	49,4

Os resultados apresentados na Figura 112 e na Tabela 18 mostraram uma perda de ductilidade de 49,4% quando são comparados os resultados de deformação dos corpos de prova hidrogenados eletroliticamente e não hidrogenadas. Os resultados de tensão máxima e tensão limite de escoamento mostraram poucas variações. Para as amostras na condição hidrogenadas sob tensão elástica não foi possível quantificar as propriedades mecânicas devido à ruptura dos corpos de prova antes de atingir o tempo total de hidrogenação.

Os resultados de fratura para a condição E600 são apresentados nas Figuras 113-115.

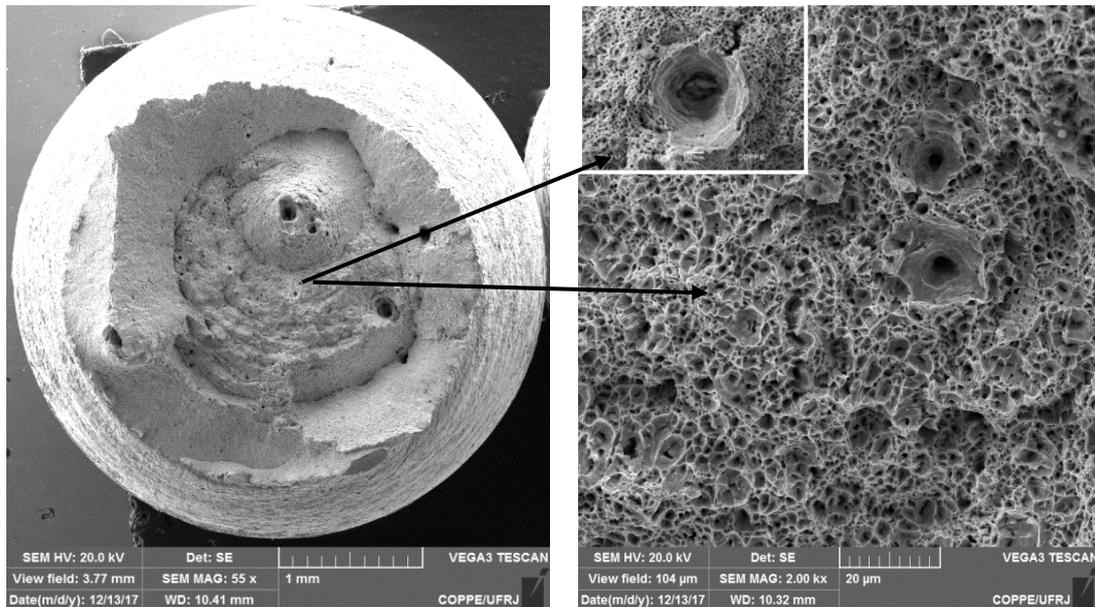


Figura 113- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição E600 e inclusões não metálicas.

A Figura 113 mostrou o modo de fratura dúctil para corpos de prova sem hidrogenar, a presença de *dimples*, vazios e fratura taça-cone. Inclusões não metálicas dentro dos *dimples* e trincas próximas destas áreas também foram observadas nesta Figura. Os resultados para corpos de prova hidrogenados são mostrados na Figura 114.

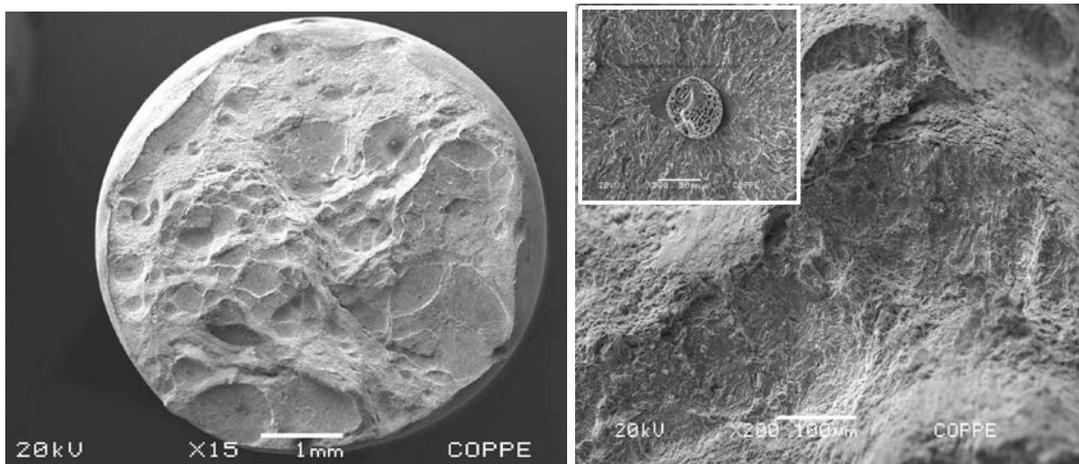


Figura 114- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição E600. Corpos de prova hidrogenados.

Na Figura 114 foi observado como modo de fratura o frágil para corpos de prova na condição E600 hidrogenadas. Zonas de quase clivagem, inclusões não metálicas e trincas também foram observadas nesta Figura. Os testes de hidrogenação sob tensão

para este grupo de amostras mostraram que a aplicação da tensão do 50% do limite de escoamento, induz a ruptura do material no procedimento de hidrogenação, impedindo as medições das propriedades mecânicas, no entanto, foram observadas as superfícies de fratura através de MEV como observado na Figura 115 a seguir.

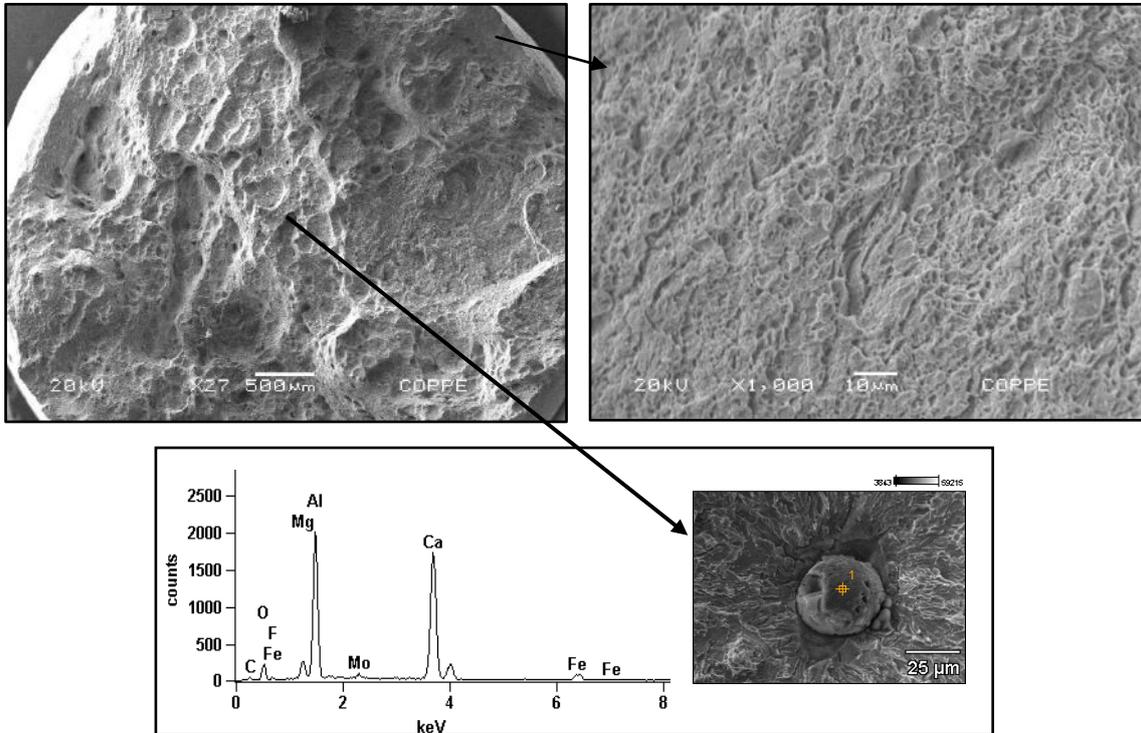


Figura 115- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição E600. Corpos de prova hidrogenados sob tensão elástica.

Os resultados para os testes de tração para corpos de prova na condição 1C-E600 são observados na Figura 116 e resumidos na Tabela 19.

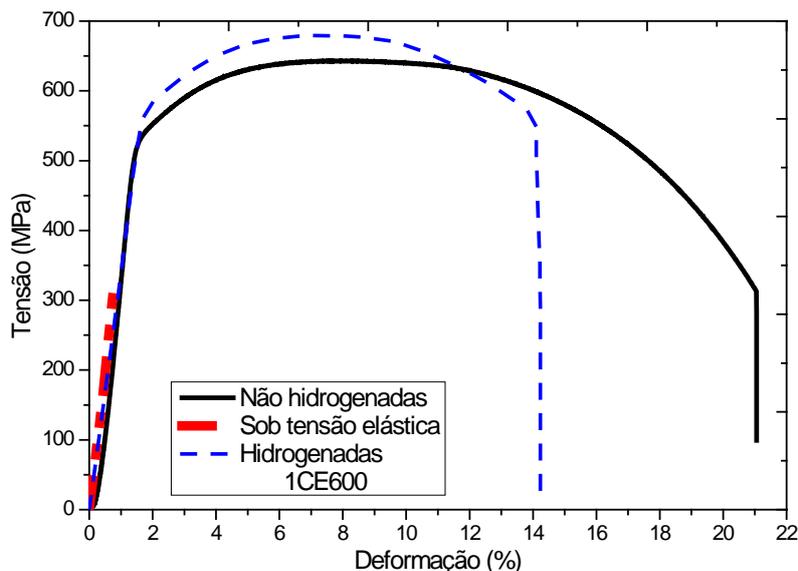


Figura 116- Curvas tensão-deformação do aço na condição 1C-600 para corpos de prova carregados e não carregados eletroliticamente com hidrogênio.

Tabela 19- Resultados testes de tração para corpos de prova na condição 1C-E600.

1C-E600	Corpos de prova não hidrogenados			Corpos de prova hidrogenados eletroliticamente			Perda de ductilidade (%)	Hidrogenação sob tensão elástica
	σ_{MAX} (MPa)	σ_{LE} (MPa)	ϵ (%)	σ_{MAX} (MPa)	σ_{LE} (MPa)	ϵ (%)		σ_{MAX} (MPa)
	643±2	515±5	20,4±1	679±6	564±5	13±1	36	355

Os resultados apresentados na Figura 116 e Tabela 19 mostraram uma perda de ductilidade de 36% quando são comparadas as amostras hidrogenadas eletroliticamente e não hidrogenadas. Já para as amostras na condição hidrogenadas eletroliticamente sob tensão elástica constante foi observada a fragilização total dos corpos de prova, não conseguindo atingir o limite de escoamento do material. Poucas diferenças relacionadas com a σ_{LE} e a σ_{MAX} também foram observadas na Tabela 20.

As superfícies de fratura do aço nesta condição são observadas nas Figuras 117-119.

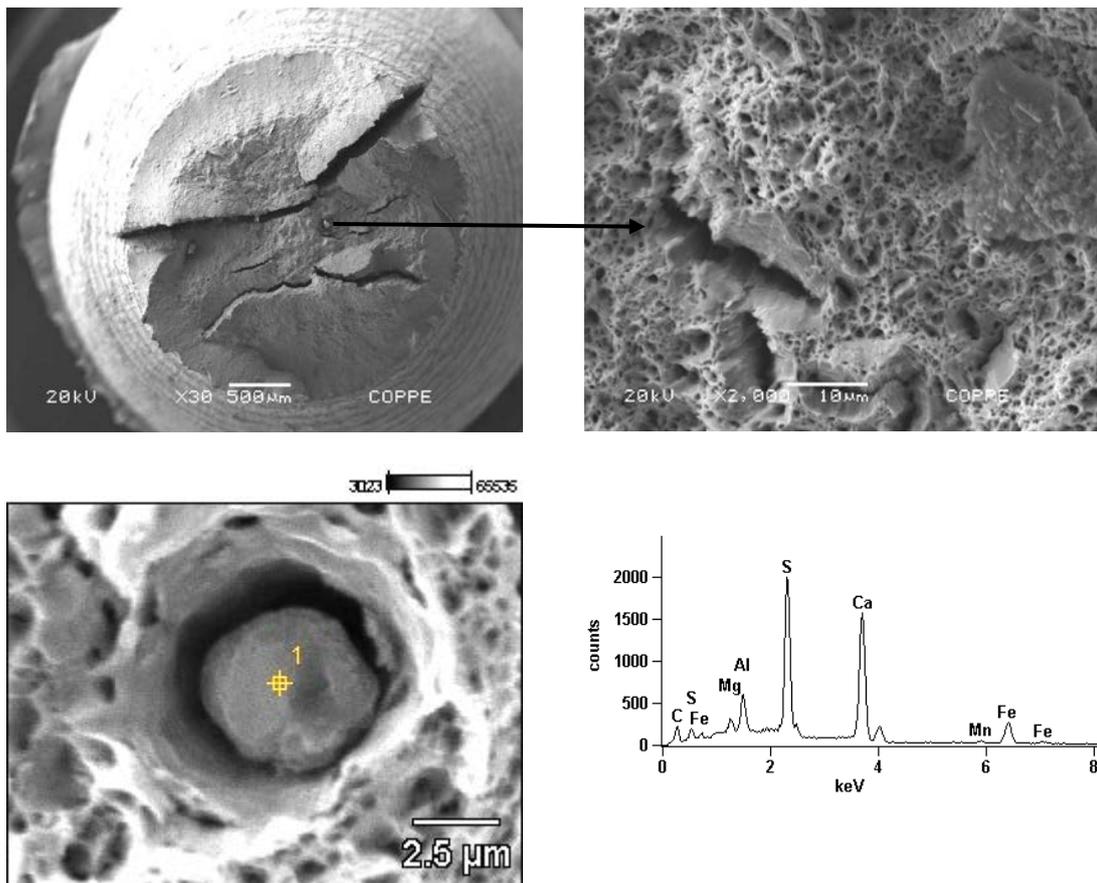


Figura 117- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E600 e inclusões não metálicas.

Fratura dúctil pela presença de *dimples*, microtrincas, vazios e uma forte

redução de área foram observadas na Figura 117 para corpos de prova na condição não hidrogenados (1C-E600). Trincas radiais também foram observados nesta Figura, comportamento relacionado com a maior carga aplicada para atingir a fratura do material.

Os espectros EDS das inclusões não metálicas observadas mostraram picos de S, Al, Ca como os principais elementos químicos. As superfícies de fratura para corpos de prova na condição hidrogenados são apresentadas na Figura 118-119.

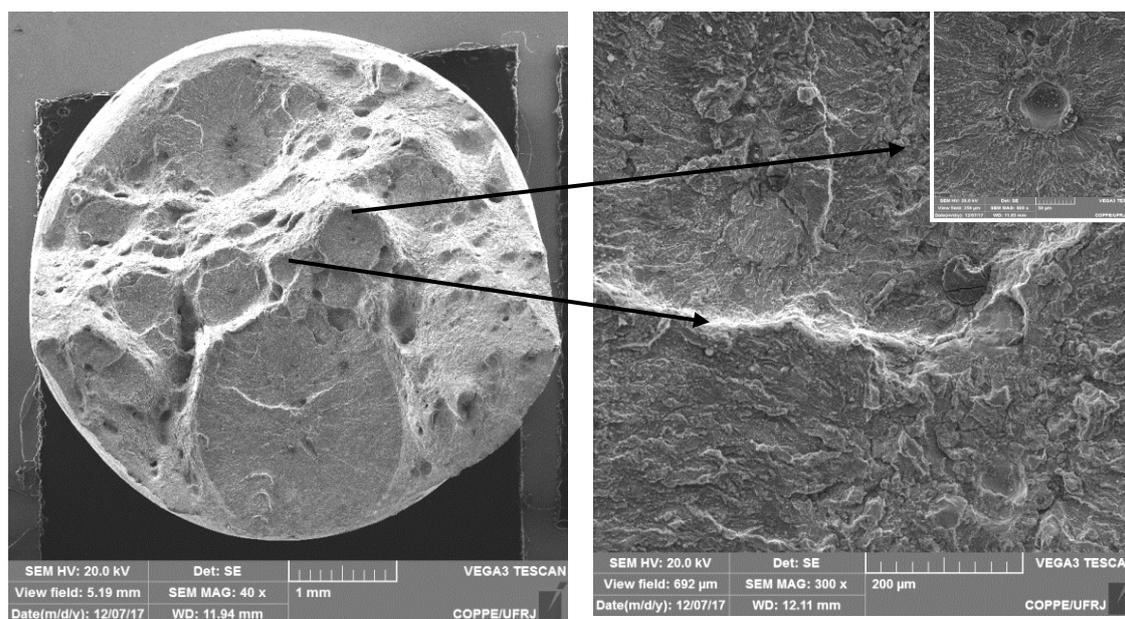


Figura 118- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E600 para corpos de prova hidrogenados.

A mudança no mecanismo de fratura para o frágil foi observada na Figura 118. O efeito do hidrogênio em este grupo de amostras foi determinado através da fragilização do material. Trincas, inclusões não metálicas, zonas de quase-clivagem e cavidades também foram observados em este grupo de amostras.

As superfícies de fratura para corpos de prova hidrogenados sob tensão elástica constante são apresentados na Figura 119.

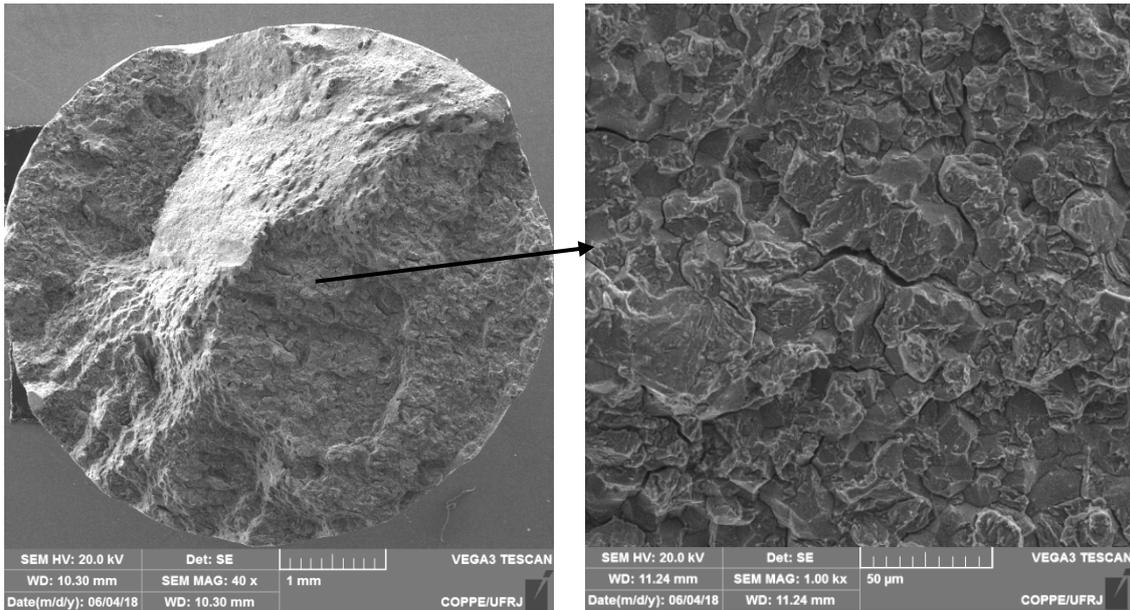


Figura 119- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E600 para corpos de prova hidrogenados sob tensão elástica.

A Figura 119 mostrou fratura intergranular com zonas de quase-clivagem e trincas. A fragilização total do aço nesta condição de tratamento térmico foi observada através da redução total da área.

Amostras na condição 1C-E1000 mostraram os resultados da Figura 120, resumidos na Tabela 20.

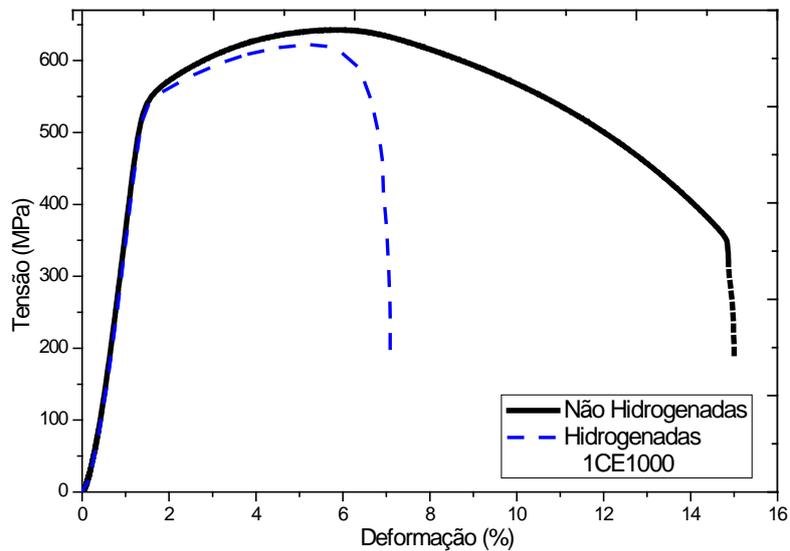


Figura 120- Curvas tensão-deformação do aço na condição 1C-E1000 para corpos de prova carregadas e não carregadas eletroliticamente com hidrogênio.

Tabela 20- Resultados testes de tração para amostras na condição 1C-E1000

1C-E1000	Corpos de prova não hidrogenados			Corpos de prova Hidrogenados eletroliticamente			Perda de ductilidade (%)
	σ_{MAX} MPa	σ_{LE} MPa	ϵ %	σ_{MAX} MPa	σ_{LE} MPa	ϵ %	
	642,7	534	14,2	622	538	6,7	

Foi observado na Figura 120 e na Tabela 20 os resultados obtidos para a condição 1C-E1000, a perda de ductilidade para este grupo de corpos de prova atingiu o 52,8% passando de 14,2% de ductilidade total para amostras na condição sem hidrogenação, para 6,7% nas amostras hidrogenadas eletroliticamente por 72h. σ_{LE} similares e pequenas diferenças na σ_{MAX} também foram observadas na Tabela 20.

As superfícies de fratura para corpos de prova hidrogenados e não hidrogenados são observadas nas Figuras 121-122.

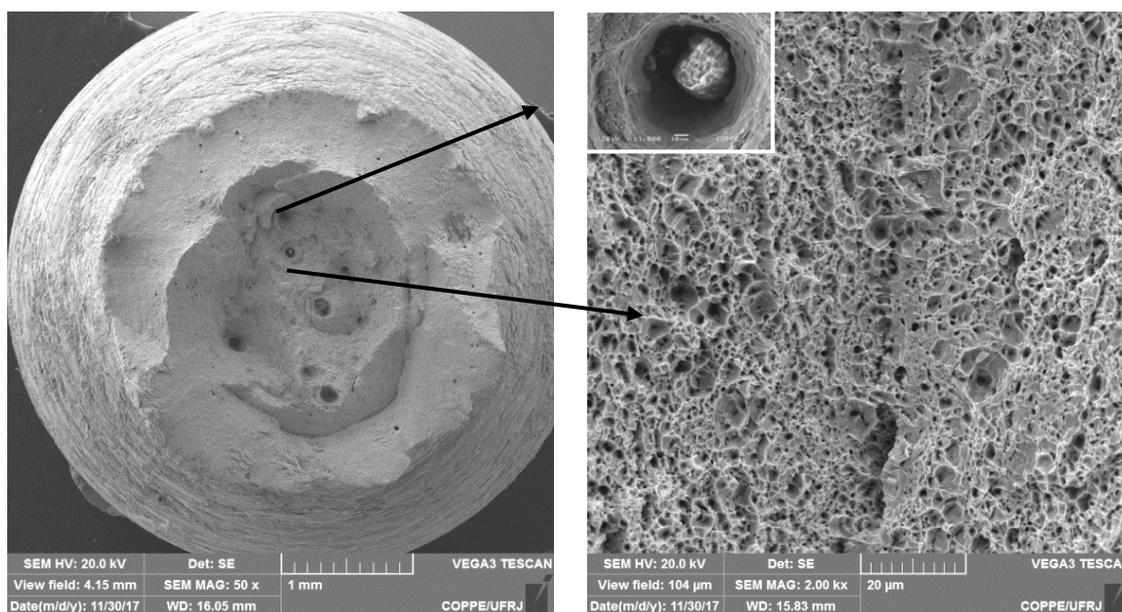


Figura 121- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000 e inclusões não metálicas.

Observou-se na Figura 121 o modo dúctil de fratura em corpos de prova na condição 1C-E1000 não hidrogenados, com presença de *dimples*, microtrincas, vazios, fratura taça-cone e inclusões não metálicas dentro dos *dimples* também foram observados nesta figura. O aço na condição hidrogenado eletroliticamente apresentou os resultados de fractografia da Figura 122.

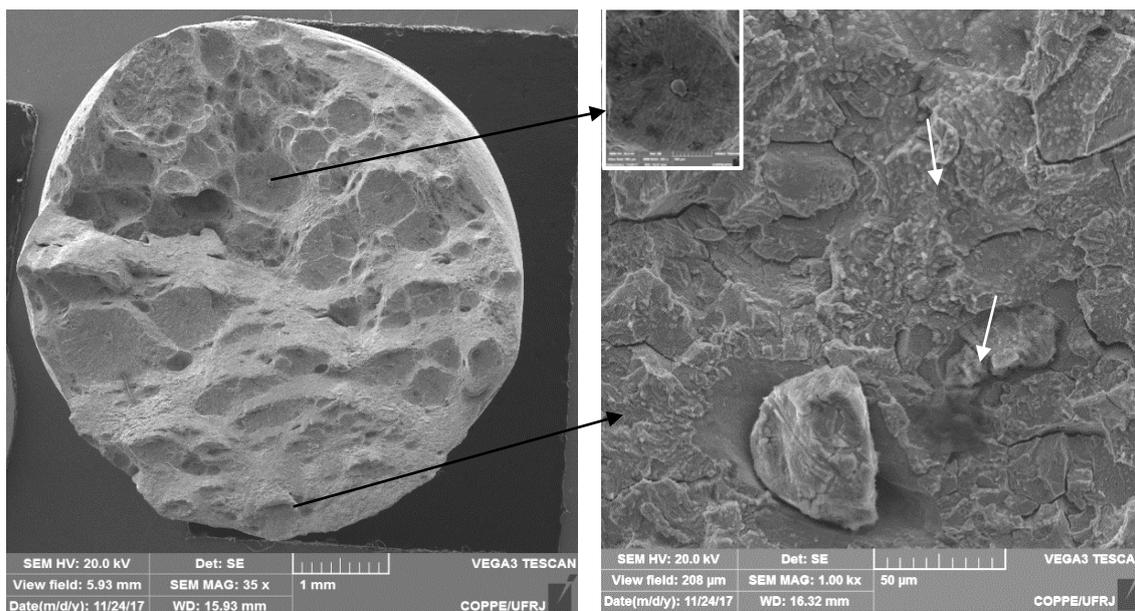


Figura 122- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000 para amostras hidrogenadas.

Os corpos de prova da condição 1C-E1000 hidrogenados (Figura 122) mostraram um comportamento frágil com presença de trincas, zonas de quase clivagem e inclusões não metálicas geradoras de olho de peixe.

O grupo de amostras da condição 1C-E1000-PWHT mostraram os resultados observados nas Figuras 123-124 e na Tabela 21

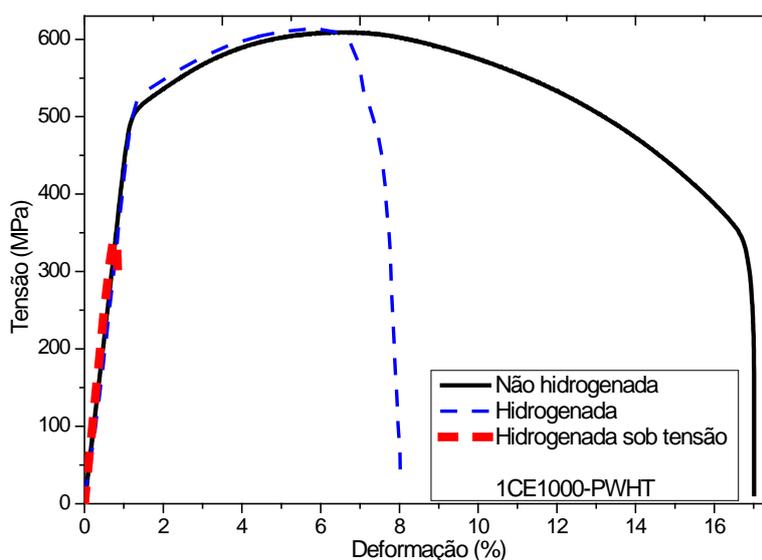


Figura 123- Curvas tensão-deformação do aço na condição 1C-E1000+PWHT para corpos de prova carregados e não carregados eletroliticamente com hidrogênio.

Tabela 21- Resultados testes de tração para corpos de prova na condição 1C-E1000-PWHT.

1C-E1000 PWHT	Corpos de prova não hidrogenados			Corpos de prova hidrogenados eletroliticamente			Perda de ductilidade (%)	Hidrogenação sob Tensão elástica
	σ_{MAX} MPa	σ_{LE} MPa	ϵ %	σ_{MAX} Mpa	σ_{LE} MPa	ϵ %		σ_{MAX} MPa
	609±3	510±6	17,5±2	613±3	516±5	7,6±2	56,6	340,3

Corpos de prova não hidrogenados na condição 1C-E1000-PWHT mostraram as superfícies de fratura da Figura 124 a seguir.

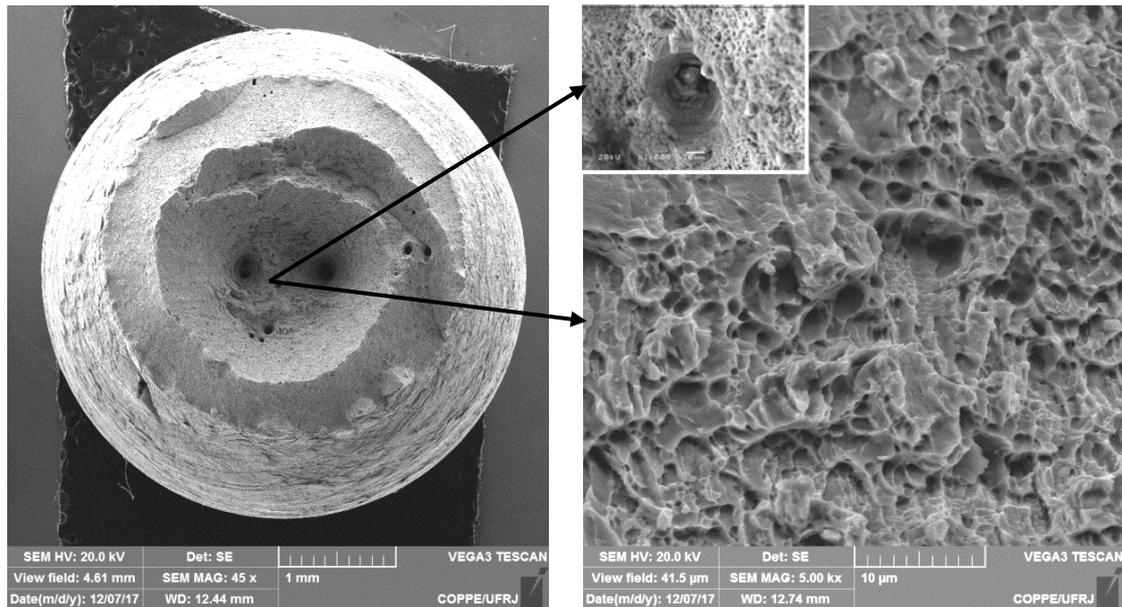


Figura 124-Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000-PWHT e inclusões não metálicas.

Na Figura 124 foi mostrada a forte redução da área da superfície de fratura, característico do modo de fratura dúctil com fratura do tipo taça-cone, o que indica a grande deformação dos corpos de prova. Cavidades no centro das amostras e *dimples* também foram observados nesta figura.

Corpos de prova hidrogenados mostraram s superfícies de fratura apresentado na Figura 125.

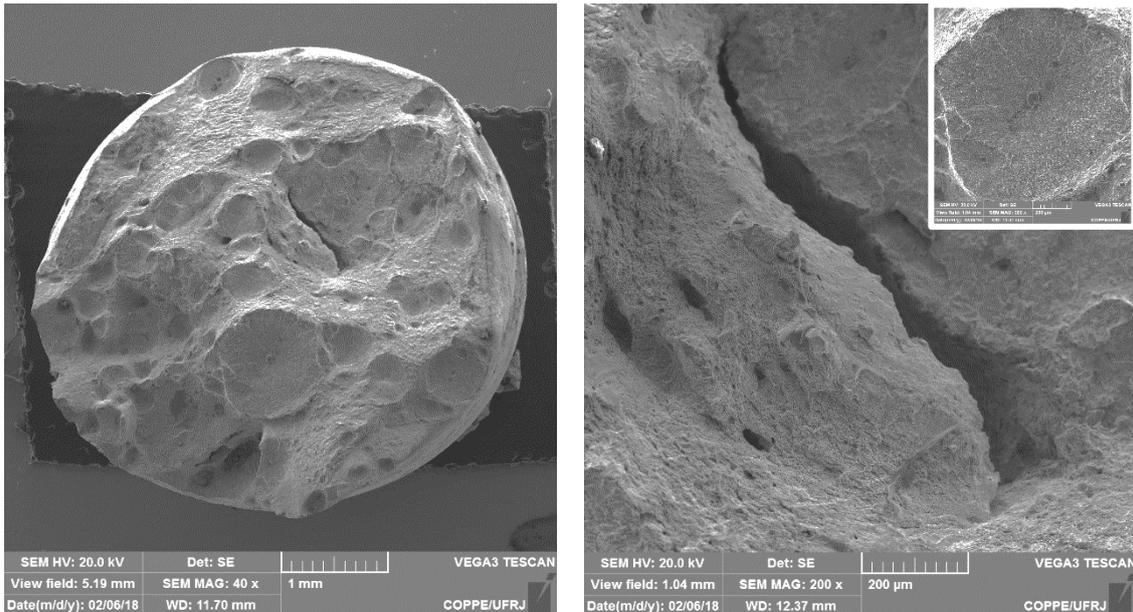


Figura 125- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição 1C-E1000-PWHT. Corpos de prova hidrogenados.

Na Figura 125 foi observado como modo de fratura o frágil para corpos de prova hidrogenados eletrolíticamente da condição de tratamento térmico 1C-E1000-PWHT. Inclusões não metálicas, microtrincas e zonas de quase clivagem também foram identificadas nas superfícies de fratura.

Os resultados observados para hidrogenação sob tensão elástica são mostrados na Figura 126.

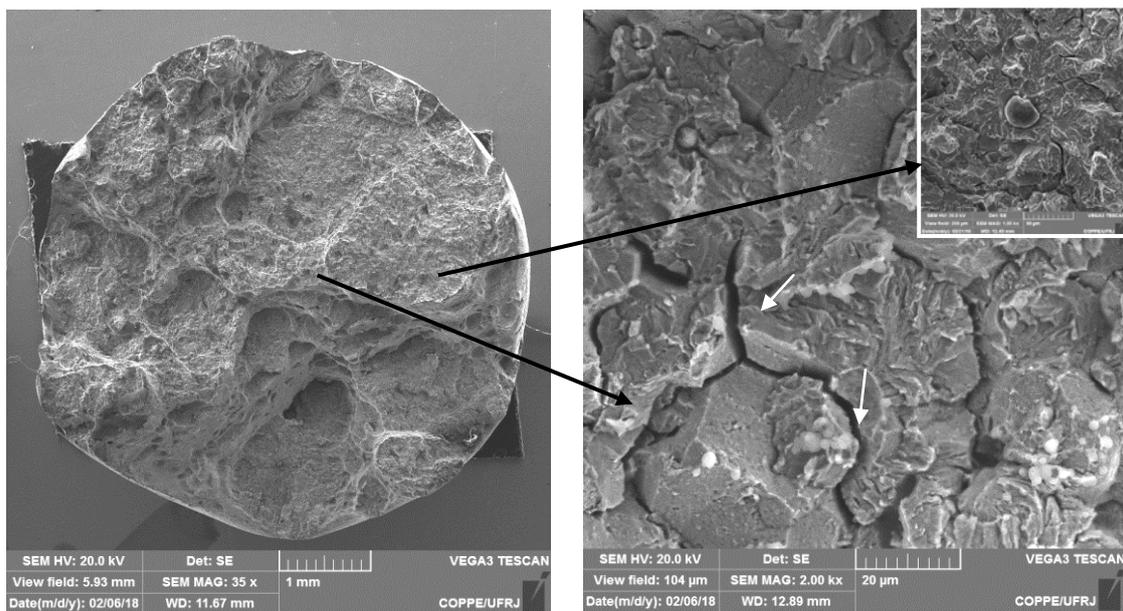


Figura 126- Superfícies de fratura para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V hidrogenado na condição 1C-E1000-PWHT. Corpos de prova hidrogenados sob tensão elástica.

A fragilização total do material nesta condição foi determinada na Figura 126 o modo de fratura intergranular, presença de trincas, zonas de clivagem e cavidades foram também observados.

Corpos de prova hidrogenados sob tensão elástica em todas as condições de tratamento térmico do presente estudo mostraram como modo de fratura o intergranular, sugerindo que com a aplicação de uma tensão elástica, a movimentação das discordâncias aumenta facilitando o transporte do hidrogênio por elas levando a fragilização total dos corpos de prova. Além disso, a expansão da rede cristalina aumenta com a tensão elástica e conseqüentemente incrementa a quantidade de hidrogênio que se pode introduzir na rede, ajudando na forte fragilização do material, sugerindo neste caso dois mecanismos de fratura o HELP e o HEDE, verificado através de comparações com as informações obtidas na bibliografia [65, 136] onde foi observado que os caminhos das trincas transgranulares ou intergranulares, dependem das concentrações locais de hidrogênio que estão no interior dos grãos ou adjacentes aos contornos de grão, característica típica do mecanismo de fratura HELP. Além disso, fraturas por clivagem e intergranular com mínima plasticidade são características do mecanismo de fratura HEDE [65, 136].

Estudos realizados a soldas de aço 2,25Cr1Mo [137] hidrogenadas sob tensão elástica constante mostraram que a perda de ductilidade esta relacionada com a disponibilidade de locais de aprisionamento dentro das amostras soldadas, determinando que o ZTA possui os níveis mais altos de perda de ductilidade.

Ao comparar os resultados obtidos nos testes de tração dos corpos de prova sem hidrogenar, com os resultados das normas ASTM [23] e o código ASME, foram obtidos os resultados da Tabela 22.

Tabela 22- Resultados de ensaios de tração e comparação com as normas.

Norma e/ou Condição de estudo	$\sigma_{LE\ min}$ (MPa)	σ_{MAX} (MPa)
ASME Div 2. Tipo F22V e ASTM A542/A254M	415	585-760
E600.	503	606
1C.	564	668
1C-E600.	515	643
1C-E1000.	534	643
1C-E1000-PWHT.	510	609
3C.	450	563

As amostras nas condições de estudo apresentaram tensão de escoamento em torno de 503-564 MPa e tensões máximas entre 606-643MPa para as condições: E600,1C,1C-E600,1C-E1000 e 1C-E1000-PWHT. Já para o grupo de amostras 3C foi verificado que o resultado da tensão máxima se encontra abaixo dos limites permitidos pelas normas ASTM e o código ASME como apresentado na Tabela 22, resultado que mostra a condição 3C como fora na norma, o que sugere que os reatores de aço 2,25Cr-1Mo-0,25V nesta condição de tratamento térmico (3C), não poderia continuar seu uso na indústria do hidrotreatamento de petróleo. Com o objetivo de observar com maior detalhe as variações das tensões máximas de cada um dos grupos de amostras do presente estudo foi gerada a Figura 127.

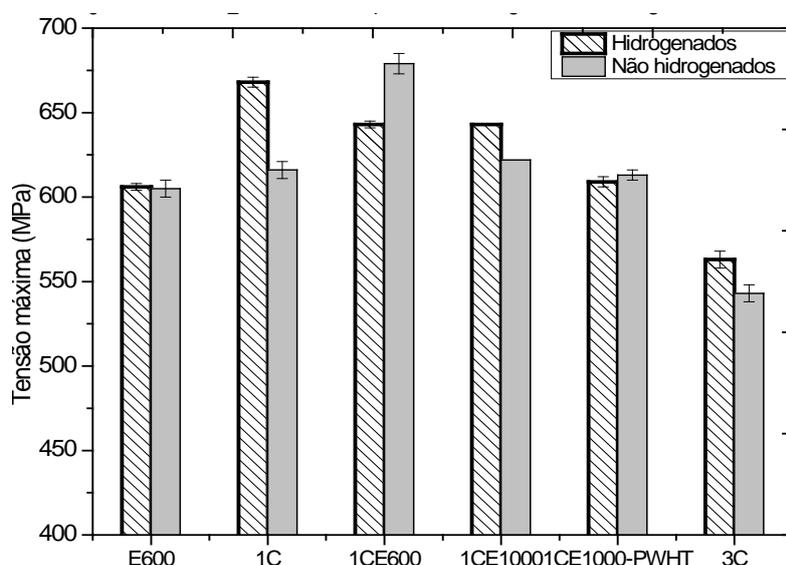


Figura 127- Comparação das tensões máximas das amostras de estudo.

Na Figura 127 é mostrado que corpos de prova sem hidrogenar apresentam a queda nas resistências mecânicas com o aumento do tempo equivalente das amostras, comportamento que foi relacionado com o estado de superenvelhecimento, que induz o crescimento dos precipitados e conseqüentemente a diminuição das suas propriedades mecânicas como mostrado nos resultados de MET. Além disso a Figura 127 mostra que a máxima resistência mecânica foi para corpos de prova não hidrogenados foi para a condição 1C-E600. Já para corpos de prova hidrogenados, as curvas mostraram como ponto máximo da curva de envelhecimento a condição 1C, relacionada também com a condição com maior perda da ductilidade.

Segundo Seung *et al.* [57] a degradação das propriedades mecânicas em aços Cr-Mo está relacionado com o aumento no teor de Cr e Mo nos carbeto, que diminui a concentração de elementos de liga na matriz, e o segundo, relacionado com o crescimento dos carbeto nos contornos de grão que produz o efeito do

endurecimento por precipitação e pode acelerar a fratura intergranular. Os resultados obtidos por MET do presente estudo, para amostras na condição 3C mostraram o crescimento dos precipitados do tipo M_2C .

Segundo Depinoy [34] a dissolução e crescimento dos carbonetos M_2C em aços 2,25Cr-1Mo são prejudiciais para as propriedades mecânicas, porque diminuem o número de obstáculos que impedem o movimento de discordâncias.

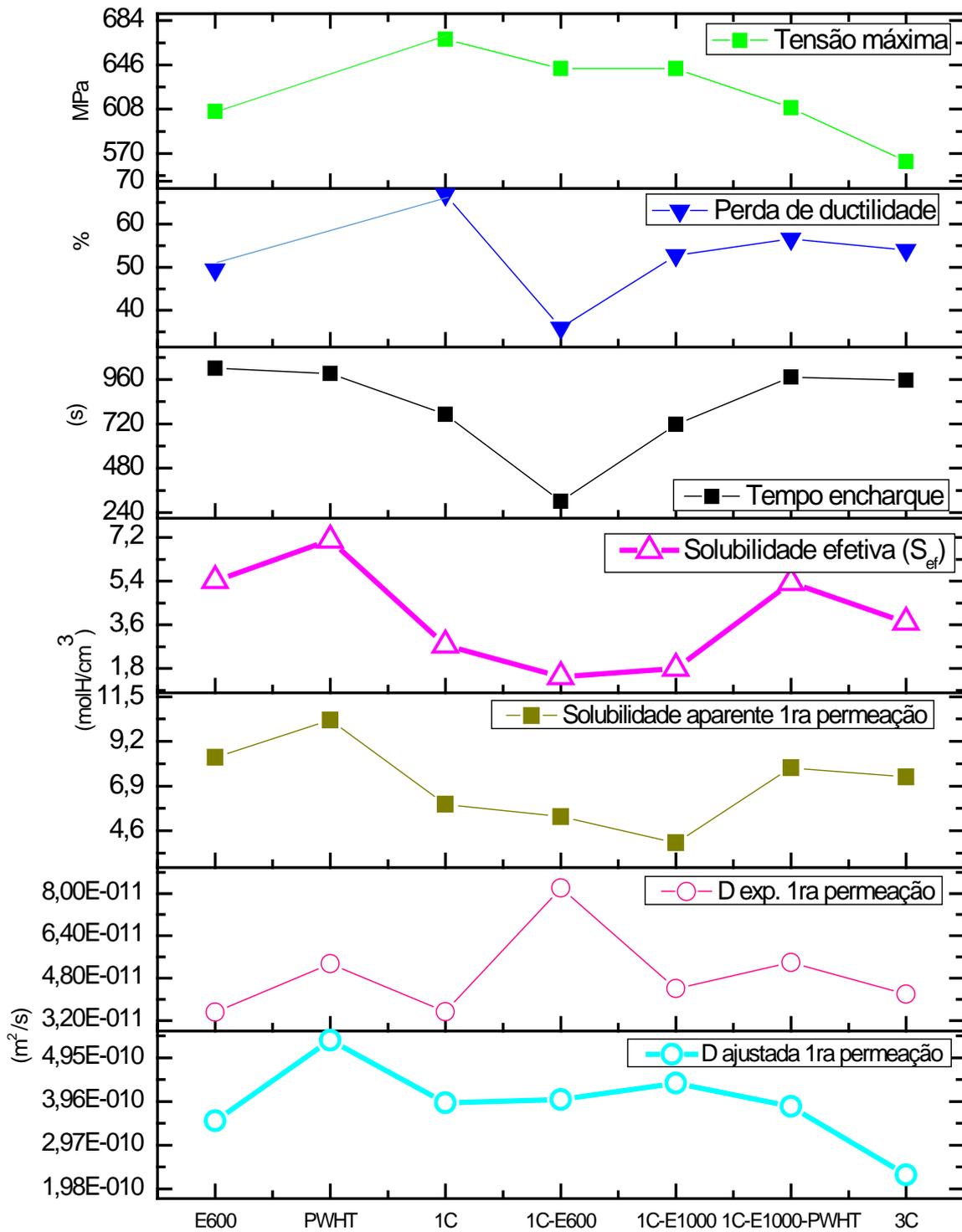
Em relação aos resultados de tração para os corpos de prova não hidrogenados, foi observado o mecanismo normal para o modo de fratura dúctil, onde a fratura se inicia no centro do pescoço e cresce em direção da superfície do corpo de prova com a tensão de tração aplicada [112].

Já para as amostras hidrogenadas o mecanismo de fratura foi frágil, zonas de quase clivagem, cavidades, inclusões não metálicas formadoras de olho de peixe e trincas, foram observados em todos os grupos de amostras sugerindo que, a grande quantidade de inclusões observadas nas amostras ajudam no processo de fratura pelo acúmulo de hidrogênio segregado, acelerando o processo de fragilização. Comportamento também observado por Li *et al* [138] que demonstraram que inclusões do tipo Y_2O , MnS, e Al_2O_3 são aprisionadores irreversíveis, indicando no seu estudo que óxidos ricos em Al (inclusões não metálicas) são duros e frágeis e não coesivos com a matriz, como os ensaios de tração tem uma deformação não uniforme entre a matriz e as inclusões resultando em uma alta concentração de tensão local nas interfaces, locais onde os átomos de hidrogênio se difundem gerando um gradiente de tensão aumentando o teor de hidrogênio ao redor destes sítios.

Perdas de ductilidades maiores que 35% foram observadas para todas as condições de tratamento térmico avaliadas neste estudo, o que demonstrou a degradação do material após aplicados ciclos de tratamento térmico.

Estudo realizados por Depover e colaboradores [79, 75, 81, 82,125] mostraram que o comportamento mecânico dos materiais está relacionado com os tipos de precipitados, coerência das suas interfaces e seu tamanho. A influência dos carbetos de V [47], Mo [86], Cr [87], Nb [75, 125], foi sistematicamente estudada avaliando-se o aprisionamento de hidrogênio através de TDS e a sua influência nas propriedades mecânicas.

Mecanismos simultâneos relacionados com: o hidrogênio, aprisionadores, aplicação de diferentes tratamentos térmicos e os precipitados (nucleação, crescimento, e transformação de carbetos), afetam as propriedades mecânicas do material como observado no gráfico geral da Figura 128 a seguir.



Condições de tratamento térmico em relação ao tempo equivalente

Figura 128- Comparação entre os resultados de σ_{max} , Perda de ductilidade, tempo de encharque (Δt), Solubilidade Total e efetiva e coeficientes de Difusão experimental e de ajuste, para as diferentes condições de tratamento térmico.

A Figura 128 mostra a relação dos principais resultados obtidos neste estudo com os tipos de tratamentos térmicos, a influência do hidrogênio e seu efeito nas propriedades mecânicas do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Amostras dos grupos E600, e amostras dos maiores tempos equivalentes (1C-E1000, 1C-E1000-PWHT e 3C) mostram poucas variações nas perdas de ductilidade. Este comportamento que foi relacionado com os resultados da solubilidade e aprisionamento de hidrogênio mostrados na mesma figura, onde o aprisionamento de hidrogênio induz a maior resistência a fragilização por hidrogênio. Estudos realizados por Tau *et al* [139] mostram que carbeto em microestruturas bainíticas podem dominar o transporte de hidrogênio. Carbeto fino distribuído na microestrutura determinam a difusividade e o teor de hidrogênio aprisionado. Assim, a estrutura bainítica obtida isotermicamente a 330 °C no estudo realizado por Tau *et al* [139], consistiu em carbeto muito fino que aprisionaram uma maior quantidade de hidrogênio em comparação com as outras estruturas bainíticas estudadas pelos autores.

Amostras do grupo 1C apresentaram a maior perda de ductilidade influenciada pelo hidrogênio difusível que induziu a maior fragilização do material para esta condição. Comportamento também relacionado por Bhadeshia [140] quem observou a relação direta entre o hidrogênio difusível e a degradação dos materiais. Autores como Padhy *et al*. [141] consideraram o hidrogênio difusível como o responsável pelo trincamento assistido por hidrogênio ou Hydrogen Assisted Cracking (HAC).

Amostras do grupo 1C-E600 mostraram o menor tempo de encharque para preencher os sítios aprisionadores de hidrogênio antes de começar o processo de permeação eletrolítica. Observando que esta condição de tratamento térmico possui menor quantidade de aprisionadores o que facilita a difusão do hidrogênio dentro da microestrutura do aço, como mostrado nos resultados de permeação eletrolítica. Para corpos de prova desta condição foram obtidos os menores valores de perda de ductilidade, o que não estaria acorde ao previsto. O tempo de permanência a uma temperatura de 600°C por 600h, junto com os tratamentos térmicos de PWHT e ISR, induziu ao mesmo tempo vários processos relacionados com os precipitados: dissolução de carbeto, transformação deles, nucleação e crescimento, o que levaria a condição 1C-E600 como a mais resistente em relação à fragilização pelo hidrogênio.

Segundo Valentini *et al* [134] alta concentração de hidrogênio pode induzir microfissuras no material mesmo na ausência de qualquer carga aplicada externamente. Fatores adicionais à concentração de H, tais como, temperatura ou campos de tensão hidrostática influenciam também a difusão de H, onde este pode ser

transportando mais rapidamente por discordâncias móveis do que através da rede [65].

Takahashi *et al*, [118] explicam que os precipitados podem aumentar a resistência à tração atuando como reforço do material. No entanto, eles podem ser considerados como sítios aprisionadores profundos para armazenamento de hidrogênio. Em aços CrMo e CrMoV pode também afetar as propriedades mecânicas como a tenacidade à fratura com o aumento do teor de hidrogênio.

Por fim, é extremamente difícil correlacionar os reais efeitos dos tratamentos térmicos devido a ocorrência de evolução dos precipitados durante o envelhecimento. Esta evolução corresponde a cinética de nucleação e crescimento a qual é controlada por difusão, sendo a difusão dos elementos variável exponencial com a temperatura. Entretanto, a degradação das propriedades mecânicas é um claro efeito do superenvelhecimento ocorrido neste aço após serem submetidos a inúmeros ciclos e períodos de tratamentos térmicos de longa duração.

5. Conclusões

O efeito dos tratamentos térmicos realizados no presente trabalho e a sua influência nas propriedades mecânicas, no aprisionamento e na permeabilidade do hidrogênio permitem concluir que:

O transporte e aprisionamento de hidrogênio são fortemente dependentes das modificações microestruturais do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, observando que os carbetos obtidos após realizados os tratamentos térmicos, tais como: M_2C , M_6C , M_7C_3 e MCs são sítios aprisionadores de hidrogênio, onde esses exercem a maior influência nos resultados de difusibilidade e solubilidade além das propriedades mecânicas.

Os resultados obtidos por TDS mostraram que além dos precipitados o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V também possui sítios aprisionadores de hidrogênio como os contornos de grão, discordâncias e partículas de segundas fases. Baixos valores de energia de ativação para a liberação do hidrogênio nas condições 1C e 1C-E1000PWHT estão relacionados com o hidrogênio difusível e/ou fracamente ligado, o que induziu a uma maior perda de ductilidade na condição 1C.

Foi demonstrado que parâmetros de difusibilidade e solubilidade de hidrogênio são fortemente dependentes do tipo e quantidade de aprisionadores de hidrogênio, da microestrutura e das condições dos tratamentos térmicos aplicados. Estes parâmetros induzem maior desvio entre as curvas experimentais e de ajuste nos resultados de permeação eletroquímica geradas. Nas curvas das segundas permeações foram observadas um bom ajuste, devido ao preenchimento dos sítios aprisionadores de hidrogênio durante a primeira permeação.

As inclusões não metálicas influenciaram o processo de fragilização do material como observado nas fractografias dos corpos de prova hidrogenados, mostrando nos resultados de tração grandes áreas de quase-clivagem para todas as condições de tratamento térmico avaliadas no presente estudo.

A fragilização prematura para todas as condições de tratamento térmico avaliadas na condição hidrogenadas sob tensão elástica constante, mostraram que os corpos de prova ficaram supersaturados de hidrogênio para todas as condições estudadas

Amostras na condição 1C-E600 apresentaram a maior resistência à fragilização por hidrogênio relacionada com a menor perda de ductilidade, menor tempo de encharque, maior valor do coeficiente de difusão experimental, além do menor valor na solubilidade efetiva, o que permitiu deduzir que esta condição de tratamento térmico tem vários mecanismos simultâneos relacionados com a precipitação gerada após o tratamento térmico de envelhecimento e os ciclos ISR + PWHT, que afetariam suas propriedades mecânicas.

A aplicação de três ciclos de tratamentos térmicos (condição 3C) e a combinação entre ciclos e envelhecimento à 1000 horas (condições 1C-E1000 e 1C-E1000-PWHT) levam o material à condição de superenvelhecimento, devido ao crescimento dos carbeto e a redução na resistência mecânica. O fato de se observar valores de tensões máximas menores as dos limites permitidos pelas normas ASTM e o código ASME sugere análise mais detalhada da possibilidade de continuar em funcionamento os reatores de hidroprocessamento de petróleo nesta condição 3C.

6. Sugestões para trabalhos futuros

Identificar através de MET os tipos de precipitados para as amostras nas condições 1C-E1000, 1C-E1000-PWHT, com o objetivo de identificar os tipos de precipitados seus tamanhos, morfologias e transformações.

A dificuldade para observar a presença dos carbeto $M_{23}C_6$ e M_6C dentro das microestruturas do aço de estudo, sugere a necessidade de realizar estudos mais detalhados e precisos como difração de raios-X com luz síncrotron para garantir a observação destes carbeto no aço objeto de estudo.

Fazer um estudo mais aprofundado da interação da microestrutura e propriedades mecânicas com o hidrogênio quando carregado sob a tensão elástica, variando condições de hidrogenação como tempo e corrente aplicada.

Realizar estudos similares usando como material de trabalho nas juntas soldadas de aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Referências Bibliográficas

- [1] KAMAL, D., BADHEK, V., 2015, "Effect of activating fluxes on weld bead morphology of P91 steel bead-on-plate welds by flux assisted tungsten inert gas welding process," *Journal of Manufacturing Processes*, n. 17, pp. 48-57.
- [2] PILLOT, S., CHAUVY, C., CORRE, S., COUDREUSE, L., HÉRITIER, D., TOUSSAINT, A., 2013 "Effect of temper and hydrogen embrittlement on mechanical properties of 2,25Cr-1Mo steel grades e Application to Minimum Pressurizing Temperature (MPT) issues. Part I: General considerations & material's properties," *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, n. 110, pp. 17-23.
- [3] NATESAN, K., MAJUMDAR, S., SHANKAR, S., SHAH, V. N., 2006, *Preliminary Materials Selection Issues for the Next Generation Nuclear Plant Reactor Pressure Vessel*, U.S, Department of Energy Office of Nuclear Energy, Science, and Technology.
- [4] CUNHA FURTADO, H., LE MAY, I., 2002, "High Temperature Degradation in Power Plants and Refineries," *materials research*, vol. 7, pp. 103-110.
- [5] CLERGE, M., BOUCHER, C., PILLOT, S., BALLADON, P., BOURGES P., BERTONI, A., 2005 "Optimisation of intermediate heat treatments and stress relief of CrMoV steels," *Welding International*, vol. 11, pp. 888-893.
- [6] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE 941, 2016, *Steels for hydrogen service at elevated temperatures and pressures in petroleum refineries and petrochemical plants*. 8 ed. Washington, API publications.
- [7] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE 934A, 2008, Recommended practice, Materials and Fabrication of 2 1/4Cr-1Mo, 2 1/4Cr-1Mo-1/4V, 3Cr-1Mo, and 3Cr-1Mo-1/4V Steel Heavy Wall Pressure, Vessels for High-temperature, Washington: API publications.
- [8] ANTALFFY, L., FUSARI, F., BERTONI, D., MILLER, G., KIRKPATRICK, K., 2005, "The use of vanadium modified materials for reactors fabrication". in: *ASME Pressure vessels and piping division conference*, pp 1-13, Colorado, Julho.

- [9] ANTALFFY, L., CHAKU, P., CANONICO D., PFEIFER, J.,ALCORN,D., 2002, "The potential for using high chromium ferritic alloys for hydroprocessing reactors", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, v. 79, pp. 561–569.
- [10] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE 934 B, 2011, *Fabrication Considerations for Vanadium-Modified Cr-Mo Steel Heavy Wall Pressure Vessels*, 1 ed.Washington, A.P.I publications.
- [11] BROCKENBROUGH, R., MERRITT, F., 1999, *Structural steel designer's handbook*, 3ra ed. USA, McGRAW-HILL.
- [12] ONIZAWA T., WAKAI, T., ANDO M., AOTO, K., 2008, "Effect of V and Nb on precipitation behavior and mechanical properties of high Cr steel", *Nuclear Engineering and Design*, v. 238, pp. 408-416.
- [13] BELLELI ENERGY,Reference list, Belleli energy critical process equipment, 2016. [Online]. Disponível em: <http://www.belleli.it/wp-content/uploads/2016/09/BELLELI-Reference-List.pdf>. Acesso em novembro 2017.
- [14] JIANG, Z., WANGA P., LI, D., 2017, "The evolutions of microstructure and mechanical properties of 2.25Cr-1Mo-0.25V steel with different initial microstructures during tempering", *Materials science and engineering A*, v. 699, pp. 165-175.
- [15] GARY, J., HANDWERK G., KAISER, M."Refinery process and operations," In: Petroleum refining, technology and economics, New York,USA, Taylor & Francis group, 2007.
- [16] VOESTALPINE BÖHLER WELDING,Welding Solutions for Oil & Gas Downstream,2017. [Online]. Disponível em:< <http://www.voestalpine.com/welding/fr/Industries/Oil-Gas/Oil-Gas-Downstream#!industry-tables#!industry-table-section-id6831=paging:number=10> | [paging-6831-1:currentPage=0](#) >. Acesso em 6 Novembro 2017.
- [17] MOHAMED A., TAHER A., AMAL, E., "Hydroconversion". In: Elsevier (ed), *Fundamentals of petroleum Refining* , 1 ed, capítulo 7, Amsteden, UK. 2010.

- [18] THE INTERNATIONAL COUNCIL ON CLEAN TRANSPORTATION, *An introduction to petroleum refining and the production of ultra low sulfur gasoline and diesel fuel*, Bethesda, Maryland, MathPro Inc. Virtual book, 2011. Disponível em: <https://www.theicct.org/sites/default/files/publications/ICCT05_Refining_Tutorial_FINAL_R1.pdf > Acesso em: 2017.
- [19] LUKECA, I., SERTIC-BIONDAB, K., LUKECA, D., 2008, "Prediction of sulphur content in the industrial hydrotreatment process", *Fuel processing technology*, v. 89, pp. 292-300.
- [20] FROMENT, G., 2004, "Modeling in the development of hydrotreatment processes", *Catalysis Today*, v. 98, pp. 43-54.
- [21] ASTM STANDARDS A387 – 17a, 2017, *Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Chromium-Molybdenum*. United State, ASTM international.
- [22] ASTM STANDARDS A182/A182M-18, 2018, *Standard Specification for forged or rolled alloy and stainless steel pipe flanges, forged fittings, and valves and parts for high-temperature service*, United State: ASTM International.
- [23] ASTM STANDARDS A542/A542M-13, 2013, *Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Quenched-and-Tempered, Chromium-Molybdenum, and Chromium Molybdenum-Vanadium*, USA: ASTM International.
- [24] JANOVEC, J., KROUPA A., SVOBODA, M., VÝROSTKOVÁ, A., GRABKE, H.J., 2005 "Evolution of secondary phases in Cr-V and CrVMo low alloys steels," *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 44, n. 2, pp. 219-232
- [25] ZHANG, Y., ZHAO, S., LIANG, J., ZHANG, H., LI, J., 2009, "Rietveld Quantitative Analysis of Carbides Precipitation in Normalized-tempered 2.25Cr-1Mo-0.25V Steel," *Journal of Wuhan University of Technology-Material*, v. 24, n. 6, pp. 922-926.
- [26] GUPTA, C. 2005, "A study of bainite transformation in a new CrMoV steel under continuous cooling conditions," *Scripta Materialia*, v. 53, pp. 559–564.
- [27] ROUAULT, P., GIORGI, C., SCHLATTER, B., TAYLOR, D., 2007, "Characterisation of 2¼CrMoV weld metal at different stages during the

manufacturing process of pressure vessels,” In: The technical journal of Oerlikon welding and cutting expertise, *Competence*, pp. 5-12.

- [28] GHIYA P., BHATT D. RAO, R., 2009, “Stress Relief Cracking in Advanced Steel Material- Overview,” In: *Proceedings of the World Congress on Engineering*, London, July.
- [29] HAN, Y., CHEN, X. , FAN Z., BU, H., 2015, “Influence of second Thermal cycle on reheat cracking susceptibility of welding CGHAZ in vanadium-Modified 2,25Cr1Mo steel”, *Procedia Engineering*, 14th international conference on pressure vessel technology, v. 130, pp. 487-496.
- [30] DHOOGHE, A., VINCKIER, A., 1987, “Reheat Cracking-a Review of Recent Studies,” *International Journal pressure vessel and piping* , n° 27, pp. 239-269.
- [31] SHINYA, T., TOMITA, Y., 1998, “Effect of calcium treatments and strain rate on reheat cracking of vanadium-modified 2,25Cr-1Mo steel,” *Materials characterization* , n° 40, pp. 221-225.
- [32] JANOVEC A., SVOBODA, B., VÝROSTKOV A., KROUPA, A., 2005, “Time–temperature–precipitation diagrams of carbide evolution in low alloy steels”, *Materials Science and Engineering*, pp. 288–293
- [33] KING, B., 2005. Welding and Post Weld Heat Treatment of 2.25%Cr-1%Mo Steel, Msc dissertation. University of Wollongong, Australia.
- [34] DEPINOY, S., 2015. Microstructural evolution of a 2.25Cr - 1 Mo steel during austenitization and temper : austenite grain growth, carbide precipitation sequence and mechanical properties,” PhD dissertation, Doctorat ParisTech- l'École nationale supérieure des mines de Paris, França.
- [35] DONG, J., ZHOU, X., LIU, Y., LI, C., LIU C., GUO, Q., 2017, “Carbide precipitation in Nb-V-Ti microalloyed ultra-high strength steel during tempering,” *Materials Science & Engineering A*, v. 683, pp. 215-226.
- [36] WIECZERZAK, K., BALA, P., DZIURKA, R., TOKASRSKI, T., CIOS, G., KOZIEL T., GONDEK, L. , 2017, “The effect of temperature on the evolution of eutectic carbides and M7C3-M23C6 carbides reaction in the rapidly solidified Fe-Cr-C alloy,” *Journal of Alloys and Compounds*, v. 698, pp. 673-684.

- [37] PILLING J., RIDLEY, N., 1982 "Tempering of 2.25 Pct Cr-1 Pct Mo Low Carbon Steels," *Metallurgical transaction A*, v. 13A, pp. 557-563.
- [38] LIMA, C., PINTO, A., FURTADO, H., ALMEIDA, L., SOUZA, M., MAY, L., 2009, "Quantitative observations of precipitation in 2.25Cr-1Mo steel exposed to different creep conditions in a power station," *Engineering Failure Analysis*, v. 16, pp. 1493-1500.
- [39] PIGROVA, G., 1996, "Carbide Diagrams and Precipitation of Alloying Elements during Aging of Low-Alloy Steels," *metallurgical and materials transaction A*, v. 27A, n. 498, pp 498-502.
- [40] RODRIGUES, C., 2007. *Evolução microstructural do aço ferrítico 2,25Cr-1Mo em longos tempos de exposição a altas temperaturas*, Msc tese, Instituto militar de engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [41] JAYAN, V., MANDAL, P., HIRANI, M., SANUAL,S., 1999, "X-ray investigation of carbide precipitation in 2.25Cr-1Mo steel for predicting remaining life of boiler components after extended service in fossil fuel fired power stations", *Materials Science and Technology*, v. 15, pp. 1307-1315.
- [42] PARTHÉ, E., 1963. "The Structure of Dimolybdenum Carbide by Neutron Diffraction Technique", *Acta crystallographica*, v. 16, pp. 202-205.
- [43] JANOVEC, SVOBODA, KROUPA, VÝROSTKOVÁ., 2006, "Thermal-induced evolution of secondary phases in Cr-Mo-V alloys steels", *Materialia Science*, v. 41, pp. 3425-3433.
- [44] SENIOR, B. A., 1988 "A Critical Review of Precipitation Behaviour in 1 Cr-Mo-V Rotor Steels", *Materials Science and Engineering*, v. A 103, pp. 263-271.
- [45] JANOVEC, J., VYROSTKOVÀ, A., SEVC, P.,ROBINSON,J., 2003 "Precipitation related anomalies in kinetics of phosphorus grain boundary segregation in low alloy steels," *Acta Materialia*, n. 51, p. 4025-4032.
- [46] MIAO, K., HE, Y., ZHU, N., WANG, J., LU, X., LI, L. 2015, "Coarsening of carbides during different heat treatment conditions", *Journal of Alloys and Compounds*, nº 622, pp. 513-523.

- [47] DEPOVER, T., VERBEKEN, K., 2016, "Evaluation of the effect of V₄C₃ precipitates on the hydrogen induced mechanical degradation in Fe-C-V alloys," *Materials Science & Engineering A*, v. 675, pp. 299-313.
- [48] BAKER, R., NUTTING, J., 1959, "The tempering of 2 ¼ Cr-1Mo steel after quenching and normalizing", *Journal of Iron and Steel Institute*, vol. 192, pp. 252-268.
- [49] SIQUARA, P., 2006, *Influência da microestrutura nas propriedades físicas e mecânicas de aços 2,25Cr-1Mo usados em ambientes ricos em hidrogênio*, Msc tese. Universidade Federal do Rio de Janeiro COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [50] YU, J., 1989, "Carbide stability diagrams in 2.25Cr-1Mo steels," *Metallurgical transaction A*, v. 20A, pp. 1561-1564.
- [51] REYES, D., PEREZ, M., PECORARO, S., VICENT, A., EPICIER, T., DIERICKX, P., 2005, "Vanadium carbide dissolution during austenitisation of a model microalloyed FeCV steel," *Materials Science Forum*, v. 500-501, pp. 695-702.
- [52] MASUYAMA, F., 2001, "History of power plants and progress in Heat resistant steels," *ISIJ International*, v. 41, pp. 612-625.
- [53] GOLANSKI, G., WIECZOREK, P., 2009 "Precipitation of carbides in Cr – Mo – V cast steel after service and regenerative heat treatment," *Archives of foundry engineering*, v. 9, pp. 97-102.
- [54] BALTUŠNIKAS, A., LEVINSKAS, R., LUKOŠIŪTĖ, I., 2007. "Kinetics of Carbide Formation During Ageing of Pearlitic 12X1MΦ Steel," *Materials science.*, v. 13, pp. 286-292.
- [55] ANDREWS, K., HUGHES W., DYSON, H., 1972, "Constitution diagrams for Cr-Mo-V steels", *Journal Iron steel Institute*, v. 210, pp. 337-350.
- [56] VÝROSTKOVA, A., KROUPA, J., JANOVEC, J., SVOBODA, M., 1998, "Carbide reactions and phase equilibria in low alloy Cr-Mo-V steels tempered at 773±93 K part I: Experimental measurement", *Acta materialia*, v. 46, n. 1, pp. 31-38.
- [57] SEUNG-PYO H., SEONG-IL, K., TAE-YOUNG, A., SOON-TAIK, H., YOUNG-

- WOON, K. 2016, "Effects of extended heat treatment on carbide evolution in Cr-Mo steels," *Materials Characterization*, v. 115, pp. 8-13.
- [58] YONGTAO, Z., LEDE, M., XIAOJUN, W., HANQIAN Z., JINFU,L, 2009, "Evolution Behavior of Carbides in 2.25Cr-1Mo-0.25V Steel," *Materials Transactions*, v. 50, pp. 2507-2511.
- [59] FUNKAI, Y., 2005, *The Metal-Hydrogen system. Basic Bulk properties*, 2 ed. Alémanha, Springer.
- [60] SUNDARARAJAN, G., SHEWMON, P., 1981, "The Kinetics of hydrogen attack of steels," *Metalurgical Transactions A*, v. 12A, p. 1761-1970.
- [61] SABA, B. M., 2003, *Evaluation of mechanical fitness for services of high temperature hydrogen attack steels*. Msc dissertation, Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College in Department of Mechanical Engineering, Louisiana
- [62] DAYAL, R., PARVATHAVARTHINI, N., 2003, "Hydrogen embrittlement in power plant steels," *Sadhana*, v. 28, pp. 431-451
- [63] THOMPSON, A., BERNSTEIN, I., 1980, "The role of metallurgical variable in hydrogen assisted environmental fracture," *Advances in corrosion science and technology*, v. 7, pp. 53-173.
- [64] LEMUS, L.F., 2012, *Influência da microestrutura na interação do Hidrogenio com um aço 2,25Cr-1Mo envelhecido*. D.Sc tese, Universidade Federal do Rio de Janeiro COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [65] LYNCH, S., 2011, "Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms". In: Woodhead Publishing Limited (ed), *Stress corrosion cracking. Theory and practice*, chapter 2. Australia.
- [66] SONG, E. J., 2015, *Hydrogen Desorption in Steels*. PhD, dissertation, Pohang University of Science and Technology
- [67] CASKEY G., PILLINGER, W. 1975, "Effect of trapping on hydrogen permeation", *Metallurgical transaction A*, v. 6A, pp. 467-476.
- [68] SILVERSTEIN, R., ELIEZER, D., TAL-GUTELMACHER, E., 2018, " Hydrogen

trapping in alloys studied by thermal desorption spectrometry," *Journal of Alloys and Compounds*, v. 747, pp. 511-522.

- [69] TURNBULL, A., HUTCHINGS, R., FERRISS, D., 1997, "Modelling of thermal desorption of hydrogen from metals," *Materials Science and Engineering*, v. A238, pp. 317-328.
- [70] KISSINGER, H., 1957, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," National Bureau of Standards, pp. 1702-1706.
- [71] PRESSOUYRE, G., 1979, "Trap theory of hydrogen embrittlement", *Acta metallurgica*, v. 28, pp. 895-911.
- [72] PRESSOUYRE, G., 1979, "A classification of hydrogen traps in steel," *Metallurgical transaction A*, v. 10A, pp. 1571-1573.
- [73] OSAOKA, T., 1981, "Hydrogen trapping behaviour in plain carbon and Cr-Mo alloys steel" In: Proceedings of the Miami International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, pp. 197-204, Miami beach, USA.
- [74] PARVATHAVARTHINI, N., SAROJA, S., DAYAL, R., KHATAK, H., 2001, "Studies of hydrogen permeability of 2.25Cr-1Mo ferritic steel: correlation with microstructure", *Journal of Nuclear Materials*, v. 288, pp. 187-196.
- [75] CHOO, L., 1982, "Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron," *Metallurgical transaction A*, v. 13A, pp. 135-140.
- [76] CHOO, W., LEE, J., 1983, "Effect of Cold Working on the hydrogen trapping phenomena in pure iron," *Metallurgical transaction A*, v. 14A, pp. 1299-1305.
- [77] GIBALA, R., 1967, The cold-work damping peak in alpha-iron. *Acta metallurgical Transactions of The Metallurgical Society, The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, v. 239, pp. 1574.
- [78] HONG, G., LEE, J., 1984, "The interaction of hydrogen with dislocation in iron", *Acta metallurgica*, v. 32, pp. 1581-1584.
- [79] KIM, J.S., YH, LEE, D. L., PARK, K., LEE, C., 2009, "Microstructural influences on hydrogen delayed fracture of high strength steels", *Materials Science and*

Engineering A, v. 505, pp. 105-110.

- [80] SCHAFFNER, T., HARTMAIE, A., KOKOTIN, V., POHL, M., 2018, "Analysis of hydrogen diffusion and trapping in ultra-high strength steel grades", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 746, pp. 557-566.
- [81] WALLAERT, E., DEPOVER, T., PIETERS, B., ARAFIN, M., VERBEKEN, 2012, "TDS evaluation of hydrogen trapping capacity of NbC precipitates", In: *International Hydrogen Conference Proceedings of the International Hydrogen Conference*, pp.575-584. Wyoming USA.
- [82] ASAH, H., HIRAKAMI, D., YAMASAKI, S., 2003, "Hydrogen trapping behavior in vanadium-added steel," *ISIJ International*, v. 43, pp. 527-533.
- [83] CHENG, X., CHENG, X., JIANG, C., ZHANG, X., WEN, Q., 2018 "Hydrogen diffusion and trapping in V-microalloyed mooring chain steels," *Materials Letters*, v. 213, pp. 118-121.
- [84] LEE, J., LEE, T., KWON, Y., MUN, D., YOO, J., LEE, C.S., 2016, "Effects of vanadium carbides on hydrogen embrittlement of tempered martensitic steel" *Metalurgical Materials*, v.22, pp. 364-372.
- [85] HINOTANI, S., OHMORI, Y., TERASAKI, F., 1985, "Effects of Fe₃C and Mo₂C precipitation on hydrogen diffusivity and Hydrogen embrittlement in iron alloys," *Materials Science and Engineering*, v. 76, pp. 57-69.
- [86] DEPOVER, T., VERBEKEN, K., 2016, "Evaluation of role of Mo₂C in hydrogen induced ductility loss in QT Fe-C-Mo alloys". *International journal of hydrogen energy*, v. 41, pp. 14310-14329.
- [87] DEPOVER, T., VERBEKEN, K., 2016, "Hydrogen trapping and hydrogen induced mechanical degradation in lab cast Fe-C-Cr alloys," *Materials Science & Engineering A*, v. 669, pp. 134-149.
- [88] LEE, J.-L., LEE, Y.-J., 1983 "Hydrogen trapping in AISI 4340 steel," *Metal science*, v. 17, pp. 426-432.
- [89] LEE, J.-Y., LEE, S. 1986 "Hydrogen trapping phenomena in metals with B.C.C and F.C.C crystal structures by the desorption thermal analysis technique",

Surface and Coatings Technology, v. 28, pp. 301-314.

- [90] LEE, J.-L., LEE, J.-Y., 1986, "The interaction of hydrogen with the interface of Al_2O_3 particles in Iron", *Metallurgical Transaction A*, v. 17A, pp. 2183-2186.
- [91] CHENG, X., LI, X., CHENG, X., 2017, "Carbides and possible hydrogen irreversible trapping sites in ultrahigh strength round steel," *Micron*, v. 103, pp. 22-28.
- [92] VERBEKEN K., "Analysis hydrogen in metals: Bulk thermal desorption spectroscopy (TDS) methods". In: *Gaseous Hydrogen Embrittlement of materials in energy technologies*. Mechanisms, modelling and future developments, Woodhead Publishing, pp. 27-55, 2012.
- [93] JU, E., WOO D., BHADSHIA, 2013, "Theory for hydrogen desorption in ferritic steel", *Computational Materials Science*, v. 79, pp. 36-44.
- [94] OLDEN, V., THAULOW, C., JOHNSEN, R., 2008, "Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels," *Materials and Design*, v. 29, p. 1934–1948.
- [95] CALLISTER, W., 2001, *Fundamentals of materials science and engineering*, USA, John Wiley & Sons, Inc.
- [96] BRASS, A., CHÊNE, J., 2006, "Influence of tensile straining on the permeation of hydrogen in low alloy Cr–Mo steels", *Corrosion science*, v. 48, pp. 481-497.
- [97] FRAPPART., FEAUGAS., CREUS., THEBAUL., DELATTRE, MARCHEBOIS, H., 2012, "Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe–C–Cr martensitic steel under various mechanical stress states," *Materials Science and Engineering A*, v. 534, pp. 384-393.
- [98] BOCKRIS, J., BECK, W., GENSHAW, M. A., SUBRAMANYAN, P. K., WILLIAMS, F. S., 1971, "The effect of stress on chemical potential of hydrogen in iron and steel", *Acta metallurgica*, v. 19, pp. 1209-1218.
- [99] KIM, S., KIM, K., 2012, "Electrochemical hydrogen permeation measurement through high strength steel under uniaxial tensile stress in plastic range", *Scripta Materialia*, v.66, pp. 1069-1072

- [100] KURKELA, M., FRANKEL, G., LATANISION, R., 1982, "Influence of plastic deformation on hydrogen transport in 2 1/4Cr-1Mo steel," *Scripta metallurgica*, v. 16, pp. 455-459.
- [101] FALLAHMOHAMMADI, E., BOLZONI, F., LAZZARI, L., 2013, "Measurement of lattice and apparent diffusion coefficient of hydrogen in X65 and F22 pipeline steels", *International journal of hydrogen diffusion*, v. 38, pp. 2531-2543.
- [102] XINFENG, L., YANFEI, W., PENG, Z., BO, L., XIAOLONG, S., JING, C., 2014, "Effect of pre-strain on hydrogen embrittlement of high strength steels," *Materials science and Engineering A*, v. 616, pp. 116-122.
- [103] GARCIA, T., RODRIGUEZ, C., BELZUNCE, F., PEÑUELAS, I., ARROYO, B., 2015, "Development of a methodology to study the hydrogen embrittlement of steels by means of the small punch test", *Materials Science & Engineering A*, n. 626, p. 342–351.
- [104] BEACHEM, C. 1972, "A new model for hydrogen-assisted cracking hydrogen "embrittlement", " *Metallurgical transactions*, v. 3, p. 437.
- [105] MARTIN, M., ROBERTSON, I., SOFRONIS, P., 2011, "Interpreting hydrogen-induced fracture surfaces in terms of deformation processes: A new approach.," *Acta Materialia*, n. 59, p. 3680–3687.
- [106] DJUKIC, M., ZERAVCIC, V., BAKIC, G.M., SEDMACK, A., RAJICIC, B., 2015, "Hydrogen damage of steels: A case study and hydrogen embrittlement model," *Engineering Failure Analysis*.v.58, pp. 485-498.
- [107] DEPOVER, T., VERBEKEN, K., 2018, "The detrimental effect of hydrogen at dislocations on the hydrogen embrittlement susceptibility of Fe-C-X alloys, An experimental proof of the HELP mechanism", *international journal of hydrogen energy*, v. 43, pp. 3050-3061.
- [108] NEERAJ, T., SRINIVASAN, I., LI, J., 2012, "Hydrogen embrittlement of ferritic steels: Observations on deformation microstructure, nanoscale dimples and failure by nanovoiding", *Acta Materialia*, n. 60, p. 5160–5171.
- [109] SONG, J., CUR, W., 2011, "A nanoscale mechanism of hydrogen embrittlement in metals", *Acta Materialia*, n. 59, p. 1557–1569.

- [110] NACE International, 2015, “ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-1:2015,” In: *Petroleum, petrochemical, and natural gas industries — Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production*, Geneva, Nace international, pp. 1-164.
- [111] GUO, Z., SHA, W., 2002, “Quantification of Precipitation Hardening and Evolution of Precipitates”, *Materials transaction*, v. 43, pp. 1273-1282.
- [112] REED-HILL, R. “Endurecimento por precipitação,” In: Franklin Evrard, (ed), *Principios de metalurgia Física*, 2 ed, capítulo 9, Rio de Janeiro, Guanabara Dois S.A 1982.
- [113] SHA, W., GUO, S., “Precipitation hardening theories”, *Maraging steels: modeling of microstructure, properties and applications*, 1 ed, capítulo 6, Woodhead publishing limited, 2009.
- [114] YANG, H., KIM, S., 2001, “A study on the mechanical strength change of 2.25Cr–1Mo steel by thermal aging”, *Materials Science and Engineering*, v. A319–321, pp. 316–320.
- [115] GONZALES, G., MOLINA, R., FERNANDEZ, V., GUALDIERI L., MORO, G., 2015, “Creep Behavior of Ferritic Steels after Heat-treated,” *Procedia Materials Science*, v. 8, pp. 1014 – 1022.
- [116] HUI, W., ZHANG Y., ZHAO, X., ZHOU, C., WANG, K., SUN, H.D., 2016, “Very high cycle fatigue properties of Cr-Mo low alloy steel containing V-rich MC type carbides”, *Materials Science & Engineering A*, v. 651, pp. 311-320.
- [117] HILKES J., GROSS, V., 2013 “Welding CrMo steels for power generation and petrochemical applications - past, present and future,” *Biuletyn Instytutu Spawalnictwa*, n. 2, pp. 2-22.
- [118] TAKAHASHI J., KAWAKAMIA, K., TARUI, T., 2012, “Direct observation of hydrogen-trapping sites in vanadium carbide precipitation steel by atom probe tomography”, *Scripta Materialia*, v. 67, pp. 213–216.
- [119] DETEMPLE I., DEMMERATH, A., 1998, “The effects of heat treatment”, *International journal of hydrocarbon engineering*, pp. 1-8.

- [120] MARUYAMA, K., ABE, F., SATO, H., SHIMOJO, J., SEKIDO, N., YOSHIMI, K., 2018, "On the physical basis of a Larson-Miller constant of 20", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, v. 159, pp. 93–100.
- [121] JAFFE L., SWARTZ,B., 1944, *Time-temperature relations in tempering steel*, Watertown, Watertown arsenal laboratory.
- [122] WIGNARAJAH, S., MASUMOTO, I., HARA, T., 1990, "Evaluation and Simulation of the microstructural changes and embrittlement in 2 1/4Cr-1Mo steel due long term service," *ISIJ International*, v. 30, pp. 58-63.
- [123] SAMUEL, K., RAY,S., 2006, "Larson–Miller correlation for the effect of thermal ageing on the yield strength of a cold worked 15Cr–15Ni–Ti modified austenitic stainless steel", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, v. 83, pp. 405-408.
- [124] BOES ,N., ZUCHNER, H., 1976, "Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals," *Journal of the Less Common Metals*, v. 49, pp. 223-240.
- [125] MITCHELLI, D., BALLI, C., 2001, "A quantitative X-ray diffraction and analytical electron microscopy study of service-exposed 2.25Cr–1Mo steels," *Materials Characterization*, vol. 47, pp. 17-26.
- [126] STANISLAW,Z. "Precipitation and grain refinement in vanadium - containing steels," Swedish Institute for Metals Research, Stockholm, Sweden
- [127] KURZYDŁOWSKI K., ZIELINSKI, W., 1984. "Mo₂C-M₆C carbide transformation in low alloy Cr-Mo ferritic steels," *Metal Science*, v. 18, pp. 1-4.
- [128] MARINKOVIC, B., AVILLEZ, R., BARROS S., ASSUNÇÃO, F. 2002. "Thermodynamic evaluation of carbide precipitates in 2,25Cr-1Mo steel for determination of service degradation.", *Materials research* , v. 5, n.4, pp. 491-495.
- [129] YANG, J.R.,HUANG, C.Y., YANG. C.N., HORNG. J.L., 1993. "Microstructural examination of 2,25Cr-1Mo steel steam pipes after extended service.",*Materials characterization*, n. 30, pp.75-88.

- [130] TAKAI, K., WATANUKI, R., 2003, "Hydrogen in Trapping States Innocuous to Environmental Degradation of High-strength Steels," *ISIJ International*, v. 43, pp. 520-526.
- [131] CARDENAS, A.L., SILVA, R.O., ECKSTEIN,C.B, DOS SANTOS,D.S., 2018, "Hydrogen effect on 2.25Cr-1Mo-0.25V bainitic steel under aging heat treatment" *International journal of hydrogen energy*.
- [132] WALLERT, E., DEPOVER, T., ARAFIN, M., VERBEKEN, K., 2014, "Thermal Desorption Spectroscopy Evaluation of the Hydrogen Trapping Capacity of NbC and NbN Precipitates", *Metallurgical and materials transaction A*, v. 45A, pp. 2412-2420
- [133] TURK, A., SAN MARTIN, D., RIVEIRA, P., GALINDO,E. 2018, "Correlation between vanadium carbide size and hydrogen trapping in ferritic steel," *Scripta Materialia*, n.152, pp. 112-116.
- [134] VALENTINI, R., SOLINA,A., 1994, "Influence of microstructure on hydrogen embrittlement behaviour of 2.25Cr-1Mo steel," *Materials science and technology*, v. 10, pp. 908-914.
- [135] MANOLATOS, P., JEROME, M., GALLAND,J., 1995, "Necessity of a palladium coating to ensure hydrogen oxidation during electrochemical permeation measurements on iron", *Eletrochemica Acta* , v. 40, pp. 867-871.
- [136] OHAERI, E., EDUOK, U., SZPUNAR, J., 2018, "Hydrogen related degradation in pipeline steel: A review" *International journal of hydrogen energy*,v.43, pp 14584-14617
- [137] COSTA L.R.O., LEMUS L.F., DOS SANTOS, D.S., 2015, "Hydrogen embrittlement susceptibility of welded 2¼Cr-1Mo steel under elastic stress". *international journal of hydrogen energy*, v. 40, pp 17128 -17135.
- [138] LI,X,ZHANG,J., WANG,J., LI,B., ZHANG, P., SONG,X.,2015, "Effect of cathodic hydrogen-charging current density on mechanical properties of prestrained high strength steels," *Materials Science & Engineering A*, v. 641, pp. 45-53.
- [139] TAU, L., CHAN, S., SHIN,C.,1996."Hydrogen enhanced fatigue crack

propagation of bainitic and tempered martensitic steels.," *Corrosion science*, v. 38, n.11, pp. 2049-2060.

[140] BHADESHIA, H., 2016, "Prevention of hydrogen embrittlement in steels", *ISIJ international*, v. 56, pp. 24-36.

[141] PADHY, G., KOMIZO, Y-I., 2013, "Diffusible hydrogen in steel weldments," *Transactions of Joining and Welding Research Institute ,JWRI*, v. 42, pp. 44-71.