



ESTUDO DOS EFEITOS DA PERMEAÇÃO DO HIDROGÊNIO EM AÇOS 9Ni

Vanessa Feliciano Martins de Queiroz

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

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro
Março de 2016

ESTUDO DOS EFEITOS DA PERMEAÇÃO DO HIDROGÊNIO EM AÇOS 9Ni

Vanessa Feliciano Martins de Queiroz

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

Examinada por:

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

Prof. Leonardo Sales Araujo, D.Sc.

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2016

Queiroz, Vanessa Feliciano Martins de

Estudo dos Efeitos da Permeação do Hidrogênio em Aços 9Ni / Vanessa Feliciano Martins de Queiroz. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

IX, 83 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

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

Referências Bibliográficas: p. 77-83.

1. Aços 9Ni. 2. Permeação de hidrogênio. 3. FPSO.
I. Santos, Dilson Silva dos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

“Alheias e nossas as palavras voam
[...] alto e baixo em círculos e retas acima de nós,
em redor de nós as palavras voam.

E às vezes pousam.”

Cecília Meireles

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Francisco e Vanir, pelo exemplo de vida, superação e força de vontade.

Ao meu marido, Eduardo, agradeço por estar sempre ao meu lado me apoiando e tornando a minha vida mais leve.

Aos meus irmãos, Franco e Vívian, por ser meu motivo de orgulho e de querer ser sempre melhor.

A toda a minha família, por ser meu porto seguro, fonte de amor e força pra sempre seguir em frente.

Agradeço à Annelise Zeemann, amiga e mentora, pela orientação e pelo empenho em fazer com que este trabalho se concluísse.

Agradeço igualmente ao Professor Dilson Silva dos Santos pelo interesse em me orientar neste trabalho e por não me permitir desistir.

Aos professores Leonardo Sales Araujo e Sergio Souto Maior Tavares pela gentileza de fazerem parte da banca.

A todos os amigos do Propmec que direta ou indiretamente contribuíram com o trabalho e com a minha evolução profissional, em especial ao Leandro, Monique e Gabriel.

À Prof. Adriana e à Andrea, do LNDC, pelo auxílio e realização dos ensaios de DRX.

À professora Rafaella Martins Ribeiro, pela amizade e contribuições sempre bem vindas.

À Tecmetal Consultoria em Materiais, em especial ao Henrique e ao Guilherme, pelo auxílio na realização dos ensaios mecânicos e de microscopia.

À Villares Metals pela gentileza em ceder o material utilizado no trabalho.

À Andreza e ao Douglas, agradeço pelos anos de amizade, por acreditarem em mim e por me fazerem acreditar também.

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

ESTUDO DOS EFEITOS DA PERMEAÇÃO DO HIDROGÊNIO EM AÇOS 9Ni

Vanessa Feliciano Martins de Queiroz

Março/2016

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho desenvolve um estudo do comportamento da permeação de hidrogênio em um aço 9Ni, uma vez que este material tem sido proposto para uso em tubulações e equipamentos para tratamento do gás proveniente do petróleo extraído nas camadas do pré-sal, e a presença de H₂S neste processo pode promover a geração de hidrogênio, expondo o material a uma possível fragilização.

Análises no microscópio óptico, no microscópio eletrônico de varredura e de difração de raios-x permitiram avaliar a microestrutura deste material, formada por matriz bainítica com presença de segundas fases do tipo austenita/martensita. Os resultados dos ensaios de permeação de hidrogênio mostram que o material apresenta uma permeação rápida inicial, referente à permeação na matriz, seguida de um aumento abrupto do fluxo para um segundo patamar de permeação, referente à permeação na interface matriz/segundas fases.

Os ensaios de tração apresentam uma diminuição da ductilidade do material quando permeado por hidrogênio por via eletrolítica, indicando que o material é susceptível a sofrer fragilização pelo hidrogênio.

Análises da superfície de fratura dos corpos de prova de tração através de imagens no MEV permitem confirmar que o material fragiliza na presença do hidrogênio.

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

STUDY OF HYDROGEN PERMEATION EFFECTS ON 9Ni STEEL

Vanessa Feliciano Martins de Queiroz

March/2016

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Metallurgical and Material Engineering

This work develops a study of the hydrogen permeation behavior in a 9Ni steel. Hydrogen Sulfide - H_2S - presence on oil production facilities, where 9Ni steel has been proposed to be used in piping and equipment for gas treatment, can promote the generation of hydrogen and expose the material to embrittlement.

Optical microscopy, scanning electron microscopy, and x-ray diffractometric analysis indicated that the material microstructure consists of a bainitic matrix with second phases austenite/martensite. Permeation test results show that the material presents a quick initial permeation relative to the permeation through the matrix, followed by an abrupt flow increase, which results in a second level of permeation relative to the permeation in the interface of matrix/second phases.

Tension tests show some decrease in ductility when the material is permeated by hydrogen, which indicates that the material is susceptible to hydrogen embrittlement.

Analysis of fracture surface on tensile specimens via SEM confirms that the material undergoes embrittlement in the presence of hydrogen.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. <i>Floating Production Storage and Offloading (FPSO)</i>	3
2.2. Aços 9Ni	4
2.3. O Hidrogênio nos Aços	13
2.3.1. Difusibilidade, solubilidade e permeabilidade do hidrogênio nos aços ...	16
2.3.2. Interação do hidrogênio com a microestrutura	20
2.3.3. Efeito do hidrogênio nos aços.....	25
2.4. Técnicas de avaliação da interação do hidrogênio com os metais	29
2.4.1. Polarização.....	30
2.4.2. Permeação Eletroquímica.....	31
2.4.3. Dessorção a temperatura programada (TDS)	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1. Materiais	38
3.1.1. Como recebido	38
3.1.2. Tratamento Térmico de Alívio de Tensões Simulado.....	39
3.2. Caracterização Microestrutural	40
3.2.1. Microscopia Óptica	40
3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	40
3.2.3. Difração de Raios-x	41
3.2.4. Simulação usando o software Thermo-Calc	41
3.3. Estudo da Interação do Hidrogênio.....	42
3.3.1. Polarização.....	42
3.3.2. Permeação Eletroquímica.....	42
3.3.3. Dessorção a temperatura programada (TDS)	43
3.3.4. Ensaio de Tração.....	44

3.3.5. Fractografia	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1. Caracterização Microestrutural	47
4.1.1. Microscopia Óptica	47
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	48
4.1.3. Difração de Raios-x	49
4.1.4. Simulação usando o software Thermo-Calc	54
4.2. Estudo da Interação do Hidrogênio.....	56
4.2.1. Curvas de Polarização.....	56
4.2.2. Permeação Eletroquímica.....	57
4.2.3. Dessorção a temperatura programada (TDS).....	63
4.2.4. Ensaio de Tração.....	64
5. CONCLUSÕES	74
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a descoberta e a produção de petróleo em locais até então considerados não propícios representaram uma difícil conquista para o Brasil e são fruto de um esforço contínuo, motivado pela necessidade de vencer os grandes desafios no que diz respeito à exploração de petróleo. Um destes desafios tem sido o desenvolvimento de tecnologias que atendam às condições impostas por este ambiente, altamente corrosivo e com altos teores de CO₂ e H₂S, criando uma demanda por materiais resistentes a esses meios, com elevada resistência à corrosão e tenacidade.

Equipamentos utilizados em áreas *off-shore* e *subsea* podem ser expostos a condições de geração de hidrogênio, como em ambientes com H₂S ou sob proteção catódica, o que leva a um aumento do teor de hidrogênio capaz de se difundir para o aço e provocar fragilização. O aço 9Ni, por possuir resistência mecânica elevada quando comparado aos aços inoxidáveis austeníticos, além de apresentar menor custo devido ao menor teor de elementos de liga, torna-se forte candidato à aplicação nestes ambientes, cujas condições são extremas.

Sendo assim, os aços 9Ni surgiram como opção para esta aplicação. São aços com teores de Ni de até 9%, cujo processamento prevê tratamentos térmicos de normalização, normalização e revenimento e têmpera e revenimento, dependendo do tipo de produto acabado (laminado, forjado, etc).

Sabe-se que estes aços são comumente utilizados em aplicações criogênicas, para fabricação de tanques de armazenamento de gases liquefeitos, como oxigênio, nitrogênio e gás natural, apresentando alta tenacidade em baixa temperatura e alta resistência mecânica. E estão, agora, sendo propostos para uso em meios com H₂S, onde pode haver geração de hidrogênio, requerendo, adicionalmente à resistência mecânica e à elevada tenacidade, resistência à fragilização por hidrogênio.

No entanto, não existem informações na literatura que assegurem que qualquer tipo de estrutura metalúrgica promovida no processamento ou na montagem de equipamentos usando estes aços seja resistente às condições onde exista a possibilidade de ser contaminado com hidrogênio, principalmente considerando produtos forjados ou laminados, com diferentes tratamentos térmicos, em condições soldadas com ou sem alívio de tensões.

Um estudo sobre a permeação do hidrogênio em aços 9Ni pode auxiliar na definição de limites de uso deste material cujas propriedades são especiais.

Este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento da permeação de hidrogênio em um aço 9Ni, uma vez que este material tem sido proposto para uso em tubulações e equipamentos para tratamento do gás proveniente do petróleo extraído nas camadas do pré-sal, e a presença de H₂S neste processo pode promover a geração de hidrogênio, expondo o material a uma condição que pode promover sua fragilização. Para tal, foram realizados testes de permeação do hidrogênio em amostras deste aço na forma forjada e após simulação de tratamento térmico de alívio de tensões pós-soldagem, visto que, em tubulações, os forjados correspondem às conexões que precisam ser soldadas aos tubos e a adoção de alívio é questionável, pois o material sofre transformações em temperaturas subcríticas. Foram, ainda, realizados testes de tração uniaxial em corpos de prova com e sem hidrogênio. As curvas de permeação de hidrogênio apresentaram dois estágios bem definidos, o que sugere a difusão em sistemas de microestruturas distintas. Ainda, os resultados dos ensaios de dessorção mostraram que existem aprisionadores mais fracos e mais fortes no material. As amostras de tração apresentaram características tipicamente verificadas em materiais que fragilizam pelo hidrogênio, embora tenha sido introduzida uma quantidade insuficiente de hidrogênio para causar uma fragilização macroscópica.

Neste trabalho, não foi possível identificar qual concentração de hidrogênio seria requerida para promover a fragilização em serviço, o que indica que, para uso em aplicações que envolvam hidrogenação, estes aços ainda precisam ser estudados, inclusive em condições de processamento que envolvam alterações microestruturais, como em produtos com diferentes rotas de fabricação/tratamento térmico e soldagem.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. *Floating Production Storage and Offloading (FPSO)*

FPSO é a sigla para "Unidade Flutuante de Produção, Armazenamento e Transferência" (em inglês *Floating Production Storage and Offloading*), que é um tipo de plataforma com forma de navio utilizado pela indústria petrolífera para produção, armazenamento de petróleo e/ou gás natural e escoamento da produção por navios aliviadores. Em seu convés, são instaladas plantas de processo para separar e tratar os fluidos produzidos pelos poços.

O óleo recebido em um FPSO é tratado e separado em gás, água e óleo, os quais seguem para tratamentos subsequentes e transferência. O gás separado, depois de tratado, pode ser reutilizado como fonte de energia no navio, exportado ou reinjetado no poço de forma a facilitar a captação do óleo. Nesta etapa, uma possível descompressão do gás pode resultar na diminuição da temperatura, que pode chegar a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, exigindo alta tenacidade do material utilizado nas tubulações e equipamentos.

A Figura 1 apresenta um fluxograma esquemático básico da separação do óleo em um FPSO, onde, após a separação em óleo, água e gás, o gás é comprimido, desidratado e então passa por um controle do ponto de orvalho dos hidrocarbonetos e pela remoção de CO_2 . O gás tratado é exportado ou reinjetado no poço e pode, ainda, ser utilizado como fonte de energia no navio. A elipse na Figura 1 destaca a etapa de injeção do gás no poço, onde são empregadas altas pressões (550 bar) em meio com alto teor de H_2S (200 ppmv).

Diante destas condições, têm-se buscado materiais que atendam a este ambiente tão severo. Os aços inoxidáveis austeníticos 316 foram inicialmente propostos por apresentarem elevada tenacidade à baixa temperatura, no entanto, seu uso se tornou inviável devido à sua baixa resistência mecânica, o que exigiria espessuras maiores, resultando em maior custo e peso para o FPSO.

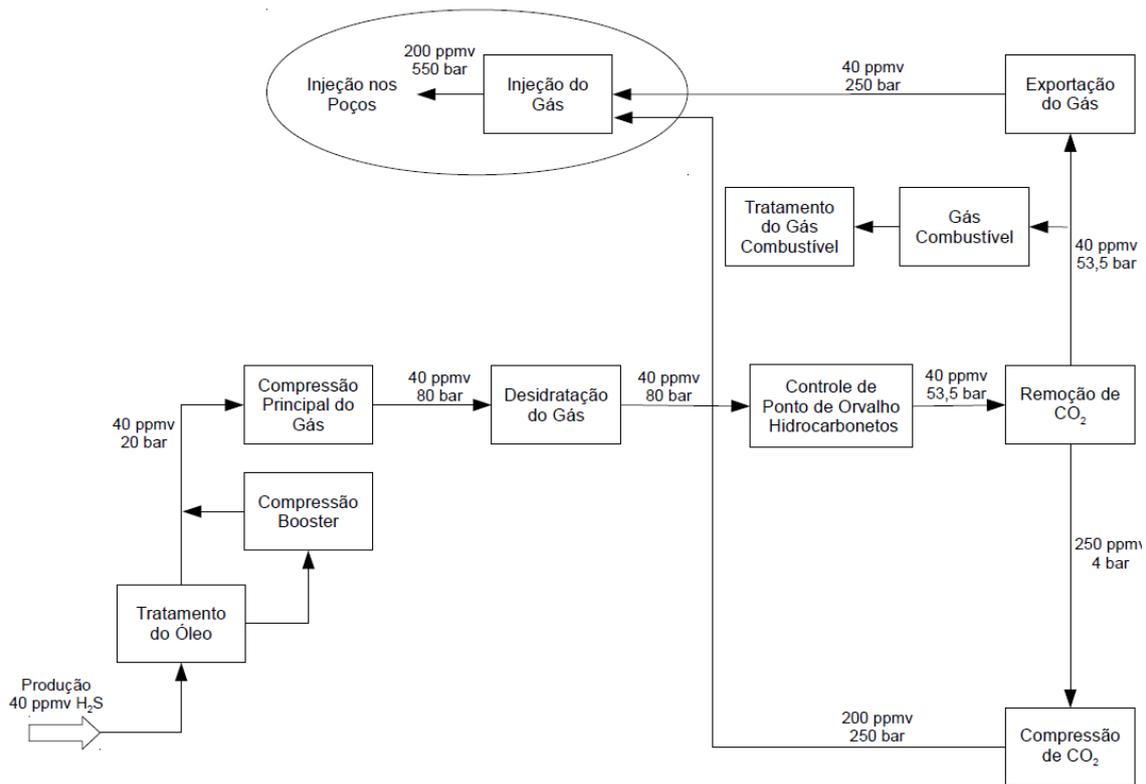


Figura 1: Fluxograma esquemático básico de separação do óleo em um FPSO. (adaptado de [0])

2.2. Aços 9Ni

Os aços 9Ni são aços com alto teor de elementos de liga. Sendo assim, não podem ser classificados como aços ao carbono ou aços de baixa liga, e, tampouco, podem ser considerados resistentes à corrosão (CRA), uma vez que o níquel não é capaz de promover a passivação na superfície. [2]

São produzidos basicamente a partir de tratamentos térmicos de dupla normalização e revenido (NNR) ou de têmpera e revenido (TR), de acordo com a norma de fabricação e com o fabricante. As principais diferenças nos ciclos em cada tratamento térmico estão relacionadas à temperatura de austenitização e à taxa de resfriamento (têmpera em água ou normalização ao ar). [2]

A Tabela 1 apresenta as principais especificações ASTM [3,4,5] utilizadas para produtos em aços 9Ni, bem como limites de composição química, propriedades mecânicas e ciclos de tratamento térmico permitido. [2]

Tabela 1: Principais especificações ASTM utilizadas para produtos em aço 9Ni.
(Adaptado de [2])

CARACTERÍSTICAS		ASTM		
		A 333 Gr 8	A 522 Tp 1	A 353
Descrição		Tubos com e sem costura para serviço a baixa temperatura	Aços liga 8 e 9% Ni forjados ou laminados para flanges, conexões, válvulas e partes de válvulas para serviço a baixa temperatura	Chapas de aço 9%Ni duplo normalizado e temperado para vaso de pressão
Composição Química	C (max)	0,13	0,13	0,13
	Mn (max)	0,90	0,90	0,90
	Si (%)	0,13 - 0,32	0,13 - 0,37	0,15 - 0,40
	Ni (%)	8,4 - 9,6	8,4 - 9,6	8,5 - 9,5
	S (max)	0,025	0,030	0,015
	P (max)	0,025	0,030	0,015
Propriedades Mecânicas	Tensão Limite de Escoamento (ksi/MPa)	75 / 517 (mínima)	75 / 517 (mínima)	75 / 517 (mínima)
	Tensão de Limite de Resistência (ksi/MPa)	100 / 689 (mínima)	100 / 689 - 125 / 861	100 / 689 - 120 / 827
	Alongamento (%)	22 (mínimo)	22 (mínimo)	20 (mínimo)
	Temp. Charpy V	-195 °C	-195 °C	-195 °C
Tratamentos Térmicos		N 990 °C + N 790 °C + R 565-605 °C	N 990 °C + N 790 °C + R 565-605 °C	N 990 °C + N 790 °C + R 565-605 °C
		T 800 °C + R 565-605 °C	T 800 °C + R 565-605 °C	-

Diferentes tratamentos térmicos resultam em diferentes microestruturas. As variações estão relacionadas basicamente à matriz bainítica ou martensítica e à quantidade de austenita retida/revertida formada, que é considerada a principal responsável pela alta tenacidade a baixas temperaturas deste material. [2,6]

A Figura 2 [7], apresenta a curva CCT (Curva de Transformação Contínua) de um típico aço 9Ni que, ao ser resfriado em água (têmpera) a partir de uma temperatura completamente austenítica (acima de 790 °C), transforma a austenita em martensita. Como a temperatura de transformação martensítica final é maior do que 150 °C, nenhuma austenita retida é esperada. Já ao resfriar em ar, pode ocorrer a formação da bainita. O termo “ferrítico” é utilizado devido à formação da estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) bainítica. [2]

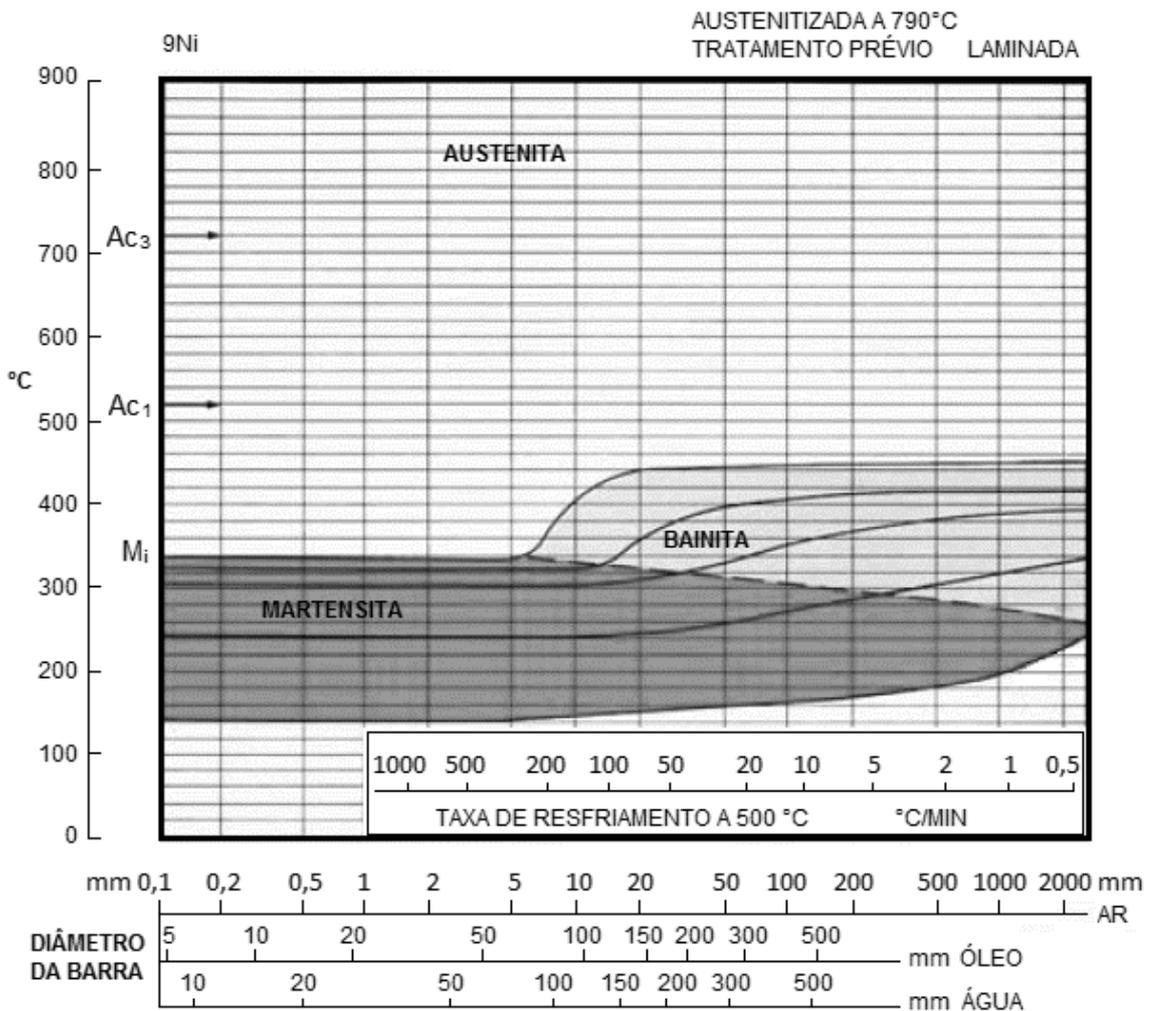


Figura 2: Curva CCT para o 9Ni. (Adaptado de [7])

A fase austenita (cfc – cúbica de face centrada) se forma durante o revenimento, que ocorre acima da temperatura crítica de transformação do aço (Ac1). Nas regiões ricas em elementos austenitizantes, a austenita se forma, podendo estabilizar e ficar retida durante o resfriamento, pois ocorre a diminuição da temperatura de início da transformação martensítica (M_s) devido à presença dos elementos austenitizantes [2,8]. Por este motivo, a austenita formada é chamada de revertida/retida, pois é formada no aquecimento e retida no resfriamento. [2]

A austenita revertida, formada durante o aquecimento acima de Ac1, atua absorvendo o carbono, o que promove sua retenção durante o resfriamento. No entanto, se esta austenita se tornar instável, pode ocorrer uma transformação em martensita durante o resfriamento ou, ainda, em condições de serviço. [2]

Não se pode deixar de pensar que as temperaturas de transformação dependem da composição química e, ainda, a taxa de resfriamento depende do tamanho do produto e do meio de resfriamento. Isso quer dizer que o mesmo tratamento térmico pode promover diferentes microestruturas, que podem apresentar diferentes susceptibilidades à fragilização pelo hidrogênio.

Em outras palavras, a austenita revertida pode melhorar as propriedades mecânicas absorvendo alguns elementos prejudiciais que possuem maior solubilidade na fase γ (austenítica) do que na fase α (ferrítica), ou iniciando uma reação onde se torna mecanicamente instável e se transforma em uma nova martensita, com orientação cristalográfica diferente da matriz. [9]

Sendo assim, para uma melhor combinação de resistência e tenacidade a baixa temperatura, os tratamentos térmicos do aço 9Ni são realizados de forma a manter certa quantidade controlada de austenita. Esta condição é importante para que se atinja uma elevada tenacidade, devido ao efeito da fase cúbica de face centrada em aumentar a resistência à propagação de trincas, bem como absorver o carbono e outros elementos deletérios da matriz. [9]

Curvas com os valores esperados no ensaio Charpy, para aços 9Ni produzidos a partir dos tratamentos convencionais de dupla normalização e revenido (NNR) e de têmpera e revenido (TR), são apresentadas na Figura 3 [10], onde é possível observar altos valores de tenacidade mesmo a temperaturas muito baixas ($\cong -190$ °C).

A Figura 4 apresenta valores de propriedades mecânicas em função da temperatura para chapas de 0,375 mm (3/8”) e 0,75 mm (3/4”) na condição duplo normalizado e revenido (NNR) e temperado e revenido (TR).

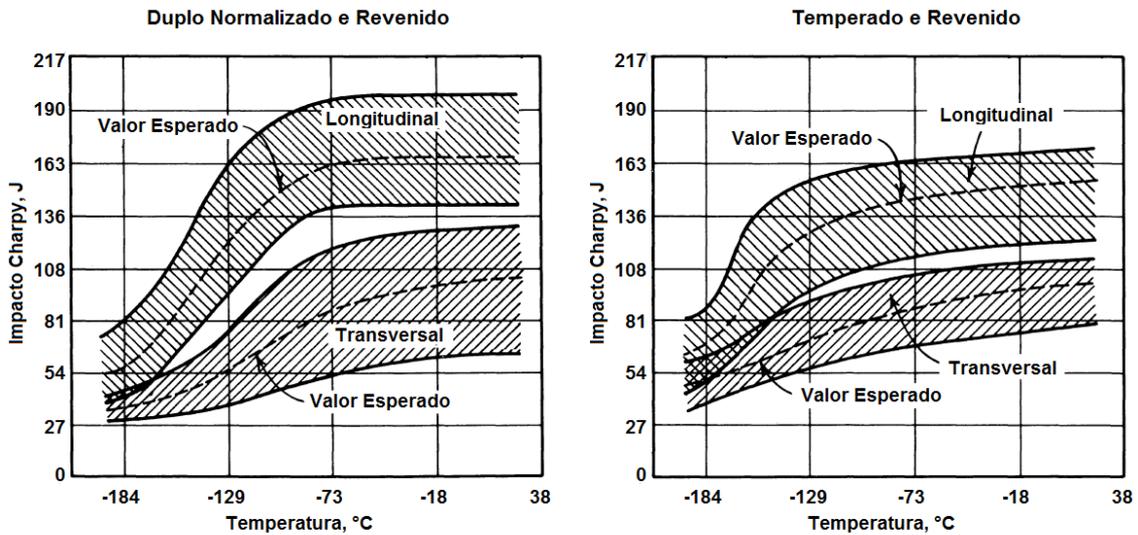


Figura 3: Valores esperados no ensaio Charpy para aços 9Ni. (Adaptado de [10])

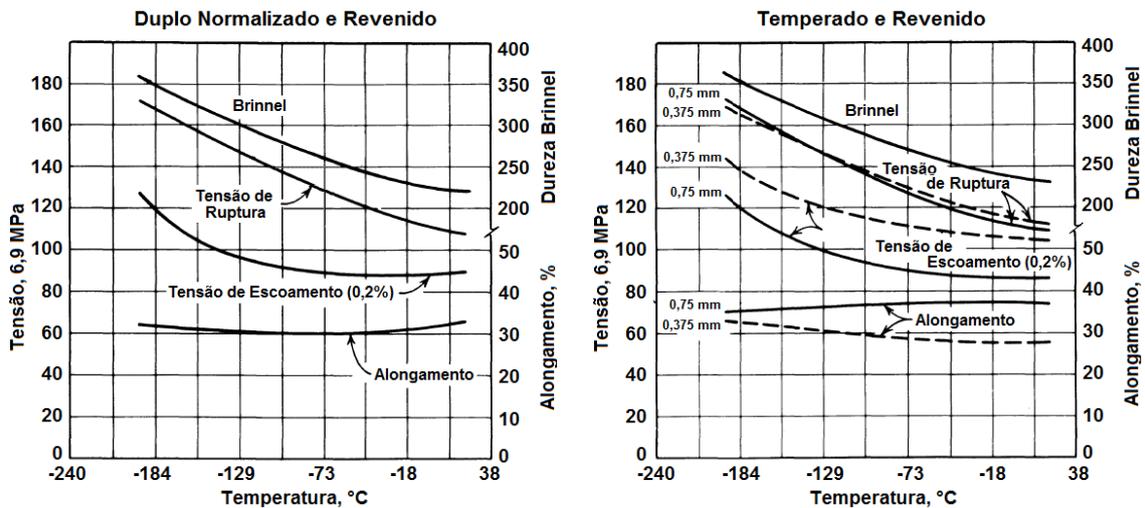


Figura 4: Efeito da temperatura nas propriedades mecânicas do aço 9Ni. (Adaptado de [10])

A Figura 5 apresenta relação entre a temperatura de revenimento e o volume de austenita revertida retida à temperatura ambiente após o revenimento em aços 9Ni e 9Ni-3Cu. Nos dois aços apresentados, o maior volume de austenita revertida formada ocorre a uma temperatura em torno de 550 °C (823 K). Acima de 550 °C, o volume de austenita revertida formada diminui devido à transformação em martensita no resfriamento, causada pela diminuição da estabilidade da austenita revertida [11]

devido à menor quantidade de Ni e C na austenita a maiores temperaturas de formação. [12]

No entanto, a estabilidade da austenita não está relacionada apenas à sua composição química durante o resfriamento. FULTZ *et al.* [13] demonstraram que, com o aumento da temperatura de revenimento, a diminuição da estabilidade da austenita é muito grande em relação à diminuição da sua concentração de Ni e C. Sugeriu-se, então, que a estabilidade da austenita tenha origens microestruturais, tanto quanto químicas. Segundo seus estudos, as discordâncias que se formam ao redor da austenita possuem menor energia de formação em partículas maiores e, portanto, se movem mais facilmente na martensita, acomodando melhor as transformações de volume da austenita em martensita. Portanto, quanto maior a temperatura de revenimento, maior o tamanho das partículas de austenita formadas e menor a sua estabilidade. [13,14]

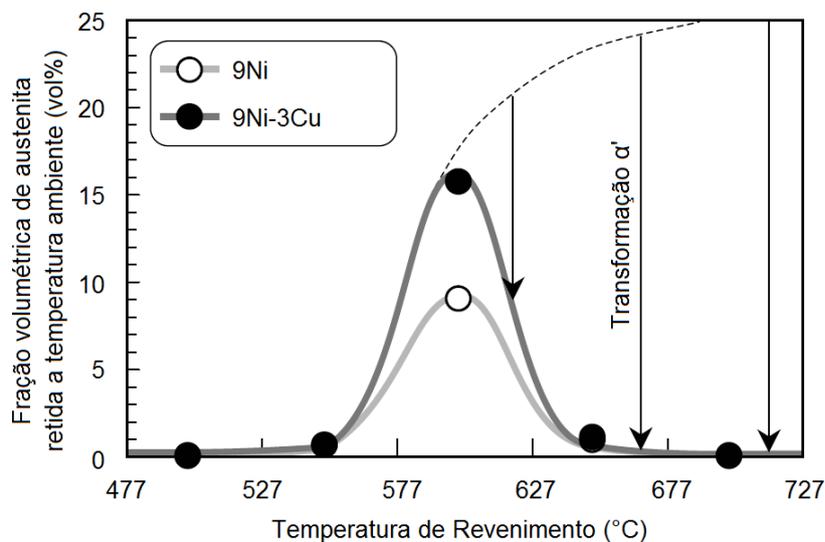
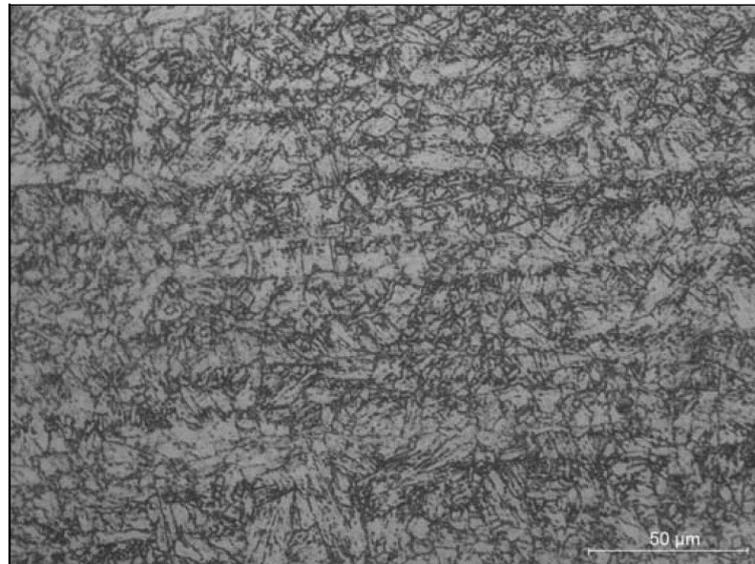


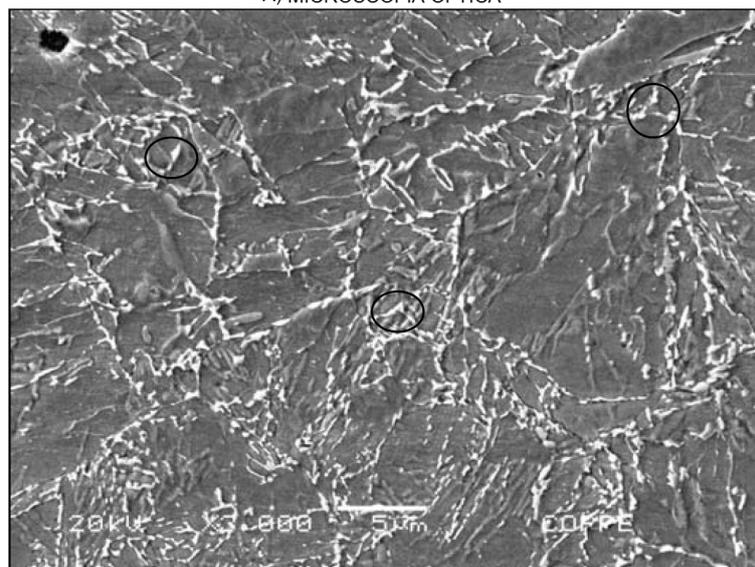
Figura 5: Relação entre a temperatura de revenimento e a fração volumétrica de austenita revertida retida à temperatura ambiente para os aços 9Ni e 9Ni-3Cu. As amostras foram temperadas em água após revenimento por 3,6 ks. (Adaptado de [11])

Ainda, quando o percentual de carbono é alto (>0.6 p% em aços Fe-C) ou a temperatura de transformação da martensita é baixa, os defeitos primários são maclas internas. Esta martensita em maclas pode ser muito resistente, mas, geralmente, muito frágil para uso estrutural. Quando o percentual de carbono é relativamente baixo e o percentual de elementos de liga razoável, como é o caso dos aços 9Ni, os defeitos formados pela martensita se apresentam na forma de ripas, resultando em uma combinação de maior resistência e tenacidade [15].

A Figura 6 apresenta a microestrutura típica de uma chapa ASTM A353, com 12 mm de espessura, duplo normalizada e revenida, onde, segundo ZEEMANN *et al.* [2], é possível visualizar uma estrutura com matriz bainítica/martensítica com ilhas de austenita revertida/retida (microscopia eletrônica).



A) MICROSCOPIA ÓPTICA



B) MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Figura 6: Chapa de aço 9Ni duplo normalizado e revenido, apresentando estrutura bainítica/martensítica com ilhas de austenita revertida/retida (círculos em B). (Adaptado de [2])

É importante entender que os ciclos de tratamento são realizados de forma a manter certa quantidade de austenita.

ZEEMANN *et al.* [2] analisaram produtos do aço 9Ni (forjados e laminados) fabricados e soldados independentemente por diferentes fabricantes. A Tabela 2 apresenta um resumo das condições destes aços, das condições de soldagem e os níveis de dureza obtidos para os diferentes tratamentos térmicos de pré e pós-aquecimento.

Sendo assim, fica evidente a influência do processamento e do tratamento térmico nas propriedades mecânicas do material, que afetam diretamente sua resistência aos diferentes meios, tornando importante entender as propriedades do material e sua resistência ao H₂S através da caracterização microestrutural [2] associada a ensaios de permeação que permitam prever o comportamento destas estruturas quando carregadas por hidrogênio.

Tabela 2: Condições de soldagem, tratamento térmico e níveis de dureza para diferentes produtos do aço 9Ni. (Adaptado de [2])

CARACTERÍSTICAS	ASTM		
	A 333 Gr 8	A 522 Tp 1	A 353
Descrição do Produto	Tubo sem costura	Tubo forjado	Chapa
Dimensões	Diâmetro: 219,1 mm Espessura: 31,75 mm	Diâmetro: 457 mm Espessura: 152,4 mm	Espessura: 12,75 mm
Tratamento Térmico	TR	TR	NNR
Tensão de Limite Escoamento (MPa)	668	503	655
Tensão Limite de Resistência (MPa)	730	668	717
Tensão Limite de Escoamento/ Tensão de Limite de Resistência	0,91	0,75	0,91
Dureza Média do Material de Base (HV 10)	235	207	230
Consumível	NiCrMo-3	NiCrMo-3	NiCrMo-3

CARACTERÍSTICAS	ASTM		
	A 333 Gr 8	A 522 Tp 1	A 353
Processo de Soldagem	GTAW/SMA W	GTAW	GTAW
Aporte Térmico (kJ/mm)	0,6 – 1,2	0,6	0,8
Pré-Aquecimento	não	não	não
Temperatura de Interpasse	até 150 °C	até 100 °C	até 100 °C
Dureza da Zona Termicamente Afetada (ZTA) após Soldagem (HV 10)	248 a 346	328 a 363	283 a 315
Tratamento Térmico Pós Soldagem (PWHT)	540 °C / 4 horas	560 °C / 1 hora	585 °C / 30 minutos
Máxima dureza na ZTA após PWHT (HV 10)	215 a 266	237 a 246	239 a 258

2.3. O Hidrogênio nos Aços

Um dos fatores mais importantes no estudo das propriedades do hidrogênio é a sua elevada mobilidade através da rede cristalina, caracterizada pelo mecanismo de difusão intersticial, devido, em grande parte, ao átomo de hidrogênio apresentar um tamanho significativamente menor do que os demais átomos metálicos. [16]

O coeficiente de difusão do hidrogênio em materiais ferrosos apresenta diferentes valores de acordo com o tamanho, geometria e características de interstícios da rede cristalina. Na rede cúbica de corpo centrado (ccc), por exemplo, a difusão é mais rápida ($D_{ccc}=10^{-11}m^2/s$) do que na cúbica de face centrada (cfc) ($D_{cfc}=10^{-16}m^2/s$). [16]

A Figura 7 apresenta os sítios octaédricos e tetraédricos encontrados nas células unitárias das estruturas cfc e ccc. [16]

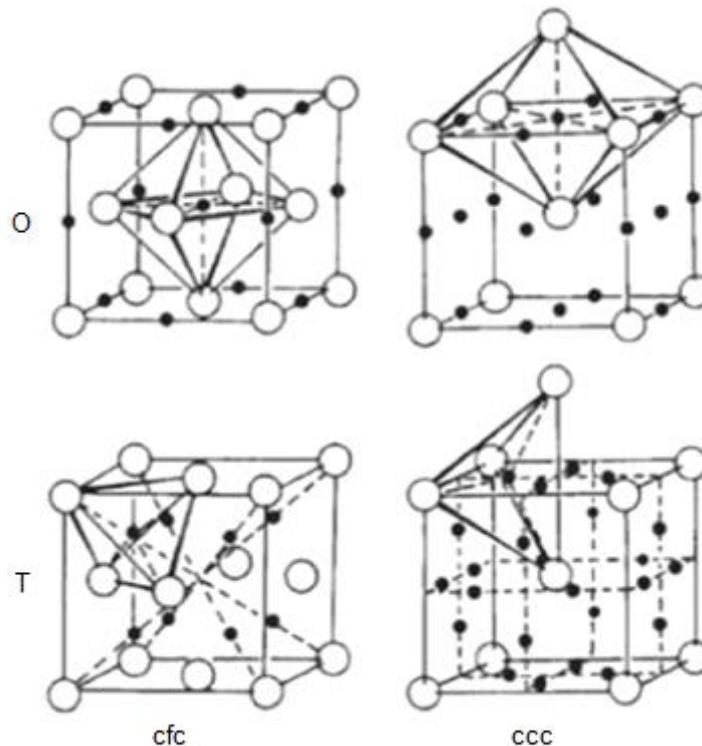


Figura 7: Sítios intersticiais octaédricos (O) e tetraédricos (T) das redes cúbica de face centrada (CFC) e cúbica de corpo centrado (CCC). (Adaptado de [16])

Observa-se que o interstício octaédrico da estrutura ccc está no centro da face entre as duas células unitárias, espaço que comporta uma esfera de apenas 0,014 nm de diâmetro. Por outro lado, o interstício octaédrico da estrutura cfc comporta uma

esfera de maior tamanho, que pode apresentar um diâmetro de até 0,052 nm, quase quatro vezes maior do que para a ferrita (ccc). O fato do interstício octaédrico da austenita (cfc) estar no centro da célula unitária explica este aumento do espaço disponível. Estes valores ajudam a compreender as consequências causadas pela presença do hidrogênio na rede cristalina. Uma vez que o raio do hidrogênio é da ordem de 1 Å, ou 0,1 nm, sua presença acaba gerando um tensionamento elástico na rede, em quaisquer que sejam os casos ilustrados na Figura 7. [17]

Sendo assim, em termos de solubilidade do hidrogênio, esta é mais elevada na austenita, já que a estrutura cfc consegue comportar átomos maiores em seus interstícios octaédricos, resultando em um menor tensionamento elástico se comparado à estrutura ccc da ferrita. [18]

A Figura 8 mostra o gráfico da solubilidade do hidrogênio no ferro em função da temperatura, para uma pressão de 1 atm.

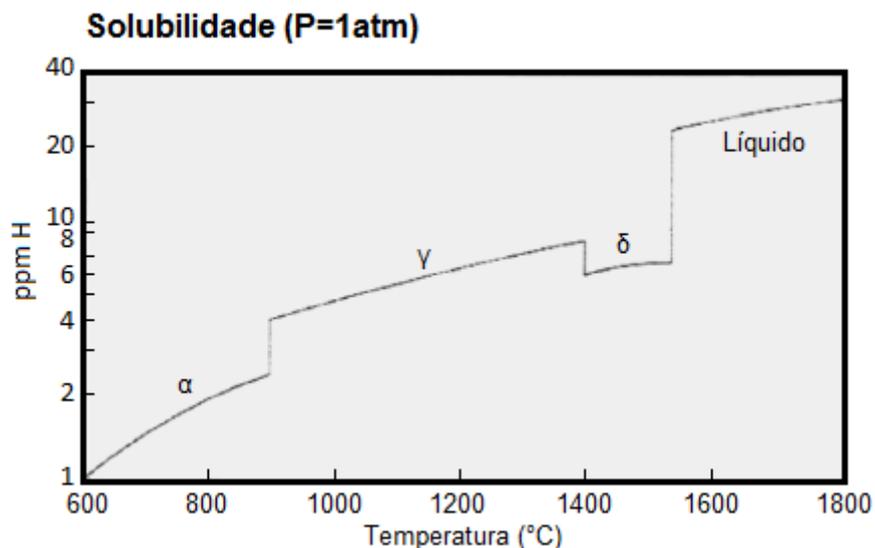


Figura 8: Solubilidade do hidrogênio no ferro em função da temperatura. (Adaptado de [19])

O gráfico demonstra o efeito da estrutura cristalina na solubilidade do hidrogênio no ferro. De modo geral, observa-se que a solubilidade aumenta com a temperatura, o que é esperado devido ao aumento da agitação térmica dos átomos. O que se destaca, ainda, são os saltos nos valores de solubilidade, acompanhados tanto por aumentos quanto por decréscimos abruptos, que acontecem sempre que há transformação de fases: $\alpha \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \delta$ ou $\delta \rightarrow$ líquido. A transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ desencadeia

um aumento no valor da solubilidade do hidrogênio, o que pode facilmente ser entendido, já que a austenita dispõe de espaços intersticiais maiores, podendo acomodar os átomos com mais facilidade. Por outro lado, a transformação $\gamma \rightarrow \delta$ implica em uma queda da solubilidade do hidrogênio, associada ao retorno da estrutura à forma ferrítica cujos espaços intersticiais são menores, resultando em uma dificuldade maior de acomodação do átomo de hidrogênio na rede cristalina do metal, mesmo em temperaturas elevadas. [19]

As etapas que caracterizam as reações entre o gás hidrogênio e os metais são: a adsorção do gás hidrogênio na superfície, seguida de dissociação da molécula em átomos; na sequência, o hidrogênio atômico é absorvido pela superfície e, então, difunde-se dentro do metal através da rede cristalina, podendo interagir com seus defeitos sendo aprisionado ou reagindo quimicamente [20]. A Figura 9 apresenta as etapas de dissolução do hidrogênio no metal.

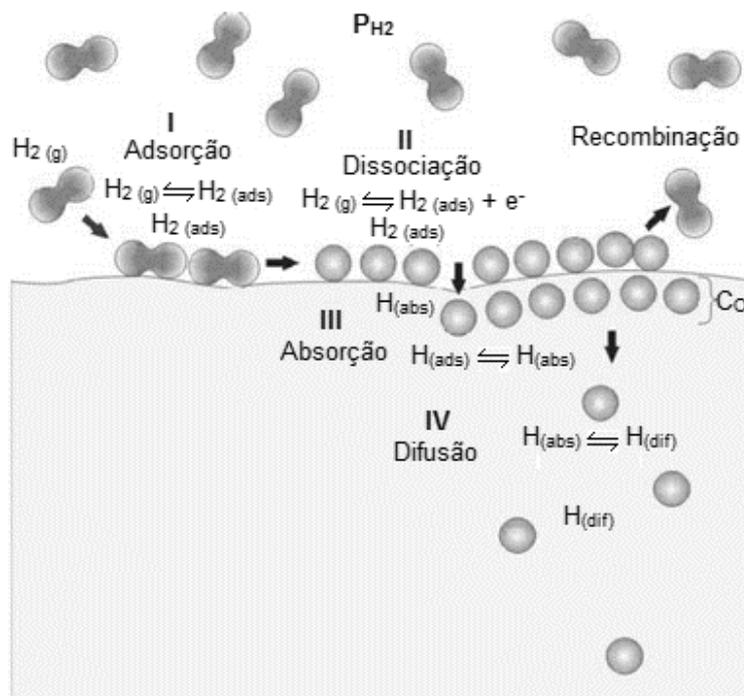


Figura 9: Etapas de dissolução de hidrogênio nos metais a partir da fase gasosa. (Adaptado de [21])

No caso da entrada de hidrogênio em um processo corrosivo, este não está na forma de gás H_2 e sim na forma iônica H^+ na solução aquosa. Por efeito de liberação de elétrons na oxidação do material, o íon H^+ sofre redução na superfície catódica e passa diretamente à forma atômica, adsorvida [39]. As demais etapas de difusão e interação do átomo com a rede são similares às da Figura 9. Ambientes contendo H_2S (*sour*) são potencialmente fragilizantes, pois a etapa de recombinação do hidrogênio

para formar um gás, e evoluir para o meio, é inibida pela sua presença e a concentração de hidrogênio na superfície cresce, intensificando a entrada deste na rede por difusão.

A proteção catódica também favorece a geração de hidrogênio pela redução do meio, mas, neste caso, a concentração na superfície é menor (e a quantidade que difunde para o material também), pois se cria um fluxo contínuo de geração de hidrogênio atômico na superfície e evolução de H₂ após sua recombinação.

2.3.1. Difusibilidade, solubilidade e permeabilidade do hidrogênio nos aços

Em termos quantitativos, a permeabilidade do hidrogênio pode ser definida como resultado do produto da solubilidade pela difusibilidade, parâmetro este determinado empiricamente. [22]

Difusibilidade

Quando se tratam de processos de absorção ou dessorção de gases por corpos metálicos, onde a difusão é a etapa controladora da velocidade de reação, é importante conhecer o perfil de concentração dos átomos de gás dissolvidos no metal e sua dependência com o tempo de reação. No entanto, em certas circunstâncias é suficiente conhecer a relação entre a quantidade total de gás absorvido ou dessorvido e a concentração média na amostra em função do tempo [23], conforme definido pela 1ª Lei de Fick no estado estacionário:

$$J(x) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

Onde J é o fluxo de hidrogênio que permeia a amostra, D é o coeficiente de difusão da substância que se difunde através de um sólido, C é a concentração e x a posição no interior da amostra. O sinal negativo indica que a direção da difusão se dá contra o gradiente de concentração, isto é, da concentração mais alta para a concentração mais baixa. [17]

No entanto, a maioria das situações práticas envolvendo difusão ocorre em condições de estado não estacionário, condições transientes, gerando perfis de concentração em função do tempo, conforme ilustrado na Figura 10.

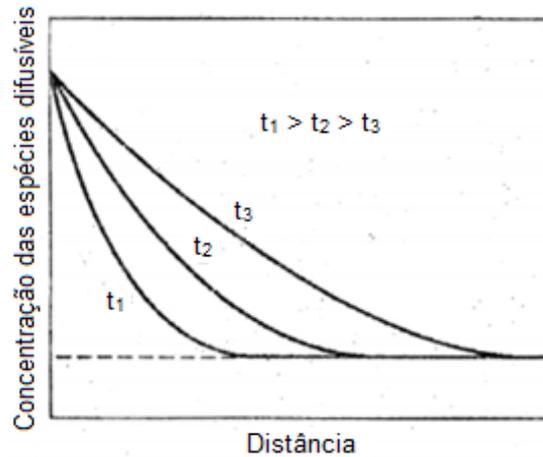


Figura 10: Perfis de concentração para um processo de difusão em estado não estacionário, tomados em três diferentes instantes de tempo, t_1 , t_2 e t_3 . (Adaptado de [17])

Obedecendo às condições de continuidade e restringindo o problema à situação em que o coeficiente de difusão, D , não dependa da concentração, e, por conseguinte, não dependa da posição, ainda unidimensionalmente, a 2ª lei de Fick pode ser escrita como:

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

Como a difusão é um processo termodinamicamente ativado, a temperatura apresenta uma das mais profundas influências sobre os coeficientes e taxas de difusão. A dependência dos coeficientes de difusão em relação à temperatura se dá de acordo com uma relação do tipo de Arrhenius, conforme a expressão:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (3)$$

Onde D_0 é uma constante pré-exponencial independente da temperatura; Q_d é a energia de ativação para a difusão; R , a constante dos gases; e T a temperatura.

Para ilustrar a difusibilidade do hidrogênio, a Tabela 3 mostra os valores de D_0 e Q_d para alguns metais com estrutura ccc e cfc.

Tabela 3: Parâmetros do coeficiente de difusão do hidrogênio em alguns metais ccc e cfc. (Adaptado de [16])

Metal (cfc)	T (K)	D_0 ($10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Q_d (eV)
Ni (cfc)	220-330	1,8	0,4
	385-620	6,7	0,41
	620-1600	6,9	0,42
Fe (ccc)	290-1040	4,0	0,04
V (ccc)	143-667	$3,1 \pm 0,8$	$0,045 \pm 0,004$
	810-1380	8,9	0,113
Nb (ccc)	108-250	$0,9 \pm 0,2$	$0,068 \pm 0,004$
	250-560	$5,0 \pm 1,0$	$0,106 \pm 0,006$
	873-1390	10	0,144

Solubilidade

O equilíbrio entre o hidrogênio gasoso, composto por moléculas de H_2 , e os átomos de H dissolvidos num metal sólido pode ser atingido em condições moderadas de pressão e temperatura [24], onde:



Nesta situação de equilíbrio, a concentração de hidrogênio dissolvido no metal define sua solubilidade, S , no mesmo. Sendo assim, dentro do limite de solução ideal, a dependência de S com a temperatura pode ser expressa matematicamente como [25]:

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{Q_H}{RT}\right) \quad (5)$$

Onde S_0 é o fator pré-exponencial, Q_H é a entalpia de solução do hidrogênio e R é a constante dos gases.

Permeabilidade

A permeabilidade pode ser definida como o transporte de átomos no estado estacionário através do material que está submetido a um gradiente de concentração. Quando o fluxo atinge um estado estacionário em uma placa semi-infinita, a primeira lei de Fick pode ser reescrita como [26]:

$$J_\infty = D \left(\frac{C_{x=0} - C_{x=L}}{L} \right) \quad (6)$$

Onde L é a espessura da placa.

Considerando o equilíbrio químico para um gás real e assumido que a pressão parcial de hidrogênio é nula em um dos lados da placa, o fluxo difusional pode ser expresso como [26]:

$$J_\infty = \left(\frac{\Phi}{L} \right) f^{0,5} \quad (7)$$

Onde f é a fugacidade do gás e Φ é a permeabilidade, definida como o produto da difusibilidade pela solubilidade:

$$\Phi = DS \quad (8)$$

Assim como a difusividade, a permeabilidade é um processo termicamente ativado. Portanto segue uma equação do tipo de Arrhenius, que pode ser escrita como:

$$\Phi = \Phi_0 \exp\left(-\frac{Q_\Phi}{RT}\right) \quad (9)$$

Onde Φ_0 é o fator pré-exponencial e Q_Φ é a entalpia de solução do hidrogênio.

2.3.2. Interação do hidrogênio com a microestrutura

Seja na forma protônica, atômica ou molecular, o hidrogênio provavelmente será encontrado nos defeitos da rede cristalina. Estes defeitos compreendem qualquer tipo de descontinuidade do reticulado cristalino de um metal puro, podendo ter características pontuais (lacunas, átomos solutos substitucionais, etc.), lineares (discordâncias), superficiais (contornos intergranulares, interfásicos, etc.) e volumétricas (trincas, poros). [16]

Na Figura 11, estão ilustradas as principais formas de interação do hidrogênio com os defeitos na rede cristalina do aço.

De forma geral, estes defeitos da rede cristalina, reduzem as tensões induzidas pelo hidrogênio na rede, resultando em sua permanência nesses sítios, funcionando assim como sítios aprisionadores do hidrogênio. [18,27]

Os sítios aprisionadores apresentam diferentes graus de ocupação, entendida como a capacidade de aprisionar uma determinada quantidade de soluto. Sendo assim, o aprisionamento dos átomos de hidrogênio nos sítios de captura pode alterar sua solubilidade no metal. [28]

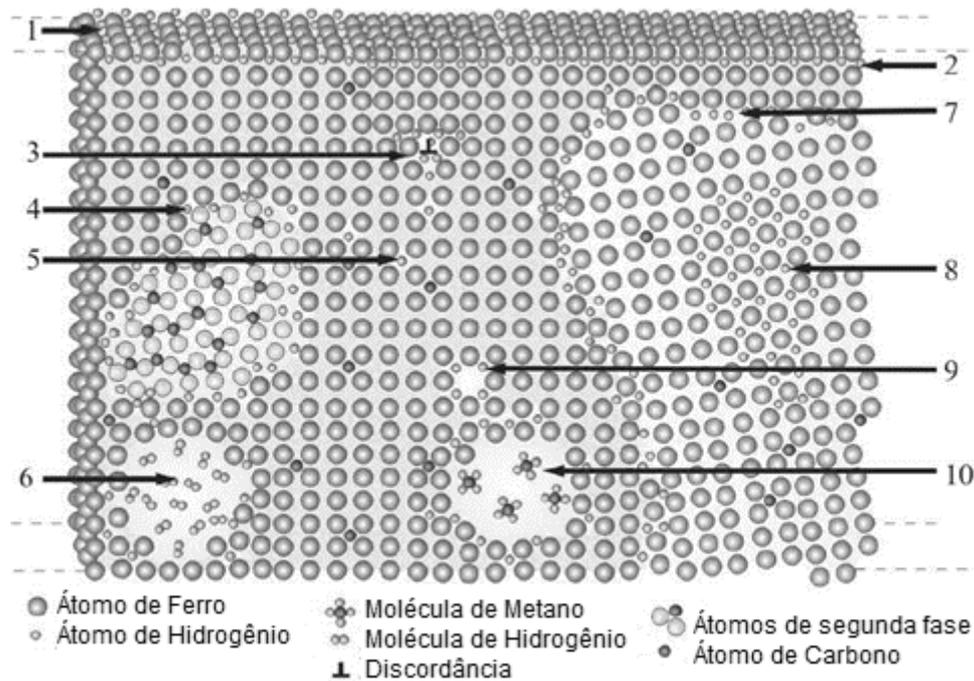


Figura 11: Hidrogênio nos aços. (1) adsorvido; (2) absorvido; (3) em uma discordância; (4) na interface de um precipitado; (5) ocupando um sítio intersticial; (6) recombinando em um vazio; (7) no contorno de grão; (8) formando uma fase coerente; (9) em uma lacuna; (10) formando metano em um vazio. (Adaptado de [21])

Interação do hidrogênio com lacunas e discordâncias

A deformação a frio influencia diretamente na difusibilidade e solubilidade do H nos metais e ligas, uma vez que gera defeitos como discordâncias e lacunas que funcionam como sítios de aprisionamento. Quanto maior é a deformação no metal, maior é a quantidade de discordâncias e lacunas geradas, aumentando o número de sítios aprisionadores. [25]

A Figura 12 apresenta a curva do fluxo de hidrogênio em função do tempo para o aço API P-110 [20] no estado como recebido e deformado 60% a 298K e 398K.

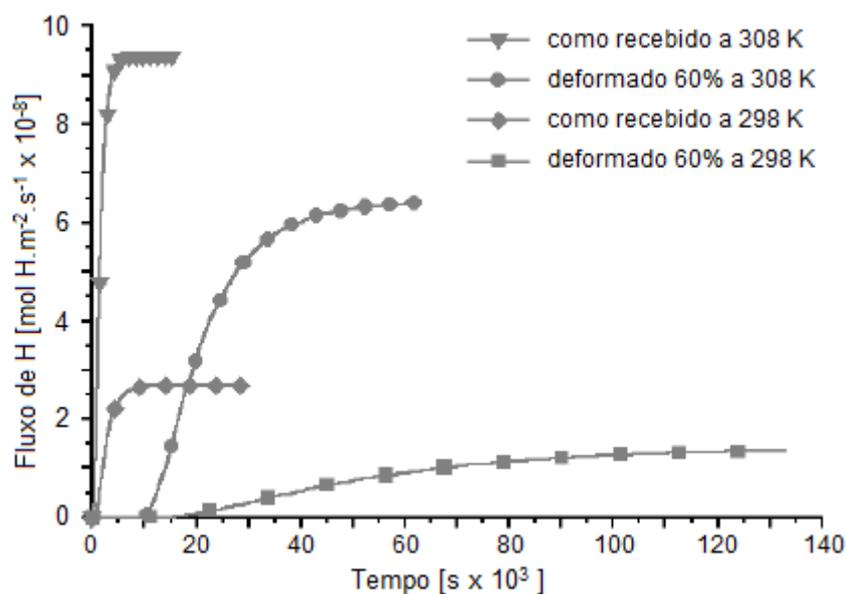


Figura 12: Fluxo de hidrogênio em função do tempo para o aço API P-110. (Adaptado de [20])

Comparando-se as curvas, nota-se que o fluxo de hidrogênio é maior e a cinética muito maior na amostra como recebida do que naquela deformada 60%. Os parâmetros do hidrogênio - difusibilidade, solubilidade e permeabilidade - em função da temperatura e do grau de deformação sofrido pelo material estão mostrados na Tabela 4. [20]

Tabela 4: Parâmetros de permeação do hidrogênio - difusibilidade aparente, solubilidade aparente e permeabilidade - para o aço API P-110 em função do grau de deformação e da temperatura. (Adaptado de [20])

Tipo de Amostra	Temperatura (K)	Difusibilidade (m ² .s ⁻¹)	Solubilidade (ppm)	Permeabilidade (mol.H.m ⁻¹ .s ⁻¹)
Como recebido	298	4,1 x 10 ⁻¹¹	0,7 x 10 ⁻¹	2,7 x 10 ⁻¹¹
Como recebido	308	1,0 x 10 ⁻¹⁰	1,2 x 10 ⁻¹	9,4 x 10 ⁻¹¹
Deformado 60%	298	4,8 x 10 ⁻¹²	3,9 x 10 ⁻¹	1,5 x 10 ⁻¹¹
Deformado 60%	308	6,2 x 10 ⁻¹²	13,2 x 10 ⁻¹	6,4 x 10 ⁻¹¹

Na Figura 13, está apresentada a curva da difusibilidade aparente em função da concentração do H no Pd cristalino nas condições recozido a 1673 K e encruado a 20%. [29]

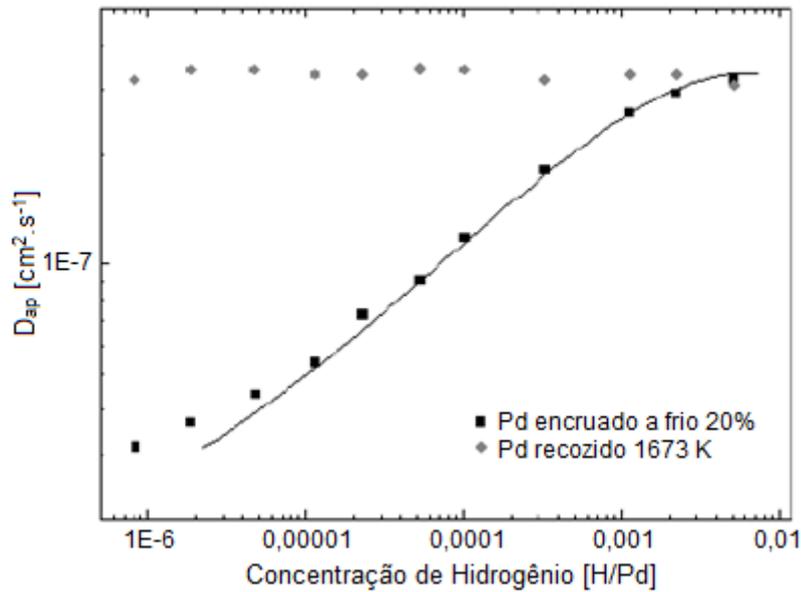


Figura 13: Dependência da difusibilidade aparente, D_{ap} , com a concentração de hidrogênio para o paládio nas condições recozida e encruada. (Adaptado de [29])

A análise da curva mostra que, para o paládio recozido, a difusibilidade aparente não varia com a concentração para a faixa analisada. Já para a condição encruada a frio, onde se introduz uma grande quantidade de defeitos tais como vazios e discordâncias, a difusibilidade aparente é fortemente dependente da concentração, sendo que esta dependência é mais expressiva para baixas concentrações de hidrogênio. Para concentrações elevadas, os sítios aprisionadores são preenchidos e com isso passam a não ter influência marcante na difusão do hidrogênio, aproximando a difusibilidade àquela correspondente ao metal puro recozido isento de sítios aprisionadores. [25]

Interação do hidrogênio com os contornos de grão

Comparando-se a difusibilidade do hidrogênio no Pd cristalino e no Pd nanocristalino, tem-se que o coeficiente de difusão do hidrogênio é dependente da sua concentração para o Pd nanocristalino. Isto porque o coeficiente de difusão para um material nanocristalino corresponde à difusão no contorno de grão, uma vez que grande quantidade de hidrogênio é dissolvida nesta região. Assim, para baixas concentrações de hidrogênio, os átomos são bloqueados em sítios de baixa energia e o coeficiente de difusão é igualmente baixo como para o paládio monocristalino. [25,30]

Mas, com o aumento da concentração de hidrogênio, os sítios de alta energia são ocupados, diminuindo a energia de ativação da difusão, ocasionando um aumento correspondente da difusibilidade. Sendo assim, o coeficiente de difusão do hidrogênio para concentrações elevadas é maior para o Pd nanocristalino. [25,30]

Para o Ni, quanto menor o tamanho de grão, maior a difusibilidade e permeabilidade do hidrogênio nos materiais. Isso se deve ao fato de que grãos de tamanho pequeno representam circuitos mais curtos para a difusão de impurezas substitucionais do que grãos de tamanho maior. [25,31]

Interação do hidrogênio com os elementos de liga

Ao se adicionar elementos de liga num determinado metal, estes podem se apresentar de diferentes formas: dispersos na matriz, formando solução sólida ou sob a forma de fases ou precipitados, estes últimos coerentes ou incoerentes com a matriz. De qualquer maneira, ocorre uma significativa introdução de defeitos, os quais atuam como obstáculos para a difusibilidade do hidrogênio, podendo ser mais ou menos efetivos. [32]

Outro fator que influencia também a difusibilidade do hidrogênio é o raio atômico dos elementos de liga adicionados [32]. Isto porque, quanto maior a diferença entre o raio atômico do elemento soluto e do elemento que compõe a matriz, mais a matriz é distorcida e menor será a difusibilidade. [25]

A Figura 14 [32] apresenta a variação da difusibilidade em função da adição de elementos de liga e da deformação da matriz, onde se observa que a difusibilidade do hidrogênio decresce consideravelmente em função da adição de elementos de liga de menor raio atômico do que o paládio ($r_a = 0,1376$ nm); Pt = 0,1373 nm; Rh = 0,1345 nm e Ni = 0,1246 nm. (r_a = raio atômico). [25]

Cabe ressaltar que a interação eletrônica do átomo adicionado com a matriz também pode desempenhar um papel preponderante no aprisionamento do hidrogênio. [25]

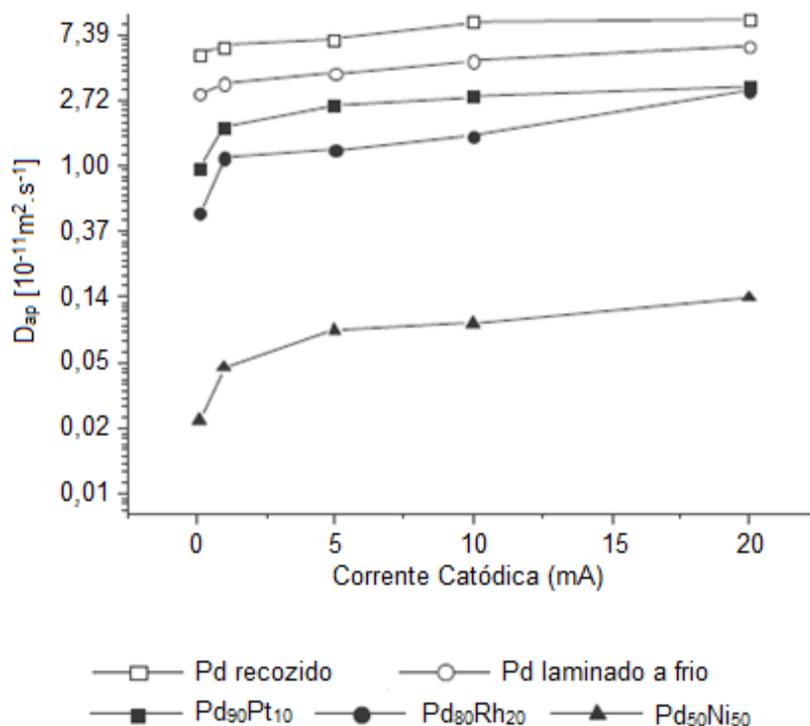


Figura 14: Difusibilidade do hidrogênio em função da variação da corrente catódica para paládio puro e ligas ricas em paládio. (Adaptado de [32])

2.3.3. Efeito do hidrogênio nos aços

É muito importante entender que o hidrogênio pode apresentar diferentes efeitos nos aços dependendo da quantidade que entra (concentração), do tipo de estrutura que existe no material, incluindo a matriz e inclusões/precipitados/fases, do nível de tensões, e da temperatura, e que os efeitos podem ser de natureza química, como um ataque pelo hidrogênio, ou física (mecânica), como uma fragilização pelo hidrogênio.

Ataque pelo hidrogênio

O ataque pelo hidrogênio é uma reação que ocorre a temperaturas acima de 220 °C entre o hidrogênio e o carbono, na matriz do aço e em carbetos. [33]

Em longos períodos de exposição a uma atmosfera rica em hidrogênio, este é adsorvido e, então, no interior do aço, pode reagir quimicamente formando metano na interface dos carbetos, o que provoca um forte aumento da pressão interna. Em geral, a reação para formação de metano ocorre devido à decomposição de carbetos pelo

hidrogênio. O carbono em solução sólida pode igualmente reagir com os átomos de hidrogênio e também formar metano de acordo com a reação [33]:



O ataque por hidrogênio é resultado de uma série de processos que começa com a difusão do hidrogênio, interação e dissolução de diferentes tipos de carbetos, formando metano e crescimento de vazios nos contornos de grãos, tal como ilustrado na Figura 15. [34]

O consumo de carbono devido à formação de metano empobrece a matriz do aço, consumindo tanto os carbetos responsáveis pelo endurecimento quanto o carbono em solução sólida. É possível evitar o ataque pelo hidrogênio controlando a temperatura e pressão parcial de hidrogênio em serviço. As curvas de Nelson, apresentadas para diversos aços na Figura 16, foram propostas de modo a fornecer o limite de utilização dos aços sob atmosfera de hidrogênio e relacionam pressão parcial de hidrogênio em função da temperatura para diferentes aços. [33]

Fragilização pelo hidrogênio

Diferentemente do ataque pelo hidrogênio, a fragilização pelo hidrogênio ocorre a temperaturas mais baixas, entre -33 a 150°C, e pressões relativamente baixas, de 0,1 a 16 MPa: e em ambientes onde existe a produção de hidrogênio. [27]

A fragilização ocorre dependendo da quantidade e da forma como o hidrogênio entra no metal, podendo ser através do metal líquido fundido (na fundição ou através da solda) ou pela superfície, em processos eletroquímicos envolvendo deposição (eletrolítica), corrosão ou proteção catódica.

O hidrogênio pode entrar no metal de forma direta pela poça de fusão da solda, onde o hidrogênio é oriundo da dissociação da água presente como contaminante, provocando assim a trinca a frio caso existam condições de tensão, estrutura susceptível à fragilização e tensionamento, que pode ser residual de soldagem. [35]

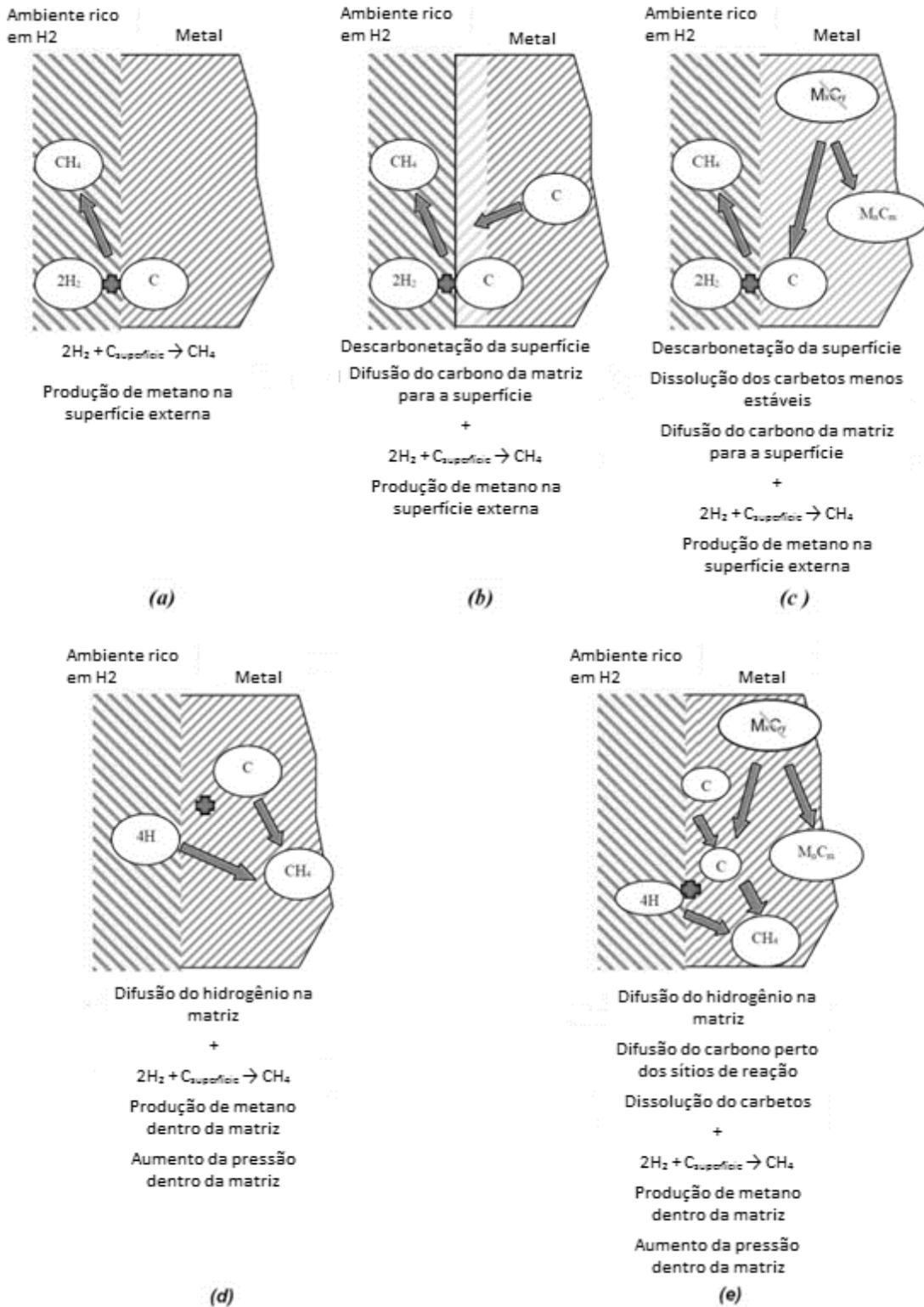


Figura 15: Ilustração do fenômeno do ataque pelo hidrogênio. (Adaptado de [34])

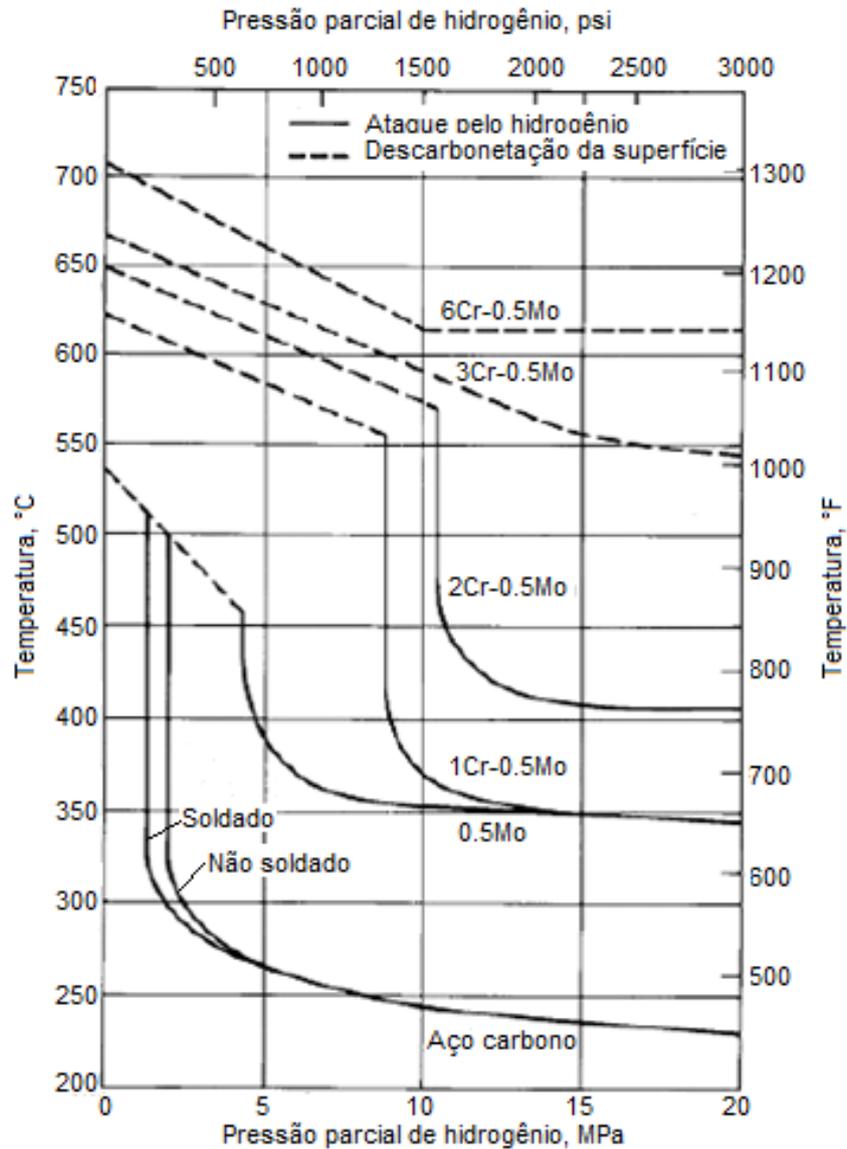


Figura 16: Curvas de Nelson para diversos aços. (Adaptado de [33])

Pode, ainda, o hidrogênio ser absorvido pelo metal através de um processo eletroquímico. Para isto, é necessário existir um meio aquoso e um determinado potencial químico na superfície do aço para que ocorra a geração de hidrogênio atômico por uma reação catódica. Assim, o hidrogênio é adsorvido, absorvido, se difunde na rede cristalina e é aprisionado e acumulado em defeitos como discordâncias, lacunas, interface de precipitados, contornos de grão, entre outros, causando redução da ductilidade e uma fragilização [27,35] caso existam condições onde a concentração de hidrogênio aumente e o material seja susceptível.

Ou então, o hidrogênio pode ser adsorvido na superfície do metal e difundir em pequenas distâncias, formando bolhas e empolamento próximo à superfície, ou em

maiores distâncias, criando bolhas em inclusões não metálicas em aços ferríticos. Neste caso, existe um suprimento grande de hidrogênio e como a solubilidade do hidrogênio nos aços ferríticos é baixa e a difusividade é alta, o hidrogênio migra e se localiza nos aprisionadores até que chega a altas concentrações e forma as bolhas de gás. Outra característica importante é que, quando o hidrogênio se encontra no interior do metal, ele diminui as forças de ligação entre os átomos, o que resulta em nucleação de trincas que tendem a se propagar e provocar a fratura do material [27] caso este seja tensionado.

No entanto, a condição de fragilizar é reversível. Por exemplo, um aço martensítico susceptível à fragilização, que foi saturado com hidrogênio na soldagem, não sofrerá trincamento se for mantido em uma temperatura alta o suficiente para o hidrogênio sair antes de a solda desenvolver um alto nível de tensões residuais e do aço sofrer a fragilização.

2.4. Técnicas de avaliação da interação do hidrogênio com os metais

Existem diversas técnicas experimentais que permitem a introdução de hidrogênio e o estudo da interação do hidrogênio com os metais. Neste trabalho, serão tratadas com maiores detalhes as técnicas de polarização, utilizada para estudar o comportamento de corrosão de um metal em um eletrólito específico [18] e obter o potencial do hidrogênio a ser utilizado nos testes de permeação subsequentes [20]; de permeação eletroquímica, utilizada para obter a permeabilidade, a difusividade aparente, a solubilidade aparente, além do fluxo de hidrogênio que permeia o material; e a dessorção à temperatura programada (TDS), que permite caracterizar os sítios aprisionadores do hidrogênio. [18]

São tratadas ainda, neste trabalho, as técnicas de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-x (DRX) e ensaios de tração para caracterização da microestrutura, de mecanismos de ruptura e levantamento de propriedades mecânicas do material.

2.4.1. Polarização

O ensaio de polarização é realizado a partir de um potenciostato e uma célula eletroquímica, composta por três eletrodos: um eletrodo de trabalho (material a ser estudado), um contra eletrodo (platina), um eletrodo de referência [36,37] e um eletrólito. Na Figura 17 está ilustrada uma montagem típica de uma célula eletroquímica de três eletrodos.

Este ensaio pode ser realizado coletando a corrente em função do tempo enquanto se aplica um potencial constante ou coletando a corrente em função do potencial. No primeiro, obtém-se a dependência do tempo em relação à velocidade na qual uma reação eletroquímica ocorre para certo potencial. No segundo, os dados coletados permitem a construção de uma curva de polarização, a qual geralmente é plotada como potencial (E) versus logaritmo da densidade de corrente (i). [39]

Durante o ensaio, ocorrem reações de redução e oxidação, ou seja, gerando uma parte catódica e uma anódica na curva de polarização, conforme abaixo:

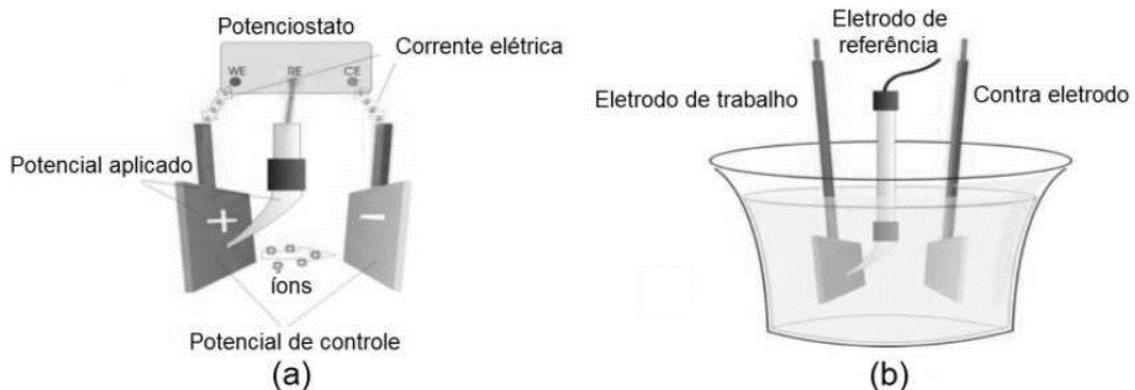


Figura 17: Equipamento para realização do ensaio de polarização. (a) Ligação do potenciostato com os eletrodos em solução e (b) representação da célula eletroquímica de três eletrodos. (Adaptado de [37])

A Figura 18 representa um exemplo de curva de polarização, onde a região catódica apresenta as informações sobre a cinética das reações de redução que ocorrem no sistema. Já a parte anódica depende fortemente do eletrólito e do eletrodo de trabalho sendo estudado. Normalmente, uma região controlada por transferência de carga existe perto do potencial de corrosão (E_{corr}), que é o ponto de transição no qual o eletrodo passa de catodo para anodo, também conhecido como potencial de circuito aberto (OCP) [18]. Verifica-se, então, um processo de dissolução ativa (aumento da corrente) seguido de passivação (redução da corrente) e ruptura da camada passiva a partir do potencial de pite, E_{pit} (novamente com corrente crescente). [39]

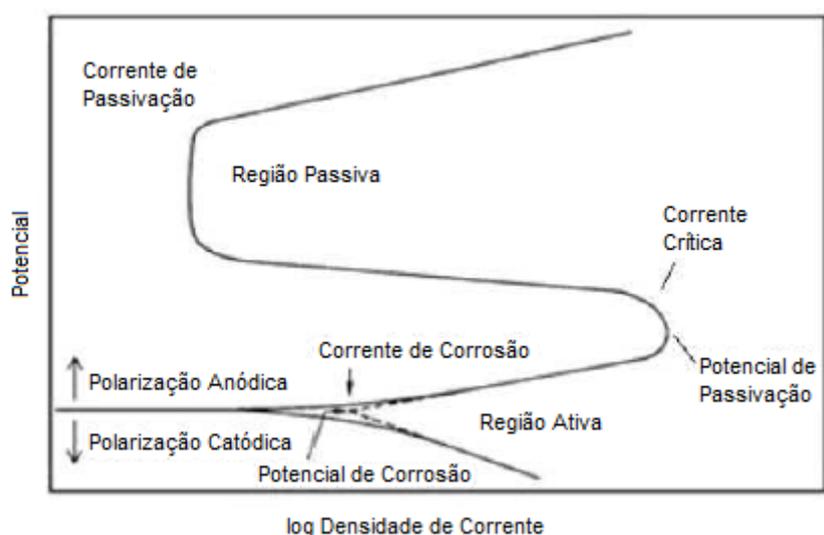


Figura 18: Representação de uma curva de polarização. [18]

No potencial em que ocorre passivação, potencial de passivação (E_{pass}), a densidade de corrente é denominada densidade de corrente crítica (i_{crit}). [18]

2.4.2. Permeação Eletroquímica

Esta técnica é utilizada para obter a permeabilidade, a difusividade aparente (D_{app}), a solubilidade aparente (S_{app}), além do fluxo de hidrogênio que permeia o material (J). É possível ter flexibilidade em relação às condições de carregamento, no entanto, apresenta dificuldades na reprodutibilidade dos experimentos e limitações para trabalhar a temperaturas elevadas.

Neste trabalho, a técnica de permeação galvanostática-potenciostática será tratada.

Esta técnica consiste em aplicar uma corrente catódica constante em um dos lados da amostra metálica, que funciona como uma membrana, gerando um fluxo constante de hidrogênio na sua superfície (lado galvanostático). O hidrogênio é adsorvido à superfície, absorvido pelo material e, em seguida, permeia pela membrana. No outro lado da amostra, no qual se faz a detecção de hidrogênio, aplica-se uma corrente anódica, de modo a manter a concentração de hidrogênio na superfície da amostra igual a zero (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, ou seja, o fluxo de hidrogênio é proporcional à corrente de oxidação lida pelo potenciostato e é dada pela Equação 9:

$$J = \frac{I}{FA} \quad (11)$$

Onde J é o fluxo de hidrogênio, I a corrente de oxidação, F a constante de Faraday e A a área da amostra exposta à solução [18]. O esquema do ensaio é ilustrado na Figura 19.

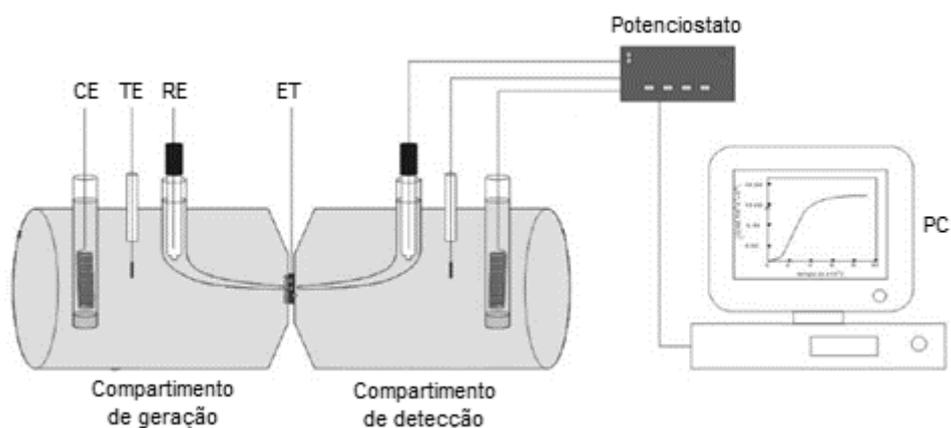


Figura 19: Esquema de uma célula de permeação eletroquímica de hidrogênio. Onde CE – Contra Eletrodo, ET – Eletrodo de trabalho, RE – Eletrodo de Referência e TE – Termômetro. (Adaptado de [18])

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

Considerando as condições inicial e de contorno definidas para esta técnica como:

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

Para $t > 0$ $J_0 = DC_\infty/s = \text{const.}$ $C_L(t) = 0$

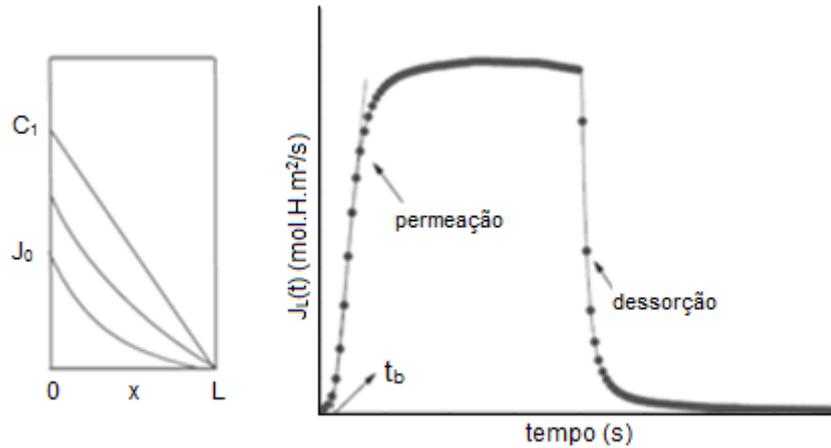


Figura 20: Perfil de concentração de hidrogênio em um metal durante um teste galvanostático-potenciostático. (Adaptado de [25, 40])

Obtém-se, a partir da solução da equação para 2ª Lei de Fick (Equação 2), a relação para o fluxo de hidrogênio [25]:

$$J_L(t) = \frac{I_L(t)}{zFA} \quad (12)$$

Onde F é a constante de Faraday, A é a área e z o número de elétrons da reação.

O tempo t_i , refere-se ao ponto de inflexão da curva da Figura 20 é dado por:

$$t_i = \frac{3 \ln 3}{2} \frac{L^2}{\pi^2 D} \quad (13)$$

A interseção da tangente do ponto de inflexão com o nível inicial $i_L = 0$, fornece o tempo t_b , onde o coeficiente de difusão pode ser calculado.

$$t_b = 0,76 \frac{L^2}{\pi^2 D} \quad (14)$$

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:

$$t_\infty = \frac{L^2}{2D} \quad (15)$$

2.4.3. Dessorção a temperatura programada (TDS)

A técnica de Dessorção a Temperatura Programada permite caracterizar os sítios aprisionadores do hidrogênio. Para se caracterizar um sítio aprisionador, é preciso conhecer a energia de ativação do sítio aprisionador (E_{aT}) para o escape ou dessorção do hidrogênio; a energia de ligação deste sítio aprisionador (E_B); a sua densidade e a sua fração de ocupação. [41]

A Figura 21 ilustra como a reação de dessorção ocorre. Onde E_S é a energia da barreira, E_B a energia de ligação do sítio aprisionador, S_T o sítio aprisionador, E_{aT} a energia de ativação do sítio aprisionador, E_{aD} a energia de ativação da difusão e S_n o sítio normal da rede. Para que um átomo de hidrogênio aprisionado em S_T possa dessorver, ele precisa superar a E_{aT} , que é a soma de E_S e E_B . A energia de barreira representa a energia que um átomo de hidrogênio localizado em S_n , precisa para ser aprisionada em S_T ao se aproximar do sítio aprisionador. A E_{aD} é a energia que um átomo difundindo entre os sítios S_n precisa superar. [18]

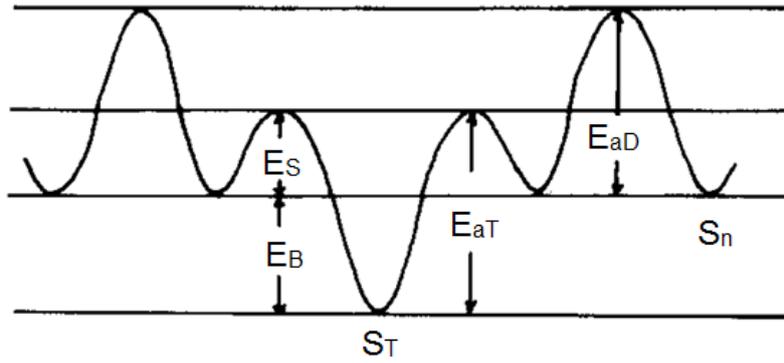


Figura 21: Níveis de energia do hidrogênio em torno dos sítios aprisionadores. [41]

Considerando que a reação de desorção do hidrogênio é um processo termicamente ativado, a evolução do hidrogênio dos sítios aprisionadores pode ser descrita como:

$$\frac{dX_T}{dt} = A(1 - X_T) \exp\left(-\frac{E_{aT}}{RT}\right) \quad (16)$$

Onde:

$$X_T = \frac{(N_0 - N)}{N_0} \quad (17)$$

Sendo N_0 a quantidade de hidrogênio no sítio aprisionador em $t=0$, N a quantidade de hidrogênio no sítio aprisionador em $t \neq 0$, A uma constante da reação, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta. [41]

Na Equação 16, o termo $1 - X_T$ expressa a quantidade de hidrogênio remanescente no sítio aprisionador e $\exp(-E_{aT}/RT)$ representa a probabilidade de o hidrogênio escapar deste sítio aprisionador para um sítio normal. Sendo assim, assume-se que a reação de evolução do hidrogênio é controlada pelo processo de desorção do hidrogênio de um sítio aprisionador para um sítio normal, sendo a velocidade de difusão tão elevada que pode ser ignorada. [41]

Ao aquecer a amostra carregada de hidrogênio a uma taxa constante ϕ , ocorre a formação de picos relacionados a cada tipo de sítio aprisionador a diferentes temperaturas (Figura 22). [18]

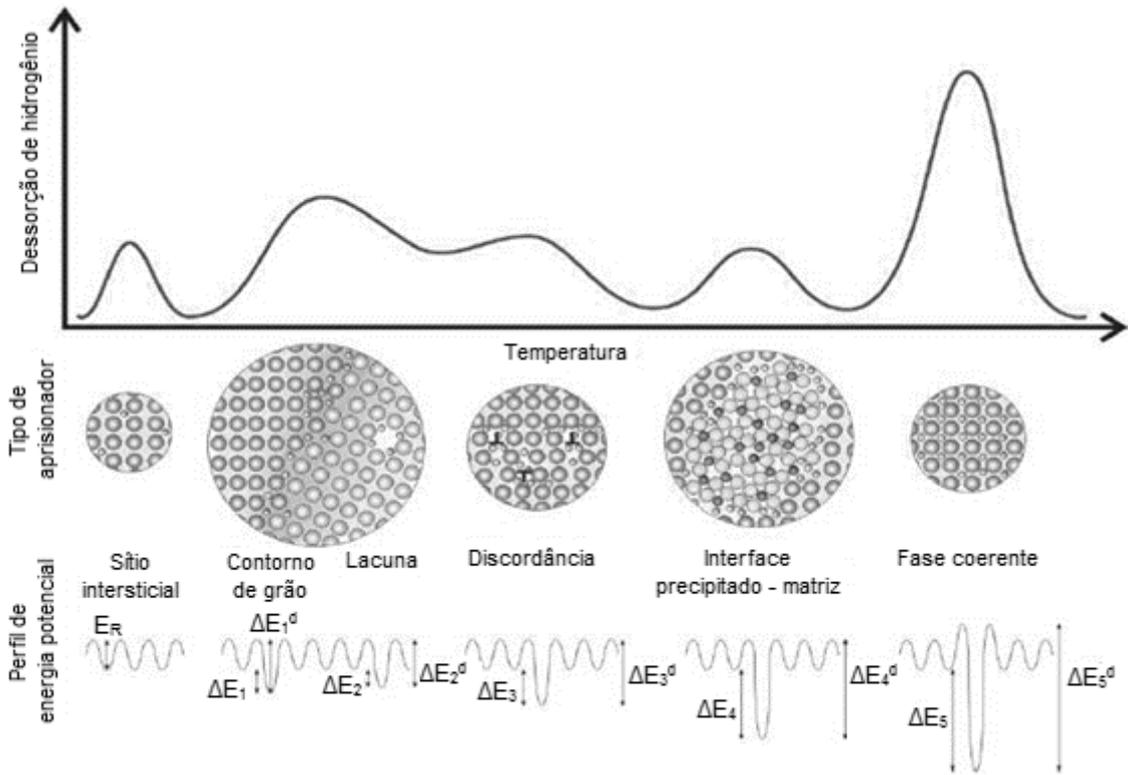


Figura 22: Diagrama de espectro de dessorção térmica. (Adaptado de [18])

No ponto onde ocorre a taxa máxima de hidrogênio, a primeira derivada da Equação 16 é igual a zero, resultando na seguinte relação:

$$\frac{E_A \phi}{RT_C^2} = A \exp\left(-\frac{E_a T}{RT_C}\right) \quad (18)$$

Aplicando a função logarítmica nos dois lados da Equação 18 e diferenciando por um fator $1/T_C$, obtém-se:

$$\frac{\partial \left[\ln \left(\frac{\phi}{T_C^2} \right) \right]}{\partial \ln \frac{1}{T_C}} = - \frac{E_{aT}}{RT_C} \quad (19)$$

A energia de ativação necessária E_{aT} para que o hidrogênio escape para o sítio normal é calculada pela inclinação da curva de $\ln(\phi/T_C^2)$ versus $1/T_C$, obtida medindo-se a variação da temperatura do pico com a taxa de aquecimento. Quando a energia de ativação para a difusão E_{aD} é muito elevada em comparação com a energia de ativação de escape do sítio aprisionador E_{aT} , a evolução da difusão do hidrogênio será medida e, então, aparecerá um pico relacionado a este processo. [37]

A Tabela 5 apresenta valores encontrados na literatura para a energia de ligação e temperaturas de dessorção de sítios aprisionadores presentes nos aços. [38]

Tabela 5: Energias de ligação do sítio aprisionador E_B e temperaturas de dessorção T_C dos principais sítios aprisionadores presentes nos aços. (Adaptado de [38])

Aprisionador	E_B (KJ/mol)	T_C (°C)	ϕ (K/min)	Ref.
Difusão pela matriz	8			[42]
Fe ₃ C	10,8	120	3	[43]
Contornos de Grão	17,2	112	2,6	[41]
Discordâncias	26,8	215	2,6	[41]
TiC coerente	35	220	1,7	[44]
Microvazios	35,2	305	2,6	[41]
TiC incoerente	58	620	1,7	[44]
Fe ₃ C deformada	65	360	3,5	[45]
Inclusões MnS	72	495	2,6	[46]

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. Como recebido

O material utilizado para o estudo foi uma peça cilíndrica forjada de aço 9Ni ASTM A522 Tipo I, fornecido pela empresa Villares Metals, com dimensões de 144 mm de diâmetro e 113,7 mm de altura, conforme mostrado na Figura 23.

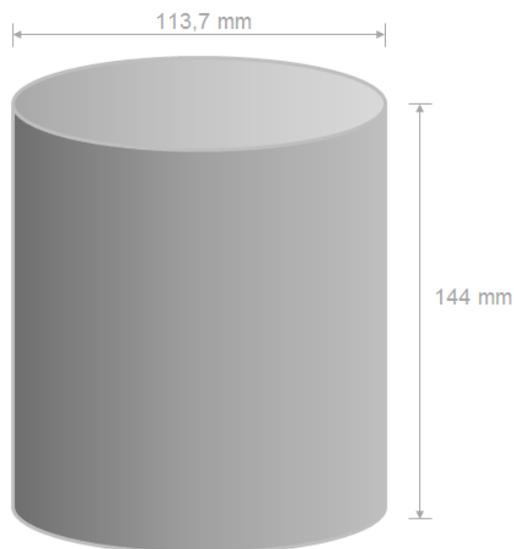


Figura 23: Dimensões do material como recebido.

A composição química do material como recebido, fornecida pelo fabricante, está apresentada na Tabela 6.

Tabela 6: Composição química do material como recebido.

	C	Mn	Si	Ni	S	P
% peso	0,068	0,61	0,21	8,99	<0,001	<0,005

Durante a fabricação, o material sofreu tratamento térmico de solubilização para tempera a 810 °C por 8 horas e 45 minutos (resfriamento em água) e revenimento a 600 °C por 8 horas (resfriamento ao ar). A dureza superficial final obtida foi de 207 Brinell.

Utilizou-se ainda, para comparação em alguns ensaios, uma peça tubular fabricada por laminação a partir de uma peça cilíndrica forjada, conforme descrição acima, pelo processo *Mannesmann*.

3.1.2. Tratamento Térmico de Alívio de Tensões Simulado

Após o recebimento, o material forjado foi cortado na direção longitudinal (Figura 24) e uma das partes foi tratada termicamente a 600 °C por 2 horas (Figura 25) para simular um efeito do alívio de tensões (tratamento térmico pós-soldagem) na microestrutura e estudar sua influência na interação com o hidrogênio. A outra secção não sofreu nenhum tratamento térmico para os ensaios.

A peça resfriou lentamente no tratamento térmico simulado e os valores de dureza se mostraram similares aos da peça sem tratamento térmico, na ordem de 210 HB.

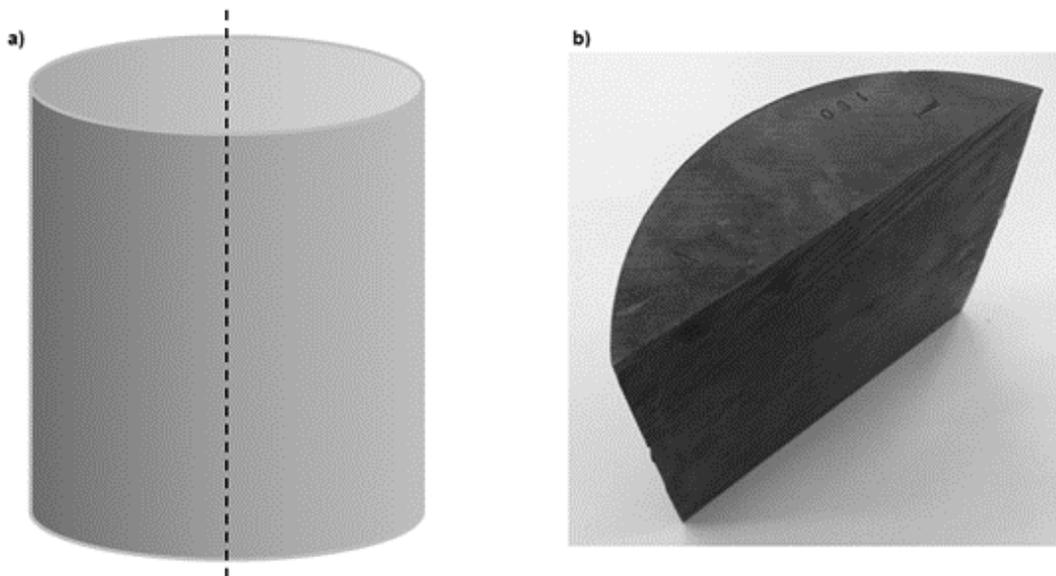


Figura 24: a) Esquema de corte da peça para realização do tratamento térmico. b) parte da peça tratada termicamente.

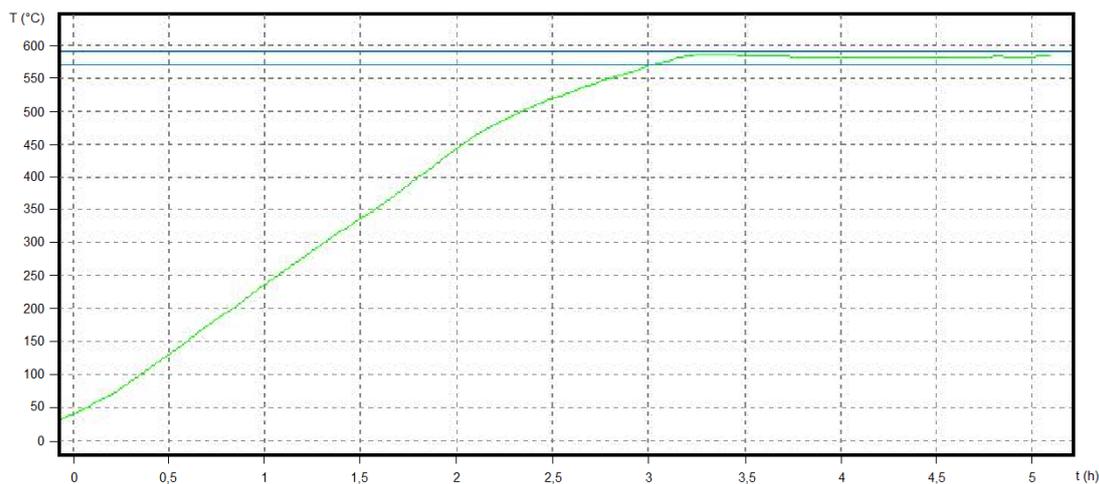


Figura 25: Curva do tratamento térmico aplicado no material (tempo vs. Temperatura) com cerca de 2 horas de patamar.

3.2. Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural do aço foi realizada a partir de análises via microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a identificação das fases presentes foi obtida por difração de raios-x (DRX) e por simulação computacional utilizando o software Thermo-Calc.

3.2.1. Microscopia Óptica

O microscópio óptico ZEISS AXIOSKOP do Laboratório de Microscopia da Tecmetal Consultoria em Materiais foi utilizado para obtenção de imagens da microestrutura do aço. A preparação das amostras seguiu uma sequência de lixamento de granulometria de 100, 220, 400, 600 e 1200, polimento com pasta de diamante de 3 μm e 1 μm e, por fim, ataque químico com Nital 2% durante 10 segundos.

3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6460LV, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do PEMM/COPPE-UFRJ, foi utilizado para obtenção de imagens da microestrutura do aço. A preparação das amostras seguiu uma sequência de lixamento de granulometria de 100, 220, 400, 600 e 1200, polimento com pasta de

diamante de 3 μm e 1 μm e, por fim, ataque químico com Nital 2% durante 10 segundos.

3.2.3. Difração de Raios-x

O ensaio de difração de raios-X foi realizado no Laboratório de Ensaio Não Destrutivo, Corrosão e Soldagem (LNDC) da UFRJ com fonte de cobalto com radiação de comprimento de onda da radiação de 1,78897 Å. As superfícies das amostras do material foram preparadas utilizando lixas com granulometrias a partir de 100 até 1200. Os parâmetros utilizados foram: varredura contínua, incremento de 0,01°, velocidade de 0,1 segundo/passos e faixa de varredura de 10° até 110°.

Quanto à peça forjada, foram ensaiadas as seguintes amostras:

CR SUP: amostra do material como recebido, sem tratamento térmico, retirada da superfície do cilindro.

TTAT SUP: amostra do material tratado termicamente, após o recebimento, retirada da superfície do cilindro.

Ainda, para viabilização deste trabalho, uma amostra do tubo foi retirada para análise de difração de raios-x com aquecimento contínuo, tal como será apresentado no capítulo de resultados. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Ensaio Não Destrutivo, Corrosão e Soldagem (LNDC) da UFRJ utilizando câmara de aquecimento de 27 °C a 750 °C com fonte de cobalto.

3.2.4. Simulação usando o software Thermo-Calc

Foram realizadas simulações computacionais usando o software Thermo-Calc v.5.0.4.75, cuja licença pertence ao Laboratório PROPMEC, para obtenção do diagrama de fases e as respectivas curvas de resfriamento. Os cálculos são baseados em dados termodinâmicos produzidos. A base de dados utilizada para a obtenção dos diagramas de fase foi o TCFE6.

3.3. Estudo da Interação do Hidrogênio

Para estudar a interação do hidrogênio com o aço, foram realizados ensaios de polarização, permeação eletroquímica e dessorção a temperatura programada.

3.3.1. Polarização

O ensaio de polarização foi realizado utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo: um eletrodo de trabalho (WE), um contra eletrodo (CE) de platina e um eletrodo de referência (RE) de calomelano saturado.

A amostra foi lixada e polida com pasta de diamante até 1 μm . Uma solução de NaCl 3,5% em peso foi utilizada como eletrólito. Foi aplicada uma varredura de potencial de circuito aberto até o potencial de -2V/ECS (catódico), seguido de varredura até o potencial de 2V/ECS (anódico).

3.3.2. Permeação Eletroquímica

A permeação eletroquímica foi realizada utilizando amostras com 0,80 mm e 0,55 mm de espessura para o aço não tratado termicamente e 0,72 mm para o aço tratado termicamente. Ambos os lados de cada amostra foram preparados através de lixamento e polimento com pasta de diamante até 1 μm . A amostra foi posicionada entre duas células eletroquímicas de 3 eletrodos. Como eletrólito, foi utilizada uma solução de NaCl 3,5% em peso no lado de geração de hidrogênio.

A técnica utilizada foi a galvanostática/potenciostática. Em uma célula (lado galvanostático ou de aplicação), foi aplicada uma corrente catódica constante de forma a gerar hidrogênio para ser reduzido na superfície do material. Na outra célula (lado potenciostático ou de detecção), foi aplicado um potencial constante (potencial de circuito aberto) com o objetivo de oxidar todo hidrogênio que chegasse nesta superfície.

A oxidação do hidrogênio no lado da detecção resultou em uma corrente anódica diretamente proporcional ao fluxo de hidrogênio, esta corrente aumentou com o fluxo até atingir o estado estacionário. Para realizar a medição do potencial de circuito aberto, uma solução de NaOH foi adicionada à célula de detecção, enquanto a célula de aplicação permaneceu sem solução.

Após a medição do potencial, a solução de NaCl foi adicionada no lado galvanostático. A aplicação de corrente, de 10 mA, só começou após a aplicação do potencial de circuito aberto e estabilização da corrente.

3.3.3. Dessorção a temperatura programada (TDS)

Para realização do ensaio de dessorção a temperatura programada (TDS), foi necessário hidrogenar previamente as amostras. Para tal, uma amostra do aço não tratado termicamente e outra do aço tratado termicamente foram cortadas. Em seguida, a superfície foi preparada metalograficamente utilizando a sequência de lixamento de granulometria a partir de 100 até 1200, seguido de polimento com pasta de diamante até 1 μm .

A hidrogenação eletrolítica (HE) foi realizada utilizando uma solução de NaCl 3,5% em peso por 48 horas em amostras com espessura de aproximadamente 0,3 mm. A corrente aplicada foi de 0,01 A.

As amostras hidrogenadas foram submetidas ao ensaio de dessorção à temperatura programada. Antes do ensaio, o reator foi devidamente lavado e foi realizada purga de 30 minutos com argônio. As amostras foram submetidas à taxa de aquecimento de 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, partindo da temperatura ambiente até atingir 800 $^{\circ}\text{C}$. A Figura 26 apresenta fotografia do aparelho utilizado para realização do ensaio.



Figura 26: Desenho esquemático do dispositivo de TDS.

3.3.4. Ensaio de Tração

Para os ensaios de tração, utilizaram-se corpos de prova cilíndricos retirados da superfície da peça e a uma distância igual a 1/4 da espessura do forjado, e testados na condição sem hidrogenação e hidrogenados via hidrogenação eletrolítica, resultando no total de 15 corpos de prova conforme mostrado na Tabela 7.

Tabela 7: Quantidade de corpos de prova utilizados no ensaio de tração.

CONDIÇÃO	QUANTIDADE DE CPs
N CR SUP	2
N CR T/4	2
N TTAT SUP	2
H CR SUP	3
H CR T/4	3
H TTAT SUP	3

Onde:

CR: material como recebido, sem tratamento térmico.

TTAT: material tratado termicamente após o recebimento.

SUP: amostra retirada da superfície do cilindro.

T/4: amostra retirada a distância de 1/4 da espessura do cilindro forjado.

N: corpo de prova não-hidrogenado.

H: corpo de prova hidrogenado por via eletrolítica.

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas da Tecmetal Consultoria em Materiais, utilizando-se uma máquina da marca EMIC

modelo DL 20000. Os testes foram realizados à temperatura ambiente e a uma taxa de deformação de 1 mm/min.

Foram registrados os tempos entre a saída do banho de hidrogenação e o início do ensaio de tração e entre o início e o término do ensaio de tração. O maior tempo para iniciar o teste após sair do banho foi de 10 minutos e o maior tempo de duração do ensaio foi de 6 minutos.

Hidrogenação Eletrolítica

Para realização da hidrogenação por via eletrolítica, os corpos de prova de tração foram lixados até a lixa SiC 600 para retirada de óxido na superfície, polidos com pasta de diamante até 1 μm e devidamente identificados.

A hidrogenação eletrolítica foi feita utilizando como eletrólito uma solução de NaCl 3,5% em peso. A eletrólise foi conduzida tendo como ânodo um fio de platina e como cátodo a própria amostra. A corrente aplicada foi de 0,06 A, por um período de 72 horas em temperatura ambiente. A Figura 27 mostra o esquema da célula utilizada na hidrogenação.

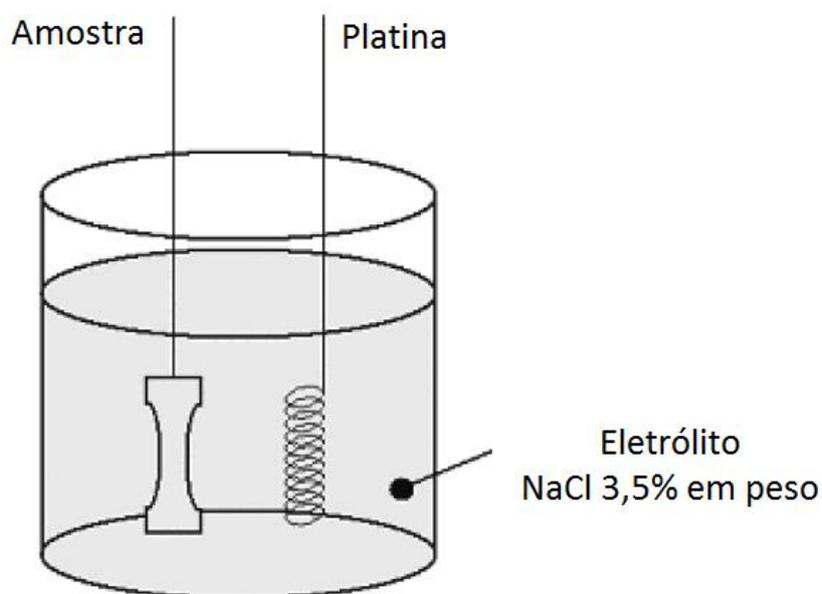


Figura 27: Esquema da célula de hidrogenação das amostras de tração. (Adaptado de [21]).

3.3.5. Fractografia

O microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6460LV, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do PEMM/COPPE-UFRJ, foi utilizado também para obtenção das imagens da superfície de fratura dos corpos de prova ensaiados por tração. Para identificar a composição de uma região na fratura de um corpo de prova foi utilizada a análise por microsonda em equipamento Thermo/Noran System SIX Modelo 200 do Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise do PEMM/COPPE/UFRJ. Este tipo de análise química é muito localizada e permite apenas uma avaliação semi-quantitativa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização Microestrutural

4.1.1. Microscopia Óptica

A Figura 28 a seguir apresenta as imagens obtidas no MO para o aço 9Ni na condição como recebido na transversal e na longitudinal da peça. Observa-se microestrutura com matriz martensítica/bainítica revenida.

Na Figura 29, é possível observar a presença de bandas de segregação no aço, típicas dos forjados. O material se apresentou limpo, sem inclusões não metálicas de tamanho superior a 10 microns.

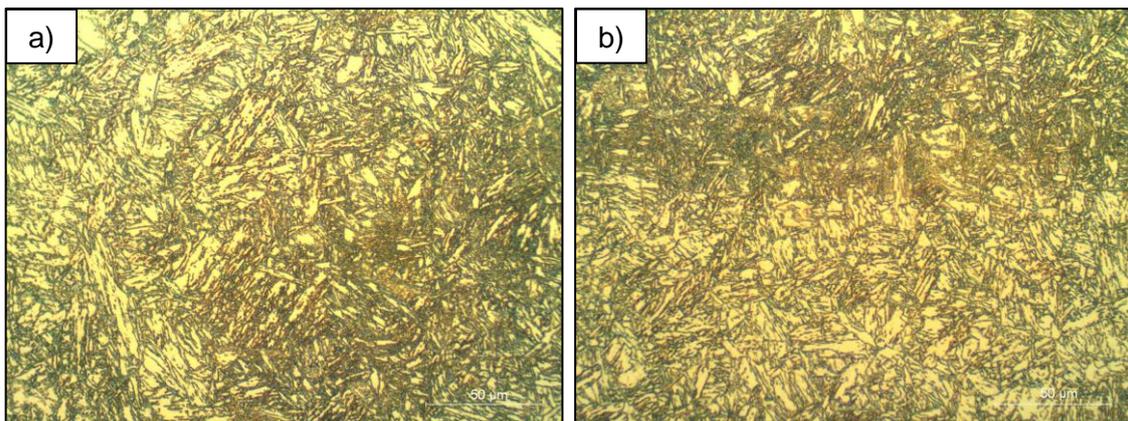


Figura 28: Imagem obtida no MO para o aço 9Ni como recebido a) transversal e b) longitudinal (x 500).

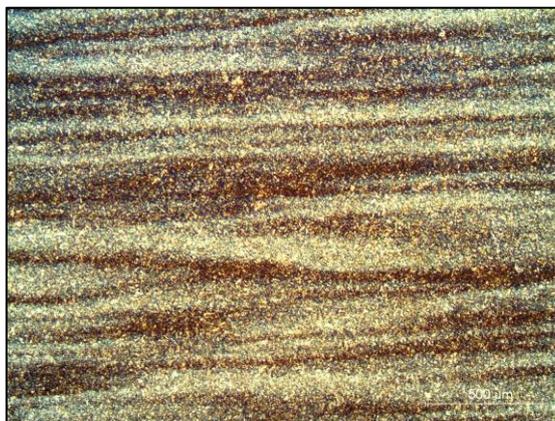


Figura 29: Imagem obtida no MO para o aço 9Ni como recebido longitudinal (x 50).

4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 30 e a Figura 31 apresentam as imagens obtidas no MEV para o aço 9Ni na condição como recebido (a) e tratado termicamente (b). Observa-se, em ambos os casos, microestrutura com uma matriz bainítica/martensítica. Em imagens com alta ampliação, Figura 32, pode-se constatar que a matriz (fundo) tem aspecto ferrítico (pouco rugoso), o que é compatível com um aço temperado e revenido de baixo carbono; e as segundas fases (claras) estão distribuídas de forma intragranular (com morfologia acicular) e intergranular (com morfologia massiva). A microestrutura obtida está de acordo com o reportado na literatura para este aço [6,11].

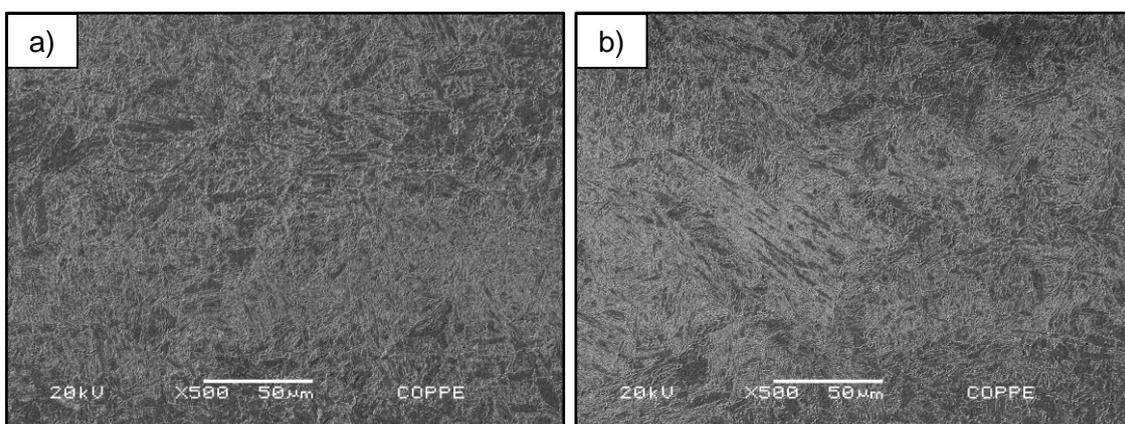


Figura 30: Imagem obtida no MEV para o aço 9Ni a) como recebido e b) tratado termicamente (x 500).

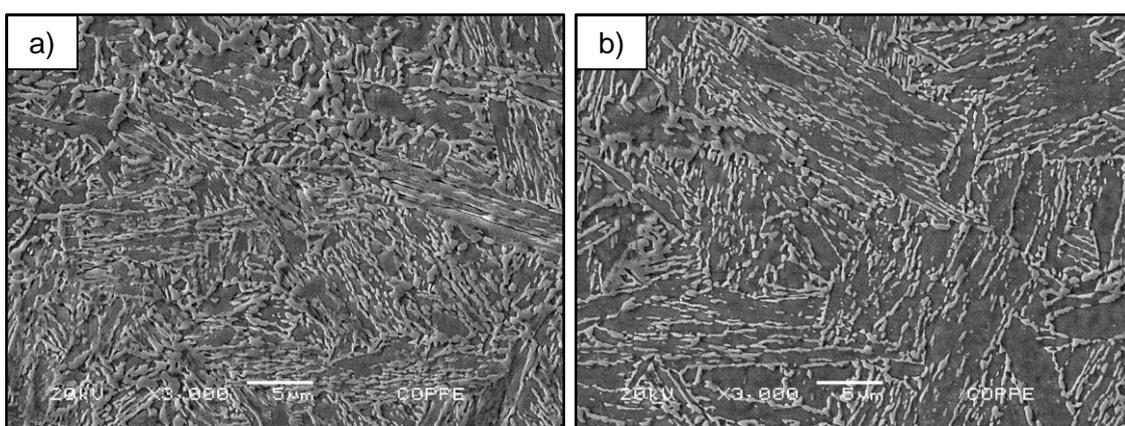


Figura 31: Imagem obtida no MEV para o aço 9Ni a) como recebido e b) tratado termicamente (x 3000).

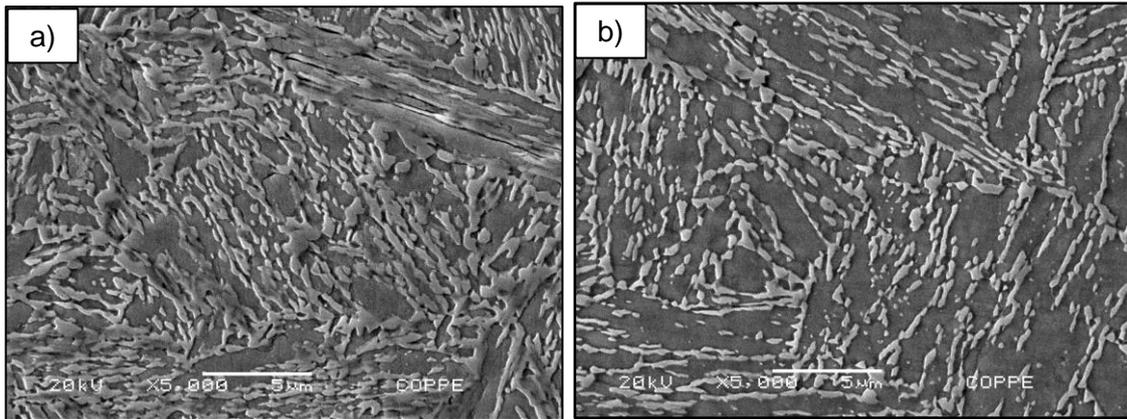


Figura 32: Imagem obtida no MEV para o aço 9Ni a) como recebido e b) tratado termicamente (x 5000)

As imagens obtidas não revelam, para esta técnica e com este nível de ampliação, grande diferença microestrutural entre o aço tratado e o não tratado termicamente.

4.1.3. Difração de Raios-x

Em estudos preliminares para viabilização deste trabalho, um tubo de aço 9Ni, que atende à norma ASTM A 333 grau 8, foi analisado por DRX em diferentes temperaturas e o espectro, reproduzido na Figura 33, mostra que o aquecimento em temperaturas subcríticas promove um aumento da quantidade de austenita (cresce o pico da fase austenita à medida que aumenta a temperatura, mesmo em temperaturas muito mais baixas do que a temperatura subcrítica crítica de formação da austenita). Neste caso, é a austenita revertida no aquecimento. É possível também observar a formação de uma fase Fe-Ni (γ) a partir de 500 °C.

As imagens da Figura 34 à Figura 39 apresentam os gráficos de difração de raios-X (DRX) das amostras da superfície do material como recebido (CR SUP) e tratado termicamente (TTAT SUP). Observa-se, nos detalhes com o espectro ampliado, que ambas possuem picos em regiões que identificam a fase bainita (Fe- α , ccc) e, ainda, as fases martensita (M) e a austenita (Fe- γ , cfc).

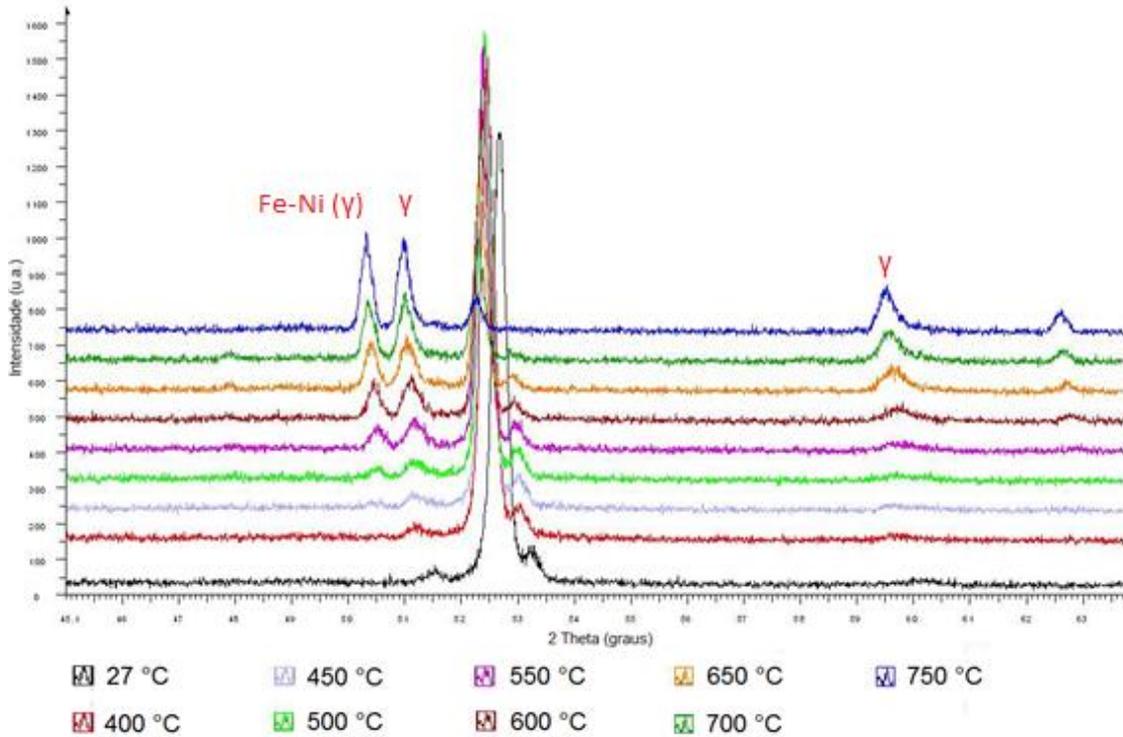


Figura 33: Difratoograma do tubo de aço 9Ni a diferentes temperaturas.

Correlacionando estes resultados com as micrografias obtidas por MEV (Figura 32), pode-se concluir que a matriz deste aço (fundo escuro) é ferrítica e as segundas fases (claras) são provavelmente ilhas de austenita retida e microfases austenita/martensita; e que não existem alterações visíveis ao aplicar um tratamento térmico em temperatura subcrítica, similar ao de revenimento. Cabe ressaltar que não foi de fato verificada nenhuma região soldada, apenas o próprio material de base com o tratamento simulando um alívio de tensões.

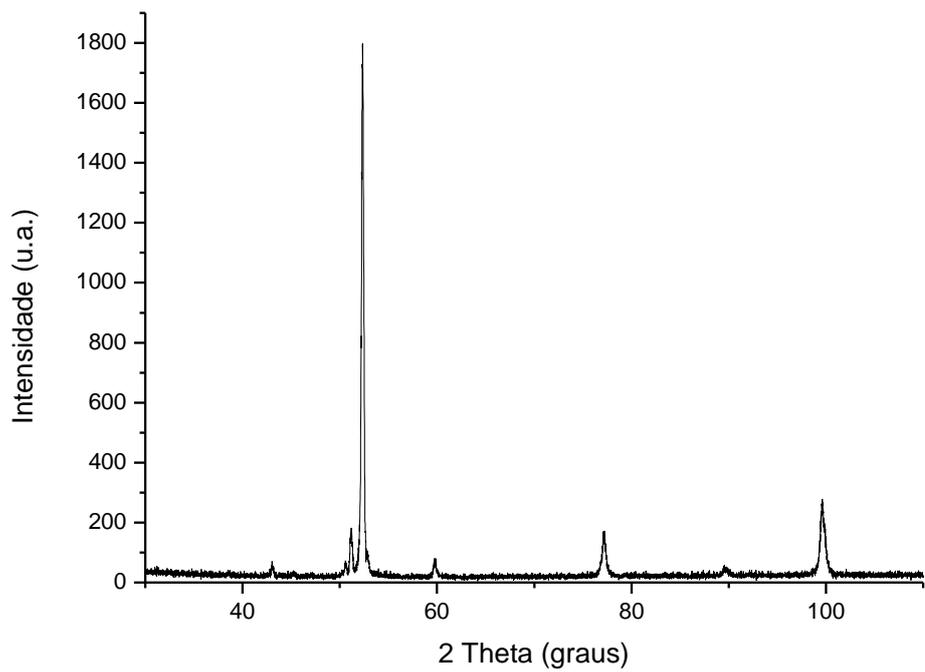


Figura 34: Difratoograma do aço 9Ni na condição CR SUP.

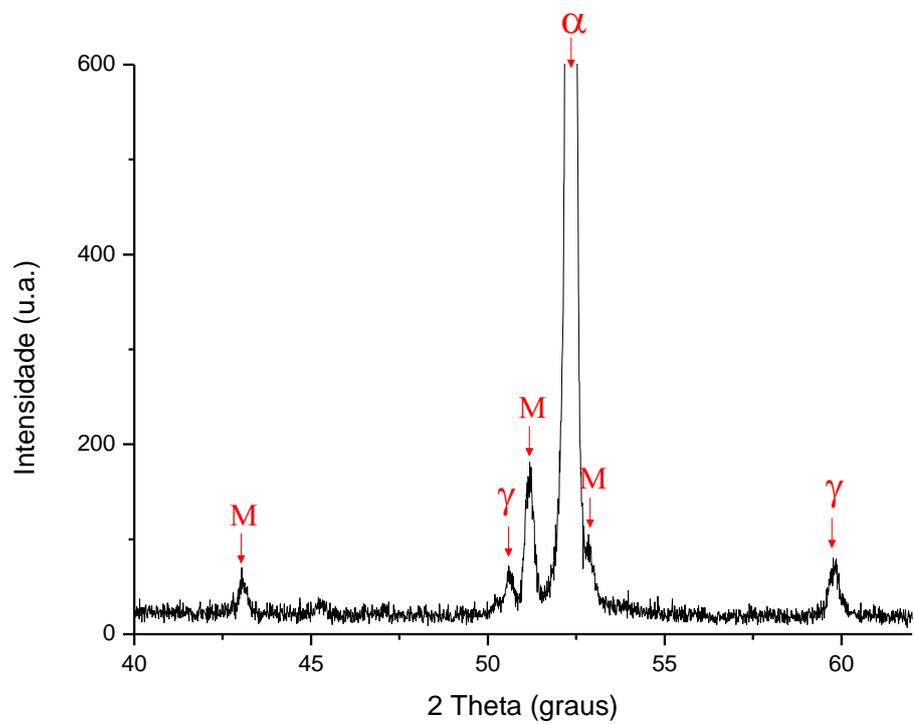


Figura 35: Difratoograma ampliado do aço 9Ni na condição CR SUP.

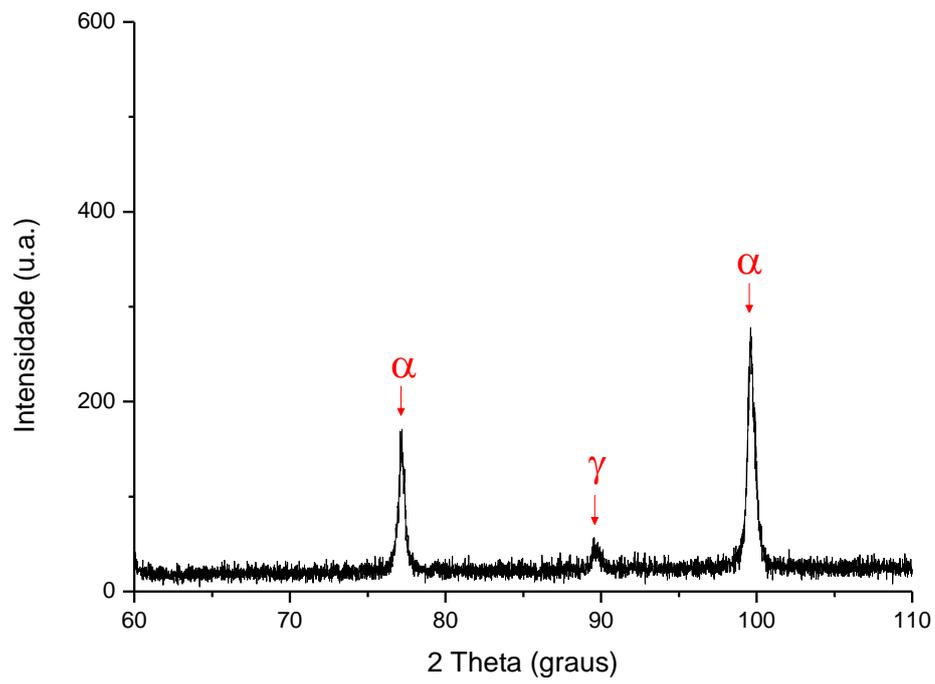


Figura 36: Difratoograma ampliado do aço 9Ni na condição CR SUP.

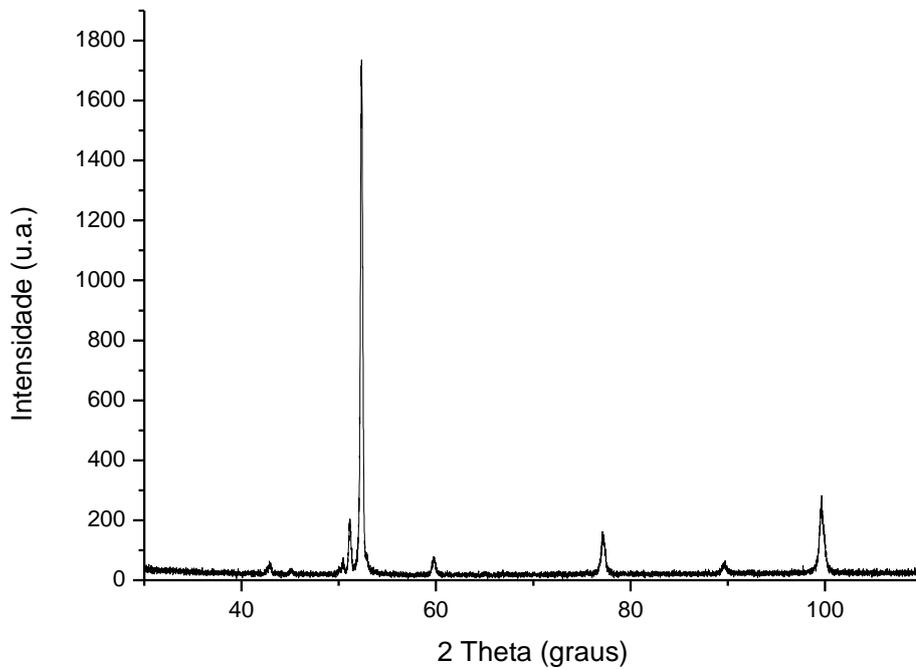


Figura 37: Difratoograma do aço 9Ni na condição TTAT SUP.

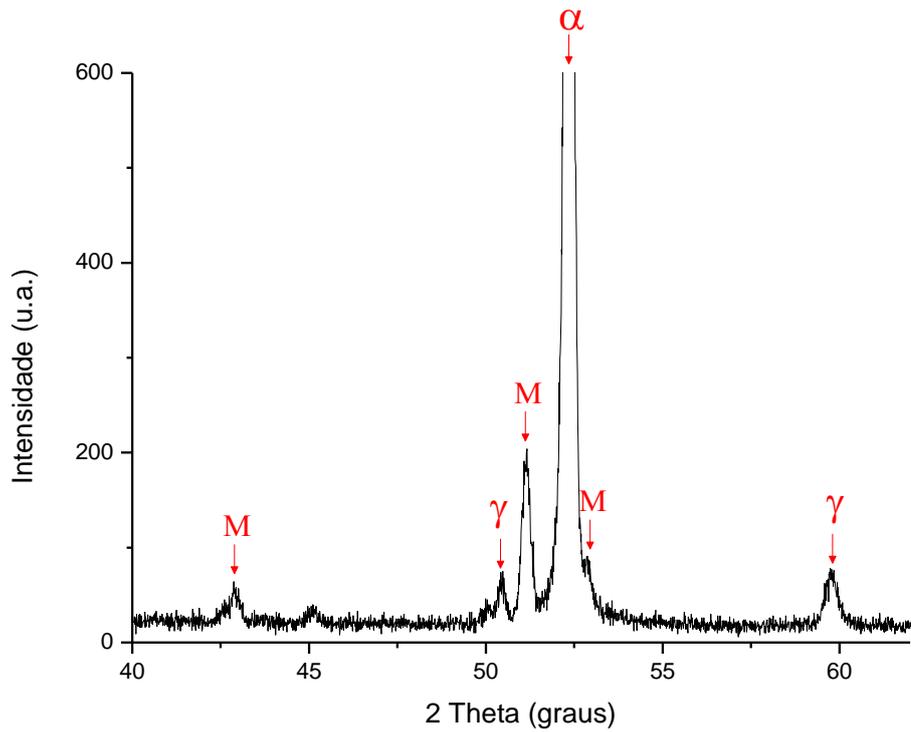


Figura 38: Difratoograma ampliado do aço 9Ni na condição TTAT SUP.

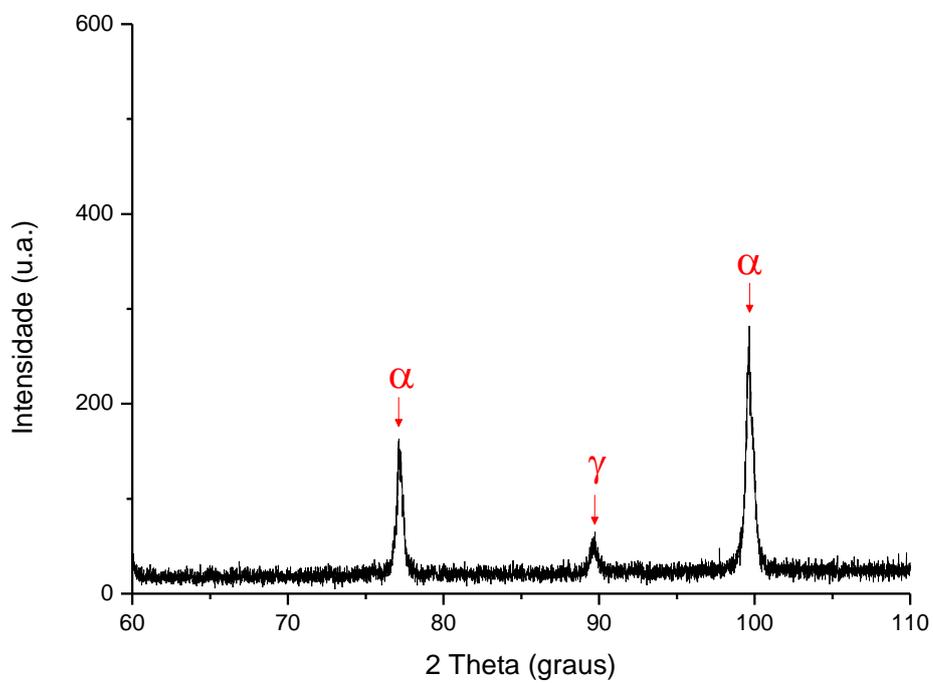


Figura 39: Difratoograma ampliado do aço 9Ni na condição TTAT SUP.

4.1.4. Simulação usando o software Thermo-Calc

Os resultados de simulação termodinâmica usando o programa Thermo-Calc permitem identificar as fases formadas desde a solidificação do aço estudado até temperaturas ambientes. O diagrama de percentual de fases em função da temperatura foi construído para condições de resfriamento lento e pressões próximas da pressão atmosférica. Portanto, ele é válido nas condições de equilíbrio termodinâmico e podem existir algumas diferenças entre o previsto no diagrama e o que ocorre no resfriamento durante a fabricação.

Abaixo, está apresentado o diagrama de percentual de fases em função da temperatura para o aço 9Ni deste trabalho (Figura 40 e Figura 41).

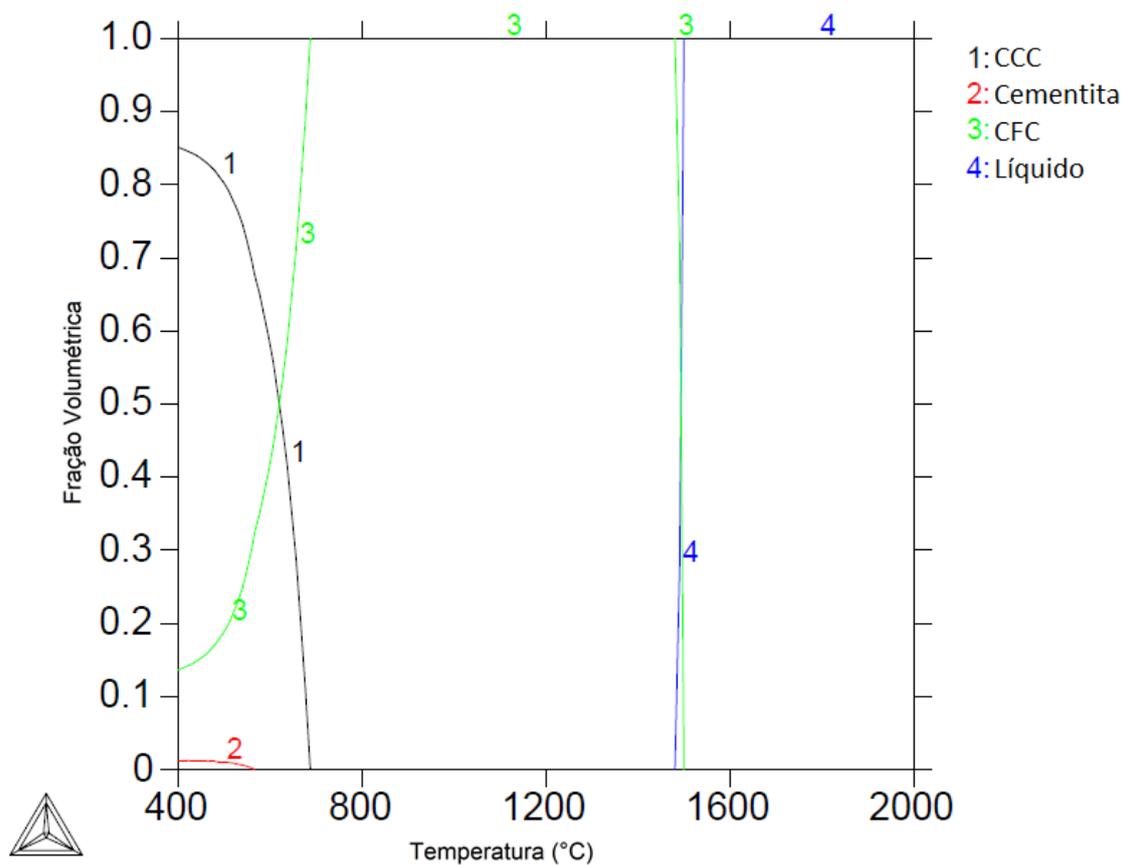


Figura 40: Estruturas do aço 9Ni em função da temperatura, obtidas pelo Thermo-Calc.

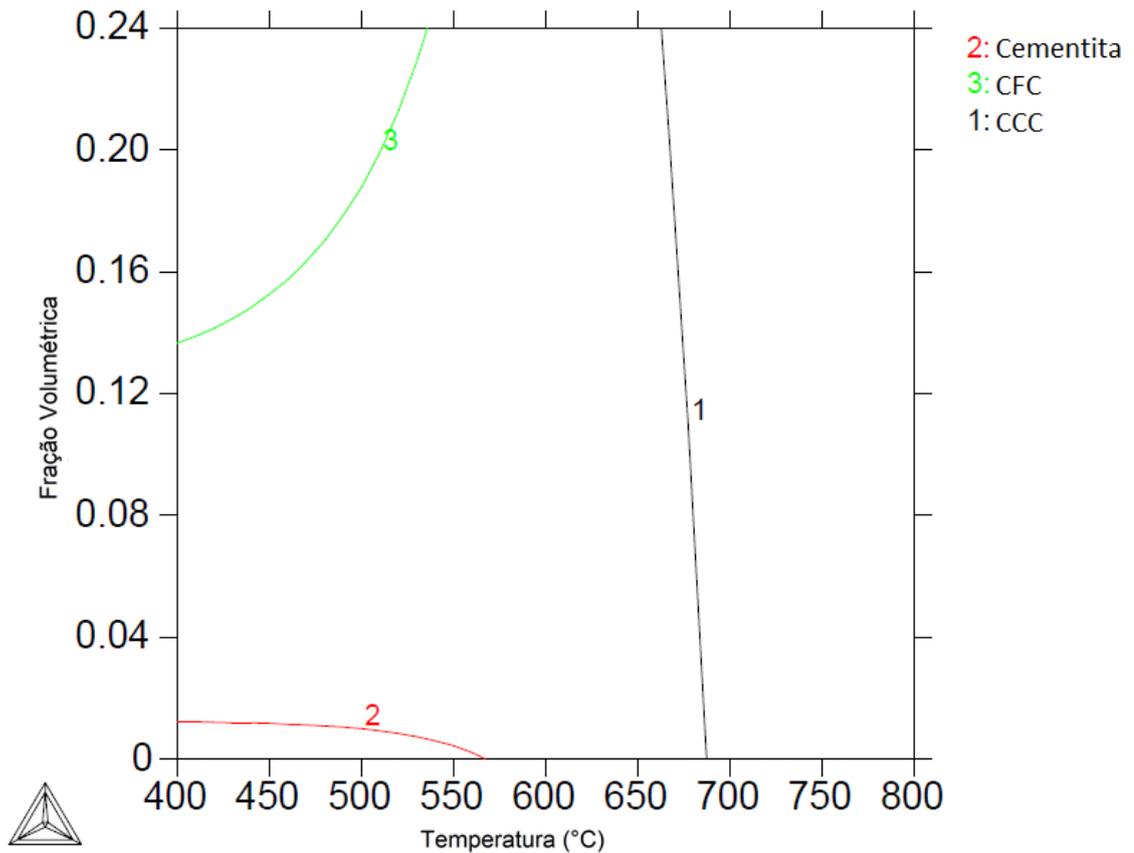


Figura 41: Detalhe do diagrama obtido pelo Thermo-Calc das estruturas do aço 9Ni em função da temperatura.

Estas Figuras ratificam a estabilidade da estrutura austenítica em temperaturas subcríticas. É possível observar que a completa austenitização ocorre em torno de 700 °C e que, em torno de 600 °C (temperatura utilizada no tratamento térmico), a quantidade de austenita é em torno de 30%.

Se o revenimento do material ocorre nesta faixa de temperaturas, é de se esperar que esta seja a quantidade de austenita estável no momento do revenimento. Ao resfriar, dependendo da velocidade de resfriamento (e de fatores como a espessura ou a presença de segregações), esta austenita pode ficar retida, formar martensita ou precipitar carbonetos, ou várias destas transformações juntas, e cada tipo de transformação possível pode ter um efeito diferente nas características de resistência ao hidrogênio.

No diagrama da Figura 41, é possível confirmar a presença de cementita a temperaturas mais baixas.

Um efeito interessante reportado pelo fabricante do aço é que diferentes velocidades de resfriamento no revenimento promovem produtos com diferentes durezas, o que torna ainda mais crítica a perfeita caracterização do material em estudo.

4.2. Estudo da Interação do Hidrogênio

4.2.1. Curvas de Polarização

A Figura 42 apresenta as curvas de polarização catódica e anódica nas duas condições ensaiadas, como recebido e com tratamento térmico. Nesta curva, é possível identificar que não houve passivação, o que está de acordo com a literatura, pois, apesar de ser um aço de alta liga ele não tem cromo. O objetivo do ensaio de polarização foi garantir que a corrente a ser aplicada no ensaio de permeação (10 mA) seria suficiente para suprir uma quantidade significativa de hidrogênio na superfície do material (eletrodo de trabalho).

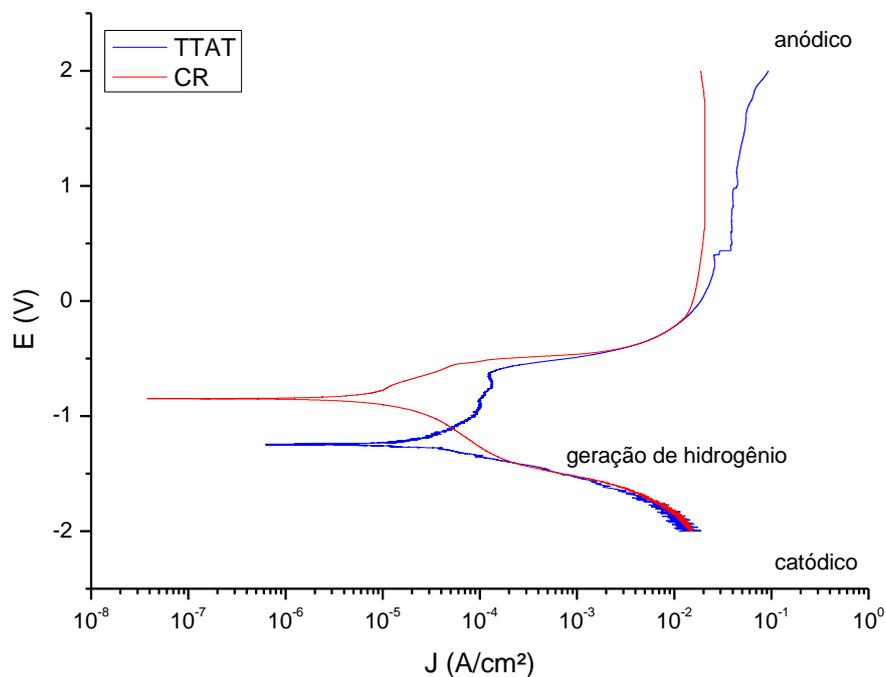


Figura 42: Curva de polarização do aço 9Ni nas condições como recebido (CR) e tratado termicamente (TTAT).

As curvas dos dois corpos de prova têm comportamento similar, no entanto, verifica-se que o aço que sofreu tratamento térmico apresenta potencial de corrosão numa faixa de potencial menor do que para o como recebido. O aço que apresentou menor corrente de corrosão foi o como recebido.

As correntes nas quais ocorre geração de hidrogênio para o material como recebido e o tratado termicamente estão em torno de 10^{-4} A. Ou seja, o valor de corrente aplicado no ensaio de permeação atinge o seu objetivo.

4.2.2. Permeação Eletroquímica

A Figura 43 apresenta a curva de permeação obtida nos estudos preliminares para viabilização deste trabalho, onde é possível observar um comportamento duplo sigmoidal referente a dois mecanismos de permeação atuando no aço.

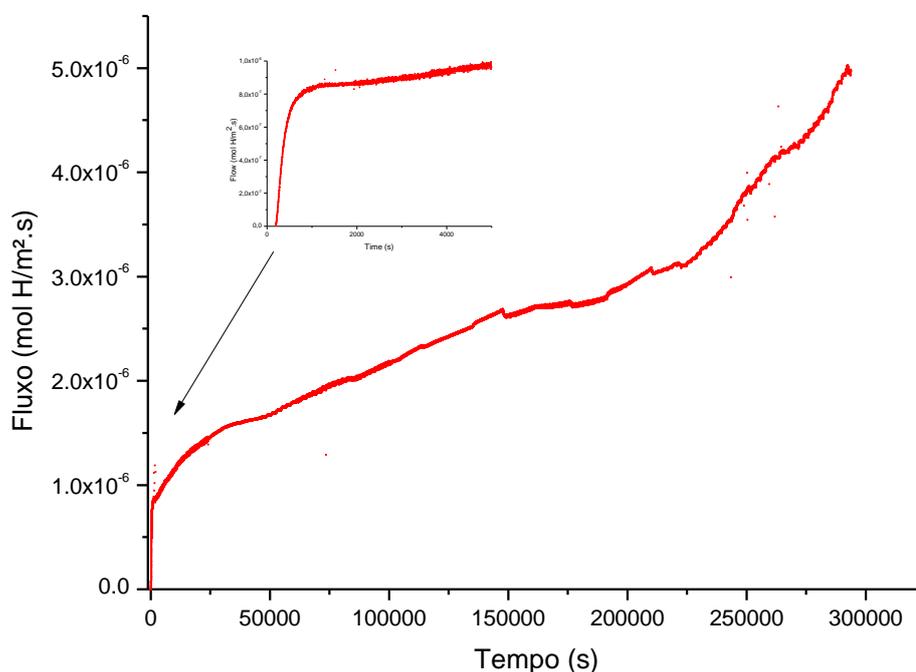


Figura 43: Curva de permeação do aço 9Ni tubular.

A Figura 44 mostra as curvas de permeação do hidrogênio para o aço 9Ni na condição como recebido para diferentes espessuras de corpos de prova. A curva para o corpo de prova de maior espessura (0,8 mm) apresenta um perfil semelhante à curva para o de menor espessura (0,55 mm), mas com um fluxo que seria similar somente com tempos muito mais longos.

Observa-se, na curva da amostra mais fina (pois esta permitiu identificar o comportamento em tempos mais curtos), que há um leve decréscimo da permeabilidade em função do tempo de início da permeação (*). Isto sugere que, durante a difusão na matriz ferrítica, há um consumo de hidrogênio em algum tipo de aprisionador, possivelmente na interface segunda fase/matriz ferrítica, e que somente após ser atingido o estado estacionário de hidrogênio na matriz ferrítica é que o fluxo volta a crescer. A Figura 45 mostra em detalhe o trecho inicial da permeação, onde se observa um comportamento sigmoidal bem definido. O ajuste desta parte da curva fornece a difusividade de $4,0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, compatível com a difusão na fase ferrítica de acordo com a literatura.

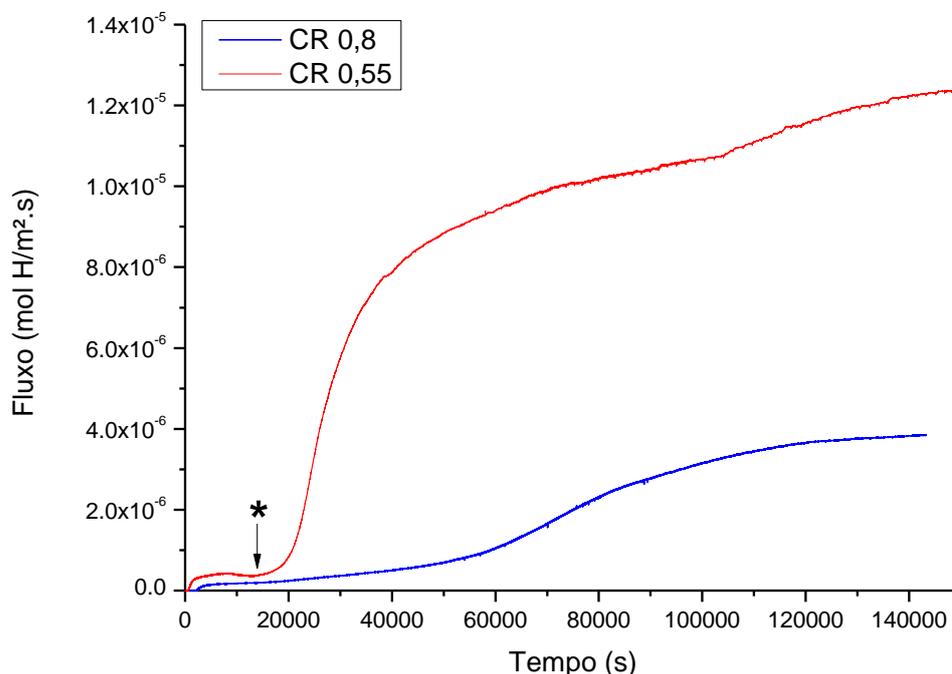


Figura 44: Curva de permeação do aço 9Ni na condição como recebido (CR) para diferentes espessuras de amostra, 0,8 mm e 0,55 mm.

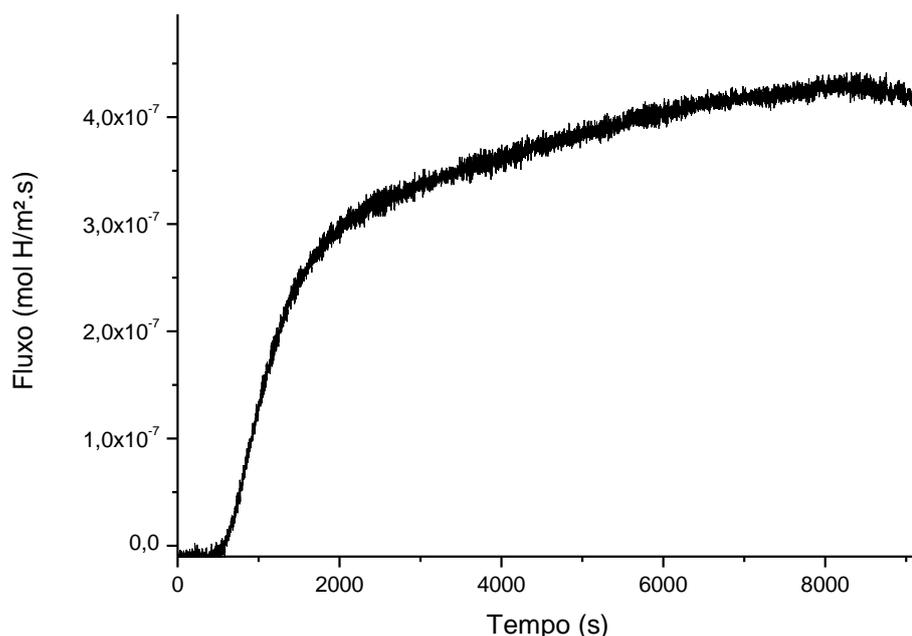


Figura 45: Detalhe da curva de permeação do aço 9Ni na condição como recebido (CR) para a amostra de 0,55 mm.

No segundo trecho da curva ocorre um expressivo aumento do fluxo de hidrogênio, o qual atinge o estado estacionário em tempos longos (cerca de 30h para a amostra menos espessa). Observa-se, de forma mais clara, na curva da amostra com menor espessura, uma leve tendência de aumento do fluxo após ser atingido o estado estacionário, o que sugere presença de outra fase atuando na permeação. Neste caso, acredita-se que este efeito pode ser atribuído à austenita, que embora esteja presente no aço em pequena quantidade, contribui solubilizando elevada quantidade de hidrogênio na sua interface (ferrita/austenita), sendo saturada somente em tempos mais longos e maior quantidade de hidrogênio permeado. Por esta razão, o hidrogênio tenderia a apresentar um novo patamar na curva, porém não é muito definido e mais testes em diferentes temperaturas seriam necessários para elucidar este mecanismo.

A Figura 46 apresenta a curva de permeação do aço tratado termicamente (0,72 mm de espessura). Assim como para o aço como recebido, esta curva mostra dois coeficientes de difusão, um bem rápido e outro mais lento. Primeiramente, ocorre a difusão na matriz ferrítica, seguida da difusão na interface com as segundas fases.

Observa-se que, durante a permeação através da fase ferrítica, o fluxo de hidrogênio é muito menor do que aquele para o aço não tratado, o que pode estar

relacionado a maiores valores de solubilidade (S_{app}) e permeabilidade (Φ). Apesar de não ter sido evidenciada nenhuma diferença microestrutural significativa nem ter sido verificada nenhuma diferença nos espectros de DRX, pode existir algum efeito relacionado ao tratamento térmico, como maior retenção de austenita ou alguma precipitação na matriz.

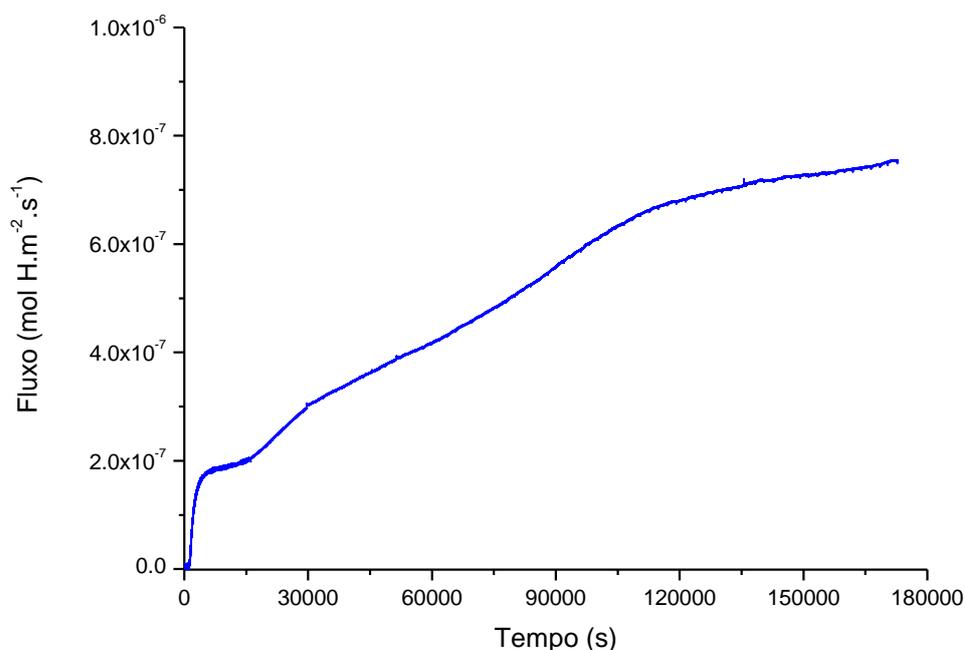


Figura 46: Curva de permeação do aço 9Ni na condição tratado termicamente (TTAT), apresentando dois patamares de difusão do hidrogênio.

A Tabela 8 apresenta os parâmetros de permeação do hidrogênio obtidos nos ensaios de permeação.

Tabela 8: Parâmetros de permeação do hidrogênio obtidos no ensaio de permeação.

CONDIÇÃO	t_b (s)	D_{app} (m^2/s)	J_{max} ($\text{mol H}/\text{m}^2\text{s}$)	S_{app} ($\text{mol H}/\text{m}^3$)	Φ ($\text{mol.H}/\text{m.s}$)
CR 0,8	2258	$2,2 \times 10^{-11}$	$1,7 \times 10^{-7}$	6,2	$1,4 \times 10^{-10}$
	48637	$1,0 \times 10^{-12}$	$3,8 \times 10^{-6}$	3027,9	$3,1 \times 10^{-9}$
CR 0,55	576	$4,0 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^{-7}$	2,7	$1,1 \times 10^{-10}$
	20438	$1,1 \times 10^{-12}$	$8,0 \times 10^{-6}$	3837,2	$4,4 \times 10^{-9}$
TTAT 0,72	1909	$2,1 \times 10^{-11}$	$1,8 \times 10^{-7}$	6,2	$1,3 \times 10^{-10}$
	12320	$3,2 \times 10^{-12}$	$7,5 \times 10^{-7}$	167,4	$5,4 \times 10^{-10}$

Embora não tenham sido encontrados resultados de difusividade e solubilidade do hidrogênio neste tipo de aço, os resultados de cada trecho da curva de permeação podem ser comparados aos resultados da literatura. No primeiro trecho, referente à permeação do hidrogênio na matriz ferrita/bainita, os valores encontrados estão compatíveis com os valores reportados por Siquara *et al* [47]. Já no segundo trecho, é possível correlacionar os valores encontrados de difusibilidade, na ordem de 10^{-12} m²/s, com os valores reportados por Garcia *et al* [48] para a estrutura contendo martensita e austenita embebida na ferrita.

O formato duplo sigmoidal da curva de permeação apresentado para as amostras do aço 9Ni é também reportado para outros aços, principalmente aqueles com mais de uma fase presente. Para o aço 14Cr-4Ni supermartensítico [48], também se observa este comportamento, demonstrando que dois mecanismos distintos de permeação operam neste material. Outros autores reportam o mesmo comportamento duplo sigmoidal para ligas que sofrem reação química de formação de hidreto durante a difusão de hidrogênio [49,50]. Cabe, ainda, acrescentar que, embora este tipo de comportamento duplo sigmoidal seja previsto para ligas bifásicas, isto não é observado para as ligas duplex e superduplex em temperaturas próximas da ambiente.

Comparando os resultados da Tabela 8, observa-se que, em termos de difusividade, há uma boa correspondência entre os valores de cada fase. Portanto, a difusividade é invariante com o tratamento aplicado e com a faixa de espessura variada.

A permeabilidade da liga tratada termicamente é cerca de 10 vezes menor que a das amostras sem tratamento térmico, o que sugere que pequenos precipitados, elementos em solução sólida, tenham evoluído para coalescimento, ou até mesmo discordâncias tenham sofrido aniquilação durante o tratamento térmico. Outro fator que deve ser levado em consideração é a presença de maior quantidade de austenita.

Já a solubilidade apresenta valores bastante compatíveis com aqueles reportados na literatura para a microestrutura ferrita/bainita e bainita/martensita. Os valores baixos para a ferrita/bainita (~ 6 mol H/m³) se devem ao fato do hidrogênio permear com facilidade nesta estrutura cristalina, que possui pequena quantidade de interfaces capazes de aprisionar o hidrogênio.

O segundo trecho da curva, relacionado à estrutura bainita/martensita/austenita, exhibe, portanto, menor difusibilidade, elevada permeabilidade e, conseqüentemente,

elevados valores de solubilidade. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Garcia *et al.* [48].

4.2.3. Dessorção a temperatura programada (TDS)

A seguir (Figura 47), são apresentadas as curvas obtidas no ensaio de dessorção a temperatura programada das amostras do material nas condições como recebido e tratado termicamente previamente hidrogenadas por via eletrolítica.

A área sob a curva é proporcional à quantidade de hidrogênio aprisionado na microestrutura, tanto nos sítios intersticiais quanto nas interfaces entre a matriz e precipitados, além de discordâncias. Quanto maior a área sob a curva, maior a quantidade de hidrogênio presente.

A Tabela 9 apresenta os valores obtidos de temperatura e área de cada pico para cada amostra no ensaio de dessorção. Observa-se a ocorrência de dois picos para a amostra do material como recebido e três picos para amostra do material tratado termicamente, conforme abaixo:

Pico 1: Presente apenas na curva do aço tratado termicamente, este pico está relacionado à dessorção do hidrogênio aprisionado em sítios de fraca energia de ligação, como precipitados de baixa energia de interface, que podem ter sido originados durante o tratamento térmico do material ou no seu resfriamento, além de hidrogênio aprisionado em discordâncias.

Pico 2: A esta temperatura, em torno de 380 °C, o pico formado está associado à dessorção do hidrogênio aprisionado nos carbonetos e nas interfaces martensíticas.

Pico 3: Este pico está relacionado à dessorção de aprisionadores mais fortes, como a austenita, que apresenta maior solubilidade do hidrogênio, necessitando maiores temperaturas para dessorvê-lo (em torno de 510 °C). As temperaturas dos picos estão relacionadas a diferentes tipos de aprisionadores tal como reportado na literatura [48,51].

As características verificadas para o aço 9Ni mostram que existem aprisionadores fortes de hidrogênio no material, sendo que a austenita, como uma segunda fase, conseguiria reter uma quantidade somente liberada em temperaturas muito elevadas. Isto mostra que, apesar deste aço ter um coeficiente de difusão similar ao de um aço de estrutura ferrítica, os aprisionadores poderiam retardar o efeito de uma fragilização, pois permitiriam um acúmulo muito maior de hidrogênio, possivelmente liberado para fragilizar quando o material sofresse alto nível de tensão.

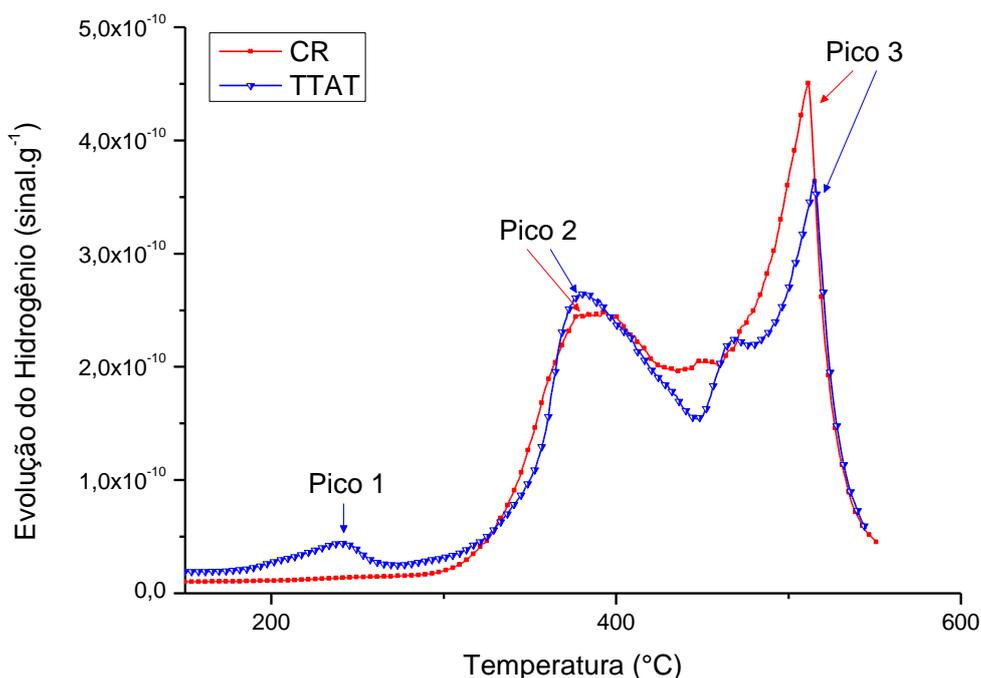


Figura 47: Espectro de dessorção de hidrogênio das amostras hidrogenadas do material como recebido (CR) e tratado termicamente (TTAT).

Tabela 9: Temperatura e área das curvas de TDS.

Amostra	Pico	T (°C)	ΔT (°C)	Área (Sinal.g ⁻¹ .°C) (x10 ⁻⁹)
CR	1	-	-	-
TTAT		240,0	180,1 - 263,5	2,8
CR	2	392,0	295,9 - 426,5	19,7
TTAT		379,5	282,2 - 442,6	22,6
CR	3	511,6	443,03 - 546,3	108,8
TTAT		515,3	447,16 - 546,3	99,1

4.2.4. Ensaio de Tração

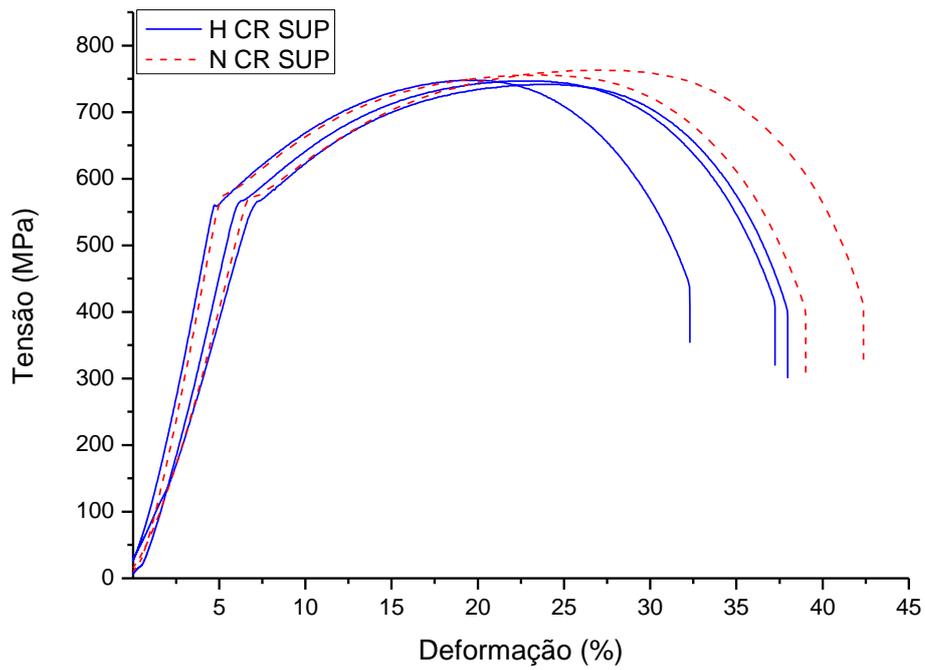
A Tabela 10, os gráficos da Figura 48 à Figura 50 e as figuras correspondentes ao aspecto macroscópico típico dos corpos de prova de tração ensaiados mostram características pouco marcantes no que diz respeito ao efeito do hidrogênio no material.

Observa-se diminuição do alongamento, ou seja, da ductilidade do material quando permeado com hidrogênio, acompanhado da diminuição da tensão de ruptura. Quanto à tensão de escoamento, o efeito do hidrogênio provoca comportamento diferente para material com ou sem TTAT, aumentando o seu valor para o material com TTAT e diminuindo para o material sem TTAT.

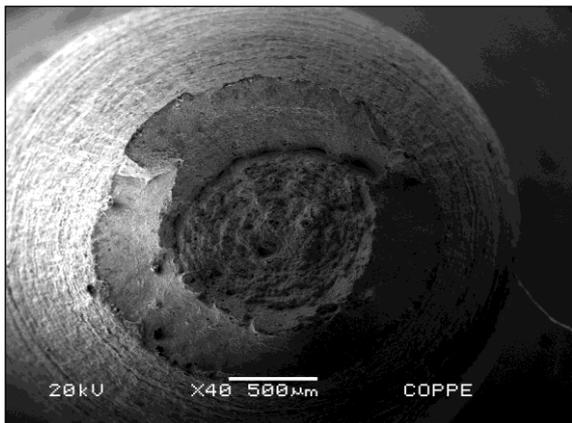
O aspecto comparativo da fratura dos corpos de prova ensaiados evidencia a perda de ductilidade, através da redução de área (comparativo de b) e c) na Figura 48 à Figura 50). A diminuição da ductilidade para todas as condições de teste (CR SUP, CR T/4 e TTAT SUP) na presença do hidrogênio foi pequena mas já mostra indícios de que este material é susceptível à fragilização. Este fenômeno fica mais evidente quando se analisam as fraturas em maiores ampliações por MEV.

Tabela 10: Resultado do ensaio de tração.

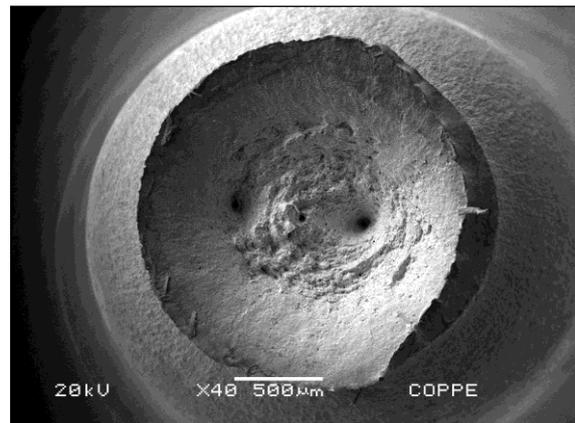
CONDIÇÃO	σ_Y (MPa)	σ_R (MPa)	ALONGAMENTO (%)
H CR SUP	562,3 ± 2,6	745,7 ± 3,4	27,5 ± 2,2
H CR T/4	570,0 ± 6,1	746,0 ± 8,9	27,7 ± 5,4
H TTAT SUP	592,0 ± 71,5	739,3 ± 6,7	28,5 ± 1,3
N CR SUP	575,5 ± 3,5	759,5 ± 4,9	34,4 ± 0,1
N CR T/4	567,0 ± 7,1	757,5 ± 0,7	31,0 ± 0,8
N TTAT SUP	552,0 ± 15,6	749,0 ± 8,5	34,3 ± 1,3



a)

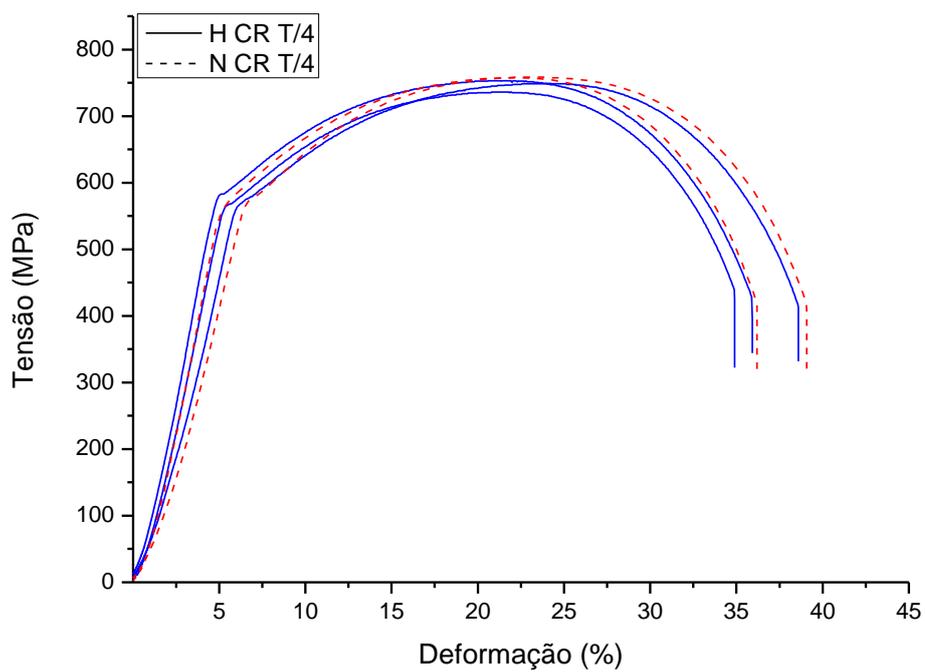


b) CR SUP sem hidrogênio



c) CR SUP com hidrogênio

Figura 48: a) Curva tensão versus deformação de engenharia do material CR SUP nas condições com hidrogenação e sem hidrogenação. Aspectos típicos dos corpos de prova ensaiados estão apresentados b) sem hidrogênio e c) com hidrogênio.

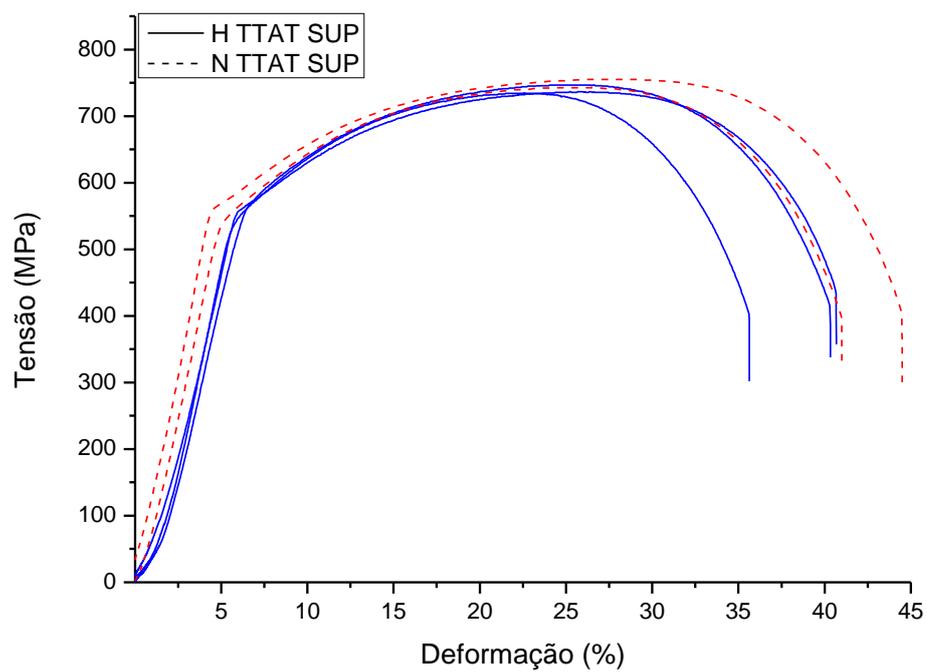


b) CR T/4 sem hidrogênio

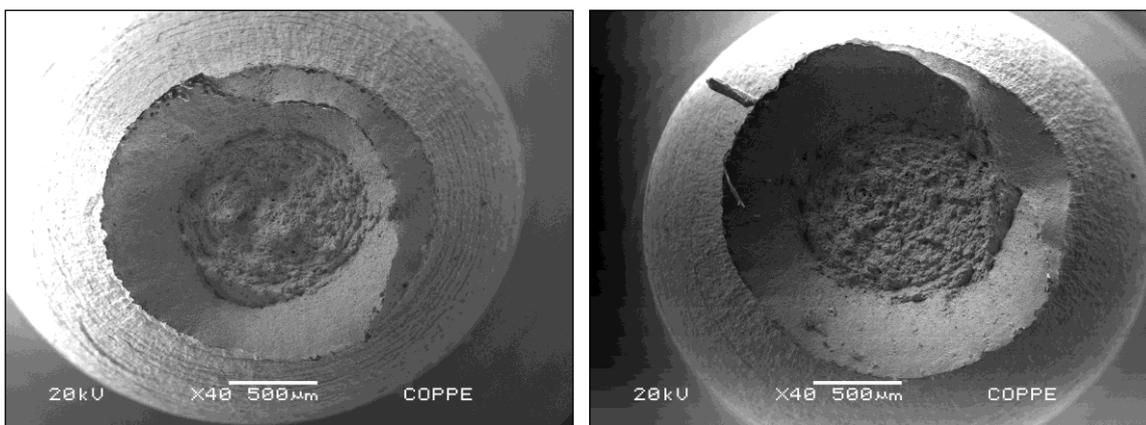


c) CR T/4 com hidrogênio

Figura 49: a) Curva tensão versus deformação de engenharia do material CR T/4 nas condições com hidrogenação e sem hidrogenação. Aspectos típicos dos corpos de prova ensaiados estão apresentados b) sem hidrogênio e c) com hidrogênio.



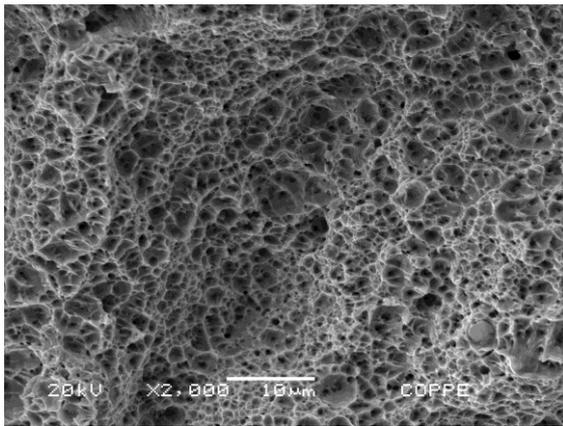
a)



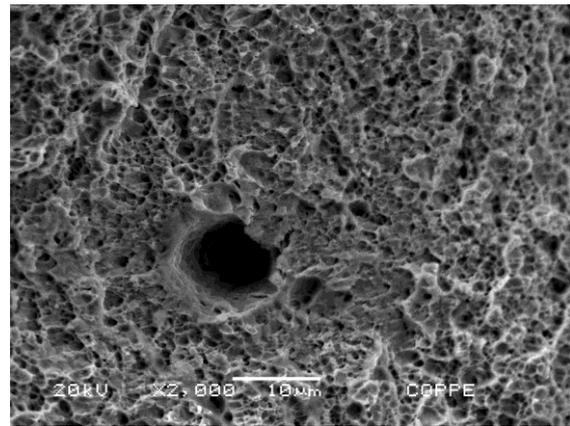
b) TTAT SUP sem hidrogênio

c) TTAT SUP com hidrogênio

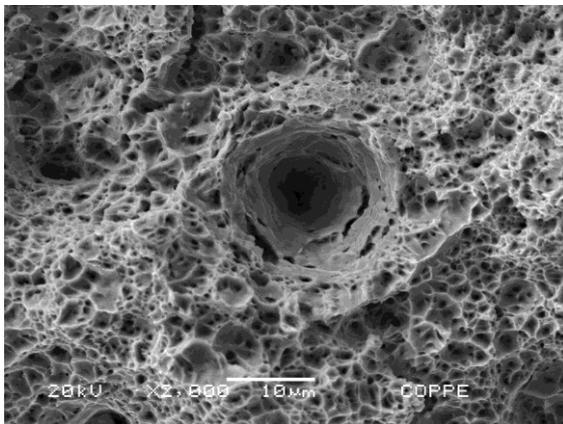
Figura 50: a) Curva tensão versus deformação de engenharia do material TTAT SUP nas condições com hidrogenação e sem hidrogenação. Aspectos típicos dos corpos de prova ensaiados estão apresentados b) sem hidrogênio e c) com hidrogênio.



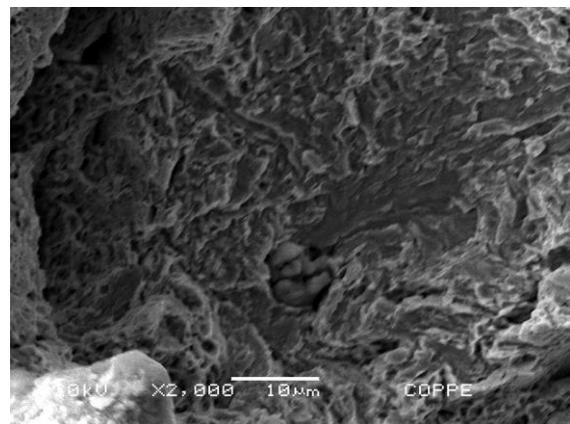
a) CR SUP sem hidrogênio



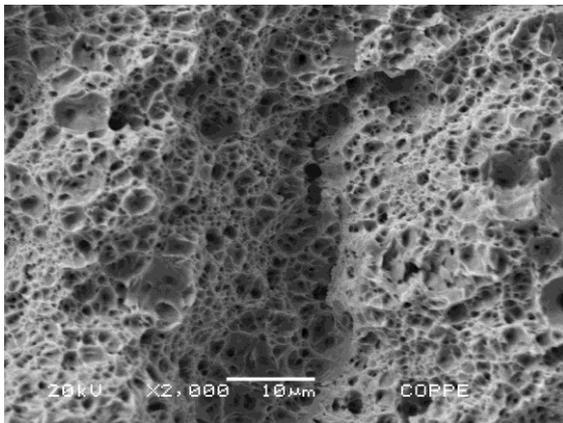
b) CR SUP com hidrogênio



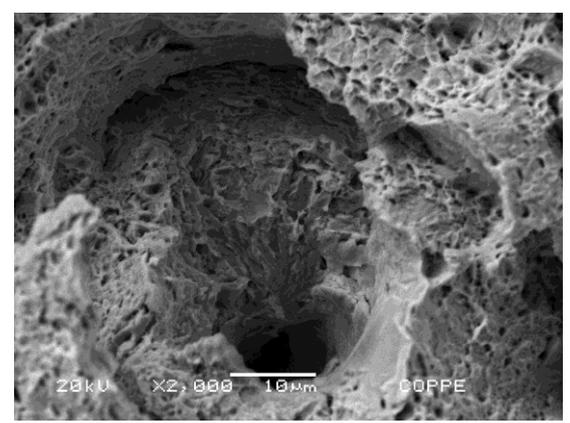
c) CR T/4 sem hidrogênio



d) CR T/4 com hidrogênio



e) TTAT SUP sem hidrogênio



f) TTAT SUP com hidrogênio

Figura 51: Fractografia dos corpos de prova de tração ensaiados, mostrando os efeitos do hidrogênio em transformar uma fratura dúctil por microcavidades em uma fratura por quasiclivagem e até clivagem, dependendo da estrutura.

A Figura 51 mostra a mudança de micromecanismo de fratura entre as condições sem e com hidrogênio. Nos corpos de prova da condição como recebido, a fratura sem hidrogênio mostrou fratura por pequenas microcavidades, Figura 51 a), e estas ficaram

mais rasas com a presença do hidrogênio, Figura 51 b), que é uma característica mais branda de fragilização. Nos corpos de prova a T/4, mais internos ao material, Figura 51 c), foi possível verificar a presença de algumas microcavidades maiores e mais profundas, provavelmente associadas às inclusões do material. No material hidrogenado, estas regiões favoreceram micromecanismos de fratura por quasiclivagem e até clivagem, Figura 51 d), mostrando nitidamente que estes sítios eram possíveis aprisionadores de hidrogênio e, no ensaio, causaram a fragilização da matriz. Nos corpos de prova com TTAT a condição se mostrou pior pois mesmo sem presença de inclusões, Figura 51 e), foram verificados pontos de clivagem, f) sugerindo maior fragilização.

De forma geral, constataram-se apenas efeitos microscópicos visíveis, o que indica que o material é susceptível a fragilizar pelo hidrogênio, mas que talvez a concentração necessária para a fragilização tenha sido insuficiente. A porcentagem de redução de área não excedeu a 25% em relação às amostras sem hidrogênio, tal como pode ser visto na Tabela 10 a seguir.

Sabendo, através das medidas de desorção, que o material apresenta aprisionadores fortes, pode-se estimar que a quantidade para efetivamente fragilizar a matriz em um ensaio de tração tenha sido muito pequena. Considerando que os corpos de prova utilizados nos ensaios de tração apresentam 4,0 mm de diâmetro e fazendo uma correlação com os valores obtidos nos ensaios de permeação, é possível obter o valor de t_b e t_∞ necessários para que o hidrogênio permeie pelo corpo de prova e, em seguida, atinja o estado estacionário no segundo patamar de hidrogenação. Para o caso do aço como recebido, os valores obtidos para t_b e t_∞ são respectivamente cerca de 200.000 s e 2.000.000 s.

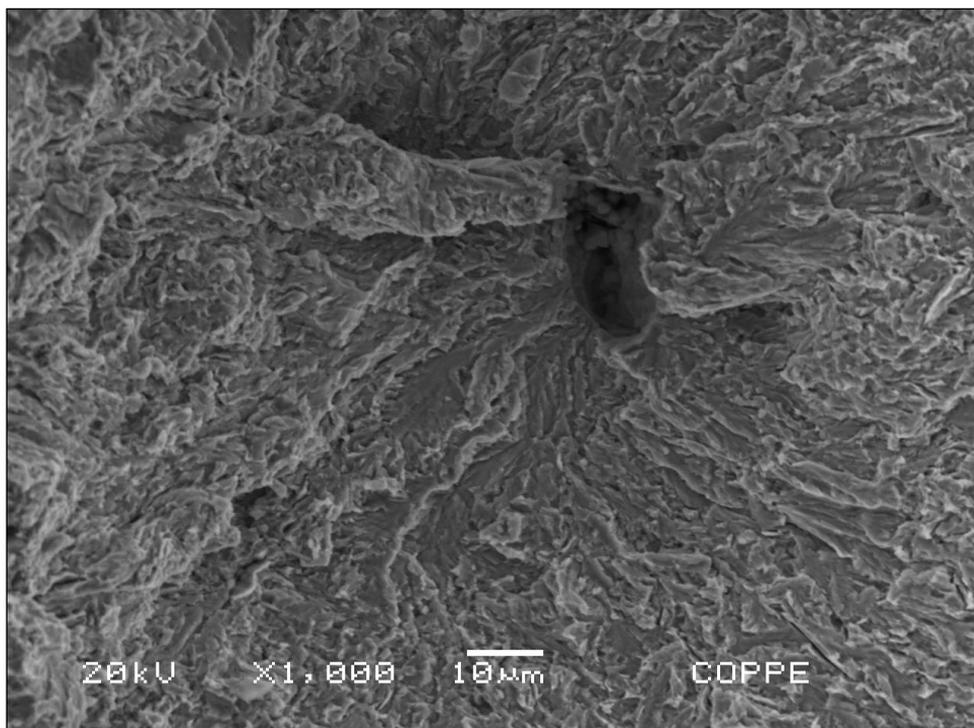
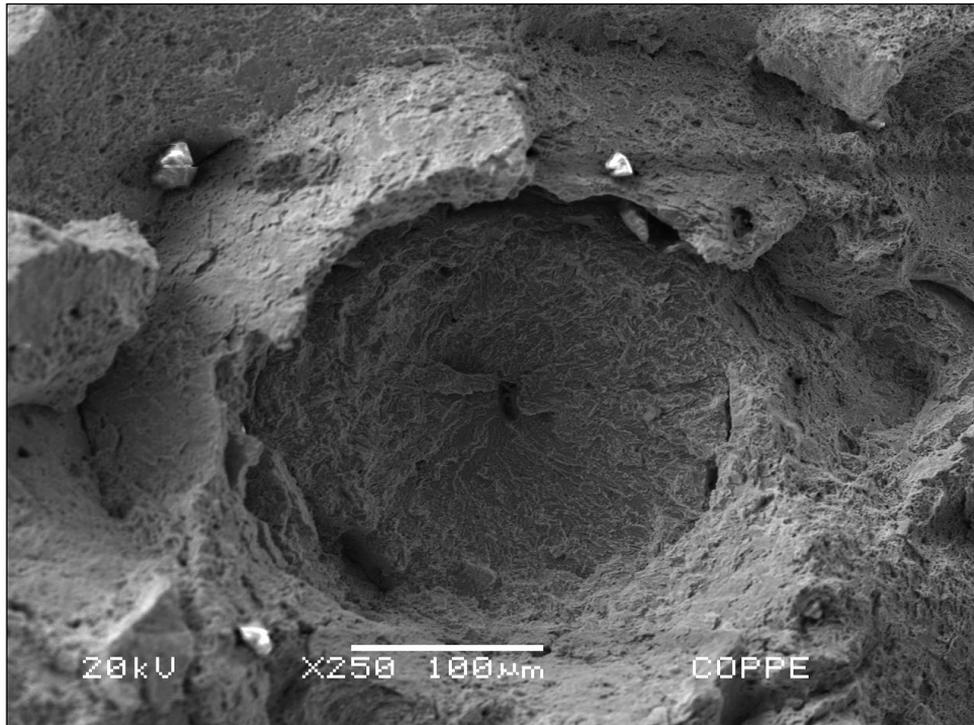
Estes valores indicam que, com o tempo de hidrogenação aplicado para os ensaios de tração, 259.200 s (72 horas), em um corpo de prova de 4 mm de diâmetro, o hidrogênio permeia praticamente na fase ferrítica/bainítica, mas pouco chega a se solubilizar nas interfaces de mais alta energia, o que requer mais tempo para atingir o estado estacionário. Ou seja, com maior tempo de hidrogenação, mais hidrogênio estaria presente dentro do corpo de prova e, portanto, maior seria a fragilização (perda de ductilidade) do material durante o ensaio.

Outra característica muito importante é que os sítios de aprisionamento de hidrogênio podem variar entre a posição do material no forjado, pois em regiões mais internas podem ser esperadas inclusões em maiores quantidades e de maiores dimensões devido ao resfriamento imposto ao lingote. Se isto ocorre, a variação

microestrutural é ainda pequena para ser investigada por microscopia, no entanto, o hidrogênio pode revelar tal diferença, pois ele se liga nas interfaces dos precipitados. A Figura 52 mostra que algumas rupturas por quasiclivagem ocorreram nitidamente a partir de inclusões, que tendem a ser esféricas e em tamanhos da ordem de 5 microns. Na Figura 53, verifica-se ainda a presença de Ca sugerindo que o aço tenha recebido um tratamento para as inclusões.

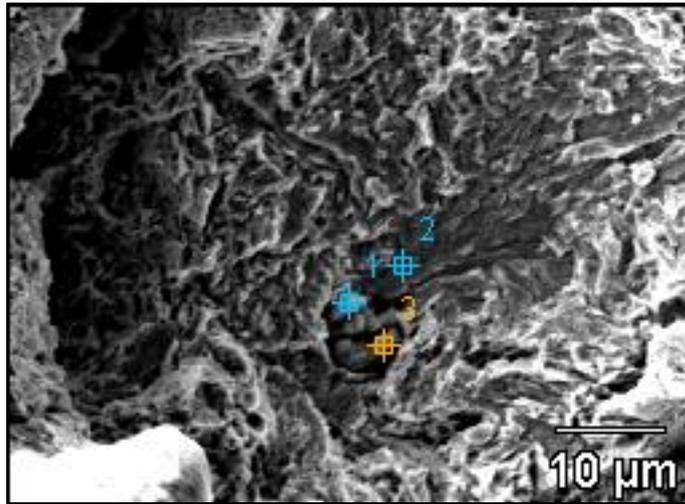
Além das inclusões como sítios aprisionadores, foi constatado que a condição com TTAT também sofreu fragilização, porém reduzida devido à presença de maior quantidade de austenita retida formada no tratamento térmico. Esta pode ser a razão que leva a uma diminuição da permeabilidade do hidrogênio tal como mostrado na Figura 46 onde a amostra com TTAT evidenciou menor fluxo devido à maior solubilização do hidrogênio.

Verifica-se que ocorreu uma fragilização da matriz adjacente a uma inclusão.

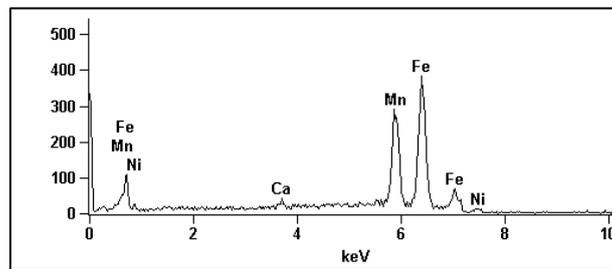


CR T/4 hydrogenado

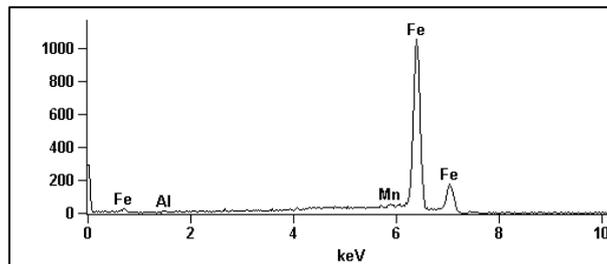
Figura 52: Detalhes da fratura do corpo de prova CR T/4 hydrogenado.



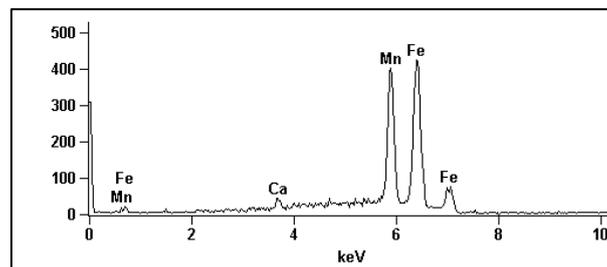
a) regiões de análise



b) ponto 1



c) ponto 2



d) ponto 3

Composição semi-quantitativa de elementos por EDS

Análise	Al (%)	Ca (%)	Mn (%)	Fe (%)	Ni (%)
Ponto 1		1.12	39.68	56.35	2.82
Ponto 2	0.33		1.00	98.67	
Ponto 3		1.52	40.81	57.66	

Figura 53: Composição semi-quantitativa de uma inclusão, na região de fragilização.

5. CONCLUSÕES

Foi analisado um aço 9Ni ASTM A522 Tipo I quanto à permeação do hidrogênio no material nas condições como recebido e após simulação de um tratamento térmico pós-soldagem. O aço apresentou microestrutura com matriz bainítica e presença de segundas fases, basicamente do tipo austenita/martensita. Os ensaios de DRX confirmaram a presença destas fases.

Nos ensaios de permeação, observou-se que o material apresenta um comportamento duplo sigmoidal, sendo a primeira parte da curva referente à permeação do hidrogênio na fase ferrítica (matriz bainítica), cuja difusibilidade é da ordem de $10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. A segunda parte da curva é atribuída à permeação nas interfaces entre a ferrita e a martensita/austenita ($D \sim 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$), que, embora estejam presentes no aço em pequena quantidade, contribuem de forma efetiva solubilizando elevada quantidade de hidrogênio.

O aço tratado termicamente apresentou um fluxo de hidrogênio menor do que aquele para o aço não tratado, resultando em maiores valores de solubilidade (S_{app}) e permeabilidade (Φ). Este comportamento pode ser atribuído a uma maior quantidade de austenita no aço devido ao tratamento térmico.

A presença da austenita e de outros aprisionadores de hidrogênio pode ser confirmada também nos ensaios de dessorção de hidrogênio, onde se identificaram três picos: em torno de 240 °C, apenas para o material tratado termicamente, provavelmente associado a precipitados que atuam como sítios aprisionadores fracos; em torno de 380 °C, para ambos os materiais, referente à dessorção do hidrogênio em aprisionadores mais fortes; e em torno de 512 °C, para ambos os materiais, relacionado à dessorção de aprisionadores como a austenita, que apresenta grande solubilidade e, portanto, necessita maiores temperaturas para dessorção.

Nos ensaios de tração, verificou-se que a concentração de hidrogênio presente no corpo de prova no momento do ensaio era baixa, necessitando de um tempo de hidrogenação, no mínimo, seis vezes maior para garantir uma quantidade de hidrogênio suficiente para fragilizar o material. Mesmo assim, na análise microscópica da fratura, verificou-se a fragilização da matriz bainítica, mudando o micromecanismo

de fratura por microcavidades, na condição sem hidrogênio, para micromecanismos do tipo quasclivagem e clivagem.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de tração com tempos mais longos de hidrogenação dos corpos de prova e com soluções de menor pH, por exemplo, CO₂ com água do mar.
- Realizar ensaios de mecânica da fratura em corpos de prova hidrogenados (KIC e CTOD).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 Petrobras, 2012, “Perspectiva de Aplicação de Aços ao Níquel em Sistemas de Processamento de CO₂ para o Pré-Sal”, Speech at Rio Oil & Gas 2012 Conference, Rio de Janeiro, IBP.

2 ZEEMANN, A., EMYGDIO, G., 2014, “9% Ni Alloy Steel for H₂S Service”, *CORROSION/2014*, paper n. 4361, San Antonio, NACE.

3 *ASTM A333/A333M-15, Standard Specification for Seamless and Welded Pipe for Low Temperature Service*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

4 *ASTM A522/A522M-14, Standard Specification for forged or rolled 8 and 9% nickel alloy steel flanges, fittings, valves and parts for Low Temperature Service*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

5 *ASTM A353/A353M-09(2014), Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Double-Normalized and Tempered 9%Ni*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

6 STRIFE, J. R., PASSOJA, D. E., 1980, “The Effect of Heat Treatment on Microstructure and Cryogenic Fracture Properties in 5Ni and 9Ni Steel”, *Metallurgical Transactions A*, v. 11, n. 8, pp 1341-1350

7 ATKINS, M., 1980, *Atlas of Continuous Cooling Transformation Diagrams for Engineering Steels*. Inglaterra, American Society of Metals.

8 CHEN, S. H., ZHAO, M. J., LI, X. Y., RONG, L. J., 2012, "Compression Stability of Reversed Austenite in 9Ni Steel", *Journal of Mechanical Science and Technology*, v. 28, n. 6, pp. 558-561.

9 ZHAO, X. Q., PAN, T., WANG, Q.F., SU, H., YANG, C. F., YANG, Q. X., ZHANG, Y. Q., 2007, "Effect of Intercritical Quenching on Reversed Austenite Formation and Cryogenic Toughness in QLT-Processed 9%Ni Steel", *Proceedings of Sino-Swedish Structural Materials Symposium*, v. 14, n. 5, pp 240–244.

10 The International Nickel Company, 1975, *Low Temperature Properties of Nickel Alloy Steels*. Nova York.

11 NAKADA, N., SYARIF, J., TSUCHIYAMA, T., 2004, "Improvement of strength-ductility balance by copper addition in 9%Ni steels". *Materials Science and Engineering*, v. 374, n 1-2, pp. 137-144.

12 SYN, C. K., FULTZ, B., MORRIS JR., J. W., 1978, "Mechanical stability of retained austenite in tempered 9Ni Steel", *Metallurgical Transactions A*, v. 9, n 11, pp. 1635-1640.

13 FULTZ, B., KIM, J. I., KIM, Y. H., MORRIS JR., J. W., 1986, "The chemical composition of precipitated austenite in 9Ni steel", *Metallurgical Transactions A*, v. 17, n. 6, pp. 967-972.

14 FULTZ, B., MORRIS JR., J. W., 1985, "The mechanical stability of precipitated austenite in 9Ni steel", *Metallurgical Transactions A*, v. 16, n. 12, pp. 2251-2256.

- 15 MORRIS JR, J. W., KINNEY, C. C., PYTLEWSKI, K. R., KHACHATURYAN, A. G., 2014, "The microstructure of lath martensite in quenched 9Ni steel", *Acta Materialia* 69, pp 372-385.
- 16 FUKAI, Y., 1993, *The metal-hydrogen system*. Berlin, Springer-Verlag.
- 17 CALLISTER, W. D., 2002, *Ciência e engenharia de materiais*. 8 ed. Rio de Janeiro, LTC.
- 18 REIS, C. M. M. O., 2012, *Análise microestrutural correlacionada ao problema de fragilização por hidrogênio em Aço*. Projeto final de curso, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 19 TURKDOGAN, E. T., 1996, *Fundamentals of steel making*. Londres, Maney Publishing.
- 20 OLIVEIRA, S. P., MIRANDA, P. E. V., 2001, "Concentração crítica de hidrogênio para a fragilização pelo hidrogênio em aços", *Revista Matéria*, v. 5, pp. 101.
- 21 TORRES, L. F. L., 2011, *Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo envelhecido*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 22 MIRANDA, P. E. V., 1987, *Efeitos mecânico-metalúrgicos do hidrogênio no aço inoxidável austenítico*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 23 PHILIBERT, J., 1991, *Atom movements: Diffusion and mass transport in solids*. França, Les Éditions de Physique.

24 MIRANDA, P. E. V., RODRIGUES, J. A., 1994, *Gases em Metais e Ligas Fundamentos e Aplicações na Engenharia*. Rio de Janeiro, Editora Didática Científica Ltda.

25 AZAMBUJA, V. M., 2006, *Interação do Hidrogênio com a microestrutura de ligas à base de Pd*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

26 SAN MARCHI, C., SOMERDAY, B. P., ROBINSON, S. L., 2007, "Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 1, pp. 100-116.

27 COSTA, L. R. D. O., 2011, *Susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio da junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

28 LAGRECA, E. R., 2009, *Desenvolvimento de ligas a base de paládio para o uso com hidrogênio*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

29 KIRCHHEIM, R., 1988, "Hydrogen solubility and diffusivity in defective and amorphous metals". *Progress in Material Science*, v. 32, n. 4, pp. 261-325.

30 MUETSCHLE, T., KIRCHHEIM, R., 1987, "Segregation and diffusion of hydrogen in grain boundaries of palladium", *Scripta Metallurgica*, v. 21, n. 2, pp. 135-140.

31 ARANTES, D. R., HUANG, X. Y., MARTE, C., KIRCHHEIM, R., 1993, "Hydrogen diffusion and permeation in micro- and nanocrystalline nickel", *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 41, n. 11, pp. 3215-3222.

32 DOS SANTOS, D. S., MIRAGLIA S., FRUCHART, D., DE MIRANDA, P. E. V., 2001, "Hydrogen solubility and diffusivity in palladium-rich alloys", *Defect and Diffusion Forum*, v. 194-199, pp.1087-1092, Proceedings of DIMAT2000.

33 ASM International, Handbook Committee, 1990, *ASM Handbook Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*. Vol. 1. ASM International.

34 PILLOT, S., BOURGES, P., COUDREUSE, L., MASSON, G., TOUSSAINT, P., 2008, "Effect of hydrogen on mechanical behavior for 2,25Cr1Mo steel grades (standard and vanadium added)", *Nace International Corrosion Conference and Expo*, New Orleans.

35 CARTER, T. J.; CORNISH, L. A., 2001, "Hydrogen in Metals", *Engineering Failure Analysis*, v. 8, n. 2, pp. 113-121.

36 MELLO, L. S., 2011, *Estudo de corrosão localizada dos aços inoxidáveis em sistemas de resfriamento industrial*. Projeto final de curso, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

37 SANCHES, L. P., 2009, *Estudo comparativo quanto à resistência à corrosão entre aços inoxidáveis utilizados em trocadores de calor*. Projeto final de curso, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

38 GUERRA FILHO, J.L.M., 2013, *Difusividade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio na junta soldada do aço 2,5Cr-1Mo-0,25V*. Projeto final de curso, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- 39 ASM International, Handbook Committee. 2003, *ASM Handbook Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*. Vol. 13A. ASM International.
- 40 BOES, N., ZUECHNER, H., 1976, "Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals", *Journal of the Less Common Metals*, v. 49, pp. 223-240.
- 41 LEE, J., LEE, S. M., 1985, "Hydrogen trapping phenomena in metals with B.C.C. and F.C.C. crystal structures by the desorption thermal analysis technique". *Surface and Coatings Technology*, v. 28, n. 3-4, pp. 301-314.
- 42 EBIHARA, K. L., SUZUDO, T., KABURAKI, H., 2007, "Modeling of hydrogen thermal desorption profile of pure iron and eutectoid steel", *ISIJ International*, v. 47, n. 8, pp. 1131-1140.
- 43 HONG, G.-W., LEE, J.-Y., 1983, "The measurement of the trap binding energy by the thermal analysis technique". *Scripta Metallurgica*, v. 17, n. 7, pp. 823-826.
- 44 WEI, F., TSUZAKI, K., 2004, "Hydrogen absorption of incoherent TiC particles in iron from environment at high temperatures", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 35, n. 10, pp. 3155-3163.
- 45 TAKAI, K., WATANUKI, R., 1982, "Hydrogen in trapping states innocuous to environmental degradation of high-strength steels", *ISIJ International*, v. 43, n. 4, pp. 520-526.
- 46 LEE, J. L., LEE, J. Y., 1983, "Hydrogen trapping in AISI 4340 steel", *Metal Science*, v. 17, n. 9, pp. 426-432.

47 SIQUARA, P., ECKSTEIN, C., DE ALMEIDA, L., DOS SANTOS, D., 2007, "Effects of hydrogen on the properties of 2¼Cr1Mo steel", *Journal of Materials Science*, v. 42, n. 7, pp. 2261-2266.

48 GARCIA, D. C. S., CARVALHO, R.N., LINS, V. F. C., REZENDE, D. M., DOS SANTOS, D. S., 2015, "Influence of microstructure in the hydrogen permeation in martensitic-ferritic stainless steel", *Original Research Article International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 47, pp. 17102-17109.

49 FAGUNDES, L.G.S., TORRES, L.F.L., DOS SANTOS, D.S., 2009, "Hydrogen diffusivity and solubility in an Fe-based amorphous metallic alloys", *Original Research Article Journal of Alloys and Compounds*, v. 483, n. 1–2, pp. 540-543

50 DOS SANTOS, D. S., MIRAGLIA, S., FRUCHART, D., 2004, "Effects of cathodic charging on hydrogen permeation in a Pd80Rh20 alloy", *Original Research Article Journal of Alloys and Compounds*, v. 383, n. 1–2, pp. 213-218.

51 ESCOBAR, D. P., DEPOVER, T., WALLAERT, E., DUPREZ, L., VERHAEGE, M., VERBEKEN, K., 2012, "Thermal desorption spectroscopy study of the interaction between hydrogen and different microstructural constituents in lab cast Fe–C alloys", *Corrosion Science*, v. 65, pp. 199–208.