



INTERAÇÃO HIDROGÊNIO-MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES
MECÂNICAS DO AÇO 2,25Cr-1Mo-0,25V COM E SEM ENVELHECIMENTO

Izabelle Lannes Salgueiro Ferreira

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro
Dezembro de 2013

INTERAÇÃO HIDROGÊNIO-MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES
MECÂNICAS DO AÇO 2,25Cr-1Mo-0,25V COM E SEM ENVELHECIMENTO

Izabelle Lannes Salgueiro Ferreira

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE 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. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.

Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2013

Ferreira, Isabelle Lannes Salgueiro

Interação hidrogênio-microestrutura e propriedades mecânicas do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V com e sem envelhecimento / Isabelle Lannes Salgueiro Ferreira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

IX, 64 p.: Il. 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 61-64.

1. Aços Cr-Mo-V. 2. Fragilização pelo hidrogênio. 3. Propriedades mecânicas. I. Santos, Dilson Silva dos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

A Deus, por não me deixar desistir.

Aos meus pais, Hélio e Dilza,
por estarem sempre ao meu lado.

Ao meu marido Bruno,
pelo amor e compreensão.

Este trabalho, eu dedico a vocês.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dilson de Souza Santos, por todo apoio, pelos ensinamentos oferecidos e pela paciência e confiança.

À amiga Patrícia Apicelo, pela amizade e pelo incentivo.

Aos colegas do Laboratório de Propriedades Mecânicas, pela ajuda durante a parte experimental deste trabalho e pela troca de experiência; Leandro, Wellington, Matheus, Sônia Cristina, Monique Osório e Manuel.

À PETROBRÁS, pelo fornecimento das amostras do aço utilizado neste trabalho.

À equipe da VOTORANTIM, em especial ao Abel Guerra e Luís Cláudio Nunes pelo incentivo e apoio.

Muito obrigada!

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

INTERAÇÃO HIDROGÊNIO-MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO 2,25Cr-1Mo-0,25V COM E SEM ENVELHECIMENTO

Izabelle Lannes Salgueiro Ferreira

Dezembro/2013

Orientador: Dilson Souza dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Nas indústrias petroquímicas, o hidrogênio é muito utilizado nos processos de hidrocraqueamento e hidrotreatamento, responsáveis pelo refino do petróleo, que consiste na quebra das moléculas de hidrocarbonetos em compostos mais leves e com maior valor agregado. Estes processos são realizados em vasos de pressão e requerem altas pressões, elevadas temperaturas e catalisadores específicos. O aço 2,25Cr-1Mo foi o material padrão utilizado na fabricação de vasos de pressão até meados dos anos 90. Com o passar do tempo, a crescente demanda por alta temperatura e pressão resultou em uma nova geração de aço 2,25Cr-1Mo modificado pelo V, conhecido por 2,25Cr-1Mo-0,25V. Considera-se um grande desafio para essas indústrias, pois atualmente, existem poucos estudos envolvendo a interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V. O presente trabalho teve como objetivo analisar os efeitos da tensão elástica nas propriedades mecânicas dos aços 2,25Cr-1Mo-0,25V hidrogenados e investigar a difusividade e a solubilidade do hidrogênio nesses aços. Foram realizados testes de permeação de hidrogênio e testes de tração nos corpos de provas hidrogenados sob tensão elástica no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V para as seguintes condições: como recebido, envelhecido por 500h, 1000h, 2000h a 600°C. Após a realização dos testes de permeação foi possível observar aumento da difusividade do hidrogênio devido à evolução microestrutural para a condição de superenvelhecimento e após os testes de tração sob tensão foi possível observar que o hidrogênio é extremamente deletério ao material, causando fratura frágil.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

INTERACTION HYDROGEN-MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL
PROPERTIES OF 2,25Cr-1Mo-0,25V STEEL WITH AND WITHOUT AGING

Izabelle Lannes Salgueiro Ferreira

December/2013

Advisor: Dilson Souza dos Santos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In the petrochemical industry, hydrogen is used in the hydrotreating and hydrocracking processes, accountable for the refining do petroleum, which consists in breaking the hydrocarbon molecules into lighter and greater added value. These processes are carried out in pressure vessels and require high pressures, high temperatures and specific catalyts. The 2,25Cr-1Mo steel was the standard material used in the manufacture of pressure vessels until 90s, however, increasing demand for high temperature and pressure resulted in a new generation of 2,25Cr-1Mo modified by V, known as 2,25Cr-1Mo-0,25V. This is considered a major challenge for these industries, because nowadays, there are few studies involving the interaction of hydrogen with 2,25Cr-1Mo-0,25V steels. This study aimed to analyze the effects of elastic stress on the mechanical properties of 2,25Cr-1Mo-0,25V hydrogenated steels and investigate the diffusivity and solubility of hydrogen in these steels. Hydrogen permeation tests and tensile tests were performed in the 2,25Cr-1Mo-0,25V steel for the following conditions: as received, aged for 500h, 1000h, 2000h at 600 °C. After performing the permeation tests we observed increased diffusivity of hydrogen due to microstructure evolution for the condition over aging and after tensile tests was observed that hydrogen is extremely deleterious to the material, causing brittle fracture.

Sumário

CAPÍTULO I	1
I- INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	3
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
II.1- Aços Ligas.....	3
II.1.1 - Aços Cr-Mo.....	3
II.1.2 - Aços 2,25Cr-1Mo-0,25V	4
II.2- Evolução microestrutural	5
II. 2.1- Elementos de liga.....	5
II. 2.2- Precipitados	6
II. 2.3 – Microestruturas 2,25Cr-1Mo	8
II. 2.4 – Microestruturas 2,25Cr-1Mo-0,25V.....	10
II. 2.5 – Envelhecimento	13
II. 2.6 - Fragilização ao Revenido.....	13
II.3- Presença de Hidrogênio nos Metais e nas Ligas Metálicas.....	14
II.3.1 - Interação Metal-Hidrogênio	14
II.3.2–Aprisionamento do hidrogênio pelos carbonetos VC e pelos defeitos estruturais ...	15
II.3.3 - Processos de Degradação Dependentes da Temperatura e Pressão de Hidrogênio.	17
II.3.4 - Efeitos do Hidrogênio nas Propriedades Mecânicas e na Composição Química.	18
II. 3.5 - Fragilização pelo Hidrogênio	19
II. 3.6 - Ataque pelo hidrogênio.	23
II. 3.6.1 - Ataque pelo hidrogênio nos aços 2,25Cr-1Mo e 2,25Cr-1Mo-0,25V	24
II.4 - Efeitos da Tensão Elástica na Difusividade e na Solubilidade do Hidrogênio.	27
II.4.1- Difusividade do Hidrogênio.....	27
II.4.2 – Solubilidade do Hidrogênio.....	28
II.4.3 – Efeitos da Tensão Elástica.....	30
CAPÍTULO III.....	32
III-MATERIAIS E MÉTODOS	32
III.1 - O aço 2,25Cr-1Mo-0,25V	32
III.1.1- Análise Química do Aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.....	32
III.2 –Tratamento Térmico de Envelhecimento	33
III.3- Hidrogenação	33
III.4 - Caracterização Microestrutural	34
III. 4.1 - Microscopia Ótica.....	34
III.4.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura	34
III.5 - Ensaio de Tração Uniaxial.....	34
III.6- Ensaio de Microdureza.....	34

III.7 - Teste de Permeação de Hidrogênio	35
CAPÍTULO IV	38
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
IV.1 – Análise Microestrutural	38
IV.2 – Ensaio de Tração Uniaxial	41
IV.3- Ensaio de Microdureza.....	51
IV.4 – Teste de Permeação de Hidrogênio.....	51
IV.5 – Mecanismo de Difusão	54
CAPÍTULO V	59
V- CONCLUSÕES	59
CAPÍTULO VI.....	60
VI- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	60
CAPÍTULO VII	61
VII- REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	61

CAPÍTULO I

I- INTRODUÇÃO

Nas refinarias de petróleo e plantas petroquímicas, os processos de hidrotreatamento e hidrocrackeamento são normalmente realizados em vasos de pressão, sob atmosfera rica em hidrogênio. Um dos grandes problemas encontrados nestas indústrias é a deterioração destes equipamentos devido a mecanismos envolvendo presença de hidrogênio (SIQUARA, 2006).

O hidrogênio é muito utilizado nestes processos para obter produtos derivados do petróleo, como o querosene, diesel e o óleo combustível. Estes processos requerem altas pressões, elevadas temperaturas e catalisadores específicos (HUNCINSKA, 2003). Por ser tratar de um elemento intersticial, o hidrogênio apresenta alta difusão atômica nos metais e ligas metálicas.

Um dos mais severos mecanismos de fratura nessas indústrias é a fragilização pelo hidrogênio, fenômeno que ocorre em baixas temperaturas, entre -33 a 150°C, e pode ser caracterizado pela perda da ductilidade e redução das propriedades mecânicas, devido à absorção do hidrogênio no material, causando falhas prematuras e catastróficas (OLIVEIRA, 2000).

Devido às excelentes propriedades, os aços Cr-Mo são utilizados em indústrias que operam sob atmosfera de hidrogênio e na fabricação de vasos de pressão, caldeiras, tubulações e trocadores de calor. Dentre outras características apresentam ótima tenacidade, resistência à corrosão, comportamento em fluência e resistência ao ataque pelo hidrogênio (ASTM, 2003).

O aço 2,25Cr-1Mo foi o material padrão utilizado para aplicações a alta temperatura e alta pressão de hidrogênio em reatores de hidrocessamento até meados dos anos 90 (CHATTOPADHYAY, 2011). Estes reatores operavam a temperatura máxima de projeto de 454 °C (ASME, 2001)

A crescente demanda por alta temperatura e pressão resultou em reatores maiores e mais pesados com unidade de peso de até 1500 toneladas. Para atender aos requisitos rigorosos de projeto, foi desenvolvido, no início dos anos 90 uma nova geração de aço 2,25Cr-1Mo modificado pelo vanádio, V, conhecido como 2,25Cr-1Mo-0,25V, que

apresenta vantagens como: maior limite de resistência a tração (LR) a temperatura ambiente e de projeto, maior resistência ao ataque pelo hidrogênio e a fragilização ao revenido em relação ao 2,25Cr-1Mo convencional (CHATTOPADHYAY, 2011).

Nas refinarias brasileiras, os aços 2,25Cr-1Mo-0,25V estão sendo utilizados na fabricação de novos vasos de pressão. Considera-se um grande desafio para essas indústrias, pois existem poucos estudos envolvendo a interação do hidrogênio com a microestrutura deste material.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar à influência do hidrogênio nas propriedades mecânicas do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, com e sem tratamento térmico de envelhecimento, visto o pouco conhecimento e dados na literatura sobre este assunto. Para esta finalidade foram realizados testes de permeação de hidrogênio e testes de tração em função da tensão elástica aplicada no aço 2,24Cr-1Mo-0,25V para as seguintes condições: como recebido, envelhecido por 500h, 1000h e 2000h a 600°C.

Os resultados obtidos mostraram que, o envelhecimento promoveu uma redução da tensão limite de escoamento e da tensão limite de resistência do material, a difusividade aumentou com o envelhecimento, atingindo valor máximo para condição de superenvelhecimento e o hidrogênio foi extremamente deletério ao material sob carregamento trativo no regime elástico, causando fratura frágil.

CAPÍTULO II

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1- Aços Ligas

Aços ligas contêm quantidades específicas de elementos químicos, para promover mudanças nas propriedades mecânicas do material e podem ser subdivididos em dois grupos: aços de baixo teor de liga, contendo menos de 8% de elementos de liga e aços de alto teor de liga, contendo elementos de liga acima de 8% (ASTM, 1993).

Os aços liga geralmente são designados de acordo com o elemento de liga predominante, como por exemplo, o aço-cromo, aço cromo-molibdênio e o cromo-molibdênio-vanádio.

A adição de elementos químicos se dá quando é desejado alcançar efeitos específicos dos aços, como por exemplo, aumento da resistência mecânica, aumento da resistência à corrosão e aumento da resistência ao desgaste (ASTM, 1993).

II.1.1 - Aços Cr-Mo

O aço 2,25Cr-1Mo convencional é empregado na fabricação de vasos de pressão, utilizados em processos que envolvem hidrotreatamento e hidrocraqueamento nas refinarias de petróleo e plantas petroquímicas. Estes processos consistem em realizar a quebra de hidrocarbonetos em moléculas menores e mais leves, gerando produtos com maior valor agregado, como a gasolina, nafta, óleo diesel e querosene, sob condições de hidrogênio, em altas temperaturas e pressões.

Devido à alta resistência à fluência, elevada tenacidade e resistência à corrosão, o aço 2,25Cr-1Mo foi o material padrão utilizado nestas aplicações até meados dos anos 90. Porém, devido aos novos requisitos de projeto, de temperatura e pressão resultou em reatores maiores e mais pesados. No início dos anos 90, se fez necessário o desenvolvimento de uma nova geração de aço 2,25Cr-1Mo modificado pelo vanádio, V, conhecido como 2,25Cr-1Mo-0,25V que apresenta vantagens quando comparado com o 2,25Cr-1Mo convencional (CHATTOPADHYAY, 2011).

II.1.2 - Aços 2,25Cr-1Mo-0,25V

A Índia foi pioneira na fabricação de vasos de pressão utilizando os aços 2,25Cr-1Mo-0,25V, devido ao extenso programa de desenvolvimento realizado, sendo o primeiro vaso de pressão utilizando este material entregue no ano de 2001 (CHATTOPADHYAY, 2011).

Os aços 2,25Cr-1Mo-0,25V são padronizados de acordo com ASME Boiler e Código de Vasos de Pressão, Seção VIII Divisão 2, aprovado como Código Caso especial 2098-1 em 1991, permitindo vários graus de adição de Ti, Nb e B (HUCINSKA, 2003)

A adição de V ao aço é importante, sobretudo para promover um aumento da resistência mecânica do aço, através dos mecanismos de endurecimento por solução sólida, endurecimento por precipitação e pelo refino de grão (SHEN *et al*, 2008). O V reage fortemente com o C, possibilitando a formação de carbonetos estáveis, finos e coerentes com a matriz e, por essa razão, promove o endurecimento (WOODHEAD e QUARREL, 1965).

Devido à sua capacidade de manter os carbonetos sem coalescimento significativo em temperaturas de até 700°C, o V é um importante constituinte para os aços utilizados em altas temperaturas (CHATTOPADHYAY, 2011).

O aço 2,25Cr-1Mo-0,25V possui as seguintes vantagens quando comparado com o 2,25Cr-1Mo convencional (CHATTOPADHYAY, 2011):

- ❖ Maior limite de resistência a tração (LR) a temperatura ambiente e de projeto.
- ❖ Maior tensão admissível, que possibilita paredes de reatores mais finas e leves;
- ❖ Maior resistência ao ataque pelo hidrogênio;
- ❖ Maior resistência ao descolamento (*disbonding*);
- ❖ Maior resistência à fragilização ao revenido;
- ❖ Maior pressão admissível conforme ASME;
- ❖ Maior pressão de hidrogênio admissível e temperatura de acordo com a curva de Nelson.

De acordo com a API 941, 0,25% de V nos aços 2,25Cr-1Mo protege o material do ataque pelo hidrogênio com pressão parcial de hidrogênio abaixo de 14 MPa até 482°C, em comparação a 454 °C para a liga 2,25Cr-1Mo convencional. A Tabela 1 a

seguir, apresenta os requisitos para a composição química dos aços 2,25Cr-1Mo-0,25V (HUCINSKA, 2003).

Tabela 1 - Composição Química SA-832 Grau 22V (adaptado de ASME 2010 Seção II parte A).

% dos elementos em peso.								
C	Mn	V	S (máx)	Si (máx)	Cr	Mo	Ca (máx)	Ti (máx)
0,09 - 0,18	0,25 - 0,66	0,23 - 0,37	0,015	0,13	1,88-2,62	0,85 - 1,15	0,02	0,035
Cu (máx)	Ni (máx)	Nb (máx)	Fe					
0,23	0,28	0,08	balanço					

II.2- Evolução microestrutural

II. 2.1- Elementos de liga

A formação de carbonetos determina as propriedades mecânicas dos aços em altas temperaturas. O carbono, C, possui efeito importante na resistência à fluência decorrente do endurecimento por solução sólida e endurecimento por precipitação, porém, reduz a soldabilidade e tenacidade do material (ASM, 1990).

O cromo, Cr, é adicionado aos aços que operam em altas temperaturas para evitar a grafitação, além disso, aumenta a resistência à corrosão aos aços ferríticos. Em presença de C, o Cr precipita em forma de carbonetos e podem bloquear discordâncias e causar o endurecimento por precipitação. Em altas temperaturas, os carbonetos (M_7C_3 e $M_{23}C_6$) de Cr são instáveis, pois esferoidizam com facilidade e crescem de maneira rápida. Com isto o espaçamento entre os carbonetos fica maior, diminuindo a capacidade de bloquear as discordâncias e conseqüentemente, a possibilidade de endurecer a matriz. Teores de Cr mais baixos são melhores para manutenção da resistência mecânica em temperaturas elevadas.

O molibdênio, Mo, em pequenos teores, de 0,1 a 0,5%, é considerado um elemento essencial para se obter resistência à fluência em temperaturas acima de 450°C. Resistências superiores podem ser obtidas com adições de até 1,0% de Mo, porém com perda de ductilidade (ASM, 1990). Em baixas temperaturas o Mo é responsável pelo endurecimento em solução sólida e em temperaturas elevadas é responsável pela formação de carbonetos. Para manter este elemento em solução sólida são adicionados elementos que apresentam maior afinidade pelo C, como Ti, Nb e V.

O V promove aumento da resistência mecânica do aço ferríticos em alta temperatura, através dos mecanismos de endurecimento por solução sólida, endurecimento por precipitação e pelo refino de grão (SHEN *et al*, 2008), formando carbonetos estáveis, finos e coerentes com a matriz (WOODHEAD e QUARREL, 1965). A afinidade do V pelo C é maior que a do Mo. Pode-se então, formar carbonetos de V primeiramente, e deixar o Mo em solução sólida, fornecendo endurecimento à matriz.

Precipitados de V funcionam como aprisionadores de H, diminuindo a difusividade deste elemento na matriz, por este motivo, materiais que contém V são menos susceptíveis ao ataque e à fragilização pelo hidrogênio.

Nos aços 2,25Cr-1Mo-0,25V, teores de V devem ser limitados em 0,35%, pois acima deste percentual ocorre perda de soldabilidade.

II. 2.2- Precipitados

Os principais precipitados presentes nos aços 2,25Cr-1Mo-0,25V e suas características são:

- **Carboneto MC**: Estrutura cúbica. Carboneto de V substitui o carboneto de Mo, deixando Mo em solução sólida, fornecendo endurecimento à matriz. É estável numa ampla faixa de temperaturas quando contém teor de V acima de 0,1%, porém, durante o estágio inicial de revenimento sua identificação é dificultada devido ao pequeno tamanho destes precipitados (TORRES, 2011). Apresenta baixa solubilidade do ferro (KROUPA *et al*, 1997).

- **Carboneto M₂C**: Estrutura hexagonal compacta, rico em Mo. Durante o tratamento térmico e/ou exposição a temperaturas elevadas, é o primeiro precipitado formado na sequência de precipitação, devido à tendência de formar carbonetos de Mo. Inicialmente os precipitados nucleiam coerentes com a matriz, finos e dispersos no interior dos grãos, porém devido ao crescimento deixam de ser coerentes e tornam-se aciculares (BAKER E NUTTING, 1959). Este carboneto pode existir até altas temperaturas no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V antecedendo a precipitação do carboneto M₆C (TORRES, 2011).

- **Carboneto M₃C**: Estrutura cristalina ortorrômbica, rico em ferro. Nucleia-se no interior da matriz (MUKHERJEE, 1969). A estabilidade deste precipitado diminui durante o revenimento e termina se dissolvendo na matriz. A dissolução do M₃C fornece C necessário para a precipitação de carbonetos estáveis a elevadas temperaturas. Se a

precipitação do M_3C estiver finamente distribuída na matriz, à dissolução ocorrerá de forma rápida aumentando a cinética do endurecimento secundário (ARGENT *et al.*, 1970).

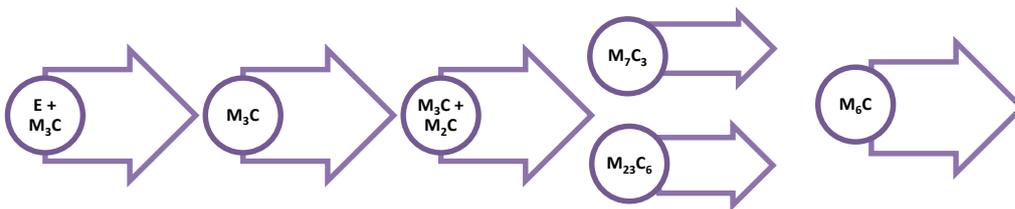
- **Carboneto M_7C_3** : Estrutura hexagonal, rico em Cr. Sua nucleação acontece na interface do carboneto M_3C , ou no interior do precipitado (BEECH e WARRINGTON, 1966). A alta solubilidade do Mo neste carboneto, aumenta a tendência do precipitado em coalescer, especialmente para o envelhecimento acima de $500^\circ C$, efeito contrário surge com o V, que estabiliza o precipitado, aumentando a resistência ao coalescimento (VYROSTKOVA *apud* TORRES, 2011).

- **Carboneto $M_{23}C_6$** : Estrutura cristalina cúbica de face centrada, rico em cromo (HU e YANG, 2004), apresenta alta solubilidade de ferro e manganês (BAKER e NUTTING, 1959). Na bainita, o carboneto $M_{23}C_6$ se forma nas regiões onde há M_7C_3 , M_3C e M_2C , nucleando na interface dos precipitados ricos em ferro e posteriormente cresce a expensas dos carbonetos, se enriquecendo de Cr.

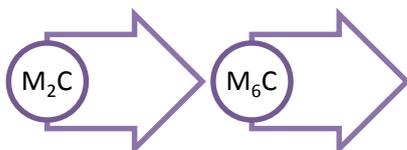
- **Carboneto M_6C** : Estrutura cristalina cúbica de face centrada. É essencialmente um carboneto ternário (FURTADO, 2003). A nucleação ocorre nos contornos de grão, na interface entre os carbonetos e a matriz, ou pela transformação do $M_{23}C_6$. Após a nucleação, cresce de forma rápida se enriquecendo a partir dos carbonetos, produzindo uma aparência globular tendendo à forma cúbica (ARROUZ, 1983).

As sequências de evolução dos carbonetos no aço normalizado e revenido, para os precipitados formados na perlita ou bainita e na ferrita, para diversas temperaturas e tempos, pode ser evidenciada a seguir.

a) Perlita ou bainita:



b) Ferrita:



Segundo BAKER E NUTTING (1959), tanto na perlita ou na bainita e na ferrita o carboneto M_6C é formado no final da evolução dos precipitados.

II. 2.3 – Microestruturas 2,25Cr-1Mo

A microestrutura dos aços 2,25Cr-1Mo varia com tratamentos térmicos e com a composição química, alterando suas propriedades mecânicas. Estes aços são considerados materiais versáteis para projetos e podem ser utilizados em diversos níveis de sollicitação. Baixas taxas de resfriamento favorecem cineticamente a formação de ferrita e perlita, enquanto que taxas maiores implicam na formação de bainita e martensita. Os tratamentos térmicos comumente empregados nestes aços são recozimento, normalização e revenimento; e têmpera e revenimento (ASM, 1990).

No diagrama de resfriamento contínuo (CCT) dos aços 2,25Cr-1Mo apresentado na Figura 1, existe ampla faixa de velocidade de resfriamento, na qual pode-se obter estrutura bainítica ou uma mistura de bainita e ferrita.

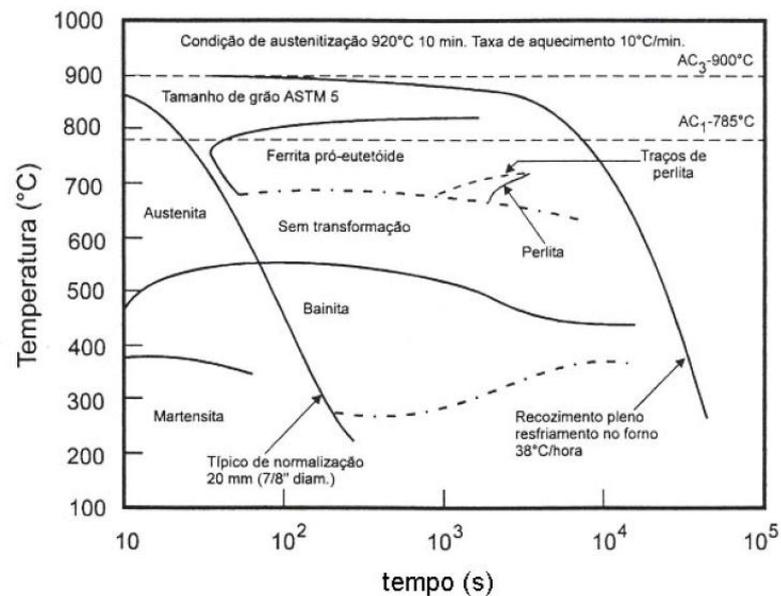


Figura 1: Diagrama de resfriamento contínuo (CCT) do aço 2,25Cr-1Mo (SOUZA *apud* SIQUARA, 2006)

A Figura 2 a seguir, mostra a microestrutura do aço 2,25Cr-1Mo normalizado e revenido, obtida por microscopia ótica, onde observa-se matriz ferrítica e grãos de bainita, contendo pequenos carbonetos dispersos, nos contornos de grãos e no interior dos grãos.

Em aumentos de 500x e 1000x, observa-se principalmente presença de grãos de bainita na microestrutura do aço (SOUZA *et al.*, 2005).

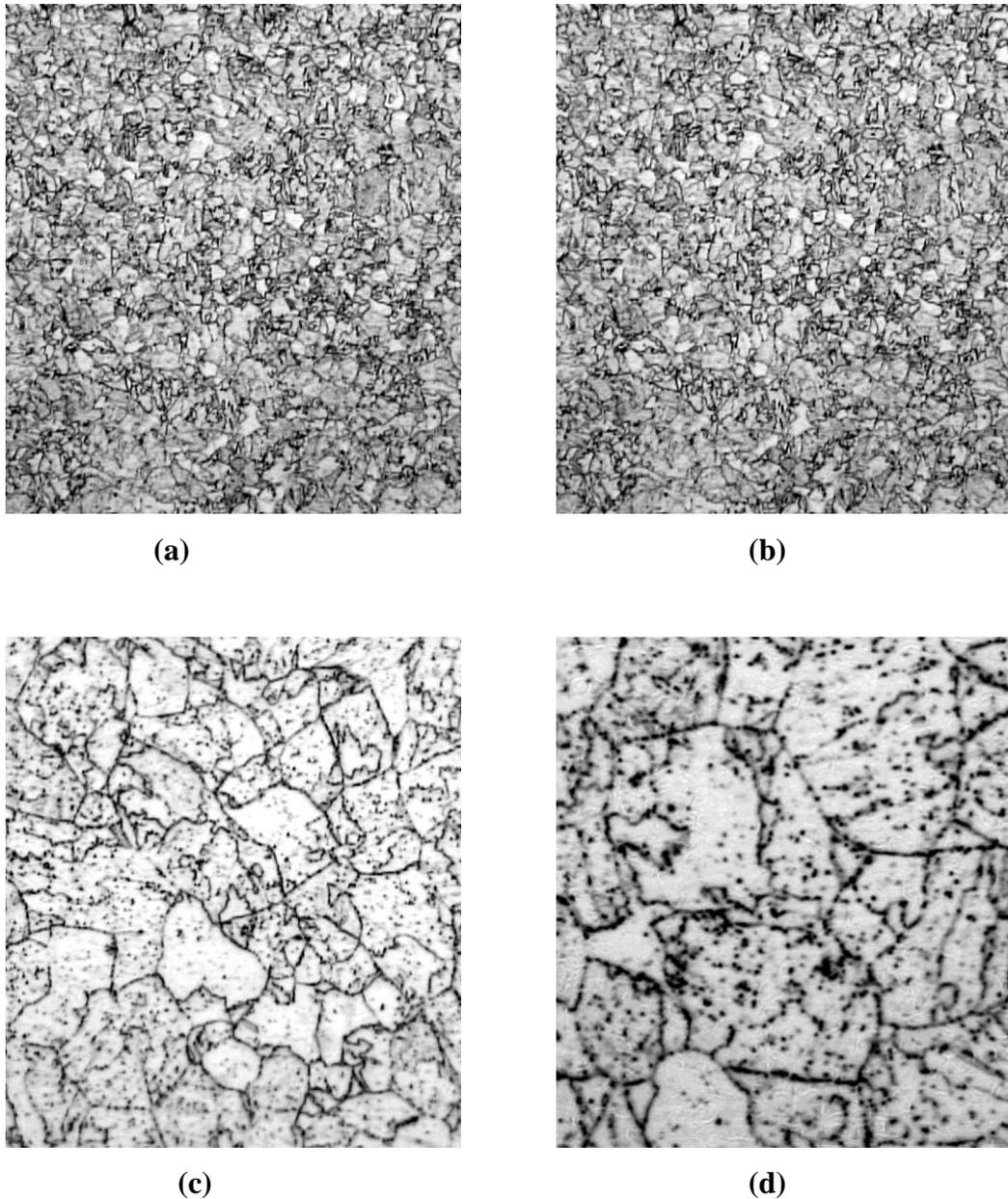


Figura 2- Micrografias obtidas por microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo normalizado e revenido com diferentes aumentos (a) 100x, (b) 200x, (c) 500x e (d) 1000x. Ataque nital 2% (SOUZA *et al.*, 2005).

Após tratamento térmico de têmpera, é possível evidenciar formação de martensita, que endurece fortemente a matriz do aço 2,25Cr-1Mo, sendo necessário aplicar o tratamento térmico de revenimento, provocando uma evolução microestrutural, principalmente dos carbonetos (SOUZA, 2005).

A Figura 4 a seguir mostra dois diagramas isotérmicos propostos para dois aços CrMoV.

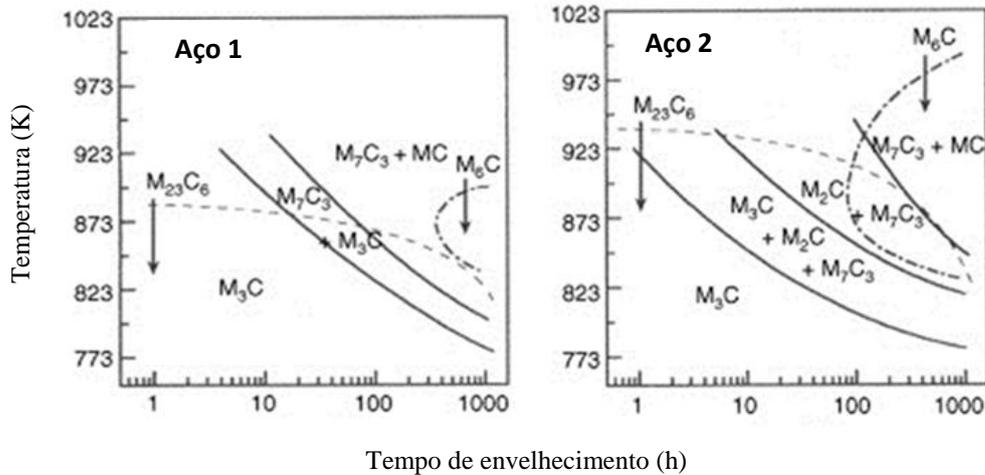


Figura 4 - Diagramas Tempo *versus* Temperatura da sequência de formação dos carbonetos nos aços: (a) 2,26Cr-0,70Mo-0,32V e (b) 2,57Cr-0,95Mo-0,34V (adaptado de JANOVEC *et al*, 2005).

No aço da Figura 4 - (a), com menor teor de Mo (0,70%), a precipitação do M_2C foi retardada, pois o campo do M_2C é deslocado para tempos mais longos. O carboneto MC antecede o M_6C , onde a taxa de V/Mo é maior. Ressalta-se que a taxa de V/Mo e o teor absoluto de Mo no aço são importantes para a precipitação dos carbonetos MC, M_2C e M_6C .

A influência da composição química do aço no comportamento dos carbonetos M_6C e MC é significativa. O carboneto M_6C precipita-se praticamente na mesma faixa de temperatura nos dois aços. O carboneto MC é influenciado pela relação mútua da composição do aço e o comportamento dos carbonetos M_2C e M_6C . No aço da Figura 4b), graças à rápida precipitação dos carbonetos M_2C e M_6C , o carboneto MC é o último a se precipitar devido ao menor teor de V na matriz.

O teor de Cr na composição química destes aços possui apenas uma influência pequena para iniciar a precipitação do M_7C_3 . A partícula de $M_{23}C_6$, quando presente na microestrutura, não tem nenhuma influência direta na cinética de precipitação do M_7C_3 (VÝROSTKOVÁ *et al*, 1998).

A microestrutura do material e seu efeito sobre as propriedades em serviço dos aços dependem fortemente do tipo e da morfologia dos carbonetos formados. Aços 2,25Cr-1Mo-0,25V formam carbonetos ricos em V, finos e uniformemente distribuídos na matriz (HUCINSKA, 2003).

Na Figura 5 a seguir, partículas finas de carbonetos no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V temperado e revenido são comparadas com carbonetos grosseiros do aço 2,25Cr-1Mo.

Quatro tipos de carbonetos contendo V foram identificados no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V: M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_6C e M_2C . A estabilidade termodinâmica dos carbonetos nesses aços é muito maior do que nos aços livres de V, pois a energia de ligação é maior (VYROSTKOVA *apud* HUCINSKA, 2003).

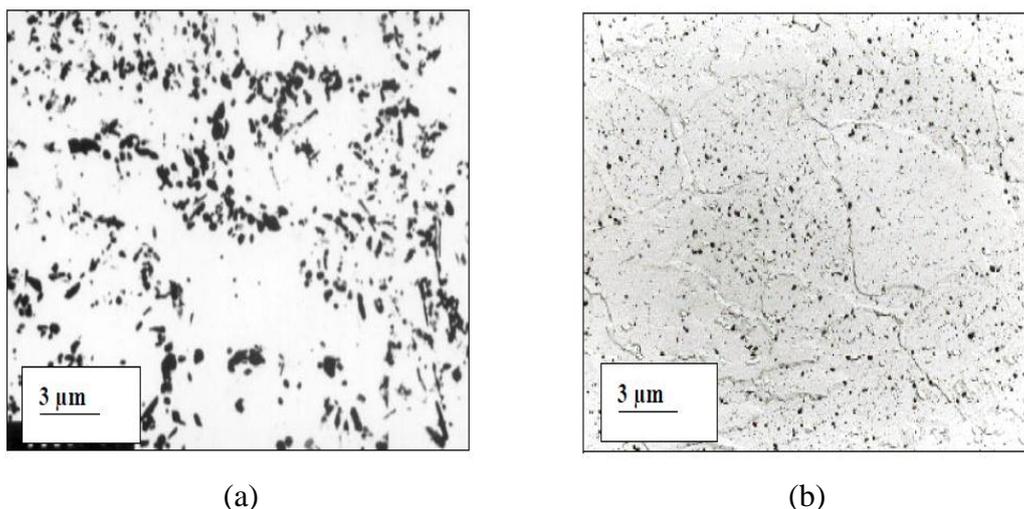


Figura 5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos aços: (a) 2,25Cr-1Mo e (b) 2,25Cr-1Mo-0,25V (adaptado de HUCINSKA, 2003).

A Tabela 3 a seguir, apresenta uma comparação entre as propriedades mecânicas dos aços 2,25Cr-1Mo e o 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Tabela 3: Propriedades mecânicas dos aços 2,25Cr-1Mo e o 2,25Cr-1Mo-0,25V (adaptado de HUCINSKA, 2003).

Aço	2,25Cr-1Mo Convencional	2,25Cr-1Mo-0,25V
Temperatura máxima permitida. (ASME VII-2)	482°C	482°C
Temperatura máxima permitida. (API 941)	454°C	510°C
Tensão de Resistência mínima.	517 MPa	586 MPa
Tensão de Escoamento mínima.	310 MPa	414 MPa
Tensão de Projeto (ASME VII-2)	150 MPa - 454°C	169 MPa - 454°C
	117 MPa - 482°C	163 MPa - 482°C
Espessura da Parede. (1)	338 mm - 454°C	298 mm - 454°C
	442 mm - 482°C	310 mm - 482°C

II. 2.5 – Envelhecimento

O envelhecimento consiste no aumento de dureza durante os estágios iniciais da precipitação de uma solução sólida supersaturada. A formologia dos precipitados, e consequentemente, a dureza e a resistência da liga, dependem da temperatura do tratamento térmico e do tempo de envelhecimento.

Nos estágios iniciais do envelhecimento os precipitados são finos e coerentes com a matriz, com o aumento do tempo de envelhecimento, a resistência ou a dureza aumenta, atinge um valor máximo e finalmente diminui, isto acontece devido ao crescimento e coalescimento dos precipitados. Denomina-se superenvelhecimento essa redução na resistência e na dureza que ocorre após longos períodos de tempo de envelhecimento (REED HILL, 1982).

II. 2.6 - Fragilização ao Revenido

Fragilização ao revenido é um dos maiores problemas metalúrgicos encontrados em aços liga, quando mantidos a resfriamento lento através de certa taxa de temperatura. Ocorre normalmente entre a temperatura ambiente e 600 °C, a faixa de temperatura exata depende da composição química do aço. Para o aço 2,25Cr-1Mo a faixa de ocorrência para a fragilização ao revenido é de 343 a 593°C (API, 2000).

A fragilização ao revenido é evidenciada durante o aumento da temperatura de transição dúctil-frágil, ao realizar ensaio de impacto em corpos de prova entalhados, antes e após o tratamento térmico (ZUMPANO, 2003).

Estudo realizado por EMMER *et al.*, (1973) mostrou que ocorre fragilização ao revenido em aços comerciais com certos teores de impureza, como principalmente a presença dos elementos químicos P, Sn, As e Sb, mesmo em quantidades pequenas, pois segregam no contorno de grão da austenita ocasionando a fragilização. O Si e o Mn em grandes quantidades também possuem efeito fragilizante.

Em altas temperaturas as impurezas se difundem relativamente mais rápido segregando nos contornos de grão, o que também viabiliza a fragilização ao revenido.

Portanto, elementos químicos, tratamentos térmicos e temperatura desempenham papel importante durante a fragilização ao revenido (EMMER *et al.*, 1973).

II.3- Presença de Hidrogênio nos Metais e nas Ligas Metálicas.

II.3.1 - Interação Metal-Hidrogênio

O hidrogênio é altamente empregado na indústria por ser um elemento não poluente e possuir alto poder calorífico. Apesar da extração, processamento e armazenagem de hidrogênio ser de grande importância para a economia global, estes dois últimos vêm tornando-se grandes desafios.

Nas indústrias petroquímicas, sob condições de operação, o hidrogênio pode dissociar-se a partir do gás H_2 , da água ou de produtos químicos como o gás sulfídrico (H_2S) e o metano (CH_4). A dissociação permite a difusão intersticial na maioria dos metais no estado sólido após atravessar a interface gás/metál.

As reações metal-hidrogênio, de maneira geral, podem ser divididas em quatro etapas: adsorção física, adsorção química, penetração no metal e difusão (FUKAI, 2003).

- Adsorção física: Superfície do metal entra em contato com o gás e as moléculas são retidas pelo metal, ou seja, adsorvidas na superfície (HABASHI, 1980).

- Adsorção química dissociativa: Dissociação da molécula em dois átomos na superfície.

- Penetração através da superfície: Envolve a passagem de um átomo de gás de um estado de quimissorção para o de solução intersticial ao superar uma barreira de potencial.

- Difusão no metal: Pode ocorrer a partir de processos químicos, eletroquímicos ou nucleares na qual há a produção de hidrogênio atômico a partir de uma fonte geradora, esse processo tem por garantia a diferença de potencial químico entre a superfície e o interior do metal. As etapas listadas acima estão evidenciadas na Figura 6 a seguir:

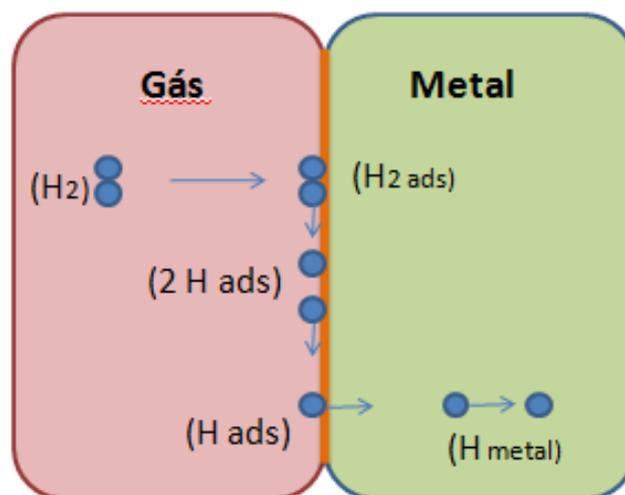


Figura 6– Princípio da reação metal-hidrogênio, onde as etapas são divididas como: (a) Adsorção física, (b) Adsorção química, (c) Penetração no metal, (d) Difusão (adaptado de HABASHI, 1980).

Os mecanismos físicos que controlam os processos de difusão e fragilização na rede cristalina demandam do conceito dos processos de aprisionamento em locais específicos da rede, denominados de aprisionadores de hidrogênio. Isso está diretamente relacionado à maior ou menor possibilidade do hidrogênio se mover dentro do metal e segregar em locais de iniciação ou propagação de trincas.

Descontinuidades físicas da rede cristalina contribuem energeticamente ao longo de uma interface tais como: lacunas, discordâncias, contornos de grão, vazios, inclusões, maclas, interfaces entre partículas de segunda fase e a matriz favorecendo acúmulo do hidrogênio nessas regiões (WEI e TSUZAKI, 2004).

Todos os materiais contêm defeitos estruturais que servem como sítios aprisionadores de hidrogênio. O hidrogênio pode ainda reagir com o carbono e o enxofre dos aços, gerando CH_4 ou H_2S , o que causa fragilização do metal, fenômeno conhecido por ataque pelo hidrogênio.

O aprisionamento dos átomos de hidrogênio nos sítios aprisionadores leva à redução do transporte de hidrogênio no material e o subsequente aumento do tempo no qual o hidrogênio passa a residir nestes sítios quando comparado aos sítios normais de difusão.

II.3.2–Aprisionamento do hidrogênio pelos carbonetos VC e pelos defeitos estruturais

O teor de hidrogênio atômico nos aços pode ser rigorosamente controlado durante sua fabricação, porém, existem outros meios, na qual, o mesmo pode ser introduzido, através das fases subsequentes, com por exemplo, processo de soldagem e tratamentos térmicos. Devido a isto, se faz necessário a presença de sítios aprisionadores de hidrogênio na microestrutura do material, reduzindo a susceptibilidade à geração de trincas.

Adição de pequenas quantidades de V pode reduzir a intensidade de formação das trincas, causada pela presença de hidrogênio atômico e conseqüentemente melhorar as propriedades mecânicas do material (SCOTT *et al.*, 2011).

Chêne, *et al.*, (2011) realizaram um estudo do aprisionamento de hidrogênio nos aços Fe-Mo-C alta resistência com adição de V, através do método de dispersão de nêutrons. Com este estudo foi possível detectar interação significativa do hidrogênio com os carbonetos VC e com os defeitos estruturais, introduzidos pela deformação plástica.

Para estudar a interação entre os precipitados VC e os defeitos estruturais com o hidrogênio, foram utilizadas amostras do aço Fe-Mo-C com 0,215 % de V. O efeito dos defeitos da rede foram investigados comparando amostras submetidas a laminação a frio, com 50% de redução. As medições foram realizadas com e sem carregamento de hidrogênio. A amostra foi recristalizada e recozida, contendo 60% de precipitado de V disponível na forma esférica VC.

Diferentes ciclos de carregamento de hidrogênio foram aplicados nesta microestrutura, onde foi possível evidenciar interação significativa entre hidrogênio e defeitos estruturais introduzidos por deformação plástica (laminado a frio). A intensidade de dispersão dos nêutrons relacionado como os defeitos estruturais foi reduzida com a adição de hidrogênio nas amostras. Isto foi possível, devido à redução na área da deformação parcial das discordâncias, devido à segregação de hidrogênio. Este efeito foi reversível com a degaseificação a 150°C, devido a forte saída de gás de hidrogênio reversível preso nos defeitos cristalinos.

Com a interação entre hidrogênio e o precipitado de VC foi possível verificar aumento da intensidade de dispersão de nêutrons quando as amostras foram carregadas com hidrogênio. Isto deve-se ao aprisionamento homogêneo de hidrogênio no interior dos precipitados em vez da interface precipitado/matriz.

Nas condições estudadas, Chêne *et. al.*, (2011), mostraram que cerca de 5 ppm em peso de hidrogênio podem ser aprisionados desta maneira, e este efeito não foi totalmente reversível após a amostra ter sido submetida a 150°C, mostrando que os carbonetos VC são sítios aprisionadores de hidrogênio estáveis.

Na Figura 7 a seguir, observa-se através da microscopia eletrônica de transmissão (MET) grãos parcialmente recristalizados e carbonetos VC.

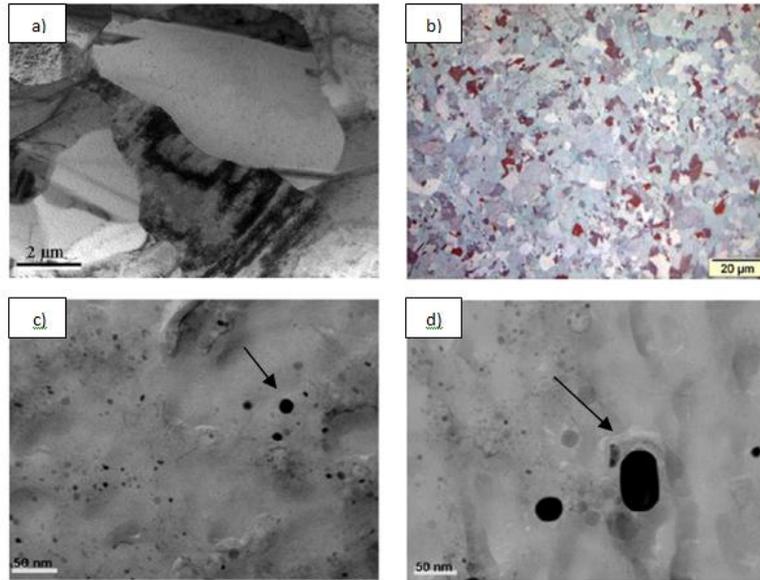


Figura 7 - a) Microscopia eletrônica de transmissão (MET): Estrutura de grãos parcialmente recristalizados; b) Microscopia óptica (tamanho de grão 3-4 μm); (c) e (d) Microscopia eletrônica de transmissão: Precipitados VC (adaptado de CHÊNE *et. al.*,2011).

II.3.3 - Processos de Degradação Dependentes da Temperatura e Pressão de Hidrogênio

Os processos de degradação de materiais submetidos à atmosfera de hidrogênio modificam-se conforme a variação da temperatura e pressão, pois são mecanismos controlados por difusão. Os mecanismos que prevalecem são observados no diagrama a seguir, Figura 8.

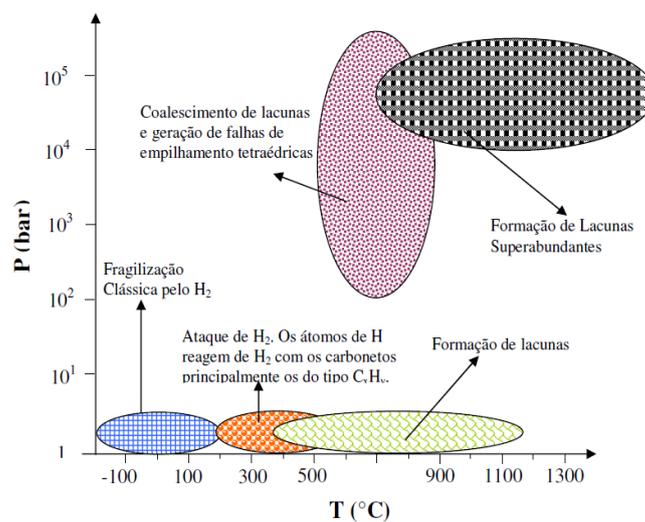


Figura 8 – Mecanismos de fragilização nos metais e ligas de acordo com a temperatura e pressão. (adaptado de GONZALEZ, 2003).

II.3.4 - Efeitos do Hidrogênio nas Propriedades Mecânicas e na Composição Química.

Análises microestruturais realizadas nos aços 2,25Cr-1Mo revelam que devido ao carregamento por hidrogênio, é possível observar perda de ductilidade, sem alteração significativa da tensão de escoamento e da tensão de resistência. O modo de fratura destes aços sofre alteração devido à presença de hidrogênio. A difusividade e solubilidade são investigadas usando a técnica de permeação eletroquímica.

Reações de hidrogenação utilizam geralmente aços ferríticos de baixa liga 2,25Cr-1Mo. Essas ligas são usadas devido à boa resistência ao ataque do hidrogênio, operam geralmente sob pressões em torno de 13 MPa e temperaturas entre 350 a 482°C.

A fragilização pelo hidrogênio ocorre em geral em temperaturas abaixo de 200°C, pois, o hidrogênio é solúvel nestes aços. Em temperaturas entre 300 e 500°C, outros fenômenos de degradação podem ocorrer devido ao ataque pelo hidrogênio. O hidrogênio migra para as regiões da estrutura cristalina, onde existe concentração de tensão devido aos defeitos metalúrgicos como precipitados, partículas de segunda fase e interfaces, que são responsáveis por fragilizar a liga. Estes problemas têm aumentado a necessidade de entender e quantificar os efeitos da migração de hidrogênio nesses aços, através de testes de permeação eletroquímica.

A Figura 9, a seguir, mostra as localizações preferenciais do hidrogênio na microestrutura dos materiais.

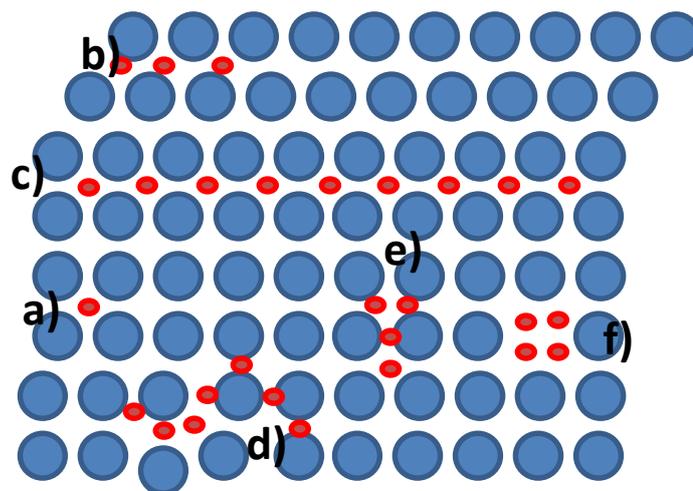


Figura 9– (a) Sítios intersticiais, (b) Hidrogênio adsorvido, (c) Hidrogênio diluído, (d) Contornos de grão, (e) Discordâncias, (f) Lacunas (adaptado de KIRCHEIM, 2006).

A maioria dos pesquisadores distingue as interações do hidrogênio com aprisionadores como reversíveis ou irreversíveis. A classificação está diretamente ligada em como as armadilhas se ligam ao hidrogênio. As armadilhas reversíveis apresentam concentração de hidrogênio em equilíbrio com o hidrogênio que está nas localidades vizinhas, ao passo que as armadilhas irreversíveis possuem concentração de hidrogênio independente da concentração difusível (PRESSOUYERE *apud* HABASHI, 1980).

Os aprisionadores também podem ser classificados quanto à sua energia de ligação, E_L , com o hidrogênio como reversíveis $E_L \leq 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e irreversíveis $E_L > 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (VIANNA, 2000).

II. 3.5 - Fragilização pelo Hidrogênio

O fenômeno de fragilização pelo hidrogênio no ferro (Fe) e no aço foi evidenciado pela primeira vez em 1875, (JOHNSON, 1875) desde então, o fenômeno vem se difundindo, para outros metais e ligas metálicas. Embora os efeitos de hidrogênio sobre as propriedades mecânicas dos metais estejam bem documentados, existem poucos estudos dos mecanismos envolvendo a interação dos metais e ligas metálicas com o hidrogênio. Alguns desses mecanismos são: decoesão, adsorção, aumento da plasticidade localizada devido à concentração de hidrogênio, formação de hidreto e clivagem.

O acúmulo de hidrogênio nos metais pode levar à fragilização pelo hidrogênio. Este fenômeno ocorre geralmente a baixas temperaturas, entre -33 a 150 °C e pressões de até 16 MPa (KUZYKOV *apud* COSTA, 2011). No estado natural, na forma de gás diatômico (H_2), apresenta tamanho grande para difundir intersticialmente nos metais, devido a isto, há necessidade de dissociação do hidrogênio.

Para ocorrer à fragilização pelo hidrogênio, deve haver uma atmosfera rica em hidrogênio e um determinado potencial químico na superfície do material, para possibilitar a difusão e a segregação de hidrogênio nos sítios preferenciais.

A fragilização pelo hidrogênio se manifesta através do decréscimo da ductilidade e diminuição da resistência mecânica, sofrendo alteração no modo de fratura do material de dúctil para frágil. No momento que o hidrogênio migra para os sítios preferenciais, a deformação global dentro da rede cristalina decresce, e reduz a capacidade do material em acomodar deformação plástica, ocasionando perda de ductilidade.

Considera-se este tipo de fragilização um problema grave, pois pode restringir severamente certas condições de serviço devido à rápida difusão deste elemento. A

presença de hidrogênio dissolvido intersticialmente na rede cristalina ocasiona evolução de trincas, gerando um estado de tensões originário do decréscimo das forças de interação atômica (SHIVANYUK, *et al.*, 2001). O hidrogênio expande a rede cristalina em função do deslocamento dos átomos para sítios regulares, resultando na distorção da rede (ALEFELD, *et al.*, 1978).

A presença de carbonetos ricos em V, finos e dispersamente distribuídos na rede cristalina nos aços 2,25Cr-1Mo-0,25V, impede a segregação de hidrogênio e conseqüentemente a formação de uma região crítica de fragilização, pois estes carbonetos funcionam como aprisionadores de hidrogênio difusível no aço.

Nos aços 2,25Cr-1Mo-0,25V, o hidrogênio possui menor coeficiente de difusão ao comparar com o aço 2,25Cr-1Mo convencional. A menor difusividade do hidrogênio melhora a resistência à fragilização pelo hidrogênio, pois a concentração na ponta da trinca é reduzida (SAKAI *apud* HUCINSKA, 2003).

Sofronis *et al.*, (2012) realizaram um estudo para determinar, em um sentido qualitativo, a evolução das discordâncias na microestrutura e superfície de fratura induzida pelo hidrogênio. Numa série de artigos, Martin *et al.* (2011), evidenciaram os mecanismos de quase-clivagem, superfície plana de fratura nos aços de gasodutos API X60 e X80 e fratura intergranular no Ni-201, e foi possível observar que a microestrutura imediatamente abaixo da superfície de fratura induzida pelo hidrogênio é mais complexa do que inicialmente se supunha.

Baseado nesses estudos, Martin, *et al.*, (2011), propôs que a aceleração do desenvolvimento da microestrutura pode ser entendido através de um mecanismo, que provoca a formação de discordâncias na estrutura simultaneamente com a redistribuição de hidrogênio. Este mecanismo simula a condição do processo de fratura e a morfologia da superfície de fratura do material. Por exemplo, o processo de fratura intergranular induzida pelo hidrogênio, no Ni, deforma e endurece a matriz, aumentando a densidade de defeitos no contorno de grão, através do processo de deslizamento, e estabelece a concentração de hidrogênio no contorno de grão de tal modo que a redução da força de coesão combinada com o aumento da população de defeitos promove fratura intergranular sobre a microcavidade coalescidas. Coletivamente, estes resultados sugerem que a deformação plástica, é acelerada pelo hidrogênio, pois desempenha um papel fundamental no fornecimento de elevados níveis de hidrogênio para locais específicos, endurecendo a matriz, levando à fragilização pelo hidrogênio. Isto é, estes processos estabelecem as condições locais que favorecem diferentes modos de falha.

No estudo realizado por Sofronis, *et al.*, (2012) os resultados de uma investigação das características de uma superfície de fratura devido à presença de hidrogênio, no aço martensítico em ripas foram comparados com superfícies de fratura de corpos de prova livres de hidrogênio à temperatura ambiente e a baixa temperatura.

As características da superfície de fratura foram observadas em detalhes por microscopia eletrônica de varredura (MEV), imediatamente abaixo da superfície da fratura. Para a amostra livre de hidrogênio a temperatura ambiente, foi observada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

A Figura 10 evidencia o impacto do hidrogênio e da temperatura sobre as propriedades mecânicas nos aços martensíticos em ripas, através das curvas de $\sigma \times \epsilon$, para três condições durante ensaio. A tensão nominal σ_{nom} , denota a tensão de flexão em uma viga reta de altura a , que é calculada através da equação 1.

$$\sigma_{nom} = 6Fz/Ba^2 \quad (1)$$

onde: F é a força aplicada, z é o momento aplicado, B é a espessura da amostra e a é o tamanho da deformação do material.

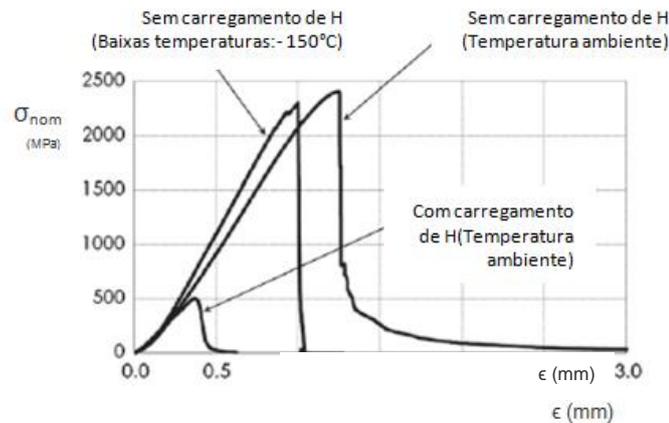


Figura 10 – Curva de $\sigma_{nom} \times \epsilon$ em corpos de provas nas condições: sem carregamento de H à temperatura ambiente, com carregamento de H à temperatura ambiente e sem carregamento de H à -150°C (adaptado de SOFRONIS *et al*, 2012).

A tensão nominal reduz gradativamente com o aumento da deformação, após atingir um valor máximo. Na amostra livre de hidrogênio à temperatura ambiente, a máxima tensão nominal encontrada foi de 2415 MPa e na amostra sob carregamento de hidrogênio nas mesmas condições de temperatura, a máxima tensão nominal encontrada foi de 501 MPa. O efeito da redução da temperatura de ensaio para a amostra -150°C provocou redução insignificante na máxima tensão nominal ($\sigma_{nom} = 2310$ MPa), porém,

afetou significativamente a deformação de fratura do material. A energia absorvida para propagar as trincas está perto de zero e a redução abrupta da deformação, indica fratura frágil como esperado para baixas temperaturas.

A morfologia da superfície de fratura dos testes sob diferentes condições foi evidenciadas na Figura 11. À temperatura ambiente e na ausência de hidrogênio, a fratura é tipicamente dúctil nas microcavidades coalescidas, conforme mostrado na Figura 11a). O oposto observa-se nas Figura 11b) e 11c), onde a superfície de fratura devido à fragilização pelo hidrogênio apresenta mistura de superfície plana e "quasi-clivagem" respectivamente.

A superfície de fratura produzida a baixa temperatura na ausência de hidrogênio, apresenta morfologia do tipo quasi clivagem, conforme Figura 11d). Este tipo de fratura possui semelhança quando se compara com a superfície de fratura do material em presença de hidrogênio, (Figura 11c), o que é interessante, devido às diferenças nas propriedades mecânicas. Ambos apresentam superfície de fratura do tipo "quasi clivagem" e ripas finas que são semelhantes às ripas de martensita.

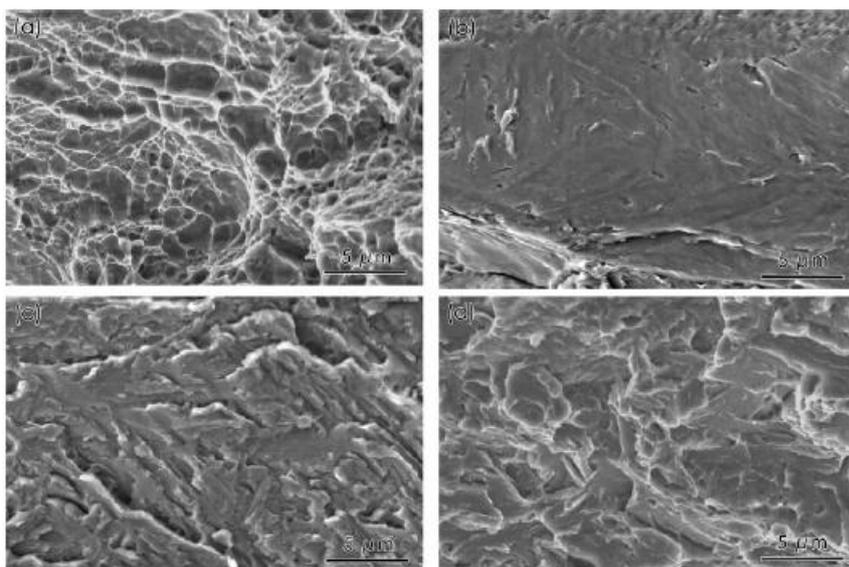


Figura 11 - Imagem da superfície de fratura (MEV) - (a) dúctil, (b) plana, (c) "quasi-clivagem", (d) "quasi-clivagem" (SOFRONIS *et al*, 2012).

A introdução de hidrogênio no aço e a redução de temperatura apresentam impacto prejudicial sobre as propriedades mecânicas. O hidrogênio provoca transição no modo de fratura dúctil, com presença de microcavidades coalescidas para modo de fratura frágil ou quasi clivagem. À baixa temperatura, a superfície de fratura é tipicamente "quasi clivagem", apresentando semelhanças com a superfície de fratura induzida pelo

hidrogênio. Nas amostras sob carregamento de hidrogênio, há evidências significativas das atividades das discordâncias.

Esta plasticidade possui duas consequências: perda de endurecimento da matriz e alteração na distribuição de hidrogênio entre os diferentes sítios aprisionadores. Uma consequência da alta concentração de hidrogênio nos contornos de grão é que a força de coesão é reduzida de tal modo que o início e propagação da trinca ao longo do contorno é favorecida em relação a falha dúctil nas microcavidades coalescidas na matriz endurecida. Ambas as morfologias das superfícies de fratura foram impulsionadas, devido ao aumento de hidrogênio e plasticidade.

II. 3.6 - Ataque pelo hidrogênio.

O ataque pelo hidrogênio é um fenômeno, que ocorre a elevadas temperaturas, entre 300 a 600°C e envolve formação de segunda fase, metano (CH₄), quando hidrogênio, presente na estrutura do material, reage com o átomo de C dissolvido na matriz ferrítica e com os carbonetos, conforme equação 2 a seguir:



Este fenômeno pode ocorrer de duas maneiras: descarbonetação superficial e interna (API, 2003).

A zona descarbonetada, Figura 12, aumenta com a profundidade em função da difusão dos átomos de C em direção a superfície. Os efeitos da descarbonetação superficial envolvem uma leve redução local da resistência e dureza e um aumento da ductilidade (API, 2003). Carbonetos mais estáveis liberam C mais lentamente em temperaturas mais altas (WAHAB, 2004).

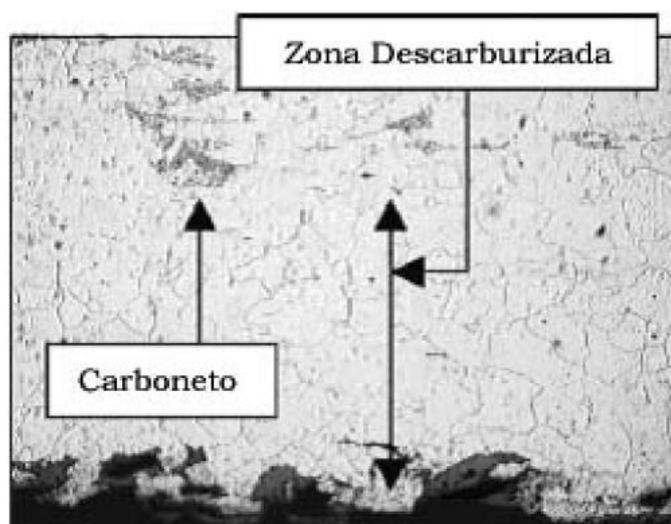


Figura 12: Superfície descarbonetação, aumento 500x (WAHAB, 2004).

Na descarbonetação interna, o hidrogênio se difunde e reage com o átomo de C da matriz, formando CH_4 , que consiste em uma molécula grande, e se mantém aprisionada nos vazios e nos contornos de grão. O hidrogênio continua se difundindo formando mais CH_4 . A pressão deste gás aumenta e resulta em crescimento dos vazios (SCHLOGL *et al.*, 2001). Esses vazios crescem e começam a se ligar, produzindo fissuras, conforme ilustrado na Figura 13.

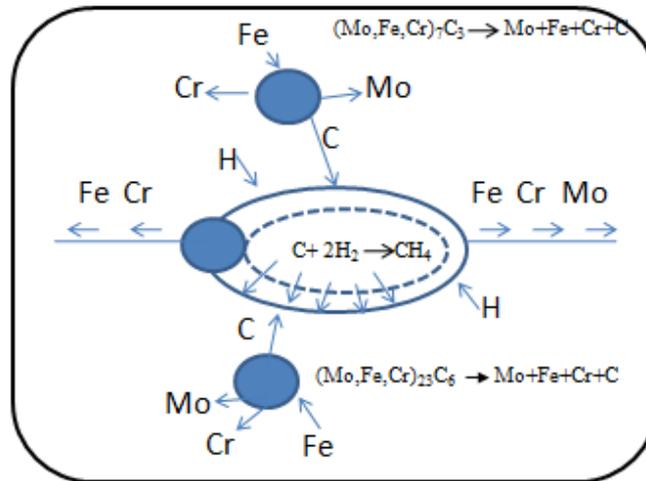


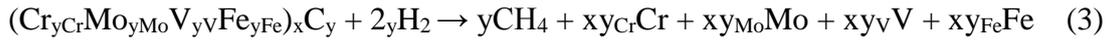
Figura 13: Diagrama esquemático do fenômeno de ataque pelo hidrogênio (adaptado de SCHLOGL *et al.*, 2001).

II. 3.6.1 - Ataque pelo hidrogênio nos aços 2,25Cr-1Mo e 2,25Cr-1Mo-0,25V

Aços 2,25Cr-1Mo e 2,25Cr-1Mo-0,25V com teores significantes de elementos de liga podem falhar devido ao ataque pelo hidrogênio quando expostos a altas pressões de hidrogênio e elevadas temperaturas.

O aço 2,25Cr-1Mo possui uma matriz ferrítica com os seguintes carbonetos dispersos: M_7C_3 , M_{23}C_6 , M_6C e M_2C . A pressão de CH_4 é de crucial importância para prever o tempo de vida quando submetido ao ataque pelo hidrogênio, sendo a principal força motriz para o crescimento dos vazios. A susceptibilidade ao ataque pelo hidrogênio é determinada pela microestrutura do aço, especialmente pelos carbonetos do tipo M_xC_y .

Um modelo termodinâmico foi desenvolvido para analisar a influência do processo de descarbonetação, capaz de calcular a pressão de CH_4 em função da microestrutura do material, conforme equação 3 a seguir (SCHLOGL *et al.*, 2001).



Onde: y_{Cr} , y_{Mo} , y_{V} e y_{Fe} são frações de concentração dos elementos Cr, Mo, V, Fe respectivamente, no carboneto M_xC_y ($y_{Cr} + y_{Mo} + y_{V} + y_{Fe} = 1$)

A reação química pode ser caracterizada pela variação da energia de Gibbs (ΔG), que consiste na diferença entre a energia de Gibbs do lado esquerdo (reagentes) e a energia de Gibbs do lado direito da reação (produtos). Quando $\Delta G > 0$, a formação do CH_4 é favorecida, e quando $\Delta G < 0$ a formação do CH_4 é desfavorecida e quando $\Delta G = 0$, o sistema encontra-se em equilíbrio. De acordo com a equação 2, conclui-se que CH_4 adicional é gerado.

Energia de Gibbs de formação para 1 mol de CH_4 :

$$\mu^{\circ}CH_4 - 2 \mu^{\circ}H_2 - {}^{\circ}GC = -69,120 - 65,35T + 51,25T \log T \quad (4)$$

Onde ${}^{\circ}GC$ é a energia de Gibbs de 1 mol de grafite a uma determinada temperatura T .

$$f_{CH_4} = P_{CH_4} \exp\{C(T) p_{CH_4}\} \quad (5)$$

Onde:

$$C(T) = 0,005 \text{ MPa}^{-1} \text{ para } f_{CH_4} < 10^3 \text{ MPa}$$

$$C(T) = \frac{1,1875}{T} + 3,0888 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1} \text{ para } 10^3 < f_{CH_4} < 10^4 \text{ MPa}$$

$$C(T) = \frac{2,375}{T} + 1,1776 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1} \text{ para } f_{CH_4} > 10^4 \text{ MPa}$$

Para obter a pressão de CH_4 , é necessário conhecer a composição química dos carbonetos e da matriz ferrítica. No aço 2,25Cr-1Mo, quatro diferentes tipos de carbonetos foram encontrados: M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_6C e M_2C .

A Figura 14 mostra a pressão de CH_4 no equilíbrio a 720K, calculada através das composições químicas dos carbonetos, para diferentes pressões de hidrogênio. Dentre os quatro diferentes tipos de carbonetos, o M_7C_3 é o mais instável, conduzindo uma pressão de CH_4 de 210 MPa a uma pressão de hidrogênio de 20 MPa. A menor pressão de CH_4 observada foi de 50 MPa a uma pressão de 20 MPa de hidrogênio para o carboneto M_2C , sendo o mais estável (SCHLOGL *et al.*, 2000).

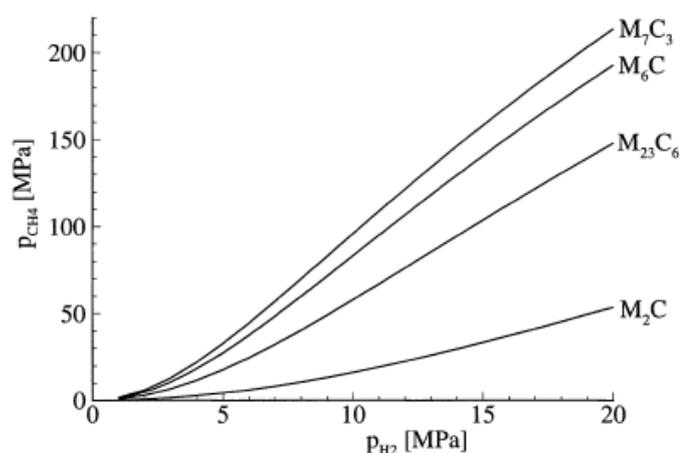


Figura 14 – Pressão de CH₄ presente nos carbonetos M₇C₃, M₂₃C₆, M₆C e M₂C para o aço 2,25Cr-1Mo a 720K (SCHLOGL *et al.*, 2000).

Para investigar a susceptibilidade ao ataque pelo hidrogênio, os testes foram realizados em autoclaves a altas temperaturas. A Figura 15 apresenta um novo teste utilizando pressão de CH₄ na temperatura de 873K.

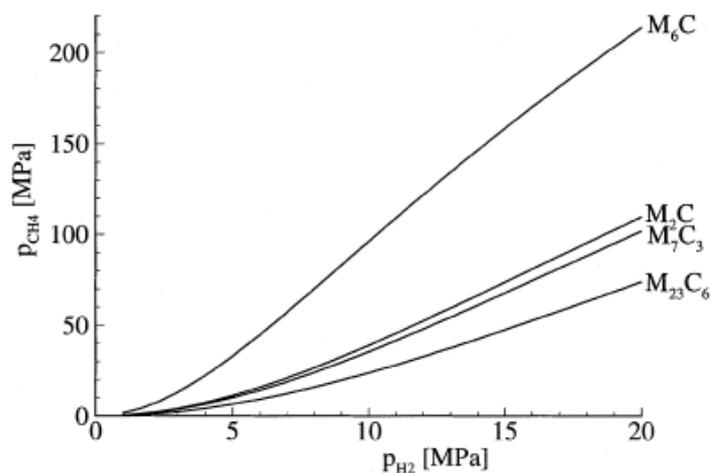


Figura 15 – Pressão de CH₄ presente nos carbonetos M₇C₃, M₂₃C₆, M₆C e M₂C para o aço 2,25Cr-1Mo a 873K (SCHLOGL *et al.*, 2001).

Ao comparar os resultados, concluiu-se que a pressão de CH₄ diminuiu com o aumento da temperatura, ao passo que a estabilidade dos carbonetos também sofre alterações. Na Figura 15 a 873 K o carboneto M₆C é o mais instável seguido pelos M₂C e M₇C₃, enquanto que o M₂₃C₆ é o mais estável devido à menor pressão de CH₄ comparando com os demais.

Os aços 2,25Cr-1Mo modificados pelo V, melhoram a resistência a fluência e ao ataque pelo hidrogênio. Portanto, é de extrema importância estudar os efeitos da adição de V no aço 2,25Cr-1Mo sobre pressão de CH₄. O aço 2,25Cr-1Mo-0,25V possui a formação dos seguintes carbonetos, M₇C₃, M₂C e MC (SCHLOGL *et al.*, 2000).

Devido à adição de vanádio, a pressão de CH₄ diminui drasticamente, como podemos observar ao compararmos a Figura 16 com a Figura 14. Com isto, podemos concluir que, devido à adição de vanádio ocorre um aumento na resistência ao ataque pelo hidrogênio (SCHLOGL *et al.*, 2001).

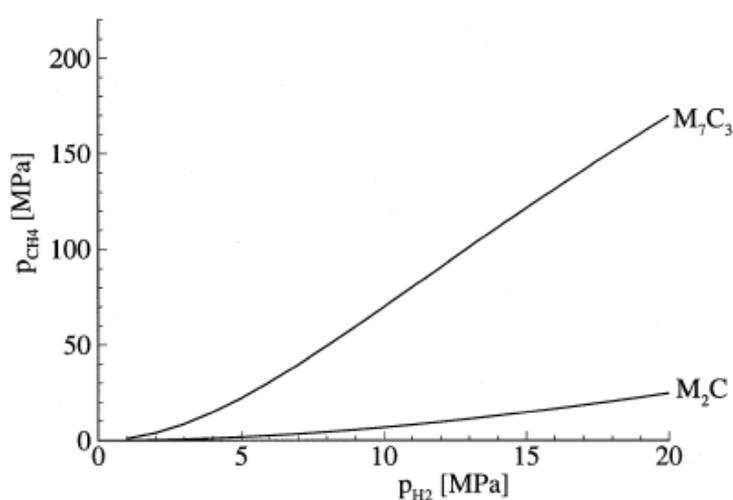


Figura 16 – A pressão de CH₄ para os carbonetos M₂C e M₇C₃ encontrados no aço 2,25Cr-1Mo modificado pelo V a 720 K (SCHLOGL *et al.*, 2001).

A adição de V nos aços 2,25Cr-1Mo contribui para a alta estabilidade termodinâmica dos carbonetos, resultando na redução da pressão de metano, suprimindo a influência do hidrogênio (HÚCINSKA, 2003).

II.4 - Efeitos da Tensão Elástica na Difusividade e na Solubilidade do Hidrogênio.

II.4.1- Difusividade do Hidrogênio.

O fluxo, J, de uma substância, (quantidade de matéria que se difunde, por unidade de tempo através de uma superfície unitária) é diretamente proporcional ao gradiente de concentração dessa substância ao longo da espessura, x, conforme a 1ª Lei de Fick responsável por determinar o coeficiente de difusão, D, no estado estacionário (SHEWMON, 1998).

$$J(x) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (6)$$

Onde:

J - Fluxo de átomos de hidrogênio ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

D - Coeficiente de difusão ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

C - Concentração (mol.m^{-3})

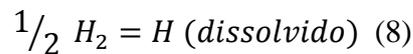
x - Espessura (m)

Para o estado transiente, aplica-se a 2ª Lei de Fick, onde o fluxo varia com tempo e com a espessura.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7)$$

II.4.2 – Solubilidade do Hidrogênio

Considerando o hidrogênio como um gás puro sob uma pressão, P, a uma dada temperatura, T, em contato com um metal, M, a equação 8 de equilíbrio entre o gás e o metal é descrita como (RODRIGUES,1994):



A atividade termodinâmica, a, do hidrogênio, em função do seu potencial químico, μ , é dada pela equação 9, a seguir:

$$a = \exp\left(\frac{\mu}{RT}\right) \quad (9)$$

Onde:

μ - Potencial químico

R- Constantes dos gases

T - Temperatura

No equilíbrio termodinâmico a atividade do hidrogênio deve ser a mesma em todas as fases o que inclui o metal e o meio, conforme equação 10 a seguir:

$$\mu = \mu_0 + \frac{RT}{2} \ln P_H \quad (10)$$

Onde:

μ_0 - Potencial químico no estado padrão (P =1 atm; T = 25°C)

P_H - Pressão parcial de gás Hidrogênio

Combinando as equações 9 e 10:

$$a = \sqrt{P_H} \exp\left(\frac{\mu_0}{RT}\right) \quad (11)$$

Como o hidrogênio é dissolvido nos metais e ligas metálicas sob a forma atômica, a atividade, a , passa a ser proporcional a concentração de hidrogênio, C_H , que pela Lei de Sievert é dada por:

$$C_H = K \sqrt{P_H} \quad (12)$$

Onde:

K- Constante de Sievert

Esta relação indica que a concentração de hidrogênio no metal aumenta linearmente com a raiz quadrada da pressão parcial de hidrogênio a uma temperatura constante.

A fugacidade, f , descreve o desvio do gás real a partir do comportamento do gás ideal, mantendo a mesma forma funcional da lei dos gases ideais. Para altas fugacidades, a pressão a qual pode ser desenvolvida em lacunas é muito menor.

Relacionando a concentração de hidrogênio com a fugacidade, a Lei de Sievert pode ser escrita como (WIPF, 1997):

$$C_H = \left(\frac{K}{\gamma}\right) f^{1/2} \quad (13)$$

Onde:

γ - Coeficiente de atividade

K - Constante de equilíbrio para a reação: $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{gás}) = \text{H}(\text{solução})$

Coeficiente de fugacidade é $\varphi = f/p$

Por definição, a solubilidade, S , é igual à concentração de hidrogênio dissolvido no metal:

$$S = \sqrt{P_H} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad (14)$$

Onde:

ΔG - Energia livre do sistema

A energia livre do sistema (ΔG) correspondente à dissolução de 1 mol de hidrogênio em solução sólida sob pressão de 1 atmosfera, contendo 1% de gás puro. Admitindo-se que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, onde ΔH e ΔS são respectivamente a entalpia e a entropia da dissolução, a solubilidade do hidrogênio pode ser escrita da seguinte forma:

$$S = \sqrt{P_H} \cdot \exp \frac{\Delta S}{R} \cdot \exp \left(\frac{-\Delta H}{RT} \right) \quad (15)$$

O primeiro termo da equação é chamado de S_0 , de acordo com a equação 16, a seguir:

$$S_0 = \sqrt{P_H} \cdot \exp \left(\frac{\Delta S}{R} \right) \quad (16)$$

Logo a solubilidade S é dada equação 17, a seguir:

$$S = S_0 \exp \left(\frac{-\Delta H}{RT} \right) \quad (17)$$

II.4.3 – Efeitos da Tensão Elástica

Em inúmeras aplicações industriais, materiais metálicos estão sujeitos a contaminação com hidrogênio associado a esforços mecânicos. Cita-se como exemplo tubulações industriais e vasos de pressão. O emprego da tensão elástica provoca um aumento no volume molar parcial de hidrogênio no metal. Este aumento é retratado pela equação 18 a seguir (BOCKRIS, 1961).

$$\left[\frac{\partial \ln \frac{C_{H,\sigma h}}{C_{H,0}}}{\partial \sigma h} \right]_T = \frac{V_H}{RT} \quad (18)$$

Onde:

$C_{H,\sigma h}$: concentração de hidrogênio sob tensão.

$C_{H,0}$: concentração de hidrogênio sem tensão.

V_H : volume molar parcial.

R : constante dos gases.

T : temperatura em Kelvin (K)

A tensão elástica aumenta a permeabilidade de hidrogênio no material. A concentração total de hidrogênio pode aumentar de um fator de 2 a 3, ou seja, pode ter seu valor triplicado. Já para tensões compressivas a concentração de hidrogênio tende a diminuir cerca de 50%.

De acordo com a 1ª Lei de Fick (equação 6) observa-se que com o aumento da permeabilidade de hidrogênio, ocorre um aumento no fluxo deste elemento, a difusividade permanece constante e solubilidade aumenta com a tensão elástica aplicada. A Figura 17 a seguir mostra a dependência do fluxo (J) de hidrogênio para diferentes níveis de tensão elástica (σ_e) aplicada para um aço martensítico (FRAPPART, 2011).

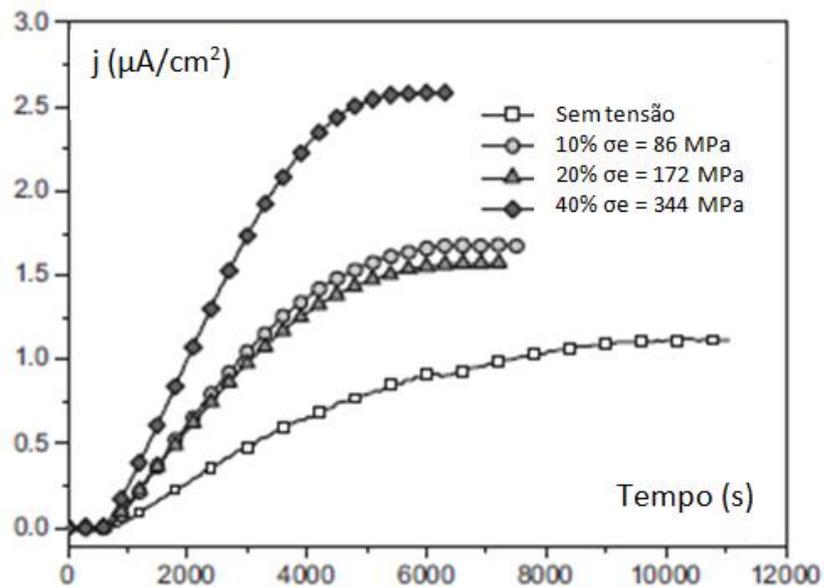


Figura 17 – Curva de permeabilidade para diferentes níveis de tensão elástica (adaptado de FRAPPART, 2011).

O fluxo pode ser determinado através da quantidade de hidrogênio (Q_H) que passa pela superfície de área (A) por unidade de tempo (t). Devido a isto, ocorre uma ocupação preferencial na rede cristalina, ou seja, o aumento do fluxo de hidrogênio para uma determinada direção (FRAPPART, 2011).

Frappart, *et al.*, (2011), mostraram a dependência da difusividade com a tensão aplicada, onde foi possível observar a diminuição da difusividade quando a tensão limite de escoamento é excedida, ou seja, na região plástica. Isto se deve a geração de defeitos, principalmente discordâncias durante o regime plástico. Estas discordâncias tendem a aprisionar o hidrogênio difusível.

CAPÍTULO III

III-MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - O aço 2,25Cr-1Mo-0,25V

O material utilizado neste trabalho é o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V com especificação SA-832 Grau 22 V, temperado e revenido, “como recebido”, cedido pela Petrobrás ao Laboratório de Propriedades Mecânicas do PEMM/COPPE/UFRJ. O material de partida, não submetido ao uso em serviço, sob a forma de chapa grossa de 12 x 500 x 500 mm.

III.1.1- Análise Química do Aço 2,25Cr-1Mo-0,25V

A Tabela 4 mostra os resultados da análise química para o aço 2,25Cr-1Mo 0,25V obtida por espectroscopia de emissão ótica.

Tabela 4 - Composição química do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

% dos elementos em peso.										
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Co
0,158	0,104	0,407	0,0074	0,0034	2,40	0,157	1,01	0,0270	0,0420	0,0130
Ti	Nb	V	W	Pb	B	Sn	Zn	As	Bi	Ca
0,0067	0,0110	0,272	0,0320	0,0100	0,0010	0,0037	0,0030	0,0044	0,0160	0,0015
Ce	Zr	La	Fe							
0,0100	0,0067	0,0015	95,3							

A Tabela 5 mostra a composição química requerida pela norma ASME para o aço SA 832:

Tabela 5 - Composição Química SA-832 Grau 22 V (adaptado de ASME 2010 Seção II parte A)

% dos elementos em peso.								
C	Mn	V	S (máx)	Si (máx)	Cr	Mo	Ca (máx)	Ti (máx)
0,09 - 0,18	0,25 - 0,66	0,23 - 0,37	0,015	0,13	1,88-2,62	0,85 - 1,15	0,02	0,035
Cu (máx)	Ni (máx)	Nb (máx)	Fe					
0,23	0,28	0,08	balanço					

III.2 – Tratamento Térmico de Envelhecimento

Para realizar o tratamento térmico de envelhecimento, as amostras foram encapsuladas em tubo de quartzo evacuados, posteriormente envelhecidas ao forno a temperatura de 600°C, com tempos de exposição de 500h, 1000h e 2000h e por fim, foram resfriadas lentamente, dentro do forno, até atingir a temperatura ambiente.

III.3- Hidrogenação

Os corpos de prova do ensaio de tração foram hidrogenados eletroliticamente por 72 horas, conforme Figura 18. As amostras foram imersas em solução 0,1M de H_2SO_4 , geradora de hidrogênio. Para aumentar a fugacidade de hidrogênio, foi utilizado um catalisador, 2mg/l de As_2O_3 , no eletrólito. A corrente para eletrólise foi aplicada através do uso de uma fonte de corrente/tensão, conectados a fios de platina, onde o pólo negativo em contato com a amostra e o pólo positivo imerso em solução. A densidade de corrente aplicada foi de 5 mA/cm². Após 72h de hidrogenação, as amostras foram submetidas aos ensaios mecânicos.

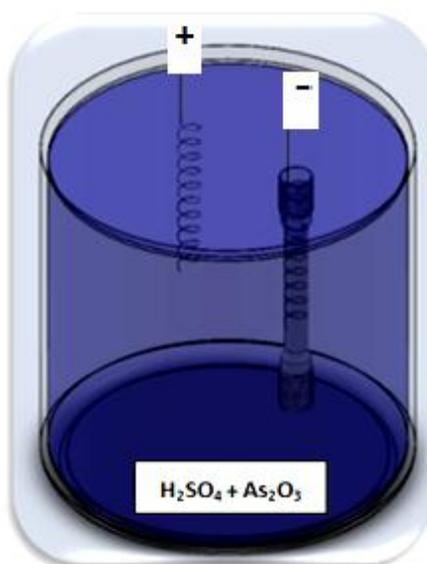


Figura 18 - Desenho esquemático para o processo de hidrogenação (adaptado de COSTA, 2011).

Para avaliar os efeitos da tensão mecânica durante a hidrogenação, foram realizados testes de tração também em amostras hidrogenadas sob tensão elástica igual a 50% da tensão de escoamento durante 72h.

III.4 - Caracterização Microestrutural

III. 4.1 - Microscopia Ótica

Foram realizadas análises no microscópio ótico, MO, modelo OLIMPUS BX60M (Câmera Sony CCD-IRIS). Através da microscopia ótica foi possível analisar a precipitação existente na microestrutura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V temperado e revenido atacado com nital 2% por 1 minuto, antes e após os tratamentos de envelhecimento.

III.4.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram realizadas análises no microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JEOL JSM 6460 LV, EDS Noran System Six – Model 200. A caracterização microestrutural por MEV foi realizada antes e após os tratamentos de envelhecimento.

III.5 - Ensaio de Tração Uniaxial

Os ensaios de tração foram executados com o propósito de avaliar as alterações nas propriedades mecânicas do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V para as condições estabelecidas neste trabalho. Em todos os experimentos foram utilizados corpos de provas de formato cilíndrico e diferentes taxas de deformação com uma média de três ensaios para cada condição pré-estabelecida. Os ensaios a temperatura ambiente foram realizados no equipamento EMIC, modelo DL10000, com capacidade de 100 KN. O equipamento encontra-se no Laboratório de Propriedades Mecânicas da COPPE/ UFRJ.

III.6- Ensaio de Microdureza

Foram realizadas análises de microdureza Vickers HV1 no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V para as condições de trabalho estabelecidas nesse estudo. Neste ensaio de microdureza utiliza-se uma carga específica e um penetrador de diamante no formato de pirâmide com base quadrada. Neste trabalho a carga utilizada foi de 1kg em tempos de ensaio de 15s. O equipamento utilizado foi o micrômetro Zwick/Roell, disponível no Laboratório de Propriedades Mecânicas do PEMM. Os testes foram realizados obedecendo às especificações da norma ASTM E92-82e2 (ASTM, 2003).



Figura 19: Micrômetro Zwick/Roel

III.7 - Teste de Permeação de Hidrogênio

Para realizar o ensaio de permeação de hidrogênio, foi utilizado o método Galvanostático-Potenciostático, que consiste na aplicação de uma corrente catódica constante, para um fluxo de hidrogênio constante, iniciando-se em $t = 0$. O lado da amostra de geração de hidrogênio é conhecido como lado galvanostático, onde ocorre a adsorção, absorção e difusão do hidrogênio gerado através da espessura da amostra.

O outro lado da amostra, responsável pela detecção de hidrogênio, conhecido como lado potenciostático, a $t > 0$, onde se aplica uma corrente anódica, de modo a manter a concentração de hidrogênio na superfície da amostra igual a zero.

A chegada de hidrogênio no lado de detecção produz uma corrente anódica que aumenta com o aumento do fluxo de hidrogênio ao longo do tempo, até que seja atingido o estado estacionário. Cada elétron gerado através da corrente anódica corresponde a um átomo de hidrogênio que deixa o metal (BOES e ZUCHNER, 1976).

A Figura 20 a seguir mostra o perfil de concentração de hidrogênio em relação à espessura e uma típica variação da corrente anódica em função do tempo.

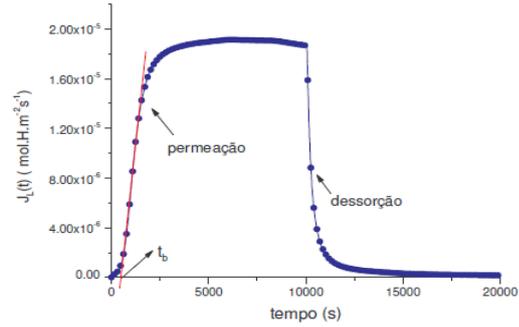
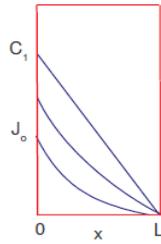


Figura 20 - Perfil de concentração de hidrogênio em um metal durante teste galvanostático potenciostático (Adaptado de AZAMBUJA, 2002)

As condições, inicial e de contorno, definidas para esta técnica são descritas a seguir:

Em $t = 0, C = 0$ para $0 \leq x \leq L$

Para $t > 0, J_0 = DC_{\infty}/S = \text{cte.}$

$C_s = 0$

A solução da equação 18, utilizando separação das variáveis, através da aplicação das condições iniciais e de contorno para esta técnica resulta em:

$$c(x, t) = \frac{J_0(L-x)}{D} - \frac{8J_0L}{D\pi^2} \sum_0^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \text{sen} \frac{2n+1}{2L} \pi(L-x) \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right) \quad (19)$$

Onde: $n=1, 2, 3, \dots$

Esta equação representa a distribuição da concentração de hidrogênio ao longo da espessura, L , da amostra. Aplicando-se a equação 6 (1ª Lei de Fick) na equação 19, para $x=L$, tem-se que a corrente de permeação, $i_L(t)$, é dada por :

$$i_L(t) = i_0 \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right) \right) \quad (20)$$

O fluxo de hidrogênio pode ser obtido por:

$$J_L(t) = \frac{i_L(t)}{zFA} \quad (21)$$

Onde:

F – Constante de Faraday

A – Área

z – Número de elétrons da reação

O tempo t_i , refere-se ao ponto de inflexão da curva da Figura 22, dada por:

$$t_i = \frac{3 \ln 3}{2} \frac{L^2}{\pi^2 D} \quad (22)$$

A interseção da tangente do ponto de inflexão com o nível inicial $i_L = 0$, fornece o tempo t_b , onde o coeficiente de difusão pode ser calculado através da equação 23 a seguir:

$$t_b = 0,76 \frac{L^2}{\pi^2 D} \quad (23)$$

No estado estacionário, ou seja, quando a corrente atinge um valor máximo e não varia com o tempo, a relação entre o tempo e a difusividade é dada por:

$$t_L = \frac{L^2}{2D} \quad (24)$$

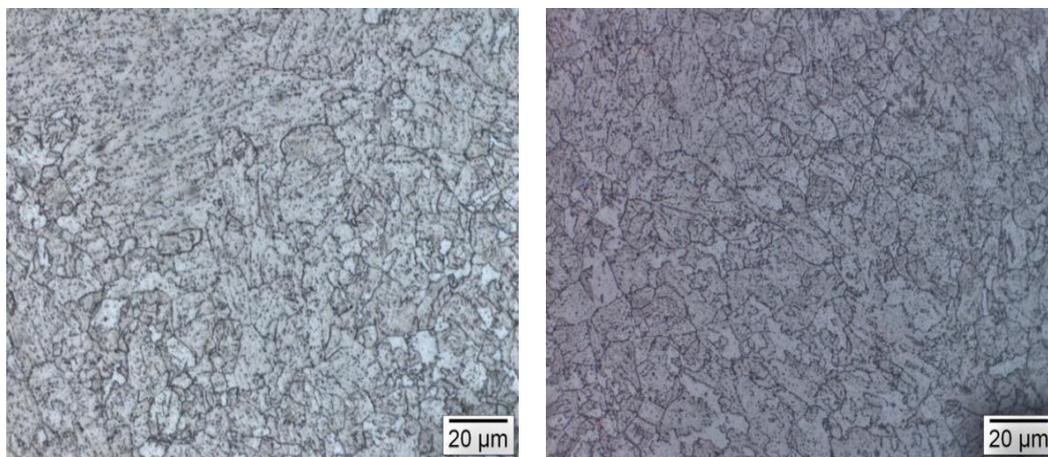
CAPÍTULO IV

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 – Análise Microestrutural

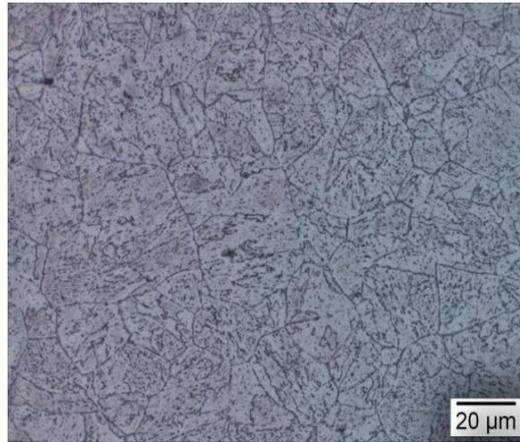
Para avaliar a microestrutura bem como a precipitação existente que ocorre no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V temperado e revenido “como recebido” e envelhecidos artificialmente, foram realizadas análises através da microscopia ótica e eletrônica de varredura, utilizando ataque com nital 2% por 1 minuto, nas seguintes condições: como recebida, envelhecida por 500h e 1000h a 600°C.

Observa-se na Figura 21 a seguir mostra uma estrutura tipicamente formada por grãos de bainita na matriz ferrítica. Entretanto, não é possível distinguir as microestruturas dos aços nas condições como recebido e envelhecidos em diferentes tempos a 600°C. Isto porque, nesta temperatura não há crescimento de grão e nem modificação significativa da estrutura bainítica evidente na microscopia ótica.



(a)

(b)



(c)

Figura 21 - Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecidos a 600 °C, sendo: (a) Como recebido, (b) Envelhecido por 500h, (c) Envelhecido por 1000h, todos a 600°C.

Visando obter uma análise com maior resolução da variação microestrutural das amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V nas condições como recebida e envelhecida, foram feitas análises da microesturtura através da microscopia eletrônica de varredura, MEV, utilizando as mesmas amostras observadas por microscopia ótica. O MEV permite obter maior aumento e, portanto caracteriza melhor a precipitação e a microestrutura da amostra.

A Figura 22 a seguir mostra as microestruturas obtidas por MEV para as quatro condições estudadas neste trabalho, com aumento nominal de 5000x. Observa-se que a precipitação fica mais evidente, entretanto, mesmo em grandes aumentos não é possível distinguir com maior exatidão as diferenças entre as microestruturas causadas pelo envelhecimento.

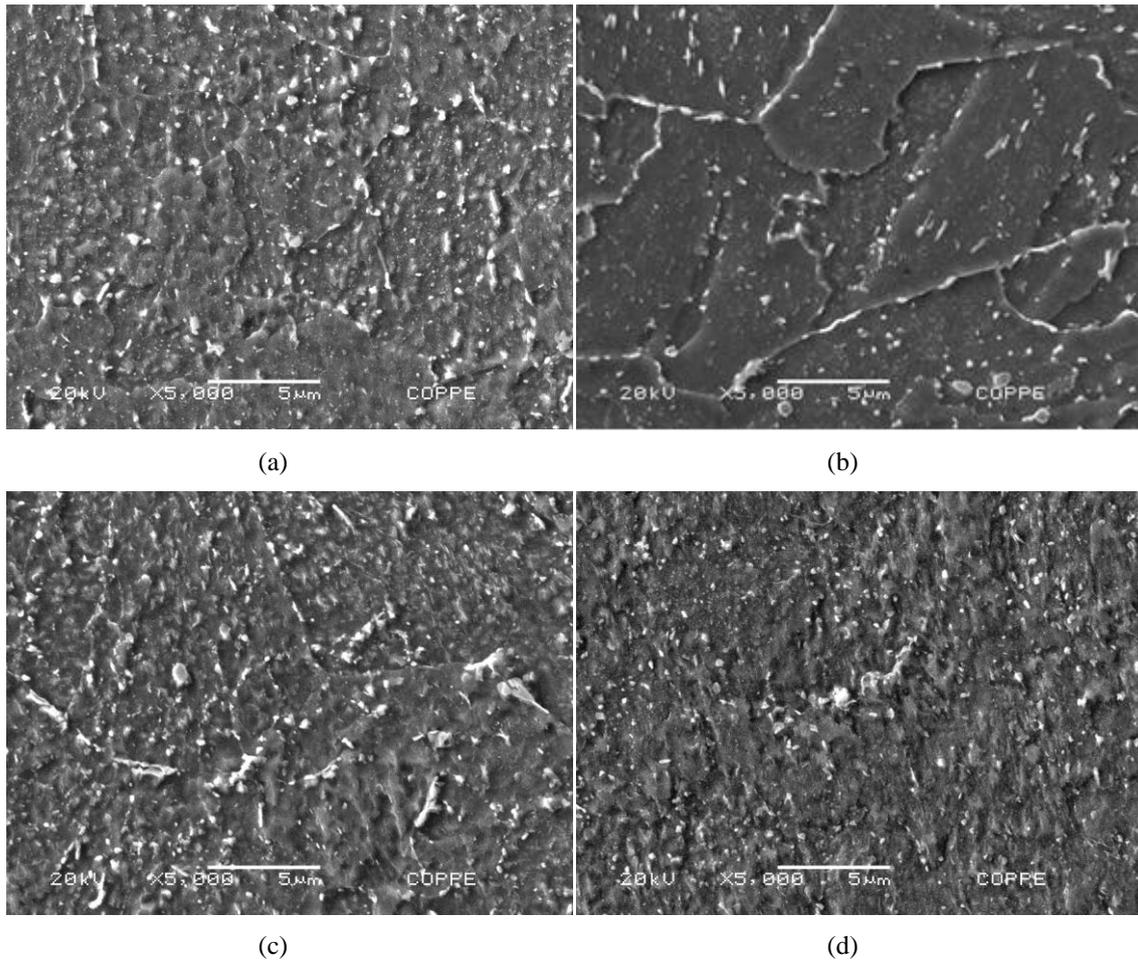


Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 2,25Cr-1Mo-0,25V: (a) Como recebido, (b) Envelhecido por 500h a 600°C, (c) Envelhecido por 1000h a 600°C, (d) Envelhecido por 2000h a 600°C, aumento de 5000x.

A Figura 23 a seguir mostra a microestrutura obtida por MEV para a condição “como recebida” do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, com um aumento 40.000x, onde observa-se com detalhe a presença de carbonetos decorando os contornos de grão da bainita.

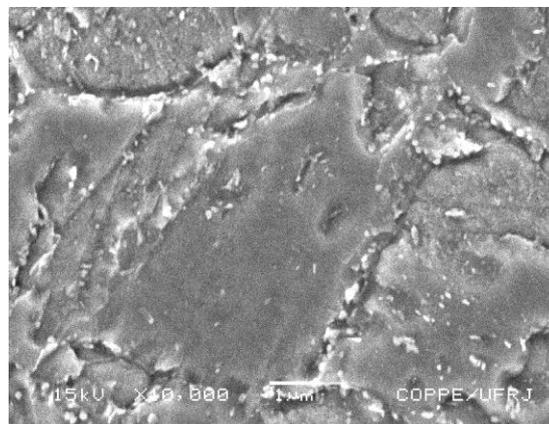


Figura 23-Detalhe da microestrutura da amostra como recebida do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V mostrando os carbonetos decorando os contornos da bainita.

IV.2 – Ensaio de Tração Uniaxial

Foram realizados ensaios de tração uniaxial nos corpos de prova do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V nas condições como recebida, envelhecidas a 600°C por 500h, 1000h e 2000h.

As amostras na condição “como recebida” e envelhecida a 2000h foram carregadas com hidrogênio sob tensão elástica e em seguida, após completar o ciclo de hidrogenação os corpos de prova foram ensaiados até a fratura. As curvas tensão x deformação ($\sigma \times \epsilon$) das amostras como recebida nas condições hidrogenadas com e sem tensão e sem hidrogênio são apresentadas na Figura 24 a seguir:

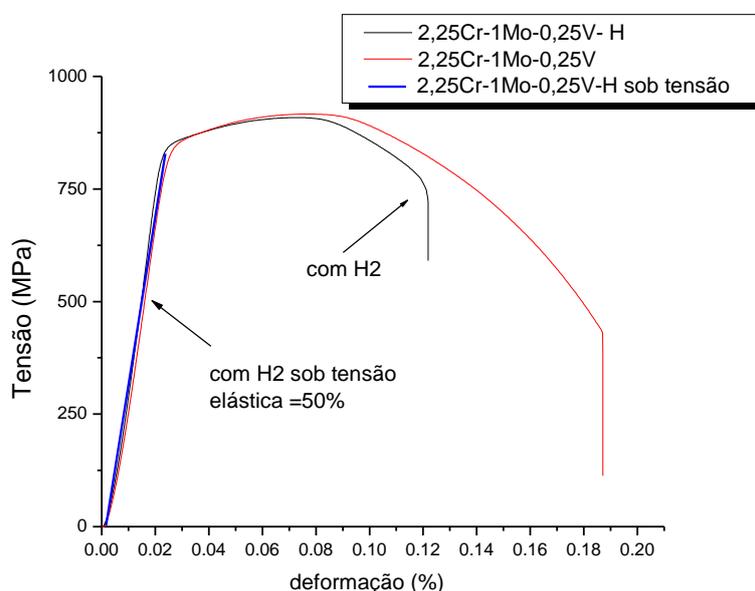


Figura 24- Curvas tensão deformação para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V “como recebida” e hidrogenado durante 72 h usando 5 mA e hidrogenada sob tensão elástica igual a 50% da tensão de escoamento.

Observa-se na Figura 24 que o hidrogênio introduzido sem a tensão trativa aplicada não causa, aparentemente, nenhum efeito nas tensões limite de escoamento e limite de resistência, entretanto, há uma significativa redução da ductilidade. Para a amostra hidrogenada sob tensão trativa, as condições se mostraram extremamente severas e houve uma fratura na amostra antes de atingir a tensão limite de escoamento. Isto sugere que durante a relaxação do corpo de prova para ser retirada a célula de hidrogenação e fazer o ensaio de tração definitivo, o corpo de prova não resiste à concentração de

hidrogênio imposta, o que causa geração de trincas e, por esta razão se torna completamente frágil.

Resultados similares foram observados por Costa (2011), para o aço 2,25Cr-1Mo hidrogenados sob tensão trativa.

Frappart, *et al.*, (2011), demonstrou que a tensão elástica aumenta a solubilidade aparente do hidrogênio na liga e que para o aço martensítico isto poderia significar um aumento de cerca de 60% para tensões elásticas aplicadas na hidrogenação. Este fato explica o comportamento mecânico observado no presente estudo para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

A Tabela 6 a seguir mostra os valores das propriedades mecânicas obtidas para as amostras como recebida e envelhecidas com e sem hidrogênio.

Tabela 6 - Parâmetros de propriedades mecânicas obtidos das curvas de tração uniaxial a temperatura ambiente para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Amostras	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Alongamento (%)
Como rec.	824	986	17,6
Env-500h	565	704	16,2
Env-1000h	580	732	15,8
Env-2000h	575	690	15,0
Como rec.+H	810	909	11,0
Env-500h +H	550	690	10,2
Env-1000h+H	590	735	11,0
Env-2000h+H	570	680	10,5

Para efeitos de comparação os valores sugeridos pela norma ASTM A832/A832M-90 para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V nas condições normalizado e temperado e revenido são apresentados nas Tabelas 7 e 8 a seguir.

Tabela 7 - Resistência a tração requerida para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição normalizado (ASTM A832/A832M-90).

Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)		Alongamento (%)
	Mín	Máx	
[415]	585	760	18

Tabela 8 - Propriedades Mecânicas para os Aços 2,25Cr-1Mo-0,25V após têmpera a 975°C seguida de revenido a 600-740°C.

Limite de Escoamento(MPa)	Limite de Resistência (MPa)		Alongamento (%)	Dureza (HB)	
	Mín	Máx		Mín	Máx
930	1080	1250	10	321	363

Observa-se na Tabela 6 que tanto a tensão limite de escoamento quanto a tensão limite de resistência diminuem nas amostras envelhecidas. Entretanto a ductilidade é pouco afetada nestas condições de tratamento. Isto sugere que, embora haja um aumento da precipitação de carbonetos e coalescimento de parte dos carbonetos, o tratamento térmico a 600°C por tempo prolongado promove o revenimento do aço.

As Figuras 25 e 26 a seguir sumarizam a variação da tensão limite de escoamento e do limite de resistência em função do tempo de envelhecimento. As figuras foram construídas com base nos valores da Tabela 6.

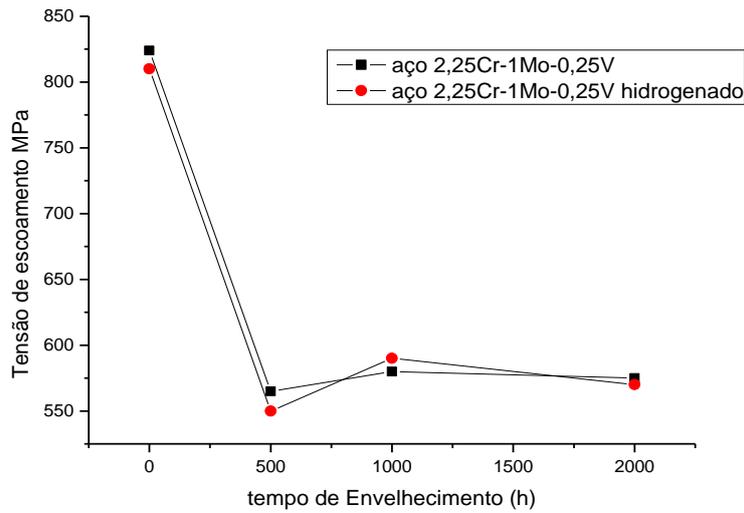


Figura 25-Tensão limite de escoamento (MPa) versus tempo de envelhecimento (h)
Aço 2,25Cr-1Mo-0,25V

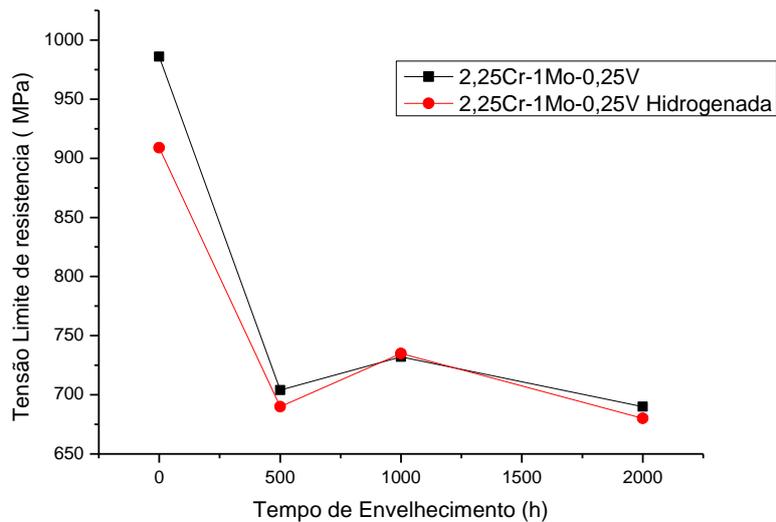


Figura 26- Tensão limite de resistência (MPa) versus tempo de envelhecimento (h)
Aço 2,25Cr-1Mo-0,25V

Dois mecanismos atuam nos aços 2,25Cr-1Mo-0,25V durante o tratamento térmico de envelhecimento: endurecimento por solução sólida e por precipitação.

O maior valor encontrado de tensão limite de escoamento e de tensão limite de resistência foi para a amostra “como recebido”, isto se deve a contribuição do Mo em solução sólida, e conseqüentemente, o endurecimento por solução sólida.

Com o tratamento térmico de envelhecimento para as demais condições de trabalho, houve uma queda significativa nos valores da tensão limite de escoamento e tensão limite de resistência. Este fato pode ser atribuído à saída de Mo em solução sólida, com isto o mecanismo de endurecimento predominante passa ser o endurecimento por precipitação.

Ao se observar a evolução da tensão limite de escoamento e da tensão limite de resistência conclui-se que houve um superenvelhecimento na amostra tratada a 2000h e um máximo na resistência a 1000h de tratamento térmico.

A seguir serão mostradas as superfícies de fratura de alguns dos corpos de prova ensaiados em tração antes e após a hidrogenação. A Figura 27 a seguir mostra a superfície de fratura da amostra do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V como recebida, sem hidrogênio.

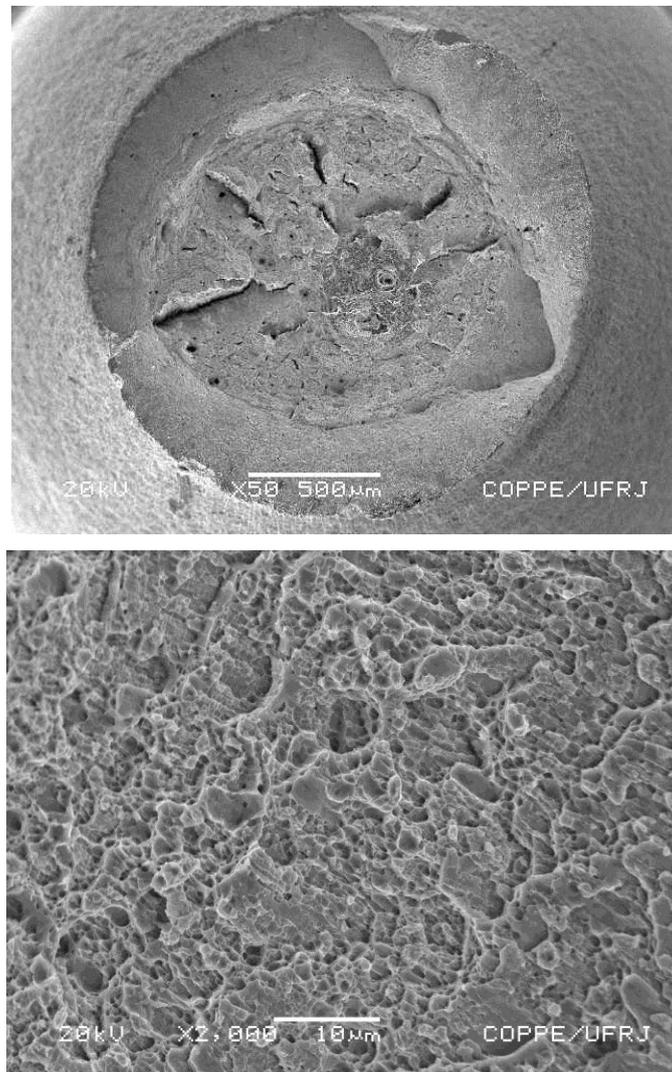


Figura 27 - Superfície de fratura da amostra do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V como recebida.

A Figura 28 a seguir mostra a superfície de fratura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V como recebido e hidrogenado. Comparando as Figuras 27 e 28, observa-se que as morfologias de fratura são diferentes. Na amostra como recebida sem hidrogênio o aspecto de fratura é mais dúctil e há a formação de trincas radiais na superfície de fratura típica de um aço de elevada resistência. Pode se observar que para a amostra com hidrogênio essas trincas superficiais desaparecem e a fratura torna-se menos dúctil. Isto sugere que outro mecanismo esteja atuando, tal como a participação de inclusões não metálicas no acúmulo de hidrogênio, conforme evidenciado na Figura 28. O espectro obtido por EDS confirma a natureza da partícula observada na superfície de fratura.

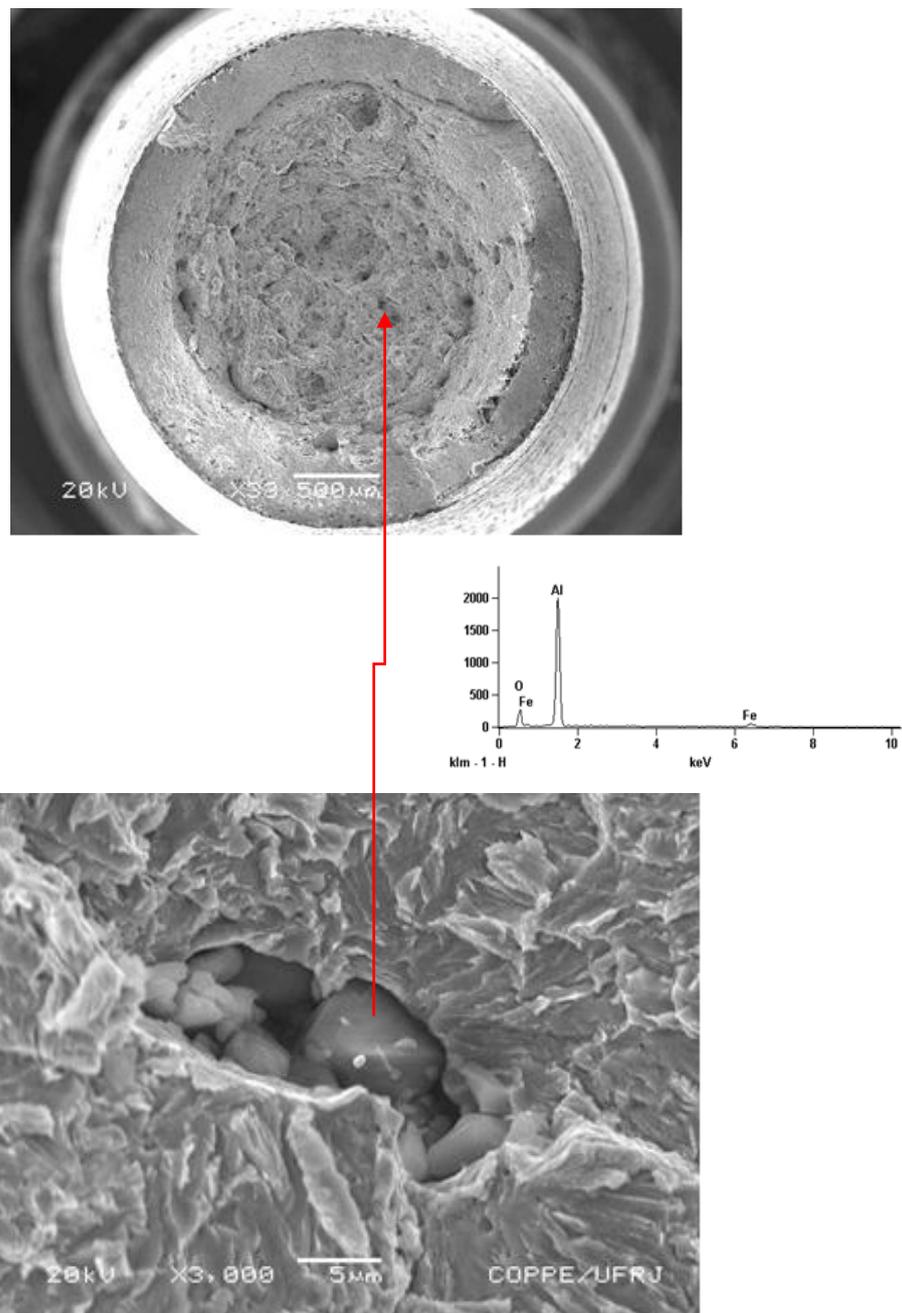


Figura 28- Superfície de fraturada amostra 2,25Cr-1Mo-0,25V como recebida e hidrogenada.

A Figura 29 a seguir, mostra as fractografias do corpo de prova do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecido a 600 °C por 500 h, rompido durante o ensaio de tração uniaxial mostrando uma fratura tipicamente dúctil.

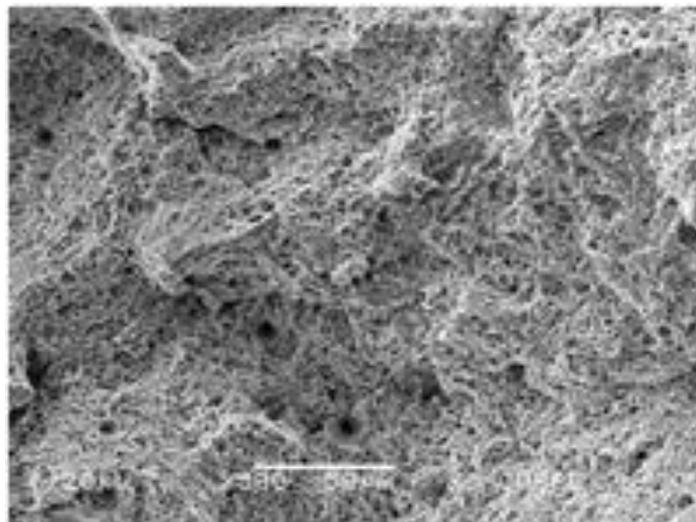
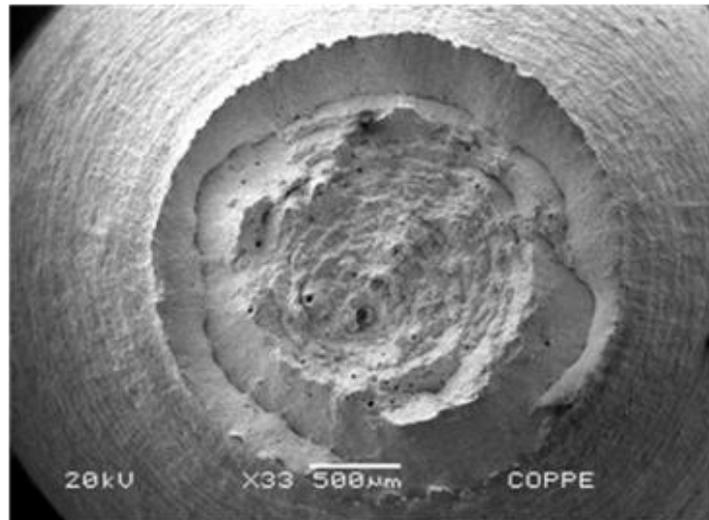


Figura 29 - Fractografia do corpo de prova do aço na condição envelhecida a 600 °C por 500 h.

A Figura 30 a seguir, mostra as fractografias do corpo de prova do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecido a 600 °C por 1000 h, rompido durante o ensaio de tração uniaxial. O aspecto geral da superfície de fratura é tipicamente dúctil, exibindo também trincas radiais típicas de aços de elevada resistência mecânica.

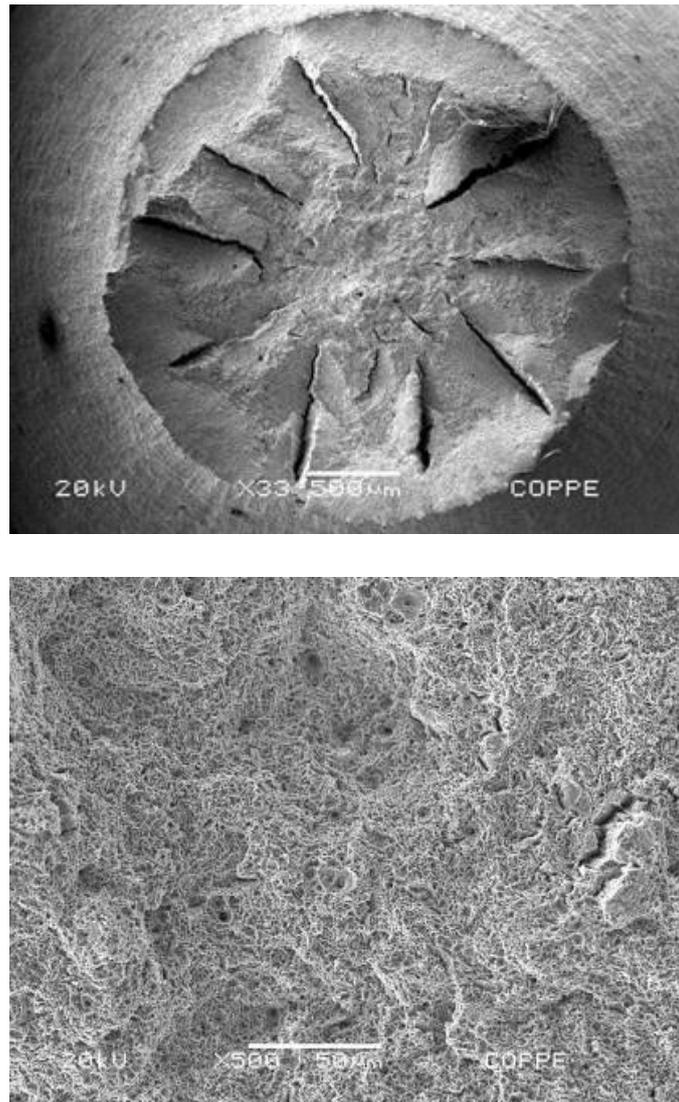


Figura 30 - Fractografia do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecido a 600° C por 1000 h.

A Figura 31 a seguir, mostra as fractografias do corpo de prova do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecido a 600 °C por 1000 h, e hidrogenadas e rompidas durante o ensaio de tração uniaxial. Observa-se presença de partículas de segunda fase e fratura tipicamente frágil ao entorno das mesmas.

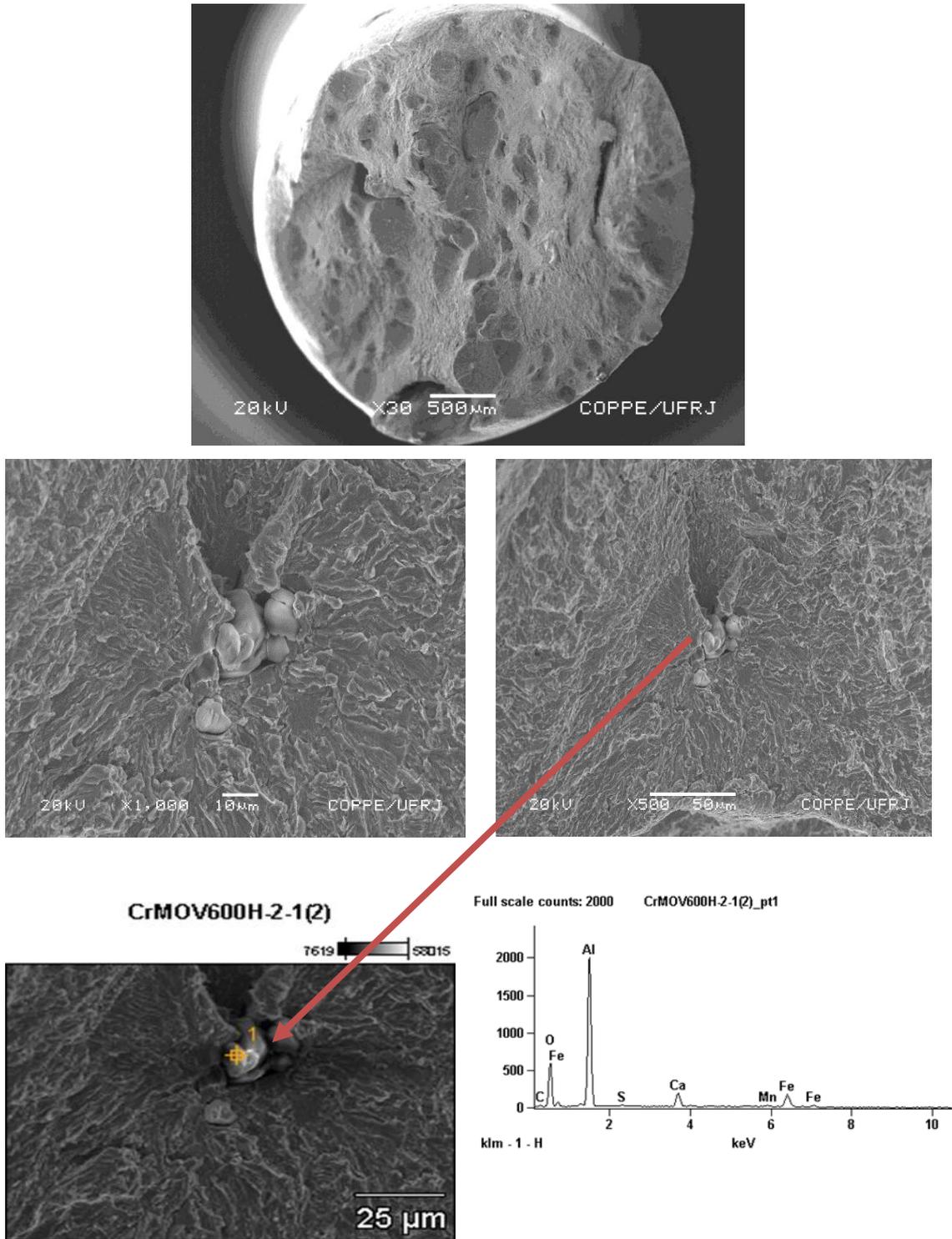


Figura 31- Superfície de fratura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecido a 600°C por 1000h e com carregamento de hidrogênio.

Na Figura 31, observa-se presença de regiões frágeis caracterizada pelas interações do hidrogênio com esses precipitados na microestrutura do aço. A superfície de fratura desta amostra exibe também trincas e regiões típicas daquelas denominadas por *fish-eyes*, o que reforça a conclusão do mecanismo de fragilização pelo hidrogênio destes aços.

A Figura 32 a seguir mostra a superfície de fratura para a amostra tratada termicamente a 600°C por 2000h. Observa-se aqui uma maior área de *fish-eyes* formada tornando a amostra ainda mais frágil.

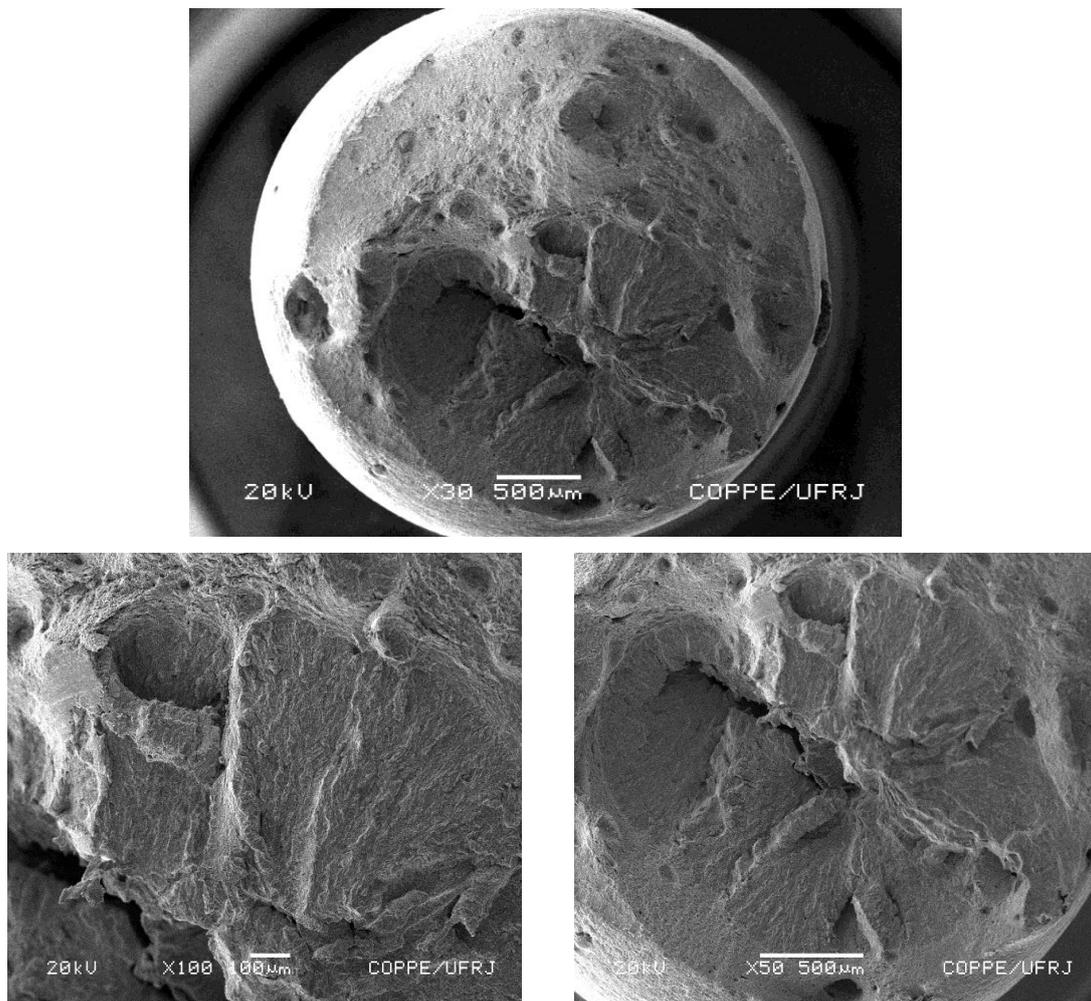


Figura 32- Superfície de fratura da amostra 2,25Cr-1Mo-0,25V, envelhecido por 2000h a 600°C, exibindo um aspecto de fratura tipicamente frágil, exibindo a formação de regiões denominadas *fish-eyes*.

IV.3- Ensaio de Microdureza

Foram realizadas 12 medidas de microdureza Vickers HV1 no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V para as condições de trabalho: como recebido e envelhecido a 600°C por 500h, 1000h e 2000h. Os testes foram realizados através da aplicação de carga de 1 kg em tempos de ensaios de 15 segundos para cada amostra. A Tabela 9 apresenta os resultados dos ensaios de microdureza encontrados.

Tabela 9: Microdureza Vickers do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V nas condições: como recebido e envelhecido por 500, 1000 e 2000h.

Condição	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	Média ± desvio padrão
CR	268	270	283	306	299	311	302	292	283	274	276	287	287,6 ± 14,5
Env 500h a 600 °	240	226	231	242	243	247	243	238	246	244	255	246	241,8 ± 7,5
Env 1000h a 600 °	243	251	254	251	250	249	256	255	262	258	257	252	253,2 ± 4,9
Env 2000h a 600 °	215	232	227	225	234	236	221	237	230	233	222	223	227,9 ± 6,8

Nas quatro condições de trabalho as amostras foram submetidas a tratamento térmico de têmpera e revenimento. O valor da dureza de 287,6±14,5 HV, encontrada na amostra como recebida deve ser atribuído ao efeito do Mo em solução sólida.

A queda de dureza, (241,8±7,5 HV) para a condição de envelhecimento por 500h a 600°C pode ser atribuída ao fato do mecanismo de endurecimento por solução sólida estar sendo substituído pelo mecanismo de endurecimento por precipitação. Nesta condição, não foi possível evidenciar aumento da resistência devido à precipitação (evolução dos precipitados), mesmo com o envelhecimento.

As amostras envelhecidas por 500h e 1000h, apresentaram valores dureza bem próximos e na amostra envelhecida por 2000h foi evidenciado o efeito de superenvelhecimento, devido à redução da dureza (227,9±6,8 HV) em função do coalescimento dos precipitados.

IV.4 – Teste de Permeação de Hidrogênio

As amostras como recebida e envelhecidas foram testadas em permeação de hidrogênio a temperatura ambiente, usando-se eletrólito de H₂SO₄ no lado de geração de hidrogênio e de NaOH no lado de detecção. A Figura 33 a seguir mostra um experimento

típico de permeação de hidrogênio realizado no presente trabalho. Observa-se duas curvas de permeação, separadas pela curva de dessorção. A primeira permeação ocorre no material contendo muitos sítios aprisionadores. Por esta razão o tempo para que a difusão se processe é maior que o tempo para ocorrer à segunda curva de permeação. Isto se deve a saturação dos sítios aprisionadores. A Figura 33 b) mostra as duas curvas sobrepostas o que possibilita o cálculo da quantidade de hidrogênio aprisionado.

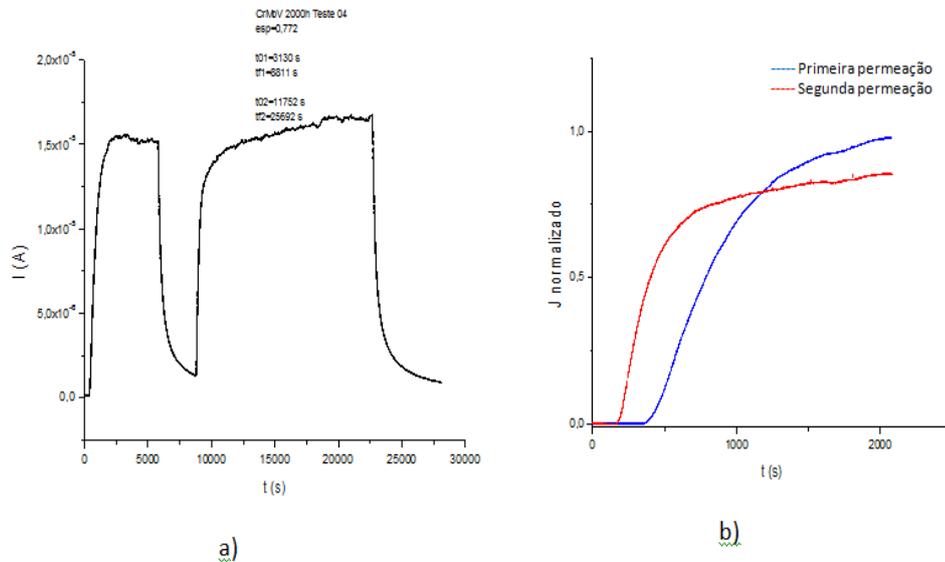


Figura 33 – Curvas de permeação de hidrogênio no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V: na condição Envelhecida a 600°C por 2000h.

A Figura 34 a seguir mostra todas as curvas da primeira permeação para as quatro condições analisadas (como recebida e envelhecidas). Observa-se que a difusão no material como recebido ocorre de forma relativamente lenta em relação aos demais, embora haja menos carbonetos precipitados, mas a existência de solução sólida substitucional pode também contribuir para o retardo da difusividade. Outro aspecto de igual importância que não deve ser desprezado é o histórico prévio de tratamento do aço que confere elevada resistência mecânica. Isto contribui com maior número de sítios aprisionadores. À medida que se promove o envelhecimento vai ocorrendo maior precipitação, porém o efeito da relaxação é mais preponderante.

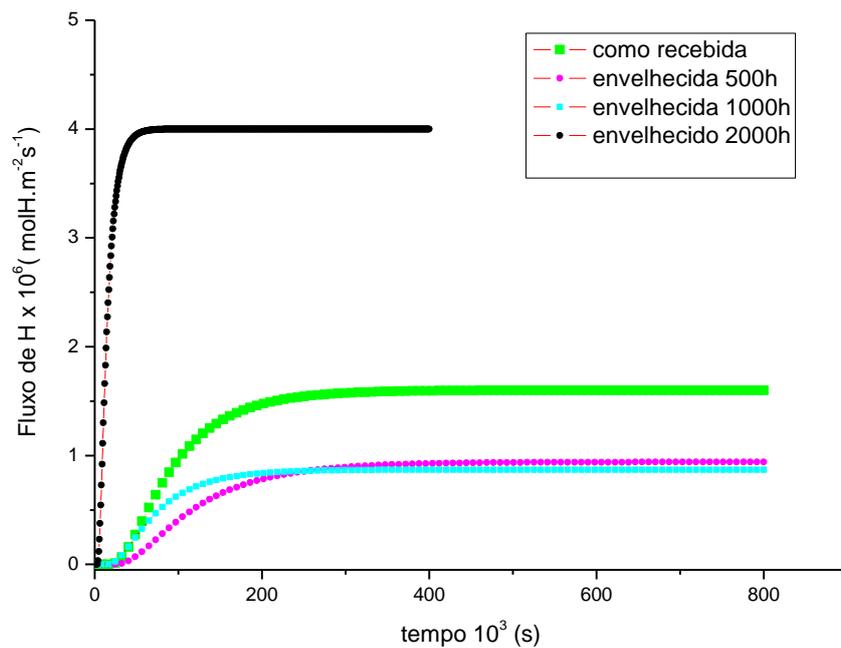


Figura 34 - Curvas da primeira permeação de hidrogênio no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V para as condições: como recebido, envelhecida 500h, envelhecida 1000h e envelhecido 2000h a 600°C.

Tabela 10: Difusividade e Solubilidade para a primeira e segunda permeação de hidrogênio no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Amostras	1ª Permeação			2ª Permeação		
	D_1 ($m^2.s^{-1}$)	J_1 ($mol H.m^{-2}.s^{-1}$)	S_{1ap} ($mol H.m^{-3}$)	D_2 ($m^2.s^{-1}$)	J_2 ($mol H.m^{-2}.s^{-1}$)	S_{2ap} ($mol H.m^{-3}$)
CR	$1,3 \times 10^{-11}$	$1,6 \times 10^{-6}$	110,0	$2,9 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^{-6}$	60,5
Env 500h a 600 °	$1,0 \times 10^{-11}$	$9,4 \times 10^{-7}$	85,0	$1,5 \times 10^{-11}$	$5,3 \times 10^{-7}$	32,0
Env 1000h a 600 °	$1,6 \times 10^{-11}$	$8,7 \times 10^{-7}$	38,5	$3,9 \times 10^{-11}$	$5,7 \times 10^{-7}$	10,5
Env 2000h a 600 °	$7,6 \times 10^{-11}$	$4,0 \times 10^{-6}$	40,5	$1,5 \times 10^{-10}$	$4,2 \times 10^{-6}$	21,5

Analisando a difusividade na primeira permeação do Hidrogênio para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, nas condições de como recebido e envelhecido a 600°C por diferentes tempos, observa-se que a difusividade é invariante nas amostras como recebida e envelhecida por 500h e 1000h, apresentando valores similares. Entretanto, a amostra envelhecida por 2000h apresentou um valor de difusividade de $7,6 \times 10^{-11} m^2.s^{-1}$, muito superior quando comparado com os valores encontrados para as demais condições de trabalho. Isto sugere que a total transformação da liga, aniquilamento de defeitos e coalescimento dos precipitados, contribuem para o aumento da difusividade.

Analisando a solubilidade referente à primeira permeação observa-se que a maior solubilidade aparente de hidrogênio é obtida para a amostra de aço na condição como recebida. Este comportamento pode ser atribuído à microestrutura do material, resultante do tratamento térmico prévio de têmpera e revenido.

Na segunda permeação, a difusividade aumentou em relação à primeira permeação, isto sugere que os sítios aprisionadores foram preenchidos durante a primeira permeação de hidrogênio. Pode ser visto que a solubilidade é ainda considerável nestes aços. A diferença entre os valores das duas permeações pode ser explicada devido ao fato de que somente os aprisionadores fracos liberam hidrogênio e, por conseguinte são novamente preenchidos pelo hidrogênio, durante a segunda permeação. Isso corresponde em média a 40-50% do total de aprisionadores para este aço. Segundo Pressoyere (1980) os aprisionadores são classificados como fracos: discordâncias, partículas de 2ª fase e aprisionadores fortes: TiC, VC, V₃C₄, lacunas entre outros.

Os valores exibidos de difusividade do hidrogênio para os aços 2,25Cr-1Mo-0,25V neste trabalho, foram bem menores quando comparados com os aços de baixo teor de carbono, sem adição de liga e os aços 2,25Cr-1Mo. Isto sugere que o V além de contribuir com uma precipitação bastante efetiva para aprisionar o hidrogênio, também contribui como elemento em solução sólida. Isto porque a afinidade do hidrogênio pelo V é elevada e pode inclusive haver formação de hidreto, o que não é esperado ocorrer na matriz do ferro puro.

IV.5 – Mecanismo de Difusão

Em geral a precipitação nos aços contribui para o aprisionamento do hidrogênio na microestrutura. Entretanto, uma configuração de precipitados nos contornos de grãos ou interfaces bainita-ferrita, pode provocar um curto circuito de difusão, conforme Figura 35 a seguir, proposta por Philibert (1991). A ação dos precipitados em atrair o hidrogênio e a existência de aprisionadores fracos possibilitam este mecanismo cuja difusão passa a ser facilitada e preferencial nestes circuitos curtos.

Outros defeitos como discordâncias e seus arranjos, contornos de grãos, macla, interfaces entre fases podem contribuir para acelerar a difusão no metal. Os contornos de grãos possuem papel importante na difusão.

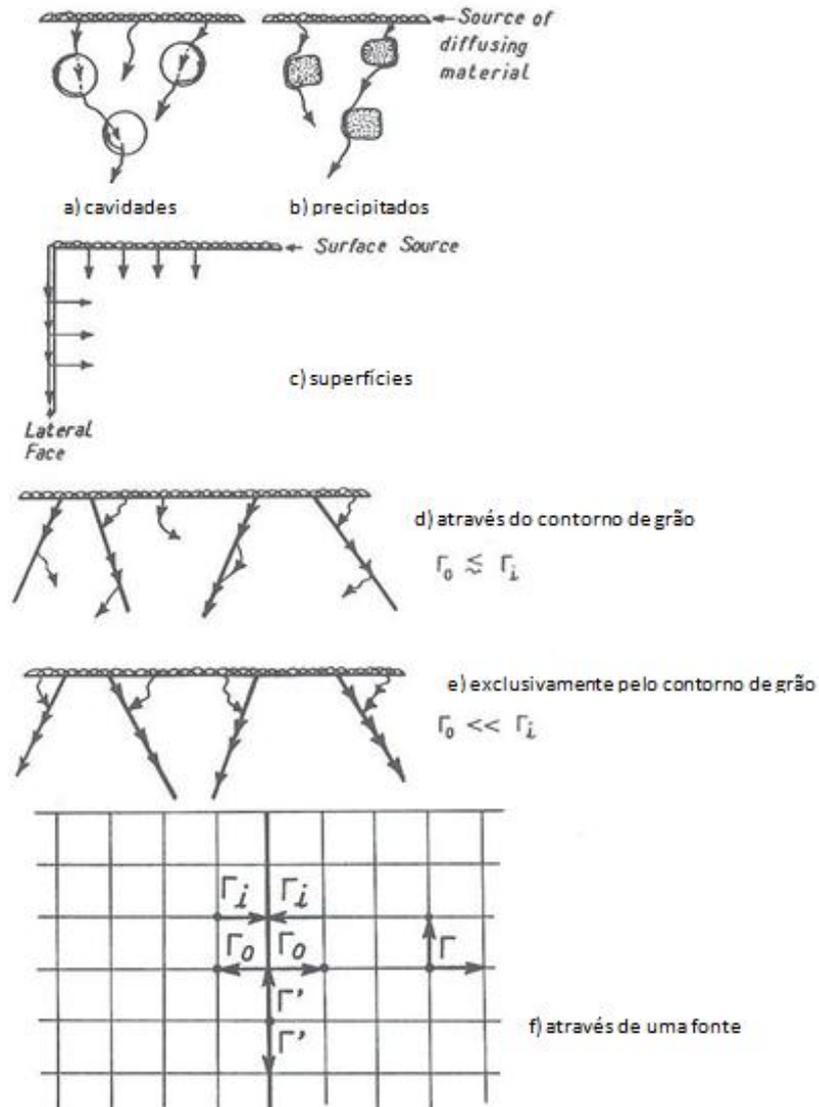


Figura 35 - Participação da microestrutura na difusão: a) difusão através das interfaces entre cavidades, b) precipitados, c) superfícies, d) utilizando os contornos, e) exclusivamente pelos contornos e f) de uma fonte (adaptado de PHILIBERT, 1991).

As medidas de difusividade do hidrogênio realizadas no presente trabalho são dependentes de alguns fatores como, o estado superficial do metal, grau de encruamento e também da microestrutura de uma forma geral. Por essas razões as medidas de difusividade são chamadas de difusividade aparente e difusividade efetiva. A difusividade efetiva do hidrogênio na ferrita é diferente, pois depende apenas da frequências de saltos através dos interstícios tetraédricos. Por isso há um grande número de resultados em relação à difusão para materiais similares cuja variação nos valores é muito expressiva. A Figura 36 a seguir mostra uma compilação dos resultados de difusão para o Fe puro,

obtido por diversos autores (ALEFELD, 1978). A enorme variação dos resultados são reflexos das diferentes etapas descritas que podem atuar de forma a controlar a difusão.

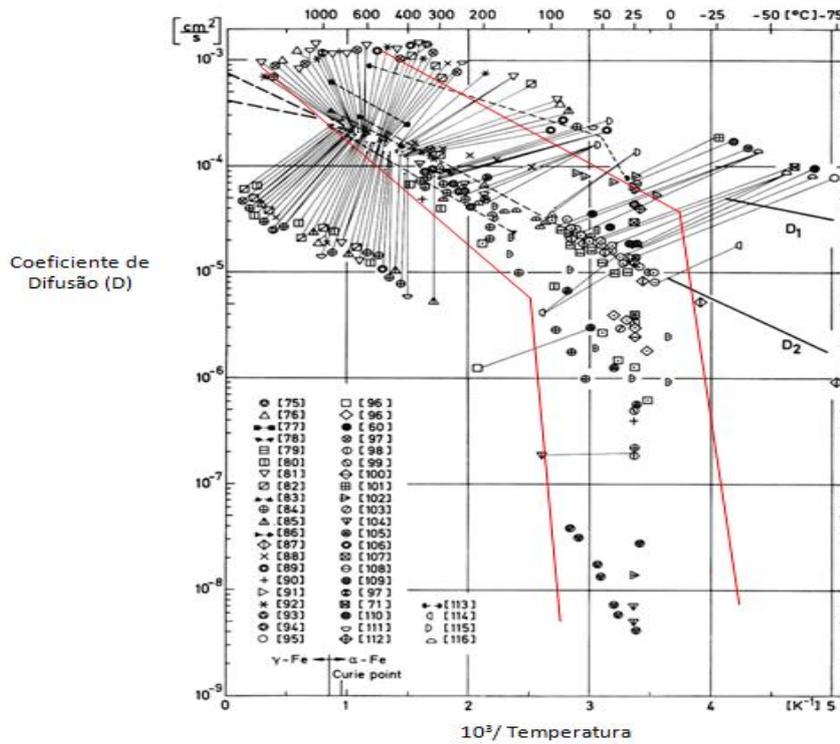


Figura 36 – Coeficientes de difusão do H em Fe- α (adaptado de ALEFELD, 1978).

Embora o acabamento superficial das amostras submetidas à permeação tenha sido em nível metalográfico, praticamente o mesmo para todas as amostras, é provável que as condições da microestrutura sejam um fator diferenciador da difusão nos aços 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Comparando os valores da difusividade do hidrogênio nos aços 2,25Cr-1Mo-0,25V obtidos neste trabalho, com os valores da Tabela 11 a 300K observa-se que a difusividade é menor do que a maioria dos aços ferríticos, porém maior que a apresentada para os aços martensíticos e Inoxidáveis.

Tabela 11 - Valores para difusão do hidrogênio a 300 K, nos vários aços:

Ligas	D (m ² .s ⁻¹)300 K
ODS-EUROFER (martensítico)	6,7 x10 ⁻¹²
EUROFER ferrita/bainita	4,47x10 ⁻¹⁰
MANET ferrita	5,0 x10 ⁻¹⁰
α-Fe	6,3 x10 ⁻⁹
SS316 L (austeníticos)	1,2 x10 ⁻¹⁶
Incoloy 800	1,8x10 ⁻¹⁵
AISI347 (austeníticos)	8,3 x 10 ⁻¹⁷
HP45 (austeníticos)	7,2 x 10 ⁻¹⁶

A difusão através dos contornos de grãos, contornos entre fases, superfícies internas entre outros, pode ser mais significativa que a difusão no volume propriamente dito. Isto porque, esses lugares podem atuar como locais preferenciais para a difusão e promover um curto circuito de difusão. A Figura 37 a seguir mostra um diagrama esquemático, com os três tipos de difusão em sistemas reais, onde partículas e contornos atuam como caminhos preferenciais para a difusão. Se a quantidade de elemento difusível nesses caminhos preferenciais é mais importante que nas outras partes do material metálico, podemos assumir que a difusão normal é dada através desse curto circuito.

Em alguns aços a difusão pode ser preferencial através dos contornos de grãos, conforme evidenciado nas Figuras 37 a) e 37 b), ou ser exclusivamente nos contornos de grãos, conforme Figura 37 c).

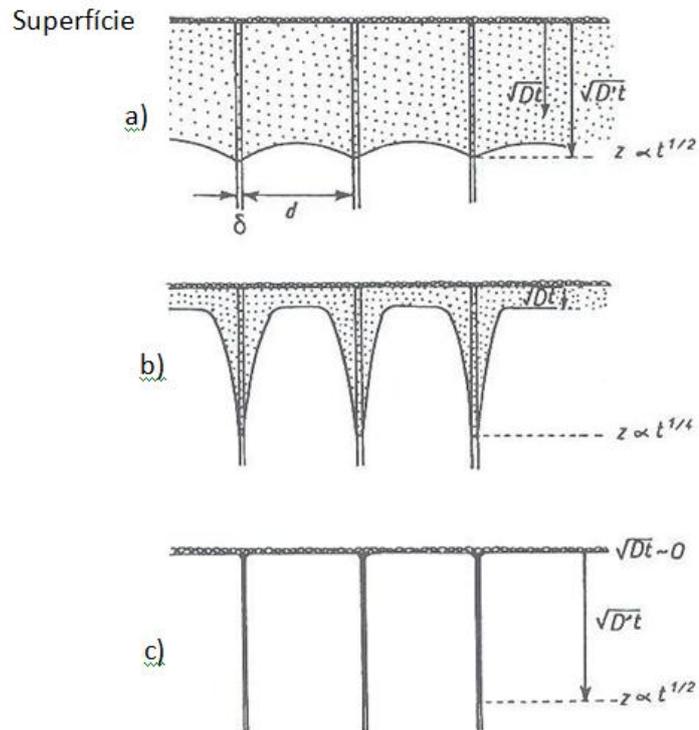


Figura 37 - Tipos de mecanismos de difusão de elementos intersticiais em metais e ligas sendo: a) maior difusão no volume, b) difusão preferencial nos contornos e c) difusão exclusiva através dos contornos.

Com base nesses conceitos de curto circuito de difusão podemos então inferir que a difusão do hidrogênio que se processa através do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecido por 2000h a 600°C, pode ter sido realizada por um curto circuito de difusão visto que a difusividade aparente é muito superior aos demais materiais aqui estudados.

CAPÍTULO V

V- CONCLUSÕES

Com base nos resultados e nas discussões realizadas na presente dissertação é possível destacar como principais conclusões:

- O tratamento térmico de envelhecimento promoveu uma redução da tensão limite de escoamento e da tensão limite de resistência, embora a ductilidade tenha permanecido praticamente inalterada. Isto é atribuído ao efeito da saída de Mo da solução sólida e conseqüentemente sua precipitação.
- O hidrogênio diminuiu fortemente a ductilidade dos aços “como recebido” e envelhecidos, porém, alterou pouco a tensão limite de escoamento e a tensão limite de resistência. Entretanto sob carregamento trativo no regime elástico o hidrogênio é absolutamente deletério ao material, causando fratura extremamente frágil.
- Com a evolução da precipitação após o envelhecimento realizado, foi possível observar que a difusividade do hidrogênio no material aumentou devido à relaxação e também devido ao envelhecimento, sendo o efeito mais pronunciado na condição superenvelhecida, ou seja, envelhecida por 2000h a 600°C. A maior solubilidade foi observada para amostra como recebida, devido à microestrutura produzida durante a sua fabricação
- Os valores exibidos de difusividade do hidrogênio para os aços 2,25Cr-1Mo-0,25V neste trabalho, foram bem menores quando comparados com os aços 2,25Cr-1Mo. Isto sugere que o V além de contribuir com uma precipitação bastante efetiva para aprisionar o hidrogênio, também contribui como elemento em solução sólida.

CAPÍTULO VI

VI- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a microestrutura dos carbonetos do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V através do MET;
- Realizar ensaios de carregamento de hidrogênio sob tensão em diferentes condições;
- Realizar ensaios de TPD para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

CAPÍTULO VII

VII- REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALEFELD, G., VÖLKL, J., PEISL, H., “Hydrogen in metals- Basic Properties I”, vol. 28, Springer -Verlag, Berlim-Heidelberg, 1978.

ANDREWS, K.W., HUGES, H. “Hexagonal Carbide and Nitride Phases and their occurrence in some alloys steels”. Journal of the Iron and Steel Institute, pp. 304-311, 1959.

API 941. “API RP 941 Steels for hydrogen service at elevated temperatures and pressures in petroleum refineries and petrochemical plants”. 5ª Edição, American Petroleum Institute, Washington D.C, 1997.

ARGENT, B.B.; NIEKERK, V.; REDFERN, G.A., “Creep of ferritic Steels”, Journal of Iron and Steel Institute, 208, pp. 830-843 apud ECKSTEIN, 2002.

ASM, I. H. C. “ASM Handbook”, vol. 13A. ASM International, 2003.

ASM, I. H.C. “ASM Handbook Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys”, vol. 1. ASM International, 2003.

ASM, “Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys”, Metals Handbook, vol. 1, Metals Park, Ohio, 1990.

ASME, “ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Section VIII, Division 2: Alternative Rules”, 2001.

ASME, “ASME Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Chromium Molybdenum Vanadium SA-832/SA-832M, Section II, parte A, 2010.

ASTM, “ASTM A387/A 387M Standard Specification for Pressure Vessels Plates, Alloy Steel, Chromium-Molybdenum”, 1999.

ASTM, “ASTM E92-82 e2 Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials”, 2003.

AZAMBUJA, V.M., Tese M.Sc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, RJ, Brasil, Novembro de 2002.

BAKER, R.G.; NUTTING, J., “The tempering of 2,25Cr-1Mo steel after quenching and normalizing”. Journal of Iron and Steel Institute, 192, pp. 257-268, 1959.

BEECH, J.; WARRINGTON, D.H., “M₇C₃ to M₂₃C₆ transformation in chromium containing alloys”. Journal of Iron and Steel Institute, 204, pp. 460-468, 1966.

BOES, N., ZUCHNER, H., “Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals”, *Journal of the Less Common Metals*, vol.49, pp. 223-240, 1926.

CARTER, T.J., CORNISH, L.A., “Hydrogen in Metals”, *Engineering Failure Analysis*, vol. 8, pp. 113-121, 2001.

CHATTOPADHYAY P., “Technological Challenges in Manufacturing of Heavy Reactors using new generation 2.25Cr-1Mo-0.25V steel”. Larsen& Toubro Limited – Hazira Manufacturing Complex, Surat, 2011.

COTTERILL, P., “The hydrogen embrittlement of metals”, *Progress in Metals Science*, Vol. 9, pp. 205-297, 1961.

EMMER, L.G., CLAUSER, C.D., LOW, J.R., “Critical Literature Review of Embrittlement in 2.25Cr-1Mo Steel”. *Welding Research Council Bulletin* 183, Nova York, 1973.

FRAPPART, A.S., “Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe–C–Cr martensitic steel under various mechanical stress states”, 2011.

FUKAI, Y., “Formation of Superabundant Vacancies in M-H Alloys and Some of its Consequences: a review”, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357, pp. 263-269, 2003.

FURTADO, H.C., “Avaliação de danos em aços ferríticos Cr-Mo operando em regime de fluência”, *Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ*, 2004.

GONZALEZ, C.S., “Efeitos do Hidrogênio na microestrutura e propriedades mecânicas dos aços HP modificados produzidos por centrifugação”. *Projeto Final de Formatura, DEMM/ UFRJ*, 2003.

HABASHI, F., “Principles of Extractive Metallurgy”, vol. 2. *Hydrometallurgy*, Gordon & Breach, Nova York – Londres – Paris – reimpresso em 1980.

HU, Z.F.; YANG, Z.G.; 2004, “An investigation of the embrittlement in X20 CrMo, vol 12.1 power plant steel after long-term service exposure at elevated temperature”, *Materials Science and Engineering*, A383, pp. 224-228, 2004.

HUCINSKA, J., “Advanced vanadium modified steels for high pressure hydrogen reactors”, *Advanced in Materials Science*, 2003.

JOHNSON, W.H., “On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids”. In: *Proceedings of the Royal Society of London*, v. 23, pp 168-179, 1875.

KROUPA, A.; VYROSTKOVA, A.; SVOBODA, M.; JANOVEC, J., “Carbide reactions and phase equilibria in low alloy Cr-Mo-V steels tempered at 773-993K.PartII: theoretical calculations”, *Acta Mater.*, 46, pp. 39-49, 1998.

LOW, J. R., “Alloy and Impurity Effects on the Temper Brittleness of Steel,” *Trans AIME*, 242,14,1968.

MIDDLETON, C.J.; TIMMINS, R.; TOWNSEND, R.D. “The integrity of Materials in High Temperature Components; Performance and Life Assessment”.0308-0161, 1995.

MUKHERJEE, T.; STUMP, W.E., SELLARS, C.M.; TEGART, W.J.MCG., “Kinetics of coarsening of carbides en chromium steels at 700°C”.*Journal of Iron and Steel Institute*, 207, pp.621-631 apud ECKSTEIN, 2002.

MIRANDA, P. E. V., “Efeitos Mecânico-Metalúrgicos do Hidrogênio no Aço Inoxidável Austenítico”, Tese de Doutorado, PEMM/ COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1987.

OLIVEIRA, S.P., MIRANDA, P.E.V., “Caracterização crítica de hidrogênio para a fragilização por hidrogênio dos aços”, *Revista Matéria*, v.5, pp.1-14, 2000.

PHILIBERT, J. “Atom Movements: Diffusion and Mass Transport in Solids” Editions de Physique, 1991.

P.MANOLATOS: Joint Research Center, Petten, The Netherlands, unpublished research, 1999.

PRESSOUYERE, A., DOLLET, J., VIEILLARD-BARON, B. “Evolution des Connaissances Concernant la Fragilization des Aciers par L’Hydrogène”, *Mem. Science Review Metallurgical*, pp. 161-176. Citado por Habashi, 1980.

RAJ, B., CHOUDHARY, B. K., RAMAN, S. R. K., “Mechanical properties and non-destructive evaluation of chromium-molybdenum ferritic steels”, 2004.

RIBEIRO, A.F., ALMEIDA, L.H., SANTOS, D.S., FRUCHART, D., BOBROVNITCHII, G.S. “Microstructural modifications induced by hydrogen in a heat resistant steel type HP-45 with Nb and Ti additions”, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357, pp. 693-696, 2003.

REED-HILL, ROBERT E. *Princípios de Metalurgia Física*. 2a Edição. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois S/A, 1982.

RODRIGUES, J.A., “Fundamentos da reação metal-gás”, In: Miranda, P.E.V. e Rodrigues, J.A., *Gases em Metais e Ligas Fundamentos da Reação Metal Gás Fundamentos e Aplicações na Engenharia*, Editora Didática Científica Ltda, 1994.

SCHLOGL,S.M, LEEUWN,Y. V, GIESSEN,E.V.D., “On Methane Generation and Descarburization in Low-Alloy Cr-Mo Steels during Hydrogen Attack”, 2001.

SCHLOGL, S.M., SVOBODA, J., VANDER GIESSEN, E., “Evolution of the Methane Pressure in a Standard 2,25Cr-1Mo Steel During Hydrogen Attack”, *Acta Mater.*, 49, pp. 2227-2238, 2001.

SHIVANYUK, V. N., SHANINA, B. D., TARASENKO, A. V., GAVRILJUK, V. G., FOCT, J. “Effect of Hydrogen on Atomic Bonds in austenitic Stainless Steel”, *Scripta Materialia*, n. 44, vol. 12, pp. 2675-2773, 2001.

SHEWMON P.G., “Diffusion in Solids Minerals Metals & Materials Society”, 2ª edição, 1998.

SQUARA, P.C., “Influência da microestrutura nas propriedades físicas e mecânicas de aços 2.25Cr-1Mo usados em ambientes ricos em hidrogênio.” Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.

SOUZA, L.F.G., BOTT, I.S., JORGE, J.C.F., GUIMARAES, A.S., PARANHOS, R.P.R., “Microstructural analysis of a single pass 2,25%Cr-1%Mo steel weld metal with different manganese contents”, *Materials Characterization* 55, pp 19-27, 2005.

STEVEN, W. and Balajiva, K. “The Influence of Minor Elements on the Isothermal Embrittlement of Steels” *Jnl. Iron Steel Inst.* 193,14, 1959.

TORRES, L.F.L “Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo envelhecido”, Tese de Doutorado, Programa da Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, 2011.

VIANNA, C. S., OLIVEIRA, S. P., MIRANDA, P. E. V. “Influência dos aprisionadores na difusão do hidrogênio em aço API P-110”, *Simpósio Matéria 2000*, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.

VÝROSTKOVÁ, A., KROUPA, A., JANOVEC, J., “Carbide reactions and phase equilibria in low CrMoV steels tempered at 773-993 K”. Part 1: Experimental measurements, *Acta Material*, vol.46, n.1, pp. 31-38, 1998.

WAHAB, M.A.; SABA, B.M.; RAMAN, A. “Fracture mechanics evaluation of a 0.5Mo carbon steel subject to high temperature hydrogen attack”, *Journal of Materials Processing Technology*, 153-154, pp. 938-944, 2004.

WEI, F.G., TSUZAKI, K. “Hydrogen Absorption of Incoherent TiC Particles in Iron from Environment at High Temperatures”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 35, pp. 3155-3163, 2004.

WIPF H., “Hydrogen related materials problems” In: *Hydrogen in Metals III*, vol.73, Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 1997.

WOODHEAD, J.H.; QUARREL, A.G. “Role of Carbides in Low Alloy Steels”, *Journal of Iron and Steel Institute*, 203, pp.605-620, 1965.