

INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E  
MECÂNICAS DE AÇOS 2,25Cr-1Mo USADOS EM AMBIENTES  
RICOS EM HIDROGÊNIO

Paula Cristina Siquara

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

---

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

---

Dr. Carlos Bruno Eckstein, D.Sc.

---

Prof. Sergio Neves Monteiro, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2006

SIQUARA, PAULA CRISTINA

Influência Da Microestrutura Nas  
Propriedades Físicas E Mecânicas De Aços  
2,25Cr-1Mo Usados Em Ambientes Ricos  
Em Hidrogênio [Rio De Janeiro] 2006

VII, 122p.29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,  
Engenharia Metalúrgica, 2006)

Dissertação – Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, COPPE

1. Fragilização pelo hidrogênio
2. Difusibilidade
3. Solubilidade

I.COPPE/UFRJ II.Título (série)

## AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre me iluminando;

Aos meus pais Sergio e Telma e aos meus irmãos Daniel e Carol, pelo apoio incondicional;

Ao Rodrigo Carneiro de Almeida, uma pessoa especial em minha vida, pela paciência e carinho;

Ao Prof Dílson Silva dos Santos, pela orientação e apoio;

Ao Prof Luiz Henrique de Almeida, pela orientação e análise por MET;

Aos técnicos do PEMM, pela ajuda durante a parte experimental, em especial ao Oswaldo Pires Filho e Robson Araújo dos Santos;

Aos colegas e amigos do Laboratório de Propriedades Mecânicas, em especial Monique e Viviane Azambuja, Flavia Barros, Frederico Nunes, Raquel Lavouras, Tais Munhoz e Mauricio Noronha;

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica da COPPE, em especial, Márcia, Adriana, Karla e Felipe;

Ao CEPEL pela disponibilidade do laboratório para a preparação de réplicas, em especial à técnica Roberta;

Ao Capitão André Pinto do IME, por ter disponibilizado a utilização do MET;

A Dra Annelise Zeemann da Tecmetal Consultoria em Materiais, pela orientação e disponibilização do laboratório;

A Petrobras pelo fornecimento dos aços e suporte financeiro;

A CAPES pelo suporte financeiro para realização deste trabalho;

As fiéis amigas Letícia Rizzo, Viviane Duarte, Erika Isaac, Sonia El-Bacha, Raquel Simões, Michelle Tavares que sempre entenderam a minha ausência;

E a todas as pessoas que de uma maneira ou de outra contribuíram para o andamento deste trabalho.

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

INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E  
MECÂNICAS DE AÇOS 2,25Cr-1Mo USADOS EM AMBIENTES  
RICOS EM HIDROGÊNIO

Paula Cristina Siquara

Fevereiro/2006

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A presente dissertação teve como objetivo estudar a influência da microestrutura nas propriedades físicas e mecânicas de aços 2,25Cr-1Mo usados em ambientes ricos em hidrogênio. Foram utilizados dois aços sendo um novo denominado de condição “zero” e um outro envelhecido em serviço. Uma terceira condição foi obtida através de tratamento térmico de modo a promover o envelhecimento artificial da amostra na condição “zero”. O estudo envolveu a caracterização microestrutural, testes de permeação de hidrogênio e ensaios mecânicos de tração uniaxial em amostras com e sem hidrogênio. Foi observada uma redução da difusibilidade do hidrogênio para o aço nas condições envelhecidas em serviço ( $D_{ap} = 0,76 \pm 0,06 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) e artificialmente ( $D_{ap} = 0,63 \pm 0,04 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) em relação à amostra na condição zero ( $D_{ap} = 1,97 \pm 0,40 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ). Já a solubilidade do hidrogênio apresentou um aumento com o envelhecimento. Para a amostra na condição zero  $S_{ap}$  foi de  $1,32 \pm 0,51 \text{ mol.H m}^{-3}$  e para as condições envelhecidas em serviço e artificialmente foram obtidos  $S_{ap} = 11,72 \pm 0,44 \text{ mol.H m}^{-3}$  e  $S_{ap} = 20,31 \pm 0,45 \text{ mol.H m}^{-3}$ , respectivamente. As amostras hydrogenadas apresentaram forte redução de ductilidade. Os mecanismos de fragilização pelo hidrogênio e a interação H-microestrutura são discutidos no presente trabalho.

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

INFLUENCE OF THE MICROSTRUCTURE ON THE PHYSICALS AND  
MECHANICALS PROPERTIES OF 2,25Cr-1Mo STEELS FOR  
HYDROGEN-RICH ENVIRONMENTS

Paula Cristina Siquara

February/2006

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Programa: Material and Metallurgical Engineering

The aim of this thesis was to study the influence of the microstructure on the physical and mechanical properties of 2,25Cr-1Mo steels for hydrogen-rich environments. Two steels were used, one was the initial sample in the “zero” condition and the other had been aged in service. A third condition was obtained by heat treatment promoting the artificially aged condition from the condition “zero”. The study included the microstructural characterization, hydrogen permeation tests and uniaxial tension tests in hydrogenated and not hydrogenated samples. A reduction was observed in the hydrogen diffusivity for the steels aged in service ( $D_{ap} = 0,76 \pm 0,06 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) and artificially aged ( $D_{ap} = 0,63 \pm 0,04 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) relative to the initial sample ( $D_{ap} = 1,97 \pm 0,40 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ). Furthermore, the solubility showed an increased with the aging. For the sample in “zero” condition  $S_{ap}$  was  $1,32 \pm 0,51 \text{ mol.H m}^{-3}$  and for the aged conditions (in service and artificially) were  $S_{ap} = 11,72 \pm 0,44 \text{ mol.H m}^{-3}$  and  $S_{ap} = 20,31 \pm 0,45 \text{ mol.H m}^{-3}$ , respectively. The hydrogenated samples showed a strong reduction in the ductility. The mechanisms of embrittlement and the H-microstructure interaction are discussed in the present work.

## Índice

<b>Capítulo I- Introdução</b>	01
<b>Capítulo II- Revisão Bibliográfica</b>	03
II.1- Aços Cr-Mo	03
II.1.1- Generalidades	03
II.1.2- Microestrutura dos Aços 2,25Cr-1Mo	06
II.1.3- Efeito dos elementos de liga	08
II.1.4- Precipitação nos Aços Cr-Mo	15
II.1.5- Evolução dos precipitados nos aços Cr-Mo	19
II.1.5.1- Evolução dos precipitados nos aços 2,25Cr-1Mo	20
II.2- O hidrogênio nos metais e nas ligas metálicas	29
II.2.1- O hidrogênio na estrutura cristalina dos metais e ligas metálicas	29
II.2.2- Interação Hidrogênio-Metal	32
II.2.3- Aprisionadores de hidrogênio	36
II.2.4- Efeito do Hidrogênio nos aços ferríticos	42
II.2.4.1- Fragilização	42
II.2.4.2- Ataque pelo hidrogênio	46
II.2.4.3- Formação de Lacunas superabundantes	49
II.2.5- Técnicas de caracterização do hidrogênio nos metais e ligas metálicas	50
II.2.5.1- Técnicas de permeação pelo Método galvanostático- potenciostático	50
<b>Capítulo III- Materiais e Métodos</b>	53
III.1- Material utilizado	53
III.2- Análise Química	54
III.3- Análise Metalográfica	54
III.3.1- Microscopia Ótica	54
III.3.1.1- Determinação do tamanho de grão médio	54
III.3.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
III.3.2.1- Análise Fractográfica	55
III.3.3- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	56
III.4- Teste de Permeação de Hidrogênio	57
III.4.1- Adequação das condições dos testes de permeação	58

III.5- Hidrogenação	61
III.6- Ensaios de Tração Uniaxial	63
III.7- Ensaios de Dureza	63
<b>Capítulo IV – Resultados e Discussão</b>	<b>64</b>
IV.1- Composição Química	64
IV.2- Análise Metalográfica	65
IV.2.1- Microscopia Ótica (MO)	65
IV.2.1.1- Determinação do tamanho de grão médio	69
IV.2.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	70
IV.2.3- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	74
IV.3- Testes de Permeação	85
IV.4- Tração Uniaxial	92
IV.5- Análise Fractográfica	97
IV.5.1- Trincamento induzido pelo hidrogênio	108
<b>Capítulo V- Conclusões</b>	<b>113</b>
<b>Capítulo VI- Sugestões para trabalhos futuros</b>	<b>115</b>
<b>Capítulo VII- Referências Bibliográficas</b>	<b>116</b>

## **Capítulo I**

### **Introdução**

O hidrogênio é utilizado nas refinarias em processos de hidrotratamento (HDT) com o objetivo de produzirem derivados mais nobres e de melhor qualidade, como por exemplo, nafta, querosene e diesel.

As condições de operação normalmente ocorrem em temperaturas de até 450°C e em pressões que variam de 70 a 200 kg/cm<sup>2</sup> e em períodos superiores a 20 anos.

Dentro deste contexto, um dos aços mais utilizados na fabricação de componentes que operam nessas condições é o aço ferrítico Cr-Mo. Esses aços possuem excelente resistência à fluência, tenacidade e resistência à corrosão, uma expansão térmica relativamente baixa além de alta condutividade térmica quando comparados aos aços carbono.

Devido ao longo tempo em serviço, a integridade estrutural é um aspecto vital para a segurança e operação econômica das indústrias. Em muitos casos, para evitar o risco da falha, elementos de liga tais como vanádio e tungstênio, são adicionados à estrutura do aço Cr-Mo e, devido ao ambiente rico em hidrogênio, é necessário que estes aços estejam revestidos por um aço inoxidável austenítico (“cladding”).

Os reatores de HDT operam em condições com a constante presença de hidrogênio. Neste ambiente, o hidrogênio é capaz de ser adsorvido na parede e, posteriormente, se difundir através da sua espessura, podendo causar danos nas paradas programadas.

A fragilização pelo hidrogênio em aços mesmo se presente em concentrações muito pequenas é um fenômeno de deterioração das suas propriedades mecânicas, principalmente a perda de ductilidade, pela propagação de trincas. A difusão do

hidrogênio através da rede cristalina é favorecida devido a este elemento químico ser de diâmetro muito pequeno e de fácil mobilidade, através de difusão no estado sólido.

A presente dissertação tem como objetivo estudar a influência da microestrutura nas propriedades físicas e mecânicas de aços 2,25Cr-1Mo usados em ambientes ricos em hidrogenio. Para tanto, tomou-se como base de estudo duas condições como recebidas: condição “zero” e condição envelhecida em serviço. Uma terceira condição foi obtida a partir de um tratamento térmico na amostra da condição “zero” resultando na condição envelhecida artificialmente.

Para alcançar esses objetivos todas as amostras foram submetidas à análise metalográfica, ensaios de dureza e caracterização microestrutural através do uso de microscópio eletrônico de varredura e de transmissão. Além disso, uma análise das propriedades mecânicas em tração uniaxial em corpos de prova hidrogenados e não hidrogenados e testes de permeação para a determinação das propriedades físicas de difusibilidade, solubilidade e fluxo de hidrogênio foram feitos nas três condições do material aqui estudado.

A correlação entre as evoluções das precipitações com o comportamento em tração e permeação são mostrados e discutidos.

## Capítulo II

### Revisão Bibliográfica

#### II.1- Aços Cr-Mo

##### II.1.1- Generalidades

Os aços Cr-Mo são largamente utilizados em vários componentes das indústrias de refino e petroquímica devido as suas excelentes resistências à fluência e corrosão e elevada tenacidade.

Esses componentes são muitas vezes utilizados em temperaturas moderadas e elevadas na faixa de 370 a 650°C, onde os efeitos da fluência, da grafitização e do ataque por hidrogênio podem ser prejudiciais ao desempenho do material.

Existe uma grande variedade de aços Cr-Mo (tabela II.1) que operam em diferentes faixas de temperatura viabilizando uma seleção apropriada para cada componente, seja ele uma tubulação, um vaso de pressão, uma caldeira e outras partes estruturais (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

Esses aços contêm em geral 0,5 a 12% de Cr para melhorar a resistência à corrosão, ductilidade e resistência à grafitização, juntamente com teores de Mo entre 0,5 e 1,0% Mo para aumentar a resistência à fluência (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

Os aços com 0,5% Cr e 0,5% Mo são usados em temperaturas de até 540°C, enquanto que os aços com 1-12% Cr em combinação com 0,5-1,0% Mo e, algumas vezes, com outros elementos tais como vanádio, tungstênio e titânio, são freqüentemente usados em temperaturas de até 650°C (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

Tabela II.1: Aços Cr-Mo utilizados em moderadas temperaturas (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

<b>Composição</b>	<b>Temperatura máxima de utilização (°C)</b>
1/2Cr-1/2Mo	540
1Cr-1/2Mo	650
1 1/4Cr-1/2Mo-Si	650
2 1/4Cr-1Mo	650
2 1/4Cr-1Mo-1/4V	480
2 1/4Cr-1,6W	650
3Cr-1Mo	650
3Cr-1Mo-1/4V-Ti-B	480
5Cr-1/2Mo	650
5Cr-1/2Mo-Si	650
5Cr-1/2Mo-Ti	650
9Cr-1Mo	650
9Cr-1Mo-V	650
9Cr-2W	650
12Cr-2W	650

A principal vantagem dos aços Cr-Mo quando comparados aos aços carbono é a melhor resistência á fluência pela adição de Cr e Mo e a melhor resistência à oxidação pela adição de Cr. A resistência à fluência dos aços Cr-Mo deriva de duas fontes:

- Endurecimento por solução sólida da matriz ferrítica pelo C, Mo e Cr;
- Endurecimento por precipitação de carbonetos.

Como ilustrados na figura II.1 esses fatores competem entre si durante a exposição à temperatura (BAIRD et al., 1974). Nos primeiros estágios da fluência, os

efeitos da solução sólida são a maior contribuição para a resistência à fluência. Com o passar do tempo, a precipitação de carbonetos ( $\text{Mo}_2\text{C}$  no caso dos aços ao Mo) contribuem mais preponderantemente para a resistência a fluência. O efeito dos carbonetos diminui com o seu coalescimento, formando estruturas mais estáveis, apesar de menos resistentes. Ambos os mecanismos de endurecimento tornam-se instáveis em temperaturas elevadas. No endurecimento por solução sólida, um incremento de temperatura aumenta a taxa de difusão dos átomos do soluto no ambiente das discordâncias, tornando o movimento de discordâncias mais fácil. No endurecimento por precipitação, aquecer a liga a uma temperatura excessivamente alta pode causar solubilização dos precipitados. Em temperaturas intermediárias, os precipitados podem coalescer, provocando o superenvelhecimento, e tornarem-se menos efetivos em impedir o movimento de discordâncias (FURTADO, 2003).

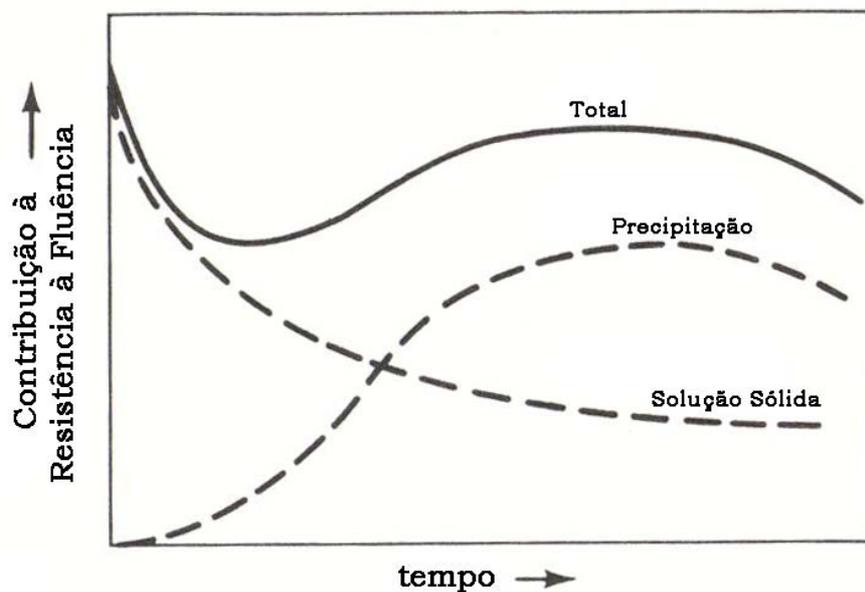


Figura II.1: Variação da resistência à fluência a 550°C em um aço Cr-Mo normalizado (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

## II.1.2- Microestrutura dos Aços 2,25Cr-1Mo

A microestrutura dos aços Cr-Mo varia com a composição química e com os tratamentos térmicos ao qual o aço é submetido e conseqüentemente, suas propriedades mecânicas são alteradas. Em função disto, estes aços podem ser utilizados em diversos níveis de solicitação o que os tornam materiais bastante versáteis para projetos.

No caso dos aços 2,25Cr-1Mo os tratamentos térmicos comumente empregados são (ASM METALS HANDBOOK, 1990):

- Normalização e revenido: austenitização entre 910 a 940°C seguido de resfriamento ao ar e revenido realizado por aquecimento entre 580 a 720°C. A microestrutura resultante consiste de ferrita e bainita;
- Têmpera e revenido: austenitização entre 940 a 980°C seguida de resfriamento em óleo e revenimento entre 570 a 705°C. A microestrutura predominantemente é uma mistura de martensita e bainita.

Como pode ser observado pelo diagrama de resfriamento contínuo (CCT) dos aços 2,25Cr-1Mo apresentado na figura II.2 existe uma ampla faixa de velocidade de resfriamento nas quais pode-se obter uma estrutura bainítica ou uma mistura de bainita e ferrita.

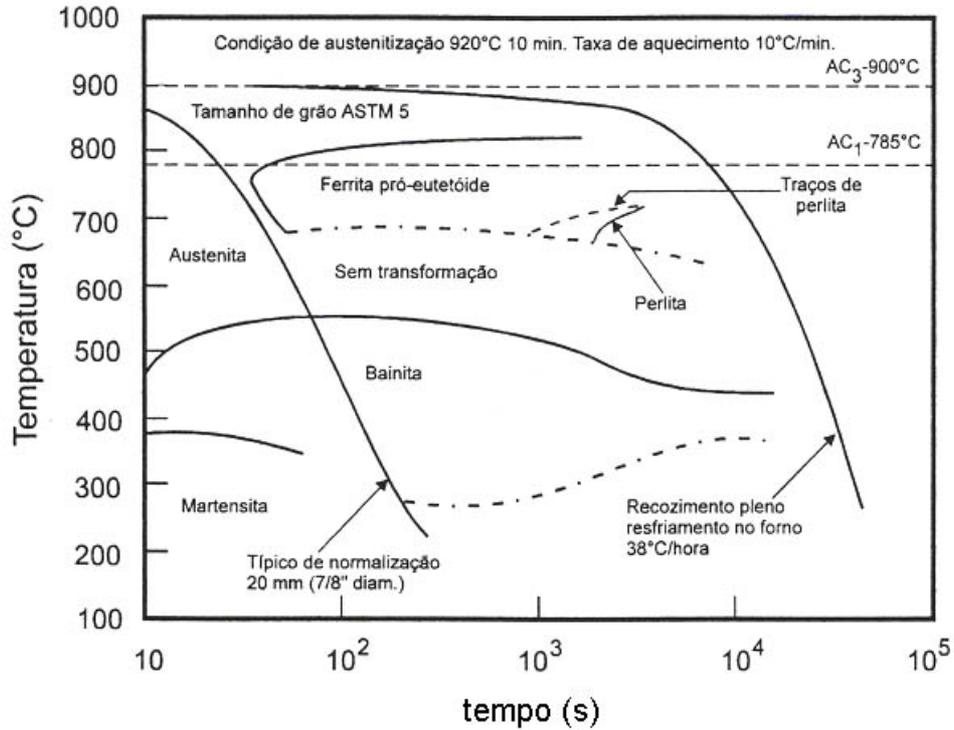


Figura II.2: Diagrama de resfriamento contínuo (CCT) do aço 2,25Cr-1Mo (SOUZA, 1996).

Os aços 2,25Cr-1Mo possuem elevada resistência à oxidação e à fluência, podendo ser utilizado a temperatura de serviço de até 650°C sem a presença de hidrogênio, ou até 480°C em um ambiente contendo hidrogênio. Em temperaturas baixas poderá haver absorção de hidrogênio pelo aço, propiciando condições para a ocorrência de trincamento a frio por ocasião de paradas para manutenção do equipamento (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

Em particular, quando estes aços são utilizados em componentes da indústria de refino, em processos de hidrotreatamento e de hidrocraqueamento, devido às severas condições de operação (temperatura elevada e presença de hidrogênio), eles são protegidos com um revestimento interno de aço inoxidável austenítico conhecido em inglês como cladding. A aplicação deste revestimento possui dois efeitos prejudiciais: a transformação da ferrita em fase sigma e aumento da fragilização pelo hidrogênio no

aço ferrítico, embora o cladding de estrutura austenítica iniba fortemente a entrada do hidrogênio, o que diminui a probabilidade de fragilização (ANTALFFY et al.,2002)

### **II.1.3- Efeito dos elementos de liga**

A seguir são apresentados os efeitos dos principais elementos de ligas nos aços Cr-Mo.

O **carbono** é o elemento que mostra o maior potencial para o aumento de resistência à fluência. Como a formação de carbonetos está envolvida com todas as propriedades mecânicas em altas temperaturas, o C tem um efeito importante na resistência à fluência decorrente do endurecimento por solução sólida e endurecimento por precipitação. Porém, o C reduz a soldabilidade e tenacidade do material. O C aumenta a resistência mecânica do material, entretanto, não contribui de maneira significativa para o aumento da resistência à fluência em temperaturas acima de 540°C, devido a esferoidização dos carbonetos nesta temperatura (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

A figura II.3 mostra a resistência à ruptura por fluência em função do teor de C para um aço 2,25Cr-1Mo.

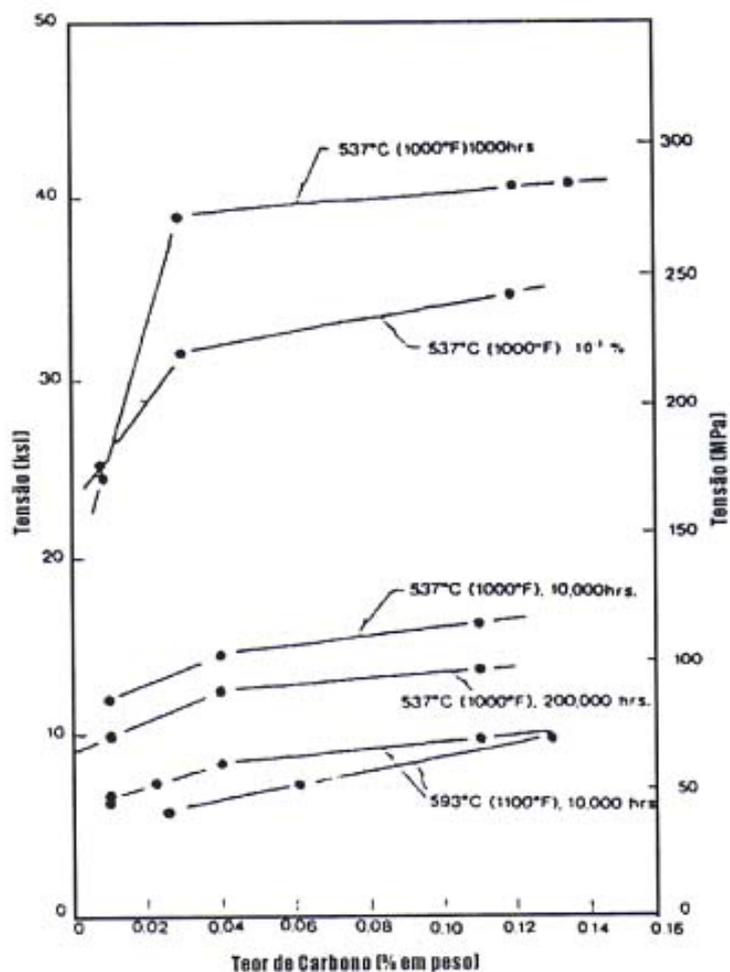


Figura II.3: Efeito do teor de carbono na resistência a ruptura em fluência do aço 2,25Cr-1Mo (LUNDIN et al., 1986).

Observa-se que aumentando a temperatura, o efeito endurecedor do C diminui. Essa dependência está relacionada à aceleração do crescimento de carbonetos, à sua evolução decorrente do aumento da temperatura e ao empobrecimento da matriz ferrítica, que perde elementos de liga que alimentam este crescimento (LUNDIN et al., 1986).

KLUEH E CANÔNICO (1976) estudaram a influência do carbono na obtenção da microestrutura em aços normalizados e revenidos, obtendo os resultados mostrados na tabela II.2.

Tabela II.2: Variação dos constituintes com o teor de C (KLUEH E CANÔNICO, 1976).

%C	Microestrutura
0,003	Ferrita pró-eutetóide + pequenos carbonetos esféricos
0,035	Ferrita pró-eutetóide + carbonetos esféricos + 5% bainita revenida
0,120	60% bainita + ferrita pró-eutetóide

CHAN (1999) observou que para um aço Fe-Mn-C com diferentes microestruturas e teores de 0,4 e 0,76% de carbono, durante carregamentos de hidrogênio por períodos de 8 e 16 horas, o C contribui para um aumento de solubilidade de hidrogênio no aço conforme resultados apresentados na tabela II.3.

Tabela II.3: Teor de hidrogênio em diferentes microestruturas medido pelo método de extração a vácuo quente (CHAN, 1999).

Microestrutura	Quantidade de hidrogênio (c.c./100g)			
	Aço com 0,4%C		Aço com 0,76%C	
	8 h.	16h.	8h.	16h.
Ferrita/Perlita	1,84	1,17	2,83	4,80
Bainita Inferior	1,99	2,44	4,36	5,48
Bainita Superior	2,56	2,39	5,31	7,41

No aço ferrítico Cr-Mo, operando em elevadas temperaturas e altas pressões de hidrogênio, a reação entre o hidrogênio e o carbono resulta na formação de bolhas de gás metano (CH<sub>4</sub>) que nucleiam e crescem preferencialmente próximos aos contornos de grãos ou em cavidades, ocasionando perdas nas propriedades mecânicas (PARVATHAVARTHINI et al., 2001).

O **chromo** e o **molibdênio** são os dois principais elementos de liga em aços Cr-Mo. Ambos os elementos agem como sítios aprisionadores de hidrogênio quando presentes em solução sólida (PARVATHAVARTHINI et al., 2001).

O Cr, em teores próximos a 5%, é formador de carbonetos e, em teores acima de 9%, aumenta a resistência à corrosão. Geralmente a tenacidade diminui com o aumento do teor de Cr. Tal fato pôde ser confirmado a partir de ensaio de fratura por impacto utilizando a técnica Charpy-V. Os resultados encontrados a 0°C foram aproximadamente 150 J para o aço 2,25Cr-1Mo, 40 a 80 J para o aço 9Cr-1Mo e, ainda menor, 30 J para o aço 12Cr-1Mo (ANDRÉN et al., 1995).

O Cr facilita também a transformação martensítica, pois para uma dada taxa de resfriamento foi obtido, para o aço 9Cr-1Mo (PARAMESWARAN et al., 1996), uma estrutura martensítica, enquanto que para o aço 2,25Cr-1Mo, uma estrutura bainítica.

O efeito do Cr no aumento da resistência à fluência nos aços Cr-Mo é complexo. Quando adicionado nos aços com Mo, o Cr geralmente leva a alguma redução na resistência à fluência do material, conforme mostra a figura II.4. Para aços 1Mo, a resistência ótima à fluência ocorre com cerca de 2,25% de Cr. O Cr é mais efetivo em endurecer aços ao Mo (0,5 a 1,0%Mo) quando usado em teores de 1 a 2,5% (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

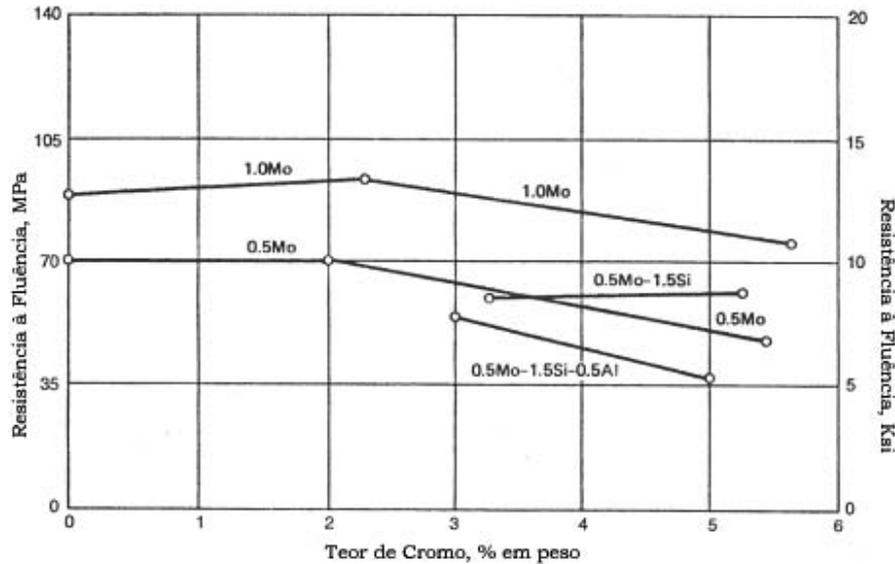


Figura II.4: Efeito do cromo na resistência à fluência em aços que contêm pequenos teores de Mo, Si e Al à 540°C (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

O Mo é um elemento essencial quando se requer resistência à fluência em temperaturas acima de 450°C, mesmo em pequenas quantidades (0,1 a 0,5%), o aumento da resistência em temperaturas elevadas é significativo. Resistências superiores podem ser obtidas com adições de até 1,0%, porém com perda de ductilidade, a qual pode ser compensada pela adição de cromo. O Mo é um elemento estabilizador de carbonetos e previne a grafitação (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

O nível ótimo de adição está em torno de 1%, pois para estes níveis, o Mo satura a estrutura de discordâncias dos aços ferríticos. Acima de 1% não há maior aumento da resistência à fluência. A presença de maiores teores de Mo, aumenta significativamente a quantidade de carbonetos do tipo  $M_2C$ . O Mo também acelera a nucleação de outros carbonetos mais estáveis como o  $M_6C$  (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

O **manganês** e o **silício** são elementos substitucionais, que no caso do manganês, por ter tamanho atômico semelhante ao do ferro, não contribui de forma significativa para o endurecimento por solução sólida da matriz (SHAW, 1984). Esses elementos de

liga também agem, aumentando a fragilização pelo hidrogênio, em combinação com impurezas tais como P, Sb, Sn e As (ANTALFFY et al., 2002). O silício, em aços ao Cr, aumenta a resistência à oxidação ao ar em elevadas temperaturas (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

O **vanádio** é adicionado para aumentar a dureza, a tensão de ruptura sob tração a frio e a resistência à quente do aço 2,25Cr-1Mo. Sua adição é limitada a 0,25% devido ao seu efeito de aumentar a susceptibilidade ao trincamento por reaquecimento. O vanádio é um poderoso formador de carbonetos (WOODHEAD e QUARREL, 1965, GOLDSCHMIDT, 1948), dando origem comumente ao  $V_4C_3$ , cuja morfologia é de granulação fina. No entanto, ele é estável até  $600^\circ\text{C}$ , coalescendo rapidamente acima desta temperatura (ARGENT et al., 1970).

Os aços com adição de V possuem excelente resistência à fluência e tendem a ser menos susceptíveis ao ataque pelo hidrogênio (TSUCHIDA et al., 2004), como pode ser observado pela figura II.5 (BOCQUET et al., 1997). Os finos precipitados de V são capazes de aprisionar o hidrogênio, diminuindo a difusibilidade do mesmo no aço (ANTALFFY et al., 2002).

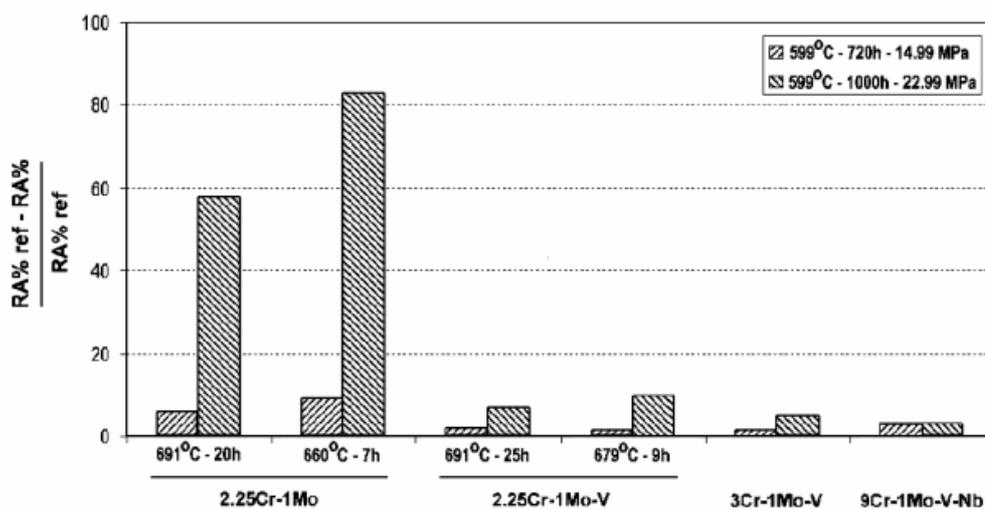


Figura II.5: Sensibilidade ao ataque pelo hidrogênio em diferentes aços Cr-Mo modificados com V (BOCQUET et al., 1997).

O **nitrogênio** é um elemento que forma nitretos mais estáveis e menos solúveis que os carbonetos, pois a entalpia de formação dos nitretos é maior que a dos carbonetos. Como a resistência à ruptura em fluência dos aços ferríticos/martensíticos a 600°C é largamente influenciada pela estabilidade dos precipitados, observa-se, então, que o N (máximo de 0,08%) contribui para aumentar a resistência à ruptura em fluência conforme observado por KIM et al. (2004). Consistentemente com este resultado, ROBSON et al.(1997) observaram que o aumento do teor de N, de 0,05 para 0,112% estabiliza os precipitados Cr<sub>2</sub>X (carbonetos, nitretos e carbonitretos). Entretanto, a presença de N nos aços Cr-Mo deve ser evitada, pois os nitretos promovem deterioração da tenacidade (WHITE e LE MAY,1978).

Uma outra observação, feita por KIM et al. (2004), é que em aços com mais de 0,02% de N formam-se precipitados VX que são muito estáveis e crescem lentamente, resultando em um aumento na resistência a ruptura em fluência.

O **nióbio** forma carbonetos estáveis em temperaturas elevadas, tornando esse elemento uma adição interessante com o propósito de refinar o tamanho de grão, estabilizar a microestrutura e aumentar a resistência em altas temperaturas de aços ferríticos (ARGENT et al., 1970).

O **titânio** é adicionado aos aços ferríticos para aumentar a resistência, promover a estabilização de carbonetos e a desoxidação. O aumento da resistência é resultado da formação de TiC, que se precipita finamente disperso na matriz. PILLING et al. (1983) observaram que adições de 0,04% de Ti no aço 2,25Cr-1Mo aumentavam significativamente a resistência à fluência, e que os carbonetos de cromo e molibdênio mostraram maior estabilidade com adições de titânio, reduzindo consideravelmente a taxa mínima de fluência, embora o tempo de ruptura tivesse permanecido praticamente o mesmo. A elevada estabilidade do carboneto TiC e em geral a sua coerência com a

matriz, torna-o forte aprisionador de hidrogênio, diminuindo, assim, o efeito da fragilização. Essas partículas são, normalmente, consideradas aprisionadores irreversíveis do hidrogênio em temperatura ambiente (GARET et al., 1998).

#### II.1.4- Precipitação nos Aços Cr-Mo

Nos aços Cr-Mo diversos tipos de carbonetos precipitados têm sido reportados na literatura (BAKER e NUTTING, 1959, SMITH e NUTTING, 1957, LUNDIN et al., 1986, PARVATHAVARTHINI et al., 2001, TSAI e YANG, 2003). Estes precipitados diferem na composição química, na estrutura cristalina e na distribuição na matriz metálica.

O **carboneto-ε** é encontrado após o primeiro estágio de revenimento (temperatura inferior a 200°C) em aços com teor de carbono em torno de 0,2% (BAKER e NUTTING, 1959, SMITH e NUTTING, 1957). Sua estrutura cristalina é hexagonal compacta e a morfologia comumente encontrada é a de agulhas (KUO, 1956).

O **MC** tem uma estrutura cúbica tipo NaCl, só encontrado nos aços Cr-Mo quando há adição de vanádio, nióbio e titânio (LUNDIN et al., 1986). A solubilidade do ferro neste carboneto é geralmente muito baixa (KROUPA et al., 1997).

O **M<sub>2</sub>C** é rico em molibdênio com estrutura hexagonal compacta com considerável solubilidade de Cr e V (WOODHEAD e QUARREL, 1965, KUO, 1953). O M<sub>2</sub>C nucleia-se inicialmente coerente com a matriz, mas logo perde esta característica e cresce na forma de agulhas chatas (planas) incoerentes (BAKER e NUTTING, 1959, TSAI e YANG, 2003) conforme pode ser observado na figura II.6 para um aço 2,25Cr-1Mo (PARVATHAVARTHINI et al., 2001).

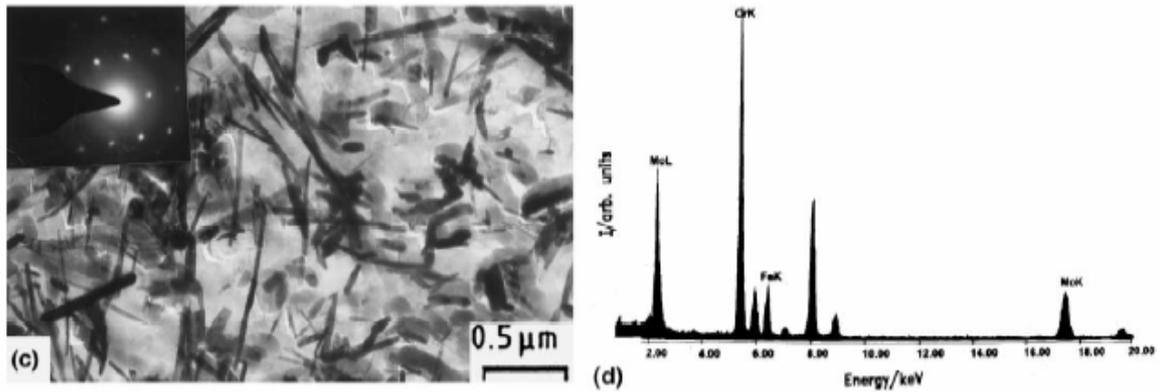


Figura II.6: Presença de carbonetos em forma de agulhas na matriz ferrítica. O espectro confirma o enriquecimento do carboneto  $M_2C$  em Mo e Cr (PARVATHAVARTHINI et al., 2001).

O  $Mo_2C$  é o principal carboneto para o efeito de endurecimento nos aços 2,25Cr-1Mo, é um precipitado fino e se encontra disperso de modo intragranular. O  $Mo_2C$  se precipita primeiro durante o tratamento térmico e/ou a exposição em elevadas temperaturas. Durante a exposição térmica o carboneto instável  $Mo_2C$  se precipita a formas mais estáveis (BAKER e NUTTING, 1959).

O  $M_3C$  é usualmente um carboneto rico em ferro e apresenta estrutura cristalina ortorrômbica como a da cementita ( $Fe_3C$ ) (MUKHERJEE et al., 1969). O  $M_3C$  é instável nos aços 2,25Cr-1Mo, e se transforma em carbonetos mais estáveis durante o revenido. Outro ponto importante é sobre a sua influência na formação dos demais precipitados ao longo do revenido, pois devido ao  $M_3C$  se precipitar finamente disperso em martensitas revenidas, e com dimensões grosseiras na ferrita da bainita, a dissolução das partículas finas ocorre de forma mais rápida antecipando assim o efeito do endurecimento secundário em microestrutura martensítica, já que a dissolução do  $M_3C$  forneceria o carbono para a precipitação dos carbonetos subsequentes (ARGENT et al., 1970).

O  $M_7C_3$  é um carboneto rico em cromo e apresenta uma estrutura hexagonal. Apresenta alta solubilidade de ferro e manganês, mas baixa solubilidade de molibdênio e vanádio (BEECH e WARRINGTON, 1966). No revenido dos aços 2,25Cr-1Mo temperados ou normalizados, o  $Cr_7C_3$  nucleia no interior da cementita ou na interface ferrita-cementita (BAKER e NUTTING, 1959).

O  $M_{23}C_6$  é um carboneto rico em cromo (HU e YANG, 2004) e se forma com uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, apresentando alta solubilidade de ferro e manganês (BAKER e NUTTING, 1959)..

O  $M_6C$  é um carboneto com estrutura cristalina cúbica de face centrada e composto principalmente de ferro (até 40%), Mo, Cr e V. Sua composição varia significativamente com a composição química do aço (VYROSTKOVA et al., 1997).

A partir dos espectros mostrados na figura II.7, pode-se determinar de forma precisa a composição preferencial de cada carboneto (FURTADO, 2003).

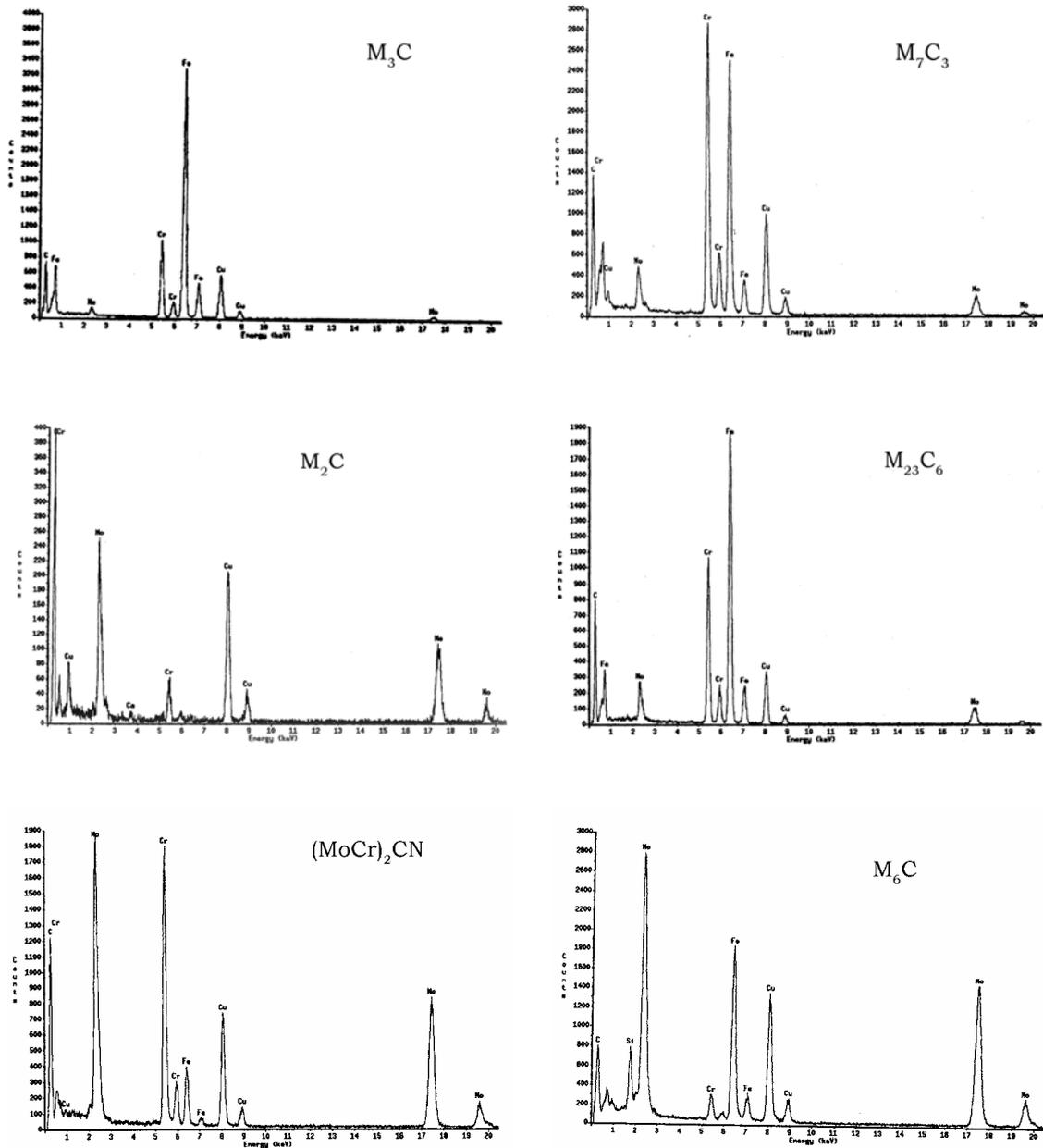


Figura II.7: Diferentes tipos de carbonetos detectados pela técnica EDS (Difração de Elétrons Secundários) no MET (FURTADO, 2003).

### **II.1.5- Evolução dos precipitados nos Aços Cr-Mo**

Os aços Cr-Mo têm como mecanismo principal de endurecimento da matriz a formação de carbonetos metaestáveis e que, por esta razão, são responsáveis pelas alterações microestruturais que ocorrem em função da exposição em altas temperaturas de serviço e dos efeitos da fluência. As alterações microestruturais ocorrem lentamente podendo ter efeito após 20 anos de operação em temperaturas na faixa de 520-560°C. O tipo e a distribuição desses carbonetos influenciam nas propriedades mecânicas e no desempenho desses aços em serviço.

A seqüência de evolução dos carbonetos secundários durante o envelhecimento em aços Cr-Mo em altas temperaturas é complexa e depende crucialmente do teor de Cr e da microestrutura inicial (SAROJA et al., 1995).

Em geral, a precipitação em aços Cr-Mo ocorre da seguinte maneira: predominância de carbonetos ricos em Fe em aços de baixo Cr, carbonetos ricos em Mo em aços com médio Cr e carbonetos ricos em Cr em aços com alto Cr. A precipitação de carbonetos típicos de aços de médio Cr é observada em aços de alto Cr, depois de longos períodos em serviço, da ordem de 45.000h (SAROJA et al., 1995).

Os estudos de ANDREWS e HUGES (1959), em diferentes aços Cr-Mo, após tratamento térmico a 650°C durante 1.000h, resultaram na obtenção do diagrama da figura II.8 que apresenta os carbonetos presentes nos aços Cr-Mo em função do teor de cromo e molibdênio.

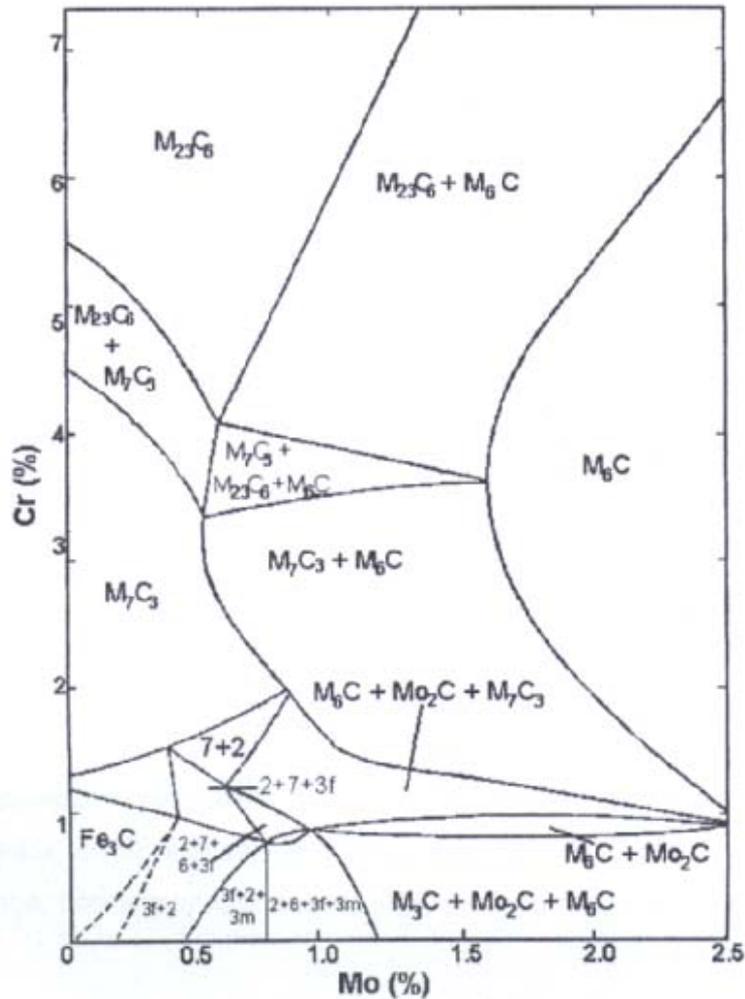


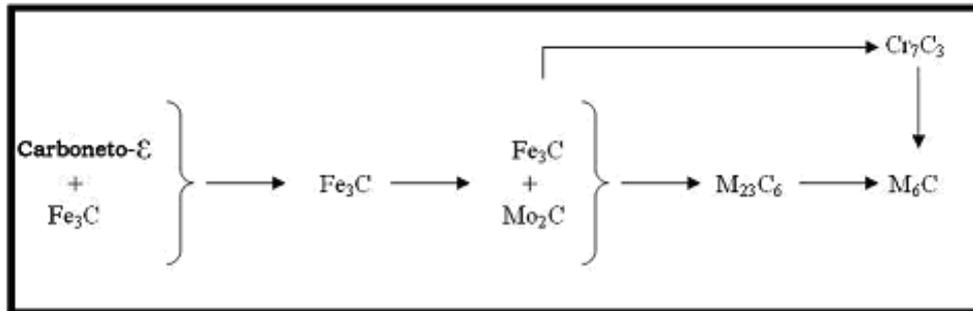
Figura II.8: Constituição dos carbonetos presentes nos aços Cr-Mo em função do teor de cromo e molibdênio, após tratamento térmico a 650°C durante 1.000h (ANDREWS e HUGES, 1959).

### II.1.5.1- Evolução dos precipitados nos aços 2,25Cr-1Mo

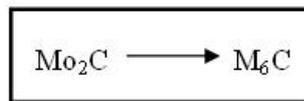
As seqüências de precipitação de carbonetos no revenimento em diferentes temperaturas e tempos para o aço 2,25Cr-1Mo foram estudadas sistematicamente por BAKER e NUTTING (1959).

A seqüência de evolução dos carbonetos no aço normalizado e revenido foram:

- Na bainita ou na perlita



- Na ferrita



Em relação a estas transformações, BAKER e NUTTING (1959) produziram o diagrama isotérmico apresentado na figura II.9 ilustrando a seqüência de formação de carbonetos de um aço 2,25Cr-1Mo.

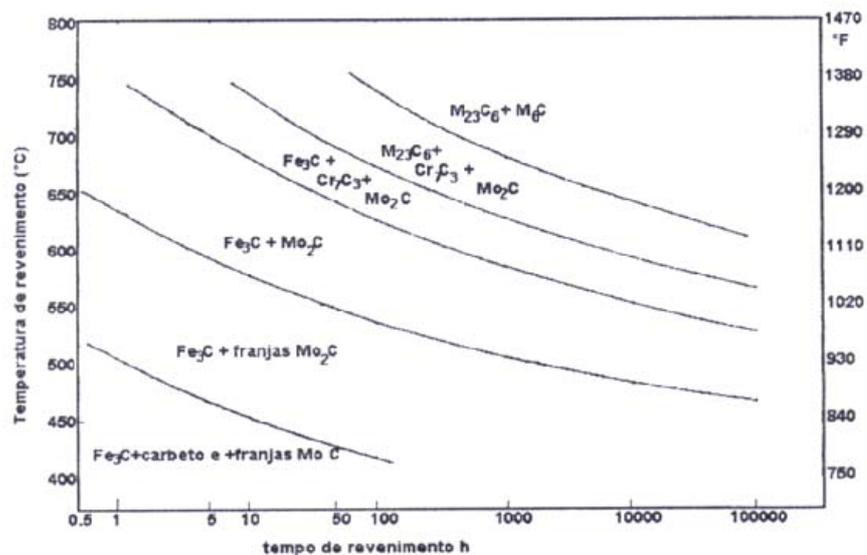


Figura II.9: Diagrama isotérmico mostrando a seqüência de formação de carbonetos de um aço 2,25Cr-1Mo (BAKER e NUTTING, 1959).

Recentemente, JANOVEC et al. (2005) estudaram a seqüência de precipitação de carbonetos em matriz ferrítica em quatro variações de aços Cr-Mo. O trabalho apresentou os diagramas isotérmicos tal como é visto na figura II.10.

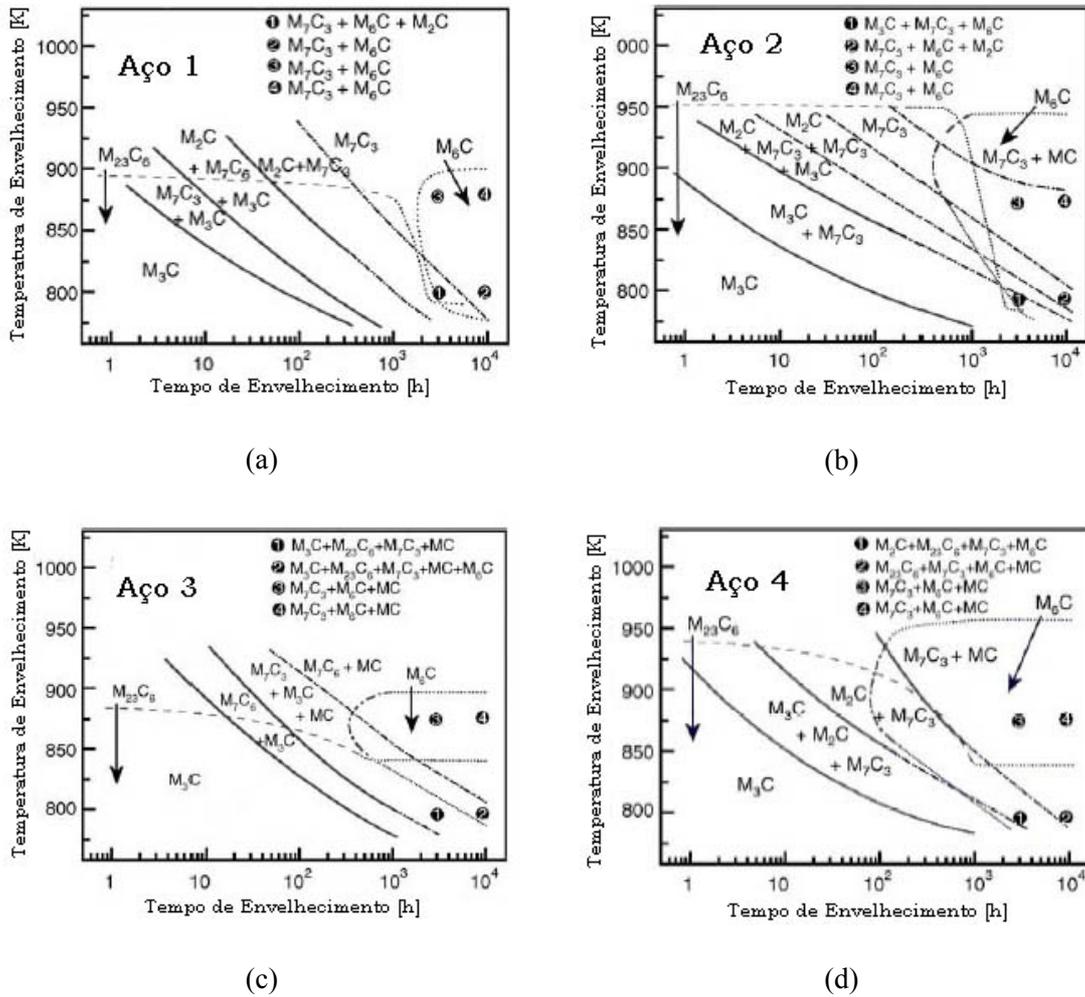


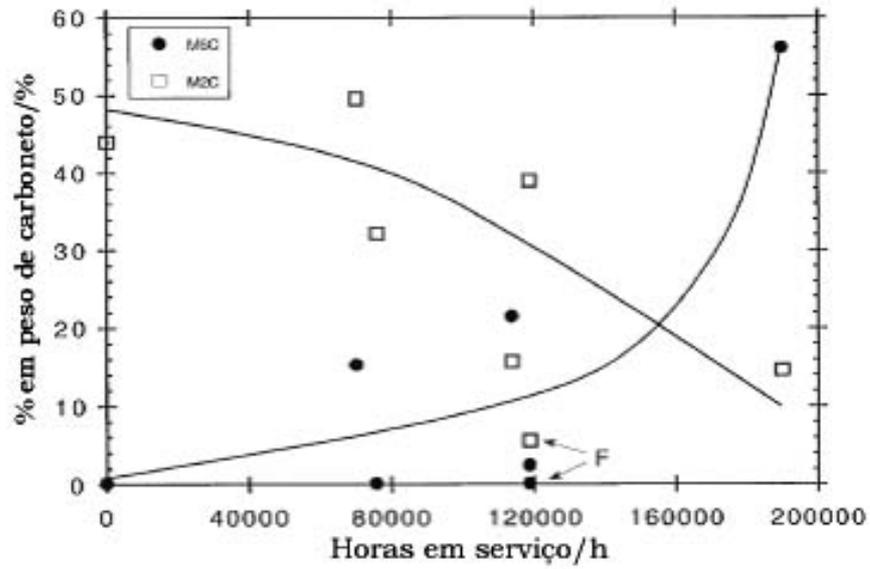
Figura II.10: Diagramas tempo-temperatura para aços: (1) 2,40Cr-0,70Mo-0,02V, (2) 2,55Cr-0,73Mo-0,12V, (3) 2,26Cr-0,70Mo-0,32V e (4) 2,57Cr-0,95Mo-0,34V (JANOVEC et al., 2005).

Foi observado (JANOVEC et al., 2005) que a seqüência de precipitação durante o revenimento foi:  $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  a qual ocorreu em todos os aços do estudo e que, com a dissolução de  $M_3C$ , precipitou-se, também, o  $M_2C$ .

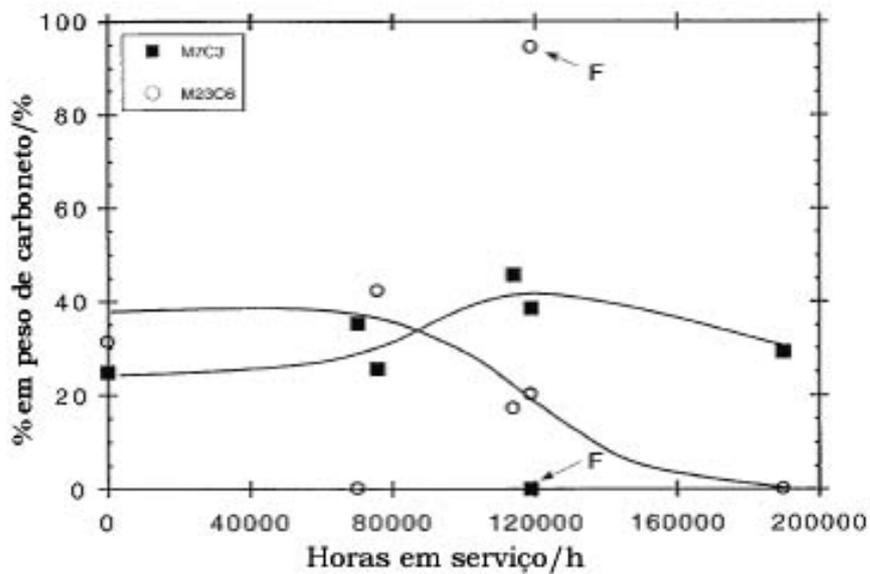
Nos aços 2,25Cr-1Mo na condição normalizado e revenido, VARIN E HÁFTECK (1984) observaram a presença de três carbonetos distintos para aços 2,25Cr-

1Mo: o  $M_3C$  aparece na forma globular; o  $M_2C$  aparece na forma de plaquetas e o  $M_{23}C_6$  aparece na forma cúbica retangular. O envelhecimento a  $540^\circ\text{C}$  resultou em alongamento das plaquetas de  $M_2C$ , dissolução de  $M_3C$  e precipitação de  $M_6C$ . O carboneto  $M_{23}C_6$  não apresentou nenhuma alteração morfológica.

MITCHELL E BALL (2001) obtiveram a mesma seqüência de precipitação que BAKER e NUTTING (1959) através do estudo do aço 2,25Cr-1Mo, retirando de operação na faixa de temperatura de  $520$  a  $560^\circ\text{C}$  por até 190.000h. Estes autores observaram que o carboneto  $M_6C$  cresce às expensas do  $M_2C$ , o mesmo ocorrendo com o  $M_7C_3$  e o  $M_{23}C_6$  conforme mostra a figura II.11.



(a)



(b)

Figura II.11: Porcentagem de (a)  $M_2C$  e  $M_6C$  e (b)  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  em função do tempo de exposição determinado através de difração de raios-x (MITCHELL E BALL, 2001).

Também foi observado (MITCHELL E BALL, 2001) o comportamento desses carbonetos em diferentes tempos em serviço. Com o desaparecimento dos finos carbonetos de  $M_2C$ , os carbonetos  $M_6C$  esferoidizaram e coalesceram com o tempo

como pode ser observado nas micrografias da figura II.12. Em combinação com este comportamento, os carbonetos se tornam grosseiros reduzindo, assim, os mecanismos de precipitação e endurecimento por solução sólida (HU e YANG, 2004). Os resultados também mostraram que os carbonetos  $M_2C$  ocorreram na ferrita pro-eutetóide e os carbonetos dos tipos  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$  predominaram na região bainítica (MITCHELL E BALL, 2001).

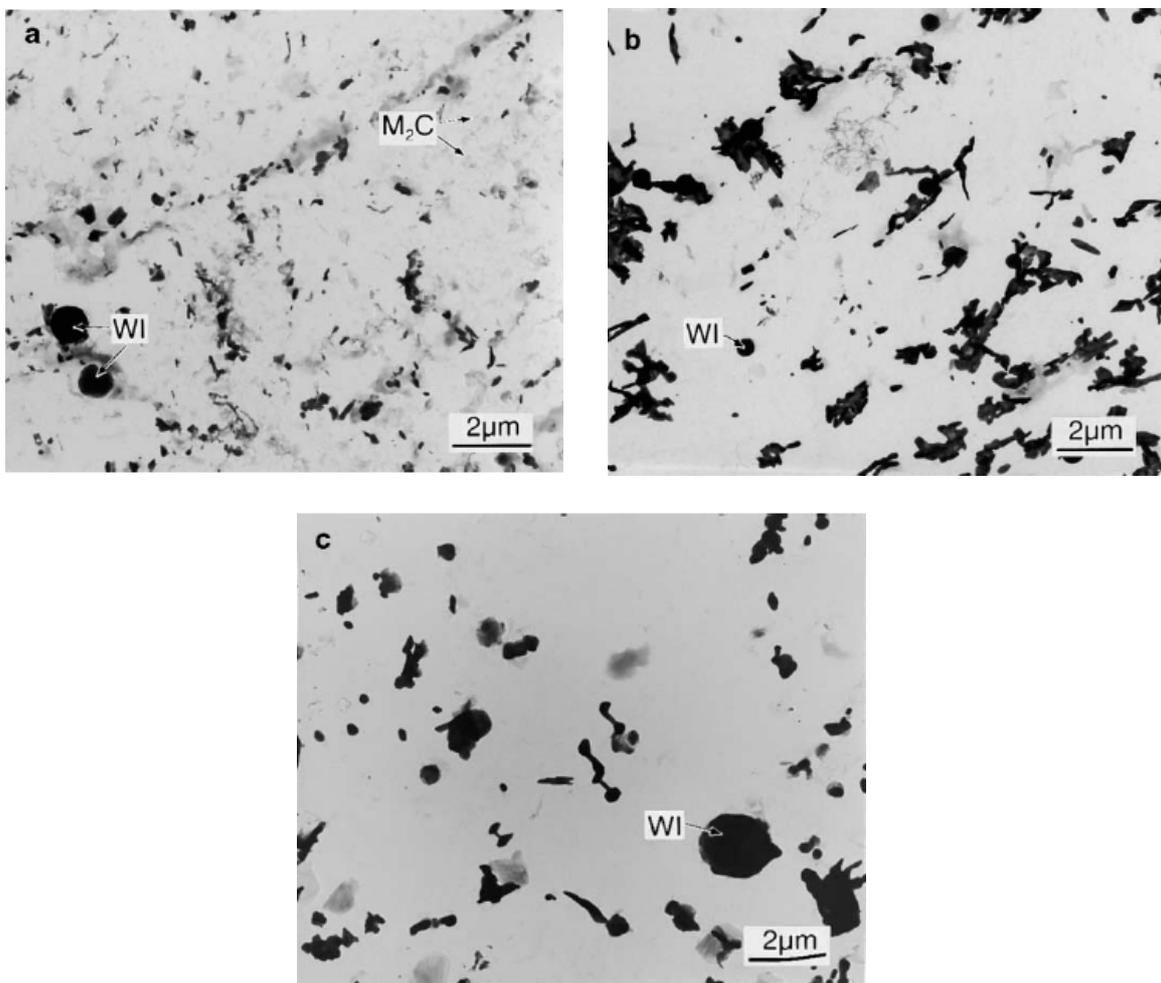


Figura II.12: Micrografias das microestruturas do aço 2,25Cr-1Mo exposto em diferentes tempos de serviço (a) 0, (b) 75.800 e (c) 119.000h. Inclusões esféricas ricas em Mn/Si (WI) são evidentes ( $\sim 1\mu\text{m}$  de diâmetro) (MITCHELL E BALL, 2001).

BENVENUTI et al. (1991, 1992) observaram que a dissolução do carboneto  $M_3C$  geralmente ocorre antes de 10.000h (aproximadamente 1 ano) de operação a  $540^\circ C$  e resulta na precipitação dos carbonetos  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$ . O carboneto  $M_{23}C_6$  mostrou um contínuo enriquecimento de Cr até 25.000h, quando a transformação para  $M_6C$  foi quase completada.

TSAI E YANG (2003) estudaram a evolução dos carbonetos em um aço 2,25Cr-1Mo na região bainítica e observaram a presença de  $M_7C_3$  desde o primeiro tratamento térmico de  $700^\circ C$  por 1h, além dos carbonetos  $M_3C$  e carboneto- $\epsilon$ , em contraste com a seqüência apresentada por BAKER e NUTTING (1959). Os carbonetos foram identificados através de análises de réplicas no MET utilizando o método de difração para a análise química desses carbonetos. Após o tratamento térmico de  $700^\circ C$  por 20h observou-se que ocorreu a evolução dos carbonetos  $M_3C$  e  $\epsilon$  para o carboneto  $M_2C$  que se apresentou como partículas finas quando comparadas com o carboneto  $M_7C_3$  como pode ser observado na figura II.13. No último tratamento térmico de  $700^\circ C$  e 50h identificaram-se os carbonetos  $M_2C$  com morfologia de agulhas chatas e os carbonetos  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  com morfologias esféricas.

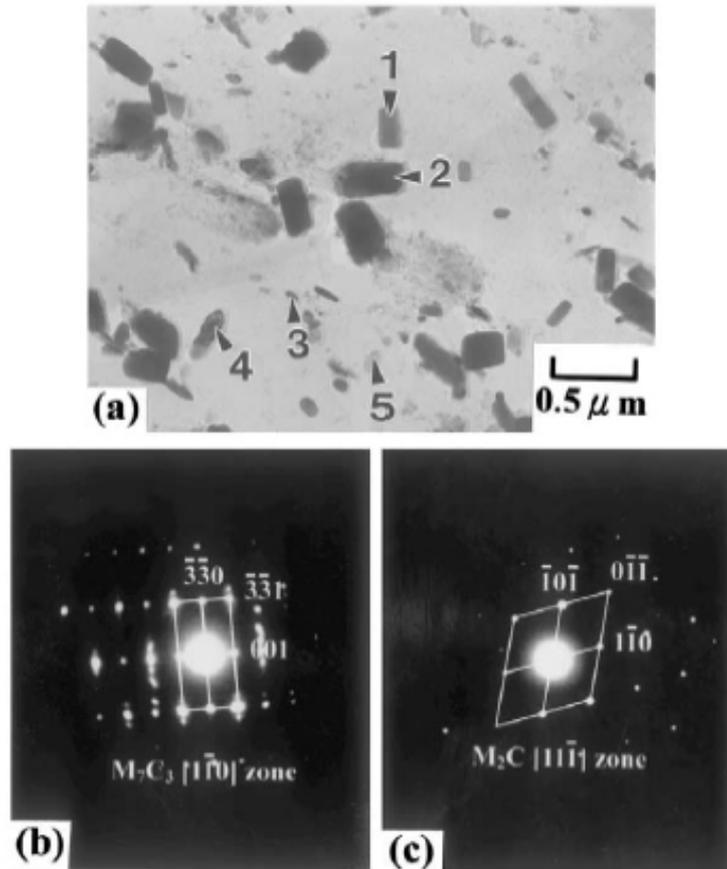


Figura II.13: (a) Microscopia de uma réplica por MET mostrando a microestrutura de uma região bainítica obtida após envelhecimento a 700°C por 20h figura, (b) difração de elétrons do carboneto  $M_7C_3$  e (c) difração de elétrons do carboneto  $M_2C$  presentes na amostra (TSAI E YANG, 2003).

A seqüência de precipitação de carbonetos para o aço 2,25Cr-1Mo também foi estudada por FURTADO (2003) em seu trabalho sobre o efeito de fluência nos aços ferríticos Cr-Mo conforme apresentado na figura II.14.

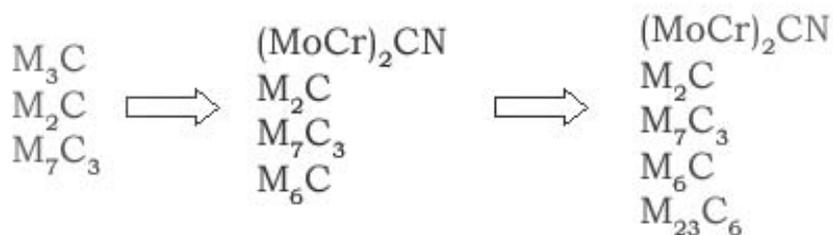


Figura II.14: Seqüência de precipitação de carbonetos para o aço 2,25Cr-1Mo (FURTADO, 2003).

Observa-se a existência de diversos trabalhos que objetivam a determinação da seqüência de evolução de carbonetos buscando a definição das seqüências exatas de precipitação, ou até, a correlação entre a fração em peso de determinado tipo de carboneto e a exposição em serviço. Em geral, a evolução desses carbonetos apresenta uma mesma tendência, finalizando na forma mais estável, mas não apontam para uma correlação exata. Esta falta de correlação pode ser devido a vários fatores tais como a microestrutura, o teor de carbono, o tamanho de grão, e a porcentagem dos carbonetos nos contornos de grão ou no seu interior, a diferença entre as composições químicas e os tratamentos térmicos sofridos pelos materiais estudados.

## **II.2- O hidrogênio nos metais e nas ligas metálicas**

### **II.2.1- O hidrogênio na estrutura cristalina dos metais e ligas metálicas**

Visto que o tamanho do hidrogênio é muito menor que o dos átomos metálicos, a sua difusão nos sólidos (esteja ele na forma atômica H ou na forma protônica  $H^+$ ) é realizada de forma muito mais rápida que qualquer outro átomo intersticial ou substitucional. Acredita-se que o elevado coeficiente de difusão do hidrogênio e sua baixa energia de ativação para a difusão sejam devidos à sua pequena massa (FUKAI, 1993). Em comparação com o hidrogênio (que possui mobilidade extremamente elevada), os átomos do solvente na matriz metálica podem ser tomados como imóveis (ALEFELD e VOLKL, 1978).

O hidrogênio se difunde na rede cristalina do aço sob a forma protônica, localizando-se preferencialmente nos sítios tetraédricos da ferrita (que tem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado) e nos sítios octaédricos da austenita (que tem estrutura cristalina cúbica de face centrada), mostrados esquematicamente na figura II.15 (FUKAI, 1993). A principal razão para esta hipótese baseia-se nas energias de ionização do ferro e do hidrogênio, no fato de que o ferro, como metal de transição, possui uma estrutura eletrônica com a camada 3d incompleta, capaz de absorver o elétron 1s do hidrogênio, levando-o ao estado protônico (MIRANDA e RODRIGUES, 1994).

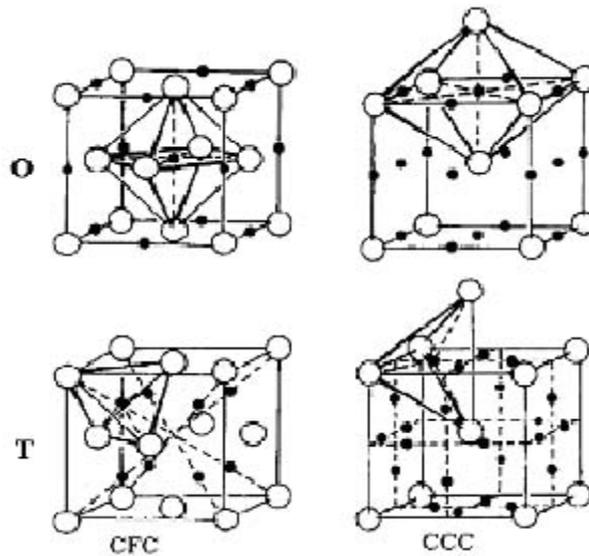


Figura II.15: Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos ocupados pelo hidrogênio nas estruturas cristalinas cúbicas de face centrada e de corpo centrada (FUKAI, 1993).

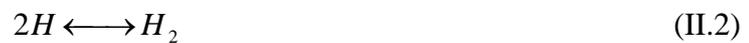
Na figura II.15 observa-se que o raio do maior interstício da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, que é tetraédrico, é aproximadamente igual ao menor interstício da estrutura cristalina cúbica de face centrada. Logo, a solubilidade do hidrogênio na austenita é maior do que na ferrita. Pois a distância entre os sítios intersticiais na estrutura cúbica de corpo centrado é geralmente 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 (FUKAI, 1993).

A grande diferença entre os valores dos coeficientes de difusão nessas estruturas pode ser claramente notada a partir da relação entre o tempo e a difusibilidade. Em um aço ferrítico ( $D=10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ) o hidrogênio gastará, aproximadamente, 8 minutos para atravessar uma amostra de 1 mm a temperatura ambiente, já para um aço austenítico ( $D=10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ), numa mesma espessura, o tempo será de, aproximadamente, 16 anos, na mesma temperatura.

Quanto aos estados de localização do hidrogênio na rede cristalina, eles podem variar muito. Como já foi mencionado, acredita-se que a difusão se faça pela movimentação do próton, entretanto condições locais da rede, podendo viabilizar reações do tipo a seguir (MIRANDA e RODRIGUES, 1994):



Produzindo o hidrogênio atômico (H) ou mesmo o gás (H<sub>2</sub>), por (MIRANDA, 1994):



Este gás pode se localizar em cavidades internas ou reagir (em condições adequadas de temperatura e pressão) com o carbono existente no material dando origem a outro gás, o metano CH<sub>4</sub>. A presença desses gases tensionam o material internamente. Uma outra possibilidade é que o hidrogênio forme hidretos. Estes, porém, são pouco prováveis de ocorrerem nos aços em baixa pressão (menor que 3GPa). O hidrogênio, entretanto não se distribui homogeneamente pelos sítios intersticiais existentes na estrutura cristalina. Seja sob a forma protônica, atômica ou como gás, o hidrogênio se localiza preferencialmente em locais de maiores concentrações de tensão, tais como interfaces, contornos e regiões que contem mais defeitos. Desta forma é de se esperar que a composição química, a microestrutura e a subestrutura do material tenham uma enorme influência sobre a solubilidade, a difusibilidade, a localização e o estado como o hidrogênio se encontrará na rede cristalina e, conseqüentemente, sobre os seus efeitos (MIRANDA e RODRIGUES, 1994).

PARVATHAVARTHINI et al. (2001), a partir de estudos de permeação do hidrogênio nos aços 2,25Cr-1Mo, notaram que a difusibilidade nos aços ferríticos é

quase a mesma que na ferrita e que a estrutura martensítica apresentava a maior solubilidade e a menor difusibilidade quando comparada com outras microestruturas deste mesmo aço, pois esta possui alta densidade de discordâncias que atuam como eficientes aprisionadores reversíveis de hidrogênio. Além disso, as ripas de martensita possuem uma grande área de contorno de grão resultando em um grande número de sítios aprisionadores.

Os resultados obtidos neste mesmo trabalho (PARVATHAVARTHINI et al., 2001) indicaram que a difusibilidade apresenta um aumento com o aumento do grau de revenimento, devido à aniquilação de imperfeições na rede, redução de área do contorno de grão e redução dos solutos Cr e Mo (que são sítios aprisionadores).

A partir dos cálculos do coeficiente de difusão do hidrogênio,  $D_H$ , nas microestruturas dos aços 4120, microestrutura ferrítica-perlítica, e 4140, microestrutura bainítica, em temperatura ambiente, GARET et al. (1998), observaram que o aço 4120 possuía um  $D_H$  maior, pois a microestrutura ferrítica-perlítica possui menor densidade de discordâncias quando comparada com a bainítica.

### **II.2.2- Interação Hidrogênio-Metal**

Na interação H-Metal, onde a superfície do metal se encontra em contato direto com o gás, o processo que ocorre é a dissolução do gás no metal. A fenomenologia da dissolução do hidrogênio nos metais compreende quatro etapas: adsorção física (ou fisissorção), adsorção química (ou quimissorção), penetração através da superfície e difusão (MIRANDA e RODRIGUES, 1994).

Na adsorção física as moléculas de gás, através de fracas forças de Van der Waals, tornam-se fracamente ligadas à superfície. As moléculas neste estado são móveis

sobre a superfície e podem formar multicamadas. O calor envolvido neste tipo de adsorção atinge, no máximo, algumas kcal/mol.

Na adsorção química ocorrem fortes interações entre as moléculas e os átomos da superfície sólida. Ocorre reação química entre os átomos da molécula fisicamente adsorvida e da superfície. Em geral, esta reação leva à dissociação ou à decomposição da molécula de gás, o que em geral eleva o calor de adsorção química para algumas centenas de kcal/mol.

A reação de penetração ou absorção através de uma superfície envolve a passagem de um átomo de gás de um estado de quimissorção para o de solução intersticial, ou solução propriamente dita; para que isto aconteça é preciso que o átomo de hidrogênio supere uma barreira de potencial.

Após a penetração, o hidrogênio dissolve-se no solvente através de difusão no estado sólido.

As equações referentes a cada etapa de reação são dadas a seguir:

- 1) Adsorção física da molécula na superfície do metal:



- 2) Adsorção química da molécula com dissociação em dois átomos na superfície do metal:



- 3) Penetração através da superfície:



4) Difusão para o interior do metal, onde o hidrogênio fica dissolvido:



As quatro etapas das equações de dissolução do hidrogênio, que podem ser visualizadas na figura II.16 (MIRANDA e RODRIGUES, 1994), representam a reação global II.7 dada por:

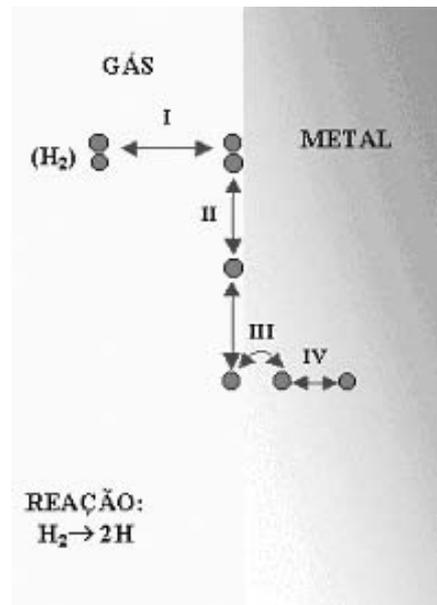


Figura II.16: Etapas de dissolução de hidrogênio nos metais (MIRANDA e RODRIGUES, 1994).

Quanto a etapa de difusão que é a etapa controladora da reação, procura-se conhecer o perfil de concentração dos átomos de gás dissolvidos no metal,  $c(x,y,z)$  e sua dependência com o tempo de reação,  $t$ , ou seja,  $c(x,y,z,t)$ . Em certas circunstâncias é suficiente conhecermos a relação entre a quantidade total de gás absorvido e a

concentração média na amostra em função do tempo,  $\bar{c}(t)$  (MIRANDA e RODRIGUES, 1994).

Em condições ideais, a força motriz para a difusão é o gradiente de potencial químico do elemento difusível em relação ao solvente, considerando a temperatura e a pressão constantes. O gradiente de potencial químico define o sentido da difusão. Em condições reais, outras forças externas podem influir de forma decisiva na força motriz para a difusão: de potencial elétrico, de temperatura, de tensão e força centrífuga.

Pode-se dividir o processo de difusão, por meio das Leis de Fick, em estado estacionário e estado transiente. Se for estabelecido que a espessura das amostras é muito pequena quando comparada com o diâmetro exposto à solução, pode-se utilizar as equações na sua forma unidimensional.

O estado estacionário é descrito pela Primeira Lei de Fick para fluxo unidirecional, onde o fluxo não varia com o tempo e a espessura, conforme a equação II.8:

$$J(x,t) = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{II.8})$$

Onde J é o fluxo de átomos de hidrogênio ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ), D é o coeficiente de difusão ou difusividade em  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  e x é a distância em metros entre a superfície do metal e um ponto qualquer em seu interior. O sinal negativo indica que o fluxo de átomos é em direção contrária a do sentido positivo do gradiente de concentração.

A expressão geral para o coeficiente de difusão segue a equação de Arrhenius II.9 para os metais e ligas metálicas, cujo D varia com a temperatura, é:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.9})$$

Onde  $D_0$  é o pré-fator ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), o qual é a difusibilidade na rede cristalina e é independente da microestrutura e  $E_a$  é a energia de ativação do processo de difusão, isto é, a diferença entre a energia dos sítios intersticiais e a energia do estado ativado do átomo. O  $R$  é a constante dos gases ( $8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ ) e  $T$ , a temperatura absoluta (K).

Quanto ao estado transiente, onde a concentração varia com o tempo e a espessura  $e$ , considerando  $D$  independente da concentração tem-se a Segunda Lei de Fick, a qual para ser resolvida requer o estabelecimento de condições inicial e de contorno.

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{II.10})$$

Essa equação em geral é resolvida através do uso de métodos analíticos (Serie de Fourier ou Transformada de Laplace) ou então através de métodos numéricos.

### **II.2.3- Aprisionadores de hidrogênio**

O transporte de hidrogênio é fortemente influenciado pelos sítios aprisionadores (ou armadilhas) de hidrogênio. A própria rede cristalina (hidrogênio em solução sólida) como também o contorno de grão, precipitados coerentes e incoerentes, vazios e discordâncias como mostrados na figura II.17 são exemplos de sítios que agem como aprisionadores de hidrogênio (DAYAL, 2003). Estes locais da rede cristalina atraem o hidrogênio porque existe uma probabilidade finita de salto de hidrogênio nestas armadilhas (está relacionada com a densidade numérica destes sítios) e porque o tempo de residência do hidrogênio nestes locais é mais longo do que num sítio normal de difusão o que se deve a maior energia de ligação do hidrogênio com as armadilhas (FERRIS e TURNBULL, 1988).

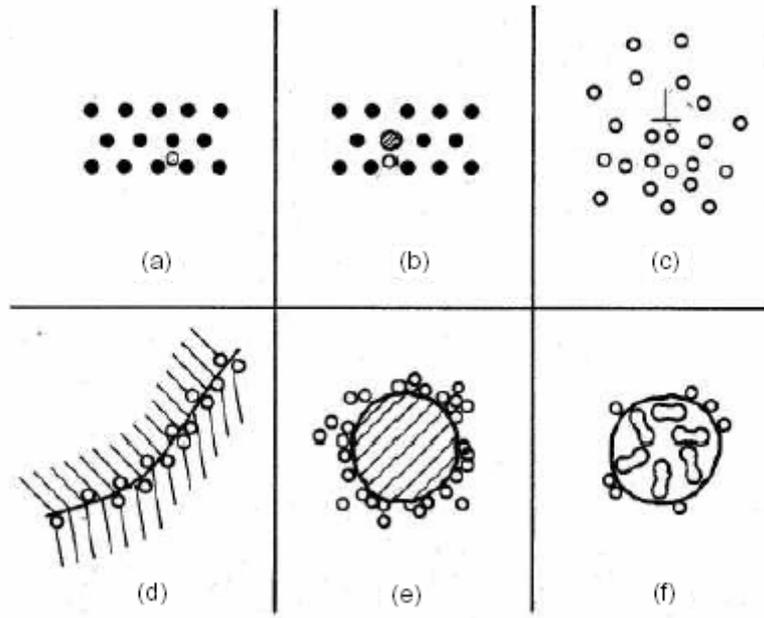


Figura II.17: Desenho esquemático da interação do hidrogênio com a microestrutura metálica: (a) solução sólida, (b) par hidrogênio-soluto, (c) atmosfera de discordância, (d) acúmulo no contorno de grão, (e) acúmulo na interface matriz-partícula, (f) hidrogênio recombinado em vazios (THOMPSON e BERNSTEIN, 1980).

JOHNSON (1988) introduziu o conceito de aprisionadores saturáveis e não saturáveis. Os saturáveis são aqueles cuja capacidade para aprisionar átomos de hidrogênio é finita. Os exemplos são: discordâncias, impurezas, lacunas e interfaces internas. Se cada armadilha puder acomodar somente um átomo de hidrogênio, a concentração de saturação é igual à densidade do aprisionador. As armadilhas são em geral não saturáveis (ou elásticas) no sentido de que a concentração aumenta; um exemplo é o aprisionamento de hidrogênio sob a forma de moléculas de  $H_2$  em vazios. A consequência dessas armadilhas é a diminuição da taxa de transporte do hidrogênio pelo metal.

As armadilhas (irreversíveis) podem atuar como sumidouros para o hidrogênio, evitando que nesses pontos a sua concentração atinja valores críticos. E as armadilhas

denominadas reversíveis podem acelerar, sob determinadas condições, o processo de degradação agindo como fontes de hidrogênio para as regiões de potencial de trincamento (FERRIS e TURNBULL, 1988).

PRESSOUYRE et al. (1982) introduziu o conceito de armadilhas atrativas, as quais exercem atração sobre o hidrogênio devido a forças de origem eletroquímica, tensão, temperatura e gradiente de potencial químico, como, por exemplo, lacunas e núcleos de discordâncias em aresta, e físicas, descontinuidades da rede em que é favorável a permanência do hidrogênio como, por exemplo, interfaces.

Nos aços, classificam-se os diferentes sítios aprisionadores baseado nas energias de ligação do aprisionador com o hidrogênio no ferrita em três classes (ASAOKA, 1979):

(1) Aprisionadores muito fracos: discordâncias (energia de ligação ~20kJ/mol) e precipitados finos na matriz. Inclui, também, os solutos como cromo e o molibdênio que possuem energia de ligação cerca de metade da energia das discordâncias (VALENTINI e SOLINA, 1994).

(2) Aprisionadores intermediários: contornos de grãos austeníticos (energia de ligação~50KJ/mol) (SHAJU, 1996).

(3) Fortes aprisionadores: inclusões não metálicas, precipitados esféricos, interfaces entre ripas de martensita e/ou contornos de grãos austeníticos com austenita retida, finos precipitados ou segregações de impurezas (energia de ligação~100-120KJ/mol) (PARVATHAVARTHINI et al., 2001).

O aprisionamento do H pelo contorno de grão em ferro puro pode ser observado pela correlação apresentada na figura II.18 entre o tamanho de grão e o teor de H aprisionado.

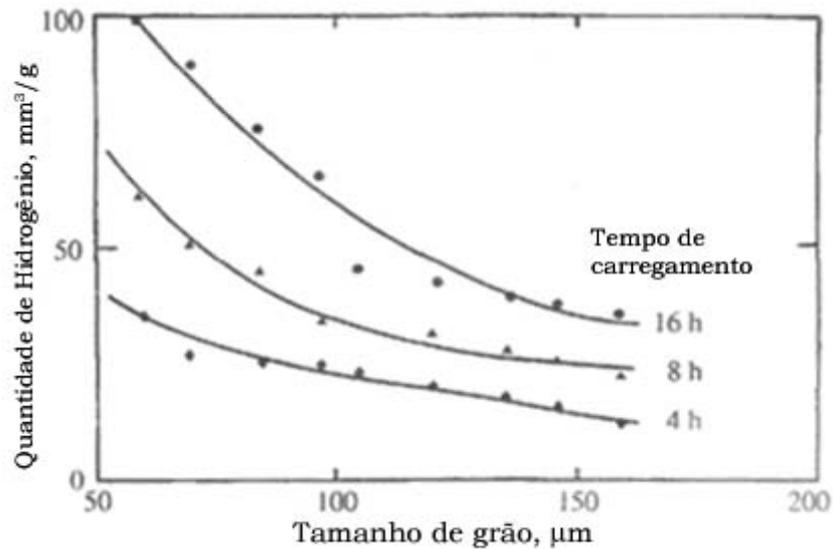


Figura II.18: Efeito do tamanho de grão sob o teor de hidrogênio aprisionado em amostras de ferro puro (MARTINEZ, 1985).

A partir da figura II.18 observa-se que o teor de H aprisionado diminui com o aumento do tamanho do grão. O resultado está de acordo com o fato de que grãos grandes possuem menos contornos para o aprisionamento de H. Além disso, o trabalho apresentou que a habilidade dos contornos de grão para aprisionar H é em função do ângulo de contorno de grão (MARTINEZ, 1985). Observou-se que uma microestrutura grosseira com alto ângulo nos contornos de grão pode aprisionar uma grande quantidade de H mesmo tendo relativamente menos área de contorno de grão. Assim, a quantidade de H aprisionado não só depende do comprimento do contorno de grão, como também, da natureza deste, por exemplo, se é de baixo ângulo ou de alto ângulo. Em outras palavras, um material de grãos finos, onde existe uma alta proporção de contornos de baixo ângulo pode aprisionar menos H que um outro material de grãos grosseiros onde o desencontro entre os grãos é maior (CHAN, 1999).

Vale ressaltar, que o efeito dos aprisionadores na difusibilidade do hidrogênio no aço ocorre em temperaturas abaixo de 400°C como pode ser visto no gráfico da figura

II.19 (DAYAL, 2003). Nota-se que acima de 400°C a difusibilidade se aproxima do valor da difusão do hidrogênio pela própria rede cristalina.

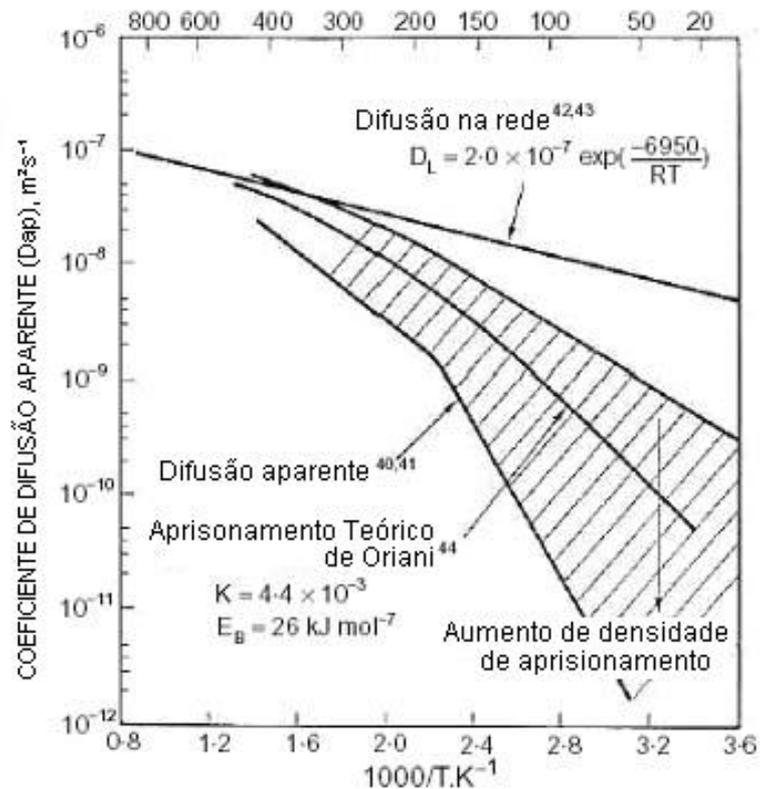


Figura II.19: Coeficiente de Difusão Aparente vs. Temperatura nos aços ferríticos (YURIOKA e SAZUKI, 1990).

No estudo sobre o efeito dos elementos de liga como aprisionadores ALBERT et al (2003) observaram que a susceptibilidade ao trincamento aumenta e a difusibilidade do hidrogênio diminui com o aumento do teor de elementos de liga. A diminuição da difusibilidade do hidrogênio com o aumento do teor de elementos de liga é atribuída ao aumento da solubilidade e a diminuição da difusibilidade. Análises dos resultados indicam que a variação da difusibilidade do hidrogênio com o teor de elementos de liga pode ser representado em função do carbono equivalente (CE) originalmente proposto por YURIOKA et al (1987) para o estudo da susceptibilidade em zonas afetadas termicamente de aços ligados conforme a equação.

$$CE = C + \frac{Si}{24} + \frac{Mn}{6} + \frac{Cu}{15} + \frac{Ni}{12} + \frac{Cr(1-0,16\sqrt{Cr})}{8} + \frac{Mo}{4} \quad (II.11)$$

Sob o ponto de vista do efeito dos aprisionadores nas propriedades mecânicas, foi observado, inicialmente em 1875 por JOHNSON (1875) que o hidrogênio no ferro e nos aços causa redução de ductilidade e mudança no mecanismo de fratura. Desde então, numerosos artigos (STRNADEL, 1998, SIDDIQUI et al., 2005, TIWARI et al., 2000, ROBERTSON, 2001, ZAKROCZYMSKI et al., 2005) confirmam a perda da ductilidade ocasionada pelo hidrogênio. Dentre os estudos sobre o efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas, ZMUDZINSKI et al. (1977) estudaram mais de 30 tipos de aços hidrogenados por carregamento catódico e utilizando um índice de fragilização baseado na redução de área entre os corpos de prova de tração hidrogenados e não hidrogenados obteve pontos dispersos comprovando que a relação do hidrogênio com o limite de escoamento possui pouca correlação. Na figura II.20 observa-se que não há uma tendência de correlação entre a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio com o limite de escoamento, embora o autor afirme que há uma tendência de aumento da susceptibilidade com o limite de escoamento.

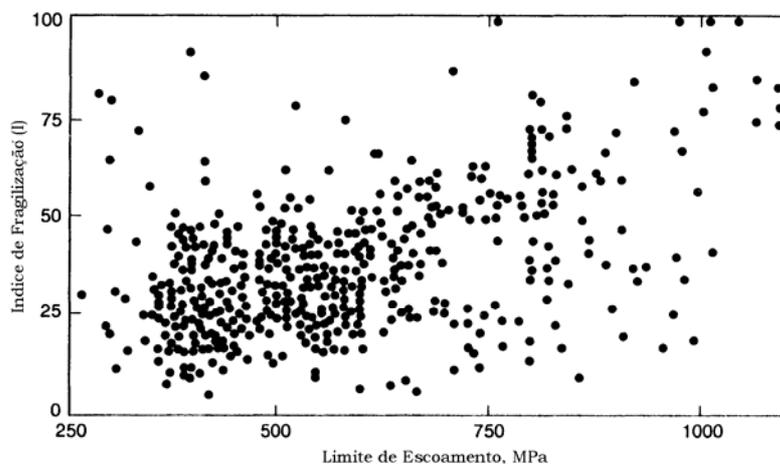


Figura II.20: Relação entre o índice de fragilização e o limite de escoamento (ZMUDZINSKI et al., 1977).

## II.2.4- Efeito do Hidrogênio nos aços ferríticos

O efeito deletério do hidrogênio nos aços pode ser classificado conforme diagrama esquemático da figura II.21 como sendo: fragilização, ataque pelo hidrogênio e transformação martensítica e geração de lacunas, de acordo com a temperatura em que os materiais são submetidos.

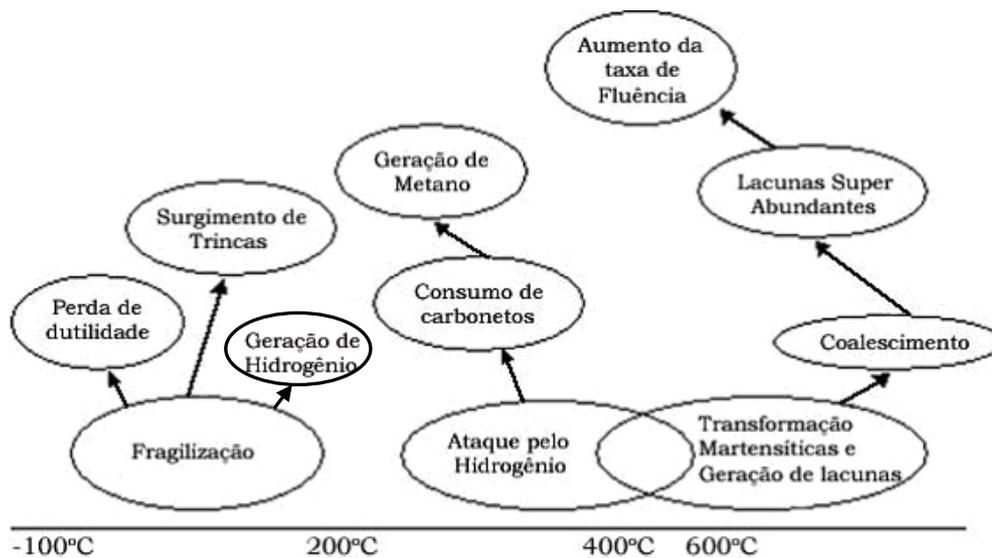


Figura II.21: Diagrama esquemático dos efeitos do hidrogênio de acordo com a temperatura nos aços ferríticos.

### II.2.4.1- Fragilização

O acúmulo de hidrogênio em sítios da rede pode enfraquecer as ligações metálicas e nuclear uma trinca, a qual, sob condições apropriadas, se propagará e levará à fratura dos componentes metálicos contaminados. O resultado disto é a falha catastrófica e prematura de componentes no ambiente de serviço com tensões aplicadas inferiores às de projeto, ou seja, a fragilização pelo hidrogênio. A fragilização é caracterizada por (MIRANDA e RODRIGUES, 1994):

- Degradação das propriedades mecânicas dos aços;
- Diminuição da ductilidade em tração;
- Tendência a mudar a morfologia da fratura de dúctil para frágil;
- Redução da tenacidade à fratura;
- É mais crítica em situações de baixa deformação;
- Ocorre entre  $-100^{\circ}\text{C}$  e  $200^{\circ}\text{C}$ , sendo maior em temperaturas próximas à ambiente;
- Necessita que o hidrogênio já absorvido pelo metal esteja submetido a tensões trativas locais, seja devido à formação de moléculas, forças externas ou tensões residuais.

Aços ao carbono, de baixa, de alta liga, inoxidáveis ferríticos e martensíticos são alguns exemplos de aços que são geralmente utilizados na fabricação de vários componentes da indústria petroquímica como geradores de vapor, condensadores, vasos de pressão, parafusos, porcas e fixadores. Durante a vida em serviço, esses materiais absorvem o hidrogênio do ambiente e este migra para a matriz resultando em danos. As reações envolvidas neste processo são apresentadas nas equações II.12 e II.13 (DAYAL, 2003):



Já os aços inoxidáveis austeníticos apresentam uma alta resistência à fragilização pelo hidrogênio. Por exemplo, a entalpia de ativação para migração de átomos de hidrogênio em aços austeníticos CrNi é relativamente alta (0,52-0,57 eV) (QUICK, 1979) quando comparada com o 0,4 eV para o hidrogênio no Ni (BRASS, 1990) ou

0,16-0,18 eV no ferrita (NAGANO, 1982) resultando em uma diminuição da permeabilidade do hidrogênio e uma longa vida útil em ambiente com hidrogênio. Por outro lado, a fratura frágil dos aços austeníticos CrNi ocorre sob pressão de hidrogênio suficientemente alta ou por carregamento catódico (GAVRILJUK, 2003).

A fragilização pelo hidrogênio é caracterizada pela fratura intergranular (McMAHON JR., 2001), os átomos de H produzidos eletroquimicamente, assim como aqueles resultantes de outras formas de contaminação, entram na rede cristalina, se difundem pelo metal e se acumulam nos defeitos da rede, normalmente discordâncias e interfaces entre o metal e uma segunda fase, ou contornos de grão, restringindo a ductilidade e promovendo um comportamento frágil (CARTER e CONISH, 2001).

Existem diferentes teorias que tentam explicar o mecanismo que envolve a fragilização. Esses mecanismos são altamente dependentes da composição química, da microestrutura, da densidade e do tipo de aprisionadores, do nível de resistência e das condições de serviço (GOJIC, 2003).

Um exemplo é a *teoria da adsorção ou da energia superficial*, onde os átomos de hidrogênio são adsorvidos na superfície criada pela propagação da ponta da trinca, diminuindo a energia da superfície promovendo o trincamento (McMAHON, 1979). Esta teoria não explica por que a redução da energia da superfície livre tanto para a adsorção do oxigênio ou qualquer outro gás não possui o mesmo efeito deletério como acontece no caso do hidrogênio (DAYAL, 2003).

Um outro exemplo é a *teoria da decoesão* que é iniciada com o bloqueamento da plasticidade em micro-escala, diminuindo as forças interatômicas de coesão, normalmente resultando em uma fratura intergranular (McMAHON JR., 2001). O hidrogênio em solução no ferro diminui a resistência coesiva dos planos de clivagem, preenchendo a banda *d* de elétrons cedidos pelos átomos de H presentes no material

(ORIANI e JOSEPHIC, 1974). A idéia foi originalmente considerada por TROIANO (1960) e avançada quantitativamente por ORIANI e JOSEPHIC (1974). É fato que a decoesão da partícula da segunda fase, nucleação e propagação da trinca em baixa fugacidade de hidrogênio envolvem a quebra de ligações atômicas na ponta da trinca (HIRTH, 1980).

Já a *Teoria da pressão* propõe que a pressão causada pelo hidrogênio gasoso em uma cavidade pré-existente no interior do material, onde o gás se acumularia, facilitaria a iniciação e a propagação de uma trinca.

Esta teoria atribui a fragilização pelo H pela difusão dos átomos de H para dentro do metal e ali se acumulam em defeitos internos. A pressão desenvolvida é adicionada à tensão aplicada. A alta pressão interna aumenta o crescimento dos vazios e ocorre a propagação de trinca (ZAPFFE E SIMS, 1941).

Uma série de variações da teoria da pressão, assim como novas proposições envolvendo o aprisionamento do hidrogênio gasoso no interior da estrutura cristalina surgiram desde então. BASTIEN e AZOU (1951) introduziram a participação das discordâncias no processo de fragilização por hidrogênio, pois este estaria concentrado formando atmosferas de Cottrell ao redor de discordâncias durante a deformação plástica. Assim, as discordâncias, durante o deslizamento plástico, seriam responsáveis pelo transporte de átomos de hidrogênio para cavidades, onde se teria a combinação de átomos de hidrogênio formando hidrogênio gasoso e criando tensões internas que facilitariam a criação de uma trinca.

A teoria da pressão, apesar de ser ainda hoje mais aceita em algumas situações e de toda a elaboração desenvolvida com base nos seus conceitos, não é uma idéia aplicável a uma trinca aberta na superfície de um material. Além disso, a pressão de gás

estimada não parece ser suficiente em certos casos para iniciar e auxiliar a propagação de uma fissura.

#### **II.2.4.2- Ataque pelo hidrogênio**

O ataque pelo hidrogênio é um fenômeno que ocorre em elevadas temperaturas e envolve a formação de uma segunda fase. O hidrogênio reage com o carbono formando metano de acordo com a equação II.14:



Este fenômeno ocorre normalmente em componentes que fazem parte de processos que envolvem períodos de horas a anos em altas temperaturas e contato com o hidrogênio podendo ocorrer de duas maneiras: descarburização superficial e interna (API, 2003).

O hidrogênio entra na estrutura, reage com o átomo de carbono que está dissolvido na matriz ferrítica e forma o metano. A zona descarburizada (figura II.22) aumenta com a profundidade em função da difusão dos átomos de C em direção a superfície como resultado do gradiente de concentração. Para manter as condições de solubilidade em equilíbrio na zona descarburizada, os carbonetos se dissociam e se dissolvem. A taxa de descarburização superficial está diretamente relacionada com a estabilidade dos carbonetos. Carbonetos mais estáveis liberam C mais lentamente em temperaturas mais altas (WAHAB, 2004). Os efeitos da descarburização superficial envolvem uma leve redução local da resistência e dureza e um aumento da ductilidade (API, 2003).

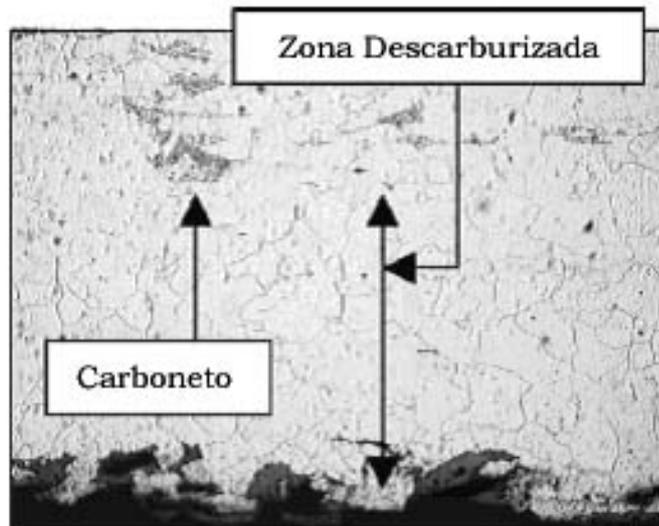


Figura II.22: Superfície descarburizada, aumento 500X (WAHAB, 2004).

No caso de descarburização interna (figura II.23), o hidrogênio se difunde e reage com o átomo de C da matriz, formando  $\text{CH}_4$ , que é uma molécula grande e se mantém aprisionada nos vazios e nos contornos de grão. O H continua se difundindo formando mais  $\text{CH}_4$ . A pressão deste gás aumenta e resulta em crescimento dos vazios (SCHLOGL et al., 2001). Esses vazios crescem e começam a se ligar produzindo fissuras como pode ser observado na figura II.24. Tanto a formação contínua de  $\text{CH}_4$  e o C contido na ferrita diminuem. Os carbonetos começam a se dissolver e como resultado, o C na ferrita aumenta e novas moléculas de  $\text{CH}_4$  são formadas (MIDDLETON et al., 1995).

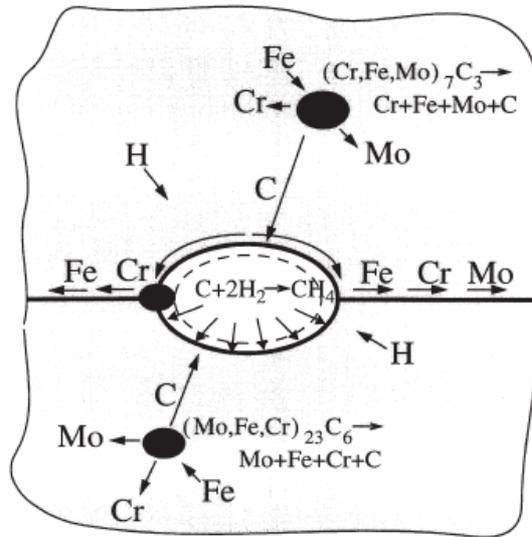


Figura II.23: Diagrama esquemático do fenômeno de ataque pelo hidrogênio (SCHLOGL et al., 2001).

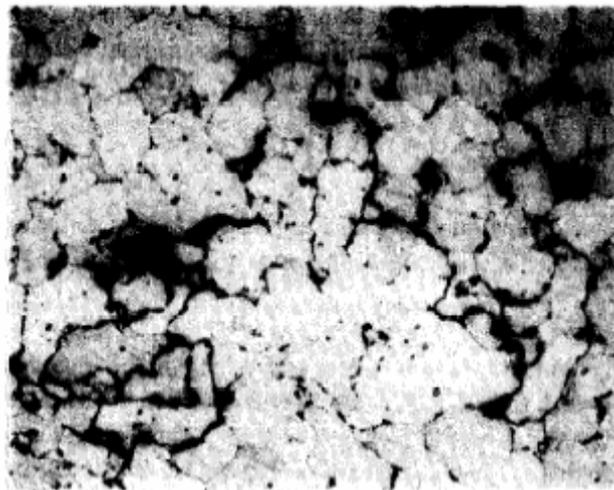


Figura II.24: Ataque por hidrogênio em um aço 1Cr-1/2Mo de tubulações para trocadores de calor.

Microscopia Ótica 100X (MIDDLETON et al., 1995).

Este fenômeno depende de inúmeros fatores, por exemplo, quando a pressão do  $\text{CH}_4$  aumenta, aumenta a taxa de crescimento dos vazios. Com este aumento, necessita-se de mais C em função do tempo. Se a cinética de dissolução, difusão ou reação química for muito lenta, a pressão de  $\text{CH}_4$  diminui e o crescimento dos vazios ocorre mais lentamente (CARTER e CORNISH, 2001).

O comportamento dos aços aplicados em ambiente com hidrogênio foi resumido por Nelson (API, 2003). Uma família de curvas conhecidas como Curvas de Nelson são apresentadas na figura II.25, as quais delineiam a segurança em termos de temperatura e pressão parcial de hidrogênio para as ligas comumente usadas em serviço com o hidrogênio.

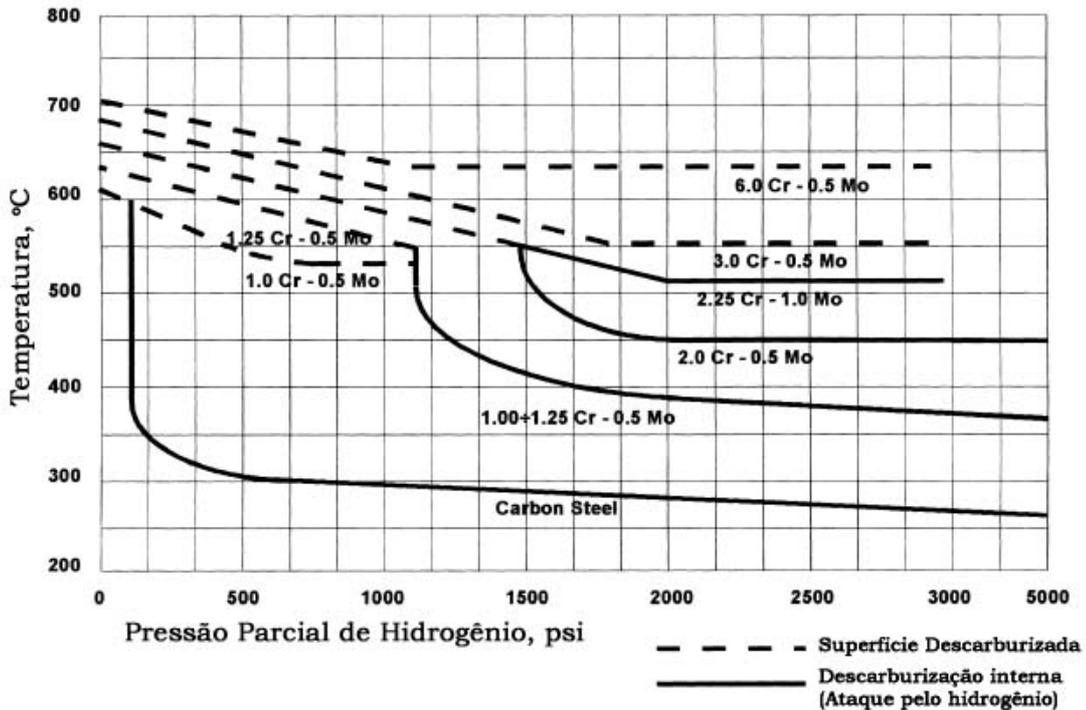


Figura II.25: Curvas de Nelson definindo os limites de operação do aço 2,25Cr-1Mo aplicados em elevadas temperaturas e pressão de hidrogênio (API, 2003).

### II.2.4.3- Formação de Lacunas superabundantes

Em condições de elevada pressão de hidrogênio ou fugacidade em altas temperaturas é possível a formação de elevada quantidade de lacunas no interior do metal. Isto porque, uma vez o hidrogênio solubilizado na matriz metálica nestas condições enfraquece as ligações metálicas diminuindo assim a energia de ativação para interdifusão na matriz metálica (FUKAI, 2003).

Como consequência tem-se a possibilidade de um aumento considerável na formação de novas fases além do coalescimento de precipitados (RIBEIRO et al., 2003). Soma-se a isso a possibilidade de um acúmulo de lacunas em defeitos o que pode promover a diminuição da resistência à fluência (FUKAI, 2003).

## **II.2.5- Técnicas de caracterização do hidrogênio nos metais e ligas metálicas**

Existem vários métodos experimentais para a caracterização física do hidrogênio nos metais e ligas metálicas, tais como métodos eletroquímicos de permeação e técnica de dessorção gasosa. Em geral estes métodos objetivam determinar a difusibilidade, solubilidade, permeabilidade, interação com a microestrutura e a formação de compostos (hidretos).

Dentre esses métodos experimentais, destaca-se o método eletroquímico de permeação de hidrogênio, por ser um dos testes de baixo custo e de fácil manuseio. A seguir será descrita a Técnica de Permeação pelo método galvanostático-potenciostático, a qual foi utilizada no presente trabalho.

### **II.2.5.1- Técnica de Permeação pelo Método Galvanostático-potenciostático**

Nessa técnica desenvolvida por BOES E ZUCHNER (1976), um fluxo constante de hidrogênio, através da aplicação de uma corrente catódica constante, iniciando-se em  $t=0$ , é estabelecido em um lado da amostra o qual se denomina de lado de geração de hidrogênio, enquanto que no outro lado, no qual se faz detecção de hidrogênio, a  $t>0$  aplica-se uma corrente fracamente anódica, de modo a manter a concentração de hidrogênio na superfície da amostra igual a zero. A figura II.25 mostra o perfil de concentração de hidrogênio em relação à espessura e uma típica curva de permeação

(variação da corrente anódica em função do tempo) para o paládio puro (AZAMBUJA, 2002).

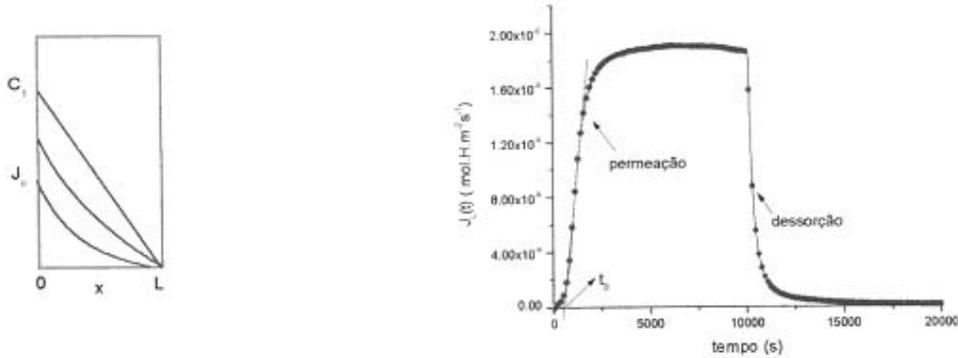


Figura II.25: Perfil de concentração de hidrogênio em um metal durante um teste galvanostático potenciostático (AZAMBUJA, 2002).

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

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

Para  $t > 0$ ,  $j_0=DC_\infty/L=\text{const.}$ ,  $C_L(t)=0$

A solução da equação II.15, utilizando o método de separação das variáveis, série de Fourier, através da aplicação das condições iniciais e de contorno para esta técnica resulta em:

$$c(x,t) = \frac{j_0(L-x)}{D} - \frac{8j_0L}{D\pi^2} \sum_0^\infty \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \text{sen} \frac{2n+1}{2L} \pi(L-x) \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right) \quad (\text{II.15})$$

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

Esta equação (equação II.15) representa a distribuição da concentração de hidrogênio ao longo da espessura,  $L$ , da amostra. Aplicando-se a equação (II.8) em (II.15), para  $x=L$ , tem-se que:

$$j_L(t) = j_0 \left( 1 - \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4L^2}\right) \right) \quad (\text{II.16})$$

Onde  $j_L(t)$  é o fluxo de hidrogênio, como esquematizado na figura II.25.

A interseção da tangente do ponto de inflexão com o nível inicial  $j_L=0$ , fornece o tempo  $t_b$ , onde o coeficiente de difusão pode ser calculado pela equação II.17:

$$t_b = 0,76 \frac{L^2}{\pi^2 D} \quad (\text{II.17})$$

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

$$t_{\infty} = \frac{L^2}{2D} \quad (\text{II.18})$$

No estado estacionário, tem-se que:

$$J_{\infty} = \frac{D \cdot S}{L} \quad (\text{II.19})$$

Onde  $D_{ap}$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) é o coeficiente de difusão aparente do hidrogênio no metal e  $S_{ap}$  ( $\text{mol H} \cdot \text{m}^{-3}$ ) é a solubilidade aparente do hidrogênio na amostra. O fluxo de hidrogênio no estado estacionário  $J_{\infty}$  é expresso em  $\text{mol H} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Os valores de  $J_{\infty}$ ,  $S_{ap}$  e  $D_{ap}$  podem ser obtidos diretamente da curva experimental através das equações II.17 a II.19, como também através do ajuste da curva experimental em função da equação II.16.

## Capítulo III

### Materiais e Métodos

#### III.1- Material utilizado

Neste trabalho utilizaram-se duas chapas de aço 2,25Cr-1Mo (ASTM A387) cedidas pela Petrobras. As chapas foram recebidas na condição não submetida ao uso em serviço (considerada a condição “zero”), sob a forma de chapa grossa de 12 x 500 x 500 mm, e na condição submetida ao uso em serviço em temperaturas entre 450 e 600°C (envelhecida em serviço por aproximadamente 20 anos) sob a forma de chapa grossa de 50 x 250 x 300 mm. Para efeito comparativo fez-se um envelhecimento artificial a partir da amostra na condição “zero”. Este envelhecimento foi feito em temperatura de 690°C por um período de 100 h. A escolha desses parâmetros se baseou no diagrama da seqüência de formação de carbonetos de um aço 2,25Cr-1Mo apresentado por BAKER e NUTTING conforme pode se observado pelo detalhe apresentado na figura III.1

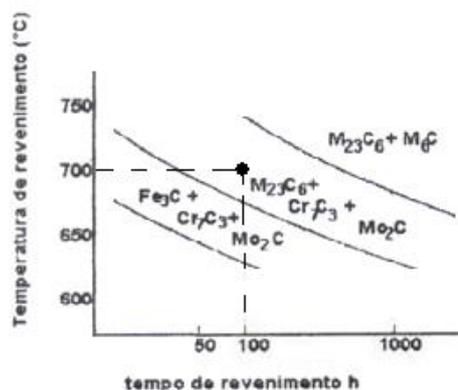


Figura III.1: Detalhe do diagrama isotérmico mostrando a seqüência de formação de carbonetos de um aço 2,25Cr-1Mo apresentado por BAKER e NUTTING e o ponto onde a amostra envelhecida artificialmente se encontra.

## **III.2- Análise Química**

A determinação da composição química do aço 2,25Cr-1Mo como recebido nas condições “zero” e envelhecido em serviço foi efetuada por meio da técnica de Espectrometria por Emissão Ótica em um equipamento SPECTROMAX utilizando o padrão adequado para aços de baixa liga (base Fe-10-F) no Laboratório da Tecmetal, Rio de Janeiro. O resultado final foi calculado a partir da média dos teores encontrados em duas queimas em superfície previamente polida.

## **III.3- Análise Metalográfica**

### **III.3.1- Microscopia Ótica**

Com o objetivo de se analisar qualitativamente os microconstituintes de todas as amostras, estas foram analisadas, inicialmente em um microscópio ótico, modelo OLYMPUS BX 60M. As amostras foram submetidas ao preparo usual metalográfico, consistindo de uma seqüência de lixamentos até a granulometria 600 e posterior polimento utilizando-se pasta de diamante até a granulometria de 1 µm. A revelação da microestrutura foi feita através do ataque químico com imersão em uma solução de Nital 2%, utilizando-se um tempo de 20 segundos, aproximadamente.

#### **III.3.1.1- Determinação do tamanho de grão médio**

A partir das micrografias obtidas na etapa de microscopia ótica fez-se a contagem do tamanho de grão utilizando o método de interseções segundo a norma

ASTM E-112. A determinação do tamanho é feita através da sobreposição de uma linha teste (segmento de reta) sobre a imagem da microestrutura em estudo e contando-se o número de interseções dos contornos de grão da microestrutura com ela. O tamanho de grão (TG) foi calculado a partir da seguinte equação:

$$TG = \frac{l}{n} \quad (\text{III.1})$$

Onde:

n = número de interceptos

l = comprimento da linha teste

A etapa consistiu da análise de micrografias no aumento de 500x utilizando linhas teste tanto verticalmente como horizontalmente

### **III.3.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O uso de microscópio eletrônico de varredura (MEV) permitiu uma melhor resolução na observação da microestrutura e dos carbonetos, principalmente da fase bainítica. Todas as amostras foram preparadas como descrito para microscopia ótica. Utilizou-se um microscópio JEOL JSM 6460, uma tensão de 15 a 20 kV.

#### **III.3.2.1- Análise Fractográfica**

Esta etapa consistiu na análise por MEV da superfície fraturada após ensaio de tração uniaxial.

### **III.3.3- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

Para uma caracterização mais detalhada da microestrutura as amostras nas três condições foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Esta etapa visou à caracterização e a identificação dos carbonetos precipitados através da técnica de extração de carbonetos por réplicas e análises químicas qualitativas por meio de Difração de Elétrons Secundários.

A preparação das réplicas para observação por MET se inicia com o polimento mecânico dos mesmos corpos de prova utilizados para metalografia, seguido de ataque químico profundo com nital 20%. Em seguida, a amostra é recoberta com uma fina camada de carbono e então, mergulhada em uma solução de Vilella (5 ml HCl + 1 g ácido pícrico + 100 ml álcool etílico). Após alguns minutos, a amostra é retirada da imersão em Vilella e cuidadosamente mergulhada em álcool etílico PA. Neste momento, o filme de carbono se desprende da amostra trazendo aderidos os carbonetos que se objetiva identificar por MET. Com auxílio de uma rede de cobre apropriada de 300 mesh e diâmetro de 3 mm, os pedaços de filme que estão flutuando no álcool são retirados.

A preparação das amostras para análise no MET foi realizada no Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (CEPEL). As análises foram feitas no MET JEOL JEM 2010 FX com acessório de microanálise (EDS) Noran, no Instituto Militar de Engenharia (IME).

A identificação de cada carboneto foi feita através da obtenção do espectro EDS característico de cada um e comparado com os espectros obtidos por Furtado (2003) para o mesmo aço.

### **III.4- Teste de Permeação de Hidrogênio**

Para determinar a difusibilidade e a solubilidade do hidrogênio nas amostras, testes eletroquímicos de permeação de hidrogênio foram realizados a temperatura ambiente. As amostras foram cortadas em retângulos de 15x20 mm, plainadas até uma espessura final igual a 1 mm, lixadas e polidas da mesma forma apresentada para análise metalográfica.

Os testes foram realizados usando-se uma célula eletroquímica (figura III.2) de dois compartimentos idênticos separados pela amostra devidamente polida dos dois lados. A técnica a ser utilizada é a galvanostática/potenciostática. Nesta técnica, em um dos compartimentos se aplica uma corrente catódica constante para a geração de hidrogênio o qual é reduzido na superfície do material (lado galvanostático). O hidrogênio gerado é adsorvido à superfície do material, em seguida é absorvido e subsequente difunde-se através da espessura da amostra. No outro compartimento, um leve potencial anódico é aplicado com o objetivo de manter uma concentração nula de hidrogênio nessa superfície (lado potenciostático). A chegada de hidrogênio no lado de detecção da célula eletroquímica produz uma corrente anódica que aumenta com o aumento do fluxo de hidrogênio ao longo do tempo, até que seja atingido o estado estacionário. Cada um dos elétrons da geração da corrente anódica corresponde a um átomo de hidrogênio que deixa o metal.

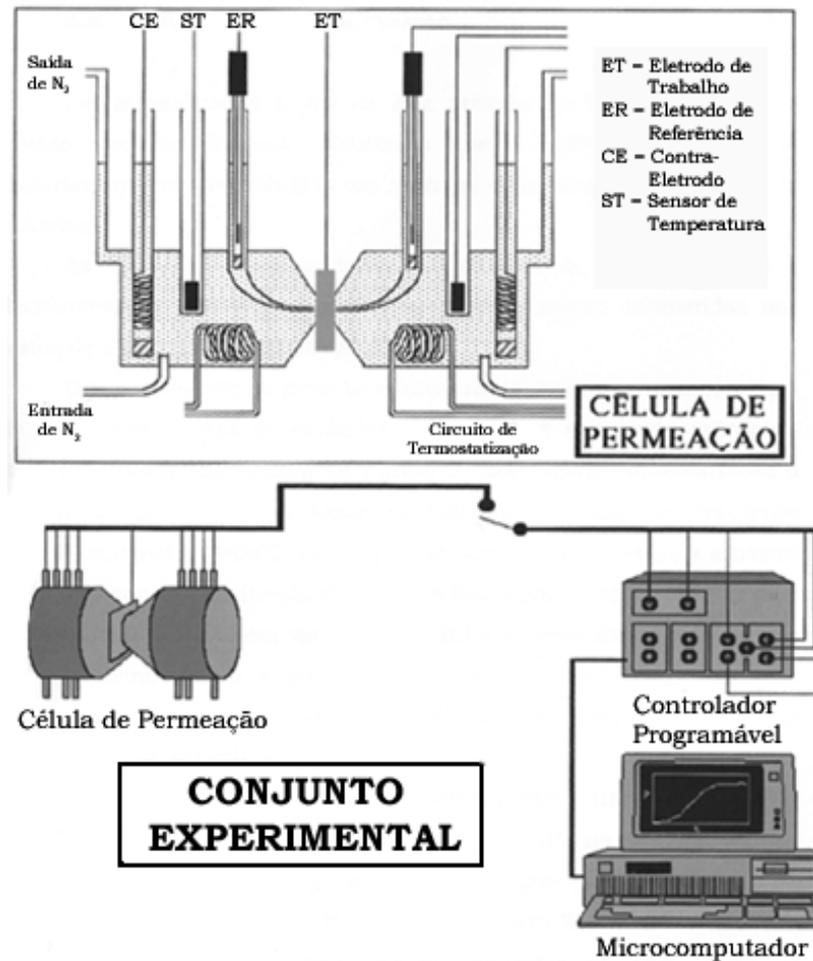


Figura III.2: Diagrama esquemático da célula de permeação do hidrogênio e do conjunto de aparelhagem experimental (AZAMBUJA, 2002).

### III.4.1- Adequação das condições dos testes de permeação

As correntes catódicas para geração de hidrogênio foram 0,01 e 1 mA e utilizou-se as soluções NaOH 0,1N ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M + As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2mg no lado galvanostático e NaOH 0,1N no lado potencioestático.

Utilizando a corrente de 0,01 mA, a condição “zero” apresentou alta eficiência nos resultados com a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M + As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2mg. Como pode ser observado na curva de permeação da figura III.3, foi possível ajustar a curva experimental em

relação à curva construída através da equação II.15. A tabela III.1 apresenta os parâmetros obtidos nas curvas de permeação experimental e de ajuste.

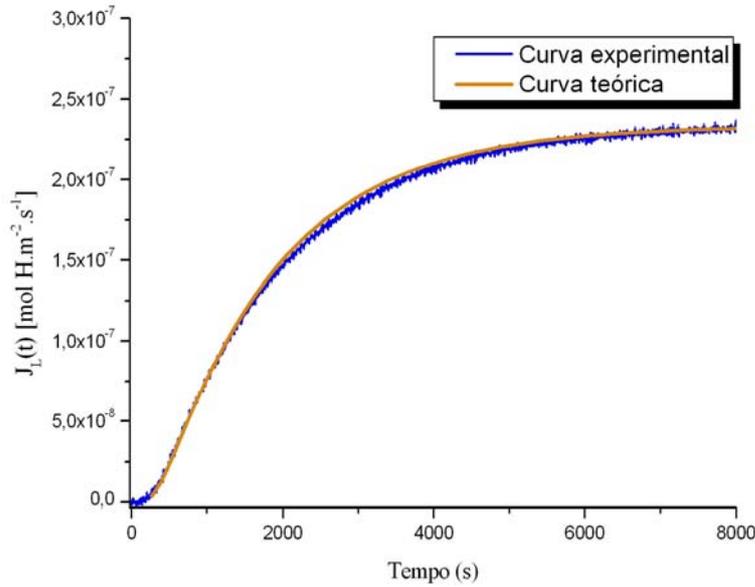


Figura III.3: Curva de permeação experimental e de ajuste para a amostra na condição “zero”,  $L=0,86$  mm

Tabela III.1: Parâmetros de permeação do hidrogênio (Difusibilidade,  $D_{ap}$ , Fluxo de hidrogênio,  $J_{\infty}$ , Solubilidade  $S_{ap}$ ) para o aço 2,25Cr-1Mo na condição “zero” obtidos nas curvas de permeação experimental e de ajuste (figura III.3) utilizando corrente  $i=0,01$  mA

Condição	$t_B$	$D_{ap}$ ( $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ )	$J_{\infty}$ ( $10^{-7} \text{ mol H.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )	$S_{ap}$ ( $\text{mol.H m}^{-3}$ )
Experimental	215	2,65	2,33	0,77
Ajuste	260	2,19	2,33	0,92

Já a amostra na condição envelhecida em serviço apresentou resultados inadequados durante o experimento utilizando uma corrente igual a 0,01 mA, pois a mesma possui maior resistência à difusão do hidrogênio, necessitando, assim, de uma corrente maior para que exista maior disponibilidade de hidrogênio e, assim ocorrer a difusão.

Utilizando uma corrente igual a 1mA para a amostra na condição envelhecida em serviço observou-se, a partir das curvas de permeação apresentadas na figura III.4 obtidas utilizando as soluções NaOH 0,1N e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M + As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2mg, que a solução ácida apresentou melhor eficiência, pois a mesma promove uma maior fugacidade do hidrogênio na superfície da amostra. A tabela III.2 apresenta os parâmetros obtidos na curvas de permeação apresentadas na figura III.4.

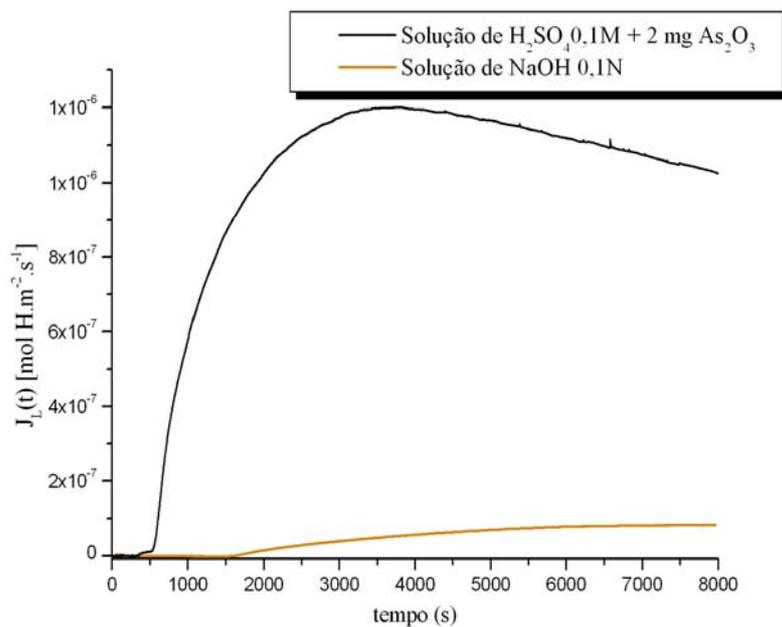


Figura III.4: Curvas de permeação da amostra na condição envelhecida em serviço utilizando diferentes soluções no lado galvanostático: solução NaOH 0,1N e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M + As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 mg para i=1mA.

Tabela III.2: Parâmetros de permeação do hidrogênio (Difusibilidade,  $D_{ap}$ , Fluxo de hidrogênio,  $J_{\infty}$ , Solubilidade  $S_{ap}$ ) para o aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida em serviço obtidos nas curvas de permeação utilizando as soluções NaOH 0,1N e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M + As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 mg no lado galvanostático, corrente  $i=1\text{mA}$

Solução	$D_{ap}$ ( $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$J_{\infty}$ ( $10^{-7} \text{ mol H.m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )	$S_{ap}$ ( $\text{mol.H m}^{-3}$ )	L (mm)
NaOH 0,1N	6,01	0,82	1,07	0,78
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1M + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 mg	7,58	12	11,72	0,74

As condições utilizadas para todas as amostras nos testes de permeação, para efeito comparativo, foram: corrente igual a 1mA e solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M + As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 mg no lado de geração de hidrogênio, lado galvanostático. A área exposta ao eletrólito é de  $4,65 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ .

Os testes de permeação de hidrogênio foram realizados no Laboratório de Degradação de Materiais a Altas Temperaturas do PEMM, DEMAT.

### III.5- Hidrogenação

As hidrogenações das amostras de tração devidamente polidas com rebolo foram feitas por meio eletrolítico utilizando como eletrólito a solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M + As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2mg. A eletrólise foi conduzida tendo como anodo um fio de platina e como catodo a própria amostra. A densidade de corrente eletrolítica utilizada foi de  $10\text{mA.cm}^{-2}$  durante um período de 72 horas em temperatura ambiente. A figura III.5 mostra o esquema da célula utilizada na hidrogenação.

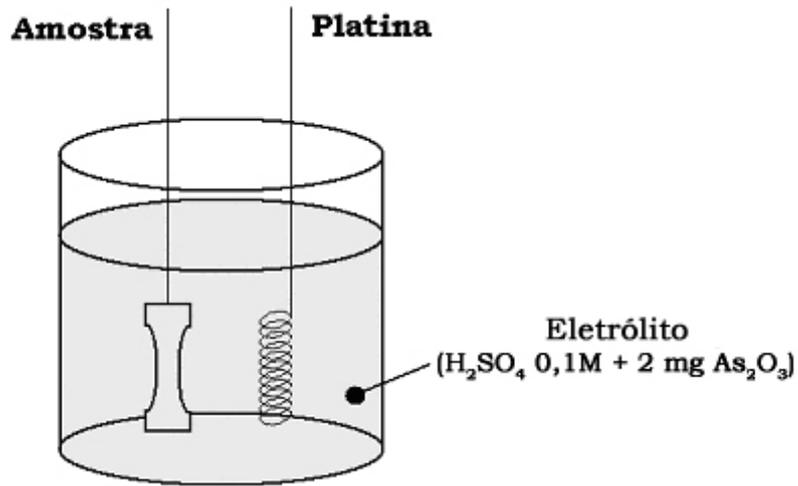


Figura III.5: Esquema da célula de hidrogenação das amostras de tração

O tempo de eletrólise foi calculado levando-se em conta que a difusibilidade média do hidrogênio em aços ferríticos é da ordem de  $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Considerando uma amostra com espessura  $L=3\text{mm}$  seriam necessárias cerca de 12,5 horas para carregar completamente a amostra com hidrogênio de acordo com a equação II.18. No entanto, para que todos os sítios fossem completamente saturados foi utilizado um tempo de 72 horas para todas as amostras. A adição de  $\text{As}_2\text{O}_3$  aumenta fortemente a fugacidade do H gerando mais quantidade de hidrogênio disponível para ser absorvido pelo corpo de prova.

Para a análise do trincamento induzido pelo hidrogênio utilizou-se o mesmo procedimento de hidrogenação apresentado para as amostras de tração em amostras cortadas em retângulos de  $15 \times 20 \text{ mm}$ , plainadas até uma espessura final igual a  $1 \text{ mm}$ , lixadas e polidas da mesma forma apresentada para análise metalográfica.

### III.6- Ensaios de Tração Uniaxial

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas do PEMM, PROPMEC, utilizando-se uma máquina mecânica marca EMIC. Os testes foram realizados à temperatura ambiente e a uma taxa de deformação de  $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Foram ensaiados três corpos de prova para cada tipo de amostra (hidrogenada e não-hidrogenada). A figura III.6 mostra as dimensões dos corpos de prova rosqueados cilíndricos utilizados de acordo com a norma DIN.

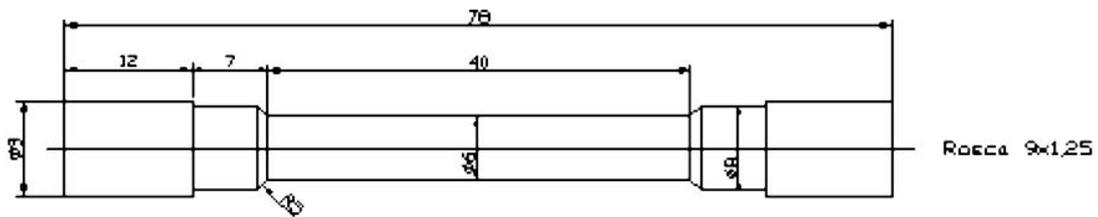


Figura III.6: Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração uniaxial.

### III.7- Ensaios de Dureza

Os testes de dureza foram realizados em uma máquina de dureza Vickers aplicando uma carga de 20 kg disponível no Laboratório de Propriedades Mecânicas do PEMM nas amostras não hidrogenadas.

## Capítulo IV

### Resultados e Discussão

#### IV.1- Composição Química

As análises químicas das amostras como recebidas nas condições “zero” e envelhecida em serviço estão apresentadas na tabela IV.1. Foram incluídas na tabela IV.1 as faixas de concentração dos principais elementos da liga 2,25Cr-1Mo nas especificações ASTM A387.

Tabela IV.1: Composição Química do aço 2,25Cr-1Mo (% em peso)

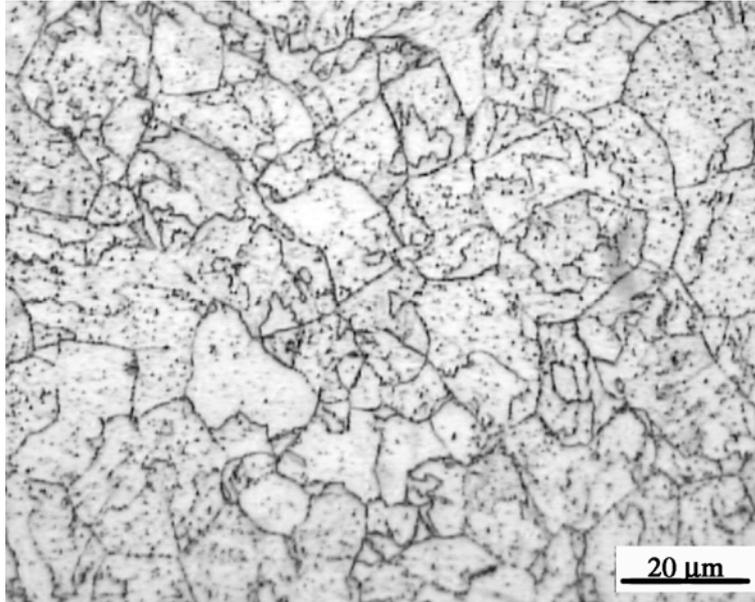
<b>Elemento</b>	<b>ASTM A387 Gr22</b>	<b>Condição “zero”</b>	<b>Condição envelhecida em serviço</b>
<b>C</b>	0,05-0,15	0,192	0,249
<b>Si</b>	0,50 max.	0,253	0,269
<b>Mn</b>	0,30-0,60	0,660	0,530
<b>P</b>	0,035	0,018	0,0067
<b>S</b>	0,035	0,0094	0,0140
<b>Cr</b>	2,00-2,50	2,22	2,26
<b>Ni</b>	-	0,0540	0,051
<b>Mo</b>	0,90-1,10	0,96	0,980
<b>Al</b>	-	0,0069	0,217
<b>Cu</b>	-	0,022	0,052

Observa-se que para as duas amostras analisadas o teor de **carbono** encontra-se em uma concentração superior ao especificado. Esta maior presença de carbono favorece a formação de mais carbonetos, já que aumenta a concentração de carbono livre em solução sólida, contribuindo para uma maior resistência mecânica. O **molibdênio** e o **romo** estão dentro da faixa especificada nas duas amostras. Os teores de **alumínio** em ambas as amostras não se mostram compatíveis com os previstos pela norma, a amostra envelhecida em serviço apresenta um valor 30 vezes maior que a amostra na condição “zero”. Uma razão para isto é o fato de que essa amostra foi fabricada há vários anos atrás (aproximadamente 20 anos). O teor de **manganês** para a condição “zero” também se encontra fora do especificado. Como já relatado em trabalho anterior (SOUZA et al., 2005), o manganês pode levar a ocorrência de fragilização ao revenido, pois este elemento pode segregar nos contornos de grão. A presença destes elementos pode levar a formação de inclusões que atuam como fortes aprisionadores de hidrogênio ocasionando uma fragilização localizada e mudanças no aspecto da fratura.

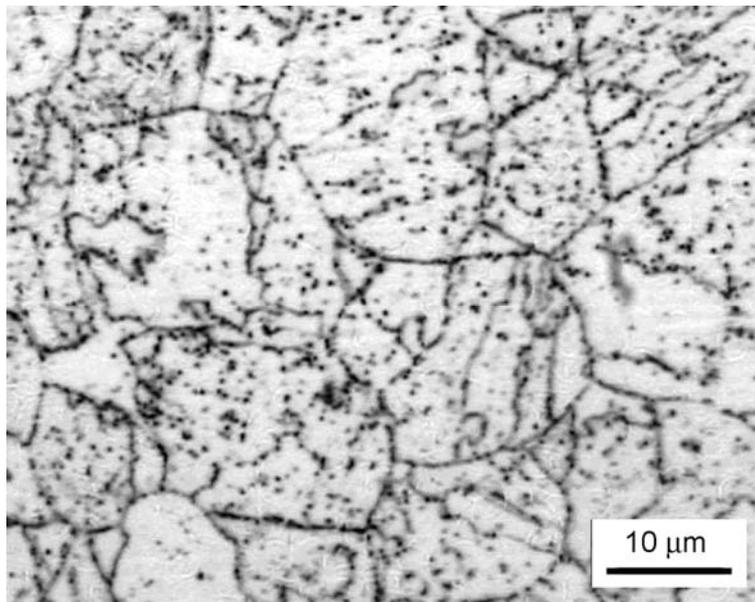
## **IV.2- Análise Metalográfica**

### **IV.2.1- Microscopia Ótica (MO)**

As figura IV.1(a) e IV.1(b) apresentam a estrutura metalográfica do aço 2,25Cr-1Mo na condição “zero”. Observa-se uma matriz ferrítica com carbonetos finamente dispersos tanto na matriz quanto decorando os contornos de grão, além da presença de bainita.



(a)



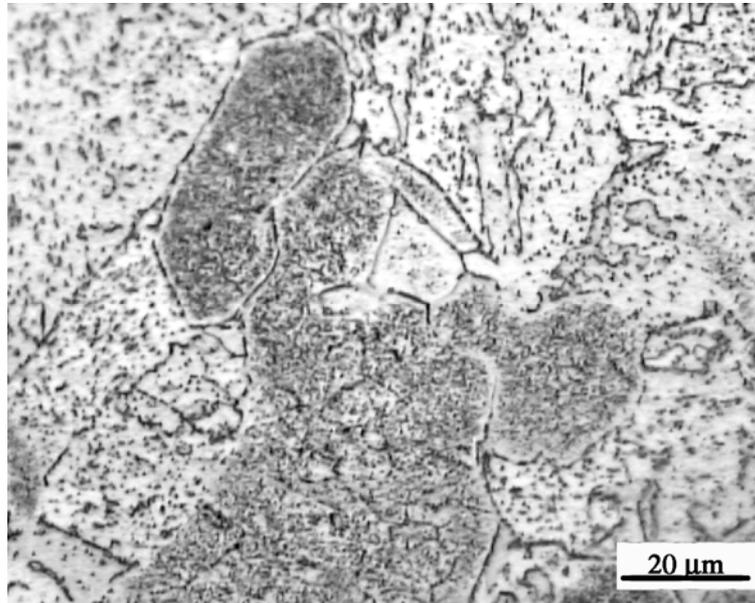
(b)

Figura IV.1: Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo na condição “zero”, ataque Nital 2%.

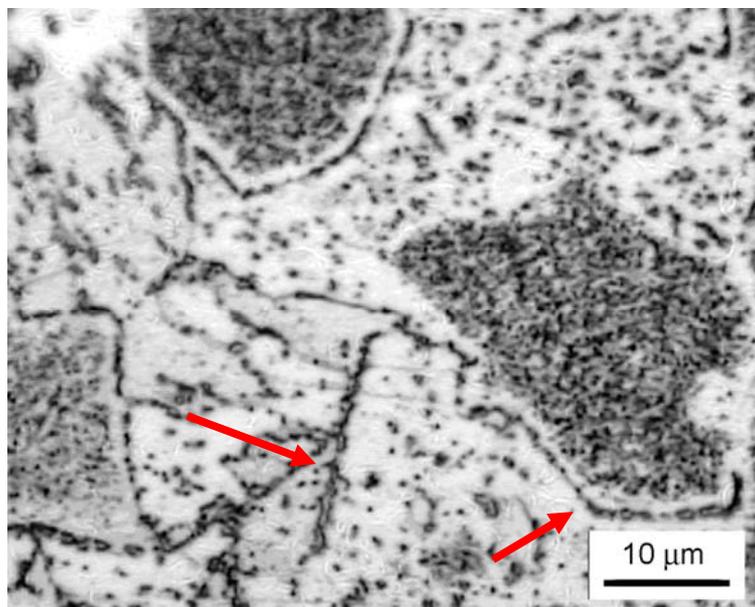
(a) Aumento 500x e (b) Aumento 1000x.

As figuras IV.2(a) e IV.2(b) apresentam o aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida em serviço, nota-se que tanto os carbonetos intragranulares quanto intergranulares estão coalescidos, além de sinais de degradação nos contornos de grão

indicados pelas setas. Observa-se próximo aos contornos de grãos uma zona descarburizada ocasionada pelo consumo de carbono pela forte precipitação.



(a)

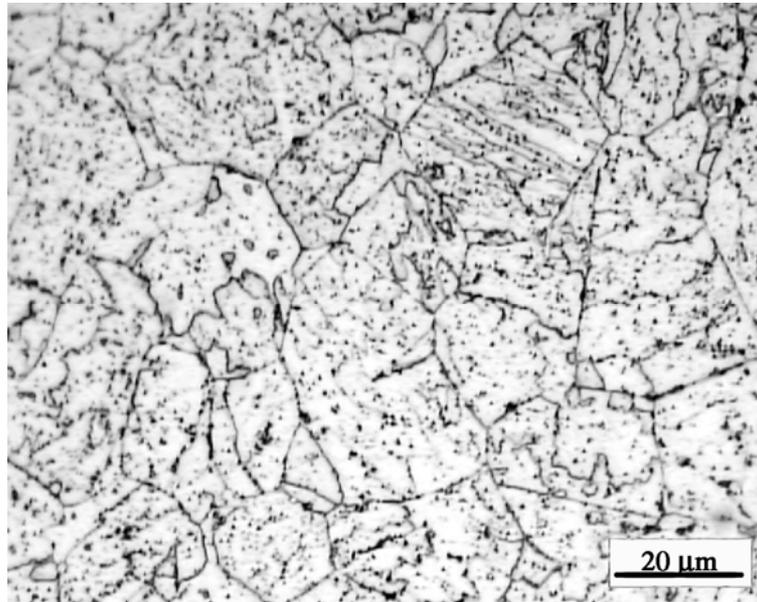


(b)

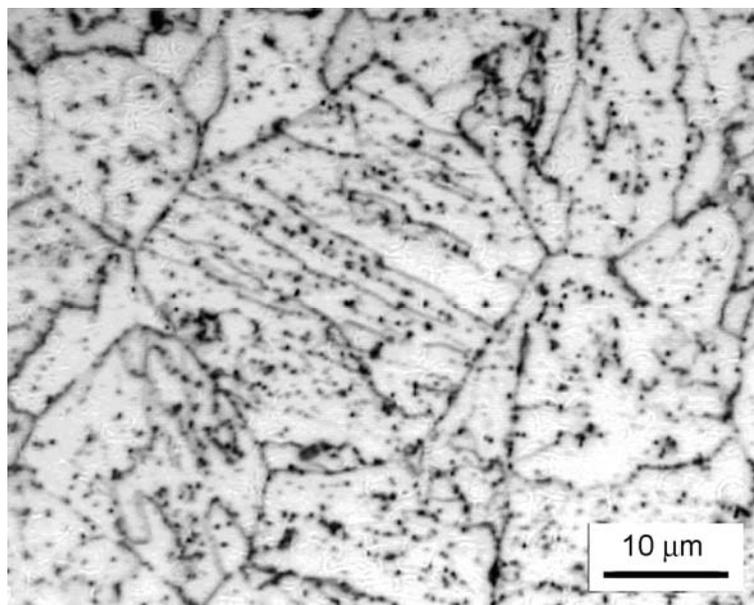
Figura IV.2: Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida em serviço, ataque Nital 2%.

(a) Aumento 500x e (b) Aumento 1000x.

As figuras IV.3(a) e IV.3(b) apresentam as micrografias do aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida artificialmente, a microestrutura se apresenta com uma estrutura semelhante à condição “zero”. No entanto, observa-se maior quantidade de carbonetos coalescidos.



(a)



(b)

Figura IV.3: Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida artificialmente, ataque Nital 2%. (a) Aumento 500x e (b) Aumento 1000x.

Os resultados apresentados na análise da microscopia ótica foram todos de acordo com o esperado. Nota-se precipitação e coalescência de carbonetos devido ao tempo exposto a altas temperaturas.

#### IV.2.1.1- Determinação do tamanho de grão médio

A tabela IV.2 apresenta os valores médios do tamanho de grão para o aço 2,25Cr-1Mo nas condições “zero”, envelhecida em serviço e envelhecida artificialmente. Observou-se um maior tamanho de grão nas amostras envelhecidas tanto em serviço como artificialmente em relação à amostra na condição “zero”.

Tabela IV.2: Tamanho de grão médio do aço 2,25Cr-1Mo nas condições “zero”, envelhecida em serviço e envelhecida artificialmente.

Amostra	Condição “zero”	Envelhecida em Serviço	Envelhecida artificialmente
Tamanho de grão médio ( $\mu\text{m}$ )	$13,3 \pm 2,7$	$30,7 \pm 8,9$	$19,1 \pm 4,5$

#### IV.2.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As figuras a seguir apresentam os resultados das observações por MEV do aço 2,25Cr-1Mo nas condições “zero”, envelhecida em serviço e envelhecida artificialmente permitindo a identificação da microestrutura de cada uma. Em todos os casos é possível observar a distribuição e a morfologia dos carbonetos.

As figuras IV.4 e IV.5 correspondem às micrografias da amostra na condição “zero”. Observa-se a predominância de carbonetos finos e pequenos dispersos na matriz ferrítica, além de presentes preferencialmente no interior e nos contornos de grãos bainíticos.

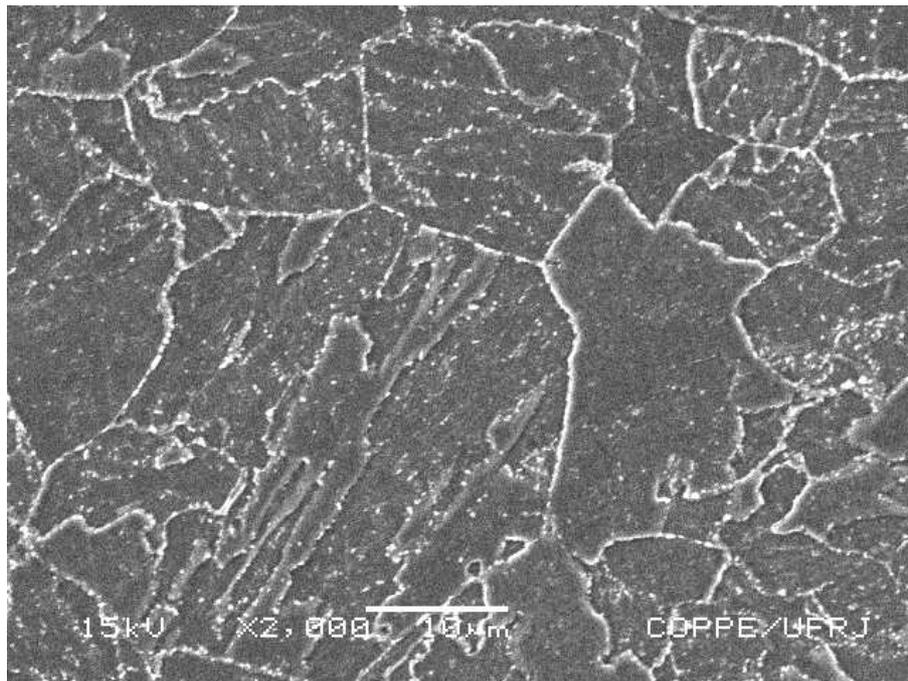


Figura IV.4: MEV do aço 2,25Cr-1Mo na condição “zero”, ataque Nital 2%.

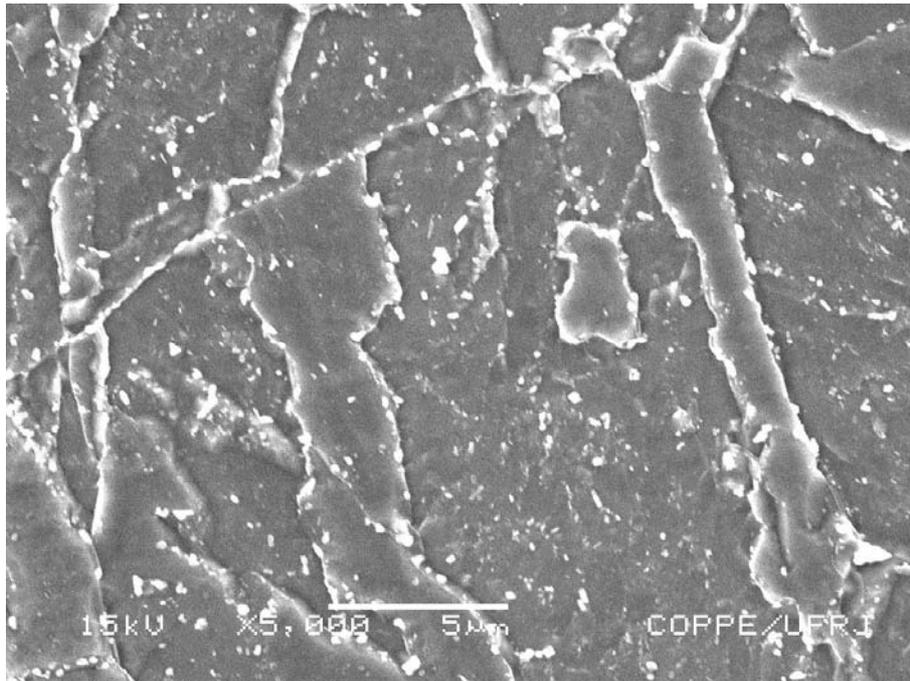


Figura IV.5: MEV do aço 2,25Cr-1Mo na condição “zero”, ataque Nital 2%.

As figuras IV.6 e IV.7 apresentam as micrografias da amostra na condição envelhecida em serviço, os carbonetos coalescidos apresentam-se sob a forma de bastonetes nos grãos bainíticos e arredondados e pequenos com uma dispersão homogênea nos grãos ferríticos. Observa-se, também, que esta condição apresenta maior proporção de grãos ferríticos.

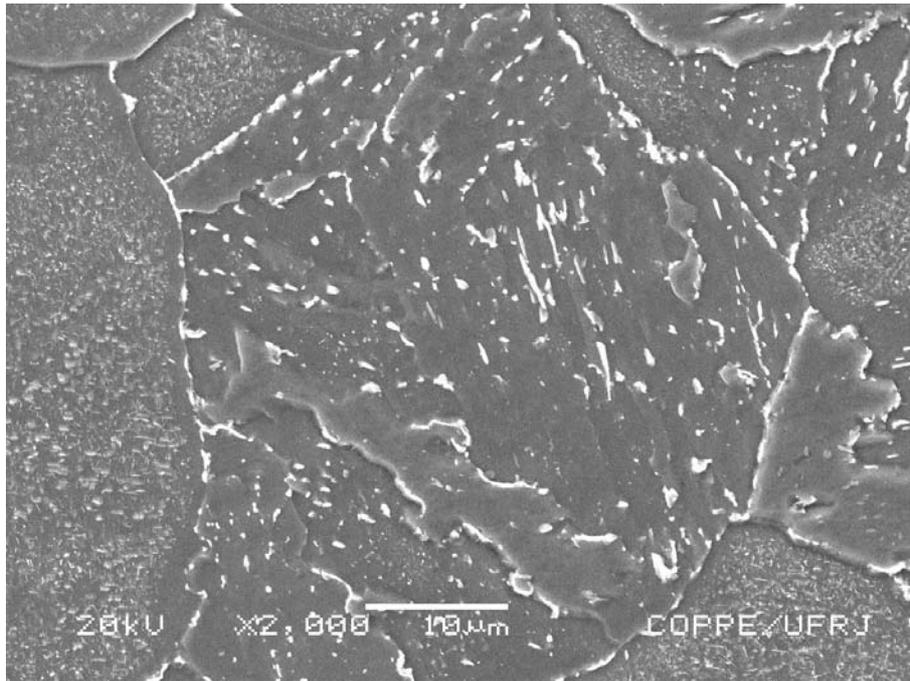


Figura IV.6: MEV do aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida em serviço, ataque Nital 2%.

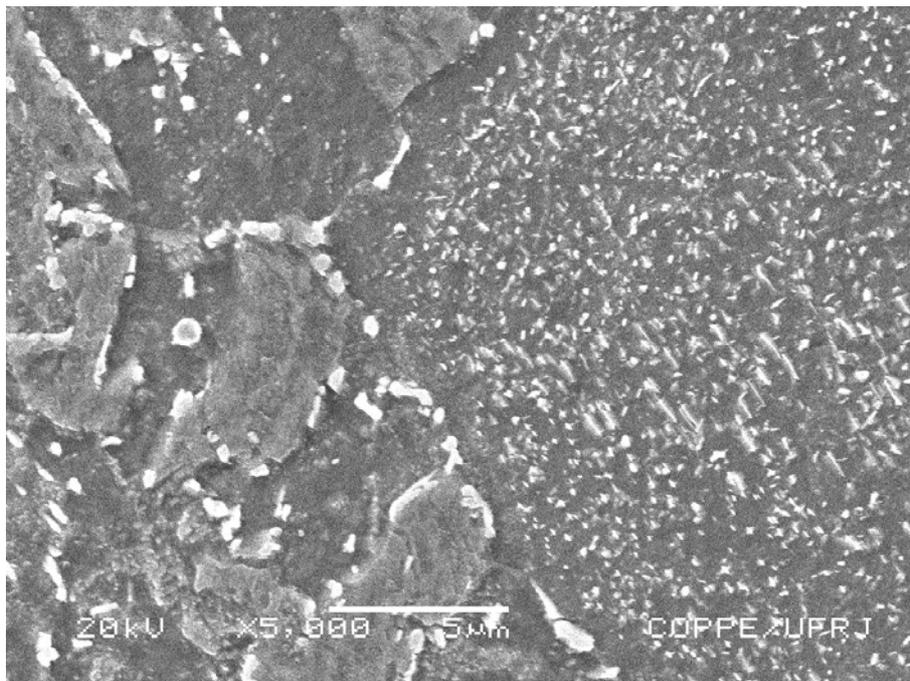


Figura IV.7: MEV do aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida em serviço, ataque Nital 2%.

Na condição envelhecida artificialmente observa-se, a partir das figuras IV.8 e IV.9, que ocorre predominância de finos e pequenos carbonetos dispersos

homogeneamente. Nota-se um arredondamento desses carbonetos devido ao envelhecimento.

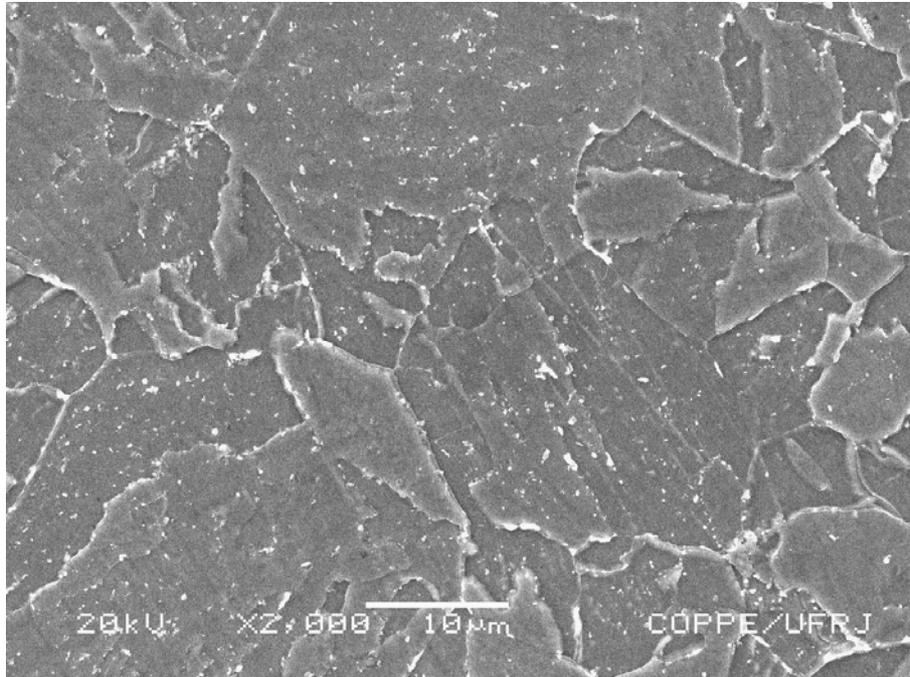


Figura IV.8: MEV do aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida artificialmente, ataque Nital 2%.

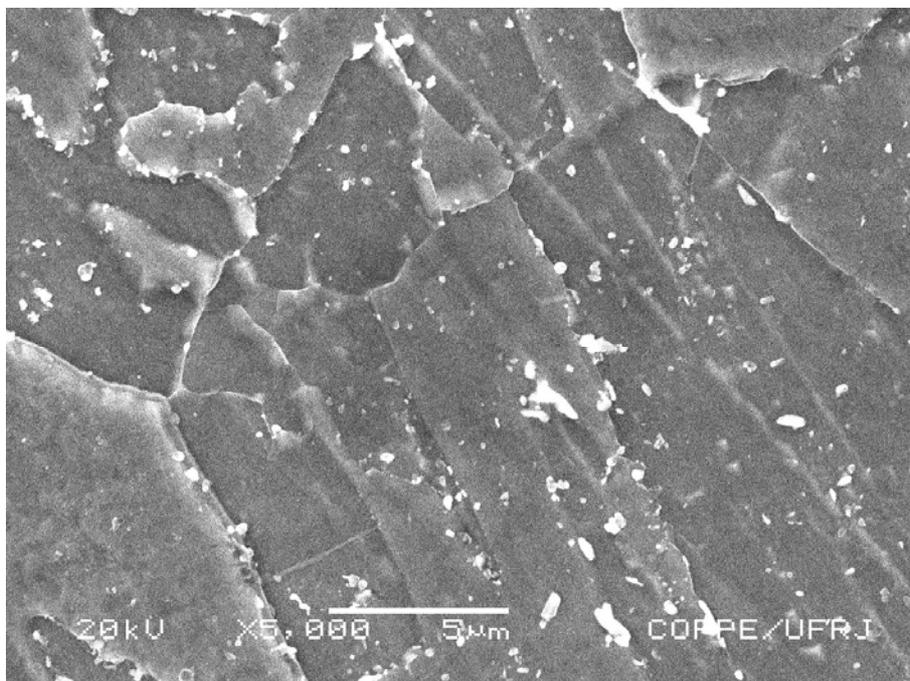


Figura IV.9: MEV do aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida artificialmente, ataque Nital 2%.

As análises da microestrutura por MEV indicaram que as amostras nas condições “zero”, envelhecidas em serviço e artificialmente apresentam uma microestrutura predominantemente bainítica. O aumento da precipitação também é observado após o envelhecimento. Além disso, na amostra envelhecida em serviço, nota-se uma forte precipitação de carbonetos coalescidos, assim como concluído nas análises da microscopia ótica e, de acordo com a análise química, esta maior quantidade de carbonetos sugere que seja resultado do maior teor de carbono nesta condição.

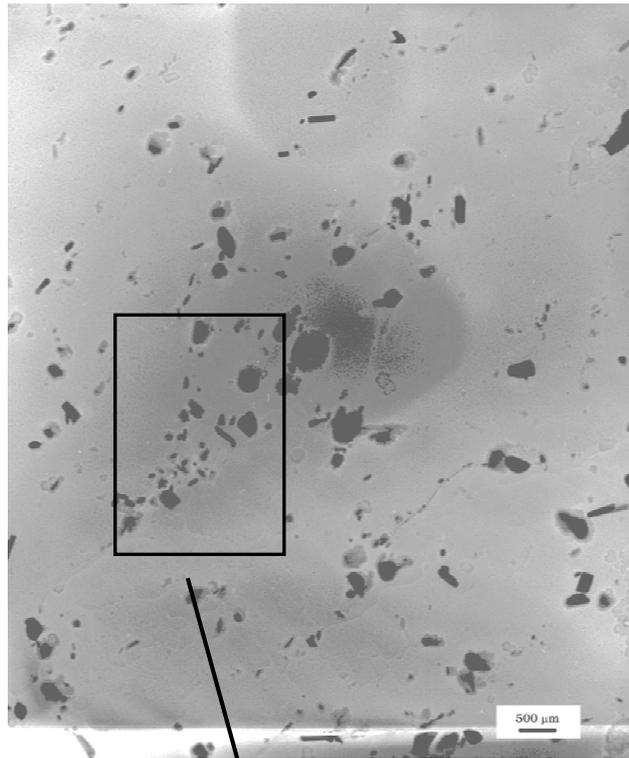
### IV.2.3- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A tabela IV.3 apresenta os resultados das análises dos carbonetos das amostras do aço 2,25Cr-1Mo examinadas por MET através de réplicas de extração. Os carbonetos foram identificados através da comparação de seus espectros com os espectros apresentados por FURTADO (2003) para o mesmo aço.

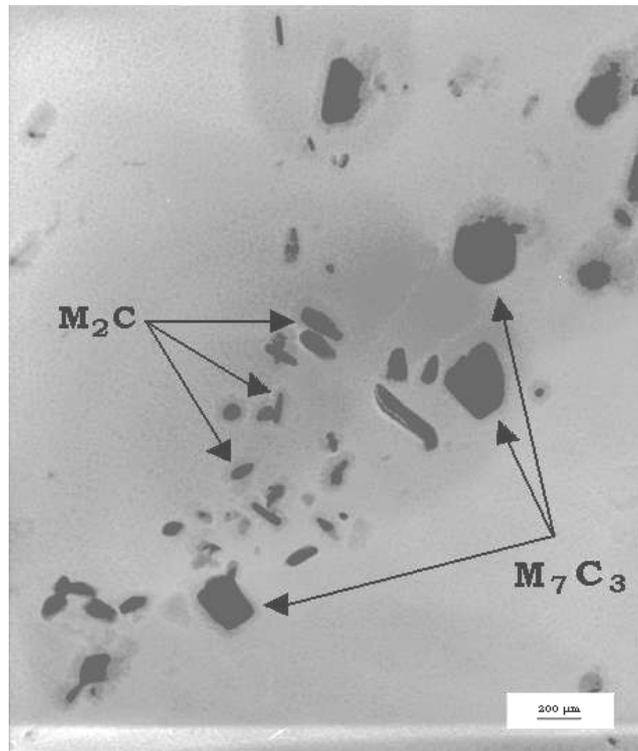
Tabela IV.3: Carbonetos analisados nas amostras do aço 2,25Cr-1Mo nas condições “zero”, envelhecida em serviço e envelhecida artificialmente.

Amostra	Carbonetos				
	M <sub>2</sub> C	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	(MoCr) <sub>2</sub> CN	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	M <sub>6</sub> C
Condição “zero”	presente			presente	
Envelhecida em serviço			presente	presente	presente
Envelhecida Artificialmente	presente	presente		presente	presente

A figura IV.10 apresenta as micrografias obtidas por MET para o aço 2,25Cr-1Mo na condição “zero”. Segundo a tabela IV.3, os precipitados presentes são os  $M_2C$  e  $M_7C_3$ . Observa-se que os precipitados do tipo  $M_2C$  aparecem em grande quantidade, são carbonetos pequenos e mais claros, apresentando-se na forma de bastonetes como pode ser observado em diferentes regiões da réplica analisada. A figura IV.11 apresenta os espectros de difração de elétrons secundários, EDS, dos carbonetos  $M_2C$  e  $M_7C_3$  obtidos a partir da amostra na condição “zero”.



(a)



(b)

Figura IV.10: Micrografias obtidas por MET do aço 2,25Cr-1Mo na condição “zero” com aumentos de (a) 10.000x e de (b) 30.000x.

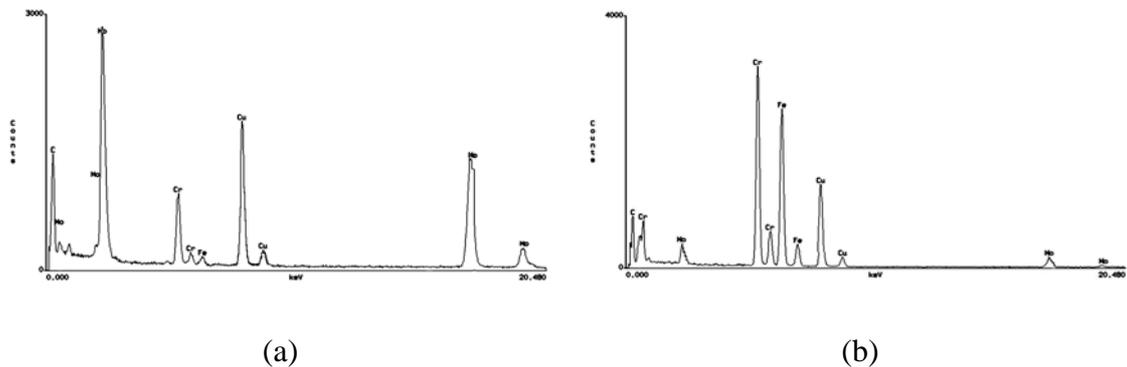
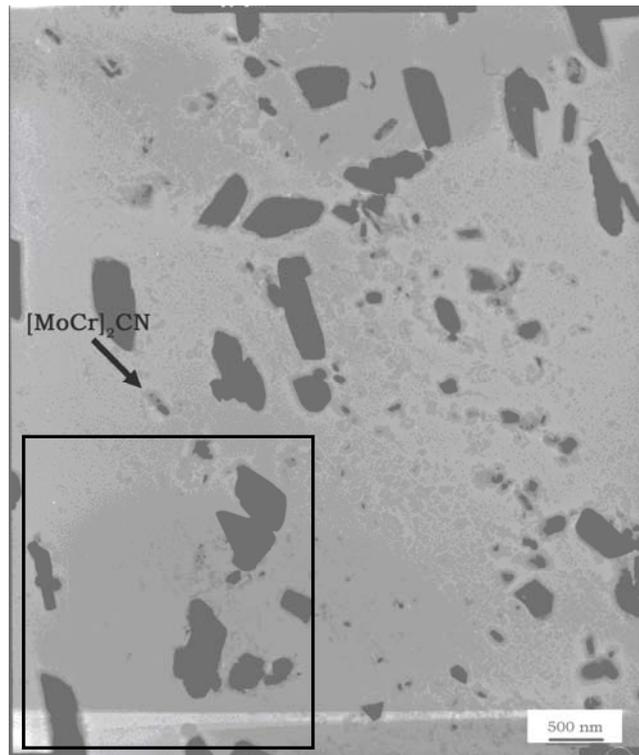


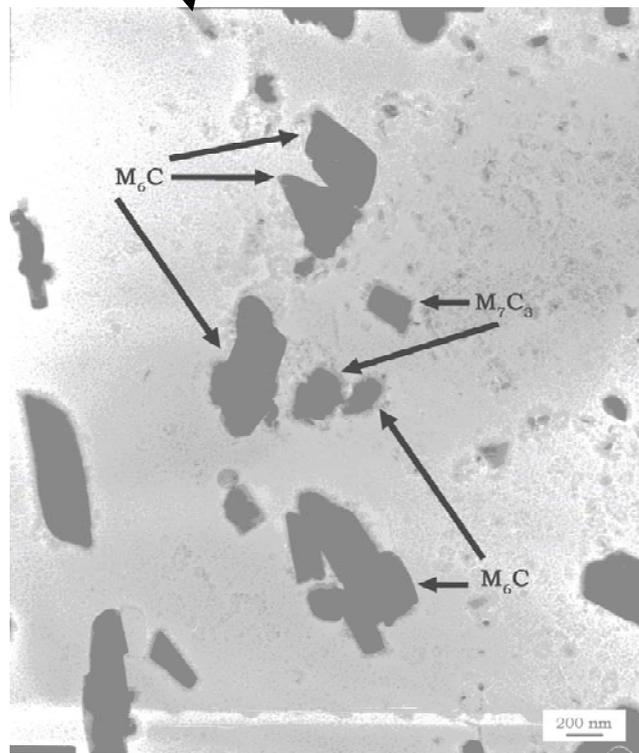
Figura IV.11: Espectros de EDS dos carbonetos (a)  $M_2C$  e (b)  $M_7C_3$  da amostra na condição “zero”.

A figura IV.12 apresenta as micrografias obtidas por MET do aço 2,25Cr-1Mo envelhecida em serviço. Segundo a tabela IV.3, observa-se que os carbonetos  $M_2C$  não estão presentes. Em contrapartida, os carbonetos  $(MoCr)_2CN$  e  $M_6C$  encontram-se precipitados além do  $M_7C_3$  como identificados através dos espectros apresentados na figura IV.13.

Do ponto de vista morfológico, os carbonetos  $(MoCr)_2CN$ , que é uma variação do carboneto  $M_2C$ , encontram sob a forma de agulhas pequenas quando comparados com os carbonetos  $M_6C$  e  $M_7C_3$ . Observam-se aglomerados de carbonetos grandes formados de  $M_6C$  e carbonetos  $M_7C_3$  também grandes, mas com coloração mais escura.



(a)



(b)

Figura IV.12: Micrografias obtidas por MET do aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida em serviço com aumentos de (a) 15.000x e de (b) 20.000x.

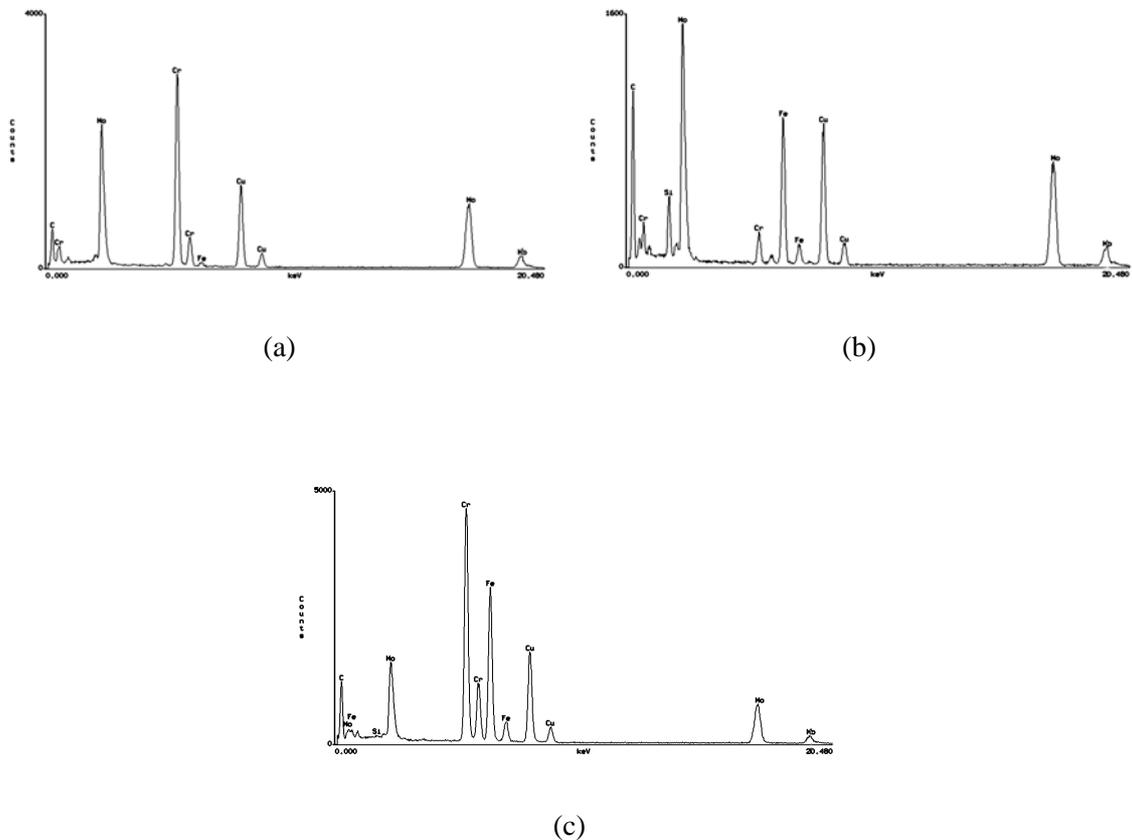


Figura IV.13: Espectros de EDS dos carbonetos (a)  $(\text{MoCr})_2\text{CN}$ , (b)  $\text{M}_6\text{C}$  e (c)  $\text{M}_7\text{C}_3$  da amostra envelhecida em serviço.

Nas micrografias apresentadas na figura IV.14 do aço 2,25Cr-1Mo envelhecida artificialmente, observa-se que o carboneto do tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  encontra-se entre os carbonetos do tipo  $\text{M}_7\text{C}_3$  e estes se apresentam com uma coloração mais clara e aglomerado. Na figura IV.15 observa-se a diferença morfológica dos carbonetos presentes nesta condição. Os carbonetos do tipo  $\text{M}_7\text{C}_3$ ,  $\text{M}_6\text{C}$  e  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  são maiores e os do tipo  $\text{M}_2\text{C}$  são menores e se apresentam sob a forma de bastonetes e arredondados. Os espectros desses carbonetos estão apresentados na figura IV.16.

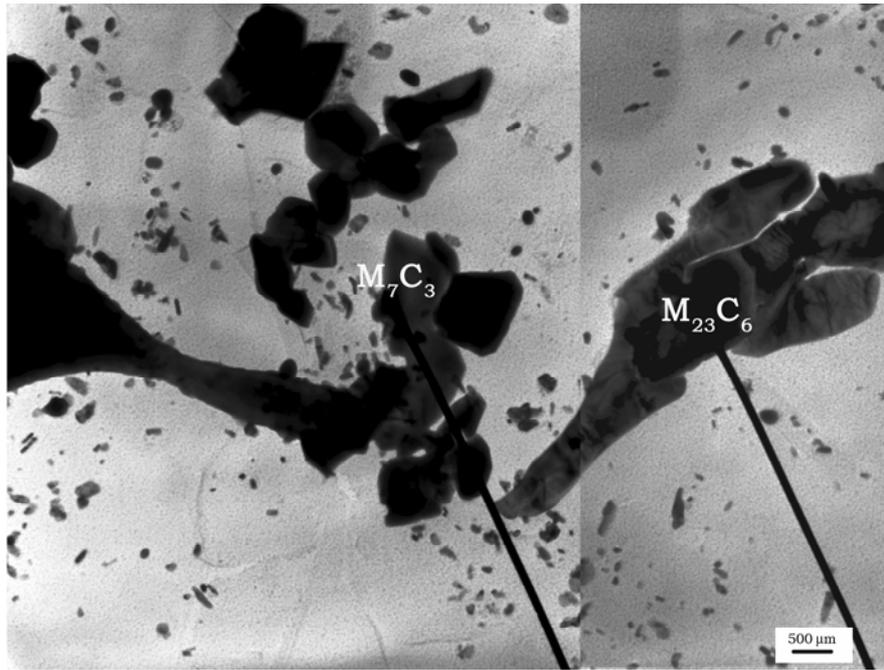
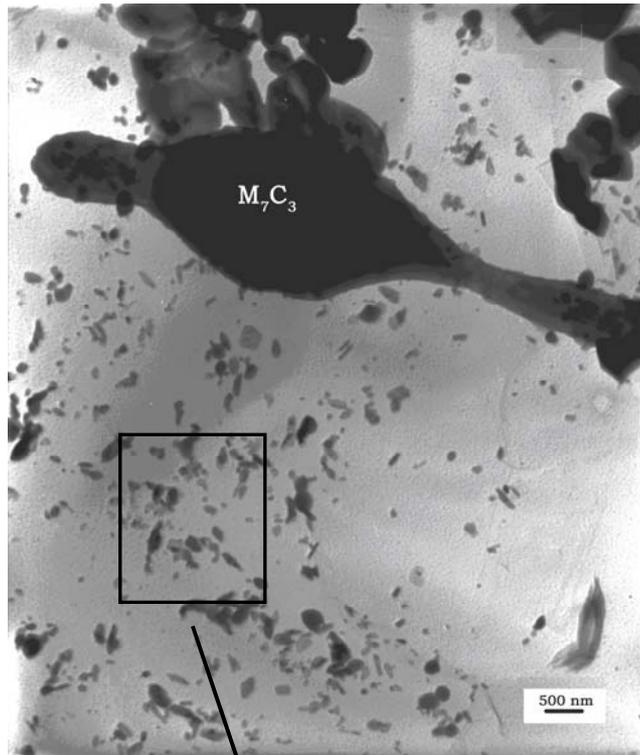
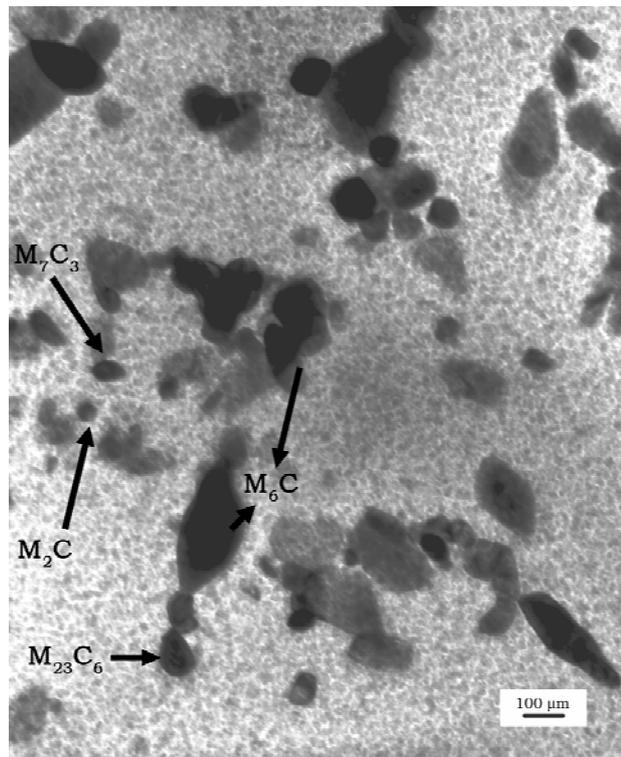


Figura IV.14: Micrografias obtidas por MET do aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida artificialmente com aumento de 12.000x.



(a)



(b)

Figura IV.15: Micrografias obtidas por MET do aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida artificialmente com aumentos de (a) 10.000x e de (b) 50.000x.

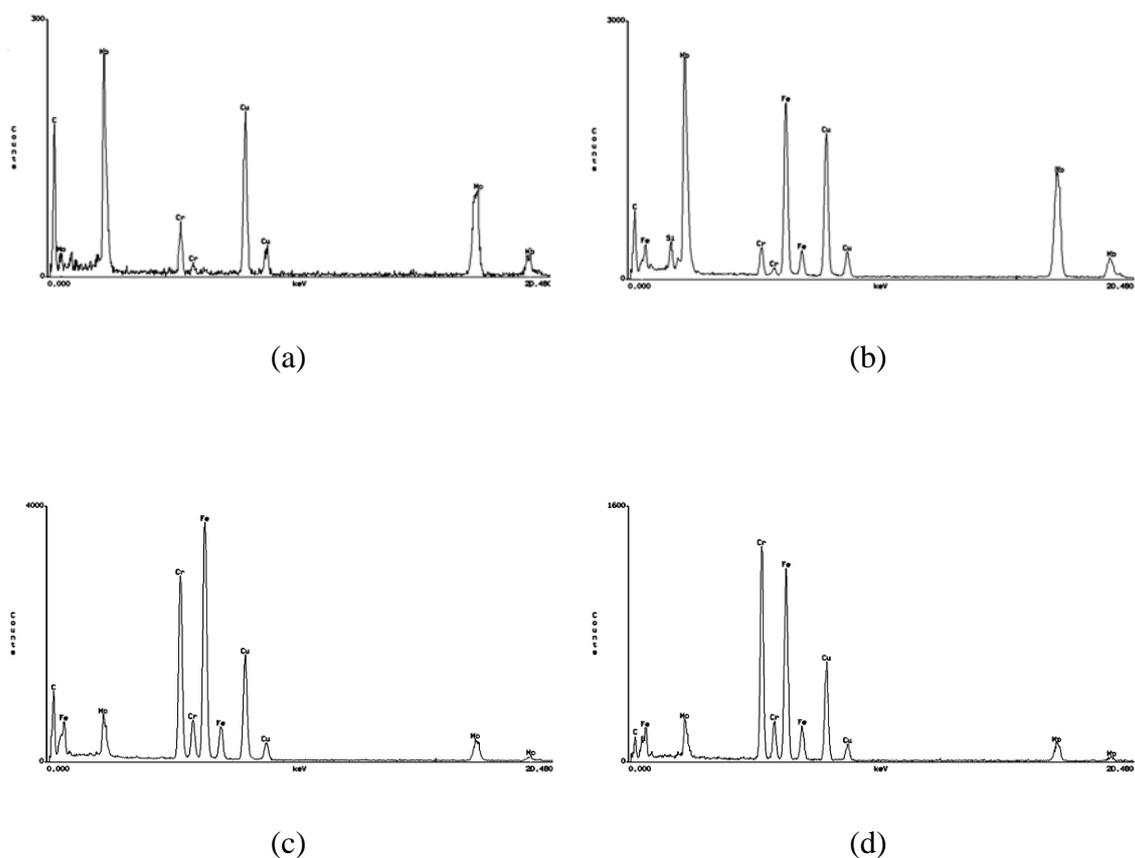


Figura IV.16: Espectros de EDS dos carbonetos (a)  $M_2C$ , (b)  $M_6C$ , (c)  $M_{23}C_6$  e (d)  $M_7C_3$  da amostra envelhecida artificialmente.

Os resultados obtidos através das análises de réplicas de extração por MET indicaram uma precipitação mais grosseira, presença de aglomerados (indicativo de coalescência) nas condições envelhecidas em serviço e artificialmente como dentro do esperado. A amostra na condição “zero” apresentou os carbonetos  $M_2C$  e  $M_7C_3$ , que são carbonetos típicos de amostras não envelhecidas, ou seja, sem ter sido exposta a altas temperaturas por um longo tempo como apresentado em outros trabalhos da literatura (FURTADO, 2003) para o mesmo aço.

Com a identificação dos carbonetos presentes em cada condição, observou-se que as três condições se apresentam em uma ordem gradativa da condição “zero” para a envelhecida em serviço como esquematizado na figura IV.17.

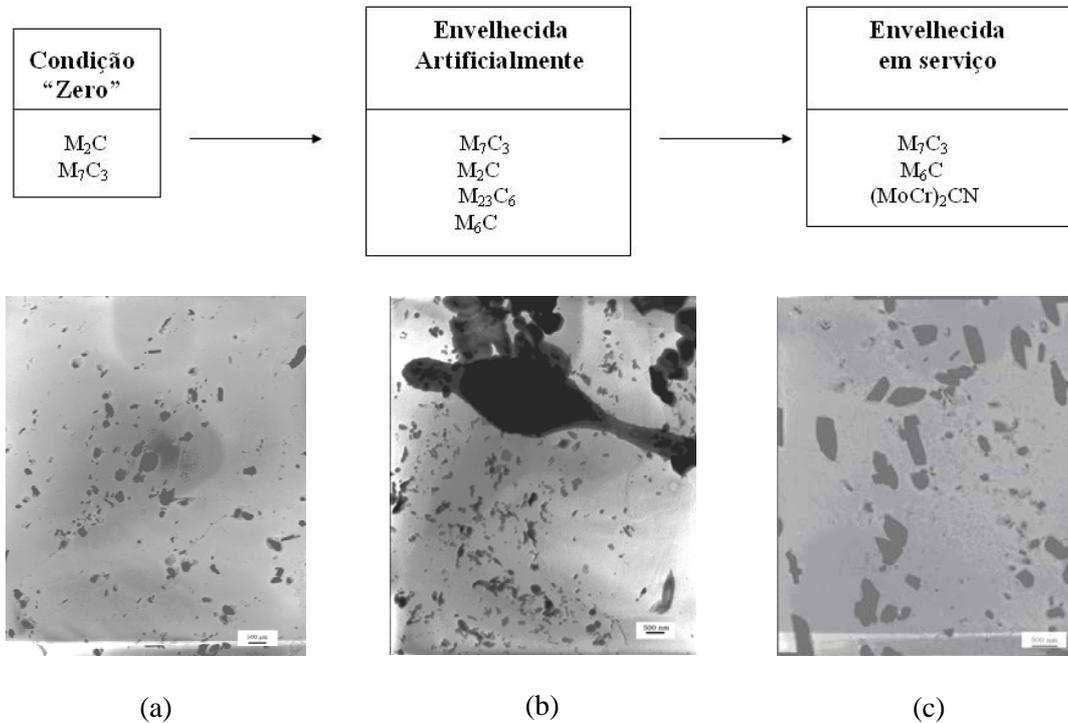


Figura IV.17: Esquema da seqüência de evolução de carbonetos observada no presente estudo (a) Condição “zero”, aumento de 10.000x, (b) envelhecida artificialmente, aumento de 10.000x e (c) envelhecida em serviço, aumento de 15.000x

A condição envelhecida em serviço não apresentou os carbonetos  $M_2C$  e  $M_{23}C_6$  e apresentou uma grande quantidade de  $M_6C$  indicando a condição mais envelhecida da amostra, além disso, a mesma apresentou resultados de tração e dureza como será visto adiante e tamanho de grão que corroboram com esta afirmação.

Como pode ser observado a partir do detalhe do diagrama apresentado na figura IV.18, a condição envelhecida artificialmente (690°C/100h) do aço 2,25Cr-1Mo apresentou os carbonetos esperados.

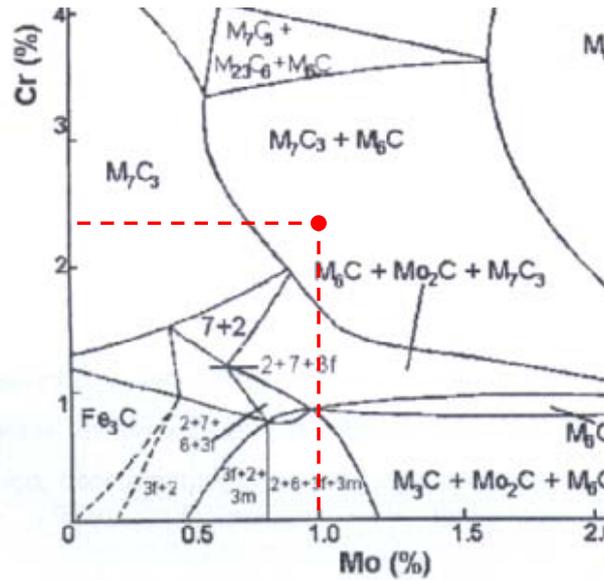


Figura IV.18: Constituição dos carbonetos presentes nos aços Cr-Mo em função do teor de cromo e molibdênio, após tratamento térmico a 650°C durante 1.000h (ANDREWS e HUGES, 1959) e o ponto onde a amostra envelhecida artificialmente se encontra.

Os resultados permitiram constatar a evolução dos carbonetos para formas mais estáveis como observado em outros trabalhos. Da condição “zero” para a envelhecida artificialmente ocorreu de fato o aparecimento dos carbonetos  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$  e na amostra envelhecida em serviço ocorreu a ausência do carboneto  $M_{23}C_6$  estando o resultado também de acordo com a seqüência de evolução dos carbonetos na bainita conforme apresentado por BAKER e NUTTING (1959).

### IV.3- Testes de Permeação

As curvas apresentadas nas figuras a seguir foram obtidas a partir dos testes eletroquímicos de permeação do hidrogênio para o aço 2,25Cr-1Mo nas condições “zero”, envelhecida em serviço e envelhecida artificialmente. Os resultados das curvas de permeação de hidrogênio referem-se à aplicação de um carregamento catódico de 1 mA e a utilização da solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1M +  $\text{As}_2\text{O}_3$  2mg no lado de geração de hidrogênio, lado galvanostático.

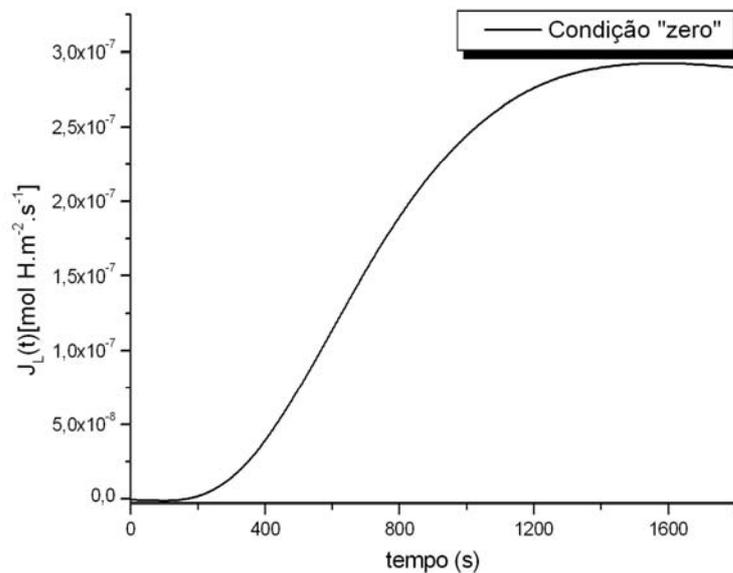


Figura IV.19: Curva típica de permeação do hidrogênio para o aço 2,25Cr-1Mo na condição “zero”,

$L=0,89\text{mm}$ .

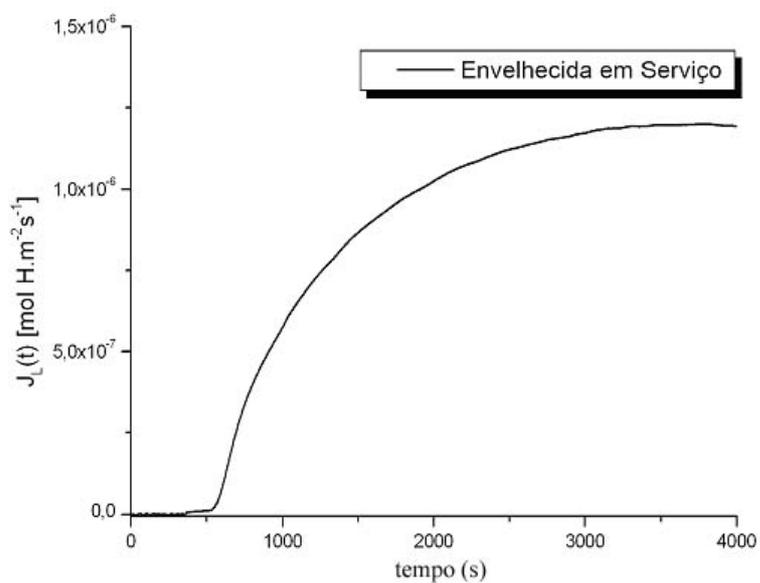


Figura IV.20: Curva típica de permeação do hidrogênio para o aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida em serviço,  $L=0,74\text{mm}$ .

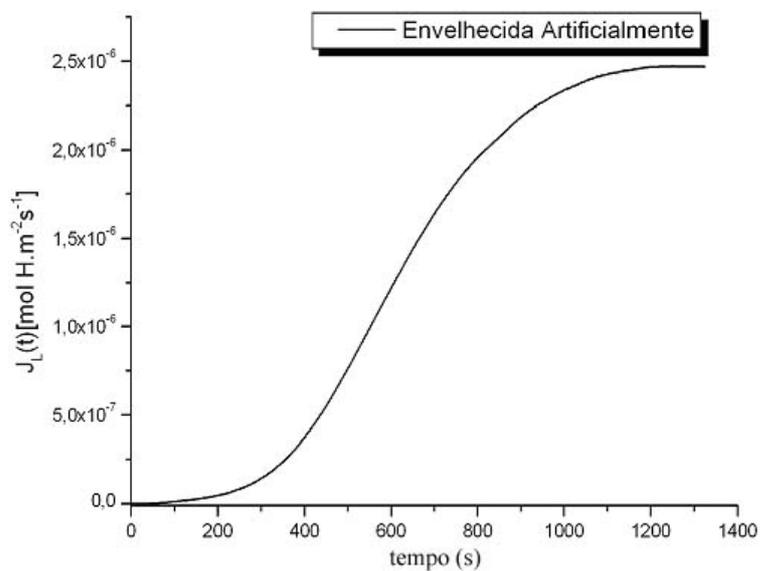


Figura IV.21: Curva típica de permeação do hidrogênio para o aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida artificialmente,  $L=0,52\text{mm}$ .

A tabela IV.4 mostra os valores dos parâmetros de permeação de hidrogênio obtidos a temperatura ambiente, para os aços do presente estudo.

Tabela IV.4: Parâmetros de permeação do hidrogênio (Difusibilidade,  $D_{ap}$ , Fluxo de hidrogênio,  $J_{\infty}$ , Solubilidade  $S_{ap}$ ) para o aço 2,25Cr-1Mo obtidos dos testes de permeação para as condições do presente estudo.

Amostra	$D_{ap}$ ( $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ )	$J_{\infty}$ ( $10^{-6} \text{ mol H.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )	$S_{ap}$ ( $\text{mol.H m}^{-3}$ )
Condição “zero”	$1,97 \pm 0,40$	$0,29 \pm 0,66$	$1,32 \pm 0,51$
Envelhecida em Serviço	$0,76 \pm 0,06$	$1,20 \pm 0,18$	$11,72 \pm 0,44$
Envelhecida artificialmente	$0,63 \pm 0,04$	$2,46 \pm 0,04$	$20,31 \pm 0,45$

Analisando comparativamente os valores apresentados na tabela IV.4 observa-se que o envelhecimento contribuiu para a diminuição da difusibilidade tanto na condição artificial como em serviço. Isto se dá devido ao coalescimento e precipitação de carbonetos capazes de aprisionar maior quantidade de hidrogênio.

Nota-se, ainda, que o valor da solubilidade do aço envelhecido em serviço e artificialmente pode ser também atribuído à presença de carbonetos coalescidos, principalmente nos contornos de grão, que são sítios favoráveis para aprisionar H, além de permitir um aumento de fluxo de hidrogênio. Este aumento foi menor para a condição envelhecida em serviço devido ao fato de que não só a presença dos carbonetos explica os resultados de permeação, mas também a distribuição, o tamanho e o tipo. No caso da amostra na condição envelhecida em serviço a distribuição de

carbonetos não é uniforme resultando em uma diminuição no fluxo de hidrogênio mesmo tendo a difusibilidade próxima da condição envelhecida artificialmente. Tal fato pode ser melhor entendido a partir do desenho esquemático da figura IV.22, onde observa-se uma diminuição do fluxo de hidrogênio nas regiões ricas em carbonetos (região B).

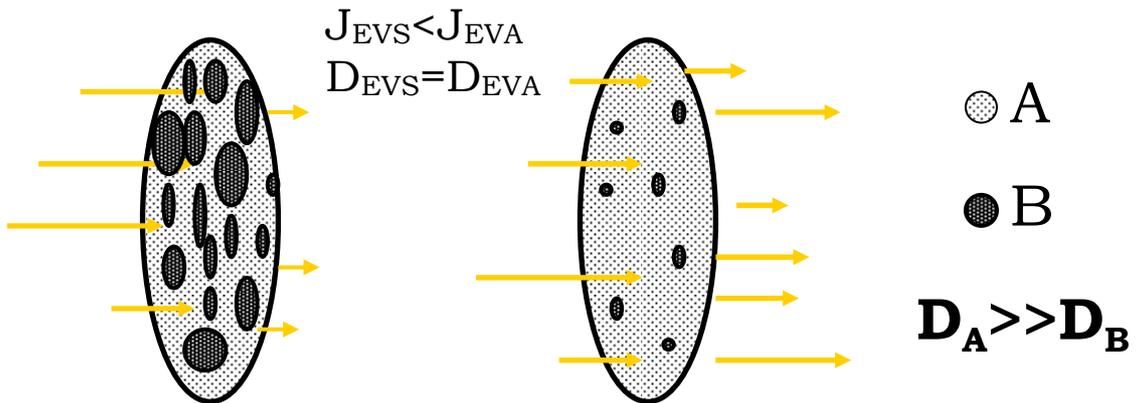


Figura IV.22: Desenho esquemático da influência da distribuição não uniforme dos carbonetos no fluxo de hidrogênio (EVS=envelhecida em serviço, EVA=envelhecida artificialmente).

Uma outra observação é que para a condição “zero” a elevada difusibilidade também foi influenciada pelo menor tamanho de grão, já que este atua como um caminho livre para o hidrogênio.

A análise da difusibilidade do hidrogênio nos aços 2,25Cr-1Mo nas condições “zero”, envelhecida em serviço e envelhecida artificialmente do presente estudo pode ser melhor compreendida através da simulação das curvas de permeação (figura IV.23) com os resultados obtidos. A figura IV.23 apresenta o fluxo de hidrogênio em função do tempo tomando-se por base uma espessura média  $L=0,7\text{mm}$  para todas as amostras.

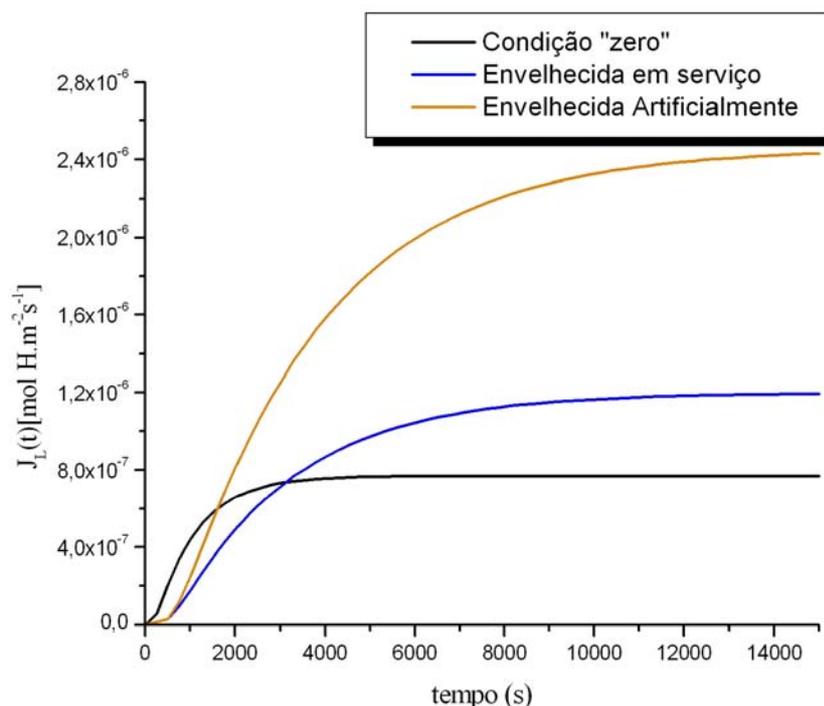


Figura IV.23: Curvas de permeação do hidrogênio para as amostras nas condições “zero”, envelhecida em serviço e envelhecida artificialmente.

Observa-se a partir da figura IV.23 que para a amostra envelhecida em serviço o tempo necessário para que a difusão do hidrogênio se processe é maior quando comparado com as outras condições do estudo. Pode-se afirmar, então, que a difusibilidade do hidrogênio é menor do que aquela para as outras condições. Além disso, observa-se que a área abaixo da curva de permeação da amostra na condição envelhecida artificialmente indica que para esta condição a solubilidade é maior sugerindo a presença de aprisionadores mais fortes nessa condição.

Portanto, a diferença entre os parâmetros obtidos indica que com o envelhecimento a difusão diminui e a solubilidade aumenta, pois durante o envelhecimento ocorre precipitação e coalescência de carbonetos resultando em interfaces que são sítios favoráveis para aprisionar hidrogênio.

A figura IV.24 mostra as curvas de permeação da figura IV.23 normalizadas em função do valor de cada fluxo no estado estacionário. Com isso, podem ser observados diretamente os efeitos do aumento de precipitação no aumento do tempo para ocorrer a difusão o que conseqüentemente refere-se a uma diminuição da difusibilidade.

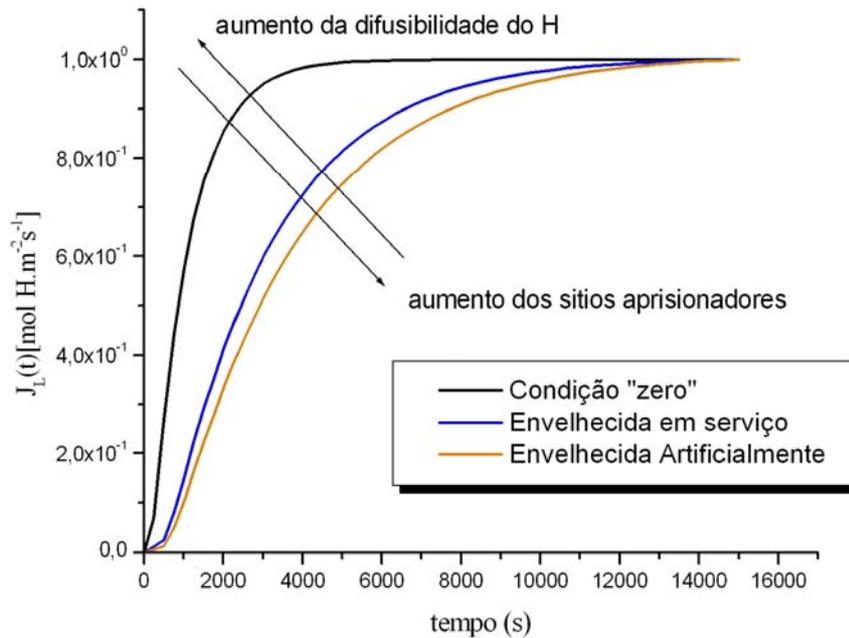


Figura IV.24: Curvas de permeação do hidrogênio para as amostras nas condições “zero”, envelhecida em serviço e envelhecida artificialmente.

Os resultados indicam que o envelhecimento contribui para a diminuição da difusibilidade, mas mesmo assim, existem outros fatores que podem contribuir para isto tal como a distribuição, composição química e morfologia dos carbonetos.

Utilizando a equação II.11 e os valores da tabela IV.1 (composição química), tem-se que o valor do carbono equivalente (CE) para o aço na condição “zero” é 0,77 e para o aço na condição envelhecida em serviço, 0,82.

Observa-se, a partir da figura IV.25, que o CE calculado para os aços nas condições “zero” e envelhecida em serviço do presente estudo (Pontos 8 e 9) está de

acordo com os resultados encontrados na literatura. A difusibilidade diminui de magnitude cerca de duas ordens de grandeza variando de 0,25 (aços médios) a 1,1 (para aços 9Cr-1Mo) com o aumento do teor de elementos de liga.

Entretanto, não só os elementos de liga determinam um aumento ou uma diminuição na difusibilidade, como pode ser claramente notado com a colocação do ponto da amostra na condição envelhecida artificialmente (Ponto 10). A difusibilidade diminuiu sem alteração da composição química, apenas com o coalescimento e precipitação dos carbonetos.

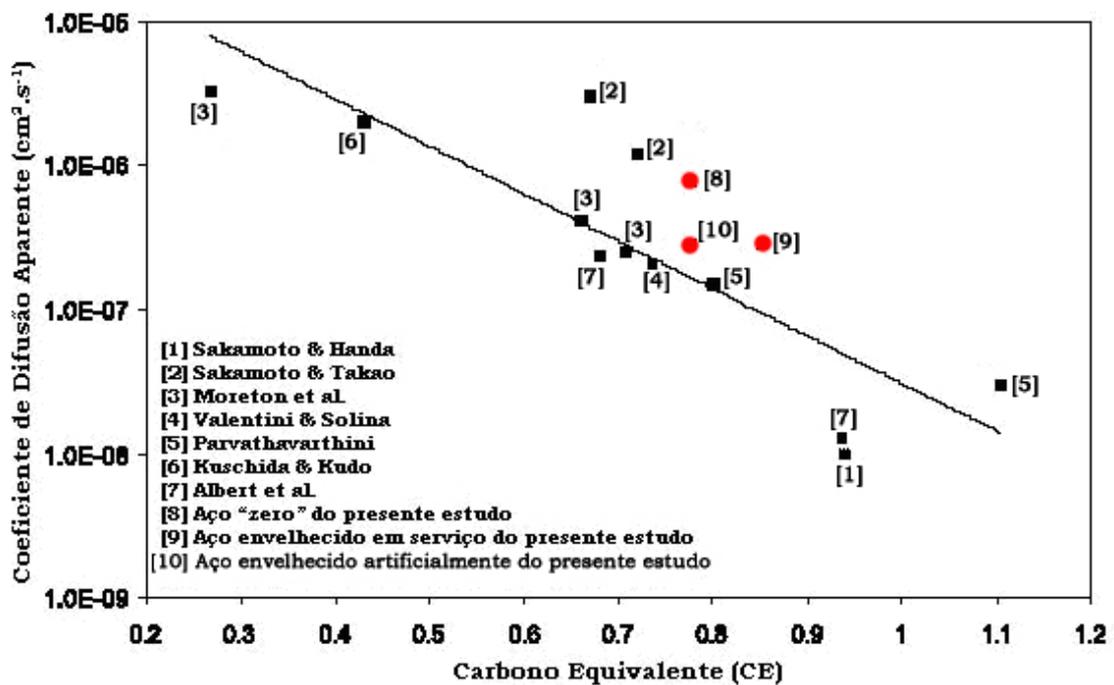


Figura IV.25: Variação da difusibilidade do hidrogênio a temperatura ambiente com a composição química (adaptado da referência ALBERT et al, 2003).

#### IV.4- Tração Uniaxial

As curvas de tensão-deformação de engenharia do aço 2,25Cr-1Mo, hidrogenadas e não-hidrogenadas, estão mostradas nas figuras a seguir. A figura IV.26 apresenta as curvas para as amostras nas condições “zero” hidrogenada e não hidrogenada. Observa-se um patamar de escoamento descontínuo para ambas as condições. Os valores de tensão de escoamento e de resistência são bem próximos. Já a ductilidade diminuiu em 55% devido à fragilização ocasionada pela presença de hidrogênio.

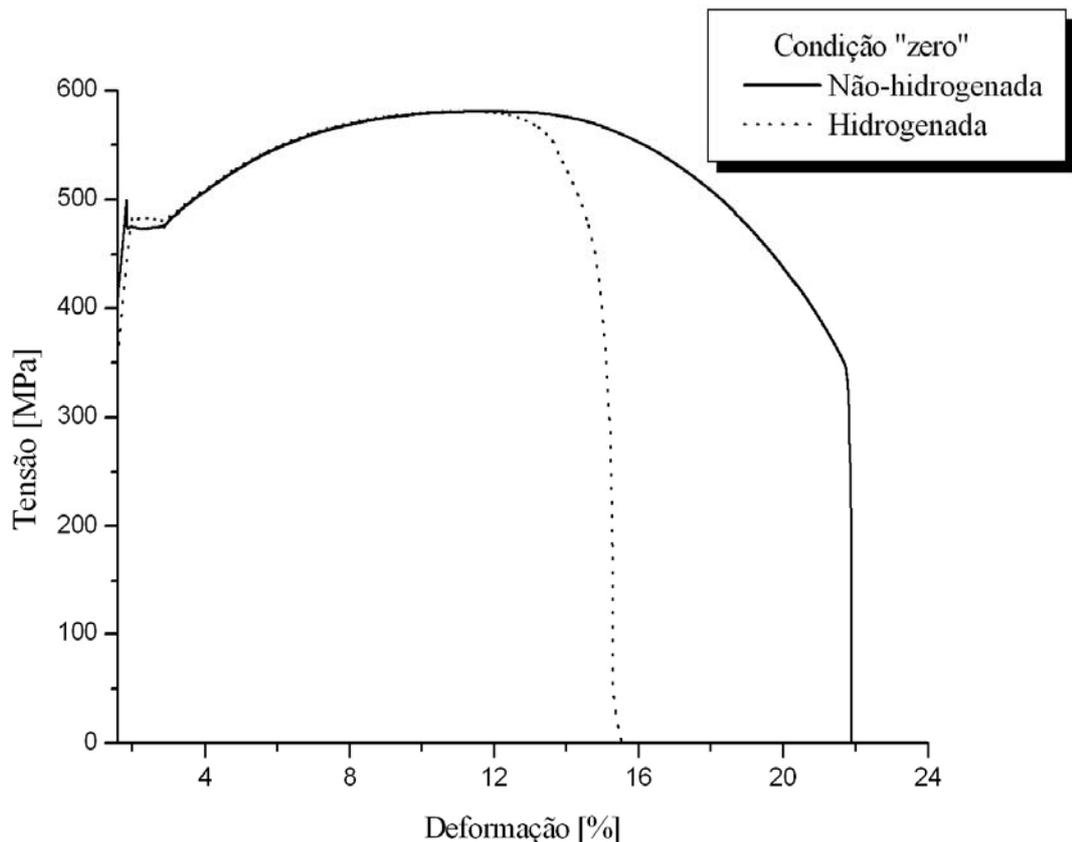


Figura IV.26: Curvas de tensão-deformação de engenharia do aço 2,25Cr-1Mo na condição “zero” hidrogenada e não hidrogenada.

A figura IV.27 apresenta as curvas correspondentes à amostra na condição envelhecida em serviço hydrogenada e não hydrogenada. Observa-se que as curvas não apresentam patamar de escoamento e que os valores de tensão de escoamento e de resistência não se alteram com a presença de hidrogênio. No caso, a redução de ductilidade ocasionada pelo hidrogênio foi de 64%.

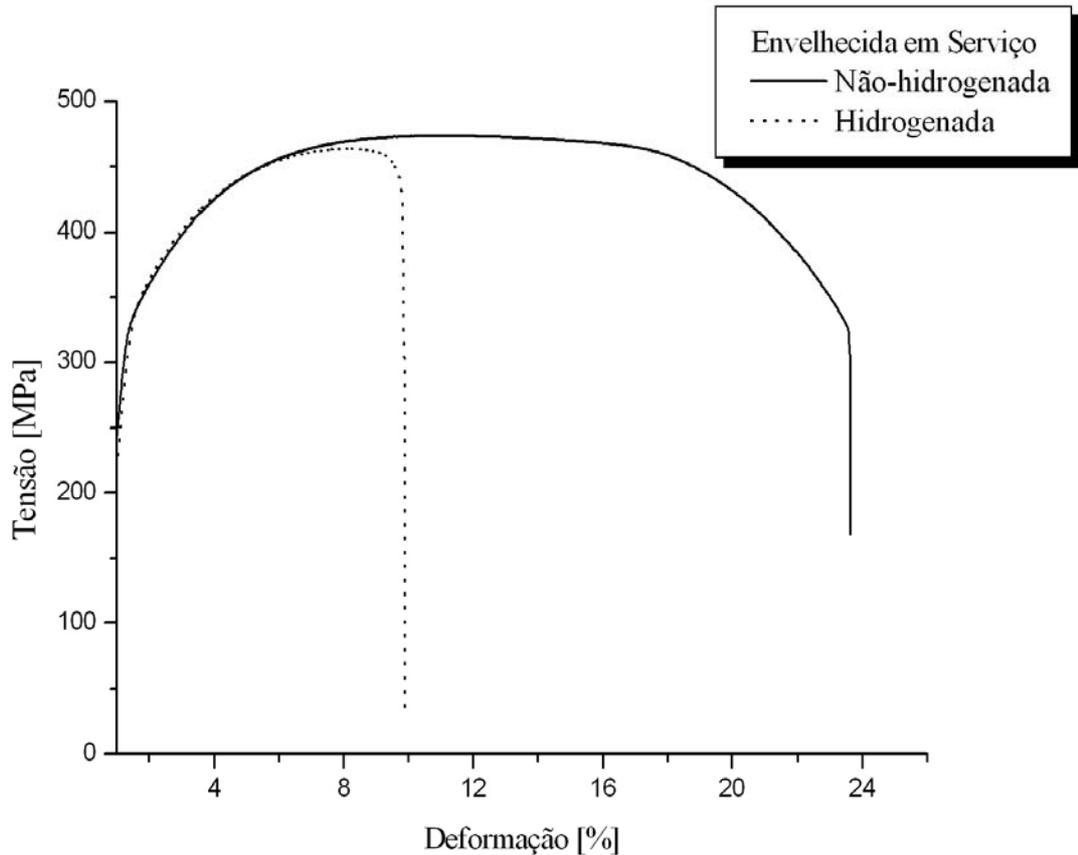


Figura IV.27: Curvas típicas de tensão-deformação de engenharia do aço 2,25Cr-1Mo envelhecida em serviço hydrogenada e não hydrogenada.

A figura IV.28 apresenta as curvas para as amostras na condição envelhecida artificialmente hydrogenada e não hydrogenada. Observa-se que a amostra não hydrogenada apresenta patamar de escoamento descontínuo e com a hidrogenação este patamar desaparece e os valores de tensão de escoamento e de resistência diminuem

juntamente com a ductilidade. A presença do hidrogênio resultou em uma diminuição de 46% na ductilidade.

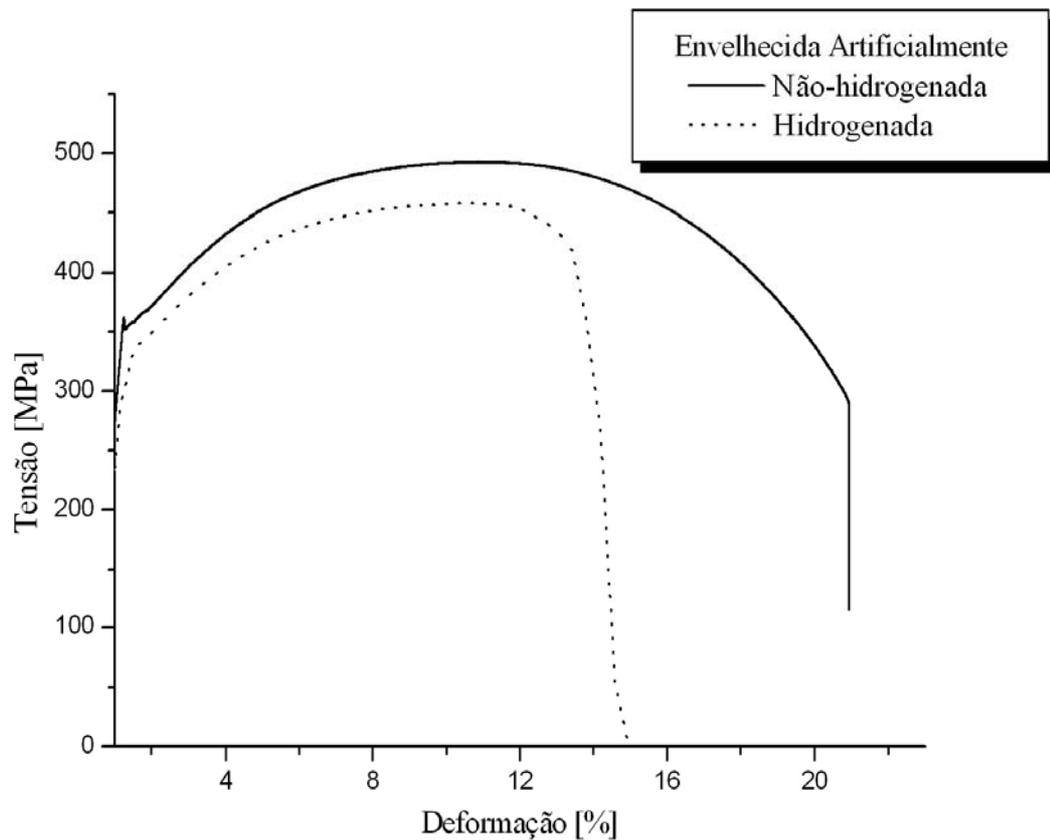


Figura IV.28: Curvas de tensão-deformação de engenharia do aço 2,25Cr-1Mo envelhecida artificialmente hidrogenada e não hidrogenada.

As tabelas IV.5 e IV.6 apresentam os valores médios das propriedades mecânicas obtidas a partir das curvas tensão-deformação de engenharia e medidas de dureza Vickers para todas as condições do presente estudo.

Tabela IV.5: Propriedades Mecânicas em tração das amostras nas condições hidrogenadas e não-hidrogenadas do aço 2,25Cr-1Mo.

	$\sigma_{LE}$ (MPa)	$\sigma_{LR}$ (MPa)	$\epsilon$ (%)
Condição “zero”	477 ± 6,8	587 ± 5,7	21,52 ± 1,5
Condição “zero” Hidrogenada	469 ± 8,4	574 ± 7,7	9,60 ± 2,9
Envelhecida em serviço	320 ± 5,5	475 ± 2,6	21,91 ± 0,9
Envelhecida em serviço Hidrogenada	335 ± 6,0	466 ± 2,1	7,9 ± 1,8
Envelhecida Artificialmente	353 ± 0,7	494 ± 0,3	20,00 ± 0,2
Envelhecida Artificialmente Hidrogenada	356 ± 10,4	474 ± 10,6	10,72 ± 2,3

Tabela IV.6: Dureza Vickers do aço 2,25Cr-1Mo nas condições “zero”, envelhecida em serviço e envelhecida artificialmente.

Amostra	Condição “zero”	Envelhecida em Serviço	Envelhecida Artificialmente
Medida de Dureza (HV)	191 ± 2,4	155 ± 1,9	165 ± 1,8

A fragilização nos aços que operam em equipamentos para hidrogenação como, por exemplo, o aço 2,25Cr-1Mo do presente estudo, ocorre quando estes durante a operação em temperaturas próximas de 420°C absorvem o hidrogênio e quando ocorre o resfriamento da temperatura de operação para temperatura entre 30 e 40°C devido às paradas programadas o hidrogênio se difunde deteriorando as propriedades mecânicas do material (ASM METALS HANDBOOK, 1990). Durante a análise das curvas de tração e obtenção dos valores de propriedades mecânicas observou-se que em temperatura ambiente a maior degradação causada com a presença do hidrogênio é a perda da ductilidade, corroborando com outros trabalhos (STRNADEL, 1998, SIDDIQUI et al., 2005, TIWARI et al., 2000, ZAKROCZYMSKI et al., 2005)

Quando se compara o resultado entre as condições das amostras não hidrogenadas, nota-se que a condição “zero” apresentou os maiores valores de limite de escoamento, de resistência e de dureza. A dispersão de partículas finas e a presença de um campo elástico de deformação na matriz devido à presença de elementos em solução sólida (pois a mesma se encontra em estágio de envelhecimento inicial) representam barreiras efetivas ao movimento de discordâncias (ASM METALS HANDBOOK, 1990, FURTADO, 2003), resultando em um patamar de escoamento descontínuo.

Analisando em função do tempo e da temperatura de envelhecimento ocorre uma competição entre o endurecimento ocasionado por solução sólida e pela precipitação. Observa-se que a condição envelhecida artificialmente apresenta um patamar de escoamento descontínuo menos representativo do que para a condição “zero” e que os valores de limite de escoamento, de resistência e de dureza são menores.

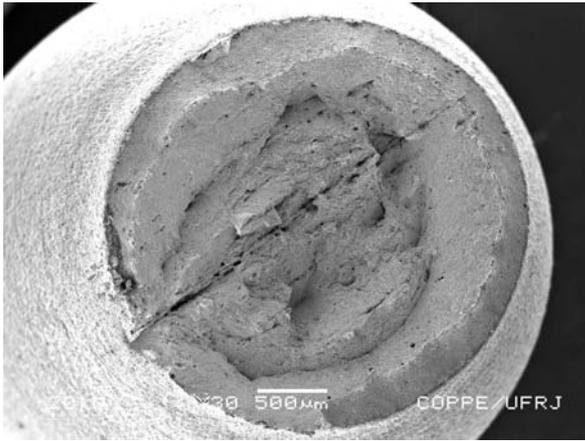
Já a condição envelhecida em serviço apresenta valores ainda menores de limite de escoamento, de resistência e de dureza, o que demonstra que a mesma se encontra em um estágio mais envelhecido. Além disso, a presença de carbonetos coalescidos e

mais estáveis como identificados por MET, do tipo  $M_6C$ , e, quando comparado com as outras condições do estudo, um maior tamanho de grão, ocasionado por longos períodos em altas temperaturas, contribui com esta análise. Vale ressaltar, que nesta condição a ausência de patamar descontínuo de escoamento é esperada.

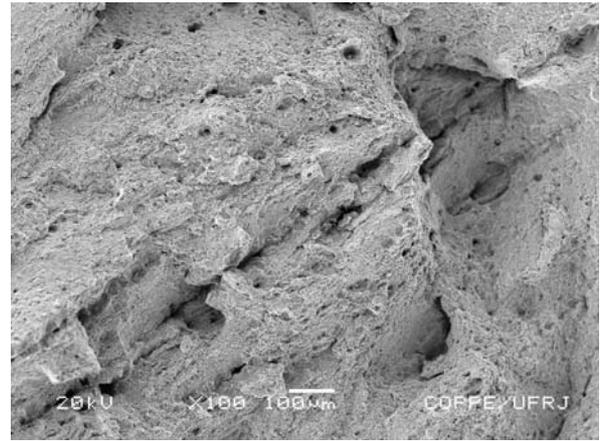
Analisando o efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas, como já dito anteriormente, a perda de ductilidade é o maior efeito verificado nestas condições de carregamento. No caso da condição envelhecida artificialmente hidrogenada observou-se uma maior variação nos resultados. A perda de ductilidade foi maior, aproximadamente 64%, para a condição envelhecida em serviço, pois a mesma apresentou maior susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio devido a grande quantidade de acúmulo de hidrogênio na amostra e a presença de carbonetos precipitados de forma não homogênea, o que contribui para uma segregação preferencial de  $H_2$  em um grão em relação ao outro.

#### **IV.5- Análise Fractográfica**

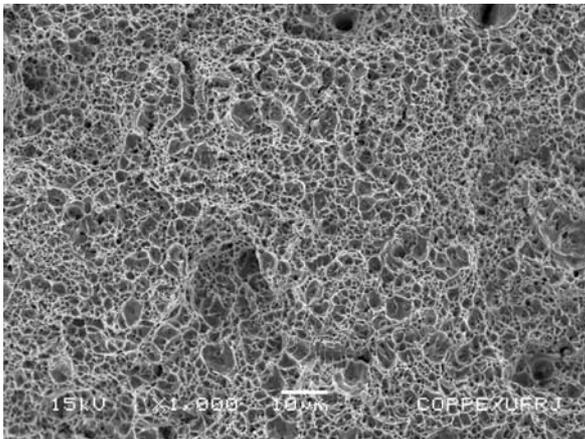
As figuras IV.29, IV.30 e IV.31 mostram as micrografias eletrônicas de varredura das superfícies de fratura, em tração uniaxial, do aço 2,25Cr-1Mo nas condições “zero”, envelhecida em serviço e envelhecida artificialmente, respectivamente, as quais apresentam morfologia essencialmente dúcteis. Observa-se nas micrografias de menor aumento, a típica fratura taça-cone, marcada pelo empescoamento do corpo de prova na região de fratura. Além desse aspecto notam-se, nos maiores aumentos, superfícies rugosas e formação de microcavidades, resultado do micromecanismo de formação de vazios e coalescência dos mesmos durante o processo de fratura dúctil.



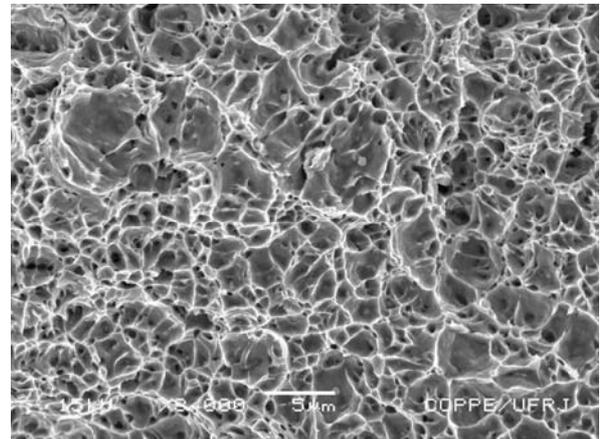
(a)



(b)

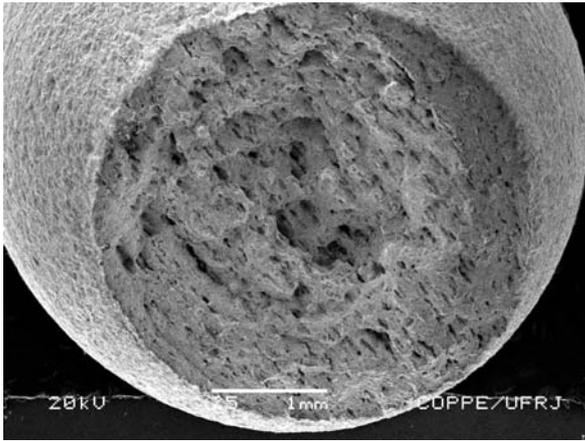


(c)

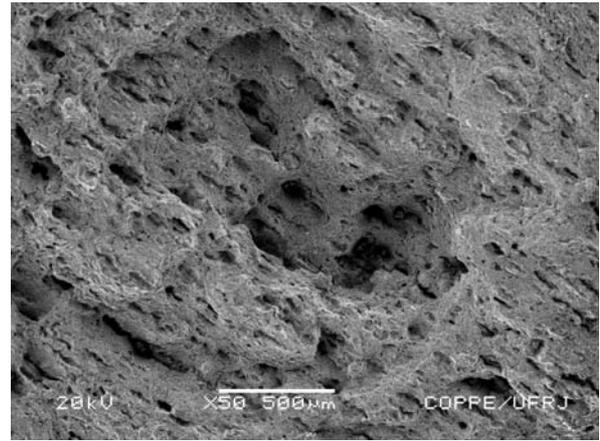


(d)

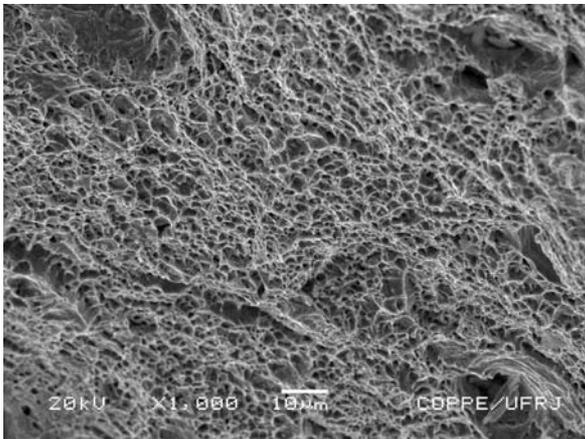
Figura IV.29: Micrografia eletrônica de varredura de amostra do aço 2,25Cr-1Mo na condição “zero”, fraturada em tração uniaxial, mostrando fratura dúctil com superfície rugosa, nos aumentos (a) empensoçamento, (b) rugosidade, (c) e (d) presença de microcavidades.



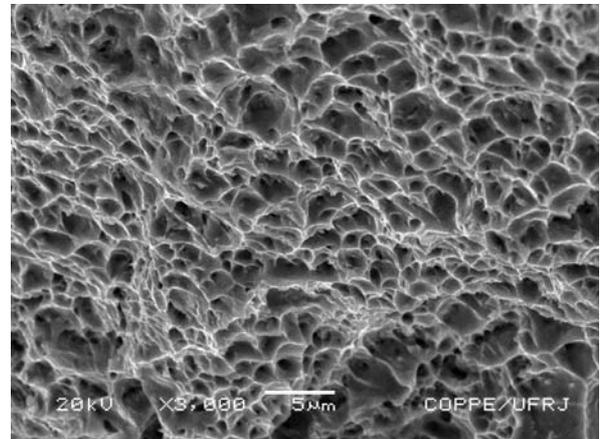
(a)



(b)

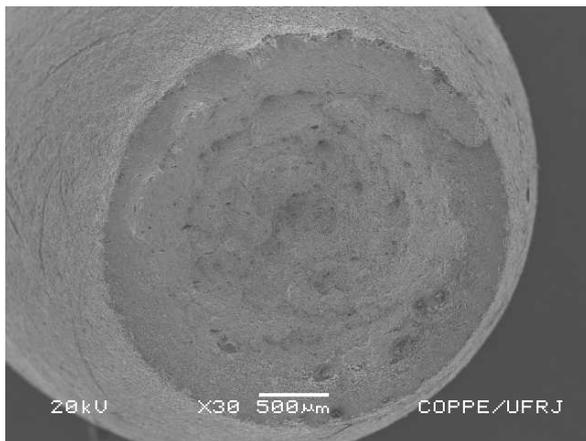


(c)

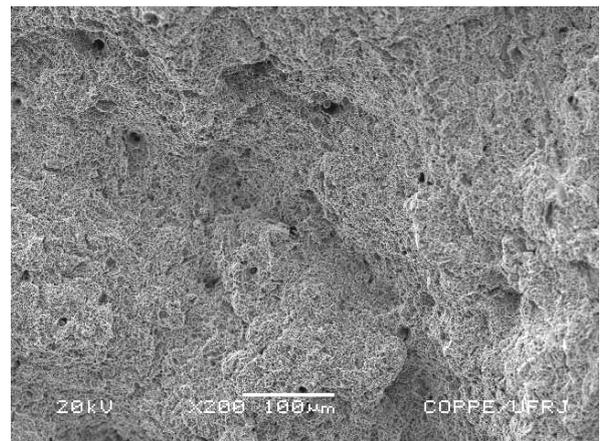


(d)

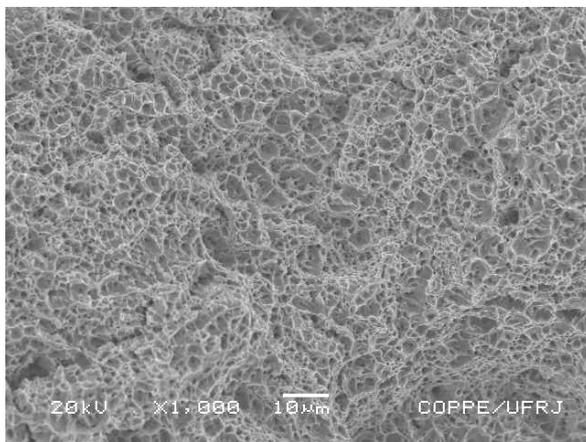
Figura IV.30: Micrografia eletrônica de varredura de amostra do aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida em serviço, fraturada em tração uniaxial, mostrando fratura dúctil com superfície rugosa, nos aumentos (a) empescoamento, (b) rugosidade, (c) e (d) presença de microcavidades.



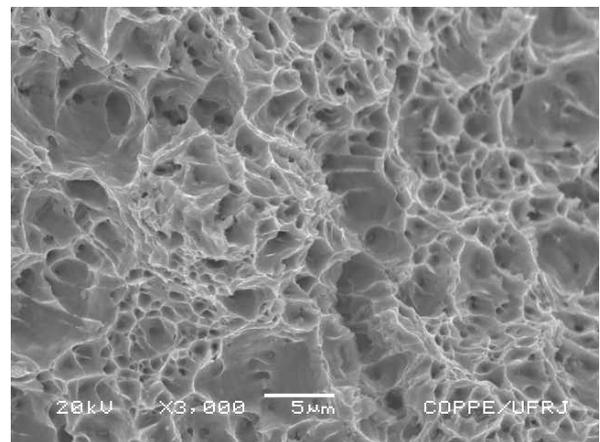
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura IV.31: Micrografia eletrônica de varredura de amostra do aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida artificialmente, fraturada em tração uniaxial, mostrando fratura dúctil com superfície rugosa, nos aumentos (a) empescoçamento, (b) rugosidade e (c) microcavidades e (d) em maior aumento, detalhe do coalescimento dos microcavidades.

A figura IV.32 mostra as micrografias das superfícies de fratura, em tração uniaxial, do aço 2,25Cr-1Mo na condição “zero” hidrogenada. A análise fractográfica mostrou a presença de canais e faces de quase-clivagem radialmente dispostas, revelando a característica de fragilidade drástica nesta porção do material. No centro de algumas crateras formadas observou-se a presença de partículas de segunda fase

sugerindo a causa da concentração do hidrogênio nestas regiões. Entre essas regiões é observada a presença de microcavidades, o que é uma característica dúctil.

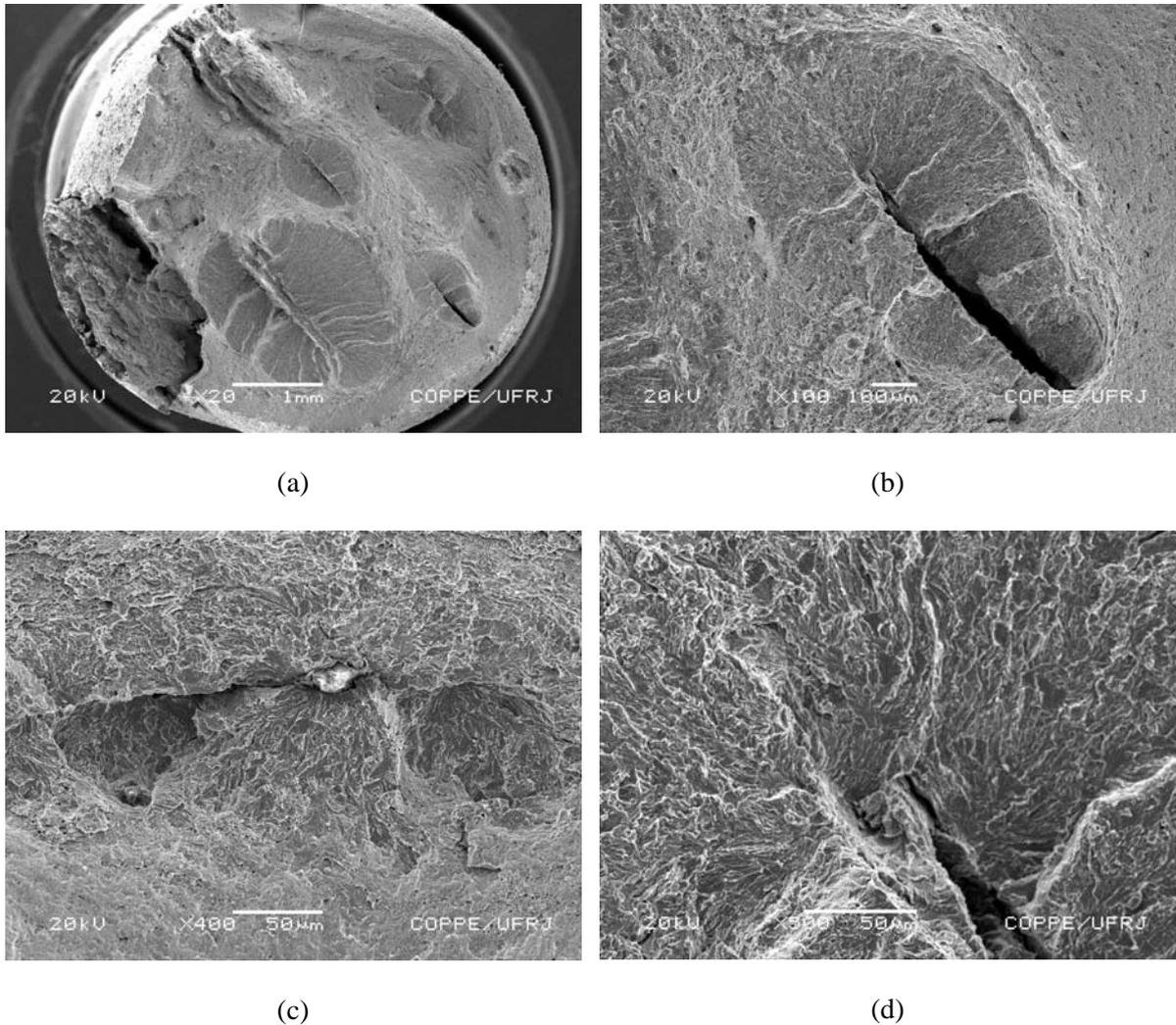


Figura IV.32: Micrografia eletrônica de varredura de amostra do aço 2,25Cr-1Mo na condição “zero” hydrogenada fraturada em tração uniaxial: (a) formação de crateras, (b) presença de trinca no centro de uma das crateras, (c) presença de “olho de peixe” (fisheyes) e (d) estrias.

A figura IV.33 apresenta a análise por EDS (Difração de Elétrons Secundários) no MEV dos centros dessas crateras. A análise revelou que as partículas de segunda fase são inclusões contendo principalmente alumínio.

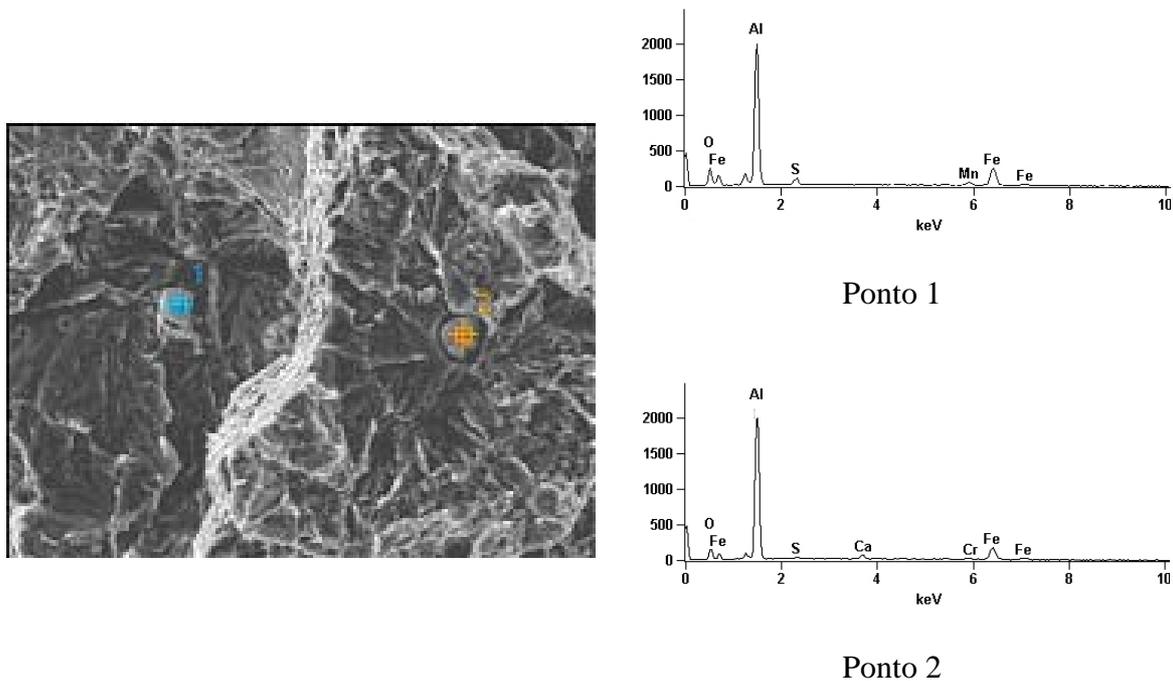


Figura IV.33: Análise por EDS no MEV das partículas presentes nos centros das crateras formadas na superfície de fratura da amostra na condição “zero” hidrogenada.

Como já observado, em outros trabalhos (PARVATHAVARTHINI et al., 2001, MITCHELL e BALL, 2001), ocorre uma concentração de hidrogênio preferencialmente nas interfaces entre as partículas de segundas fases e a matriz ou nos contornos de grãos, pois os mesmos atuam como sítios aprisionadores para o hidrogênio. A presença do hidrogênio afeta a nucleação de vazios nesses sítios, as microtrincas são iniciadas nas inclusões pelo mecanismo de decoesão entre a partícula de segunda fase e a matriz quando o tamanho desta partícula atinge um valor crítico. A propagação ocorre radialmente devido a liberação do hidrogênio pelas interfaces durante o carregamento, resultando em trincas em volta das inclusões crescendo de maneira frágil na superfície de fratura. O papel do hidrogênio na formação de “olho de peixe”, uma vez absorvido, é induzir a decoesão.

STRNADEL (2001) verificou que a ocorrência dessas microtrincas ocasionadas pelo hidrogênio depende do campo de tensão em volta da inclusão, da concentração

absorvida de hidrogênio e da temperatura. Foi observado que em baixas temperaturas, o tamanho desses “olhos de peixe” é pequeno e se convertem rapidamente para uma fratura completamente frágil. Já na temperatura ambiente, como no presente estudo, forma-se poucos “olhos de peixe” nas inclusões, elas são grandes e se convertem para fratura dúctil.

A figura IV.34 mostra as micrografias das superfícies de fratura, em tração uniaxial, do aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida em serviço hidrogenada. Observa-se que a presença do hidrogênio alterou completamente a superfície de fratura de dúctil para frágil, não há formação de pescoço e a presença de microcavidades é notada em pequena proporção. A análise fractográfica mostrou a presença de trincas paralelas e faces de clivagem formadas ao longo de toda superfície. A característica da fratura sugere que houve interação do hidrogênio com carbonetos dispostos em locais preferenciais e coalescidos provocando trincas paralelas.

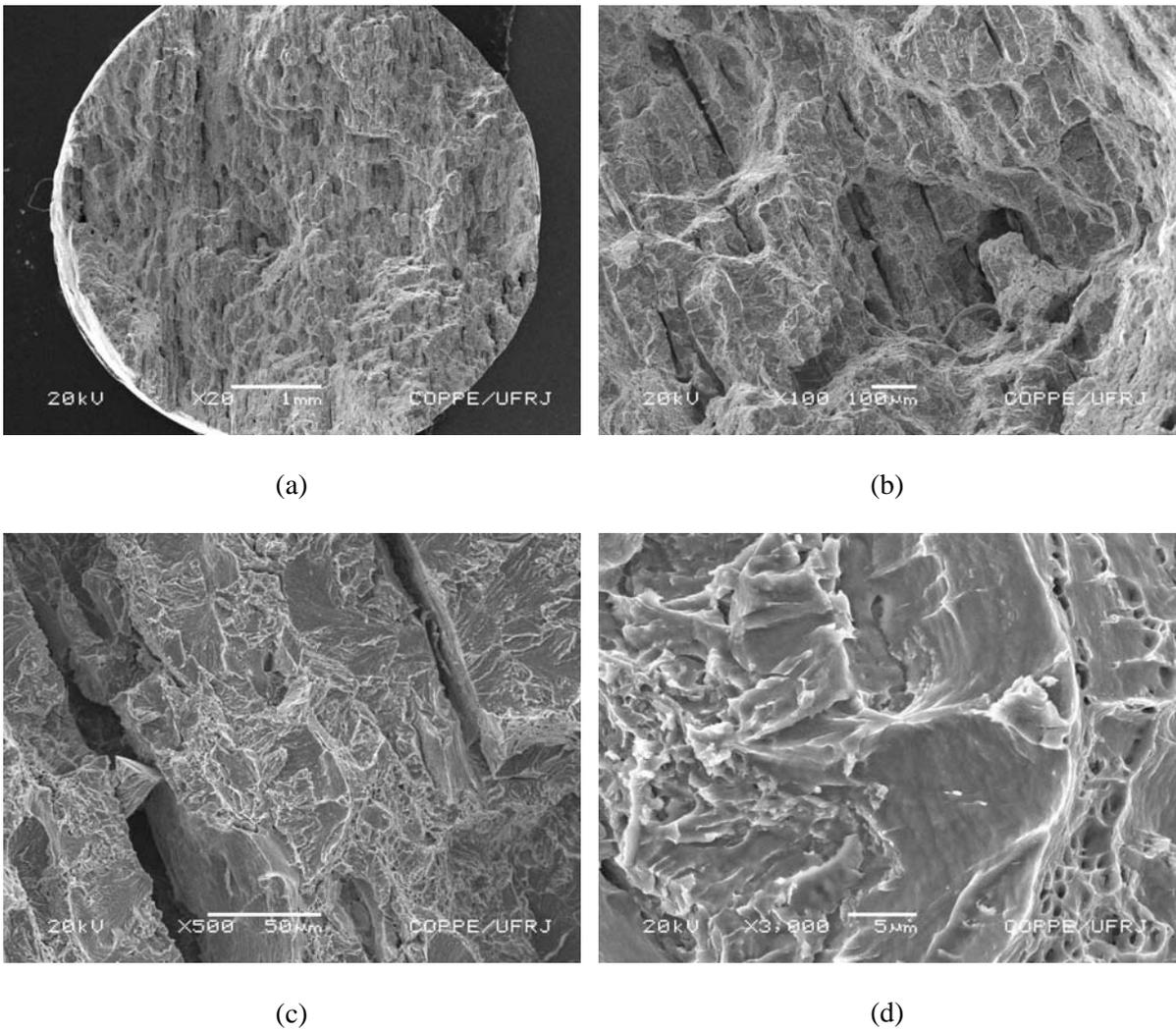
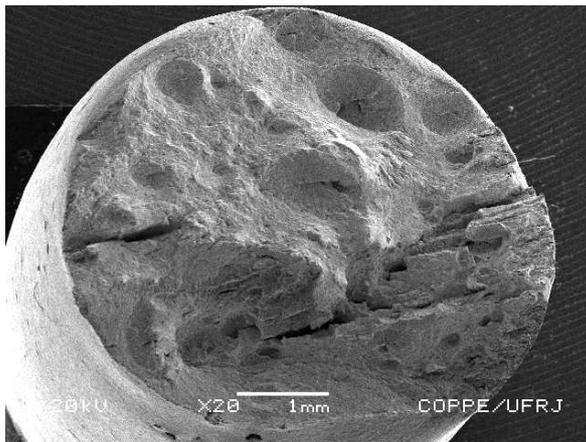
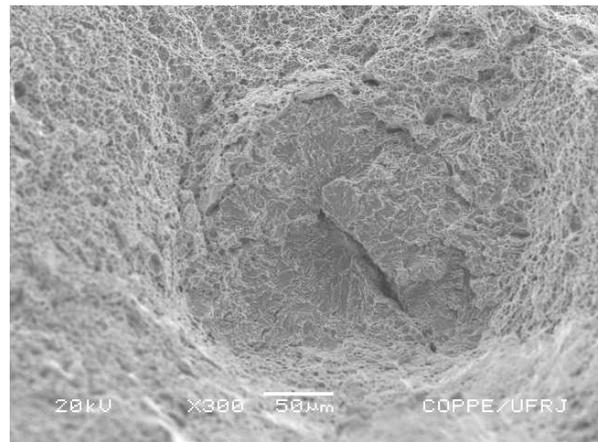


Figura IV.34: Micrografia eletrônica de varredura de amostra do aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida em serviço hidrogenada: fraturada em tração uniaxial, observada nos aumentos 20, 100, 500 e 3000x, respectivamente.

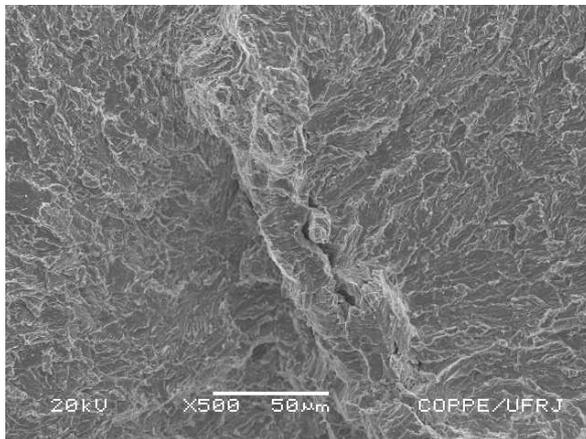
A figura IV.35 mostra as micrografias das superfícies de fratura, em tração uniaxial, do aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida artificialmente hidrogenada. A deterioração ocasionada pelo hidrogênio resultou em uma fratura semelhante à fratura da condição “zero” hidrogenada. Observa-se, também, a presença de uma pequena porção de trincas paralelas como observada na amostra na condição envelhecida em serviço.



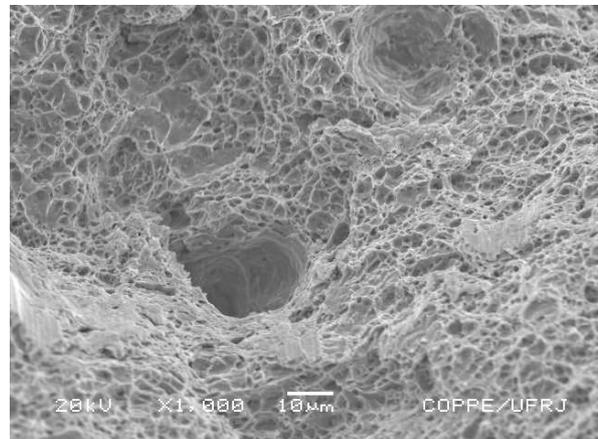
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura IV.35: Micrografia eletrônica de varredura de amostra do aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida artificialmente hidrogenada fraturada em tração uniaxial: (a) formação de crateras, (b) presença de trinca no centro, (c) faces de clivagem e (d) cavidades formadas pelo hidrogênio.

A figura IV.36 apresenta a análise por EDS no MEV dos centros dessas crateras. A análise, assim como apresentada para a amostra na condição “zero”, revelou que as partículas de segunda fase são inclusões contendo principalmente alumínio.

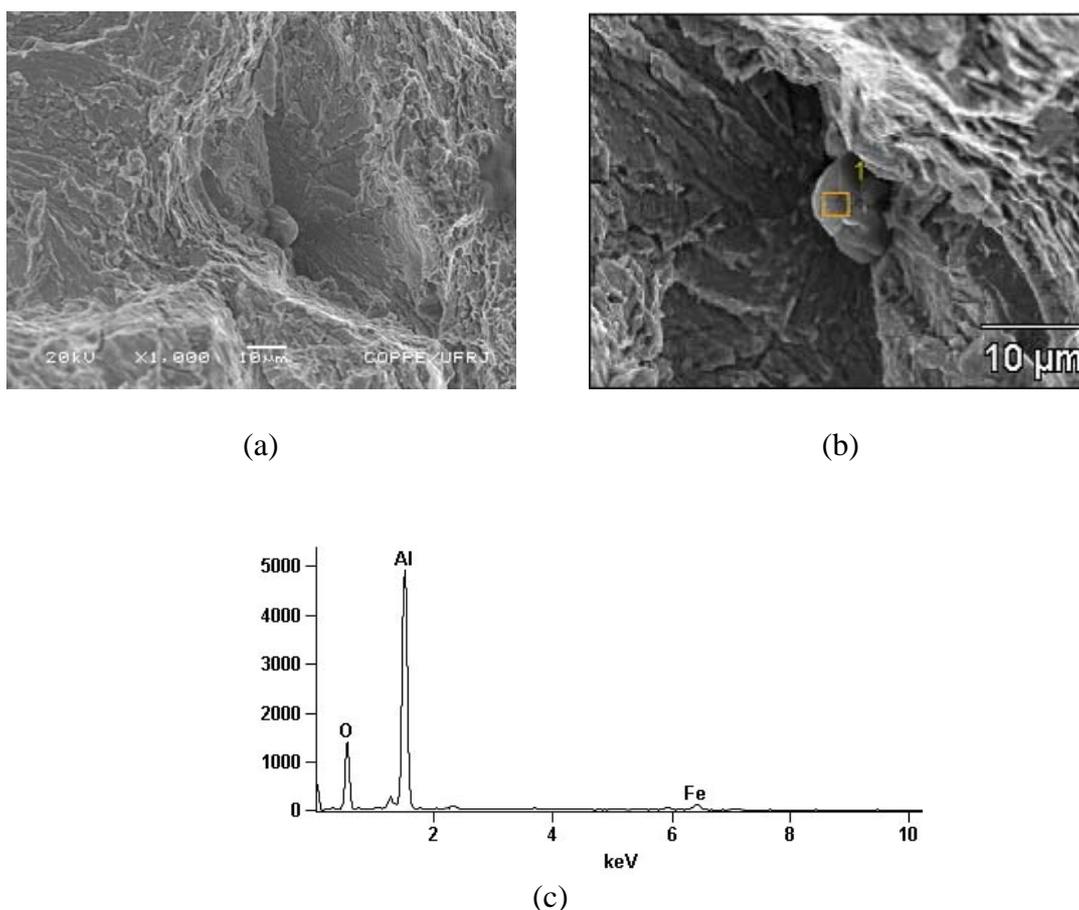


Figura IV.36: Análise por EDS no MEV das partículas presentes nos centros das crateras formadas na superfície de fratura da amostra na condição “zero” hidrogenada, (a) centro da cratera, 1000x, (b) Ponto analisado e (c) EDS

No presente estudo as amostras nas condições “zero” e envelhecida artificialmente apresentaram crateras circulares visíveis com a presença de inclusões de composição contendo alumínio no centro de algumas delas. Já na amostra envelhecida em serviço, notou-se a presença de trincas paralelas e faces de clivagem ao longo de toda a superfície de fratura.

Os resultados da análise da superfície de fratura das amostras hidrogenadas mostram que existe uma evolução no modo de fratura com o envelhecimento. A amostra na condição “zero” apresentou crateras e porções dúcteis, a amostra na condição

envelhecida artificialmente apresentou crateras, porções dúcteis e trincas paralelas e amostra na condição envelhecida em serviço apresentou trincas paralelas e fratura intergranular.

A respeito da teoria de formação de “olhos de peixe”, HAN e SONG (1995) observaram que os “olhos de peixe” se originam a partir da iniciação de microvazios formados a partir de partículas de segundas fases com tamanhos grandes. As zonas de “olhos de peixe” são de clivagem e ligadas por regiões dúcteis conforme pode ser observado na micrografia para o aço 2,25Cr-1Mo na condição “zero” da figura IV.37.

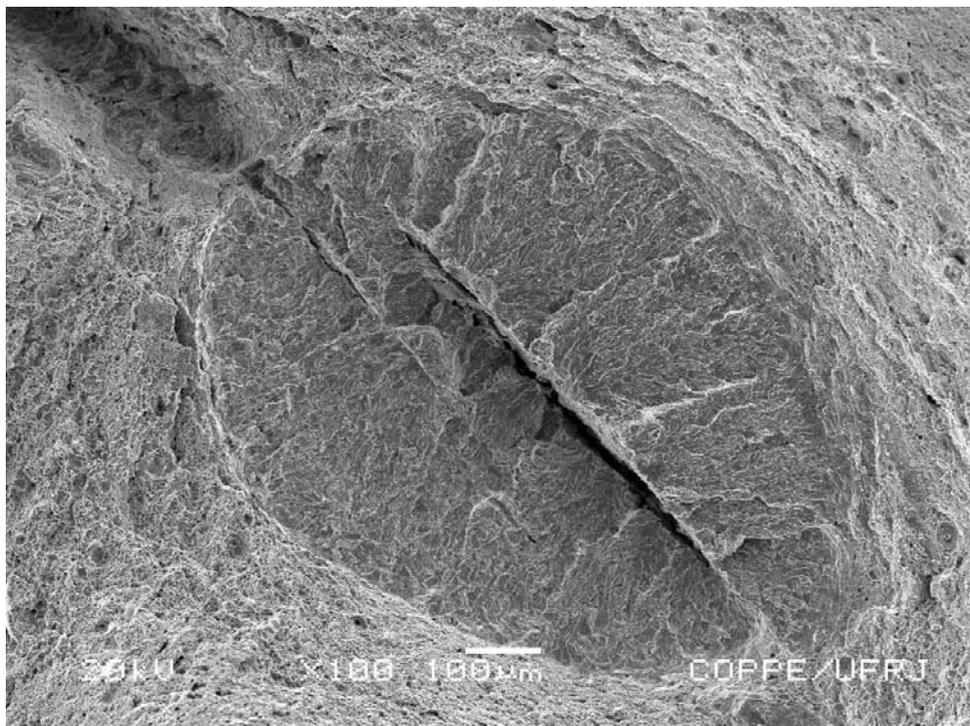
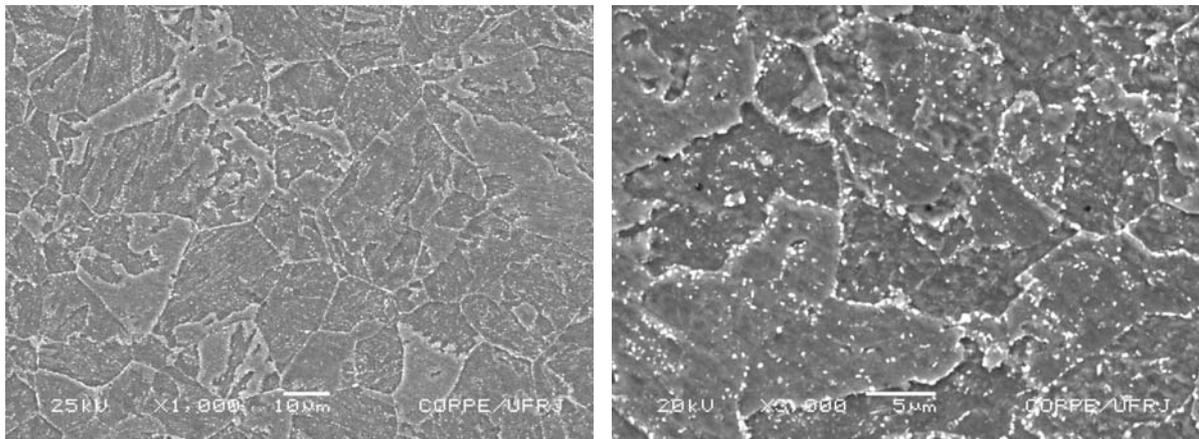


Figura IV.37: Presença de regiões dúcteis (rugosidade) ao lado da região fragilizada devido a presença de hidrogênio na amostra do aço 2,25Cr-1Mo na condição “zero” hidrogenada.

#### IV.5.1- Trincamento induzido pelo hidrogênio

Para a análise do trincamento induzido pelo hidrogênio no aço 2,25Cr-1Mo sem a solicitação de forças externas, as amostras nas condições “zero” e envelhecida em serviço foram hidrogenadas e analisadas por MEV após um período de oito dias de degaseificação.

A figura IV.38 apresenta as micrografias para o aço 2,25Cr-1Mo na condição “zero” hidrogenada. Observa-se que a amostra não apresentou trincas induzidas pela saída espontânea do hidrogênio. Vale ressaltar, que a amostra foi analisada períodos após oito dias e, mesmo assim, continuou sem apresentar trincas em toda a sua superfície.



(a)

(b)

Figura IV.38: MEV do aço 2,25Cr-1Mo na condição “zero” hidrogenada e degaseificado durante um período de oito dias, ataque Nital 2%.

Já o aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida em serviço, hidrogenada, apresentou trincas induzidas pelo hidrogênio conforme pode ser visto na figura IV.39. Observa-se que neste caso existe um certo paralelismo nas trincas (indicadas pelas setas setas) tipo de trincamento em degraus (“stepwise cracking”) que ocorre freqüentemente em aços ferríticos. A presença dessas trincas ocorreu preferencialmente nos grãos ferríticos ou nos contornos dos mesmos. Isto se deve a maior susceptibilidade a fragilização da ferrita, pois esta apresenta difusibilidade alta, quando comparada com outras condições.

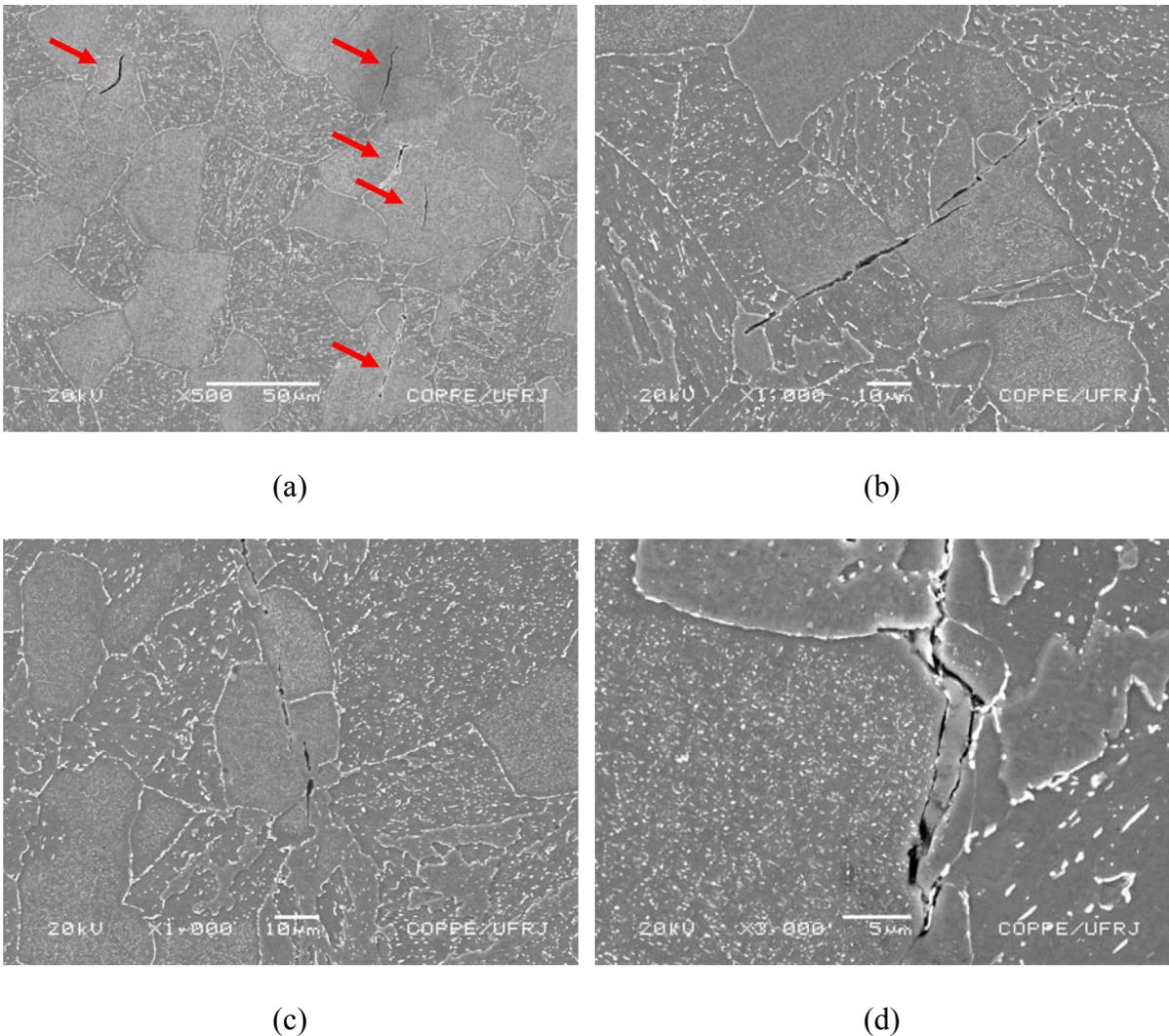


Figura IV.39: MEV do aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida em serviço hidrogenada e degaseificada durante um período de oito dias. (a) Presença de trincas paralelas, (b), (c) e (d) trincas nos contornos de grãos.

Este processo ocorre por que após absorção de hidrogênio no material sob a forma protônica, o hidrogênio aglomera-se em sítios propícios à formação de moléculas gasosas, e durante a desgaseificação, ocorre a nucleação e o crescimento de trincas com o tempo na tentativa do hidrogênio sair, surgindo tanto no interior como nos contornos de grãos.

Os resultados indicaram que a ocorrência de trincas retardadas no aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida em serviço nucleou-se principalmente nos contornos de grãos sugerindo que a principal causa para a formação dessas trincas é a coalescência de carbonetos nestes locais preferenciais gerando maior concentração de hidrogênio, já que estes atuam como aprisionadores. Esta condição de amostra apresentou elevada solubilidade ( $S_{ap} = 11,72 \text{ mol.H m}^{-3}$ ), que é dez vezes maior quando comparada com a amostra na condição “zero”.

As figuras IV.40, IV.41 e IV.42 apresentam a análise por microscopia ótica da microestrutura dos corpos de prova hidrogenados dos ensaios de tração do aço 2,25Cr-1Mo nas condições “zero”, envelhecida em serviço e envelhecida artificialmente.

A figura IV.40 apresenta as micrografias do aço 2,25Cr-1Mo na condição “zero” hidrogenada sem ataque e com ataque de Nital 2%. Observa-se que a trinca ocorreu preferencialmente no centro dos corpos de prova, onde é mais forte a segregação de inclusões, resultando em maior concentração de hidrogênio nesses locais, portanto, maior probabilidade de ocorrência de trincas. Esta análise está de acordo com os resultados apresentados na análise de superfície de fratura e formação de crateras a partir de inclusões com alumínio. O que esta de acordo com o fato de que estes aços, durante a sua fabricação, podem ser acalmados com a adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

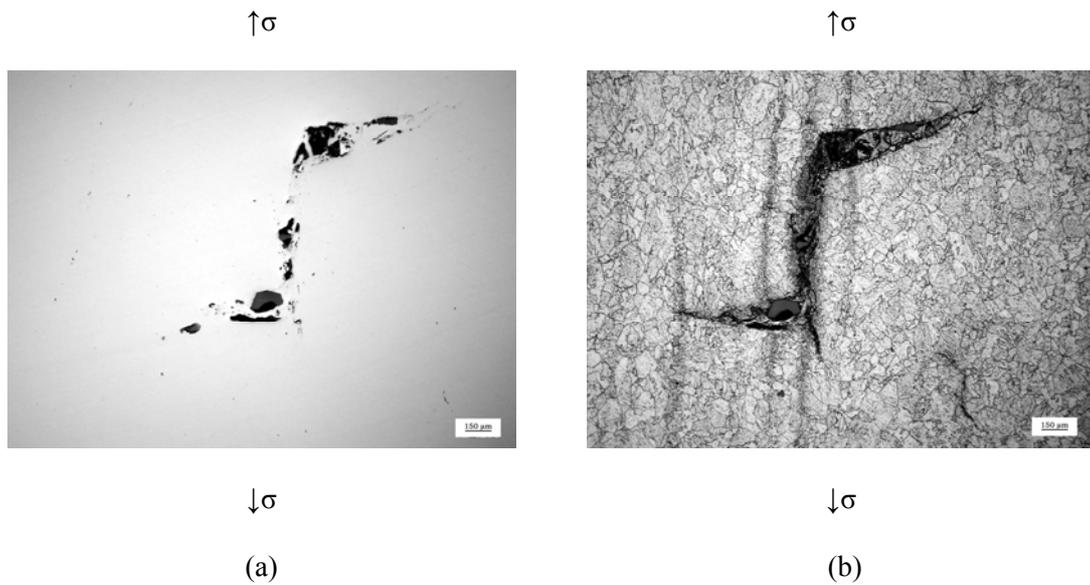


Figura IV.40: Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo na condição “zero” hydrogenada (a) sem ataque e (b) com ataque Nital 2%.

A figura IV.41 apresenta as micrografias do aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida em serviço hydrogenada. Observa-se que a fratura foi intergranular, apresentando-se mais frágil que as outras condições devido a presença de pré-trincas.

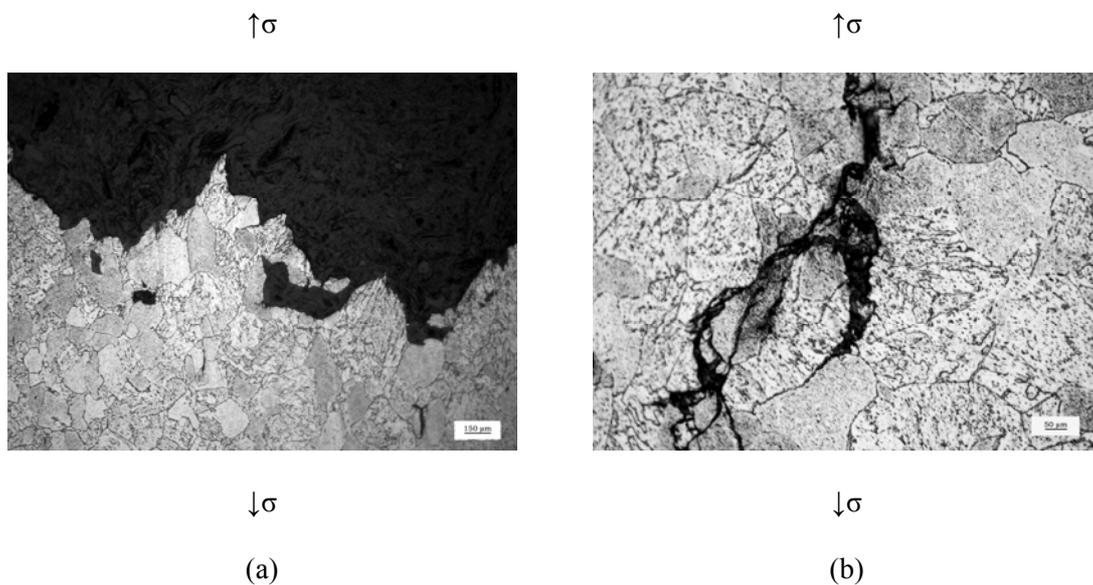


Figura IV.41: Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida em serviço hydrogenada (a) fratura intergranular e (b) trincas nos contornos de grãos, ataque Nital 2%.

A figura IV.42 apresenta a microestrutura da amostra na condição envelhecida artificialmente e hidrogenada. Observa-se que as microtrincas ocorrem preferencialmente no centro, onde estão as zonas de segregações.

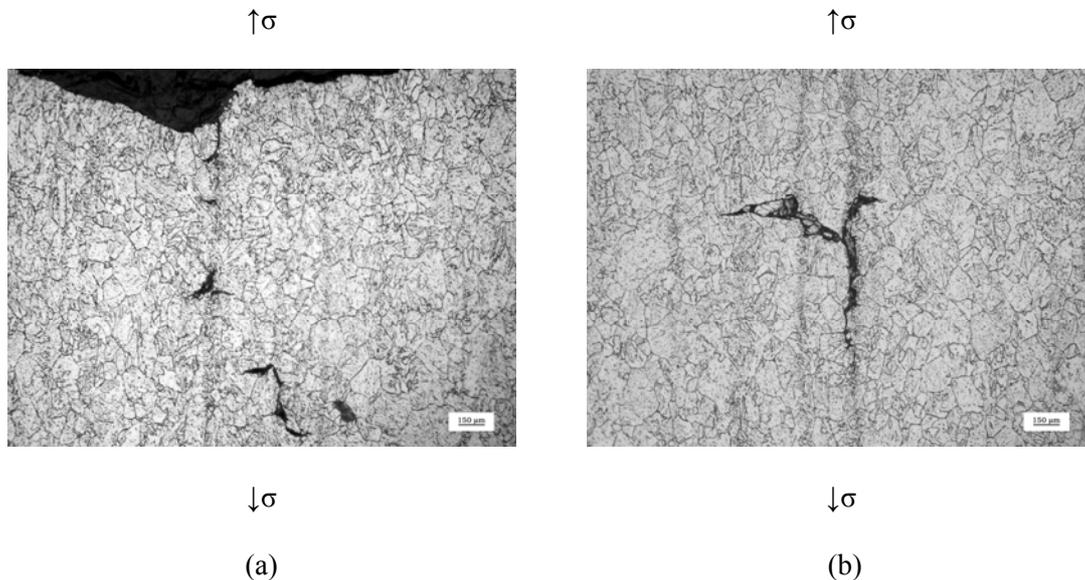


Figura IV.42: Microscopia ótica do aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida artificialmente hidrogenada (a) trincas no centro do corpo de prova e (b) ocorrência de trincas nas segregações, ataque Nital 2%.

Com os resultados apresentados observa-se que a ocorrência de trincas nas amostras das condições “zero” e envelhecida artificialmente está associada à presença de inclusões, como confirmado pelas análises de superfície de fratura, quando se observa crateras associadas às inclusões de alumínio, e pelas análises da microestrutura dos corpos de prova dos ensaios de tração, quando se observa linhas de segregação com presença de trincas.

Já na amostra da condição envelhecida em serviço a fragilização é maior, resultando em uma maior perda de ductilidade quando comparada com as outras condições. A fragilização é caracterizada pela fratura intergranular observada nas análises da microestrutura dos corpos de prova e da superfície hidrogenada e desgaseificada.

## Capítulo V

### Conclusões

O aço 2,25Cr-1Mo analisado nas condições “zero” e envelhecido artificialmente apresentaram uma microestrutura predominantemente bainítica com carbonetos dispersos homogeneamente. Já o aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida em serviço apresentou uma microestrutura com grãos bainíticos, carbonetos mais grosseiros, e matriz ferrítica com forte precipitação de carbonetos finos. Além disso, as amostras envelhecidas em serviço e artificialmente apresentaram maior tamanho de grão.

A análise dos carbonetos através da microscopia eletrônica de transmissão mostrou a existência de carbonetos do tipo  $M_2C$  e  $M_7C_3$  na condição “zero” que com o envelhecimento artificial, evoluíram para  $M_6C$  e  $M_{23}C_6$ . Para o aço 2,25Cr-1Mo na condição envelhecida em serviço, os carbonetos  $(MoCr)_2CN$ ,  $M_7C_3$  e  $M_6C$  foram encontrados. Esses resultados comprovam a tendência dos carbonetos evoluírem para uma forma mais estável.

Os testes de permeação resultaram em uma maior difusibilidade para o aço 2,25Cr-1Mo na condição “zero” ( $D_{ap} = 1,97 \pm 0,40 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) quando comparada com as amostras nas condições envelhecida em serviço ( $D_{ap} = 0,76 \pm 0,06 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) e envelhecida artificialmente ( $D_{ap} = 0,63 \pm 0,04 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ).

A maior presença de carbonetos coalescidos resultou em um expressivo aumento de solubilidade do hidrogênio para as amostras envelhecidas tanto em serviço ( $S_{ap} = 11,72 \pm 0,44 \text{ mol.H m}^{-3}$ ) quanto artificialmente ( $S_{ap} = 20,31 \pm 0,45 \text{ mol.H m}^{-3}$ ) quando comparadas com a amostra na condição “zero” ( $S_{ap} = 1,32 \pm 0,51 \text{ mol.H m}^{-3}$ ).

Os ensaios de tração do aço 2,25 Cr-1Mo nas condições “zero”, envelhecida em serviço e envelhecida artificialmente hidrogenadas e não hidrogenadas mostrou que o

maior efeito da presença do hidrogênio é a redução da ductilidade. Os resultados apresentaram entre 46 a 64% de redução na ductilidade.

A análise fractográfica da superfície da amostra do aço 2,25Cr-1Mo hidrogenado mostrou a presença de cavidades associadas às inclusões nas condições “zero” e envelhecida artificialmente. Já na amostra do aço 2,25Cr-1Mo envelhecido em serviço, a fratura apresentou trincas paralelas e fratura intergranular.

A amostra na condição envelhecida em serviço também apresentou trincas retardadas em ausência de tensão aplicada, o que sugere um maior acúmulo de hidrogênio ligado aos carbonetos, resultado de uma maior susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio nesta condição.

Com a presença de hidrogênio, notou-se uma evolução no modo de fratura de dúctil para quase clivagem e, finalmente intergranular, em função do envelhecimento.

A correlação entre as evoluções das precipitações com o comportamento em tração e permeação mostrou que o coalescimento dos carbonetos e a interação destes com o hidrogênio são os fatores responsáveis pelas alterações nos resultados.

## Capítulo VI

### Sugestões para trabalhos futuros

- Testes de permeação no aço 2,25Cr-1Mo envelhecido em tempos diferentes, para possibilitar uma correlação de diferentes carbonetos com os parâmetros de permeação;
- Ensaio de tração em atmosfera de hidrogênio e altas temperaturas, possibilitando analisar as condições próximas daquela de operação;
- Hidrogenação em alta pressão e temperatura de modo a avaliar a ocorrência de ataque por hidrogênio.

## **Capítulo VII**

### **Referências Bibliográficas**

ALEFELD, G., VOLKL, J. Editors, 1978, Hydrogen in Metals II – Topics in applied physics, vol. 29, Springer-Verlag, Berlin.

ALBERT, S. K., RAMASUBBU, V., PARVATHAVARTHINI, N., GILL, T.P.S., 2003, “Influence of alloying on hydrogen-assisted cracking and diffusible hydrogen content in Cr-Mo welds, Sadhana, vol 28, Parts 3 & 4, pp 383-393.

ANDRÉN, H.O.; CAI, G.; SVENSON, L.E.; 1995. “Microstructure of heat resistant chromium steel weld metals”. Applied Surface Science, 87/88, pp. 200-206.

ANDREWS, K.W., HUGES, H., 1959, “Hexagonal Carbide and Nitride Phases and their occurrence in some alloys steels”. Journal of the Iron and Steel Institute, pp. 304-311 apud FURTADO, 2003.

ANTALFFY, L.P.; CHAKU, P.N.; CANÔNICO, D.A.; PFEIFER, J.A., ALCORN, D.G.; 2002. “The potential for using high chromium ferritic alloys for hydroprocessing reactors”. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 79, pp. 561-569.

ARGENT, B.B.; NIEKERK, V.; REDFERN, G.A.; 1970. “Creep of ferritic Steels”, Journal of Iron and Steel Institute, 208, pp. 830-843 apud ECKSTEIN, 2002.

ASAOKA, T., in: Proceedings of the second JIM International Symposium on hydrogen in metal, Minakami, Japan, 1979, p.161 apud PARVATHAVARTHINI et al., 2003.

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

ASME, 1977, Boiler and Pressure Vessel Code Pressure Vessels: Project, Section I, division 2.

ASTM A387-92, 1994, “Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Chromium-Molybdenum”. Steel-Structural Reinforcing Pressure Vessel, Railway, v.01.04, section 1.

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

BAIRD, J.D., 1974, “Strengthening Mechanisms in Ferritic Creep Resistant Steels, in Creep Strength in Steel and High Temperature Alloys, The Metals Society, pp. 207-216 apud ASM METALS HANDBOOK, 1990.

BAKER, R.G.; NUTTING, J.; 1959. “The tempering of 2 ¼ Cr-1Mo steel after quenching and normalizing”. Journal of Iron and Steel Institute, 192, pp. 257-268 apud ASM METALS HANDBOOK, 1990, ECKSTEIN, 2002.

BEECH, J.; WARRINGTON, D.H., 1966, “M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> to M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> transformation in chromium containing alloys”. Journal of Iron and Steel Institute, 204, pp. 460-468 apud ECKSTEIN, 2002.

BENVENUTI, A., BONTEMPI, P., CORTI, S., RICCI, N., 1996, "Assessment of Material Thermal History in Elevated Temperature Components", *Materials Characterization*, 36, pp. 271-278

BENVENUTI, A., RICCI, N., FEDELI, G., 1991, "Evaluation of Carbide Composition in 21/4Cr-1Mo Steel Operating Creep-Resistant", *Metallic Materials*, Zlin, Czechoslovakia apud BENVENUTI et al., 1996.

BENVENUTI, A., D'ANGELO, D., FEDELI, G., RICCI, N., 1992, "Microstructural Changes in Long Term Aged Steel", *Proc. 1<sup>st</sup> Int. Conf. On Microstructures and Mechanical Properties of Aging Materials*, Chicago, p. 43 apud BENVENUTI et al., 1996.

BOCQUET, P.; CHEVIET, A.; COUDREUSE, L.; DUMONT, R.; 1997. "New Materials And Forgings Uses For Pressure Vessels Operating In Hydrogen Environment. In: Nisbett E., Melilli As, Editors. *Steel Forgings*. Astm Stp 1259, Vol2. Philadelphia, ASTM apud ANTALFFY et al., 2002.

BOES, N., ZUCHNER, H., 1976. "Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals", *Journal of the Less Common Metals*, 49, pp. 223-240.

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

CHAN, S.L.I., 1999, "Hydrogen trapping Ability of Steels with different Microstructures", *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, vol 22, pp. 43-53.

DAS, S.K., JOARDER, A., MITRA, A., 2004, "Magnetic Barkhausen Emissions and Microstructural Degradation Study in 1,25Cr-0,5Mo Steel during High Temperature Exposure", *NDT&E International*, 37, pp 243-248.

DAYAL, R. K., PARVATHAVARTHINI, N.; 2003. "Hydrogen embrittlement in power plant steels". *Aqueous Corrosion and Surface Studies Section*, 28, Parts 3 & 4, 431-451.

ECKSTEIN, C.B., Tese de D.Sc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, RJ, Brasil, Dezembro de 2002.

FERRIS, D.H., TURNBULL, A., 1988, "Analysis of reversible and irreversible hydrogen trapping in metals", Report DMA (A), 154. National Physical Laboratory, London.

FURTADO, H.C., Tese de D.Sc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, RJ, Brasil, Dezembro de 2003.

FUKAI, Y., 1993, "The metal-hydrogen system", *Springer Series in Material. Science Letters*, v. 9.

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

GARET, M., BRASS, A.M., HAUT, C., GUTTIREZ-SOLANA, F., 1998. "Hydrogen trapping on low metallic inclusions in Cr-Mo low alloy steels", Corrosion Science, 40, pp. 1073-1086.

GAVRILJUK, V.G.; SHIVANYUK, V.N.; FOCT, J.; 2003. "Diagnostic experimental results on the hydrogen embrittlement of austenitic steels", Acta Material 51, 1293-1305

GOGIC, M., KOSEC, L., MATKOVIC, P.; 2003. "Embrittlement damage of low alloy Mn-V steel", Engineering Failure Analysis 10, 93-102

GOLDSCHMIDT, H.J.; 1948. "The structure of carbides in low alloy steels", Journal of Iron and Steel Institute, 160, pp.345-362.

HIRTH, J. P., 1980. "Effects of hydrogen on the properties of iron and steel", Institute of Metals Lecture. The Metallurgical Society of AIME

HU, Z.F.; YANG, Z.G.; 2004, "An investigation of the embrittlement in X20CrMoV12.1 power plant steel after long-term service exposure at elevated temperature", Materials Science and Engineering, A383, pp. 224-228.

JANOVEC, J., SVOBODA, M., VYROSTKOVA, A., KROUPA, A., 2005, "Time-temperature-precipitation diagrams of carbide evolution in low alloy steels", Materials Science and Engineering A402, pp 288-293.

JOHNSON, W.H., 1875 "On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids". In: Beachem CD editor. Proceedings of the Royal Society of London 1875, 23, (reproduced in "Hydrogen damage") American Society for Metals, Ohio, 1977 apud ROBERTSON, 2001.

JOHNSON, H.H.; 1988, "Hydrogen in Iron" Metallurgical Transactions A, vol. 19A, pp. 2371-2387.

KIM, S.H., SONG, B.J., RYN, W.S.; HONG, J.H., 2004. "Creep rupture properties of nitrogen added 10Cr ferritic/martensitic steels". Journal of Nuclear Materials, 329-333, pp. 299-303.

KLUEH, R.L., CANÔNICO, D.A., 1976, "Microstructure and tensile properties of 2¼ 1Mo steel with varying carbon content", Welding Journal, Welding Research Supplement, vol 55 (12), pp 381s-388s apud SOUZA, 1996.

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

KUO, K.; 1953, "Carbides en chromium, molybdenium and tungsten steels", Journal of Iron and Steel Institute, 173, pp. 363-375.

KUO, K.; 1956, "Alloy carbides precipitated during the fourth stage of tempering", Journal of Iron and Steel Institute, 184, pp. 258-268 apud ECKSTEIN, 2002.

KUSHIDA, T., KUDO, T., 1991, "Threshold hydrogen content for hydrogen embrittlement of low alloy steels and 13-Cr steels", Mechanical behaviour of materials (eds) M Jono, I Inoue (Kyoto) Vol2, 767-772 apud ALBERT et al, 2003.

LUNDIN, C.D.; LIU, P.; LUI, Y.; 1986. "A literature review on characteristics of high temperature ferritic Cr-Mo steel and weldments". Materials Joining Research WRC 454, Department of Material Science and Engineering. University of Tennessee apud FURTADO, 2003.

LUNDIN, C.D.; KELLEY, S.C.; MENON, R.; KRUSE, B.J.; 1986, "Stress Rupture Behaviour of Post Weld Heat Treated 21/4Cr-1Mo Steel Weld Metal", WRC Bulletin, 315, pp.1-66 apud FURTADO, 2003.

MARTINEZ-MADRID M., CHAN, S.L.I., CHARLES, J.A., 1985, "Hydrogen occlusivity and embrittlement in iron – effect of grain structure and cold work", Materials Science Technology, vol 1, pp 454-460 apud CHAN, 1999.

MCMAHON., C.J., VITEK, V., 1979 "The effects of segregated impurities on intergranular fracture energy". Acta Metallurgical, 27, 507-513 apud DAYAL, 2003.

MCMAHON JR., C.J., 2001, "Hydrogen-Induced Intergranular Fracture of Steels", Engineering Fracture Mechanics, 68, pp. 773-788.

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

MIRANDA, P.E.V., 1994, "Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações em Engenharia", Miranda, P.E.V., Rodrigues, J.A., Editora Didática Científica Ltda., Rio de Janeiro, pp.291-353.

MITCHELL, D.R.G., BALL, C.J., 2001, "A Quantitative X-Ray Diffraction and Analytical Electron Microscopy Study of Service-Exposed 2,25Cr-1Mo Steels", Materials Characterization, 47, pp. 17-26.

MORETON, J., COE, F.R., BONISZEWSKI, T., 1971, "Hydrogen movement in weld metals", Met. Constr. Br. Welding J.3:223 apud ALBERT et al, 2003.

MUKHERJEE, T.; STUMP, W.E., SELLARS, C.M.; TEGART, W.J.MCG.; 1969, "Kinetics of coarsening of carbides en chromium steels at 700C". Journal of Iron and Steel Institute, 207, pp.621-631 apud ECKSTEIN, 2002.

PARAMESWARAN, P., SAROJA, S., VIJAYALAKSHMI, M., RAGHUNATHAN, V.S., 1996, "Decomposition Modes of Austenite in Cr-Mo Ferritic Steels", Journal of Nuclear Materials, 232, pp. 226-232.

PARVATHAVARTHINI, N.; SAROJA, S.; DAYAL, R. K.; KHATAK, H. S.; 2001, "Studies on Hydrogen Permeability of 2,25%Cr-1%Mo Ferritic Steel: Correlation with Microstructure". Journal of Nuclear Materials, 288, pp.187-196.

PILLING, J.; RIDLEY, N.; GOOCH, D.J.; 1983. "The effect of titanium on creep strength in 2,25 Pct Cr – 1 Pct Mo Steels". *Metal. Trans.*, 14A, pp. 1443-1449.

PRESSOUYRE, G.M., DOLLET, J., VIEILLARD-BARON, B., 1982, "Memoires et Etudes scientifiques", *Revue de Metallurgie*, pp. 161.

QUICK, N.R., JOHNSON, H.H., 1979, *Metallurgical Transaction 10A.*, 67 apud Gavriljuk, 2003.

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

ROBERTSON, I.M., 2001, "The effect of hydrogen on dislocation dynamics", *Engineering Fracture Mechanics* 68, pp 671-692.

ROBSON, J.D.; BADESHIA, H.K.D.H, in: Conference on Microstructural stability of creep resistant alloys for high temperature plant applications, Sheffield Hallan University, Sheffield, UK, 24-26, March 1997, The Institute of Materials, Cambridge.

RODRIGUES, J.A., 1994, "Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações em Engenharia", Miranda, P.E.V., Rodrigues, J.A., Editora Didática Científica Ltda., Rio de Janeiro, pp. 29-48.

SAROJA, S., PARAMESWARAN, P., VIJAYALAKSHMI, M., RAGHUNATHAN, V.S., 1995, "Prediction Of Microstructural States In Cr-Mo Steels Using Phase Evolution Diagrams", *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, pp. 2985-3000.

SAKAMOTO, Y., HANDA, U., 1977, "Diffusion of hydrogen in heat treatment martensitic type 403 stainless steel", *Proc. of Second Int. Conf. on Hydrogen in Metals.* (Oxford: Pergamon) 1A7:1-7 apud ALBERT et al, 2003.

SAKAMOTO, Y., TAKAO, K., 1977, "Effect of quenching and tempering on diffusion in high strength alloy steels", *Proc. of Second Int. Conf. on Hydrogen in Metals.* (Oxford: Pergamon) 1A8:1-8 apud ALBERT et al, 2003.

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

SHAJU, K.; ALBERT, PhD Thesis, IIT, Mumbai, 1996.

SHAW, B.J., 1984, "A study of carbides formed in low alloy Cr-Mo steels", *Research on Chromr-Moly Steels*, R.A. Swift Ed., ASME, MPC-21, pp 117-134 apud ECKSTEIN, 2002.

SIDDIQUI, R.A., HUSSEIN, A., ABDULLAH, 2005, "Hydrogen embrittlement in 0,31% carbon Steel used for Petrochemical applications", *Journal of Materials Processing Technology* 170, pp 430-435.

SMITH, E., NUTTING, J., 1957, "The tempering of low alloy creep resistance steels containing chromium, molybdenum, and vanadium", *Journal of Iron and Steel Institute*, 187, pp. 314-329.

SOUZA, L.F.G., 1996, Tese de M.Sc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, RJ, Brasil, Dezembro de 1996.

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

STRNADEL, B., 1998, "Failure of steels caused by hydrogen induced microcracking", *Engineering Fracture Mechanics* 61, pp 299-310

Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants, American Petroleum Institute, 2003.

THOMPSON, A.W., BERNSTEIN, I.M., 1980, "The role of metallurgical variable in hydrogen assisted environmental fracture", *Advances in corrosion science and technology* (eds) M G Fontanna, R W Staehle (New York: Plenum), vol 7, pp 53-173 apud DAYAL, 2003

TIWARI, G.P., BOSE, A., CHAKRAVARTTY, J.K., WADEKAR, S.L., TOTLANI, M.K, ARYA, R.N., FOTEDAR, R.K., 2000, "A study of internal hydrogen embrittlement of steels", *Materials Science and Engineering A286*, pp 269-281.

TIMMIS, P.F., 1996, "Solutions to Hydrogen Attack in Steels", *The Materials Information Society*.

TROIANO, A.R., 1960, "The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behaviour of metals". *Trans. AIME*, v 52, pp 54-80 apud MIRANDA, 1994.

TSAI, M.C.; YANG, J.R, 2003, "Microstructural Degeneration of Simulated Heat-Affected Zone in 2,25Cr-1Mo Steel During High\_Temperature Exposure", *Materials Science and Engineering*, A340, pp. 15-32.

TSUCHIDA, Y., INOUE, T., SUZUKI, T., 2004, "Creep rupture strength of V-modified 2 1/4Cr-1Mo steel ", *Int. Journal of Pressure Vessels and Piping*, 81, 191-197.

VALENTINI, R.; SOLINA, A.; 1994, *Mater. Sci. Technol.*, 10, pp.908 apud ALBERT et al, 2003.

VARIN, R.A., HAFTECK, 1984, "Structural Changes in Ferritic Heat-Resistant Steel After Long Term Service", *Materials Science Eng.*, 62, pp. 129-136.

VYROSTKOVA, A., KROUPA, A., JANOVEC, J., SVOBODA, M., 1998, "Carbide reactions and phase equilibria in low alloy Cr-Mo-V steels tempered at 773-993K – Part I: experimental measurements", *Acta Mater.*, 46, pp. 31-38.

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

WHITE, W.E.; LE MAY, I., 1978. "On time temperature parameters for correlation of creep rupture data in stainless steel weldments". Trans. ASME, Journal Eng. Materials and Technology, 100, pp. 319-332.

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

YURIOKA, N., OKUMARA, M., KASUYA, T., COTTON, H.J.U., 1987, Prediction of HAZ hardness of transformable steels. Metal Constr. 19:217R-223R apud ALBERT et al., 2003.

YURIOKA, N., SAZUKI H., 1990, "Hydrogen assisted cracking in C-Mn and low alloy steel weldments". Int Mater Rev., 35, pp 217-249 apud DAYAL, 2003.

ZAKROCZYMSKI, T., GLOWACKA, A., SWIATNICKI, W., 2005, "Effect of hydrogen concentration on the embrittlement of a duplex stainless steel, Corrosion Science 47, pp 1403-1414.

ZAPFFE, C.A., SIMS, C.E., 1941, "Hydrogen Embrittlement, Internal Stresses and Defects in Steel", Trans. AIME, v 145, pp 225-261 apud MIRANDA, 1994