

ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO NO AÇO 2,25Cr-1Mo-0,25V
SUBMETIDO A TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO

Renata Oliveira da Silva

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
Maio de 2016

ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO NO AÇO 2,25Cr-1Mo-0,25V
SUBMETIDO A TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO

Renata Oliveira da Silva

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. Sergio Souto Maior Tavares, D.Sc.

Prof. Rafaella Martins Ribeiro, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
MAIO DE 2016

Silva, Renata Oliveira da

Estudo da Fragilização pelo Hidrogênio no Aço 2,25Cr-1Mo-0,25V Submetido a Tratamentos Térmicos de Envelhecimento / Renata Oliveira da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XVII, 116 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Dissertação (Mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 91 -96.

1. Aços Cr-Mo-V. 2. Hidrogênio. 3. Tratamento Térmico de Envelhecimento. I. Santos, Dilson Silva dos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*“As coisas que o olho não viu, e o ouvido não
ouviu, e não subiram ao coração do homem, são
as que Deus preparou para os que o amam.”*

1 Coríntios 2:9

Agradecimentos

A Deus, meu Senhor! Minha rocha onde me firmo todos os dias. Aquele que ouve minhas palavras e, principalmente, meu coração.

A minha família, meu tudo nesta vida, meu alicerce para que eu acreditasse que poderia atingir mais um dos meus sonhos. Obrigada Erlaine (minha mãe), Juliana (minha irmã), Evaldo (meu padrasto), Ana Júlia (minha sobrinha) e Adeilton (meu cunhado). Amo todos vocês!!!!

Ao meu marido José Roberto Moreira (*in memoriam*), que esteve presente no início desta jornada e hoje, não estando fisicamente junto comigo, esteve nas minhas lembranças e no coração, como forma de incentivo.

Ao professor Dilson Silva dos Santos, pela oportunidade confiada nestes anos, por todo conhecimento que me foi passado durante orientação, me incentivando e apresentando uma visão prática e simples frente aos percalços deste trabalho.

Ao amigo Leandro Martins de Oliveira por todas as explicações e acompanhamento quanto à realização dos ensaios no Laboratório de Propriedades Mecânicas – PROPMEC, e na obtenção dos resultados.

Aos colegas Camila Franco, Gabriel Tavares, Thais Pintor, Mário Nascimento, Manuel Romero, Rafael Trindade e Robson pela ajuda na elaboração de ensaios e sugestões para a dissertação.

Aos demais colegas e amigos do Laboratório de Propriedades Mecânicas – PROPMEC pelo convívio saudável com trocas de experiências acadêmicas, profissionais e pessoais, brincadeiras e boas risadas para descontrair os momentos de estresse ao longo destes meses: Sônia, Angela, Aline e Léo Roberto.

A amiga Ana Cláudia Valença que contribuiu para melhorar a qualidade do meu trabalho e, principalmente, pela parceria de uma amizade que a Força Aérea me deu para vida.

Aos Técnicos do PEMM, pela valorosa ajuda durante a parte experimental deste trabalho.

Aos professores Rafaella Martins e Leonardo Sales, e aos engenheiros Bruno Eckstein (Petrobras) e Luis Lemus (Halliburton) pelas sugestões e ajuda para que eu pudesse atingir um melhor resultado no andamento do meu trabalho.

Muito obrigada a todos.

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

ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO NO AÇO 2,25Cr-1Mo-0,25V
SUBMETIDO A TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO

Renata Oliveira da Silva

Maio/2016

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Os aços da família Cr-Mo são utilizados na fabricação de equipamentos para as indústrias petroquímicas e de geração de energia. Estes possuem propriedades mecânicas elevadas que suportam condições operacionais severas como altas temperaturas e pressões parciais de hidrogênio. Dentre esses aços, o 2,25Cr-1Mo-0,25V apresenta melhores vantagens quando comparada ao 2,25Cr-1Mo, como uma maior pressão parcial de hidrogênio admissível e maior resistência ao ataque/fragilização pelo hidrogênio, entre outros. Durante o processo de envelhecimento, a precipitação é mais estável a temperaturas elevadas, favorecendo a resistência ao revenimento. O objetivo deste estudo foi avaliar a interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V em diferentes condições de envelhecimento, resultando numa variação das propriedades mecânicas do aço, decorrente de um ciclo de coalescimento e dissolução dos precipitados com aumento da temperatura. Foi realizada a análise microestrutural, por microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) do aço após envelhecimento a 500°C, 600°C e 700°C com tempo de exposição de 100 horas, antes e após hidrogenação; ensaios mecânicos de tração uniaxial, antes e após hidrogenação, sem e sob tensão elástica aplicada; ensaio de permeação eletroquímica nas referidas condições de envelhecimento e espectroscopia de dessorção térmica (TDS), para determinação a interação do hidrogênio com os sítios aprisionadores. Foi constatado que o aumento da temperatura de envelhecimento favorece um aumento dos valores da difusividade e diminuição na solubilidade do hidrogênio. Devido ao maior coalescimento dos precipitados, a fragilização foi mais acentuada na amostra envelhecida a 600°C, verificado pelo ensaio de tração.

Palavras-chave: Fragilização pelo hidrogênio, 2,25Cr-1Mo-0,25V, Envelhecimento.

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

STUDY OF THE HYDROGEN IN EMBRITTLEMENT 2,25Cr-1Mo-0.25V STEEL
SUBMITTED THE AGING TREATMENTS THERMAL

Renata Oliveira da Silva

Maio/2016

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Cr-Mo-V steels are used in the manufacture of petrochemical and power generation equipment due to their high mechanical properties that withstand harsh operating conditions such as high temperature and partial hydrogen pressure. Among these steels, the 2,25Cr-1Mo-0.25V presents advantages when compared to the best 2,25Cr-1Mo, as a higher allowable hydrogen partial pressure and higher resistance to hydrogen attack / embrittlement. During the aging process, the 2,25Cr-1Mo-0,25V steel promotes the precipitation of carbides such as the vanadium MC-type, more stable at higher temperatures. The purpose of this study was to evaluate the interaction of hydrogen with the 2,25Cr-1Mo-0,25V steel under different aging conditions, which resulted in a variation in its mechanical properties due to a cycle of precipitate coalescence and dissolution with increasing temperatures. Microstructural analysis of the steel after aging at 500°C, 600°C and 700°C with exposure times of 100 hours, before and after hydrogenation were performed by means of optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM); uniaxial tensile mechanical tests, of hydrogenated and non-hydrogenated, stressed and non-stressed samples; Hydrogen permeation under stated aging conditions and thermal desorption spectroscopy (TDS), were used to determine the interaction of hydrogen with trap sites. Due to greater coalescence of precipitates, the embrittlement was more pronounced in the 600°C aged sample, verified by tensile test.

Keywords: Hydrogen Embrittlement, 2,25Cr-1Mo-0,25V, Aging.

Sumário

Capítulo 1	1
Introdução	1
Capítulo 2	3
Revisão Bibliográfica	3
2.1 Aços Cromo – Molibdênio	3
2.2 Atuação dos elementos de liga	5
2.3 Aços Cromo – Molibdênio – Vanádio	6
2.4 Envelhecimento	10
2.5 Caracterização dos precipitados nos aços Cr-Mo	14
2.6 Tratamento Térmico Pós Soldagem	20
2.7 Comportamento do Hidrogênio na Estrutura Cristalina	24
2.8 Comportamento do Hidrogênio nos metais	26
2.8.1 Difusividade, Solubilidade e Permeabilidade do Hidrogênio nos metais	27
2.8.2 Dessorção de Hidrogênio	30
2.8.3 Aprisionadores (armadilhas) de Hidrogênio	32
2.8.4 Interação do Hidrogênio em aços Cr-Mo	34
2.8.5 Tipos de Aprisionadores de Hidrogênio	35
2.8.6 Fragilização por Hidrogênio em metais e ligas	36
2.8.6.1 Fragilização pelo Hidrogênio em Aços Cr-Mo	36
2.8.7 Ataque por Hidrogênio	38
Capítulo 3	41
Materiais e Métodos	41
3.1 Material	41
3.1.1 Preparação das amostras	41
3.1.2 Composição Química	42
3.1.3 Análise Metalográfica	42
3.1.3.1 Microscopia Óptica	42

3.1.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	43
3.1.3.3	Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-x (<i>Energy Dispersive X-ray Detector</i>) - EDS	43
3.1.4	Microdureza.....	43
3.2	Técnicas experimentais para estudar a interação hidrogênio - propriedades mecânicas.....	44
3.2.1	Tração Uniaxial	44
3.2.2	Hidrogenação eletrolítica.....	44
3.2.3	Hidrogenação sob tensão	45
3.2.4	Permeação Eletroquímica.....	46
3.2.5	Espectroscopia de Dessorção Térmica (TDS – <i>Thermal Desorption Spectroscopy</i>)	48
Capítulo 4		49
Resultado e Discussão		49
4.1	Caracterização Microestrutural	49
4.1.1	Microscopia Ótica.....	49
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	51
4.1.3	EDS.....	52
4.2	Ensaio Mecânicos	54
4.2.1	Ensaio de tração.....	54
4.3	Fratografias	64
4.3.1	Amostras Envelhecidas sem Hidrogenação.....	64
4.3.2	Amostras Hidrogenadas sem Tensão Elástica Aplicada.....	66
4.3.3	Amostras Hidrogenadas sob Tensão Elástica Aplicada.....	69
4.4	Microdureza	72
4.5	Permeação	74
4.6	Espectroscopia por Dessorção Térmica (TDS)	79
Capítulo 5		88
Conclusão		88
Capítulo 6		90

Sugestões de Trabalhos Futuros.....	90
Capítulo 7	91
Referências Bibliográficas.....	91

Lista de Figuras

Figura 1 - Diagrama de esfriamento Contínuo [3].	4
Figura 2 - Teor de vanádio <i>versus</i> tempo de vida em fluência [adaptado de 4].	7
Figura 3 - Dispersão e tamanho dos carbeto a) no aço 2,25Cr-1Mo e b) no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V [5].	7
Figura 4 - Reatores de hidrocessamento de petróleo [7].	8
Figura 5 - Micrografias do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, formando estrutura composta por bainita e martensita (região mais clara). Aumentos de a) 500x e b) 1000x. [6].	9
Figura 6 - Estágio de passagem de uma discordância entre duas partículas de precipitado [12].	11
Figura 7 - Dureza da liga metálica em função do tempo de envelhecimento [13].	12
Figura 8 - Influência da solução sólida e da precipitação na resistência à fluência dos aços a temperatura de 550°C. (a) Normalizado e (b) normalizado e revenido [15].	12
Figura 9 - Comparação entre diferentes aços Cr-Mo quanto à sua resistência à fluência [adaptado de 16].	13
Figura 10 - Esquematização da formação de precipitados e seu coalescimento [adaptado de 17].	14
Figura 11 - Efeito das mudanças microestruturais na resistência à fluência dos aços 9-12%Cr [19].	15
Figura 12 - Morfologia dos carbeto: a) nos contornos de grãos, b) em forma de bastões, c) em forma de agulhas formando clusters e d) em forma poligonais [21]. ...	16
Figura 13 - Diagramas tempo-temperatura para aços: Aço 1) 2,40Cr-0,70Mo, Aço 2) 2,55Cr-0,73Mo-0,12V, Aço 3) 2,26Cr-0,70Mo-0,32V e Aço 4) 2,57Cr-0,95Mo-0,34V [adaptado de 24].	19
Figura 14 - Ciclo térmico de tratamento térmico pós-soldagem [adaptado de 28].	21
Figura 15 - Micrografias da superfície de trincas de alívio de tensão: (a) baixa ductilidade intergranular, (b) coalescência de microvazios e (c) interface mista para os dois mecanismos [29].	22
Figura 16 - Ciclo de tratamento térmico pelo parâmetro Hollomon [adaptado de 30]. ..	23

Figura 17 - Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos das redes cúbicas de face centrada (fcc), hexagonal compacta (hc) e cúbica de corpo centrado (ccc) [33].	25
Figura 18 - Representação das etapas da dissolução do hidrogênio [5].	26
Figura 19 - Diagramas esquemáticos do perfil de concentração do hidrogênio da corrente anódica durante o teste eletroquímico de permeação [36].	29
Figura 20 - Níveis de energia dos sítios aprisionadores [25].	31
Figura 21 - Segregação do hidrogênio nos defeitos microestruturais das ligas metálicas. Hidrogênio: adsorvido (1), absorvido (2), numa discordância (3), na interface precipitado/matriz (4), ocupando um sítio intersticial (5), recombina numa cavidade (6), no contorno de grão (7), formando uma fase coerente (8), numa lacuna (9) e formando metano dentro de uma cavidade (10) [adaptado de 25].	33
Figura 22 - Gráficos de Difusibilidade (log D), Permeabilidade (log P) e Solubilidade (log S) do hidrogênio na ferrita e na austenita [adaptado de 44].	37
Figura 23 - Efeito da adição de V na perda de ductilidade relacionada com a fragilização pelo H. RO: Redução de área da amostra livre de hidrogênio, RH: Redução de área da amostra carregada com hidrogênio [adaptado de 9].	38
Figura 24 - Diagrama (Curva de Nelson) pressão parcial de H <i>versus</i> temperatura para diversos aços Cr-Mo [adaptado de 8].	40
Figura 25 - Modelo do corpo de prova pela ASTM A-370: desenho técnico com as dimensões em milímetros [adaptado de 16].	41
Figura 26 - Equipamento EMIC.	44
Figura 27 - Esquemática de uma célula de hidrogenação eletrolítica [55].	45
Figura 28 - Corte esquemático de uma célula de hidrogenação sob tensão [55].	46
Figura 29 - Esquema de uma célula de permeação eletroquímica de hidrogênio: CE – Contra Eletrodo, ET – Eletrodo de trabalho, RE – Eletrodo de Referência e TE – Termômetro [46].	47
Figura 30 - Esquemática do dispositivo TDS [36].	48
Figura 31 – Micrografia ótica do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecido a 500°C no aumento de 2000x.	49
Figura 32 – Micrografia ótica do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecido a 600°C no aumento de 2000x.	50

Figura 33- Micrografia ótica do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecido a 700°C no aumento de 2000x.	50
Figura 34 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V tratadas termicamente a 500°C, 600°C e 700°C, nos aumentos de 5000, 7000 e 15000 vezes.	51
Figura 35 – EDS do ponto destacado (1) das regiões em a) e b) do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V tratado termicamente a 500°C, para aumento de 15000x.	52
Figura 36 - EDS do ponto destacado (1) das regiões em a) e b) do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V tratado termicamente a 600°C, para aumento de 15000x.	53
Figura 37 - EDS dos pontos destacados (1) e (2) do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V tratado termicamente a 700°C, para aumento de 15000x.	53
Figura 38 – Curva tensão <i>versus</i> deformação das amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V após tratamento térmico de envelhecimento a 500°C, 600°C e 700°C.	54
Figura 39 - Curva tensão <i>versus</i> deformação das amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecidas a 500°C, 600°C e 700°C após hidrogenação sem tensão aplicada.	55
Figura 40 – Curva tensão <i>versus</i> deformação das amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecidas a 500°C, 600°C e 700°C após hidrogenação sob tensão elástica.	55
Figura 41 – Curva tensão <i>versus</i> deformação das amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V hidrogenadas em condições de ensaio de 120 horas e corrente de 0,12A.	56
Figura 42 – Diagrama proposto por Janovec, Svoboda e Vyrostkova, para o aço 2,26Cr-0,70Mo-0,32V, cujos pontos assinalados são as temperaturas de tratamento deste estudo: azul - 500°C; vermelho: 600°C; verde: 700°C [adaptado de 24].	60
Figura 43 - Curva tensão <i>versus</i> deformação comparando todas as amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecidas a 500°C (CP), hidrogenadas (CPH) e hidrogenadas sob tensão elástica (CPHT) (curva em preto).	62
Figura 44 - Curva tensão <i>versus</i> deformação comparando todas as amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecidas a 600°C (CP), hidrogenadas (CPH) e hidrogenadas sob tensão elástica (CPHT) (curva em preto).	63
Figura 45 - Curva tensão <i>versus</i> deformação comparando todas as amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecidas a 700°C (CP), hidrogenadas (CPH) e hidrogenadas sob tensão elástica (CPHT) (curva em preto).	63

Figura 46 - Gráfico comparativo da microdureza Vickers para as amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V em cada condição de envelhecimento, sem hidrogenação e como recebida.....	73
Figura 47 - Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura das amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecidas a 500°C. a) aspecto de fratura dúctil taça-cone e b) <i>dimples</i>	64
Figura 48 - Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura das amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecidas a 600°C. a) aspecto de fratura dúctil taça-cone e b) <i>dimples</i>	64
Figura 49 - Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura das amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecidas a 700°C. a) aspecto de fratura dúctil taça-cone e b) <i>dimples</i>	65
Figura 50 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 500°C e hidrogenada sem aplicação de tensão. a) fratura predominantemente frágil (fratura praticamente plana) rodeada por regiões de aspecto dúctil (microvazios); b) deformação ao redor de inclusão; c) microtrinca.	66
Figura 51 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 600°C e hidrogenada sem tensão elástica aplicada. a) fratura predominantemente frágil rodeada por regiões de aspecto dúctil (microvazios); b) região mista com; c) facetas de clivagem com microtrincas (indicado pela seta vermelha).....	67
Figura 52 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 700°C e hidrogenada sem tensão elástica aplicada. a) fratura predominantemente frágil; b) região de quase-clivagem; c) facetas de clivagem com microtrincas (indicada pela seta vermelha).	68
Figura 53 - Aumento da região frágil (destacada pelo círculo tracejado) das amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V para cada aumento da temperatura de envelhecimento: a) 500°C, b) 600°C e c) 700°C.....	69
Figura 54 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 500°C e hidrogenada sob tensão elástica aplicada. a) fratura frágil com arrancamento de massa; b) região de quase-clivagem; c) região estriada ao redor de e desenvolvimento de microtrincas.	70
Figura 55 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 600°C e hidrogenada sob tensão elástica. a) fratura frágil com regiões estriadas; b) deformação ao redor de inclusão; c) região de quase-clivagem.	71
Figura 56 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 700°C e hidrogenada sob tensão elástica aplicada. a) fratura frágil com	

regiões estriadas e crateras devido interação da 2ª fase com o hidrogênio; b) detalhe da região; c) região de clivagem com microtrincas (indicado pela seta vermelha). 72

Figura 57 - Comparação entre as curvas da 1ª permeação de todas as amostras envelhecidas e como recebida..... 74

Figura 58 - Gráfico mostrando a tendência dos valores de solubilidade e difusividade para cada condição de envelhecimento. Curva triângulo/preta: solubilidade, curva quadrado/azul: difusividade. 75

Figura 59 - Curva de permeação e reperiência e tabela de valores para a amostra do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 500°C. 77

Figura 60 - Curva de permeação e reperiência e tabela de valores para a amostra do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 600°C. 77

Figura 61 - Curva de permeação e reperiência e tabela de valores para a amostra do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 700°C. 78

Figura 62 - Gráfico das curvas de dessorção térmica do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V comparando as curvas normalizadas para as três diferentes condições de envelhecimento..... 80

Figura 63 - Curva da deconvolução dos picos obtidos por TDS do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 500°C. Sinal/massa (quadrado/azul), picos deconvoluidos (verde) e soma dos picos (vermelho). Destaque para o pico na faixa de 300 - 400°C..... 81

Figura 64 - Curva da deconvolução dos picos obtidos por TDS do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 600°C. Sinal/massa (triângulo/vermelho), picos deconvoluidos (verde) e soma dos picos (vermelho). Destaque para o pico na faixa de 300 - 400°C. 81

Figura 65 - Curva da deconvolução dos picos obtidos por TDS do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 700°C. Sinal/massa (esfera/verde), picos deconvoluidos (verde) e soma dos picos (vermelho). Na região destacada não se observa a formação de um 4ª pico. 82

Figura 66 - Espectro do TDS do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V com taxa de aquecimento a 10°C/min; a) como recebida e b) envelhecida a 600°C por 100h [Adaptado de 66]..... 83

Figura 67 - Variação das áreas para cada pico determinado pelo TDS para as amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V tratado termicamente (envelhecimento) a 500°C, 600°C e 700°C. 84

Figura 68 - Curva de comparação entre a microdureza e a solubilidade para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V para cada condição de tratamento térmico de envelhecimento a 500°C, 600°C e 700°C..... 85

Figura 69 - Representação esquemática da saturação de átomos solutos nas diferentes superfícies de fratura formada em ligas, principalmente a interação Fe-H e Ni-H aumentando a energia de fratura do material em cada condição de saturação [adaptado de 66]..... 86

Figura 70 - MEV do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V destacando deformação ao redor de inclusões (óxido de Al) nas amostras tratadas termicamente: a) 500°C, b) 600°C e c) 700°C e EDS referente a cada inclusão destacada nas imagens..... 87

Lista de Tabela

Tabela 1 - Influência dos elementos de liga nos aços Cr-Mo.	6
Tabela 2 - Comparação entre os aços Cr-Mo, em destaque para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, usados na fabricação de reatores de hidroprocessamento quanto às suas características mecânicas [adaptado de 10].	10
Tabela 3 - Análise por MET no metal base e metal de solda de um aço 2,25%Cr-1%Mo nas condições “como recebido”, exposição em autoclave e teste de fluência em hidrogênio [adaptado de 12].	18
Tabela 4 - Equivalência entre parâmetro HP e tratamento térmico de revenido e PWHT [adaptado de 30].....	24
Tabela 5 - Quantidade e tamanho dos sítios intersticiais nas estruturas ccc e cfc.	25
Tabela 6 – Quantidade de hidrogênio fornecido para cada corrente aplicada.	57
Tabela 7 – Valores das propriedades mecânicas após ensaio de tração para cada amostra envelhecida, hidrogenada e hidrogenada sob tensão.	58
Tabela 8 – Valores obtidos pelo ensaio de microdureza Vickers (HV)	73
Tabela 9 – Difusividade, solubilidade e permeabilidade para as amostras nas diferentes condições de envelhecimento e como recebida.	75
Tabela 10- Valores da difusividade, solubilidade e permeabilidade do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecido a 500°C da 1ª e 2ª permeação. Em destaque o valor do ΔS	77
Tabela 11 - Valores da difusividade, solubilidade e permeabilidade do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecido a 600°C da 1ª e 2ª permeação. Em destaque o valor do ΔS	78
Tabela 12 - Valores da difusividade, solubilidade e permeabilidade do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecido a 700°C da 1ª e 2ª permeação. Em destaque o valor do ΔS	78
Tabela 13 – Valores de área para cada pico detectado por TDS. Amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V para cada condição de tratamento térmico de envelhecimento.	82

Capítulo 1

Introdução

As indústrias petroquímicas e refinarias necessitam, continuamente, melhorar a produtividade e eficiência das plantas operacionais e encontrar meios de controle e inspeção dos seus equipamentos, aumentando a demanda para grandes reatores de hidroprocessamento, fabricados com aços Cr-Mo-V, cuja principal atribuição é a alta resistência à fluência, característica esta, bastante dependente da microestrutura inicial. Estes equipamentos são utilizados nas mais severas condições de operação: temperaturas relativamente altas (300°C a 500°C) e altas pressões de hidrogênio (15 a 200 bar). Os problemas que ocorrem nesses equipamentos, em decorrência das condições de operação, afetam significativamente as propriedades dos aços Cr-Mo, degradando-as e levando à falhas prematuras sob baixas cargas. Quanto à influência da temperatura, longos tempos de exposição a altas temperaturas podem levar ao processo de envelhecimento, com a precipitação dos elementos de liga na forma de carbeto, nitreto ou carbonitreto, que podem alterar as propriedades mecânicas do aço. Esta alteração pode ser benéfica, pelo endurecimento por precipitação, devido a formação de precipitados finos, dispersos e estáveis, ou deletérios em decorrência do crescimento e coalescimento desses precipitados formados. Este processo pode interferir na ductilidade do aço Cr-Mo-V ocasionando a fragilização ao revenido. Além disso, os ciclos térmicos, provocados por paradas para manutenção (*shutdowns*), podem possibilitar o aparecimento de altos níveis de tensão, devido ao gradiente térmico, acarretando o processo de fadiga térmica de baixo ciclo. Quanto à influência do hidrogênio, ao longo do tempo de operação nas condições descritas, o hidrogênio pode se difundir através do revestimento de aço inoxidável e chegar ao aço estrutural Cr-Mo-V. Como o hidrogênio tem solubilidade baixa nesses aços, esse elemento tende a segregar nos defeitos e precipitados, podendo dar origem a degradação induzida pelo hidrogênio (fragilização e/ou ataque), e as propriedades mecânicas do material, favorecendo a ocorrência de falhas prematuras.

O aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, desenvolvido na década de 90, apresenta vantagens como: maior resistência mecânica, maior resistência à fragilização por revenido em maiores temperaturas, maior resistência ao ataque por hidrogênio em maiores temperaturas, maior resistência à fragilização por H₂ e ao descolamento por H₂ nas zonas de fusão, resistência à fluência e suficiente resistência à corrosão, além de boa tenacidade, decorrentes dos mecanismos de precipitação de carbeto, nitreto ou

carbonitreto, associados diretamente com a temperatura de serviço e tempo de exposição (envelhecimento). As referidas características favorecem o uso na aplicação em maiores temperaturas e pressões de H₂ admissíveis de operação, além do desenvolvimento de maiores reatores com redução da espessura da parede.

A variação nas temperaturas de envelhecimento pode formar microestruturas diferentes, influenciando diferentemente nas características do aço e na sua interação com o hidrogênio. Este tipo de estudo fornece condições de avaliar quais as melhores condições de operação, sabendo como será o comportamento do aço dentro das suas melhores propriedades mecânicas e, assim, não correr o risco de alguma falha não prevista de operação. Com base nisso, o presente estudo tem como objetivo estudar os efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas (resistência mecânica, limite de escoamento, ductilidade) do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V em diferentes condições de envelhecimento. Para esta finalidade o aço será tratado termicamente em três diferentes temperaturas e avaliadas suas propriedades mecânicas por ensaio de tração uniaxial: antes e após hidrogenação (sem e com tensão elástica); sua caracterização microestrutural: microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), além da sua interação com o hidrogênio a partir do teste de permeação eletroquímica e espectroscopia por dessorção térmica (TDS – *Thermal Desorption Spectroscopy*).

Foi observado que a difusividade aumentou com a temperatura de envelhecimento enquanto a solubilidade diminui. As amostras envelhecidas a 600°C apresentaram menor resistência mecânica e maior perda de ductilidade em presença de hidrogênio. Isto é explicado em função da natureza do aprisionamento do hidrogênio no aço envelhecido.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Aços Cromo – Molibdênio

Os aços Cr-Mo são extensivamente usados para fabricação de equipamentos utilizados nas indústrias de refino de petróleo, química, farmacêutica, têxtil, entre outras. Esses equipamentos podem ser reatores, vasos de pressão, trocadores de calor, válvulas, rotores de turbinas, tubulações, etc., feitos de estruturas forjadas e/ou soldadas, que estarão sujeitos a ciclos térmicos e condições severas (altas temperaturas e altas pressões), que podem levar a numerosos e variados problemas que devem ser mantidos sob controle. E uma das principais preocupações durante operação é o risco de fratura frágil. Essa situação poderá ocorrer se a temperatura do aço não for alta o suficiente para alcançar um nível de tenacidade à fratura suficiente para mitigar a instabilidade da trinca [1].

Por isso, os aços da família Cr-Mo são utilizados nesses projetos por possuírem elevada resistência à fluência, boa tenacidade e resistência à corrosão. Os vários tipos de aço Cr-Mo apresentam teor de Cr variando de 0,5 e 12%, em peso, favorecendo a ductilidade e a resistência à grafitação, e o teor de molibdênio variando de 0,5 e 1%, em peso, favorecendo a estabilização dos carbeto e, conseqüentemente, no aumento da resistência à fluência, devido a dois tipos de mecanismos: o endurecimento por solução sólida e o endurecimento por precipitação dos carbeto, que estão relacionados diretamente com a variação de temperatura de serviço e do tempo de exposição.

A microestrutura, e conseqüentemente, as propriedades mecânicas desejadas nos aços Cr-Mo são funções da composição química e dos processos de tratamentos termomecânicos aos quais foram submetidos. A resistência às altas temperaturas é alcançada através dos elementos de liga presentes (Cr, Mo, V, Mg, Nb, Ti, etc.) em solução sólida. Nos estágios iniciais de precipitação, haverá um aumento da resistência por endurecimento por precipitação [2], contudo, com o aumento do tempo de exposição em alta temperatura, esses elementos de liga precipitam, a partir de uma sequência de precipitação, estáveis termodinamicamente, para uma solução sólida de finos carbeto, conduzindo à degradação das propriedades de fluência desses aços.

No diagrama de resfriamento contínuo, observado na Figura 1, para os aços 2,25Cr-1Mo em uma ampla faixa de velocidade de resfriamento e comumente são fornecidos na condição de normalizados e revenido, cuja microestrutura resultante consiste de ferrita e/ou bainita, ou na condição de temperado e revenido, cuja microestrutura predominantemente é uma mistura de martensita e/ou bainita [3].

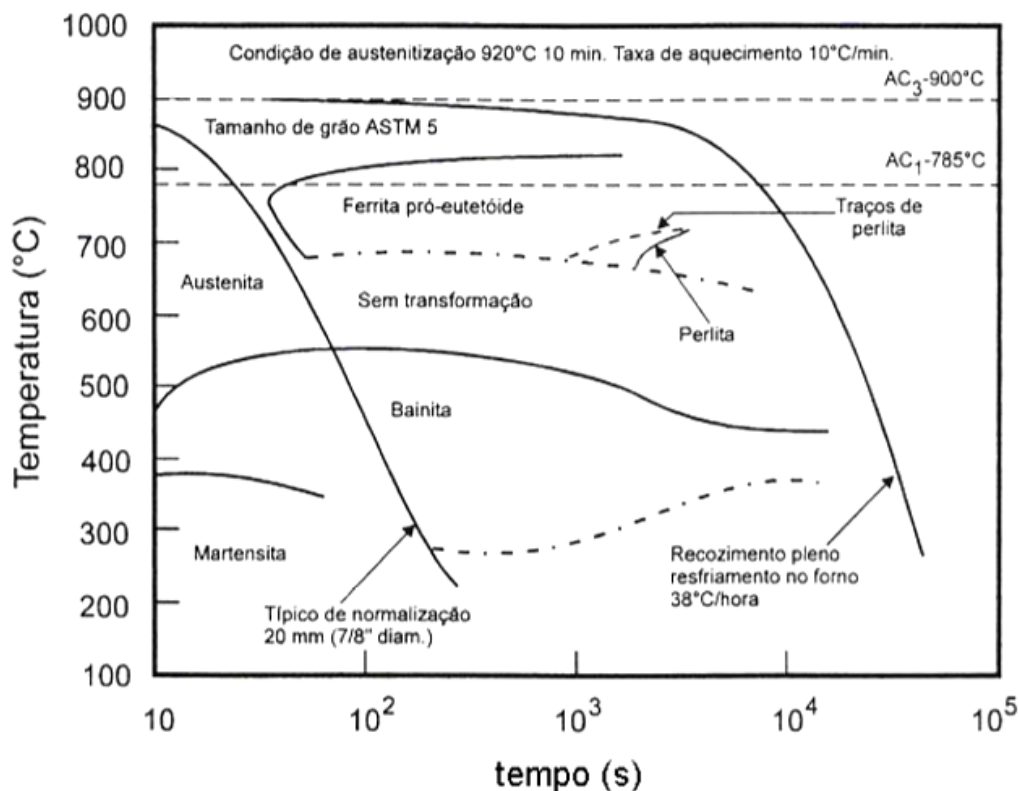


Figura 1 - Diagrama de esfriamento Contínuo [Adaptado de 3].

O uso dos aços Cr-Mo em equipamentos para hidrocessamento iniciou-se em 1920 na Alemanha. Esses equipamentos eram fabricados com ligas Cr-Mo na faixa de 2,25 a 3,8%Cr operando na faixa de pressão de 28 a 70 Mpa, sendo chamados aços da primeira geração, usados até meados da década de 60. As próximas gerações foram [4]:

- Segunda Geração (meados da década de 60 até 70) – foram construídos os primeiros reatores modernos de hidrocessamento com parede espessa, de aço 2,25Cr-1Mo com melhor tenacidade, mas sem controle adequado à fragilização por revenido.
- Terceira Geração (década de 70 até 80) – melhor controle à fragilização por revenido limitando do fator J (fator de Watanabe), que é o fator que

define o teor de elementos residuais acima do qual poderá favorecer a fragilização, igual a 180 e temperatura de transição a -18°C . Além disso, tratamentos térmicos com resfriamentos em etapas (*Step Cooling Test*) começaram a ser aplicados, assim como uma atenção aos problemas de descolamento da solda por fragilização por revenido.

- Quarta Geração (década de 80 até 90) – melhoria no controle à fragilização por revenido pela diminuição do fator J para valor limite igual a 100 e melhores resultados alcançados depois do tratamento térmico em etapas.
- Quinta Geração (atual) – os aços convencionais da família 2,25Cr-1Mo apresentaram melhora na temperatura de transição para -40°C e ainda menor para os aços 3Cr-1Mo. Os aços Cr-Mo modificado com V com teores de Cr entre 2,25% e 3% apresentam maiores níveis de resistência mecânica e maior resistência ao ataque por hidrogênio, com menor temperatura de transição -29°C e melhorias nas propriedades de fluência, menor susceptibilidade a fragilização por revenido e muito menor susceptibilidade a descolamento, quando comparado com o Cr-Mo convencional.

2.2 Atuação dos elementos de liga

A adição de determinados elementos de liga pode definir propriedades específicas, conforme relacionado na Tabela 1.

Tabela 1 - Influência dos elementos de liga nos aços Cr-Mo.

ELEMENTOS DE LIGA	INFLUÊNCIA NO AÇO
Carbono	Melhora a resistência à fluência quando em teores suficientes para a formação de carbeto.
	Teores muito altos influenciam na redução da soldabilidade do aço.
Cromo	Influência no aumento da resistência à corrosão, promovendo a formação de precipitados durante envelhecimento.
	Tende a retirar o Mo dissolvido na matriz, reduzindo o endurecimento por solução sólida.
Molibdênio	Principal responsável pelo mecanismo de endurecimento do aço.
Níbio	Refinamento dos grãos.
	Formador de carbeto estáveis favorecendo a resistência à fluência a altas temperaturas.
Vanádio	Aumenta a dureza, tensão de ruptura sob tração a frio.
	Tem mais afinidade com carbono, favorecendo a permanência do Mo dissolvido na matriz do aço.
	Forte formador de carbeto, favorecendo a resistência à fluência e diminuindo a susceptibilidade ao ataque pelo H ₂ .
Tungstênio	Aumenta a resistência do material em decorrência da sua baixa difusibilidade.
Titânio	Aumenta a resistência mecânica por formar carbeto mais estáveis a altas temperaturas, dispersos finamente na matriz.
Nitrogênio	Aumenta a resistência à fluência em decorrência da formação de nitreto e carbonitretos.

2.3 Aços Cromo – Molibdênio – Vanádio

Com a evolução dos aços da família Cr-Mo, surgiram os aços Cr-Mo-V, que possuem um teor significativo de V, que é um forte formador de carbeto, favorecendo o aumento da dureza e da tensão de ruptura sob tração a frio. E como o V possui uma maior afinidade com o C do que o Cr e o Mo, permite que o Mo esteja em solução sólida, resultando em um maior endurecimento da matriz e, conseqüentemente, maior resistência a quente desse aço. O teor de vanádio é limitado até 0,25%, já que a partir daí o mesmo causa o aumento da susceptibilidade à formação de trincas de reaquecimento.

A Figura 2 indica como o teor de vanádio melhora a resistência à fluência do aço 2,25Cr-1Mo, mesmo variando o teor de Cr de 3% para 5% em peso. Além disso, no aço Cr-Mo modificado com vanádio, a susceptibilidade à fragilização por revenido é geralmente menor do que o Cr-Mo convencional e a baixa susceptibilidade ao descolamento é atribuída à baixa difusão do hidrogênio causada pelo efeito de aprisionadores dos finos carbeto de vanádio [4]. O efeito da forma e distribuição dos carbeto ocasiona diferenças nas propriedades dos aços 2,25Cr-1Mo e 2,25Cr-1Mo-0,25V, cuja Figura 3 apresenta a dispersão e tamanho dos carbeto nos aços 2,25Cr-1Mo e 2,25Cr-1Mo-0,25V [5].

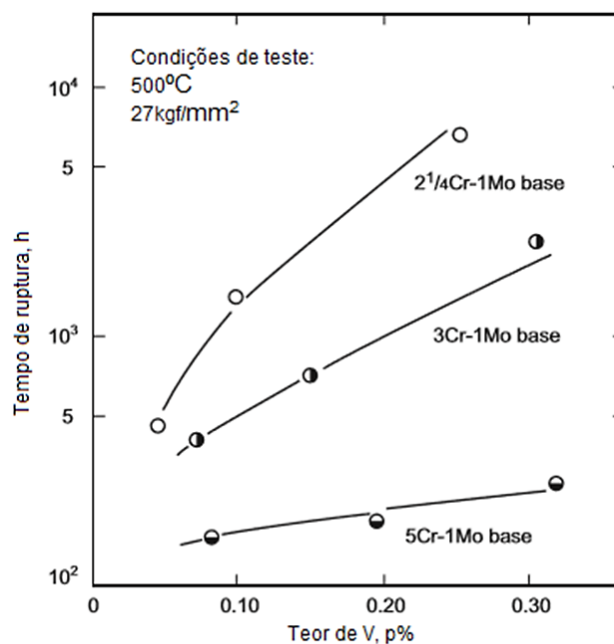


Figura 2 - Teor de vanádio *versus* tempo de vida em fluência [Adaptado de 4].

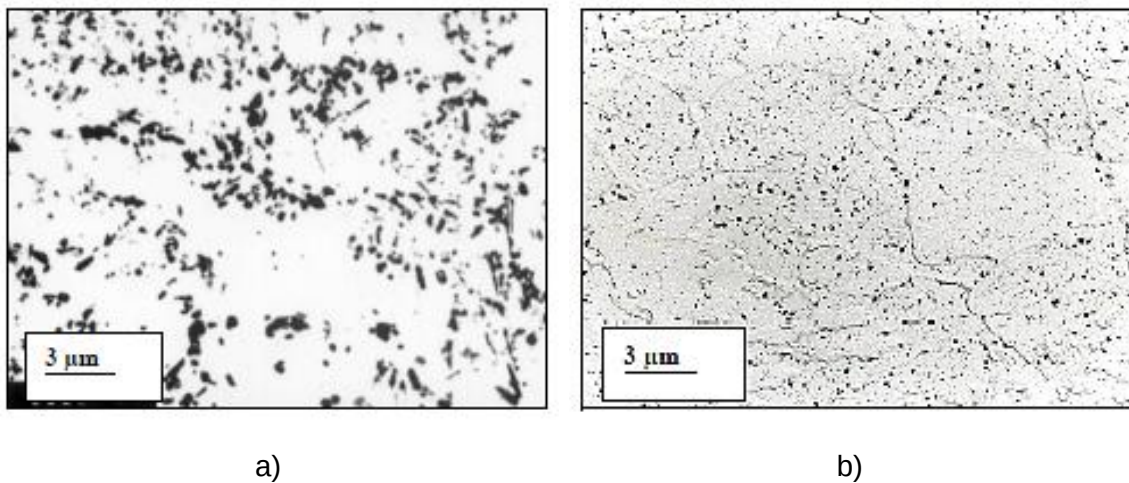


Figura 3 - Dispersão e tamanho dos carbeto a) no aço 2,25Cr-1Mo e b) no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V [Adaptado de 5].

Dentre os aços Cr-Mo modificados com vanádio, o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, é muito usado na fabricação de grandes reatores de pressão, principalmente quando se deseja paredes mais finas, para assegurar uma maior resistência ao ataque pelo hidrogênio para maiores temperaturas, menor susceptibilidade à fragilização por hidrogênio, aumento da resistência ao descolamento da junção de solda, maior resistência mecânica, vantagens sobre os aços Cr-Mo convencionais [4].

Em compensação, exibem menor soldabilidade, apresentando regiões ao redor da solda com maior dureza e exigindo maiores temperaturas de tratamento térmico pós-soldagem (PWHT – *Pos Welding Heat Treatment*) e pré-aquecimento antes da soldagem mais eficiente [6]. Um exemplo de reatores de hidrocessamento está apresentado na Figura 4. Estes aços são produzidos com alto teor de carbono (0,28% a 0,33% ou 0,4% a 0,5% em peso) e são utilizados nas condições normalizado e revenido, obtendo estruturas compostas de ferrita e/ou bainita, ou temperado e revenido, obtendo estruturas compostas de bainita e/ou martensita [6].



Figura 4 - Reatores de hidrocessamento de petróleo [Adaptado de 7].

A bainita pode apresentar duas morfologias: a bainita superior, que se forma a uma faixa de temperatura logo abaixo da formação de perlita, e a bainita inferior, que se forma a temperaturas próximas a aquela da transformação martensítica [7]. A bainita superior forma agulhas finas de ferrita paralelas entre si e com mesma orientação cristalográfica; a bainita inferior é muito semelhante à superior, porém nela, a cementita se precipita tanto entre as agulhas de ferrita, quanto dentro dessas agulhas. Isso acontece porque a difusão de carbono, em temperaturas menores, é reduzida e o mesmo não consegue segregar totalmente para a austenita adjacente, ocorrendo assim a sua precipitação na ferrita [7]. Os carbeto precipitados na bainita inferior possuem granulometria mais fina do que aqueles que precipitam na bainita superior, visto que a temperaturas mais baixas a difusão do carbono é mais lenta, o que dificulta o crescimento e o coalescimento dos carbeto. A figura 5 é um exemplo do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V com uma estrutura composta por bainita (região escura) e martensita (região clara), que foi estudado por Franco [6].

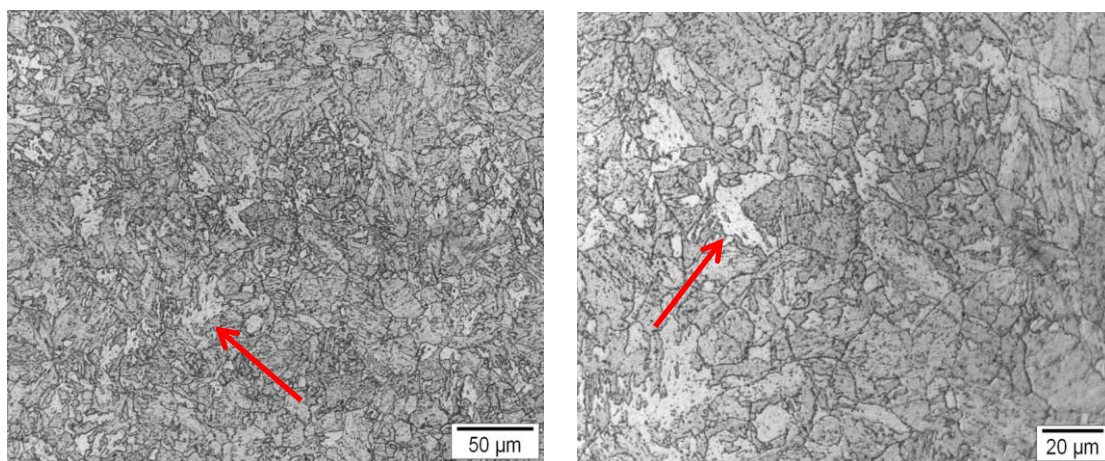


Figura 5 - Micrografias do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, formando estrutura composta por bainita e martensita (região mais clara indicado pela seta vermelha). Aumentos de a) 500x e b) 1000x. [Adaptado de 6].

De acordo com a norma API 941 [8], 0,25% em peso de vanádio no aço 2,25Cr-1Mo é suficiente para aumentar a resistência ao ataque pelo hidrogênio sob uma pressão parcial de hidrogênio menor que 13 MPa na temperatura de 482°C.

Normalmente se utiliza um revestimento de aço inoxidável austenítico, aplicado pelo processo de soldagem conhecido como solda de revestimento (*welding-overlay clad*) nos reatores de hidrocessamento, para aumentar sua vida útil. Isso porque, o

aço 2,25Cr-1Mo-0,25V possui uma alta solubilidade, mas baixa difusividade de hidrogênio na sua rede cristalina [9]. A Tabela 2 apresenta uma comparação das propriedades mecânicas de aços da família Cr-Mo aplicados na construção de reatores de hidroprocessamento.

Tabela 2 - Comparação entre os aços Cr-Mo, em destaque para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, usados na fabricação de reatores de hidroprocessamento quanto às suas características mecânicas [Adaptado de 10].

COMPARAÇÃO ENTRE LIGAS PARA FABRICAÇÃO DE REATORES DE HDROPROCESSAMENTO					
TIPOS DE LIGA	2,25Cr-1Mo convencional	2,25Cr-1Mo modificado	2,25Cr-1Mo-0,25V	3Cr-1Mo-0,25V-Ti-B	3Cr-1Mo-V-Cb-Ca
Especificação ASME *	SA-387-Gr.22 Cl.2	SA-542-B Cl.4	SA-542-D Cl.4a	SA-542-C Cl.4a	SA-542-E Cl.4a
Temperatura Máxima	649°C	454°C	482°C	454°C	454°C
Resistência a tração (Temp. amb.)	515 - 690 MPa	585 - 760 MPa	585 - 760 MPa	586 - 760 MPa	587 - 760 MPa
Limite de Escoamento (Temp. amb.)	310 MPa	380 MPa	415 MPa	415 MPa	415 MPa
Temperatura Limite (Curva de Nelson) - API 941 para pressões de H ₂ > 13,8 MPa	454°C	454°C	510°C	510°C	510°C
Espessura máxima para a parede de um reator específico	338 mm p/ 454°C	307 mm p/ 454°C	298 mm p/ 454°C	307 mm p/ 454°C	307 mm p/ 454°C
	442 mm p/ 482°C	NA p/ 482°C	310 mm p/ 482°C	NA p/ 482°C	NA p/ 482°C

2.4 Envelhecimento

O processo de envelhecimento é um tratamento térmico em ligas submetidas à têmpera sem transformação de fase, cujo processo principal é a decomposição da solução sólida supersaturada [11]. A decomposição ocasiona a precipitação de carbeto na matriz do aço, em decorrência da exposição em altas temperaturas e tempos prolongados. Isso pode ocasionar influência nas propriedades mecânicas do aço, como um endurecimento causado por precipitação, havendo, conseqüentemente, uma diminuição da influência da solução sólida neste endurecimento, decorrente da diminuição dos elementos de liga na matriz. A decomposição da solução sólida supersaturada é um processo difusional. Os precipitados influenciam nas propriedades de acordo com sua distribuição, fração volumétrica, tamanho, forma, espaçamento e

coerência das partículas dos precipitados com a matriz [12]. O mecanismo de endurecimento é devido à crescente densidade de precipitados que, de forma geral, atuam como barreiras efetivas (obstáculos) para as discordâncias, obstruindo o movimento, e exigindo uma maior energia para transpô-las. Durante este movimento, as discordâncias, não conseguindo transpor os precipitados, contornam e deixam ao redor deles, um anel de discordância, dificultando ainda mais o movimento de outras discordâncias, conhecido como barreira de Cottrell, conforme esquematizado na Figura 6.

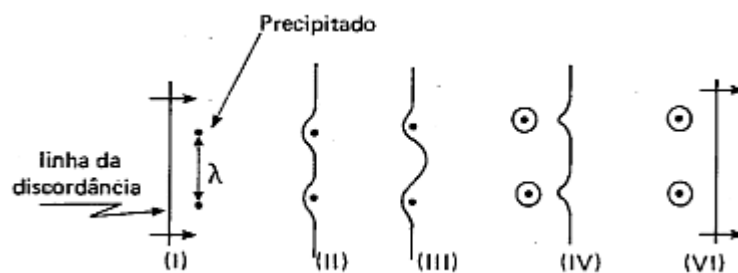


Figura 6 - Estágio de passagem de uma discordância entre duas partículas de precipitado [Adaptado de 12].

O tempo e a temperatura de envelhecimento devem ser escolhidos de modo a produzir um precipitado de tamanho adequado. A Figura 7 descreve a dureza como uma função do logaritmo do tempo de envelhecimento. Se a temperatura de envelhecimento for muito baixa ($T_{env} \ll T_0$), a dispersão crítica nunca será atingida, embora a dureza aumente com o tempo porque o precipitado cresce. A uma temperatura apropriada ($T < T_0$) atinge-se a máxima dureza devido à dispersão dos precipitados. Se a temperatura de envelhecimento for muito alta ($T > T_0$), o precipitado é muito grosseiro. Com o aumento do tempo de envelhecimento, a resistência aumenta, atingindo um valor máximo, onde a taxa de coalescimento dos precipitados depende dos coeficientes de difusão dos solutos. Porém chega um nível de coalescimento onde o efeito de bloquear as discordâncias diminui e há uma degradação na resistência à fluência do material [11]. Denomina-se superenvelhecimento a essa redução na resistência que ocorre após longos períodos de tempo de envelhecimento.

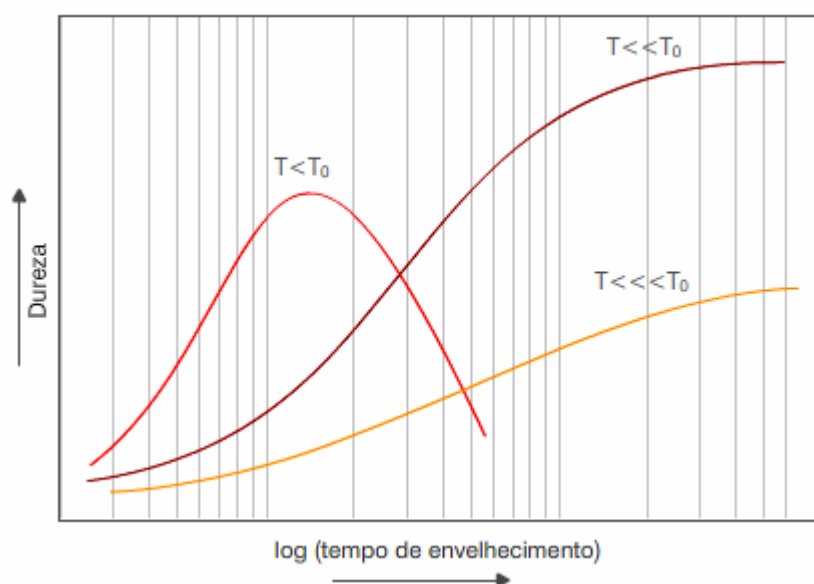


Figura 7 - Dureza da liga metálica em função do tempo de envelhecimento [Adaptado de 13].

A resistência à fluência dos aços Cr-Mo é resultado de uma combinação dos efeitos de endurecimentos por solução sólida e precipitação. No primeiro estágio da fluência, o efeito por solução sólida é o maior fator influenciador para o aumento da resistência mecânica. Com o passar do tempo, a precipitação de carbetos (preferencialmente dos tipos M_2C e MC) contribui bastante para a resistência à fluência. O regime de fluência é o limitador do tempo de vida útil dos componentes de usinas geradoras de energia e indústrias petroquímicas, os quais operam em altas temperaturas sob tensões constantes. Este fenômeno manifesta-se devido à evolução de carbonetos precipitados, bem como pelo crescimento de vazios e microtrincas [14]. A Figura 8 esquematiza os estágios de contribuição na resistência à fluência por endurecimento por solução sólida e por precipitação.

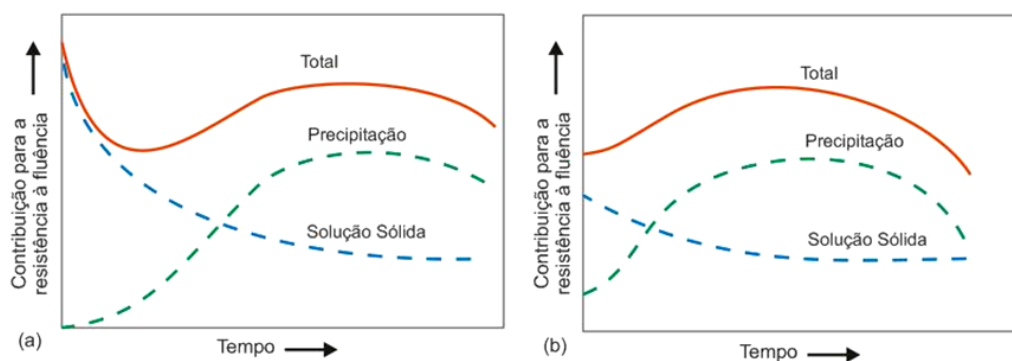


Figura 8 - Influência da solução sólida e da precipitação na resistência à fluência dos aços a temperatura de 550°C. (a) normalizado e (b) normalizado e revenido [Adaptado de 15].

A figura 9 apresenta a variação da resistência à fluência para diferentes aços Cr-Mo. Observam-se maiores valores de resistência para os aços modificados com V. O efeito dos carbeto diminui com o seu coalescimento, formando estruturas mais estáveis e menos resistentes, como esquematizado na figura 10. Ambos os mecanismos de endurecimento tornam-se menos importantes em temperaturas muito elevadas.

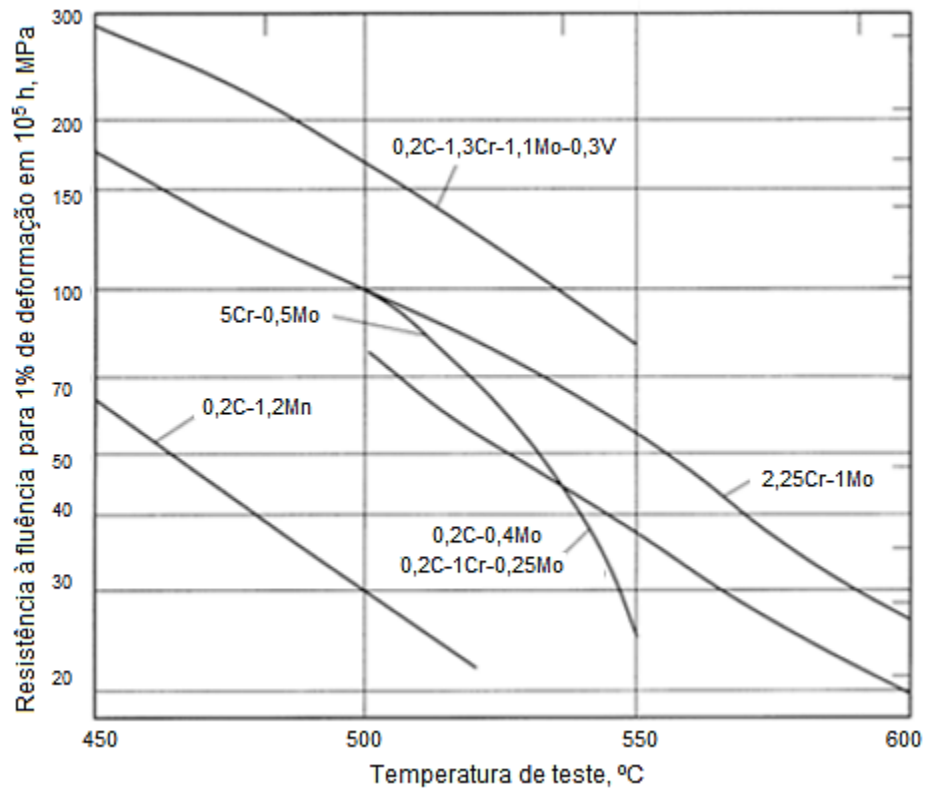


Figura 9 - Comparação entre diferentes aços Cr-Mo quanto à sua resistência à fluência [Adaptado de 16].

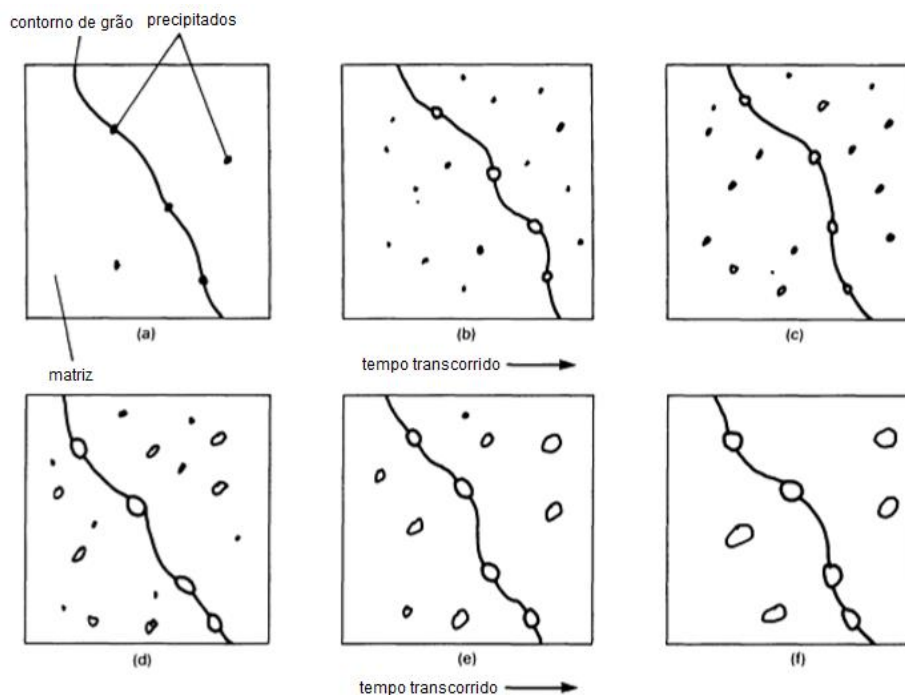


Figura 10 - Esquematização da formação de precipitados e seu coalescimento [Adaptado de 17].

Ferreira [18] estudou a interação do hidrogênio em amostras envelhecidas por diferentes tempos e não envelhecidas e observou que nas amostras envelhecidas houve uma queda significativa nos valores do limite de escoamento e do limite de resistência. Este fato pode ter sido atribuído à saída de Mo em solução sólida, fazendo com que o mecanismo de endurecimento predominante fosse o endurecimento por precipitação. Ao se observar a evolução do limite de escoamento e do limite de resistência, conclui-se que houve um superenvelhecimento na amostra tratada por 2000 horas e um máximo na resistência a 1000 horas de tratamento térmico.

2.5 Caracterização dos precipitados nos aços Cr-Mo

As propriedades mecânicas de uma liga metálica estão diretamente relacionadas com a sua microestrutura e nos aços Cr-Mo, em particular, tais mudanças, especialmente o coalescimento dos precipitados formados e sua evolução estequiométrica, quando o material é submetido a um regime de fluência, são indicativos da diminuição da resistência mecânica do material [14]. Além do coalescimento dos precipitados, o crescimento de subgrãos e a redução dos elementos em solução sólida associada à precipitação também são indicativos de uma degradação das propriedades mecânicas que envolvem a fluência. Ou seja, a evolução da taxa de fluência está ligada intimamente às mudanças microestruturais conforme apresentado na Figura 11.

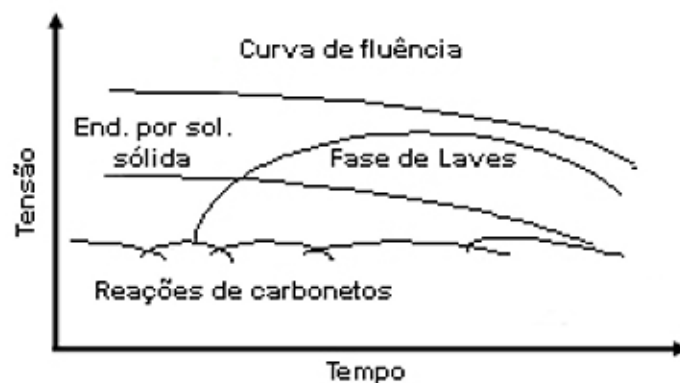


Figura 11 - Efeito das mudanças microestruturais na resistência à fluência dos aços 9-12%Cr [Adaptado de 19].

Os precipitados são metaestáveis e sua formação depende da temperatura e tempo de exposição. Geralmente se formam na faixa de temperaturas de 500°C a 600°C, pois abaixo disso, os elementos de liga não difundem suficientemente rápido para nuclearem os precipitados [20]. Diferentemente do H, C e do N, que difundem intersticialmente, os elementos de liga difundem-se na matriz de forma substitucional. Consequentemente, maiores temperaturas são necessárias para a difusão dos elementos de liga para nucleação e crescimento dos carbonetos. Por isso, para este estudo, foram escolhidas as temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C, para garantir a ocorrência de precipitação e sua avaliação e interação com o hidrogênio.

Pilling e Ridley [21] analisaram alguns aços da família Cr-Mo e observaram que os carbonetos formados apresentavam quatro morfologias e/ou formas de distribuição diferentes, conforme Figura 12: carbonetos nos contornos de grãos da fase matriz, carbonetos em forma de bastões, aglomerados (*clusters*) de carbonetos em forma de agulhas e carbonetos em forma geométrica de paralelogramas. A evolução dos carbonetos se distribui nas formas estequiométricas mais comuns: M_3C , $M_{23}C_6$, M_7C_3 , M_2C , MC e M_6C e a dispersão dos mesmos é responsável pela boa resistência à fluência das ligas 2,25Cr-1Mo [22]. Em aços soldados, na região da ZTA, os carbonetos do tipo M_7C_3 e o M_2C precipitam depois de longos tempos de revenido a 700°C. Isso ocorre em decorrência de alguns carbonetos se formarem e permanecerem finos por prolongados tempos de revenido, causando endurecimento por precipitação, onde a dispersão do M_3C , relativamente grosseira, é substituída por uma nova e mais fina dispersão de carbonetos, sendo mais comum em ligas contendo Mo, V, W, Ti e também em ligas com alta concentração de Cr [23].

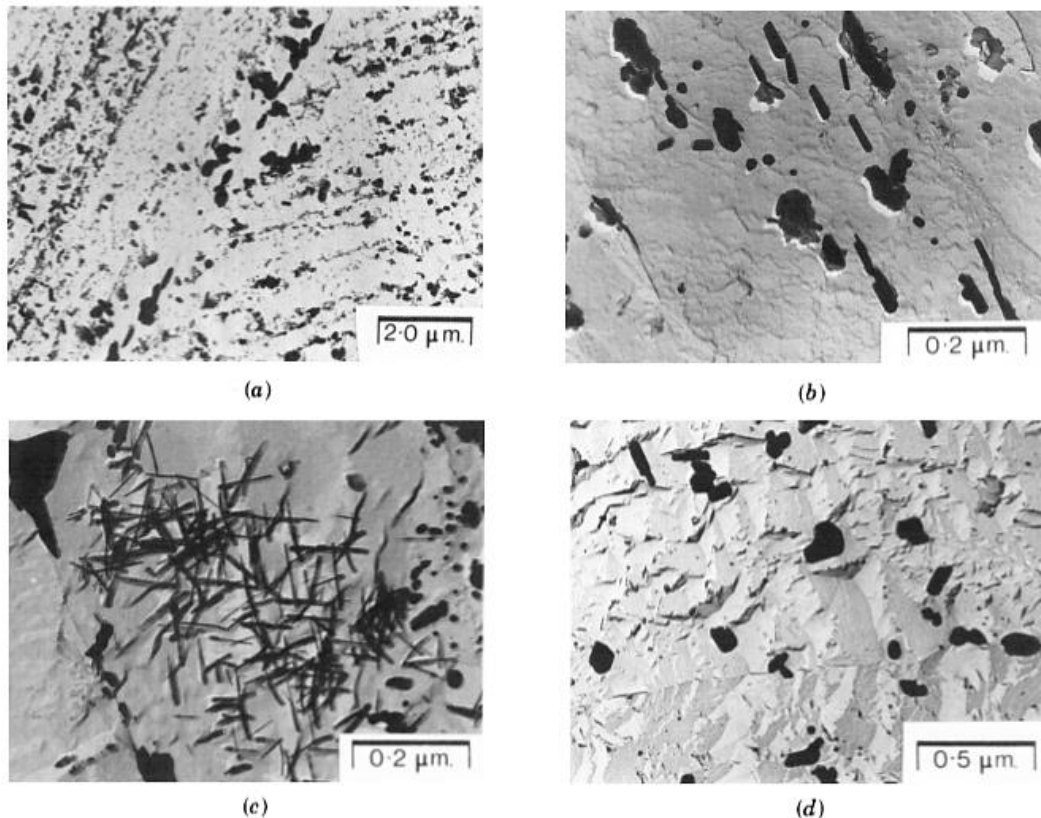


Figura 12 - Morfologia dos carbetos: a) nos contornos de grãos, b) em forma de bastões, c) em forma de agulhas formando clusters e d) em forma poligonais [Adaptado de 21].

As principais características dos carbetos presentes são:

- Carbeto ϵ - possuem uma morfologia em forma de agulhas, com uma estrutura hexagonal compacta. São formados nos primeiros estágios do tratamento térmico de revenimento, em temperaturas inferiores a 200°C, quando existe um teor de carbono na faixa de 0,2% [3].
- MC - apresenta estrutura cúbica e é considerado um dos mais estáveis carbetos, em uma ampla faixa de temperatura. Por possuírem maior afinidade ao C e ao N, evitam a precipitação de carbonetos de cromo e molibdênio, melhorando a resistência à corrosão. Precipita de forma dispersa no interior das ripas da martensita, melhorando a resistência mecânica. É formado somente quando se tem na liga a presença dos elementos V, Nb e Ti [23].
- M_2C - inicialmente, formam-se em finas partículas coerentes com a matriz, porém com o decorrer do tempo transformam-se em partículas incoerentes e com forma acicular. É o primeiro carbeto a ser precipitado durante o tratamento térmico ou durante a exposição a altas temperaturas, devido a forte tendência de desenvolvimento dos precipitados com o Mo, sendo rico neste elemento e o

retirando de solução sólida, reduzindo a resistência da liga à corrosão e à fluência. Quando o teor de N e C na liga é elevado, há formação dos precipitados do tipo M_2C , M_2N ou $M_2(C,N)$. O vanádio dificulta sua formação (maior afinidade) [23].

- M_3C – precipita nas etapas iniciais do revenimento, sendo considerado o carbeto precursor da precipitação [24], dependendo fortemente da temperatura de serviço e da composição química. Possui estrutura cristalina ortorrômbica e é rico em Fe. Apresenta solubilidade limitada de Cr e Mo antes do revenimento, além de instabilidade durante tratamento, se transformando em precipitados mais estáveis em altas temperaturas, contribuindo para o endurecimento secundário dessas ligas. A presença desses precipitados no aço é favorecida pela presença de maiores teores de vanádio e molibdênio [5,25].
- M_7C_3 - possui estrutura hexagonal e é rico em Cr e Fe, formando-se a partir da dissolução de outros precipitados, como o M_3C , sendo considerado como carbeto secundário. Em temperaturas baixas, esses precipitados se decompõem em outros mais estáveis, condicionando sua presença a temperaturas mais elevadas, em torno de 500°C, coexistindo com outros precipitados, como o $M_{23}C_6$. A presença do vanádio estabiliza esses precipitados e o Mo aumenta a tendência ao coalescimento [5,25].
- $M_{23}C_6$ – sua nucleação e crescimento são influenciados pela presença de maiores teores de V [24] e necessita de longos tempos de revenimento. É considerado metaestável em baixas temperaturas, formando-se em decorrência da dissolução de outros precipitados. Possui uma estrutura cúbica de face centrada e é rico em Cr, fazendo com que a resistência à corrosão da liga diminua. O $M_{23}C_6$ é encontrado por toda microestrutura dos aços Cr-Mo-V [5].
- M_6C - Este precipitado pode ser formado pela decomposição, quando exposto a elevadas temperaturas, do carbeto instável M_2C , o qual atua como sítio de nucleação. Também pode nuclear através da transformação do $M_{23}C_6$. Ele é rico em molibdênio e possui boa solubilidade de Fe, Cr e V e normalmente apresenta-se como um precipitado ternário, com um teor de ferro em torno de 40% e estrutura cúbica de face centrada [18,24,25].

A Tabela 3 apresenta os carbeto obtidos por MET, da análise de um aço 2,25Cr-1Mo modificado com V, tanto da região do metal base quanto da zona soldada, depois de testes de fluência.

Tabela 3 - Análise por MET no metal base e metal de solda de um aço 2,25%Cr-1%Mo nas condições “como recebido”, exposição em autoclave e teste de fluência em hidrogênio [Adaptado de 12].

Amostra	Carbeto	Teor Médio (% atômica)					
		Fe	Cr	Mo	V	Si	Nb
2,25Cr1MoV Base	M ₇ C ₃	33	55	6	6	NO	NO
	M ₂ C	8	18	48	26	NO	NO
	MC	22	15	19	44	NO	NO
2,25Cr1MoV Solda	M ₇ C ₃	35	55	4	4	2	NO
	MC	14	12	24	50	NO	NO
2,25Cr1MoV ZTA	M ₇ C ₃	36	54	5	5	NO	NO
	M ₆ C	49	7	42	2	NO	NO
	M ₂₃ C ₆	54	35	9.5	1.5	NO	NO
	M ₂ C	4	18	45	33	NO	NO
	MC	5	9	28	58	NO	NO
2,25Cr1MoV Base, após exposição a 600°C - 180bar H2 4000h	M ₇ C ₃	36	54	5	5	NO	NO
	M ₂ C	3	21	46	30	NO	NO
	MC	3	16	27	54	NO	NO
2,25Cr1MoV Solda, após exposição a 600°C - 180bar H2 4000h	M ₇ C ₃	35	56	4	5	NO	NO
	M ₂ C	2	20	63	15	NO	NO
	M ₆ C	44	8	43	5	NO	NO
	MC	4	17	24	55	NO	NO
2,25Cr1MoV Base, após teste de fluência em H ₂ exposição a 600°C - 180bar H2 4000h, 150MPa aplicado(tensão de fluência)	M ₇ C ₃	33	56	5	6	NO	NO
	M ₂ C	3	19	60	17	NO	NO
	MC	7	15	29	49	NO	NO
NO = não observado							

A presença do V na composição química pode promover efeitos benéficos e maléficos na precipitação do carbeto do tipo M₃C. Também é possível observar a influência da temperatura limite superior de existência do M₂₃C₆: para maiores teores de V, maior essa temperatura. Além disso, influencia na precipitação do M₂C e, para o M₆C, inicia sua precipitação em aços com maiores teores de V. O M₃C é um carbeto de baixa temperatura, o M₂₃C₆ é um carbeto metaestável, o M₇C₃, M₆C e o MC são carbeto estáveis para altas temperaturas e/ou longos tempos de exposição e o M₂C é um carbeto intermediário (assume perfil metaestável e estável, dependendo da

temperatura). Para maiores temperaturas de envelhecimento, tanto o M_3C quanto o $M_{23}C_6$ são substituídos por M_7C_3 [24].

Os diagramas da Figura 13 apresentam a evolução da precipitação para diferentes aços Cr-Mo modificado com V estudado por Janovec, Svoboda e Vyrostkova [24].

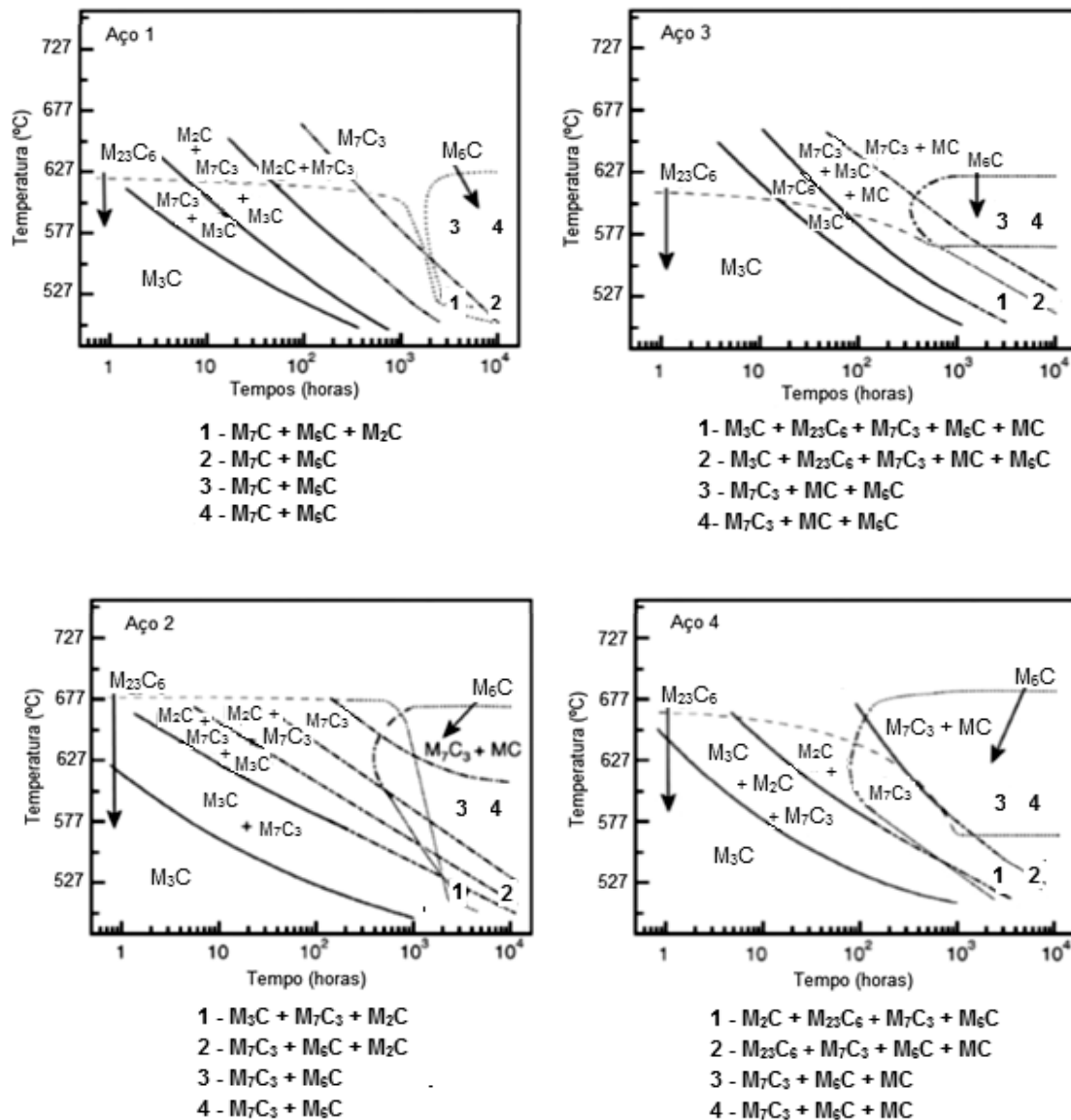


Figura 13 - Diagramas tempo-temperatura para aços: Aço 1) 2,40Cr-0,70Mo, Aço 2) 2,55Cr-0,73Mo-0,12V, Aço 3) 2,26Cr-0,70Mo-0,32V e Aço 4) 2,57Cr-0,95Mo-0,34V [Adaptado de 24].

A evolução dos precipitados formados pode variar de acordo com a composição química e tratamentos térmicos, definindo a microestrutura final e temperatura de envelhecimento, nas condições de operação, mas mantém a mesma tendência, finalizando de forma estável. De Lima [14], Torres [25], Furtado [26] e Afrouz [27] que citaram estudos da evolução dos precipitados como os de: Andrews que, em 1959, propôs a formação do precipitado final o carbeto M_6C , que usualmente requer a

presença de Mo e Fe; Yang *et al* que, em 1993, acompanharam a evolução dos carbeto até o precipitado final de equilíbrio - o $M_{23}C_6$; Mitchell e Ball que em 2001 obtiveram uma sequência de precipitação, onde observaram que o M_6C cresce com o decréscimo de M_2C , e o carbeto $M_{23}C_6$ cresce à medida que a percentagem de M_7C_3 reduz; Yang e Kim, também em 2001 e Marinkovic *et al* em 2002, que através de cálculos teóricos, observaram a evolução dos mesmos precipitados; Das, Joarder e Mitra que em 2004 estudaram o aço 5%Cr-0,5%Mo, observando que as microestruturas originais do aço na condição como recebido mostravam predominância de carbeto M_2C em forma de fibras dentro dos grãos e, ocasionalmente, $M_{23}C_6$ em formas regulares ou irregulares, localizados ao longo dos contornos de grão ou no interior dos grãos.

No estudo realizado por Lima [14] sobre a evolução microestrutural de um aço 2,25Cr-1Mo em longos tempos e altas temperaturas, foi observado que a fração de M_7C_3 reduz com o aumento do tempo em serviço e, a fração de M_6C aumenta o que indica que a redução da fração de M_7C_3 e o aumento da fração de M_6C estão relacionados com o envelhecimento do material. Além disso, o estudo mostrou uma tendência de que a fração relativa do precipitado M_6C poderia estar relacionada à degradação microestrutural do aço, já que este constituiu a microestrutura no último estágio de evolução em fluência antes do surgimento de microvazios e ruptura final. Observou-se, também, que a presença do precipitado MC, geralmente rico em V, só está presente nos aços 2, 3 e 4, nos gráficos da figura 13, pois no aço 1 não há presença de V.

2.6 Tratamento Térmico Pós Soldagem (PWHT – *Post Welding Heat Treatment*)

Durante a operação de soldagem, tensões residuais surgem na peça soldada devido ao fenômeno da dilatação térmica, pois, numa junta soldada, a região mais próxima ao arco elétrico é fundida, atingindo a temperatura máxima e, ao se distanciar desta região, essa temperatura diminui, causando variação térmica. Essa variação gera regiões de tensões de tração (dilatação) e compressão (contração) podendo ocasionar tensões residuais, que podem causar distorções e falhas prematuras. Uma faixa de tensão residual crítica poderá ser atingida sem produzir falhas.

O tratamento térmico conhecido do PWHT – *Post Welding Heat Treatment*, (tratamento térmico pós soldagem) inclui qualquer tratamento térmico após um processo de soldagem. Os objetivos do PWHT, nas soldagens de aço carbono e aço de baixa liga, são para aliviar as tensões residuais de solda, diminuir a dureza da zona

termicamente afetada (ZTA), melhorar a ductilidade e a dureza de entalhe e liberar o hidrogênio por difusão. Entre esses objetivos, o alívio de tensão é a finalidade principal, e o PWHT é referido também como um tratamento de “recozimento de alívio de tensões”.

Os fatores essenciais a serem notados no PWHT são a taxa de aquecimento, o tempo e a temperatura de manutenção, a velocidade de resfriamento e a diferença de temperatura na soldagem durante o aquecimento. O tempo e a temperatura de manutenção são os fatores preliminares porque determinam a taxa de alívio e a qualidade final da solda. A figura 14 apresenta o ciclo de tratamento térmico pós-soldagem para alívio de tensão [28]. A taxa de aquecimento e a temperatura de manutenção são específicas do material.

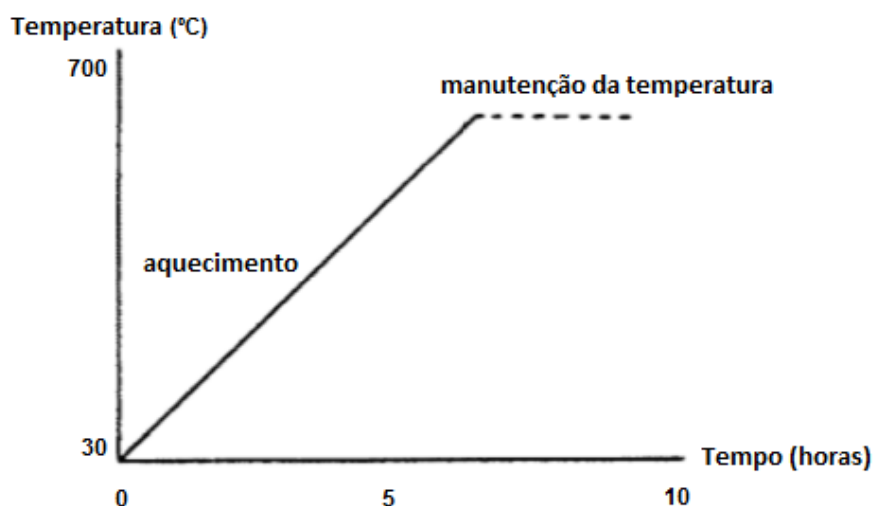


Figura 14 - Ciclo térmico de tratamento térmico pós-soldagem [Adaptado de 28].

Embora os efeitos metalúrgicos do PWHT sejam geralmente benéficos, há algumas características negativas. O aquecimento prolongado pode reduzir a resistência mecânica e a dureza de entalhe das soldas, podendo causar uma fragilidade chamada trinca de alívio de tensão – *stress relief cracking* ou trinca de reaquecimento – *reheat cracking*, caracterizando uma decoesão intergranular, na ZTA ou no próprio metal base. Hipsley *et al.* [29] estudaram o efeito da segregação de impurezas na trinca por alívio de tensão de um aço 2,25Cr-1Mo e observaram que a ductilidade dos contornos de grãos são reduzidos durante o ciclo de alívio de tensão pela segregação de impurezas e/ou processo de precipitação de carbeto. Desse estudo, concluíram os seguintes mecanismos que geram a trinca por alívio de tensão:

a) Coalescência de microvazios intergranulares;

Esse mecanismo gera uma fratura que ocorre por nucleação, crescimento e coalescimento de microvazios nos contornos de grãos. Os microvazios nucleiam em pequenas partículas de MnS, que precipitam próximo aos contornos de grãos durante os ciclos térmicos na ZTA. No aço 2,25Cr-1Mo, associados às partículas de MnS, os microvazios se formam durante a fratura por fluência.

b) Fratura intergranular de baixa ductilidade;

Esse modo de fratura apresenta características que diferem das fraturas por revenido, por apresentar facetas intergranulares relativamente lisas com algumas partículas associadas. A figura 15 apresenta micrografias onde a falha ocorreu pelos mecanismos citados anteriormente.

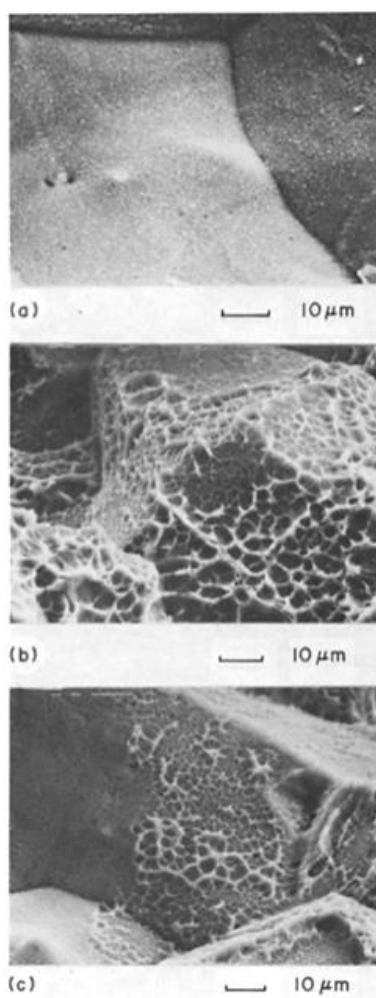


Figura 15 - Micrografias da superfície de trincas de alívio de tensão: (a) baixa ductilidade intergranular, (b) coalescência de microvazios e (c) interface mista para os dois mecanismos [Adaptada de 29].

c) Influência de impurezas;

Impurezas comumente presentes nos aços como o P, Sn e Sb, podem segregar para os contornos de grãos da austenita primária durante aquecimento por PWHT, onde o nível de segregação será maior nesta fase do tratamento do que na fase de manutenção da temperatura.

O efeito metalúrgico do PWHT e do tratamento térmico de revenido nas propriedades mecânicas do aço pode ser combinado pelo parâmetro Hollomon (HP), para temperaturas $\leq A_{C1}$, conforme equação 1 [30]:

$$HP = T \times (20 + \log t) \times 10^{-3} \quad (1)$$

onde:

T = temperatura (em Kelvin)

t = tempo (em horas).

As diferentes combinações de tratamento térmico de revenido e PWHT levam ao mesmo parâmetro HP, equivalente ao efeito correspondente nas propriedades mecânicas. A descrição do ciclo de tratamento térmico pelo parâmetro Hollomon é apresentado na Figura 16 [30].

O tempo de manutenção começa quando a temperatura atingir toda a seção transversal do material. A equivalência do parâmetro HP com o revenido e o PWHT é relacionado na tabela 4.

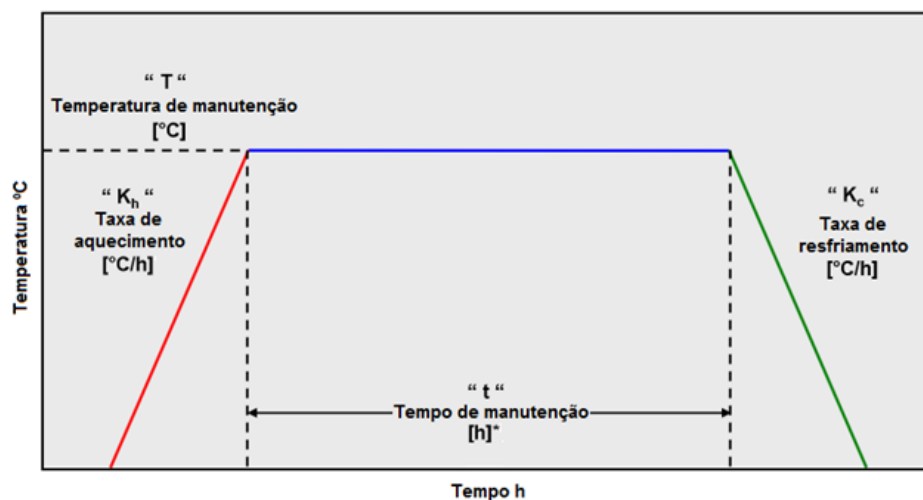


Figura 16 - Ciclo de tratamento térmico pelo parâmetro Hollomon [Adaptado de 30].

Cada ciclo do tratamento térmico pode ser determinado pela equação abaixo:

$$HP = T (+273) \left[\log \left(\frac{T(+273)}{2,3 \times K_h (20 - \log K_h)} \right) + t + \frac{T(+273)}{2,3 \times K_c (20 - \log K_c)} \right] + 20 \times 10^{-3} \quad (2)$$

Tabela 4 - Equivalência entre parâmetro HP e tratamento térmico de revenido e PWHT
[Adaptado de 30]

REVENIDO	PWHT	HP
700°C/300 min	NA	NA
700°C/250 min	670°C/180 min	20.15
680°C/250 min	680°C/600 min	20.15
680°C/60 min	690°C/300 min + 700°C/90 min	20.15
680°C/60 min	675°C/600 min + 680°C/300 min	20.15
NA - nada observado		

A importância quanto a relacionar o efeito do PWHT com o revenido é que esta última condição pode causar um tipo de fragilização, fragilização por revenido, relacionada à segregação de certos elementos de liga e impurezas nas interfaces. A evolução dos precipitados geralmente ocasiona uma transformação microestrutural que coopera com o processo de fragilização. Este fenômeno ocorre para temperaturas abaixo de 600°C. Porém, abaixo de 300°C os átomos solutos não possuem mobilidade suficiente para precipitar nas regiões citadas e fragilizar o aço [31,32].

2.7 Comportamento do Hidrogênio na Estrutura Cristalina

O hidrogênio, por ser um átomo de menor tamanho, possui a capacidade de se difundir através da rede cristalina de forma rápida, ocupando posições intersticiais na rede cristalina. As estruturas cristalinas do tipo cúbica de face centrada, cfc, e cúbica de corpo centrado, ccc, possuem dois tipos de sítios intersticiais: os tetraédricos e os octaédricos, conforme mostrados esquematicamente na figura 17. O maior interstício da estrutura cristalina ccc é o tetraédrico, que é aproximadamente igual ao menor interstício da estrutura cristalina cfc. Os valores são apresentados na Tabela 5. Na ferrita o hidrogênio se difunde nos sítios tetraédricos, enquanto na austenita ocorre a difusão pelos sítios octaédricos. O posicionamento do hidrogênio em determinado sítio intersticial vai depender da estrutura, onde a menor barreira de potencial para a difusão do hidrogênio é na estrutura ccc por possuir menor distância entre os sítios intersticiais [31].

Porém, o hidrogênio não somente se difunde como também segrega em regiões preferenciais na microestrutura. Essas regiões preferenciais: lacunas, discordâncias, contornos de grão, interfaces, impurezas, etc., ocasionam distorções na rede e tensão internas, atraindo o hidrogênio para estes locais e o aprisionando. Esta interação do hidrogênio com esse campo de tensão gera o fenômeno chamado de aprisionamento, e as regiões ditas sítios aprisionadores ou armadilhas, que dependem da composição química da liga e do tratamento térmico empregado, influenciam nos processos de difusão e solubilidade do hidrogênio no metal. Quanto maior o grau de distorção na rede cristalina causada pelos defeitos, maior a interação do hidrogênio nestas regiões.

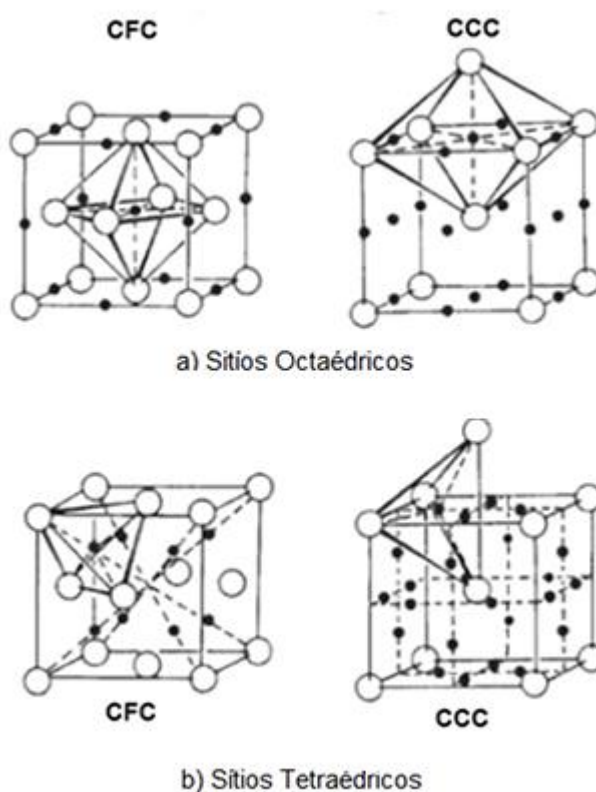


Figura 17 - Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos das redes cúbicas de face centrada (cfc), hexagonal compacta (hc) e cúbica de corpo centrado (ccc) [Adaptado de 33].

Tabela 5 - Quantidade e tamanho dos sítios intersticiais nas estruturas ccc e cfc.

Estrutura	Octaédrico	Tamanho	Tetraédrico	Tamanho
ccc	3 sítios/átomo	0,155 Å	6 sítios/átomo	0,291 Å
cfc	1 sítio/átomo	0,414 Å	2 sítios/átomo	0,255 Å

2.8 Comportamento do Hidrogênio nos metais

De forma geral, o hidrogênio causa um efeito deletério nas propriedades mecânicas dos metais e ligas. Mesmo em baixa porcentagem, a influência do hidrogênio é significativa devido à sua migração para regiões da rede cristalina que estão sendo submetidas a tensões trativas, onde o hidrogênio impede a movimentação das discordâncias, diminuindo a capacidade de acomodação da deformação plástica, ocasionando perda na ductilidade. Este fenômeno pode acontecer mesmo à temperatura ambiente, devido à alta difusividade do hidrogênio na fase α do ferro.

A introdução de hidrogênio no metal ou liga inicia-se pela adsorção do elemento na superfície do material, onde ocorre a redução do íon hidrogênio para hidrogênio atômico. Esse hidrogênio atômico formado pode se recombinar e formar hidrogênio molecular. Mediante as várias etapas que envolvem este processo, conforme apresentada esquematicamente na figura 18, um gradiente de concentração entre a superfície onde se encontra o hidrogênio e o interior de material é formado, fazendo com que o elemento se difunda no aço [34]. A difusão é regida, também, pela temperatura, estado de tensão, microestrutura e a presença de elementos que favorecem o aprisionamento do hidrogênio.

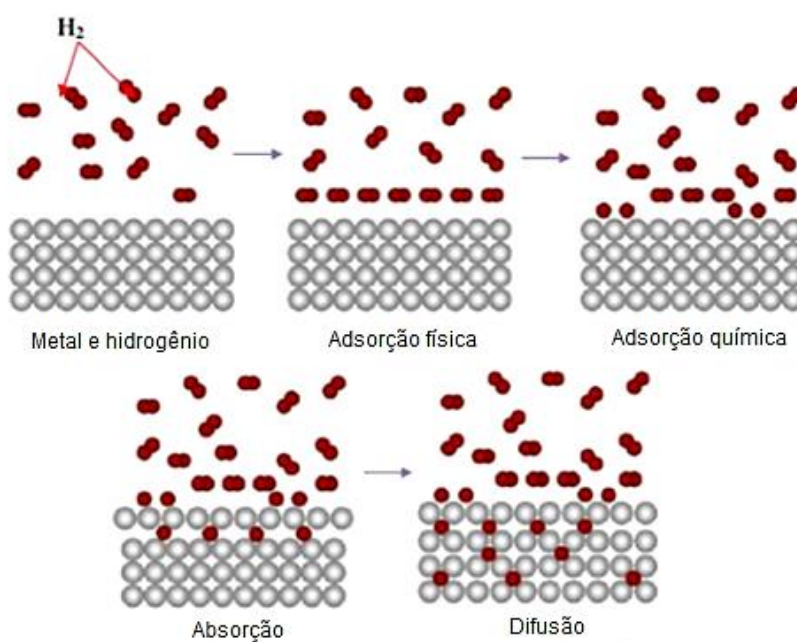


Figura 18 - Representação das etapas da dissolução do hidrogênio [Adaptado de 5].

2.8.1 Difusividade, Solubilidade e Permeabilidade do Hidrogênio nos metais

A difusividade (D), solubilidade (S) e a permeabilidade (P) são propriedades físicas que são influenciadas pela microestrutura do material, composição química e o estado de tensões do material, sendo os principais fatores sensíveis à fragilização pelo hidrogênio. As cinéticas de absorção, solubilização e difusão do hidrogênio no aço são alcançadas para cada microestrutura particular através de medidas da permeabilidade do hidrogênio no material, sendo essencial o conhecimento dessa propriedade para análise da susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio [35].

A primeira lei de Fick é utilizada para descrever o fluxo de hidrogênio de uma região de maior concentração para uma região de menor concentração, conforme a equação abaixo (estado estacionário):

$$J(x) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3)$$

onde:

J = fluxo de átomos de hidrogênio na direção x (mol H/m².s)

D = difusividade (m²/s)

$\partial C / \partial x$ = gradiente concentração de hidrogênio.

Como a concentração varia com o tempo (estado transiente), segundo a distância em relação à superfície de menor concentração, a segunda lei de Fick é aplicada, conforme equação abaixo.

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

Para se resolver a segunda lei de Fick é necessário estabelecer condição inicial e de contorno:

$$\begin{array}{ll} T = 0 & C_0 = 0 \text{ e } C_L = 0 \\ T > 0 & C_0 = C_1 \text{ e } C_L = 0 \end{array}$$

Portanto, a solução da segunda lei de Fick usando a série de Fourier fornece a equação 5:

$$C(x,t) = C_1 - C_1 \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_1^{\infty} -\frac{C_1}{n} \operatorname{sen} \frac{n \pi x}{L} \exp \left(-\frac{D n^2 \pi^2 t}{L^2} \right) \quad (5)$$

onde:

C_1 - teor máximo de hidrogênio atingido na superfície catódica de carregamento com hidrogênio do material.

n - número de termos da série de potências

D - coeficiente de difusão do hidrogênio.

t - tempo

A equação 6 fornece a corrente anódica de detecção do hidrogênio $i_L(t)$, em $x = L$, como representado na figura 19. Esta equação é obtida pela aplicação da primeira lei de Fick na equação 5.

$$i_L(t) = i_{\infty} \left(1 + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^n \exp \left(-\frac{D n^2 \pi^2 t}{L^2} \right) \right) \quad (6)$$

onde:

i_{∞} - corrente de permeação no estado estacionário, atingida assintoticamente em tempos elevados.

O fluxo de hidrogênio, conforme equação 7, pode ser também calculado em função da corrente de anódica, dado pela lei de Faraday [36].

$$J_L(t) = \frac{i_L(t)}{z F A} \quad (7)$$

onde:

z - número de elétrons

F – constante de Faraday (96484,56 Coulomb/mol)

A – área da superfície da amostra

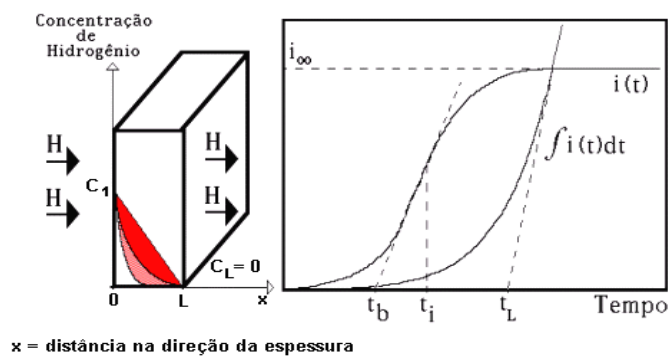


Figura 19 - Diagramas esquemáticos do perfil de concentração do hidrogênio da corrente anódica durante o teste eletroquímico de permeação [Adaptado de 36].

Conforme indicado na figura 19, t_i é o tempo no ponto de inflexão na curva sigmoidal, t_b é o tempo referente à regressão linear até o eixo das abscissas da reta que passa pelo ponto de inflexão da curva sigmoidal, e t_L é o tempo referente à regressão linear até o eixo das abscissas da parte reta (para tempos longos) da curva $\int i_L(t) dt$.

O tempo inicial da difusão é considerado quando o primeiro átomo de hidrogênio permeia pela espessura da amostra. Este tempo é dado por t_b . A difusão pode ser determinada pela equação 8, em função desse tempo citado.

$$D = \frac{0,5L^2}{\pi^2 t_b} \quad (8)$$

A variação da difusão com a temperatura é dada pela equação de Arrhenius (9) [37]:

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

onde:

D_0 = coeficiente de difusão (m^2/s)

E = energia de ativação (kJ/mol)

R = constante universal dos gases (8,31 J/mol.K)

T = temperatura (K)

A permeabilidade do hidrogênio (mol H/m.s) é geralmente definida como o transporte difusional no estado estacionário de átomos através de um material que suporta uma diferença de pressão e pode ser determinada em função da equação 7.

$$P = J_L(t) \cdot L \quad (10)$$

onde:

L = espessura da amostra

A solubilidade pode ser definida pela medida da quantidade de hidrogênio na rede do aço, como uma relação entre as equações 3 e 10:

$$S = P / D \quad (11)$$

2.8.2 Dessorção de Hidrogênio

Um fator importante na física das interações do hidrogênio com as microestruturas dos aços é a possibilidade do aprisionamento, de forma reversível ou irreversível, na microestrutura, pois depende a energia de ligação do hidrogênio com a espécie microestrutural considerada, tipo defeitos pontuais, lineares, superficiais e volumétricos [35].

Um conveniente método para determinação da quantidade de hidrogênio absorvido nos metais e sua interação com a matriz metálica é pela medida eletroquímica da taxa de dessorção (degaseificação ou desidrogenação) do hidrogênio, podendo ser medida, além da quantidade de hidrogênio aprisionada na matriz, a energia de dissociação do hidrogênio dos sítios aprisionadores. Pode-se dizer que a medida da dessorção permite a determinação da quantidade de hidrogênio que escapa desses locais. Este método é conhecido como Espectroscopia de Dessorção Térmica (TDS – *Temperature Desorption Spectroscopy*). A presença desses defeitos geralmente aumenta a energia de ativação para dessorção [37].

A Figura 20 apresenta os níveis de energia em volta dos sítios aprisionadores, sendo E_S a energia da barreira, E_B a energia de ligação do sítio aprisionador, S_T sítio aprisionador, E_{aT} a energia de ativação do sítio aprisionador, E_{aD} a energia de ativação da difusão e S_n sítio normal da rede. Para que um átomo de hidrogênio aprisionado em S_T possa desorver, ele precisa superar a E_{aT} , sendo essa a soma de E_S e E_B . A

energia de barreira representa a energia que um átomo de hidrogênio localizado em S_n , precisa para ser aprisionada em S_T ao se aproximar do sítio aprisionador. A E_{aD} é a energia que um átomo difundindo entre os sítios S_n precisa superar [33].

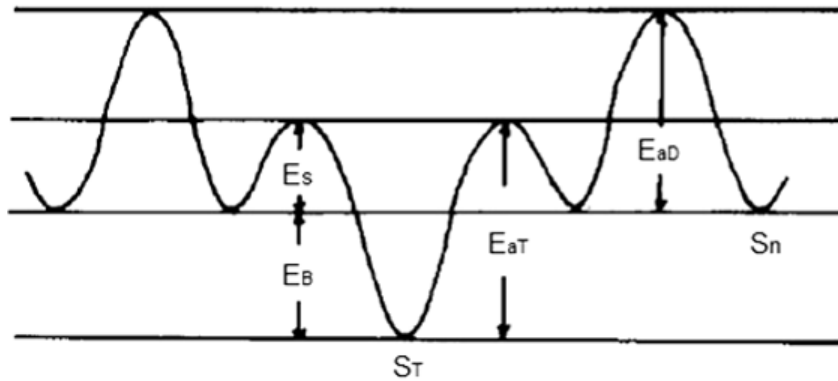


Figura 20 - Níveis de energia dos sítios aprisionadores [Adaptado de 25].

A reação de evolução do hidrogênio dos sítios aprisionadores é um processo termicamente ativado e a derivada da taxa de evolução do hidrogênio é dada pela equação abaixo [38]:

$$\frac{dx}{dt} = A(1 - x) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (12)$$

onde:

$$x = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

N_0 = quantidade de hidrogênio em um sítio aprisionador em $t = 0$

N = quantidade de hidrogênio em um sítio aprisionador em $t \neq 0$

T = temperatura (K)

R = constante dos gases (8,31 J/mol.K)

A = constante da reação

Quando uma amostra carregada com hidrogênio é aquecida a uma taxa de aquecimento constante, a taxa de evolução do hidrogênio irá aumentar de acordo com a temperatura, já que a reação de evolução do hidrogênio dos sítios aprisionadores é um processo termicamente ativado. Entretanto, a quantidade de hidrogênio ainda presente nos sítios aprisionadores decresce depois de ser atingido um valor máximo.

Então, quando a curva da taxa de evolução do hidrogênio *versus* temperatura é traçada, esta formará um pico, relacionado a cada tipo de sítio aprisionador existente no material. A temperatura do pico é relacionada com a energia de um determinado sítio aprisionador e pela taxa de aquecimento. A área abaixo do pico depende da quantidade de hidrogênio aprisionada dentro do sítio aprisionador. Assim, a posição de um pico associado a um determinado sítio aprisionador pode ser comparada com a posição deste pico em diferentes taxas de aquecimento [38]. A energia de dissociação do hidrogênio de um determinado sítio aprisionador é obtida da relação entre a taxa de aquecimento e a temperatura máxima do pico T_p .

Quando o processo ocorre na temperatura suficiente para a cinética de dessorção, devido ao tensionamento superficial na superfície de saída, ocorrem deformações elásticas e plásticas, podendo ocasionar eventual fratura localizada que origina as trincas retardadas.

2.8.3 Aprisionadores (armadilhas) de Hidrogênio

As regiões com características de aprisionadores de hidrogênio são sítios que possuem uma barreira de potencial que deve ser vencida pelo hidrogênio. A forma como o hidrogênio vai interagir com esse sítio define características específicas garantindo uma maior ou menor interação. Conforme comentado por Siquara e Torres [3,25], o tempo de permanência do hidrogênio nestes sítios é maior do que num sítio intersticial de difusão devido à energia de ativação para escapar do aprisionamento ser maior, da ordem da energia de ligação. A figura 21 esquematiza a segregação do hidrogênio em diversos sítios da microestrutura e a forma dessa interação.

Existem várias classificações de sítios aprisionadores [3,25,39,40]: quanto à capacidade de aprisionamento pela armadilha (saturação), quanto ao caráter físico desta interação e quanto à reversibilidade do hidrogênio em voltar à estrutura cristalina.

Sítios saturáveis são aqueles cuja capacidade de aprisionar hidrogênio é limitada, acomodando uma determinada quantidade de átomos. Exemplos desse tipo de armadilha podem ser interfaces internas, impurezas, discordâncias, lacunas. Já as armadilhas não saturáveis permitem uma concentração ilimitada de átomos de hidrogênio. No geral, a maioria são não saturáveis. Os vazios são exemplos típicos de não saturáveis, pois acomodam hidrogênio na forma gasosa, interferindo na taxa de transporte do hidrogênio no metal.

Quanto ao caráter físico, ou seja, a força de ligação entre o sítio aprisionador e o átomo de hidrogênio, existem os aprisionadores fracos, que possuem energia de ligação em torno de 20 kJ/mol, característico de sítios do tipo discordâncias, contornos de grão de baixo ângulo, precipitados finos na matriz, como os do Cr e Mo que possuem energia de ligação menor do que das discordâncias. Os aprisionadores intermediários possuem energia de ligação em torno de 50 kJ/mol, incluindo como exemplo desses sítios os contornos de grão de austenita prévia e ripas de martensita. E os aprisionadores fortes são aqueles que possuem energia de ligação na faixa de 100 a 200 kJ/mol, alta o suficiente para aprisionar o hidrogênio até altas temperaturas. Tipos de aprisionadores fortes são: segregação de impurezas e de finos precipitados da forma esférica, ripas de martensita e inclusões não-metálica [5,25].

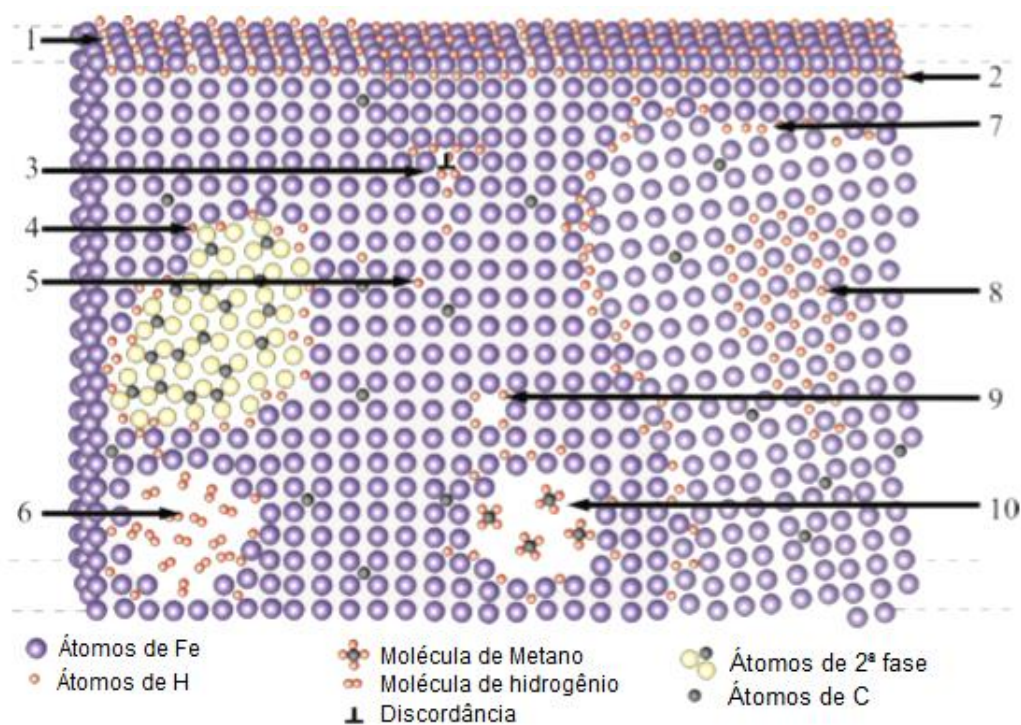


Figura 21 - Segregação do hidrogênio nos defeitos microestruturais das ligas metálicas. Hidrogênio: adsorvido (1), absorvido (2), numa discordância (3), na interface precipitado/matriz (4), ocupando um sítio intersticial (5), recombinando numa cavidade (6), no contorno de grão (7), formando uma fase coerente (8), numa lacuna (9) e formando metano dentro de uma cavidade (10) [Adaptado de 25].

Nas estruturas ccc, a energia de ativação da difusão do hidrogênio é baixíssima, porém a energia de ligação do hidrogênio com as armadilhas é altíssima. Tais defeitos

desse tipo são chamados de *deeptraps* - armadilhas profundas, levando a um aumento na energia de ativação da difusão aparente. No caso de estruturas cfc, a energia de ativação da difusão do hidrogênio é maior e a energia de ligação entre o hidrogênio e os defeitos é bem menor. Neste caso, os defeitos são chamados de *shallowtraps* - armadilhas rasas, não tendo efeito sobre o hidrogênio [35].

Quanto à reversibilidade, que é a facilidade com que o hidrogênio escapa de um sítio aprisionador, retornando para a estrutura cristalina, um sítio irreversível é capaz de armazenar hidrogênio por tempo indeterminado, independente da temperatura do meio exposto, atuando como sumidouro de hidrogênio. Foi citado por Franco [5] e estudado por Frappart [41], que a concentração de hidrogênio aprisionado irreversivelmente é constante no regime elástico e aumenta no regime plástico, pois há o aumento da densidade de discordâncias. Consequentemente, há a diminuição no coeficiente de difusão. Em sítios reversíveis, com a diminuição da temperatura, o hidrogênio pode ser liberado, difundindo-se pelo material e produzindo um aumento local na concentração, podendo ocasionar a aceleração do processo de degradação do material. No mesmo estudo realizado por Frappart [41], nos sítios reversíveis a concentração de hidrogênio aprisionado aumenta com a tensão elástica em decorrência da geração de discordâncias ou distorção da rede na interface matriz/precipitado. Porém a difusão permanece constante, pois estes sítios aprisionadores não afetam a difusividade do material.

São exemplos de aprisionadores reversíveis em ferro, à temperatura ambiente: solutos intersticiais (C, N), átomos de titânio, contornos de baixo ângulo, discordâncias, campos de tensão elásticos, maclas. Contornos de alto ângulo, lacunas, poros, microtrincas, interfaces de AlN, TiC, MnS, Al₂O₃, TiN e a interface entre plaquetas de martensita, são exemplos de aprisionadores irreversíveis [42,43]. Em adição à composição química, uma grande variedade de parâmetros metalúrgicos pode influenciar a susceptibilidade: tipo, tamanho e distribuição de partículas de segundas fases [44,45], o tamanho de grão do aço [45], e o grau de trabalho a frio.

2.8.4 Interação do Hidrogênio em aços Cr-Mo

As consequências do aprisionamento de hidrogênio em metais e ligas são o aumento da solubilidade aparente, a diminuição do coeficiente de difusão aparente (aumentando o tempo de difusão) e aumento da concentração local, favorecendo mecanismos de fragilização. A presença de precipitados nos aços Cr-Mo atua como aprisionadores eficientes, onde a exposição a altas temperaturas por longos tempos altera a morfologia e a composição química dos precipitados. Como estudado por

Siquara [3], o efeito das condições críticas de operação contribuem para a potencialização do efeito aprisionador. Foi analisada uma amostra de aço Cr-Mo envelhecida por 100h, comparando-a com uma amostra envelhecida em serviço por 20 anos e outra tratada termicamente – normalizada e revenida, onde foi observado nas amostras envelhecidas que houve um aumento da solubilidade, enquanto a difusividade diminuiu. A estrutura bainítica após ser envelhecida apresentou uma menor difusibilidade e uma maior solubilidade que foi atribuída ao coalescimento dos carbonetos. Quando comparado um aço Cr-Mo com um modificado com V, observou-se mais sítios aprisionadores de hidrogênio no Cr-Mo-V do que no Cr-Mo decorrente da precipitação do carbeto rico em V, com maior eficiência em aprisionar hidrogênio [25].

2.8.5 Tipos de Aprisionadores de Hidrogênio

A interação do hidrogênio com os defeitos da microestrutura (aprisionadores) podem afetar os fenômenos de concentração, difusividade e solubilidade do hidrogênio no material. Com isso, avaliar cada tipo de defeito e sua atuação como aprisionador favorece no entendimento do processo de fragilização e ataque por hidrogênio.

Contorno de Grão: a função como aprisionador de hidrogênio depende do ângulo do contorno de grão. Ferreira [18] comenta que o efeito do tamanho de grão sob o teor de hidrogênio aprisionado em ferro puro e observou que tanto o tamanho de grão quanto o ângulo do contorno interferem na capacidade de aprisionamento, pois mesmo grãos grosseiros com contornos de alto ângulo podem aprisionar uma maior quantidade de hidrogênio, apesar da menor área superficial. A interação também é influenciada pelas impurezas presentes nos contornos de grãos.

Discordâncias: é um dos principais sítios aprisionadores de hidrogênio devido ao elevado grau de distorção na rede, gerando campos de atração para o hidrogênio. Dependendo da sua distribuição, densidade, forma, pode ser responsável pela fragilização do material [42,43,46]. As discordâncias podem facilitar o transporte do hidrogênio no interior do material, pois na sua movimentação, quando não totalmente bloqueadas pela atmosfera de átomos de hidrogênio, pode arrastar este hidrogênio, assim como o intercâmbio com átomos aprisionados em outros sítios aprisionadores próximos. Tal fenômeno é conhecido como aprisionamento dinâmico [25,47].

Lacunas: defeitos com alta energia de ligação com os átomos de hidrogênio, principalmente durante a deformação plástica.

Precipitados e inclusões: a distribuição, morfologia, tamanho e coerência dos precipitados e inclusões na matriz do aço influenciam na eficiência da capacidade de aprisionamento, podendo afetar fortemente a permeação do hidrogênio.

2.8.6 Fragilização por Hidrogênio em metais e ligas

O hidrogênio interage com a maioria dos metais por uma série de mecanismos, resultando em modificações das propriedades mecânicas que podem levar a fraturas frágeis e altamente danosas, mesmo em pequenas quantidades. O aparecimento do hidrogênio nos metais pode ocorrer durante a fusão e ser aprisionado durante a solidificação ou pode ser absorvido durante o tratamento térmico, eletrodeposição, decapagem ácida ou em processo de soldagem, penetrando na forma atômica e, devido ao seu pequeno volume, difundindo-se rapidamente na rede cristalina, mesmo em temperaturas relativamente baixas [48]. Quando ocorre a interação hidrogênio - metal/liga há uma diminuição da ductilidade e da tensão de fratura com o aumento teor de hidrogênio, ocorrendo mudança no aspecto da fratura (dúctil para frágil), caracterizando um fenômeno de fragilização por hidrogênio [44].

Muitos mecanismos são propostos para explicar a fragilização por hidrogênio, tais como o mecanismo de acúmulo da pressão de hidrogênio em bolhas que geram tensão que promovem a formação e propagação de trincas; adsorção de hidrogênio na ponta da trinca ou na superfície das imperfeições reduzindo a energia superficial para propagação de trinca; do acúmulo de hidrogênio nos interstícios, que reduz a força coesiva entre os átomos nas estruturas cristalinas; do acúmulo de hidrogênio em precipitados e partículas de 2ª fases podendo levar a geração de discordâncias ou nucleação e crescimento da trinca; da formação e fratura de hidretos frágeis; da indução à redução na energia de falha de empilhamento; e do favorecimento à movimentação das discordâncias sob menores tensões aplicadas [45].

2.8.6.1 Fragilização pelo Hidrogênio em Aços Cr-Mo

A penetração do hidrogênio na rede cristalina dos aços se dá pelos sítios tetraédricos, no caso da ferrita, e nos sítios octaédricos, no caso da austenita. Já o coeficiente de difusão do hidrogênio na austenita é muito pequeno. Os gráficos da figura 22 apresentam a variação do teor de hidrogênio ao longo da profundidade em que ele penetra na austenita, indicando uma perda rápida deste elemento nas camadas mais superficiais durante a desgaseificação ao mesmo tempo em que ele penetra para o interior da amostra, porém, lentamente [44]. Pequenas concentrações de hidrogênio, juntamente com tensões tratativas inferiores ao limite de escoamento,

podem causar trincas. Pela pouca mobilidade do hidrogênio na austenita, a concentração fica restrita as camadas mais finas, onde o soluto se aprisiona em sítios preferenciais, desenvolvendo regiões localizadas com elevada pressão de hidrogênio molecular, dando origem a processos de trincamento.

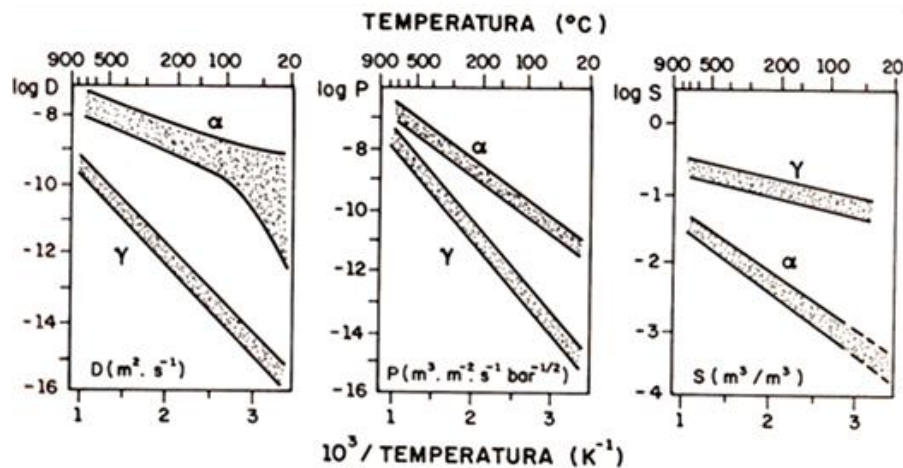


Figura 22 - Gráficos de Difusibilidade ($\log D$), Permeabilidade ($\log P$) e Solubilidade ($\log S$) do hidrogênio na ferrita e na austenita [Adaptado de 44].

Quando o reator é resfriado rapidamente, uma parte do hidrogênio se difunde para fora do aço e outra parte fica retida por uma “armadilha”. Esse hidrogênio retido poderá ocasionar uma trinca retardada. A fragilização ocorre geralmente abaixo de 150°C. Os carbonetos finos e ricos em V distribuídos dispersamente aprisionam o hidrogênio difusível no aço. Além disso, a adição de V restringe a precipitação de carbeto contendo Mo, durante o tratamento de revenido, deixando-o na matriz e retardando essa segregação das impurezas ao redor dos contornos de grãos, aumentando, assim, a resistência à fragilização por hidrogênio [49]. Como resultado, os aços Cr-Mo modificados pelo V possuem um menor coeficiente de difusão de hidrogênio que o aço Cr-Mo convencional e isso favorece a resistência à fragilização pelo hidrogênio porque haverá menor concentração no aço. A figura 23 mostra a perda da ductilidade diminuindo com um aumento do teor de vanádio.

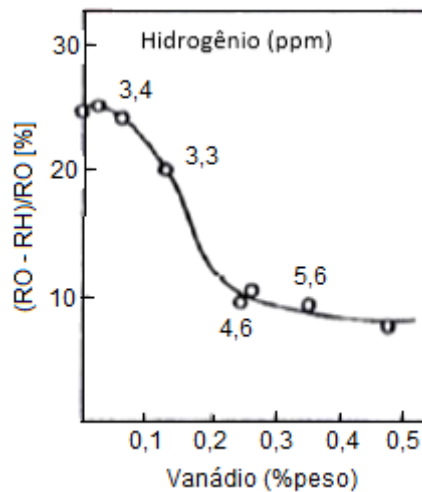


Figura 23 - Efeito da adição de V na perda de ductilidade relacionada com a fragilização pelo H. RO: Redução de área da amostra livre de hidrogênio, RH: Redução de área da amostra carregada com hidrogênio [Adaptado de 9].

Quando há a presença da fase ferrítica na matriz austenítica, a interface austenita-ferrita se torna local preferencial para acúmulo de hidrogênio, funcionando como uma armadilha e tornando-se, conseqüentemente, local para nucleação de trinca [37]. E a forma como esta fase se apresenta disposta influenciará a fragilização pelo hidrogênio controlada pela difusão.

2.8.7 Ataque por Hidrogênio

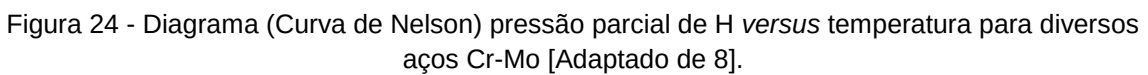
Em altas temperaturas, o hidrogênio molecular se dissocia na forma atômica, o qual pode facilmente penetrar e difundir rapidamente através do aço. Assim, o hidrogênio pode reagir com o carbono do aço e causar uma descarburização, com a formação do metano – CH₄, conforme equação 13, porém esta cinética de formação é lenta. Esta forma de fragilização é chamada de ataque por hidrogênio à alta temperatura. Em geral, a reação para formação de metano ocorre devido à decomposição de carbonetos pelo hidrogênio.



O limite de resistência dos aços ao ataque por hidrogênio a elevadas temperaturas e pressões de hidrogênio pode ser avaliada pelo gráfico, conhecido por Curva de Nelson, figura 24, onde é possível determinar a pressão e temperatura a partir dos quais ocorre a descarburização do aço. A descarburização pode acontecer na zona perto da superfície, sendo denominada descarburização superficial, caso

contrário é chamada de descarburização interna. Na descarburização superficial, o avanço deste fenômeno é limitado pela difusão do carbono em direção à superfície, onde o hidrogênio penetra no aço em decorrência do gradiente de concentração, que é a força motriz do processo. Não gera trincas superficiais, sendo leve o efeito na superfície, apesar de reduzir a resistência e a dureza localmente com aumento da ductilidade. No fenômeno de descarburização interna, o hidrogênio reage com o carbono presente na solução sólida e forma o metano, que por ser uma molécula grande, não consegue se difundir e fica aprisionado nos vazios e nos contornos de grãos. Isto resulta em alta tensão localizada, a qual leva a formação de fissuras e trincas no aço, promovendo substancial deterioração das propriedades mecânicas. A combinação de alta temperatura e baixa pressão parcial favorece a descarburização superficial sem que ocorra o segundo. Já a combinação de baixa temperatura e alta pressão parcial de hidrogênio favorece a descarburização interna [9].

O ataque por hidrogênio é resultado de uma série de processos que começam com a difusão do hidrogênio, interação com carbonetos provocando sua dissolução, formando metano e crescimento de vazios nos contornos de grãos. A adição de estabilizadores de carbono no aço, tipo Cr, Mo, W, V, Ti e Nb reduz a tendência de fissuração interna pela formação de carbeto mais estáveis. A adição de V nos aços Cr-Mo favorece a redução ao ataque por hidrogênio por formar carbeto de alta estabilidade termodinâmica.



Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Material

O aço 2,25Cr-1Mo-0,25V foi fornecido pela empresa EXTERRAN Belleli Energy CPE, de onde foram obtidos três blocos nas dimensões 120 mm x 120 mm x 20 mm, tratado cada um separadamente a 500°C, 600°C e 700°C por 100 horas e após resfriado ao ar, no Laboratório de Tratamento Térmico – TERMIC, PEMM/COPPE - UFRJ.

3.1.1 Preparação das amostras

De cada bloco tratado, foram preparados seis corpos de prova para ensaio de tração, semelhante ao da figura 25, denominado conforme objetivo do ensaio: para ensaio de tração uniaxial após envelhecimento: CP, para ensaio de tração uniaxial após hidrogenação: CPH e para ensaio de tração uniaxial após hidrogenação sob tensão: CPHT.

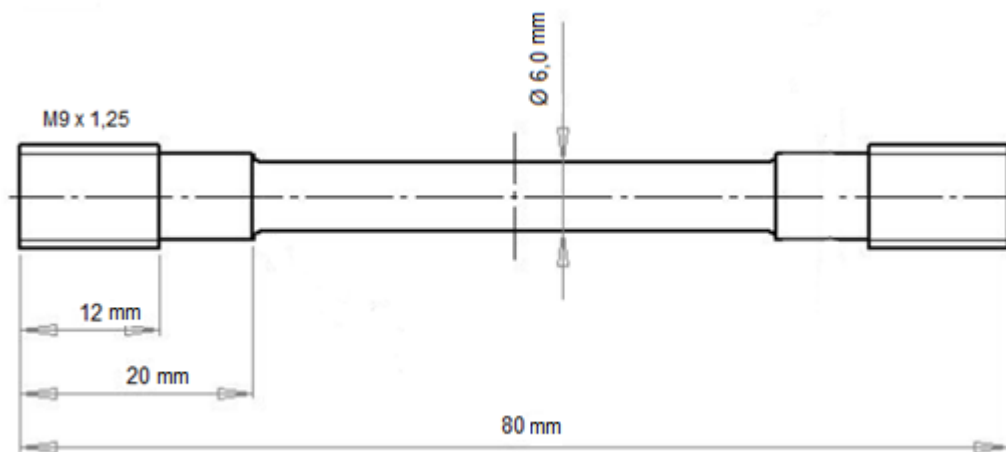


Figura 25 - Modelo do corpo de prova adaptado da norma ASTM A-370: desenho técnico com as dimensões em milímetros [Adaptado de 16].

3.1.2 Composição Química

A análise da composição química aço 2,25Cr-1Mo-0,25V foi realizada no Laboratório da empresa Tecmetal Consultoria em Materiais LTDA através da técnica de espectrometria por emissão óptica, no equipamento SPECTROMAX. A composição química do aço obedece à norma ASTM A542 tipo D Classe 4a, e estão dentro dos valores estabelecidos, como observado na tabela 5, sendo isso importante para que não favoreçam o surgimento de trincas de reaquecimento (com base nos valores do fator de Watanabe – J e fator de Bruscatto – X).

Tabela 5 – Composição química do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V de acordo com a norma ASTM A542.

Elementos Químicos	ASTM A542	2,25Cr-1Mo-0,25V estudado
C	0,11- 0,15	0,15
Si	0,10 máx	0,08
Mn	0,30 - 0,60	0,53
P	0,015 máx	0,021
S	0,010máx	0,008
Cr	2,00 - 2,50	2,53
Ni	0,25 máx	0,16
Mo	0,90 - 1,10	1,02
V	0,25 - 0,35	0,278
Cu	0,20 máx	0,112
Ti	0,03 máx	0,004
Nb	0,07 máx	0,029
Ca	0,015 máx	0,0009
B	0,002máx	<0,0026

3.1.3 Análise Metalográfica

3.1.3.1 Microscopia Óptica

As micrografias óticas foram obtidas utilizando o equipamento OLYMPUS – GX 71 no laboratório da PEMM/COPPE – UFRJ nos aumentos de 500x, 1000x e 2000x. Para a referida análise, as amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V foram preparadas seguindo os procedimentos de lixamento, com lixas d'água variando de 320 a 2500, polimento utilizando pasta de diamante de 6, 3 e 1 µm e finalizando com ataque químico com Nital 2% por um minuto, com o objetivo de identificar a microestrutura do aço.

3.1.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o uso do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL JSM 6460, do Laboratório de Microscopia Eletrônica no PEMM/COPPE-UFRJ, foram analisadas microscopicamente a microestrutura do aço, para verificar a existência, quantidade e distribuição dos precipitados formados em cada condição de envelhecimento, além das superfícies de fratura do aço, após ensaios de tração uniaxial, sem e após hidrogenação, com aumentos e resoluções maiores que aqueles obtidos por microscopia óptica. As amostras foram metalizadas com Au para melhor resolução das As condições de operação foram realizadas usando tensão de feixe de 15 e 20 kV, alto vácuo e sinal de elétrons secundários.

3.1.3.3 Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-x (*Energy Dispersive X-ray Detector*) - EDS

Além da grande vantagem do MEV de fazer uma observação mais detalhada da microestrutura do aço, destacando contornos de grãos, superfícies de fratura, distribuição e quantidade dos precipitados formados, etc. e, também, quando em seções polidas, a caracterização de porosidade inter e intragranular, outro aspecto importante da sua utilização é a determinação da composição química dessas regiões analisadas, principalmente dos precipitados formados. Com o MEV-EDS, é possível determinar a composição química pontual das regiões que compõem o aço, constituindo o EDS ferramenta indispensável na caracterização e distribuição espacial de elementos químicos. Neste trabalho foi realizado o EDS com o objetivo de fazer uma identificação da composição química, no aspecto qualitativo, dos precipitados formados após envelhecimento.

3.1.4 Microdureza

O ensaio de microdureza foi realizado no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V após as amostras terem sido tratadas termicamente a 500°C, 600°C e 700°C, para avaliar se há alguma variação na microdureza na extensão da amostra e comparar a influência das condições de tratamento térmico na dureza do aço. O ensaio ocorreu no equipamento INDENTEC, aplicando uma carga de 1 kg por 30 s e foi usado um penetrador de diamante com base piramidal.

A diferença entre o ensaio de microdureza e a dureza está na intensidade da carga aplicada, obtendo resultados de determinadas regiões mais precisas, cuja marca do penetrador é visível somente por uso de microscópio.

3.2 Técnicas experimentais para estudar a interação hidrogênio - propriedades mecânicas

3.2.1 Tração Uniaxial

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados, em uma primeira etapa, nas amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V tratadas termicamente a 500°C, 600°C e 700°C com a finalidade de observar o efeito produzido pelo envelhecimento nas propriedades mecânicas como a variação na tensão de escoamento, na tensão máxima e no alongamento, com base nas curvas de tensão *versus* deformação. Os ensaios após hidrogenação e hidrogenação sob tensão elástica foram realizados com o intuito de avaliar a influência do hidrogênio nas propriedades mecânicas e comparar com os valores obtidos após envelhecimento. Os testes foram realizados no equipamento EMIC pertencente ao Laboratório de Propriedades Mecânicas – PROPMEC, do PEMM/COPPE – UFRJ, figura 26, a temperatura ambiente e a uma taxa de deformação de 0,5 mm/min.



Figura 26 - Equipamento EMIC.

3.2.2 Hidrogenação eletrolítica

O ensaio consiste na imersão do corpo de prova em uma solução, o eletrólito, seguido de aplicação de uma corrente catódica, utilizando como anodo um eletrodo de platina, conforme sistema da figura 27. Foram ensaiadas amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V para cada condição de envelhecimento artificial, numa solução de H₂SO₄ 0,1M + As₂O₃ 2 mg/l, sendo a solução 0,1M de H₂SO₄ a geradora de hidrogênio e o

As_2O_3 2 mg/l foi utilizado como catalisador para aumentar a fugacidade de hidrogênio. Foram aplicadas densidade de corrente de 15 mA e 8 mA durante 120 horas e 72 horas, respectivamente, em corpos de prova com acabamento metalográfico.

3.2.3 Hidrogenação sob tensão

Este ensaio consistiu na aplicação de uma tensão constante, equivalente a 50% da tensão de escoamento do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V em cada condição de envelhecimento, durante a hidrogenação do corpo de prova, sob as mesmas condições no item 3.2.2, produzindo uma deformação elástica constante durante todo o tempo de ensaio. A célula de hidrogenação sob tensão utilizada esta esquematizada na figura 28. As células utilizadas pertencem a Vallourec Tubos do Brasil. Depois de hidrogenado, o corpo de prova foi levado ao ensaio de tração, nas mesmas condições do item 3.2.1, com o objetivo de avaliar os danos causados pelo hidrogênio, durante a aplicação da tensão elástica, na resistência máxima, limite de escoamento e alongamento. Por fim, foi realizada a fractografia do corpo de prova para observação e análise da superfície de fratura.

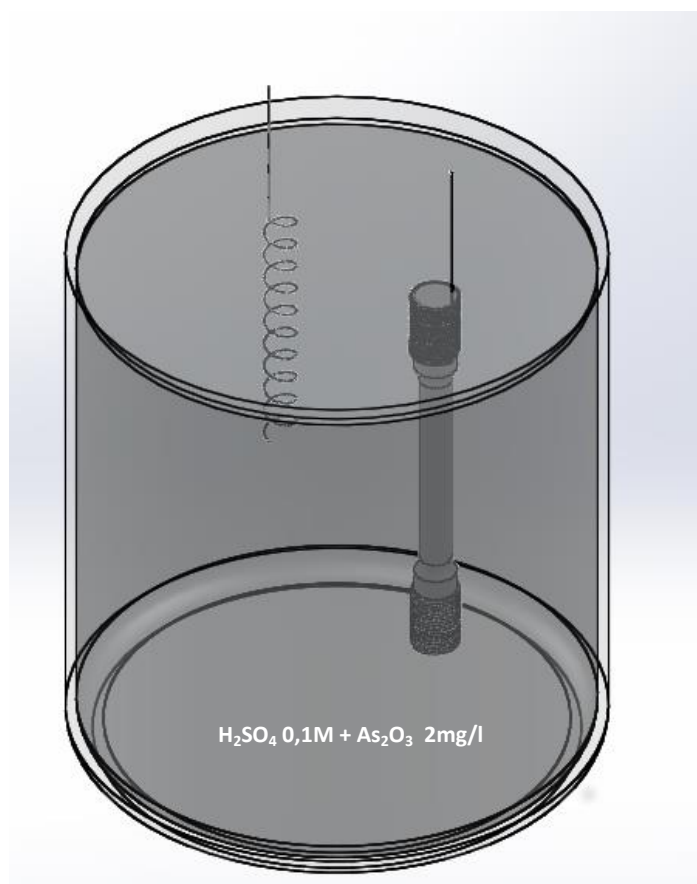


Figura 27 - Esquematização de uma célula de hidrogenação eletrolítica [Adaptado de 50].

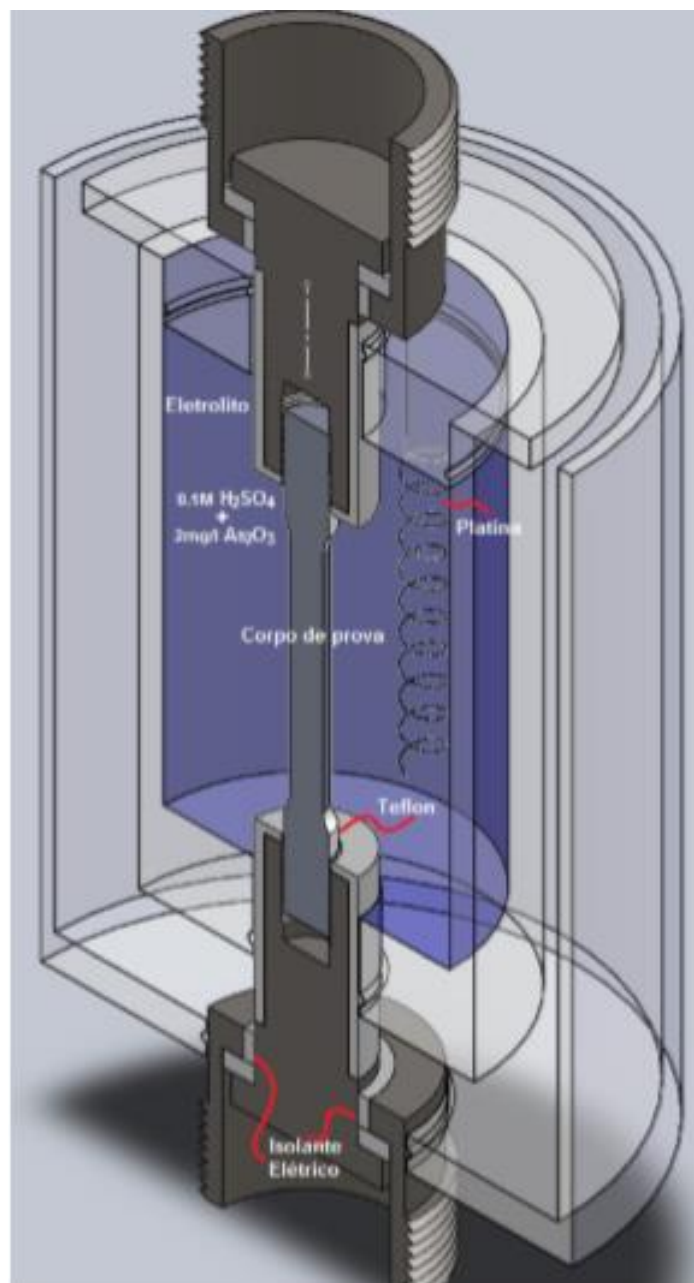


Figura 28 - Corte esquemático de uma célula de hidrogenação sob tensão [Adaptado de 50].

3.2.4 Permeação Eletroquímica

A solubilidade (S), difusividade (D) e permeabilidade (P) do hidrogênio foram obtidas a partir de testes, nas amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecidas em diferentes temperaturas, em uma célula eletroquímica galvanostática/potenciostática, conforme figura 29. A célula consiste de dois compartimentos: em um dos lados, o galvanostático, haverá geração de hidrogênio pela redução do referido elemento (reação catódica: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) na solução do eletrólito, ao aplicar uma corrente

catódica constante. Assim, o hidrogênio é adsorvido à superfície e, em seguida, absorvido e difundido no aço. No outro lado, o potenciostático, é aplicado um potencial anódico constante, para garantir uma concentração igual a zero e, conseqüentemente, um perfil de concentração linear ao longo do material, no estado de equilíbrio.

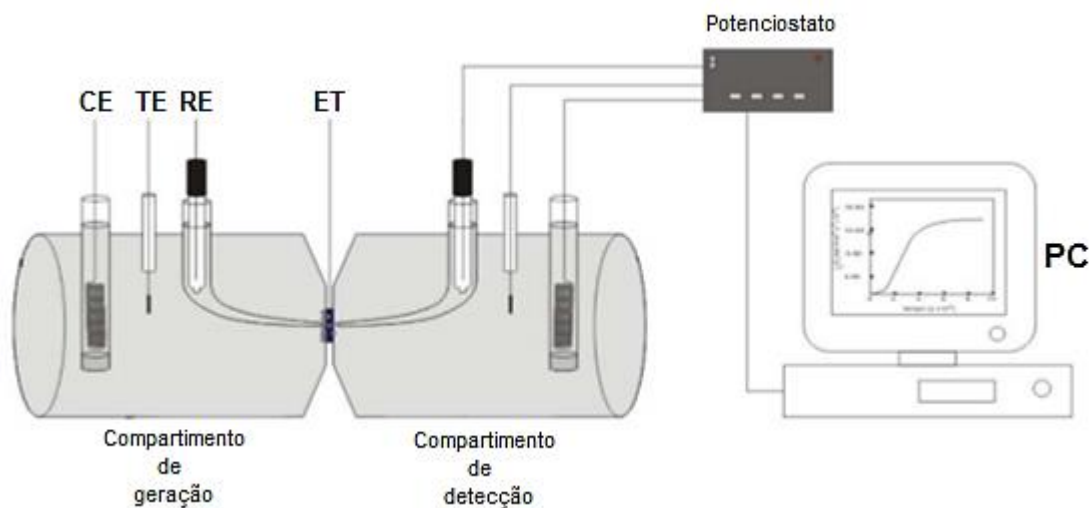


Figura 29 - Esquema de uma célula de permeação eletroquímica de hidrogênio: CE – Contra Eletrodo, ET – Eletrodo de trabalho, RE – Eletrodo de Referência e TE – Termômetro [Adaptado de 43].

Um gráfico é obtido da densidade de corrente *versus* tempo. As amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, nas condições tratadas, com aproximadamente 0,55 mm de espessura, foram polidas com acabamento metalográfico, conforme item 3.1.3.1, nos dois lados, e submetidas ao ensaio de permeação eletroquímica, usando como eletrólito na célula de geração, a solução H_2SO_4 0,1M + As_3O_3 2 mg/l e na célula de detecção, a solução de NaOH 0,1M, e uma corrente catódica para geração de hidrogênio de 1 mA (densidade de corrente = $2,27 \text{ mA/cm}^2$) e potencial anódico constante de -0,402 V para a amostra envelhecida a 500°C, -0,448 V para a amostra envelhecida a 600°C e -0,354 V para a amostra envelhecida a 700°C.

Foram realizadas duas permeações subsequentes: uma primeira permeação até atingir o estado estacionário, onde foi interrompida a geração de hidrogênio e o fluxo começou a diminuir. Quando o fluxo estabilizou a zero, iniciou a segunda permeação, voltando à geração de hidrogênio e, conseqüentemente, aumento do fluxo, até novamente atingir no estado estacionário.

3.2.5 Espectroscopia de Dessorção Térmica (TDS – *Thermal Desorption Spectroscopy*)

Os ensaios de TDS foram realizados no equipamento de espectroscopia de dessorção térmica do Laboratório de Propriedades Mecânicas – PROPMEC, do PEMM/COPPE – UFRJ, conforme esquematizado na figura 30, onde cada amostra envelhecida foi hidrogenada, nas condições citadas no item 3.2.3, e colocada dentro de um reator de quartzo para ser submetida a um fluxo contínuo de hélio de alta pureza, que atuará como gás de arraste. As amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 830°C, utilizando uma taxa de aquecimento constante de 10°C/min. Com o aumento da temperatura o hidrogênio começa a se dessorver e os gases são conduzidos até um espectrômetro de massa quadropolar, onde o hidrogênio presente no fluxo é identificado. Cada tipo de aprisionador existente pode ser classificado pela sua energia de dissociação do hidrogênio dos sítios aprisionadores. Neste estudo foram analisadas cada amostra em diferente condição de envelhecimento e obtidos as curvas intensidade de sinal de hidrogênio *versus* temperatura. As curvas foram normalizadas para melhor comparação dos resultados.

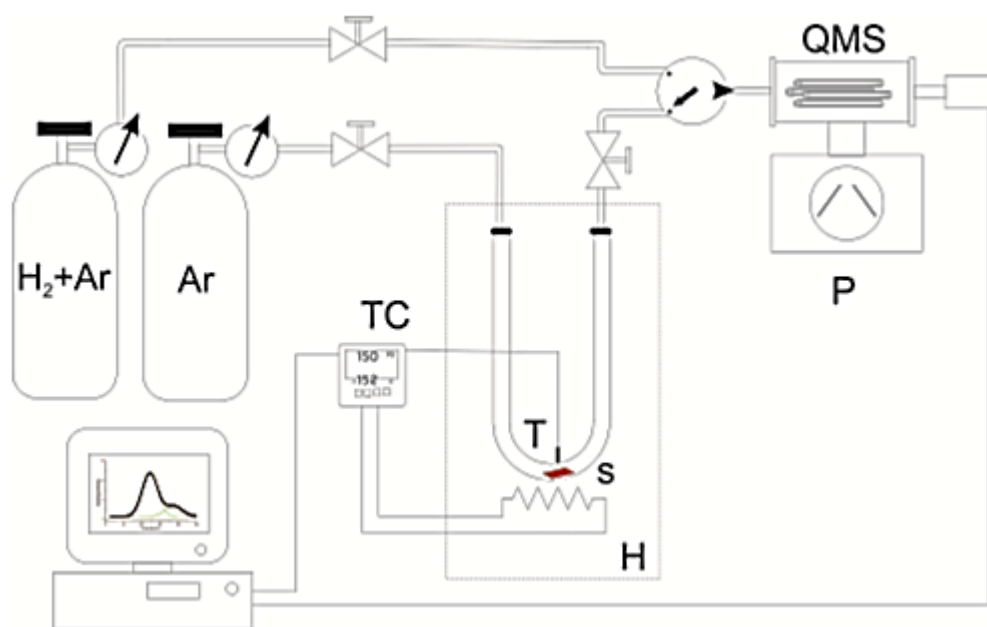


Figura 30 - Esquematização do dispositivo TDS [Adaptado de 33].

Capítulo 4

Resultado e Discussão

4.1 Caracterização Microestrutural

4.1.1 Microscopia Ótica

Com base na microscopia ótica (MO) do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V estudado foi avaliada a microestrutura, sua morfologia e a presença de precipitados, após envelhecimento artificial a 500°C, 600°C e 700°C por 100 horas. Para cada condição de exposição à alta temperatura citada anteriormente, foi observada uma estrutura ferrítica-bainítica, com precipitação localizada no interior e nos contornos de grãos. As figuras 31, 32 e 33 mostram as micrografias das amostras envelhecidas a 500°C, 600°C e 700°C, respectivamente, no aumento de 2000x.

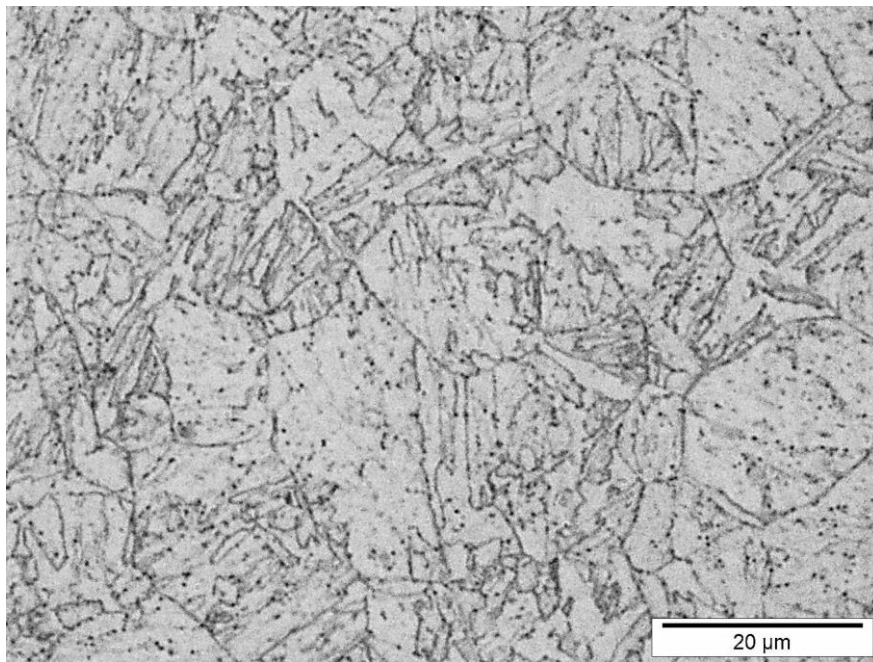


Figura 31 – Micrografia ótica do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecido a 500°C no aumento de 2000x atacado com nital 2% por 1 min.

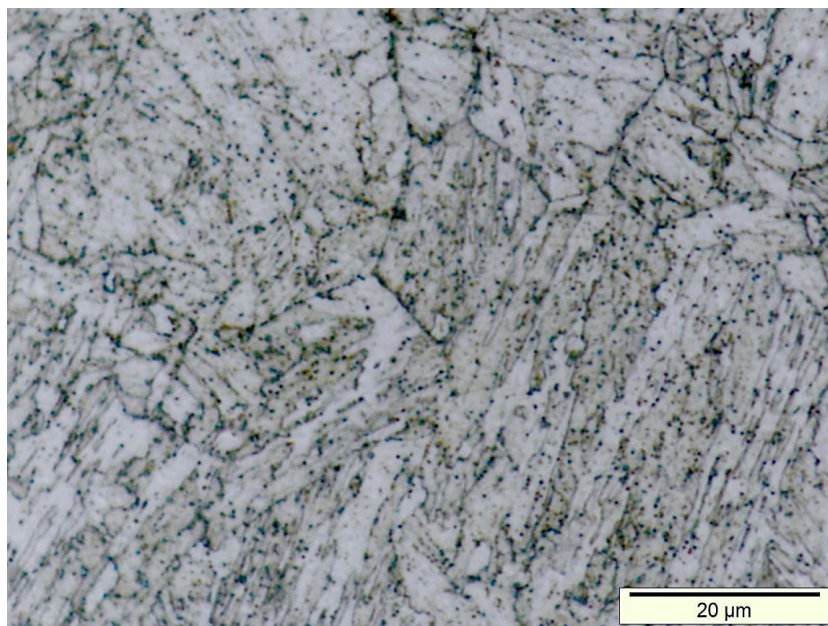


Figura 32 – Micrografia ótica do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecido a 600°C no aumento de 2000x atacado no nital 2% por 1 min.

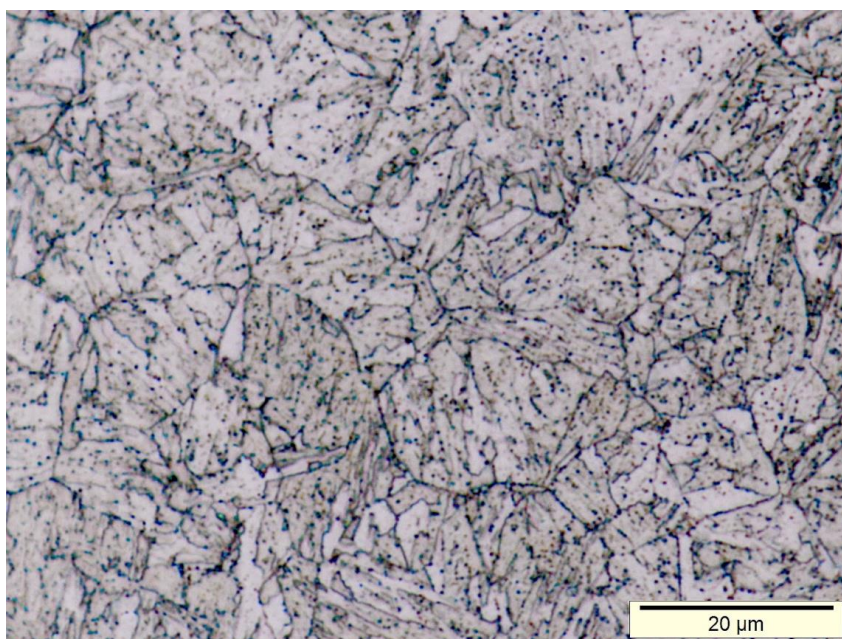


Figura 33- Micrografia ótica do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecido a 700°C no aumento de 2000x atacado com nital 2% por 1 min.

Foi observado pelas micrografias óticas das figuras 31, 32 e 33 que há uma evolução da precipitação com aumento da temperatura de tratamento térmico de envelhecimento.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar mais detalhadamente a microestrutura e a distribuição da precipitação e, conseqüentemente, observar as diferenças promovidas pelos diferentes tratamentos de envelhecimento. A figura 34 apresenta as micrografias obtidas por MEV das amostras envelhecidas a 500°C, 600°C e 700°C, respectivamente, nos aumentos de 5000x, 7000x e 15000x. A amostra foi metalizada para melhorar o contraste de imagem.

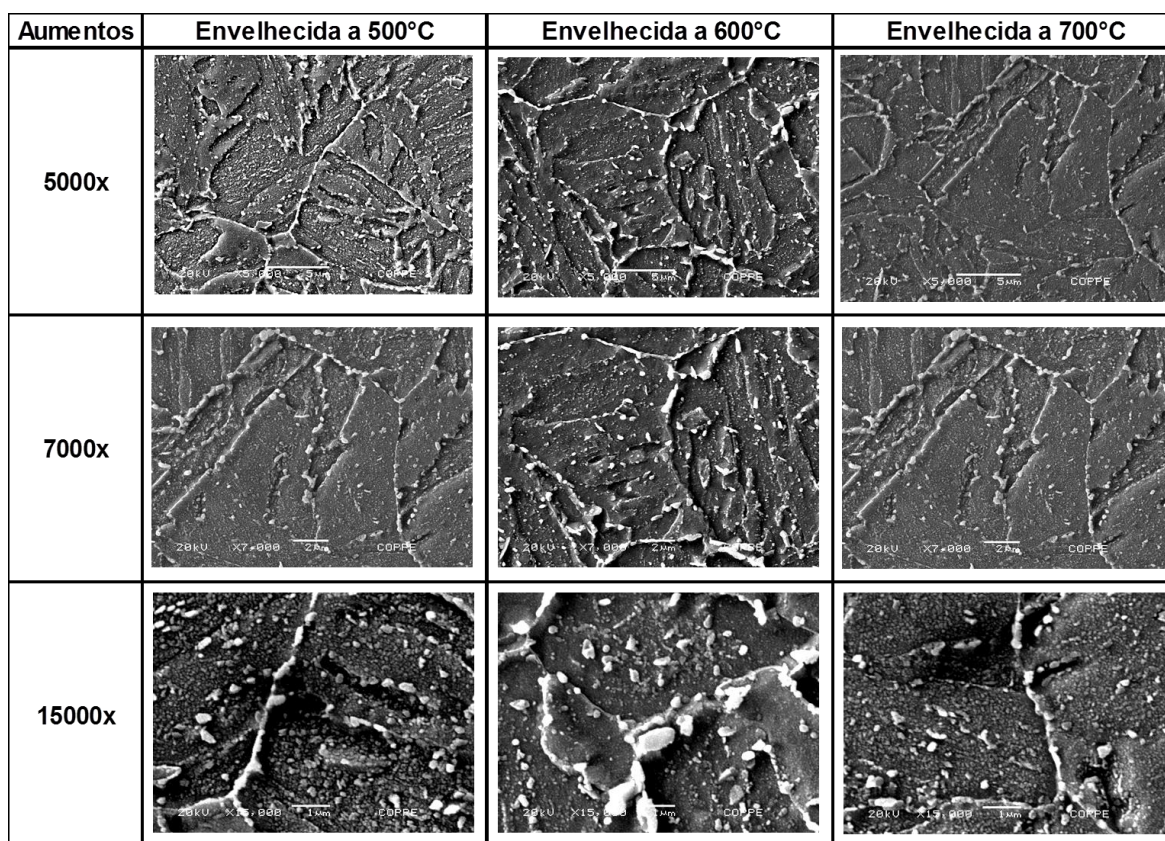


Figura 34 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V tratadas termicamente a 500°C, 600°C e 700°C, nos aumentos de 5000, 7000 e 15000 vezes.

Observa-se na figura 34 o comportamento da precipitação das amostras com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Notou-se uma intensa precipitação nas amostras tratadas a 500°C e 600°C, com aumento no tamanho dos precipitados na amostra tratada a 600°C, tanto no interior dos grãos quanto nos contornos. Os precipitados na amostra tratada a 700°C se apresentaram menores e bem dispersos por toda a microestrutura.

4.1.3 EDS

Os espectros de EDS revelaram a composição química de alguns dos precipitados presentes nos contornos de grãos e no interior do grão. Esta análise foi realizada para avaliar se os precipitados formados eram carbeto compostos com átomos de Cr, Mo e/ou V, característicos da evolução do tratamento térmico de envelhecimento. Não há como definir a estequiometria destes precipitados, mas completa o entendimento quanto à distribuição espacial dos elementos no material. O pico de Au observado é devido ao filme depositado nas amostras. As figuras 35, 36 e 37 apresentam as análises para cada amostra nas diferentes condições de tratamento térmico, para um aumento de 15000x.

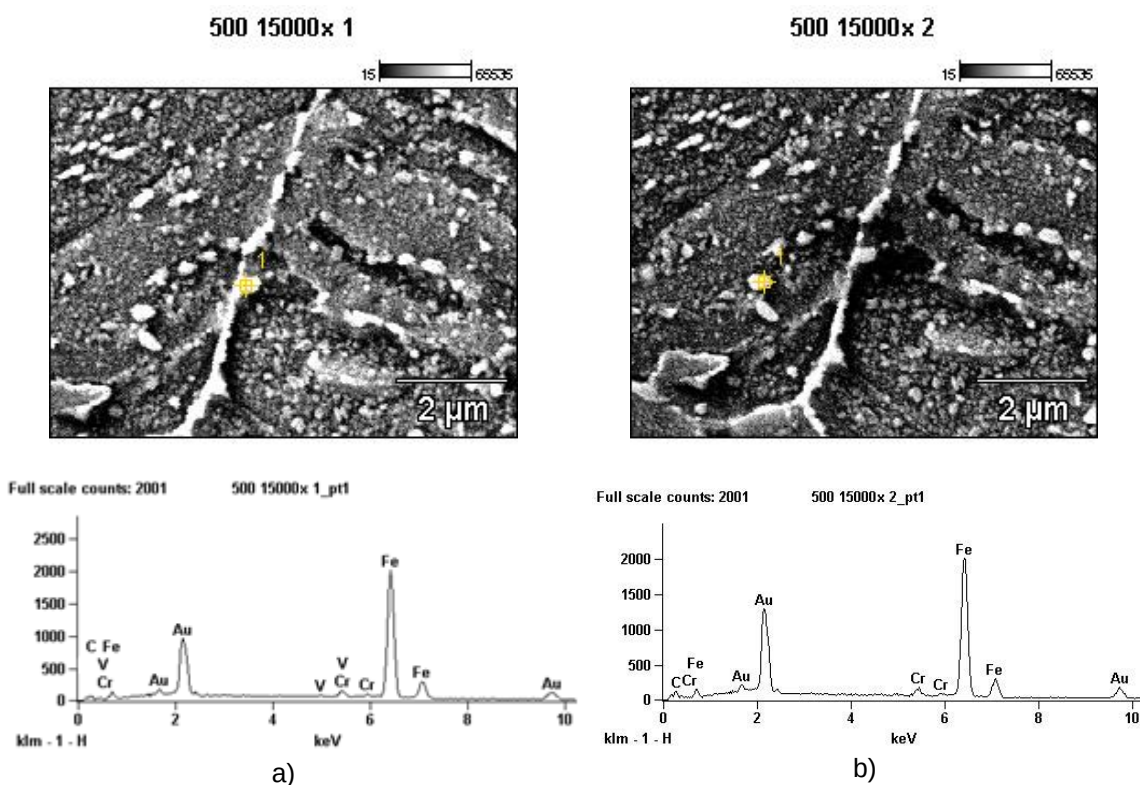


Figura 35 – EDS do ponto destacado (1) das regiões em a) e b) do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V tratado termicamente a 500°C, para aumento de 15000x.

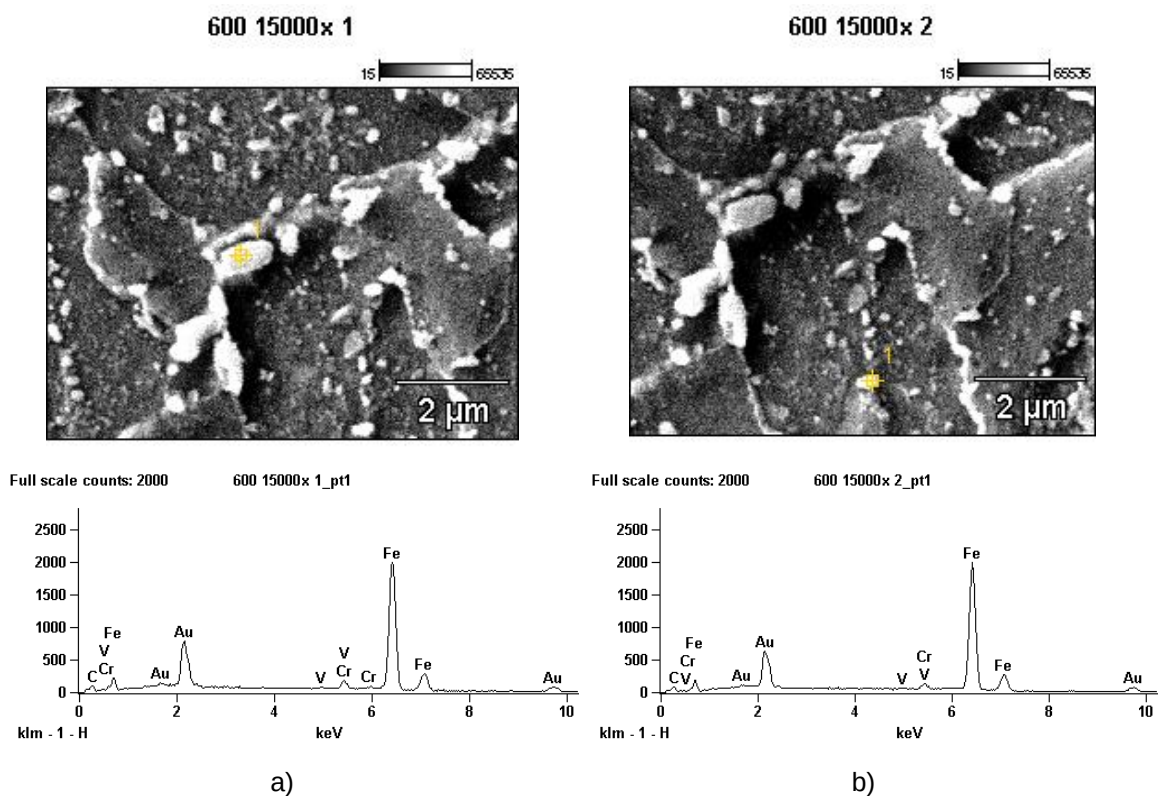


Figura 36 - EDS do ponto destacado (1) das regiões em a) e b) do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V tratado termicamente a 600°C, para aumento de 15000x.

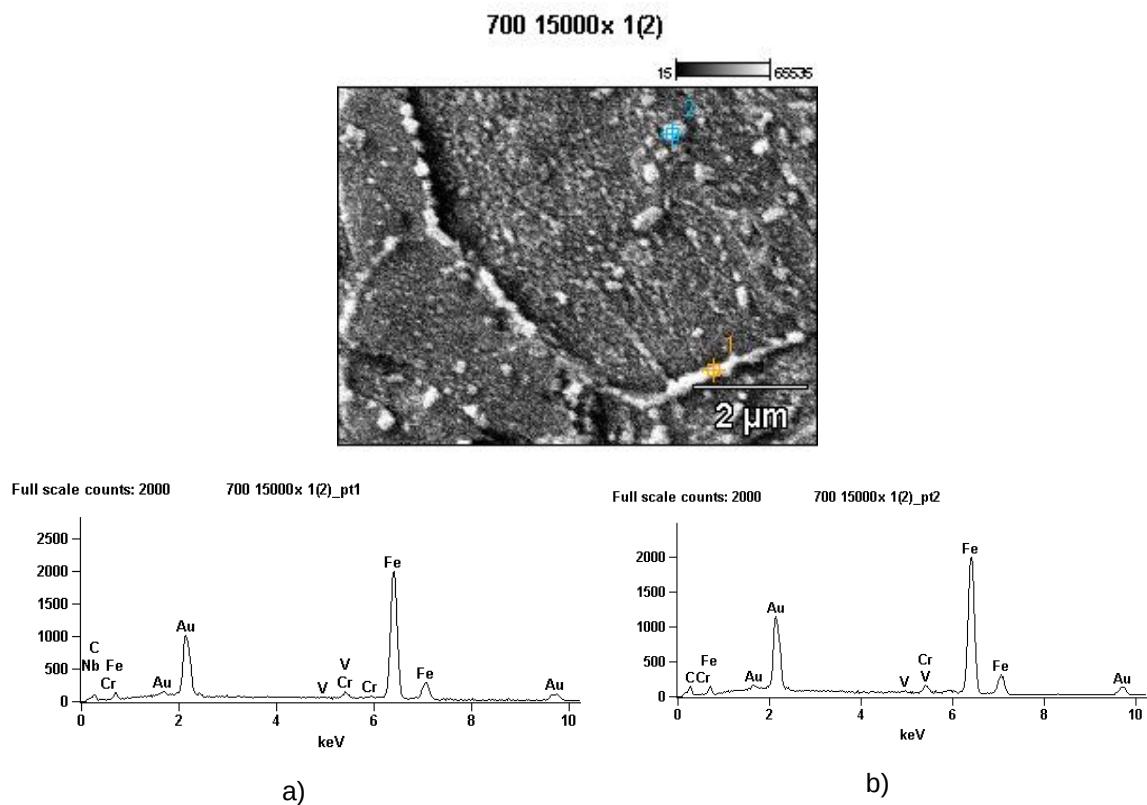


Figura 37 - EDS dos pontos destacados (1) e (2) do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V tratado termicamente a 700°C, para aumento de 15000x.

4.2 Ensaio Mecânicos

4.4 Ensaio de tração

As figuras 38, 39 e 40 apresentam os resultados dos ensaios de tração, das amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V nas condições envelhecidas a 500°C, 600°C e 700°C, após hidrogenação (sem e com tensão aplicada). Foi observado para todas as condições de ensaios, que a diminuição da tensão de escoamento e da tensão máxima foram maiores com o aumento da temperatura de tratamento térmico, com exceção da ductilidade, que foi maior na comparação das amostras após envelhecimento (figura 38).

A amostra tratada a 700°C apresentou menor tensão de escoamento e menor tensão máxima, pois a precipitação neste caso não promoveu um endurecimento por precipitação suficiente para aumentar a resistência do aço. Já nas amostras tratadas a 500°C e 600°C, o endurecimento por precipitação foi mais atuante na resistência do aço.

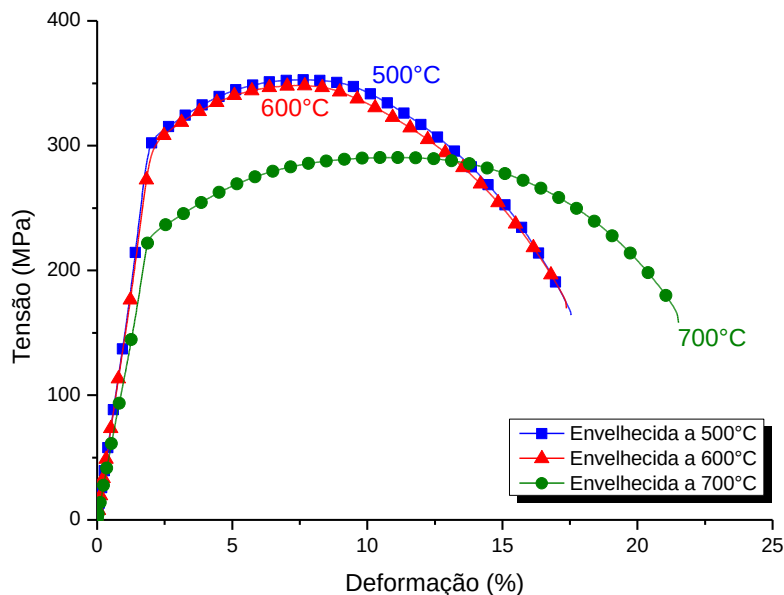


Figura 38 – Curva tensão *versus* deformação das amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V após tratamento térmico de envelhecimento a 500°C, 600°C e 700°C.

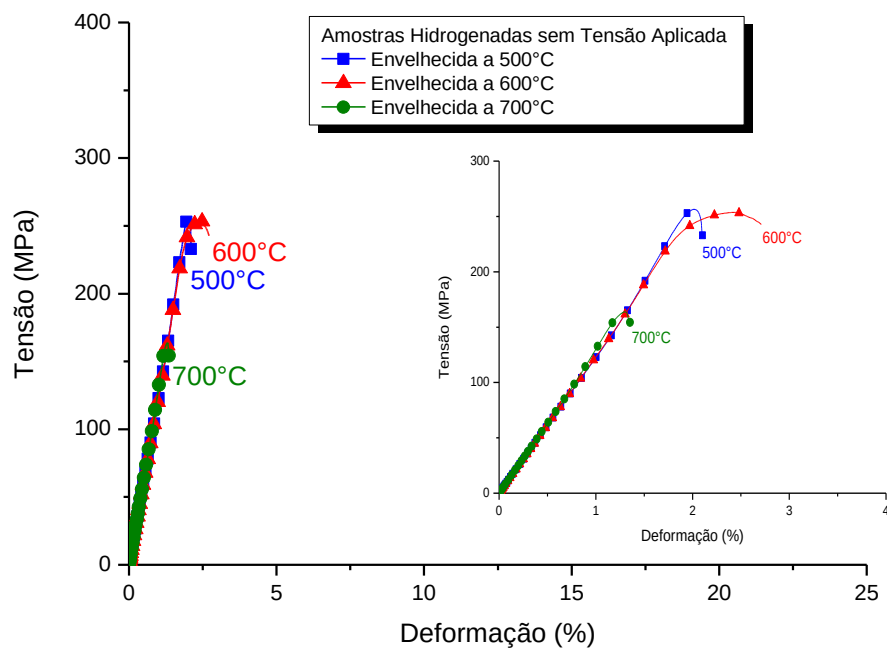


Figura 39 - Curva tensão versus deformação das amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecidas a 500°C, 600°C e 700°C, após hidrogenação sem tensão elástica aplicada por 120 horas e densidade de corrente = 15 mA/cm².

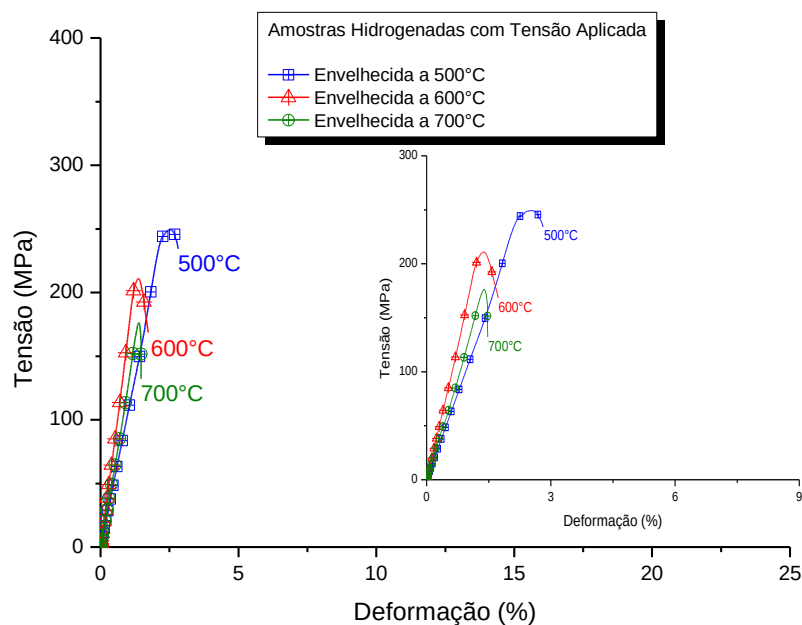


Figura 40 – Curva tensão versus deformação das amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecidas a 500°C, 600°C e 700°C por 100 horas, após hidrogenação sob tensão elástica correspondente a 50% tensão de escoamento por 72 horas e densidade de corrente = 8 mA/cm².

A figura 39 apresenta o resultado do ensaio de tração após hidrogenação por 120 horas, utilizando uma corrente de 0,12 A (densidade de corrente = 15 mA/cm²), com base nos estudos de Guerra Filho [33]. Porém, todas as amostras envelhecidas a 500°C, 600°C e 700°C apresentaram uma fragilização excessiva, não havendo uma deformação plástica associada.

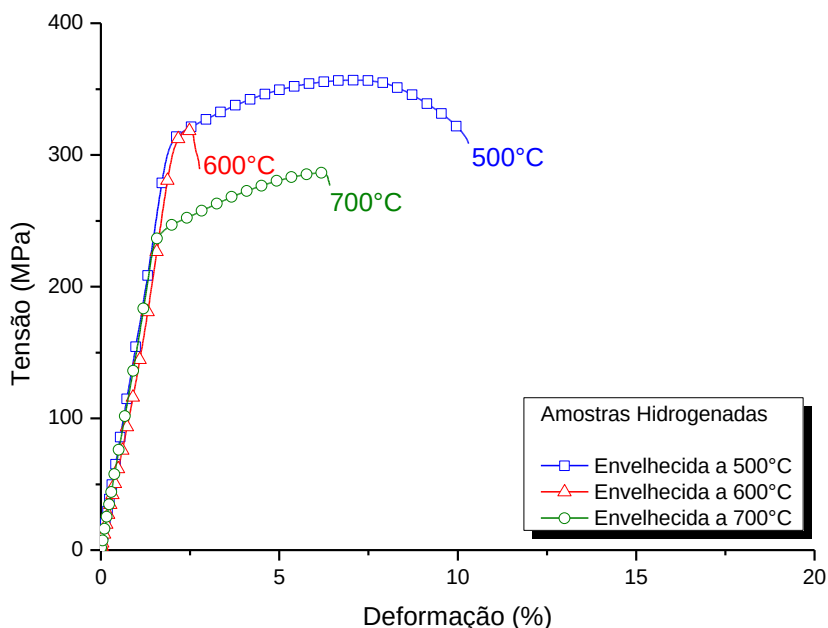


Figura 41 – Curva tensão versus deformação das amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V hidrogenadas sem tensão aplicada, em condições de ensaio de 72 horas e densidade de corrente = 8 mA/cm².

Revisando a literatura, foi observado que as hidrogenações realizadas nos aços 2,25Cr-1Mo e 2,25Cr-1Mo-0,25V por Siquara [3], Franco [6], Ferreira [18], Torres [25] e Costa [50] apresentaram uma diminuição significativa na ductilidade, mas com uma região plástica bem definida.

A quantidade de hidrogênio fornecida pode ser controlada pela corrente aplicada definida pela Lei de Faraday [36,51,52]. Entretanto, o cálculo da quantidade de hidrogênio é prejudicado devido ao não conhecimento da eficiência da eletrólise, e quanto maior a corrente maior a fugacidade na superfície da amostra. Com isso, uma excessiva quantidade de hidrogênio difusível foi fornecida às amostras, causada pela elevada corrente utilizada de 0,12 A, causando a fragilização.

A partir da lei de Faraday [36], pela equação 7, foi possível fazer uma relação direta da taxa de permeação do hidrogênio nas amostras [52], cujos valores estão relacionados na tabela 6.

Tabela 6 – Quantidade de hidrogênio fornecido para cada corrente aplicada.

Condição da amostra	J [mol H/m²s] (para i = 0,12 A)	J [mol H/m²s] (para i = 0,06 A)	Redução em %
Envelhecida a 500°C	7,33	4,42	40
Envelhecida a 600°C	8,48	4,32	49
Envelhecida a 700°C	8,77	4,31	51

Foi feita uma nova hidrogenação, diminuindo a corrente para 0,06 A (densidade de corrente = 8 mA/cm²) e o tempo para 72 horas. Neste ensaio, as amostras tratadas a 500°C e 700°C apresentaram um novo comportamento, como apresentado na figura 41, semelhante ao encontrada na literatura, mas a amostra envelhecida a 600°C manteve sua fragilização. Os valores de limite de escoamento, limite de resistência máxima e alongamento estão descritos na tabela 7 para todas as condições de tratamento térmico e hidrogenação.

De forma geral a precipitação nos aços contribui para o aprisionamento do hidrogênio na microestrutura. Entretanto, algumas formas de precipitados nos contornos de grãos e/ou nas interfaces existentes, podem favorecer um curto circuito de difusão. A ação dos precipitados em atrair o hidrogênio e a existência de aprisionadores fracos possibilita este mecanismo cuja difusão passa a ser facilitada e preferencial nestes circuitos curtos, favorecendo a fragilização por hidrogênio [18].

Discordâncias, contornos de grão e interfaces, superfícies livres constituem regiões de curto circuito de difusão. Nessas regiões a difusividade é muito mais elevada do que na matriz; as regiões desordenadas interagem quimicamente com os defeitos pontuais, com os elementos difusíveis e com os elementos químicos da liga, sendo as concentrações nas regiões de curto-circuitos diferentes da matriz; etc [53].

Este mecanismo de curto circuito por difusão pode justificar o comportamento apresentado pela amostra tratada a 600°C, decorrente da precipitação desenvolvida, com precipitados coalescidos no interior e nos contornos de grãos, como visto no MEV da figura 34, pois atrai mais hidrogênio para estas regiões, ancorando as discordâncias nestas regiões e, assim, evitando a movimentação das mesmas, ocasionando diminuição da deformação plástica.

Tabela 7 – Valores das propriedades mecânicas após ensaio de tração para cada amostra envelhecida, hidrogenada e hidrogenada sob tensão.

Amostras	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Alongamento (%)	Redução (comparado à amostra envelhecida)
Envelhecida a 500°C	307	353	17	----
Envelhecida a 600°C	304	348	17	----
Envelhecida a 700°C	231	290	21	----
Hidrogenação				
Envelhecida a 500°C	315	356	10	≈ 70%
Envelhecida a 600°C	251	251	2	≈ 90%
Envelhecida a 700°C	242	286	6	≈ 70%
Hidrogenação sob tensão elástica				
Envelhecida a 500°C	249	249	---	≈ 80%
Envelhecida a 600°C	210	210	---	≈ 90%
Envelhecida a 700°C	176	176	---	≈ 95%

A precipitação, decorrente do processo de envelhecimento artificial, ocorre por um processo de nucleação e crescimento, que atuam simultaneamente. A velocidade de precipitação varia com a temperatura e/ou tempo de exposição, pois é dependente da difusão do soluto na estrutura do aço [11].

Para maiores temperaturas de envelhecimento, menor será o tempo para nucleação e crescimento. A partir da máxima precipitação, os precipitados em constante crescimento, tendem a coalescer, em detrimento de outros que se dissolvem, diminuição da resistência do aço, e causando o fenômeno chamado de superenvelhecimento.

Pelas observações das micrografias obtidas por MO e MEV, figuras 31 a 33 e figura 34 respectivamente, o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecido a 500°C por 100 horas apresentou uma precipitação intensa e dispersa no interior e nos contornos de grãos. Na amostra envelhecida a 600°C observou-se um intenso e considerado coalescimento dos precipitados, tanto no interior dos grãos quanto nos contornos. Isso provavelmente diminuiu a resistência do material pela diminuição de átomos soluto em solução sólida, que favorecia o endurecimento do aço nesta condição. Já a amostra envelhecida a 700°C, apresentou precipitação bem mais fina e dispersa no interior do grão do que na amostra de 500°C.

Pelos valores obtidos no ensaio de tração, houve uma pequena diminuição no limite de escoamento e na resistência máxima da amostra envelhecida a 600°C,

comparada com a de 500°C, e diferentes da amostra envelhecida a 700°C que diminuiu muito mais. Houve um aumento na ductilidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico de envelhecimento. Por este comportamento pode ser afirmado que o fenômeno de envelhecimento ocorreu com base na variação da temperatura, já que o tempo de exposição foi o mesmo.

Quando os precipitados começam a se formar a partir de uma solução sólida supersaturada, eles são coerentes com a matriz, não atuando como obstáculos para o movimento das discordâncias. A perda da coerência dos precipitados começa nos estágios iniciais de exposição da temperatura. O envelhecimento posterior facilita a movimentação de discordâncias uma vez que aumenta a distância entre os carbonetos. Portanto, o momento em que os precipitados são mais eficazes em impedir a movimentação de discordâncias é quando são incoerentes e possuem um tamanho crítico suficiente, onde estão muito próximos uns dos outros [19]. Portanto, os maiores valores de limite de escoamento e de resistência máxima da amostra envelhecida a 500°C podem ser devido à maior precipitação, fina e dispersa, como visto nas imagens do item 4.1.2, principalmente nos contornos promovendo algum endurecimento por precipitação.

Na amostra envelhecida a 600°C houve um coalescimento desses precipitados e, conseqüentemente, um maior empobrecimento de Cr e Mo da solução sólida para este crescimento. Por isso, uma diminuição nas propriedades mecânicas. Isso pode ser comprovado pela diminuição dos valores de microdureza apresentado no item 4.2.2.

Apesar da amostra envelhecida a 700°C possuir uma precipitação levemente mais fina e dispersa, e em menor quantidade, possivelmente decorrente de uma dissolução, não houve um endurecimento por precipitação suficiente para elevar a resistência do material, apesar dos valores de microdureza, serem maiores do que das amostras envelhecidas a 500°C e 600°C. Provavelmente, um tamanho crítico para os precipitados atuarem como obstáculos ao movimento das discordâncias não foi atingido.

Conforme o diagrama da figura 42 proposto por Janovec *et al.* [24], o tempo de exposição de 100 horas foi suficiente para que a amostra envelhecida a 500°C precipitasse carbeto estável e metaestável, finamente dispersos no interior dos grãos, devendo ser do tipo M_3C e $M_{23}C_6$. O M_3C possui uma solubilidade limitada de Cr e Mo e o $M_{23}C_6$ é rico em Cr, porém, indica não interferir significativamente na diminuição das propriedades mecânicas do aço. Pelo EDS há presença de Cr no

precipitado analisado, como apresentado na figura 35. O aumento da temperatura de envelhecimento faz com que o M_3C tenda a se dissolver, favorecendo na formação de carbeto mais estáveis dos tipos M_7C_3 e MC , onde ambos são observados na temperatura a 600°C , de acordo com o diagrama. O carbeto M_7C_3 é rico em Cr e possui alta solubilidade de Mo, havendo a tendência de coalescimento dos precipitados, principalmente nos contornos de grãos. Diferente da amostra envelhecida a 500°C , o tempo de exposição já foi excessivo favorecendo o superenvelhecimento.

Em contrapartida, à temperatura mais elevada de 700°C , o aço apresentou uma precipitação mais fina e dispersa, semelhante à amostra envelhecida a 500°C , cujas propriedades mecânicas foram as mais baixas. Pela análise do mesmo diagrama, haveria a presença de M_7C_3 e MC , os carbeto mais estáveis para este aço. Como o M_7C_3 tende a segregar nos contornos de grãos na forma globular, sua presença pode ser um indicativo, haja vista a presença de precipitação nos contornos da amostra envelhecida à 700°C , como pode ser comprovado por MO e MEV, figuras 33 e 34, respectivamente. Apesar do M_7C_3 ser rico em Cr e possui alta solubilidade de Mo, pode ter havido dissolução de alguns carbeto, enriquecendo a matriz com elementos em solução sólida, como observado nos valores maiores de microdureza, comparado aos aços tratados a 600°C . Além disso, a precipitação é bem mais fina e em menor quantidade do que da amostra envelhecida a 500°C , não promovendo um endurecimento por precipitação suficiente para elevar a resistência do aço.

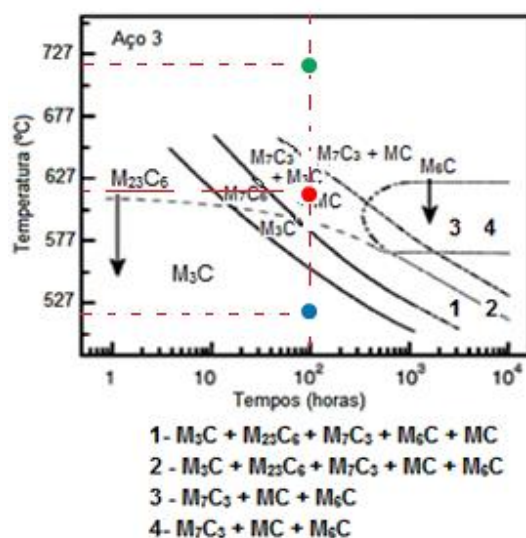


Figura 42 – Diagrama proposto por Janovec, Svoboda e Vyrostkova, para o aço 2,26Cr-0,70Mo-0,32V, cujos pontos assinalados são as temperaturas de tratamento deste estudo: azul - 500°C ; vermelho: 600°C ; verde: 700°C [Adaptado de 24].

Nos ensaios de tração das amostras envelhecidas a 500°C e 700°C, após hidrogenação, os aços apresentaram uma redução na ductilidade em torno de 70% para as amostras não hidrogenadas, envelhecidas nas mesmas condições. Este comportamento foi semelhante aos estudos de Ferreira [18], para o mesmo aço, sendo o tempo de envelhecimento de 500 horas. Assim, para a condição de maior temperatura de envelhecimento houve uma interação do hidrogênio com a precipitação fina e dispersa de carbeto estáveis, favorecendo ao aprisionamento de uma quantidade de hidrogênio no material. Porém, a maioria do hidrogênio se difundiu no aço, como será visto mais adiante, fragilizando-o.

No entanto, quando um grande número de inclusões estão presentes no aço, tal como o estudado por Ashok *et al.* [54], o hidrogênio parece enfraquecer preferencialmente a interface entre as inclusões e a matriz. Consequentemente, ocorre a fragilização no material sem uma mudança no modo de fractura. O hidrogênio também atuou na redução da ductilidade do aço, como observado nos valores da tabela 6. Assim, Ashok [54] também sugeriu que a redução observada na ductilidade pode ser decorrente das coalescência das cavidades, que são iniciadas para tensões menores na presença de hidrogênio.

Carter *et al.* [55] estudou o hidrogênio em metais e comentou que defeitos lineares atraem cadeias de átomos de hidrogênio, que irão bloquear o movimento das discordâncias, que é o processo fundamental da deformação plástica. Mediante este fato, a ductilidade do aço é reduzida e a probabilidade de fratura frágil aumenta. Neste contexto, interfaces como contornos de grãos e de segunda fase, que são considerados como regiões de alto índice de defeitos, são susceptíveis ao acúmulo de hidrogênio, fragilizando esta interface, cuja quantidade se difundindo é constante [56].

O comportamento apresentado pelas amostras tratadas, após hidrogenação sob tensão equivalente a 50% da tensão de escoamento, se mostrou um pouco mais severa do que na condição de somente hidrogenada. Isso porque nesta condição, a deformação plástica gera um número considerável de discordâncias, além de outros defeitos, que são armadilhas reversíveis para o hidrogênio [56], ocasionando um aumento da concentração de hidrogênio no aço e, consequentemente, maior fragilização. Não houve deformação plástica no material, cujo limite de escoamento foi praticamente igual ao limite de resistência máxima, como descrito na tabela 7. As figuras 43, 44 e 45 apresentam as curvas de tensão *versus* deformação, para cada condição de envelhecimento, comparando o comportamento após hidrogenação sem

tensão e sob tensão elástica, onde foi notada a influência do hidrogênio no comportamento mecânico.

Frappart *et al.* [41] observaram que o coeficiente de difusão aparente permanece constante nos regimes elástico e decai bruscamente no regime plástico. Isto devido ao aumento da densidade de aprisionadores, relacionado com a multiplicação de discordâncias.

Além disso, a concentração de aprisionadores de hidrogênio reversíveis aumenta exponencialmente com a tensão elástica e se mantém constante nos outros regimes. Em contrapartida, a concentração de aprisionadores irreversíveis é mantida constante no regime elástico e aumenta lentamente no regime plástico.

A pequena variação da inclinação da reta (região elástica) da amostra tratada a 700°C, observado na figura 38, é decorrente de operação da máquina e não característica do material (módulo de elasticidade), pois este comportamento não foi observado nas demais amostras.

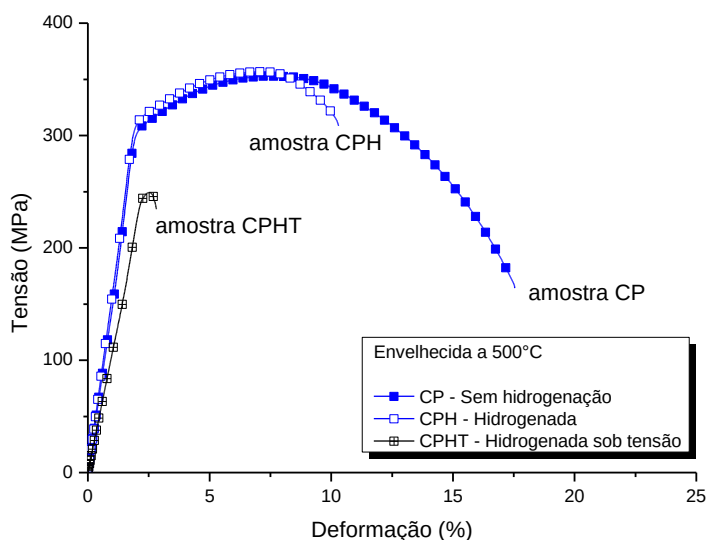


Figura 43 - Curva tensão versus deformação comparando todas as amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecidas a 500°C (CP), hidrogenadas (CPH) e hidrogenadas sob tensão elástica (CPHT) (curva em preto).

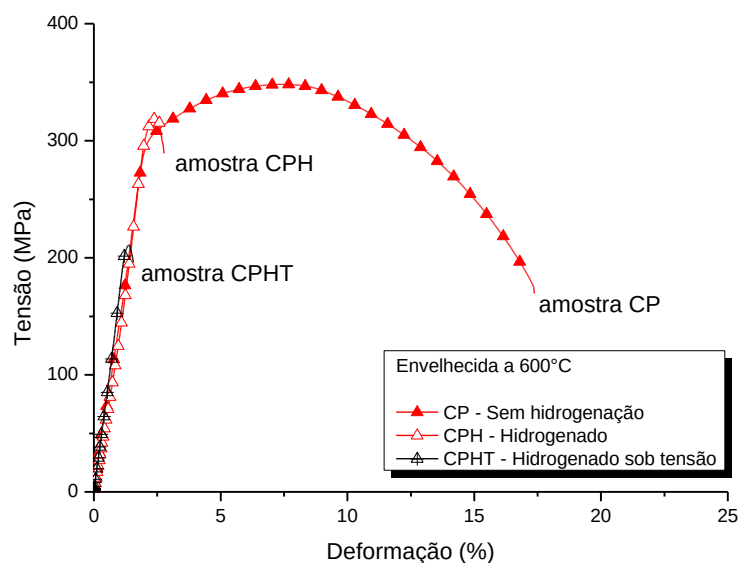


Figura 44 - Curva tensão versus deformação comparando todas as amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecidas a 600°C (CP), hidrogenadas (CPH) e hidrogenadas sob tensão elástica (CPHT) (curva em preto).

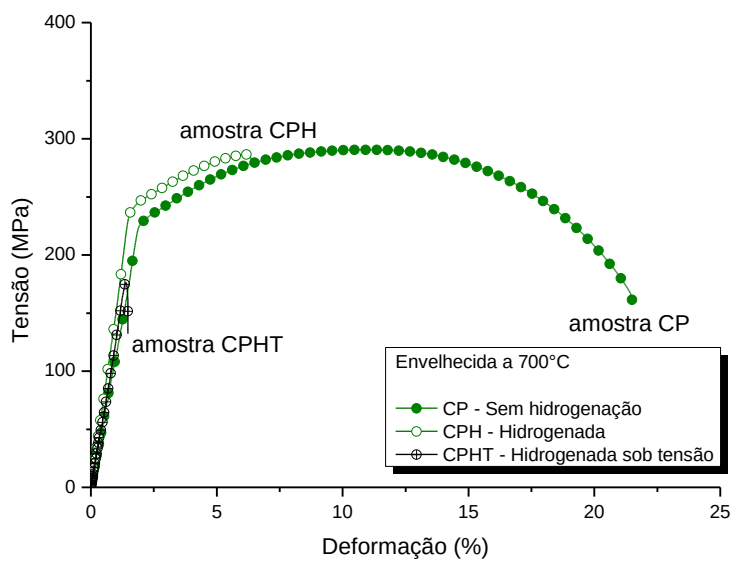


Figura 45 - Curva tensão versus deformação comparando todas as amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecidas a 700°C (CP), hidrogenadas (CPH) e hidrogenadas sob tensão elástica (CPHT) (curva em preto).

4.3 Fratografias

4.3.1 Amostras Envelhecidas sem Hidrogenação

Nas imagens obtidas por MEV, apresentadas nas figuras 47, 48 e 49, das amostras envelhecidas não hidrogenadas, observam-se características de uma fratura predominantemente dúctil em todas as amostras, com um aspecto tipicamente taça-cone. Na amostra envelhecida a 500°C observou-se a presença de uma trinca numa cratera, caracterizando uma região de fragilidade, em decorrência da precipitação. Mas, a maior área nota-se regiões com microcavidades.

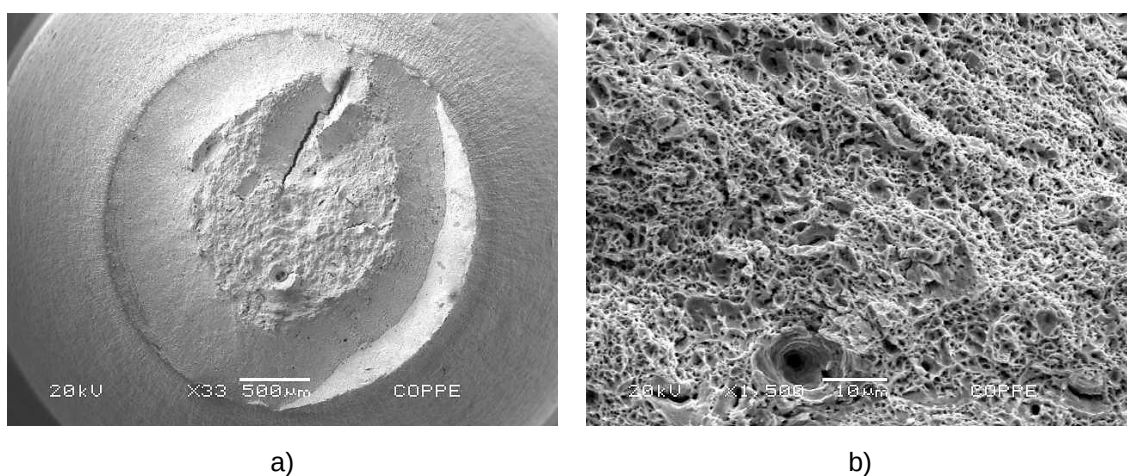


Figura 46 - Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura das amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecidas a 500°C. a) aspecto de fratura dúctil taça-cone (aumento de 33x) e b) *dimples* (aumento de 1500x).

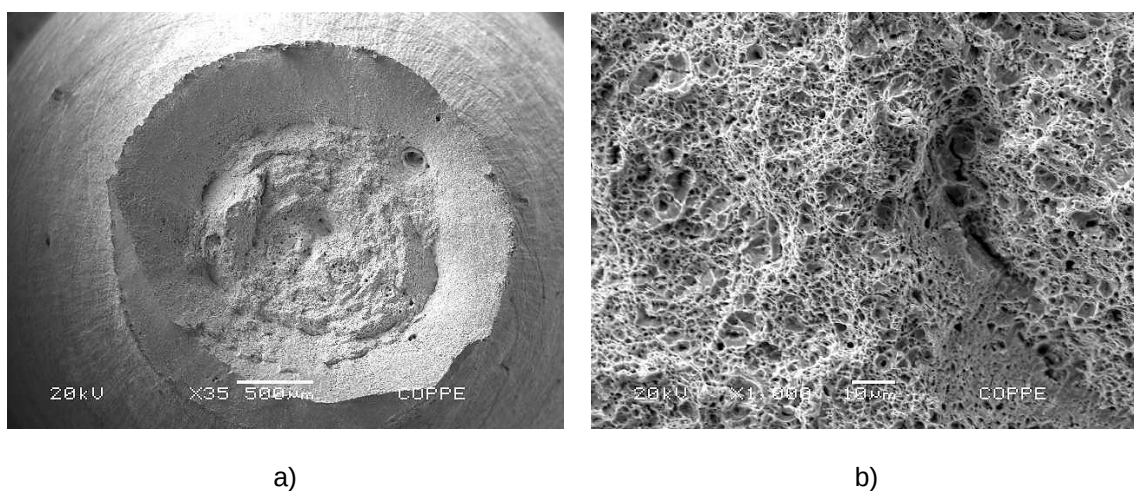


Figura 47 - Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura das amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecidas a 600°C. a) aspecto de fratura dúctil taça-cone (aumento de 35x) e b) *dimples* (aumento de 1000x).

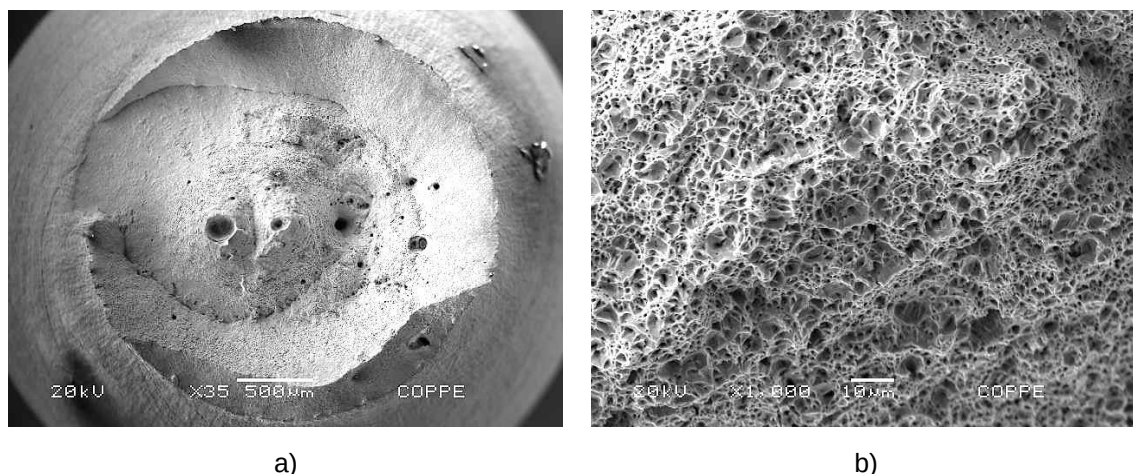


Figura 48 - Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura das amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecidas a 700°C. a) aspecto de fratura dúctil taça-cone (aumento de 35x) e b) *dimples* (aumento de 1000x).

O processo de fratura consiste na geração contínua de novas superfícies em virtude da existência de micromecanismos de fratura que atuam sob o ponto de vista microscópico durante a deformação plástica no interior do material, favorecendo a propagação de trincas. Os micromecanismos de fratura dependem do tipo de fratura macroscópica verificada no aço. Se a fratura for dúctil, o micromecanismo atuante é o MVC – *micro-void coalescence*, mas usualmente conhecido por micromecanismo por *dimples*, que envolve nucleação, crescimento e coalescência de microvazios por quebra ou decoesão das partículas de segunda fase com a matriz, dependendo da natureza da partícula e da matriz [57]. Fatores como: distribuição das partículas, resistência das partículas, concentração de tensão e tamanho das partículas interferem neste tipo de formação.

Grandes deformações podem acontecer no material em geral, mas uma pequena quantidade de material ao redor da partícula de segunda fase não tomará parte na deformação. Isto pode causar um sério defeito entre a partícula e o seu redor imediato. Como consequência, grandes tensões vão ser exercidas na interface. Quando estas tensões atingem valores suficientemente grandes, na frente da trinca, vão aparecer microvazios como resultado da quebra de partículas ou da decoesão da interface.

Quando existem poucos sítios nucleadores ou estes estão distanciados, as microcavidades crescem antes de coalescer e o resultado final é a criação de uma superfície de fratura com grandes *dimples*, como observado na figura 49 para a amostra envelhecida a 700°C. Pequenos *dimples* são formados quando numerosos sítios nucleadores são ativados e microcavidades adjacentes se unem (coalescem)

antes de seu crescimento para um tamanho maior. Este comportamento foi observado nas figuras 47 e 48, nas amostras envelhecidas a 500°C e 600°C.

4.3.2 Amostras Hidrogenadas sem Tensão Elástica Aplicada

As figuras 50, 51 e 52 são das amostras hidrogenadas sem tensão elástica aplicada destacando o aspecto da fratura.

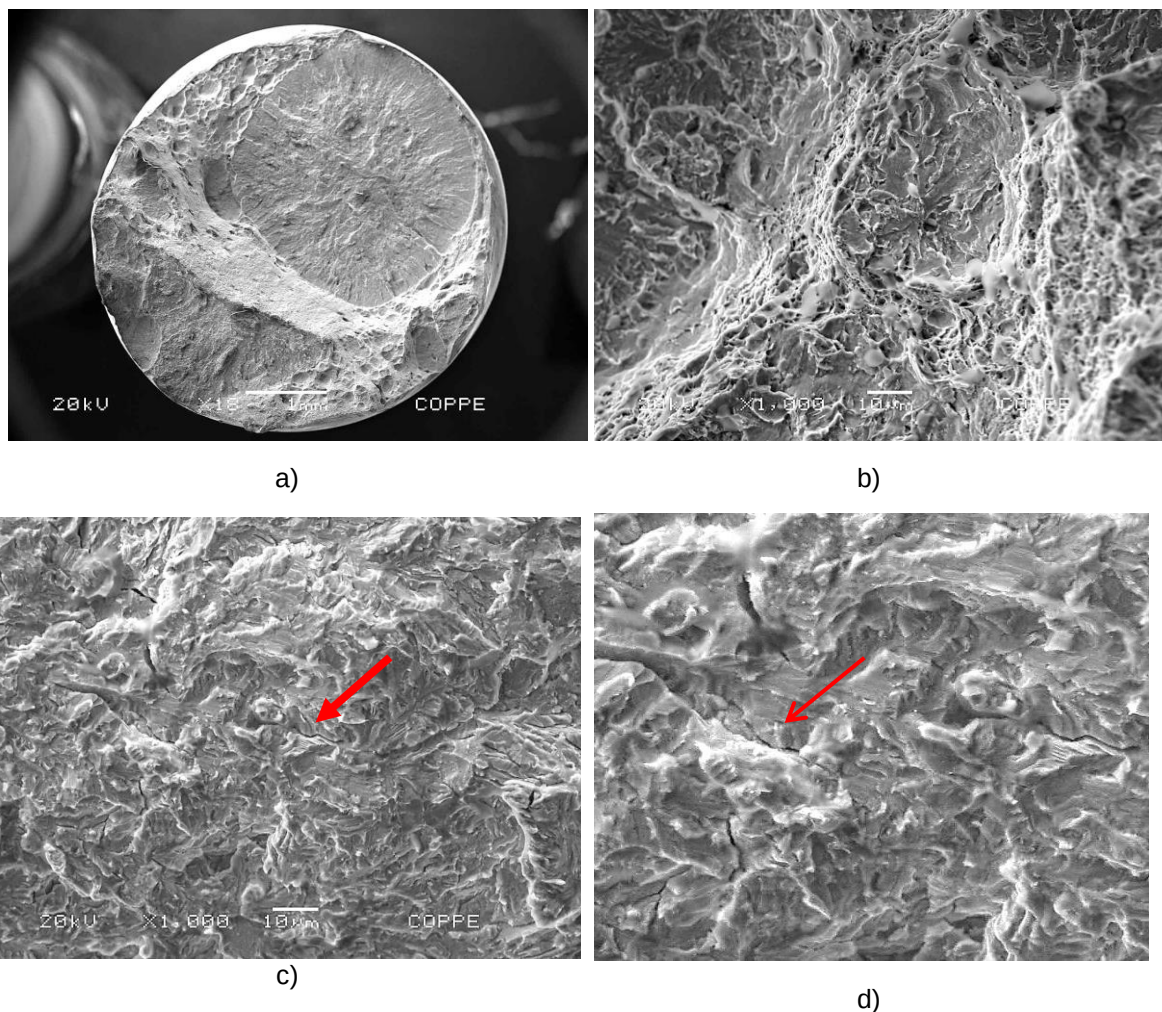


Figura 49 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 500°C e hidrogenada sem aplicação de tensão. a) fratura predominantemente frágil (fratura praticamente plana) rodeada por regiões de aspecto dúctil (microvazios); b) deformação ao redor de inclusão; c) microtrinca, d) detalhe das microtrincas.

Devido ao acúmulo de hidrogênio foi observado regiões de aspecto frágil ao redor dos precipitados ou inclusões não metálicas no aço. Isso é decorrente do aprisionamento do hidrogênio e sua preferência em segregar ao redor dos precipitados, conforme figura 50.

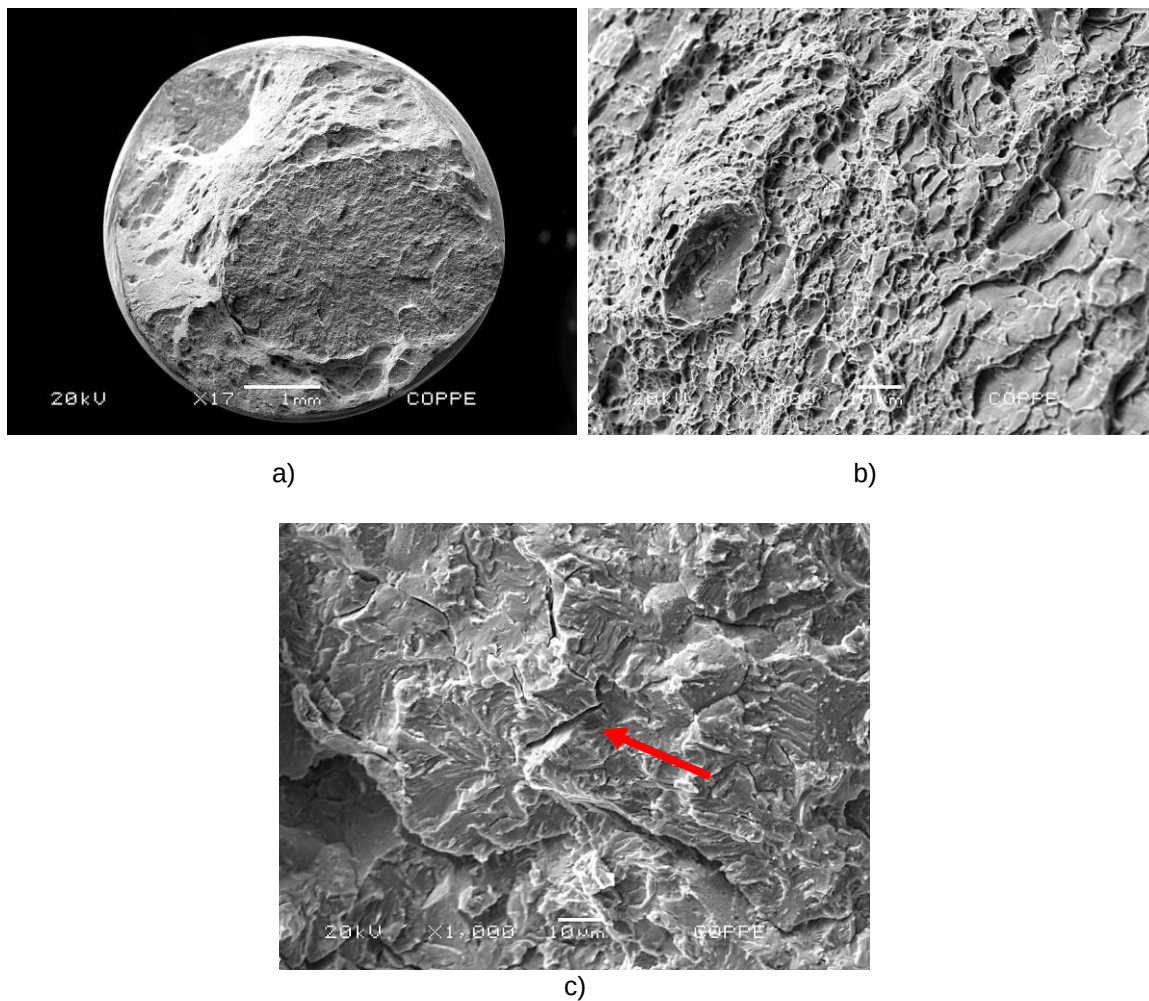


Figura 50 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 600°C e hydrogenada sem tensão elástica aplicada. a) fratura predominantemente frágil rodeada por regiões de aspecto dúctil (microvazios); b) região mista com; c) facetas de clivagem com microtrincas (indicado pela seta vermelha).

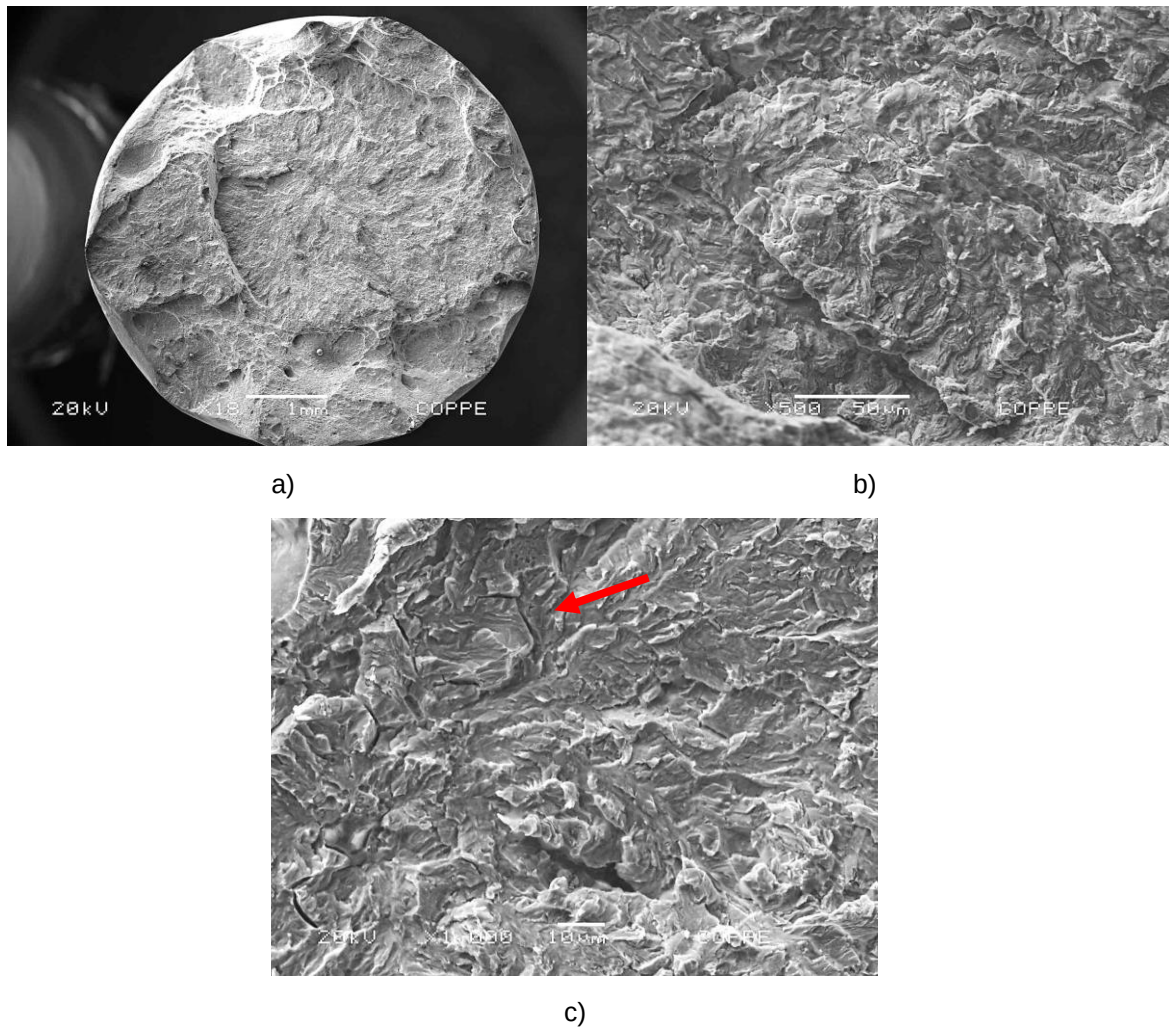


Figura 51 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 700°C e hidrogenada sem tensão elástica aplicada. a) fratura predominantemente frágil; b) região de quase-clivagem; c) facetas de clivagem com microtrincas (indicada pela seta vermelha).

Com o aumento da temperatura de envelhecimento, as amostras hidrogenadas sem tensão elástica aplicada apresentaram uma maior evolução na transição dútil - frágil, como pode ser visto no aumento da área frágil na superfície fraturada, conforme destacado na figura 53.

O tamanho da região frágil para as amostras hidrogenadas sob tensão teve uma variação e uma relação direta com as propriedades mecânicas. Quanto maior essa região, menor foi a ductilidade do material.

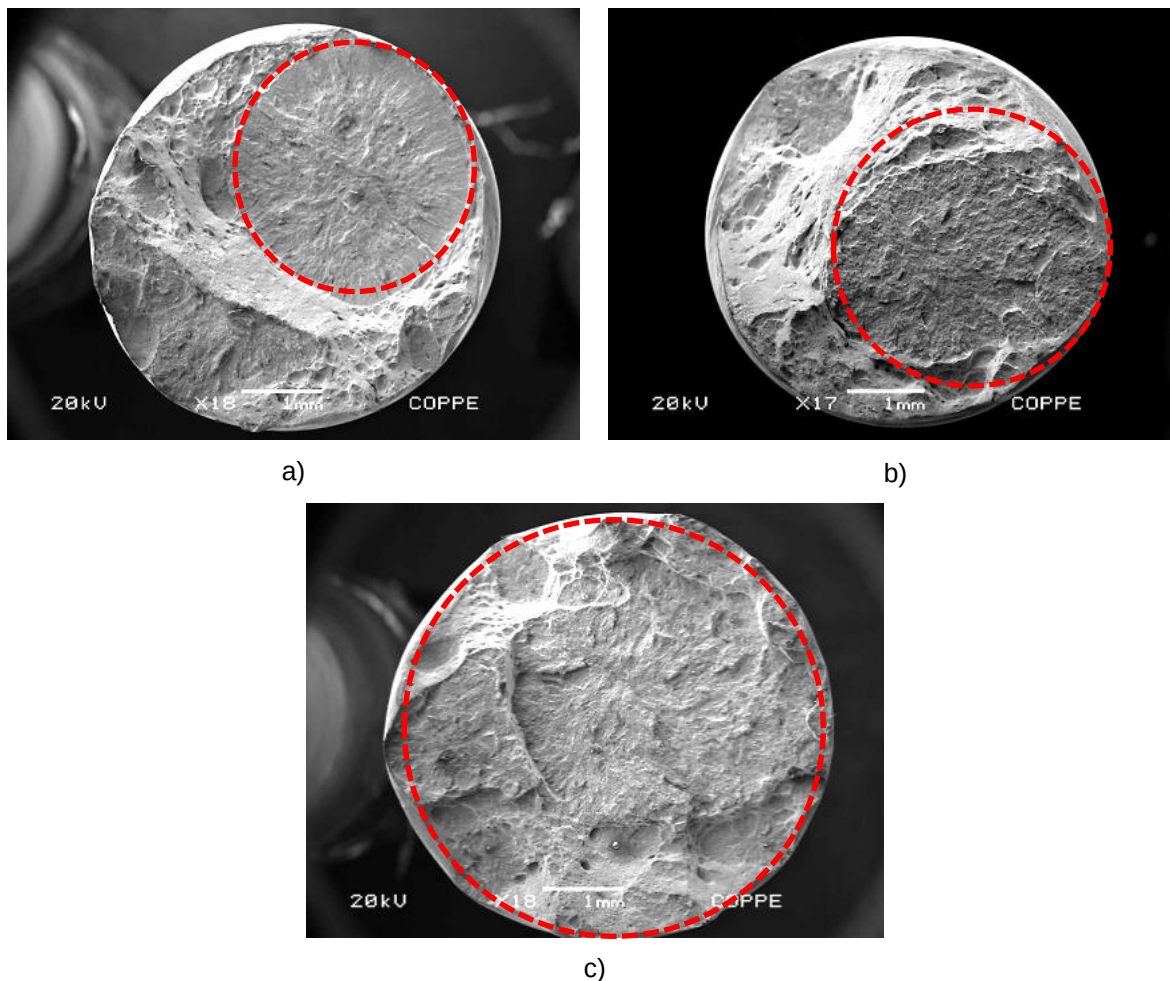


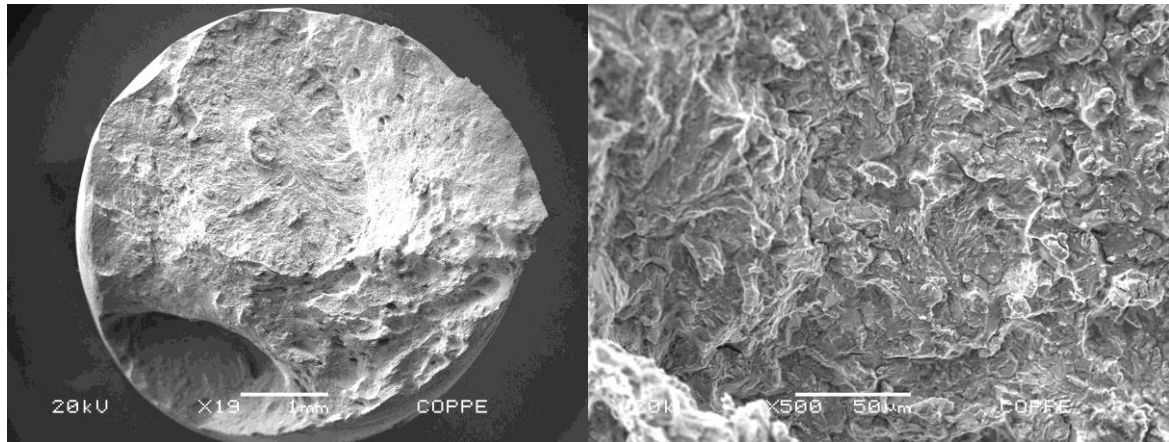
Figura 52 - Aumento da região frágil (destacada pelo círculo tracejado) das amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V para cada aumento da temperatura de envelhecimento: a) 500°C, b) 600°C e c) 700°C.

Na região das facetas de clivagem, algumas trincas secundárias apareceram. Isso porque, com a introdução do hidrogênio, pode aumentar a plasticidade local, e quando a concentração de hidrogênio atinge um valor crítico, a concentração de tensão local irá ocorrer, podendo induzir a formação de trincas secundárias [58].

4.3.3 Amostras Hidrogenadas sob Tensão Elástica Aplicada

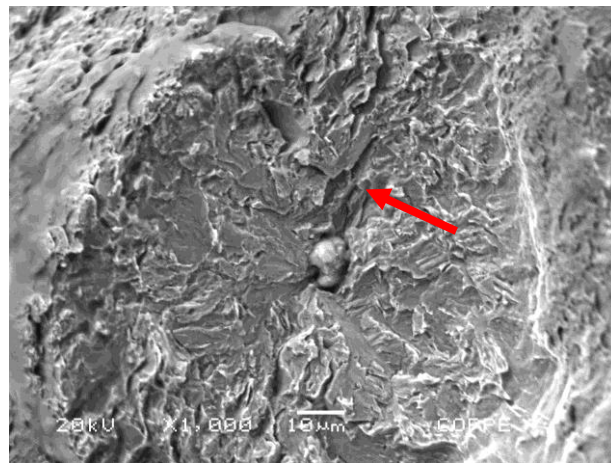
As amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V hidrogenadas sob tensão elástica apresentaram uma fragilidade acentuada, comparada com as amostras somente hidrogenadas. Como já discutido, com a aplicação da tensão elástica, houve uma deformação na rede, propiciando uma maior acomodação de hidrogênio, pois houve um aumento da concentração de discordâncias que, juntamente com outros defeitos, são armadilhas reversíveis para o hidrogênio. Além disso, a existência da precipitação vai favorecer a esta interação aumentando a fragilidade do aço. As figuras 54, 55 e 56 apresentam as fractografias do aço estudado e demonstram as regiões ao redor das

partículas de 2ª fase deformadas devido ao acúmulo de hidrogênio. Não há região de aspecto dúctil.



a)

b)



c)

Figura 53 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 500°C e hydrogenada sob tensão elástica aplicada. a) fratura frágil com arrancamento de massa; b) região de quase-clivagem; c) facetas de clivagem ao redor de inclusões e desenvolvimento de microtrincas.

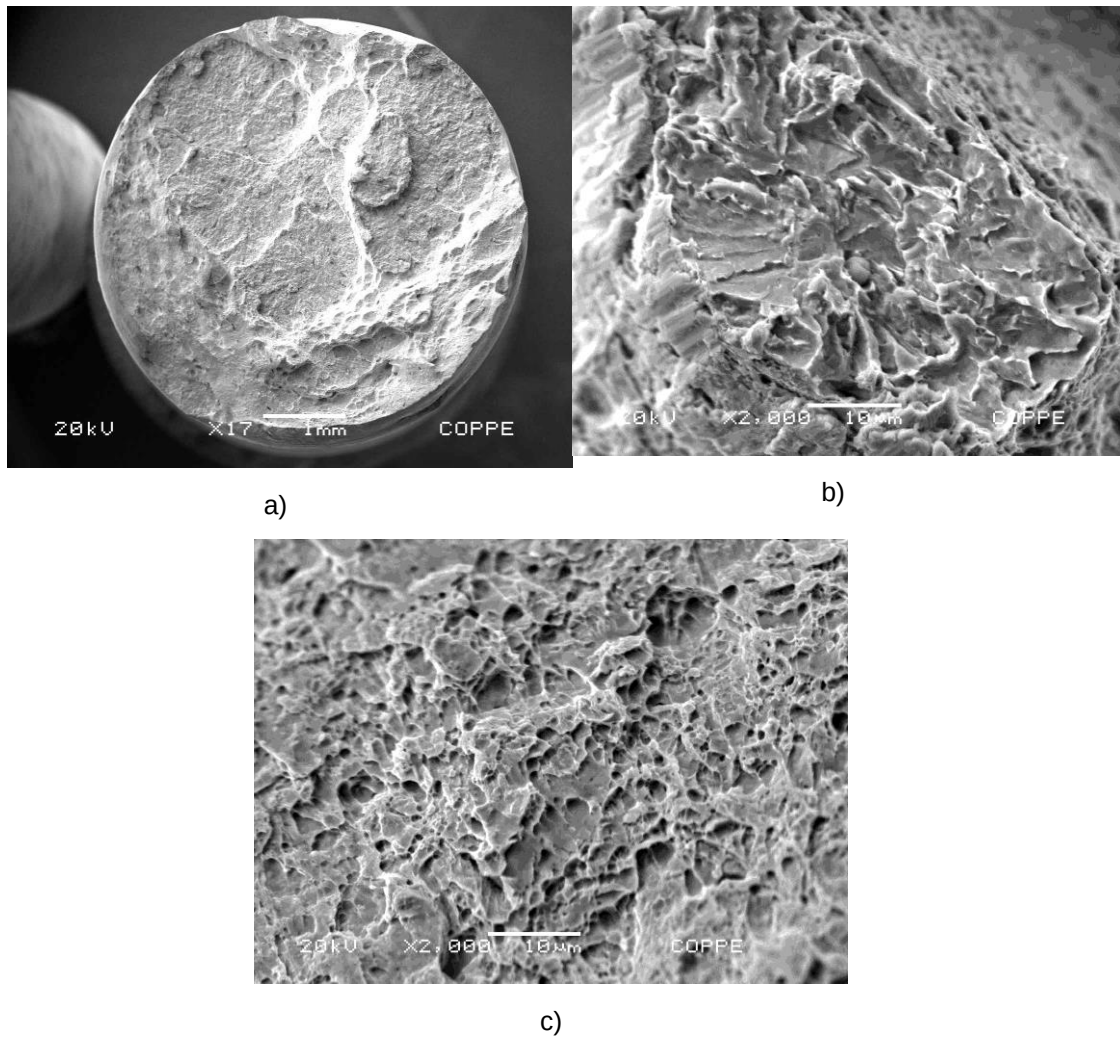


Figura 54 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra do aço 2,2,5Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 600°C e hidrogenada sob tensão elástica. a) fratura frágil com regiões de deformação ao redor das inclusões (crateras); b) deformação ao redor de inclusão mais detalhadas; c) região de quase-clivagem.

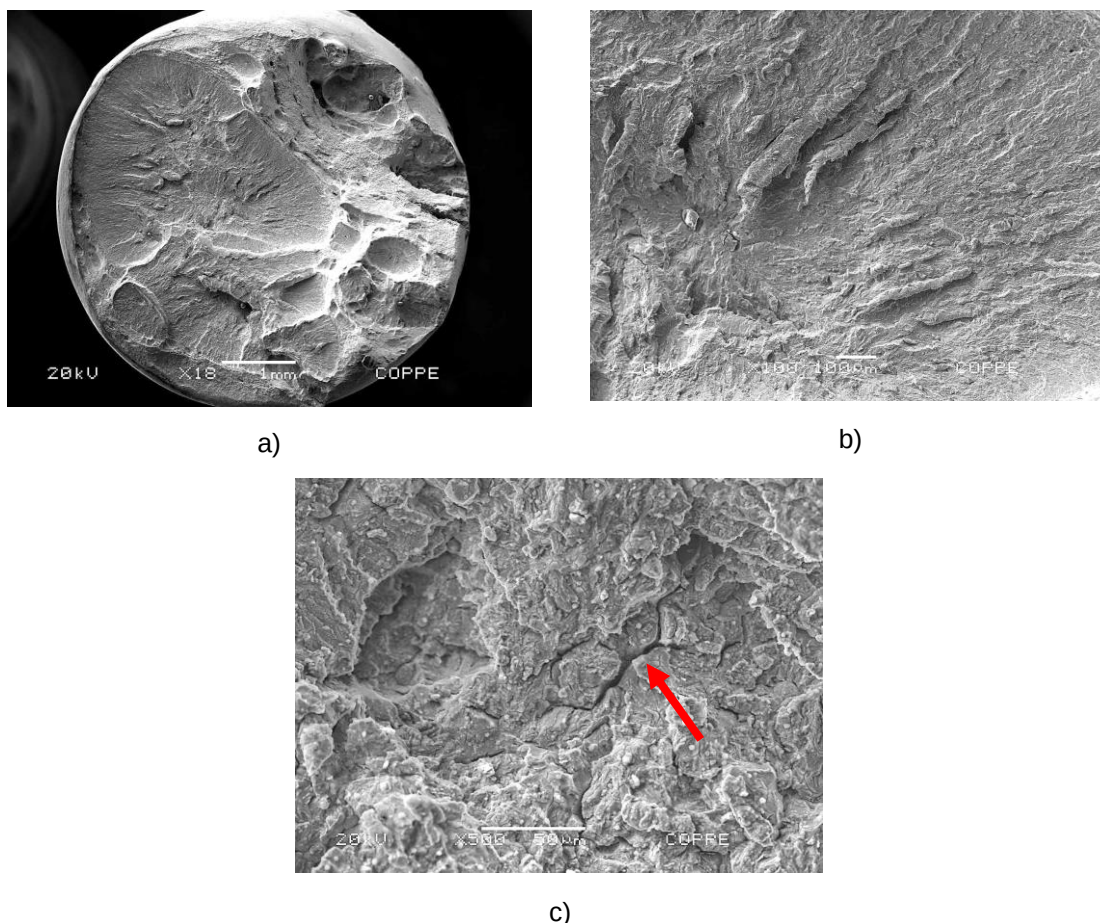


Figura 55 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 700°C e hidrogenada sob tensão elástica aplicada. a) fratura frágil com regiões identificadas como *river patterns* (rios de clivagem) e crateras devido interação das inclusões com o hidrogênio; b) detalhe da região anteriormente citada; c) facetas de clivagem com microtrincas (indicado pela seta vermelha).

4.4 Microdureza

O teste de microdureza é aplicado como método de classificação de materiais e para o estudo comparativo de mudanças nas suas propriedades. Foi utilizada como um método simples de ensaio mecânico não destrutivo para estimar a perda de resistência mecânica. Embora seja empírica, pode ser um complemento útil aos métodos metalográficos de avaliação. Como são definidas pela resistência à deformação, suas medidas podem ser usadas para estimar a extensão de danos que ocorreram num material exposto à temperatura e à tensão por um tempo longo. Para aços baixa liga, como o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, usados em equipamentos de hidroprocessamento, ocorrem perdas de resistência principalmente pelo coalescimento e mudanças morfológicas nos carbonetos. Os valores obtidos no ensaio estão listados na tabela 8 e traçados na curva da figura 46.

Tabela 8 – Valores obtidos pelo ensaio de microdureza Vickers (HV)

Condição da Amostra	Valor médio de microdureza
Como recebido	240 HV $\pm$ 3
Envelhecida a 500°C	264 HV $\pm$ 6
Envelhecida a 600°C	201 HV $\pm$ 3
Envelhecida a 700°C	248 HV $\pm$ 6

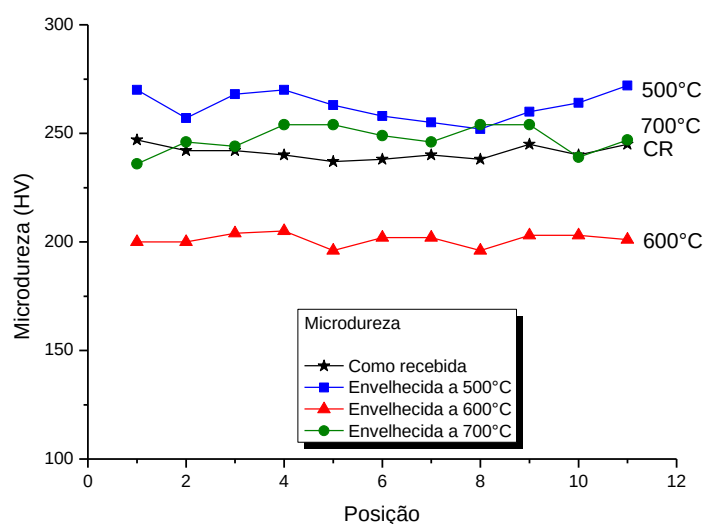


Figura 56 - Gráfico comparativo da microdureza Vickers para as amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V em cada condição de envelhecimento, sem hidrogenação e como recebida.

Poucas mudanças microestruturais que ocorrem como resultado da exposição à temperatura sugere uma contribuição para aumentar a resistência à deformação. Algumas reduções no tamanho de subgrão, resultantes dos primeiros estágios do rearranjo de discordâncias e a precipitação de novas fases podem criar novas barreiras ao movimento das discordâncias. Contudo, as mudanças mais comuns com relação à evolução microestrutural envolvem coalescimento de partículas e redução dos elementos em solução sólida associada à precipitação de novas fases, resultando em uma redução na resistência e mostrando que a evolução da taxa de fluência está intimamente ligada às mudanças microestruturais, conforme apresentado na Figura 11 no capítulo 2.

Isso foi observado na amostra envelhecida a 600°C, que apresentou o menor valor médio de microdureza, como pode ser vista na tabela 8. Isso mostra que houve uma precipitação diferente, que pelo MEV da figura 34 observa-se um coalescimento dos precipitados.

4.5 Permeação

Pelo método galvanostático-potenciostático, foi aplicada uma corrente catódica constante no compartimento de geração, garantindo, na superfície catódica, um fluxo constante de hidrogênio durante o ensaio. Enquanto que na superfície da amostra do lado potenciostático é mantida com um potencial ligeiramente anódico, garantindo, portanto, todo hidrogênio que atinja a superfície será oxidado mantendo a concentração constante. A figura 57 apresenta a curva de permeação comparando o resultado de todas as amostras envelhecidas com a amostra do mesmo aço como recebido.

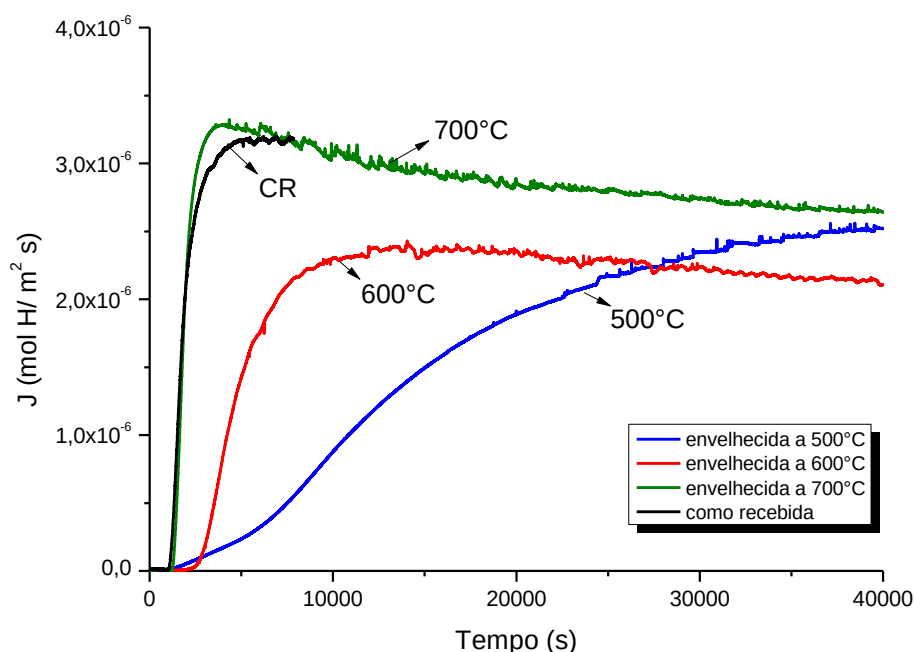


Figura 57 - Comparação entre as curvas da 1ª permeação de todas as amostras envelhecidas e como recebida.

A figura 58 sintetiza os valores de difusividade e solubilidade do hidrogênio exibidos na tabela 9 para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V para os diferentes tratamentos térmicos. Há um aumento da difusividade para a evolução da temperatura de tratamento térmico de envelhecimento. A amostra envelhecida a 600°C apresentou um valor aproximadamente 50% maior na difusividade comparada à amostra envelhecida a 500°C e a amostra envelhecida a 700°C apresentou um valor um pouco maior do que a condição anterior.

Tabela 9 – Difusividade, solubilidade e permeabilidade para as amostras nas diferentes condições de envelhecimento e como recebida.

Amostras	t_b [s]	J_∞ [molH/m ² .s]	Difusividade [m ² /s]	Solubilidade [molH/m ³]	Permeabilidade [molH/m.s]
Como recebida	892	$3,2 \times 10^{-6}$	17×10^{-12}	103	$1,7 \times 10^{-9}$
Envelhecida a 500°C	3563	$2,9 \times 10^{-6}$	$4,2 \times 10^{-12}$	374	$1,6 \times 10^{-9}$
Envelhecida a 600°C	1677	$2,4 \times 10^{-6}$	$9,0 \times 10^{-12}$	146	$1,3 \times 10^{-9}$
Envelhecida a 700°C	1350	$3,3 \times 10^{-6}$	11×10^{-12}	161	$1,8 \times 10^{-9}$

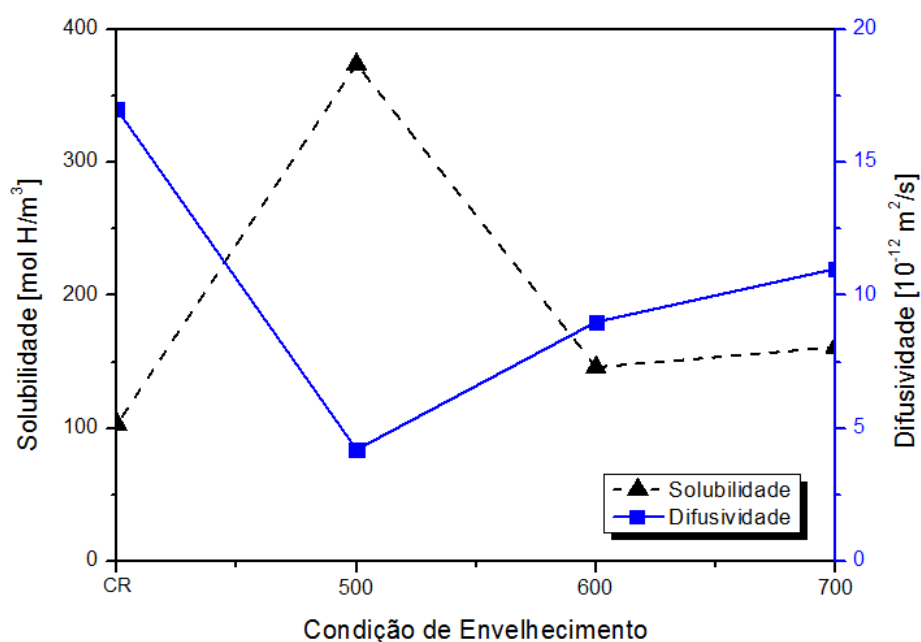


Figura 58 - Gráfico mostrando a tendência dos valores de solubilidade e difusividade para cada condição de envelhecimento. Curva triângulo/preta: solubilidade, curva quadrado/azul: difusividade.

A amostra envelhecida a 500°C apresentou uma menor difusividade em decorrência da presença de uma maior precipitação, dispersa no interior e contornos dos grãos, que atuaram como sítios aprisionadores para o hidrogênio. Com o aumento da temperatura, há diminuição dos elementos em solução sólida, aniquilação de defeitos e a coalescência dos precipitados.

A elevada difusividade do hidrogênio das amostras envelhecidas a 600°C e 700°C pode ser favorecida porque o hidrogênio percorre um caminho mais favorável através da interface de aprisionadores fracos, além dos sítios intersticiais metálicos, onde os átomos podem se movimentar com maior mobilidade, em regiões com

descontinuidades na estrutura cristalina. Exemplos destes caminhos são discordâncias, contornos de grão e superfícies, caracterizando um curto circuito de difusão. A ação dos precipitados em atrair o hidrogênio e a existência de aprisionadores fracos possibilita este mecanismo cuja difusão passa a ser facilitada e preferencial nestes circuitos curtos. Pelos valores apresentados na tabela 9, a difusão do hidrogênio na amostra envelhecida a 700°C pode ter sido realizada por um curto circuito de difusão visto que a difusividade aparente é muito superior as demais amostras aqui estudadas.

Parvathavarthini *et al.* [39] estudaram a permeabilidade do hidrogênio no aço 2,25Cr-1Mo com estrutura ferrítica, bainítica e martensítica e observaram que o aumento do grau de revenimento do aço aumentava a aniquilação de defeitos na rede. Nos estágios iniciais de precipitação, quando o precipitado é coerente ou semi-coerente com a matriz, a micro-deformação residual associada com essa precipitação faz com que suas interfaces sejam aprisionadores para o hidrogênio. Com o avançar do tempo, esse efeito diminui.

Adicionalmente, com o aumento do grau de revenimento, há a dissolução de precipitados e a formação de precipitados mais estáveis, que coalescem com o tempo. Parvathavarthini [39] afirma que há uma diminuição dos sítios aprisionadores reversíveis de forma considerável, diminuindo a solubilidade e, conseqüentemente, aumentando a difusividade. Além disso, há uma diminuição do Mo e do Cr na rede devido à formação dos carbeto, que coalescem e diminuem a ação deles como sítios aprisionadores.

Foram traçadas as curvas de fluxo de hidrogênio normalizado (J_L/J_∞), com o objetivo de analisar a influência de aprisionadores de hidrogênio em relação a cada amostra. Neste caso, foram feitas duas permeações consecutivas, cuja sequência de ensaio incluiu: permeação de hidrogênio, desidrogenação e reperiemeação de hidrogênio. As figuras 59 a 61 apresentam as curvas obtidas para cada condição de envelhecimento e, para cada uma delas, suas respectivas tabelas 10, 11 e 12 dos valores de difusividade, solubilidade e permeabilidade.

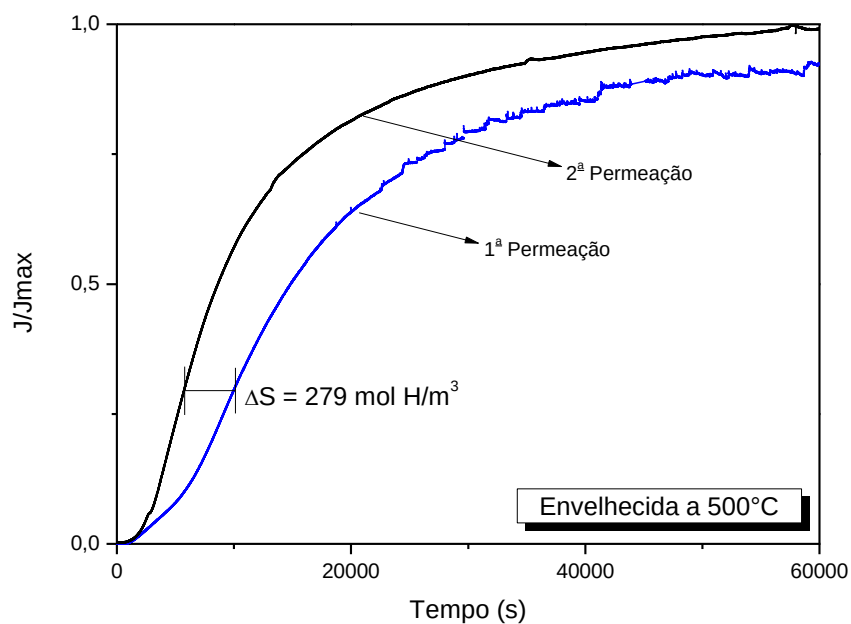


Figura 59 - Curva de permeação e re-permeação e tabela de valores para a amostra do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 500°C.

Tabela 10- Valores da difusividade, solubilidade e permeabilidade do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecido a 500°C da 1ª e 2ª permeação. Em destaque o valor do ΔS .

AMOSTRA ENVELHECIDA A 500°C					
Permeação	t_b [s]	J_s [molH/m ² .s]	Difusividade (D)[m ² /s]	Solubilidade (S)[molH/m ³]	Permeabilidade ($\emptyset$)[molH/m.s]
1ª Permeação	3563	$2,9 \times 10^{-6}$	$4,2 \times 10^{-12}$	374	$1,6 \times 10^{-9}$
2ª Permeação	1712	$1,5 \times 10^{-6}$	$8,8 \times 10^{-12}$	95	$8,4 \times 10^{-10}$
				$\Delta S = 279$	

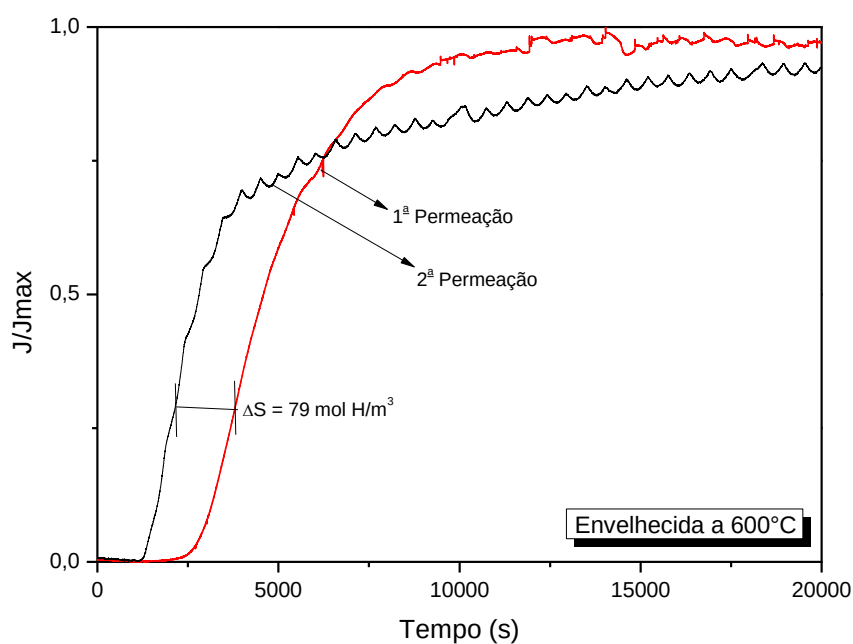


Figura 60 - Curva de permeação e re-permeação e tabela de valores para a amostra do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 600°C.

Tabela 11 - Valores da difusividade, solubilidade e permeabilidade do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecido a 600°C da 1ª e 2ª permeação. Em destaque o valor do ΔS .

AMOSTRA ENVELHECIDA A 600°C					
Permeação	t_b [s]	J_s [molH/m ² .s]	Difusividade (D) [m ² /s]	Solubilidade (S) [molH/m ³]	Permeabilidade ($\emptyset$) [molH/m.s]
1ª Permeação	1677	$2,4 \times 10^{-6}$	$9,0 \times 10^{-12}$	146	$1,3 \times 10^{-9}$
2ª Permeação	1262	$1,6 \times 10^{-6}$	12×10^{-12}	72	$8,6 \times 10^{-10}$
				$\Delta S = 74$	

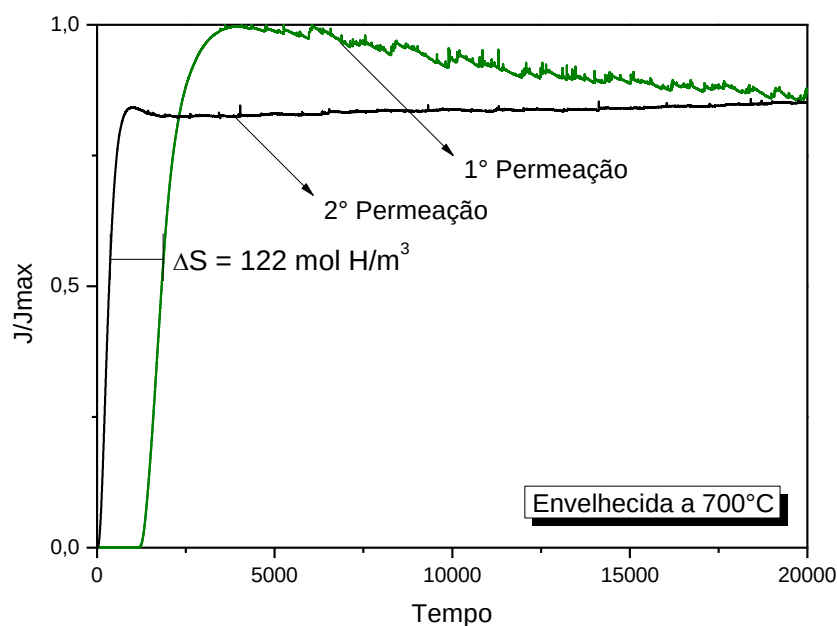


Figura 61 - Curva de permeação e re-permeação e tabela de valores para a amostra do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 700°C.

Tabela 12 - Valores da difusividade, solubilidade e permeabilidade do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecido a 700°C da 1ª e 2ª permeação. Em destaque o valor do ΔS .

AMOSTRA ENVELHECIDA A 700°C					
Permeação	t_b [s]	J_s [molH/m ² .s]	Difusividade (D) [m ² /s]	Solubilidade (S) [molH/m ³]	Permeabilidade ($\emptyset$) [molH/m.s]
1ª Permeação	1350	$3,3 \times 10^{-6}$	11×10^{-12}	161	$1,8 \times 10^{-9}$
2ª Permeação	389	$2,7 \times 10^{-6}$	39×10^{-12}	39	$1,5 \times 10^{-9}$
				$\Delta S = 122$	

A diferença dos valores de solubilidade, apresentado pelas figuras 59, 60 e 61 entre a 1ª e 2ª permeação, foram: $\Delta S_{500} = 279 \text{ mol H/m}^2$, $\Delta S_{600} = 74 \text{ mol H/m}^2$, $\Delta S_{700} = 122 \text{ mol H/m}^2$. O maior valor da diferença entre a 1ª e 2ª permeação foi apresentado pela amostra envelhecida a 500°C, sugerindo que ela aprisiona uma quantidade de hidrogênio bem maior de hidrogênio devido sua forte precipitação fina e dispersa na matriz.

A diminuição sensível da concentração de hidrogênio retida no aço a 600°C corrobora com a análise feita previamente de que houve um coalescimento dos precipitados, tornando o aprisionamento menos efetivo. E para a amostra tratada a 700°C houve um aumento dos precipitados e, possivelmente, nucleação de outro tipo mais efetivo.

A segunda permeação da amostra envelhecida a 500°C apresenta um t_b menor do que o tempo para à primeira curva de permeação. Como os sítios aprisionadores foram preenchidos na primeira permeação, e a dessorção não foi completa, pela forte interação do hidrogênio com os sítios aprisionadores, houve poucas regiões para um novo aprisionamento.

Conforme citado por Ferreira [18], em média 40-50% do total de aprisionadores para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V são classificados como fracos, do tipo: discordâncias, partículas de 2ª fase. Como aprisionadores fortes se tem os carbetos TiC, VC, V_3C_4 , entre outros.

4.6 Espectroscopia por Dessorção Térmica (TDS)

A figura 62 apresenta as curvas do ensaio de TDS, obtida para cada condição de tratamento térmico de envelhecimento, para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V mostrando a evolução da relação sinal de H/massa da amostra com o aumento da temperatura da mesma a uma taxa de aquecimento constante de 10°C/min. Este sinal representa a relação diretamente proporcional à quantidade de hidrogênio dessorvido pela amostra.

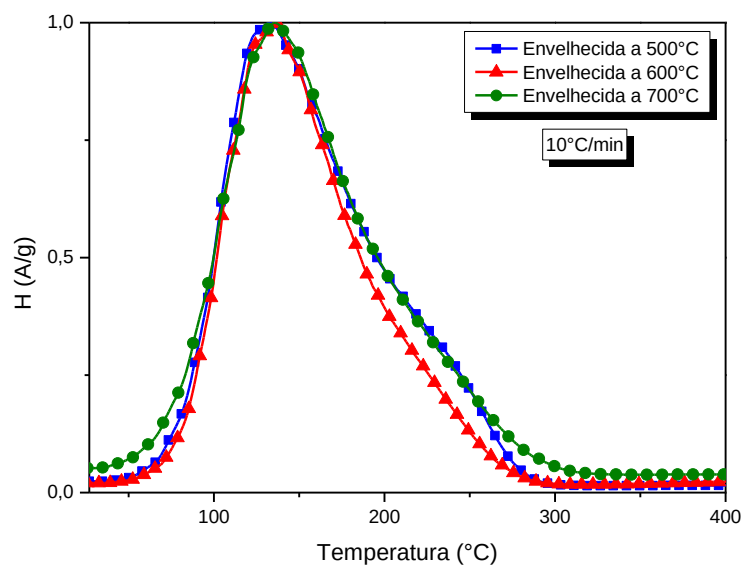


Figura 62 - Gráfico das curvas de dessorção térmica do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V comparando as curvas normalizadas para as três diferentes condições de envelhecimento.

As discordâncias são um dos principais sítios aprisionadores de hidrogênio nos aços bainíticos e martensíticos devido à alta densidade destes defeitos de linha, principalmente quando sofrem deformação plástica [25]. Além disso, a permeação do hidrogênio é fortemente afetada pela presença de precipitados e/ou inclusões.

Visto anteriormente o efeito da temperatura de tratamento térmico na variação da quantidade e forma de precipitação e a variação na difusividade e solubilidade do hidrogênio em cada amostra, pode-se observar pela curva da figura 62 que a amostra envelhecida a 600°C dessorveu uma menor quantidade de hidrogênio. Cada tipo de sítio aprisionador possui uma energia de ligação característica, cujo hidrogênio conseguirá escapar desse local ao atingir energia suficiente para vencer esta energia. Como a dessorção ocorre para mesma faixa de temperatura para as três amostras, (entre 130°C - 190°C), pode-se concluir que se tratam dos mesmos sítios aprisionadores, decorrente da microestrutura apresentada para cada condição de tratamento.

O gráfico de dessorção de hidrogênio para todas as amostras apresentaram dois picos convoluídos, conforme apresentado nas figuras 63, 64 e 65. Os valores da temperatura para cada pico, em cada amostra estão relacionados na tabela 13.

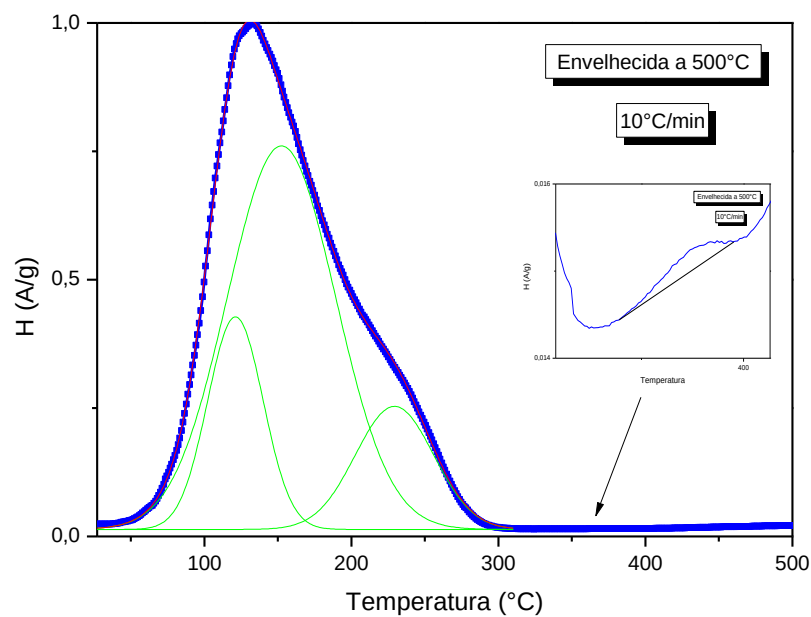


Figura 63 - Curva da deconvolução dos picos obtidos por TDS do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 500°C. Sinal/massa (quadrado/azul), picos deconvoluídos (verde) e soma dos picos (vermelho). Destaque para o pico na faixa de 300 - 400°C.

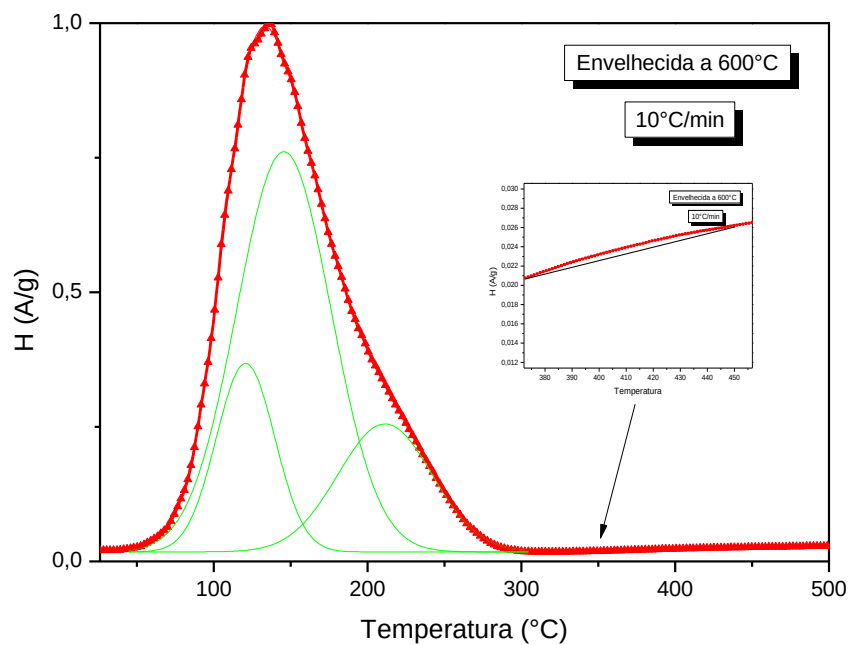


Figura 64 - Curva da deconvolução dos picos obtidos por TDS do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 600°C. Sinal/massa (triângulo/vermelho), picos deconvoluídos (verde) e soma dos picos (vermelho). Destaque para o pico na faixa de 300 - 400°C.

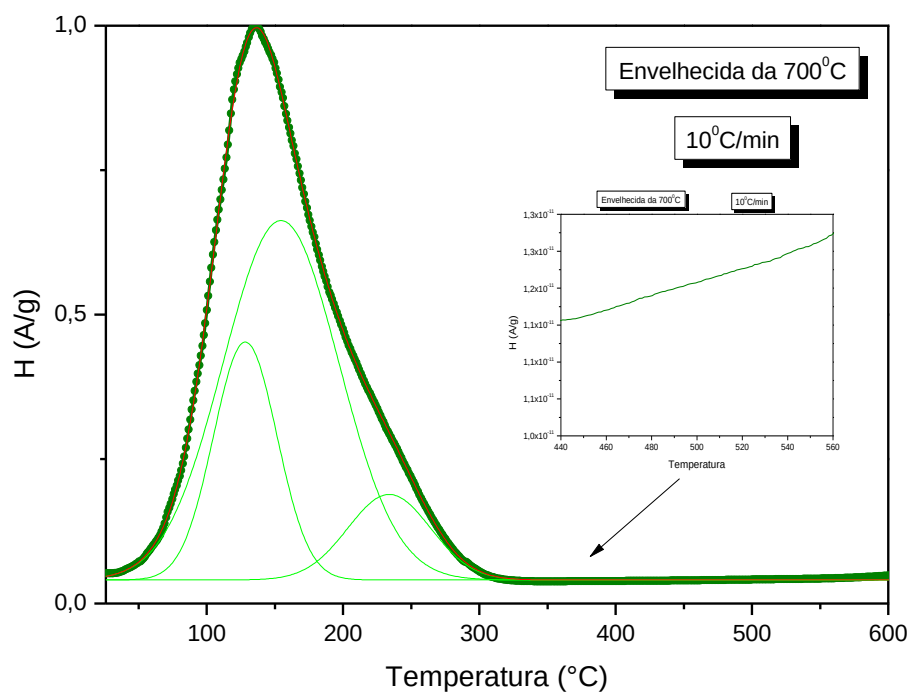


Figura 65 - Curva da deconvolução dos picos obtidos por TDS do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 700°C. Sinal/massa (esfera/verde), picos deconvoluidos (verde) e soma dos picos (vermelho). Na região destacada não se observa a formação de um 4ª pico.

Tabela 13 – Valores de área para cada pico detectado por TDS. Amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V para cada condição de tratamento térmico de envelhecimento.

Amostra Envelhecida a 500°C		
Pico	Área [°C.g ⁻¹]	Temperatura [°C]
Pico 1	20 ± 0,80	121 ± 0,18
Pico 2	69 ± 0,61	152 ± 0,74
Pico 3	16 ± 0,57	229 ± 0,68
Amostra Envelhecida a 600°C		
	Área [°C.g ⁻¹]	Temperatura [°C]
Pico 1	18 ± 1,67	120 ± 0,36
Pico 2	57 ± 1,07	146 ± 1,32
Pico 3	18 ± 1,13	212 ± 1,70
Amostra Envelhecida a 700°C		
	Área [°C.g ⁻¹]	Temperatura [°C]
Pico 1	24 ± 1,77	128 ± 0,26
Pico 2	66 ± 0,61	154 ± 1,83
Pico 3	11 ± 1,33	234 ± 2,02

Conforme Lemus *et al.* [60], ao estudar a dessorção térmica do hidrogênio aprisionado no aço 2,25Cr-1Mo e 2,25Cr-1Mo-0,25V, observou que para o 2,25Cr-1Mo-0,25V a análise destacou três picos característicos cuja área sob a curva refere-se a densidade de sítios aprisionadores, conforme apresentado na figura 66.

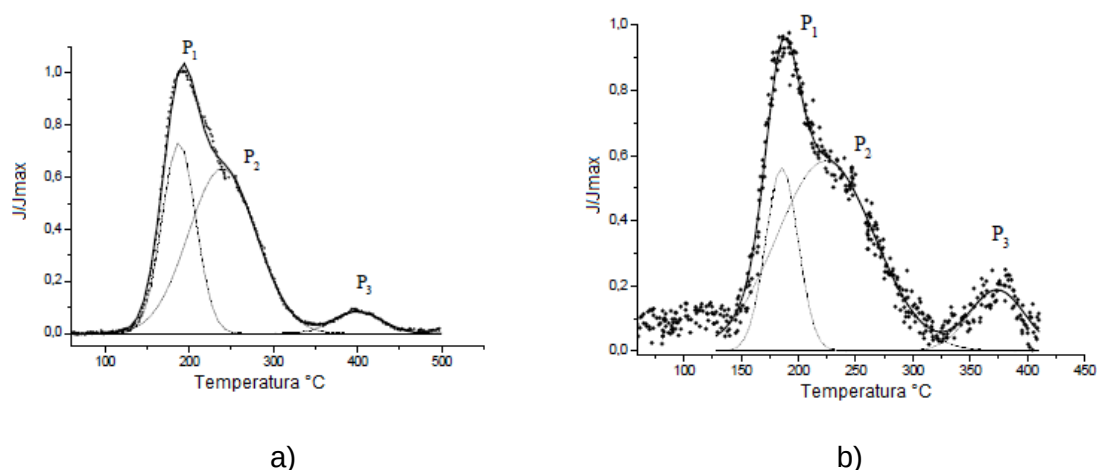


Figura 66 - Espectro do TDS do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V com taxa de aquecimento a 10°C/min; a) como recebida e b) envelhecida a 600°C por 100h [Adaptado de 60].

Ainda pelo estudo de Lemus *et al.* [60] o pico P_1 , em torno de 185°C, seria característico das ligas Cr-Mo-V devido os precipitados de V formados (aprisionadores fracos). O pico P_2 , entre 250 - 280°C, estaria associado a aprisionadores tais como a microestrutura, finos precipitados e inclusões (aprisionadores fracos) e o pico P_3 , em torno de 420°C, associado aos contornos de grãos altamente desorientados e precipitados de V, provavelmente do tipo MC (aprisionadores fortes de hidrogênio).

Com aumento do grau de envelhecimento, ocorre o coalescimento e a dissolução de determinados precipitados. Esse fenômeno reduz consideravelmente o número de sítios aprisionadores no aço Cr-Mo-V. Portanto, com o aumento da temperatura de envelhecimento, há uma redução na área dos picos referentes aos precipitados ricos em V (do tipo MC) e uma diminuição da habilidade de aprisionamento de hidrogênio deste aço.

Analisando as curvas deconvoluídas e suas áreas, para as amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V nas diferentes condições de envelhecimento deste estudo, foi observado a formação de quatro picos: três bem distintos e um quarto discreto, detectável somente para as condições de tratamento a 500°C e 600°C. Pelo valor da área abaixo da curva da amostra tratada a 600°C, esta reteve uma maior quantidade de hidrogênio no aço por ação dos aprisionadores fracos. Porém, comparada às

demais amostras, foi a menos eficiente nesta situação. Quanto ao primeiro pico, característico do hidrogênio difusível nesta amostra, estes valores não podem ser considerados devido à exposição da amostra no vácuo. O tempo de estabilização do sistema, no início do experimento, varia e causa diferenças na intensidade do primeiro pico. Este pico não foi detectado no estudo de Lemus [61], pois antes de colocar a amostra no espectrômetro de dessorção térmica, a amostra foi colocada. Quanto à ação dos sítios aprisionadores fortes referentes à microestrutura, precipitados e/ou inclusões (terceiro pico), houve uma queda acentuada na amostra tratada a 600°C. Menos hidrogênio ficou retido nos sítios aprisionadores, provavelmente devido ao coalescimento dos precipitados. Já na amostra envelhecida a 700°C, por ter uma precipitação bastante fina e dispersa, favoreceu a atuação desses sítios aprisionadores, promovendo a dessorção de uma quantidade maior de hidrogênio.

A pouca ação dos aprisionadores fortes, referentes aos precipitados ricos em V, do tipo MC, representou uma diminuição de área com o aumento da temperatura de tratamento, concordando com estudo de Lemus [60]. A 700°C não é detectável este pico, no qual pode ser suposto que houve uma dissolução desses carbetos. Este comportamento pode ser mais bem analisado e comparado pelo gráfico da figura 67.

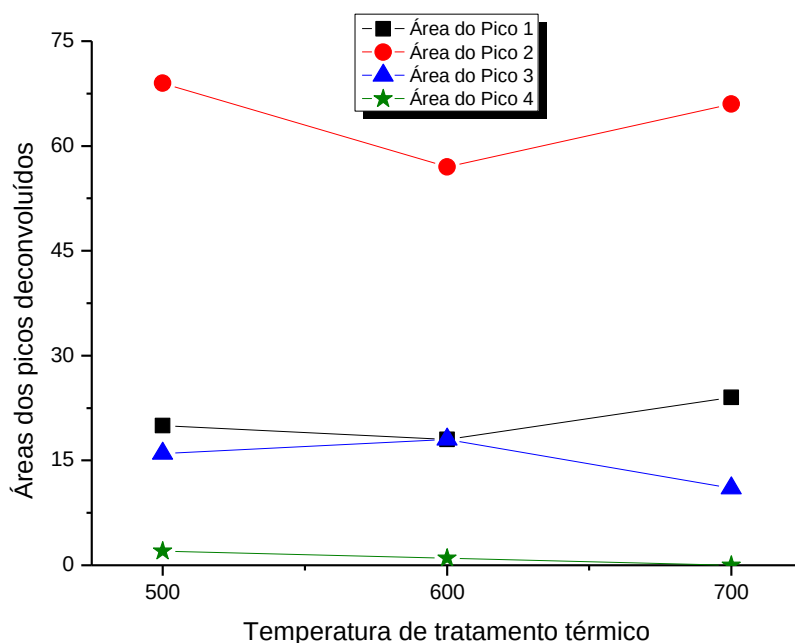


Figura 67 - Variação das áreas para cada pico determinado pelo TDS para as amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V tratado termicamente (envelhecimento) a 500°C, 600°C e 700°C.

Uma análise global dos resultados obtidos para as amostras envelhecidas em diferentes temperaturas por 100 horas para os aços Cr-Mo-V, possibilita inferir sobre as transformações de fases ocorridas em cada condição de tratamento.

Fica claro quando se compara a variação da quantidade de hidrogênio aprisionado entre a 1ª e 2ª curvas de permeação pela diferença de solubilidade (ΔS), visto nas figuras 59, 60 e 61 e a microdureza, conforme tabela 8, que, embora esses parâmetros não sejam diretamente associados, eles exibem a mesma tendência de variação. A figura 68 sumariza o argumento descrito.

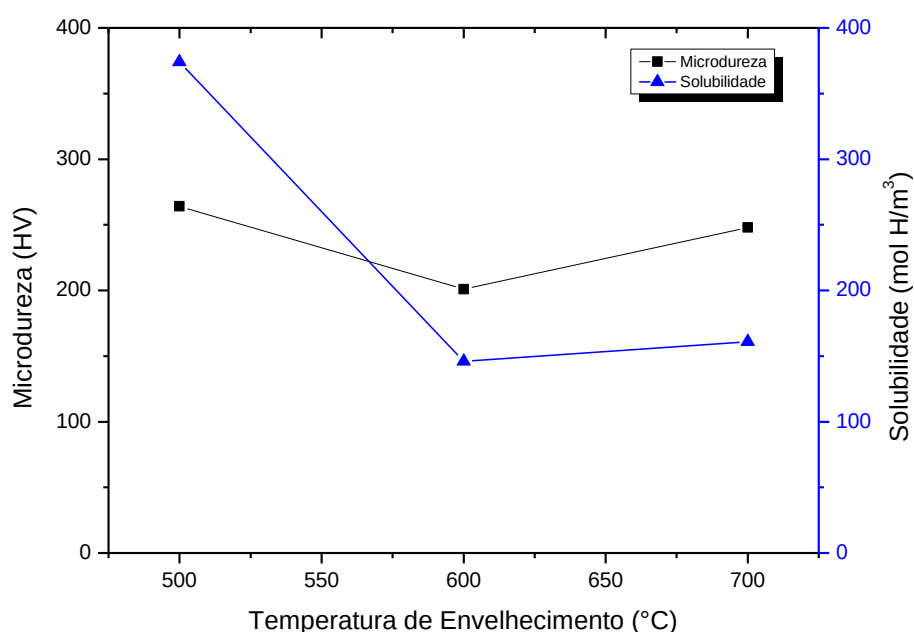


Figura 68 - Curva de comparação entre a microdureza e a solubilidade para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V para cada condição de tratamento térmico de envelhecimento a 500°C, 600°C e 700°C.

Em recente estudo da interação do hidrogênio com a microestrutura de ligas metálicas, Kirchheim *et al.* [61] propôs uma relação, apresentada pela equação 14, entre a diminuição da energia interfacial (γ) para a formação de trincas (criação de novas superfícies) com o aumento da quantidade de hidrogênio (saturação) na superfície de fratura, representado pelo potencial químico (μ).

$$d\gamma = -d\mu_i \Gamma_i \quad (14)$$

onde:

γ = energia superficial

μ = potencial químico

Γ = representa a saturação do átomo soluto na superfície formada

Durante o desenvolvimento de uma trinca, novas superfícies são formadas. Dependendo do potencial químico dos elementos constituintes do aço e a mobilidade desses elementos, a composição química dessas novas superfícies pode ser alterada, afetando, assim, a energia superficial dessas regiões [62].

O hidrogênio, devido a sua mobilidade à temperatura ambiente, alcança mais rapidamente regiões de fraca coesão como contornos de grãos e de interfaces. À medida que o hidrogênio se segrega nestas regiões, principalmente aquelas entre precipitados e matriz, há uma forte diminuição dessa energia superficial levando a liga a sofrer fragilização. A figura 69 exemplifica o comportamento da segregação do hidrogênio nas diferentes superfícies de fratura formadas, regido pela equação 22.

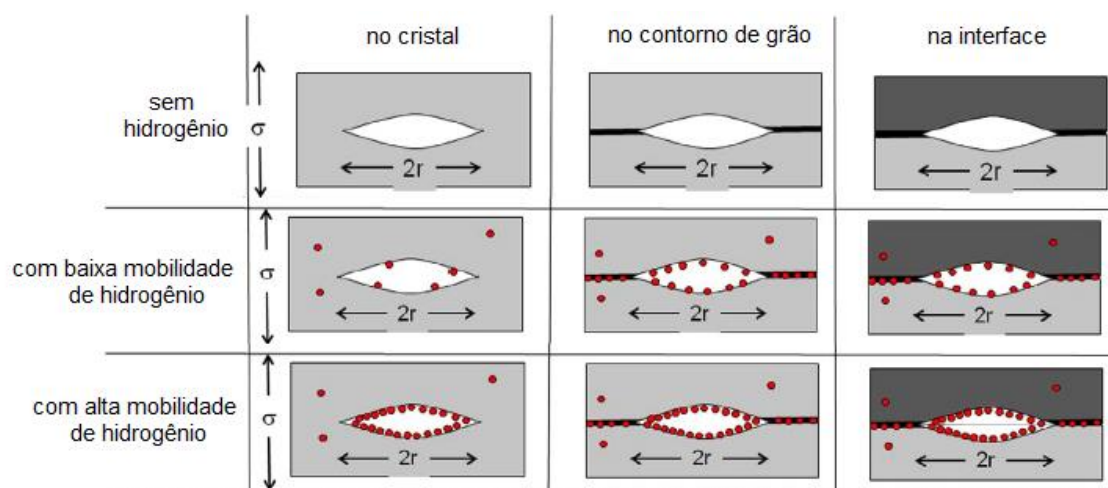
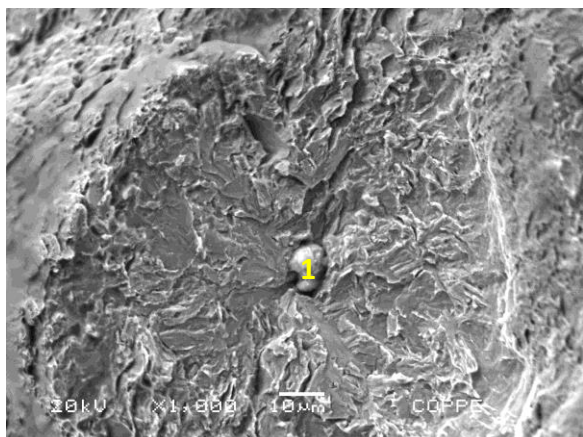


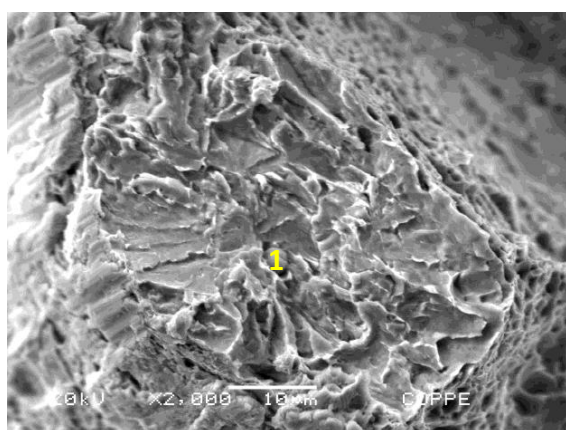
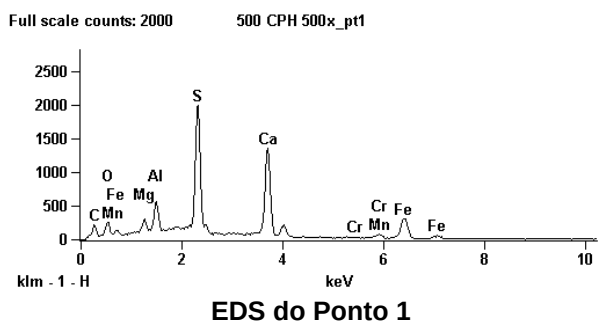
Figura 69 - Representação esquemática da saturação de átomos solutos nas diferentes superfícies de fratura formada em ligas, principalmente a interação Fe-H e Ni-H aumentando a energia de fratura do material em cada condição de saturação [Adaptado de 61].

Portanto, ainda é necessária a evolução da teoria proposta em [60] levando-se em consideração a aplicação da tensão elástica a qual aumenta ainda mais a quantidade de hidrogênio dissolvido no aço.

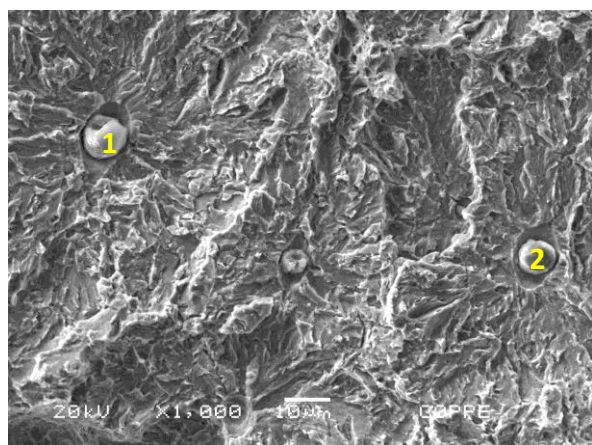
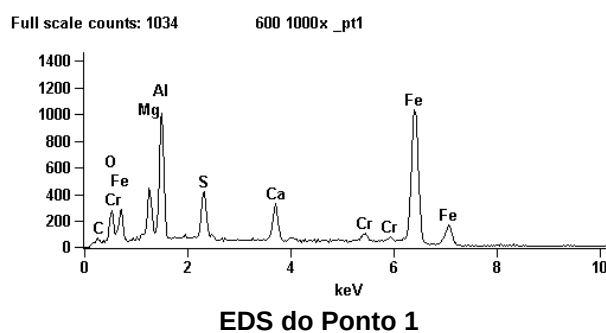
Esse modelo proposto por Kirchheim *et al.* [62] corrobora com a discussão feita no presente trabalho, no que diz respeito à ligação do acúmulo de hidrogênio ao redor dos precipitados e/ou inclusões (tipo óxidos de Al), como observado na figura 70, que mostra detalhes das superfícies de fratura obtidas por MEV do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V em diferentes condições de envelhecimento.



a) amostra tratada a 500°C



b) amostra tratada a 600°C



c) amostra tratada a 700°C

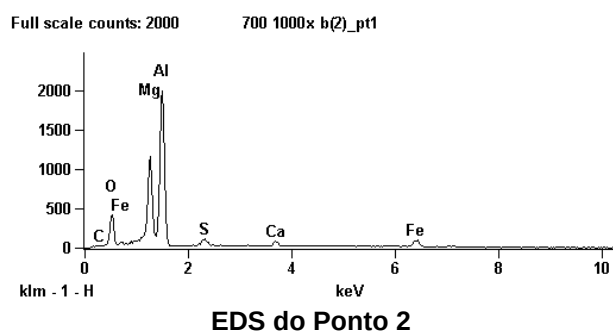
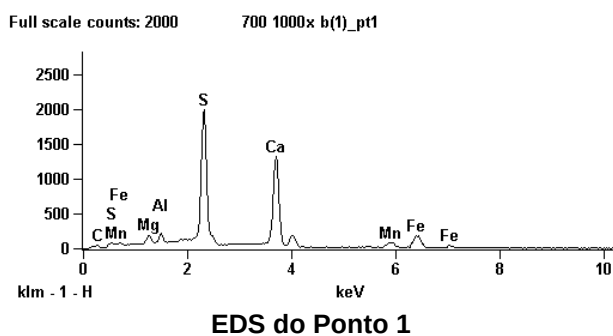


Figura 70 - MEV do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V destacando deformação ao redor de inclusões (óxido de Al) nas amostras tratadas termicamente: a) 500°C, b) 600°C e c) 700°C e EDS referente a cada inclusão destacada nas imagens.

Capítulo 5

Conclusão

Com base nos resultados obtidos para as amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecidas e sua interação com o hidrogênio, pode concluir-se que:

- Houve uma evolução microestrutural na precipitação em função do aumento da temperatura de tratamento térmico, resultando na diminuição da resistência mecânica.

- As amostras envelhecidas a 500°C e 700°C hydrogenadas sem aplicação de tensão preservaram o nível de tensão (escoamento e resistência), mas apresentaram uma considerada redução da ductilidade. A amostra envelhecida a 600°C apresentou uma drástica redução de ductilidade, não apresentando uma deformação plástica. Para as amostras hydrogenadas sob tensão elástica não houve deformação plástica em todas as amostras e, portanto, o limite de escoamento e limite de resistência máxima coincidiram.

- a difusibilidade do hidrogênio na temperatura ambiente aumentou com a temperatura de tratamento térmico sendo: $4,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, $9,0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ e $11 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, para as amostras envelhecidas a 500°C, 600°C e 700°C, respectivamente. Isto foi atribuído principalmente à precipitação. A solubilidade diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento térmico, passando de 373 mol H/cm^3 para 146 mol H/cm^3 e 161 mol H/cm^3 . O pouco aumento da solubilidade pode ter sido atribuído à dissolução dos precipitados na matriz anteriormente formados, decorrentes do aumento da temperatura. Também foi observado um aumento nos valores de microdureza, passando de 264 HV para 201 HV e 246 HV.

- Pela análise dos picos obtidos por TDS, houve uma maior quantidade de hidrogênio dessorvido dos sítios aprisionadores na amostra envelhecida a 700°C. Isso porque nesta situação houve uma precipitação mais fina e dispersa, favorecendo uma quantidade maior de hidrogênio retido na amostra.

- A amostra do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecida a 600°C apresentou maior efeito deletério da interação do hidrogênio nas propriedades mecânicas. Nesta

condição de tratamento térmico houve o coalescimento dos precipitados, diminuindo a eficácia como aprisionadores de hidrogênio, além de favorecer a um possível curto circuito de difusão, diminuindo a solubilidade do aço ($\Delta S = 74 \text{ mol H/m}^3$) e, conseqüentemente, menos hidrogênio retido na amostra.

Capítulo 6

Sugestões de Trabalhos Futuros

- 1) Caracterização da evolução dos precipitados formados no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V em função dos tratamentos térmicos de envelhecimento a: 500°C, 600°C e 700°C.
- 2) Avaliação da tenacidade à fratura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V tratado termicamente em ambiente inerte e com hidrogênio.
- 3) Estudo da permeação no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, por via gasosa, na faixa de temperatura de serviço (300°C - 500°C).

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

- [1] TAN, J. CHAO, Y. J. “Effect of service exposure on the mechanical properties of 2.25Cr-1Mo pressure vessel steel in a hot-wall hydrofining reactor”, **Materials Science and Engineering: A**, v. 405, n. 1-2, pp. 214–220, 2005.
- [2] MANN, S.D., MUDDLE, B.C. “Characterization of the ξ -carbide in ex-service 1Cr-0,5Mo steels”, **Micron**, v. 25, n. 6, pp. 499-503, 1994.
- [3] SIQUARA, P.C., 2006, **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.
- [4] AMERICAN Petroleum Institute, “Fabrication considerations for Vanadium-modified Cr-Mo steel heavy wall pressure vessels”, **API TR 934 – B**, 1ª ed, Apr., 2011.
- [5] HUCIŃSKA, J. “Advanced vanadium modified steels for high pressure hydrogen reactors”, **Advances In Materials Science**, v. 4, n. 2 (4), 2003.
- [6] FRANCO, C.S.G., 2013, **Fragilização pelo hidrogênio na junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V**. Projeto de Graduação, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [7] GONÇALVES, T.C., 2013, **Efeitos do hidrogênio na tenacidade à fratura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V**. Projeto de Graduação, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [8] AMERICAN Petroleum Institute, “Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants”, **API PR 941**, 6 ed., Mar., 2004.
- [9] PEREIRA, P. A. S., 2012, **Efeitos do H₂ na microestrutura e propriedades mecânicas da junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V**. Exame de Qualificação de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [10] GANGLOFF, R., SOMERDAY, B. P. (eds) , **Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies: the problem, its characterisation and effects on particular allow classes**. Cambrigde-UK, Woodhead Publishing in Materials, v. 1, 2012.

- [11] NOVIKOV, I., **Teoria dos tratamentos térmicos dos metais**. 1 ed. Rio de Janeiro, UFRJ, 1994.
- [12] SOUZA, S. A., **Ensaio mecânicos de materiais metálicos**: fundamentos teóricos e práticas, 5 ed. São Paulo, Edgard Blucher, 1982.
- [13] FARIA NETO, ANTONIO DOS R., Aços avançados de alta resistência: avaliação da microestrutura e propriedades dos aços DP 600 e DP 780. Disponível em: <<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=21&top=135>>. Acessado em: 12 jan 2016.
- [14] DE LIMA, C. R., 2007, **Evolução microestrutural do aço ferrítico 2,25Cr-1Mo em longos tempos de exposição a altas temperaturas**. Dissertação de M.Sc., Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [15] MENDES, M.C., 2012, **Efeito da redução do teor de C sobre a resistência à fluência de juntas soldadas de um aço do tipo CrMoW(V)**. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [16] SANTOS, T.R., 2015, **Degradação de aço 1%Cr-0,5%Mo envelhecido em serviço em altas temperatura**. Projeto de Graduação, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [17] ASM Metals Handbook, **Heat Treating**: Precipitation hardening heat treatments, ASM Internacional, Vol 4, 1991.
- [18] FERREIRA, I. L. S., 2013, **Interação hidrogênio-microestrutura e propriedades mecânicas do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V com e sem envelhecimento**. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [19] RIGUEIRA, G., 2010, **Estudo do envelhecimento de aços 2,25Cr-1Mo com estrutura ferrita-perlita e ferrita-bainita a partir da quantificação de carbonetos**. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [20] BHADESHIA, H.K.D.H., HONEYCOMBE, R.W.K., **Steels microstructure and properties**. 3 ed. Oxford, Elsevier, 2006.
- [21] PILLING, J., RIDLEY, N. "Tempering of 2.25PctCr-1PctMo low carbon steels", **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 13, n. 4, pp. 557– 563, Apr., 1982.

- [22] PENG, T., CHI, Z., ZHI-GANG Y., et al., “Evolution and coarsening of carbides in 2,25Cr-1Mo steel Weld Metal During High Temperature Tempering”, **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 17, n. 5, pp. 74-78, May, 2010.
- [23] VYROSTKOVÁ, A., KROUPA, A., JANOVEC, J. et al., “Carbide reactions and phase equilibria in low alloy Cr-Mo-V steels tempered at 773-993K. Part I: experimental measurements Theoretical calculations”, **Acta Materialia**, v. 46, n. 1, pp. 31-38, 1998.
- [24] JANOVEC, J. SVOBODA, M., VYROSTKOVÁ, A. et al., “Time – temperature - precipitation diagrams of carbide evolution in low steels”, **Materials Science and Engineering A**, v. 402, n. 1-2, pp. 288-293, Aug., 2005.
- [25] TORRES, L.F.L., 2011, **Influência de microestrutura com a interação do hidrogênio com o aço 2.25Cr-1Mo envelhecido**. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [26] FURTADO, H. C., 2004, **Avaliação de danos em aços ferríticos Cr-Mo operando em regime de fluência**. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [27] AFROUZ, A., COLLINS, M., PILKINGTON, R., “Microstructural examination of 1Cr-0.5Mo steel during creep”, **Metals Technology**, v. 10, n. 12, pp. 461–463, 1983.
- [28] HIPPSLEY, C.A., KNOTT, J.F., EDWARDS, B.C., “A study of stress relief cracking in 2,25Cr-1Mo steel – I: the effects of P segregation”, **Acta Metallurgica**, v. 28, n. 7, pp. 869-899, Jul., 1980.
- [29] HIPPSLEY, C.A., KNOTT, J.F., EDWARDS, B.C., “A study of stress relief cracking in 2,25Cr-1Mo steel – II: the effects of multi-component segregation”, **Acta Metallurgica**, v. 30, n. 3, pp. 641-654, Mar., 1982.
- [30] DILLINGER Hütte GTS, **Low alloy CrMo(V) steel plates for petrochemical reactors**. Disponível em: <http://www.dillinger.de/imperia/md/content/dillinger/publikationen/kesselapparatebau/technischeliteratur/crmo_presentation_05_2010.pdf>. Acessado em: 18 nov 2015.
- [31] SONG, S.H, FAULKNER, R. G., FLEWITT, P. E., et al., “Temper embrittlement of a CrMo low-alloy steel evaluated by means of small punch testing”, **Materials Science Engineering A**, v. 281, n. 1-2, pp. 75-81, Apr., 2000.

- [32] PILLOT, S., CHAUVY, C., CORE, S., et al., "Effect of temper and hydrogen embrittlement on mechanical properties of 2,25Cr-1Mo steel grades application to minimum pressurizing temperature (MPT) issues. Part I: General considerations and materials' properties", **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 110, pp.17-23, Oct., 2013.
- [33] FILHO, J. L. M. G., 2013, **Difusividade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio na junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V**. Projeto de Graduação, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [34] XIUKUI, S., JIAN, X., YIYI, L., "Hydrogen permeation behaviour in austenitic stainless steel", **Materials Science and Engineering A**, v. 114, p. 179-187, Jul., 1989.
- [35] SANTOS, D.S., BOTT, A.H., ZAMPRONIO, M.A., NETO, H.A.G.A., "Difusividade do hidrogênio em aços: a influência da microestrutura e do grau de deformação plastica". In: *Difusão em Materiais, Ciência e Tecnologia*, Editora REM, pp. 563-566, 1996.
- [36] REZENDE, D.M., 2014, **Estudo da fragilização pelo hidrogênio no aço Super 13cr modificado**. Projeto de Graduação, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [37] ARBAB, M., HUDSON, J. B., "The influence of desorption kinetics on hydrogen permeation in iron", **Applied Surface Science**, v. 29, n. 1, pp. 1-19, Aug./Sep., 1987.
- [38] AZAMBUJA, M.M., 2005, **Efeitos do hidrogênio em ligas de zircônio utilizadas em reatores nucleares**. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [39] PARVATHAVARTHINI, N., SAROJA, S., DAYA, R. K., et al. "Studies on hydrogen permeability of 2.25%Cr-1%Mo ferritic steel: correlation with microstructure", **Journal of Nuclear Materials**, v. 288, n. 2-3, pp. 187-196, Fev., 2001.
- [40] ROMERO, M. J. A., 2015, **Barreiras para a difusão do hidrogênio nos metais e ligas**. Exame de Qualificação de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [41] FRAPPART, S., FEAUGAS, X., CREUS, J. et al., "Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe-C-Cr martensitic steel under various mechanical stress states", **Materials Science and Engineering A**, v. 534, pp. 384-393, february, 2012.

- [42] FERREIRA, P. J., ROBERTSON, I. M., BIRNBAUM, H. K., "Hydrogen effects on the interaction between dislocations", **Acta Materialia**, v. 46, n. 5, pp. 1749–1757, 1998.
- [43] SALVIO, F. E. C., 2012, **Susceptibilidade a Fragilização pelo Hidrogênio em tubos de Aço Inoxidável Hyperduplex UNS S33207 sob Tensão Mecânica**. Projeto de Graduação, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [44] MIRANDA, P. E. V.; RODRIGUES, J. A. **Gases em metais e ligas: fundamentos e aplicações na engenharia**. Rio de Janeiro, Editora Didática e Científica, 1994.
- [45] BERTOCCO, B. G., 2010, **Adsorção, absorção, dessorção e difusão do hidrogênio nascente no aço AISI 4340**. Dissertação de M.Sc., Departamento de Engenharia Mecânica/Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.
- [46] ORIANI, R., JOSEPHIC, P., "Effects of hydrogen on the plastic properties of medium-carbon steels", **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 11, n. 11, pp. 1809–1820, Nov., 1980.
- [47] ROBERTSON, I. M., BIRNBAUM, H. K. "Dislocation mobility and hydrogen - A brief review". In: **Proceeding of the 11th International Conference on Fracture, Symposium on Hydrogen Embrittlement**, Turin - Italy, March, 2005.
- [48] DIETER, G. E., **Mechanical Metallurgy**. London, Mc-Graw-Hill Book, 1988.
- [49] TVRDÝ, M., HAVEL, S., HYSPECKA, L., et al., "Hydrogen embrittlement of CrMo and CrMoV pressure vessel steels", **Int. J. Pres. Ves. & Piping**, v. 9, n. 5, pp. 355-365, Sep., 1981.
- [50] COSTA, L.R.O., 2011, **Susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio na junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo**. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [51] PARANZINI, A., S., 2005, **Caracterização superficial do aço inoxidável 316L eletropolido via técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica**. Dissertação de M.Sc., UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.
- [52] PINTOR, T., B., 2015, **Desenvolvimento de testes híbridos para permeação de hidrogênio em metais e ligas metálicas**. Projeto de graduação, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [53] CAHN, R. W., HAASEN, P., **Physical Metallurgy**, 4 ed., Amsterdam, Elsevier Science B.V., 1996.

- [54] ASHOK, S., DUQUETTE, D.J., STOLOFF, N.S., VERPOORT, C., "The role of interfaces in the hydrogen embrittlement of nickel", **Scripta Metallurgica**, Vol. 15, pp. 1329-1332, Oct., 1981.
- [55] CARTER, T.J., CORNISH, L.A., "Hydrogen in metals", **Engineering Failure Analysis**, v. 8, pp. 113 – 121, 2001.
- [56] HADAM, U., ZAKROCZYMSKI, T., "Adsorption of hydrogen in tensile strained iron and high-carbon steel studied by electrochemical permeation and desorption techniques", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, pp. 2449 – 2459, feb. 2009.
- [57] ALVES, G. T., 2014, **Comportamento de Aço Estrutural API 5L X65 após Exposição ao Hidrogênio: Uma Abordagem Baseada na Fratura Dúctil**. Tese de D.Sc., PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [58] Y. SUN, J. CHEN, "Investigation into hydrogen diffusion and susceptibility of hydrogen embrittlement of high strength 0Cr16Ni5Mo steel", **Journal Of Iron and Steel Research International**, v. 22, n. 10, pp. 961-968, 2015.
- [59] VIANNA, C.S., CHICOT D., LESAGE, J., et al., "Difusão do hidrogênio em martensita", **Revista Materia**, v. 19, n.1, pp. 01-11, 2004. Disponível em: <<http://materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10263>>. Acessado em: 16 mar 2016.
- [60] LEMUS, L. F., RODRIGUES, J. H., SANTOS, D. S., ALMEIDA, L. H., "Hydrogen trapping in the microstructure cr-mo type steels", **Defect and Diffusion Forum**, Vol. 283 – 286, pp. 370 – 375, 2009.
- [61] KIRCHHEIM, R., SOMERDAY, B., SOFRONIS, B., "Chemomechanical effects on the separation of interfaces occurring during fracture with emphasis on the hydrogen-iron and hydrogen-nickel system", **Acta Materialia**, n. 99, pp. 87-98, 2015.