COPPE
Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia
UFRJ

INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA NA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM O AÇO 2,25Cr−1Mo ENVELHECIDO

Luis Fernando Lemus Torres

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

Orientadores: Dilson Silva dos Santos
Luiz Henrique de Almeida

Rio de Janeiro
Julho de 2011

INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA NA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM O AÇO 2,25Cr−1Mo ENVELHECIDO

Luis Fernando Lemus Torres

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

Examinada por:

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Prof. João Marcos Alcoforado Rebello, D.Sc.

Prof. Heloisa Cunha Furtado, D.Sc.

Prof. André Freitas Ribeiro, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
JULHO DE 2011

Lemus Torres, Luis Fernando

Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr−1Mo Envelhecido/Luis Fernando Lemus Torres. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XXI, 157 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Dilson Silva dos Santos

Luiz Henrique de Almeida

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 139 – 157.

1. Envelhecimento sob hidrogênio. 2. Aço 2,25Cr-1Mo. 3. Evolução microestructural. 4. Interaçao microestructura-hidrogênio. I. Santos, Dilson Silva dos *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

A mi amado hijo
Daniel Eduardo Lemus Martinez:

...

No existe manera de escuchar
nuevamente
todas las sonrisas
que fueron diluidas en la
distancia...
el vacio que dejaron no podrá ser
nunca llenado.
Solo queda el fruto de aquello
que fue sembrado y cultivado con
amor.

...

Cada palabra de esta tesis
es un recordatorio hecho de letras
que documentan sobre papel
mi mejor verdad
mi orgullo mayor
mi más grande sueño realizado:
el amor por mis amados hijos.

Agradecimentos

Ao Deus por não desistir de mim... Aos meus pais Celso Lemus e Norah Torres e aos meus irmãos (Celso Miguel, Juan Carlos, Lina Mercedez, Sergio, Nohora Patricia, Carlos Mario, Elias Rafael, José David, Javier Andrés, María Matilde)×(Lemus Torres), Celso Leonardo Cabrera Zambrano e Fabio Augusto Hincapie, pelo apoio e inspiração sem os quais teria sido impossível fazer desta tese uma realidade. A minha filha Malu Krstivecic Lemus por esse sorriso que ilumina minhas estrelas. A meu filho Daniel Eduardo Lemus Martinez por tantissima paciência e amor;

Ao Prof Dílson Silva dos Santos, pela oportunidade, orientação, paciência, apoio e as lições duramente aprendidas; Ao Prof Luiz Henrique de Almeida, pela orientação e apoio e principalmente pela sua humanidade;

Jessica Oliveira de Almeida pelo apoio e afeto nos momentos mais difíceis que já encarei; Aos colegas e amigos do Laboratório de Propriedades Mecânicas que enriqueceram minha definição de amizade e família, em especial: Sonia Cristina dos Santos Lira, Matheus Campolina Medes, Karla Roberta Fritas da Silva, Leo Roberto Costa, Monique Osorio T. da Conceição, Carla Gabriel, André Freitas Ribeiro, José Fernandez de Oliveira, Eduardo Ribeiro Lagreca, Leonardo Sales, Leonardo Serodio, Gabriela Regina Xavier de Souza, Cintia Dias Martins, Adriana Lusquinhos, Tatiana Siqueira Rosa, Larissa Ribeiro, Raquel Reis Lavouras, Rose Mary;

Aos meus amigos da Colômbia: Javier Alejandro Carreño, Alejandro David Martinez, Monica Eliana Niño, Carlos Alberto Gelves, Otilio Jimenez, Hugo Armando Estupiñan e Adriana Forero; por esses laços de amizade e irmandade que nunca enfraqueceram nem afastados pelo tempo e a distancia;

Aos técnicos do PEMM e da oficina mecânica da física, pela ajuda durante a parte experimental, em especial ao Marcelo Gomes de Oliveira, Robson Araújo dos Santos e Flavio da Silva Martins.

A Johana e a Flavia que cuidaram dos meus maiores tesouros;

Ao CEPEL pela disponibilidade do laboratório, em especial à Roberta Martins Santana; Ao Laboratorio nacional de Luz Síncroton pelo apoio à pesquisa e as medidas de drx; A Petrobras pelo fornecimento do material e suporte financeiro; Ao CNPq, a CAPES e FAPERJ pelo suporte financeiro para realização deste trabalho

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

INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA NA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM O AÇO 2,25Cr−1Mo ENVELHECIDO

Luis Fernando Lemus Torres

Julho/2011

Orientadores: Dilson Silva dos Santos
Luiz Henrique de Almeida

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O aço 2,25Cr-1Mo é amplamente empregado pela indústria petroquímica nos reatores de hidrotratamento e hidrocraqueamento, e é um dos candidatos a ser usado na construção de pelo menos 50 unidades deste tipo no Brasil durante os próximos anos. Pelo efeito da prolongada exposição à alta temperatura e hidrogênio durante serviço o aço sofre envelhecimento. Embora deste fenômeno tiver sido estudado há mais de 40 anos, a sequência da precipitação e a influência do hidrogênio na degradação microestrutural ainda são temas de debate. O objetivo deste trabalho foi estudar o envelhecimento do aço 2,25Cr-1Mo bainítico analisando o efeito da presença do hidrogênio e a forma que as mudanças microestruturais afetam o aprisionamento do hidrogênio. Foram caracterizadas por MO, MEV, MET e DRX-síncrotron as microestruturas do aço 2,25Cr-1Mo tanto na condição normalizada e revenida quanto na envelhecida à 600 °C por 500 h, 1.000 h e 2.000 h sob atmosferas inerte e de hidrogênio. A interação das microestruturas com o hidrogênio foi estudada mediante permeação eletroquímica e dessorção a temperatura programada, e as propriedades mecânicas avaliadas por ensaios de tração e microdureza. Constatou-se que a presença de hidrogênio durante o envelhecimento altera a estabilidade e a fração volumétrica dos carbetos. Durante este processo existe um mecanismo competitivo pelo Mo entre os carbetos M_6C e M_2C. Isto possibilita o coalescimento do M_6C a expensas do M_2C induzindo endurecimento durante a difusão do molibdênio através da matriz. Como consequência deste fenômeno junto com a difusão preferencial de elementos substitucionais nos contornos dos grãos formam-se precipitados contínuos de M_6C nestes locais. Estes precipitados geram caminhos preferenciais para difusão do hidrogênio induzindo aumento na difusibilidade aparente do hidrogênio.

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

INFLUENCE OF MICROSTRUCTURE ON THE INTERACTION OF HYDROGEN WITH AN AGED 2,25Cr−1Mo STEEL

Luis Fernando Lemus Torres

July/2011

Advisors: Dilson Silva dos Santos
Luiz Henrique de Almeida

Department: Metallurgical and Materials Engineering

2.25Cr-1Mo steel is widely used in petrochemical industry on hydroprocessing and hydrocracking reactors. It is one candidate to be used in at least 50 new of these units that will be built in Brazil in the next years. As consequence of prolonged exposure to high temperature and hydrogen during service, the steel undergoes aging. Although, this phenomenon has been studied for over 40 years, the sequence of precipitation and the influence of hydrogen on the microstructural degradation are still open issues. The aim of this work was to study the aging of the 2,25Cr-1Mo bainitic steel analyzing the effect of hydrogen on microstructural degradation and the effect of the subsequent microstructural evolution on hydrogen trapping. The microstructures of a 2,25Cr-1Mo steel in normalized and temper condition and aged at 600 °C for 500 h, 1.000 h and 2.000 h under both inert and hydrogen atmospheres were characterized by OM, SEM, TEM and synchrotron source XDR; the interaction of hydrogen with the microstructures was studied by means of electrochemical permeation and TPD, and the mechanical properties were measured by uniaxial tensile tests and microhardness. It was verified that the presence of hydrogen during aging alters the stability of carbides and their volumetric fraction. During this process, a competition for molybdenum between M_6C and M_2C, takes place. As result, M_6C grows at expense of M_2C inducing hardening during the molybdenum diffusion through the matrix. As a consequence of this phenomenon, and the preferential diffusion of substitutional elements through grain boundaries, elongated M_6C carbides alongside boundaries are formed. They generate preferential diffusion paths for hydrogen inducing an increase on hydrogen apparent diffusivity.

Sumário

Lista de Figuras **xi**

Lista de Tabelas **xvii**

Lista de Símbolos **xix**

Lista de Abreviaturas **xxi**

1 Introdução **1**

2 Revisão Bibliográfica **4**

2.1 Aços da classe Cr-Mo 4

2.1.1 Elementos de liga 6

2.2 Aços 2,25Cr-1Mo 10

2.2.1 Microestrutura 11

2.2.2 O Aço 2,25Cr-1Mo no hidroprocessamento do petróleo 12

2.3 Evolução microestrutural 14

2.3.1 Precipitados presentes nos aços Cr-Mo 14

2.3.2 Evolução dos precipitados nos aços 2,25Cr-1Mo 18

2.4 Hidrogênio em metais e ligas 20

2.4.1 O hidrogênio na estrutura cristalina 21

2.4.2 Interação Hidrogênio-Metal 23

2.4.3 Solubilidade do Hidrogênio 25

2.4.4 Difusividade do Hidrogênio 27

2.5 Aprisionamento do hidrogênio nos aços 28

2.5.1 Classificação dos aprisionadores 31

2.5.2 Sitios aprisionadores na microestrutura 34

2.6 Técnicas experimentais para estudar a interação hidrogênio-microestrutura 41

2.6.1 Dessorção à temperatura programada 42

2.6.2 Permeação eletroquímica 44

2.7 Efeito do Hidrogênio nos Aços 47

2.7.1 Fragilização pelo hidrogênio 48
2.7.2 Ataque pelo hidrogênio 49
2.7.3 Formação de lacunas superabundantes 51
2.7.4 Teorias sob o mecanismo da fragilização pelo hidrogênio . . . 52
2.7.5 Hidrogênio como agente promotor dos defeitos 54
2.7.6 Interação do hidrogênio promotor dos defeitos com os defeitos microestruturais 55

3 Materiais e Métodos **58**
3.1 Material como recebido 58
3.1.1 Composição química 58
3.1.2 Tratamentos térmicos de envelhecimento 58
3.2 Caracterização microestrutural 60
3.2.1 Preparação metalográfica 60
3.2.2 Ataque das amostras 61
3.2.3 Microscopia ótica 61
3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura 61
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão 61
3.2.6 DRX com luz síncroton 63
3.3 Estudo da interação H-microestrutura 66
3.3.1 Carregamento eletrolítico 66
3.3.2 Teste de dessorção a temperatura programada 67
3.3.3 Ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio 67
3.4 Caracterização mecânica 68
3.4.1 Ensaios de Tração Uniaxial 68
3.4.2 Ensaios de microdureza 68

4 Resultados **70**
4.1 Caracterização microestrutural 70
4.1.1 Material como recebido 70
4.1.2 Material envelhecido sob atmosfera inerte por 500 h 76
4.1.3 Material envelhecido sob atmosfera inerte por 1.000 h 80
4.1.4 Material envelhecido sob atmosfera inerte por 2.000 h 85
4.1.5 Material envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 500 h . 90
4.1.6 Material envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 1.000 h . 95
4.1.7 Material envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 2.000 h . 100
4.2 Interação H-microestrutura 104
4.2.1 Material como recebido 104
4.2.2 Material envelhecido sob atmosfera inerte 106
4.2.3 Material envelhecido sob atmosfera de hidrogênio 109

4.3 Propriedades mecânicas 112

5 Discussão **115**

5.1 Evolução microestrutural 115

5.1.1 Envelhecimento sob atmosfera inerte 115

5.1.2 Envelhecimento sob atmosfera de hidrogênio 126

6 Conclusões **137**

Referências Bibliográficas **139**

Lista de Figuras

2.1 Efeito da composição química e microestrutura inicial na resistência à fluência às 100.000h de serviço dos aços Cr-Mo. 5
2.2 Microestruturas típicas no aço 2,25Cr-1Mo. 11
2.3 Diagrama de resfriamento contínuo (CCT) dos aços 2,25Cr-1Mo. . . . 12
2.4 Materiais usados numa unidade de hidrotratamento típica. Esquema parcial. 13
2.5 Espectro de dispersão de energia (EDS) característico dos principais precipitados dos aços Cr-Mo. 17
2.6 Evolução de precipitados segundo Andrews. 18
2.7 Evolução de precipitados segundo Baker e Nutting. 18
2.8 Diagrama isotérmico da sequência de formação dos carbetos de um aço 2,25Cr-1Mo. 19
2.9 Evolução de precipitados segundo Yang. 19
2.10 Evolução de precipitados segundo Arruz. 20
2.11 Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos ocupados pelo hidrogênio nas estruturas cristalinas cúbicas de face centrada e de corpo centrada. 21
2.12 Etapas da dissolução de hidrogênio nos metais a partir de uma fase gasosa. 23
2.13 Diagrama de fases $P(H_2) - T$ do sistema Fe-H. 26
2.14 Esquema simplificado da distribuição de energia de potencial hidrogênio−metal, incluindo o aprisionamento. 29
2.15 29
2.16 Segregação do hidrogênio nos defeitos microestruturais das ligas metálicas. 30
2.17 Efeito do tamanho de grão no aprisionamento de hidrogênio no ferro. 35
2.18 Difusividade aparente do hidrogênio nas ligas binárias de ferro em função da temperatura. 38
2.19 Influência do envelhecimento no aço CrMo na permeação do hidrogênio. 40
2.20 Perfil da energia potencial da reação de dessorção do hidrogênio. . . . 42

2.21 Diagrama do espectro de dessorção térmica, material com múltiplas armadilhas. 43
2.22 Célula de permeação de hidrogênio. 45
2.23 Diagrama esquemático dos efeitos do hidrogênio de acordo com a temperatura nos aços ferríticos. 47
2.24 Trincamento induzido pelo hidrogênio em aço carbono exposto a H_2S. 49
2.25 Ataque pelo hidrogênio na parede de uma autoclave de hidrogenação gasosa de aço austenítico. 50
2.26 Curvas de Nelson dos limites operacionais de temperaturas e pressão de hidrogênio para os aços Cr-Mo. 51
2.27 Movimentação de uma discordância de linha e sua atmosfera de Cotrell pelo mecanismo de pares de *kinks*. 56

3.1 Perfil de temperatura na autoclave e distribuiçao das amostras durante o envelhecimento. 59
3.2 Sistema utilizado para o ataque das amostras com Nital 2% e lavagem com álcool. 60
3.3 Ficha cristalográfica e pico no difratograma simulado do Ferro α. $\lambda = 1,77113\ \mathring{A}$. 63
3.4 Ficha cristalográfica e picos no difratograma simulado do carbeto MC. $\lambda = 1,77113\ \mathring{A}$. 64
3.5 Ficha cristalográfica e picos no difratograma simulado do carbeto M_2C. $\lambda = 1,77113\ \mathring{A}$. 64
3.6 Ficha cristalográfica e picos no difratograma simulado do carbeto M_7C_3. $\lambda = 1,77113\ \mathring{A}$. 65
3.7 Ficha cristalográfica e picos no difratograma simulado do carbeto $M_{23}C_6$. $\lambda = 1,77113\ \mathring{A}$. 65
3.8 Ficha cristalográfica e picos no difratograma simulado do carbeto M_6C. $\lambda = 1,77113\ \mathring{A}$. 66
3.9 Esquema do dispositivo TPD. 67
3.10 Desenho do corpo de prova utilizado para os ensaios de tração. 68

4.1 Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo na condição como recebido. . . 71
4.2 Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo na condição como recebido. (2.000×). 71
4.3 Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo na condição como recebido. (10.000×). 72
4.4 Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo na condição como recebido. 72
4.5 Difratograma 2,25Cr-1Mo na condição como recebido, $\lambda = 1,77113$ Å. 73

4.6 Difratograma 2,25Cr-1Mo na condição como recebido utilizando o analisador de grafite, $\lambda = 1,77113$ Å. 74
4.7 Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 500 h (CrMo500). 76
4.8 Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 500 h (CrMo500). (2.000×). 77
4.9 Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 500 h (CrMo500). (10.000×). 78
4.10 Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 500 h. 78
4.11 Difratograma 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 500 h, (CrMo500) $\lambda = 1,77113$ Å. 79
4.12 Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 1.000 h. (CrMo1000). 81
4.13 Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 1.000 h. (CrMo1000) (2.000×). 81
4.14 Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 1.000 h. (CrMo1000) (10.000×). 82
4.15 Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 1.000 h. (CrMo1000) 82
4.16 Difratograma 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 1.000 h, (CrMo1000) $\lambda = 1,77113$ Å. 83
4.17 Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 2.000 h. (CrMo2000). 86
4.18 Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 2.000 h. (CrMo2000) (2.000×). 86
4.19 Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 2.000 h (CrMo2000) (10.000×). 87
4.20 Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 2.000 h. (CrMo2000). 87
4.21 Difratograma do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 2.000 h (CrMo2000) obtido utilizando o analisador de grafite. . . 88
4.22 Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 500 h. (CrMo500H2). 91
4.23 Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 500 h. (CrMo500H2) (2.000×). . . . 91
4.24 Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 500 h (CrMo500H2) (10.000×). . . . 92

4.25 Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 500h. (CrMo500H2) 92
4.26 Difratograma 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 500 h, (CrMo500H2) $\lambda = 1,77113$ Å. 93
4.27 Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 1.000 h. (CrMo1000H2) 95
4.28 Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 1.000 h. (CrMo1000H2) (2.000×). . . 96
4.29 Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 1.000 h (CrMo1000H2) (10.000×). . 96
4.30 Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 1.000 h. (CrMo1000H2). 97
4.31 Difratograma 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 1.000 h, (CrMo1000H2) $\lambda = 1,77113$ Å. 98
4.32 Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 2.000 h. (CrMo2000H2). 100
4.33 Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 2.000 h. (CrMo2000H2) (2.000×). . . 101
4.34 Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 2.000 h (CrMo2000H2) (10.000×). . 101
4.35 Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 2.000 h. (CrMo2000H2). 102
4.36 Difratograma do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 2.000 h. 103
4.37 Curva de permeação de hidrogênio no aço CrMo na condição como recebido. 105
4.38 Curva de dessorção de hidrogênio à temperatura programada para o aço CrMo na condição como recebido. 106
4.39 Curvas de permeação de hidrogênio no aço CrMo envelhecido sob atmosfera inerte. 107
4.40 Curvas de TPD para o aço CrMo envelhecido sob atmosfera inerte. . 108
4.41 Curvas de permeação de hidrogênio no aço CrMo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio. 110
4.42 Curvas de TPD para o aço CrMo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio. 111
4.43 Curvas Tensão-Deformação de engenharia do aço 2,25Cr-1Mo nas condições como recebido e envelhecido sob atmosfera inerte. 113
4.44 Curvas Tensão-Deformação de engenharia do aço 2,25Cr-1Mo nas condições como recebido e envelhecido sob atmosfera de hidrogênio. . 113

4.45 Variação da microdureza Vickers do aço 2,25Cr-1Mo durante o envelhecimento sob atmosfera inerte e de hidrogênio. 114

5.1 Evolução microestrutural do aço 2,25Cr-1Mo submetido a tratamento de envelhecimento sob atmosfera inerte. 116
5.2 Evolução substructural do aço 2,25Cr-1Mo submetido a tratamento de envelhecimento sob atmosfera inerte. 117
5.3 Força motriz para estabilidade dos carbetos presentes no aço 2,25Cr-1Mo. 118
5.4 Evolução das intensidades relativas dos precipitados identificados nos difratogramas de raios-x para o material envelhecido sob atmosfera inerte. 119
5.5 Força motriz para nucleação dos carbetos presentes no aço 2,25Cr-1Mo. 120
5.6 Frequência relativa de identificação por EDS dos precipitados durante o envelhecimento sob atmosfera inerte. 121
5.7 Variação do teor de Cr nos carbetos do aço 2.25Cr-1Mo durante o envelhecimento a 600 °C. 122
5.8 Variação do teor de Mo nos carbetos do aço 2.25Cr-1Mo durante o envelhecimento a 600 °C. 122
5.9 Fração volumétrica dos precipitados durante o envelhecimento sob atmosfera inerte. 124
5.10 Distribuição de tamanhos das partículas e aglomerados durante o envelhecimento sob atmosfera inerte. 125
5.11 Variação da fração volumétrica aparente com o decorrer do envelhecimento. 126
5.12 Evolução microestrutural do aço 2,25Cr-1Mo submetido a tratamento de envelhecimento sob atmosfera de hidrogênio. 127
5.13 Evolução substructural do aço 2,25Cr-1Mo submetido a tratamento de envelhecimento com e sob hidrogênio. 128
5.14 Diagrama de Nelson pra o aço 2,25Cr-1Mo. 129
5.15 Frequência relativa de identificação por EDS dos precipitados durante o envelhecimento sob atmosfera de hidrogênio. 129
5.16 Evolução das intensidades relativas dos precipitados identificados nos difratogramas de raios-x para o material envelhecido sob atmosfera de hidrogênio. 130
5.17 Pressão de metano no equilíbrio para os carbetos do aço 2,25Cr-1Mo a 600 °C. 131
5.18 Pressão de metano no equilíbrio para o carbeto M_6C no aço 2,25Cr-1Mo a 600 °C. 131

5.19 Evolução do limite de escoamento do 2,25Cr-1Mo durante o envelhecimento. 132
5.20 Evolução do limite de resistência do 2,25Cr-1Mo durante o envelhecimento. 133
5.21 Dissolução e coalescimento de precipitados pelo mecanismo de diminuição da energia interfacial. 134
5.22 Fração volumétrica dos precipitados durante o envelhecimento sob atmosfera de hidrogênio. 135
5.23 Distribuiçao de tamanhos das partículas e aglomerados durante o envelhecimento sob atmosfera de hidrogênio. 135

Lista de Tabelas

2.1 Nível de tensão de projeto em diversas temperaturas para aços tipo Cr-Mo de acordo com o código ASME secção VIII divisão 2. 5
2.2 Composição química do aço 2,25Cr−1Mo - ASTM 387 Gr22. 10
2.3 Quantidade e tamanho dos sítios intersticiais nas células ccc e cfc. . . 21
2.4 Energias de ligação do hidrogênio com diferentes sítios aprisionadores no ferro 33
2.5 Energias de ativação e temperaturas de dessorção típicas dos principais defeitos microestruturais presentes no ferro e aços. 44
2.6 Métodos para calcular a difusividade. 46

3.1 Composição química do aço $2,25Cr-1Mo$ usado no trabalho Vs. Padrão ASTM 335 Gr22. 58
3.2 Classificação dos precipitados segundo seu diâmetro médio. 62

4.1 Porcentagem da área total dos precipitados e aglomerados no material como recebido. 76
4.2 Porcentagem da área total dos precipitados e aglomerados no material CrMo500. 80
4.3 Porcentagem da área total dos precipitados e aglomerados no material CrMo1000. 85
4.4 Porcentagem da área total dos precipitados e aglomerados no material CrMo2000. 90
4.5 Porcentagem da área total dos precipitados e aglomerados no material CrMo500H2. 94
4.6 Porcentagem da área total dos precipitados e aglomerados no material CrMo1000H2. 99
4.7 Porcentagem da área total dos precipitados e aglomerados no material CrMo2000H2. 104
4.8 Resultados obtidos dos ensaios de TPD das amostras do material na condição como recebido hidrogenadas eletrolíticamente. 106

4.9 Evolução do coeficiente de difusão aparente durante o envelhecimento sob atmosfera inerte. 107
4.10 Resultados obtidos dos ensaios de TPD das amostras do material envelhecido sob atmosfera inerte. 109
4.11 Evolução do coeficiente de difusão aparente durante o envelhecimento sob atmosfera de hidrogênio. 109
4.12 Resultados obtidos dos ensaios de TPD das amostras do material envelhecido sob atmosfera de hidrogênio. 112
4.13 Propriedades mecânicas em tração do aço 2,25Cr-1Mo nas condições estudadas. 113
4.14 Microdureza Vickers do aço 2,25Cr-1Mo nas condições como recebida e envelhecidas sob atmosfera inerte e de hidrogênio. 114

Lista de Símbolos

A	Constante da reação de dessorção, p. 42
A	Área da membrana exposta à solução, p. 46
C	Concentração de hidrogênio no metal, p. 25
C_O	Concentração subsuperficial de hidrogênio absorvido, p. 25
D	Coeficiente de difusão, p. 27
D_O	Coeficiente de difusão intrínseco da rede cristalina, p. 28
D_{app}	Coeficiente de difusão aparente, p. 29
E_A	Energia de ativação da difusão, p. 28
E_{Ba}	Energia de barreira, p. 42
E_B	Energia de ligação com o hidrogênio., p. 33
E_{aD}	Energia de ativação da difusão, p. 42
F	Constante de Faraday, p. 46
I	Corrente de oxidação, p. 46
J	Fluxo mássico de hidrogênio, p. 27
$J_{(L,\infty)}$	Fluxo mássico de hidrogênio no equilibrio na saida, p. 46
J_L	Fluxo mássico de hidrogênio na saida, p. 46
N	Quantidade de hidrogênio aprisionado na armadilha, p. 42
N_O	Quantidade inicial de hidrogênio aprisionado na armadilha, p. 42
P	Pressão de hidrogênio gasoso, p. 25
R	Constante dos gases, p. 28

S	Solubilidade, p. 26
S_A	Sitio aprisionador, p. 42
S_N	Sitio normal da rede, p. 42
S_{app}	Solubilidade aparente, p. 42
Φ	Permeabilidade, p. 42
α	Fase alfa do ferro (Ferrita), p. 47
β	Coeficiente de fugacidade, p. 26
γ	Coeficiente de atividade, p. 26
γ	Fase gama do ferro (Austenita), p. 21
ϕ	Taxa de aquecimento do ensaio TDS, p. 43
a	Atividade termodinâmica, p. 26
f	Fugacidade, p. 26
f_e	Fugacidade de equilíbrio, p. 25
f_i	Fugacidade de entrada, p. 25
s	Parâmetro de Sievert, p. 26

Lista de Abreviaturas

AH	Ataque pelo hidrogênio, p. 30
ALPH	Teoria do aumento local da plasticidade pelo hidrogênio, p. 54
Cr-Mo	Aços da família cromo-molibdênio, p. 1
CrMoV	Aço CrMo modificado com vanádio, p. 40
CrMo	Aço ferrítico 2,25C-1Mo, p. 1
DRX	Difração de raios-x, p. 2
EDS	Análise por dispersão de energia de raios-x, p. 2
HDN	Hidrodenitrogenação, p. 1
HDS	Hidrodessulfurização, p. 1
HDT	Hidrotratamento, p. 1
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncroton, p. 2, 64
LSA	Lacunas superabundantes, p. 52
MET	Microscopia eletrônica de transmissão, p. 2
MEV	Microscopia eletrônica de varredura, p. 2
MO	Microscopia ótica, p. 2
TDS	Dessorção a temperatura programada, p. 2
ccc	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, p. 21
cfc	Estrutura cristalina cúbica de face centrada, p. 21

Capítulo 1

Introdução

A evolução nas especificações de qualidade dos combustíveis fósseis e os novos desafios ambientais têm estimulado mudanças importantes na indústria de refino de petróleo. Existe uma necessidade estratégica de modificar o processamento do petróleo brasileiro, do tipo pesado, para obter maior quantidade de combustíveis leves de alta octanagem, com alto valor agregado como gasolina ou diesel. Ao mesmo tempo requer-se que estes combustíveis sejam ecologicamente corretos, com baixos teores de enxofre e de outros poluentes. O uso da tecnologia do hidrotratamento aparece como uma ferramenta fundamental para atingir este propósito, ao ponto da Petrobras prever a necessidade de construir no país 55 novas unidades de hidrotratamento, nos próximos 10 anos, nas suas refinarias. Desta forma é pretendido produzir combustíveis que atinjam os critérios exigidos, com benefícios para o país, considerando a economia e o meio ambiente [1].

Os processos de hidrotratamento do petróleo (HDT), hidrodessulfurização (HDS), hidrodenitrogenação (HDN) etc., envolvem a reação entre o petróleo e o hidrogênio, sob condições severas de pressão e temperatura. O hidrogênio, na presença de um catalisador é o agente responsável pela remoção de impurezas e do rompimento das longas cadeias de hidrocarbonetos, etapa necessária pra obtenção de combustíveis mais leves.

Os reatores de hidrotratamento são construídos usando o aço 2,25Cr-1Mo (CrMo) sendo projetados para operar de forma contínua, em temperaturas de até 454 °C, sob uma pressão parcial de hidrogênio que varia de 6 a 10 MPa e com uma expectativa de vida de mais de 25 anos [2]. Consequentemente, o estudo dos materiais expostos a tais condições por tempos tão prolongados é vital para a operação destas unidades de forma segura.

Quando comparados aos aços ao carbono, os aços tipo Cr-Mo possuem boa ductilidade, elevadas resistências à fluência e ao ataque pelo hidrogênio além de boa resistência à corrosão. Devido a esta combinação de características, os aços desta família são amplamente utilizados na indústria petroquímica e de refino nas

operações de hidrotratamento, onde são expostos simultaneamente a alta temperatura e pressão parcial de hidrogênio, sendo este último um dos principais fatores que reduz o tempo de vida útil destes aços [3]. A ocorrência dos fenômenos de degradação induzidos pelo hidrogênio é influenciada pela solubilidade e difusividade do hidrogênio no aço, ou seja, pela forma como o hidrogênio interage com a microestrutura do material. O hidrogênio ocupa os sítios intersticiais na rede cristalina do ferro, mas também segrega nos defeitos microestruturais tais como: lacunas, vazios, discordâncias, contornos, partículas de segunda fase, precipitados, maclas, etc. [4]. O aprisionamento de hidrogênio incrementa a solubilidade aparente e tem um papel importante na fragilização pelo hidrogênio [5]. Durante o envelhecimento, a microestrutura do aço CrMo muda, os carbetos metaestáveis alteram sua composição química evoluindo para formas mais estáveis. Este processo é acompanhado de precipitação secundária e coalescimento dos carbetos. O aprisionamento produz um incremento na solubilidade aparente do hidrogênio do aço CrMo, isto tem sido interpretado em termos de um aumento na capacidade de aprisionamento da microestrutura envelhecida, devido à maior área interfacial dos precipitados na matriz ferrítica [6]. O coalescimento dos carbetos, uma vez que diminui a interface precipitado−matriz produz uma queda na solubilidade aparente.

O presente trabalho tem como objetivo estudar o envelhecimento do aço CrMo, a partir de uma estrutura solubilizada e revenida analisando o efeito da presença do hidrogênio durante o processo de degradação e como as mudanças microestruturais resultantes afetam o aprisionamento do hidrogênio, e consequentemente a difusividade e solubilidade aparente do hidrogênio. Dessa forma pretende-se contribuir com o conhecimento sobre a influência da microestrutura no efeito fragilizante do hidrogênio no aço CrMo.

Para alcançar este objetivo, amostras do aço foram submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento a 600 °C por tempos de 500 h, 1000 h e 2000 h, tanto sob atmosfera inerte como sob atmosfera de hidrogênio. Foram caracterizadas as microestruturas destas amostras para analisar o efeito do hidrogênio no processo de envelhecimento, através de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram acompanhadas as mudanças nos precipitados e o regime de precipitação mediante análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os carbetos presentes na microestrutura foram identificados via análise por dispersão de energia de raios-x (EDS) e os resultados comparados com os obtidos por difração de raios-x (DRX) no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS). A interação do hidrogênio com as microestruturas envelhecidas foi estudada por meio de permeação eletroquímica e ensaios de dessorção a temperatura programada (TPD). Adicionalmente foram analisadas as propriedades mecânicas do material envelhecido por meio de ensaios de tração uniaxial e microdureza.

Foi observado o aço 2,25Cr-1Mo bainítico sofre degradação clássica durante o envelhecimento. Como descrito na literatura tanto no envelhecimento sob atmosfera inerte quanto sob atmosfera de hidrogênio, os carbetos inicialmente dispersos finamente na matriz M_2C e M_7C_3 $M_{23}C_6$ para formar M_6C além de coalescer. Constatou-se que a presença de hidrogênio durante o envelhecimento altera a estabilidade dos carbetos e a fração volumétrica dos mesmos. Elucidou-se um mecanismo competitivo pelo molibdênio no envelhecimento sob atmosfera de hidrogênio que possibilita o coalescimento do carbeto M_6C a expensas do M_2C induzindo endurecimento da matriz durante a difusão do molibdênio através dela. Como consequência deste fenômeno junto com a difusão preferencial de elementos substitucionais nos contornos dos grãos formam-se precipitados contínuos de M_6C nestes locais que geram caminhos preferenciais para difusão do hidrogênio. Estas alterações induzem aumento na difusibilidade aparente nas microestruturas envelhecidas sobre hidrogênio, quando comparadas com as microestruturas do material envelhecido sob atmosfera inerte.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Aços da classe Cr-Mo

A evolução dos aços da classe Cr-Mo, empregados para serviço em moderada temperatura, ocorre na metade dos anos 20 quando na Alemanha foram usados como material base para construir os reatores de produção de combustível a partir de carvão mineral. Já nos anos 60 nasce a tecnologia moderna do hidroprocessamento, com reatores construídos com aço 2,25Cr-1Mo (CrMo) na condição temperado e revenido, embora na atualidade é empregado na condição normalizado e revenido [7].

Quando comparados com os aços ao carbono, os aços da família Cr-Mo apresentam elevada resistência à fluência e a corrosão assim como boa tenacidade. Devido a esta excelente combinação de propriedades mecânicas, esses aços são amplamente usados nas indústrias de refino e petroquímica para operar na faixa de 370 °C a 454 °C, em certas aplicações até 650 °C, em condições onde os efeitos da fluência, da grafitização e do ataque por hidrogênio são críticos para o desempenho dos componentes submetidos a estas condições [8].

Estes aços nas condições normalizado e revenido ou temperado e revenido, exibem uma resistência mecânica que varia entre 590 MPa e 940 MPa à temperatura ambiente [9]. A resistência à fluência depende da microestrutura inicial; o aço CrMo na condição bainítica possui uma resistência à fluência elevada sob altas tensões atuando por tempos curtos, porém, se degradando mais rapidamente a temperaturas altas que o mesmo aço com microestrutura ferrítico-perlítica. Nesta última condição apresenta uma melhor resistência à fluência quando submetido a tensões baixas [10].

Entretanto, seja qual for a microestrutura inicial do aço CrMo, esta será metaestável evoluirá em temperaturas elevadas por tempos longos, seus precipitados tenderão a coalescer e esferoidizar, resultando em tempos de vida de serviço e resistências à fluência similares [11]. Conseguintemente, para o mesmo aço, as diferencias na microestrutura inicial não modificam substancialmente a resistência á

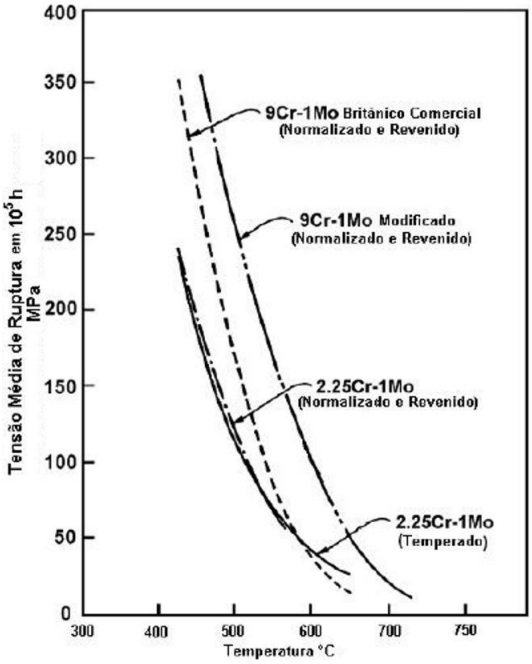


Figura 2.1: Efeito da composição química e microestrutura inicial na resistência à fluência às 100.000h de serviço dos aços Cr-Mo. Adaptado de [5].

fluência, conquanto a composição química modifique marcadamente esta propriedade. Este efeito se evidencia na figura 2.1 onde se apresenta a influência da microestrutura inicial e composição química na resistência à fluência de alguns aços da família Cr-Mo: microestruturas diferentes podem possuir comportamentos sob fluência similares, como no caso do aço 2,25Cr-1Mo onde microestruturas diferentes possuem a mesma resistência à fluência. Em contraste, microestruturas iguais com composições químicas diferentes podem exibir marcadas diferenças na resistência à fluência. Este seria o caso do aço 9Cr-1Mo onde pequenas adições de V (9Cr-1Mo modificado) induzem variações significativas no comportamento sob regime de fluência mesmo com a microestrutura permanecendo inalterada, figura 2.1.

Tabela 2.1: Nível de tensão de projeto em diversas temperaturas para aços tipo Cr-Mo de acordo com o código ASME seção VIII divisão 2. Adaptado de [7].

	$2\frac{1}{4}$Cr-1Mo	$2\frac{1}{4}$Cr-1Mo-$\frac{1}{2}$V	3Cr-1Mo	3Cr-1Mo-$\frac{1}{2}$V	9Cr-1Mo-V	9Cr-2W	12Cr-2W
RM*	517-689	586-758	517-689	586-758	586-758	620	620 mi
LE*	310	414	310	414	414	441	400
NT*-454 °C	150	169	131	164	169	168	170
NT*-482 °C	117	163	-	-	163	162	163
NT*-538 °C	-	-	-	-	131	148	149
NT*-566 °C	-	-	-	-	89	119	116

*: MPa, RM: Resistência mecânica, LE: Limite de escoamento.
NT: Nível de tensão de projeto, mi: Mínimo.

A composição química desta família de aços, usualmente inclui uma porcentagem entre 0,5% e 1% de Mo ou até 2% em peso de W, essenciais para aumentar a resistência à fluência devido ao endurecimento por solução sólida substitucional. Com o propósito de melhorar a resistência a corrosão, ganho em ductilidade e garantir resistência à grafitização, nestes aços são adicionados teores de Cr desde 0,5 até% 12%. Eventualmente, a composição química inclui outros elementos formadores de carbetos como titânio, nióbio, vanádio ou tungstênio, com a finalidade de aumentar o endurecimento por precipitação, refinar o grão, ou favorecer a precipitação de carbetos finos estáveis como o MC [12]. A tabela 2.1 apresenta as propriedades mecânicas de alguns aços Cr-Mo e a intensidade da tensão estimada no código ASME seção VIII divisão 2 para diversas temperaturas [13].

2.1.1 Elementos de liga

Dois fatores influenciam de forma definitiva a resistência à fluência da família dos aços Cr-Mo:

- Endurecimento por solução sólida da matriz ferrítica.
- Endurecimento por precipitação de carbetos.

Estes dois mecanismos de endurecimento são competitivos durante toda a solicitação térmica dos aços. Durante o começo da exposição à alta temperatura, comparada com a precipitação, o endurecimento por solução sólida tem um papel preponderante no fornecimento da resistência à fluência.

Com o transcorrer do tempo, a formação dos carbetos é inevitável. A formação de precipitados induz uma diminuição no endurecimento por solução sólida substitucional uma vez que diminui o teor destes elementos na matriz. Entretanto, a formação de precipitados também contribui com o endurecimento e consequentemente com a resistência à fluência. Finalmente nos estágios mais avançados do envelhecimento, a continua perda de elementos substitucionais na matriz junto com o coalescimento dos carbetos produz uma degradação na resistência à fluência do material.

Com o aumento na difusão produzida pela elevada temperatura, o endurecimento por solução sólida, depois de certo tempo, pode não ser mais um mecanismo efetivo para dificultar a movimentação das discordâncias. Enquanto que, além do inevitável coalescimento e a evolução estequiométrica dos carbetos, a exposição do material a temperaturas maiores às recomendadas pode induzir a solubilização dos precipitados. Ou seja, à temperaturas elevadas os dois mecanismos de endurecimento, que provêm resistência à fluência aos aços Cr-Mo, tornam-se instáveis [12].

Os dois mecanismos de endurecimento que atuam nestes aços são influenciados pelos efeitos que exercem os elementos de liga na microestrutura, tal como descrito a seguir.

Carbono

A resistência à fluência é reduzida para o aço convencional com baixo teor de C, já que são formadas quantidades insuficientes de precipitados. A formação de carbetos é um dos mecanismos de endurecimento na alta temperatura, por isso o carbono é um elemento importante na resistência à fluência. O efeito do aumento na resistência mecânica do aço CrMo está limitado pelo requisito de uma boa soldabilidade, propriedade esta que sofre uma forte queda quando a porcentagem de carbono aumenta mais do que 0,20% [14].

A temperatura exerce considerável influência no endurecimento do aço fornecido pelo carbono. À temperaturas acima de 540 °C o endurecimento por precipitação é limitado pelo crescimento dos carbetos, além disso, é produzido um empobrecimento da matriz de elementos substitucionais que passam a ser parte dos carbetos.

Cromo

O cromo, em teores acima de 2,25%, produz uma melhora na resistência à corrosão. Nos aços ferríticos Cr-Mo o cromo foi originalmente adicionado com a função principal de evitar a grafitização. O cromo promove a formação de precipitados durante o envelhecimento, porém, tende a retirar o molibdênio dissolvido na matriz reduzindo o endurecimento por solução sólida [15]

Andrén *et al.* [16] mostraram que, em juntas soldadas dos aços Cr-Mo, a tenacidade diminui com o aumento do teor de cromo. A 0 °C a tenacidade Charpy-V passou de 150 J para o aço 2,25Cr-1Mo a 80 J no caso do 9Cr-1Mo, chegando a ser 40 J quando ensaiado um aço 12Cr-1Mo.

Os carbetos formados pelo cromo, de formas aciculares, finamente dispersos na matriz ferrítica produzem um efeito benéfico na tensão de ruptura, mas, tendem a ser instáveis a altas temperaturas. Nestas condições esferoidizam e evoluem, diminuindo o efeito do mecanismo de endurecimento por precipitação [17].

Molibdênio

O molibdênio fornece o principal mecanismo de endurecimento no aço CrMo aportando a maior parcela na resistência à fluência mediante o endurecimento por solução sólida substitucional. O efeito benéfico deste mecanismo de endurecimento está limitado à presença de 1% em peso de Mo, sendo que um maior teor não leva a um aumento significativo no endurecimento [9].

A precipitação de carbetos ricos em Mo compromete o efeito benéfico de endurecimento por solução sólida. Embora, a fina precipitação do carbeto acicular Mo_2C nos aços ferríticos e bainíticos, produza um aumento na tensão de ruptura [18]. A

afinidade do molibdênio pelo carbono requer que o teor deste último seja cuidadosamente controlado ou que outros elementos mais ávidos pelo carbono como o Ti, o Nb e o V, sejam adicionados.

Nióbio e Vanádio

O nióbio tem um efeito no refino dos grãos, mas, nos aços empregados em regime de fluência, ele é adicionado por sua capacidade de formar carbetos muito estáveis à alta temperatura. Por causa desta propriedade os carbetos conseguem impedir a movimentação das discordâncias à temperaturas elevadas, aumentando a resistência dos aços ferríticos evitando a degradação microestrutural durante a fluência [17].

A adição do vanádio aumenta a dureza, a tensão de ruptura sob tração a frio. O V tem maior afinidade pelo C que o Mo e o Cr. Logo, o V pode reter o C e permitir, que o Mo permaneça em solução solida, fornecendo endurecimento à matriz melhorando a resistência a quente do aço. O efeito benéfico é limitado a adições de até 0,25%, pois, em proporções maiores, aumenta a susceptibilidade à formação de trincas durante o reaquecimento.

O vanádio é um forte formador de carbetos, originando comumente o MC que precipita finamente na microestrutura. Os carbetos de vanádio melhoram a resistência à fluência e diminuem a susceptibilidade ao ataque pelo hidrogênio. Isto porque eles aumentam a capacidade de aprisionamento, diminuindo assim a difusividade do hidrogênio na matriz ferrítica [14]. Em aços com baixa concentração de cromo o efeito do vanádio no aprisionamento é mais evidente, enquanto que para os aços com 9% e 11% de Cr o aprisionamento do hidrogênio a temperaturas baixas é menos significativo, mas ocorre ainda a temperaturas altas [7].

O vanádio. por ser um elemento $\alpha-$gênico como o Cr e o Mo, exerce considerável influência na formação da ferrita δ e, consequentemente na tensão de ruptura por fluência, especialmente nos aços com alto teor de Cr. Por exemplo, no aço 9Cr-1Mo modificado, um teor de vanádio acima de 0,25% produz uma diminuição tensão de ruptura em fluência. Isto é ocasionado pelo incremento na fração volumétrica da ferrita δ o que pode causar amolecimento do aço e reduzir a resistência mecânica, a resistência à fluência e à tenacidade. Em aços com maior porcentagem de Cr ,como o aço 12Cr-1Mo-1W-V-Nb, foi confirmado que o V e o Nb possuem efeito combinado na resistência à fluência. Nitretos de V finamente dispersos foram observados e contribuíram para a melhoria da tensão de ruptura por fluência. Os teores ótimos de V e Nb são 0,25% e 0,05-0,10%, respectivamente [17].

Tungstênio

A difusão do Mo e do V na matriz ferrítica é mais rápida do que o tungstênio, por isso a precipitação de Mo_2C e MC_X rico em vanádio predomina frente ao WC,

favorecendo a permanência do W em solução sólida e, desta forma, produzindo uma matriz mais dura [17]. O endurecimento por solução sólida, devido ao W é o principal responsável pelo aumento e pela manutenção da resistência à fluência em altas temperaturas e pelo elevação no limite de escoamento [19]. O teor ótimo de W é aproximadamente 2%, oferece a melhor combinação de tensão de ruptura em fluência, limite de resistência e a tenacidade.

Embora não seja desejável, o tungstênio forma precipitados que contribuem com o endurecimento secundário porém subtraem W da solução sólida. Este efeito é observado durante a fluência, o W pode sair da matriz e se difundir prioritariamente para as adjacências dos contornos de grão. Este fenômeno favorece a evolução dos carbetos de Cr, e é o principal mecanismo de degradação em altas temperaturas observado nos aços ferríticos Fe-Cr-W(V) [17].

Titânio

Entre os efeitos benéficos da adição de titânio no aço destaca-se o aumento da resistência mecânica, a desoxidação e a melhora na estabilidade dos carbetos. Os finos precipitados TiC que o titânio forma na microestrutura dos aços CrMo apresentam uma considerável estabilidade, resistem as temperaturas elevadas sem coalescer, evitando a perda da resistência à fluência [20]. Uma porcentagem de 0,04% de Ti no aço 2,25Cr-1Mo leva a um significativo aumento na resistência à fluência a 565 °C, sendo que a fração volumétrica dos precipitados está limitada pela porcentagem do carbono no aço [17].

Níquel

A influência positiva da adição de níquel na tenacidade dos aços é amplamente conhecida. O Ni melhora a resposta ao revenimento e diminui a possibilidade da formação de ferrita δ residual, evitando seus efeitos deletérios na resistência à fluência e tenacidade. Contudo, o Ni promove mudanças na evolução da precipitação dos carbetos quando em excesso, induzindo um efeito negativo nas propriedades em fluência. Adicionalmente, sendo o níquel um γ-gênico, promove a formação de austenita retida. Para manter uma boa tenacidade e elevada resistência à fluência, o Ni é mantido na faixa de 0,4%-1,0% em aços ferríticos [17].

Nitrogênio e Boro

A solubilidade do nitrogênio na ferrita é limitada. Este elemento apresenta uma alta reatividade em solução sólida com o ferro, o que facilita a formação de nitretos e carbonitretos. Estes precipitados por sua vez, contribuem notadamente ao aumento da resistência à fluência. No entanto, o seu teor deve ser controlado porque a excessiva presença de nitretos na microestrutura induz queda na tenacidade [9].

Com respeito ao boro, este elemento possui uma considerável capacidade para estabilizar a austenita, facilitando a transformação martensítica em baixas taxas de resfriamento mesmo em aços de baixo carbono. Em teores de boro entre 0,003% e 0,03% há aumento da resistência à fluência, efeito atribuído à limitação que impõe ao coalescimento dos carbetos $M_{23}C_6$, promovendo a estabilidade microestrutural [21]. Também foi sugerido por Lisboa [17],que o boro interfere na nucleação e crescimento das partículas MX nas discordâncias.

2.2 Aços 2,25Cr-1Mo

Tabela 2.2: Composição química do aço $2,25Cr-1Mo$ - ASTM 387 Gr22. Adaptado de [22].

C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Cr	Mo
0,04-0,15	0,50*	0,30-0,66	0,035*	0,035*	–	–	1,88-2,62	0,85-1,15

Composição química em percentagem em peso,balanço: ferro. * Percentual máximo admissível.

No Brasil, os reatores de hidroprocessamento são geralmente projetados respondendo à divisão 2, secção VIII, do código ASME [13]. O material base utilizado para a construção das caldeiras é o aço 2,25Cr-1Mo (CrMo) [23], devendo atender à designação ASTM A387 grau 22 [22], com composição nominal 2,25% de cromo e 1% de molibdênio. Ver tabela 2.2.

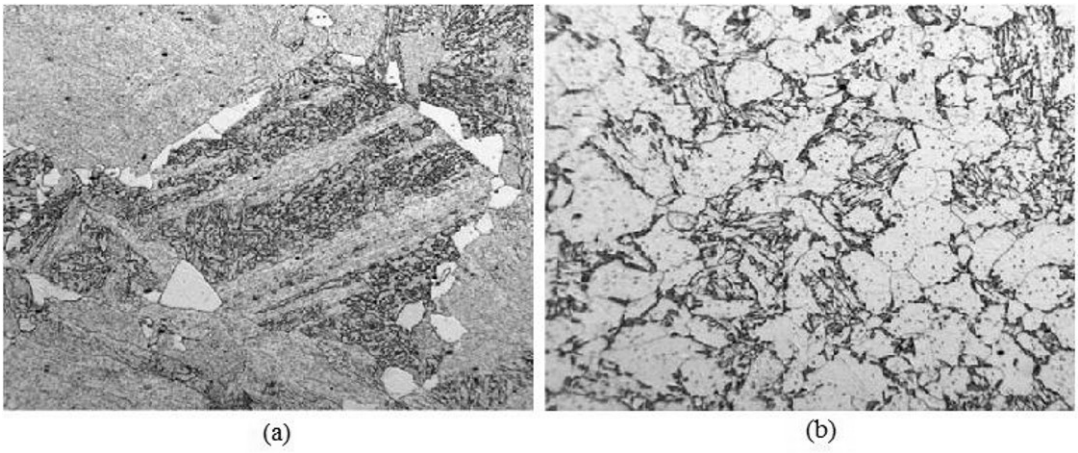
Os aços 2,25Cr-1Mo são selecionados para serviço em unidades de hidrotratamento podendo ser utilizados a temperatura de serviço de até 650 °C sem a presença de hidrogênio, ou até 480 °C em um ambiente contendo hidrogênio [14].

Para responder aos requisitos de alta tenacidade e boa soldabilidade, os aços CrMo precisam de práticas especiais de fabricação. O material deve ser desgaseificado a vácuo, fundido em fornalha elétrica e dessulfurado para obter um teor de enxofre abaixo de 0,035%, além de ser acalmado ao alumínio. Adicionalmente, o teor de fósforo é limitado a um máximo de 0,035%, a concentração de outras impurezas como estanho, arsênio e antimônio, é restrita a níveis tão baixos quanto seja praticável. O teor de carbono é mantido faixa de 0,13% a 0,15% para obter uma adequada endurecibilidade do aço CrMo, assegurar uma boa soldabilidade e garantir que possua uma boa resposta aos tratamentos térmicos em seções espessas, propriedade altamente desejável para o caso particular dos reatores de hidrotratamento, que são fabricados por solda [24]. Em relação à susceptibilidade à fragilização pelo revenido, para evitar este efeito, alguns fabricantes limitam o teor de silício em valores máximos de 0,1%. Esta prática não é universal e não é inteiramente necessária para resistir à fragilização pelo revenido, se outros elementos são limitados a níveis

suficientemente baixos. O teor de estanho, por sua vez, é mantido tão baixo quanto possível pelo controle rigoroso da matéria prima e da sucata [23].

2.2.1 Microestrutura

A microestrutura, e consequentemente as propriedades mecânicas, dos aços Cr-Mo são funções tanto da composição química como do histórico dos tratamentos termomecânicos aos quais foram submetidos. Ou seja, dependendo do nível de solicitação do projeto o tratamento térmico é selecionado [14]. Tipicamente baixas taxas de resfriamento implicam a formação de ferrita e perlita, enquanto que a bainita e a martensita requerem maiores taxas de resfriamento. A temperatura de autenitização do aço 2,25Cr-1Mo está na faixa de 954-1.016 °C, os tratamentos térmicos comumente empregados para otimizar a microestrutura do aço são [25]:



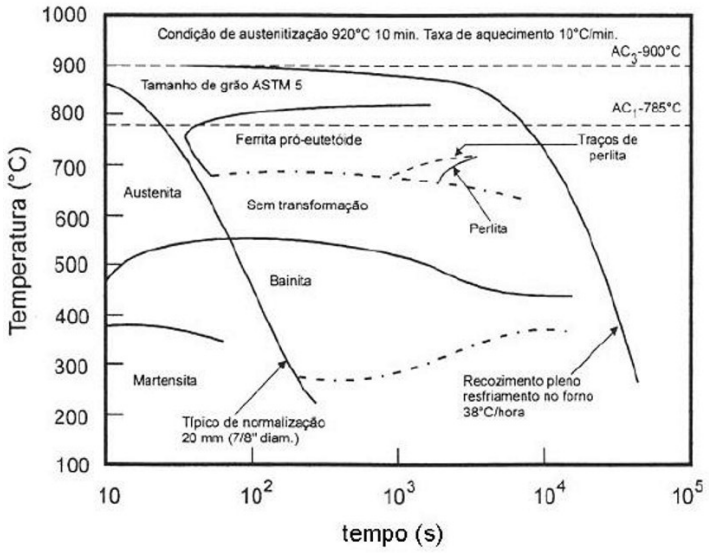
(a) Microestrutura predominantemente bainítica obtida mediante resfriamento rápido após de austenitização. (b) Microestrutura ferrítico-Perlítica própria de resfriamento lento.

Figura 2.2: Microestruturas típicas no aço 2,25Cr-1Mo. Adaptado de [26].

- recozimento. A peça é submetida à austenitização entre 954-1.016 °C, seguido de resfriamento no forno. Desta forma obtém-se uma microestrutura de ferrita e perlita, ver figura 2.2(b).

- Normalização e revenimento. Primeiro se realiza uma austenitização entre 954-1.016 °C, seguido de resfriamento ao ar. O revenimento é realizado aquecendo o material entre 580 °C-720 °C. A microestrutura final obtida consiste de ferrita e bainita ou bainita, ver figura 2.2(a).

- Têmpera e revenimento. Depois de austenizar o material entre 954-1.016 °C, continua-se com o resfriamento em óleo e posteriormente se realiza o revenimento entre 570 °C-705 °C. A microestrutura resultante é uma mistura entre martensita e bainita.



Existe uma ampla faixa de velocidade de resfriamento nas quais se podem obter uma estrutura bainítica ou uma mistura de bainita e ferrita.

Figura 2.3: Diagrama de resfriamento contínuo (CCT) dos aços 2,25Cr-1Mo. Adaptado de [14].

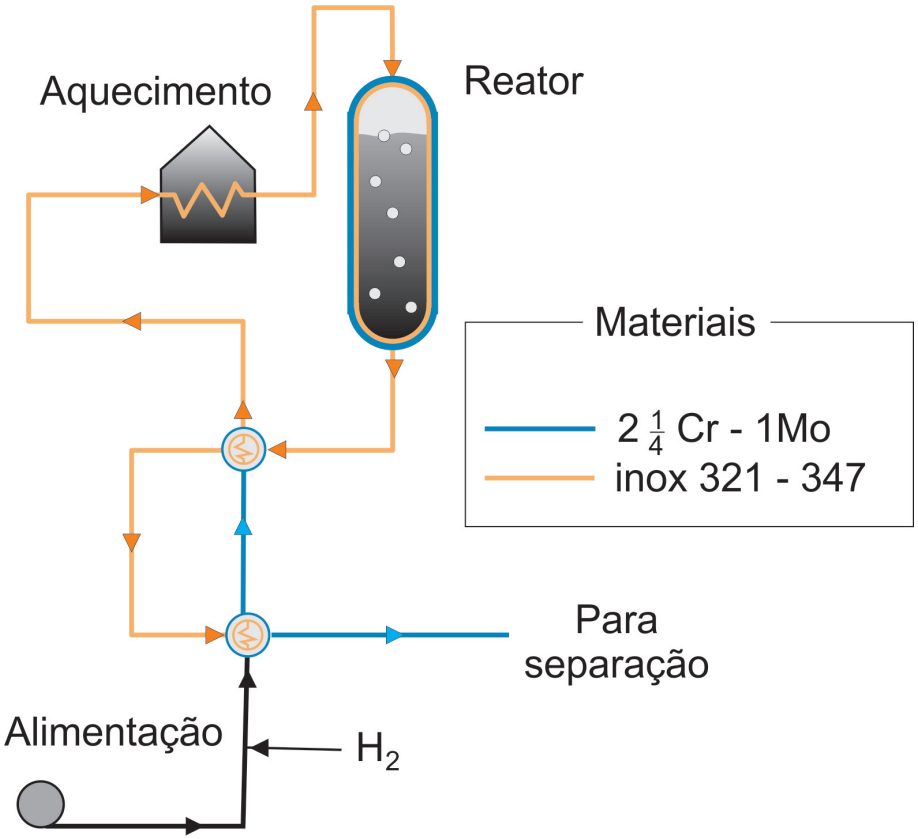
De acordo com o diagrama de resfriamento contínuo dos aços 2,25Cr-1Mo, figura 2.3, existe um amplo espectro de microestruturas que podem ser obtidas neste aço modificando a velocidade de resfriamento partindo desde acima da temperatura de austenitização.

2.2.2 O Aço 2,25Cr-1Mo no hidroprocessamento do petróleo

Como já foi dito, o aço CrMo é utilizado para fabricar componentes na indústria de refino, especificamente é o material base dos reatores de hidrotratamento.

A estrutura típica destes reatores consiste num reservatório construído com um aço tipo Cr-Mo, usualmente o aço ferrítico 2,25Cr-1Mo (CrMo), recoberto com um aço inox austenítico o qual entra em contato direto com o conteúdo do reator. O recobrimento, que pode ser aplicado por solda ou cladeado, tem como objetivo proteger ao material base da corrosão assim como limitar a quantidade de hidrogênio que difunde para o interior das paredes do reator e entra em contacto com o aço ferrítico CrMo.

Os processos que acontecem dentro dos reatores de hidrotratamento são principalmente a hidrodesulfurização e o hidrocraqueamento. Na hidrodesulfurização ocorre uma reação catalítica de destilação fracionada na presença de hidrogênio a pressões elevadas. Esta unidade é usada principalmente para retirar o enxofre da parte de alimentação. Os produtos da reação são hidrocarbonetos mais leves, H_2, e compostos a base de nitrogênio que reagem para formar amônia e hidrocarbonetos.



O reator de parede espessa é feito de aço CrMo recoberto por um aço inox 321-347.

Figura 2.4: Materiais usados numa unidade de hidrotratamento típica. Esquema parcial. Adaptado de [27].

O objetivo do hidrocraqueamento, igual a todos os processos de craqueamento, é reduzir o tamanho das moléculas de hidrocarbonetos para produzir compostos mais leves com menor ponto de ebulição. Os destilados mais pesados do que o diesel são craqueados cataliticamente, em presença de hidrogênio, para produzir gasolina ou diesel e outros produtos mais leves. Outros subprodutos são também o H_2S e amônia que são removidos mediante lavagem com água. A figura 2.4 apresenta um desenho esquematizado parcial, de uma unidade típica de hidrotratamento, com os diversos materiais utilizados para fabricar os componentes. Nestas unidades o aço é submetido a condições severas de temperatura e atmosfera de hidrogênio durante a operação [28].

Nas unidades de hidrotratamento, a alimentação é primeiramente aquecida num permutador de calor usando o efluente do reator. Posteriormente é aquecido num forno 370-400 °C e introduzido ao reator. A pressão de hidrogênio dentro de um reator de hidrodesulfurização está entre 2,4 MPa e 3,4 MPa, entretanto num reator de hidrocraqueamento opera entre 10,3 MPa e 13,8 MPa.

O enxofre e o nitrogênio, no primeiro estágio do hidrocraqueamento, são removidos adicionando se hidrogênio gasoso na alimentação, aquecendo esta mistura no

forno, para posteriormente ser tratada no reator catalítico à alta pressão, onde as reações químicas, do craqueamento acontecem. As moléculas grandes são divididas em frações menores e o enxofre reage com o hidrogênio formando H_2S e outros compostos. Os efluentes do reator de hidrodesulfuração são resfriados nos permutadores de calor e enviados ao separador, a alta pressão, onde o gás é retirado e conduzido a uma unidade de remoção do hidrosulfeto. O hidrogênio livre de enxofre é reutilizado na alimentação enquanto que a fase líquida que sai do separador é conduzida a outro separador, à baixa pressão, posteriormente é levado ao fracionador [28].

Para a seleção de materiais, todos os reatores de hidrotratamento são considerados da mesma forma, particularmente no primeiro estágio, independentemente que seja para hidrocraqueamento ou hidrodesulfuração. Do ponto de vista do material, a divisão entre unidades de baixa e alta pressão é 4,5 MPa [28].

2.3 Evolução microestrutural

Os precipitados presentes nos aços Cr-Mo nas condição de partida do equipamentos e na maior parte da vida dos mesmos, são termodinamicamente metaestáveis; por tal motivo, mudam sua morfologia e/ou composição química quando são submetidos à alta temperatura durante tempos prolongados.

As propriedades mecânicas de uma liga metálica estão diretamente relacionadas com a microestrutura que esta possua. Nos aços Cr-Mo, em particular, as mudanças microestruturais, especialmente o coalescimento dos precipitados e a evolução estequimétrica dos mesmos, no material submetido a regime de fluência, são indicativos da diminuição da resistência mecânica do material.

A identificação dos carbetos presentes na microestrutura, por meio da análise dos espectros de energia dispersiva, em réplicas do material obtidas no microscópio eletrônico de transmissão, surge como uma técnica adequada para acompanhar a evolução microestrutural durante o regime de fluência. Nos últimos anos, numerosas pesquisas tem estudado a evolução dos precipitados nos aços Cr-Mo avaliando a relação entre os tipos, distribuição e composição química dos precipitados com o grau de dano por fluência e a vida remanescente dos componentes que operam em alta temperatura [29].

As características dos principais carbetos que precipitam nos aços Cr-Mo durante a têmpera serão discutidas a seguir.

2.3.1 Precipitados presentes nos aços Cr-Mo

Desde o trabalho de Baker e Nutting [30], diferentes autores tem reportado a identificação de diversos precipitados que se caracterizam pela composição química, estrutura cristalina e pela distribuição na matriz ferrítica [31–34].

Carbeto-ϵ

Possui estrutura cristalina hexagonal compacta, aparece durante o primeiro estágio do revenimento em aços com teor de carbono em torno de 0,2% à temperaturas abaixo de 200 °C. Apresenta-se usualmente em forma de agulhas [14]. Este carbeto usualmente não se encontra presente no aço comercial, que é fornecido após de ser submetido a tratamento térmico de normalizado ou temperado.

Carbeto MC

Este carbeto, de estrutura cúbica, precipita nos aços Cr-Mo quando eles contêm vanádio, nióbio ou titânio. A solubilidade do ferro neste carbeto é geralmente muito baixa [33]. O carbeto MC é um precipitado muito estável numa ampla faixa de temperaturas, no aço 2,25Cr-1Mo modificado com vanádio, sendo que no estágio inicial da têmpera à identificação experimental é dificultosa devido ao reduzido tamanho dos precipitados deste tipo [29, 32].

Carbeto M_3C

De forma similar à cementita o carbeto M_3C possui uma estrutura cristalina ortorrômbica e é rico em ferro, sendo que o cromo e o molibdênio tem solubilidade limitada antes do revenimento neste carbeto [35] apud [14].

A estabilidade termodinâmica deste precipitado diminui durante o revenimento e termina se dissolvendo na matriz. A dissolução do M_3C fornece o carbono necessário para a precipitação de carbetos estáveis a temperaturas maiores [12].

Se a precipitação do M_3C estiver finamente distribuída na matriz, a dissolução ocorrerá de forma rápida aumentando a cinética do endurecimento secundário, este fato fica evidente nos aços CrMo com microestrutura de martensita revenida que possuem carbetos mais finos do que o aço com uma microestrutura de ferrita - bainita [14]. De forma similar ao carbeto-ϵ, o M_3C desaparece rapidamente durante o envelhecimento, é por este motivo que normalmente não se encontra presente na microestrutura do aço CrMo comercial.

Carbeto M_2C

De estrutura hexagonal compacta, este carbeto rico em molibdênio é o principal responsável pela perda na eficiência do endurecimento por solução sólida produzido pelo molibdênio nos aços CrMo [12].

Na sequência de precipitação dos carbetos o M_2C é o primeiro em ser desenvolvido durante o tratamento térmico e/ou a exposição a temperaturas elevadas, devida à alta tendência a formar carbetos que possui o molibdênio. Inicialmente os precipitados nucleiam de forma coerente com a matriz, finamente no interior dos grãos, mas, com o crescimento perde coerência e torna-se de forma acicular [34]. Se

a nucleação acontece no contorno de grão, o carbeto exibe uma forma levemente globular [14].

O M_2C possui uma considerável solubilidade para o cromo e o vanádio; com a exposição à temperatura elevada durante o envelhecimento, o M_2C perde estabilidade termodinâmica, se enriquece com outros elementos presentes na matriz ferrítica e sua composição química evolui para formar carbetos M_6C mais estáveis [12]. Embora, sempre que aço CrMo esteja modificado com vanádio com uma baixa relação V/Mo, o carbeto M_2C pode existir até altas temperaturas antecedendo inclusive a precipitação do carbeto M_6C. Este efeito é causado provavelmente pela entrada preferencial do vanádio ao precipitado M_2C estabilizando este carbeto as expensas do MC [32].

Carbeto M_7C_3

Carbeto com estrutura hexagonal, rico em cromo, com alta solubilidade de ferro e manganês, entretanto a solubilidade do molibdênio e do vanádio é restrita neste precipitado [36] apud [37].

O M_7C_3 possui forma acicular na matriz e globular no contorno de grão. Sua nucleação acontece na interface do carbeto M_3C, ou interior deste precipitado. Com o transcorrer da transformação, *insitu*, o M_3C eleva seu teor de cromo até a saturação (20% aproximadamente) quando a formação do M_7C_3 propriamente acontece [38]. Com decorrer do envelhecimento, a formação do M_7C_3 é subsidiada pela dissolução do M_3C aumentando assim o teor de carbono na matriz [30, 39, 40],

A alta solubilidade do Mo no carbeto M_7C_3 aumenta a tendência do precipitado a coalescer, especialmente do envelhecimento acima de 500 °C [41], efeito contrário surge com o vanádio que estabiliza o precipitado, aumentando a resistência ao coalescimento [32].

Carbeto $M_{23}C_6$

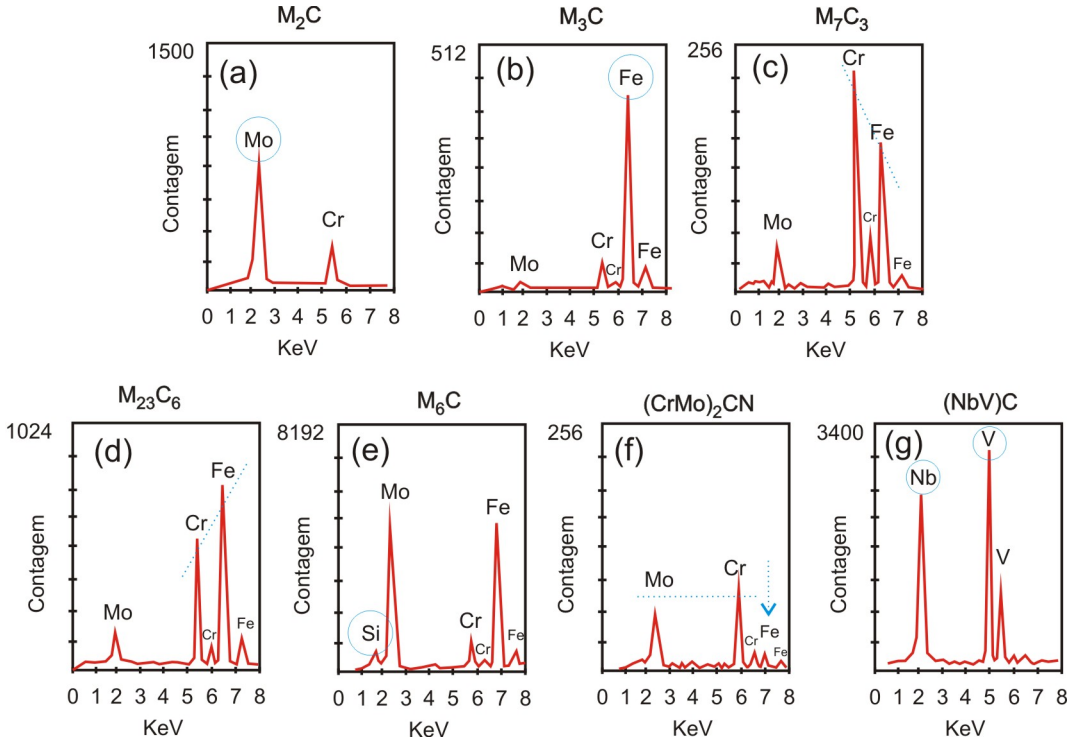
Este precipitado, rico em cromo com uma estrutura cristalina cúbica de face centrada apresenta alta solubilidade de ferro e manganês. O $M_{23}C_6$ se encontra distribuído em toda a microestrutura dos aços CrMo em estado temperado e revenido, e na bainita, caso a condição seja normalizada e revenida. Geralmente apresenta uma morfologia globular tanto no contorno como ao interior do grão, intergranularmente também pode se encontrar na forma de bastão [37].

Nos grãos bainíticos, o $M_{23}C_6$ se forma nas regiões onde existe a presença de M_7C_3, M_3C e M_2C, nucleando na interfase dos precipitados ricos em ferro e posteriormente cresce a expensas dos carbetos, se enriquecendo continuamente de cromo [30, 37].

Carbeto M_6C

É o carbeto mais próximo do equilíbrio do aço 2,25Cr-1Mo, com estrutura cristalina cúbica de face centrada. Sua composição varia significativamente dependendo da composição química do aço [30]. Essencialmente é um carbeto ternário, variado entre Fe_3M_3C e Fe_4M_2C, composto principalmente por ferro, com um teor de até 40%, assim como de molibdênio e cromo. Apesar de que possa abranger uma apreciável quantidade de outros elementos de liga, de modo geral contêm um teor elevado de silício [12].

O carbeto M_6C nucleia nos contornos de grão, especificamente na interface entre os carbeto presentes e a matriz, ou pela transformação do $M_{23}C_6$ [38]. Também pode acontecer uma transformação direita desde o M_2C, sempre que o teor de molibdênio seja superior ao 2% e exista proporção adequada entre os teores de molibdênio e carbono [37]. Uma vez que se nucleia o M_6C cresce de forma rápida se enriquecendo a partir dos carbetos na sua proximidade, produzindo uma aparência globular com certa tendência à forma cúbica [42] apud [37].



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

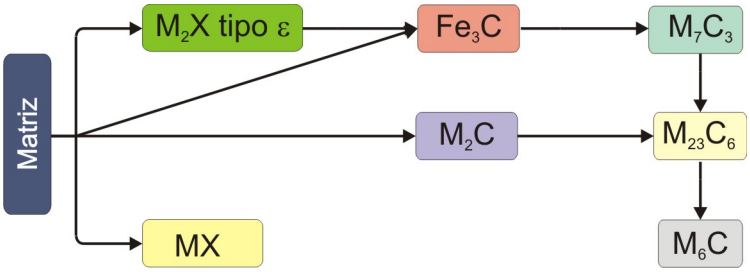
Figura 2.5: Espectro de dispersão de energia (EDS) característico dos principais precipitados dos aços Cr-Mo. Adaptados de: (a)-(e) Pilling *et al.* [43], (f) Tood [44], (g) Furtado [12].

De acordo com a microestrutura e composição química do aço estudado podem existir precipitados com outras estequiometrias, tais como (NbV)C e (CrMo)2CN.

Na figura 2.5, é apresentado o espectro de dispersão de energia (EDS) característico de alguns dos principais precipitados extraídos do aço pela técnica de réplica e estudados no Microscópio Eletrônico de Transmissão.

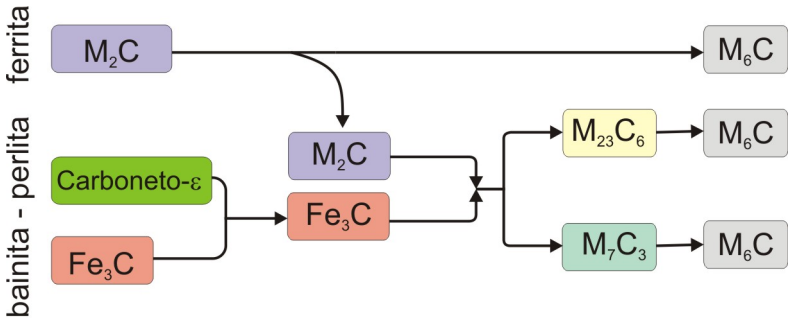
2.3.2 Evolução dos precipitados nos aços 2,25Cr-1Mo

O estudo da evolução dos precipitados dos aços Cr-Mo quando são expostos à alta temperatura durante longo tempo tem sido objeto de estudo de numerosas pesquisas [12, 30, 42, 45, 46]. Esses estudos mostram uma ampla variação entre os resultados obtidos durante os ensaios acelerados de fluência ou mesmo em materiais envelhecidos em serviço durante tempos tão prolongados como 30 anos. A explicação para tal comportamento é a influência determinante, que no processo evolutivo dos precipitados, exercem fatores como a composição química, histórico térmico, temperatura de envelhecimento, variações térmicas, nível de tensões. Na continuação se apresenta uma breve revisão das sequências de precipitação propostos por diversos autores.



O carbeto estável ao final da evolução é o M_6C.

Figura 2.6: Evolução de precipitados segundo Andrews. Adaptado de [45] apud [12].



O carbeto M_6C pode evoluir a partir de um carbeto M_2C.

Figura 2.7: Evolução de precipitados segundo Baker e Nutting. Adaptado de [30].

Em 1959 Andrews [45] apud [12], propôs uma rota da evolução dos precipitados seguindo quatro caminhos, figura 2.6. Apesar de não ser evidente na figura, existe a possibilidade dos precipitados nuclearem de forma independente, assim como também é factível que, durante algum período de tempo, mais de uma rota possam coexistir. Da mesma forma, em alguns aços um ou mais estágios podem não acorrer

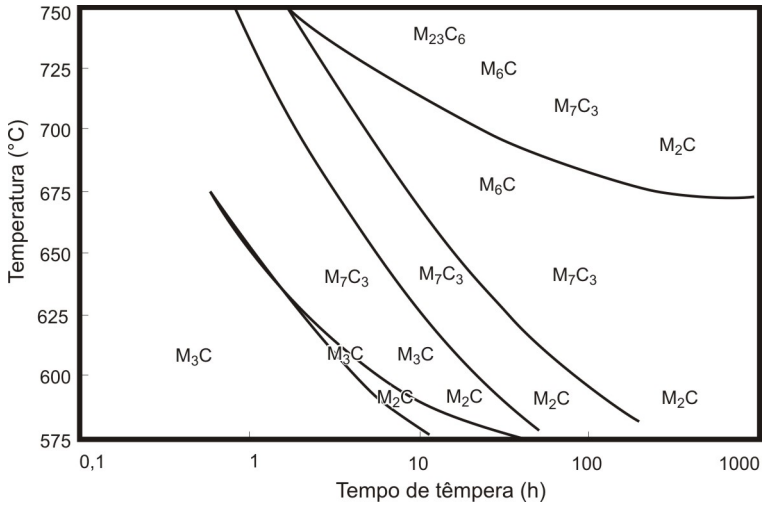
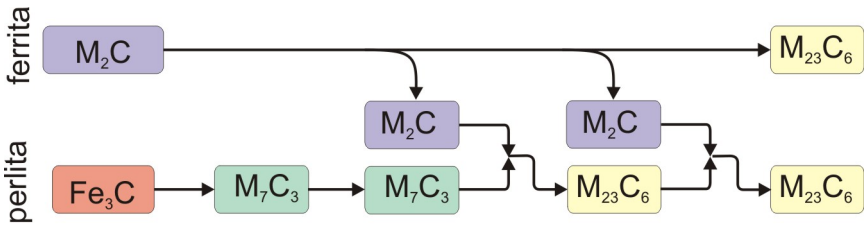


Figura 2.8: Diagrama isotérmico da sequência de formação dos carbetos de um aço 2,25Cr-1Mo. Adaptado de [30].

durante a evolução dos precipitados. Depois de uma prolongada exposição à alta temperatura, o carbeto M_6C será o passo final da evolução, usualmente, este precipitado requer a presença de Mo e Fe para se formar e, como foi observado na seção anterior, no caso dos aços CrMo, Si [12].

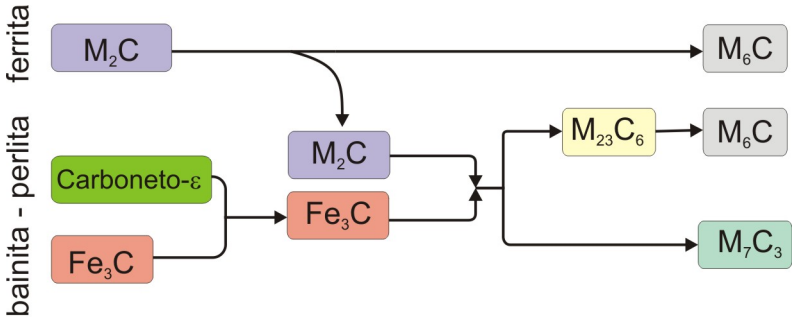
Baker e Nutting [30] estudaram as sequências de precipitação dos carbetos no aço 2,25Cr-1Mo durante o revenimento utilizando diferentes temperaturas e tempos. Eles propuseram para o aço normalizado e revenido a sequência apresentada na figura 2.7, tanto para precipitados que nucleiam na perlita ou na bainita como para aqueles que se formam na ferrita. As transformações também podem ser visualizadas no diagrama isotérmico, figura 2.8.



Yang *et al.* Propõem que o $M_{23}C_6$ é o último carbeto a se formar.

Figura 2.9: Evolução de precipitados segundo Yang. Adaptado de [46] apud [12].

A partir de um estudo realizado em tubos de aço CrMo envelhecidos em serviço entre 40.000 e 160.000 horas a uma temperatura média de 542 °C com uma pressão interna nominal de 17,4 MPa, Yang *et al.* [46] apud [12], em contraposição aos resultados do Baker e nutting [30], não encontraram evidência da formação de M_6C, e concluíram que o carbeto $M_{23}C_6$ era o precipitado mais estável nestas condições, raciocínio válido para o aços CrMo com teor de carbono superior a 0,20%. Yang



Na sequência proposta por Arruz, os carbetos estáveis após de 10.000 horas a 530 °C são o M_6C e o M_7C_3.

Figura 2.10: Evolução de precipitados segundo Arruz. Adaptado de [42] apud [47]

observou a sequência de precipitação dos carbetos na ferrita e na perlita e propôs um roteiro para a evolução microestrutural representado na figura 2.9.

Arruz *et al.* [42] apud [47] descreveram a sequência da precipitação dos carbetos de um aço 1Cr-0,5Mo em condições de fluência, como está representada na figura 2.10. Posteriormente Yang e Kim [47], observaram esta mesma evolução num aço CrMo submetido a envelhecimento artificial por 500, 1.000 e 5.000 horas a 530 °C além de uma amostra do mesmo material envelhecida em serviço por 10.000 horas com uma temperatura média de operação de 530 °C. Eles observaram que após dos tratamentos térmicos mais prolongados, os precipitados dominantes na microestrutura foram o M_6C e o M_7C_3.

A notável variação, entre as sequências propostas pelos diversos autores, explica-se pelo fato das múltiplas interferências que produzem os elementos no balanço da composição química nos aços cromo-molibdênio, assim como os diferentes tratamentos térmicos que definem a microestrutura de partida, a temperatura de envelhecimento, e as perturbações durante o a ciclagem térmica que sofrem os materiais durante o serviço [11].

2.4 Hidrogênio em metais e ligas

As interações do hidrogênio com metais e ligas gera diversos fenômenos de interesse científico. O hidrogênio é adsorvido e absorvido na superfície do metal, se difunde para o interior da rede cristalina, interage com seus defeitos, sendo aprisionado ou reage quimicamente, e promove transformações de fase tais como amorfização, transformação martensítica, a formação de hidretos, etc. Alguns destes fenômenos representam um notável desafio científico e tecnológico, como a fragilização de metais e ligas pelo hidrogênio, processo responsável anualmente por enormes prejuízos econômicos em diversas indústrias; outros prometem ser uma alternativa ambiental importante, caso particular do armazenamento do hidrogênio sob a forma de hidretos que surge como alternativa ante o desafio de viabilizar a denominada economia

do hidrogênio.

Para um melhor entendimento destes fenômenos, é pertinente revisar o comportamento do hidrogênio nas estruturas cristalinas dos metais.

2.4.1 O hidrogênio na estrutura cristalina

A elevada mobilidade do hidrogênio na rede cristalina dos metais explica-se pelo fato deste ser o átomo de menor tamanho, e por conseguinte, possui a capacidade de se difundir através da rede metálica de forma rápida. Sua difusividade supera consideravelmente a dos outros elementos, independentemente destes ocuparem posições intersticiais ou substitucionais na rede [48].

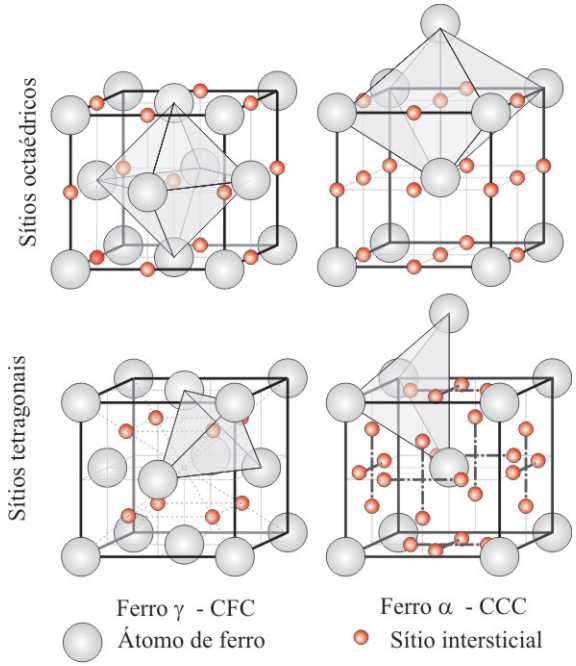


Figura 2.11: Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos ocupados pelo hidrogênio nas estruturas cristalinas cúbicas de face centrada e de corpo centrada.

Tabela 2.3: Quantidade e tamanho dos sítios intersticiais nas células ccc e cfc.

	cfc		ccc	
Sitio	Octaédrico	Tetragonal	Octaédrico	Tetragonal
Sítios por átomo	1	2	3	6
Tamanho	0,414	0,225	0,155	0,291

O hidrogênio se difunde através das posições intersticiais da rede cristalina. Este fato se faz evidente na observação da expansão da rede do metal, com hidrogênio dissolvido e tem sido comprovado por meio do difração de nêutrons [49]. As estruturas cristalinas do ferro, cúbico de corpo centrado ccc, α, e cúbico de face centrada cfc, γ possuem dois sítios intersticiais: os tetraédricos e os octaédricos, mostrados

esquematicamente na figura 2.11. A preferência do hidrogênio por um dado sítio intersticial depende da facilidade oferecida pela rede para posicionamento do átomo de hidrogênio nesse lugar. Sendo assim, no ferro α (Ferrita) o hidrogênio se difunde nos sítios tetraédricos, diferentemente do caso do ferro γ (Austenita), onde o hidrogênio prefere se difundir pelos sítios octaédricos.

A quantidade e o volume dos sítios intersticiais disponíveis nas células unitárias ccc e cfc são apresentados na tabela 2.3. O raio do maior interstício da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, que é tetraédrico, este é aproximadamente igual ao menor interstício da estrutura cristalina cúbica de face centrada. Logo, a solubilidade do hidrogênio na austenita é maior do que na ferrita. Adicionalmente, a distância entre os sítios intersticiais na estrutura cúbica de corpo centrado é menor do que na estrutura cúbica de face centrada, resultando numa menor barreira de potencial para a difusão do hidrogênio na rede cúbica de corpo centrado do que na cúbica de face centrada [48].

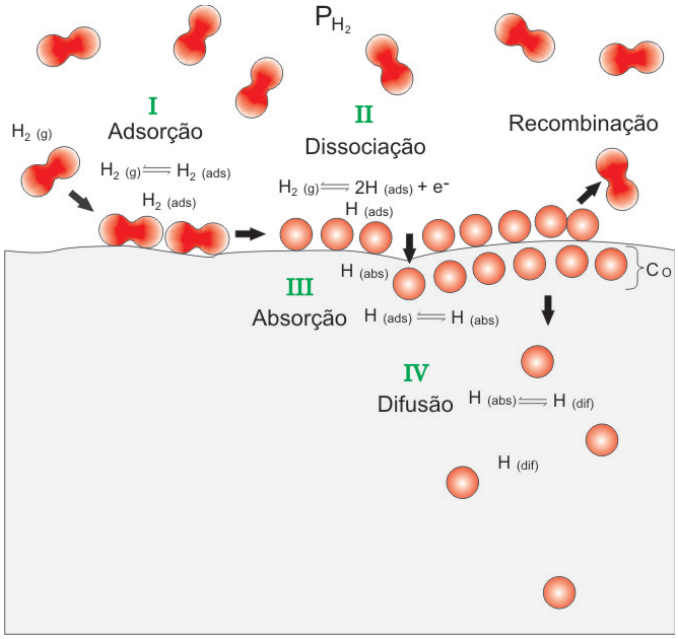
O hidrogênio se dissocia quando entra no metal e uma evidência experimental desta afirmação é a relação linear entre a concentração de hidrogênio e a raiz quadrada da pressão de hidrogênio molecular. Quanto a forma na qual o hidrogênio se encontra dentro do metal, acredita-se que, devido a seu tamanho reduzido o hidrogênio pode, facilmente, ser separado em suas partículas elementares, próton e elétron, apenas mediante o simples processo de ionização. O átomo de hidrogênio doa seu elétron às bandas eletrônicas do material metálico, carregando a densidade de estados da suferfície de Fermi e ocasionando mudanças nas bandas de energia [50]; isto se manifesta especialmente nos metais de transição como o paládio ou o ferro, que possui estrutura eletrônica com uma camada 3d incompleta [49]. Uma evidência experimental desta teoria é a diminuição linear da susceptibilidade magnética com o aumento no conteúdo de hidrogênio no ferro α [51]. Os elétrons de Fermi se concentram em torno do próton do hidrogênio compensando a carga positiva, produzindo o efeito de ser átomo neutro, o que pode explicar a aparição de uma corrente de oxidação no lado de detecção da célula electroquímica de permeação de hidrogênio [52]. Estas reações eletrônicas produzem interações entre os átomos da espécie dissolvida tanto de curto como longo alcance [53].

Uma vez dentro do metal, o hidrogênio se difunde e interage com a matriz onde está se difundindo. O hidrogênio não só ocupa os sítios intersticiais da rede cristalina durante a difusão como também tende a segregar. A segregação acontece nos locais da microestrutura com maiores concentrações de tensões, tais como: lacunas, átomos de soluto, discordâncias, contornos de grão, interface precipitado$-$matriz, vazios e, em geral, nas regiões que contém maior quantidade de defeitos [5]. Este fenômeno é chamado de aprisionamento [54]; e tem implicações importantes no processo de difusão do hidrogênio no metal, pois define em grande medida, a forma na qual

o hidrogênio interage com a microestrutura do metal ou liga, ou seja, influencia a solubilidade, difusibilidade, localização e o estado como o hidrogênio vai se encontrar na rede cristalina, com consequentes efeitos sob as propriedades mecânicas [55].

2.4.2 Interação Hidrogênio-Metal

O primeiro lugar onde o hidrogênio vai interagir com o metal é a interface metal-meio. A forma como o hidrogênio surge na interface pode estar ligada a um processo corrosivo acompanhado por desprendimento de hidrogênio, como no caso da corrosão por H_2S; uma outra possibilidade é o fornecimento direto via redução de hidrogênio por meio de um potencial catódico imposto, problema frequente na proteção catódica. Também pode acontecer ao metal entrar em contato com um meio onde exista uma pressão parcial de hidrogênio gasoso.



As moléculas de gás migram até a superfície metálica, alí são: I. Adsorvidas, e II. Dissociadas. Depois os átomos são III. Absorvidos na subsuperfície e, uma vez dentro do metal, difundem IV. Entre as etapas II e III pode acontecer recombinação.

Figura 2.12: Etapas da dissolução de hidrogênio nos metais a partir de uma fase gasosa.

Na interação H-Metal, o processo de dissolução do hidrogênio no metal compreende em geral quatro etapas: adsorção física ou fisissorção, adsorção química ou quimissorção, penetração através da superfície e difusão [56].

A figura 2.12 mostra um desenho esquemático das etapas da dissolução de hidrogênio em metais a partir de uma fase gasosa. A absorção do hidrogênio na rede do metal, a partir de uma molécula de gás, deve ser precedida pela adsorção da molécula na superfície, dissociação em átomos adsorvidos, penetração dos átomos adsorvidos à região subsuperficial e finalmente a difusão. A cinética de cada um das etapas anteriormente descritas depende fortemente da rugosidade superficial e da quantidade e distribuição das impurezas; em geral uma o mais das etapas podem controlar a cinética global do processo global da dissolução do hidrogênio no

metal. Se o hidrogênio é depositado na superfície metálica por via eletroquímica ou por via gasosa parcialmente dissociado e/ou ionizado, o passo da dissociação não é necessário [57, 58].

Em todos os casos, os átomos da espécie adsorvida podem se encontrar, recombinar e voltar à fase inicial como moléculas de hidrogênio. Portanto, a entrada dos átomos na rede é limitada pela cinética da reação de recombinação e, por esta razão, é uma prática comum usar um inibidor da recombinação, na face de carregamento, durante a hidrogenação; o mecanismo exato pelo qual atuam estes agentes promotores é complexo e não está completamente compreendido [53]. O processo completo da dissolução do hidrogênio gasoso, $H_2(g)$, o hidrogênio difusível, $H(dif)$, pode ser condensado na reação global:

$$H_2(g) \longleftrightarrow 2H(dif) \tag{2.1}$$

Antes da primeira etapa da reação, a adsorção física, as moléculas de gás precisam entrar em contato com a superfície metálica, o que depende em princípio da taxa de colisão das moléculas gasosas com a superfície do metal. Este fenômeno está bem descrito pela teoria cinética dos gases, e é uma função principalmente da pressão parcial do hidrogênio e da temperatura. Entretanto, uma pressão alta não garante que todas as moléculas sejam adsorvidas, uma vez que só uma pequena fração delas consegue se fixar na parede metálica devido à baixa energia de adsorção [48, 53]. A adsorção e dissociação da molécula são fortemente dificultadas por espécies como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio previamente adsorvidas na superfície metálica. A dissociação de uma molécula de hidrogênio sobre um óxido é muito dificultada, e é possível considerar que, virtualmente, só os átomos do metal conformam uma superfície efetiva para a dissociação. Por conseguinte, a molécula de hidrogênio tem que se movimentar ao longo da superfície até encontrar um sítio onde a adsorção seja favorável [53]. As reações de adsorção e dissociação são apresentadas nas equações 2.2 e 2.3.

$$H_2(g) \longleftrightarrow H_2(ads) \tag{2.2}$$

$$H_2(ads) \longleftrightarrow 2H^+(ads) + 2e^- \tag{2.3}$$

Para a penetração acontecer, os átomos adsorvidos devem se difundir desde os sítios de dissociação até os locais da superfície que possuem baixa barreira de potencial para o acesso ao interior da rede desde a superfície. A reação de penetração do hidrogênio, equação 2.4, e a reação de difusão, equação 2.5, são apresentadas a seguir.

$$H^+(ads) \longleftrightarrow H^+(abs) \tag{2.4}$$

$$H^+(abs) \longleftrightarrow H^+(dif) \tag{2.5}$$

O hidrogênio que penetra na subsuperficie estabelece uma concentração C_O, ver figura 2.12. A posterior movimentação do hidrogênio na rede prossegue por difusão.

2.4.3 Solubilidade do Hidrogênio

A concentração de hidrogênio subsuperficial depende da cinética e está conceitualmente ligada à fugacidade de entrada, f_i, da fonte de hidrogênio. Esta última, por sua vez, está correlacionada com a fugacidade de equilíbrio do hidrogênio molecular, f_e, que produz a concentração subsuperficial, C_O, a uma temperatura determinada. Como f_i é uma quantidade controlada pela cinética de adsorção, conforme anteriormente dito, não tem relação direta com a pressão do ambiente. O fato de um sistema de carregamento com hidrogênio apresentar C_O elevada, não implica necessariamente que f_i seja também elevada, como é caso de um sistema submetido a uma pressão hidrostática de hidrogênio.

Para um sistema hidrogênio gás−metal, em equilíbrio térmico e em pressões moderadas, a relação entre a pressão de hidrogênio molecular,P, e a concentração de hidrogênio dissolvido,C, é descrita pela relação empírica conhecida como lei de Sievert, equação 2.6.

$$C_O = C = sP^{1/2} \tag{2.6}$$

Onde s é o parâmetro de Sievert. Considerando a reação de dissolução do hidrogênio no metal como descrita pela equação 2.1, é possível escrever a atividade termodinâmica do hidrogênio dissolvido, a, em termos da constante de equilíbrio da reação, K, e da fugacidade do hidrogênio gasoso f.

$$a = Kf^{1/2} \tag{2.7}$$

A atividade termodinâmica é igual ao produto entre o coeficiente de atividade, γ, e a concentração, C, para o caso de baixas concentrações, o coeficiente de atividade independe da concentração. Com a mesma restrição a fugacidade do hidrogênio gasoso pode ser expressa por $f = \beta P$, com β como o coeficiente de fugacidade, que é praticamente igual a unidade na condição antes mencionada. Dessa forma a equação 2.6 pode ser reescrita da seguinte forma:

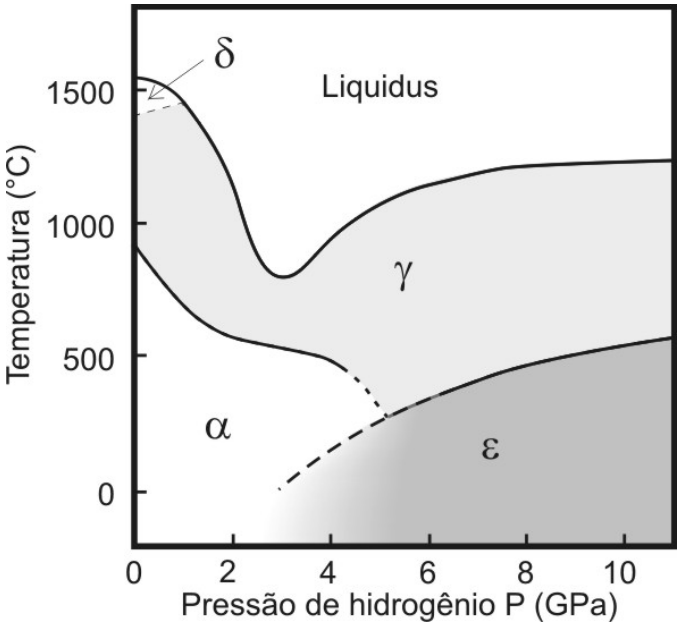
$$C = \left(\frac{K\beta^{1/2}}{\gamma}\right) P^{1/2} \tag{2.8}$$

Como o produto $K\beta^{1/2}/\gamma$ permanece praticamente inalterado sob uma estreita faixa de concentração é igual a s na equação 2.6, a validade da lei de Sievert fica restrita a condições experimentais particulares.

Por definição, a solubilidade S é a concentração do hidrogênio dissolvido no metal. Lembrando que $lnK = \Delta G/RT$, onde ΔG é a variação na energia livre de Gibbs para a reação 2.1, e admitindo que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, se obtém da equação 2.8 a seguinte expressão.

$$S = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S}{R}\right) P^{1/2} \tag{2.9}$$

Onde ΔH e ΔS são a entalpia e a entropia da dissolução, respectivamente. A entalpia de solução pode ser negativa ou positiva, isto diferencia aos entre os que absorvem hidrogênio de forma exotérmica ou endotérmica. Fenomenologicamente, nos metais que tem $\Delta H < 0$, a solubilidade aumenta com o incremento na temperatura, comportamento contrário daqueles que apresentam $\Delta H > 0$.



A temperaturas elevadas a fase cfc γ é mais estável do que α ccc Com o incremento da pressão a temperaturas moderadas a fase α transforma-se em ε', duplo hexagonal compactada. A fase ε' é ferromagnética, ao contrario à fase rica em ferro, ε.

Figura 2.13: Diagrama de fases $P(H_2) - T$ do sistema Fe-H. Adaptado de [59].

O coeficiente de atividade do hidrogênio varia com o aumento na concentração devido, principalmente, à dependência tanto das interações entre os átomos de hidrogênio, como da interação eletrônica entre os átomos de soluto e os da rede metálica. Um reflexo deste fenômeno é a dependência de ΔH e ΔS com a quantidade de hidrogênio dissolvido. Quando a solubilidade terminal é atingida, pode ocorrer a formação de outras fases que contém hidrogênio [57, 60]. No caso do ferro,

isto ocorre a altas pressões da ordem de 2 GPa e temperaturas acima dos 750 °C [59]. O diagrama de fases $P(H_2) - T$ do sistema Fe-H, é apresentado na figura 2.13.

2.4.4 Difusividade do Hidrogênio

O hidrogênio se difunde através do metal quando absorvido, ver figura 2.12. A força motriz deste fenômeno é o gradiente de potencial químico existente na matriz metálica. O hidrogênio migrará a partir das regiões do metal onde o potencial químico é maior que na zona de destino do processo difusivo, embora outros fatores podem afetar esta relação: gradientes nos estados de tensões internas, temperatura ou a presença de um potencial elétrico, entre outros, podem induzir difusão de hidrogênio mesmo em ausência de um gradiente global de concentração [53].

Quando a etapa controladora da dissolução de hidrogênio é a difusão, a primeira lei de Fick modela de forma adequada o processo difusivo, e é expressa na forma unidimensional pela equação 2.10.

$$J\left(x\right) = -D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{2.10}$$

Esta lei relaciona o gradiente da concentração do hidrogênio, $\partial C/\partial x$ no caso unidimensional, com seu fluxo mássico, J, mediante um parâmetro relacionado à forma como o átomo de hidrogênio se movimenta dentro da rede metálica: o coeficiente de difusão, D. A dependência do coeficiente de difusão com temperatura pode ser descrita mediante uma relação do tipo Arrhenius [61].

$$D = D_O \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \tag{2.11}$$

Onde D_O é o coeficiente difusão intrínseco da rede cristalina, E_A, a energia de ativação para a difusão,R a constante dos gases, e T a temperatura absoluta.

No estado transiente, a concentração muda com o tempo e a distancia em ralação à superfície exposta ou hidrogênio, porém, a equação 2.10 não tem mais validade. Para representar o comportamento espacial e temporal da concentração de hidrogênio, considerando D independente da concentração, é possível aplicar a segunda lei de Fick, equação 2.12.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{2.12}$$

Essa equação, em geral, é resolvida usando métodos analíticos ou numéricos, e requer o estabelecimento das condições inicial e de Contorno. A conformidade destas condições depende da configuração da técnica experimental selecionada para estudar o fenômeno. Entre as técnicas visadas para estudar o transporte do hidrogênio em metais e ligas, a permeação eletroquímica é uma das mais difundidas. Esta técnica

faz uso da equação 2.12 para caracterizar os parâmetros da difusão. Ver ensaio de permeação eletroquímica na pagina 44.

A aplicação direta destas equações implica o consideração de uma série de aproximações para a lei de Fick:

- O fluxo de hidrogênio é unidimensional, ou seja, o caminho percorrido pelo hidrogênio dentro do metal tem que ser muito pequeno quando comparado com a superfície exposta à fonte do mesmo.
- O hidrogênio se difunde só pelos sítios intersticiais da rede cristalina e isto pressupõe que a matriz é homogênea e isotrópica.
- O coeficiente de difusão D independe da concentração de hidrogênio.

Em busca de utilidade prática destas leis, é necessário conhecer o comportamento do hidrogênio nas microestruturas de materiais reais, por isso na subseção seguinte serão abordados os conceitos do mecanismo de transporte do hidrogênio e o aprisionamento. Juntamente, serão revisados os efeitos destes fenômenos sob a solubilidade e a difusividade do hidrogênio.

2.5 Aprisionamento do hidrogênio nos aços

O hidrogênio não está distribuído uniformemente na microestrutura do aço, durante a difusão, o hidrogênio além de se movimentar de um sítio intersticial a outro de forma aleatória, possui uma tendência a ser aprisionado ou retardado por uma ampla e variada gama de imperfeições e interfaces internas da rede cristalina, tais como, contornos de grão, interfaces precipitado−matriz, discordâncias, lacunas, vazios, etc.

Os defeitos atuam como armadilhas, sendo considerados poços de potencial. Da relação entre esses poços, distribuição e quantidade dos mesmos, depende o processo global da difusão e aprisionamento [62], com consideráveis consequências no dano que o hidrogênio pode ocasionar no metal mediante fragilização.

O estado no qual o hidrogênio se encontra no aço está determinado pela sua microestrutura, a qual determina a solubilidade, transporte e aprisionamento do hidrogênio na rede.

A figura 2.14 ilustra um exemplo de uma possível configuração da energia potencial que o hidrogênio possui ao se difundir e ser aprisionado. No caso apresentado no gráfico, não existe uma barreira de potencial para o hidrogênio ser aprisionado, ou seja, a energia de ativação requerida para saltar de um sítio intersticial a outro é a mesma que precisaria para ser aprisionado numa armadilha. Em sistemas reais esta configuração simples dificilmente será atendida. O aço possui multiplicidade de sítios aprisionadores, e as formas como eles interagem ainda é objeto estudo.

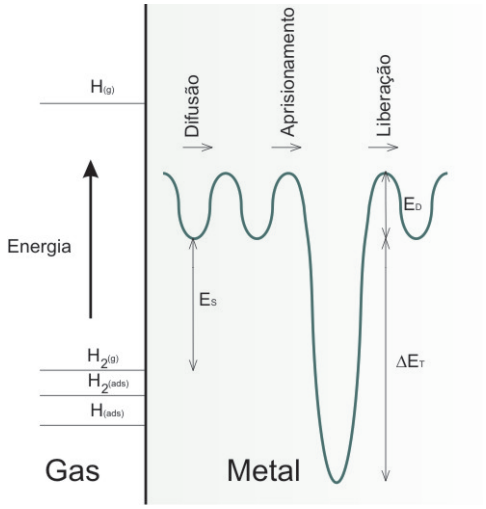


Figura 2.14: Esquema simplificado da distribuição de energia de potencial hidrogênio−metal, incluindo o aprisionamento. Adaptado de [5].

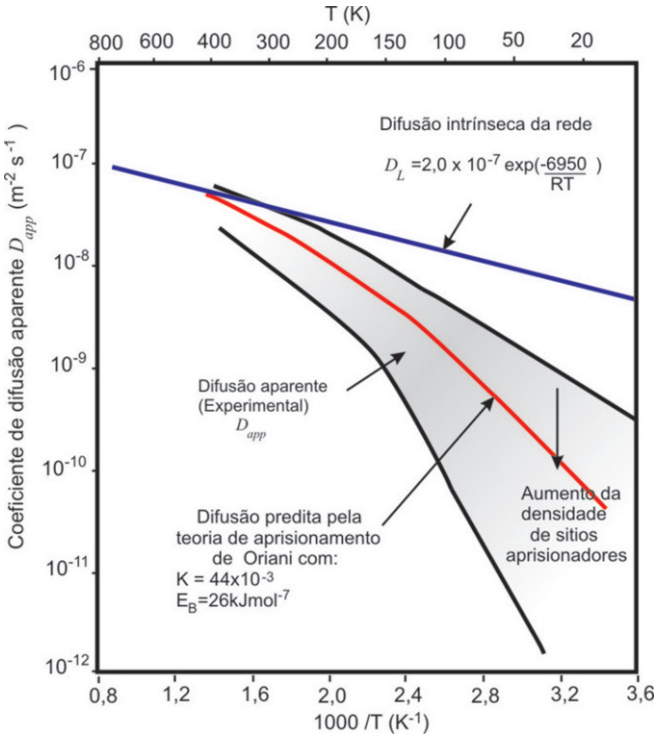


Figura 2.15: Efeito do aprisionamento do hidrogênio na difusividade aparente em aço ferrítico. Adaptado de [63].

Desde quando publicados os valores de difusividade compilados por Alefeld e Völkl [49], ver figura 2.15, muitos pesquisadores tem trabalhado intensamente para explicar, de forma contundente, a considerável dispersão no coeficiente de difusão aparente, D_{app}, nos aços ferríticos. Nota-se que com o aumento da temperatura o efeito do aprisionamento na difusividade aparente diminui, e já em torno de 400 °C a difusividade aparente tende a apresentar valores semelhantes aos do coeficiente de difusão intrínseco da fase α. O efeito contrário ocorre a temperaturas mais baixas, onde o aprisionamento diminui substantivamente D_{app}, em relação ao D.

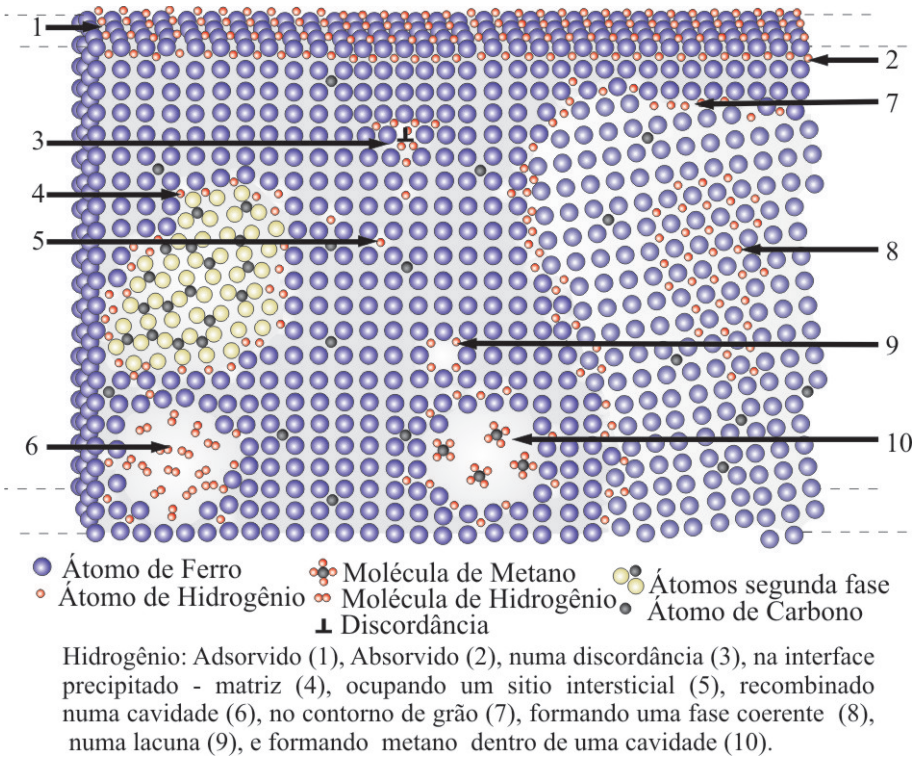


Figura 2.16: Segregação do hidrogênio nos defeitos microestruturais das ligas metálicas.

É evidente que o coeficiente de difusão e portanto o transporte de hidrogênio são fortemente influenciados pelos aprisionamento. Como o aço é uma liga metálica com uma microestrutura complexa e com innúmeras variações caracterizadas mediante parâmetros diversos, é imprescindível revisar a forma como as principais características microestruturais interagem com o hidrogênio, e principalmente o mecanismo de aprisionamento das armadilhas.

Na figura 2.16 está apresentada de forma esquematizada o modo como o hidrogênio interage com a microestrutura típica de uma liga metálica. O hidrogênio que inicialmente é adsorvido e absorvido difunde dentro da rede e segrega nos defeitos sendo aprisionado nesses sítios, como antes mencionado. O hidrogênio também pode se recombinar nos vazios, e/ou reagir com o carbono dissolvido na rede ou com os carbetos formando metano. Este último processo, conhecido como ataque pelo

hidrogênio (AH) será estudado com maior detalhe na seção 2.7.2 deste documento, página 49. Dependendo das condições, existe ainda a possibilidade do hidrogênio formar fases coerentes no ferro, ver figura 2.13 na página 26. Mas, tais condições não serão atingidas na prática.

Os sítios aprisionadores são locais da rede cristalina aos quais o hidrogênio é atraído, geralmente pelo campo de tensões existente na rede cristalina em volta das armadilhas. A possibilidade do hidrogênio ser aprisionado depende da probabilidade de salto nesses sítios, que por sua vez está relacionada com a densidade numérica destes sítios [62], e como há uma barreira de potencial que deve vencer o átomo de hidrogênio pode ser aprisionado. Toda imperfeição estrutural ou átomo de impureza com a qual o hidrogênio interage atrativamente ocasionará que este gaste mais tempo na vizinhança daquele defeito do que num sítio normal da rede cristalina, principalmente porque a energia de ativação necessária para escapar da armadilha é da ordem da energia de ligação [64].

As principais consequências do aprisionamento de hidrogênio em metais e ligas são:

- Aumento da solubilidade aparente, S_{app}, do hidrogênio na matriz.
- Diminuição da difusividade aparente, D_{app}, aumentando o tempo de difusão.
- Possível modificação no cinética da penetração, devida a mudanças na atividade do hidrogênio na superfície.
- Promover a segregação do hidrogênio e o aumento local da concentração, favorecendo os mecanismos de fragilização.

Para estudar a maneira particular como o hidrogênio interage com cada tipo de armadilha será de grande ajuda enunciar as classificações dos aprisionadores encontrados na literatura.

2.5.1 Classificação dos aprisionadores

Existem três formas de se classificar às armadilhas ou aprisionadores: segundo a saturabilidade, reversibilidade, e pela energia de ligação.

De acordo com a saturação

O conceito de aprisionadores saturáveis e não saturáveis está baseado na capacidade da armadilha de aprisionar átomos de hidrogênio [65].

- Saturáveis:
  Os sítios aprisionadores saturáveis são aqueles cuja capacidade para aprisionar átomos de hidrogênio é finita. As discordâncias, impurezas, lacunas e as

interfaces internas, se encaixam dentro deste padrão. Como cada armadilha só pode acomodar uma quantidade determinada de átomos de hidrogênio, quando estiverem saturadas será possível relacionar diretamente a concentração com a densidade do aprisionador.

- Não saturáveis:
  Este tipo de armadilha pode acomodar um número infinito de átomos de hidrogênio. Os microvazios, onde o hidrogênio é armazenado na foma gasosa, são o exemplo clássico de aprisionadores não saturáveis, uma vez que, a quantidade de hidrogênio nos vazios depende da concentração do hidrogênio na rede. (Lei de Sievert, equação 2.6). Uma consequência da presença dessas armadilhas na microestrutura durante a difusão é a diminuição da taxa de transporte do hidrogênio pelo metal [5].

De acordo com seu caráter físico

Esta classificação surge ao se fazer um raciocínio sobre o efeito que produz uma diminuição da probabilidade de retorno do hidrogênio a um sítio intersticial normal, a partir de um sítio aprisionador. Ou seja, descreve a causa pela qual a armadilha faz mudar a probabilidade de salto do hidrogênio na rede cristalina [66].

- Atrativos:
  Atuam sob o hidrogênio que está se difundindo exercendo uma força originada por um campo elétrico, gradiente de temperatura, campo de tensão ou por um gradiente de potencial químico. Por exemplo: os gradientes térmicos não homogeneamente distribuídos, as discordâncias em aresta, contornos de grão ou interface precipitados-matriz (coerentes ou semicoerentes), a ponta de uma trinca, etc., que geram campos de tensão trativos ao redor deles [67].

- Físicos:
  Estas armadilhas não atraem o hidrogênio. Pelo contrario, ele chega a esses sítios de forma randômica ao se difundir pelo metal. No entanto, favorecem a permanência nesses lugares devido as modificações na estrutura ideal da rede cristalina, fazendo com que seja energeticamente mais favorável para o hidrogênio ficar. Exemplo de tais armadilhas são: os contornos de grão de alto ângulo, as interfaces precipitados-matriz incoerentes, interfaces, vazios, etc.

- Mistos:
  Só em casos extremos as armadilhas apresentarão unicamente um tipo de caráter. Geralmente sua presença produz efeitos atrativos além de também atuarem como barreira física. Se um efeito não predomina claramente sobre os outros, as armadilhas são chamadas de mistas.

Tabela 2.4: Energias de ligação do hidrogênio com diferentes sítios aprisionadores no ferro

Sitio	E_B (kJ/mol)	Ref	Sitio	E_B (kJ/mol)	Ref
Rede cristalina	-	[70]$^{tab.}$	Lacuna - 1 a 2 H	41,0	[48]$^{tab.}$
C	3,0	[70]$^{tab.}$	Lacuna - 6H	61,0	[48]$^{tab.}$
H-H	4,2	[70]$^{tab.}$	$\alpha-$Perlita glob.	19*	[71]
Ni	7,7	[72]$^{tab.}$	$\alpha-$Perlita lam.	84,0*	[71]
N	$\geq 12,5$	[70]$^{tab.}$	$\alpha-$Cementita	10,85	[73]
Nb	15,4	[72]$^{tab.}$	Cont. $\alpha-\alpha$	17,2-59	[74, 75]
V	15,4	[72]$^{tab.}$	$\alpha-$TiC coer.	46*	[76]
Ti	26,1	[70]$^{tab.}$	$\alpha-$TiC incoer.	68-116*	[76]
O	68,5	[72]$^{tab.}$	$\alpha-$TiC semicoer.	55,8*	[77]
disc.^{ce}	$20,2\frac{b}{r}$**	[70]$^{tab.}$	$\alpha-$Oxido ferro	15,7	[78]
disc. espiral^{n}	20-30	[70]$^{tab.}$	$\alpha-$MnS	72*	[79]$^{tab.}$
disc. mista^{n}	58,6	[70]$^{tab.}$	$\alpha-Al_2O_3$	78,96*	[79]$^{tab.}$
disc. aresta^{n}	26,8	[74]	Microvaz. aço[1]	56,20*	[79]$^{tab.}$
$\alpha-$Carbetos	18,5	[80]	Microvaz. ferro[2]	40,30*	[79]$^{tab.}$

^{tab}Dados tabulado na referencia. ^{n} Núcleo. ^{ce}Campo elástico. *Energia de ativação. **b vetor de burges, r distância do centro da discordância. [1] Aço 4340. [2] Deformado a frio.

De acordo com a reversibilidade

Esta classificação que considera o tempo médio de residência do hidrogênio no sítio aprisionador, assim como a noção de facilidade para voltar à rede cristalina [68].

- Irreversíveis:
  São sítios aprisionadores onde o hidrogênio terá um tempo de residência na armadilha que excede em muito o tempo de difusão. Eles podem atuar como sumidouros do hidrogênio, evitando que nesses pontos a sua concentração atinja valores críticos. O exemplo típico deste tipo de armadilhas são as lacunas.

- Reversíveis:
  O hidrogênio aprisionado neste tipo de armadilhas pode se liberar com a diminuição da concentração na rede, ou uma queda na temperatura. A liberação do hidrogênio aprisionado produz um aumento local na concentração do hidrogênio no metal, o que pode acelerar, sob determinadas condições, o processo de degradação. Agindo como fontes de hidrogênio para as regiões de trincamento potencial [69].

De acordo com a energia de ligação

Categorizando os aprisionadores pela energia de ligação com o hidrogênio, E_B, surgem três classes de sítios aprisionadores de hidrogênio no ferro α [4]. A tabela 2.4 apresenta uma compilação das energias de ligação do hidrogênio com os defeitos microestruturais no aço, determinadas em diversos trabalhos.

- Aprisionadores fracos:
  Com energia de ligação de aproximadamente 20 kJ/mol, nesta categoria aparecem as discordâncias, os precipitados finos e os contornos de grão de baixo ângulo. Adicionalmente os átomos de soluto, como cromo e o molibdênio, os quais possuem cerca de metade da energia de ligação das discordâncias são também considerados aprisionadores fracos.

- Aprisionadores intermediários:
  Com energia de ligação da ordem dos 50 kJ/mol, as microcavidades, as interfaces das ripas de martensita e os contornos de grãos da austenita prévia se encaixam nesta categoria.

- Aprisionadores fortes:
  Possuem alta energia de ligação, entre 100 kJ/mol e 120 kJ/mol, por isso conseguem manter o hidrogênio incluso aprisionado até elevadas temperaturas. Esta classe de armadilhas inclui os precipitados esféricos, as inclusões não metálicas como o NbC, TiC ou MnS, as interfaces entre ripas de martensita e/ou contornos de grãos austeníticos com austenita retida, finos precipitados ou segregações de impurezas.

2.5.2 Sitios aprisionadores na microestrutura

No momento do hidrogênio migrar para os defeitos, a deformação global dentro da rede decresce. Mas, diminui também a capacidade do material para acomodar deformação plástica, que depende da movimentação de defeitos de linha, ocasionando perda na ductilidade [81].

A interação do hidrogênio com as armadilhas presentes na microestrutura está determinada pela coerência cristalográfica que estas conservam com relação à rede cristalina da matriz. O hidrogênio será fracamente aprisionado pelos defeitos que introduzirem o menor grau de distorção na rede [82].

A habilidade do hidrogênio para se concentrar em localidades específicas da microestrutura dos aços, faz que a simples medida da concentração total no material não garanta que o nível de hidrogênio no metal seja seguro [83]. Conhecer a forma como o hidrogênio se segrega torna-se fundamental, para o entendimento dos fenômenos fragilizantes que sucedem dentro do material [84]. A eguir será revisada a forma como o hidrogênio interage com os defeitos presentes na microestrutura dos aços.

Microvazios

Os microvazios presentes na microestrutura dos aços, produzidos antes ou durante o carregamento com hidrogênio, são sítios aprisionadores irreversíveis. Produzem retardo na difusão e considerável desvio na solubilidade aparente [85, 86]. Este afastamento da solubilidade e difusividade ideal, é mais pronunciado a baixas temperaturas devido à menor difusividade do hidrogênio no ferro.

O tamanho dos microvazios formados pelo hidrogênio depende da fugacidade usada no carregamento e do estado do nível de deformação plástica presente na microestrutura. Os microvazios assim formados, não podem ser removidos mediante tratamento térmico de revenido [87]

Em aços de medio carbono, submetidos a deformação em presença de hidrogênio, Oriani e Josephic [88] observaram um incremento na população de microvazios. Ocasionando uma queda na resistência do material, produzida pelo desenvolvimento de alta pressão de hidrogênio ao interior da cavidades. A altas temperaturas o hidrogênio pode reagir quimicamente com o carbono da matriz e/ou dos precipitados formando metano dentro das cavidades. Ver ataque pelo hidrogênio, página 49.

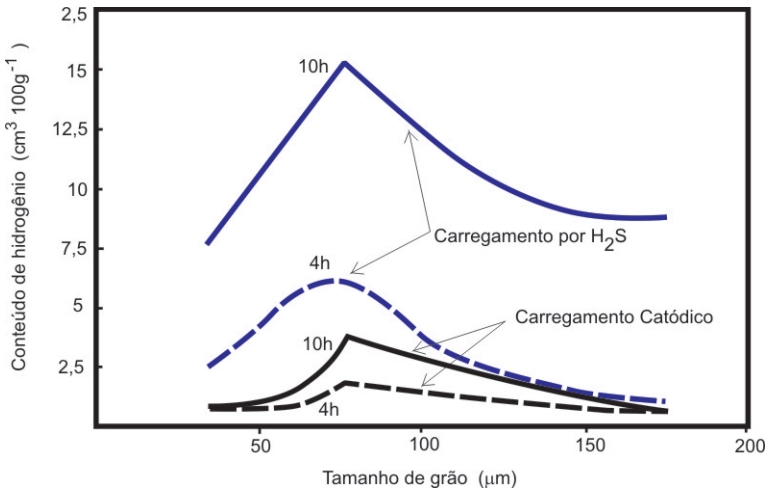


Figura 2.17: Efeito do tamanho de grão no aprisionamento de hidrogênio no ferro. Adaptado de [89].

Átomos em solução sólida substitucional

Devido ao aumento na solubilidade do hidrogênio em metais e ligas com o incremento no grau de distorção da rede cristalina [90]. Os átomos de soluto, em geral, agem como sítios aprisionadores reversíveis do hidrogênio. Este efeito é atribuído à expansão dos sítios intersticiais produzida por estes solutos. Portanto o hidrogênio precisa de uma menor energia para ocupar os, agora maiores, sítios intersticiais.

A contribuição à solubilidade dos elementos substitucionais pode ser limitada só para baixas concentrações dos átomos de soluto, como no caso do Cr, W, Ti e Mo.

Isto devido à alta reatividade destes elementos com o carbono presente na solução sólida dos aços. Choo *et al.* [80] mostraram que à adição de elementos de liga como Mo, W, Ni e Cr produzem um aumento na temperatura à qual a solubilidade de hidrogênio apresenta seu máximo valor.

Contornos de grão

No trabalho de Martinez-Madrid *et al.* [89], o efeito do tamanho de grão do ferro e de aços, no aprisionamento de hidrogênio, se manifesta pela capacidade da microestrutura de reter hidrogênio após descarregado. Este trabalho mostrou que o teor de H aprisionado diminui com o aumento do tamanho do grão, ver figura 2.17.

O hidrogênio produz fragilização intergranular em metais como ferro e níquel resultado, em geral, da interação entre o hidrogênio segregado e alguma impureza fragilizante presente no contorno de grão [91].

Em aços alta resistência, com microestrutura martensítica, é frequente observar fratura, em presença de hidrogênio, no contorno de grão da austenita previa, assim como fratura intergranular com estrias igualmente espaçadas seguindo as placas da martensítica. Este comportamento indica que o mecanismo de fratura, desta microestrutura esta ligado à interação entre as impurezas segregadas nestas interfaces e o hidrogênio que aumento sua concentração nestas regiões devido ao aumento na densidade de defeitos nestes locais produzidos pela deformação [92].

Discordâncias

As discordâncias são um dos principais sítios aprisionadores de hidrogênio nos aços que possuem fases como bainita ou martensita devido à alta densidade destes defeitos de linha nestas fases [93], e especialmente quando sofreram deformação plástica, o que produz uma rápida multiplicação das discordâncias [94].

A interação hidrogênio−discordâncias tem sido extensamente estudada há muito tempo. O aprisionamento de hidrogênio nas discordâncias assume uma função critica na susceptibilidade do aço a fragilizar, atuando de diferentes formas, dependendo do caráter da discordância, da sua distribuição, assim como também do nível de tensões, temperatura e concentração de hidrogênio [87, 88, 95, 96].

A energia de interação entre o campo de tensão de uma discordância em aresta e o hidrogênio, W, pode ser expressada no sistema de coordenadas polares, (r, θ), pela equação 2.13 [97]. Onde G é o módulo de cisalhamento, ν o coeficiente de Poisson, V o volume de relaxação do átomo de hidrogênio e b o vetor de Burges. De forma que o máximo de energia de interação 44,41 kJ/mol é obtido para $\theta = 0$, $G = 86\text{GPa}$, $r = b = 0,248\text{nm}$, $\nu = 0,29$ e $V = 2,7x10^{-6}\text{m}^3/\text{mol}$ [98].

$$W = \frac{Gb(1+\nu)V}{3\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin\theta}{r} \tag{2.13}$$

As discordâncias não só atuam como sítios aprisionadores. Ao se movimentarem, arrastam a atmosfera de hidrogênio que as envolve, assim como também podem trocar hidrogênio com outros sítios aprisionadores que encontrem no caminho. Este fenômeno de aprisionamento é conhecido como aprisionamento dinâmico. Sob deformação plástica a quantidade de discordâncias aumenta, havendo desta forma mais sitios para que o hidrogênio ser aprisionado, aumentando sua concentração dentro do metal. Adicionalmente, como a deformação plástica impõe movimento as discordâncias e o transporte de hidrogênio é facilitado [99–101]. Medidas experimentais de solubilidade e difusividade, em amostras de ligas de Cr previamente deformadas, evidenciaram que o aprisionamento nas discordâncias, induz aumento na solubilidade aparente assim como também uma redução de quase 5 ordens de grandeza na difusividade aparente [102]. Fato também corroborado pela facilidade da desgaseificação com o aumento na deformação plástica [103, 104].

Stroe [105] dividiu os processos de transporte do hidrogênio no metal, auxiliado pelas discordâncias, em dois casos críticos: quando o hidrogênio está presente antes do inicio da deformação plástica, e o caso no qual o hidrogênio penetra durante a deformação plástica.

- No primeiro caso, se todo o hidrogênio que acompanha o processo de deformação é introduzido antes deste ultimo começar, a distribuição será uniforme e a concentração permanecerá constante. Mas, ao iniciar a deformação, as discordâncias que estão se formando aprisionarão dinamicamente hidrogênio no seu campo de tensão. No momento em que estas começam a se movimentar, dependendo da velocidade, podem transportar ou perder o hidrogênio que tinha sido aprisionado.

  Nos caso dos aços o processo de descarga pode, praticamente, duplicar a concentração do hidrogênio na matriz, caso a taxa de deformação seja muito alta. Se as discordâncias interceptam um obstáculo, diminuem a velocidade, e podem novamente atrair átomos de hidrogênio. Por conseguinte, se as discordâncias encontram-se estáticas, agiram como fontes de hidrogênio no interior da microestrutura.

- Se o carregamento de hidrogênio é simultâneo com a deformação plástica, as discordâncias que se movimentam desde a superfície podem transportar hidrogênio a uma concentração similar a da superfície em contacto com o meio.

  As discordâncias facilitam o transporte do hidrogênio para o interior do metal. A velocidades baixas podem liberar hidrogênio ao se movimentar, como no caso anterior. A velocidades maiores que uma velocidade crítica, as discordâncias

forneceram hidrogênio ao interior da matriz à mesma concentração do meio. Ou seja, podem introduzir hidrogênio a concentrações ainda superiores a da própria matriz.

Um caso adicional, ocorre quando as discordâncias estão presentes na rede cristalina anteriormente ao ingresso do hidrogênio. Nesta situação o hidrogênio é aprisionado no campo de tensão que envolve à discordância, isto explica o aumentando da solubilidade aparente. O aprisionamento dificulta a mobilidade dentro da rede e produz uma diminuição na difusividade aparente. Este fenômeno é mais evidente em aços deformados a frio [106].

Precipitados e partículas de segunda fase

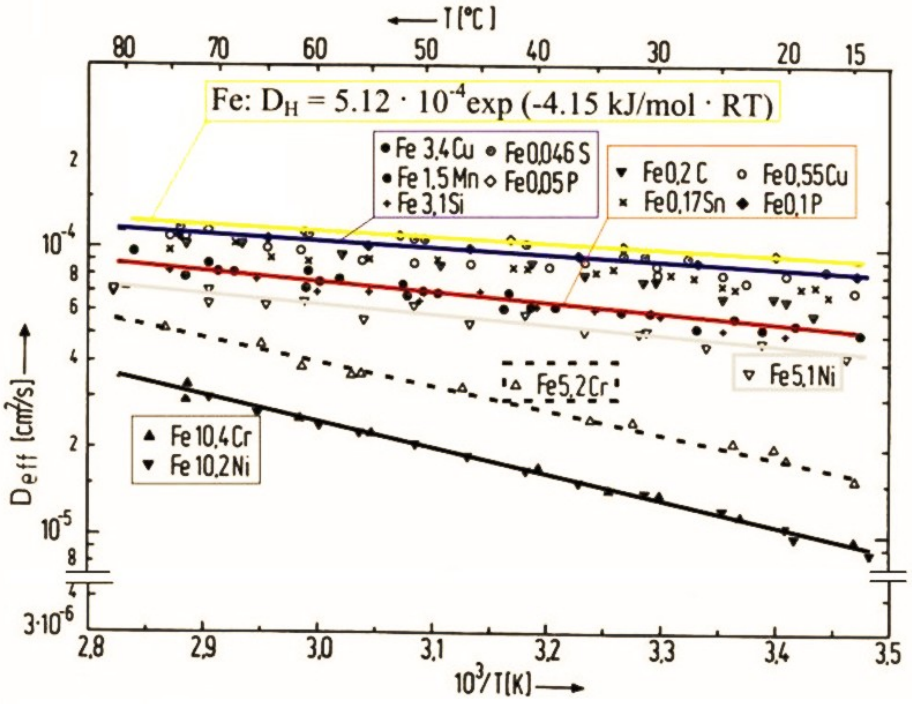


Figura 2.18: Difusividade aparente do hidrogênio nas ligas binárias de ferro em função da temperatura. Adaptado de [107].

A permeação do hidrogênio no aço é fortemente afetada pela presença de precipitados e inclusões. A eficiência do aprisionamento do hidrogênio na matriz metálica pela ação das partículas de segunda fase depende do tamanho, distribuição, morfologia e coerência das mesmas, sendo proporcional à distorção que elas causarem [82]. A morfologia e a coerência dos precipitados com a matriz do ferro nos aços acontecem em função do tratamento térmico, o aprisionamento dependerá também deste processo [108].

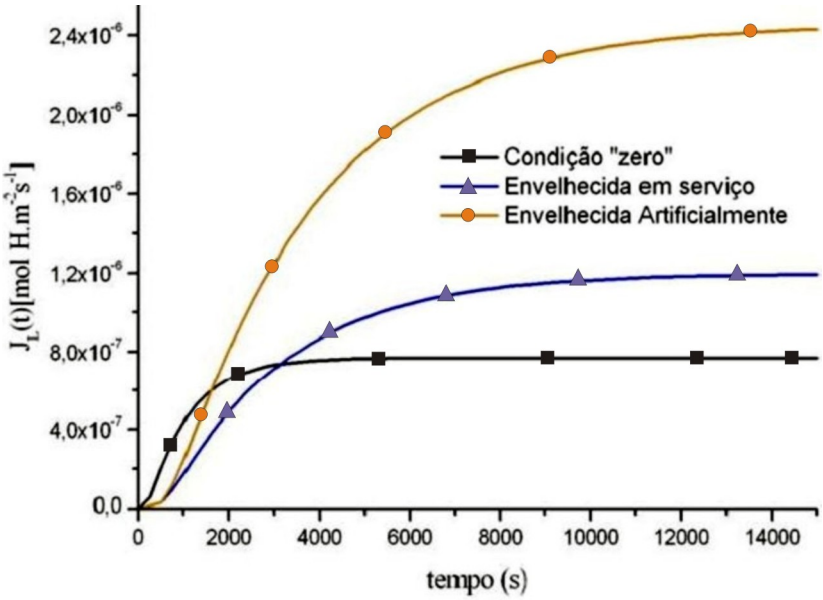
Nos aços, a dispersão dos carbetos é um fator fundamental no aprisionamento. Hinotani *et al.* estudaram, em aços de baixa liga, o efeito do revenimento na densidade de sítios aprisionadores reversíveis e irreversíveis, assim como a relação que tem com a ductilidade durante carregamento catódico com hidrogênio. Eles encontraram a existência de uma queda na ductilidade com o aumento na densidade de discordâncias e o crescimento dos carbetos M_2C [109].

No mesmo sentido, o efeito dos precipitados e inclusões sob a permeação e a difusão foi estudado em ligas de ferro com diversos teores de C, S, P, Mn, Si, Cr, Ni, Sn e Cu. Observou-se que o Si induz a maior diminuição na solubilidade [107, 110]. Também foi observado que os precipitados de Cr possuem uma forte tendência de aprisionar irreversivelmente o hidrogênio, levando a uma queda significativa na difusividade, como mostra a figura 2.18. É importante ressaltar a diminuição da difusividade produzida pelo aprisionamento, tanto no ferro como nas ligas a temperaturas inferiores a 200 °C [107].

Em aços de baixa liga, a morfologia dos carbetos altera significativamente a permeabilidade e a difusividade aparentes. Isto está ligado às mudanças induzidas na densidade de sítios aprisionadores reversíveis. A presença de cementita fina na ferrita envelhecida altera notoriamente a cinética da permeação, aumentando a solubilidade e diminuindo a difusividade. Portanto, a perlita fina possui uma maior difusividade e menor solubilidade aparente. Uma estrutura esferoidizada apresenta valores intermédios dos dois parâmetros. Como conclusão, a difusividade decresce com a dispersão dos carbetos F_3C, o que traz um aumento na densidade de sítios aprisionadores reversíveis [111, 112].

A exposição à altas temperaturas por tempos prolongados altera substancialmente a morfologia e a composição química dos precipitados. O efeito sinérgico destes dois fatores na distribuição dos sítios aprisionadores nos aços tipo Cr-Mo foi estudado por Siquara *et al.* [6]. Após submeter um aço CrMo a envelhecimento por 100h, compararam a solubilidade e a difusividade do material, com duas condições adicionais: normalizado e revenido, denominada como nova, e com uma amostra do material envelhecido em serviço por 20 anos, como ilustrado na figura 2.19. A degradação microestrutural sofrida pelo material foi severa, a microestrutura inicial banítica evolui até ferrítica perlita após do serviço. A maior capacidade de aprisionamento da microestrutura ferrítico perlítica induz aumento da solubilidade de 1,32 para 20,31 mol.H m^{-3}, enquanto que a difusividade caiu de $1{,}97\times10^{-10}$ para $0{,}76\ \times10^{-10}$ m^2s^{-1}.

Posteriormente Lemus *et al.* [93], compararam o aprisionamento de hidrogênio num aço CrMo com outro do mesmo tipo, modificado com 0,25% de vanádio, (Cr-MoV). Foram identificados dois sítios aprisionadores no aço CrMo e três no modificado com vanádio. O aparecimento de um pico adicional no espectro de dessorção



A solubilidade aumenta em 15 vezes na condição envelhecido em serviço, comparada com a condição nova.

Figura 2.19: Influência do envelhecimento no aço CrMo na permeação do hidrogênio. Adaptado de [14].

de hidrogênio no aço CrMoV é atribuído à precipitação de carbetos tipo MC, ricos em vanádio. Estes precipitados possuem uma maior capacidade de aprisionamento, mas a eficiência cai com o crescimento dos mesmos.

Wei *et al.* [76, 77, 113, 114] estudaram diversos aços com teores de titânio entre 0,20% e 0,30% e observaram que, nestes aços, o aprisionamento de hidrogênio nos carbetos acontece tanto na interface como no interior, porém este fenômeno é afetado pela morfologia dos precipitados TiC. Eles observaram que o carbeto TiC, com forma de disco, possui uma interface semicoerente e aprisiona hidrogênio no núcleo das discordâncias que ficam no contorno. Os precipitados perdem coerência com a matriz enquanto coalescem. Com uma interfase menos coerente a energia de barreira aumenta dificultando o aprisionamento. Embora a quantidade de hidrogênio que pode aprisionar o TiC incoerente dependa do tamanho das partículas, isto evidencia que, nestes tipo de partículas quando coalescidas, o hidrogênio é aprisionado principalmente pelos sítios octaédricos do carbeto e não na interfase precipitado-matriz. O reflexo desta situação é o progressivo aumento na energia de ligação com hidrogênio com a diminuição na coerência dos carbetos [76, 77]. Ver tabela 2.4, pagina 33. O aumento na energia de ligação poderia ser explicado pelo deslocamento do pico de dessorção para temperaturas maiores, produzido pelo retardo na difusão do hidrogênio, no interior dos carbetos coalescidos, durante a dessorção.

Outros precipitados que aprisionam hidrogênio no aço são o carbeto de nióbio NbC, os precipitados de cobre e outras inclusões não metálicas, como sulfeto de manganês, silício e nitratos de titânio [110, 115]. Estas inclusões aumentan sua ca-

pacidade de aprisionamento com a deformação plástica. As partículas submetidas a tensões durante a deformação sofrem fraturas, aumentando sua área; o carregamento eletroquímico realizado com densidades de corrente altas tem um efeito similar nas inclusões anteriormente mencionadas [110].

Lacunas

As lacunas podem ser consideradas como defeitos tridimensionais, ou seja, podem atuar como superfícies internas. Quando o estado de quimissorção é energeticamente mais favorável que a solução sólida intersticial, o hidrogênio será atraído em direção à lacuna e aprisionado por ela. Os átomos de hidrogênio passam a decorar o contorno das lacunas ocupando uma posição ligeiramente deslocada do centro. No caso do ferro, esta distância é aproximadamente 0,004 nm [116].

Os agregados de lacunas formados durante a deformação plástica podem aprisionar hidrogênio com alta energia de ligação associada, e tem um papel principal na fragilização pelo hidrogênio em aços de alta resistência [117].

2.6 Técnicas experimentais para estudar a interação hidrogênio-microestrutura

Existem numerosas metodologias e técnicas para caracterizar a solubilidade, a localização, o estado, a interação com a microestrutura, a formação de hidretos, a difusividade e a movimentação do hidrogênio em metais e ligas [118]. Entre as técnicas experimentais mais utilizadas para examinar estes fenômenos se encontram:

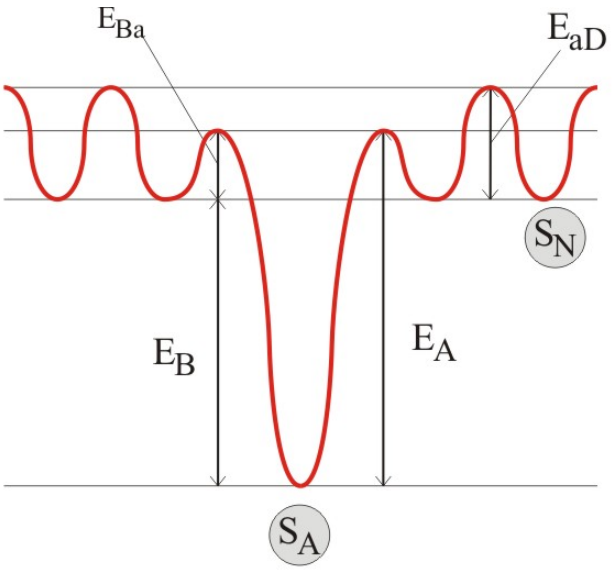
- Difração de nêutrons. Mediante esta técnica é possível definir a localização do hidrogênio na rede cristalina [119, 120].
- Cromatografia gasosa. Permite determinar rapidamente o teor de hidrogênio usando o método de extração a quente [121].
- Permeação por via gasosa. Utilizada para calcular o coeficiente de permeabilidade Φ , a difusividade aparente D_{app} e a solubilidade aparente S_{app} do hidrogênio e seus isótopos, em metais e ligas desde a temperatura ambiente até 600 °C [122].
- Espectroscopia mecânica. As medidas de atrito interno oferecem informações sobre a concentração do hidrogênio intersticial, limite de solubilidade e coeficiente de difusão, entre outras informações [123, 124]
- Autoradiografia. Utilizada para visualizar a distribuição do hidrogênio na microestrutura [110, 125, 126].

- Dessorção à temperatura programada (TPD). Amplamente utilizada para caracterizar os sítios aprisionadores pela energia de ativação da dessorção E_A, a energia de ligação E_B, a densidade de sítios e a fração de ocupação dos sítios [54, 60, 85, 127].

- Permeação eletroquímica. Permite determinar a permeabilidade Φ, a difusividade aparente D_{app} e a solubilidade aparente S_{app} [128, 129].

A seguir, os princípios das duas ultimas técnicas listadas anteriormente, serão descritos, pois fazem parte do planejamento experimental deste trabalho.

2.6.1 Dessorção à temperatura programada

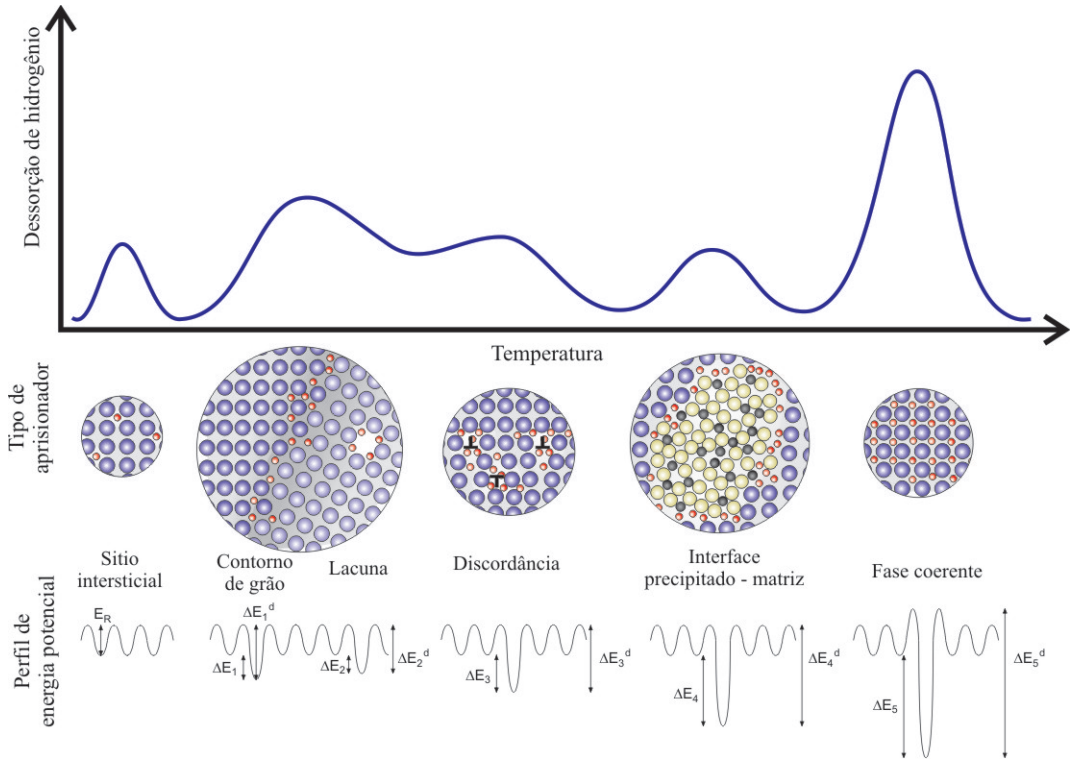


O hidrogênio no sítio aprisionador (S_A) precisa de uma energia de ativação (E_A) para sair da armadilha, a diferença entre esta energia e a energia de ligação (E_B) é a energia de barreira (E_{Ba}). Para o hidrogênio se difundir entre sítios normais da rede (S_N), ele precisa vencer a energia de ativação da difusão (E_{aD}).

Figura 2.20: Perfil da energia potencial da reação de dessorção do hidrogênio. Adaptado de [79].

A liberação de hidrogênio de uma armadilha pode ser considerada através de uma reação de dessorção, ver figura 2.20. Neste processo, o átomo aprisionado num sitio S_A deve superar uma energia de ativação para dessorver E_A. Esta energia é a soma da energia de ligação da armadilha com o hidrogênio E_B com a energia de barreira E_{Ba}. A energia de barreira, pela sua vez, representa a energia que um átomo num sitio normal da rede S_N precisa para poder ser aprisionado uma vez que entra em contato com a armadilha. A energia de barreira pode ser maior ou menor que a energia de ativação da difusão E_{aD}. Esta última é aquela o átomo de hidrogênio necessita superar quando está difundindo de um sítio normal da rede para outro do mesmo tipo.

O processo de dessorção é termicamente ativado e a taxa de evolução do hidrogênio pode ser descrita mediante a seguinte equação [79, 104]. Onde: $X_T = (N_O - N)/N_O$, sendo N_O a quantidade de hidrogênio aprisionado na armadilha no



Cada armadilha possui uma energia de ligação, consequentemente o hidrogênio dessorverá a uma temperatura diferente.

Figura 2.21: Diagrama do espectro de dessorção térmica, material com múltiplas armadilhas.

tempo $t = 0$ e N a quantidade no tempo $t > 0$; A a constante da reação; R a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

$$\frac{dX_T}{dt} = A(1 - X_T)exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \tag{2.14}$$

Na equação 2.14 o termo $(1 - XT)$ representa a quantidade de hidrogênio ainda restante na armadilha no tempo t, a probabilidade do hidrogênio conseguir escapar da armadilha é representada pela quantidade $exp(-E_A/RT)$. A validade deste modelo está restrita aos casos onde é possível considerar que o processo de dessorção é controlado pela saída do hidrogênio da armadilha, ou seja, a contribuição da difusão pela rede até a superfície ao processo global é desprezível.

Quando um material carregado previamente com hidrogênio é aquecido a uma taxa constante ϕ, o hidrogênio aprisionado na microestrutura começa a se dessorver com o aumento ta temperatura. No espectro de dessorção formam-se picos de evolução de hidrogênio a determinadas temperaturas. A temperatura na qual a reação de dessorção ocorre está relacionada com a energia de ligação de cada armadilha com o hidrogênio, como ilustra a figura 2.21.

No máximo da evolução do hidrogênio, a primeira derivada da equação 2.14 é zero, de tal forma que:

$$\frac{E_A \phi}{RT_C^2} = A\, exp\left(-\frac{E_A}{RT_C}\right) \tag{2.15}$$

Linearizando a equação 2.15 e diferenciado por $1/T_C$, se obtém a seguinte relação:

$$\frac{\partial\left[\ln\left(\phi/T_C^2\right)\right]}{\partial \ln\left(1/T_C\right)} = -\frac{E_A}{R} \tag{2.16}$$

A energia de ativação da dessorção pode ser determinada calculando a inclinação da reta $\ln\left(\phi/T_C^2\right)$ versus $\ln\left(1/T_C\right)$, obtida pela medida da temperatura do pico com a variação na taxa de aquecimento. Porém, caso a energia de ativação da difusão na rede E_{aD} seja muito alta, comparada com a energia de ativação da dessorção E_A, o processo de difusão é o controlador da evolução do hidrogênio. Neste caso, os picos são alterados pela difusão no interior da amostra.

Tabela 2.5: Energias de ativação e temperaturas de dessorção típicas dos principais defeitos microestruturais presentes no ferro e aços.

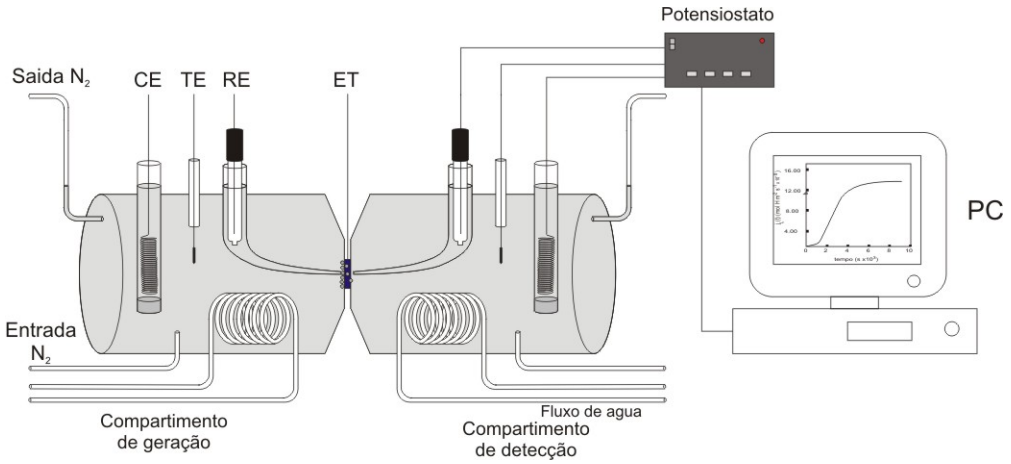
Aprisionador	E_B (kJ/mol)	T_C (°C)	ϕ (K/min)	Ref.
Difusão pela matriz	8			[130]
Fe_3C	10,8	120	3	[131]
Contornos de grão	17,2	112	2,6	[74]
Discordâncias	26,8	215	2,6	[74]
TiC coerente	35	220	1,7	[114]
Microvazios	35,2	305	2,6	[74]
TiC incoerente	58	620	1,7	[114]
Fe_3C matriz deformada	65,0	360	3,5	[132]
Inclusões MnS	72	495	2,6	[133]

A identificação dos picos no espectro de dessorção térmica é realizada analisando as mudanças que ocorrem neles, quando diferentes microestruturas do mesmo material obtidas por meio de tratamentos termomecânicos são ensaiadas. Outra forma de realizar a identificação é comparando os resultados da energia de ativação e a temperatura de dessorção com as reportadas na literatura para os defeitos microestruturais típicos do material. Na tabela 2.5 é apresentada uma lista dos valores de energia de ativação, temperatura de dessorção e taxa de aquecimento reportadas por diversos pesquisadores para os defeitos característicos da microestrutura dos aços.

2.6.2 Permeação eletroquímica

Esta técnica é usada para obter valores quantitativos dos parâmetros que definem a interação do hidrogênio com os metais e ligas. Baseada no trabalho de Devanathan e Stachurscki, o objetivo desta técnica é quantificar a concentração de hidrogênio na superfície de um eletrodo de paládio [128], posteriormente o trabalho de Boes e Zücher ampliou seu uso ao estudo do transporte de hidrogênio através da espessura

de uma membrana metálica [129]. Devido a sua simplicidade e flexibilidade, com respeito à modificação das condições de carregamento, além do baixo custo e nível de risco para realizar ensaios, esta técnica experimental é amplamente utilizada para medir os parâmetros da difusão, embora apresente dificuldade na reprodutibilidade dos experimentos e limitações para trabalhar a temperaturas elevadas.



Contra eletrodo CE, Eletrodo de trabalho ET, Eletrodo de referência RE,Termômetro TE.

Figura 2.22: Célula de permeação de hidrogênio.

No ensaio de permeação eletroquímica, a amostra é uma membrana metálica colocada entre dois compartimentos, ver figura 2.22. O carregamento é feito gerando hidrogênio na superfície da amostra do lado do compartimento de carga, aplicando uma corrente ou um potencial catódico. O hidrogênio, logo após de absorvido, permeia através da espessura da membrana seguindo a segunda lei de Fick, equação 2.12 página 27. No compartimento de detecção da célula, um potencial fracamente anódico é aplicado, de tal forma que todo o hidrogênio que chega nesta superfície é oxidado. O fluxo de hidrogênio é proporcional à corrente de oxidação lida pelo potenciostato, equação 2.17, onde J_L é o fluxo mássico de hidrogênio em $x = L$, I é a corrente de oxidação, F a constante de Faraday e A a área da membrana exposta à solução.

$$J_L = \frac{I}{FA} \tag{2.17}$$

Dependendo da forma como for feita a polarização ou a perturbação da membrana, ou seja das condições inicias e de contorno, o ensaio de permeação eletroquímica pode ter distintas variações [52, 134]. Os modos mais usados são o galvanostático−potenciostático e o duplo potenciostático.

Modo Galvanostático−potenciostático

Consiste em aplicar uma corrente catódica constante no compartimento de geração, portanto, garante-se na superfície catódica um fluxo constante de hidrogênio

durante o ensaio. Enquanto que a 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.

Com estas condições iniciais e de contorno, a solução da segunda lei de Fick está descrita pela equação 2.18.

Condições: $C(x,0) = 0\ J(0,t) = J_O\ C(L,t)\mid_{t>0} = cte$

Solução:

$$\frac{J_L}{J_O} = 1 + \frac{4}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{2n-1}exp\left(-\frac{(2n-1)^2\pi^2 Dt}{4L^2}\right) \tag{2.18}$$

Modo duplo-potenciostático

Nesta configuração se aplica um potencial catódico no compartimento de geração, enquanto no detecção se impõe um potencial anódico, mantendo desta forma, a concentração igual a zero no lado potenciostático. Registrando a corrente de oxidação de hidrogênio no lado de detecção se obtém a curva de permeação. Com as condições de contorno e iniciais fixadas, a solução da segunda lei de Fick está descrita pela equação 2.19.

Condições: $C(x,0) = 0\ C(0,t) = C_O\ C(L,t)\mid_{t>0} = cte$

Solução:

$$\frac{J_L}{J_O} = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\, exp\left(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{4L}\right) \tag{2.19}$$

Para calcular D_{app}, a curva de permeação deve ser ajustada ao modelo matemático correspondente ao modo da configuração utilizada no ensaio. Existem métodos de ajuste já padronizados, as quais consistem em procurar um único ponto do transiente da curva de permeação.

Tabela 2.6: Métodos para calcular a difusividade.

Tempo	Metodología	Modo	
		Galvanostático	Duplo−potent.
Retardo t_{lag}	t para $0,63 = J/J_{(L,\infty)}$	$D = \frac{L^2}{2t_{lag}}$	$D = \frac{L^2}{6t_{lag}}$
Médio $t_{1/2}$	t para $0,50 = J/J_{(L,\infty)}$	$D = \frac{0{,}14L^2}{t_{1/2}}$	$D = \frac{0{,}21L^2}{t_{1/2}}$
Inflexão t_b	Intsec.tangente ponto inflexão e J=0	$D = \frac{0{,}17L^2}{t_b}$	$D = \frac{0{,}14L^2}{t_b}$

Na Tabela 2.6 apresentam-se alguns métodos para calcular a difusividade a depender do modo utilizado no ensaio, sendo $J_{(L,\infty)}$ o fluxo mássico no equilibrio em $x = L$.

2.7 Efeito do Hidrogênio nos Aços

É bem conhecido que o hidrogênio causa um efeito deletério nas propriedades mecânicas dos metais e ligas assim como nos aços Cr-Mo [63, 135, 136]. No aço CrMo a concentração de hidrogênio presente, nas típicas condições de operação das unidades de hidrotratamento, está por volta de 3 ppm [137]. Embora 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, resultando em perda de resistência no material [2, 137]. Este fenômeno pode acontecer mesmo à temperatura ambiente, devido à alta difusividade do hidrogênio na fase α do ferro [70].

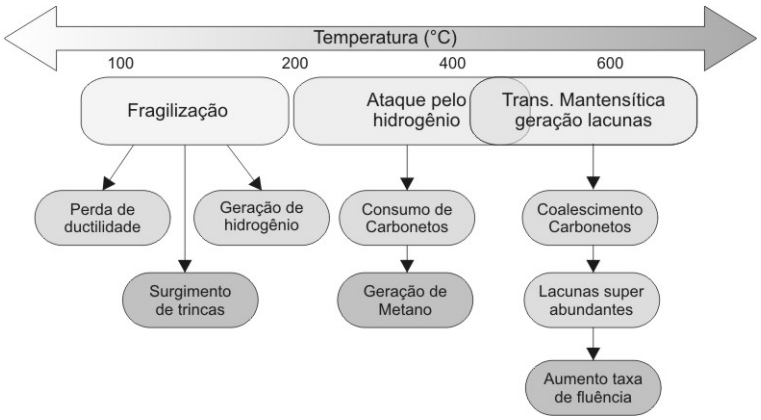


Figura 2.23: Diagrama esquemático dos efeitos do hidrogênio de acordo com a temperatura nos aços ferríticos. Adaptado de [14]

Os aços Cr-Mo sofrem dois fenômenos de degradação induzidos pelo hidrogênio, são eles: o ataque pelo hidrogênio que ocorre a alta temperatura (300-500 °C), e a fragilização pelo hidrogênio à temperaturas baixas. No primeiro, o hidrogênio dissolvido na microestrutura reage com o carbono da rede cristalina ou dos carbetos, formando metano no interior das cavidades nos contornos de grão. O aumento na pressão interna, somado ao efeito da difusão no contorno de grão em regime de fluência, leva ao coalescimento das cavidades e, conseqüentemente, resulta em fissuração intergranular podendo acontecer falha catastrófica do componente [138]. Por outro lado, a temperaturas abaixo de 150 °C, a fragilização pelo hidrogênio pode ocorrer nas paradas da planta durante o ciclo de resfriamento. Se o reator é resfriado muito rapidamente, o hidrogênio dissolvido nas paredes do reator à temperatura normal de operação, não consegue se difundir através da espessura da parede até sair do aço, produzindo a fragilização espontânea do material [7].

2.7.1 Fragilização pelo hidrogênio

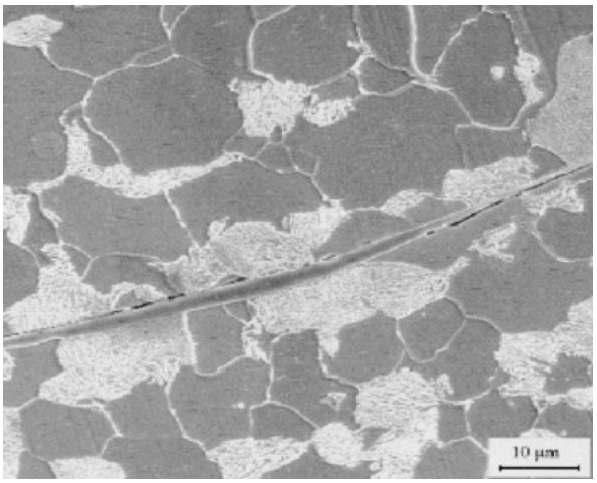
A fragilização pelo hidrogênio pode ser definida como a perda na ductilidade causada pela absorção de hidrogênio dentro do material, resultando em falha catastrófica e prematura durante a aplicação da carga. Neste processo, o material apresenta um modo de fratura frágil ou uma considerável diminuição na ductilidade, algumas vezes, com uma redução na resistência mecânica [56].

O fenômeno da fragilização pelo hidrogênio acontece na faixa de temperatura de 100 °C a 200 °C sendo responsável pela degradação nas propriedades mecânicas dos aços por diminuir a tenacidade podendo mudar a morfologia da fratura, sendo mais crítica em condições de baixa deformação em temperaturas próximas à ambiente, ver figura 2.23. O acúmulo de hidrogênio em sítios da rede cristalina pode enfraquecer as ligações metálicas e nuclear uma trinca, a qual, sob condições apropriadas, se propagará e levará à fratura dos componentes metálicos contaminados. Para ocorrer a fragilização pelo hidrogênio é requerido um tempo de incubação suficiente para que o carregamento de hidrogênio seja efetivo. Isto evidencia uma dependência da absorção de hidrogênio, resultando numa fratura retardada.

Em aços com limite de escoamento relativamente baixo, cerca de 540 MPa, uma forma comum de ocorrer a fragilização pelo hidrogênio é o denominado trincamento pelo hidrogênio, Este tipo de falha é típico nas tubulações que transportam produtos que contém H_2S, fabricadas com aços de média e alta resistência [139]. Neste tipo de dano, o hidrogênio que difunde dentro do material se recombina formando hidrogênio molecular em lugares específicos da microestrutura. O hidrogênio gasoso pode gerar pressões muito altas naqueles locais, as tensões oriundas da pressão do gás poderão ser suficientes para escoar o material e induzir a formação de empolamento, nesse caso, os danos são irreversíveis. Para materiais com ductilidade menor, o trincamento pode acontecer em ausência de tensões externas quando a pressão do gás excede uma tensão crítica.

A recombinação do hidrogênio acontece, geralmente, na interface da matriz metálica com as inclusões alongadas de sulfeto de manganês, ver figura 2.24. Por isto, os aços em serviço quando estiverem expostos à possíveis fontes de hidrogênio deverão ter um teor máximo de enxofre de 0,001% ou elementos de liga com Ca, ou algum elemento do grupo das terras raras como o Ce, que promovem a formação de MnS esferoidal [8].

A combinação entre hidrogênio atômico e tensões, aplicadas ou residuais, pode produzir interconexão entre as microtrincas formadas pelo hidrogênio molecular, ocasionando uma falha catastrófica do componente. Estas trincas são desenvolvidas de forma perpendicular à direção de aplicação da carga apresentando o aspecto típico de fratura intergranular neste tipo de falha.



Empolamento associado às inclusões MnS.

Figura 2.24: Trincamento induzido pelo hidrogênio em aço carbono exposto a H_2S. Adaptado de [8].

Com o aumento na resistência mecânica do material, a susceptibilidade dos aços à fragilização pelo hidrogênio aumenta [140]. Portanto, os componentes fabricados com aços de alta resistência, expostos a ambientes de serviço com hidrogênio, são particularmente susceptíveis a falhar prematuramente. Seja de forma gradual ou repentina, devido a este fenômeno, a falha acontecerá a níveis de tensão inferiores as de projeto [141].

Para a maior parte dos aços existe um limite máximo de tensão seguro para determinadas pressões parciais de hidrogênio. Este nível de esforço depende de forma inversa da resistência mecânica do material, além do fator decisivo do ambiente de serviço. No caso do aço CrMo às típicas condições de operação dos reatores de hidrotratamento, a fragilização pelo hidrogênio não apresenta um problema, mas, durante as paradas, se o resfriamento for suficientemente rápido para não permitir a saída de todo o hidrogênio dissolvido na alta temperatura, e pode ocorrer trincamento retardado pelo hidrogênio abaixo dos 150 °C . A solubilidade aparente do hidrogênio, a alta temperatura, e a difusividade aparente dependem do aprisionamento e, consequentemente, da microestrutura. Ou seja, a microestrutura do aço CrMo influencia sua susceptibilidade a sofrer fragilização pelo hidrogênio [2].

2.7.2 Ataque pelo hidrogênio

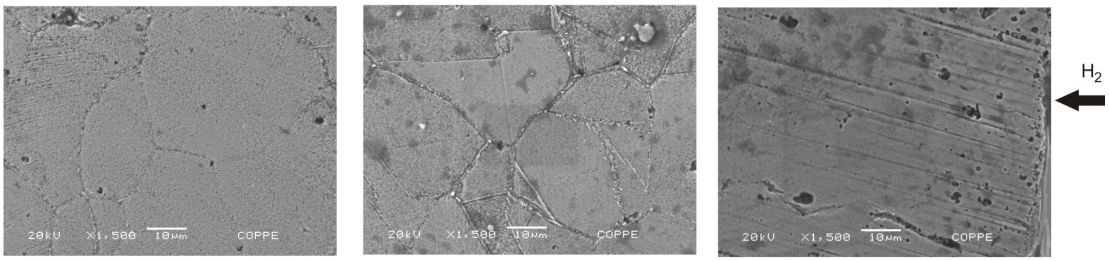
O ataque pelo hidrogênio é um fenômeno que ocorre a temperaturas superiores a 200 °C e envolve a formação de uma segunda fase, o metano, formado quando o hidrogênio reage quimicamente com o carbono, de acordo com a equação 2.20. Este fenômeno possui uma cinética lenta, requerendo um longo tempo de incubação. Geralmente, envolve períodos desde horas até anos de exposição do aço a elevadas temperaturas quando em contato com hidrogênio [142].

$$M_X C_Y + 2H_2 \longleftrightarrow CH_4 + M_W \tag{2.20}$$

É comum classificar o ataque pelo hidrogênio segundo o lugar onde a reação química, descrita na equação 2.20, ocorre preferencialmente. Se acontecer na zona perto da superfície, se diz que é uma descarburização superficial caso contrario é chamada de descarburização interna.

No caso da descarburização superficial, o hidrogênio entra na rede cristalina e reage com o carbono presente na matriz ferrítica de acordo com a equação 2.20. Como resultado se forma uma zona descarburizada, produzindo uma redução local da resistência e dureza e um aumento da ductilidade. A profundidade desta zona aumenta com o avanço do frente de reação. A velocidade de avanço é limitada pela difusão dos átomos de carbono em direção à superfície. A força motriz deste processo é o gradiente de concentração. Para manter o equilíbrio termodinâmico na zona empobrecida de carbono, os carbetos se dissolvem. Ou seja, a estabilidade dos precipitados limita a taxa de descarburização superficial e melhora a resistência do aço a este tipo de ataque [143].

No caso de descarburização interna, o hidrogênio se difunde e reage com o carbono na solução sólida da matriz, formando CH_4. Esta molécula é grande demais e não consegue se difundir pelo metal e se mantém aprisionada nos vazios e nos contornos de grão [144].



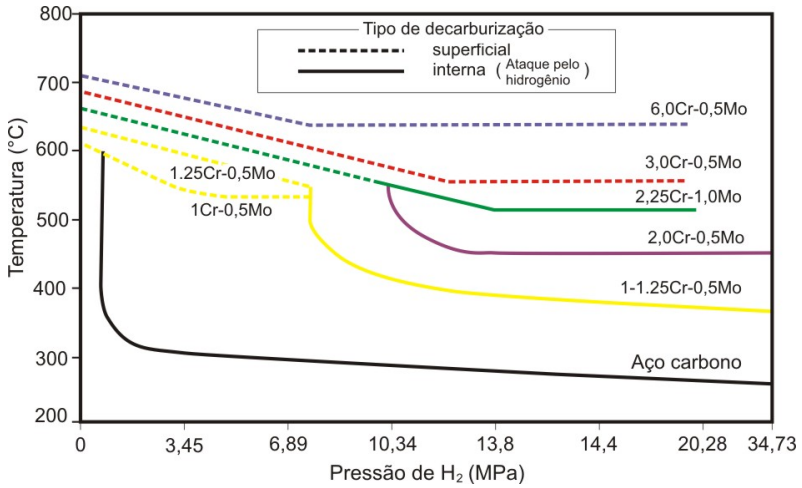
(a) Borda externa, (b) Centro da parede, (c) Borda interna em contato com H_2. A superfície em contato com o hidrogênio apresenta descarburização interna e superficial.

Figura 2.25: Ataque pelo hidrogênio na parede de uma autoclave de hidrogenação gasosa de aço austenítico.

Com o passar do tempo, as cavidades crescem devido à contínua difusão do hidrogênio que reage com o carbono, aumentando a pressão dentro do vazio e diminuindo a resistência mecânica da matriz ao redor, pela perda de carbono intersticial [138]. Na figura 2.25 se apresenta o ataque pelo hidrogênio sofrido por uma autoclave de hidrogenação de aço austenítico, após dois anos trabalhando de forma intermitente a 200-400 °C e 0,6 MPa de hidrogênio.

Os vazios, formados no processo de ataque, crescem e começam a se ligar produzindo fissuras, e o teor de carbono na ferrita diminui. Os carbetos começam a se

dissolver e, como resultado, o C na ferrita aumenta e novas moléculas de CH_4 são formadas [142, 145].



A resistência ao ataque pelo hidrogênio aumenta com o teor Cromo. O aço 2,25Cr-1Mo pode operar de forma segura abaixo dos 500 °C.

Figura 2.26: Curvas de Nelson dos limites operacionais de temperaturas e pressão de hidrogênio para os aços Cr-Mo. Adaptado de [146].

O comportamento dos aços aplicados em ambiente com hidrogênio foi resumido por Nelson [147] apud [146]. A família de curvas conhecidas como Curvas de Nelson é apresentada na figura 2.26, nas quais delineiam a segurança em termos de temperatura e pressão parcial de hidrogênio para as ligas comumente usadas em serviço com o hidrogênio.

Os aços Cr-Mo podem falhar a alta temperatura por causa do ataque pelo hidrogênio durante o tempo de serviço em reatores de hidrogenação. O hidrogênio permeia a parede reagindo com o carbono em solução sólida para formar metano. Dependendo das condições de serviço, o ataque pode ser superficial ou interno, ver figura 2.26. Este fenômeno está ligado à formação de cavidades, fissuras e trincas cheias de gás metano e produz um decrescimento considerável nas propriedades mecânicas [146]. O ataque pelo hidrogênio limita as condições de operação que podem suportar os aços Cr-Mo convencionais ou modificados [2]. A susceptibilidade ao ataque pelo hidrogênio nos aços Cr-Mo está determinada pela microestrutura do aço, principalmente pelos carbetos M_XC_Y. Uma alta estabilidade destes precipitados resulta numa pressão de metano reduzida, evitando o crescimento das cavidades [148].

2.7.3 Formação de lacunas superabundantes

As lacunas estão sempre presentes nos metais. Sua concentração aumenta com a temperatura devido aos defeitos estarem entropicamente estabilizados. A presença de hidrogênio na rede cristalina modifica drasticamente a concentração de equilíbrio

das lacunas elevando sua magnitude significativamente. Este efeito é explicado em termos da queda na energia de ativação da interdifusão na matriz induzida pelo enfraquecimento das ligações entre os átomos metálicos devido à presença do hidrogênio [48]. O aumento na proporção de lacunas na rede cristalina, por causa do efeito concorrente da pressão de hidrogênio e temperatura, induz um aumento no coeficiente de interdifução e facilita o coalescimento dos carbetos e o crescimento das trincas em ligas endurecidas por precipitação submetidas a estas condições [149].

Nas altas pressões e elevadas temperaturas têm sido reportadas concentrações de lacunas extremamente elevadas, que seriam esperadas num metal perto do ponto de fusão. Este fenômeno é chamado de lacunas superabundantes (LSA) e tem sido observado em muitos metais. As lacunas superabundantes são estáveis mesmo quando o material retorna a temperatura e pressão ambiente, o que sugere que as condições extremas simplesmente aceleram a cinética [116]. A alta concentração de lacunas está correlacionada a um aumento na quantidade de hidrogênio aprisionado, promovido, principalmente, pela formação de novas fases estáveis constituídas por complexos de lacunas e átomos do hidrogênio. No caso do ferro foi comprovada a formação de um complexo $VacH_6$, constituído por seis átomos de hidrogênio por complexo de lacunas [150].

As LSA também podem se formar a temperatura ambiente sobre alta fugacidade de hidrogênio ou mesmo com baixa fugacidade e com tempos longos [151]. A formação destas estruturas está relacionada com o processo de nucleação e crescimento das bolhas de hidrogênio ou *blisters*. De acordo com o mecanismo proposto por Ren [151], durante o carregamento catódico, o hidrogênio induz a formação de lacunas superabundantes, os agregados LSA−H formam microcavidades. Os átomos de hidrogênio se recombinam dentro destas estabilizando o agregado, as bolhas de hidrogênio dentro da microestrutura nucleiam e crescem, incrementando a pressão dentro do metal. Com a entrada de mais hidrogênio e a formação de mais lacunas, a pressão dentro das bolhas pode ultrapassar a força coesiva iniciando uma trinca.

2.7.4 Teorias sob o mecanismo da fragilização pelo hidrogênio

Desde os anos cinquenta tem surgido diversas teorias que tentam explicar o mecanismo que envolve o fenômeno da fragilização de metais e ligas. A maior parte das teorias é basicamente fenomenológica. Porém, com validade altamente restrita às condições particulares do problema estudado.

Existem diversos mecanismos gerais que tentam explicar a fragilização pelo hidrogênio, embora o processo atômico subjacente e a importância relativa entre os mecanismos ainda permaneça como uma temática controvertida. A seguir, são revisados brevemente alguns deles.

Teoria da adsorção ou da energia superficial

A teoria da adsorção ou da energia superficial foi a primeira teoria proposta para explicar o fenômeno da fragilização [152]. O fundamento desta teoria é a diminuição na energia de superfície de um metal com a adsorção de hidrogênio. Considera que a diminuição na energia da superfície é proporcional à concentração de hidrogênio adsorvido.

Quando o hidrogênio é adsorvido na superfície interna de uma trinca ou um vazio, a energia de superfície decresce abaixo de um valor crítico, iniciando o processo de trincamento. Seguidamente, na superfície criada pela propagação da ponta da trinca são adsorvidos mais átomos de hidrogênio, diminuindo novamente a energia da superfície. Este processo eventualmente levará a uma fratura instável.

A principal limitação desta teoria é explicar por que a redução da energia da superfície livre tanto para a adsorção do oxigênio quanto para qualquer outro gás não possui o mesmo efeito deletério, como acontece no caso do hidrogênio [105].

Teoria da decoesão

De acordo com este modelo, proposto por Troiano [153], o hidrogênio em solução induz uma diminuição das forças interatômicas de coesão, devido ao preenchimento da banda d de elétrons do ferro, com os cedidos pelos átomos de H, diminuindo a resistência coesiva dos planos de clivagem [154]. Como o resultado induz o bloqueio da plasticidade em microescala, normalmente resultando em uma fratura intergranular associada às impurezas segregadas no contorno de grão [155].

Este modelo considera que existe uma concentração crítica de hidrogênio para ocorrer fratura frágil, ou seja, o hidrogênio se acumula no contorno de grão até atingir um valor crítico, na qual o efeito fragilizante atua plenamente, produzindo decoesão das partículas da segunda fase, nucleação e propagação da trinca em baixa fugacidade de hidrogênio, envolvendo quebra de ligações atômicas na ponta da trinca [70].

Este modelo tem validade restrita ao modo de fratura frágil, intergranular, mas, não consegue explicar o acompanhamento de plasticidade na fratura frágil.

Aumento local da plasticidade pelo hidrogênio

Ao carregar catodicamente monocristais de ferro com uma alta densidade de corrente, Bernstein [156] encontrou uma ampliação das linhas de Kossel, o que interpretou como evidência da produção de defeitos induzidos pelo hidrogênio nos planos de deslizamento. Posteriormente, observações feitas por microscopia eletrônica de transmissão *in situ* comprovaram um aumento na mobilidade das discordâncias produzidas pela acumulação de hidrogênio nos monocristais de ferro [157]. O aumento na mobilidade, mesmo mantendo a tensão constante, tem sido observado tanto em discordâncias de espiral quanto em discordâncias de aresta e mistas, em arranjos ou

isoladas [96]. Estas evidências serviram de base ao surgimento da teoria do aumento local da plasticidade pelo hidrogênio (ALPH) proposta por Birnbaum [158].

Analises sistemáticos mostraram que o ALPH é produzido pela redução na interação entre as discordâncias e outros locais elásticos causada pelo hidrogênio em solução sólida [158]. Esta teoria está sustentada por observações experimentais das discordâncias características em aço inox 310S [95] e no alumínio [70], assim como por experimentos computacionais *Ad Initio* [159]. Os processos, que poderiam conduzir á fratura induzida pelo hidrogênio, explicados pelo enfoque ALPH, são:

1. O hidrogênio é atraído para a ponta da trinca:
   A aplicação de tensões externas produz localmente uma concentração de esforços de tração na vizinhança da trinca. Esta distribuição de tensões atrai o hidrogênio, que prefere os sítios intersticiais ligeiramente alongados.

2. Aumento local da plasticidade:
   Os átomos de hidrogênio segregados na ponta da trinca podem facilitar a geração de discordâncias e aumentar a mobilidade das mesmas, o que gera deformação plástica extensiva na frente da trinca, facilitando a propagação da mesma.

3. Redução da tensão de fratura:
   A maior geração e mobilidade das discordâncias, junto com a localização do deslizamento devido à inibição do deslizamento cruzado, permite a propagação da trinca a níveis de tensão menores, prévio ao escoamento geral longe da ponta da trinca.

Mesmo que a teoria tenha sustentação experimental, a queda na mobilidade das discordâncias na fragilização pelo hidrogênio, todavia, é um assunto não resolvido, da mesma forma que não é claro o papel das segundas fases em aços de alta resistência [160].

2.7.5 Hidrogênio como agente promotor dos defeitos

Kircheim [161] propôs que a interação do hidrogênio com os defeitos microestructurais presentes nos metais e ligas poderia ser melhor explicada se o hidrogênio segregado nos defeitos fosse considerado um *agente promotor dos defeitos*, segundo o Kirchheim. Um agente promotor dos defeitos teria sobre os defeitos microestruturais um efeito análogo ao que os surfactantes (agentes de atividade superficial) têm sobre a tensão superficial dos líquidos. Os surfactantes diminuem a energia de formação de novas superfícies, o que se reflete como um aumento na molhabilidade do líquido (efeito detergente). Este efeito é descrito quantitativamente na equação 2.21, onde γ é a energia livre superficial de um material B que possui um soluto A com um

potencial químico μ_A e um excesso Γ_A na superfície. Esta equação é utilizada com freqüência para expressar a queda na energia livre nos contornos dos grãos devido à segregação de átomos de soluto neles. Desta forma, um agente surfactante passa a ser um tipo particular de agente promotor dos defeitos que atua especificamente sobre a energia de formação das superfícies.

$$d\gamma = -\Gamma_A d\mu_A \; ou \; \left.\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_A}\right|_{nB,T,a} = -\Gamma_A \tag{2.21}$$

Sob este ponto de vista, o hidrogênio atua como um agente que induz uma redução na energia de formação de novos defeitos, tais como discordâncias ou lacunas, pelo que passaria a ser designado como um agente promotor dos defeitos. Adaptando a equação 2.21 a este novo enfoque, a quantidade γ é agora denominada como energia de formação de defeito e, analogamente, Γ seria o excesso de soluto por unidade dimensional do defeito, *i.e.* átomos do agente promotor dos defeitos por unidade de longitude (no caso das discordâncias) ou de área (no caso dos contornos dos grãos) ou por defeito (no caso das lacunas). Sendo que Γ pode ser definida em função da densidade de defeitos ρ por unidade de volume V e do número de átomos ou moléculas do agente promotor dos defeitos n_A, de acordo com a equação 2.22.

$$\Gamma_A \equiv \left.\frac{1}{V}\frac{\partial n_A}{\partial \rho}\right|_{V,T,\mu_A,n_B} \tag{2.22}$$

2.7.6 Interação do hidrogênio promotor dos defeitos com os defeitos microestruturais

O conceito de agente promotor dos defeitos é complementar à noção clássica de que os átomos de soluto segregam nos defeitos para ocupar sítios onde sua energia potencial é menor. Ou seja, simultaneamente à diminuição da energia potencial do hidrogênio ao segregar num defeito, ocorre uma queda na energia de formação desse tipo de defeito.

Pensar acerca do efeito do hidrogênio desta forma oferece várias vantagens:

- Oferece uma visão alternativa que ajuda a esclarecer o fenômeno de fragilização pelo hidrogênio, principalmente quando a fratura apresenta deformação plástica considerável.
- Permite conciliar as contradições marcantes entre as teorias que tentam elucidar a fragilização pelo hidrogênio.
- Facilita um entendimento mais intuitivo de outros fenômenos que o hidrogênio induz nos materiais, tais como o amolecimento por solução sólida e a formação das lacunas superabundantes.

Efeito do hidrogênio promotor dos defeitos na propagação dúctil de uma trinca

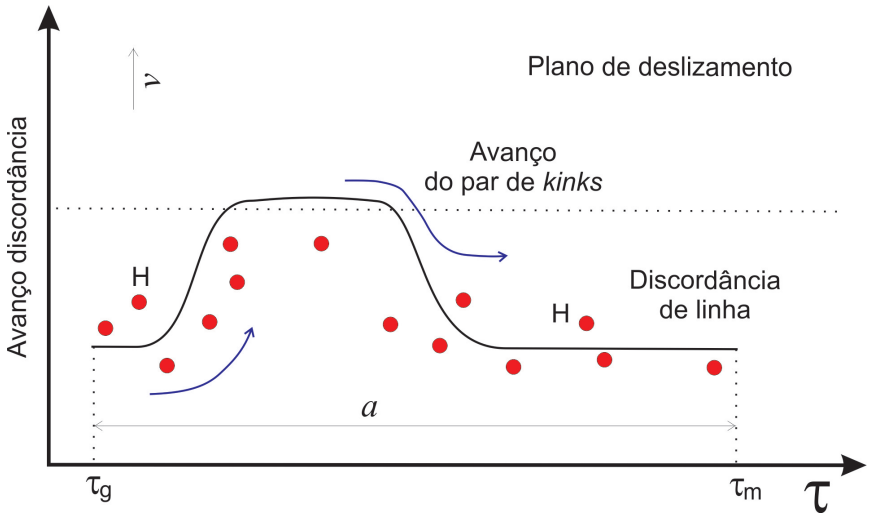
Os efeitos que contribuem com a propagação dúctil de uma trinca pelo modo de falha dúctil são: a emissão de discordâncias na ponta da trinca e a formação das lacunas que, sendo atraídas pelo campo de tensão diante da trinca se aglomeram formando microcavidades.

Por um lado, o aumento na quantidade de lacunas pode ser explicado pela menor energia de formação que elas possuem, quando na rede cristalina encontra-se hidrogênio atuando como agente promotor dos defeitos.

Adicionalmente, a presença de hidrogênio durante a deformação plástica influencia a movimentação das discordâncias, induzindo amolecimento ou endurecimento do material. Para explicar melhor tais fenômenos, a seguir, será analisada em detalhe a equação 2.23.

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = b\rho v + \frac{d\rho}{dt}b^2 \tag{2.23}$$

Esta equação descreve a taxa de crescimento de uma trinca $d\varepsilon/dt$, quando controlada pela dinâmica das discordâncias. Onde b é o vetor de burges, ρ a densidade de discordâncias, $d\rho/dt$ a taxa de formação de novas discordâncias e v a velocidade com que elas se movimentam na rede cristalina.



Sob condições de tensão e temperatura constantes, a velocidade de deslocamento v de uma discordância de comprimento a rodeada por uma atmosfera de Cotrell depende tanto do tempo τ_g no que um par de *kinks* forma-se quanto do tempo τ_m que ele precisa para se movimentar até o outro extremo da discordância.

Figura 2.27: Movimentação de uma discordância de linha e sua atmosfera de Cotrell pelo mecanismo de pares de *kinks*.

Visto que, segundo a teoria de Cotrell [162], a movimentação das discordâncias de borda numa rede cristalina com presença de soluto é efetuada pelo mecanismo

de pares de *kinks*, a velocidade com que discordâncias se movimentam dependerá de como os *kinks* foram gerados e de quanto tempo precisarão para se propagar ao longo do comprimento da discordância. É por isso que na parte direita da equação 2.23 v é substituída na equação 2.24 pelo termo $a\left[\tau_g + \tau_m\right]^{-1}$, onde a é o comprimento da discordância, τ_g o tempo requer o par de *kinks* em formar-se num extremo da discordância, e τ_m o tempo requerido para o par de *kinks* se deslocar até o outro extremo, ver figura 2.27.

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = b\rho a\left[\tau_g + \tau_m\right]^{-1} + \frac{d\rho}{dt}b^2 \tag{2.24}$$

O endurecimento por solução sólida ocorre pelo arrastamento do hidrogênio durante a movimentação pares de *kinks*, de forma que a velocidade de movimentação das discordâncias é controlada por τ_m que é o tempo que toma a movimentação dos *kinks* ao longo das discordâncias. Esta situação se apresenta quando $\tau_g > \tau_m$. Simultaneamente é necessário que a contribuição da movimentação das discordâncias à taxa de deformação total seja maior que o efeito produzido pela geração de novas discordâncias, [161]. Esta circunstância corresponde na equação 2.24 à condição $b\rho a\left[\tau_g + \tau_m\right]^{-1} > d\rho/dtb^2$.

O amolecimento por solução sólida pode acontecer em dois cenários:

- Quando a taxa de deformação é controlada pela taxa de geração das discordâncias, ou seja, quando a condição $b\rho a\left[\tau_g + \tau_m\right]^{-1} < d\rho/dtb^2$ ocorre devido ao aumento na geração de discordâncias induzido pelo efeito do hidrogênio.

- No caso em que a taxa de deformação é controlada pelo tempo de geração dos pares de *kinks* τ_g. Nessa conjuntura, pode ocorrer um aumento considerável na geração dos *kinks* ocasionado pela diminuição na energia de formação de novos *kinks* induzida pelo hidrogênio. Este fenômeno faz com que o efeito do retardamento das discordâncias pelo arraste de hidrogênio seja desprezível, [161]. Este mecanismo pode ser representado na equação 2.24 pelas condições $\tau_g < \tau_m$ e $b\rho a\left[\tau_g + \tau_m\right]^{-1} > d\rho/dtb^2$.

Nos dois mecanismos de amolecimento é requerida uma baixa energia de formação tanto das discordâncias como dos *kinks*. Estas condições poderiam ser satisfeitas em materiais com baixa energia de falha de empilhamento em presença de hidrogênio ou por médio de um de um alto potencial químico do hidrogênio visto que ele diminui a energia de formação dos defeitos.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Material como recebido

O material estudado neste trabalho foi um aço ferrítico que responde à denominação 2,25Cr-1Mo com codificação ASTM A335 - grau 22. O material foi cedido pela Petrobras na forma de chapa com dimensões $12 \times 500 \times 5$mm na condição normalizado e revenido possuindo uma microestrutura completamente bainítica.

3.1.1 Composição química

Foi realizada análise químico do material como recebido no Instituto de Pesquisas Tecnológicas IPT. Os resultados da análise comparados com a composição nominal ASTM A335 Gr22 são apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição química do aço $2,25Cr-1Mo$ usado no trabalho Vs. Padrão ASTM 335 Gr22. (% em peso)

	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Cr	Mo
CrMo	0,121	0,232	0,005	0,001	0,009	0,0069	0,022	2,13	0,96
ASTM	0,04-0,15	0,50*	0,30-0,66	0,035*	0,035*	–	–	1,88-2,62	0,85-1,15

* Percentual máximo admissível, Fe: Balanço.

3.1.2 Tratamentos térmicos de envelhecimento

Para efetuar o tratamento de envelhecimento artificial do material, foram usinados corpos de prova de tração e cortadas por eletroerosão, chapas de aproximadamente 1 mm de espessura. As amostras foram separadas em sete grupos. Um destes grupos foi analisado na condição como recebido (CrMo-Novo). As amostras restantes foram submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento artificial, a metade das amostras sob atmosfera inerte e as restantes sob atmosfera de hidrogênio. Todos os tratamentos foram realizados a 600 °C por tempos de 500, 1.000 e 2.000 horas

com a finalidade de induzir a evolução da microestrutura. A escolha da temperatura foi baseada num estudo preliminar, onde foram realizados envelhecimentos por 100 h às temperaturas de 500 °C, 600 °C e 700 °C [93]. Os detalhes dos tratamentos e as codificações utilizadas ao longo deste trabalho para referencia-os serão detalhadas nas subseções seguintes.

Tratamento térmico de envelhecimento sob atmosfera inerte

Amostras, em forma de corpos de prova e chapas do aço CrMo, foram encapsuladas em tubos de quartzo evacuados, posteriormente foram envelhecidas no forno a 600°C por tempos de 500, 1.000 e 2.000 horas (CrMo500, CrMo1000 e CrMo2000). Após da conclusão de cada um dos tratamentos, os tubos com as amostras foram resfriados lentamente até a temperatura ambiente dentro do forno.

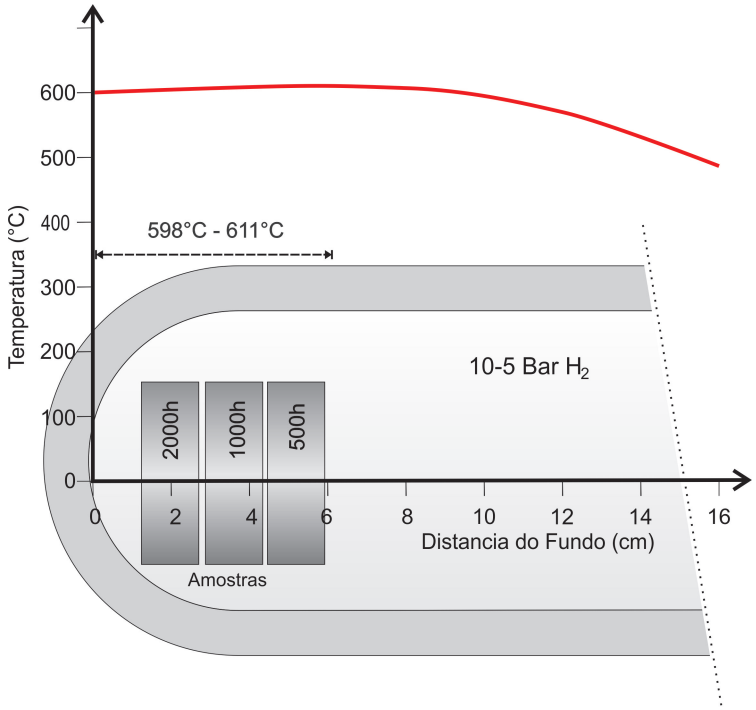


Figura 3.1: Perfil de temperatura na autoclave e distribuiçao das amostras durante o envelhecimento.

Tratamento térmico de envelhecimento sob atmosfera de hidrogênio

Para realizar o envelhecimento sob hidrogênio foi construída uma autoclave da liga Inconel®. Nesta autoclave foram hidrogenados corpos de prova e chapas do aço CrMo a 600 °C por tempos de 500, 1000 e 2000 horas sob uma pressão de hidrogênio de alta pureza, entre 5 e 10 Bar (CrMo500H2, CrMo1000H2 e CrMo2000H2). A disposição das chapas na autoclave e a gradiente de temperatura durante o envelhecimento é apresentado na figura 3.1.

Para evitar a formação de uma camada de óxido, que dificultasse a entrada do hidrogênio durante o tratamento, foram realizadas purgas na autoclave utilizando hidrogênio e evacuando-o com uma bomba de vácuo turbomolecular. Este procedimento foi realizado três vezes a temperatura ambiente e repetido a 80 °C antes de começar os tratamentos.

Figura 3.2: Sistema utilizado para o ataque das amostras com Nital 2% e lavagem com álcool.

A pressão do hidrogênio durante a o tratamento foi acompanhada usando um manômetro na autoclave. Uma vez que a pressão caía a 5 Bar, o envelhecimento era suspenso e o hidrogênio reintroduzido utilizando o procedimento anteriormente descrito. Após da conlcusão cada um dos tratamentos, as amostras foram resfriadas lentamente até a temperatura ambiente dentro da autoclave.

3.2 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural foi efetuada através de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, visando analisar o efeito do hidrogênio no processo de envelhecimento. Para acompanhar as mudanças nos precipitados e o regime de precipitação, os resultados da identificação dos precipitados, realizados no MET via EDS, foram comparados com os obtidos da difração de raios-x oriundos da luz síncroton.

3.2.1 Preparação metalográfica

A superfície das amostras de todas as condições foi preparada mediante desbaste nas lixas de granulometria 100, 220, 300, 400, 500, 600 e 1.200. Logo depois foram polidas, sequencialmente, até obter um acabamento metalográfico utilizando pasta de diamante com granulometrias de 6, 3, 1 e 0,25 μm.

3.2.2 Ataque das amostras

Para uma melhor comparação das microestruturas observadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, foi elaborado um procedimento que minimizasse possíveis variações nos ataques das amostras, produzidas por diferenças entre os tempos de imersão no reagente durante o ataque. As amostras foram fixadas em placas de vidro utilizando fio de platina, as placas são colocadas numa cesta de vidro que serve como suporte. Desta forma é possível submergir todas as amostras ao mesmo tempo numa cuba com Nital 2% por 1 min e posteriormente em outra com álcool etílico P.A. agitado magneticamente, ver figura 3.2.

3.2.3 Microscopia ótica

O ataque para revelação da microestrutura das amostras, com preparação metalográfica, foi realizado mediante ataque químico usando uma solução de Nital 2% pelo método de imersão, por 1 minuto aproximadamente. As análises foram realizadas usando um microscópio ótico Olympus BX 60M.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

O ataque para revelação da microestrutura foi realizado usando uma solução de Nital 2%, pelo método de imersão por 1 minuto aproximadamente.

O MEV foi utilizado para examinar a microestrutura, em especial a precipitação dos carbetos em amostras preparadas metalográficamente, assim como também para estudar as superfícies de fratura após ensaio de tração uniaxial.

Para realizar esta pesquisa foi utilizado o microscópio JEOL JSM 6460, o qual se encontra no Laboratório de Microscopia Eletrônica no PEMM/COPPE−UFRJ. As informações foram obtidas operando a uma tensão entre 15 a 20 kV através de elétrons secundários.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para uma caracterização mais detalhada da microestrutura, em especial para identificação dos carbetos presentes no aço, foram analisados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) amostras preparadas utilizando a técnica de réplica.

A identificação dos carbetos foi feita por comparação do espetro de energia dispersiva EDS de cada precipitado, com os espectros obtidos por Furtado para o mesmo aço [12].

Preparação das réplicas

Amostras com acabamento metalográfico foram atacadas por pincelamento por 2 min com Nital 10%. Em seguida foi depositada uma fina camada de carbono, usando um evaporador sob vácuo.

No filme de carbono depositado é marcado uma quadrícula com aproximadamente 1 mm de aresta. Posteriormente as amostras foram submergidas numa solução do reagente Vilella (5 ml HCl + 1 g ácido pícrico + 100 ml álcool etílico) por uns poucos minutos para desprender o filme onde os carbetos ficaram aderidos.

Para separar o filme da amostra, se retira cuidadosamente o conjunto da solução Vilella e se submerge lentamente um recipiente com álcool etílico. O filme carbono se quebra e desprende da amostra, os fragmentos flutuarão no álcool.

Os fragmentos são colados numa rede de cobre de 200 mesh e 3 mm de diâmetro, se retira cuidadosamente o excesso de álcool com auxílio de um filtro de papel. As replicas foram armazenadas num dessecador até seu análise no MET.

Procedimento da análise digital dos precipitados

Com a finalidade de caracterizar a distribuição de tamanhos dos precipitados e quantificar a fração volumétrica dos mesmos na microestrutura, foram fotografadas quatro regiões, escolhidas aleatoriamente, utilizando aumentos de 5.000× e 3.000×. Para minimizar o efeito dos gradientes de tons cinza ocasionados pela variação na espessura do filme de carbono e o processo de revelação manual dos negativos; as micrografias obtidas foram submetidas a um processo cuidadoso de normalização dos tons cinza ajustando a curva tonal da fotografia. Esta padronização foi realizada em setores com tons similares. Em seguida as micrografias foram binarizadas e analisadas, usando o programa Image-pro 6, para medir o diâmetro médio e a área de cada um dos precipitados.

Para caracterizar a distribuição de tamanho dos precipitados, estes foram medidos e classificados em grupos de acordo com seus diâmetros médios. As faixas de diâmetro médio de cada grupo são apresentadas na tabela 3.2 e foram selecionadas de forma que cobrissem os tamanhos dos precipitados presentes nas microestruturas estudadas no presente trabalho.

Tabela 3.2: Classificação dos precipitados segundo seu diâmetro médio.

Grupo	Tamanho Minimo (μm)	Tamanho Máximo (μm)
Fino 1	0,060	0,150
Fino 2	0,150	0,310
Intermedio	0,310	2,548
Grosseiro-Aglomerados	2,548	4,268
Aglomerado Massivo	4.268	16,300

3.2.6 DRX com luz síncroton

Os precipitados no aço CrMo são muito finos e se encontram dispersos na matriz ferrítica, isto impossibilita a caracterização da precipitação usando DRX convencional. Torna-se por tanto necessário o uso de uma fonte de elevada intensidade para poder resolver tal precipitação. O acelerador circular de elétrons do Laboratorio Nacional de Luz Síncroton LNLS atinge uma energia de 1,37 GeV que faz viável o estudo da precipitação no aço CrMo usando a linha de raios-x de pó (XPD) do acelerador. Todos os ensaios de difração foram realizados no LNLS. Cabe ressaltar que durante o transcurso da pesquisa, foram apresentados ao comitê cientifico do LNLS e posteriormente aprovados e executados, três projetos para a realização das medidas nas linhas do laboratório em Campinas-SP.

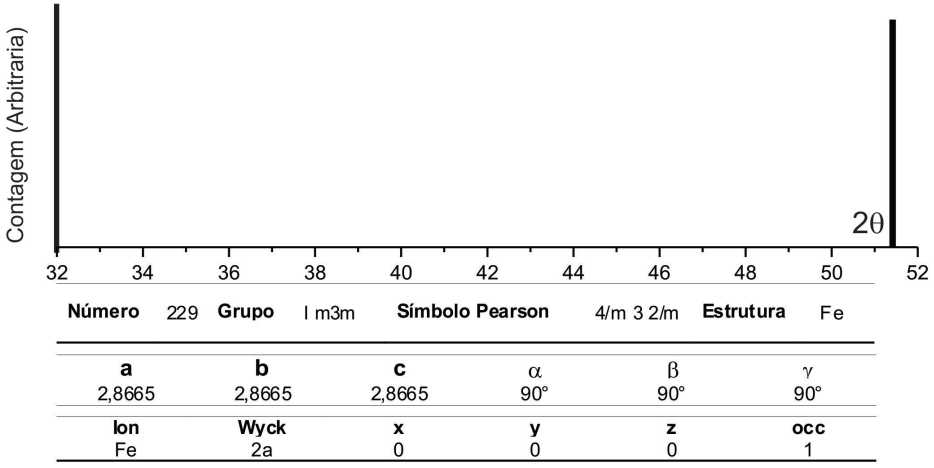


Figura 3.3: Ficha cristalográfica e pico no difratograma simulado do Ferro α. $\lambda = 1,77113\ \mathring{A}$. Adaptado de [163].

Amostras de chapa fina de cerca de 1 mm de espessura com acabamento metalográfico foram analisadas mediante difração de raios-x oriundos da luz síncroton. Em total foram realizadas três medidas. A primeira uma parte dos difratogramas foram obtidos na linha de pó do LNLS usando um comprimento de onda de 1,37779 Å; a segunda parte dos difratogramas foram obtidos na linha DRX-1 do LNLS usando um comprimento de onda de 1,77113 Å tentando minimizar a fluorescência do ferro e assim diminuir o ruído do *background*. A terceira medida foi realiza novamente na linha DRX-1 LNLS utilizando o mesmo comprimento de onda (1,77113 Å), mas, nesta oportunidade, foi empregado um analisador de grafite entre o feixe difratado e o sensor. O objetivo de utilizar este dispositivo foi restringir os comprimentos de onda que atingem o sensor a serem praticamente o mesmo do feixe monocromado que incide na amostra. Este *setup* experimental permite reduzir

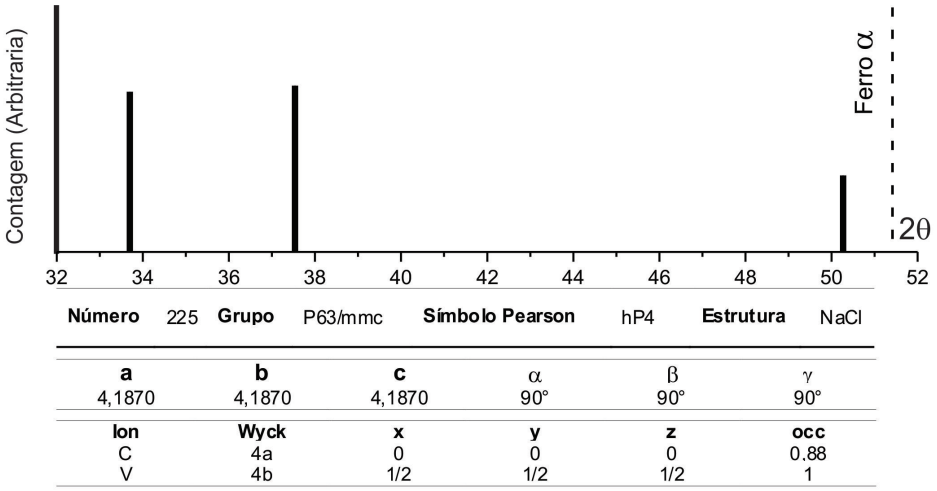


Figura 3.4: Ficha cristalográfica e picos no difratograma simula do carbeto MC. $\lambda = 1,77113\ \mathring{A}$. Adaptado de [163] com parâmetro de rede de [164].

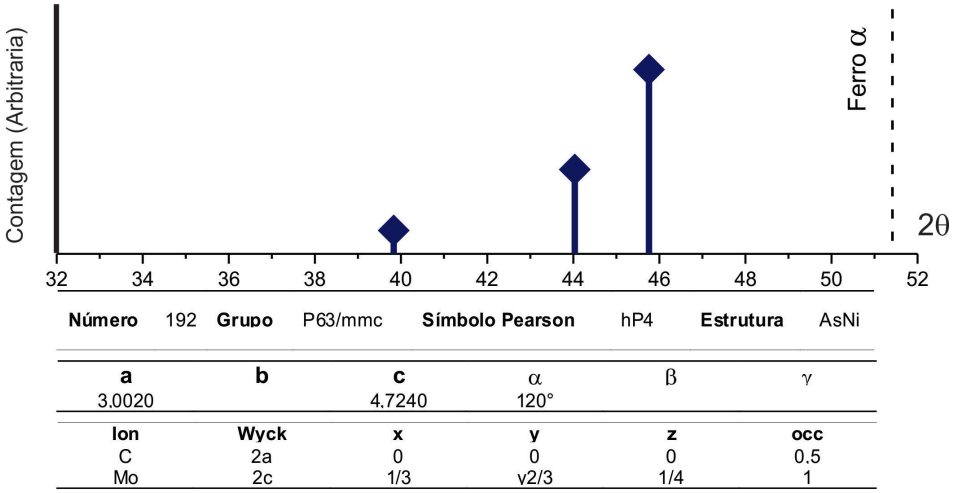
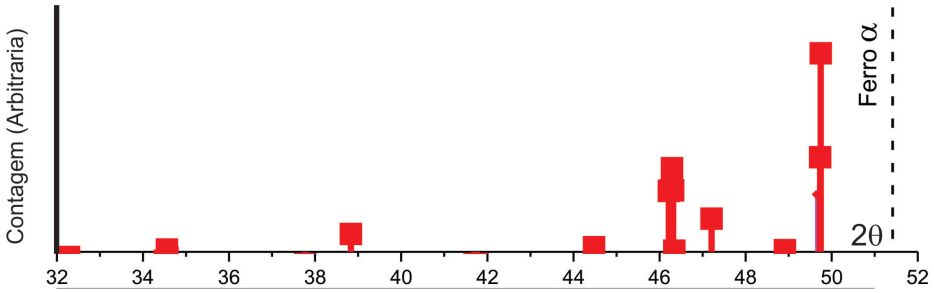


Figura 3.5: Ficha cristalográfica e picos no difratograma simulado do carbeto M_2C. $\lambda = 1,77113\ \mathring{A}$. Adaptado de [163] com parâmetro de rede de [165].

a detecção dos fótons com comprimentos de onda afastados ao do feixe monocromado, que seriam os produzidos pela fluorescência do ferro, obtendo desta forma uma maior redução do ruído no *background* da medida.

Para validar a comparação das intensidades dos picos produzidos nos diversos experimentos, na segunda e terceira medida foi realizada uma contagem de fótons igual para cada ponto coletado durante os ensaios. Desta forma, as medidas não foram afetadas pela queda normal do feixe, que ocorre durante o dia entre as reinjeções do feixe de elétrons no anel, mesmo com tempos experimentais de entre 4 h e 6 h.

As faixas de ângulos 2θ foram selecionadas a partir das curvas simuladas no *software* Powdercell usando os dados cristalográficos do ferro$-\alpha$ e dos carbonetos MC,



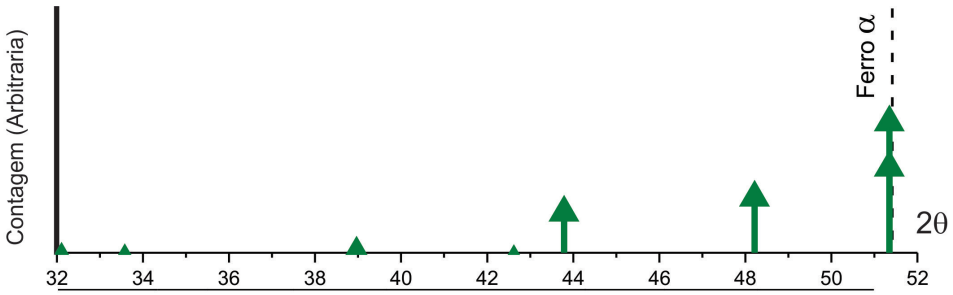
Número	62	Grupo	Pnma	Símbolo Pearson	oP40	Estrutura	Cr7C3

a	b	c	α	β	γ
4,525	7,010	1,2142	90°	90°	90°

Ion	Wyck	x	y	z	occ
C1	4c	0,4594	1/4	0,5629	1
Cr1	4c	0,0579	1/4	0,6261	1
Cr2	4c	0,2501	1/4	0,2063	1
Cr3	4c	0,2619	1/4	0,4165	1
C2	8d	0,0288	0,0291	0,3428	1
Cr4	8d	0,0565	0,0642	0,8119	1
Cr5	8d	0,2509	0,0657	0,0218	1

Figura 3.6: Ficha cristalográfica e picos no difratograma simulado do carbeto M_7C_3. $\lambda = 1,77113\ \mathring{A}$. Adaptado de [163] com parâmetro de rede de [164].

M_2C, M_7C_3, $M_{23}C_6$, e M_6C reportados na base dados do Pearson's Handbook [163] junto com os parâmetros de rede dos carbetos MC e M_7C_3 reportados por Zhang *et al* [164], para os outros carbetos foram escolhidos os parâmetros de rede reportados por Peddle e Pickles [165] enquanto que o parâmetro de rede do ferro foi calculado a partir dos dados experimentais utilizando o *software* FullProf. As figuras 3.3, 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8 apresentam as fichas cristalográficas e os difratogramas simulados das fases identificadas.

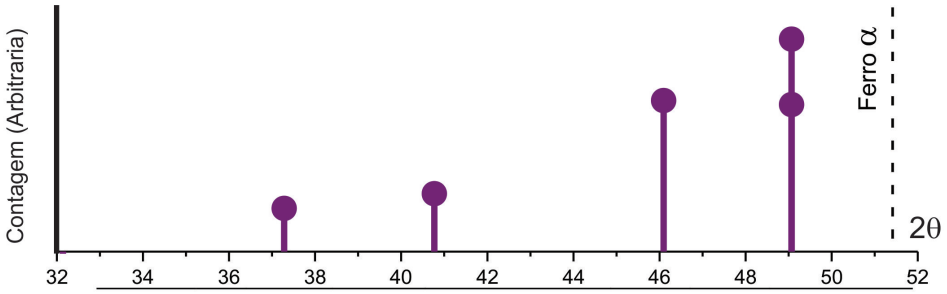


Número	225	Grupo	Fm-3m	Símbolo Pearson	cF116	Estrutura	Cr23C6

a	b	c	α	β	γ
10.6210	10.6210	10.6210	90°	90°	90°

Ion	Wyck	x	y	z	occ
Cr1	4a	0	1/4	0	1
Cr2	8c	1/4	1/4	1/4	1
C	24e	0	1/4	0	1
Cr3	32f	0.3809	1/4	0.3809	1
Cr4	48h	0.1699	0.0642	0.01699	1

Figura 3.7: Ficha cristalográfica e picos no difratograma simulado do carbeto $M_{23}C_6$. $\lambda = 1,77113\ \mathring{A}$. Adaptado de [163] com parâmetro de rede de [165].



Número	227	Grupo	Fd-3m	Símbolo Pearson	cF112	Estrutura	Fe3W3C

a	b	c	α	β	γ
11.0820	11.0820	11.0820	90°	90°	90°

Ion	Wyck	x	y	z	occ
C	16c	1/8	1/8	1/8	1
Fe1	16d	5/8	5/8	5/8	1
Fe2	32e	0,825	0,825	0,825	1
Mo	48f	0,195	0	0	1

Figura 3.8: Ficha cristalográfica e picos no difratograma simulado do carbeto M_6C. $\lambda = 1,77113\ \mathring{A}$. Adaptado de [163] com parâmetro de rede de [165].

3.3 Estudo da interação H-microestrutura

Uma vez caracterizada a microestrutura, obtida pelos diversos tratamentos térmicos de envelhecimento, o seguinte passo foi estudar a forma como essa microestrutura interage com o hidrogênio. Com este propósito realizaram-se ensaios de permeação de hidrogênio, por via eletroquímica nas amostras em todas as condições. Adicionalmente, aprisionamento do hidrogênio nos defeitos microestruturais foi estudado o submetendo amostras em todas as condições, carregadas eletroliticamente com hidrogênio, ao ensaio de TPD.

3.3.1 Carregamento eletrolítico

Para realização da hidrogenação via carregamento catódico, foram preparadas com acabamento metalográfico amostras de todas as condições. O eletrólito utilizado foi uma solução 0,1 M de H_2SO_4 com 2 mg/l de As_2O_3 para melhorar a eficiência da absorção de hidrogênio no aço [166]. Se aplicou uma corrente catódica de 10 mA/cm^2 para evitar a excessiva formação de microvazios e bolhas induzidas pelo carregamento eletrolítico [167, 168]. O carregamento foi realizado por 48 h, à temperatura ambiente, usando um fio de platina como anodo da célula eletrolítica.

Depois da hidrogenação, os subprodutos da eletrólise, depositados na superfície, foram retirados suavemente usando papel lixa de granulmetria 1.200, as amostras foram limpas com álcool etílico e água bidestilada. Posteriormente as amostras foram armazenadas sob vácuo por 12 h antes de realizar o ensaio de dessorção, para minimizar a quantidade de hidrogênio difusível em relação ao hidrogênio aprisionado.

3.3.2 Teste de dessorção a temperatura programada

Para realizar os ensaios de TPD, as amostras carregadas eletroliticamente com hidrogênio foram colocadas dentro de um reator de quartzo e submetidas a um fluxo contínuo de argônio de alta pureza, que atua como gás de arraste. As amostras são aquecidas desde a temperatura ambiente até 500 °C, utilizando uma taxa de aquecimento constante de 10 K/min. Com o incremento da temperatura o hidrogênio começa a se dessorver. Os gases são conduzidos até um espectrômetro de massa quadropolar, onde o hidrogênio presente no fluxo é identificado, utilizando uma bomba de vácuo turbomolecular, ver figura 3.9. Foram realizados 3 ensaios por condição.

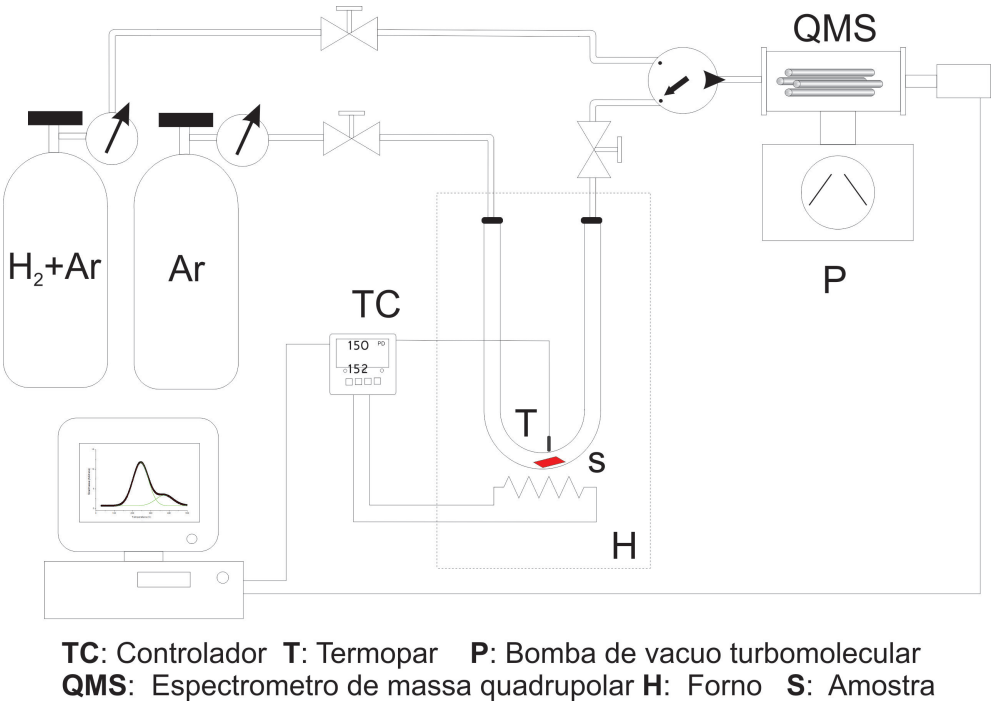


Figura 3.9: Esquema do dispositivo TPD.

3.3.3 Ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio

Amostras de todas as condições, com aproximadamente 1 mm de espessura, polidas com acabamento metalográfico, nos dois lados, foram submetidas ao ensaio de permeação eletroquimica. Os ensaios foram conduzidos no modo galvanostático−potenciostático, usando uma corrente catódica para geração de hidrogênio de 2 mA. Foram realizados 3 ensaios por condição.

Uma área de $4,65 \times 10^{-5}$ m^{-2} da amostra foi exposta à solução de $H_2SO_4$0,1 M com As_2O_3 2 mg/l do lado da geração, e a solução de NaOH 0,1 M do lado da detecção. Nos dois compartimentos foi introduzido nitrogênio para eliminar o oxigênio dissolvido na solução.

Antes de começar a permeação se espera o sistema se estabilizar no potencial de circuito aberto. Uma vez estabilizado o sistema se liga a corrente de catódica no lado da geração e se aplica o potencial de circuito aberto do lado da detecção, e começa-se a registrar a corrente de permeação. Quando é atingida a corrente de permeação no estado estável $J_{(L,\infty)}$, se desliga a corrente de geração do lado catódico e continua-se registrando o descaimento da corrente com o tempo do lado da detecção.

3.4 Caracterização mecânica

3.4.1 Ensaios de Tração Uniaxial

Os ensaios de tração uniaxial foram executados com o objetivo de avaliar as mudanças nas propriedades de resistência mecânica do aço com os tratamentos de envelhecimento aplicados. Foi utilizada a máquina universal de ensaios mecânicos EMIC do Laboratório de Propriedades Mecânicas do PEMM, PROPMEC de acordo com a norma ASTM E8/E8M−08 [169]. Foram realizados 3 ensaios por condição.

Os testes foram realizados à temperatura ambiente, a uma taxa de deformação de $2,5 \times 10^{-5}$ s^{-1}, e foram identificadas das tensões de escoamento, os valores de tensão limite de resistência mecânica e alongamento total. Adicionalmente, foram selecionados corpos de prova de cada condição para realizar estudos fratográficos.

Os corpos de prova foram usinados adotando as dimensões especificadas na norma DIN 50125(2004). A figura 3.10 apresenta as dimensões dos corpos de prova que foram utilizados nos ensaios de tração.

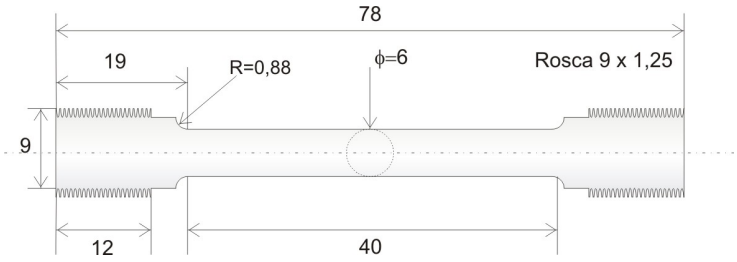


Figura 3.10: Desenho do corpo de prova utilizado para os ensaios de tração. Todas as dimensões em mm.

3.4.2 Ensaios de microdureza

Para avaliar o efeito que exposição prolongada a alta temperatura e a atmosfera de hidrogênio tenham sobre a dureza do aço CrMo, foram realizados testes de microdureza Vickers, em amostras em todas as condições. Estes testes foram efetuados obedecendo às especificações contidas na norma ASTM E92 − 82e2 [170] e aplicando uma carga de 1 kg por 15 s, usando a máquina de microdureza Vickers disponível

no Laboratório de Propriedades Mecânicas do PEMM. Foram analisadas 2 amostras por condição.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Caracterização microestrutural

4.1.1 Material como recebido

Microestrutura metalográfica

A figura 4.1 apresenta a micrografia do aço CrMo na condição como recebido. O material possui uma matriz completamente bainítica com uma intensa precipitação distribuída em toda a microestrutura. Observa-se a presença precipitados nos contornos da bainita e da austenita prévia assim como também dispersos no interior dos grãos.

A figura 4.2 apresenta a microestrutura da amostra CrMo como recebido observada por microscopia eletrônica de varredura usando elétrons secundários e com um aumento de 2.000×. Nesta micrografia observam-se carbetos finos em forma de bastonetes nos contornos tanto dos grãos da austenita prévia como da bainita. Num maior aumento é possível observar carbetos muito finos em forma de agulhas no interior da bainita, ver figura 4.3.

Identificação dos precipitados

O resultado da análise por microscopia de transmissão é apresentado na figura 4.4. A distribuição e tamanho dos precipitados são coerentes com as observadas por MO e MEV, figura 4.4 (a). A identificação dos precipitados no campo selecionado evidencia a presença dos carbetos M_2C, M_7C_3 e $M_{23}C_6$. Nota-se uma maior quantidade de M_7C_3 nos contornos dos grãos enquanto que o carbeto M_2C precipita preferencialmente no interior dos grãos, figura 4.4 (b). Embora fosse identificado $M_{23}C_6$ principalmente nos contornos da bainita, a porcentagem em número de carbetos identificado deste tipo foi baixa 5,7% do total de precipitados identificados, no caso do M_2C e do M_7C_3 as porcentagens foram de 33,8 e 60,5 respectivamente.

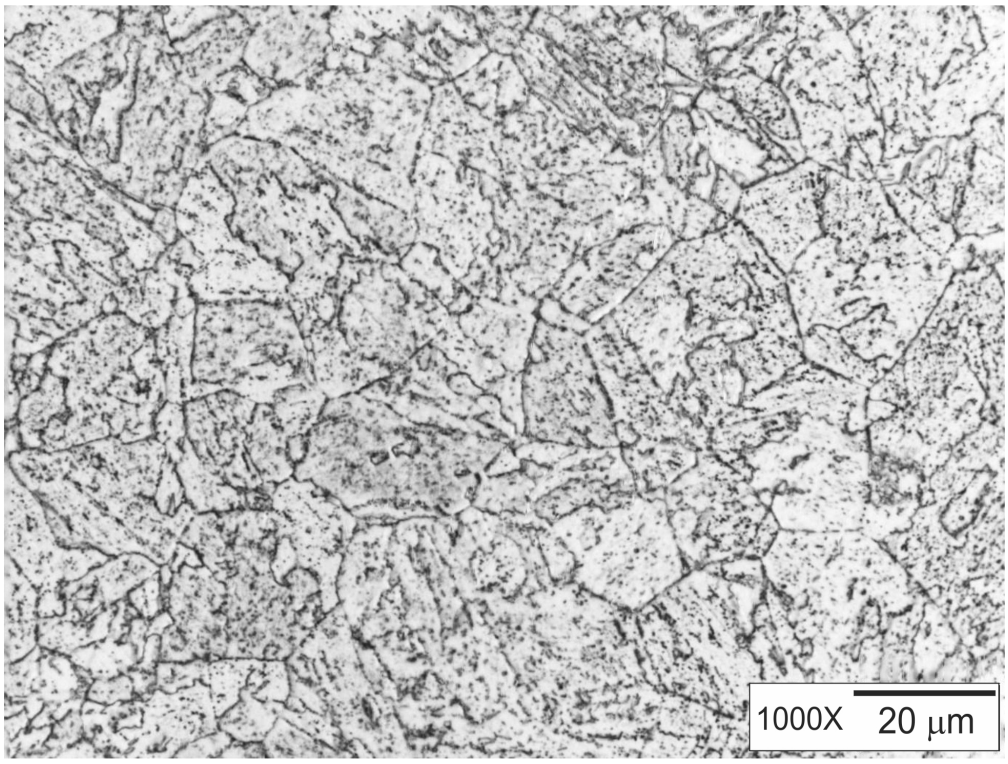


Figura 4.1: Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo na condição como recebido. Ataque Nital 2% por 1 min.

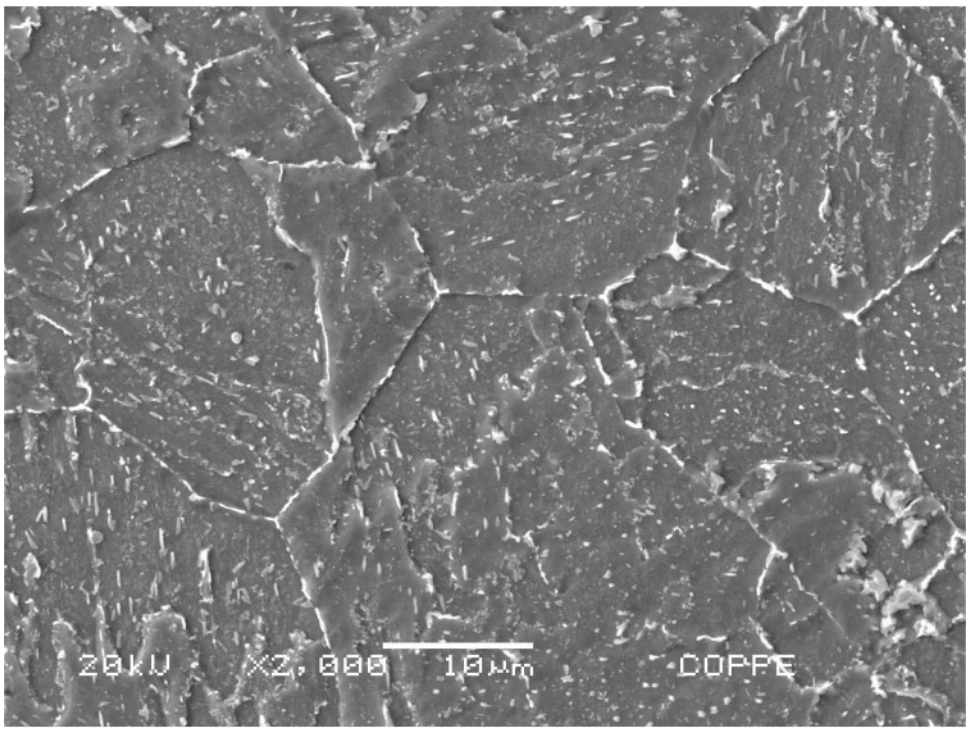


Figura 4.2: Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo na condição como recebido. Ataque Nital 2% por 1 min.

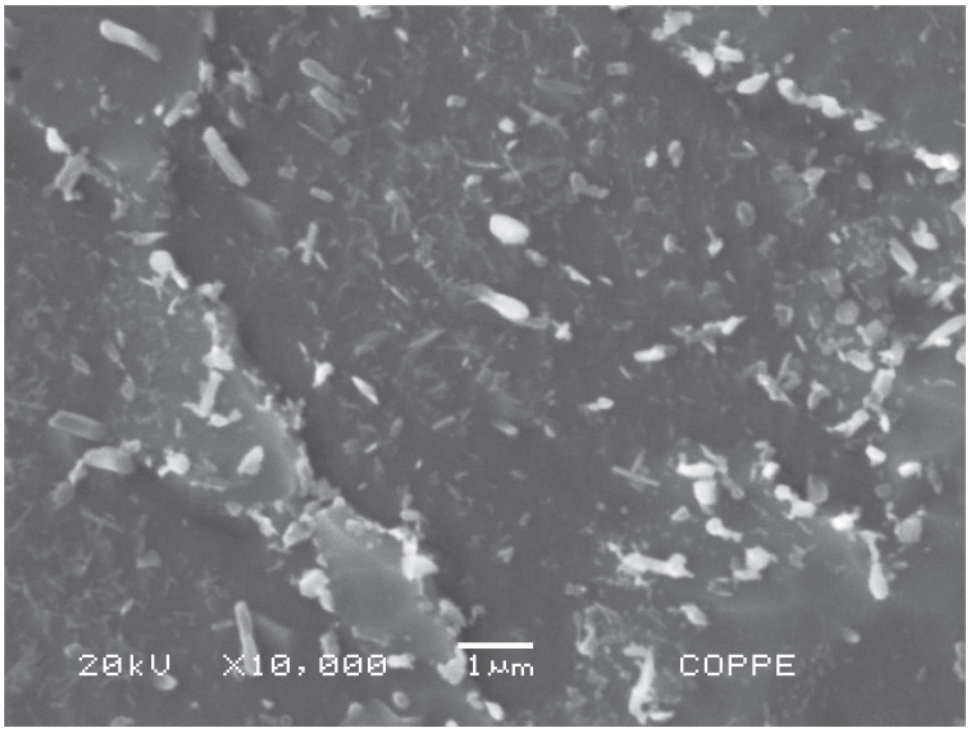


Figura 4.3: Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo na condição como recebido. Ataque Nital 2% por 1 min.

Foram identificados em total 210 carbetos no campo selecionado e nas suas vizinhanças.

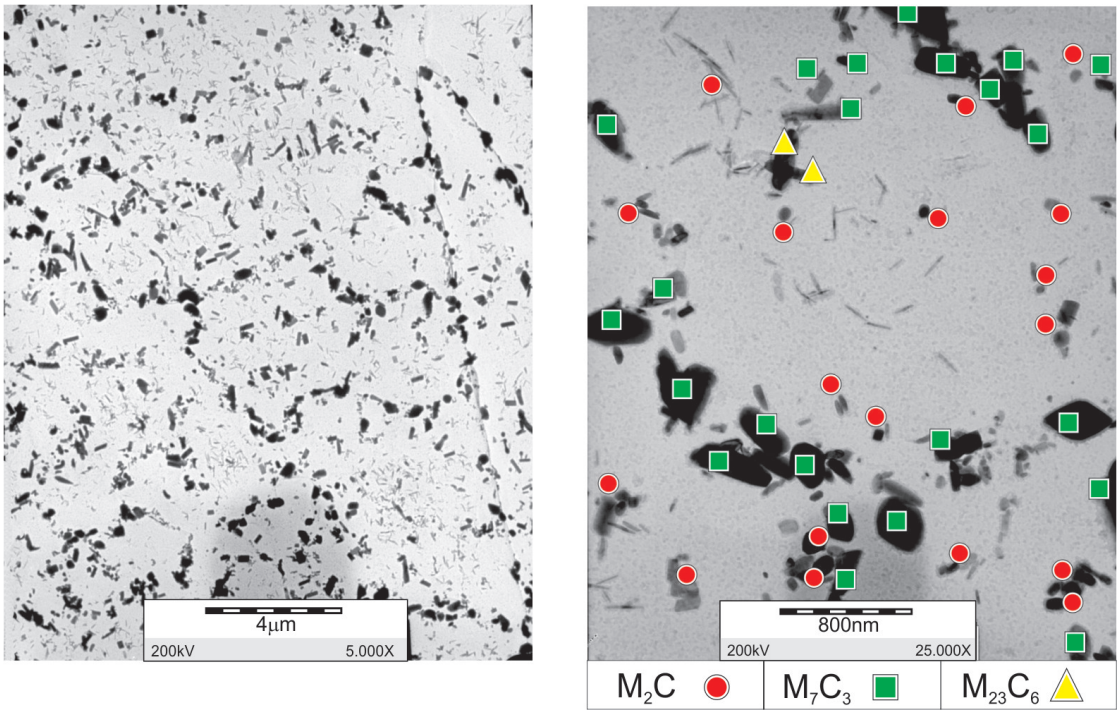


Figura 4.4: Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo na condição como recebido. (a) Campo selecionado e (b) detalhe com carbetos identificados por EDS.

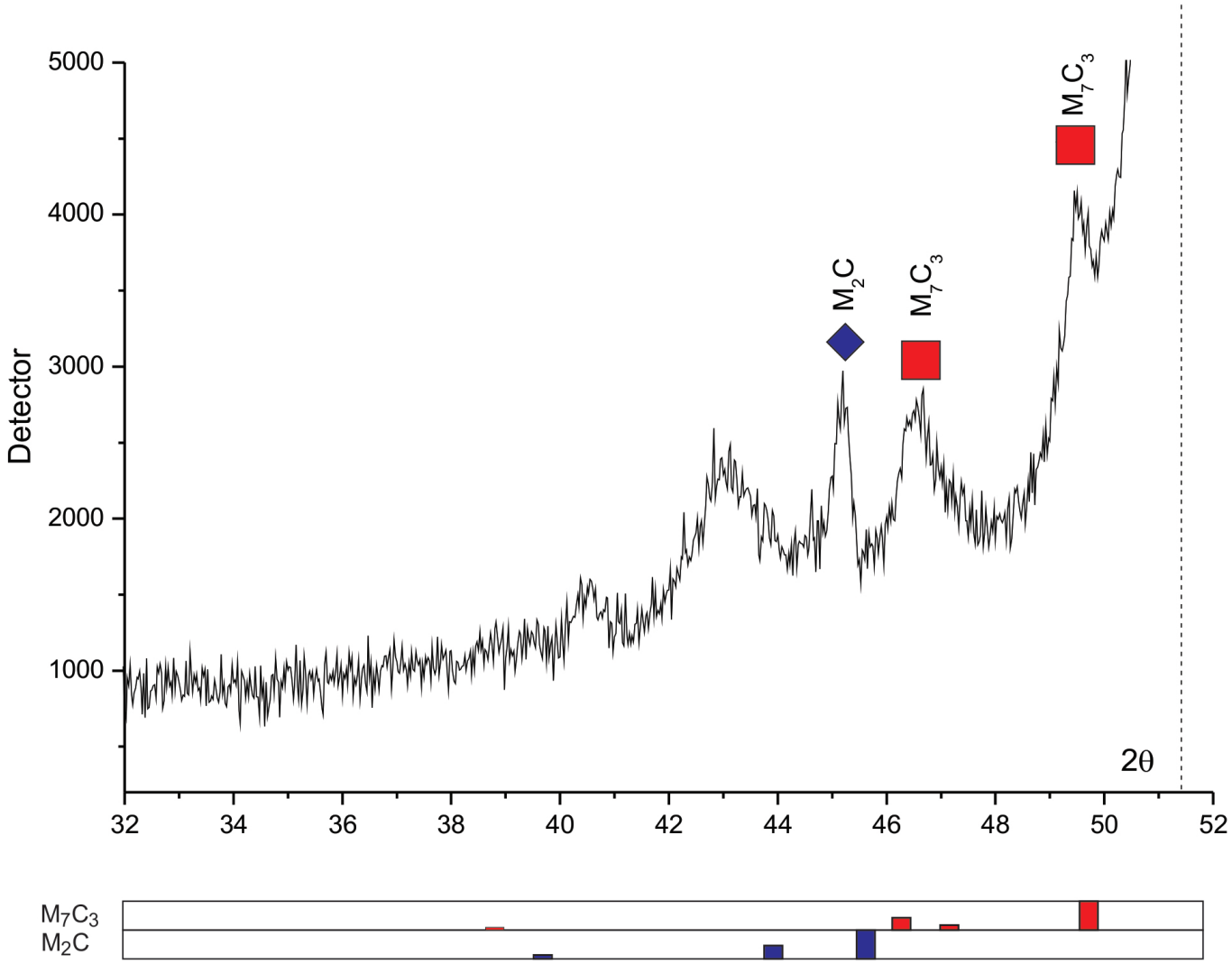


Figura 4.5: Difratograma 2,25Cr-1Mo na condição como recebido, $\lambda = 1,77113$ Å.

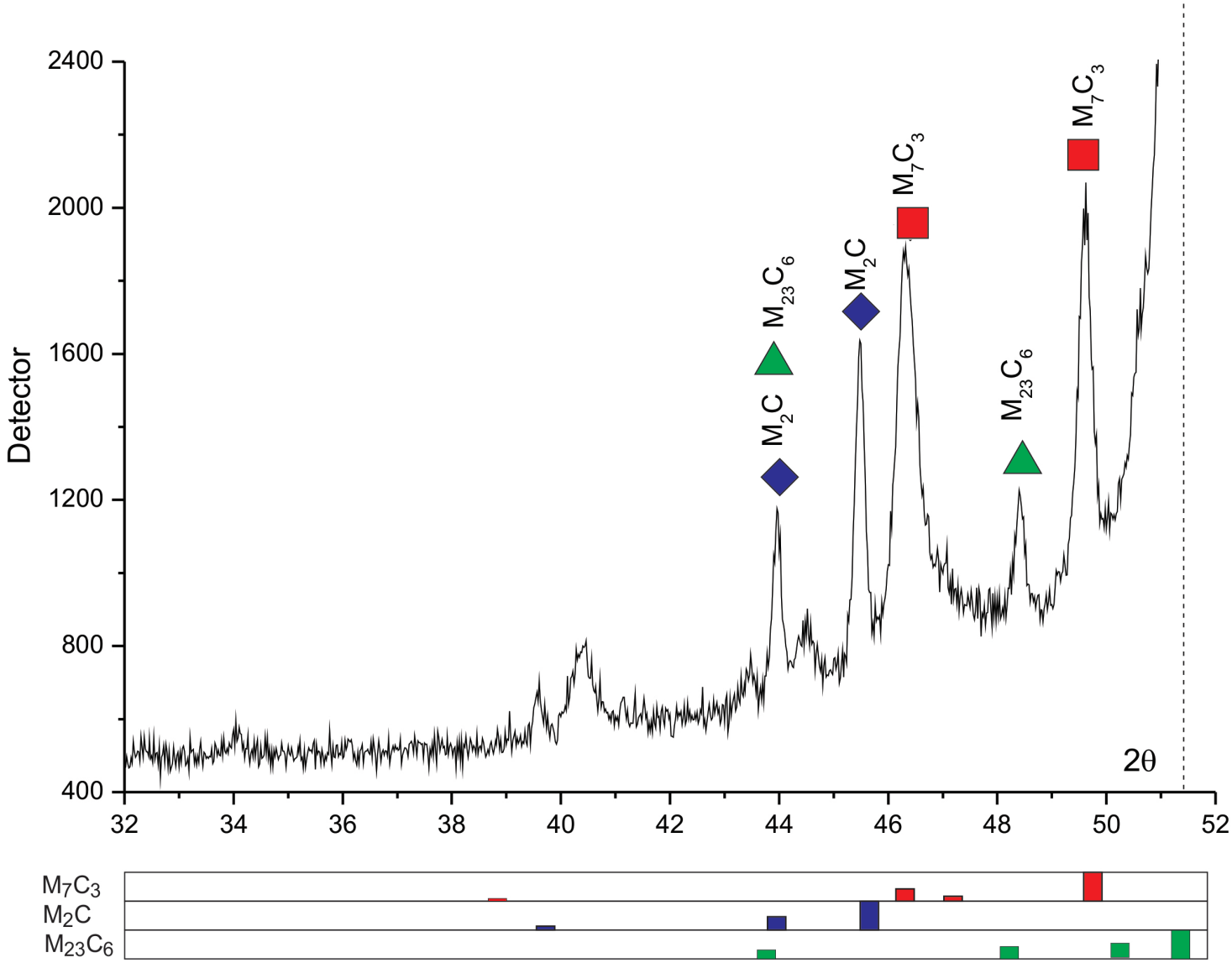


Figura 4.6: Difratograma 2,25Cr-1Mo na condição como recebido utilizando o analisador de grafite, $\lambda = 1,77113$ Å.

O material na condição como recebido foi analisado por difração de raios x usando um comprimento de onda de 1,77113 Å. O difratograma obtido é apresentado na figura 4.5. A relação *background*-sinal da medida foi muito alta. O ruído de fundo, produzido pela fluorescência do ferro, mascara os picos dos carbetos presentes na microestrutura. Embora a medida obtida resultasse com excessivo ruído de fundo, foi possível relacionar dois dos picos presentes com os carbetos mais frequentes, o M_2C e M_7C_3. As intensidades dos picos principais do M_2C e do M_7C_3 foram 2.200 e 3.400 contagens respectivamente. Ver figura 4.5.

Numa tentativa de melhorar as medidas, diminuindo o ruído de fundo, foram refeitas algumas medidas, posicionando um analisador de grafite entre as amostras e o sensor. A finalidade de usar este dispositivo foi filtrar os fótons produzidos pela fluorescência do ferro. Este aditamento além de limitar os comprimentos de onda que atingem o sensor induz uma queda no numero de fótons detectados. Portanto, mesmo empregando uma contagem de fótons idêntica às medidas anteriores, não é possível comparar as intensidades dos picos obtidas nos dois ensaios. Adicionalmente foram realizadas medidas numa faixa de 2θ mais ampla, para confirmar que os picos que foram relacionados com os precipitados de interesse correspondessem efetivamente às fases em questão.

O uso do analisador de grafite permitiu obter um difratograma com menor ruído de fundo o que possibilitou a identificação dos carbetos presentes na microestrutura do aço, na condição como recebido, ver figura 4.6. Foram identificados os picos dos carbetos M_2C , M_7C_3 e $M_{23}C_6$ com intensidades sobre o *background*, de aproximadamente 1.100, 1.500 e 650 contagens respectivamente. A ampla faixa de 2θ selecionada para realizar o ensaio permitiu confirmar que os picos que tinham sido relacionados com os carbetos nas faixas de 2θ mais estreitas correspondem com as encontradas ao realizar a varredura na faixa mais ampla.

Distribuição e quantificação dos precipitados

Os precipitados presentes na microestrutura do material, na condição como recebido foram analisados digitalmente, segundo o procedimento descrito na secção 3.2.5. A porcentagem de área dos precipitados na micrografia foi determinada para esta condição como $(18{,}52 \pm 1{,}48)\%$. A porcentagem de área que cada grupo de carbetos classificados segundo o tamanho do precipitado nas micrografias tomadas a $5.000\times$ e $3.000\times$ é apresentada na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Porcentagem da área total dos precipitados e aglomerados no material como recebido.

Fino 1 (%)	Fino 2 (%)	Intermediário (%)	Grosseiro-Agl. (%)	Agl. Massivo (%)
$11,43 \pm 2,00$	$21,50 \pm 3,21$	$67,08 \pm 4,87$	-	-

4.1.2 Material envelhecido sob atmosfera inerte por 500 h

Microestrutura metalográfica

Na figura 4.7 se apresenta a micrografia do aço CrMo envelhecido por 500 h sob atmosfera inerte (CrMo500). Não foi possível observar, por microscopia ótica mudanças significativas na microestrutura, após do envelhecimento por 500 h. O material exibe uma microestrutura semelhante à da condição como recebido, como mostrado na figura 4.1, com uma matriz bainítica e uma intensa precipitação distribuída em toda a microestrutura.

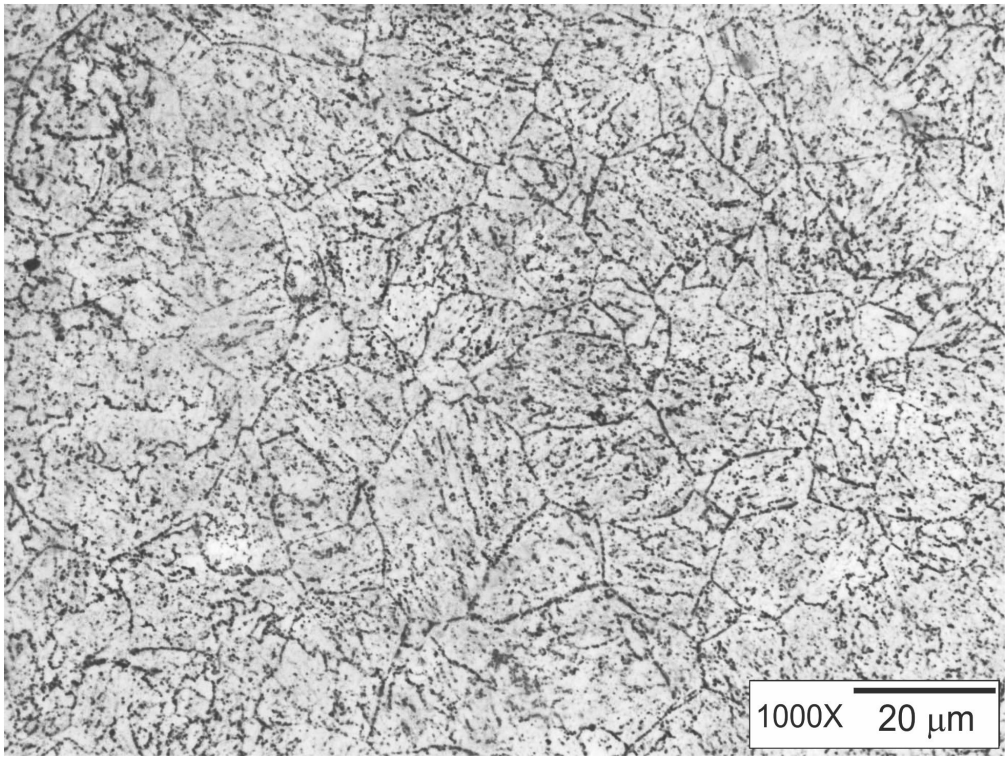


Figura 4.7: Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 500 h (CrMo500). Ataque Nital 2% por 1 min.

A figura 4.8 apresenta a microestrutura da amostra CrMo500 por microscopia eletrônica de varredura, usando elétrons secundários, com um aumento de 2.000×. Comparando esta estrutura metalográfica com a condição como recebido, ver figura 4.2 observa-se um aumento na precipitação principalmente no interior dos grãos

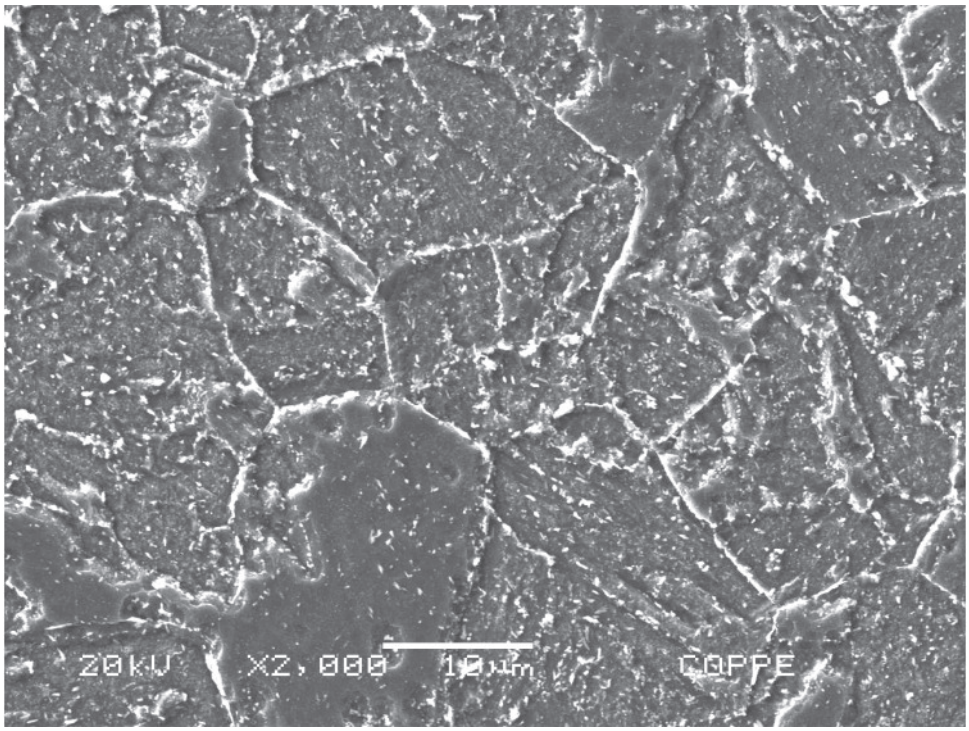


Figura 4.8: Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 500 h (CrMo500). Ataque Nital 2% por 1 min.

assim como um leve coalescimento dos carbetos presentes nos contornos da austenita prévia. Na figura 4.9 se apresenta a microestrutura do CrMo500 a um aumento de 10.000×. Comparando com a figura 4.3 , observa-se um leve coalescimento dos precipitados nos contornos tanto da austenita prévia como nos das bainita.

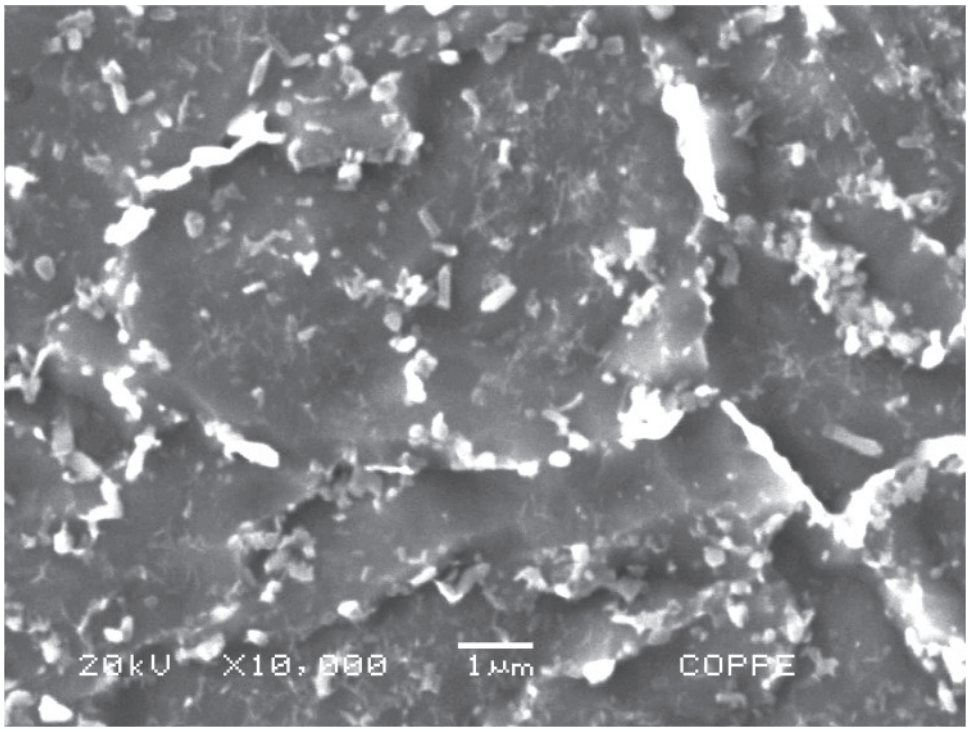


Figura 4.9: Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 500 h (CrMo500). Ataque Nital 2% por 1 min.

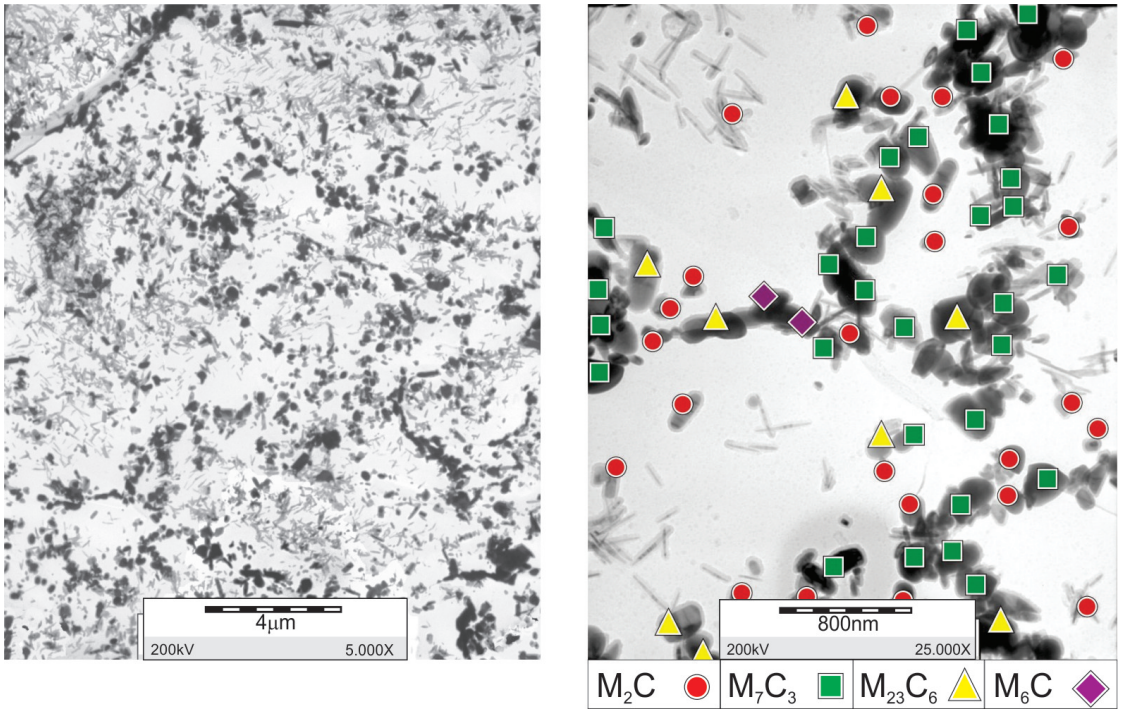


Figura 4.10: Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 500 h. (a) Campo selecionado e (b) detalhe com carbetos identificados por EDS.

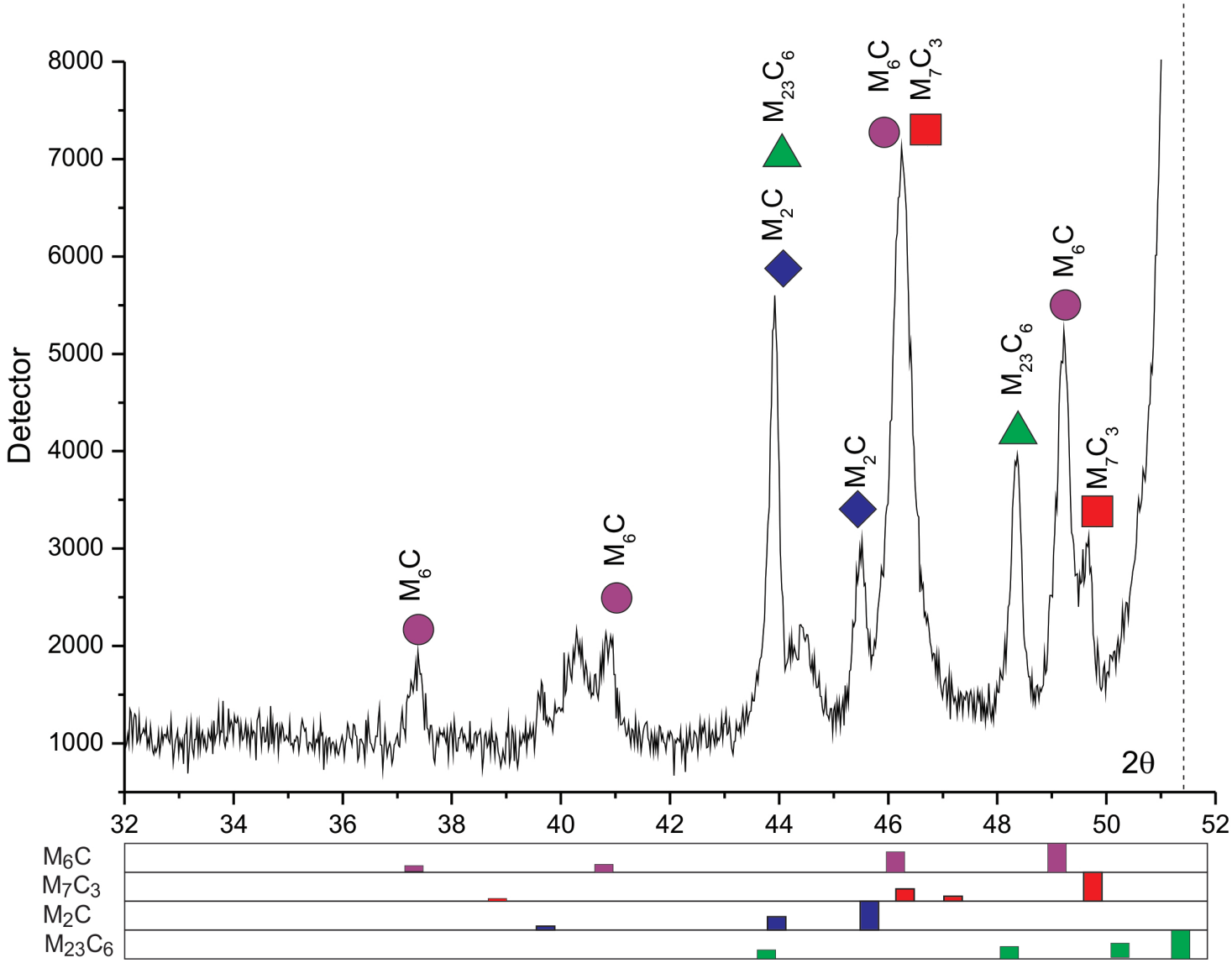


Figura 4.11: Difratograma 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 500 h, (CrMo500) $\lambda = 1,77113$ Å.

Identificação dos precipitados

A figura 4.10 (a) mostra a imagem obtida por MET da réplica do material na condição CrMo500. Pode-se notar uma maior precipitação, tanto dos precipitados finos na matriz quanto de aglomerados de carbetos nos contornos. Foram identificados os carbetos M_2C, M_7C_3, $M_{23}C_6$ e M_6C. De forma similar à condição como recebido, após de 500 h de tratamento de envelhecimento, o carbeto mas abundante continua sendo o M_7C_3 (50%) do encontrando-se preferencialmente nos contornos. Do total de precipitados identificados (33,3%) foram M_2C e 14,3% $M_{23}C_6$. Nesta condição de envelhecimento já foi identificada a presença do carbeto M_6C embora que representou só o 2% do total dos precipitados. Foram identificados individualmente 234 carbetos no campo selecionado nesta condição e nas suas vizinhanças.

O difratograma do material CrMo500 obtido no LNLS usando um comprimento de onda de 1,77113 Å é apresentado na figura 4.11. Foram identificados os picos correspondentes aos carbetos M_2C, M_7C_3, $M_{23}C_6$ e M_6C. No caso do M_2C a intensidade do pico principal foi aproximadamente 2.600 contagens, 2.600 contagens para o do M_7C_3, 3.300 contagens para o pico do $M_{23}C_6$ e 4700 para o M_6C.

Distribuição e quantificação dos precipitados

A porcentagem de área dos precipitados na micrografia foi determinada para esta condição como (32,38 $\pm 0,94$)%. A porcentagem de área que cada grupo de carbetos classificados segundo o tamanho do precipitado nas micrografias tomadas a 5.000× e 3.000× é apresentada na tabela 4.2. Nota-se uma forte diminuição da fração de carbetos, do tamanho finos 2 e aumento da fração de precipitados de tamanho intermediário. Também foi observada a formação de precipitados grosseiros e de aglomerados.

Tabela 4.2: Porcentagem da área total dos precipitados e aglomerados no material CrMo500.

Fino 1 (%)	Fino 2 (%)	Intermediário (%)	Grosseiro-Agl. (%)	Agl. Massivo (%)
$4,09 \pm 1,12$	$8,71 \pm 1,76$	$75,54 \pm 5,61$	$11,65 \pm 5,95$	-

4.1.3 Material envelhecido sob atmosfera inerte por 1.000 h

Microestrutura metalográfica

Na figura 4.12 apresenta- se a micrografia do aço CrMo, envelhecido por 1.000 h sob atmosfera inerte (CrMo1000), obtida por microscopia ótica.

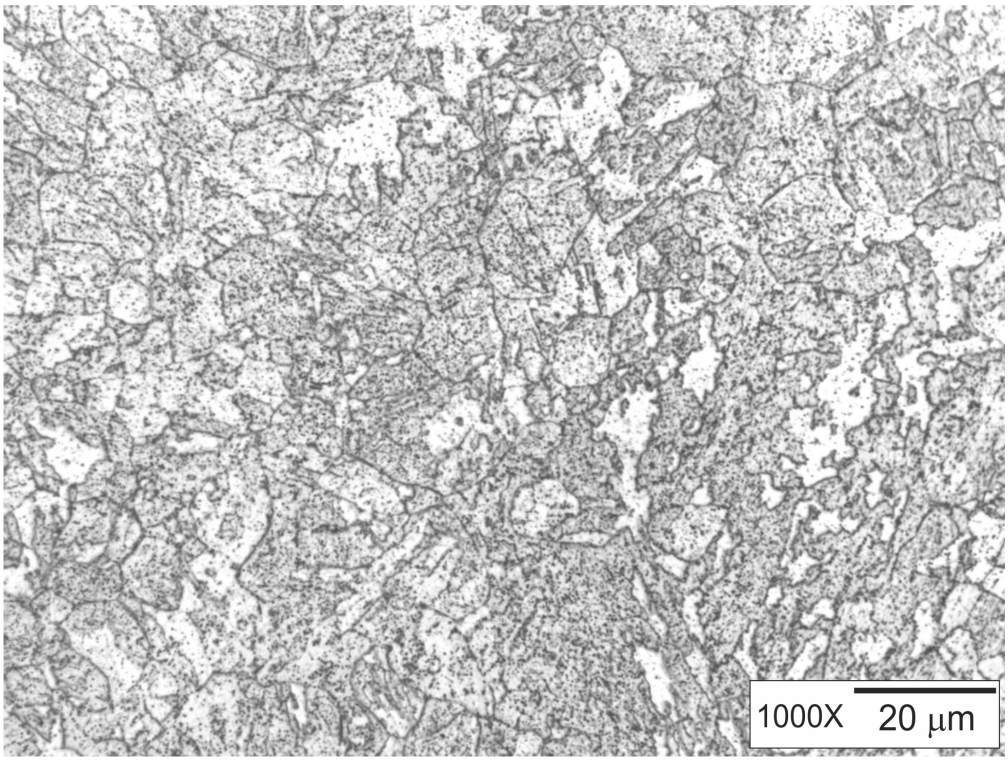


Figura 4.12: Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 1.000 h. (CrMo1000) Ataque Nital 2% por 1 min.

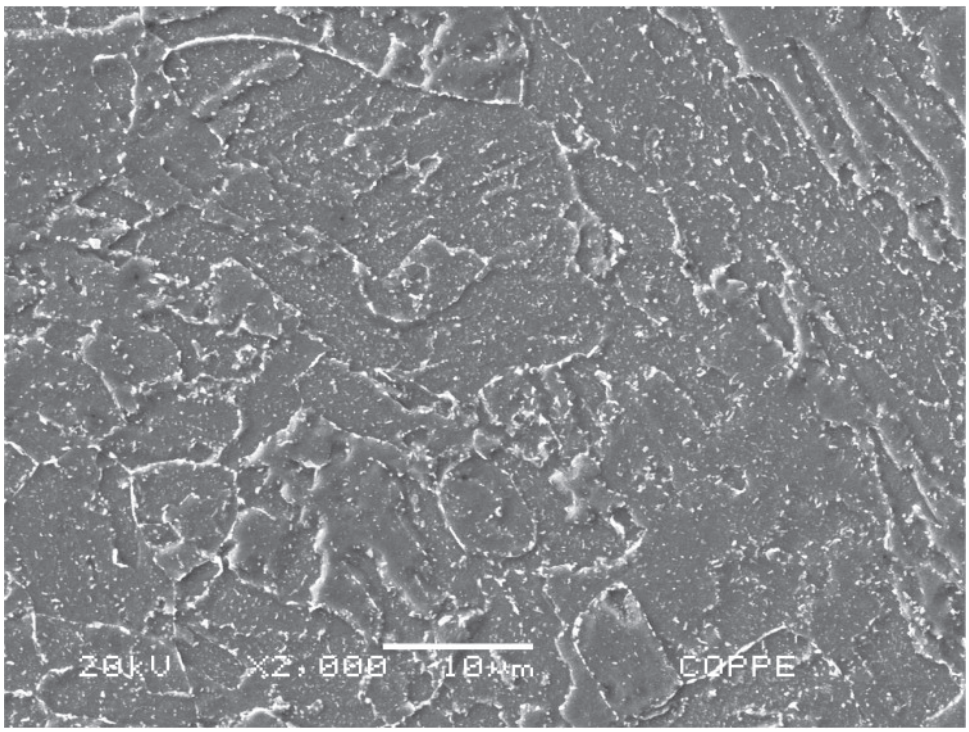


Figura 4.13: Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 1.000 h. (CrMo1000) Ataque Nital 2% por 1 min.

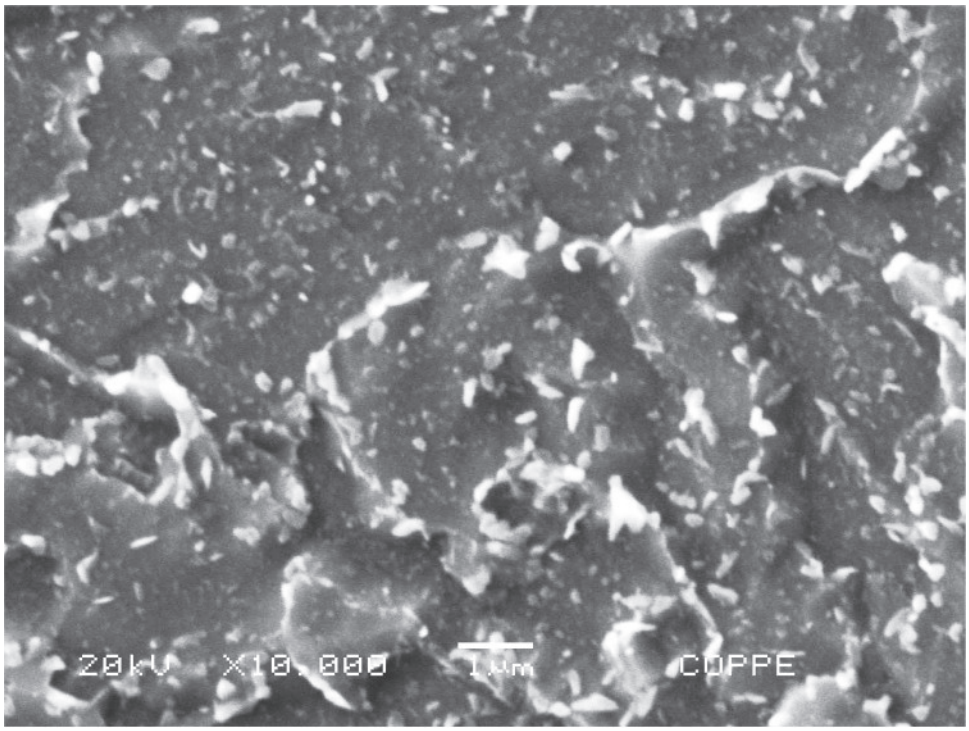


Figura 4.14: Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 1.000 h. (CrMo1000) Ataque Nital 2% por 1 min.

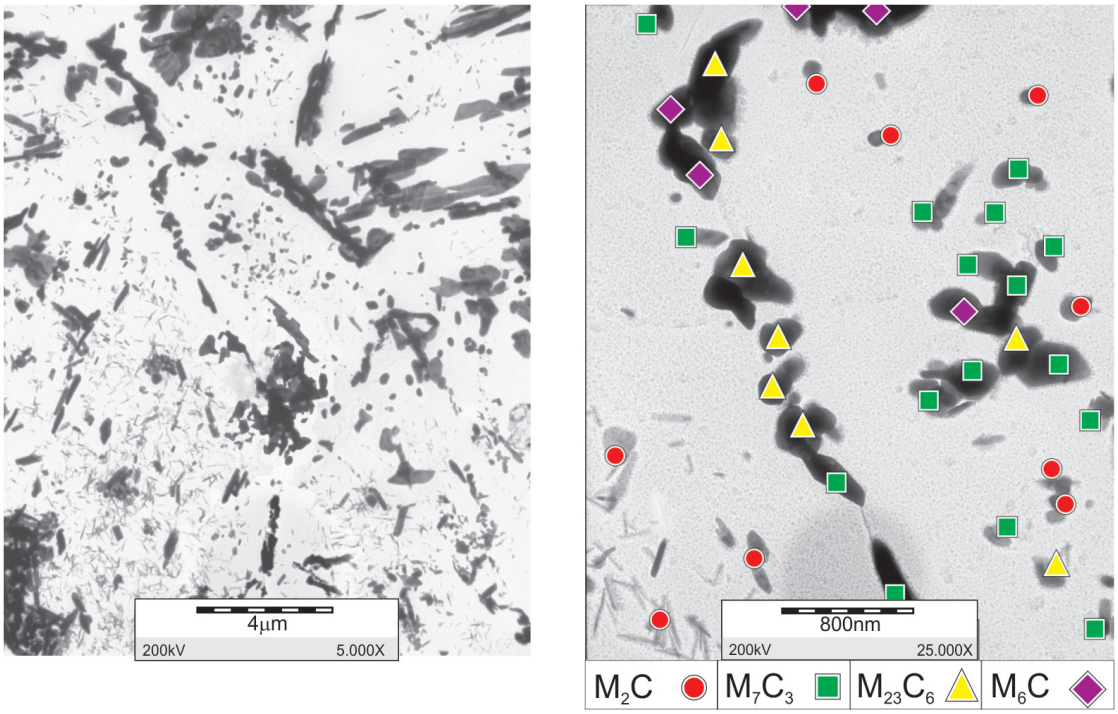


Figura 4.15: Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 1.000 h. (CrMo1000) (a) Campo selecionado e (b) detalhe com carbetos identificados por EDS.

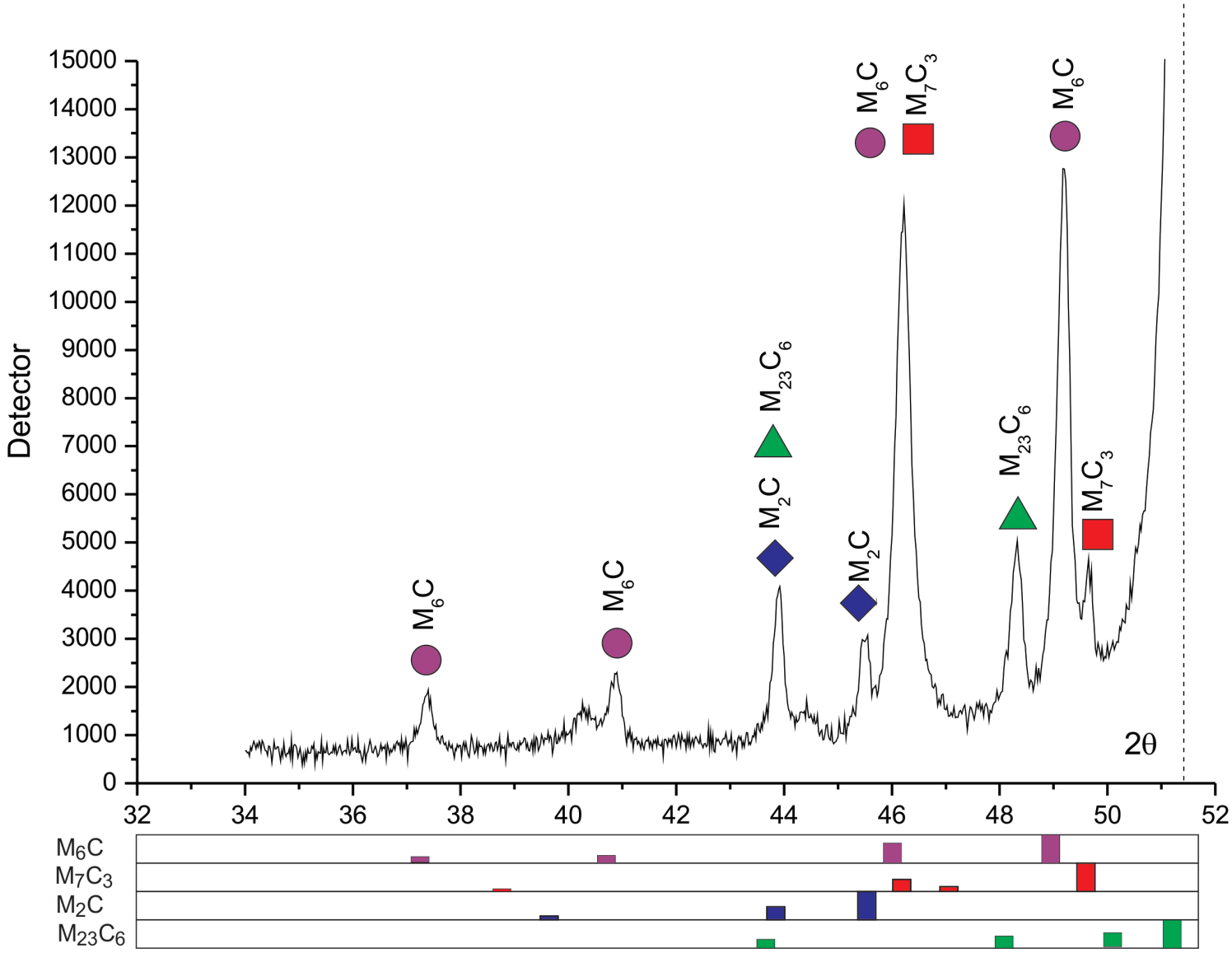


Figura 4.16: Difratograma 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 1.000 h, (CrMo1000) $\lambda = 1,77113$ Å.

Observa-se na microestrutura a presença de uma intensa precipitação. Comparando com o material CrMo500, figura 4.7, após de 1.000 h de envelhecimento a microestrutura apresenta maior quantidade de carbetos além de coalescimento dos mesmos.

Na figura 4.13 se apresenta a microestrutura da amostra CrMo1000 por microscopia eletrônica de varredura usando elétrons secundários com um aumento de 2.000×. Os precipitados no interior dos grãos apresentam um aspecto globular. A maiores aumentos, figura 4.14, observa-se um leve coalescimento assim como uma maior quantidade de carbetos no interior dos grãos quando comparando com os presentes na microestrutura metalográfica do material CrMo500, figura 4.9.

Identificação dos precipitados

A figura 4.15 (a) mostra a imagem da réplica do material na condição CrMo1000. Observa-se um forte coalescimento dos precipitados acompanhado de uma marcada queda na quantidade de carbetos finos. Pode-se observar a presença de precipitados grosseiros tanto nos contornos como no interior dos grãos e da bainita.

Foram identificados na microestrutura os carbetos M_2C, M_7C_3, $M_{23}C_6$ e M_6C. Os carbetos mais comuns neste estado do envelhecimento foram o M_2C e o M_7C_3. Segundo o comportamento observado nas condições anteriores, os carbetos M_7C_3 foram detectados principalmente nos contornos, no entanto, os carbetos do tipo M_2C foram principalmente identificados no interior dos grãos. Entre os 219 precipitados identificados no campo selecionado e seus arredores, os carbetos M_2C, M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e M_6C representaram 50%, 33,3%, 11,1% e 6,7% do total de carbetos identificados, respectivamente.

O difratograma do material na condição CrMo1000 obtido no LNLS usando um comprimento de onda de 1,77113 Å é apresentado na figura 4.16. Foram identificados os picos correspondentes aos carbetos M_2C, M_7C_3, $M_{23}C_6$ e M_6C. Após de 1.000 h de tratamento de envelhecimento artificial, foi observado um considerável aumento nas intensidades dos picos dos carbetos M_7C_3, $M_{23}C_6$ e principalmente do M_6C comparando com as intensidades medidas após de 500 h de envelhecimento. No caso do M_6C aumentou de 4.700 a 12.000 contagens aproximadamente e para o M_7C_3 de 2.600 para 3.900 contagens. Também foi observado um leve aumento na intensidade dos picos correspondentes ao $M_{23}C_6$ atingindo as 4300 contagens. No caso do M_2C apresentou-se uma leva queda de 2.600 para 2.300 contagens. Vale à pena esclarecer que na obtenção de este difratograma foi varrida uma faixa de 2θ menor que nas outras amostras, isto devido a limitações de tempo experimental no LNLS. Vale dizer que já não era mais esperada a presença de MC cujos picos ficariam na faixa omitida.

Distribuição e quantificação dos precipitados

A porcentagem de área dos precipitados na micrografia foi determinada para esta condição como (35,28 $\pm 0,95$)%. A porcentagem de área que cada grupo de carbetos classificados segundo o tamanho do precipitado nas micrografias tomadas a 5.000× e 3.000× é apresentada na tabela 4.3. Os resultados são consistentes com as observações realizadas por MO, MEV e MET, quando comprando com o material na condição CrMo500 nota-se uma menor fração de precipitados finos acompanhado de aumento dos precipitados grosseiros e aglomerados.

Tabela 4.3: Porcentagem da área total dos precipitados e aglomerados no material CrMo1000.

Fino 1 (%)	Fino 2 (%)	Intermediário (%)	Grosseiro-Agl. (%)	Agl. Massivo (%)
$2,93 \pm 0,87$	$6,77 \pm 1,36$	$66,90 \pm 6,39$	$23,39 \pm 5,72$	–

4.1.4 Material envelhecido sob atmosfera inerte por 2.000 h

Microestrutura metalográfica

A figura 4.17 apresenta a micrografia do aço CrMo, envelhecido por 2.000 h sob atmosfera inerte (CrMo2000). Os precipitados nesta condição de envelhecimento sofreram considerável coalescimento. Observa-se a presença de carbetos grosseiros nos contornos da austenita prévia onde agora eles possuem um aspecto continuo. A microestrutura do aço na condição CrMo2000 apresenta uma aparência de bainita revenida, onde a matriz ferrítica possui uma grande quantidade de carbetos coalescidos alinhados na direção dos contornos da bainita.

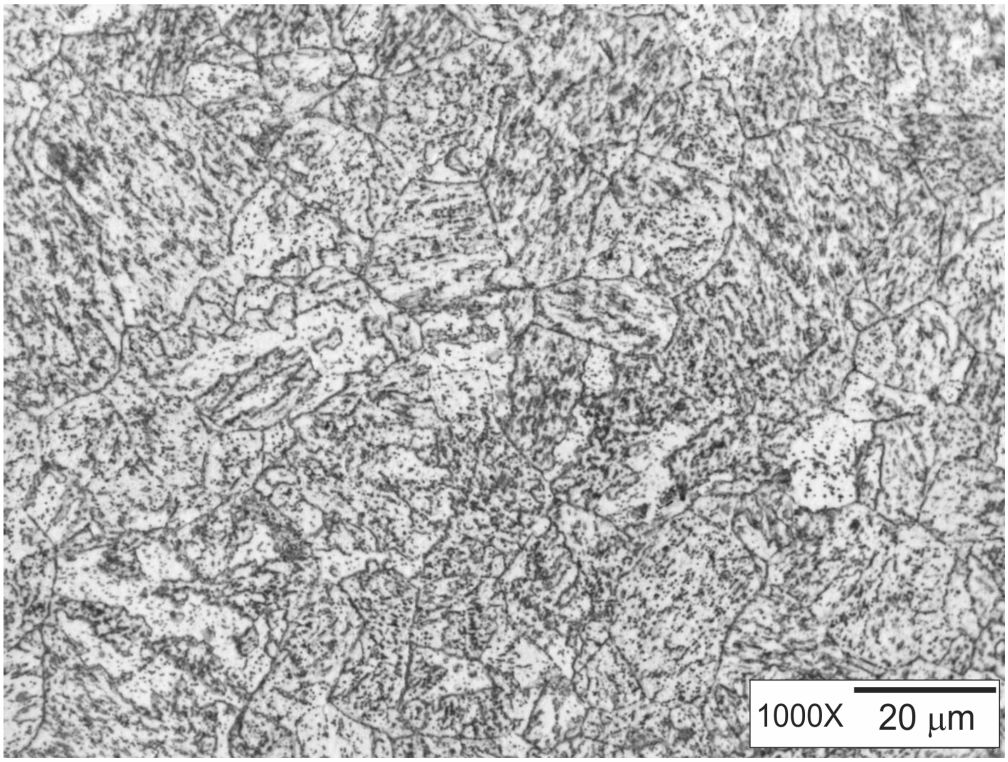


Figura 4.17: Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 2.000 h. (CrMo2000) Ataque Nital 2% por 1 min.

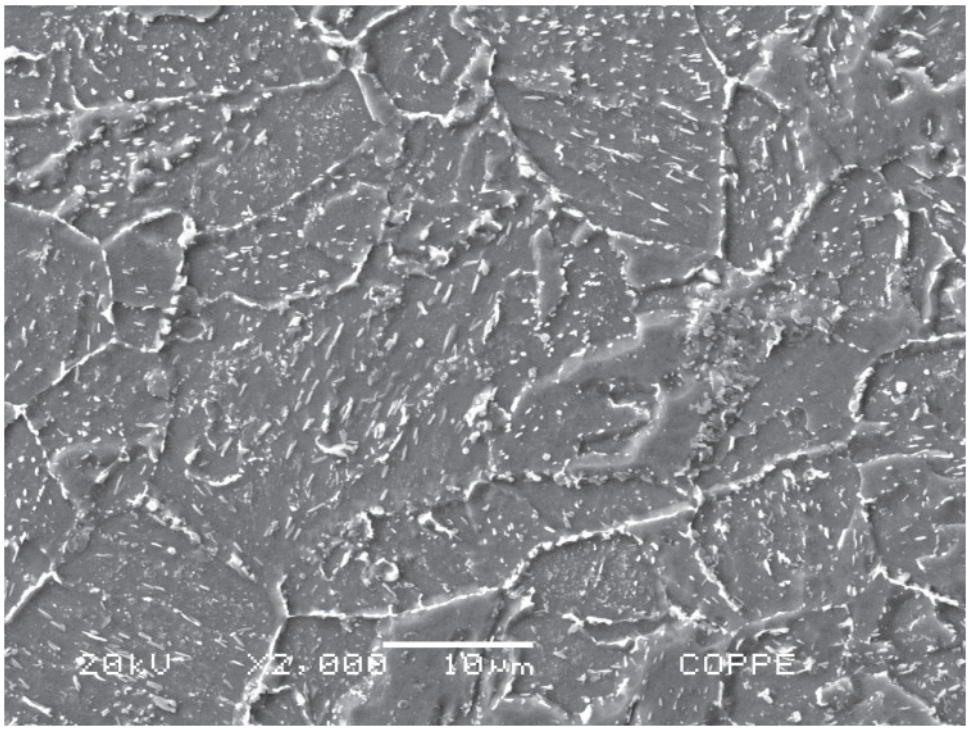


Figura 4.18: Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 2.000 h. (CrMo2000) Ataque Nital 2% por 1 min.

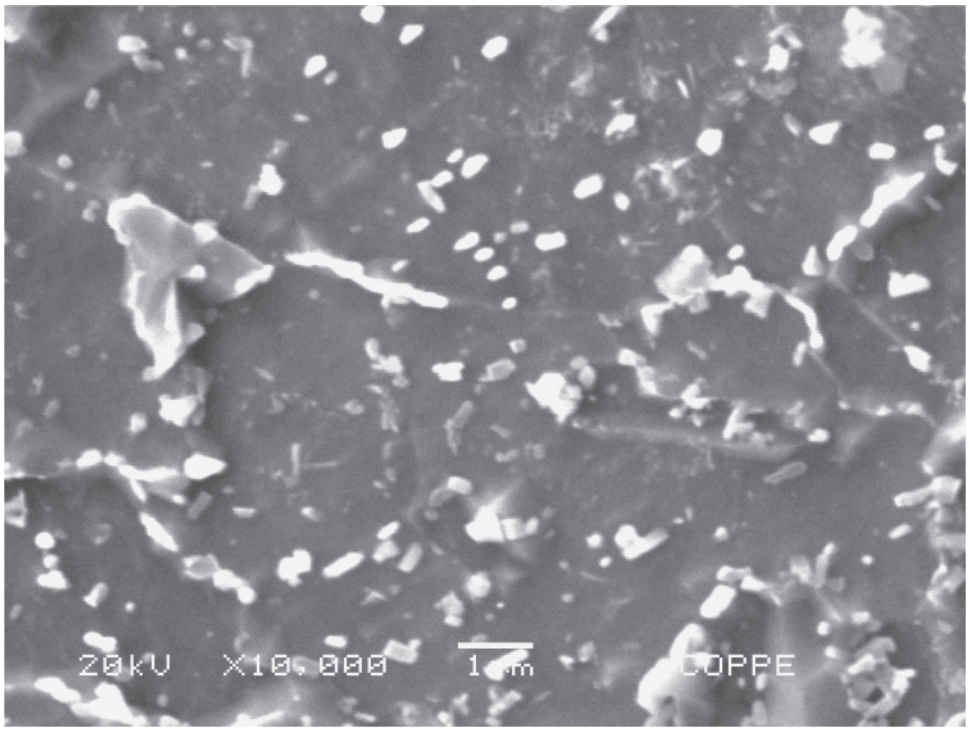


Figura 4.19: Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 2.000 h. (CrMo2000) Ataque Nital 2% por 1 min.

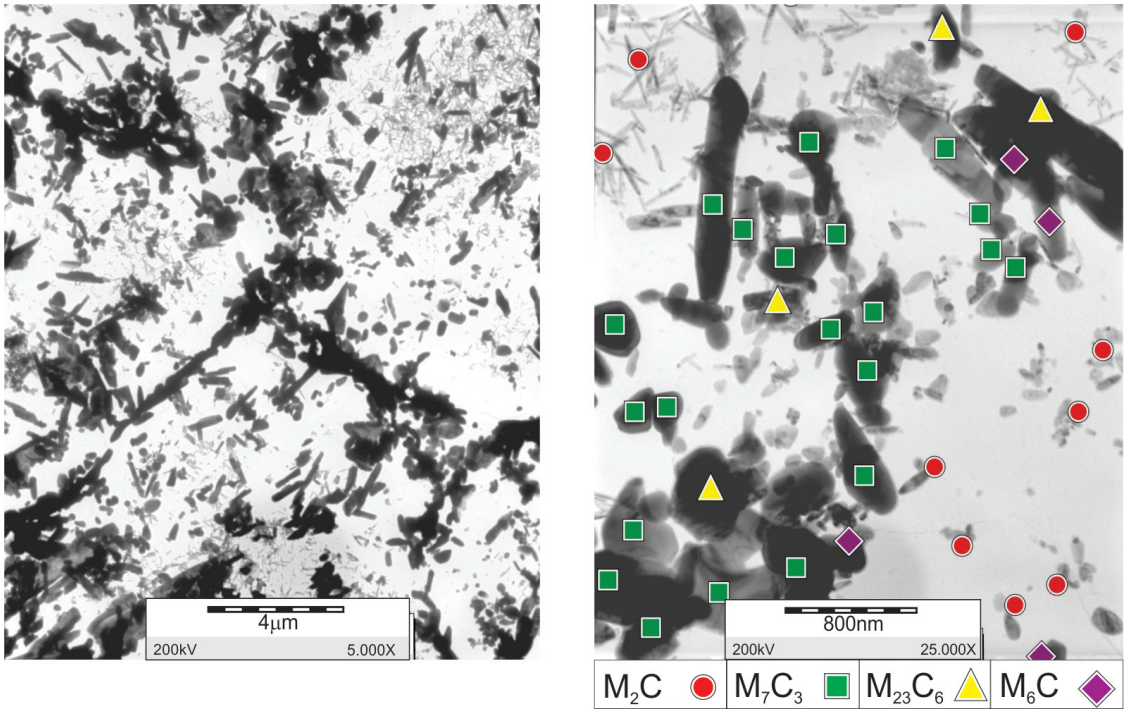


Figura 4.20: Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 2.000 h. (CrMo2000) (a) Campo selecionado e (b) detalhe com carbetos identificados por EDS.

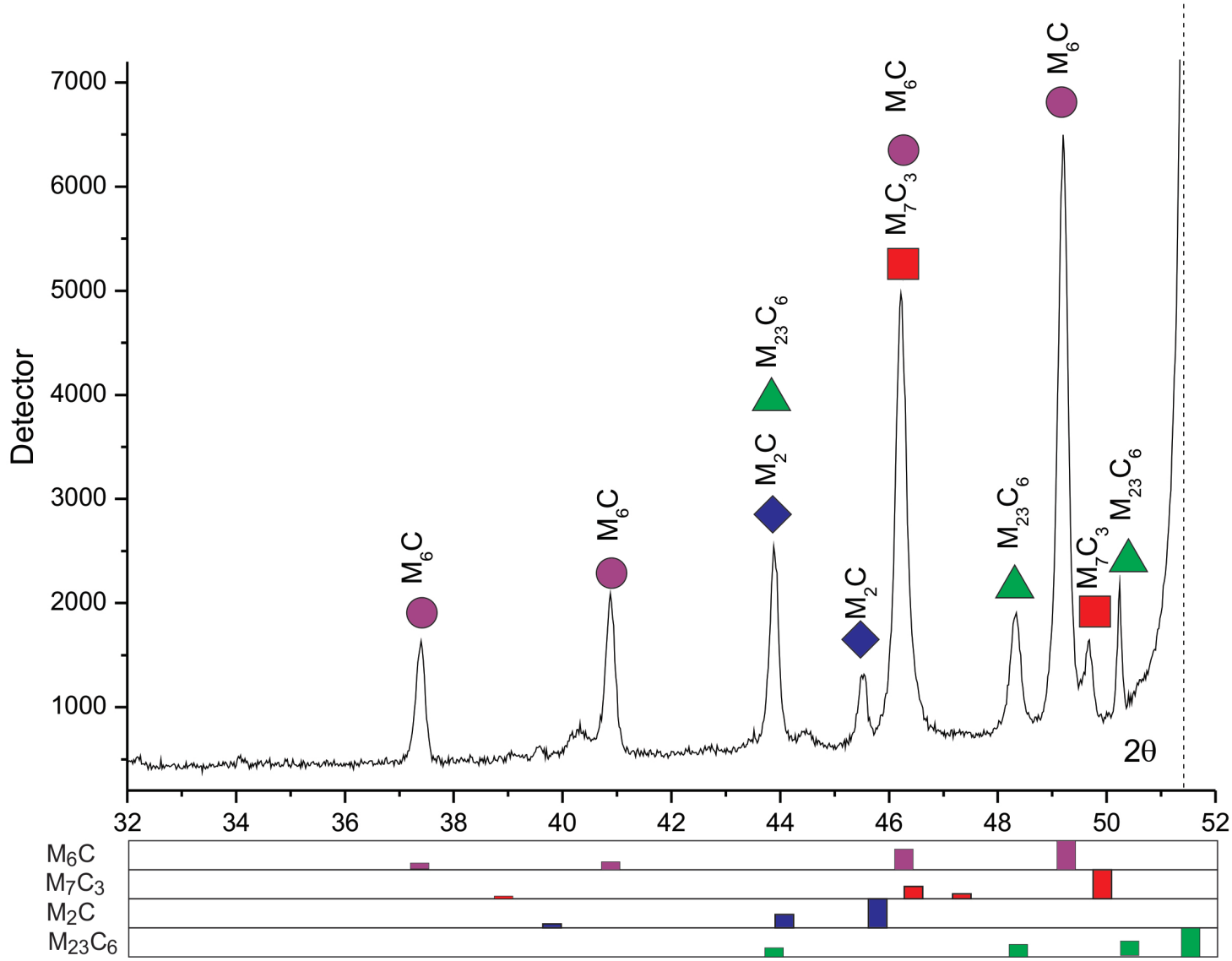


Figura 4.21: Difratograma do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte por 2.000 h (CrMo2000) obtido utilizando o analisador de grafite.

A figura 4.18 se apresenta a microestrutura da amostra CrMo2000 por microscopia eletrônica de varredura. Comparado com o material CrMo1000, figura 4.14, na condição CrMo2000 nota-se uma diminuição na quantidade de precipitados acompanhado de coalesciemento. Os precipitados no interior dos grãos que apresentavam um aspecto globular, evoluíram até adquirir uma forma de bastonetes alinhados em volta da bainita. Os carbetos, nos contornos dos grãos da austenita prévia, coalesceram e apresentam um aspecto globular. A maiores aumentos, figura 4.19, observa-se uma considerável diminuição da quantidade de precipitados finos dispersos na matriz, em relação as amostras envelhecidas por menos tempo, figuras 4.3, 4.9 e 4.14.

Identificação dos precipitados

A figura 4.20 (a) mostra a imagem da réplica do material na condição CrMo2000 analisada no MET. Confirmaram-se nestas micrografias as observações realizadas por MO e MEV sobre a distribuição e tamanho dos precipitados. Nesta condição do envelhecimento observa-se uma tendência similar às das microestruturas envelhecidas por menos tempo, *i.e.*, coalescimento geral dos precipitados, acompanhado de uma marcada queda na quantidade de carbetos finos e uma tendência à globulização dos mesmos.

No campo selecionado para análise dos precipitados por EDS, foi detectada a presença dos carbetos M_2C, M_7C_3, $M_{23}C_6$ e M_6C. Os carbetos mais comuns neste estado do envelhecimento foram o M_2C e o M_7C_3, representando 34,5% e 39,9% respectivamente do total dos precipitados identificados. Os carbetos M_7C_3 foram detectados com maior frequencia nos contornos da bainita e os carbetos do tipo M_2C foram principalmente identificados no interior dos grãos. Entre os 203 precipitados identificados no campo selecionado e seus arredores, os carbetos $M_{23}C_6$ representaram 14,3% do total e foram detectados principalmente nos contornos da austenita prévia. Foi observado um notável aumento na quantidade de carbetos M_6C que foram encontrados na microestrutura, passando a representar 11,3% do total de precipitados identificados. É importante ressaltar que o M_6C, sempre que identificado, estava associado a carbetos do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$.

O difratograma do material CrMo2000 obtido no LNLS usando um comprimento de onda de 1,77113 Å usando o analisador de grafite. O difratograma obtido é apresentado na figura 4.21. Foram identificados os picos correspondentes aos carbetos M_2C, M_7C_3, $M_{23}C_6$ e M_6C. Todos os picos relacionados com os carbetos apresentaram variações nas suas intensidades quando comparados com a condição como recebido. Ver figura 4.6. Os carbetos M_2C e M_7C_3 apresentam uma queda nas intensidades dos picos passando de 1.100 a 800 contagens no caso do M_2C e de 1.600 para 1.200 contagens para o pico principal do M_7C_3. O pico principal do

$M_{23}C_6$ apresentou um forte aumento, passando de 650 para 1.500 contagens. O pico principal do M_6C apresentou uma intensidade de 6.100 contagens.

Distribuição e quantificação dos precipitados

A porcentagem de área dos precipitados na micrografia foi determinada para esta condição como $(49{,}23 \pm 2, 50)\%$. A porcentagem de área que cada grupo de carbetos, classificados segundo o tamanho do precipitado nas micrografias tomadas a 5.000× e 3.000× é apresentada na tabela 4.4. Nota-se a formação de aglomerados massivos de precipitados em grande quantidade assim como uma forte queda na fração tanto dos precipitados finos quanto dos de tamanho intermediário.

Tabela 4.4: Porcentagem da área total dos precipitados e aglomerados no material CrMo2000.

Fino 1 (%)	Fino 2 (%)	Intermediário (%)	Grosseiro-Agl. (%)	Agl. Massivo (%)
$1,05 \pm 0,09$	$2,16 \pm 0,17$	$11,98 \pm 1,41$	$9,31 \pm 9,56$	$75,48 \pm 11,03$

4.1.5 Material envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 500 h

Microestrutura metalográfica

A microestrutura metalográfica do material envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 500 h (CrMo500H2) é apresentada na figura 4.22. De forma similar ao material CrMo500, a microestrutura do aço CrMo envelhecido pelo mesmo tempo sob a influência do hidrogênio apresenta um aspecto semelhante a do material na condição como recebido sem sinais, evidentes por microscopia ótica, de coalescimento dos precipitados.

A análise por microscopia eletrônica de varredura do material na condição CrMo500H2 é apresentada nas figuras 4.23 e 4.24. Quando comparadas a microestrutura analisada com um aumento de 2.000× com a condição como recebido, figura 4.2, observa-se uma menor quantidade de precipitados no interior dos grãos da austenita prévia, principalmente nos contornos da bainita. A maior aumento, figuras 4.24 e 4.3, Crmo500H2 e como recebido respectivamente, é possível observar mudanças sutis na microestrutura; os carbetos nos contornos apresentam um tamanho que aparenta ser um pouco maior que seus análogos na condição como recebido.

Identificação dos precipitados

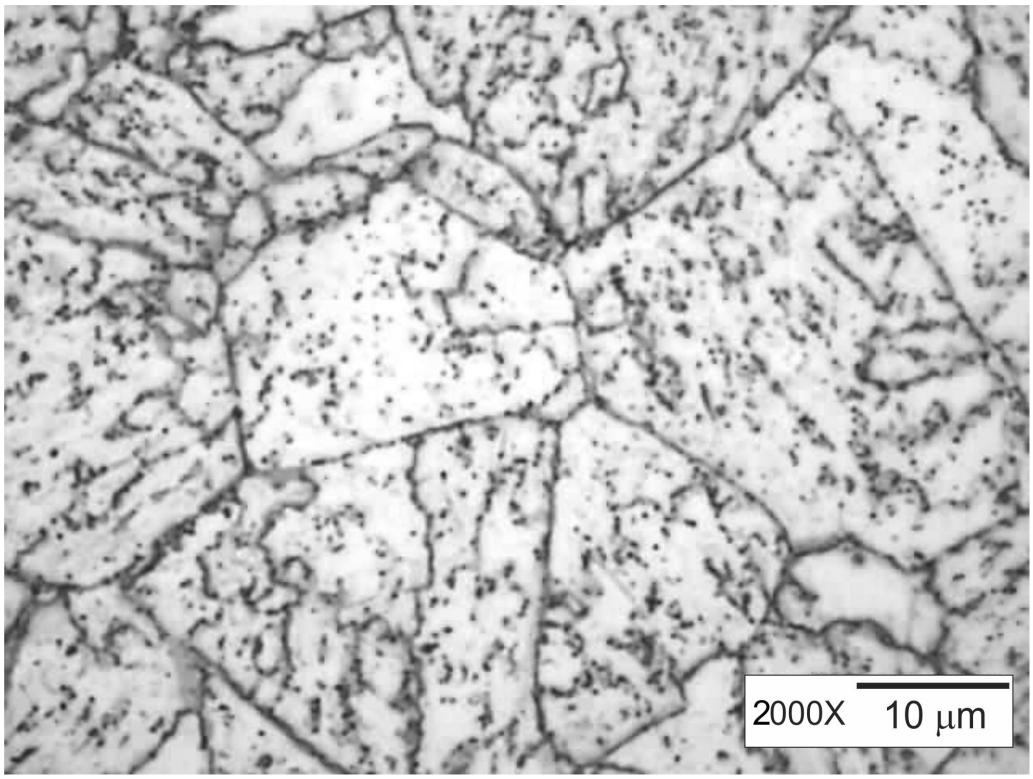


Figura 4.22: Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 500 h. (CrMo500H2) Ataque Nital 2% por 1 min.

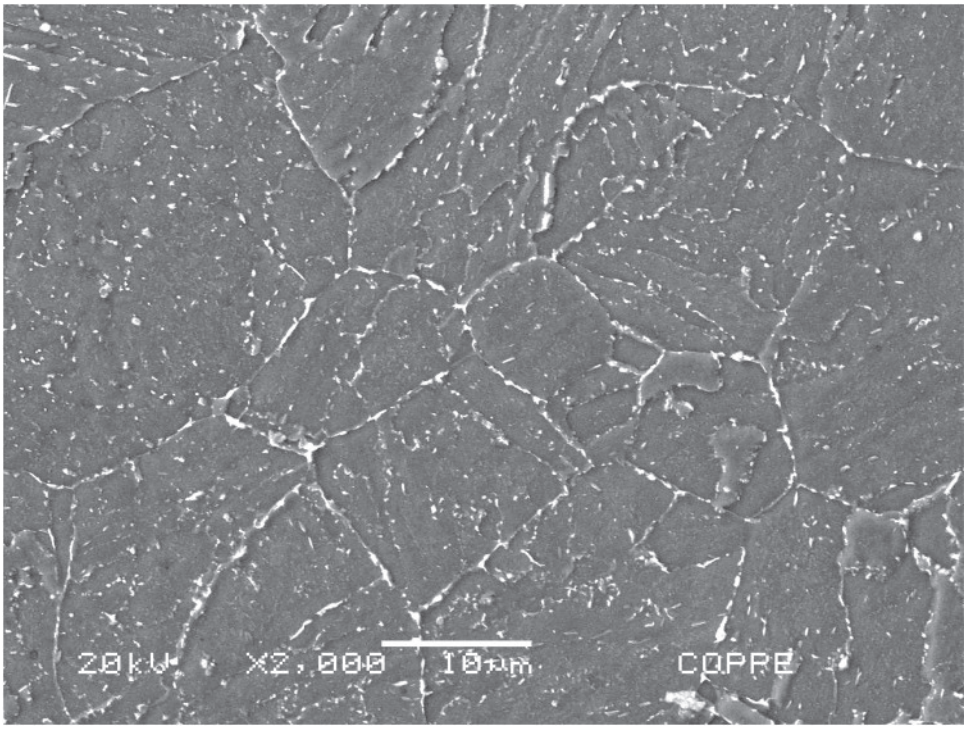


Figura 4.23: Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 500 h. (CrMo500H2) Ataque Nital 2% por 1 min.

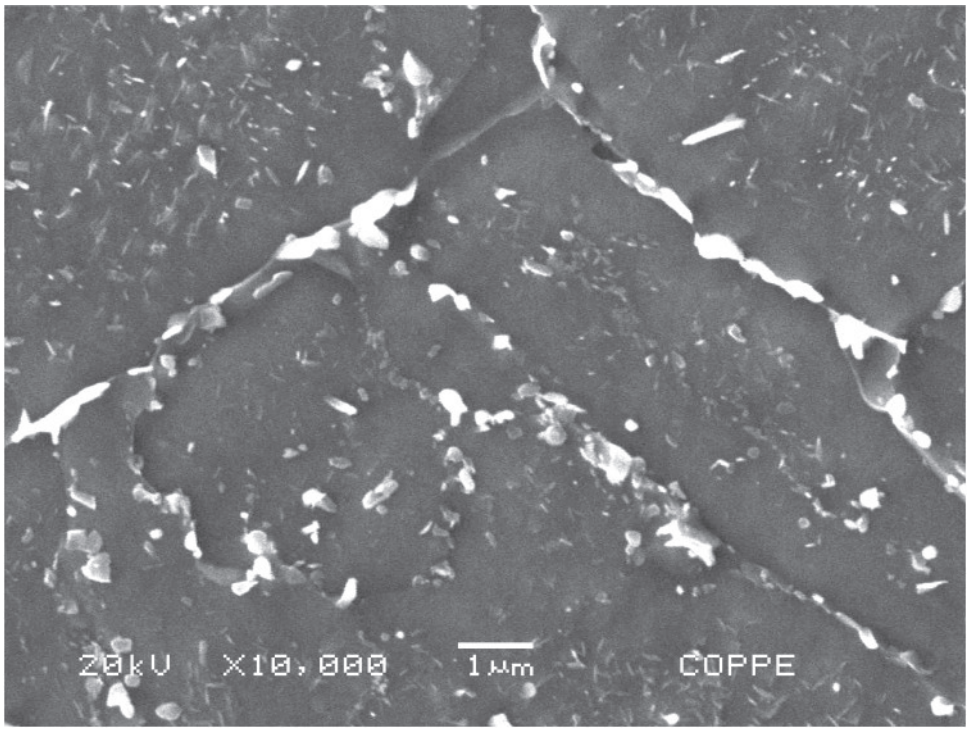


Figura 4.24: Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 500 h. (CrMo500H2) Ataque Nital 2% por 1 min.

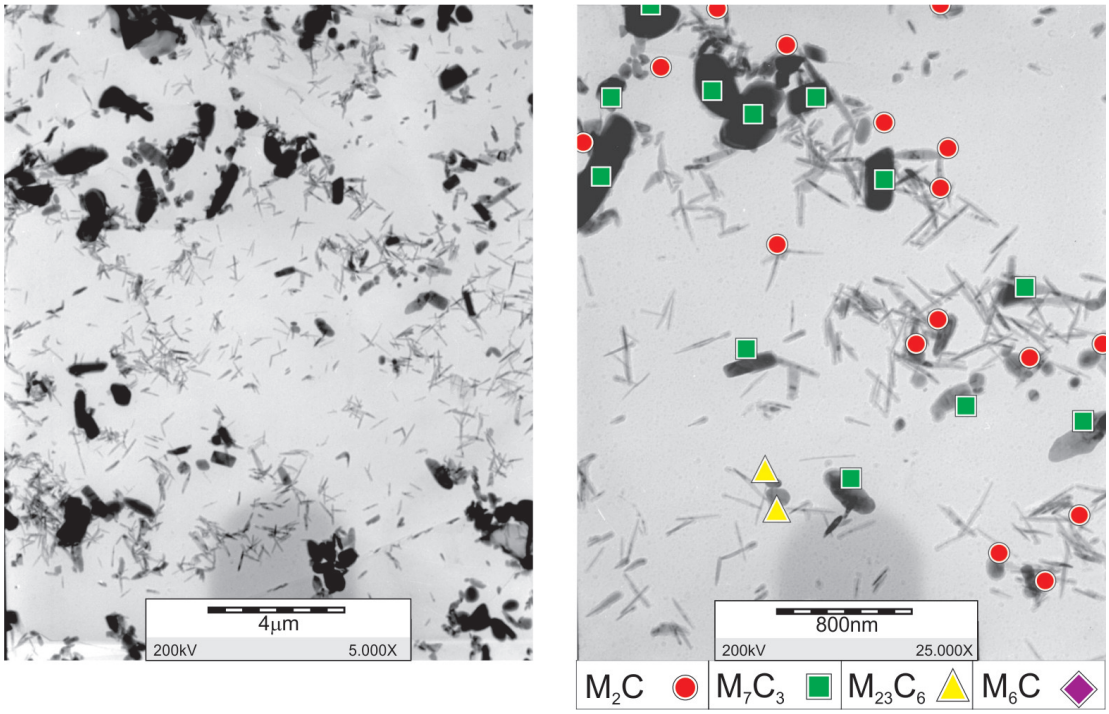


Figura 4.25: Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 500h. (CrMo500H2) (a) Campo selecionado e (b) detalhe com carbetos identificados por EDS.

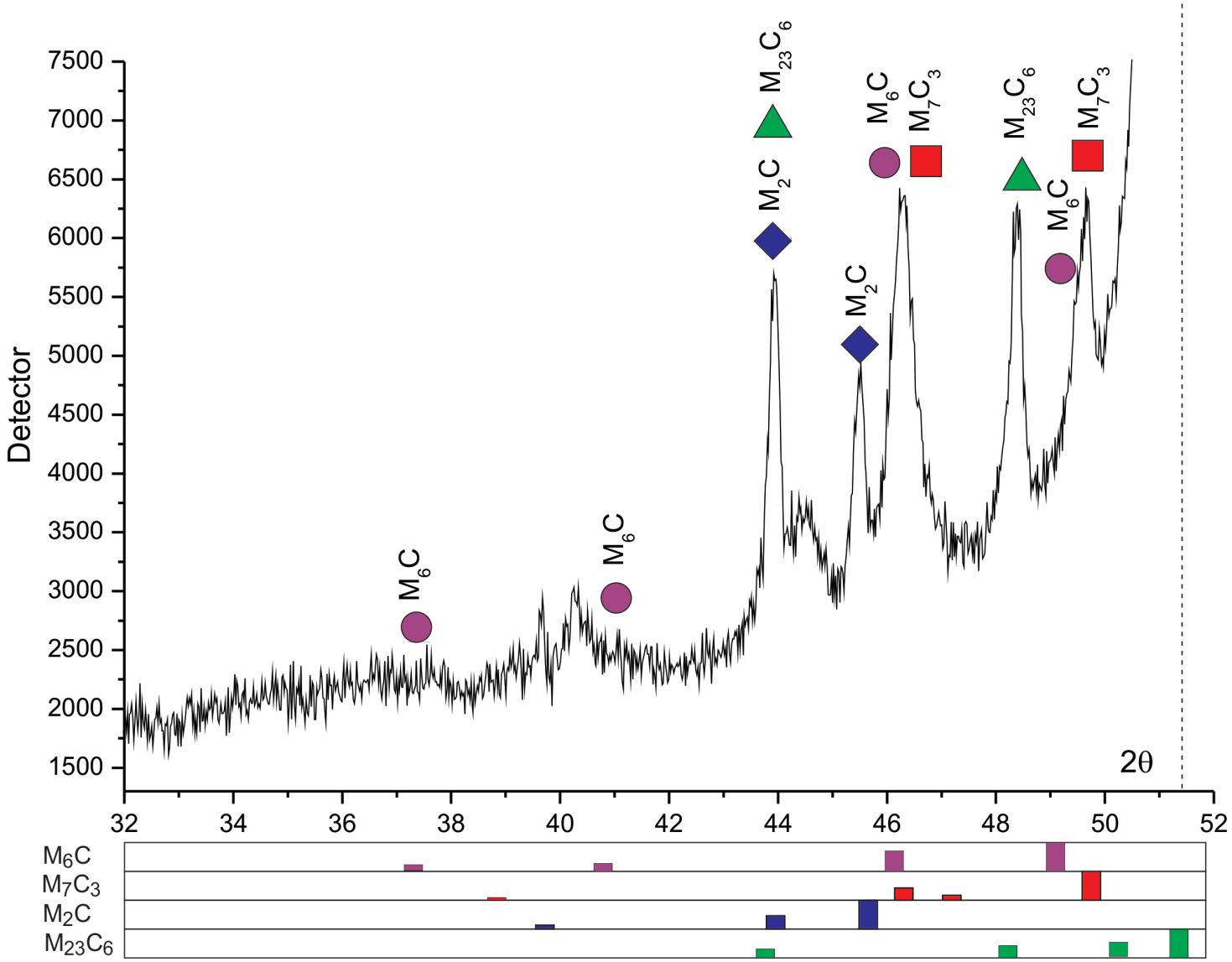


Figura 4.26: Difratograma 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 500 h, (CrMo500H2) $\lambda = 1,77113$ Å.

A figura 4.25 (a) mostra a imagem da réplica do material na condição CrMo500H2 analisada no MET. No campo selecionado para análise, foram identificados carbetos M_2C em forma de finas agulhas dispersas no interior dos grãos. Foi detectada também a presença do carbeto M_7C_3 em forma de bastonetes posicionados preferencialmente nos contornos, adicionalmente foram identificados precipitados globulares de aproximadamente 100 nm de diâmetro do carbeto $M_{23}C_6$ nos contornos da bainita.

No campo selecionado e suas vizinhanças 29,8% dos 215 precipitados analisados foram identificados como M_7C_3 , 3,7% de $M_{23}C_6$ e 67% de M_2C.

O difratograma do material CrMo500H2 obtido no LNLS usando um comprimento de onda de 1,77113 Å é apresentado na figura 4.26. Foram identificados os picos correspondentes aos carbetos M_2C, M_7C_3, M_{23} e M_6C; vale a pena ressaltar que a presença deste último precipitado não foi detectada no análise das réplicas realizadas por MET. No caso do M_2C a intensidade do pico principal foi aproximadamente 2500 contagens idêntica à do material envelhecido sob atmosfera inerte pelo mesmo tempo. Foi observado que os picos carbetos M_7C_3 e $M_{23}C_6$ possuem uma maior intensidade (4.100 e 3.900 respectivamente) que os do material envelhecido sem hidrogênio (2.600 para os dos carbetos). O pico principal do M_6C possui uma intensidade de 2.500 contagens menor que a achada para o material sem hidrogênio (4.700 contagens).

Distribuição e quantificação dos precipitados

A porcentagem de área dos precipitados na micrografia foi determinada para esta condição como $(22{,}51 \pm 2{,}0)\%$. A porcentagem de área que cada grupo de carbetos classificados segundo o tamanho do precipitado nas micrografias tomadas a 5.000× e 3.000× é apresentada na tabela 4.5. A diferença do material na condição CrMo500, na amostra envelhecida sob hidrogênio não foi observada a formação de precipitados grosseiros.

Tabela 4.5: Porcentagem da área total dos precipitados e aglomerados no material CrMo500H2.

Fino 1 (%)	Fino 2 (%)	Intermediário (%)	Grosseiro-Agl. (%)	Agl. Massivo (%)
7.58 ± 1.43	17.09 ± 2.52	75.33 ± 3.93	–	–

4.1.6 Material envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 1.000 h

Microestrutura metalográfica

A microestrutura do material envelhecido por 1.000 h sob atmosfera de hidrogênio (CrMo1000H2) é apresentada na figura 4.27. A micrografia mostra uma matriz bainitítica com presença de precipitados finos dispersos no interior dos grãos assim como coalescimento dos precipitados nos contornos.

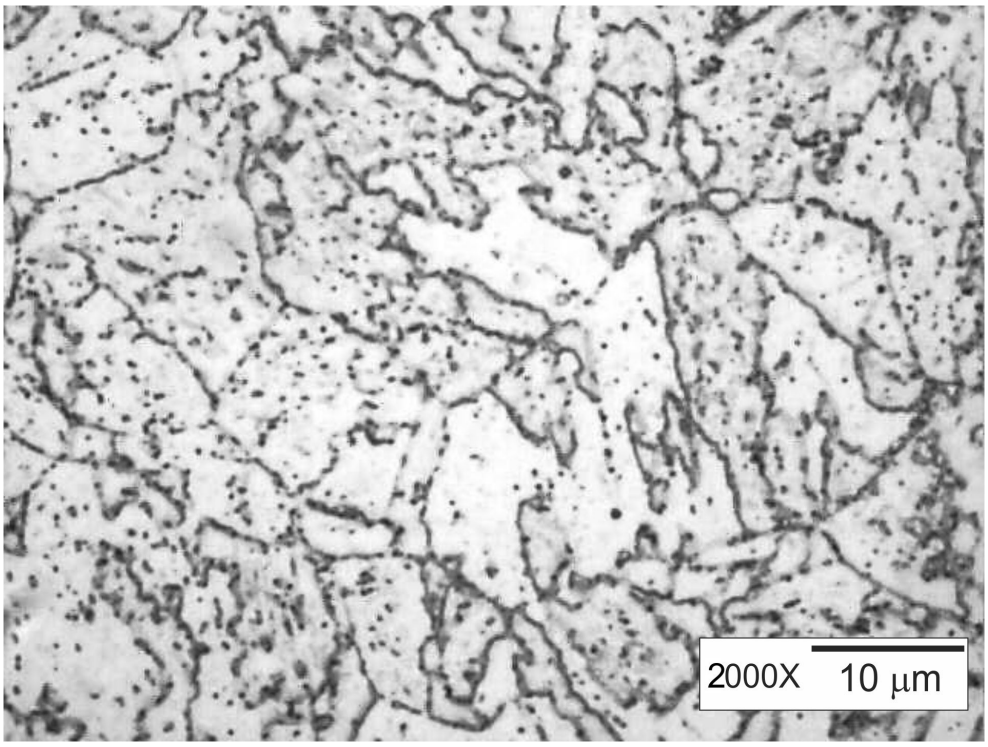


Figura 4.27: Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 1.000 h. (CrMo1000H2) Ataque Nital 2% por 1 min.

Observando a microestrutura do material do material na condição CrMo1000H2 por microscopia eletrônica de varredura, figuras 4.28 e 4.29 confirma-se o coalescimento dos carbetos presentes no interior dos grãos com relação ao material envelhecido, sob a influência do hidrogênio por 500 h, ver figuras 4.23 e 4.24. Além disso, observa-se que os precipitados nos contornos da austenita prévia tendem a formar aglomerados contínuos, isto foi observado tanto na micrografia obtida por MEV a 2.000 aumentos, figura 4.28 quanto na réplica analisada por MET, figura 4.30 (a) e (b).

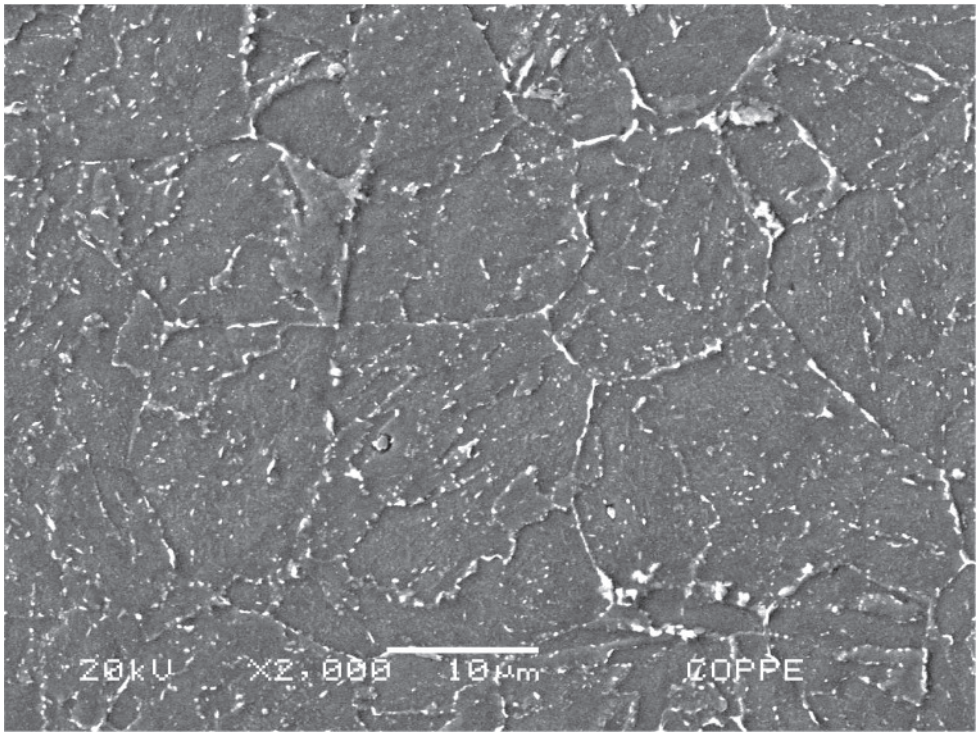


Figura 4.28: Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 1.000 h. (CrMo1000H2) Ataque Nital 2% por 1 min.

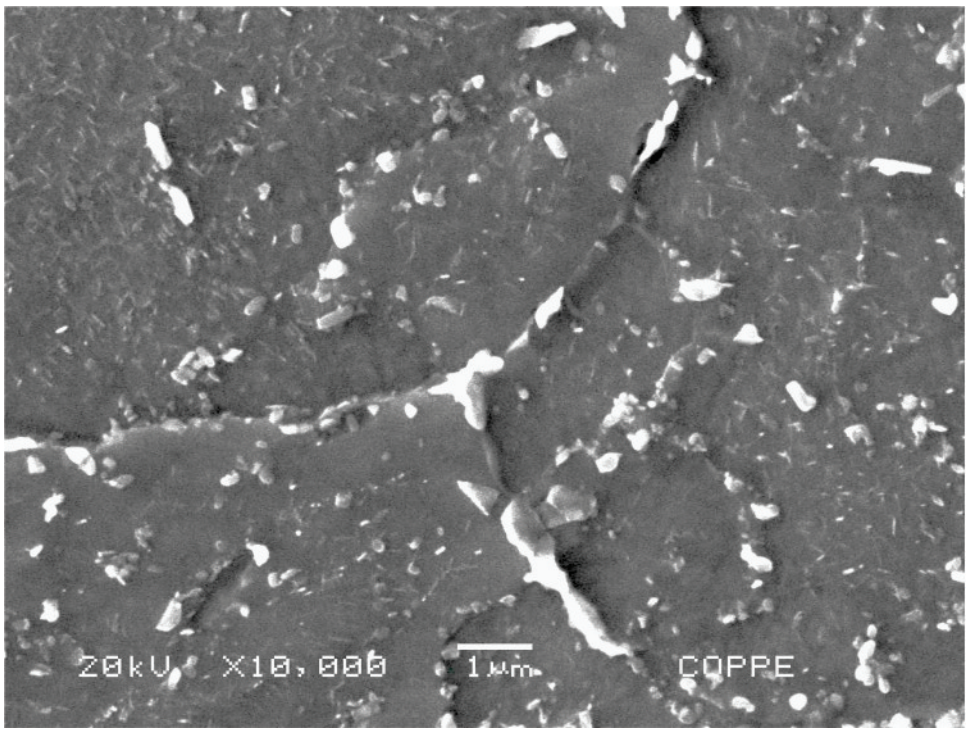


Figura 4.29: Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 1.000 h. (CrMo1000H2) Ataque Nital 2% por 1 min.

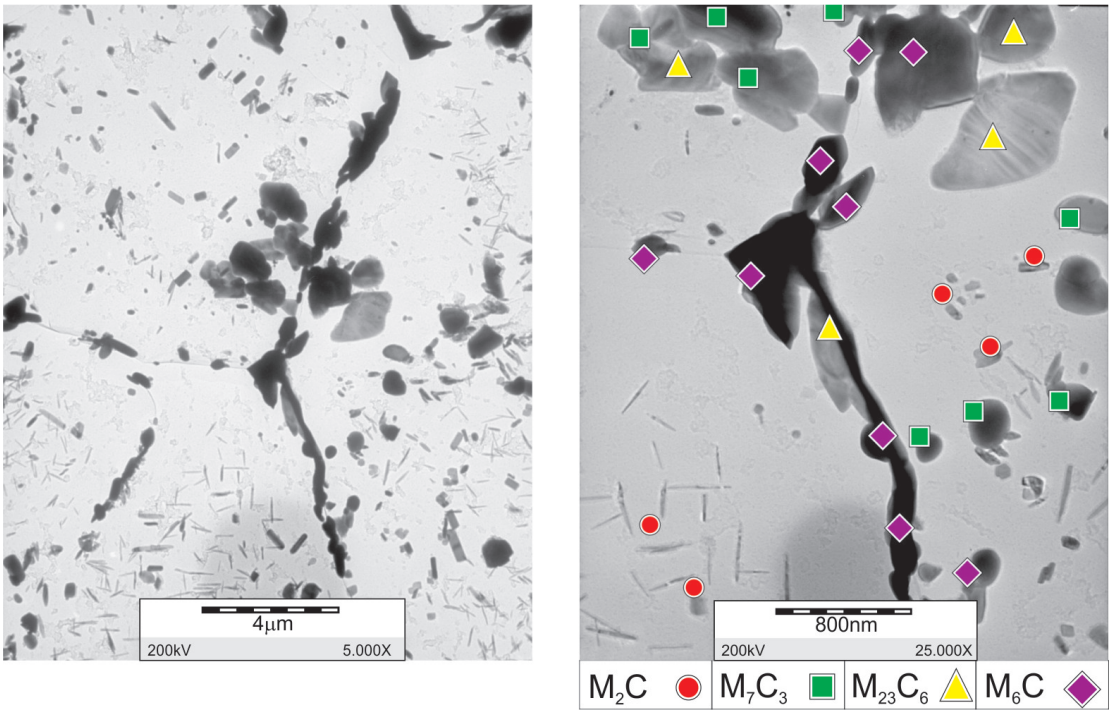


Figura 4.30: Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 1.000 h. (CrMo1000H2) (a) Campo selecionado e (b) detalhe com carbetos identificados por EDS.

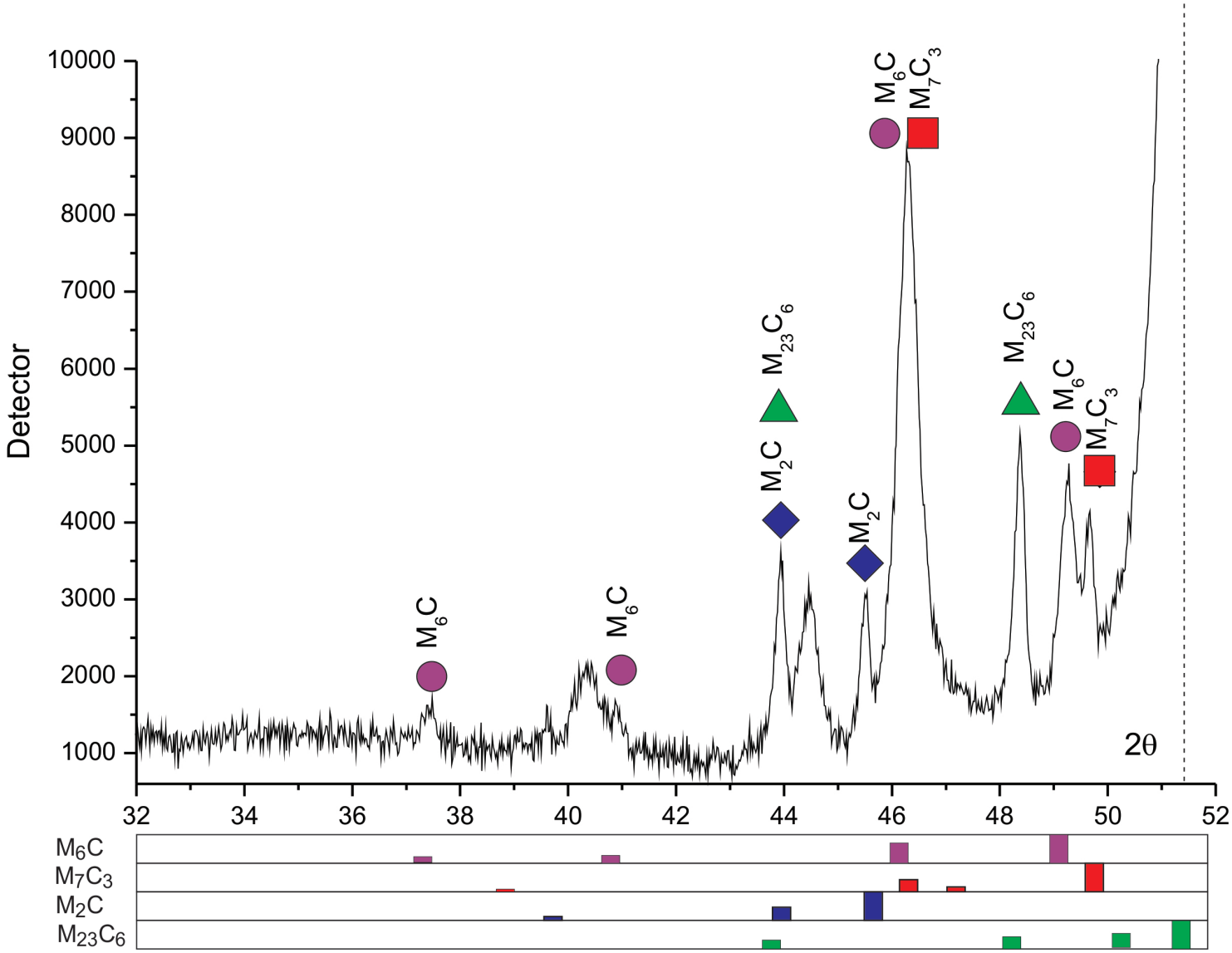


Figura 4.31: Difratograma 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 1.000 h, (CrMo1000H2) $\lambda = 1,77113$ Å.

Identificação dos precipitados

No campo selecionado para análise dos precipitados por EDS, figura 4.30 (a) e (b), foram identificados carbetos M_2C em forma de agulhas finas, dispersas ou como pequenos precipitados globulares no interior dos grãos; enquanto que os carbetos M_7C_3 apresentaram formas arredondadas e de bastonetes posicionados preferencialmente nos contornos dos grãos. Os carbetos $M_{23}C_6$ de forma globular, foram detectados com maior frequência nos contornos associados aos carbetos do tipo M_7C_3 e M_6C.

No campo selecionado e suas vizinhanças 34,8% dos 233 precipitados analisados foram identificados como M_7C_3, 16,3% como do tipo $M_{23}C_6$, 18,5% corresponderam ao M_2C e 30,5% foram identificados como M_6C.

O difratograma do material CrMo1000H2 obtido no LNLS usando um comprimento de onda de 1,77113 Å é apresentado na figura 4.31. Foram identificados os picos correspondentes aos carbetos M_2C, M_7C_3, $M_{23}C_6$ e M_6C. Após de 1.000 h de tratamento de envelhecimento artificial foi observada uma menor intensidade dos picos dos carbetos M_2C, M_7C_3 comparada com as obtidas para o material envelhecido nas mesmas condições por 500 h, passando de 2.600 e 4.100 para 2.000 e 3.300 contagens respectivamente. Por outro lado, apresentou-se um aumento nas intensidades dos picos do $M_{23}C_6$ e do M_6C comparados com as intensidades medidas após de 500 h do tratamento. A intensidade passou de 3.900 para 4.300 contagens no caso do M_6C e de 2.500 para 3.900 contagens aproximadamente para o M_6C.

Distribuição e quantificação dos precipitados

A porcentagem de área dos precipitados na micrografia foi determinada para esta condição como $(23{,}07 \pm 2{,}98)\%$. A porcentagem de área que cada grupo de carbetos, classificados segundo o tamanho do precipitado, nas micrografias tomadas a 5.000× e 3.000× é apresentada na tabela 4.6. Nota-se, comparado com material na condição CrMo500H2, uma diminuição na fração dos precipitados finos e a formação de precipitados grosseiros e aglomerados.

Tabela 4.6: Porcentagem da área total dos precipitados e aglomerados no material CrMo1000H2.

Fino 1 (%)	Fino 2 (%)	Intermediário (%)	Grosseiro-Agl. (%)	Agl. Massivo (%)
$3,52 \pm 2,49$	$9,05 \pm 5,46$	$74,79 \pm 18,1$	$21,85 \pm 19,61$	–

4.1.7 Material envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 2.000 h

Microestrutura metalográfica

A microestrutura metalográfica do material envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 2.000 h (CrMo2000H2) é apresentada na figura 4.32. Após ser tratado por 2.000 h sob a influência do hidrogênio, os precipitados no aço CrMo conservam uma aparência semelhante à condição CrMo1000H2, sem que consigam ser observadas por microscopia ótica diferenças marcantes no tamanho e distribuição deles.

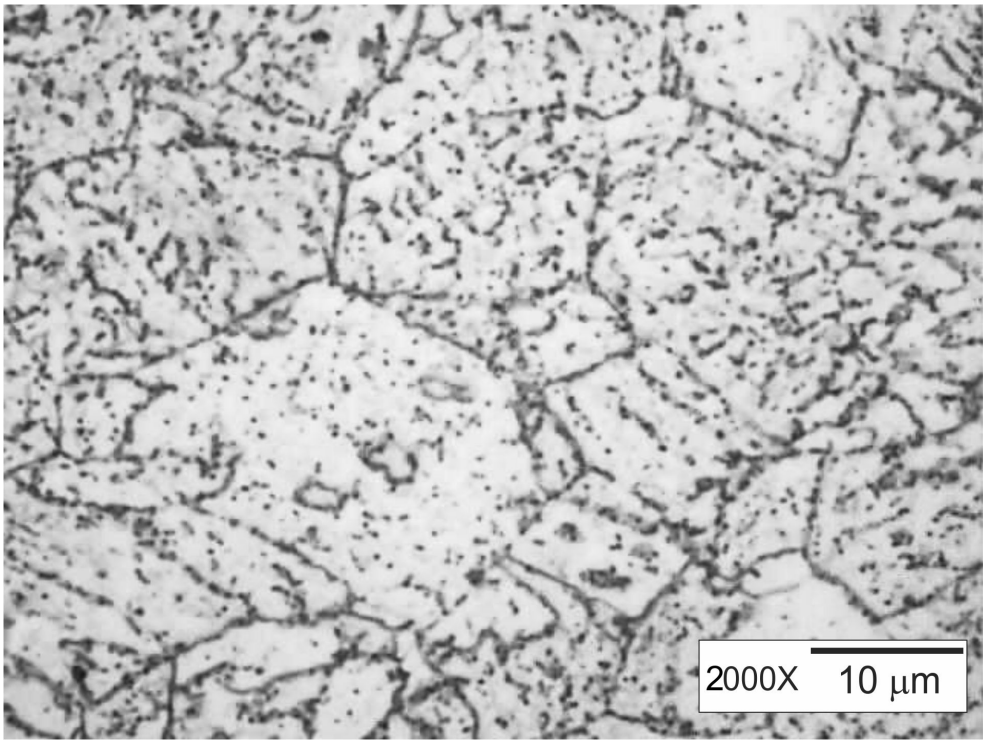


Figura 4.32: Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 2.000 h. (CrMo2000H2) Ataque Nital 2% por 1 min.

Já por microscopia eletrônica de varredura, figuras 4.33 e 4.34 é possível observar mudanças na quantidade e tamanho dos precipitados do material na condição CrMo2000H2. Esta microestrutura exibe os precipitados mais coalescidos de todas as condições envelhecidas sob atmosfera de hidrogênio. Em termos gerais, os carbetos apresentam uma aparência globular no interior da matriz ferrítica, de bastonetes nos contornos da bainita e precipitados alongados nos contornos da austenita prévia.

Identificação dos precipitados

A figura 4.35 (a) mostra a imagem da réplica do material na condição CrMo2000H2 analisada no MET. No campo selecionado para análise, foram identificados carbetos M_2C dispersos no interior dos grãos assim como também associados

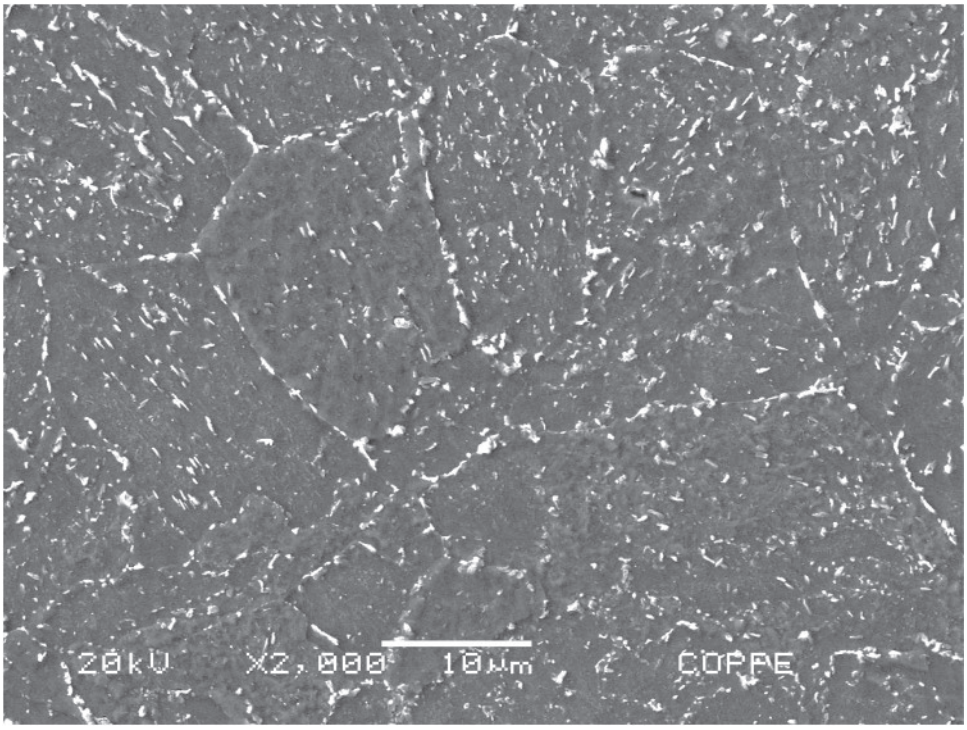


Figura 4.33: Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 2.000 h. (CrMo2000H2) Ataque Nital 2% por 1 min.

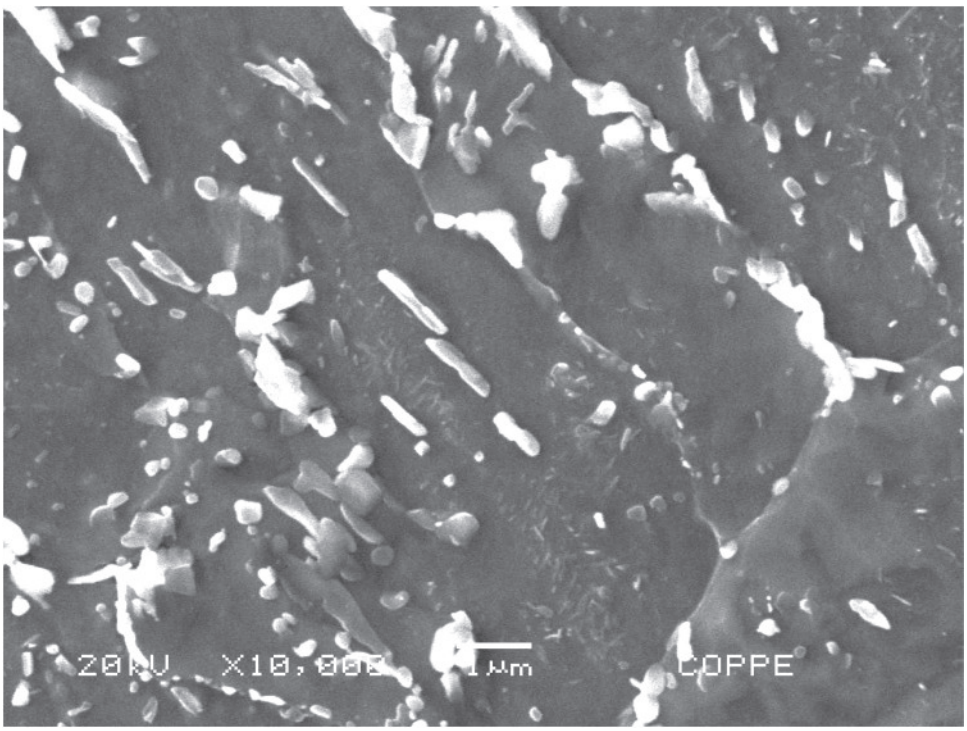


Figura 4.34: Microscopia eletrônica de varredura do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 2.000 h. (CrMo2000H2) Ataque Nital 2% por 1 min.

a carbetos M_7C_3 nos contornos da bainita. Os carbetos M_2C e M_7C_3 agora apresentam um aspecto globular. Foi detectada também a presença dos carbetos $M_{23}C_6$ e M_6C.

No campo selecionado e suas vizinhanças 18,6% dos 253 precipitados analisados foram identificados como M_7C_3, 32% como $M_{23}C_6$, 36,8% como M_6C e 12,6% foram identificados como carbetos do tipo M_2C.

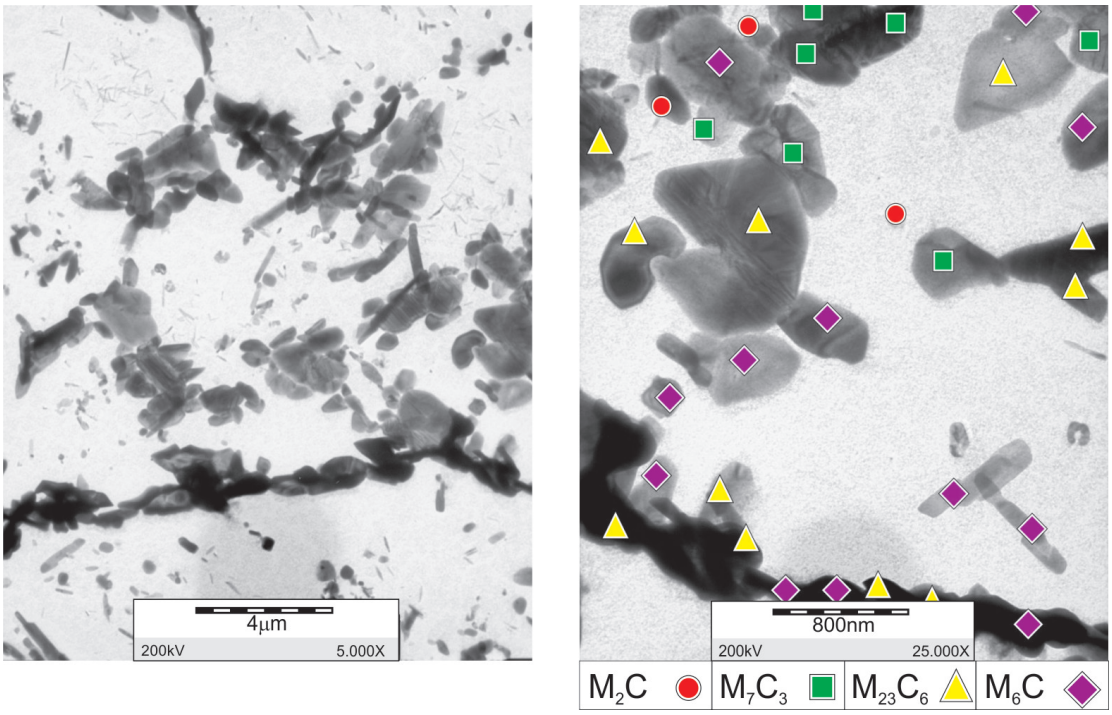


Figura 4.35: Microscopia eletrônica de transmissão do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 2.000 h. (CrMo2000H2) (a) Campo selecionado e (b) detalhe com carbetos identificados por EDS.

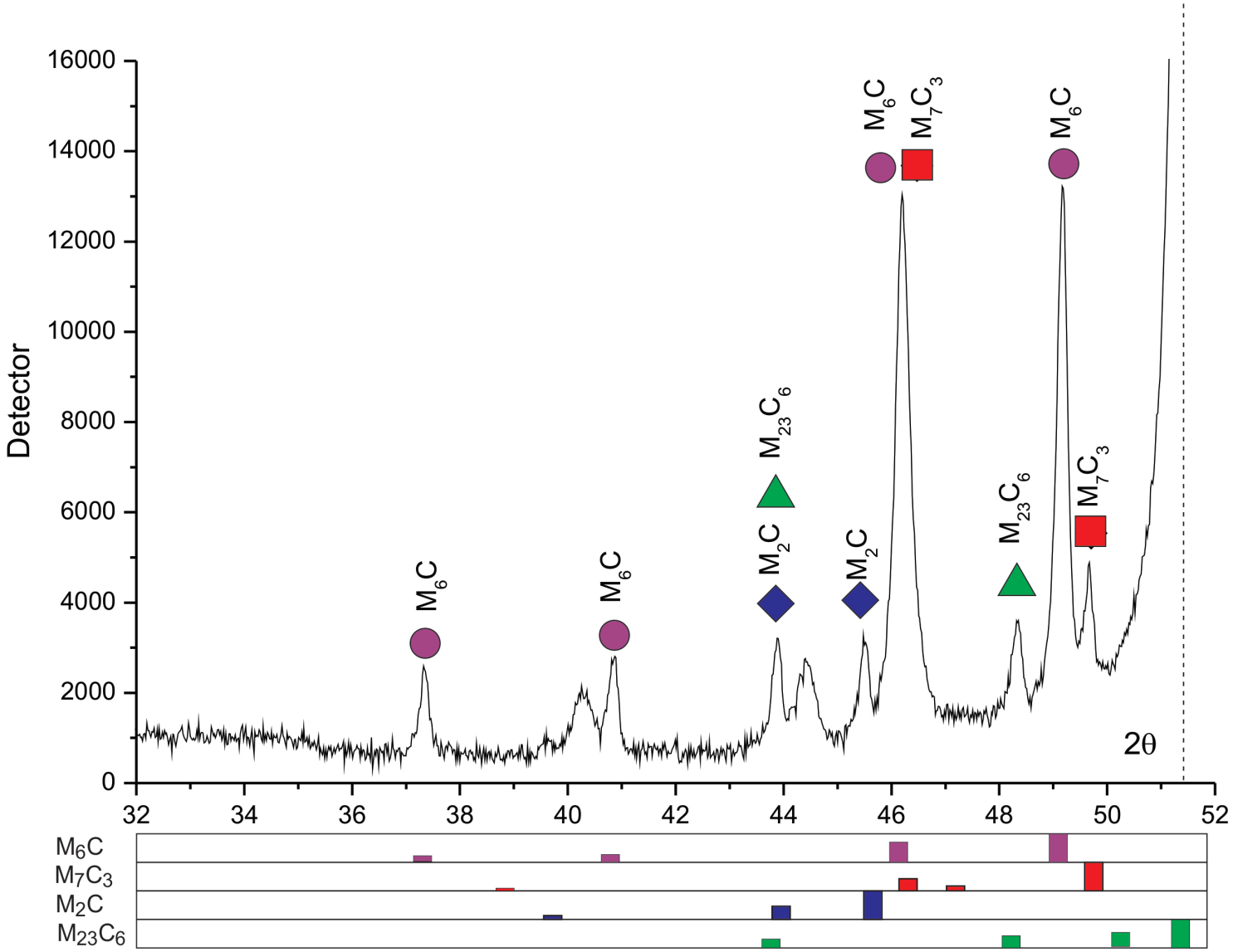


Figura 4.36: Difratograma do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 2.000 h.

Distribuição e quantificação dos precipitados

A porcentagem de área dos precipitados na micrografia foi determinada para esta condição como (23,06 $\pm 2,98$)%. A porcentagem de área que cada grupo de carbetos classificados segundo o tamanho do precipitado nas micrografias tomadas a 5.000× e 3.000× é apresentada na tabela 4.7. A diferença do material na condição CrMo2000, não foi detectada a formação de aglomerados massivos e sim uma maior fração de precipitados finos e intermediários.

Tabela 4.7: Porcentagem da área total dos precipitados e aglomerados no material CrMo2000H2.

Fino 1 (%)	Fino 2 (%)	Intermediário (%)	Grosseiro-Agl. (%)	Agl. Massivo (%)
$3,52 \pm 2,49$	$9,05 \pm 5,46$	$74,79 \pm 18,1$	$21,85 \pm 19,61$	–

O difratograma do material CrMo2000H2 obtido no LNLS usando um comprimento de onda de 1,77113 Å usando o analisador de grafite é apresentado na figura 4.36. Foram identificados os picos correspondentes aos carbetos M_2C, M_7C_3, $M_{23}C_6$ e M_6C com intensidade de 2.500, 4.000, 2.900 e 12.500 contagens aproximadamente.

4.2 Interação H-microestrutura

A seguir serão apresentados os resultados dos ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio (PE) e dessorção à temperatura programada (TPD). Estes ensaios foram efetuados para estudar a interação do hidrogênio com a microestrutura do material em todas as condições de envelhecimento estudadas neste trabalho. Os ensaios de PE foram realizados no modo potensiostático - galvanostático empregando uma densidade de corrente de 2 mA cm^{-1} no lado da geração. Devido a limitações do *setup* experimental utilizado, só foi calculado o coeficiente de difusão pelo método do tempo integral, como medida semiquantitativa da difusão do hidrogênio na amostra. Nos ensaios de TPD foi empregada uma taxa de aquecimento de 10 °C·min^{-1}, o sinal coletado pelo espectrômetro de massa quadrupolar foi normalizada pela massa da amostra e a área da curva sinal vs temperatura foi calculada para comparar a quantidade de hidrogênio aprisionado por cada uma das amostras.

4.2.1 Material como recebido

Ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio

A curva típica de permeação de hidrogênio por via eletroquímica para o aço CrMo como recebido é apresentada na figura 4.37. O coeficiente de difusão apa-

rente calculado pelo método do tempo integral foi 3,12 $\pm 0,2 \times 10^{-10}$ molH·m^{-2}s^{-1}. Com este coeficiente foi simulada uma curva teórica e desenhada junto com uma experimental na figura 4.37.

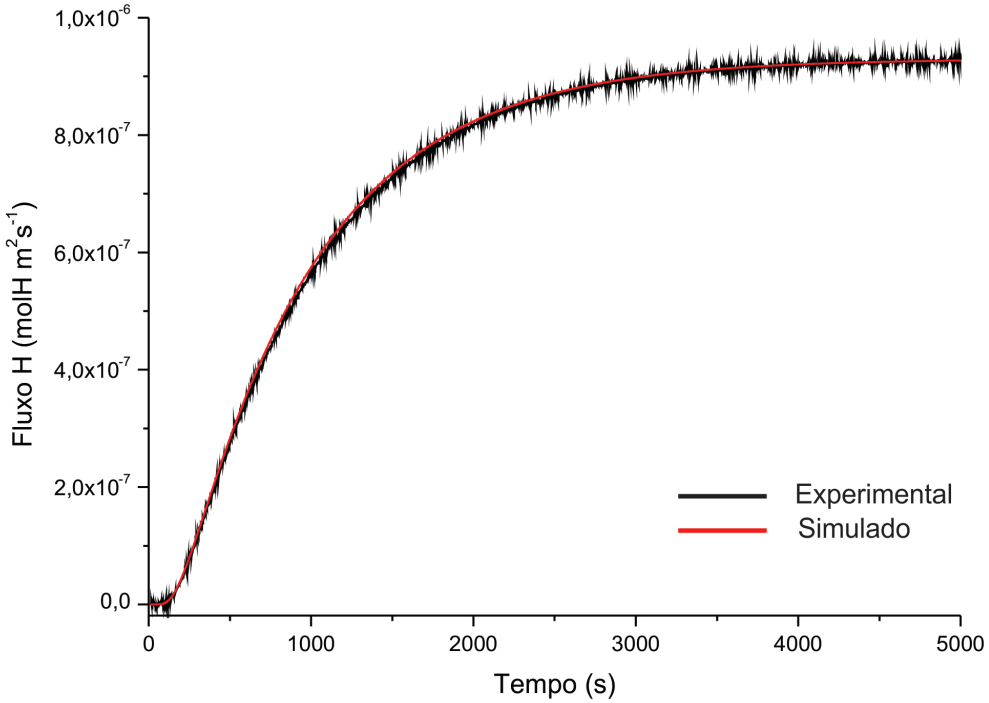


Figura 4.37: Curva de permeação de hidrogênio no aço CrMo na condição como recebido. Experimental (preta) e teórica (vermelha), L=0,81 mm.

Teste de dessorção a temperatura programada

A figura 4.38 mostra uma curva típica do ensaio de TPD, obtida para o material na condição como recebido, previamente carregado eletroliticamente por 48 h com hidrogênio, usando uma corrente de 10 mA/cm^2 e posteriormente estocado num dessecador por 12 h. A figura apresenta a evolução da relação sinal/massa da amostra com o aumento da temperatura da mesma a uma taxa de aquecimento constante de 10 °C·min, esta sinal é diretamente proporcional à quantidade de hidrogênio dessorvido pela amostra.

Os espectros de dessorção de hidrogênio para o material como recebido apresentaram dois picos convoluidos. O primeiro pico (P1) é o pico principal e possui uma intensidade máxima por volta dos 245 °C, o pico secundário (P2) se apresentou aos 374 °C aproximadamente. Os cálculos da temperatura, área, intensidade e largura dos picos deconvoluidos utilizando o programa Originlab v8.1, são apresentados na tabela 4.8

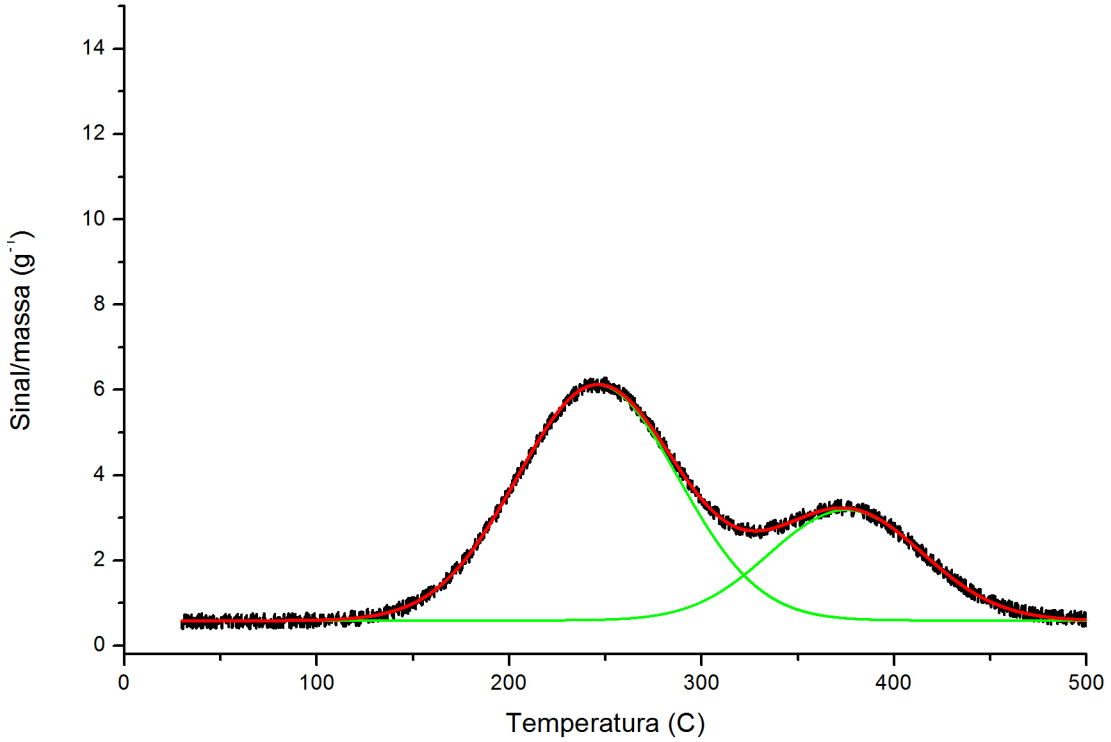


Figura 4.38: Curva de dessorção de hidrogênio à temperatura programada para o aço CrMo na condição como recebido. Sinal experimental/massa (preto), picos deconvoluidos (verde) e soma dos picos (vermelho).

Tabela 4.8: Resultados obtidos dos ensaios de TPD das amostras do material na condição como recebido hidrogenadas eletrolíticamente.

Pico	Temperatura (°C)	Área (°C.g$_{-1}$)	Intensidade Max (g$_{-1}$)	Largura (°C)
P1	245,1 ±0,71	5,52 ±0,04	591,17 ±8,25	85,38 ±1,07
P2	374,53 ±0,98	2,61 ±0,06	278,7 ±32,3	84,78 ±7,88

4.2.2 Material envelhecido sob atmosfera inerte

Ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio

Na figura 4.39 são apresentadas as curvas típicas de permeação de hidrogênio por via eletroquímica no aço CrMo tanto na condição como recebido quanto envelhecido por 500 h, 1.000 h e 2.000 h. Todas as curvas apresentadas na figura 4.39 foram obtidas para amostras com espessuras similares (0,81 $\pm 0,05$ mm).

Nota-se que o aumento no grau de envelhecimento sob atmosfera inerte do material é acompanhado por um crescimento no fluxo do hidrogênio que permeia através das amostras durante o estado estacionário do ensaio. O fluxo passa de 0,93 $\pm 0,12 \times 10^{-6}$ (molH·m^{-2}s^{-1}) no material como recebido para 2,31 $\pm 0,23 \times 10^{-6}$ (molH·m^{-2}s^{-1}), 2,88 $\pm 0,14 \times 10^{-6}$ (molH·m^{-2}s^{-1}) e 3,31 $\pm 0,19 \times$

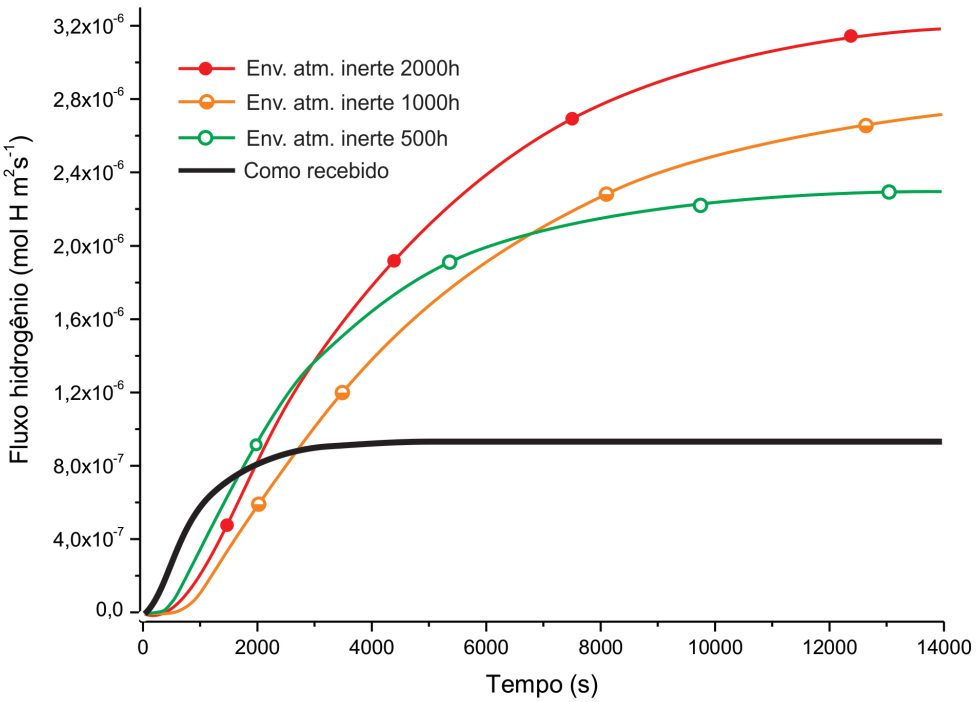


Figura 4.39: Curvas de permeação de hidrogênio no aço CrMo envelhecido sob atmosfera inerte.

10^{-6} (molH·m^{-2}s^{-1}) no caso do material envelhecido por 500 h, 1.000 h e 2.000 h respectivamente.

Os coeficientes de difusão aparente de hidrogênio, nas amostras envelhecidas sob ambiente inerte, foram calculados pelo método do tempo integral; os resultados dos cálculos se encontram sumarizados na tabela 4.9. Nota-se que, ao contrário do fluxo de hidrogênio no estado estacionário, no caso do coeficiente de difusão aparente, a tendência é deste último diminuir com o decorrer do envelhecimento. Quando comparado com a condição como recebido depois 500 h de tratamento, foi observada uma queda de 67% na difusividade, 77,5% para o material envelhecido por 1.000 h e 82,3% após 2.000 h de tratamento.

Tabela 4.9: Evolução do coeficiente de difusão aparente durante o envelhecimento sob atmosfera inerte.

Tempo Env. (h)	Dap (m^{2}s^{-1})
Como recebido	$3{,}13 \pm 0{,}20 \times 10^{-10}$
500	$1{,}03 \pm 0{,}21 \times 10^{-10}$
1.000	$0{,}703 \pm 0{,}31 \times 10^{-10}$
2.000	$0{,}553 \pm 0{,}22 \times 10^{-10}$

Ensaios de dessorção a temperatura programada

A figura 4.40 mostra as curvas do ensaio de TPD características das amostras do material envelhecido sob condições de atmosfera inerte, comparadas com o espectro de dessorção de hidrogênio característico do material na condição como recebido.

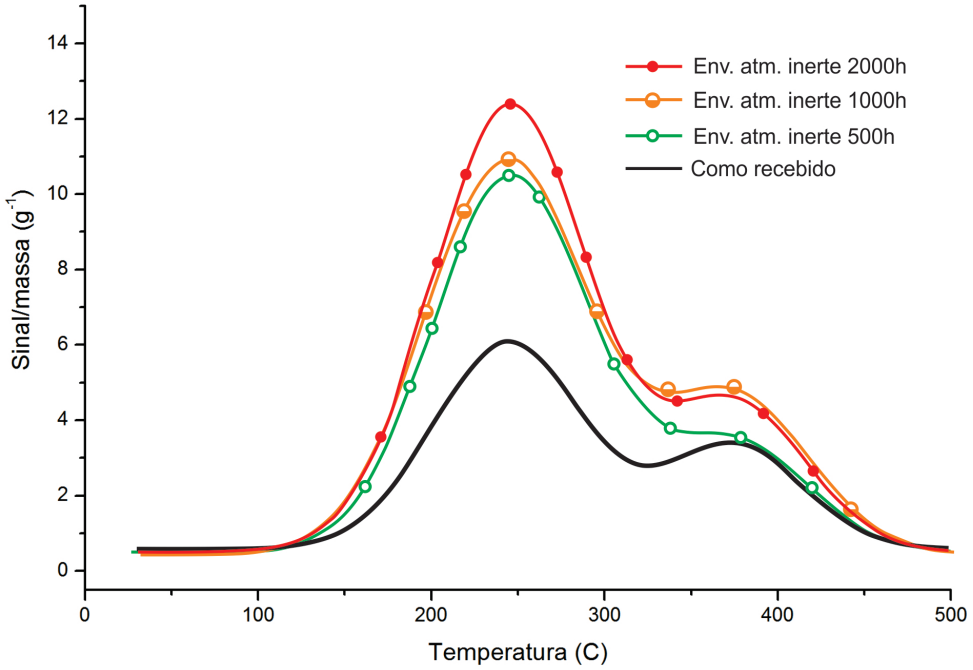


Figura 4.40: Curvas de TPD para o aço CrMo envelhecido sob atmosfera inerte.

Os cálculos da temperatura, área, intensidade e largura dos picos deconvoluidos são apresentados na tabela 4.10. Após 500 h de tratamento a área sob a curva sinal vs temperatura cresceu 63% em relação à condição como recebido; o pico P1 sofreu um drástico aumento na intensidade, não acontecendo o mesmo com o pico P2, que conservou inalterada a quantidade de hidrogênio aprisionado nele (figura 4.40). Em contraste com o espectro do material envelhecido por 1.000 h, quando comparado a condição envelhecida por 500 h apresentou-se um aumento do aprisionamento na microestrutura refletido como uma maior área do pico P2, enquanto que a capacidade de aprisionamento do pico P1 permanece essencialmente sem mudança (figura 4.40). A pesar que o aumento na capacidade de aprisionamento após de 1.000 h não foi tão notável como o observado entre condição como recebido e envelhecida por 500 h; o aumento da área entre 500 h e 1.000 h da curva TPD foi de 15% o qual representa um ganho total de 88% comparada com o material como recebido. Já para o material envelhecido por 2.000 h, observa-se um aumento moderado na efetividade do aprisionamento concentrado no pico P1; a área da curva TPD cresceu um 5% acumulando um ganho de 97% em total (tabela 4.10).

Tabela 4.10: Resultados obtidos dos ensaios de TPD das amostras do material envelhecido sob atmosfera inerte.

Total área sob a curva TPD				
Condição:	C.Recebido	500 h	1.000 h	2.000 h
Área ($°C \cdot g^{-1}$):	869.87 ±40,25	1422.48 ±11,58	1635.92 ±18,15	1716.66 ±9,27
		Pico 1		
$tempo_{env}$ (h)	Temperatura (°C)	Largura (°C)	Intensidade (g^{-1})	Área ($°C \cdot g^{-1}$)
0	245,1 ±0,71	85,38 ±1,07	5,52 ±0,04	591,17 ±8,25
500	245,93 ±0,87	90,92 ±0,76	9,75 ±0,15	1111,62 ±8,03
1.000	243,57 ±1,27	92,15 ±1,24	10,14 ±0,17	1188,86 ±11,11
2.000	246,33 ±0,92	89,93 ±1,65	11,65 ±0,19	1313,95 ±5,52
		Pico 2		
$tempo_{env}$ (h)	Temperatura (°C)	Largura (°C)	Intensidade (g^{-1})	Área ($°C \cdot g^{-1}$)
0	374,53 ±0,98	84,78 ±7,88	2,61 ±0,06	278,7 ±32,3
500	375 ±0,75	85,85 ±1,34	2,88 ±0,04	310,85 ±4,47
1.000	373,93 ±0,84	89,38 ±1,1	3,94 ±0,14	447,06 ±3,75
2.000	375,44 ±0,52	83,32 ±2,17	3,85 ±0,1	402,71 ±2,29

4.2.3 Material envelhecido sob atmosfera de hidrogênio

Ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio

Na figura 4.41 são apresentadas as curvas típicas de permeação de hidrogênio por via eletroquímica, no aço CrMo, tanto na condição como recebido quanto envelhecido sob atmosfera de hidrogênio por 500 h, 1.000 h e 2.000 h. Todas as curvas apresentadas na figura 4.41 foram obtidas para amostras com espessuras similares (0,82 $\pm 0,06$ mm).

Tabela 4.11: Evolução do coeficiente de difusão aparente durante o envelhecimento sob atmosfera de hidrogênio.

Tempo Env. (h)	Dap ($m^2 s^{-1}$)
0h	$3{,}13 \pm 0{,}20 \times 10^{-10}$
500	$1{,}82 \pm 0{,}32 \times 10^{-10}$
1.000	$2{,}20 \pm 0{,}25 \times 10^{-10}$
2.000	$4{,}26 \pm 0{,}34 \times 10^{-10}$

Decorridas 500 h de tratamento, se observa que de forma semelhante ao material envelhecido sob atmosfera inerte, o material envelhecido sob atmosfera de hidrogênio apresenta um crescimento no fluxo de hidrogênio no estado estacionário. Este aumenta de $0{,}93 \pm 0{,}12 \times 10^{-6}$ ($molH \cdot m^{-2} s^{-1}$) no material na condição como recebido

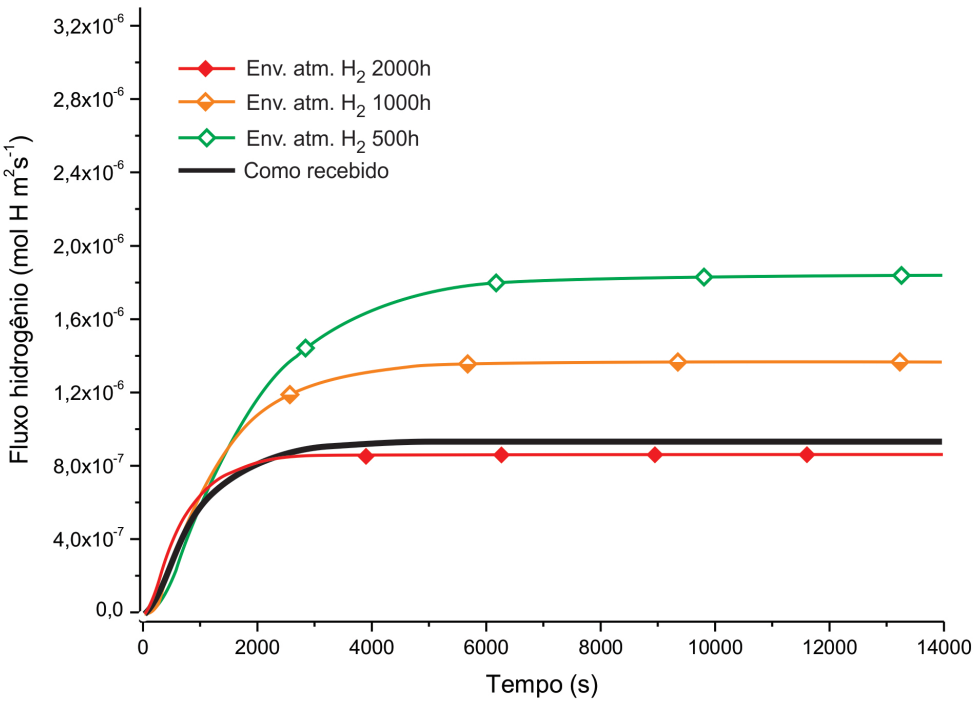


Figura 4.41: Curvas de permeação de hidrogênio no aço CrMo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio.

para 1,84 $\pm 0,15 \times 10^{-6}$ (molH·m^{-2}s^{-1}) após de 500 h de tratamento. Não obstante, o aumento no fluxo foi inferior ao observado no caso do envelhecimento em ausência do hidrogênio, figuras 4.41 e 4.39.

Com o transcorrer do tratamento sob hidrogênio, nota-se uma queda no fluxo no estado estacionário do ensaio de permeação. Depois do envelhecido o material por 1.000 h o fluxo cai a 1,37 $\pm 0,18 \times 10^{-6}$ (molH·m^{-2}s^{-1}). Inclusive, após de submetido a 2.000 h de tratamento, o fluxo no estado estacionário passa a ser 0,86 $\pm 0,11 \times 10^{-6}$ (molH·m^{-2}s^{-1}) o que consegue ser ainda menor que o medido para o material na condição como recebido.

Os coeficientes de difusão aparente de hidrogênio nas amostras envelhecidas sob atmosfera de hidrogênio foram calculados pelo método do tempo integral; os resultados dos cálculos se encontram sumarizados na tabela 4.11. Após de envelhecido por 500 h o material apresentou uma queda na difusividade, mas, comparado com o material envelhecido sob atmosfera inerte a queda no valor do coeficiente de difusão foi menor para o material envelhecido sob influência do hidrogênio. Note-se que a diferença do comportamento apresentado pelo material envelhecido sob atmosfera inerte, no caso do envelhecimento sob hidrogênio a difusividade não só não continua diminuindo senão que aumenta após das 500 h de tratamento, inclusive às 2.000 h o coeficiente de difusão é maior que o exibido pelo material na condição como recebido.

Ensaios de dessorção a temperatura programada

A figura 4.42 mostra as curvas do ensaio de TPD características das amostras do material envelhecido sob atmosfera de hidrogênio, comparadas com o espectro de dessorção de hidrogênio característico do material na condição como recebido.

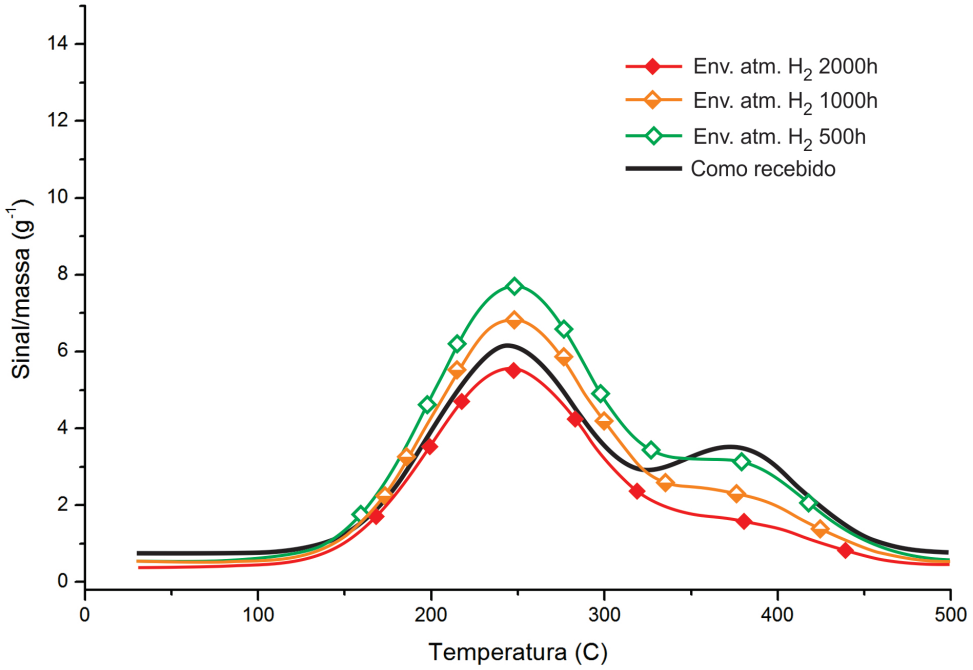


Figura 4.42: Curvas de TPD para o aço CrMo envelhecido sob atmosfera de hidrogênio.

Confrontando a da curvas TPD do material como recebido com as do material envelhecido por 500 h com e sem hidrogênio, figuras 4.42 e 4.40; observa-se que o envelhecimento sob hidrogênio induz um menor crescimento na capacidade de aprisionamento da microestrutura, comparado com o maior ganho no aprisionamento obtido pelo material envelhecido sob atmosfera inerte. Contudo, nos dois tipos de tratamento, é o aumento na intensidade do pico P1 quem é o principal responsável pelo crescimento da área sob a curva TPD, enquanto que o aporte do pico P2 ao total do aprisionamento permanece praticamente idêntico ao do material como recebido.

Após de 1.000 h de tratamento sob hidrogênio, o material apresenta uma queda na capacidade de aprisionamento, representada por uma área sob a curva TPD menor que a da condição de envelhecimento imediatamente anterior. Observa-se uma queda na intensidade tanto do pico P1 quanto do pico P2. Esta tendência se mantém inalterada para o material envelhecido por 2.000 h que inclusive possui uma área sob a curva menor que a do material como recebido.

Os cálculos da temperatura, área, intensidade e largura dos picos deconvoluidos são apresentados na tabela 4.12.

Tabela 4.12: Resultados obtidos dos ensaios de TPD das amostras do material envelhecido sob atmosfera de hidrogênio.

Total área sob a curva TPD				
Condição:	C.Recebido	500 h	1.000 h	2.000 h
Área ($°C \cdot g^{-1}$):	869.87 ±40,25	1.422.48 ±11,58	1.635.92 ±18,15	1.716.66 ±9,27
		Pico 1		
$tempo_{env}$ (h)	Temperatura (°C)	Largura (°C)	Intensidade (g^{-1})	Área ($°C \cdot g^{-1}$)
0	245,1 ±0,71	85,38 ±1,07	5,52 ±0,04	591,17 ±8,25
500	246,28 ±0,98	91,84 ±0,72	6,77 ±0,24	780,22 ±31,66
1.000	246,23 ±0,93	93,61 ±1,42	6,16 ±0,08	723,95 ±5,49
2.000	245,88 ±0,77	93,83 ±0,91	5,09 ±0,04	600,72 ±2,05
		Pico 2		
$tempo_{env}$ (h)	Temperatura (°C)	Largura (°C)	Intensidade (g^{-1})	Área ($°C \cdot g^{-1}$)
0	374,53 ±0,98	84,78 ±7,88	2,61 ±0,06	278,7 ±32,3
500	375,2 ±0,81	85,98 ±0,79	2,35 ±0,06	254,38 ±10,1
1.000	375,27 ±1,35	86,45 ±1,05	1,71 ±0,03	186,31 ±2,47
2.000	375,19 ±1,02	85,89 ±1,19	1,08 ±0	117,2 ±0,92

4.3 Propriedades mecânicas

As curvas típicas de Tensão-Deformação obtidas a partir dos ensaios de tração uniaxial para o aço 2,25Cr-1Mo são apresentadas na figura 4.43. Observa-se que o aço, na condição como recebido, apresenta as melhores propriedades mecânicas em tração enquanto que no material envelhecido sob atmosfera inerte por 500 h, 1.000 h e 2.000 h apresentam uma ductilidade similar, assim como queda uma progressiva nos limites de escoamento e resistência. Mesmo assim, em relação ao aço como recebido a degradação das propriedades mecânicas em tração do material envelhecido não são drásticas. Observa-se que as curvas de tração das condições envelhecidas não apresentam limite de escoamento discontinuo, diferente do material como recebido.

As curvas típicas de Tensão-Deformação para o aço 2,25Cr-1Mo, nas condições como recebido e envelhecido sob atmosfera de hidrogênio, são apresentadas na figura 4.44. Nota-se que o material nas condições CrMo500H2 e CrMo1000H2 apresenta limite de escoamento idêntico ao do material como recebido além de limite de resistência similares, embora o aço na condição CrMo500H2 apresentou menor ductilidade. Por sua vez o aço na condição CrMo2000H2, apresentou a menor de ductilidade, além dos menores limites de resistência e escoamento comparados com as outras condições, figura 4.44. A Diferente do material envelhecido sob atmosfera inerte, as curvas de tração das condições envelhecidas sob hidrogênio apresentam limite de escoamento discontinuo exetuando a condição envelhecida por 2.000 h.

A tabela 4.13 apresenta as propriedades mecânicas do aço 2,25Cr-1Mo nas

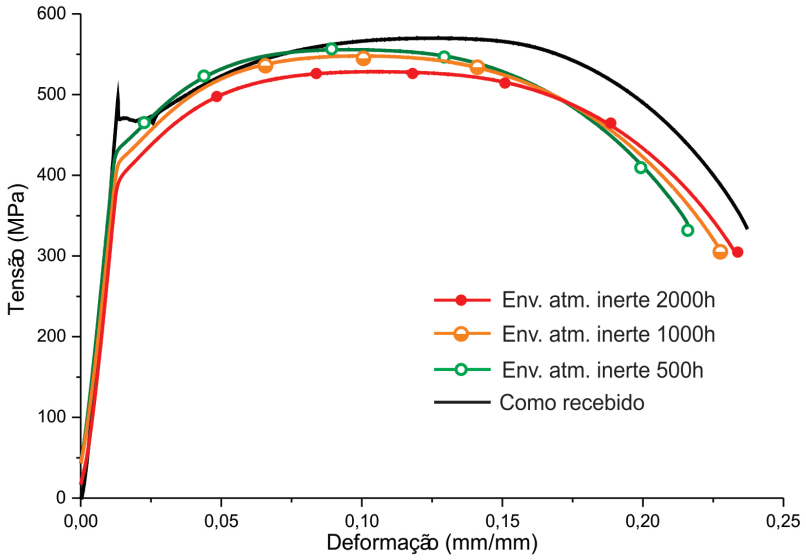


Figura 4.43: Curvas Tensão-Deformação de engenharia do aço 2,25Cr-1Mo nas condições como recebido e envelhecido sob atmosfera inerte.

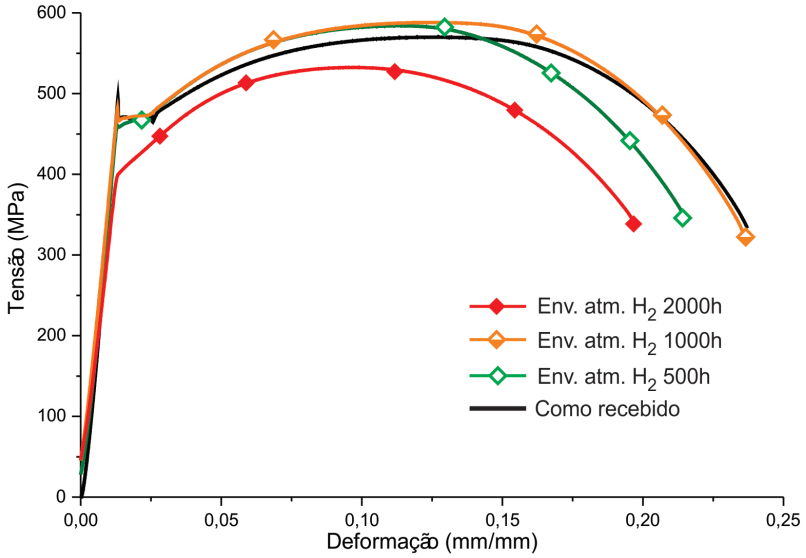


Figura 4.44: Curvas Tensão-Deformação de engenharia do aço 2,25Cr-1Mo nas condições como recebido e envelhecido sob atmosfera de hidrogênio.

Tabela 4.13: Propriedades mecânicas em tração do aço 2,25Cr-1Mo nas condições estudadas.

Condição	σ_{limesc} (MPa)	σ_{limres} (MPa)	ϵ_{rup} (%)
Como recebido	454,71 ± 1,24	562,81 ± 1,3	23,06 ± 0,7
CrMo500	439,58 ± 1,24	555,61 ± 1,06	19,07 ± 1,3
CrMo500H2	460,68 ± 0,73	582,95 ± 0,95	19,84 ± 2,3
CrMo1000	422,36 ± 0,02	548,06 ± 0,18	21,83 ± 0,4
CrMo1000H2	468,2 ± 1,06	586,79 ± 1,23	23,83 ± 0,7
CrMo2000	403,18 ± 0,17	528,14 ± 0,3	22,01 ± 0,5
CrMo2000H2	421,93 ± 6,58	548,18 ± 6,11	17,62 ± 1,2

Tabela 4.14: Microdureza Vickers do aço 2,25Cr-1Mo nas condições como recebida e envelhecidas sob atmosfera inerte e de hidrogênio.

Tempo (h)	Microdureza Env. inerte (VH1)	Microdureza Env. Hidrogênio (VH1)
Como recebido	180,5 ± 3,7	180,5 ± 3,2
500	184,2 ± 3,9	191,3 ± 2,6
1.000	213,1 ± 3,0	241,2 ± 2,5
2.000	177 ± 4,1	193,4 ± 2,7

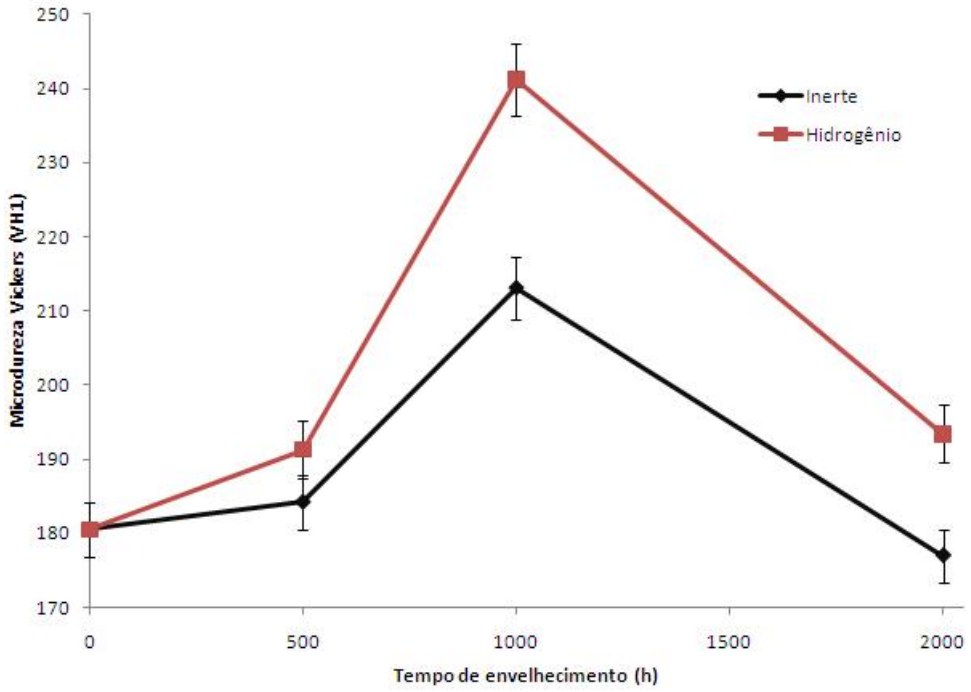


Figura 4.45: Variação da microdureza Vickers do aço 2,25Cr-1Mo durante o envelhecimento sob atmosfera inerte e de hidrogênio.

condições estudadas no presente trabalho obtidas a partir ensaios de tração uniaxial.

A tabela 4.14 apresenta a microdureza do aço 2,25Cr-1Mo nas condições estudadas no presente trabalho obtidas dos ensaios de microdureza Vickers VH1; os resultados são mostrados graficamente, como função do tempo de envelhecimento na figura 4.45. Nota-se que apesar que o aço apresenta uma microdureza maior nas condições envelhecidas sob atmosfera de hidrogênio, especialmente após de 1.000 h de tratamento, a tendência geral nos dois tipos de tratamento é da dureza aumentar, até atingir um máximo nas 1.000 h de tratamento, para depois diminuir novamente.

Capítulo 5

Discussão

5.1 Evolução microestrutural

5.1.1 Envelhecimento sob atmosfera inerte

A caracterização do material envelhecido, sob atmosfera inerte, mostrou que o aço 2,25Cr-1Mo sofre degradação tanto microestrutural como de propriedades mecânicas durante este tratamento. Este resultado, além de esperado, está de acordo com as observações consignadas na literatura disponível sobre este aço. Ainda assim, estes resultados contribuem com o estado do conhecimento sobre o envelhecimento do aço 2,25Cr-1Mo, pois a microestrutura completamente bainítica como condição de partida do envelhecimento não ter sido tão amplamente estudado como outras microestruturas tais como a martensita revenida [165], ferrita-perlita [39, 171] ou inclusive ferrita-bainita [171, 172].

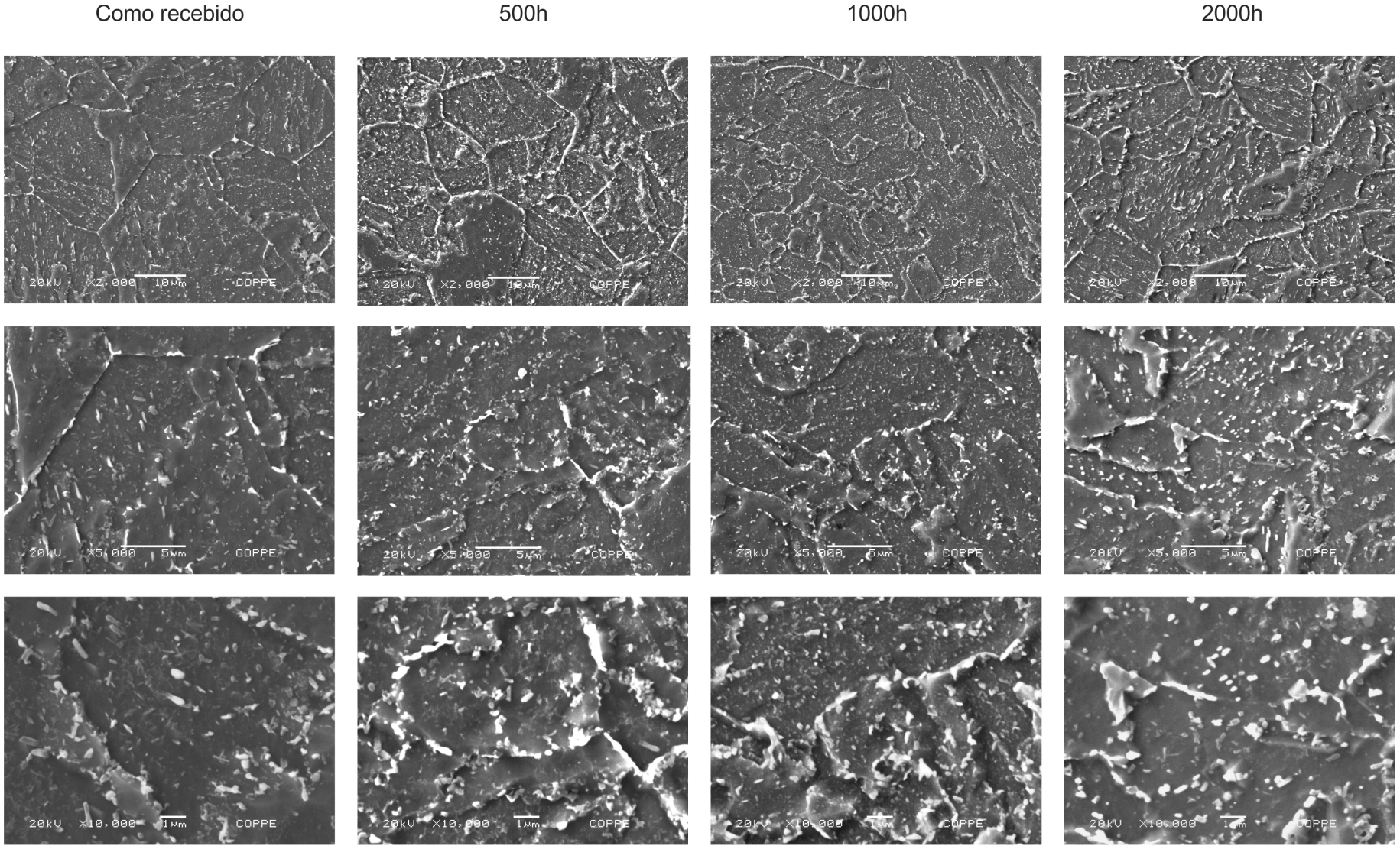


Figura 5.1: Evolução microestrutural do aço 2,25Cr-1Mo submetido a tratamento de envelhecimento sob atmosfera inerte.

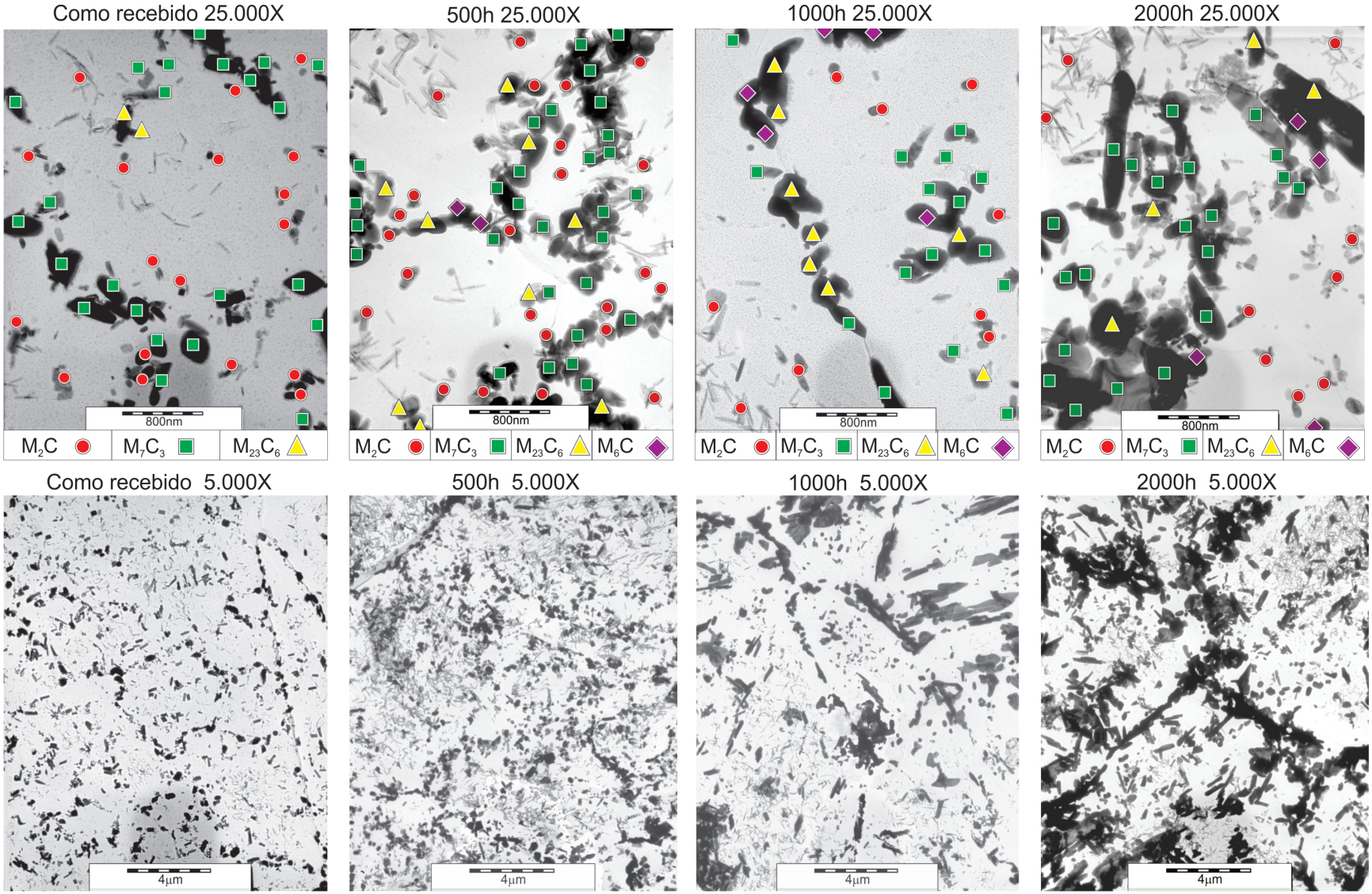


Figura 5.2: Evolução substructural do aço 2,25Cr-1Mo submetido a tratamento de envelhecimento sob atmosfera inerte.

Microscopia eletrônica de varredura

A sequência da evolução microestrutural observada por microscopia eletrônica de varredura, para o aço 2,25Cr-1Mo, tratado por diferentes tempos a 600 °C, sob atmosfera inerte, é compilada na figura 5.1. Observa-se, como era esperado, que o tratamento térmico induz um aumento na fração volumétrica dos precipitados além de seu coalescimento.

A microestrutura bainítica do material como recebido é rica em precipitados finos dispersos na matriz e nos contornos dos grãos; produto do tratamento prévio de normalização e revenimento. Com o transcorrer do tratamento térmico de envelhecimento foi observado um aumento na quantidade de precipitados finos entre a condição como recebido e 500 h. Posteriormente, entre 500 h e 1.000 h de tratamento, os precipitados sofreram coalescimento, após 2.000 h de envelhecimento a degradação microestrutural foi muito mais evidente, tendo sido observado forte coalescimento dos carbetos no interior da matriz e, principalmente, nos contornos dos grãos. Estas observações se mostram consistentes com trabalhos anteriores sobre esta liga em condições de envelhecimento e microestrutura inicial semelhantes às estudadas no presente trabalho [171, 173].

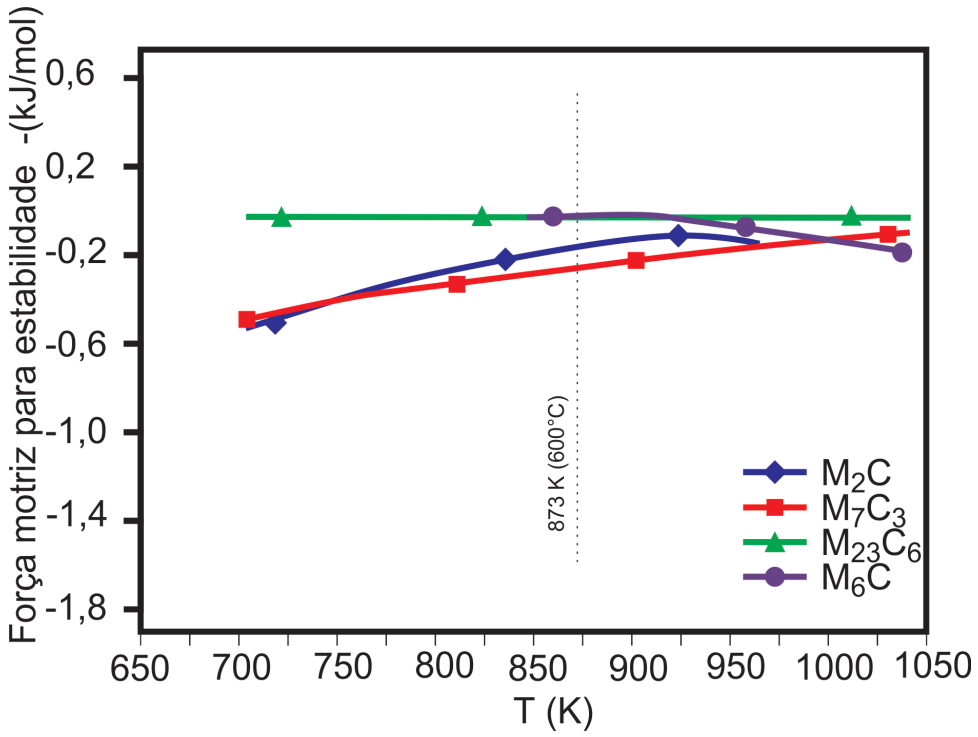


Figura 5.3: Força motriz para estabilidade dos carbetos presentes no aço 2,25Cr-1Mo. Adaptado de [174].

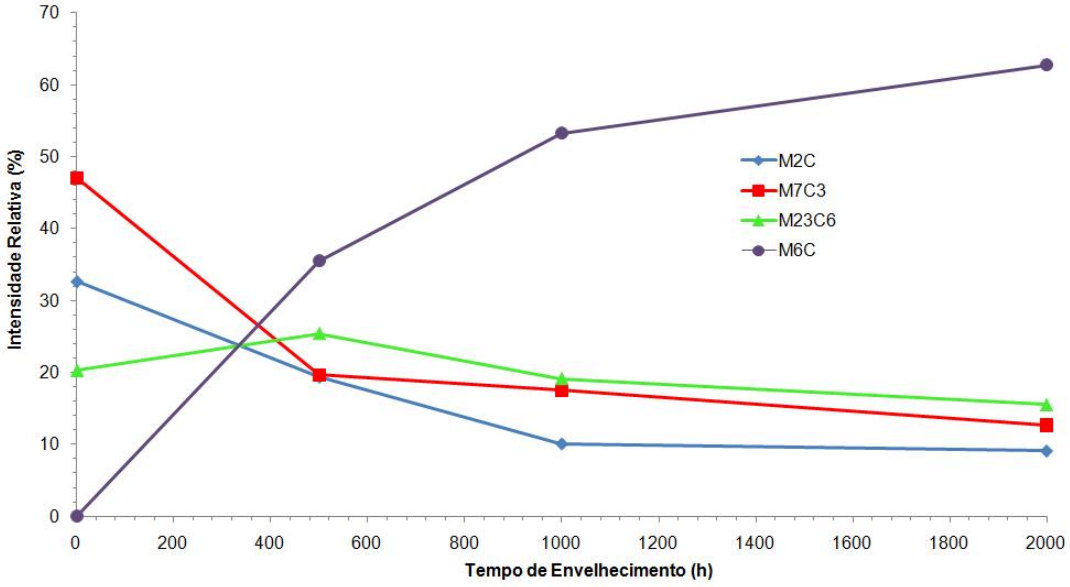


Figura 5.4: Evolução das intensidades relativas dos precipitados identificados nos difratogramas de raios-x para o material envelhecido sob atmosfera inerte.

Evolução dos precipitados

Na figura 5.2 é apresentada a evolução substructural do aço 2,25Cr-1Mo submetido a tratamento de envelhecimento à 600 °C por tempos até 2.000 h. Foi observado que os carbetos mais abundantes na microestrutura do material como recebido são o M_7C_3 globular nos contornos dos grão e o M_2C, que se apresenta como um precipitado fino de forma acicular disperso na matriz. Adicionalmente foi detectado o carbeto $M_{23}C_6$, estes resultados são consistentes com estudos anteriores [12, 14, 171, 175].

Cabe destacar que, a presença do $M_{23}C_6$ na condição de partida estudada tem sido reportado em diversas pesquisas, como já foi dito. Por outro lado, a revisão do diagrama de Baker e Nutting, realizada pelo Bhadeshia [176], prediz que este carbeto apareceria apenas quando o envelhecimento fosse efetuado às temperaturas acima dos 675 °C, após decorridas entre 10 e 100 h de tratamento. Esta aparente inconsistência poderia ser explicada pelo ciclo térmico ao que foi submetido o material para obter a condição microestrutural de partida. O tratamento de revenimento, efetuado após a normalização, é equivalente a ter efetuado um tratamento de envelhecimento prévio a uma temperatura mais elevada que a empregada no envelhecimento ao longo prazo. Na figura 5.3 é desenhada a variação com a temperatura, da força motriz para estabilidade dos carbetos presentes no aço 2,25Cr-1Mo, obtidas por simulação termodinâmica calculadas por Marinkivic e Avillez [174]. Nota-se que às temperaturas maiores que 650 °C, o carbeto $M_{23}C_6$, comparado com os outros precipitados possui alta estabilidade na matriz ferrítica. Isto permite a formação

do $M_{23}C_6$ durante o tratamento térmico de e revenimento ao que foi submetido o material após de normalizado.

Esta afirmação anterior também é apoiada pelo fato de não ter sido identificado, na microestrutura do material, a presença do carbeto M_3C. Este precipitado tem sido identificado no aço 2,25Cr-1Mo na condição de partida [30, 176]. A sua ausência indica que o material como recebido sofreu um envelhecimento prévio, equivalente a pelo menos 20 h submetido a 600 °C, que seriam as condições mínimas, segundo o diagrama de Baker e Nutting para que todo M_3C, presente inicialmente, se transformar em carbetos ligados e/ou se dissolver. Esta previsão é apoiada por citações na literatura de que após 15 h de tratamento a 620 °C, a cementita atinge sua saturação em Cr e se transforma completamente em M_7C_3 [40]. Discrepâncias na sequência de precipitação com o diagrama de Baker e Nutting produzidas pelo tratamento prévio, tem sido elucidadas por outros pesquisadores [177].

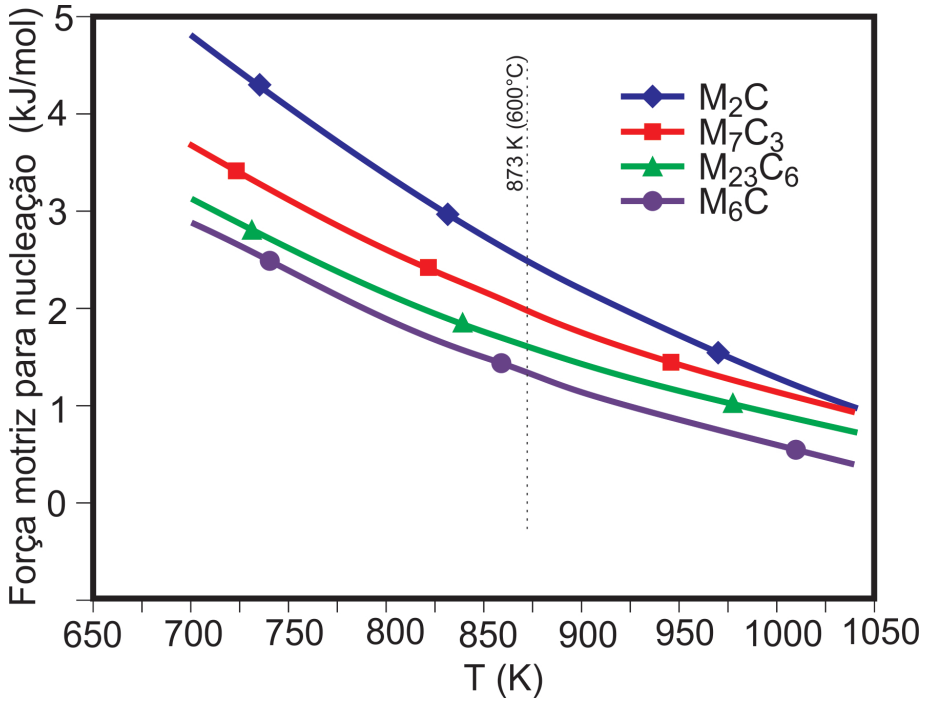


Figura 5.5: Força motriz para nucleação dos carbetos presentes no aço 2,25Cr-1Mo. Adaptado de [174].

A evolução das intensidades relativas dos precipitados identificados nos espetros de raios-x para o material envelhecido sob atmosfera inerte é apresentada na figura 5.4. As variações na intensidade relativa dos picos do $M_{23}C_6$ na difração por raios-x parecem estar intimamente ligadas às do M_7C_3, figura 5.4. Inicialmente a intensidade relativa dos picos de $M_{23}C_6$ sofrem um aumento que coincide com uma forte queda nos de M_7C_3. Após de 1.000h se observa que, com o decorrer do envelhecimento, apresenta-se um leve descenso nas intensidades relativas tanto do $M_{23}C_6$ quanto do M_7C_3. Isto indica que a proporção da massa total destes precipitados

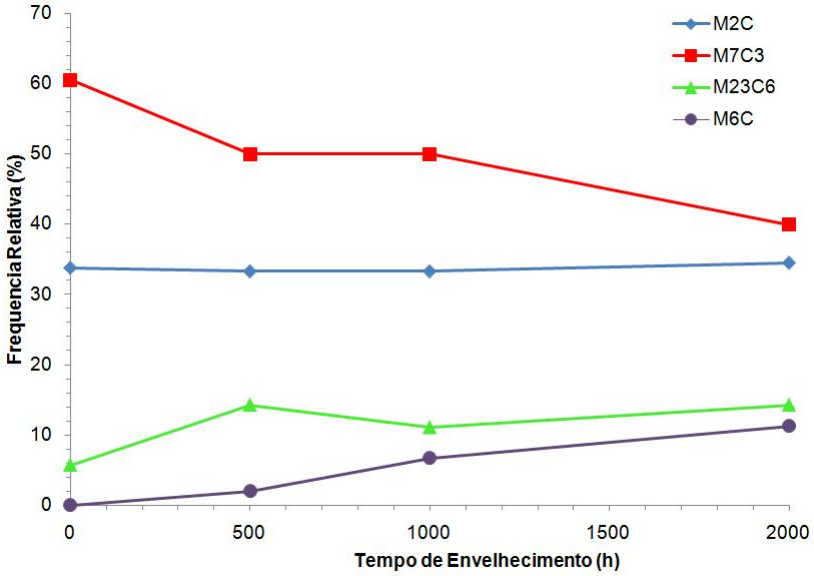


Figura 5.6: Frequência relativa de identificação por EDS dos precipitados durante o envelhecimento sob atmosfera inerte.

relativa aos outros carbetos presentes na microestrutura permanece essencialmente constante a partir das 1.000 h de envelhecimento. Esta interdependência poderia ser explicada pelo mecanismo de formação do $M_{23}C_6$. Este precipitado nucleia a partir de outros precipitados ricos em cromo, porém a formação de $M_{23}C_6$ ficaria limitada pela própria cinética de precipitação e transformação de outros precipitados, principalmente o carbeto M_7C_3 rico em cromo. Este conjetura tem sido proposta por diversos autores [30, 47, 175, 176, 178]. Adicionalmente, esta análise apóia-se nas simulações termodinâmicas realizadas por Marinkovic e Avillez [174] nas que reporta que este carbeto, comparado com os outros carbetos presentes aço 2,25Cr-1Mo como recebido, possui menor força motriz para nucleação na matriz ferrítica. O resultado dos cálculos é apresentado na figura 5.5.

A figura 5.6 mostra a variação nas intensidades relativas dos precipitados identificados por EDS, nas amostras submetidas ao envelhecimento sob atmosfera inerte. Nota-se que as curvas de frequências de ocorrência dos precipitados seguem a tendência geral das curvas de intensidades relativas dos precipitados identificados nos difratogramas de raios-x. As aparentes discrepâncias entre as umas e as outras podem ser facilmente explicadas em termos do coalescimento e aglomeração dos precipitados. *e.g.* O carbeto M_6C, durante o envelhecimento, sofre forte coalescimento; este fenômeno induz considerável aumento na intensidade dos picos detectados na difração por raios-x. Porém, por serem maiores e se aglomerarem apresentam uma menor a frequência na identificação por EDS.

O mecanismo de formação dos precipitados e a partição dos elementos substitucionais na matriz influenciam e condicionam a nucleação e coalescimento dos

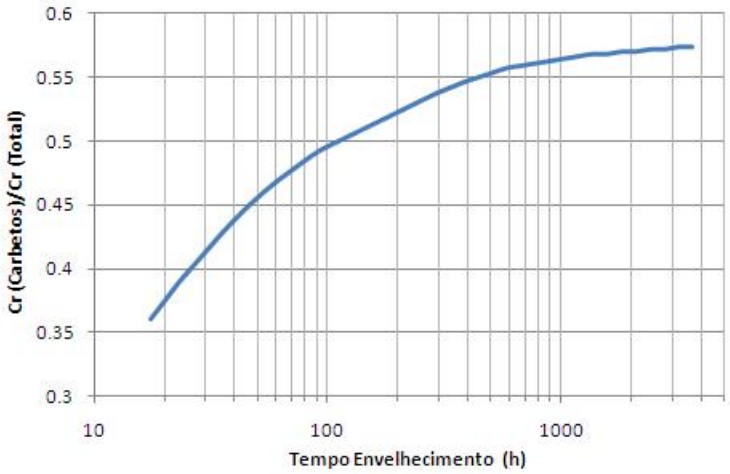


Figura 5.7: Variação do teor de Cr nos carbetos do aço 2.25Cr-1Mo durante o envelhecimento a 600 °C. Adaptado de [175].

Figura 5.8: Variação do teor de Mo nos carbetos do aço 2.25Cr-1Mo durante o envelhecimento a 600 °C. Adaptado de [175].

mesmos. Isto fica particularmente evidente no caso do carbeto $M_{23}C_6$. Sendo que o cromo, o principal elemento de liga do $M_{23}C_6$, possui uma menor tendência a segregar nos carbetos que o molibdênio [175], esperara-se uma cinética de formação de $M_{23}C_6$ lenta, comparada com a do carbeto rico em molibdênio M_6C. Por outro lado, é conhecido que durante o envelhecimento o $M_{23}C_6$ coalesce se enriquecendo paulatinamente com ferro e molibdênio; mesmo mantendo ao cromo como principal elemento de liga [179]. Ou seja, a nucleação do $M_{23}C_6$ a partir de outro carbeto rico em cromo induzida pelo enriquecimento deste último com ferro, molibdênio ou mesmo cromo, é o principal mecanismo responsável pelo aumento da intensidade relativa dos picos do $M_{23}C_6$ nas primeiras 500 h do envelhecimento, além de induzir um aumento na frequência deste precipitado identificado por MET, ver figura 5.6. *i.e.* O aumento inicial na intensidade relativa dos picos do $M_{23}C_6$ e sustentado principalmente pela formação de novos precipitados deste tipo, produto da evolução de

M_7C_3 e não pelo coalescimento do $M_{23}C_6$. A partir das 1.000 h de envelhecimento a segregação do cromo aos precipitados é praticamente nula, mas a tendência a segregar se mantém para o caso do molibdênio [175], figura 5.7. Consequentemente o mecanismo de aumento na fração volumétrica do $M_{23}C_6$ após das 1.000 h de tratamento seria o coalescimento, processo que depende mais do molibdênio que não sofre das mesmas restrições que o cromo, figura 5.8.

Durante o transcurso do tratamento de envelhecimento espera-se a aparição do M_6C em algum ponto entre as 100 h [30] e as 1.000 h [175]. Numa pesquisa preliminar realizada empregando o mesmo material estudado na presente tese, foi detectada a presença do M_6C após de 100 h de envelhecimento à 600 °C [93], tal como prediz o diagrama de Baker e Nutting [30, 176]. Este resultado, junto com a detecção de M_6C nas replicas do material envelhecido por 500 h, figura 4.10, ressaltam a dificuldade na identificação dos precipitados por raios-x, empregando o método de extração dos carbetos, mediante dissolução de matriz devido ao tamanho nanométrico deles e a pouca quantidade dos mesmos. Esta técnica, empregada por Pigrova [175], apenas permitiu detectar o M_6C nos estágios mais avançados do envelhecimento.

A sequência da precipitação encontrada reproduziu os resultados reportados na literatura para o material com tratamento de normalização como condição de partida [12, 14]. Os carbetos presentes no início do tratamento (M_2C, M_7C_3 e $M_{23}C_6$) coalesceram e/ou se transformaram durante o decorrer do envelhecimento. Após 500 h de tratamento foi identificado o carbeto M_6C na microestrutura. Apesar da evolução dos precipitados, não foram observadas por EDS mudanças drásticas nas proporções relativas de elementos de liga nos carbetos, mesmo após 2.000 h de tratamento. Este resultado qualitativo é compatível com o quantitativo obtido por Yang *et al.* [180]. Nesse estudo foi comparada por análise EDS a precipitação presente no aço 2,25Cr-1Mo na condição inicial ferrita-bainita com os carbetos presentes no mesmo material envelhecido em serviço por 17 anos a 537 °C. Eles observaram que a estequiometria dos carbetos do material envelhecido sofrem poucas alterações quando comparada com a do material na condição inicial [180]. A fim de comparar os tratamentos de envelhecimento, pode-se empregar o parâmetro de Larson-Miller [181], calculado mediante a equação 5.1. (Sendo LMP é o parâmetro de Larson-Miller , T é a temperatura em Kelvin, t é o tempo de envelhecimento em horas, e C uma constante considerada igual a 20). Desta forma, o parâmetro de Larson-Miller do material envelhecido sob atmosfera inerte por 2.000 h (CrMo2000), resulta ser idêntico ao do trabalho de Yang *et al.*, 20.342 LMP e 20.343 LMP respectivamente.

$$LMP = T(C + log_{10}(t)) \tag{5.1}$$

Metalografia quantitativa

Os resultados de fração volumétrica dos precipitados com o avanço do envelhecimento sob atmosfera inerte são apresentados na figura 5.9.

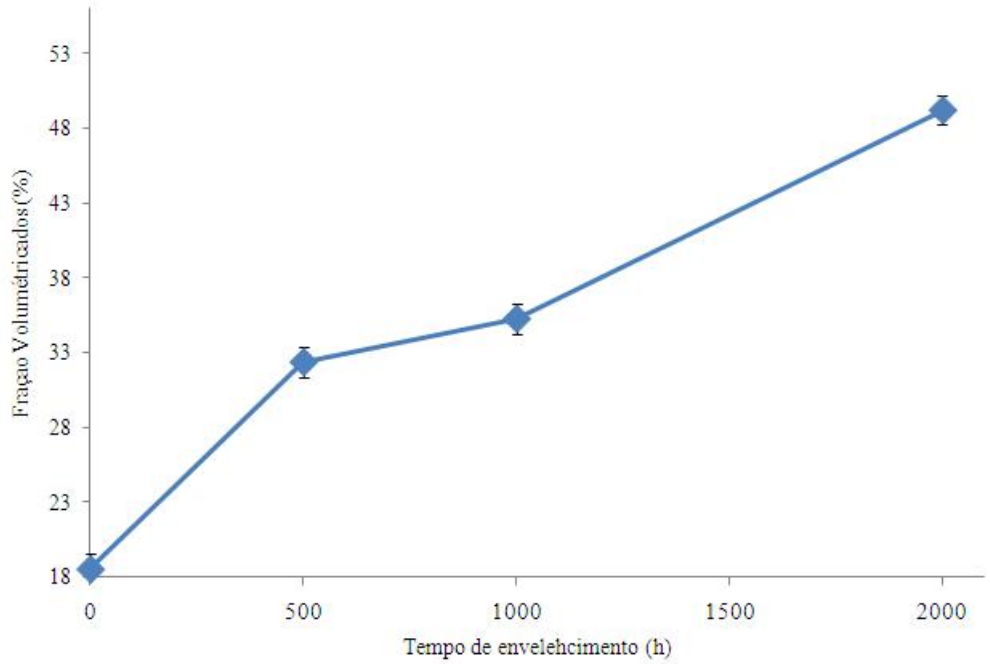


Figura 5.9: Fração volumétrica dos precipitados durante o envelhecimento sob atmosfera inerte.

Com o avanço do envelhecimento sob atmosfera inerte uma das evidencias de degradação que a microestrutura do material apresenta durante o envelhecido sob atmosfera inerte é o aumento na fração volumétrica dos precipitados. A precipitação aumenta de forma considerável principalmente as primeiras 500 h de tratamento onde a fração volumétrica de precipitados que sofre um drástico aumento passando de 18% a quase 33%. Entre as 500 e 1.000 h de tratamento a taxa de aumento da fração volumétrica dos precipitados diminui, de forma que a fração volumétrica permanece praticamente constante neste intervalo de tempo. Passadas 1.000 h adicionais de tratamento, os precipitados representam o 48% do total do volume da microestrutura, ver figura 5.9.

Na figura 5.10 são sumarizadas as medidas de tamanho das partículas e aglomerados observadas por metalografia quantitativa, durante o envelhecimento sob atmosfera inerte. O tamanho médio dos precipitados na condição como recebido se mostra consistente com as medidas realizadas em outros trabalhos [173, 182]. Com o avanço do tratamento, se observa coalescimento dos carbetos; os tamanhos de partículas medidos são consistentes com os reportados na literatura para material envelhecido em serviço com parâmetro de envelhecimento similar [180]. Nas condições de envelhecimento mais severas foi observada que as partículas de tamanho

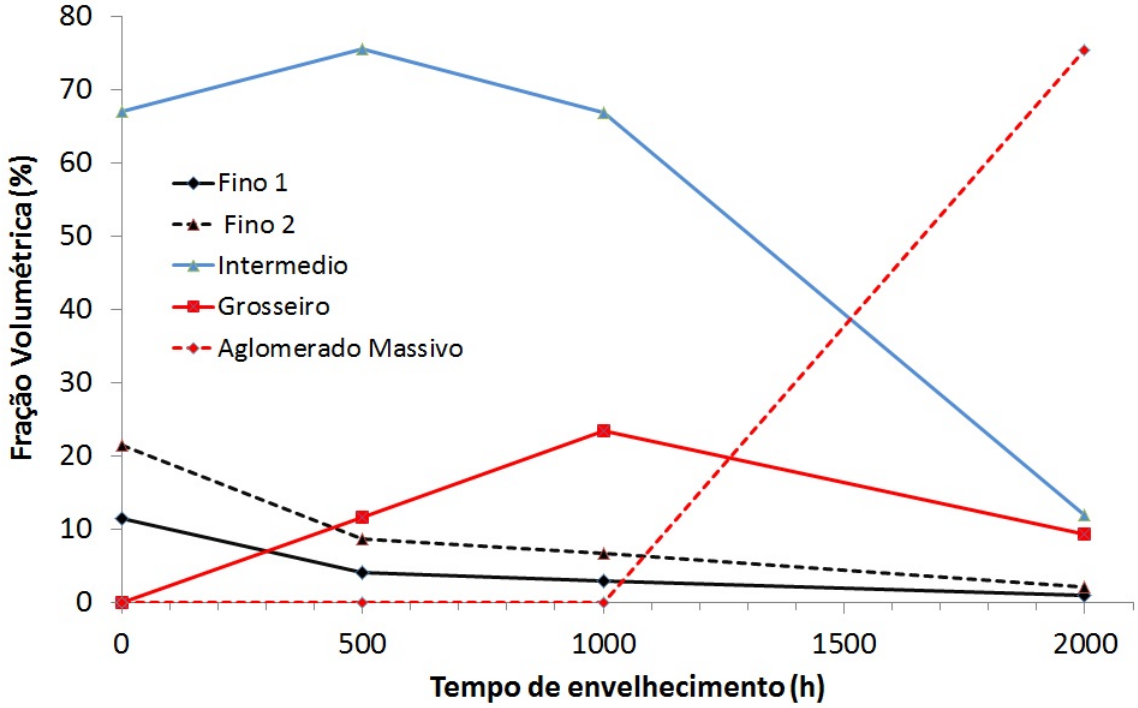


Figura 5.10: Distribuição de tamanhos das partículas e aglomerados durante o envelhecimento sob atmosfera inerte.

intermediário e grosseiro se aglutinam formando aglomerados massivos de carbetos. Estes aglomerados parecem ser um indicativo do nível de envelhecimento da microestrutura, chegando a representar o 70% do volume dos precipitados presentes na microestrutura da amostra envelhecida por 2.000 h.

Numa tentativa de facilitar a análise da evolução microestrutural propõe-se uma visualização alternativa da informação qualitativa das intensidades relativas dos carbetos medidas por difração de raios-x junto com a informação quantitativa que fornece a determinação da fração volumétrica dos precipitados. Se for considerado que o coalescimento dos precipitados permanece essencialmente constante durante o envelhecimento (a distribuição de tamanhos sempre fica em aproximadamente 0,150 μm e 5 μm, que a morfologia dos mesmos também permanece essencialmente constantes (aumento no parâmetro de rede é pequeno [175]), é possível então atribuir a mudanças nas intensidades relativas dos picos. Ou seja, poderia dizer que existe uma relação de proporcionalidade entre as intensidades relativas dos picos é a fração volumétrica dos carbetos. Mesmo sem conhecer essa relação pode-se definir o produto da fração volumétrica dos precipitados pela intensidade relativa do pico como uma medida semi-quantitativa da "fração volumétrica aparente" dos carbetos. O propósito de esta "fração volumétrica aparente" é facilitar o analise comparativo da informação dos picos obtida pelo raios-x. Este paramento permite acompanhar qualitativamente a evolução na massa de cada um dos precipitados,

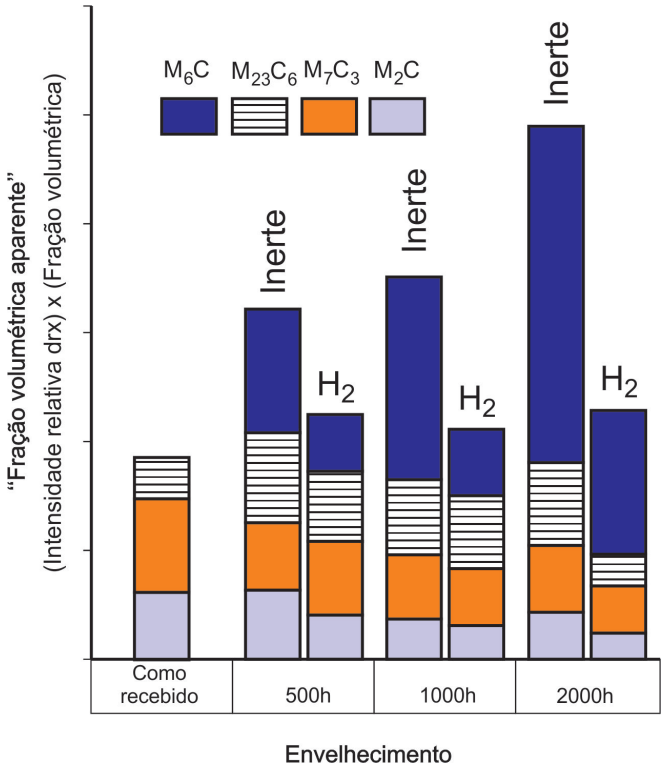


Figura 5.11: Variação da fração volumétrica aparente com o decorrer do envelhecimento.

separadamente. Embora, não pode ser considerado como uma fração volumétrica propriamente dita. Seguindo este raciocínio elaborou-se um gráfico da evolução das "frações volumétricas aparentes" dos precipitados com o envelhecimento, figura 5.11. Pode-se observar nesta figura que no envelhecimento sobre atmosfera inerte forma-se maior quantidade de precipitado e que quantidade M_6C aumenta com o decorrer do tratamento, principalmente no material envelhecido sob atmosfera inerte

5.1.2 Envelhecimento sob atmosfera de hidrogênio

Na figura 5.12 apresenta-se a evolução microestrutural que sofre o aço 2,25Cr-1Mo submetido a tratamento de envelhecimento com exposição ao efeito do hidrogênio. Observou-se coalescimento dos carbetos principalmente nos contornos assim como uma menor precipitação no interior dos grãos, embora, notam-se marcadas diferenças na distribuição, tamanho e proporção dos precipitados comparando com o envelhecimento sob atmosfera inerte. As diferencias observadas evidenciam que a presença do hidrogênio na matriz ferritica, durante a exposição prolongada à alta temperatura, muda a estabilidade dos carbetos. Uma explicação deste comportamento é a ativação de mecanismos competitivos pelos elementos em solução sólida entre os diversos carbetos. Estas ideais serão discutidas nos parágrafos subsequentes.

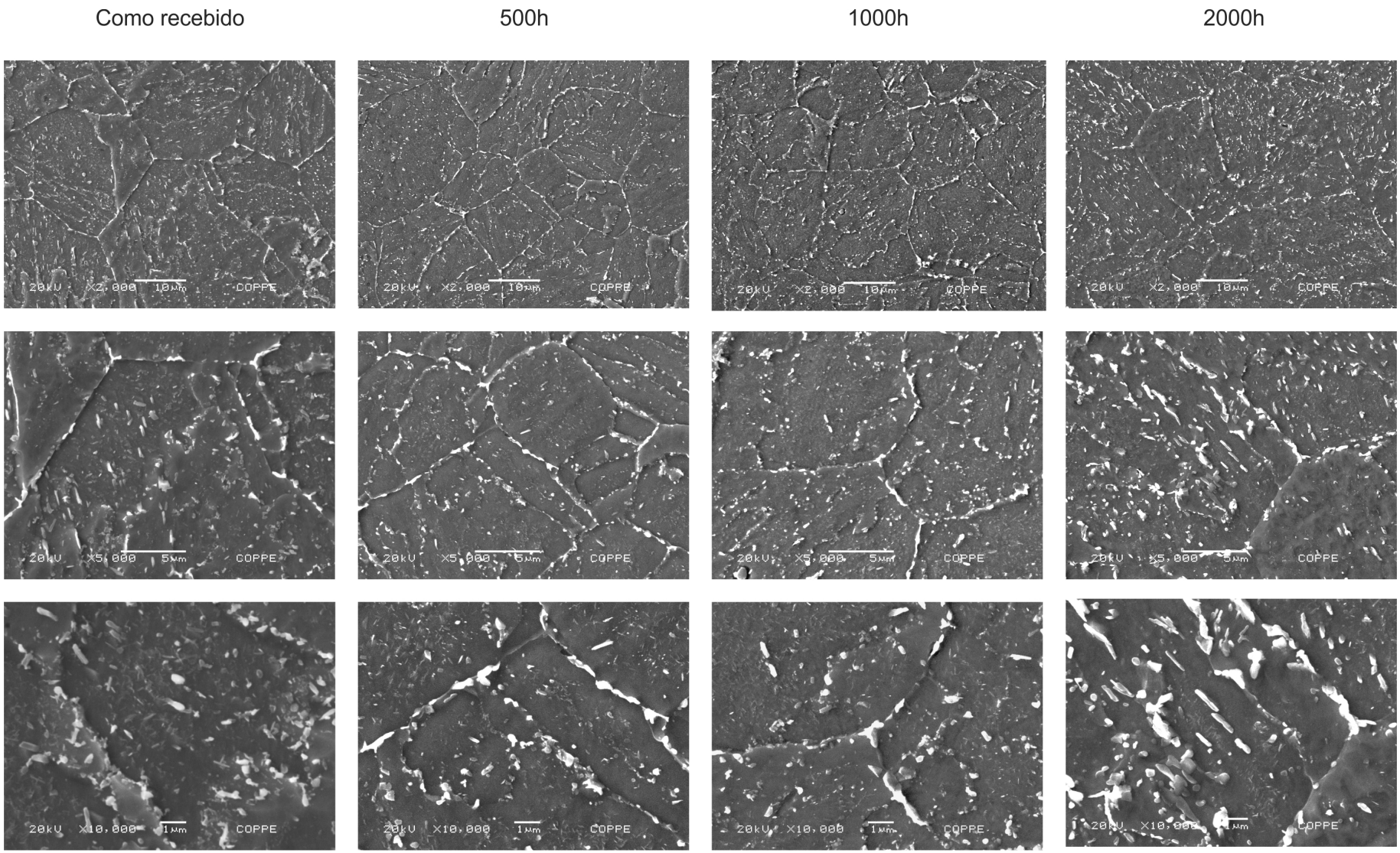


Figura 5.12: Evolução microestrutural do aço 2,25Cr-1Mo submetido a tratamento de envelhecimento sob atmosfera de hidrogênio.

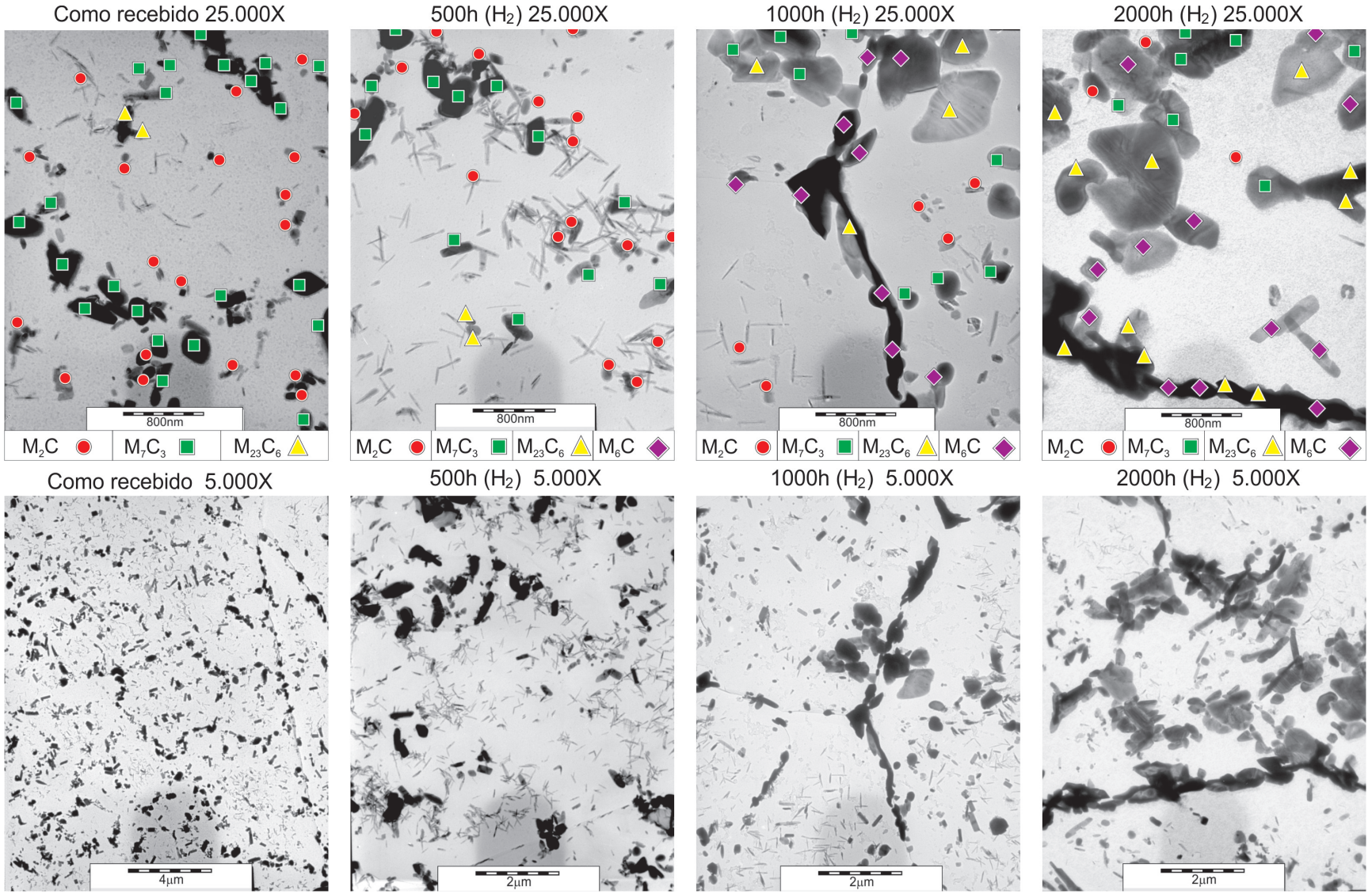


Figura 5.13: Evolução substructural do aço 2,25Cr-1Mo submetido a tratamento de envelhecimento sob hidrogênio.

Microscopia eletrônica de varredura

Não foram observadas na microestrutura evidências de microcavidades nem decarburizaçao superficial o que é consistente com as predições do diagrama de Nelson para o aço 2,25Cr-1Mo, ver figura 5.14. Embora, em todas as condições de envelhecimento sob atmosfera de hidrogênio foi observada uma menor quantidade de precipitados comparada com a microestrutura envelhecida sob atmosfera inerte por tempos equivalentes, figuras 5.12 e 5.1.

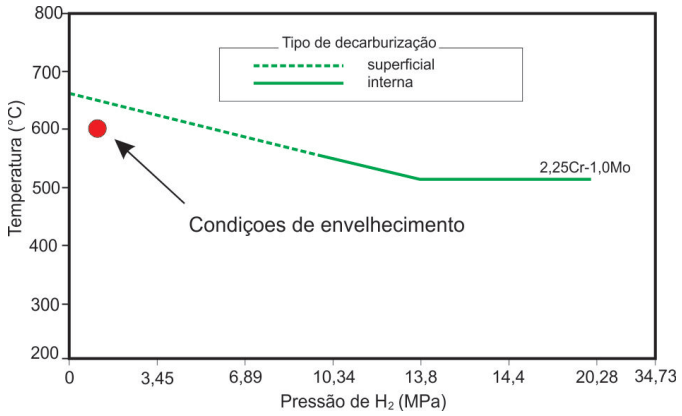


Figura 5.14: Diagrama de Nelson pra o aço 2,25Cr-1Mo Identificando as condições de envelhecimento sob atmosfera de hidrogênio. Adaptado de [146]

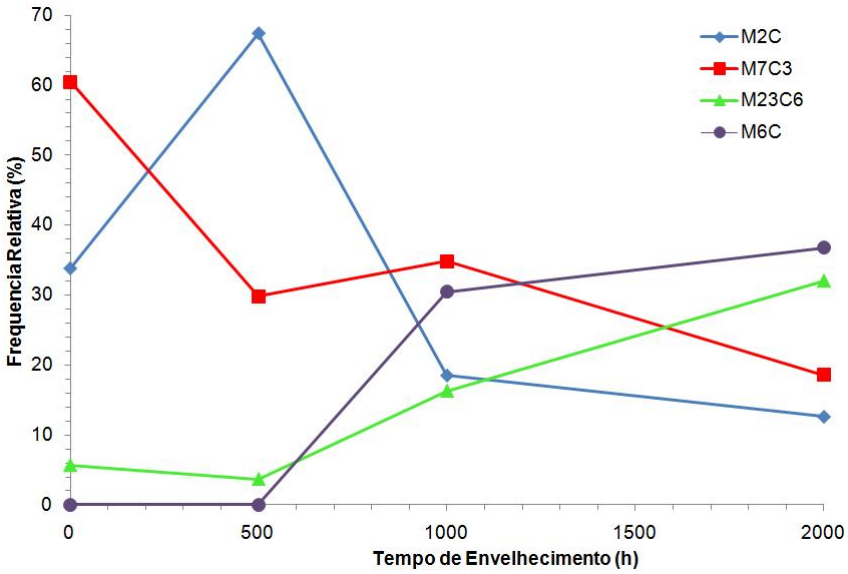


Figura 5.15: Frequência relativa de identificação por EDS dos precipitados durante o envelhecimento sob atmosfera de hidrogênio.

A pesar de não ser observável, por microscopia eletrônica de varredura, evidencia contundente de dissolução precipitados, ressalta a ausência de coalescimento dos

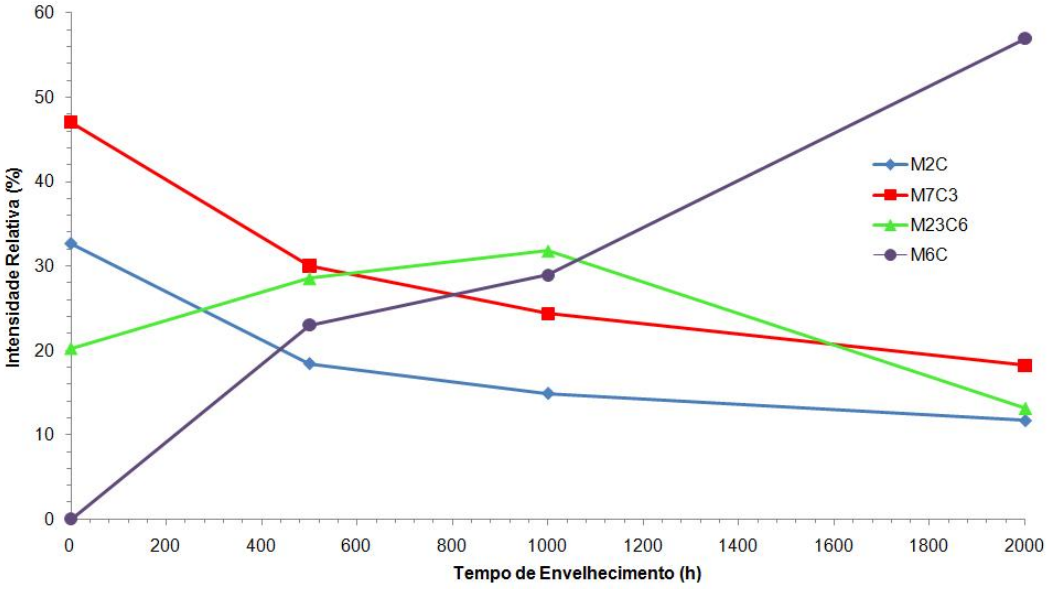


Figura 5.16: Evolução das intensidades relativas dos precipitados identificados nos difratogramas de raios-x para o material envelhecido sob atmosfera de hidrogênio.

carbetos finos presentes no interior dos grãos durante as primeiras 500 h de tratamento. Posteriormente, a quantidade estes precipitados finos diminui até praticamente desaparecer após de 2.000 h de envelhecimento. Pelo contrario, no caso dos precipitados presentes nos contornos nota-se um continuo coalescimento formando precipitados contínuos tanto nos contornos dos grãos como das ripas da bainita revenida, figura 5.12. Estas observações são indicio de que a difusão dos elementos substitucionais aconteceu preferencialmente nos contornos. Esta hipótese tem sido apontada por outros autores para a descrição do modelo fenomenológico do ataque pelo hidrogênio, especificamente, para descrever o mecanismo do crescimento das microcavidades de metano [138, 183, 184]. Embora no modelo matemático do ataque pelo hidrogênio é considerado que na matriz ferrítica a distribuição dos elementos substitucionais permanece homogênea e que sua difusão preferencial pelos contornos não exerce influencia na evolução dos carbetos.

Evolução dos precipitados

Ao comparar a evolução substructural do material envelhecido sob hidrogênio com a precipitação observada na microestrutura resultante do tratamento sob atmosfera inerte, figuras 5.12 e 5.2, nota-se uma forte diminuição na quantidade de precipitado acicular M_2C no interior dos grãos, até quase seu completo desaparecimento após de 2.000 h de tratamento. Esta observação corrobora os resultados teóricos de Schlogl *et al.* que mostram uma perda de estabilidade do carbeto M_2C durante a exposição ao hidrogênio a 600 °C [185]. Embora nesse mesmo trabalho a simulação termodinâmica preveja que nas mesmas condições o carbeto M_6C teria

uma pressão de equilíbrio com o metano ainda maior que o M_2C, ou seja, menor estabilidade, figura 5.17. Esta previsão é contraria ao observado na microestrutura analisada por microscopia eletrônica de transmissão que mostra a presença do M_6C nos contornos dos grãos. Este resultado também foi corroborado tanto pela contagem de frequência de identificação por EDS quanto pela intensidade relativa no DRX do carbeto M_6C, figuras 5.15 e 5.16 respectivamente. A formação de carbetos ricos em ferro com traças de silício, ou seja M_6C, nos contornos dos grãos durante o ataque pelo hidrogênio no aço 2,25Cr-1Mo tem sido reportada por Shimomura e Imanaka [186].

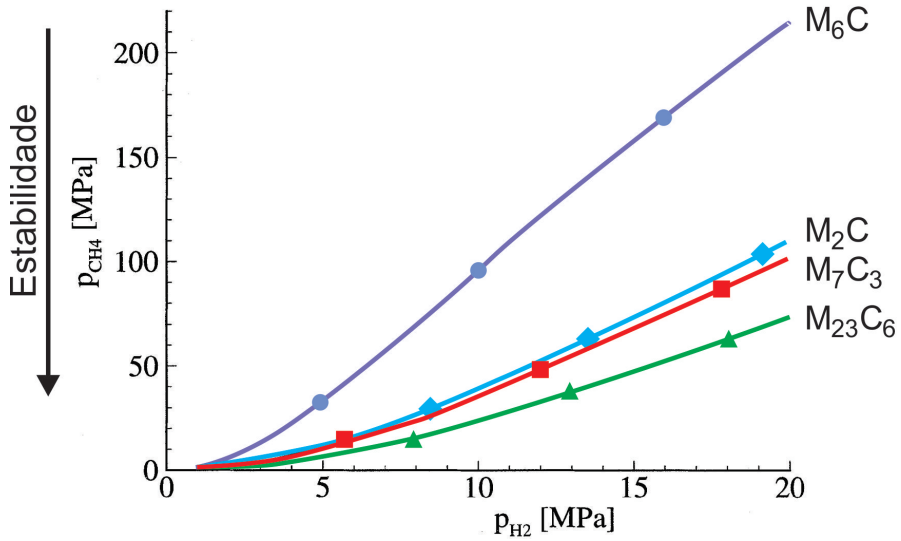


Figura 5.17: Pressão de metano no equilíbrio para os carbetos do aço 2,25Cr-1Mo a 600 °C. Adaptado de [185]

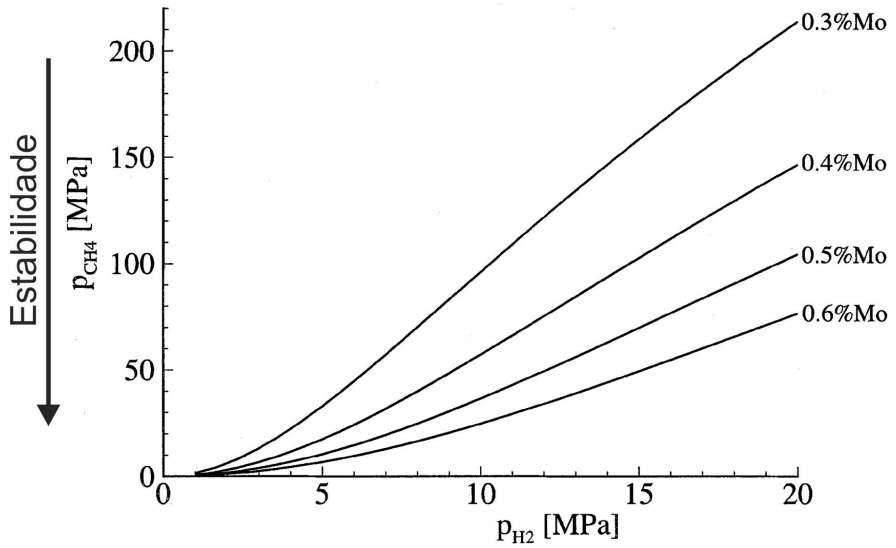


Figura 5.18: Pressão de metano no equilíbrio para o carbeto M_6C no aço 2,25Cr-1Mo a 600 °C. Adaptado de [185]

Esta aparente discrepância poderia ser conciliada considerando a evolução do teor de molibdênio na matriz ferrítica. Por meio de cálculos termodinâmicos, Schlogl *et al.* [185] demostraram que o a estabilidade do M_6C durante o envelhecimento sob atmosfera de hidrogenio a 600 °C, é fortemente influenciada pelo teor de molibdênio na ferrita segundo é apresentado na figura 5.18. A evidencia achada no análise da microestrutura por MET e DRX, contrastada com as previsões termodinâmicas, indicam que existe um mecanismo de competição pelo molibdênio entre o M_2C e o M_6C como foi sugerido pelo Schlogl na revisão do modelo prévio da evolução microestrutural durante a exposição dos aços Cr-Mo ao hidrogênio [187]. Nesse estudo foi sugerida uma possível dependência da estabilidade carbetos o M_2C e o M_6C com a distância entre eles durante o envelhecimento sob hidrogênio. A simulação revelou que estando afastados o M_2C ganharia estabilidade e se eles se encontrarem perto o M_6C seria o mais estável. O resultado desta simulção apontaria que existe uma competição pelo molibdênio entre estes dos carbetos.

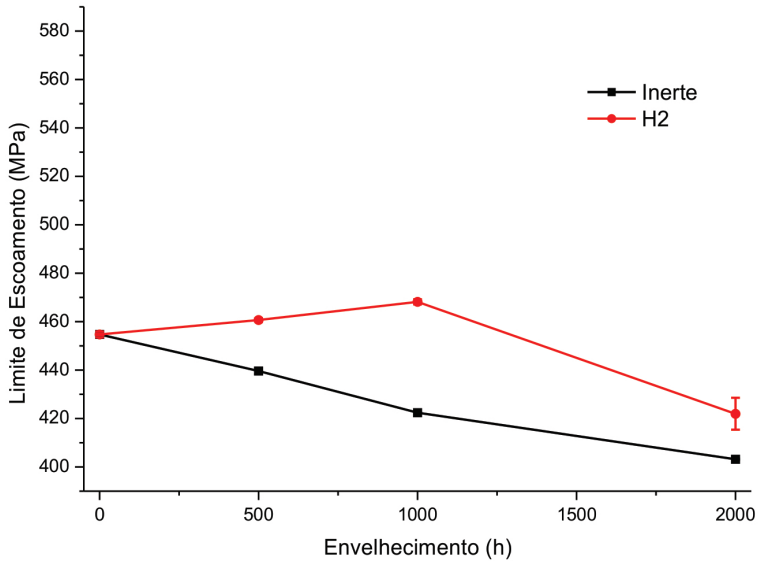


Figura 5.19: Evolução do limite de escoamento do 2,25Cr-1Mo durante o envelhecimento.

Por outro lado, se existir a competição pelo molibdênio, os precipitados de M_2C que precipitaram inicialmente, no interior dos grãos, deveriam possuir maior estabilidade que os presentes nos contornos dos grãos, local de preferencia do M_6C. Isto seria devido a que no interior dos grãos o M_2C não teria competição do M_6C. Esta conjectura é consistente com o observado após de 500 h de envelhecimento onde se evidencia a presença de M_2C coalescido, embora em menor quantidade que o observado na microestrutura envelhecida sob atmosfera inerte, figuras 5.13 e5.2. Paralelamente, nos contornos dos grãos o M_6C também não enfrenta maior competição pelo molibdênio circundante, consequentemente é estável nesses locais da microestrutura. Adicionalmente, com o decorrer do envelhecimento os precipitados

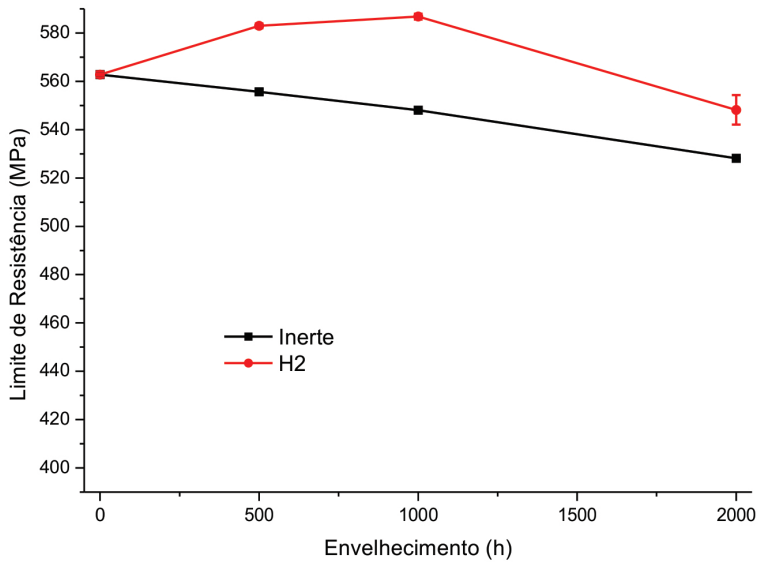


Figura 5.20: Evolução do limite de resistência do 2,25Cr-1Mo durante o envelhecimento.

nos contornos são favorecidos com a difusão preferencial do ferro [138, 183, 184, 186], assim como da presença nessa região de precipitados precursores do M_6C: o M_7C_3 e o $M_{23}C_6$. Estes poderiam ser os fatores que inclinam a balança a favor do M_6C. É dizer, o M_6C consegue ser mais estável que o M_2C que finalmente se dissolve no interior dos grãos. Sendo assim, teria que existir um tempo durante o qual a matriz ferrítica fica enriquecida com o molibdênio. Pois, depois da decomposição do M_2C, o Mo começaria a se difundir para os contornos para diminuir sua energia livre, nestes existira uma diminuição local do teor de molibdênio que passou, na sua vez, a formar parte do M_6C.

O mecanismo de competição pelo Mo é consistente com as observações, registradas na literatura, de um continuo coalescimento do M_6C nos contornos acompanhado de uma persistente diminuição na quantidade dos precipitados aciculares de M_2C na matriz. O que também foi observado neste trabalho, figura 5.13.

Sendo que tanto o M_6C quanto o M_2C possuem baixa estabilidade na matriz saturada de hidrogênio [185]; uma vez estes precipitados atingem um tamanho crítico, o coalescimento dependeria dos tamanhos relativos entre eles. *i. e.* por um mecanismo de diminuição da tensão superficial, processo de Ostwald Ripening [188] Apud Yamasaki2003. Ou seja, o coalescimento do M_6C ocorre porque a energia total do sistema é reduzida pela diminuição de interfases, os carbetos M_6C possuindo maior tamanho coalescerão mais rapidamente que os carbetos M_2C de tamanho consideravelmente menor. Este mecanismo de coalescimento que ocorre lentamente devido à baixa energia interfacial associada às fases envolvidas comparada com a diminuição da energia livre produzida pela precipitação [189]. O mecanismo de dissolução e

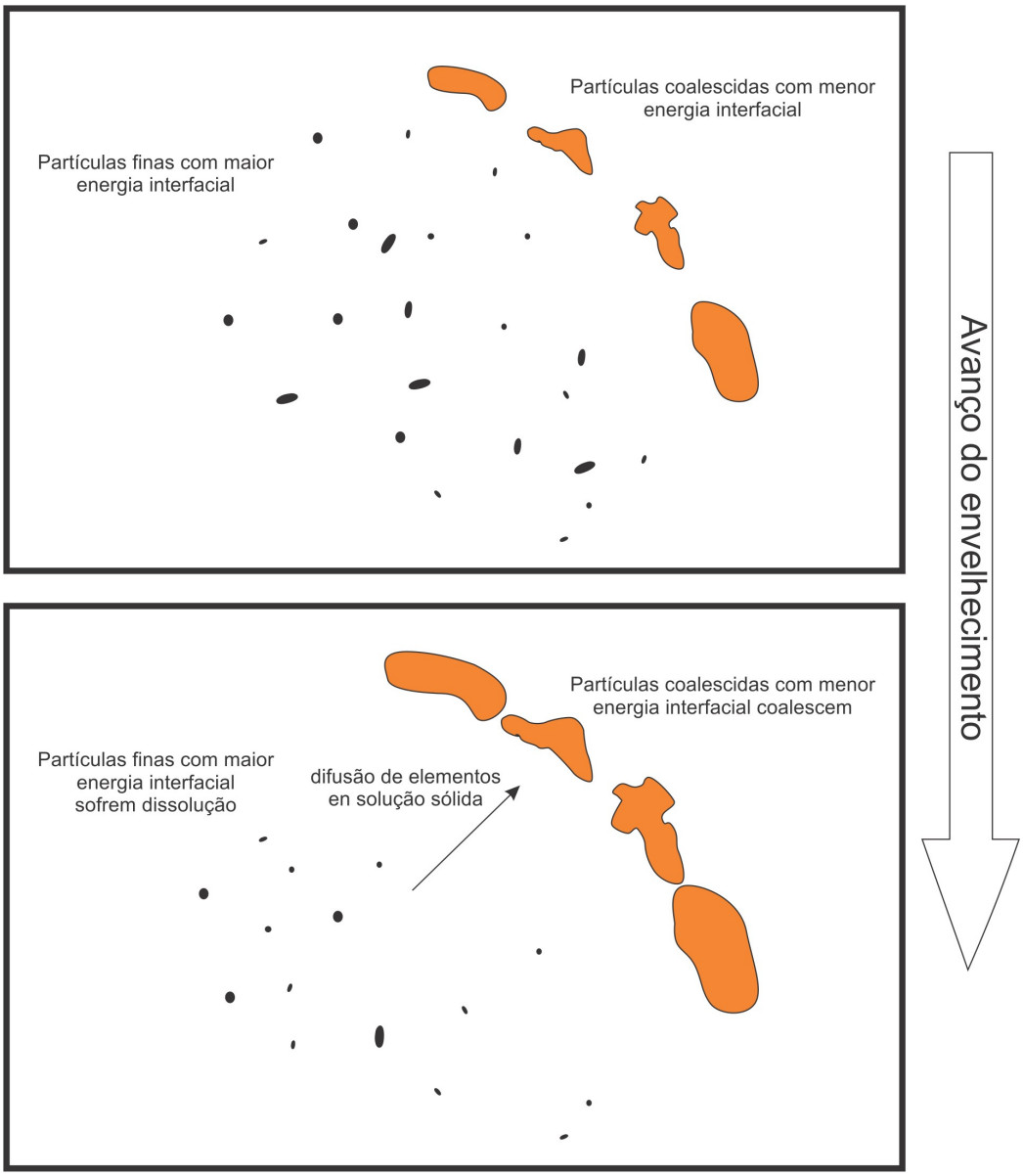


Figura 5.21: Dissolução e coalescimento de precipitados pelo mecanismo de diminuição da energia interfacial.

coalescimento de precipitados de tamanhos diferentes onde a força motriz é a diminuição na energia livre global do sistema é explicado graficamente na figura 5.21.

Um dos efeitos da migração do molibdênio, desde os locais onde existia M_2C para os contornos seria o aumento do endurecimento por solução sólida substitucional. Como já foi comprovado, o molibdênio é um forte endurecedor da liga [9]. Os resultados dos ensaios de tração apóiam esta hipótese, observou-se um aumento tanto no limite de escoamento quanto na resistência mecânica no material envelhecido sob atmosfera de hidrogênio comparado com a condição como recebido durante as primeiras 500 h de tratamento, figura 5.19 e 5.20.

Sendo que a fração volumétrica de precipitados do material envelhecido sob hidrogênio é menor que no material envelhecido sem hidrogênio, figuras 5.9 e 5.22;

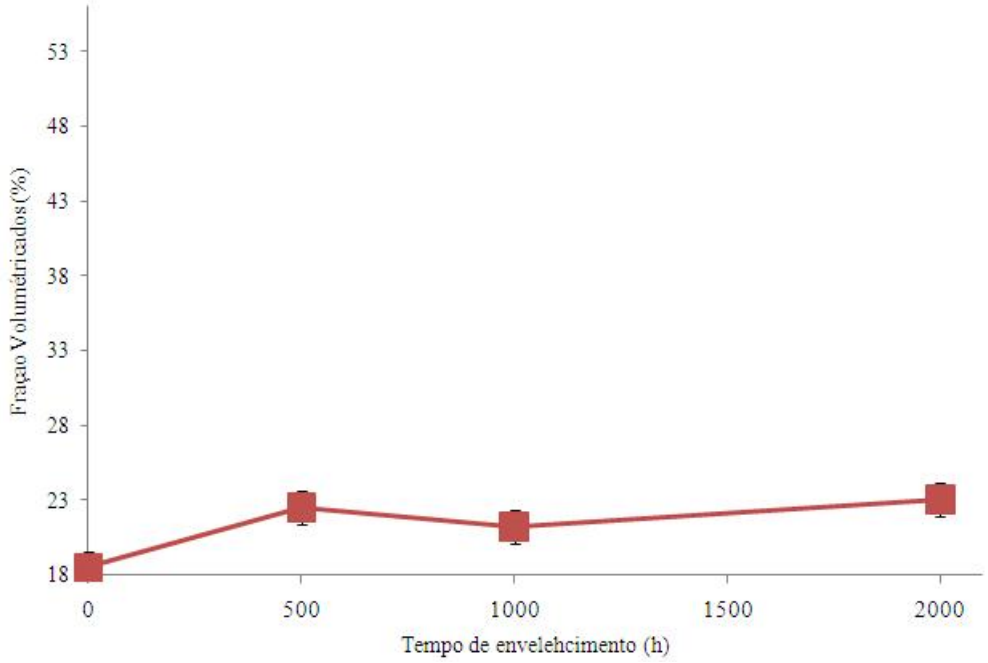


Figura 5.22: Fração volumétrica dos precipitados durante o envelhecimento sob atmosfera de hidrogênio.

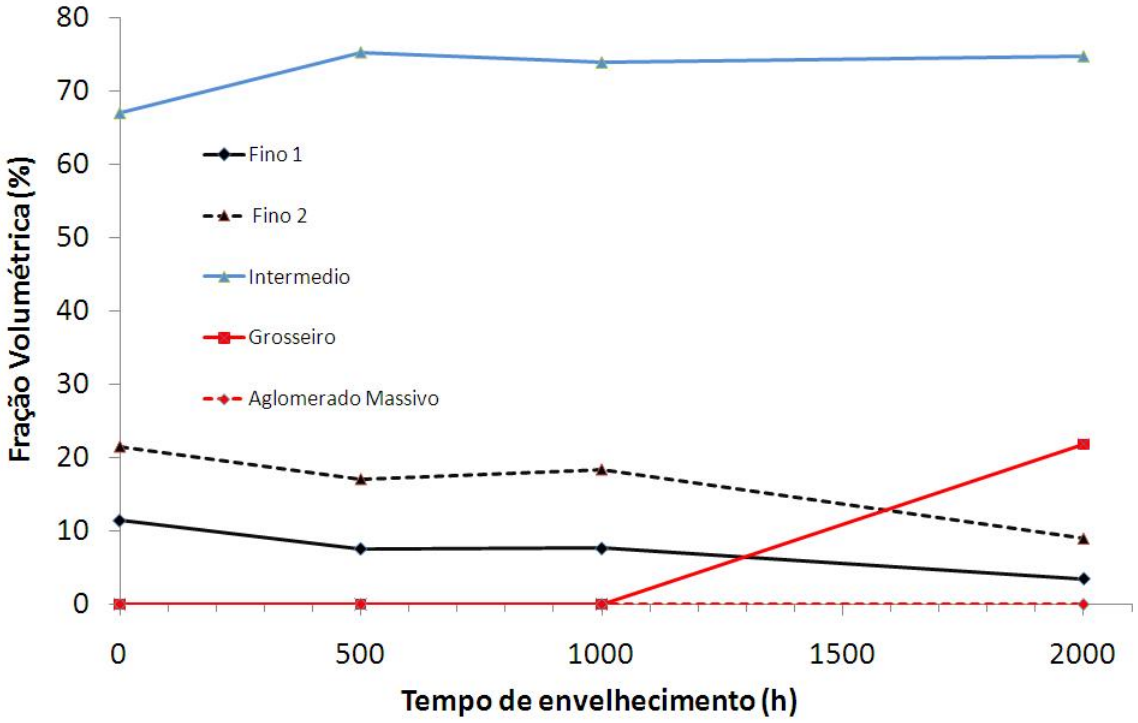


Figura 5.23: Distribuiçao de tamanhos das partículas e aglomerados durante o envelhecimento sob atmosfera de hidrogênio.

além do que, até as 500 h, a distribuição de tamanhos dos precipitados é similar, figuras 5.10 e 5.23; e ainda possuem o mesmo tamanho de grão. A única explicação das propriedades mecânicas achadas é um maior endurecimento por solução sólida no material envelhecido sob atmosfera de hidrogênio.

No envelhecimento sem hidrogênio, o molibdênio presente inicialmente na matriz segrega fortemente para os carbetos, figura 5.8. É assim que após de 2.000 h espera-se que o teor de molibdênio nos carbetos represente o 60% do molibdênio total no aço [175]. Desta forma, o aço 2,25Cr-1Mo envelhecido sob atmosfera inerte a matriz vai empobrecendo-se progressivamente do cromo e principalmente do molibdênio. Diminuindo assim o efeito benéfico deles no endurecimento por solução sólida substitucional. No caso de envelhecimento sob hidrogênio, a formação de carbetos é menor, consequentemente deveria ter uma perda de endurecimento menor. Embora, isto não aconteçe, o material em vez de ter uma perda menor, tem um ganho comparado com condição inicial e o fator que explica este fenômeno é o aumento no teor de molibdênio na matriz por conta da redissolução do molibdênio que tomava parte dos precipitados, como se mostra semiquantitativamente na figura 5.11.

Capítulo 6

Conclusões

As principais conclusões sobre a evolução microestrutural do aço bainítico 2,25Cr-1Mo durante o envelhecimento à 600 °C por tempos entre 500 h e 2.000 h sob atmosferas inerte e de hidrogênio são:

1. Constatou-se que a presença de hidrogênio durante o envelhecimento altera a estabilidade dos carbetos e a fração volumétrica dos mesmos.

2. No envelhecimento sob atmosfera de hidrogênio existe um mecanismo competitivo pelo molibdênio entre os carbetos M_6C e M_2C. Isto possibilita o coalescimento do carbeto M_6C a expensas do M_2C induzindo endurecimento da microestrutura durante a difusão do molibdênio através da matriz. Como consequência deste fenômeno junto com a difusão preferencial de elementos substitucionais nos contornos dos grãos formam-se precipitados contínuos de M_6C nestes locais. M_2C e M_7C_3 para formar $M_{23}C_6$ e M_6C.

3. Os ensaios de permeação eletroquímica mostraram que a difusibilidade aparente do hidrogênio no aço 2,25Cr-1Mo diminui com o envelhecimento sob atmosfera inerte devido à maior presença de precipitados coalescidos, passando de 3,13 $\times 10^{-10}$ m^2s^{-1} no material como recebido para 1,03 $\times 10^{-10}$ m^2s^{-1}, 0,703 $\times 10^{-10}$ m^2s^{-1} e 0,553 $\times 10^{-10}$ m^2s^{-1} após 500 h, 1.000 h e 2.000 h de tratamento respectivamente.

4. O menor coalescimento dos precipitados nas microestruturas envelhecidas sob hidrogênio resultou em uma menor queda na difusibilidade do hidrogênio a temperatura ambiente na condição envelhecida por 500 h (1,82 $\times 10^{-10}$ m^2s^{-1}), adicionalmente a formação de precipitados contínuos do tipo M_6C nos contornos dos grãos gera caminhos preferenciais para difusão do hidrogênio, aumentando a difusibilidade para 2,20 $\times 10^{-10}$ m^2s^{-1} (1.000 h) e para 4,26 $\times 10^{-10}$ m^2s^{-1} no material envelhecido por 2.000 h

5. O uso da difração de raios-x produzidos pela luz síncroton em conjunto com a metalografía quantitativa possibilitou avaliar a fração volumétrica aparente do carbetos presentes na microestrutura. Este parâmetro possibilitou a obtenção de informações semi-quantitativas sobre a fração volumétrica de cada tipo de precipitado, assim como acompanhar as mudanças na quantidade e na proporção dos mesmos ao longo do envelhecimento.

6. Os resultados da análise metalografica quantitativa mostraram que, a presença de aglomerados de precipitados coalescidos nos contornos dos grãos produto da degradação microestrutural no aço envelhecido sob atmosfera inerte, A presença do hidrogênio no envelhecimento inibiu a formação de tais aglomerados nas condições estudas neste trabalho.

Referências Bibliográficas

[1] ZOTIN, J. "Desafios no refino de petróleo e o uso de técnicas de Luz síncrotron". In: *Workshop sobre caracterização in situ de materiais por técnicas de Luz Síncrotron*, 2010.

[2] HUCINSKA, J. "Advanced Vanadium modified steels for high pressure hydrogen reactors", *Advanced in Materials Science*, v. 4, n. 2, pp. 21–27, 2003.

[3] XU, H., HUA, L., MING XIA, X., et al. "Experimental study of temper embrittlement of aged specimens removed from a hydrogenation reactor", *Engineering Failure Analysis*, v. 13, n. 4, pp. 615–623, 2006.

[4] PARVATHAVARTHINI, N., SAROJA, S., DAYAL, R. K., et al. "Studies on hydrogen permeability of 2.25Cr-1Mo ferritic steel: correlation with microstructure", *Journal of Nuclear Materials*, v. 288, n. 2-3, pp. 187–196, 2001.

[5] KROM, A., BAKKER, A. "Hydrogen trapping models in steel", *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 31, n. 6, pp. 1475–1482, 2000.

[6] SIQUARA, P., ECKSTEIN, C., DE ALMEIDA, L., et al. "Effects of hydrogen on the mechanical properties of a 2 1/4Cr–1Mo steel", *Journal of Materials Science*, v. 42, n. 7, pp. 2261–2266, 2007.

[7] ANTALFFY, L. P., CHAKU, P. N., CANONICO, D. A., et al. "The potential for using high chromium ferritic alloys for hydroprocessing reactors", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, v. 79, n. 8-10, pp. 561–569, 2002.

[8] ASM, I. H. C. *ASM Handbook*, v. 13A. ASM International, 2003.

[9] ASM, I. H. C. *ASM Handbook Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*, v. 1. ASM International, 2003.

[10] RAJ, B., CHOUDHARY, B. K., RAMAN, S. R. K. "Mechanical properties and non-destructive evaluation of chromium-molybdenum ferritic steels

for steam generator application", *International journal of pressure vessels and piping*, v. 81, pp. 521–534, 2004.

[11] DE LIMA, C. R. *Evolução microestrutural do aço ferrítico 2,25Cr-1Mo em longos tempos de exposição a altas temperaturas.* Tese de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, 2007.

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

[13] ASME. "ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Section VIII, Division 2: Alternative Rules". 2001.

[14] SIQUARA, P. C. *Influência da microestrutura nas propiedades físicas e mecânicas de aços 2,25Cr-1Mo usados em ambientes ricos em hidrogênio.* Tese de Mestrado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, 2006.

[15] ABE, F., KERN, T.-U., VISWANATHAN, R. *Creep-resistant steels.* Woodhead Publishing, 2008.

[16] ANDRÉN, H.-O., CAI, G., SVENSSON, L.-E. "Microstructure of heat resistant chromium steel weld metals", *Applied Surface Science*, v. 87-88, pp. 200–206, mar. 1995. ISSN: 0169-4332. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THY-40324PG-13/2/65c3208db30750f696345433f686910a>.

[17] LISBOA, M. B. *Nova geração de aços ferríticos Fe-Cr-W(V) - análise da evolução microestrutural e comportamento mecânico sob condições de fluência.* Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, 2007.

[18] JONES, W., VAN DEN AVYLE, J. "Substructure and strengthening mechanisms in 2.25 Cr-1 Mo steel at elevated temperatures", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 11, n. 8, pp. 1275–1286, ago. 1980. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02653481>.

[19] OHGAMI, M., MIMURA, H., FUJITA, T. "Creep Rupture Properties and Microstructures of a New Ferritic W Containing Steel". In: *Proceedings of the Fifth International Conference on Creep of Materials*, 1992.

[20] PILLING, J., RIDLEY, N., GOOCH, D. "The effect of titanium on creep strength in 2.25 Pct Cr-1 Pct Mo steels", *Metallurgical and Materials*

Transactions A, v. 14, n. 7, pp. 1443–1449, jul. 1983. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02664828>.

[21] HORIUCHI, T., IGARASHI, M., ABE, F. "Improved Utilisation of Added B in 9Cr Heat-Resistant Steels Containing W", *ISIJ International*, v. 42, pp. S67–S71, 2002.

[22] ASTM. "ASTM A387/A 387M Standard Specification for Pressure Vessels Plates, Alloy Steel, Chromium-Molybdenum". 1999.

[23] ZUMPANO, P. J. *Tenacidade à fratura na ZAC de aços 2,25Cr-1mo.* Tese de Mestrado, Departamento de engenharia de materiais - Universidade estadual de campinas, 2003.

[24] KESSLER, S. G. *Avaliação microestrutural do aço 2,25Cr-1Mo submetido a ensaios em condições relevantes para a industria petroquimica.* Tese de Mestrado, Engenharia Metalúrgica - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2000.

[25] ASM, I. H. C. *ASM Handbook Heat Treating*, v. 4. ASM International, 1991.

[26] EPRI. *Grade 22 Low Alloy Steel Handbook: 2-1/4Cr-1Mo, 10CrMo9 10, 622, STPA24.* Relatório Técnico 1012840, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, 2005.

[27] NICCOLLS, N. "Hydrogen Piping Experience in Chevron Refining". In: *Hydrogen Pipeline Working Group Workshop*, 2005.

[28] WHITE, R., EHAUKE, E. *Materials Selection for Petroleum Refineries and Gathering Facilities.* NACE, 1998.

[29] DE LIMA, C., PINTO, A., FURTADO, H., et al. "Quantitative observations of precipitation in 2.25Cr-1Mo steel exposed to different creep conditions in a power station", *Engineering Failure Analysis*, v. 16, n. 5, pp. 1493–1500, 2009. ISSN: 1350-6307. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V2X-4TGS7MX-3/2/43d68274b0e72e272e2c3365191da03c>.

[30] BAKER, R., NUTTING, J. "The tempering of 2.25Cr–1Mo steel after quenching and normalising", *Journal of the Iron and Steel Institute*, v. 192, pp. 257–268, 1959.

[31] SMITH, E., NUTTING, J. "The tempering of low alloy creep resistance steels containing chromium, molybdenum, and vanadium", *Journal of the Iron and Steel Institute*, v. 187, pp. 314–329, 1975.

[32] VÝROSTKOVÁ, A., KROUPA, A., JANOVEC, J., et al. "Carbide reactions and phase equilibria in low alloy Cr-Mo-V steels tempered at 773-993 K. Part I: Experimental measurements", *Acta Materialia*, v. 46, n. 1, pp. 31–38, dez. 1998. ISSN: 1359-6454. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TW8-3VN3KCV-3/2/7438f2a530e9f30a47982c673d4c37f3>.

[33] KROUPA, A., VÝROSTKOVÁ, A., SVOBODA, M., et al. "Carbide reactions and phase equilibria in low-alloy Cr-Mo-V steels tempered at 773-993 K. Part II: Theoretical calculations", *Acta Materialia*, v. 46, n. 1, pp. 39–49, dez. 1998. ISSN: 1359-6454. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TW8-3VN3KCV-4/2/2f80d48425072aa96e06a801c12bf0ec>.

[34] TSAI, M., YANG, J. "Microstructural Degeneration of Simulated Heat Affected Zone in 2,25Cr-1Mo Steel During High Temperature Exposure", *Materials Science and Engineering*, v. A340, pp. 15–32, 2003.

[35] MUKHERJEE, T., STUMP, W., SELLARS, C., et al. "Kinetics of coarsening of carbides en chromium steels at 700C", *Journal of Iron and Steel Institute*, v. 207, pp. 622–631, 1969.

[36] BEECH, J., WARRINGTON, D. "M7C3 to M23C6 transformation in chromium containing alloys", *Journal of Iron and Steel Institute*, v. 204, pp. 460–468, 1966.

[37] ECKSTEIN, C. B. *Evolução microestrutural e avaliação de vida residual de juntas soldadas de aços 2 1/4Cr- 1Mo envelhecidas em serviço.* Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, 2002.

[38] INOUE, A., MASUMOTO, T. "Carbide reactions (M3C - M7C3 - M23C6 - M6C) during tempering of rapidly solidified high carbon Cr-W and Cr-Mo steels", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 11, n. 5, pp. 739–747, maio 1980. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02661203>.

[39] THOMSON, R., BAHADESHIA, H. "Changes in chemical composition carbides in 2.25Cr-1Mo power plant steel - part 2 mixed Microstructure", *Materials Science and Technology*, v. 10, pp. 205–208, 1994.

[40] THOMSON, R., BAHADESHIA, H. "Changes in chemical composition carbides in 2.25Cr-1Mo power plant steel - part 1 Bainitic microstructure", *Materials Science and Technology*, v. 10, pp. 193–203, 1994.

[41] NIEKERK, M., ARGENT, B. "coarsening of M3C, M7C3 and M23C6 in steel with cr-Mo", *ISIJ International*, v. 208, pp. 781–782, 1970.

[42] ARROUZ, A., COLLINS, M., PILKINGTON, R. "Microstructural examination of 1Cr-0.5Mo steel during creep", *Metals Technology*, v. 10, n. 12, pp. 461–463, 1983.

[43] PILLING, J., RIDLEY, N. "Tempering of 2.25 Pct Cr-1 Pct Mo Low Carbon Steels", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 13, n. 4, pp. 557–563, 1982.

[44] TODD, J. "The early stages of tempering in a 3CR-1.5MO steel", *Scripta Metallurgica*, v. 20, n. 2, pp. 269–274, fev. 1986. ISSN: 0036-9748. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B759T-48N5NVX-H1/2/a2db14c12353e098417015e1b69022bb>.

[45] ANDREWS, K., HUGHES, H. "Hexagonal carbide and nitride phases and their occurrence in some alloy steels", *ISIJ International*, v. 202, pp. 304–311, 1959.

[46] YANG, J., HUANG, C., YANG, C., et al. "Microstructural examination of 2.25Cr—1Mo Steel Steam pipes after extended service", *Materials Characterization*, v. 30, n. 2, pp. 75–88, mar. 1993. ISSN: 1044-5803. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXJ-48F6G4T-1S/2/ebaa8665ead371fa46f3e120f8869db1>.

[47] YANG, H., KIM, S. "A study on the mechanical strength change of 2.25Cr-1Mo steel by thermal aging", *Materials Science and Engineering A*, v. 319-321, pp. 316–320, dez. 2001. ISSN: 0921-5093. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXD-44M1JHJ-28/2/1546eb33ab04bab020d0f971caedbc90>.

[48] FUKAI, Y. *The Metal Hydrogen System*. materials science. Springer, 2005.

[49] ALEFELD, G., VÖLKL, J. *Hydrogen in Metals*. Springer-Verlag, 1978.

[50] DERGACHEV, Y. M. "Hydrogen absorption by transition metals", *Inorganic Materials*, v. 42, n. 2, pp. 112–115, 2006.

[51] IYER, R. N., PICKERING, H. W. "Mechanism and kinetics of electrochemical hydrogen entry and degradation of metallic systems", *Annual reviews in materials science*, v. 20, pp. 299–338, 1990.

[52] BOCKRIS, J. O., GENSHAW, M. A., FULLENWIDER, M. "The electropermeation of hydrogen into metals", *Electrochimica Acta*, v. 15, pp. 47–60, 1970. doi: 10.1016/0013-4686(70)90006-X.

[53] ORIANI, R. "The Physical and Metallurgical Aspects of Hydrogen in Metals". In: *Fourth International Conference on Cold Fusion*, 1993.

[54] MCNABB, A., FOSTER, P. K. "A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels", *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 233, pp. 1022–1031, 1965.

[55] LUPPO, M., OVEJERO-GARCIA, J. "The influence of microstructure on the trapping and diffusion of hydrogen in a low carbon steel", *Corrosion Science*, v. 32, n. 10, pp. 1125–1136, 1991.

[56] DE MIRANDA, P. E. V., RODRIGUES, J. *Gases em Metais e Ligas - Fundamentos e Aplicações na Engenharia*. Didática e Científica Ltda., 1994.

[57] ORIANI, R. "A brief survey of useful inforamtion about hydrogen in metals". In: *International Symposium on Cold Fusion and Advanced Energy Sources*. Belarusian State University, 1994.

[58] SUH, D., EAGAR, T. "Mechanistic understanding of hydrogen in steels welds". In: *Proceedings of International workshop conference on hydrogen for welding applications*, 1988.

[59] FUKAI, Y., MORI, K., SHINOMIYA, H. "The phase diagram and superabundant vacancy formation in Fe-H alloys under high hydrogen pressures", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 348, n. 1-2, pp. 105–109, jan. 2003. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWY-462BP7F-2/2/602388dc7a138f03063a2ef673579177>.

[60] MCLELLAN, R., HARKINS, C. "Hydrogen interactions with metals", *Materials Science and Engineering*, v. 18, n. 1, pp. 5–35, mar. 1975. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B759M-48JJSG3-3G/2/93d2b10675643936f686f10ba5309ed9>.

[61] CALLISTER, W. D. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. John Wiley & Sons, 2001.

[62] TURNBULL, A., HUTCHINGS, R. B., FERRISS, D. H. "Modelling of thermal desorption of hydrogen from metals", *Materials Science and Engineering A*, v. 238, n. 2, pp. 317–328, 1997.

[63] DAYAL, R. K., PARVATHAVARTHINI, N. "Hydrogen embrittlement in power plant steels", *Sadhana - Bangalore* -, v. 28, n. June/August, pp. 431–451, 2003.

[64] ORIANI, R. "The diffusion and trapping of hydrogen in steel", *Acta Metallurgica*, v. 18, n. 1, pp. 147–157, jan. 1970. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B7598-48JJTDC-P0/2/94f04d95d91aaed9cbf5c7b57bf445e4>.

[65] JOHNSON, H. "Hydrogen in iron", *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 19, n. 4, pp. 691–707, 1988. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02650189>.

[66] PRESSOUYRE, G. "A classification of hydrogen traps in steel", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 10, n. 10, pp. 1571–1573, 1979.

[67] PRESSOUYRE, G. "Hydrogen traps, repellers, and obstacles in steel; Consequences on hydrogen diffusion, solubility, and embrittlement", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 14, n. 10, pp. 2189–2193, out. 1983. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02662391>.

[68] FERRISS, D., TURNBULL, A. *Analysis of Reversible and Irreversible Hydrogen Trapping in Metals*. Relatório técnico, National Physical Laboratory Division of Materials Applications, 1988.

[69] IINO, M. "A more generalized analysis of hydrogen trapping", *Acta Metallurgica*, v. 30, n. 2, pp. 367–375, fev. 1982. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B7598-48H2Y3V-CT/2/a6c39c23f753ba2ef567de3f4d6d0feb>.

[70] HIRTH, J. "Effects of hydrogen on the properties of iron and steel", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 11, n. 6, pp. 861–890, 1980.

[71] CHOO, W. Y., LEE, J. Y. "Hydrogen trapping phenomena in carbon steel", *Journal of Materials Science*, v. 17, n. 7, pp. 1930–1938, jul. 1982. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00540409>.

[72] PRESSOUYRE, G. M., DOLLET, J., VIELLARD-BARON, B. "Evolution des connaissances consernant la fragilisation des aciers par l'hydrogène",

Mémoires et Études Scientifique Revue de Métallurgie, v. 79, n. 5, pp. 217–228, 1982.

[73] HONG, G.-W., LEE, J.-Y. "The interaction of hydrogen and the cementite-ferrite interface in carbon steel", *Journal of Materials Science*, v. 18, n. 1, pp. 271–277, jan. 1983. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00543835>.

[74] CHOO, W., LEE, J. "Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 13, n. 1, pp. 135–140, 1982.

[75] ONO, K., MESHI, M. "Hydrogen detrapping from grain boundaries and dislocations in high purity iron", *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 40, n. 6, pp. 1357–1364, 1992.

[76] WEI, F. G., HARA, T., TSUZAKI, K. "Precise determination of the activation energy for desorption of hydrogen in two Ti-added steels by a single thermal-desorption spectrum", *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, v. 35, n. 3, pp. 587–597, 2004. ISSN: 1073-5615.

[77] WEI, F., TSUZAKI, K. "Quantitative analysis on hydrogen trapping of TiC particles in steel", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 37, n. 2, pp. 331–353, 2006.

[78] HONG, G., LEE, J. "The Interaction of Hydrogen with Iron Oxide Inclusions in Iron", *Materials Science and Engineering*, v. 61, pp. 219–225, 1983.

[79] LEE, J., LEE, S. M. "Hydrogen trapping phenomena in metals with B.C.C. and F.C.C. crystal structures by the desorption thermal analysis technique", *Surface and Coatings Technology*, v. 28, pp. 301–314, 1986.

[80] CHOO, W. Y., LEE, J. Y., CHO, C. G., et al. "Hydrogen solubility in pure iron and effects of alloying elements on the solubility in the temperature range 20 to 500° C", *Journal of Materials Science*, v. 16, n. 5, pp. 1285–1292, maio 1981. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01033843>.

[81] CARTER, T. J., CORNISH, L. A. "Hydrogen in metals", *Engineering Failure Analysis*, v. 8, n. 2, pp. 113–121, abr. 2001. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V2X-4234B9S-2/2/4bd7c4e9fe1f38a212a214fb92f8c818>.

[82] POUND, B. G. "Hydrogen trapping in high-strength steels", *Acta Materialia*, v. 46, n. 16, pp. 5733–5743, out. 1998. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TW8-3V5W1JP-B/2/cf24046d7ef4e125ea0e9cdeea542673>.

[83] TKACHOV, V. "Mechanism of reversible effect of hydrogen on mechanical properties of steel", *Materials Science*, v. 35, n. 4, pp. 477–484, jul. 1999. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02365744>.

[84] WIPF, H. "Hydrogen in Metals III". v. 73/1997, *Topics in Applied Physics*, cap. 3, pp. 51–91, Springer Berlin / Heidelberg, 1997. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BFb0103401>.

[85] LEE, J.-Y., LEE, J.-L. "A trapping theory of hydrogen in pure iron", *Philosophical Magazine A*, v. 56, n. 3, pp. 293–309, 1987. ISSN: 0141-8610.

[86] CHOO, W., LEE, J. "Effect of cold working on the hydrogen trapping phenomena in pure iron", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 14, n. 7, pp. 1299–1305, jul. 1983. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02664812>.

[87] KUMNICK, A., JOHNSON, H. "Deep trapping states for hydrogen in deformed iron", *Acta Materialia*, v. 28, pp. 33–39, 1980.

[88] 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. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02655096>.

[89] MARTINEZ-MADRID, M., CHAN, S. L. I., CHARLES, J. A., et al. "Effect of grain size and second phase particles on the hydrogen occlusivity of iron and steels", *Materials Research Innovations*, v. 3, n. 5, pp. 263–270, jun. 2000. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s100190000043>.

[90] KIRCHHEIM, R. "Hydrogen solubility and diffusivity in defective and amorphous metals", *Progress in Materials Science*, v. 32, n. 4, pp. 261–325, 1988. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TX1-48FM8NS-T/2/7ff774ceb030b0c9f41412801a347522>.

[91] GENG, W.-T., FREEMAN, A. J., OLSON, G. B., et al. "Hydrogen-Promoted Grain Boundary Embrittlement and Vacancy Activity in Metals: Insights from Ab Initio Total Energy Calculatons", *Materials Transactions*, v. 46, n. 4, pp. 756–760, 2005.

[92] PYUN, S.-I., LEE, H.-K. "Effect of threshold stress intensity on fracture mode transitions for hydrogen-assisted cracking in AISI 4340 steel", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 21, n. 9, pp. 2577–2583, set. 1990. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02647003>.

[93] LEMUS, L. F., RODRIGUES, J. H., SANTOS, D. S., et al. "Hydrogen Trapping in the Microstructure Cr-Mo Type Steels", *Defect and Diffusion Forum*, v. 283 - 286, pp. 370–375, 2008.

[94] HUANG, Y., NAKAJIMA, A., NISHIKATA, A., et al. "Effect of mechanical deformation on permeation of hydrogen in iron", *ISIJ Int*, v. 43, pp. 548–554, 2003.

[95] 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, mar. 1998. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TW8-3TTV5KB-Y/2/c0616e3dc7ecc4636a7f6414f20283d8>.

[96] ROBERTSON, I. M., BIRNBAUM, H. K. "Dislocation mobility and hydrogen - A brief review". In: *11th International Conference on Fracture*, 2005.

[97] HIRTH, J., LOTHE, J. *Theory of dislocations*. McGraw-Hill, 1968.

[98] KING, J., BLOCK, B. "Hydrogen induced dislocation motion", *Scripta Metallurgica*, v. 19, n. 3, pp. 337–340, mar. 1985. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B759T-48N5NKD-D1/2/96f2de70465760c20596a4814ca663b8>.

[99] HASHIMOTO, M., LATANISION, R. "The role of dislocations during transport of hydrogen in hydrogen embrittlement of iron", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 19, n. 11, pp. 2799–2803, nov. 1988. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02645814>.

[100] HASHIMOTO, M., LATANISION, R. "Theoretical study of hydrogen transport during plastic deformation in iron", *Acta Metallurgica*, v. 36, n. 7, pp. 1837–1854, jul. 1988. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B7598-48HRV9F-H1/2/1fb5e511c99364d7dc8168dcb9119568>.

[101] HWANG, C., BERNSTEIN, I. "Dislocation transport of hydrogen in iron single crystals", *Acta Metallurgica*, v. 34, n. 6, pp. 1001–1010, jun. 1986. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B7598-48G71XV-J7/2/46b89ca16938cc7dda0671bfe88d0a9d>.

[102] BRASS, A. M., CHENE, J. "Influence of deformation on the hydrogen behavior in iron and nickel base alloys : a review of experimental data", *Materials science and engineering A*, v. 242, n. 1-2, pp. 210–221, 1998.

[103] HUDSON, R. M., KOTYK, M., STRAGAND, G. "Influence of Cold-Reduction Practice on Hydrogen Behavior in Enameling Steels", *Journal of the American Ceramic Society*, v. 43, n. 11, pp. 1551–2916, 1960.

[104] HONG, G.-W., LEE, J.-Y. "The interaction of hydrogen with dislocation in iron", *Acta Metallurgica*, v. 32, n. 10, pp. 1581–1589, out. 1984. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B7598-48FBX65-1M/2/600897a3c93545341877253eca519ee8>.

[105] STROE, M. E. *Hydrogen embrittlement of ferrous materials*. Tese de Doutorado, Department of Matter and Materials. Université Libre de Bruxelles, 2006.

[106] KUMNICK, A. J., JOHNSON, H. H. "Hydrogen Transport Through Annealed and Deformed Armco Fe", *Metallurgical Transactions*, v. 5, pp. 1199–1206, 1974.

[107] GRABKE, H. J., RIECKE, E. "Absorptin and diffusion of hydrogen in steels", *Materiali in Teehnologije*, v. 34, pp. 331–342, 2000.

[108] CRAIG, B. D. "On the elastic interation of hydrogen with precipitates in lathe martensite", *Acta Metallurgica*, v. 24, n. 11, pp. 1027–1030, 1977.

[109] HINOTANI, S., OHMORI, Y., TERASAKI, F. "Effects of Fe3C and MoC2 Precipitation on hydrogen diffusivity and hydrogen embrittlement in iron alloys", *Materials Science and Engineering*, v. 76, n. 1-2, pp. 57–69, 1985. ISSN: 0025-5416.

[110] GARET, M., BRASS, A. M., HAUT, C., et al. "Hydrogen trapping on non metallic inclusions in cr-mo low alloy steels", *Corrosion Science*, v. 40, n. 7, pp. 1073–1086, 1998.

[111] RAMUNNI, V., COELHO, T. D. P., DE MIRANDA, P. "Interaction of hydrogen with the microstructure of low-carbon steel", *Materials Science and Engineering: A*, v. 435-436, pp. 504–514, nov. 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXD-4KST3MF-9/2/3e8b6e4264ba2f50678f798feead5c99>.

[112] BOTT, A. H., SANTOS, D. S., MIRANDA, P. E. V. "Influence of cementite morphology on the hydrogen permeation parameters of low-carbon steel",

Journal of Materials Science Letters, v. 12, n. 6, pp. 390–393, jan. 1993. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00609163>.

[113] WEI, E.-G., TSUZAKI, K., HARA, T. "A new method to determine the activation energy for hydrogen desorption from steels", *Materials Science Forum*, v. 475-479, pp. 229–232, 2005. ISSN: 0255-5476.

[114] WEI, F., TSUZAKI, K. "Hydrogen absorption of incoherent TiC particles in iron from environment at high temperatures", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 35, n. 10, pp. 3155–3163, out. 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-004-0060-5>.

[115] OHNUMA, M., SUZUKI, J. I., WEI, F. G., et al. "Direct observation of hydrogen trapped by NbC in steel using small-angle neutron scattering", *Scripta Materialia*, v. 58, pp. 142–145, 2008.

[116] PUNDT, A., KIRCHHEIM, R. "Hydrogen in metals: microstructural aspects", *Annual Review in Materials Research*, v. 36, pp. 555–608, 2006.

[117] NAGUMO, M., NAKAMURA, M., TAKAI, K. "Hydrogen thermal desorption relevant to delayed-fracture susceptibility of high-strength steels", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 32, n. 2, pp. 339–347, 2001.

[118] AZAMBUJA, V. M. *Interação do hidrogênio com a microestrutura de ligas à base de Paladio*. Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, 2006.

[119] RODMACQ, B., GOUDEAU, P., PANNETIER, J., et al. "Neutron diffraction study of the crystallization of hydrogenated Cu—Ti amorphous alloys", *Materials Science and Engineering*, v. 97, pp. 391–394, jan. 1988. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B759M-48HS0T8-J8/2/903adfbb6d1b0544d1eff56f23805efa>.

[120] RODMACQ, B., BILLARD, L., CHAMBEROD, A., et al. "Determination of the location of hydrogen in the CuTi amorphous alloys by neutron diffraction", *Physica B+C*, v. 136, n. 1-3, pp. 45–48, 1986. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6X43-4RWNMK2-K/2/bdd3948b096eb11782431c00e08fcf93>.

[121] GOTO, H., IKEDA, S., HOSOYA, M. *Determination of Hydrogen in Iron and Steel by the Argon Gas Carrier Hot-Extraction Method*. Relatório técnico, Tohoku University, 1965.

[122] QUICK, N., JOHNSON, H. "Hydrogen and deuterium in iron, 49-506°C", *Acta Metallurgica*, v. 26, n. 6, pp. 903–907, jun. 1978. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B7598-48JJKXX-DG/2/5e365b87bc5f5d6f987aa31b27a89ffe>.

[123] NOWICK, A. S., BERRY, B. S. *Anelastic relaxation in crystalline solids*. Academic Press, 1972.

[124] BATIST, R. D. *Internal friction of structural defects in crystalline solids*. Defects in crystalline solids. North Holland Publishing Company, 1972.

[125] LUPPO, M. I., OVEJERO-GARCIA, J. "A new application of the hydrogen microprint technique for the study of hydrogen behaviour in steels", *Journal of Materials Science Letters*, v. 14, n. 9, pp. 682–684, jan. 1995. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00586178>.

[126] ICHITANI, K., KANNO, M., KURAMOTO, S. "Recent Development in Hydrogen Microprint Technique and Its Application to Hydrogen Embrittlement", *ISIJ International*, v. 43, n. 4, pp. 496–504, 2003.

[127] KISSINGER, H. E. "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Analytical Chemistry*, v. 29, n. 11, pp. 1702–1706, 1957. ISSN: 0003-2700.

[128] DEVANATHAN, M. A. V., STACHURSKI, Z. "The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990)*, v. 270, n. 1340, pp. 90–102, 1962.

[129] BOES, N., ZÜCHNER, H. "Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals", *Journal of the Less Common Metals*, v. 49, pp. 223–240, 1976. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B759D-48G728R-3Y/2/37a87f78d9d10940eb913d1a884468bf>.

[130] EBIHARA, K. I., SUZUDO, T., KABURAKI, H., et al. "Modeling of hydrogen thermal desorption profile of pure iron and eutectoid steel", *ISIJ International*, v. 47, n. 8, pp. 1131–1140, 2007.

[131] HONG, G.-W., LEE, J.-Y. "The measurement of the trap bindingt energy by the thermal analysis technique", *Scripta Metallurgica*, v. 17, pp. 823–826, 1983.

[132] TAKAI, K., WATANUKI, R. "Hydrogen in Trapping States Innocuous to Environmental Degradation of High–strength Steels", *The Iron and Steel Institute of Japan*, v. 43, n. 4, pp. 520–526, 2003.

[133] LEE, J., LEE, J., CHOO, W. "Thermal analysis of trapped hydrogen in AISI 4340 steel". In: *1st Conf. Int. Hydrogen problems in steel*, 1982.

[134] ASTM. "ASTM G148-97 Standard pratice for evaluation of hydrogen uptake, permeation, and transport in metals by eletrochemical technique". 1997.

[135] ASM, I. H. C. *ASM Handbook Corrosion*, v. 13. ASM International, 2003.

[136] LOUTHAN, M. "Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst", *Journal of Failure Analysis and Prevention*, v. 8, n. 3, pp. 289–307, jun. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11668-008-9133-x>.

[137] 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.

[138] SCHLOGL, S. M., SVOBODA, J., VAN DER GIESSEN, E. "Evolution of the methane pressure in a standard 2.25Cr-1Mo steel during hydrogen attack", *Acta Materialia*, v. 49, n. 12, pp. 2227–2238, 2001.

[139] NACE. "NACE MR0175 Standard material requirements sulfide stress cracking resistant metallic materials for oilfied equipment". 2002.

[140] SHATYNSKI, S. R. "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys", *Journal of Electrochemical Society*, v. 126, n. 5, pp. 215–222, 1979.

[141] DE MIRANDA, P. E. V. "Concentração Crítica de Hidrogênio para a Fragilização pelo Hidrogênio em Aços", *Revista Matéria*, v. 5, n. 1, 2001.

[142] KIM, T.-G. "Failure of piping by hydrogen attack", *Engineering Failure Analysis*, v. 9, n. 5, pp. 571–578, out. 2002. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V2X-44K0H6X-1/2/09d99f3b6231a72d9252d0d0e7d4d2c3>.

[143] DER BURG, M. W. D. V., DER GEISSEN, E. V., BROUWER, R. C. "Investigation of hydrogen attack in 2.25Cr-1Mo steels with a high-triaxiality void growth model", *Acta Metallurgica*, v. 4, n. 2, pp. 505–518, 1996.

[144] VAN DER BURG, M. W. D., VAN DER GIESSEN, E., TVERGAARD, V. "A continuum damage analysis of hydrogen attack in a 2.25Cr-1Mo pressure vessel", *Materials Science and Engineering A*, v. 241, n. 1-2, pp. 1–13, jan. 1998. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXD-3SB18C2-1/2/7af629a49542ff022f9619da440e4c2e>.

[145] MIDDLETON, C. J., TIMMINSAND, R., D.TOWNSEND, R. "The integrity of materials in high temperature components : performance and life assessment", *International journal of pressure vessels and piping*, v. 66, n. 1-3, pp. 33–57, 1996.

[146] API. "API RP 941 Steels for Hydrogen service at elevated temperatures and pressures in petroleum and petroquemical plants". 1997.

[147] NELSON, G. "Operating limits and incubation times for steels in hydrogen service". In: *Procedings American Petroleum Institute*, v. 45, pp. 190–195. API, 1965.

[148] SHIH, H.-M., JOHNSON, R. "A model calculation of the Nelson curves for hydrogen attack", *Acta Metallurgica*, v. 30, n. 2, pp. 537–545, fev. 1982. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B7598-48H2Y3V-DF/2/8a66199c4c07a6327c153ce7f37b4fd7>.

[149] RIBEIRO, A., ALMEIDA, L., DOS SANTOS, D., et al. "Microstructural modifications induced by hydrogen in a heat resistant steel type HP-45 with Nb and Ti additions", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 356-57, pp. 693–696, 2003.

[150] WAMOTO, M., FUKAI, Y. "Superabundant Vacancy Formation in Iron under High Hydrogen Pressures: Thermal Desorption Spectroscopy", *Matererials Transactions JIM*, v. 40, pp. 606–611, 1999.

[151] REN, X., ZHOU, Q., CHU, W., et al. "The mechanism of nucleation of hydrogen blister in metals", *Chinese Science Bulletin*, v. 52, n. 14, pp. 2000–2005, jul. 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11434-007-0269-y>.

[152] PETCH, N. J., STABLES, P. "Delayed Fracture of Metals under Static Load", *Nature*, v. 169, n. 4307, pp. 842–843, maio 1952. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/169842a0>.

[153] TROIANO, A. "The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behaviour of metals", *Trans. ASM.*, v. 52, pp. 54–80, 1960.

[154] ORIANI, R., JOSEPHIC, P. "Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels", *Acta Metallurgica*, v. 22, n. 9, pp. 1065–1074, set. 1974. ISSN: 0001-6160. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B7598-48JJS5V-C0/2/065a0f3f7bf179e10c7a296e78d3ff98>.

[155] MCMAHON, C. J. "Hydrogen-induced intergranular fracture of steels", *Engineering Fracture Mechanics*, v. 68, n. 6, pp. 773–788, abr. 2001. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V2R-42K5G1V-8/2/5affb1a991be8518eb0c3f4488afc7a0>.

[156] BERNSTEIN, I., WAGENBLAST, H., BOMBACK, J. "Observation of internal hydrogen-induced cracks in iron", *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 3, n. 9, pp. 2533–2534, set. 1972. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02647059>.

[157] TABATA, T., BIRNBAUM, H. "Direct observations of hydrogen enhanced crack propagation in iron", *Scripta Metallurgica*, v. 18, n. 3, pp. 231–236, mar. 1984. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B759T-48F662S-B/2/1efb3f4dfb80a6c3b0ac16fc15a924a6>.

[158] BIRNBAUM, H., SOFRONIS, P. "Hydrogen-enhanced localized plasticity–a mechanism for hydrogen-related fracture", *Materials Science and Engineering: A*, v. 176, n. 1-2, pp. 191–202, mar. 1994. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXD-48FK961-2X/2/3dda03db0013fc948b864a42e271dfef>.

[159] ZHANG, Q., KIOUSSIS, N., KAXIRAS, E. "Hydrogen-Enhanced Local Plasticity in Aluminum: An Ab Initio Study", *Phys. Rev. Lett.*, v. 87, n. 9, pp. 0955011–0955014, ago. 2001. Disponível em: <http://link.aps.org/abstract/PRL/v87/e095501>.

[160] NAGUMO, M. "Function of Hydrogen in Embrittlement of High-strength Steels", *ISIJ International*, v. 41, n. 6, pp. 590–598, 2001.

[161] KIRCHHEIM, R. "Revisiting hydrogen embrittlement models and hydrogen-induced homogeneous nucleation of dislocations", *Scripta Materialia*, v. 62, n. 2, pp. 67 – 70, 2010. ISSN: 1359-6462. doi: DOI:10.1016/j.scriptamat.2009.09.037. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TY2-4XC9SH1-1/2/2d604a931c93a64eeed3dc488abd26a1>.

[162] SMALLMAN R. E., B. R. *Modern Physical Metallurgy And Materials Engineering*. Butterworth-Heinemann, 1999.

[163] VILLARS, P., CALVERT, L. D., PEARSON., W. B. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. Metals Park, 1985.

[164] ZHANG, Y., ZHAO, S., LIANG, J., et al. "Rietveld quantitative analysis of carbides precipitation in normalized-tempered 2.25Cr-1Mo-0.25V steel", *Journal of Wuhan University of Technology–Materials Science Edition*, v. 24, pp. 922–926, 2009. ISSN: 1000-2413. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11595-009-6922-3>. 10.1007/s11595-009-6922-3.

[165] PEDDLE, B., PICKLES, C. "Carbide development in the heat afected zone of tempered and post-weld treated 2.25Cr-1Mo steel weldments", *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 40, pp. 105–125, 2001.

[166] MERTENS, G., DUPREZ, L., COOMAN, B. D., et al. "Hydrogen absorption and desorption in steel by electrolytic charging", *Advanced Materials Research*, v. 15, n. 17, pp. 816–821, 2007.

[167] LEE, J.-L., LEE, J.-Y. "Identification of defects generated during cathodic charging in pure iron by thermal analysis technique", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 16, n. 3, pp. 468–471, 1985.

[168] LEE, J.-L., LEE, J.-Y. "A theoretical model on the generation of the hydrogen induced defects during cathodic charging", *Scripta Metallurgica*, v. 19, n. 3, pp. 341–346, mar. 1985. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B759T-48N5NKD-D2/2/e9889bb5769e031028620f6992c45ce5>.

[169] ASTM. "ASTM E8 / E8M - 08 Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials". .

[170] ASTM. "ASTM E92-82(2003)e2 Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials". 2003.

[171] RIGUEIRA, G. *Estudo do envelhecimento de aços 2,25Cr-1Mo com estrutura ferrita-perlita e ferrita-bainita a partir da quantificação de carbonetos*. Tese de Mestrado, PEMM-UFRJ, 2010.

[172] JHA, B. B., MISHRA, B. K., SATPATI, B., et al. "Effect of thermal ageing on the evolution of microstructure and degradation of hardness of 2.25Cr-1Mo steel", *Materials Science Poland*, v. 28, pp. 335–346, 2010.

[173] BYEON, J. W., KINM, C., KWUN, S. "Evaluation of thermal degradation of 2.25Cr–1Mo steel by magnetic Barkhausen noise", *Physic State Solid B*, v. 7, pp. 1756–1760, 2004.

[174] MARINKOVIC, B. A., DE AVILLEZ, R. R., BARROS, S. K., et al. "Thermodynamic Evaluation of Carbide Precipitates in 2 25Cr 1 0Mo Steel for Determination of Service Degradation", *Materials Research*, v. 5, pp. 491–495, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php>.

[175] PIGROVA, G., SEDOV, V., ARCHAKOV, Y. "Carbide transformations in Cr-Mo steels in the process of long-term aging and operation", *Metal Science and Heat Treatment*, v. 39, pp. 371–375, 1997. ISSN: 0026-0673. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02469060>. 10.1007/BF02469060.

[176] BHADESHIA, H. K. D. H. *Sequence of Alloy Carbide Precipitation*. Cambridge University Press, 2001.

[177] HIPPSLEY, C. A. "Precipitation sequences in heat-affected zone of 2-25Cr-1 Mo steel during stress-relief heat treatment", *Metal Science*, v. 15, pp. 137–147, 1981.

[178] OHBA, T., KIMURA, K., ABE, F., et al. "Degradation in tensile and creep properties of 2.25Cr-1Mo steel by long term service in plant", *Materials Science and TEchnology*, v. 21, pp. 476–482, 2005.

[179] ABDEL-LATIF, A. M., CORBETT, J., TAPLIN, D. M. "Analysis of carbides formed during accelerated aging of 2·25Cr-1Mo steel", *Metal Science*, v. 16, pp. 90–96, 1982.

[180] YANG, Y., CHEN, Y., SRIDHARAN, K., et al. "Evolution of Carbide Precipitates in 2.25Cr-1Mo Steel during Long-Term Service in a Power Plant", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 41, pp. 1441–1447, 2010. ISSN: 1073-5623. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-010-0194-6>. 10.1007/s11661-010-0194-6.

[181] LARSON, F., MILLER, J. "A Time-Temperature Relationship forRupture and Creep Stress", *Transactions of ASME*, v. 74, pp. 765–771, 1952.

[182] GANESAN, V., RAO, C. B. "Studies on Morphological Parameters of Carbides in 2.25% Cr-1Mo Steel", *Microscopy and Microanalysis*, v. 11, pp. 1682–1683, 2005.

[183] SHEWMON, P. "Hydrogen attack of pressure vessel steels", *Materials Science and Technology*, v. 1, pp. 2–11, 1985.

[184] SHEWMON, P. "Synergism between creep ductility and grain boundary bubbles", *Acta Metallurgica*, v. 35, n. 6, pp. 1317–1324, 1987.

[185] SCHLOGL, S., LEEUWEN, Y. V., GIESSEN, E. V. D. "On methane generation and decarburization in low-alloy Cr—Mo steels during hydrogen attack", *Metallurgical and Meterials Transactions A*, v. 31A, pp. 125–136, 2000.

[186] SHIMOMURA, J., IMANAKA, T. "Decomposition of carbides ion 2.25Cr-1Mo steels during hydrogen attack", *Scripta Metallurgica*, v. 19, pp. 1507–1511, 1985.

[187] SCHLOGL, S. M. "Modelling of the microstructural evolution in Cr-Mo steels during tempering and hydrogen exposure". In: *XXI ICTAM*, August 2004.

[188] OSTWALD, W. *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, v. 2. 1896.

[189] YAMASAKI, S., BHADESHIA, H. K. D. H. "precipitation and cementite dissolution during tempering of Fe- C-Mo martensitic steel", *Materials Science and Technology*, v. 19, pp. 723–731, 2003.