



EFEITOS DO HIDROGÊNIO NA JUNTA SOLDADA DO AÇO 2,25Cr-1Mo-0,25V:
PROPRIEDADES MECÂNICAS E DIFUSÃO

Patrícia Apicelo de Souza Pereira

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

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro
Novembro de 2016

EFEITOS DO HIDROGÊNIO NA JUNTA SOLDADA DO AÇO 2,25Cr-1Mo-0,25V:
PROPRIEDADES MECÂNICAS E DIFUSÃO

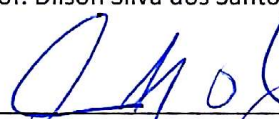
Patrícia Apicelo de Souza Pereira

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

Examinada por:



Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.



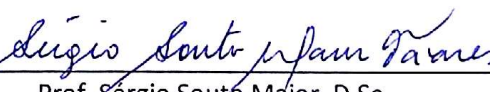
Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.



Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.



Prof. Juan Manuel Pardal, D.Sc.



Prof. Sérgio Souto Maior, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2016

Pereira, Patrícia Apicelo de Souza

Efeitos do Hidrogênio na Junta Soldada do Aço 2,25Cr-1Mo-0,25V: Propriedades Mecânicas e Difusão / Patrícia Apicelo de Souza Pereira. – Rio de Janeiro: UFRJ/ COPPE, 2016.

IX, 182 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 171-180.

1. Aço 2,25Cr-1Mo-0,25V 2. Fragilização pelo Hidrogênio 3. Propriedades mecânicas 4. Soldagem I. Santos, Dilson Silva dos II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Engenharia Metalúrgica e de Materiais III. Título.

Dedicatória

Dedico com carinho,
Amor e gratidão,
À meus pais, Paulo e Eliane,
E ao meu marido, Clécio.

“Quem vence sem dificuldades triunfa sem grandeza”

Agradecimentos

Agradeço a Deus por todas as bençãos proporcionadas e que, mesmo diante dos desafios, me amparou e permitiu chegar até aqui.

Agradeço a Paulo e Eliane, por serem os meus pais e por tudo que ainda fazem por mim, por serem meus exemplos de determinação, persistência e pelo estímulo à educação;

À Clécio De Bom, meu esposo, que me trouxe ainda mais realização e completude, por todo seu amor, educação, companheirismo e por sua colaboração efetiva com gráficos, fórmulas, unidades e pela infinita paciência nos meus momentos de angústia e desânimo.

Ao meu irmão Paulo, e sua família, Lívia e Yasmin; às famílias Apicelo, Souza e De Bom.

Ao meu ex-gerente, Paulo Ferrão, pelo apoio, confiança e incentivo para a realização deste projeto, por ter viabilizado o meu ingresso na COPPE, tornando possível homologar esse treinamento uma única vez perante a empresa NUCLEP; por sua participação ativa até se aposentar em 2013 e constante interesse nas disciplinas e no tema; aos técnicos Fernando e Marco Antônio, pela viabilidade de corte e fabricação de alguns corpos de prova; aos gerentes Carlos Frederico e Rodolfo que sempre respeitaram e compartilharam dos meus sentimentos; aos meus amigos do setor, especialmente, Ana Paula e Márcio; e a tantos outros amigos da empresa que acompanharam toda a evolução desse trabalho.

Aos meus fiéis amigos Angélica, Mariana, Taciana, Thaís, Lanier, Sabrine, Stellamaris, Bruno, Raquel, Ingrid, Vanessa, Lena que sempre entenderam a minha ausência.

Ao Dilson, pela orientação e melhoramento na vida e nos trabalhos acadêmicos.

A todos os professores da COPPE, aos técnicos e aos secretários pela boa vontade e atenção; a todos os amigos do laboratório que me auxiliaram nas técnicas, no manuseio dos equipamentos e porque zelavam quando eu não podia estar presente nos experimentos práticos longos e, especialmente, à Leandro; à Izabelle, Monique e Mônica, que não estão mais no PEMM, mas continuaram me acompanhando e me motivando.

À Petrobrás por ter viabilizado a importação da chapa da Itália.

A todos os professores que contribuíram com minha formação, sobretudo, os da UENF;

À Glória, alguém que chegou bem por último, mas não menos importante, por me ajudar a ter persistência, usando toda sua doçura, compreensão e seus conselhos experientes.

Esse trabalho somente foi possível de se concretizar com ajuda de todos vocês. Aqui está um genuíno obrigada, para cada um que me deu um apoio, mesmo os que eu pouco conhecia, disse ao menos que tudo ia dar certo. Com vocês aprendi a ter compreensão, paciência e determinação pra seguir até o final e que todas as escolhas implicam perdas e quem não estiver preparado para perder o trivial não é digno de conquistar o essencial.

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

EFEITOS DO HIDROGÊNIO NA JUNTA SOLDADA DO AÇO 2,25Cr-1Mo-0,25V:
PROPRIEDADES MECÂNICAS E DIFUSÃO

Patrícia Apicelo de Souza Pereira

Novembro/2016

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Os aços baixa-liga 2,25Cr-1Mo-0,25V são largamente utilizados em aplicações em alta temperatura e elevada pressão parcial de hidrogênio nos vasos de pressão das refinarias de petróleo, por apresentarem elevada resistência à fluência e boa resistência à corrosão. Apesar dessas boas propriedades esses aços são susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio em serviço.

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da fragilização pelo hidrogênio na junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V. Para caracterizar as propriedades mecânicas foram realizados ensaios de tração uniaxial em amostras hidrogenadas à temperatura ambiente, com variação da densidade de corrente, solução eletrolítica, tamanho da seção útil do corpo de prova e aplicação ou não de tensão elástica. Foi observada uma forte perda de limite de escoamento, de limite de resistência e ductilidade quando utilizado eletrólito de 0,1M H₂SO₄ + 0,2mg AS₂O₃. Para caracterização microestrutural foram realizados os ensaios de permeação gasosa, permeação eletroquímica e espectroscopia por dessorção térmica (TDS).

Os resultados de permeação gasosa do hidrogênio no intervalo de temperatura entre 350 a 500°C nos metais de base e metal de solda forneceram as seguintes equações, respectivamente: $D=1,3 \times 10^{-6} \exp(-32,2 \pm 4/RT)$ e $D=2,0 \times 10^{-7} \exp(-27,3 \pm 3/RT)$. O ensaio de TDS a 10°C/min mostrou que o MB é a região que teve a maior quantidade de dessorção e de aprisionadores do hidrogênio. Através dos ensaios realizados, foi possível notar o efeito degradante da presença do hidrogênio na microestrutura desses aços.

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

HYDROGEN EFFECTS ON THE 2.25Cr-1Mo-0.25V STEEL WELDED JOINT:
MECHANICAL PROPERTIES AND DIFFUSION

Patrícia Apicelo de Souza Pereira

November/2016

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The low alloy 2.25Cr-1Mo-0.25V steels are widely used in pressure vessel of the oil refineries applications in which high temperatures are required, due their high creep resistance and good resistance to corrosion. Despite of that, the aforementioned steels are susceptibles to hydrogen embrittlement.

The aim of this work was to study the effects of embrittlement caused by hydrogen of a 2.25Cr-1Mo-0.25V steel welded joint. To characterize the mechanical properties were carried out uniaxial strain test in hydrogenated samples under different conditions at room temperature and with different the current densities, electrolytic solutions, effective cross section and with the application or not of elastic stress in the yield point. It was observed a strong loss in the yield point, tensile strength and ductility in the cases which the electrolyte 0,1M H₂SO₄ + 0,2mg AS₂O₃ was used. In order to perform microstructural characterization were performed gaseous permeation tests, electrochemical permeation technique and thermal desorption spectroscopy (TDS).

The results of the gaseous permeation test in the range of 350 to 500°C in the metal base and metal base yields to following equations, respectively: $D=1,3 \times 10^{-6} \exp(-32,2 \pm 4/RT)$ e $D=2,0 \times 10^{-7} \exp(-27,3 \pm 3/RT)$. The TDS test with 10°C/min show base metal that increasing hydrogen activity on the material surface region had the highest hydrogen desorption and trapping. From all performed tests, it noticed the degrading effects due to hydrogen presence in the steel microstructure.

Sumário

Capítulo 1. Introdução	1
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica	3
2.1 Aços da família Cr-Mo	3
2.1.1 Breve histórico	3
2.1.2 Aços Estruturais 2,25Cr-1Mo-0,25V	5
2.1.3 Propriedades	6
2.1.4 Efeito dos elementos de liga	14
2.1.5 Microestruturas dos aços soldados 2,25Cr-1Mo-0,25V	16
2.1.6 Evolução microestrutural nos aços Cr-Mo e Cr-Mo-V	23
2.1.6.1 Precipitação	24
2.1.6.2 Evolução dos precipitados	27
2.1.7 Desempenho dos aços 2,25Cr-1Mo-0,25V nos vasos de pressão	30
2.2 Hidrogênio nos aços 2,25Cr-1Mo-0,25V e seus fenômenos de degradação	45
2.2.1 Fragilização pelo H ₂	51
2.2.2 Difusividade	52
2.2.3 Solubilidade e Permeabilidade	55
2.2.4 Aprisionadores do hidrogênio no aço	57
2.2.5 Efeito da tensão elástica	64
2.2.6 Ataque pelo H ₂	71
2.2.7 Descolamento induzido pelo H ₂ em solda de revestimento	75
2.3 Métodos de análise da interação do hidrogênio na microestrutura	76
Capítulo 3. Materiais e Métodos	78
3.1 Materiais	78
3.2 Plano de corte da chapa	79
3.3 Tratamentos térmicos	80
3.4 Preparação das amostras e dos corpos de prova	81
3.5 Composição química	81
3.6 Caracterização microestrutural da junta soldada	81
3.6.1 Macrografia	82
3.6.2 Microscopia Ótica (MO)	82
3.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	82
3.6.4 Fractografia	83
3.6.5 Composição química por EDS	83
3.6.6 Difração de raios-X (DRX)	83
3.6.7 Medidas de microdureza	83
3.7 Técnicas de caracterização das propriedades mecânicas do MS, MB e ZAC	84
3.7.1 Hidrogenação eletrolítica	84
3.7.2 Permeação eletroquímica	86
3.7.3 Permeação gasosa	87
3.7.4 Espectroscopia de Dessorção Térmica (TDS)	89
3.7.5 Ensaio de tração uniaxial	90

Capítulo 4. Resultados e Discussão -----	96
4.1 Caracterização microestrutural da junta soldada como recebida -----	96
4.1.1 Composição química -----	96
4.1.2 Macrografia -----	98
4.1.3 Análise metalográfica -----	100
4.1.3.1 Metal de base (MB) -----	101
4.1.3.2 Metal de solda (MS) -----	109
4.1.3.3 Zona afetada pelo calor (ZAC) -----	111
4.1.4 Difração de raios-x (DRX) -----	116
4.1.5 Medidas de microdureza -----	117
4.2 Interação Hidrogênio x microestrutura -----	121
4.2.1 Permeação do hidrogênio por via gasosa -----	121
4.2.2 Permeação eletroquímica -----	126
4.2.3 Espectroscopia de Dessorção Térmica (TDS) -----	129
4.2.4 Propriedades mecânicas -----	135
4.2.4.1 Ensaio de tração uniaxial -----	135
 Capítulo 5. Conclusões -----	 168
 Capítulo 6. Sugestões -----	 170
 Capítulo 7. Referências Bibliográficas -----	 171
 ANEXO 1 -----	 181

Capítulo 1

Introdução

O aço 2,25Cr-1Mo é uma referência de material que é amplamente empregado nas plantas de refinarias e indústrias petroquímicas para fabricação de reatores de hidroprocessamento e também nas plantas de usinas termo-elétricas e turbinas de geração de energia.

O hidroprocessamento engloba a dessulfurização e o craqueamento de hidrocarbonetos mais pesados em frações de moléculas mais leves. Isto envolve a reação entre o petróleo e o hidrogênio, sob condições de elevadas pressões e em altas temperaturas, que na presença de um catalisador, é o agente responsável pela remoção de impurezas e do rompimento das longas cadeias de hidrocarbonetos. Para atender os requisitos de aumento na temperatura de projeto e pressão de hidrogênio na produção de combustíveis sintéticos, foram desenvolvidos no início dos anos 90, os aços 2,25Cr-1Mo-0,25V.

A adição de vanádio na composição do aço 2,25Cr-1Mo promove um aumento da resistência mecânica, o que resultou em grande avanço dessa classe de aços. Assim, é possível operar reatores construídos com aços 2,25Cr-1Mo-0,25V em maiores pressões parciais de hidrogênio e, reduzir a espessura da parede do equipamento acarretando numa significativa economia de energia em geral, otimizando os custos e tornando-os mais competitivos.

Por outro lado, a soldabilidade desses aços continua sendo um grande desafio para as indústrias fabricantes de vasos de pressão devido à pequena faixa de variação de parâmetros que podem ser utilizadas. Assim, a solda é uma das regiões mais críticas a ser analisada. Além disso, como os reatores trabalham sob atmosfera de hidrogênio, a possibilidade de ocorrer fragilização na região da solda é eminente, cabendo ainda considerar o longo tempo de operação nos quais estes reatores operam.

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar os efeitos do hidrogênio na junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V. Para tal, foi utilizado um cupom de teste (placa) de amostra deste aço, onde foram feitas amostras e usinados corpos de prova para diferentes análises no metal de base (MB), no metal de solda (MS) e na zona afetada pelo calor (ZAC) como: composição química, macrografia, micrografia, microdureza, difração de raios-x, permeação gasosa, permeação eletroquímica, espectroscopia de dessorção térmica (TDS) e tração.

As micrografias ótica e eletrônica de varredura apresentaram uma intensa precipitação, distribuída fina e uniformemente em toda microestrutura do aço bainítico.

A permeação gasosa entre 350 e 500°C mostrou a diferença microestrutural e a influência dos aprisionadores de hidrogênio no MB e no MS.

Com o ensaio de permeação eletroquímica no MB, verificou-se uma baixa fugacidade com a solução eletrolítica do 0,1M NaOH e, em contrapartida, uma alta atividade do hidrogênio utilizando a solução 0,1M H₂SO₄ + 0,2mg AS₂O₃, também sendo comprovado através de simulações gráficas de concentração do hidrogênio da superfície até o centro em amostra com 6mm de diâmetro.

O ensaio de TDS a uma taxa de aquecimento de 10°C/min mostrou as diferentes faixas de temperaturas em que ocorrem a dessorção dos diferentes sítios aprisionadores do hidrogênio e, conseqüentemente, expôs a região entre as três analisadas separadamente, qual apresentou a maior quantidade de dessorção e de aprisionadores do hidrogênio.

O comportamento na tração foi dependente do tipo das soluções eletrolíticas, variações na densidade de corrente (J) e na aplicação ou não da tensão elástica, tamanho dos corpos de prova, sendo que, as regiões da ZAC, MB e MS de uma mesma junta exibem diferentes comportamentos e interação com o hidrogênio.

Através dos ensaios realizados, foi possível notar o efeito degradante da presença do hidrogênio na microestrutura desses aços. Diante disso, são utilizados, preferencialmente, os aços inoxidáveis austeníticos da série 300 como revestimento interno, devido sua característica de alta solubilidade do hidrogênio de forma a aumentar a vida útil desses vasos de pressão.

Apesar do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V estar no mercado há cerca de 20 anos, há pouco conhecimento e poucas informações divulgadas dos processos de soldagem, tratamento térmico e o comportamento deste aço quando exposto à presença do hidrogênio pelos fabricantes de tais componentes, por se tratarem de sigilo industrial ou de pesquisa.

Esta tese de doutorado buscou contribuir para o conhecimento do efeito da difusão do hidrogênio nas propriedades mecânicas em juntas soldadas do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V usadas para a fabricação de reatores de hidrocessamento em refinarias de petróleo, visto que esses equipamentos são adquiridos de empresas no exterior devido à necessidade de modernização e construção de novas refinarias de grande porte no Brasil.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Aços da família Cr-Mo

Os aços da família Cr-Mo apresentam elevada tenacidade, resistência à fluência e a corrosão quando comparados aos aços-liga. Com uma excelente combinação de propriedades mecânicas, esses aços são amplamente usados nas indústrias de refino e petroquímica, sendo operados na faixa de 370°C até 454°C e em certas aplicações com a adição de vanádio até em 482°C, condições tais que os efeitos da fluência, da grafitação e do ataque pelo hidrogênio se tornam críticos para o desempenho do reator a essas condições [1].

2.1.1 Breve histórico

Reatores de hidrocessamento para refinarias são construídos com material de base Cr-Mo e Cr-Mo-V com revestimento de solda interno, *cladding*, de um aço inoxidável austenítico (SS321/347). O material de base usado normalmente era o aço 2,25Cr-1Mo até o início dos anos 80, no entanto, com a possibilidade de usar processos com combustíveis sintéticos levou ao aumento da temperatura de operação e pressão, o qual demandou a construção de reatores cada vez maiores e mais pesados se forem fabricados do aço convencional 2,25Cr-1Mo. Estas características por sua vez, demandam reatores mais caros e mais difíceis de manusear [2].

O desenvolvimento dos materiais 3Cr-1Mo-V-Ti-B e 3Cr-1Mo-V-Nb-Ca nos anos 80 resolveriam o problema até um determinado ponto ao reduzir a espessura de projeto da parede e o peso do reator, entretanto a norma do código *American Society Mechanical Engineers* (ASME) restringe o uso destes materiais para a temperatura máxima de projeto até 454°C.

No início da década de 90, uma nova geração dos aços 2,25Cr-1Mo foi desenvolvida, incluindo a adição de vanádio, o que possibilitou a otimização dos parâmetros de aumento da resistência mecânica, com a consequente redução de espessura de parede e sua aplicação até a temperatura de 482°C. Foi realizado um programa especial de desenvolvimento com procedimentos de qualificação, soldagens e testes de amostras até que finalmente pudesse ser fabricado o primeiro reator utilizando este material na Europa no ano de 2001. A Figura 2.1 mostra um esquema de refino de petróleo comumente usado pelas refinarias e onde se inserem os reatores de HCC e HDT, fabricados em 2,25Cr-1Mo-0,25V, respectivamente de

hidrotratamento no primeiro estágio e hidrocrackeamento no segundo estágio do refino do petróleo.

Os principais fabricantes que possuem experiência, tecnologia de soldagem e fabricação em construir reatores com os aços 2,25Cr-1Mo-0,25V são: JSW, Kobe Steel, Belleli, ATB, Nuova Piogone, Walter Tosto, Larsen-Toubro, Doosan [3]. O Brasil tem empresas de grande potencial, e recentemente teve a primeira empresa a iniciar trabalhos com este material, a Tenaris-Confab. Atualmente os reatores fabricados têm espessura de parede em torno de 300 mm, peso entre 500-1500 ton e diâmetro e comprimento na ordem de 6 a 60m, respectivamente [4, 5, 6].

O aço 2,25Cr-1Mo-0,25V foi padronizado de acordo com o Código ASME de Caldeiras e Vasos de Pressão Seção VIII Divisão 2 em 1991, permitindo vários graus de adição de Nb, Ca, Ti e B, desenvolvido para atender a demanda das refinarias petroquímicas para serviços a alta temperatura e pressão de hidrogênio. Entretanto, o aço não é aprovado na Seção III do ASME para uso em sistemas nucleares [6, 7].

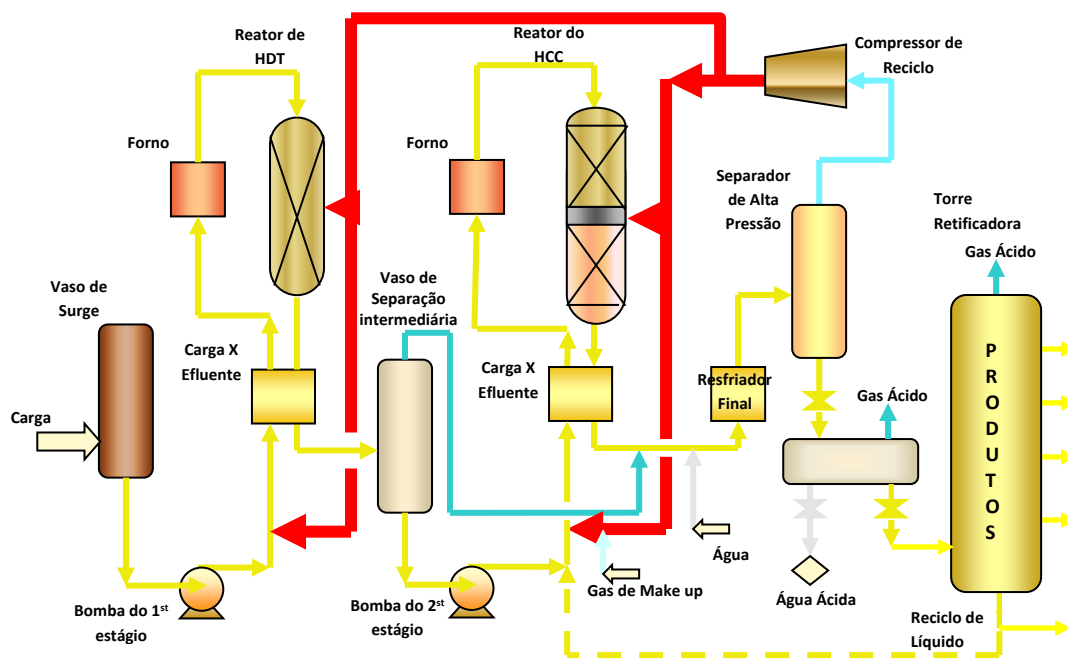


Figura 2.1. Esquema de refino. Adaptado de [3].

2.1.2 Aços estruturais 2,25Cr-1Mo-0,25V

De acordo com a norma API 941 [8], a adição de 0,25% em peso de vanádio no aço 2,25Cr-1Mo é o responsável por proteger o material do ataque pelo hidrogênio sob uma pressão parcial de hidrogênio de até 13,8 MPa na temperatura de 482°C. O aço convencional 2,25Cr-1Mo opera com pressão ligeiramente menor a essa mesma temperatura, mas uma espessura de parede bem maior para alcançar a mesma resistência [7]. Este é um importante atributo para as indústrias petroquímicas: a temperatura de projeto máxima é limitada pela temperatura na qual o aço começa a sofrer ataque pelo hidrogênio [8].

Os aços modificados com V são fornecidos na condição temperada e revenida [9]. Nesta condição as chapas devem ter um limite de resistência elevado (>800 MPa) e requerem uma grande resistência ao dobramento [10]. O revenimento é feito de 690-710°C para diminuir o nível de tensões residuais e aumentar a propriedade de impacto dos aços temperados. O processo de revenimento é realizado após o ciclo final de tratamento térmico pós-soldagem (ou tratamento térmico de alívio de tensões, TTAT ou *Pos Weld Heat Treatment*, PWHT) do reator.

A especificação técnica para os materiais Cr-Mo e Cr-Mo-V está descrita na seção II ASME [7.2] e são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Especificação técnica do material. Adaptado de [7].

Composição Nominal	Tipo/Grau	Especificação	Produto
2,25Cr-1Mo	Grau 22, Cl. 3	SA-508	Forjado
	Grau 22, Cl. 3	SA-541	Forjado
	Tipo B, Cl.4	SA-542	Chapa
2,25Cr-1Mo-0,25V	Grau F22V	SA-182	Forjado
	Grau F22V	SA-336	Forjado
	Grau 22V	SA-541	Forjado
	Tipo D, Cl.4a	SA-542	Chapa
	Grau 22V	SA-832	Chapa
3Cr-1Mo-0,25V-Ti-B	Grau F3V	SA-182	Forjado
	Grau F3V	SA-336	Forjado
	Grau 3V	SA-508	Forjado
	Grau 3V	SA-541	Forjado
	Tipo C, Cl.4a	SA-542	Chapa
	Grau 21V	SA--832	Chapa

A composição química do metal de base SA-542 Tipo D, Cl.4a, que é um aço típico 2,25Cr-1Mo-0,25V comumente usado na forma de chapa em substituição ao tradicional 2,25Cr-1Mo, está descrita na Tabela 2.2 [7].

Tabela 2.2. Requisito químico para o metal de base SA-542-tipo D-Cl.4a. Adaptado de [7].

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Ni	V	Cr	Nb	Cu	Ti	Mo	B
(% p)	0,09-0,18	0,25-0,66	0,020	0,015	0,13	0,28	0,23-0,37	1,88-2,62	0,08	0,23	0,035	0,85-1,15	0,002

O metal de solda terá propriedades e composição química dependendo do tipo de processo de soldagem empregados, que determina menor ou maior diluição com metal de base e dos tipos de consumíveis utilizados na soldagem.

2.1.3 Propriedades

A indústria petroquímica tem observado que os aços da nova geração, 2,25Cr-1Mo-0,25V, podem fornecer melhores propriedades mecânicas a temperatura ambiente e a altas temperaturas quando comparado aos outros aços convencionais Cr-Mo e Cr-Mo-V. Entretanto, as propriedades em altas temperaturas são resultantes de sucessivos estudos da adequação da adição e controle de elementos de liga e dos tratamentos térmicos pelos quais passam esses aços, com o propósito de não só melhorar suas propriedades, como também otimizar os custos de forma a deixá-los competitivos frente aos outros aços que possuem características semelhantes. Comparando os aços 2,25Cr-1Mo e o 2,25Cr-1Mo-0,25V é notável que o segundo possui [11]:

- maior resistência mecânica à temperatura ambiente e a temperatura de projeto com, conseqüentemente, redução da espessura de parede de projeto de uma aplicação específica;
- maior pressão máxima permitida pelo ASME Sec. VIII, Div.2;
- maior pressão parcial de H₂ e temperatura máxima permitidas pela Curva de Nelson;

À temperatura elevada, possui superior resistência a:

- Fragilização ao revenido na faixa de temperatura de serviço;
- Fragilização pelo H₂;
- Ataque pelo H₂;
- Descolamento pelo H₂ na zona de fusão da solda de revestimento/*cladding*;

Também pode se citar com relação à soldagem que:

- Há bons consumíveis disponíveis;
- Possui boa tenacidade quando corretamente feito o tratamento térmico;
- Pode ter moderada temperatura de tratamento térmico pós-soldagem.

As propriedades mecânicas típicas do metal de base do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V são resumidas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Propriedades mecânicas do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V. Adaptado de [4, 7, 12].

Limite de resistência	565-760 MPa
Limite de escoamento	415 MPa, mínimo
Alongamento em 50 mm	18% mínimo
Energia de impacto	54J média 48J, valor mínimo a -30°C

A Tabela 2.4 mostra uma comparação dos materiais da classe Cr-Mo dos reatores de hidroprocessamento. Através da mesma é possível verificar que a temperatura máxima permitida é de 482°C para somente dois tipos desta classe de materiais: 2,25Cr-1Mo e 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Tabela 2.4. Comparação de materiais de reatores de hidroprocessamento da classe Cr-Mo. Adaptado de [2, 4, 13].

Tipos de ligas	Convencional 2,25Cr-1Mo	2,25Cr-1Mo Modificado	2,25Cr-1Mo- 0,25V	3Cr-1Mo-0,25V- Ti-B	3Cr-1Mo-V- Cb-Ca
Especificação de material ASME	SA336 F22	SA541 Cl22b	SA336 F22V	SA336 F3V	SA336 F3V
	SA387 Gr22Cl2	SA542 Tp-B Cl2	SA542 Tp-D Cl4a	SA542 Tp-C Cl4a	SA542 Tp-C Cl4a
ASME SecVIII Div- 2 Max temp permissível (°C)	482	454	482	454	454
Limite de Resist. na Temp ambiente (Mpa)	517-689	585-760	585-760	585-760	585-760
Limite de escoamento na Temp Ambiente mín. (MPa)	310	379	414	414	414
Intensidade da Tensão de projeto (ASME Sec VIII, Div-2) (MPa)	159 a 454°C	164 a 454°C	169 a 454°C	164 a 454°C	164 a 454°C
	117 a 482 °C	NA a 482 °C	163 a 482°C	NA a 482 °C	NA a 482 °C
Curva de Nelson p/ Temp Max p/ serviço em H ₂	454°C – PPH ₂ =11,7MPa	454°C – PPH ₂ =11,7MPa	510°C – PPH ₂ =12,4MPa	454°C – PPH ₂ =12,4MPa	454°C – PPH ₂ =12,4MPa
	482°C – PPH ₂ =13,8MPa	482°C – PPH ₂ =13,8MPa	-	-	-
Espessura p/ vaso típico (ASME VIII, Div-2 p/ reatores de 1000 MT)	338mm a 454°C	307mm a 454 °C	298mm a 454°C	307mm a 454°C	307mm a 454°C
	442mm a 482°C	NA a 482 °C	310mm a 482°C	NA a 482 °C	NA a 482 °C
Projeto a 482°C: custo típico pelo peso do reator	1359 metros T 7,39 €x10 ⁶	-	953 metros T 5,72 €x10 ⁶	-	-

Os maiores resultados do limite de resistência e limite de escoamento à temperatura ambiente, tensão de projeto, temperatura máxima para serviço com hidrogênio assim como a espessura de parede e custo típico com valores menores comprova a maior eficácia na adição de vanádio na classe de aços Cr-Mo em relação ao típico aço 2,25Cr-1Mo.

A seleção dos materiais da classe Cr-Mo, utilizados amplamente na indústria petroquímica, se deve também às excelentes resistências à fluência, à corrosão e elevada tenacidade.

A maior resistência à fluência dos aços Cr-Mo, quando comparado ao aço-carbono, é devido adição de Cr e Mo e a maior resistência à oxidação pela adição de Cr. Alguns mecanismos de endurecimento são primordiais no aumento da resistência desses aços, entre eles, o refino de grão e endurecimentos por solução sólida e por precipitação de carbonetos [14]. Entretanto a resistência à fluência dos aços Cr-Mo é influenciada de forma mais significativa por dois fatores:

- Endurecimento por solução sólida da matriz ferrítica pela combinação do C com Mo e Cr;
- Endurecimento por precipitação de carbonetos.

Como ilustrados na Figura 2.2, estes fatores competem entre si durante toda a história térmica deste material [15, 16]. Nos primeiros estágios de fluência o efeito da solução sólida é a maior contribuição para a resistência à fluência. Com a evolução do tempo, esse papel se inverte, e a precipitação de carbonetos (Mo_2C no caso dos aços ao Mo) tanto dentro dos grãos como nos seus contornos, contribui preponderantemente para o aumento da resistência à fluência. Quanto mais fina for essa precipitação no interior do grão, melhor será a restrição ao movimento de discordâncias, do mesmo modo que quanto mais uniformemente distribuída nos contornos de grão, mais eficientes são em restringir a deformação intergranular. O efeito dos carbonetos reduz com o seu coalescimento, formando estruturas mais estáveis, apesar de menos resistente.

Os precipitados influenciam nas propriedades de acordo com sua distribuição, fração volumétrica, tamanho, forma, espaçamento e coerência das partículas dos precipitados com a matriz. O mecanismo de endurecimento precipitação é a mais efetiva nos aços CrMoV, pois devido a grande densidade de carbonetos finamente dispersos por toda microestrutura que, de forma geral, atuam como barreiras efetivas (obstáculos) para as discordâncias, obstruindo o movimento, e exigindo uma maior energia para transpô-las. Durante este movimento, as discordâncias, não conseguindo ultrapassar os precipitados, interagem e deixam ao redor

deles, um anel de discordâncias, dificultando ainda mais o movimento de outras discordâncias, conhecido como barreira de Cottrell.

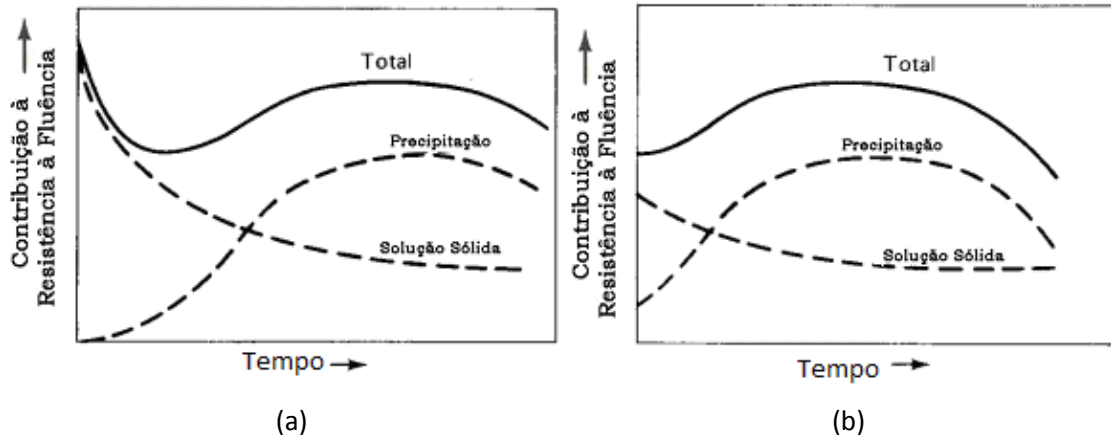


Figura 2.2. Esquema das mudanças na contribuição para resistência à fluência a 50°C, em (a) Aço Cr-Mo normalizado e em (b) Aço Cr-Mo normalizado e revenido. Adaptado de [15 *apud* 17].

O refino de grão possui um papel secundário no aumento da resistência, pois no caso dos aços Cr-Mo, o controle do tamanho de grão vai permitir uma precipitação mais uniforme ao longo dos contornos de grão reduzindo o efeito do coalescimento dos precipitados para longos tempos de exposição.

Nos aços Cr-Mo-V, a fratura por fluência ocorre pela nucleação de vazios nas interfaces entre os carbonetos interdendríticos e a matriz. A morfologia e o espaçamento entre esses carbonetos controlam tanto a nucleação quanto o crescimento e coalescimento de vazios [18]. Também nesses aços, há grande incidência de vazios de fluência e iniciação de trincas de reaquecimento (tipo IV), na região de grãos finos da junta soldada devido ao acúmulo de dano por fluência-fadiga [19]. Estudos elucidando o processo de dano por trinca de reaquecimento em soldas de um aço 2,25Cr-1Mo concluiu que a taxa de formação de vazios e velocidade de propagação de trincas estão diretamente relacionadas com a faixa de valores de tenacidade a fratura do material. Quanto maior a tenacidade local, menor é a formação de vazios e taxa de propagação de trincas [20].

O aumento da temperatura será nocivo a fluência, influenciando na instabilidade dos mecanismos de endurecimento. No endurecimento por solução sólida, um incremento de temperatura aumenta a taxa de difusão dos átomos do soluto, pois passam a dispersar da atmosfera que bloqueiam as discordâncias, tornando o seu movimento facilitado. No

endurecimento por precipitação, aquecer a liga a uma temperatura excessivamente alta pode causar solubilização dos precipitados. Em temperaturas intermediárias, os precipitados podem coalescer, provocando o superenvelhecimento, e tornarem-se menos efetivos em impedir o movimento de discordâncias [21].

A Figura 2.3 indica o quanto a adição de vanádio aumenta a vida de ruptura por fluência dos aços 2,25%Cr mais fortemente que nos aços com 3%Cr e 5%Cr. Portanto existe um ponto ótimo para inserção de Cr nestas ligas.

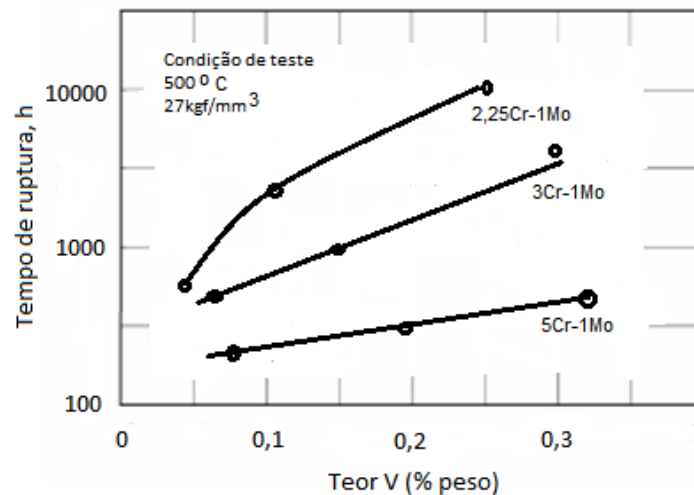


Figura 2.3. Teor de vanádio x tempo de ruptura por fluência do metal de base dos aços Cr-Mo-V. Adaptado de [13].

Para aumentar a resistência à fluência desse tipo de liga, é necessário adicionar elementos que formem carbonetos mais resistentes ao coalescimento que os de cromo e que promovam a formação de morfologias dos carbonetos eutéticos mais favoráveis no sentido de restringirem a deformação intergranular. Desta forma, o V é o elemento mais frequentemente utilizado em ligas Cr-Mo [18]. Nesta liga a microestrutura de solidificação se modifica em relação à liga 2,25Cr-1Mo. Assim, ocorre preferencialmente a formação de carbonetos de V, em conjunto com a formação de carbonetos de Cr. Os carbonetos eutéticos formados são do tipo V_3C_4 , os quais são mais resistentes ao coalescimento e se precipitam dispersamente na matriz [2].

A microestrutura resultante da soldagem multipasse do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V será bastante heterogênea e isso influencia o comportamento em fluência, sendo que as diversas regiões de uma mesma junta exibirão diferentes propriedades de fluência e fratura. Entre o metal de base e o metal de solda, durante a fluência, a parte menos resistente e a mais resistente tentam manter uma compatibilidade na distribuição de tensão elástica que rapidamente se altera. Assim, a tensão irá se distribuir em tais regiões de baixa resistência

escoando para zonas mais fluentes, o que fornece um significativo avanço no entendimento do comportamento da fluência da solda de seção espessa, mostrando que regiões de baixa resistência redistribuem as tensões para zonas de alta resistência [22].

O efeito dos tratamentos térmicos sobre a resistência à fluência pode ser resumido como o somatório dos efeitos da composição química e dos mecanismos de endurecimento sobre as propriedades mecânicas destes aços [16].

A Figura 2.4 relaciona os valores da dureza Vickers (HV) para o aço CrMo convencional e modificado seguido de diversos tratamento térmicos: de desidrogenação a 350°C; alívio de tensão intermediário a 620°, 650° e 680°C por 4 horas cada; e o TTAT com 690°C e 705°C por 8 horas cada.

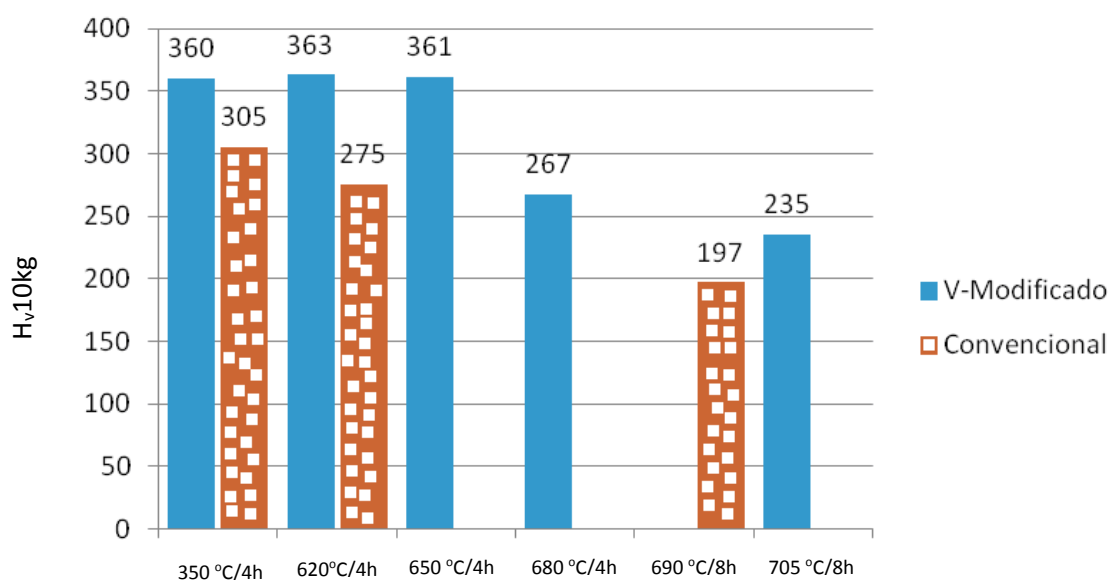


Figura 2.4. Dureza do metal de solda do aço 2,25Cr-1Mo convencional e modificado pelo vanádio após vários tratamentos térmicos. Adaptado de [13].

Pode ser visto que não há um significativo amaciamento quando o tratamento térmico de alívio de tensão intermediário é realizado a 620°C e a 650°C. Os dois aços apresentam praticamente o mesmo valor de dureza quando o aço padrão é tratado por 4h a 620°C e o modificado com vanádio é tratado a 680°C por 4h. Após o tratamento de TTAT houve uma redução do nível de dureza a valores menores ou iguais ao máximo valor especificado permissível de 236HV e 247HV, respectivamente, para os aços CrMo e CrMoV. O valor máximo sugerido para a dureza do metal de solda é de 235HV, nas condições que o aço foi tratado. E para a microdureza o máximo é de 248HV a 1,5mm da superfície [13, 23]. Este é o requisito mínimo após um único TTAT (excluindo os próximos TTAT).

A perda da resistência/dureza que ocorre comumente na ZAC nos aços Cr-Mo pode ser explicada com a ajuda dos ciclos térmicos, Figura 2.5. O mais próximo do limite da zona fundida, a temperatura atinge seu máximo e o material permanece acima da temperatura de recristalização efetiva, T_x . Sob aquecimento rápido durante a soldagem, a temperatura de recristalização pode aumentar. Isto porque, a recristalização requer tempo para que isso ocorra. Uma vez que a resistência de um material endurecido diminui com o aumento da temperatura e o tempo de recozimento, a resistência ou dureza da ZAC diminui à medida que se aproxima o limite da zona fundida [24].

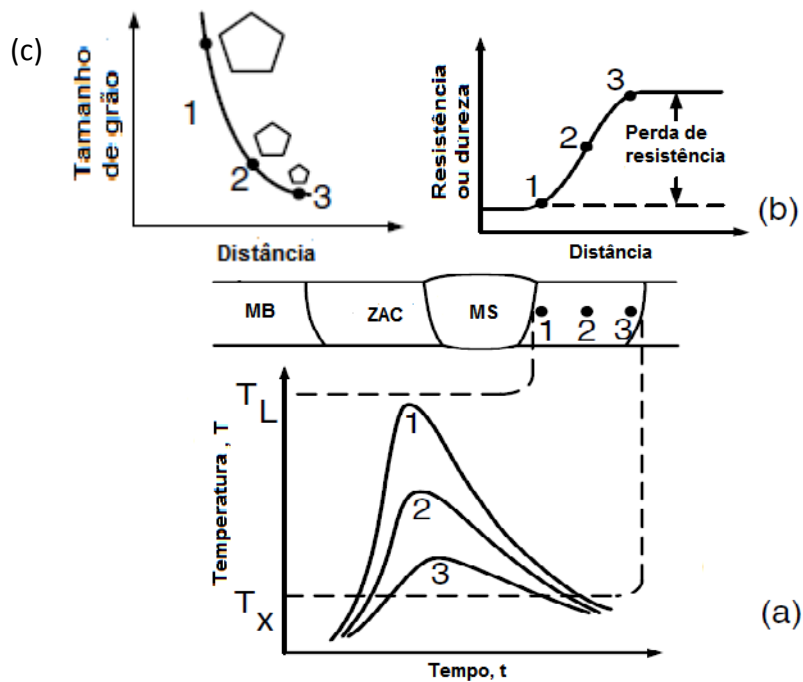


Figura 2.5. Amaciamento do material causado pela soldagem (a) ciclo térmico, (b) perfil de resistência ou dureza e (c) variação no tamanho de grão da ZAC. Adaptado de [24].

O crescimento de grão na ZAC também pode ser explicado com o auxílio dos ciclos térmicos, como mostrado na Figura 2.5(c): quanto mais próximo do limite da zona fundida, maior o pico de temperatura, tornando-o mais longo quanto mais tempo o material permanecer a temperaturas elevadas. Uma vez que há crescimento de grão com o aumento da temperatura de recozimento e com tempo, o tamanho de grão da ZAC aumenta com a aproximação do metal de solda.

Equipamentos fabricados em aço Cr-Mo sujeitos a fragilização pelo revenido ou que apresentem controle de impurezas e requisitos de composição química para metais de base e consumíveis, possuem o requisito de tenacidade ao impacto e é exigido pela especificação do código de projeto obedecer algum fator como de Bruscato (Fator X) e Fator de Watanable (Fator J), Fator K e Fator Komizo/Sugiyama (Fator PE) [12, 25].

Geralmente, a temperatura de transição de 54J do metal de solda e do metal de base são 20 a 30°C maiores que do aço convencional 2,25Cr-1Mo. Entretanto, a temperatura de transição da ZAC é bastante baixa comparada com o do metal de base e metal de solda [2].

O tratamento térmico é de grande importância, pois melhores tenacidades serão obtidas somente após o mesmo. Na Figura 2.6 indica as curvas de transição para os aços CrMo modificado com vanádio, mostrando o seu deslocamento após a solda ser tratada termicamente com alívio de tensão intermediário (ISR) por 3 horas quando realizada a temperaturas diferentes, de 620 e 660°C e o material na condição "como soldado". Este último caso mostra como à temperatura ambiente o material tem baixa tenacidade. No entanto, neste caso, a resposta de tenacidade após uma ISR durante 3 horas a 620°C é nitidamente superior à indicada anteriormente. Além disso, na sequência de uma ISR de 660°C durante três horas, a curva de resistência torna-se quase vertical indicando significativamente maior resposta de tenacidade. Tal como mostrado nos ensaios de impacto, realizada a 0°C, a energia de impacto como soldada é novamente baixa. Os resultados do teste destes três fabricantes mostram que a resposta de resistência a um tratamento térmico ISR pode ser significativamente diferente para cada diferente combinação de fluxo de fio de solda, mas em cada caso os metais de solda na condição como recebido apresentam baixa tenacidade. Verifica-se que nesta situação que a tenacidade é muito baixa e isso mostra que qualquer falha no metal de solda tem potencial para gerar trincas [13].

A recomendação para um tratamento ISR para juntas deve fornecer não só uma redução de tensões residuais de solda, mas também melhorar a tenacidade do metal de solda depositado em condições ambiente. Um tempo de espera mínimo de 4 horas a 650°C ou 2 horas a 680°C é normalmente recomendado. Os tratamentos térmicos serão abordados com maior detalhamento no item 2.1.7.

Estudos realizados por ISHIGURO *et al.* [26] mostram que a espessura da peça também pode influenciar as propriedades de tenacidade Charpy e não influenciar na resistência mecânica. Eles analisaram vários aços 2,25Cr-1Mo, com quantidades distintas de V, B e Ti e de diversas espessuras. Foi notado que em amostra com menos adição de elementos de liga (Si, Mn, Ni, Al, P, S, N) e elementos residuais (As, Sb e Sn), que a resistência mecânica foi invariável independente da espessura analisada, enquanto que a transição dúctil-frágil foi suavemente aumentando quanto mais espessa for a chapa. Também foi analisado numa chapa de aço de 200 mm de espessura seguido de tratamento de têmpera em água e revenimento que quanto maior a temperatura de austenitização, maiores são os limites de resistência mecânica e de escoamento e a temperatura de transição ao impacto. A temperatura de austenitização maior

indica que haverá uma maior quantidade de V disponível em solução sólida para a subsequente precipitação, resultando em maior resistência.

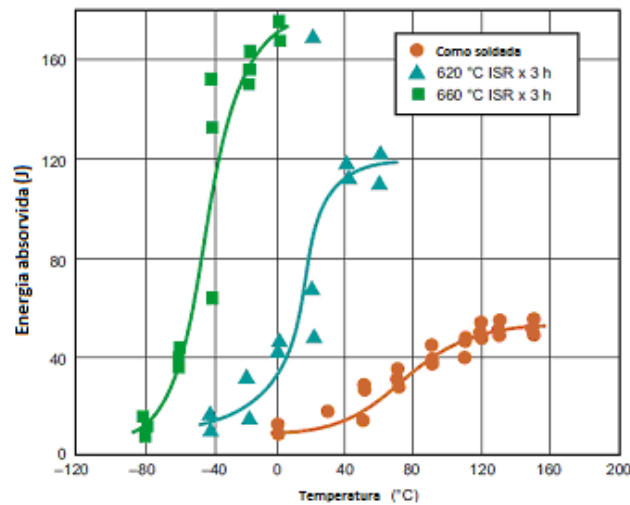


Figura 2.6. Transição dúctil-frágil do ensaio de impacto Charpy no metal de solda do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V após tratamento térmico de alívio de tensão intermediário, ISR. Adaptado de [13].

2.1.4 Efeito dos elementos de liga

A avaliação conjunta dos efeitos dos elementos de liga com a microestrutura dos aços mostra a sensibilidade destas duas variáveis uma em relação à outra. Oportunamente poderia se avaliar que o controle dos elementos de liga por si só seria preponderante sobre as demais propriedades mecânicas da liga, porém nenhuma destas propriedades é independente dos tratamentos térmicos que são realizados nesta família de aços. Cada elemento deve ser considerado individualmente. A seguir, na Tabela 2.5, é mostrado um resumo das características de cada elemento de liga.

Tabela 2.5. Características dos principais elementos de liga.

Elemento	Principal mecanismo de endurecimento	Principais características
C	Formação de carbonetos	<ul style="list-style-type: none"> - Forma carbonetos até 540°C. Após isso, o crescimento de carbonetos limita o endurecimento por precipitação e empobrece a matriz de elementos substitucionais que se aderem aos carbonetos; - Reduz a formação de ferrita delta. - Diminui a soldabilidade.
Cr	Formação de carbonetos	<ul style="list-style-type: none"> - Melhorar a resistência à corrosão e à oxidação; - Alta afinidade pelo C, formando carbonetos durante o envelhecimento, os quais podem se esferoidizar e evoluir quando for alto o teor de Cr. - Boa, mas é necessário TTPS quando o teor de Cr é alto para não perder a tenacidade
Mo	Mecanismo de solução sólida a baixas temperaturas e formação de carbonetos a altas temperaturas	<ul style="list-style-type: none"> - Acima de 1% pode formar ferrita delta; - A baixas temperaturas o mecanismo de solução sólida é o principal responsável pelo endurecimento e a altas temperaturas é pela formação de carbonetos, devido a alta afinidade pelo C. - Elementos mais afins pelo C podem ser adicionados, como Ti, Nb e V.
Nb	Formação de carbonetos	<ul style="list-style-type: none"> - Forma carbonetos muito estáveis a altas temperaturas; - Esses carbonetos atuam no refino de grão e estabilizam a microestrutura; - Prejudica a ductilidade e tenacidade nos aços com teor de Cr acima de 5%.
W	Mecanismo de solução sólida	<ul style="list-style-type: none"> - Ótimo formador de carbonetos, mas a difusão é mais lenta que a do Mo e V, permitindo permanecer em solução sólida; - Aumenta significativamente a resistência à fluência; - Teores acima de 2% poderá precipitar fase laves, Z e Delta, na qual reduzem a tenacidade a altas temperaturas e longos tempos de exposição.
Ti	Formação de carbonetos	<ul style="list-style-type: none"> - Forma carbonetos finos e estáveis; - Aumenta a desoxidação; - A fração volumétrica está limitada pela quantidade de C, pois quanto menor o C, maior a de Ti.
Ni	Elemento gamagênico	<ul style="list-style-type: none"> - Aumenta a resistência à corrosão; - Elemento austenitizante; - Diminui o Cr equivalente; - Não favorece a formação de ferrita delta e evita os efeitos negativos na resistência à fluência e tenacidade; - Boa resposta ao revenimento, exceto a altas temperaturas de tratamento térmico.
N	Formação de nitretos	<ul style="list-style-type: none"> - Forma nitretos finos e dispersos; - Aumenta a resistência à fluência; - Teor acima de 0,1% tende a prejudicar a tenacidade, soldabilidade, favorece a formação de fases deletérias e o coalescimento dos precipitados.
B	Elemento gamagênico	<ul style="list-style-type: none"> - Contribui para reduzir a formação de ferrita-delta; - Aumenta a temperabilidade mesmo em pouca quantidade; - O teor ideal é na faixa de 0,003 a 0,03%, em que há aumento da resistência à fluência devido a restrição do coalescimento dos carbonetos; - Influencia na nucleação e crescimento de partículas MX nas discordâncias.

Particularidades especiais:

Vanádio: geralmente a adição de V contribui para melhorar a resistência dos aços pela precipitação de carbonetos e/ou nitretos, isto é, finas partículas MX(V(C, N)). Entretanto, o longo período de eficiência e estabilidade desse mecanismo de resistência por precipitação fornecida pelas finas partículas de MX [V(C, N)], não tem sido muito bem esclarecidas ainda [27]. Em regime de fluência, com sua capacidade de formar carbonetos muito estáveis à altas

temperaturas, os mesmos restringem o movimento das discordâncias e reduz o efeito da recuperação e da recristalização, aumentando a resistência dos aços, evitando a degradação microestrutural durante a fluência [28]. Estes mesmos carbonetos também vão atuar no refino de grão e estabilizar a microestrutura.

De acordo com a termodinâmica, o V forma carbonetos ou nitretos muito mais facilmente que Cr com elevada estabilidade a altas temperaturas [27]. O V também possui maior afinidade pelo C que o Mo. Logo, o V pode reagir com o C e permitir que o Mo permaneça em solução sólida, fornecendo endurecimento à matriz. Sua adição é limitada até 0,25% em aços contendo até 0,05% de C, resultando numa fina e estável dispersão de carbonetos de vanádio, V_4C_3 , cuja morfologia é de granulação fina. Teores maiores aumentam a susceptibilidade à formação de trincas durante o reaquecimento. À temperaturas superiores a 600°C, no entanto, o precipitado coalesce rapidamente. Os aços 2,25Cr-1Mo modificados com V possuem em sua composição um teor máximo de 0,35% deste elemento, pois teores superiores prejudicam a sua soldabilidade.

2.1.5 Microestruturas dos aços 2,25Cr-1Mo-0,25V

A microestrutura, e conseqüentemente, as propriedades mecânicas desejadas dos aços são funções da composição química e do histórico dos tratamentos termomecânicos aos quais foram submetidos. Isto significa que dependendo do nível requerido pelo projeto, será selecionado um determinado tratamento térmico. Baixas taxas de resfriamento favorecem cineticamente a formação de ferrita e perlita, enquanto que taxas maiores de resfriamento implicam na formação de bainita e martensita. A microestrutura típica do aço temperado e revenido apresentam microestruturas de bainita e martensita [1].

O aço na condição bainítica possui uma resistência elevada à fluência sob condições de tensões elevadas atuando por tempos curtos e, no entanto, se degrada mais rapidamente a temperaturas altas que o mesmo aço com microestrutura ferrítico-perlítica [29].

A Figura 2.7 mostra o diagrama de resfriamento contínuo de um aço Cr-Mo-V. A quantidade dos microconstituintes depende da taxa de resfriamento. A correlação entre as diferentes taxas de resfriamento ($^{\circ}C/s$) e a microestrutura obtida é a seguinte [30].

- 0,1 $^{\circ}C/s$, a microestrutura consiste de 16% de bainita e 84% de ferrita;
- 0,3 $^{\circ}C/s$, a microestrutura consiste de 38% de bainita e 68% de ferrita;
- 1 $^{\circ}C/s$, a microestrutura consiste de 89% de bainita e 11% de ferrita;
- 5 e 10 $^{\circ}C/s$, a microestrutura é completamente bainítica;

- 40°C/s, a microestrutura consiste de 79% de bainita e 21% de martensita;
- 150°C/s, a microestrutura consiste de 21% de bainita e 79% de martensita;

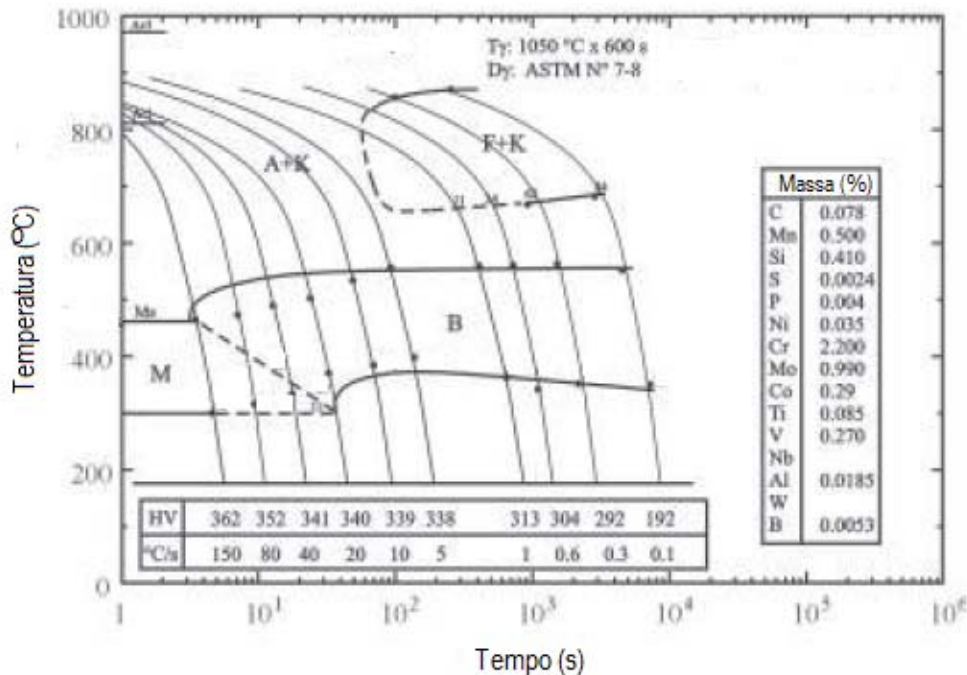


Figura 2.7. Diagrama de resfriamento contínuo de aço Cr-Mo-V. Adaptado de [30].

Um tipo de microestrutura composta de bainita e martensita é mostrada por Badeshia [31], cujo material é um típico aço médio carbono. A composição bifásica deste aço pode ser distinguida pela coloração clara da martensita, que não foi revenida, a ausência de precipitados de carboneto em sua microconstituição. A origem desta martensita é da fase austenítica que foi resfriada bruscamente. A Figura 2.8 indica as fases claras como relativas à martensita proveniente da austenita.

Com relação à composição química, quando o teor de Cr está, aproximadamente, entre 2-4% poderá apresentar uma microestrutura bainítica ou ferrita-perlita. Teores mais elevados de cromo, acima de 5%, apresentam microestrutura típica de martensita pura ou martensita-ferrita- δ , pois com esta composição ocorrerá transformação martensítica [14].

Indiferente da microestrutura inicial do aço, a mesma será metaestável, isto é, ao submetê-la a temperaturas elevadas por tempos longos, se transformará: seus precipitados possivelmente coalescerão e esferoidizarão, obtendo-se tempos de vida em serviço e resistências à fluência similares. Conclui-se que as diferenças microestruturais iniciais, para um mesmo tipo de aço, não alteram substancialmente a resistência à fluência. Opostamente

ocorre com a composição química que, modifica significativamente o comportamento desta propriedade.

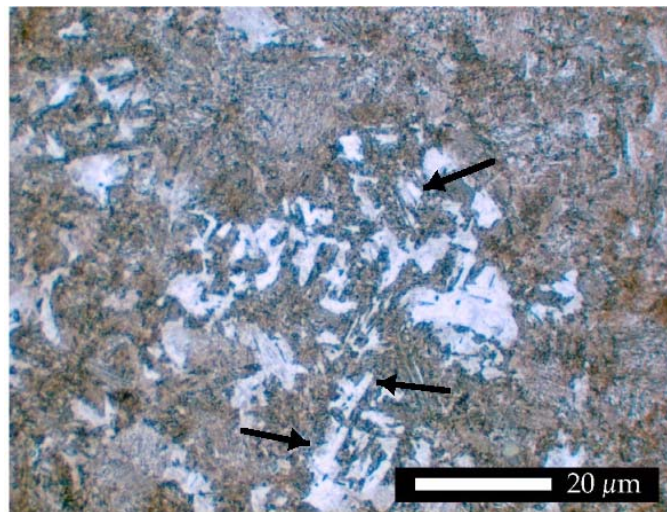


Figura 2.8. Micrografia obtida por microscopia ótica de uma microestrutura mista das fases bainita (α_b) e martensita (α') em um aço médio carbono. Adaptado de [31].

Na junta soldada a microestrutura final será fortemente influenciada por diversos fenômenos físicos que atuam simultaneamente [32]. As propriedades elétricas e térmicas dos materiais variam com a temperatura, alterando o potencial do arco. Alguns elementos químicos presentes no material de base poderão vaporizar, em decorrência da alta temperatura do arco [33].

A Figura 2.9 mostra o perfil de temperatura para a soldagem de passe único. As diversas microestruturas da junta soldada são divididas pelas temperaturas de transição como a temperatura de fusão, as temperaturas de transição de fases e ou temperaturas de dissolução de precipitados [34].

- entre a temperatura de pico (T_p) e a de fusão (T_f), existe a zona de fusão, ZF; haverá grãos de bainita grosseira e fina, correspondente ao contorno de grão da austenita prévia original
- da temperatura de fusão até uma temperatura crítica (T_c) compreende a ZAC. A ZAC, por sua vez, pode ser dividida em três regiões em função do tamanho de grãos, como: grosseira, intermediária e fina.
- adiante o material de base, MB, que não sofre qualquer alteração na microestrutura através do calor fornecido. Determina-se T_c de acordo com as características do metal de base, no qual deverá ser a menor entre as temperaturas de transição de fase, temperatura de dissolução de precipitados presentes ou outra que altere a microestrutura.

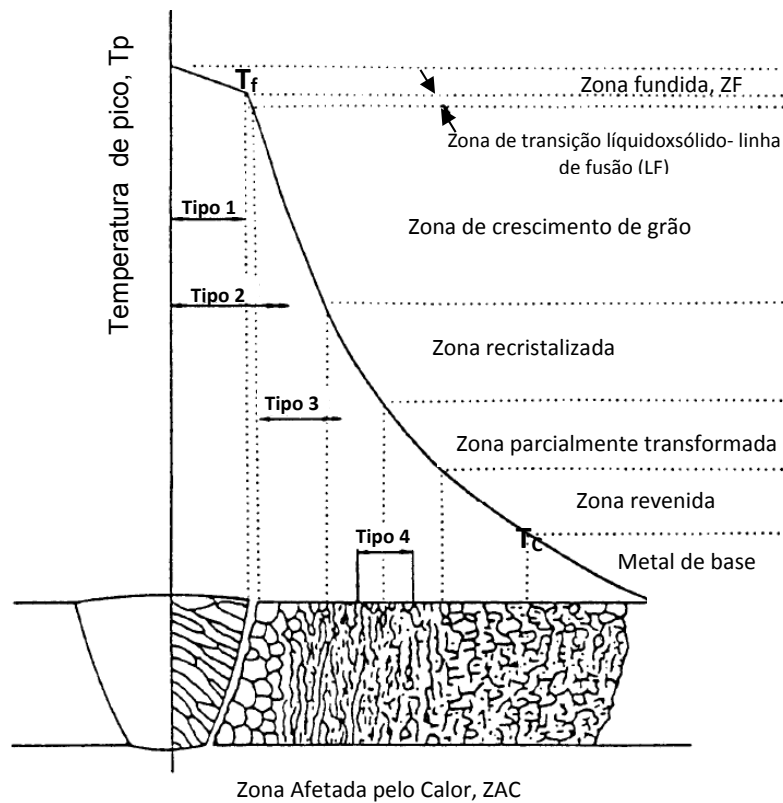


Figura 2.9. Representação esquemática de curva de partição de soldagem, suas microestruturas e quatro tipos de trincas. Adaptado de [35].

Na soldagem multi-passes haverá uma sobreposição dos passes anteriores, que é proporcional ao calor fornecido no processo de soldagem e na temperatura de pré-aquecimento. Os ciclos térmicos dos múltiplos passes afetam proporcionalmente o comprimento da ZAC [36]. A ZAC apresentará bainita com grãos grosseiros, bainita com grãos finos e transformação intercrítica da ferrita e bainita. Na ZAC de grãos finos, mais longe da linha de fusão, o pico de temperatura causa somente uma transformação parcial da austenita e, uma vez que o tempo a altas temperaturas foi limitado, nenhum significativo crescimento de grão ocorrerá [37]. A transformação da ferrita e bainita é possível de acordo com a taxa de resfriamento aplicada, como no diagrama apresentado na Figura 2.7.

Próximo à solda, a temperatura atingida é maior, assim grãos coalescidos serão desenvolvidos adjacentes ao contorno da fusão. O tamanho do grão da austenita prévia diminui distanciando desta região em proporção com a diminuição da temperatura de pico. Adjacente aos grãos relativamente finos de bainita, a temperatura de pico do ciclo térmico não é suficiente para completar a transformação para austenita e o crescimento de grão da mesma será limitado. Esta região, conhecida como transformação intercrítica, portanto conterá

significativa quantidade de grãos finos, o qual devido à taxa de resfriamento reduzida, forma ferrita.

Os aços CrMoV possuem grande susceptibilidade ao trincamento do tipo IV, ou também denominadas de trinca de reaquecimento. Os tipos de trincas que poderão ocorrer também estão ilustradas na Figura 2.9 denotadas como tipo I, II, III e IV.

O tipo I é orientado transversal ou perpendicularmente localizado no metal de solda. O tipo II é bem similar ao tipo I, é localizado no metal de solda, porém adjacente a ZAC. O tipo III ocorre na região dos grãos grosseiros da ZAC. O tipo IV é localizado na região dos grãos finos/intercrítica da ZAC [35, 38].

Estas trincas estão ligadas principalmente a: precipitação intragranular de finos carbonetos (principalmente V_4C_3 e Mo_2C) que endurecem o grão e precipitação intergranular que induz a depleção de elementos de liga na zona adjacente do contorno de grão. Esta zona é susceptível ao acúmulo de deformação [39]. Portanto, a susceptibilidade pode aumentar com o aumento do tamanho de grão; taxa de deformação lenta promoverá trinca através de deslizamento de contorno de grão; fragilização do contorno de grão pode ser causada ou promovida pela segregação de impurezas.

A soldagem do aço 2,25Cr-1Mo foi estudada por TSAI *et al.* [40] e observaram diferentes microestruturas para aportes térmicos de 2kJ/mm, 5kJ/mm e 8kJ/mm. As microestruturas para cada aporte térmico concordam com as prováveis microestruturas dos processos industriais, ou seja, martensita para 1,5 kJ/mm e o aparecimento de bainita entre 2,64 a 7,35 kJ/mm.

Para avaliar a sensibilidade à trinca de reaquecimento dos materiais Cr-Mo-V, BOCQUET *et al.* [41] realizaram estudos para medir a ductilidade da ZAC na temperatura do TTAT. A área do grão coalescido foi simulado por amostras de tração por uma máquina de simulação termomecânica, *Gleeble*. Os ensaios de tração foram realizados a 650 and 700°C. A Figura 2.10 mostra o resultado da ductilidade da ZAC (RA%) comparado para diferentes materiais.

A baixa temperatura de TTAT (650°C), a adição de V tem um efeito detrimental na ductilidade da ZAC para ambos novos materiais, comparado ao 2,25Cr-1Mo. À alta temperatura (700°C), o efeito do V não é tão adverso. Somente o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V mostrou uma significativa redução comparado ao aço convencional 2,25Cr-1Mo, mas a ductilidade permanece superior a 20% (RA) o qual é um limite crítico proposto na literatura. A ductilidade do aço com V aumenta quando o Cr aumenta de 2,25 para 3%. No mais,

considerando que as condições de TTAT na prática (>680°C), a sensibilidade do novo material é baixa e nenhuma trinca de reaquecimento é esperada.

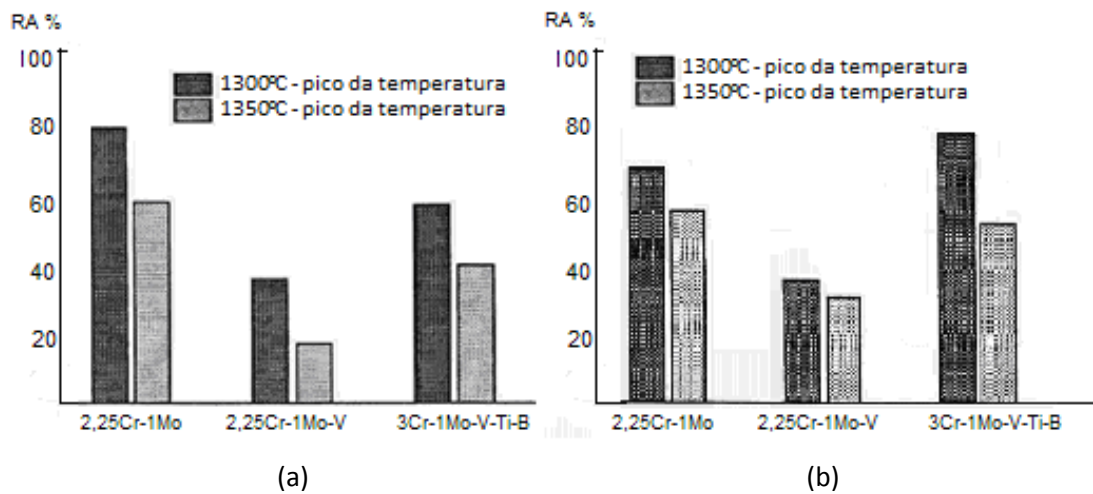


Figura 2.10. Avaliação da sensibilidade à trinca de reaquecimento pelo ensaio de tensão a temperatura do TTAT em ZAC simulada (a) 650°C e (b) 700°C. Adaptado de [41].

Para limitar a formação de microestrutura muito frágil, a soldagem de muitos aços baixa-liga inclui o pré-aquecimento. A ZAC típica de um aço soldado baixa liga, portanto, conterá uma faixa de microestruturas [22]. Mesmo em regiões as quais foram completamente austenitizadas, para um resfriamento brusco de obtenção de microestrutura bainítica, também ocorrerá a formação de austenita retida.

A Figura 2.11 mostra o reaquecimento do passe anterior pelo passe subsequente numa solda multipasse do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V. Os passes subsequentes devem refinar a estrutura do passe simples. Com o mínimo de sobreposição, o efeito térmico do segundo passe é limitado e a estrutura original remanescente é essencialmente a mesma. Entretanto, na interseção de dois cordões, o refinamento ocorre de tal forma que o metal de solda colunar é recristalizado a grossos e finos grãos equiaxiais, enquanto na ZAC, grãos grosseiros de bainita são refinados a uma granulação mais fina. O nível de refino produzido será maior se a sobreposição for grande [37].

Para melhorar as propriedades da ZAC e do metal de solda previamente depositado numa localização específica ou na superfície da solda, em aços com alto teor de carbono e aços ligados, pode ser feita um passe de solda de revenimento, também conhecido como *temper bead welding*. Esta técnica é utilizada, particularmente para aços que contém vanádio, devido a perda de tenacidade após o TTAT, podendo otimizar as propriedades se desejável, mas não é uma prática. Para um ótimo resultado, a solda de revenimento deve cobrir de 30 a 70% a anterior, conforme mostra a Figura 2.12 [42].

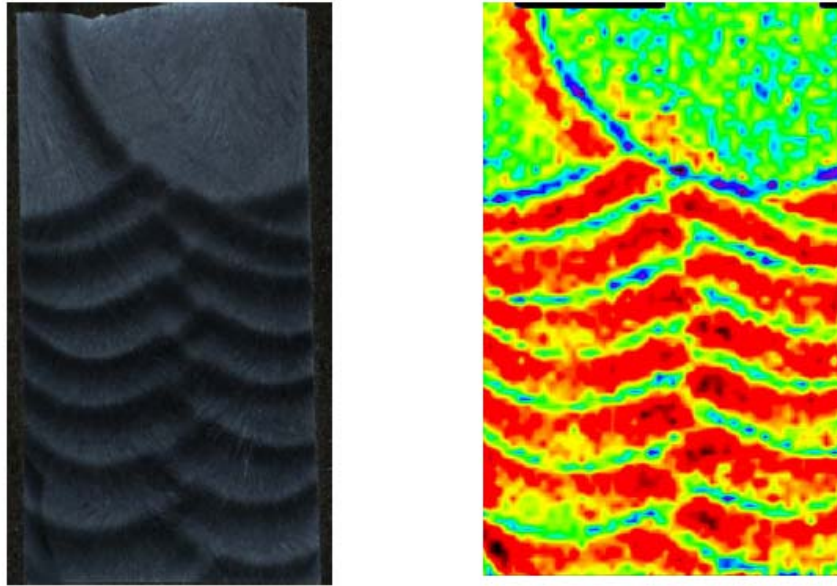


Figura 2.11. Reaquecimento pelo passe subsequente no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V [43].

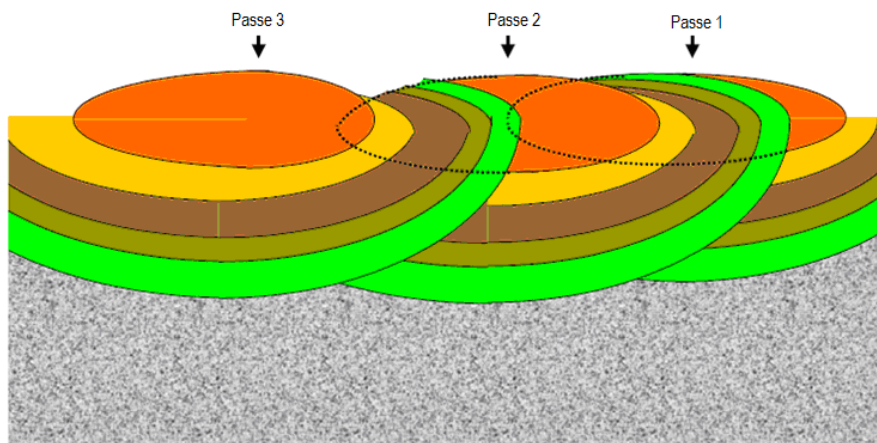


Figura 2.12. Efeito de sobreposição dos passes subsequentes na extensão da ZAC do passe previamente depositado. Adaptado de [42].

A adição de vanádio proporcionou uma maior quantidade de carbonetos, pois este elemento possui maior afinidade pelo C que o Mo, e isto os tornam mais estáveis a altas temperaturas. Estes carbonetos, dependendo dos parâmetros de aquecimento e resfriamento, são distribuídos mais regularmente na microestrutura, conferindo ao aço um maior refino dos grãos e, conseqüentemente, maior resistência mecânica. A Figura 2.13 mostra a micrografia de uma microestrutura de um aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, tipo 22V.

O carboneto M_2C do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V contém satisfatória quantidade de vanádio. Já o M_2C presente no aço 2,25Cr-1Mo não contém nenhum vanádio. Esta diferença química contribui para a seqüência de carbonetos nos aços modificados com vanádio,

obedecendo à previsão termodinâmica. Após TTAT a 600°C por 2.763h, precipitados finos na matriz com cerca de 20nm podem coalescer até 50nm. Assim, nos aços com a presença de vanádio, pode-se encontrar dois tipos de precipitados finos: um rico em vanádio e outro rico em molibdênio [44].

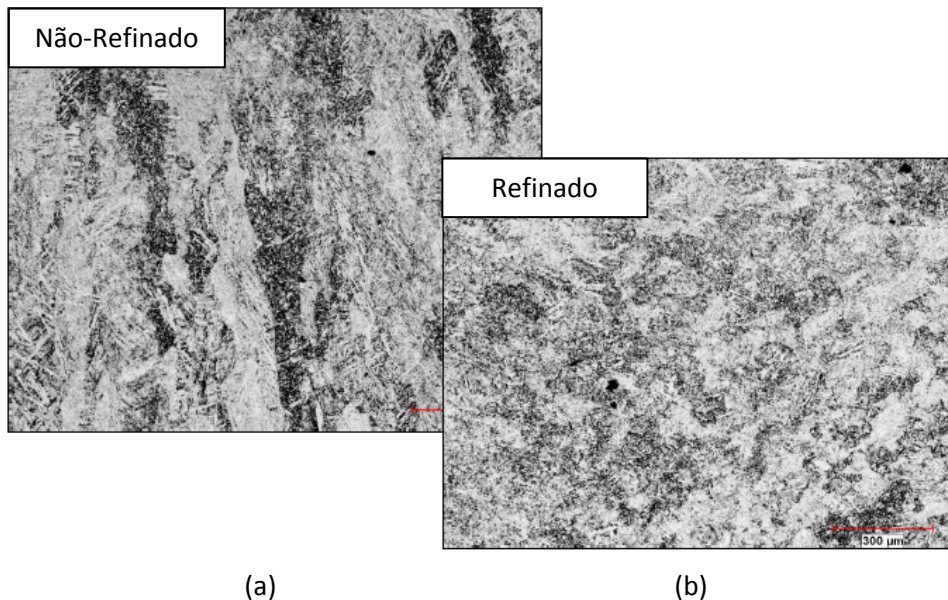


Figura 2.13. Refino de grão do aço tipo 22V: (a) não-refinado e (b) refinado. Adaptado de [43].

2.1.6 Evolução microestrutural nos aços Cr-Mo e Cr-Mo-V

Os precipitados presentes nos aços da classe Cr-Mo-V são metaestáveis e por tal motivo, provocam alterações microestruturais quando submetidos à alta temperatura durante tempos prolongados.

Dependendo da composição química, tipo e distribuição desses carbonetos e dos tratamentos térmicos aplicados, obter-se-á uma determinada microestrutura que se relaciona diretamente com as propriedades mecânicas de uma liga, uma vez que este é o principal mecanismo de endurecimento da matriz.

O processo de fabricação dos aços Cr-Mo prevê a realização de tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 500°C de forma a permitir a difusão dos átomos substitucionais num razoável período de tempo, o que promove o crescimento dos precipitados [45]. Os tratamentos térmicos comumente empregados são de têmpera e revenimento. O tempo e a temperatura de revenimento servirão tanto para aliviar as tensões como também para exercer

um efeito significativo sobre a estabilidade da microestrutura e sobre a cinética de precipitação.

Entretanto, após um longo tempo em serviço, a resistência à fluência é devido a presença de carbonetos finos, que são dependentes apenas da difusão de átomos de C. Tais carbonetos podem precipitar em temperaturas da ordem de 200°C. Como consequência, verifica-se a ocorrência desta precipitação prioritariamente àquela oriunda dos demais carbonetos metálicos como Mo_2C , por exemplo. O resultado deste processo é, em um primeiro momento, o amolecimento do aço a partir da retirada do carbono da solução sólida pelos carbonetos de ferro. Porém, ocorre um novo endurecimento à medida que os demais carbonetos metálicos começam a precipitar às expensas dos menos estáveis carbonetos de ferro. Isto justifica porque, na Figura 2.2(a), o aço possui uma queda significativa na resistência total logo no início do tratamento [45].

A estabilidade desses carbonetos aumenta na seguinte ordem de elementos de liga: Cr, Mo, V e Nb. A dureza (secundária) produzida por estes carbonetos aumenta com a elevação da temperatura de revenimento [6].

2.1.6.1 Precipitação

Os tipos de carbonetos inicialmente presentes no aço são dependentes da taxa de resfriamento e da composição da liga. Os carbonetos influenciam as propriedades dos aços por dois motivos: primeiro, porque após austenitização, eles se dissolvem na matriz e, portanto, controlam as suas propriedades, tal como dureza a quente; segundo, os carbonetos remanescentes na matriz influenciam diretamente nas propriedades mecânicas, particularmente a resistência mecânica, que se deve a sua grande fração volumétrica e alta dureza, pois impedem a movimentação de discordâncias.

A eficácia dos equipamentos do aço Cr-Mo-V operando sob fluência é altamente dependente do tipo (coerente ou incoerente com a matriz), composição química, morfologia, tamanho e distribuição dos carbonetos primários que estão presentes, como MC, M_2C , M_3C , M_7C_3 , M_{23}C e M_6C e que possuem influência decisiva na tenacidade [46, 47].

A morfologia, estrutura e composição dos carbonetos têm sido largamente estudadas, mas a influência de diferentes elementos de liga na morfologia e quantidade de carbonetos eutéticos em vários tipos de aço requer muitas investigações. Muitas pesquisas têm investido esforços no efeito do C, Si, W, Mo e Nb. É também conhecido que o tipo de carboneto formado durante a solidificação é altamente dependente do teor de V no aço, mas sua

influência não tem sido sistematicamente estudada [46]. Após o trabalho de BAKER e NUTTING [48] outros autores têm reportado a identificação de diversos precipitados com características comuns de composição química, estrutura cristalina e distribuição. A Tabela 2.6 apresenta os tipos de carbonetos e suas descrições principais.

Tabela 2.6. Precipitados presentes no aço Cr-Mo-V e suas principais características.

Carboneto	Elementos químicos	Faixa de temperatura	Estrutura cristalina	Característica principal
ϵ	Ocorre em aços com teor de C em torno de 0,2%	Após o primeiro estágio de revenimento à temperaturas abaixo de 200°C.	Hexagonal	Não se encontra em aços comerciais devido o tratamento térmico realizado.
M_3C	Encontrados somente em aços com adição de V, Nb ou Ti.	Muito estável numa ampla faixa	Cúbica	Possui reduzido tamanho nos estágios iniciais de têmpera, o que dificulta sua identificação. O carbeto de V pode substituir o de Mo.
M_2C	Carboneto rico em Mo. Alta solubilidade de Cr e V. Relação V/Mo for alta \rightarrow altas T é instável e enriquece de outros elementos evoluindo p/ M_6C . Relação V/Mo é baixa \rightarrow o carbeto é estável, inclusive precedendo a precipitação do M_6C .	Primeiro a se formar quando exposto a alta temperatura devido a grande tendência em formar carbonetos de Mo.	Hexagonal	Inicialmente nucleia-se coerente com a matriz, mas depois se transforma na forma de agulhas planas incoerentes.
M_3C	Rico em Fe, ligados principalmente com Cr.	Ocorre para altas temperaturas e tempo curto ou baixas temperaturas e tempos longos. Por isso, é instável neste aço durante revenimento e assim, dissolve-se fornecendo C para precipitados mais estáveis.	Ortorrômbica	A precipitação ocorre fina e dispersamente na martensita revenida, produzindo uma dissolução rápida e aumentando a cinética do endurecimento secundário. Por ser mais grosseira na ferrita da bainita, é que os carbonetos são mais grossos.
M_7C_3	Rico em Cr e alta solubilidade de Fe e Mn, mas baixa em Mo e V	Com o envelhecimento, sua formação é precedida do M_3C , aumentando o teor de C na matriz. A alta solubilidade tende a coalescer o precipitado, mas o V estabiliza-o.	Hexagonal	Ocorre na interface ou no interior do M_3C e será de formato acicular na matriz e globular no contorno de grão.
$M_{23}C_6$	Rico em Cr e alta solubilidade de Fe e Mn.	Encontra-se distribuído em toda microestrutura, caso a condição seja normalizada e revenida.	Cúbica de Face Centrada	Na bainita, se forma nas regiões que há M_7C_3 , M_3C e M_2C , nucleando na interface dos precipitados rico em Fe e vai crescendo as expensas dos carbeto se enriquecendo de Cr.
M_6C	Composto de Fe (até 40%), Mo, Cr e V, podendo variar entre Fe_3Mo_3C e Fe_4Mo_2C . Sua composição é de acordo com a composição do aço. Pode conter um teor elevado de Si.	Ocorre quando exposto a longos tempos e a altas temperaturas.	Cúbica de Face Centrada	Nucleia nos contornos entre a matriz e o carbeto presente ou pela transformação do $M_{23}C_6$. Acima de 2% de Mo e quantidade apreciável de C, pode ocorrer uma transformação direta desde o M_2C .

Em seus experimentos, VYROSTKOVA *et. al* [49] compararam os resultados dos seis carbonetos encontrados (exceto carboneto ϵ) no aço Cr-Mo-V, um com composição de 0,34% de V e 0,95% de Mo e outro aço com 0,32% de V e 0,70% de Mo. Para isto foi organizada uma tabela com coordenadas tempo x temperatura, individualmente para cada carboneto, organizando pontualmente a localização de seu equilíbrio termodinâmico, como pode ser visualizado na Figura 2.14.

Observa-se que as condições de revenimento irão influenciar fortemente na área de estabilidade dos carbonetos. A precipitação do M_7C_3 com grande quantidade de cromo é o principal fator que contribui com a taxa de crescimento dos precipitados após tempo prolongado de revenimento [50].

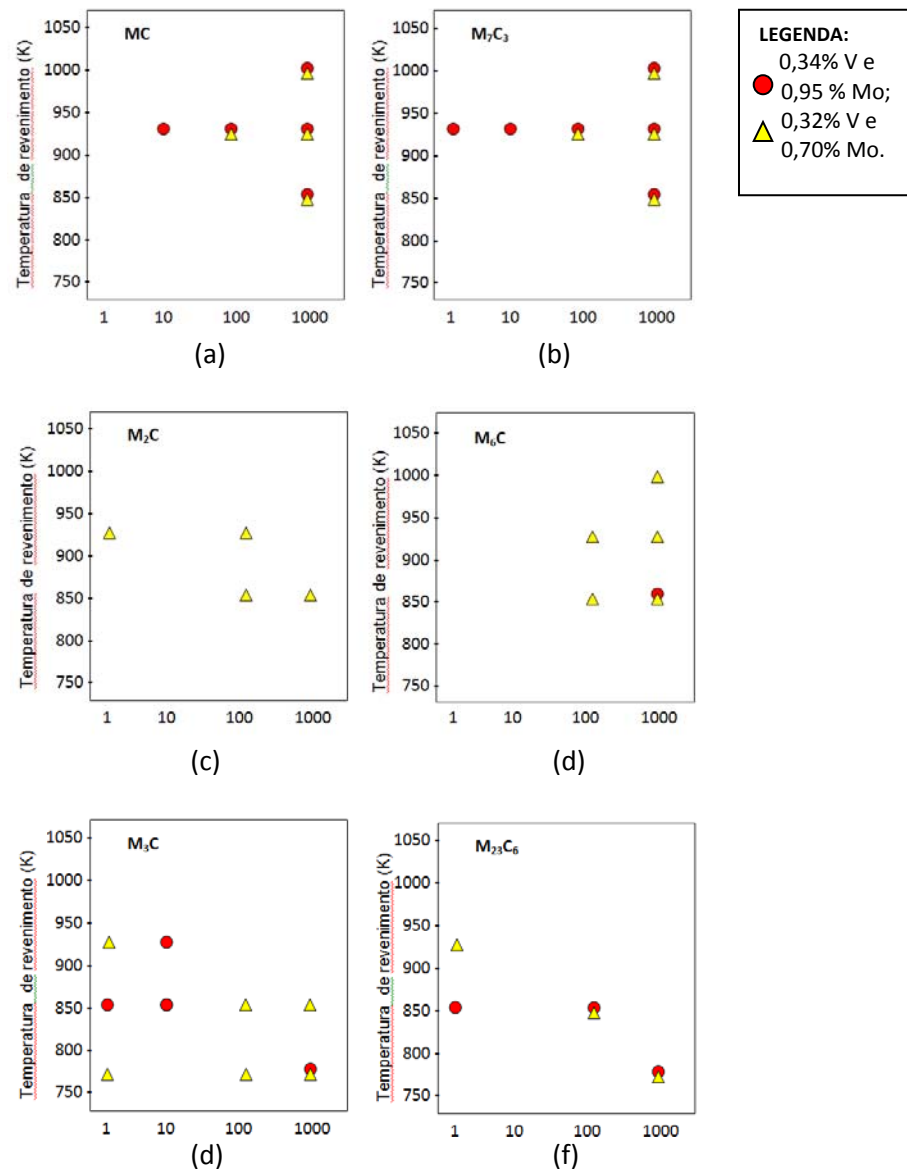


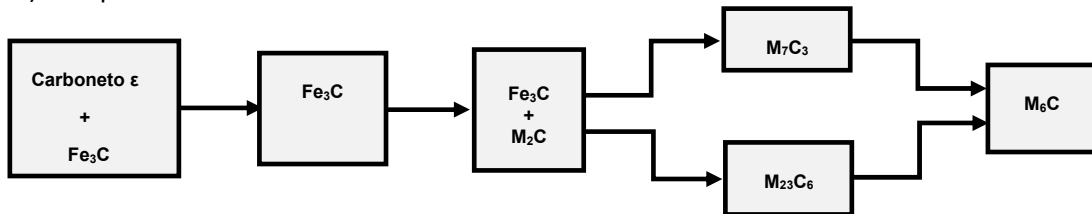
Figura 2.14. Diagrama experimental tempo x temperatura para carbonetos individuais no aço Cr-Mo-V: (a) MC; (b) M_7C_3 ; (c) M_2C ; (d) M_6C ; (e) M_3C ; (f) $M_{23}C_6$. Adaptado de [49].

2.1.6.2 Evolução dos precipitados

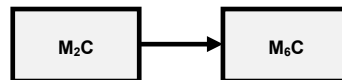
Em função das altas temperaturas e longo tempo em serviço e dos efeitos da fluência, os carbonetos metaestáveis presentes nos aços Cr-Mo, são objetos de vários estudos a fim de compreender como a composição química, o tipo, a distribuição, histórico térmico, temperatura de envelhecimento e nível de tensões podem influenciar na evolução dos mesmos. As alterações microestruturais ocorrem lentamente podendo ter efeito após 20 anos de operação em temperaturas na faixa de 520 a 560°C.

As seqüências de precipitação de carbonetos no revenimento foram estudadas sistematicamente por BAKER e NUTTING [48] combinando diversas temperaturas e tempos. A seqüência proposta para a evolução dos carbonetos no aço normalizado e revenido, tanto para precipitados que se formam na perlita ou bainita como na ferrita, foram:

1) Na perlita ou na bainita:



2) Na ferrita:



Nota-se que o M₆C é o último dos carbonetos a se formar. As transformações dos carbonetos também podem ser verificadas segundo o diagrama isotérmico da Figura 2.15. Comparando-se a área de estabilidade do carboneto M₂C com a correspondente área do carboneto M₆C é possível observar claramente que há condições simultâneas dos carbonetos coexistirem. Esta condição, provavelmente, é possível em estado de não-equilíbrio, porque o M₂C é um carboneto de não-equilíbrio de acordo com cálculos termodinâmicos [49]. Há a possibilidade dos precipitados se nuclearem de forma independente ou de mais de uma rota coexistir por algum período de tempo, assim também como um ou mais estágios poderão não ocorrer durante a evolução dos precipitados [51].

O V não influencia a estabilidade do M₂₃C₆, segundo estudos comparativos com aços com adição de 0,32 e 0,34% de V e outro com apenas 0,02% de V. Entretanto, os cálculos termodinâmicos não condizem, uma vez que também pode ocorrer a baixas temperaturas no

aço com menor teor de V. Indiretamente isto confirma que a estabilização do $M_{23}C_6$ não é somente pelo Mo, mas também pelo V. A influência da composição do aço no comportamento dos carbonetos M_6C e MC é plausivelmente significativa. O carboneto M_6C precipita numa ampla faixa de temperatura quando o teor de V e Mo é alto, pois estes elementos tornam mais rápido o início da precipitação deste carboneto.

O início da precipitação do carboneto MC é influenciado pela relação mútua da composição do aço e o comportamento dos carbonetos M_2C e M_6C . No aço da Figura 2.15(b), graças a rápida precipitação de ambos os carbonetos, o carboneto MC é o último a se precipitar devido a falta de V na matriz. No aço da Figura 2.15(a), com baixo teor de Mo, a precipitação do M_2C é prevenida ou significativamente reduzida pela precipitação do M_6C . Por outro lado, o carboneto MC precede o M_6C , onde a taxa de V/Mo é maior, e MC é o carboneto conduzido na sequência de precipitação. Ressalta-se que a taxa V/Mo e o teor absoluto de Mo no aço são importantes para a precipitação dos carbonetos MC , M_2C e M_6C .

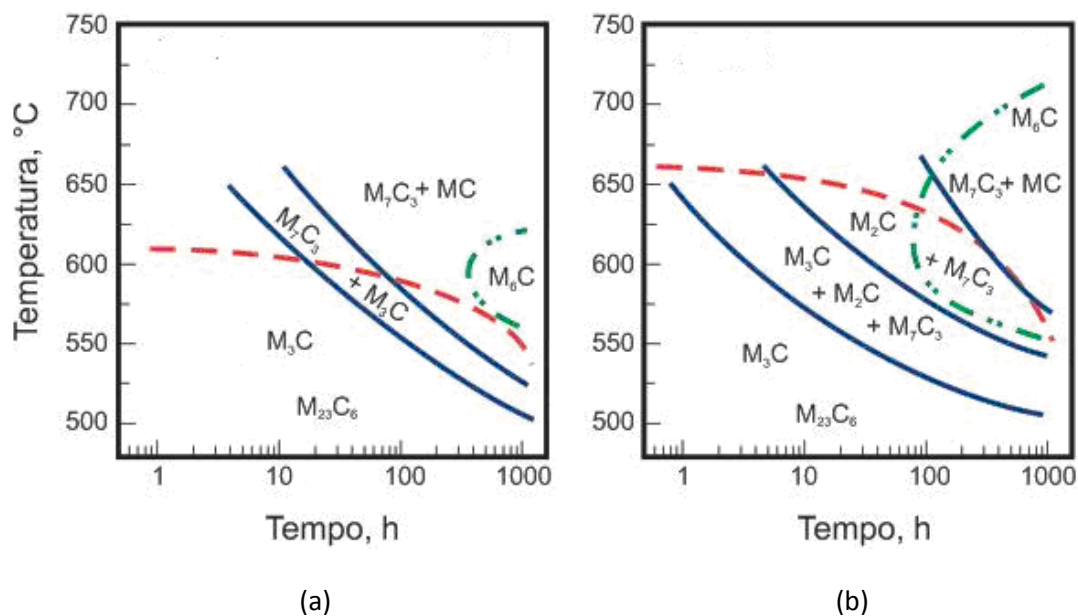
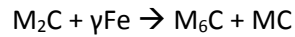


Figura 2.15. Diagramas tempo x temperatura da sequência de formação dos carbonetos nos aços: (a) 2,26Cr-0,70Mo-0,32V e (b) 2,57Cr-0,95Mo-0,34V. Adaptado de [52].

O teor de Cr na composição química destes aços tem somente uma pequena influência para iniciar a precipitação do M_7C_3 . A partícula $M_{23}C_6$, se presente na microestrutura, não tem nenhuma influência direta na cinética de precipitação do M_7C_3 [49].

Algumas pesquisas dizem que afinidade do V pelo C é muito maior que a do Cr, W e Mo, devido a maior energia de ligação. Assim, quando o teor de V no líquido antes da transformação eutética aumenta como, por exemplo, durante a soldagem, a quantidade de

carbonetos MC aumenta. O carboneto M_2C é uma fase instável a qual se decompõe em carbonetos M_6C e MC a elevadas temperaturas, portanto existe um equilíbrio na quantidade de M_6C , M_2C e MC:



Os carbonetos eutéticos consistem exclusivamente de M_6C nos aços livre de V, mas com a elevação no teor de V, a quantidade de carbonetos MC também aumenta. Mo favorece a formação de M_2C . V promove a formação de M_2C e MC, portanto a quantidade total de carbonetos eutéticos aumenta com a elevação do teor de V.

Na reação de decomposição, as partículas facilmente solúveis desempenham um papel importante no tratamento térmico, pois facilitam na saturação da austenita com elementos requeridos no endurecimento secundário da matriz. O tamanho dos carbonetos eutéticos e eutetóides aumentam com o aumento do teor de V, para valores até 4% [46]. O aumento de carbonetos ricos em Mo deverão também causar depleção de Mo na matriz bainítica [53].

No caso dos aços 2,25Cr-1Mo-0,25V largamente usados nos reatores de hidrocraqueamento e hidrodessulfurização, os carbonetos precipitam geralmente durante o tratamento térmico, uma vez que possuem uma grande espessura e necessitam de longos tempos numa alta temperatura.

Os precipitados nos aços temperados e revenidos do 2,25Cr-1Mo-0,25V foi estudado por YONGTAO *et al.* [55]. Foi obtido a fração em massa relativa dos carbonetos após permanecer a temperatura de 720°C por 2h, 5h e 10h, como mostra a Tabela 2.7.

Tabela 2.7. Evolução da quantidade de carbonetos durante o tratamento térmico de têmpera e revenimento. Adaptado de [55].

Tempo (h)	Carbonetos identificados	Fração em massa total de carbonetos (%)	Fração em massa de MC (%)
2	$M_7C_3 + MC + M_{23}C_6$	1,10	0,32
5	$M_7C_3 + MC + M_{23}C_6$	1,23	0,38
10	$M_7C_3 + MC + M_{23}C_6$	1,48	0,10

Finos carbonetos temperados e revenidos são comparados aos carbonetos grosseiros do aço 2,25Cr-1Mo na Figura 2.16. São identificados quatro tipos de carbonetos no aço: M_7C_3 , $M_{23}C_6$, MC e M_3C , sendo M os metais Fe, Cr, Mo, V entre outros. No tratamento apenas com têmpera encontrou-se M_7C_3 e houve dificuldade de solubilização mesmo a elevadas temperaturas de austenitização. Os carbonetos do tipo M_3C se dissolveram rapidamente e os $M_{23}C_6$ precipitaram durante o revenimento. Observou-se um mecanismo de transformação em

duas etapas $M_3C \rightarrow M_{23}C_6$ e $M_{23}C_6 \rightarrow M_7C_3$. A estabilidade termodinâmica dos carbonetos dos aços modificados é muito maior que dos precipitados livre de vanádio, dado sua maior energia de ligação. Através desta Tabela pode-se observar que a quantidade total de carbonetos aumenta, enquanto a quantidade do carboneto MC regride à medida que se aumenta o tempo de revenimento, sendo que MC são carbonetos ricos em V e Mo e M_7C_3 e $M_{23}C_6$, em Cr e Fe.

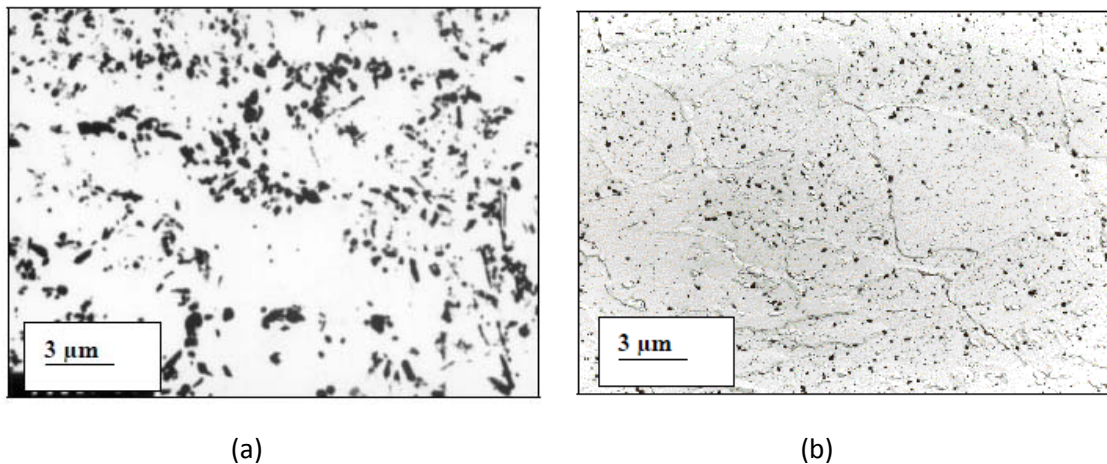


Figura 2.16. Imagem por MEV dos carbonetos (a) no aço convencional 2,25Cr-1Mo e (b) no aço modificado 2,25Cr-1Mo-0,25V, réplicas de extração de carbono. Adaptado de [2].

Nos aços Cr-Mo a maior resistência pode ser obtida com o aumento do teor de vanádio, entretanto, alguns estudos experimentais realizados por [27] mostram que V e também o Nb diminuem a ductilidade e a tenacidade de aços alto cromo (acima de 5%Cr). Portanto, o teor desses elementos é reduzido, porque pressupõe que a ductilidade e a tenacidade são importantes para os materiais estruturais sob o ponto de vista da resistência a fluência-fadiga.

2.1.7 Desempenho dos aços 2,25Cr-1Mo-0,25V nos vasos de pressão

O aço Cr-Mo-V é comumente utilizado como material na fabricação de plantas de refinamento na indústria do petróleo, especialmente os reatores de hidrotreatamento, no qual ocorrem principalmente as reações de hidrocraqueamento e hidrodessulfurização.

Embora a soldabilidade deste material seja comparável a outros Cr-Mo e Cr-Mo-V, o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V é extremamente sensível aos parâmetros de soldagem, calor aportado, temperaturas de pré-aquecimento e interpasse, tratamento de desidrogenação, alívio de tensão intermediário, tratamento térmico pós-soldagem [4]. Estes reatores estão sujeitos a vários ciclos térmicos. Também é justificada a sua sensibilidade devido a grande espessura de parede, alta temperabilidade e às condições severas de serviço, pois operam a relativamente

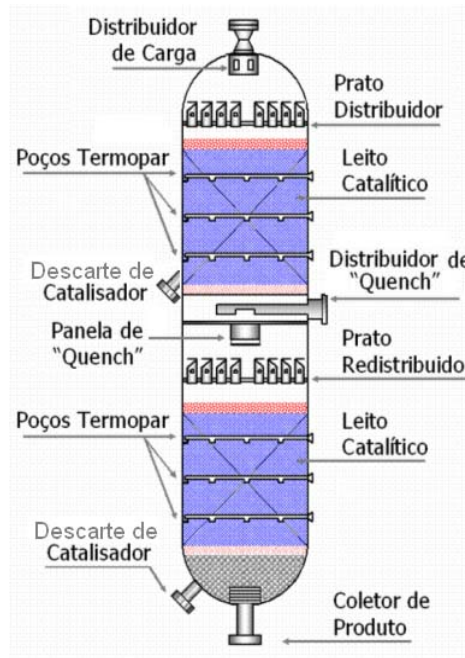
alta temperatura (na faixa de 300-480°C) e alta pressão parcial de hidrogênio (15-200 bar), necessitando de precaução e cuidados com o processo [23]. Esta combinação, em particular, conduz a muitos problemas e devem ser mantidos sob controle.

Durante as paradas para manutenção, “*shutdowns*”, por exemplo, pressão e temperatura devem ser reduzidas aos poucos desde a correspondente condição de serviço até a temperatura e pressão ambientes. No final da manutenção, o pessoal da operação reinicia a unidade aumentando a pressão e a temperatura interna do vaso, então começando um novo ciclo. Durante esse estágio do início do processo após o *shutdown*, deve ser dada muita atenção à temperatura do metal e a pressão interna para assegurar por um algum tempo que a tenacidade do material do reator é suficiente para resistir ao aumento de pressão. Isto é feito através de um cauteloso controle da taxa de aquecimento e pressão, para evitar os caminhos que levam as condições que poderiam causar a fratura frágil. Em condição extrema, pode ocorrer uma falha catastrófica na parede, se a temperatura do aço ferrítico não é suficiente para alcançar um nível de tenacidade à fratura suficiente para atenuar a instabilidade de uma trinca [56].

Esses aços oferecem a conformabilidade e a tenacidade da microestrutura bainítica sem a dificuldade de soldagem e tratamento térmico dos materiais martensíticos alto cromo, como o P-91 [6].

Para reduzir os problemas causados pelo hidrogênio, que ocorrem comumente na condição de hidroprocessamento, é utilizado um revestimento interno no vaso. Comumente esse revestimento é de aço inoxidável austenítico devido à alta solubilidade e baixa difusividade do hidrogênio para proteger da corrosão e da degradação do ambiente. Deverão ser feitos exames de micro, macro, dureza e teste de descolamento para verificar que não há descolamento ocorrendo entre o MB e o revestimento. Além disso, no caso, ao utilizar o aço inoxidável austenítico para revestir, deve-se realizar ensaio de corrosão intergranular no aço inox. Na qualificação da solda de revestimento, a espessura do revestimento, pré-aquecimento, pós-aquecimento e todos os parâmetros de soldagem deverão ser estritamente os mesmos que aqueles usados na fabricação. A marca dos consumíveis de soldagem é considerada variável essencial [7]. Este item será descrito com mais detalhes em 2.2.7.

A seleção de materiais para reatores de vasos de pressão é um dos itens críticos. Os novos reatores terão dimensões de 8-9m de diâmetro e provavelmente de 200-300 mm de espessura, como pode ser visto na Figura 2.17. Os vasos são maiores que os atuais vasos de Cr-Mo [6].



(a)



(b)

Figura 2.17. Reator de parede grossa fabricado de 2,25Cr-1Mo-0,25V: (a) projeto básico de processo [3] e (b) transporte do reator [57].

Para a fabricação dos reatores de Cr-Mo-V, alguns pontos são determinantes, como: desenvolvimento de um específico procedimento de soldagem, seleção de sequência correta para o tratamento térmico; uso de um bom sistema de gestão de consumíveis; experiência em Ensaios Não-Destrutivos (END); experiência em tratamento térmico [58]. As variáveis importantes para a soldagem do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V incluem [43]: composição do fluxo, eletrodo e metal de solda; pré-aquecimento; temperatura de interpasse (abaixo do início da formação da martensita); tempo e TTAT; taxa de resfriamento; e refino de grão.

Estes aços apresentam boa soldabilidade quando o teor de carbono é menor que 0,15%, entretanto, são sensíveis à trinca induzida pelo hidrogênio, sobretudo quando são adicionados elementos de liga e/ou na soldagem de chapas grossas.

A soldagem multipasse, é em geral, realizada com passes retilíneos de baixa espessura, visando o revenimento das regiões de grãos grosseiros provenientes dos passes anteriores. É recomendado que o ciclo de soldagem não seja interrompido até que toda a soldagem tenha sido concluída [25].

A elevada espessura exige um projeto de junta soldada que reduza o volume de solda e, conseqüentemente, a contração durante o seu resfriamento [3]. Por isso, o tipo de configuração do chanfro preferida para a soldagem é do tipo chanfro estreito ou “*narrow gap*”, Figura 2.18 [59].

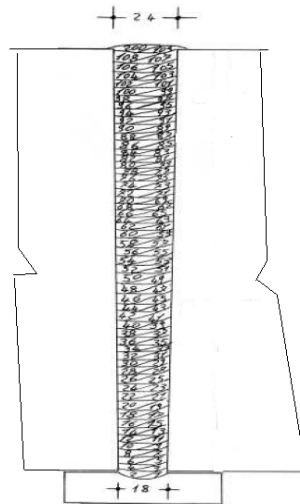


Figura 2.18. Projeto de junta de chanfro estreito. [59]

As técnicas mais comumente utilizadas para soldagem dos reatores de hidroprocessamento de petróleo consistem em usar os seguintes processos de soldagem [3]:

- SMAW “*Shielded Metal Arc Welding*”, exceto para passe de raiz.
- SAW “*Submerged Arc Welding*” como passes de enchimento, sobretudo tiver se for do tipo “*narrow gap*” (chanfro reto) [39];
- GTAW “*Gas Tungsten Arc Welding*”;
- GMAW “*Gas Metal Arc Welding*” (somente modo de transferência por spray para a posição plana e, pulsado para todas as posições);

O pré-aquecimento geralmente é necessário para reduzir a velocidade de resfriamento e favorecer a liberação do hidrogênio, visto a grande tendência de formar uma

microestrutura bainítica e/ou martensítica, sobretudo devido a grande espessura de parede utilizada nestes reatores [25]. A temperatura de pré-aquecimento recomendada deve ser de 177°C, de acordo com a espessura e, durante todas as operações de soldagem, laminação, corte térmico e goivagem [12]. O pré-aquecimento durante a soldagem deve ser mantido até ser realizado o tratamento de alívio de tensão intermediário ou desidrogenação. Todas as ZAC provenientes do corte e da goivagem devem ser integralmente removidas antes da soldagem.

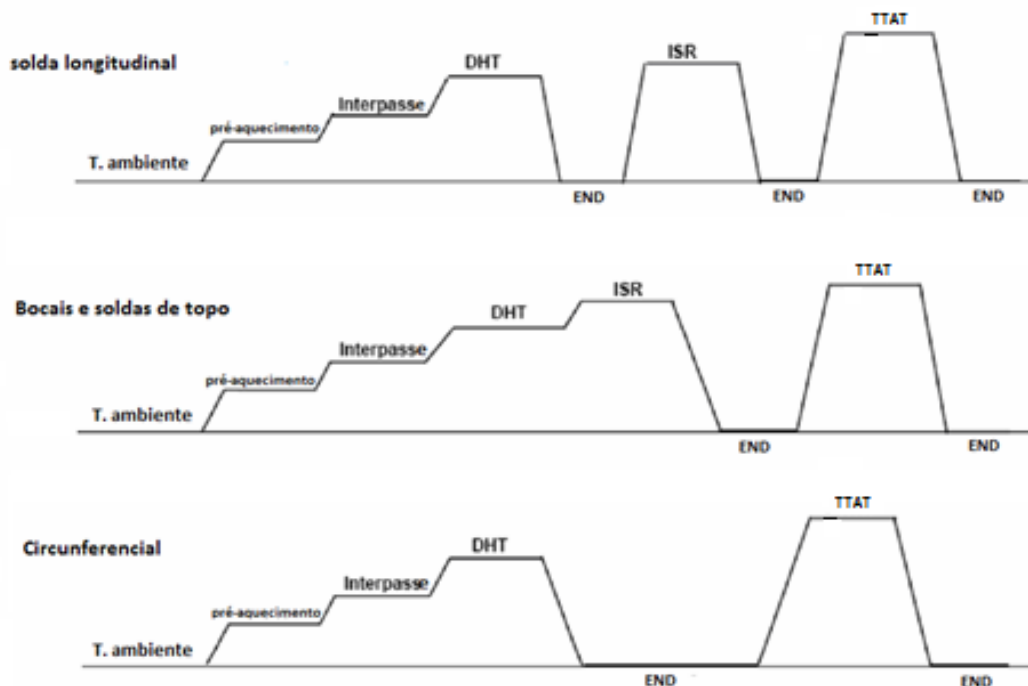
Os materiais Cr-Mo-V, necessitam de diferentes tratamentos térmicos, com o objetivo dos quais são resumidos a seguir:

- Tratamento de desidrogenação (DHT, *Dehydrogenation Treatment*): reduz o nível de hidrogênio na solda a um nível suficientemente baixo para evitar trincas na solda induzidas por este elemento, levando em conta os possíveis efeitos prejudiciais de ciclos térmicos acumulados no descolamento da interface revestimento/metal de base, na tenacidade e nas propriedades de resistência. É realizado entre 300 a 350°C [25, 23].

- Tratamento de alívio de tensão intermediário (ISR, *Intermediate Stress Relieving*): reduz o teor de hidrogênio e a tensão residual na junta soldada. É geralmente realizada entre 620 a 650°C [23]. Para soldas sujeitas a alta tensão, como bocais e de almofadamento, o ISR é mandatório. Além do mais, deverá ser feito imediatamente após o término da soldagem, sem resfriamento da solda abaixo da temperatura de pré-aquecimento inicial [36]. Alguns fabricantes realizam o DHT após a soldagem e antes do ISR para minimizar o risco dos problemas durante o transporte para o forno [13].

- Tratamento térmico de alívio de tensões (TTAT): modifica a microestrutura do metal de solda e da zona afetada pelo calor e otimiza as propriedades mecânicas da soldagem [23, 60]. A temperatura do tratamento dos aços modificados com vanádio é 710°C ± 5°C, levemente maior que dos aços convencionais, 690°C ± 5°C [58]. A solda do aço modificado com vanádio deve ser formulada para satisfazer vários requisitos de propriedades baseados na aplicação parede espessas e, portanto, são baseados em 8 horas no mínimo de TTAT, mesmo para os componentes mais finos, ainda que isso exceda os requisitos de TTAT. A execução do TTAT por sua vez, apesar do seu principal atributo ser no alívio das tensões residuais e na melhoria das propriedades mecânicas na ZAC, é evitada muitas vezes em alguns procedimentos para reduzir consideravelmente os custos de soldagem devido à complexidade relacionada ao controle das temperaturas de tratamento, da oxidação, do tamanho de fornos em função do enorme tamanho geométrico dos componentes, tempo de execução em si e logística em geral até para movimentação de cargas no galpão fabril.

A Figura 2.19 mostra uma seqüência típica de tratamentos térmicos utilizados para cada parte específica de um vaso de pressão [58].



*END = Ensaio Não-Destrutivo

Figura 2.19. Sequência típica de tratamento térmico. Adaptado de [58].

O parâmetro Larson-Miller (LMP) determina a vida residual de materiais quando em condições de operação. Os resultados de ensaio de tração ou de impacto são plotados *versus* (LMP), Figura 2.20 [43]. O LMP também avalia o comportamento de materiais quando submetidos à fluência a partir de dados obtidos em ensaios de curta duração para mensurar a resistência à fluência para longos tempos de exposição [61].

O LMP geralmente é usado na metalurgia para expressar uma equivalência entre tempo e temperatura [23]:

$$LMP = \frac{T(20 + \log t)}{1000}$$

sendo, "T" a temperatura de tratamento térmico (em Kelvin) e "t" o tempo de espera (h).

De acordo com esta relação, o TTAT indicado é de 705°C por 8h resultando num LMP = 20.443.

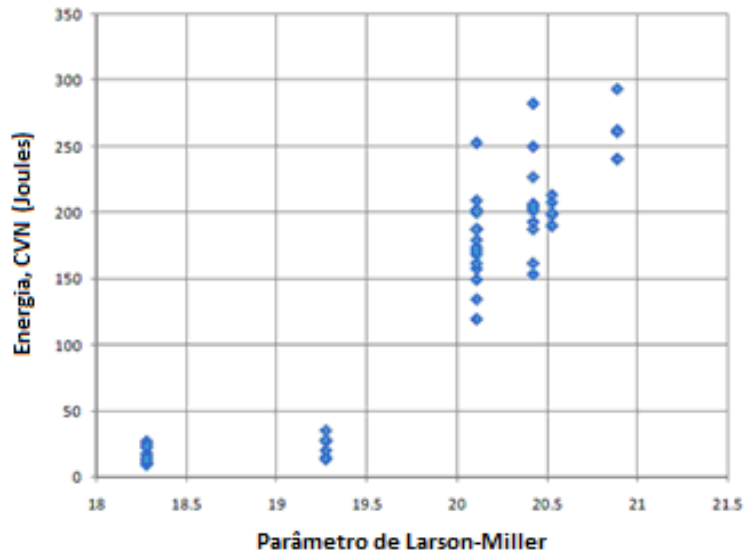


Figura 2.20. Gráfico de Energia Charpy *versus* parâmetro de Larson-Miller no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V a temperatura de 23°C. Adaptado de [43].

A Figura 2.21 apresenta um gráfico da tenacidade Charpy *versus* temperatura. A temperatura de transição a 55J diminui cerca 31°C quando realizado um TTAT de 705°C/8h.

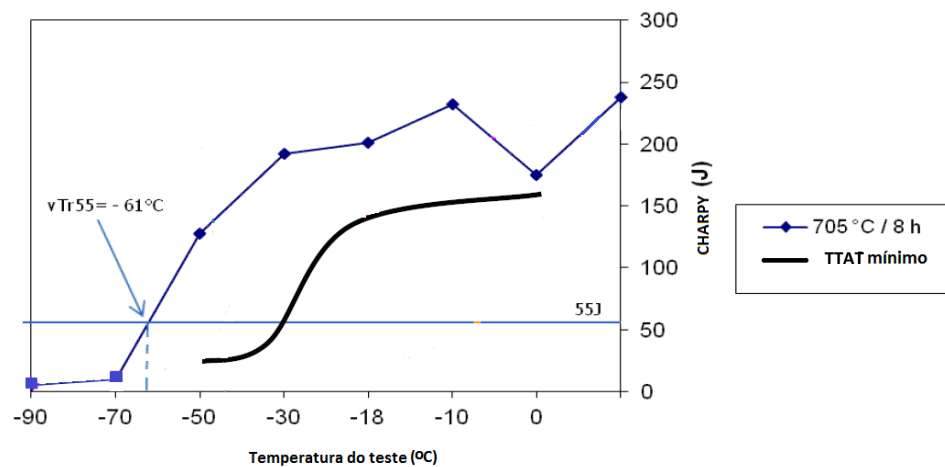


Figura 2.21. Diagrama de temperatura de transição do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V soldado pelo processo de arco submerso. Adaptado de [59].

A Tabela 2.8 mostra os resultados do ensaio de impacto a 0°C em amostras do aço CrMoV obtidos na condição como soldado, após tratamento térmico de alívio de tensão intermediário com variação do tempo e da temperatura e após TTAT de forma que se possa medir a evolução da tenacidade em vários estágios durante a fabricação com soldagem a arco submerso (SAW) [13].

Tabela 2.8. Propriedades de tenacidade do aço modificado com vanádio, soldado com processo SAW em função da condição do tratamento térmico. Adaptado de [13].

Condição de tratamento térmico	Como soldado	ISR 650°C 5h	ISR 670°C 2h	ISR 670°C 5h	ISR 690°C 2h	ISR 690°C 5h	TTAT 705°C 10h
Ensaio de impacto (Joule a 0°C)	9, 7, 8	13, 6, 8	14, 9, 15	21, 23, 71	65, 80, 119	80, 147, 82	216, 205, 203

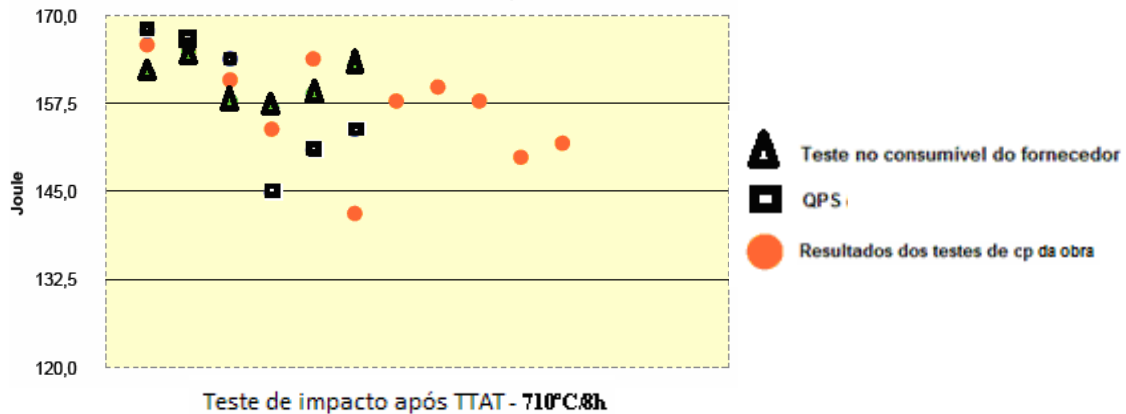
Como mostrado na Figura 2.21 e pela Tabela 2.8, excelentes tenacidades são realmente esperadas após um TTAT com um tempo de espera de 8 a 10 horas.

Temperaturas e tempos insuficientes no tratamento de desidrogenação, de alívio de tensão intermediário ou TTAT podem resultar em insuficiente redução da tensão na solda, o que pode se manifestar em subseqüentes pontos de concentração de tensão e, conseqüentemente, trincas na solda [13].

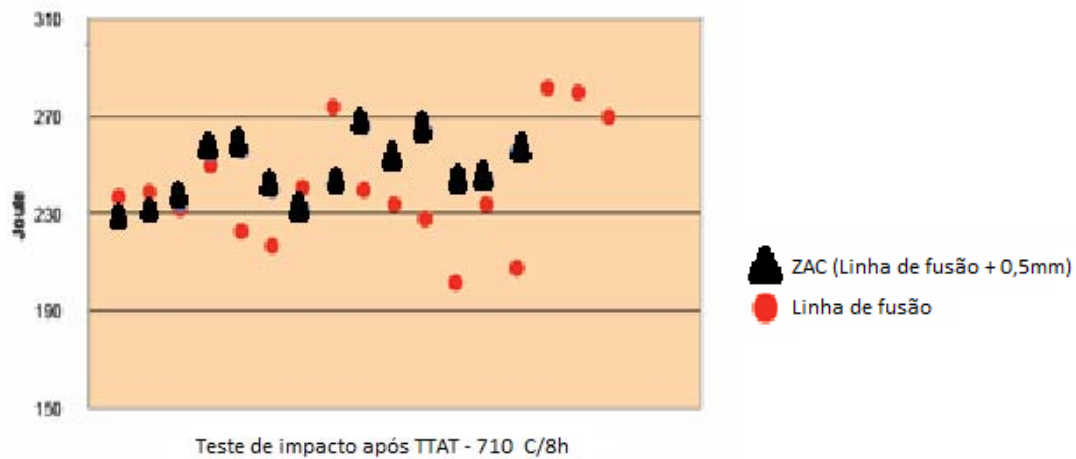
Em seus experimentos FUSARI *et. al* [62] apresentaram os seguintes resultados obtidos em corpos de prova Charpy do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V a temperatura de -30°C ensaiados após terem sido tratados com TTAT a 710°C por 8h, Figura 2.22. A Figura 2.22(a) apresenta os resultados baseados em testes no consumível do fornecedor, nas qualificações de procedimento de soldagem e em corpos de prova do metal de solda. Verifica-se que em média, os consumíveis possuem maior energia de impacto, com valores entre 157 a 165J e entre as QPS, os valores ora estão acima de 165J e ora entre 145 a 154J. Os corpos de prova do metal de solda possuem valores mais diversificados, entre 142 a 166J. A Figura 2.22(b) apresenta o gráfico do ensaio de Charpy na linha de fusão, que tiveram uma grande amplitude de resultados, entre 200 a 280J, enquanto que na ZAC, distante a 0,5mm da linha de fusão, os valores se concentram um pouco mais, comparativamente, entre 230 a 270J. Entretanto, os resultados apresentados por estes últimos são bem maiores que os resultados do metal de solda.

Fabricantes diferentes de um tipo de consumível e processos de soldagem podem influenciar fortemente os resultados da tenacidade de um material, assim como a temperatura de interpasse excessiva ou insuficiente, diâmetro do arame/eletrodo, entre outras variáveis. Neste contexto, a Figura 2.23 mostra como a deposição dos passes por arco submerso também pode influenciar na tenacidade do aço em estudo. Passes espessos e menos trançados apresentam valores inferiores de tenacidade Charpy em relação aos passes mais finos e mais

trançados. Isto é devido a grãos mais finos e com menor precipitação no contorno de deste último [59].



(a)



(b)

Figura 2.22. Resultados do ensaio de impacto Charpy do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V a -30°C após um TTAT a 710°C por 8h: (a) no metal de solda e (b) na ZAC e na linha de fusão. Adaptado de [62].

As micrografias de uma superfície de fratura e da seção transversal em corpos de prova Charpy soldados por SAW que tiveram um tratamento de TTAT a 705°C/8h são apresentadas pela Figura 2.24. Os ensaios Charpy foram conduzidos em diferentes condições de temperaturas. As micrografias das Figuras 2.24 (a) e (c) mostram uma junta que apresentou fratura frágil devido intensa precipitação nos contornos de grão e conseqüente formação de trincas ao longo deste. As Figuras 2.24 (b) e (d) apresentam uma micrografia com características tipicamente de uma fratura dúctil tanto da superfície quanto da seção transversal, respectivamente mostrando a diferença no tipo de fratura de cada uma.

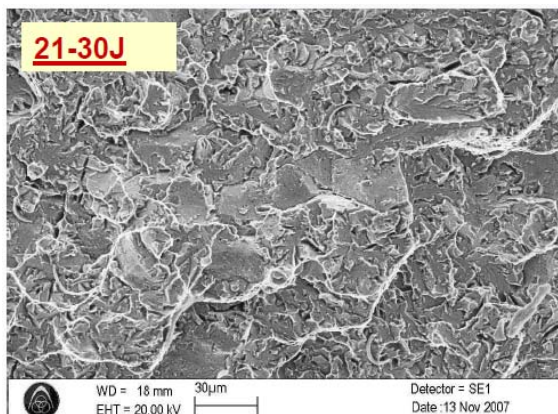


(a)

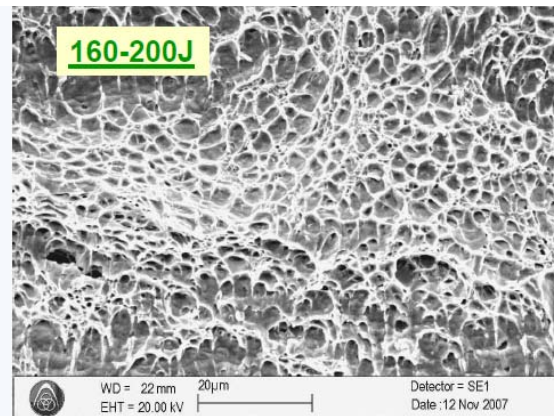


(b)

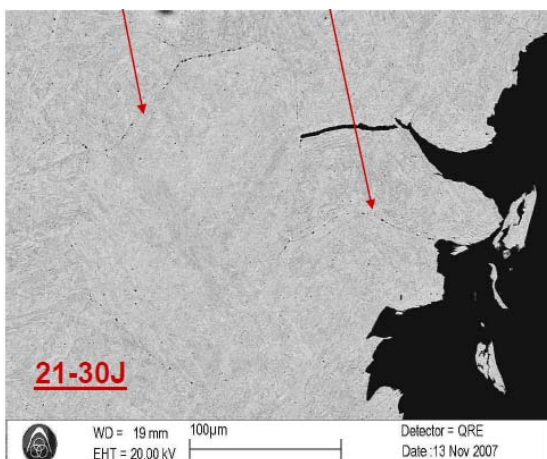
Figura 2.23. Diferentes deposições de cordão de solda no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V com o processo de arco submerso: (a) passes grossos e (b) passes finos e trançados. Adaptado de [62].



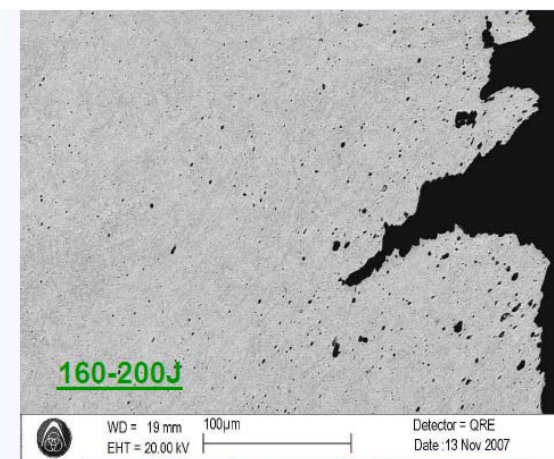
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2.24. Micrografias de fratura do ensaio Charpy do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V soldado pelo processo SAW (a) superfície de fratura frágil, (b) superfície de fratura dúctil, (c) seção transversal de fratura frágil e (d) seção transversal de fratura dúctil. Adaptado de [62].

Deve ser lembrado que a condução dos ensaios Charpy sem o hidrogênio tem resultados diferentes do ensaio com metais hidrogenados. FASSINA *et. al* [63], por exemplo, mostram em seus estudos a influência degradante do hidrogênio no comportamento mecânico do aço 2,25Cr-1Mo, o ASTM A-182 F22, com resultados do teste de impacto Charpy submetido à baixa temperatura, Figura 2.25. A temperatura de -40°C e a -60°C foram obtidas energia absorvida por volta de, respectivamente, 270J e 240J para o aço sem ser hidrogenado. Para o aço hidrogenado eletroquimicamente, a uma densidade de corrente de 0,5mA/cm² por 20h em temperatura ambiente, a temperatura média superior de energia absorvida no impacto é ligeiramente diminuída de 240 para 220J. Um aspecto importante é o resultado mais disperso para valores de energia de amostras carregados com hidrogênio à medida que a temperatura é reduzida, que são bem inferiores, em comparação com aqueles não-hidrogenados.

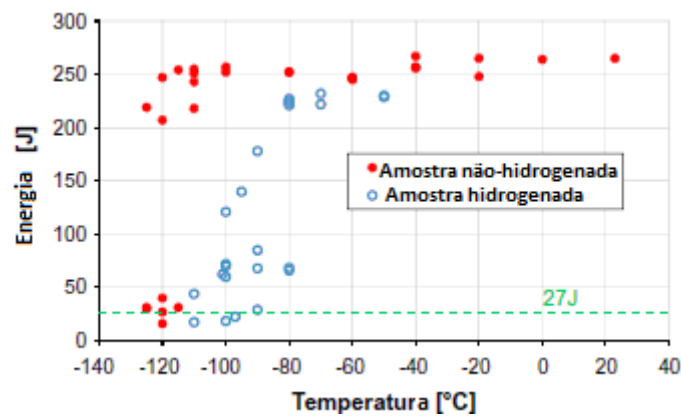


Figura 2.25. Energia de impacto *versus* temperatura para um aço F22 carregado e não carregado por hidrogênio. Adaptado de [63].

Como dito anteriormente, os equipamentos fabricados em aço Cr-Mo possuem o requisito de tenacidade ao impacto, pois são sujeitos à fragilização pelo revenido e necessitam de controle das impurezas e da composição química para o MB, MS e consumíveis. Na especificação do código de projeto os fatores mais comumente usados são [7, 12, 25]:

- Para metal de base e metal de solda - Fator de Bruscato (ou Fator X):

$$\text{Fator X} = \frac{(10P + 5Sb + 4Sn + As)}{100} = 15 \text{ ppm (elementos em ppm, máx.)}$$

- Para metal de base e metal de solda - N° de Watanable (ou Fator J):

$$\text{Fator J} = (P + Sn) \times (Mn + Si) \times 10^4 \leq 100 \text{ ou } 150 \text{ (elementos em \% p, máx.)}$$

- Para metal de solda – Fator de Komizo/Sugiyama (ou Fator PE):

$$\text{Fator PE} = \frac{C + Mn + Mo + Cr + Si}{3 \cdot 4} + 3,5 (10P + 5Sb + 4Sn + As) \leq 3,6\% \text{ (elementos em \% p, máx.)}$$

É considerado que a resistência à fragilização ao revenido dos aços será o suficiente quando o Fator X é no máximo 15 e o Fator “J” é limitado a valores menores que 100 por API RP 934-A [12] e N-133 [25] e menor que 150 por ASME [7].

Por isso é importante estudar o mecanismo de deterioração *Fragilização ao Revenido*, pois todos os materiais Cr-Mo e Cr-Mo-V com Cr acima de 2%, são susceptíveis a este fenômeno de degradação quando em serviço, que se caracteriza pela perda de tenacidade quando aquecido entre 320 e 580°C por longos períodos de tempo [4]. As impurezas como P, Sb, As e Sn migram para os contornos de grão da austenita prévia e da ferrita, resultando na sua fragilização [64]. É apontado por alguns autores que há uma redução da resistência da ligação nesses contornos e que reduzem a energia coesiva do contorno de grão que, por sua vez, diminuem o nível de tensão localizada necessário para acelerar a propagação da microtrinca, Figura 2.26 [3]. Se os grãos são insuficientemente revenidos, o efeito é maior. Estabelecidos que esses reatores operam em elevadas temperatura e pressão, e que sua parede irá atingir elevadas espessuras. Para isso, são necessários tratamentos térmicos de longa duração que promovem um revenido no aço, e pode reduzir suas propriedades mecânicas.

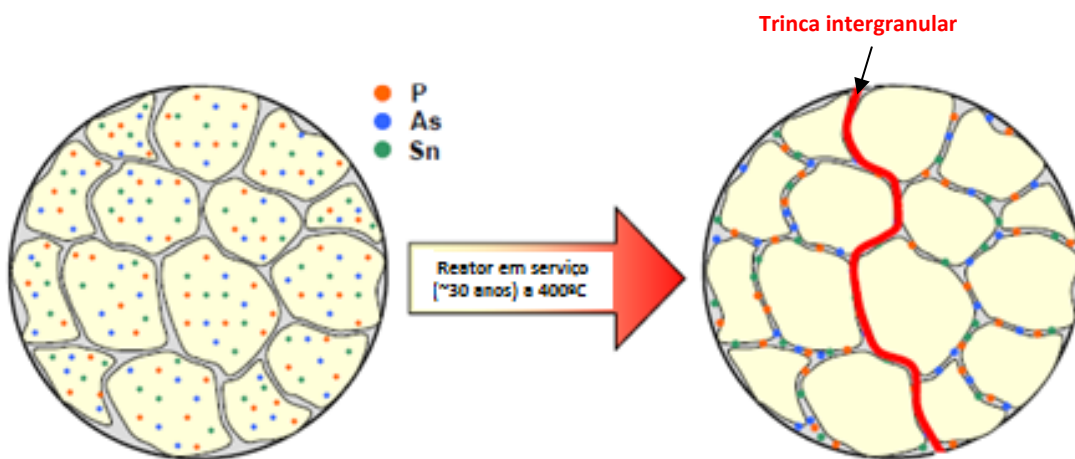


Figura 2.26. Fragilização ao revenido. Adaptado de [65].

Em muitos casos, a dureza e a resistência à tração dos materiais não apresentam modificações como resultado da fragilização, mas a temperatura de transição do aço pode cair em mais de 100°C para a condição do aço fragilizado pelo tratamento [66]. O mecanismo de

fratura se torna cada vez mais intergranular e ocorre em temperaturas cada vez mais altas, à medida que o nível de segregação das impurezas nos contornos aumenta.

A estabilidade do carboneto é de grande importância. A adição de mais elementos de liga no aço resulta em composições mais complexas de carbonetos, geralmente com maior estabilidade. Um atraso na dissolução das partículas leva a um atraso no amolecimento do aço. Entretanto, mais complexo o aço, mais complicado o diagrama constitucional e possíveis reações de carbonetos [49]. Desta forma, a presença de carbonetos estáveis ricos em V é de grande importância. Geralmente, a susceptibilidade à fragilização pelo revenido de aços Cr-Mo modificados com V é menor comparada ao aço convencional Cr-Mo.

Para avaliar a sensibilidade a fragilização pelo revenido dos aços baixa liga, pode se optar por fazer uma simulação do tratamento térmico, conhecido por tratamento de resfriamento por passos (*Step Cooling*), que foi desenvolvido para acelerar a fragilização. Este é um tratamento que consiste de um conjunto de patamares de temperaturas alternados com taxas de resfriamentos, onde cada patamar de temperatura/taxa de resfriamento faz com que tenha uma produção de um carboneto possível no aço Cr-Mo [66]. Assim, com um método de baixo custo, ele fornece relativamente rápido, como é o comportamento fragilizante que ocorre após longo tempo a exposição isotérmica. Embora se tenha muitas variáveis, um ensaio típico demora aproximadamente duas semanas no total [56].

A fragilização ao revenido é um tratamento que promove uma reação no estado sólido com baixa cinética. Assim, ela leva um tempo para aparecer, e somente ocorre em reatores antigos que, depois de muitos anos, são afetados por este fenômeno, ao contrário da fragilização pelo H que ocorre em questão de poucos dias. Logo no primeiro ciclo de resfriamento do reator após um ciclo de produção, o risco da falha frágil devido à fragilização pelo H é real. Para reatores construídos mais recentemente, este ensaio tem sido dispensado, uma vez que o controle da composição química tem sido desde o metal de base [67].

A faixa ótima das possibilidades de parâmetros a serem utilizados para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, como por exemplo, amperagem, pré-aquecimento, temperatura de interpasse, qualificações, TTAT, soldador é pequena se comparado aos outros materiais, o que pode ser interpretado por um aço de difícil soldabilidade [59]. Assim, foram resumidos na Tabela 2.9, os principais desafios do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, relacionados por segmento.

Os ensaios de inspeção não-destrutivos a serem realizados comumente no equipamento são: ensaio radiográfico, ultrassom, partícula magnética, líquido penetrante,

análise química “*in situ*”, medidas de microdureza. Finalmente, deverá ser feito um ensaio hidrostático [25].

Tabela 2.9. Principais desafios dos aços 2,25Cr-1Mo-0,25V.

1	Metalurgia física da soldagem	<ul style="list-style-type: none"> - Susceptibilidade a trinca a frio; - Susceptibilidade a trinca de reaquecimento; - Exposição à alta temperatura e tensão pode levar ao amolecimento; - Baixa difusibilidade do H; - A ZAC possuem baixa tenacidade;
2	Metal de base	<ul style="list-style-type: none"> - Fabricado somente no exterior; - Necessário em grande quantidade para fazer a QPS; - Grande espessura;
3	Consumíveis	<ul style="list-style-type: none"> - Só há no mercado externo; - Alto custo; - Necessário em grande quantidade para fazer a QPS; - Não homologado pela FBTS;
4	Soldagem	<ul style="list-style-type: none"> - Parâmetros de soldagem muito restritos; - QPS grande, exigente e complexa; - Aquisição de equipamentos e máquinas de soldagem de alto custo;
5	Tratamento térmico	<ul style="list-style-type: none"> - Necessário pré-aquecimento, interpasse, pós-aquecimento, alívio de tensão, desidrogenação; - Pequena janela para revenimento; - Necessário fazer resfriamento por passos (Step cooling) para qualificar o procedimento de soldagem.
6	Inspeção	<ul style="list-style-type: none"> - Equipamentos caros; - Exigência de muitos ensaios destrutivos e não-destrutivos;
7	Operação do equipamento	<ul style="list-style-type: none"> - Material exige procedimento de partida com patamares de pressão e temperatura; - Equipamento mais crítico e mais caro da unidade da refinaria; - Equipamento mais pesado e de maior espessura; - Demanda muita logística e cuidado para o transporte;
8	Experiência	<ul style="list-style-type: none"> - Uma série de demandas especiais colocadas em 22V por API 934 e ASME; - Poucas empresas no mundo tem experiência. No Brasil a fabricação iniciou recentemente; - Pouco se conhece sobre o comportamento e a soldagem de reparos em condições de envelhecimento.

Em relação aos custos, a Figura 2.27 apresenta uma comparação entre os aços Cr-Mo baixa-liga em relação aos austeníticos, limitando se a faixa de operação utilizada comumente para os equipamentos usados na construção dos reatores modernos.

Os aços Cr-Mo baixa liga estão entre os materiais que possuem menor custo relativo no mercado ficando acima apenas do aço-C e abaixo de todos os outros aços alto Cr, Cr-Ni e aço austenítico alto Cr.

A adição de vanádio nos aços da classe Cr-Mo pode significar um aumento bastante representativo no custo da fabricação: há um aumento no valor tensão de projeto de 12% a 454°C e 39% a 482°C [13]. Cálculos simples mostram uma redução de aproximadamente 30% na espessura de um equipamento construído com adição de V em relação ao convencional.

Isso significa que num vaso típico de 1000 MT haverá uma redução no peso do reator de aproximadamente 290 MT. Também há um aumento na resistência à ruptura por fluência e na resistência ao ataque pelo hidrogênio.

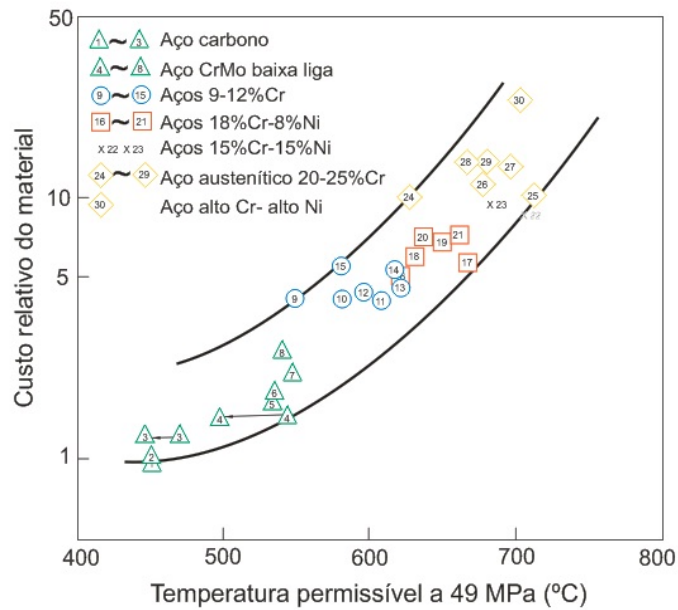


Figura 2.27. Relação entre temperatura permitida a 49 MPa versus custo relativo do material. Adaptado de [68].

A Figura 2.28 mostra um gráfico com uma visão geral do aumento percentual dos reatores de parede grossa que são fabricados em Cr-Mo e Cr-Mo-V no mundo desde o início da década de 90 num total de 265 reatores.

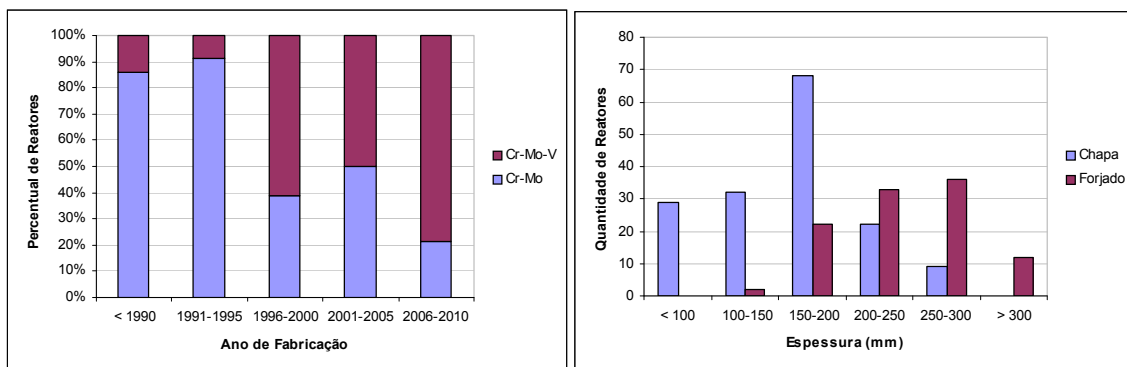


Figura 2.28. Reatores de parede espessa de 2,25Cr-1Mo-0,25V x 2,25Cr-1Mo fabricados no mundo: a) percentual de reatores fabricados e b) comparação chapa x forjado em função da espessura. Adaptado de [7].

Ainda que o elemento vanádio represente uma elevação no custo, a sua adição é compensada financeiramente devido à redução de material total que deverá ser usado, uma

vez que a espessura do reator será menor. Em suma, a economia de energia do processo será muito relevante.

2.2 Hidrogênio nos aços 2,25Cr-1Mo-0,25V e seus fenômenos de degradação

O hidrogênio, por possuir um raio atômico muito pequeno, se dissolve na rede cristalina do metal ocupando os seus interstícios. Mesmo com uma pequena massa e raio atômico menor que todos os outros átomos, o hidrogênio interage com a rede cristalina dos metais e ligas facilmente, ao ser adsorvido e absorvido na superfície do metal e causa uma dilatação na rede. Na ferrita se difunde relativamente rápido. O modelo mais utilizado para explicar a difusão do H na rede cristalina admite que ele está sob a forma atômica e se localiza em sítios tetraédricos da ferrita e em sítios octaédricos da austenita, cuja estrutura cristalina é ccc e cfc, respectivamente. A teoria mais aceita para justificar o estado protônico do H é o fato do ferro, um metal de transição, tem a sua camada eletrônica “3d” incompleta que é capaz de absorver o elétron da camada “1s” do hidrogênio atômico [69].

Sua presença é bastante indesejável, pois é extremamente deletério aos aços, trazendo diversos problemas, tais como, a diminuição da resistência e da tenacidade devido ao ataque pelo hidrogênio, além da fragilização. Além desses fenômenos que são mais frequentes nos aços, pode-se ainda citar a formação de lacunas induzida pelo hidrogênio em alta pressão e a formação de hidretos que se manifesta em vários metais e ligas metálicas, embora não seja observado no ferro e no aço em pressões menores que 3GPa [70].

A presença do H em metais de estrutura cúbica de face centrada, cfc, gera uma distorção elástica local da rede de 4%, enquanto que nos metais que possuem estrutura cúbica de corpo centrado, ccc, é de 13%. Nota-se a partir da Figura 2.29 que os interstícios tetraédricos do ccc são ligeiramente maiores que do cfc mas, em compensação, os interstícios octaédricos da estrutura cfc são bem maiores que do ccc. Isto resulta na maior solubilidade do hidrogênio na austenita em comparação a solubilidade deste na ferrita.

O seu coeficiente de difusão é elevado devido o seu pequeno tamanho, superando significativamente a dos outros elementos químicos. Assim, sua energia de ativação para a difusão é pequena, possibilitando difusão no interior do metal podendo reagir quimicamente, ser aprisionado por discordâncias, lacunas e outras imperfeições, promover transformações de fase, tais como amorfitização, transformação martensítica, formação de hidretos, etc. Sua difusão se dá por meio dos sítios intersticiais da matriz, segundo pode ser evidenciado pela expansão do metal com a dissolução do hidrogênio [70]. Na ferrita que é ccc a difusão ocorre

nos sítios tetraédricos e na austenita que é cfc, ocorre nos sítios octaédricos. No cfc um sítio octaédrico tem o tamanho de $0,414\text{\AA}$ e no ccc é $0,155\text{\AA}$ e no sítio tetraédrico o cfc tem um tamanho de $0,255\text{\AA}$ e no ccc de $0,291\text{\AA}$. Dado que o sítio cfc octaédrico é maior que o ccc, justifica porque a solubilidade na austenita é maior que na ferrita [71].

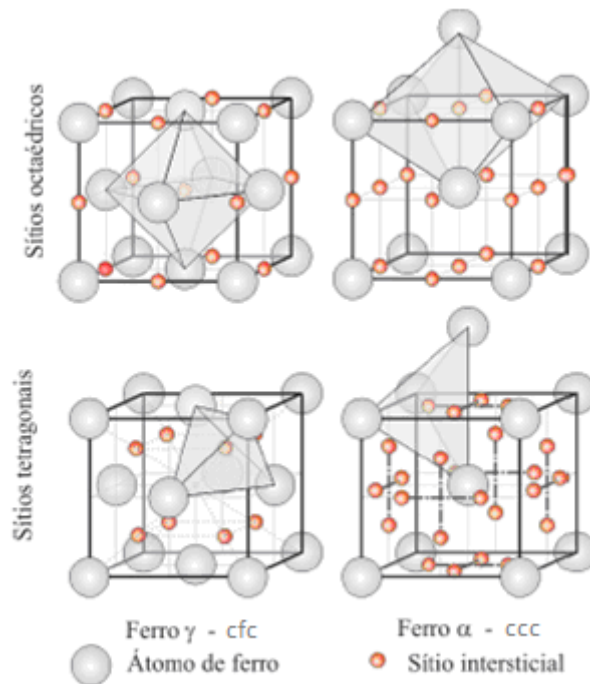


Figura 2.29. Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos ocupados pelo hidrogênio nas estruturas cristalinas cúbica de corpo centrado e cúbica de face centrada [51].

Na pressão e temperatura ambientes o hidrogênio puro se apresenta na forma de gás diatômico. Entretanto esta molécula não se difunde nas ligas metálicas devido a sua dimensão. Para isso ocorrer é necessário que tenha decomposição do hidrogênio na superfície do aço até a etapa final na forma protônica (H^+). A fenomenologia da dissolução do hidrogênio gasoso nos metais abrange quatro etapas: adsorção física (ou fisiossorção), adsorção química (ou quimiossorção), penetração através da superfície (absorção) e difusão [70]. A cinética de cada etapa está relacionada com a rugosidade superficial e com a quantidade e distribuição das impurezas [72, 73]. Cada etapa da reação é equacionada conforme Tabela 2.10.

Tabela 2.10. Etapas da dissolução do hidrogênio. Adaptado de [70].

Etapas de dissolução	Equação	Localização
Adsorção física (Equação 1)	$H_2(g) \leftrightarrow H_2(ads)$	Na superfície do metal, no qual através de fracas forças de Van Der Waals, tornam-se ligadas à superfície fracamente.
Adsorção química (Equação 2)	$H_2(ads) \leftrightarrow 2H(ads)$	Há reação química entre os átomos da molécula fisicamente adsorvida e os átomos da superfície metálica. Ocorre uma dissociação da molécula em dois átomos na superfície do metal.
Penetração/absorção (Equação 3)	$H(ads) \leftrightarrow H(abs)$	A penetração através da superfície envolve a passagem de um átomo de gás de um estado de quimissorção para o de solução intersticial ao superar uma barreira de potencial.
Difusão (Equação 4)	$H(abs) \leftrightarrow H(Me)$	Difusão para o interior do metal, no qual o H dissolve-se no solvente no estado sólido.

A reação global é dada por:



A Figura 2.30 mostra o esquema das quatro etapas de dissolução que ocorrem entre o gás hidrogênio e o metal.

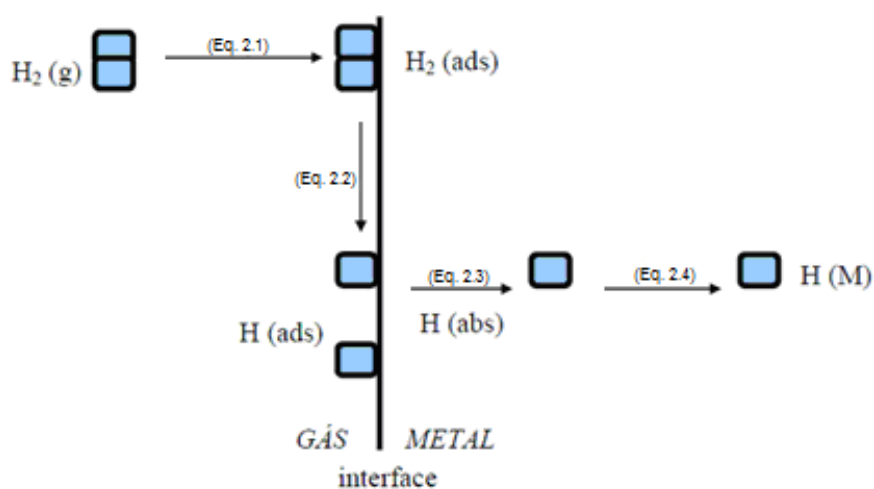
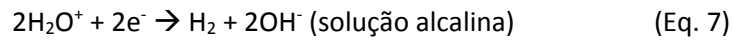


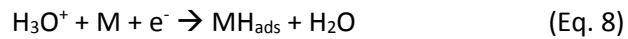
Figura 2.30. Etapas de dissolução do H_2 no metal. Adaptado de [74].

Os mecanismos de evolução de hidrogênio catódicos de eletrólitos aquosos são conhecidos por vários estágios sucessivos que ocorre na superfície metálica [73]. Dependendo do eletrólito, a reação de evolução do hidrogênio (REH) global pode ser descrita:

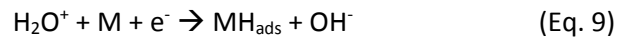


São geralmente aceitos os dois sucessivos passos e são essenciais para o mecanismo global REH ocorrer. O primeiro passo, o qual é comum para todos, é a reação que ocorre na superfície metálica, que contribui para a penetração do hidrogênio na dessorção eletroquímica:

- consiste no descarregamento do próton hidratado (na solução ácida):



- ou eletrólise da água (na solução alcalina), representada pela equação de Volmer:



MH_{ads} corresponde à formação do hidrogênio atômico, que é adsorvido na superfície do metal [75]. As reações representadas pela equação de *Tafel* correspondem à transformação do hidrogênio adsorvido em hidrogênio molecular e diminuem a eficiência da adsorção do hidrogênio na superfície do metal:

$$\eta = a - b \log i_c \quad (\text{Eq. 10})$$

onde: "a" e "b" são constantes independentes de i_c .

Há diferentes mecanismos envolvendo muitos diferentes REH, geralmente envolvendo as medidas de mais parâmetros eletroquímicos como a cobertura de H, mudança na densidade de corrente, coeficiente de transferência, o número estequiométrico e o calor da adsorção. A inclusão de muitos fatores influencia bastante e os resultados geralmente são inconclusivos [73].

A Figura 2.31 mostra o esquema do mecanismo de entrada do íon de hidrogênio (H^+) em um material metálico a partir de soluções eletrolíticas e a formação de gás hidrogênio na superfície metálica.

Pode se notar que na etapa 3 há recombinação do hidrogênio e formação de bolhas. Assim, esta etapa corresponde à perda de átomos de hidrogênio que foram gerados na

superfície metálica e que se recombinam formando gás hidrogênio, que evolui para a atmosfera.

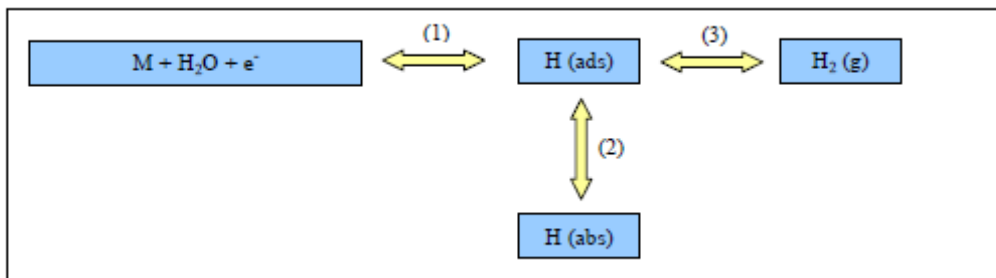


Figura 2.31. Etapas da dissolução de hidrogênio nos metais a partir de uma solução eletrolítica e a formação de gás hidrogênio na superfície metálica. Adaptado de [74].

2.2.1 Fragilização pelo hidrogênio

A fragilização pelo hidrogênio é caracterizada pela perda de ductilidade devido à absorção de hidrogênio, ocorrendo em ambientes onde há produção de hidrogênio como em equipamentos de hidrotreatamento. Este fenômeno ocorre devido à plasticidade local ocasionada pelo hidrogênio e possui duas consequências: perda de endurecimento da matriz e alteração na distribuição do mesmo entre os diferentes sítios aprisionadores. Uma consequência da alta concentração de hidrogênio nos contornos de grão é que a força de coesão é reduzida de tal modo que inicie e propague uma trinca ao longo do contorno e formam microcavidades coalescidas na matriz endurecida, como será mostrado posteriormente.

O fenômeno da fragilização pelo hidrogênio ocorre a temperaturas de -33 a 150°C e pressões relativamente baixas, de $0,1$ a 16 MPa, limites inferiores aos de ataque pelo hidrogênio [76]. Para que ocorra a fragilização pelo hidrogênio deve haver uma atmosfera rica em hidrogênio e um determinado potencial químico na superfície, possibilitando sua difusão pelo aço e sua segregação em defeitos e na rede, como já discutido.

A absorção do hidrogênio na superfície do material pode formar bolhas e empolamento na região superficial. Isto ocorre devido à baixa solubilidade do hidrogênio nos aços ferríticos em contraste com a elevada difusibilidade. Por essa razão há um acúmulo de hidrogênio nas camadas subsuperficiais que, quando se recombinam e formam bolhas nos aços. Nos aços austeníticos, diferentemente, há uma alta solubilidade do hidrogênio e uma baixa difusividade, e por isto são selecionados para revestir os aços Cr-Mo-V.

Dependendo da microestrutura, há maior perda de ductilidade e diminuição da resistência mecânica e, com isso, há mudança no modo de fratura do material de dúctil para frágil. Os aços de maior resistência têm maior susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio [77]. Não é necessário atingir o limite de solubilidade para que ocorra o fenômeno de fragilização. A degradação das propriedades é grande a baixas concentrações de hidrogênio. A fratura pode ocorrer muito abaixo do limite de escoamento do material, ainda que o mesmo seja bastante dúctil. Portanto, os aços de alta resistência, expostos em ambientes de serviço com hidrogênio, são susceptíveis a falhar prematuramente.

Um modo de se evitar a fragilização pelo hidrogênio é fazer um tratamento em forno a altas temperaturas, a fim de que o hidrogênio saia do material para atmosfera. Há que se considerar que a difusão do hidrogênio aumenta de forma exponencial com a temperatura. O tempo para diminuir a concentração de hidrogênio aumenta com o quadrado da espessura, tornando assim difícil a sua redução em grandes componentes, pois necessitaria de longos tempos de permanência no forno para o tratamento térmico [76, 77].

Para os fabricantes e operadores de reatores resistentes ao calor, o mecanismo de fragilização pelo hidrogênio é um assunto interessante para entender, principalmente durante as condições de *shutdown* (parada para manutenção, por exemplo). Para a temperatura e pressão parcial de hidrogênio típicas do hidroprocessamento, o hidrogênio se difunde facilmente através da parede do reator, e a concentração do hidrogênio atinge cerca de 6-7 ppm no máximo. Quando o reator é resfriado rapidamente, uma parte do hidrogênio se difunde para fora do aço e outra parte fica retida em uma “armadilha”. Esse H retido poderá ocasionar uma trinca retardada. A fragilização ocorre geralmente abaixo de 150°C.

2.2.2 Difusividade

A mobilidade de uma espécie atômica num meio isotrópico é descrita por um parâmetro denominado coeficiente de difusão, que pode ser mensurável através do fluxo resultante das espécies difundentes e o gradiente de potencial químico. Entre as quatro etapas, a difusão é a etapa controladora da reação. Assim é necessário conhecer o perfil de concentração dos átomos de gás dissolvidos no metal e sua dependência com o tempo de reação [78]. Na prática estas grandezas podem ser encontradas resolvendo-se as equações de Fick para a difusão e, são dependentes das condições iniciais (distribuição uniforme ou não da concentração e da geometria do sólido).

Na matemática da difusão ao longo de uma única dimensão, x , a relação entre o gradiente de concentração e o fluxo resultante das espécies difundentes (ou fluxo de hidrogênio), J , é definida pela 1ª lei de Fick, Equação 11.

- Primeira Lei:

$$J(x) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Eq. 11})$$

(estado estacionário, hipótese que o fluxo não varia com temperatura e o tempo; o sinal é negativo porque o fluxo de átomos se dá em direção contrária ao gradiente de concentração).

Nestas equações “ J ” é o fluxo de átomos de hidrogênio ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), “ D ” é o coeficiente de difusão ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), “ x ” é a distância em metros entre a superfície do metal a um ponto qualquer em seu interior.

A maioria das situações práticas que envolvem difusão ocorre em estado não-estacionário (estado transiente), onde o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em um ponto específico no interior de um sólido variam ao longo do tempo numa determinada espessura. O perfil de concentração, em função do tempo e da posição, para o estado transiente pode ser previsto pela 2ª Lei de Fick, equação 12, considerando D independente da concentração [79]:

- Segunda Lei:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 12})$$

Esta equação é resolvida com o estabelecimento de condições inicial e de contorno usando métodos analíticos ou métodos numéricos.

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

Portanto, usando a série de Fourier, a solução da segunda lei de Fick fornece a equação 13:

$$C(x, t) = \left(c_1 + \Delta c \cdot \left(1 - \frac{4}{\pi} \cdot \sum_{n=0}^{51} \left(\frac{1}{2n+1} \cdot \text{sen} \left(\frac{(2n+1) \cdot \pi \cdot x}{2 \cdot L1} \right) \cdot e^{-\left(\frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D \cdot t}{4 \cdot L1^2} \right)} \right) \right) \right) \quad (\text{Eq. 13})$$

onde:

c_1 : teor máximo de H atingido na superfície catódica de carregamento com H do material;

n : número de termos da série de potências

D : coeficiente de difusão do hidrogênio.

t: tempo

A evolução do fluxo de hidrogênio J_L , com o tempo (t) exibe uma relação sigmoideal. Assumindo que a difusividade do hidrogênio não varia com o aumento na concentração, este fluxo pode ser expresso pela equação 14:

$$J_L(t) = J_\infty \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_0^\infty \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4L^2}\right) \right\} \quad (\text{Eq. 14})$$

onde:

J_∞ : o fluxo de hidrogênio;

n: 1, 2, 3...;

D: difusividade do hidrogênio em m^2/s ;

L: espessura em metros e t o tempo em segundos.

O fluxo de hidrogênio pode ser também calculado em função da corrente anódica, dado pela lei de Faraday, como a seguir na Equação 15 [80]:

$$J_L(t) = \frac{i_L(t)}{z F A} \quad (\text{Eq. 15})$$

onde:

z: número de elétrons

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

A: área da superfície da amostra

A capacidade de um material metálico sólido conter o hidrogênio em solução sólida e a mobilidade deste elemento no interior da estrutura metálica pode ser avaliada através da determinação da cinética de permeação do hidrogênio e assim obter as propriedades físicas de permeabilidade, solubilidade e difusibilidade do hidrogênio na amostra metálica [81].

O coeficiente de difusão D varia exponencialmente com a temperatura, obedecendo a equação de Arrhenius, como pode ser visto na equação 16 para metais e ligas metálicas:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 16})$$

onde:

D_0 : o coeficiente de difusão intrínseco da rede cristalina;

E_a : energia de ativação para a difusão;

R: constante dos gases;

T: temperatura absoluta.

Em condições ideais de temperatura e pressão, o gradiente de potencial químico do H em relação à matriz é a força motriz para o processo de difusão. Além disso, o potencial elétrico, a temperatura, a tensão e forças centrífugas podem influenciar na força motriz para a difusão.

2.2.3 Solubilidade e Permeabilidade

O limite de solubilidade (S) é a quantidade em moles necessária para saturar com o soluto um volume padrão de um solvente (1m³) em determinadas condições de temperatura [82]. Neste caso define-se como a concentração do hidrogênio dissolvido no metal.

Esta operação permite determinar a quantidade de hidrogênio inicial, C_o, o qual é uma função de parâmetros de carregamento, isto é, temperatura e pressão (P). Cada combinação de temperatura e pressão é reproduzida tantas outras vezes, para determinar a solubilidade que pode ser calculada usando a lei de Sievert, dada pela equação 17:

$$C_o = S(T) \times P^{1/2} \quad (\text{Eq. 17})$$

onde: "S" é o parâmetro de Sievert.

Então, a lei da solubilidade foi montada usando para cada coeficiente isotérmica (S) e pela clássica lei de Arrhenius dada pela equação 18:

$$S(T) = S_o \cdot e^{-\Delta H/RT} \quad (\text{Eq. 18})$$

onde:

S_o: parâmetro de ajuste em mol/m³.Pa^{1/2}

ΔH: entalpia de dissolução em J/mol.

Os resultados obtidos estão na Tabela 2.11 e são plotados na Figura 37, o qual apresenta uma comparação dos valores de difusividade (D₀), entalpia de migração (E), solubilidade (S_o) e entalpia de dissolução (ΔH) entre alguns aços Cr-Mo e aços inoxidável austenítico. Os resultados são obtidos através das equações 16, 17 e 20 [83].

Considerando a reação de dissolução do hidrogênio no metal como descrita pela equação 5, é possível escrever a atividade termodinâmica do hidrogênio dissolvido (a), em termos da constante de equilíbrio da reação (K) e da fugacidade (f) [71, 84].

$$a = (K) \times (f^{1/2}) \quad (\text{Eq. 19})$$

A permeabilidade (P) é o produto da solubilidade pela difusibilidade e esta grandeza exprime a facilidade com que o hidrogênio atravessa uma camada padrão de um material sob determinadas condições de temperatura e pressão. A unidade é dada em mol/m.s.

Quando o parâmetro de permeabilidade torna-se constante e independente do tempo (quando o estado estacionário é atingido), a concentração passa a representar o limite de solubilidade (S) e o parâmetro de permeabilidade passa a ser chamado de permeabilidade (P) do hidrogênio no material, podendo ser representada pela equação 21 [84]:

$$P = D \times S \quad (\text{Eq. 20})$$

A unidade é dada em mol/m Pa^{1/2}.

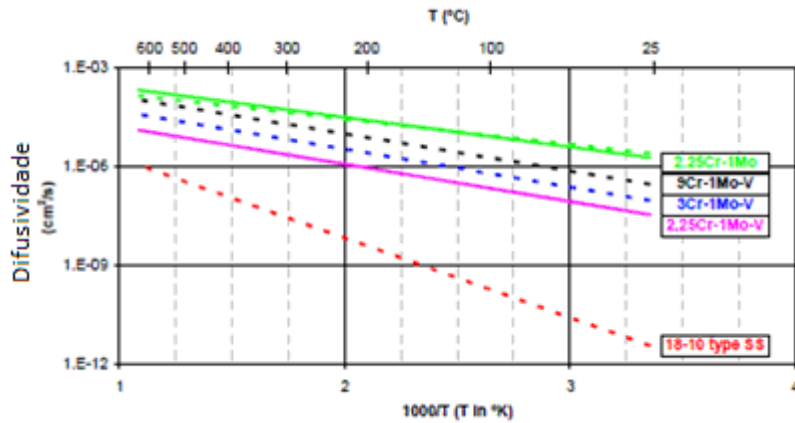
Tabela 2.11. Comparação da difusividade, entalpia de migração, solubilidade e entalpia de dissolução para alguns aços. Adaptado de [83].

Materials	D ₀ (m ² /s)	E (J/mol)	S ₀ (mol/m ² .Pa ^{1/2})	ΔH (J/mol)
2½Cr1Mo	2.28E-07	16936	0.592	27079
	2.40E-07	17725	0.814	27710
	3.40E-07	19388	0.469	26568
2½Cr1MoV	8.00E-08	24975	0.036	6943
3Cr1MoV	2.50E-07	25346	0.026	6182
9Cr1MoV	6.54E-07	24902	0.337	21504
18-10 type SS ¹³ (UNS S30400)	7.69E-07	53300	0.151	4500

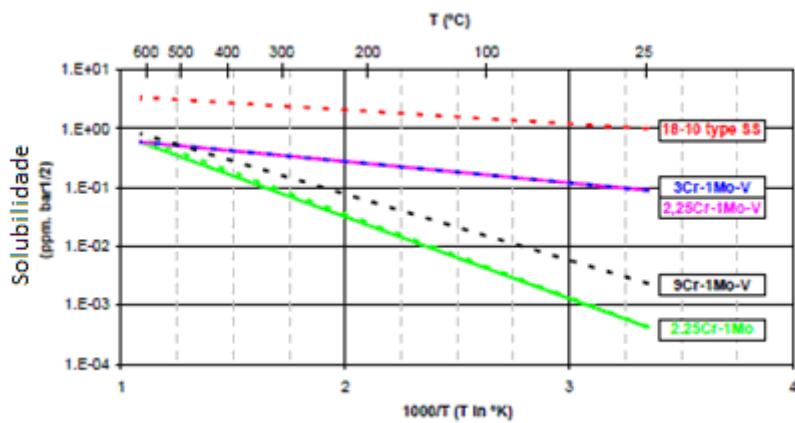
A Figura 2.32 representa a capacidade de difusão e de solubilidade do hidrogênio para vários tipos de aço Cr-Mo usados nas plantas de refinaria. Comparando se os resultados da difusibilidade na Figura 38(a), observa-se na figura que o aço 2,25Cr-1Mo-V possui a menor difusão em relação ao outros aços Cr-Mo, cerca de uma ordem magnitude menor, perdendo apenas para o aço inoxidável austenítico. Isto significa que o hidrogênio precisará de mais tempo para difundir através da parede do reator para fora do material.

O teor de hidrogênio, para as mesmas condições de operação, é maior no caso do aço 2,25Cr-1Mo-V devido à maior solubilidade. O comportamento é também muito próximo do aço 3Cr-1Mo-V. À temperatura de serviço, 450°C, os aços Cr-Mo-V se comportam com alguma similaridade. Entretanto, à baixas temperaturas o aço 2,25Cr-1Mo-V é capaz de aprisionar muito maior quantidade de hidrogênio na matriz. E o aço inoxidável possui um desempenho ainda melhor. Do ponto de vista da engenharia, isto significa que somente uma quantidade muito pequena de hidrogênio pode difundir na parte interna da parede para a interface do revestimento do reator. Isto pode limitar criticamente o fenômeno do descolamento do revestimento [83, 85]. Este assunto será abordado com mais detalhe ao final deste capítulo.

Adicionalmente os resultados conflitantes também podem ser gerados quando estuda a absorção/dessorção de hidrogênio considerando vários materiais: a microestrutura é difícil de caracterizar devido a várias fases ou gradientes de composição.



(a)



(b)

Figura 2.32. Comparação da (a) difusibilidade e (b) solubilidade do hidrogênio da temperatura ambiente ($1,000/T = 3,36$) e a 650°C ($1,000/T = 1,08$) para vários tipos de aços Cr-Mo usados em plantas de refinaria. Adaptado de [83, 85].

2.2.4 Aprisionadores do hidrogênio no aço

O átomo de hidrogênio, após ser adsorvido, superficialmente, é absorvido e se difunde rapidamente na rede cristalina (em temperaturas próximas à ambiente), em função do seu pequeno diâmetro e grande mobilidade, através de difusão no estado sólido.

A interação do hidrogênio com as heterogeneidades da rede cristalina de um metal influencia na susceptibilidade à fragilização [86]. As heterogeneidades estruturais são sítios aprisionadores em potencial para o hidrogênio difusivo, e a natureza da interação do hidrogênio com estes sítios afeta a resistência do metal à fragilização por hidrogênio.

Interações locais na microestrutura entre hidrogênio e heterogeneidades podem iniciar uma série de eventos que levam à fratura e, por isso, há necessidade do conhecimento dessas interações. O acúmulo de hidrogênio em partículas de segunda fase e precipitados é, geralmente, considerado por promover a iniciação de microtrincas via fratura das partículas ou no enfraquecimento das interações precipitado-matriz.

O hidrogênio solubiliza-se no metal sólido em sítios intersticiais através da movimentação por difusão no estado sólido. Além disso, os átomos de hidrogênio também podem encontrar-se aprisionados em armadilhas da microestrutura, devido a maior energia de ligação do H. A ocupação dos sítios aprisionadores é determinada pela concentração e energia de ligação dos átomos de hidrogênio ao redor destes sítios da rede.

O transporte de hidrogênio é influenciado fortemente pela presença de aprisionadores de hidrogênio, tais como: contornos de grão, discordâncias, carbonetos e partículas não metálicas [87]. Estes sítios podem agir como aprisionadores de hidrogênio, devido à probabilidade finita de salto do hidrogênio para estes aprisionadores e porque o tempo de residência do hidrogênio nestes locais é mais longo do que num sítio normal de difusão, pois estes locais possuem uma probabilidade finita de salto de H [88].

A consequência do aprisionamento do hidrogênio é a diminuição da taxa de transporte deste átomo através do metal uma vez que esses locais de aprisionamento agem essencialmente como fontes ou sumidouros de átomos de hidrogênio. Então, a 2ª Lei de Fick não é mais válida. Efeito semelhante de alteração da taxa de transporte de hidrogênio no material ocorre quando aprisionadores de hidrogênio estão acumulados em uma camada na superfície do material.

Os aprisionadores com alta energia de ligação e alta saturabilidade específica (máximo número de átomos de hidrogênio que podem ser aprisionados por defeito) são aqueles que têm a maior ocupação, em razão da alta taxa de captura e baixa taxa de liberação de átomos de hidrogênio, e são tidos como os que devem mais contribuir para a fragilização por hidrogênio. Em contraste, metais contendo uma alta densidade de aprisionadores bem distribuídos (alta energia de ligação) e que têm uma baixa saturabilidade específica devem exibir pequena susceptibilidade à fratura. Portanto, identificar os tipos dominantes de aprisionadores é importante para a determinação da susceptibilidade à fragilização. Um aprisionador de hidrogênio é bem caracterizado se são conhecidos: a energia de ativação, E_{at} , para o escape do hidrogênio, a energia de ligação do hidrogênio, E_L , a densidade do aprisionador e a fração de ocupação do aprisionador. Também, o conhecimento dos fatores

que determinam a solubilidade e as propriedades de transporte do hidrogênio é importante para o entendimento do mecanismo de fragilização. Os diferentes sítios aprisionadores são apresentados na Figura 2.33.

Nas estruturas ccc, a energia de ativação da difusão do H é baixíssima, porém, a energia de ligação com as armadilhas é elevada. Defeitos desse tipo são chamados de armadilhas profundas, *deeptraps*, e neste caso leva a um aumento na energia de ativação da difusão aparente. Quando a estruturas são do tipo cfc, a energia de ativação da difusão do hidrogênio é maior, entretanto a energia de ligação entre o H e os defeitos é menor. Neste caso, os defeitos são chamados de *shallowtraps*, armadilhas rasas, e não tem efeito sobre o hidrogênio [89].

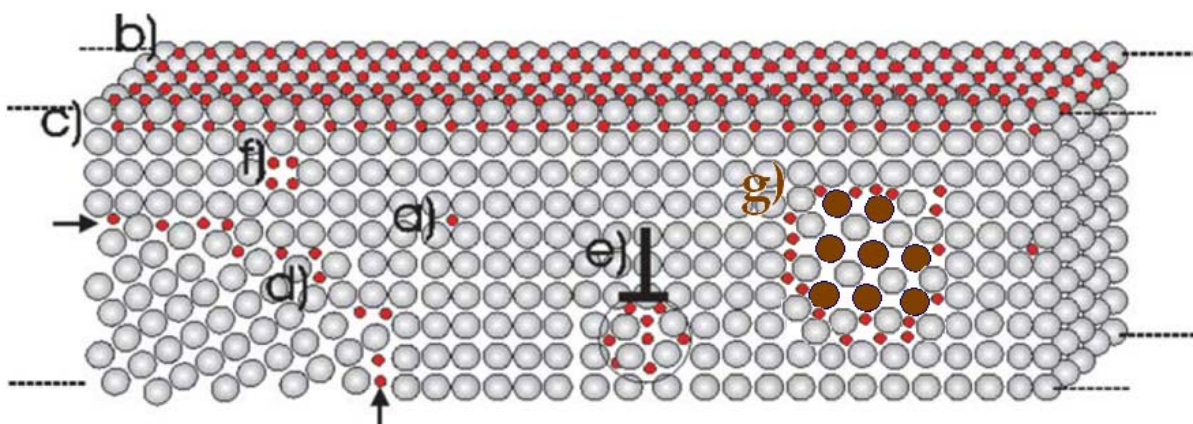


Figura 2.33. Apresentação esquemática dos tipos de defeitos e de acúmulo de átomos de hidrogênio ao longo da rede de uma matriz convencional: (a) sítios intersticiais, (b) adsorvido, (c) difundido, (d) contorno de grão, (e) discordâncias, (f) lacunas, (g) interfaces de precipitados Adaptado de [73 apud 90].

Uma possível configuração para a distribuição de energia potencial da rede cristalina não-perfeita com o hidrogênio pode ser observada na Figura 2.34. Observa-se que o hidrogênio não está distribuído de maneira uniforme na microestrutura do aço, durante a difusão. O hidrogênio se movimenta de um sítio intersticial a outro aleatoriamente e também pode ser aprisionado ou retardado por várias imperfeições e interfaces internas da rede cristalina, como contornos de grão, interfaces precipitado x matriz, discordâncias, lacunas, vazios, etc [51, 71]. Assim, a Figura 2.34 mostra a energia de ativação que se requer para o hidrogênio se difundir e se aprisionar, mostrando que a possibilidade do H ser aprisionado depende da probabilidade de saltos nesses sítios, a qual está relacionada com a densidade numérica destes sítios. Como há uma barreira de potencial que deve vencer, o átomo de H

poderá ser aprisionado [84]. Para que ele escape desse aprisionador é necessário fornecer energia ao metal.

Certamente que o coeficiente de difusão e, portanto, o transporte de hidrogênio é fortemente influenciado pelo seu aprisionamento. Por isto, é necessário entender como uma microestrutura complexa de uma liga interage com o hidrogênio, para compreender o mecanismo de aprisionamento destas armadilhas [91].

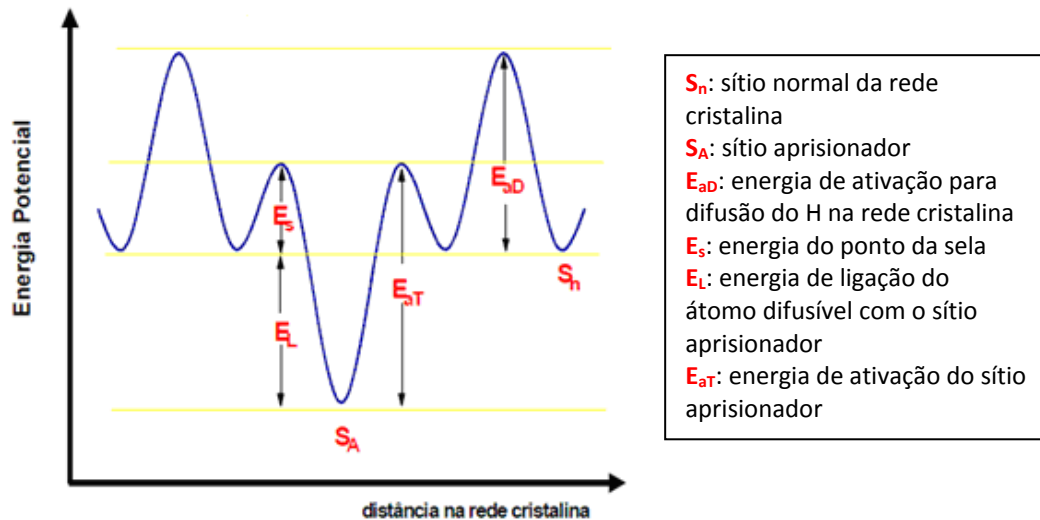


Figura 2.34. Diagrama esquemático representando os níveis de energia em torno de um sítio aprisionador. Adaptado de [93].

Sabe-se que a reação de evolução do hidrogênio dos sítios aprisionadores é um processo termicamente ativado e a derivada da taxa de evolução do hidrogênio é dada pela equação 21 abaixo [92, 93]:

$$\frac{dx}{dt} = A(1 - x) \exp(-E_{at}/RT) \quad (\text{Eq. 21})$$

onde:

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

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

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

T : temperatura (K);

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

A : constante da reação;

No termo “ $1 - x$ ” expressa a quantidade de hidrogênio remanescente no sítio aprisionador e o termo “ $\exp(-E_{at}/RT)$ ” representa a probabilidade do hidrogênio escapar do sítio aprisionador para um sítio normal.

Quando uma amostra carregada com hidrogênio é aquecida a uma taxa de aquecimento constante, a taxa de evolução do hidrogênio irá aumentar de acordo com a temperatura, uma vez que esta evolução de hidrogênio dos sítios aprisionadores é um processo termicamente ativado e são diretamente proporcionais à força do aprisionador. Entretanto, a quantidade de hidrogênio ainda presente nos sítios aprisionadores decresce depois de ser atingido um valor máximo. Neste momento, a primeira derivada da equação 21 é zero. Traça-se um gráfico da taxa de evolução do hidrogênio *versus* temperatura. Este gráfico formará um ou mais picos, relacionados a cada tipo de sítio aprisionador existente no material.

Quando classificamos um aprisionador segundo a sua reversibilidade, então é considerado a energia de ligação dos aprisionadores de H, a uma dada temperatura, isto é, a capacidade ou não que o H escapa de um sítio aprisionador e consegue retornar para a rede cristalina. Se um aprisionador é reversível, é que a ativação térmica é suficiente para vencer a energia de ligação com o aprisionador, liberando o átomo de hidrogênio para difundir-se (servem de fontes de hidrogênio), ou também poderíamos denominar de um aprisionador fraco. Se esse aprisionador é classificado como do tipo irreversível, então considera que esse sítio aprisionador consegue aprisionar o hidrogênio num tempo de residência na armadilha que excede em muito o tempo de difusão, atuando como um sumidouro, situação esta em que o átomo de H deixa praticamente de contribuir para o processo difusivo [51]. A este tipo de sítio denominamos de forte aprisionador. Há também os sítios aprisionadores intermediários, os quais possuem valores de energia de ligação com o H de caráter intermediário entre um aprisionador fraco e forte.

O aprisionamento forma um campo de elevadas tensões de estado triaxial ou microvazios formados na vizinhança das inclusões durante o processamento térmico do aço são suposições que representam uma grande concentração de hidrogênio e subsequente trincamento. Entretanto, há controvérsias quanto à energia de ligação [94]. Segundo ORIANI [78], a energia potencial envolvida no aprisionamento de hidrogênio varia em uma grande faixa de valores (de 0,1 a 1,0 eV, pelo menos). São exemplos de aprisionadores reversíveis em ferro, à temperatura ambiente: solutos intersticiais (C, N), átomos de titânio, contornos de baixo ângulo, discordâncias, campos de tensão elásticos, maclas. No entanto, contornos de alto ângulo, lacunas, poros, microtrincas, interfaces de AlN, TiC, MnS, Al₂O₃, TiN e a interface entre plaquetas de martensita, são exemplos de aprisionadores irreversíveis [93]. Além da composição química, uma grande variedade de parâmetros metalúrgicos pode influenciar também como: tipo, tamanho e distribuição de partículas de segundas fases, o tamanho de grão do aço [95], e o grau de trabalho a frio [96].

Para iniciar uma microtrinca, é necessário um valor crítico de acúmulo de hidrogênio aprisionado irreversivelmente. A nucleação de uma microtrinca depende da capacidade de acúmulo de hidrogênio em um aprisionador irreversível, da concentração crítica e da quantidade de hidrogênio aprisionado durante a exposição de um material a atmosferas ricas neste átomo [87].

A Figura 2.35 mostra um exemplo de transporte de hidrogênio através de discordâncias, no interior de um material com uma trinca pré-existente no seu volume. Em (a) as discordâncias nucleadas na superfície do material transportam átomos de hidrogênio em direção a uma falha. Em (b), ao passar por um aprisionador irreversível, I_H , uma parte dos átomos de hidrogênio fica retida. Em (c) uma outra parte dos átomos fica retida em um aprisionador de hidrogênio reversível, R_H . Em (d) os átomos de hidrogênio já estão distribuídos pelos aprisionadores e outro ciclo de transporte destes átomos pelas discordâncias é iniciado [97].

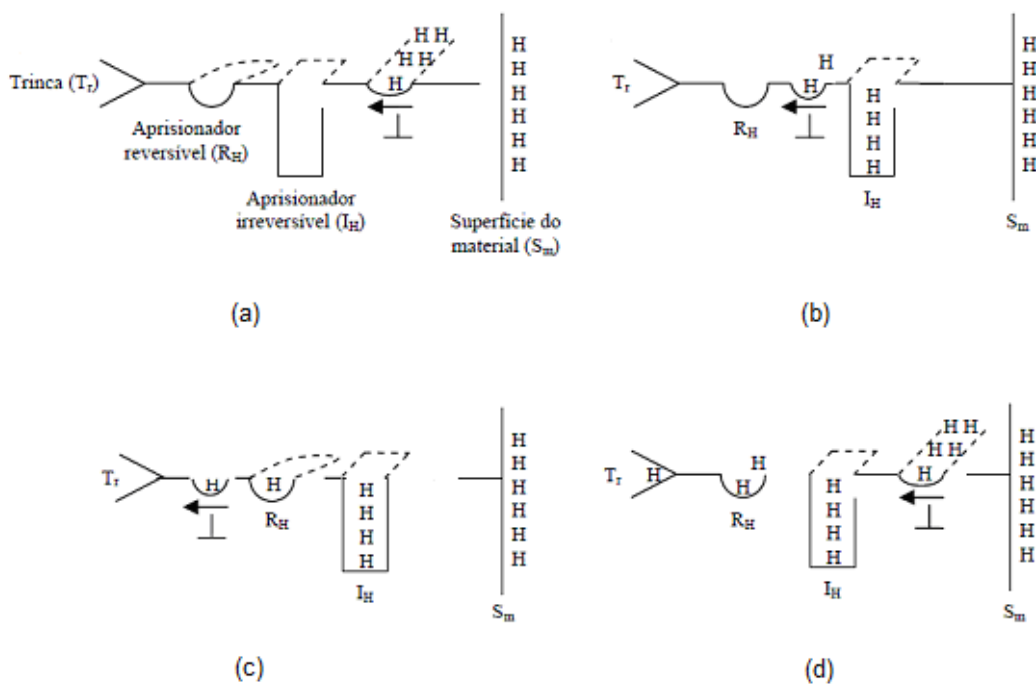


Figura 2.35. Transporte de hidrogênio através de discordâncias.

YOKOTA e SHIRAGA [98] avaliaram o teor de hidrogênio aprisionado pelos precipitados de vanádio num aço martensítico com a mesma composição, mas com as seguintes condições de tratamento térmico: aço A \rightarrow têmpera a partir de 930°C; aço B \rightarrow têmpera a partir de 1050 °C; aço C \rightarrow têmpera a partir de 930°C e revenimento para obter 1500 MPa; aço D \rightarrow têmpera a partir de 930°C e revenimento para obter 800 MPa de resistência. Seus resultados relatam que o efeito do aprisionamento pelos precipitados de vanádio foi muito forte e que o

aprisionamento pode ser irreversível. Quando se fez com maior temperatura e tempo de revenimento, condição do aço D, foram obtidos precipitados com mais finos carbonetos de vanádio, o que melhora o aprisionamento de H, pois carbonetos ultra finos de vanádio possuem coerência com a matriz e é natural que a energia de ativação para a liberação seja diferente para carbonetos de vanádio que possuem tamanho maior. Também foi revelado que a maior parte do H (mais que 90%) foi aprisionado nos carbonetos de V, entre os aços que foram revenidos, C e D, como podem ser visto na Figura 2.36.

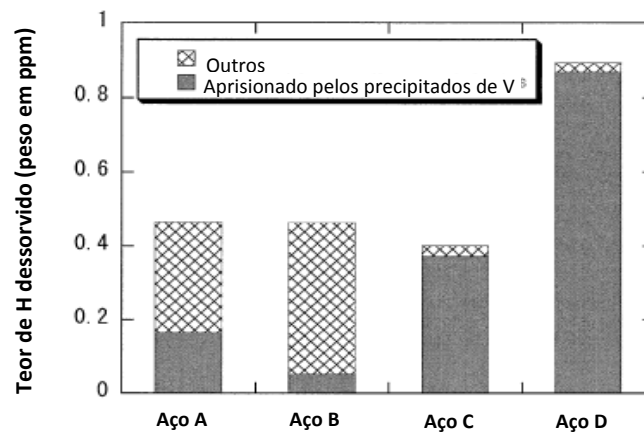


Figura 2.36. Teor de Hidrogênio decomposto das amostras de um aço martensítico. Adaptado de [98].

Pode-se concluir desta forma, que o V contribui significativamente para reduzir o efeito fragilizante que o H ocasiona em muitos equipamentos, sendo que este é responsável anualmente por enormes prejuízos econômicos às indústrias. Este avanço com a adição de V em aços Cr-Mo pode ser atribuído ao aprisionamento pelos carbonetos de V, que são comumente formados nestes materiais, uma vez que o H deixa de ser um elemento difusível e passa a ser um elemento fortemente aprisionado.

Entretanto, há um nível ótimo de quantidade de vanádio que pode ser inserido no aço. A Figura 2.37 mostra o efeito da proporção da adição de V no aço 2,25Cr-1Mo na redução de área numa amostra tensionada sem e com carregamento de hidrogênio.

Como pode ser visto, a perda de ductilidade diminui com um aumento do teor de V e os aços que contêm mais que 0,2% em peso de V têm alta resistência à fragilização pelo hidrogênio [2].

O aprisionamento do H pode acarretar as seguintes consequências em metais e ligas: (1) aumento da solubilidade aparente do H na matriz; (2) diminuição da difusividade aparente, aumentando o tempo de difusão; (3) promove a segregação do H e a conseguinte

concentração local, aumentando a fragilidade; (4) possível alteração na cinética da penetração em consequência das mudanças na atividade do H na superfície [51].

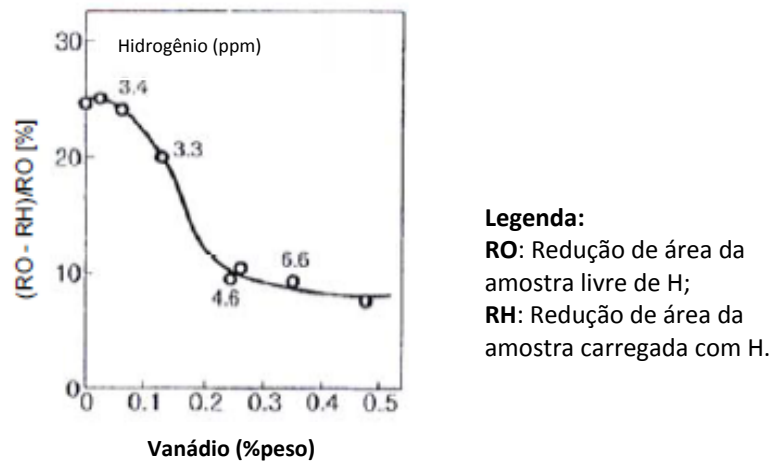


Figura 2.37. Efeito da adição de V na perda de ductilidade relacionada com a fragilização pelo H. Adaptado de [2, 99].

Em seus estudos PILLLOT [83] sobre difusão e solubilidade do hidrogênio mostrou que um reator construído com o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V é capaz de reter uma porção de hidrogênio na sua microestrutura mesmo após um longo tempo de degaseificação e medido ainda a temperatura de 200°C, diferentemente do aço convencional. Isto corresponde ao aprisionamento do hidrogênio. À temperatura ambiente, a quantidade de hidrogênio retidos é cerca de 5 ppm no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, Figura 2.38. O teor de hidrogênio aprisionado pode ser descrito conforme a seguinte equação 22:

$$C_t(T) = \max \begin{cases} 0 \\ 5,2 - 0,0167 T \end{cases} \quad (\text{Eq. 22})$$

onde, "T" é a temperatura em °C e "C_t" é a concentração de H aprisionado em ppm.

Pode ser observado que o teor de hidrogênio diminui linearmente da temperatura ambiente até atingir 300°C no aço com adição de vanádio.

Os carbonetos finos e ricos em V distribuídos dispersamente aprisionam o hidrogênio difusível no aço. Como resultado, os aços Cr-Mo modificados pelo V possuem menor coeficiente de difusão de hidrogênio que o aço Cr-Mo convencional, uma vez que os carbonetos de vanádio são capazes de aprisioná-los e assim tornar o aço CrMoV com maior capacidade de solubilizar o H [2]. A menor difusividade do hidrogênio melhora a resistência à fragilização pelo hidrogênio porque a concentração do mesmo na ponta da trinca é reduzida.

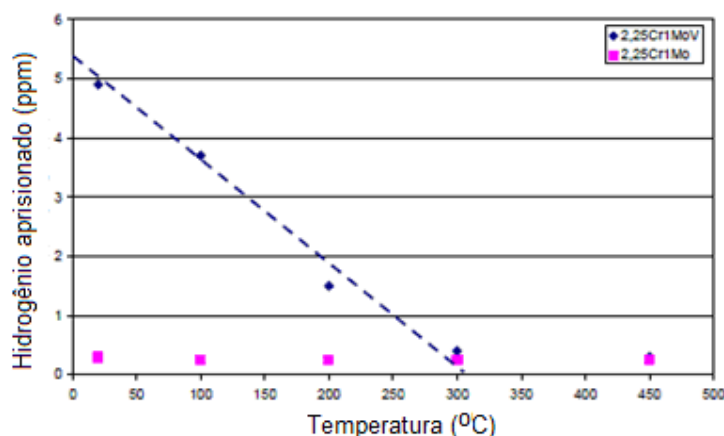


Figura 2.38. Quantidade de hidrogênio aprisionado nos aços 2,25Cr-1Mo e 2,25Cr-1Mo-V. Adaptado de [83].

Foi realizado um estudo sobre aprisionamento de hidrogênio nos aços Fe-Mo-C alta resistência com adição de 0,215% V, através do método de dispersão de nêutrons. Com este estudo foi possível detectar uma interação significativa do hidrogênio com os carbonetos VC e com os defeitos estruturais, introduzidos pela deformação plástica. O efeito dos defeitos da rede foi investigado comparando às amostras submetidas à laminação a frio, com 50% de redução. A amostra foi recristalizada e recozida, contendo 60% de precipitado de V disponível na forma esférica VC, Figura 2.39. Diferentes ciclos de carregamento de hidrogênio foram aplicados nesta microestrutura [100].

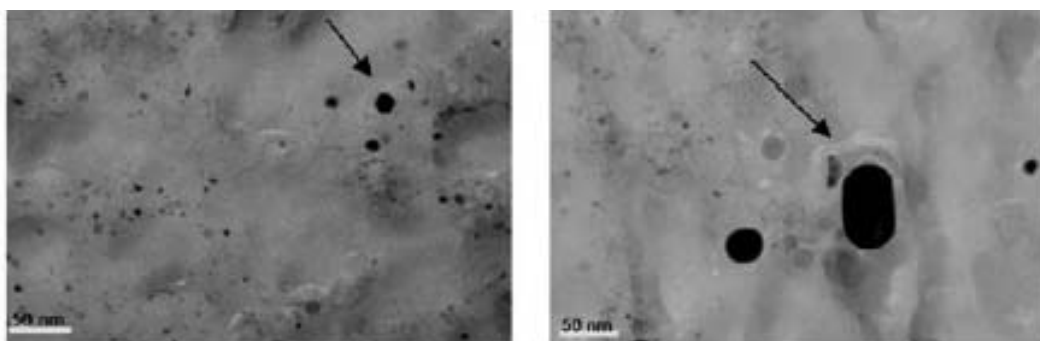


Figura 2.39. Microscopia eletrônica de transmissão a) precipitado VC numa estrutura de grãos parcialmente recristalizados e b) precipitados VC. Adaptado de [100].

Foi possível evidenciar uma significativa interação entre hidrogênio e defeitos estruturais ocasionados pela deformação plástica. A intensidade de dispersão dos nêutrons, relacionado com os defeitos estruturais diminuiu com a inserção de hidrogênio nas amostras. Isto foi possível, devido à redução na área da deformação parcial das discordâncias com a

segregação de hidrogênio. Com a degaseificação a 150°C, este efeito foi reversível devido a forte saída de gás de hidrogênio aprisionado fracamente nos defeitos cristalinos.

A interação entre o hidrogênio e o precipitado de VC teve um comportamento diferente: foi possível verificar um aumento da intensidade de dispersão de nêutrons ao carregar as amostras com hidrogênio devido ao aprisionamento homogêneo de hidrogênio no interior dos precipitados em vez da interface precipitado/matriz. Nestas condições mostrou-se que cerca de 5 ppm de hidrogênio podem ficar aprisionados na microestrutura, mesmo após a amostra ter sido submetida a 150°C, o que mostra que os carbonetos do tipo VC, são sítios aprisionadores fortes de hidrogênio. Estudos similares realizados por LEMUS [101] comprovam que os carbonetos tipo VC são fortes aprisionadores de hidrogênio. A ligação de carbono em carbonetos do tipo VC, retarda a precipitação de carbonetos de outros tipos que contenham molibdênio, por isso que o MC prevalece e é um forte aprisionador [51 *apud* 102].

2.2.5 Efeito da tensão elástica

A distinção entre o hidrogênio aprisionado e o hidrogênio difusível (na rede) é especialmente importante, bem como, o metal que está sujeito à aplicação de uma tensão na rede. Em particular, quando é aplicada uma tensão de tração, pode-se produzir uma deformação plástica e, conseqüentemente, a quantidade de discordâncias, que são resultantes das existentes, e de outros defeitos estruturais, aumentam significativamente [103].

Contudo, os reatores de hidroprocessamento e hidrocraqueamento, devido ao próprio processo de refino de petróleo, estão sujeitos a esforços mecânicos dentro do regime do limite de escoamento elástico do aço, associados a uma alta pressão de hidrogênio. Em síntese, os mecanismos propostos para a fragilização do hidrogênio no aço sugerem que este elemento diminui as forças de ligação entre os átomos da matriz facilitando a fratura frágil ou o hidrogênio pode aumentar a tensão requerida para emitir uma discordância necessária para uma fratura dúctil. A Figura 2.40 apresenta o modelo atômico com a aplicação de tensão elástica. Contudo o processo é muito complexo e estão envolvidas muitas variáveis.

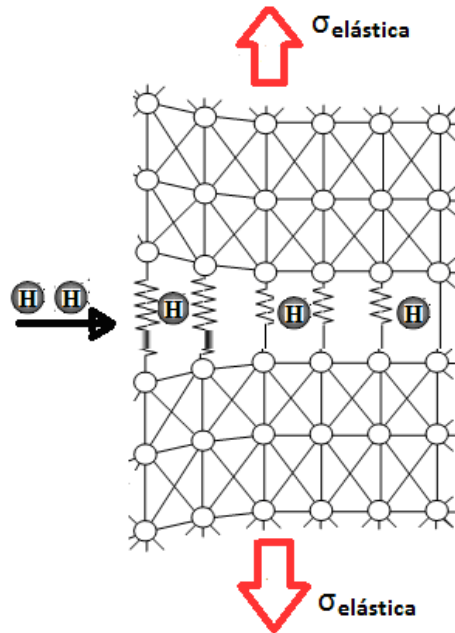


Figura 2.40. Figura esquemática com o modelo atômico com a aplicação de tensão elástica. Adaptado de [76].

O emprego da tensão elástica provoca um aumento no volume molar parcial de hidrogênio no metal. Este aumento é retratado pela equação 23:

$$\left[\frac{\partial \ln \frac{C_{H,\sigma h}}{C_{H,0}}}{\partial \sigma h} \right]_T = \frac{V_H}{RT} \quad (\text{Eq. 23})$$

onde:

C_H, σ_H : concentração de hidrogênio sob tensão;

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

V_H : volume molar parcial;

R: constante dos gases;

T: temperatura.

A aplicação de uma tensão elástica no material aumenta a permeabilidade de hidrogênio, chegando a concentração total do mesmo até valores duplicados e triplicados, como mostra a Figura 2.41 [104]. Já para tensões compressivas a concentração de hidrogênio tende a cair aproximadamente de 50%.

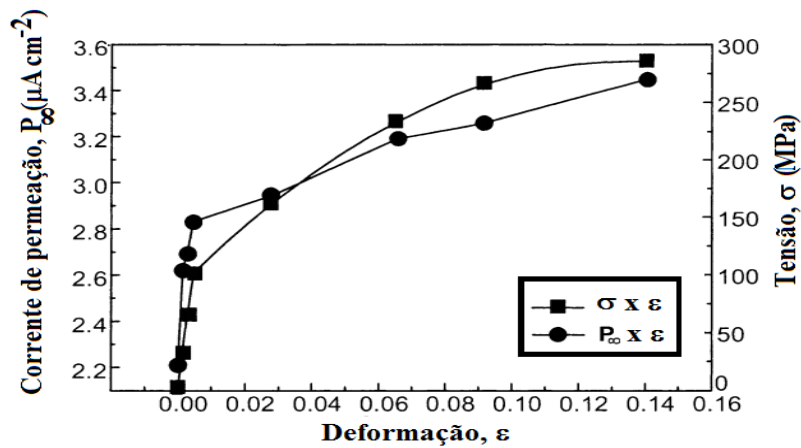


Figura 2.41. Influência da corrente de permeação do hidrogênio e na tensão *versus* deformação elástica na rede do ferro. Adaptado de [104].

A difusividade, no entanto, não é afetada, mas aumenta a solubilidade do hidrogênio na rede, conforme a 1ª Lei de Fick (equação 11). Entretanto, HADAM e ZAKROCZYMSKI [103] sugerem que o aumento da tensão elástica causa um acréscimo na solubilidade do hidrogênio, mas este acréscimo é situado nos sítios de aprisionadores irreversíveis, como interfaces, o qual propõe que o mecanismo atuante é o de energia de superfície. Desta forma, a concentração de hidrogênio aprisionado irreversivelmente é constante no regime elástico e no regime plástico aumenta, pois há o aumento da densidade de discordâncias e conseqüentemente, há a diminuição no coeficiente de difusão, como apresentada pela Figura 2.42 [104]. Nos sítios reversíveis, ao reduzir a temperatura, o hidrogênio pode ser liberado, difundindo-se pelo material e produzindo um aumento local na concentração, podendo ocasionar a aceleração do processo de degradação do material [105].

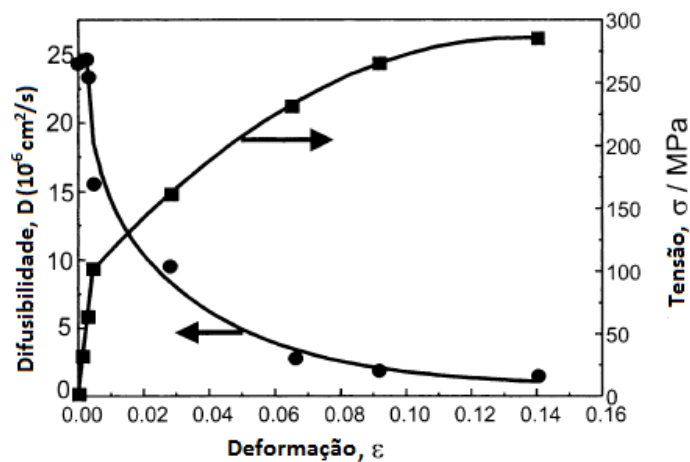


Figura 2.42. Comportamento da difusibilidade do hidrogênio com a deformação elástica e plástica do ferro. Adaptado de [100].

O fluxo de hidrogênio (J) também é dependente do nível de tensão elástica (σ_e) aplicada, como mostram FRAPPART [106] nos seus estudos para um aço martensítico, Figura 2.43 a seguir:

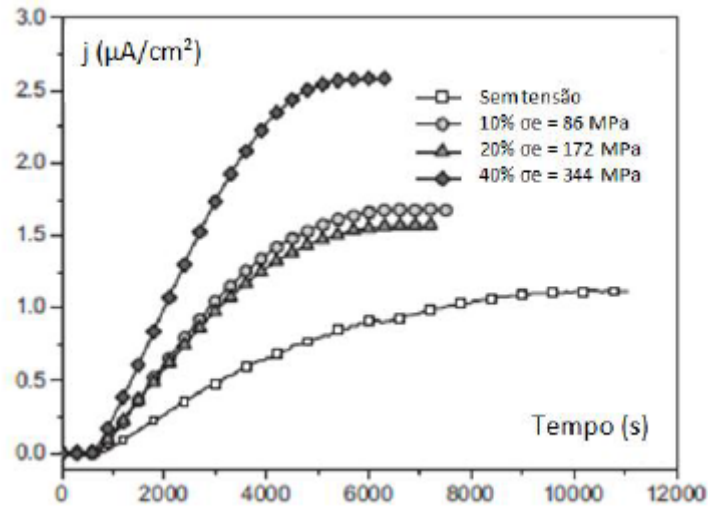


Figura 2.43. Curva de permeabilidade para diferentes níveis em percentagem de tensão elástica. Adaptado de [106].

A quantidade de fluxo se determina a partir da quantidade de hidrogênio (Q_H) que passa através da superfície da área (A) por um determinado tempo (t). Com a aplicação de uma tensão elástica o fluxo de hidrogênio se direciona para uma determinada ocupação preferencial da rede cristalina. A partir daí pode se observar uma relação entre difusividade *versus* tensão elástica. Nos sítios reversíveis, a concentração de hidrogênio aprisionado aumenta com a tensão elástica em decorrência da distorção da rede na interface matriz/precipitado. Uma diminuição da difusividade é notada à medida que se excede o limite de escoamento. Isto pode ser atribuído à geração de defeitos permanentes, principalmente discordâncias, característica do regime plástico, nas quais tendem a aprisionar fortemente o hidrogênio difusível. Porém, a difusão permanece constante, pois estes sítios aprisionadores não afetam a difusividade do material. Foi demonstrado que a aplicação da tensão elástica neste aço aumentou a solubilidade aparente do hidrogênio e que isto representou um aumento de cerca de 60% de inserção de hidrogênio na microestrutura [106].

Havendo uma atmosfera rica em hidrogênio e um determinado potencial químico na superfície do material, a rede cristalina se expande em função do deslocamento dos átomos para sítios regulares, resultando numa distorção e aumenta a deformação global dentro da rede cristalina. Aumentando a tensão aplicada, as ligações atômicas do metal começam a se

romper, caracterizando a entrada no regime plástico, e a capacidade do material em acomodar deformação plástica é reduzida, ocorrendo o efeito HELP, ocasionando perda de ductilidade.

Uma das teorias mostra que, os elementos intersticiais se difundem para regiões de alta triaxialidade de tensões a frente das pontas das trincas, levando uma a uma alta concentração de hidrogênio, atingindo o limite de solubilidade da região e reduzindo as forças de ligação que podem resultar na nucleação de uma trinca frágil. Como mostra a Figura 2.44, os processos que poderiam conduzir à fratura induzida pelo hidrogênio são explicados pelo enfoque ALPH (aumento local da plasticidade pelo hidrogênio - ou HELP, *hydrogen enhanced localized plasticity*) [107, 108, 109]:

1) após a iniciação de um microvazio e com a aplicação de tensões externas, é produzida localmente uma concentração de esforços de tração na sua vizinhança. Começa a formar uma microtrinca; 2) Esta distribuição de tensões atrai o hidrogênio, que prefere os sítios intersticiais ligeiramente alongados, devido a alta triaxialidade de tensão; 3) Os átomos de hidrogênio segregados na ponta da trinca agem impedindo a mobilidade das discordâncias e inibindo o crescimento da trinca e produz um endurecimento localizado, o que pode ser entendido como um aumento local da plasticidade. Mas com o aumento da tensão, podem facilitar a geração de discordâncias e aumentar a mobilidade das mesmas, o que gera deformação plástica extensiva na frente da trinca e junto com a localização do deslizamento devido à inibição do deslizamento cruzado. Isto permite a propagação da trinca em níveis de tensão menores, prévio ao escoamento geral, longe da ponta da trinca, levando o metal a fraturar por clivagem, isto é, com menor ductilidade. Este tipo de fragilização é um problema grave, pois poderá restringir severamente certas condições de serviço devido à rápida difusão deste elemento.

Outras observações feitas por BIRNBAUM e SOFRONIS [108] e por NAGUMO [110] com microscopia eletrônica de varredura e transmissão, respectivamente, comprovaram um aumento na mobilidade das discordâncias produzidas pelo acúmulo de hidrogênio. Resultados obtidos por FERREIRA *et. al* [111] com microscopia eletrônica de transmissão *in situ* experimentalmente mostram claramente que o hidrogênio em solução sólida diminui as interações elásticas entre as discordâncias e outros obstáculos que impedem seu movimento, concordando também com os resultados obtidos por [84].

Pesquisas realizadas por MARTINEZ-MADRID [112] evidenciaram os mecanismos de quasi-clivagem, superfície plana de fratura e fratura intergranular no Ni-201, e concluíram que a deformação plástica é acelerada pela presença do hidrogênio. Elevados níveis de hidrogênio

para locais específicos desempenha um papel fundamental, pois endurece a matriz e leva o metal à fragilização pelo hidrogênio.

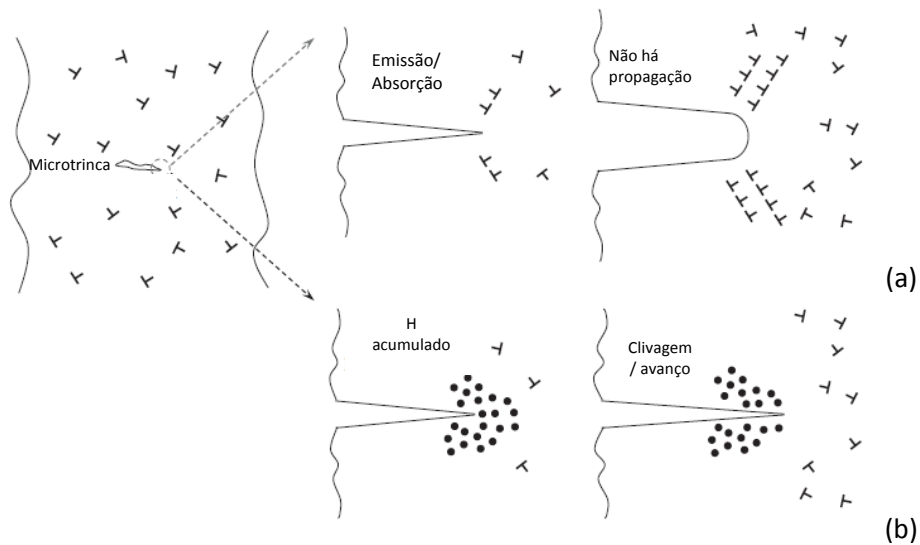


Figura 2.44. Esquema que mostra a evolução de uma microtrinca pré-existente durante carregamento: (a) ausência de H, com trinca com ponta atenuada e sem nenhuma propagação e (b) na presença de H, onde há acúmulo de H próximo à ponta da trinca que inibe a emissão e absorção, levando a fratura por clivagem. Adaptado de [107].

Na termodinâmica, o potencial químico μ dos elementos intersticiais (o hidrogênio, neste caso), é expresso pela equação 24:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(C_{H_0}) \quad (\text{Eq. 24})$$

Relacionando o potencial químico com a energia de formação de defeitos, através da equação $d\gamma = -\Gamma d\mu_i$, obtém-se o gráfico da Figura 2.45. Observa que o metal sem a presença do hidrogênio tende a ter uma energia interfacial maior, γ_0 . Quanto mais átomos de hidrogênio são absorvidos e os mesmos se difundem e segregam em uma interface, sejam contornos de grão ou contornos entre as fases, haverá um aumento de μ . Em consequência, a energia interfacial diminui. Se for ultrapassado um valor de potencial químico μ_i^0 , a partir do qual, a probabilidade de formação de uma nova interface é grande, esta redução será mais abrupta (entre μ_i^0 e μ_{cr}). Isso ocorre, por exemplo, quando inicia uma trinca no material [113].

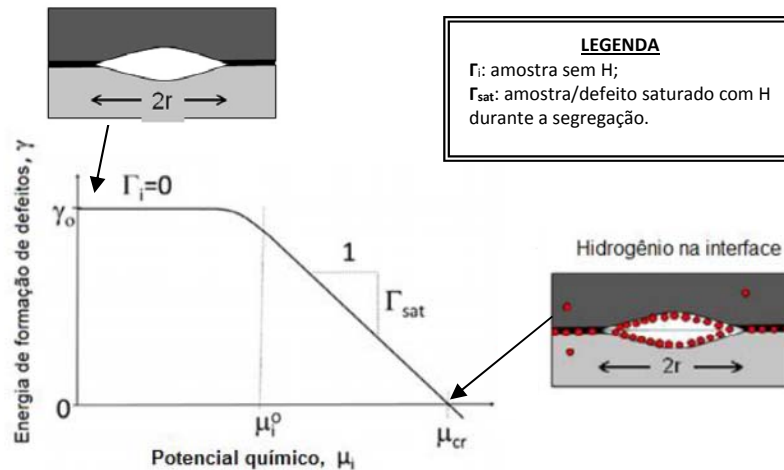


Figura 2.45. Gráfico esquemático relacionando a energia de formação de defeitos com o potencial químico à medida que vai saturando com hidrogênio. Adaptado de [113].

A aplicação de uma tensão elástica altera o potencial químico [114]. Isto agrega mais um componente na equação 25, da seguinte maneira:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(C_{H_0}) - \sigma_m V_H \quad (\text{Eq. 25})$$

onde:

μ_0 : potencial de H sem tensão elástica;

C_{H_0} : concentração de H sem tensão;

σ_m : tensão hidrostática;

V_H : volume molar parcial de H.

Assim, é deduzida a equação 26 que relaciona a C_{H_0} , σ_m e o V_H :

$$\ln \left(\frac{C_H}{C_{H_0}} \right) = \frac{\sigma_m V_H}{RT} \quad (\text{Eq. 26})$$

O aumento da tensão elástica é embasado nas teorias das equações 25 e 26, em que há um aumento da concentração de hidrogênio e esta por sua vez diminui a energia interfacial para a formação de novas superfícies, o que se infere na perda de ductilidade observada em corpos de prova hydrogenados sob tensão. Entretanto, isso pode variar caso a caso dependendo do eletrólito, da densidade de corrente, da fugacidade e que mudam a desorção e a permeação do hidrogênio na microestrutura do metal [115].

A Figura 2.46 mostra o estudo realizado por BRASS e CHÊNE [105] no aprisionamento do hidrogênio no aço 2,25Cr-1Mo hydrogenadas previamente ao ensaio de tração. A corrente catódica influencia fortemente na permeação, resultante de carregamento com hidrogênio proveniente de diferentes soluções eletrolíticas, uma básica e outra ácida, pois dela está

relacionada a atividade do hidrogênio, Figura 2.46(a). A taxa de deformação empregada durante o ensaio também exerce uma relação com a quantidade de solubilidade na rede cristalina: menores taxas aumentam a solubilidade do hidrogênio na rede.

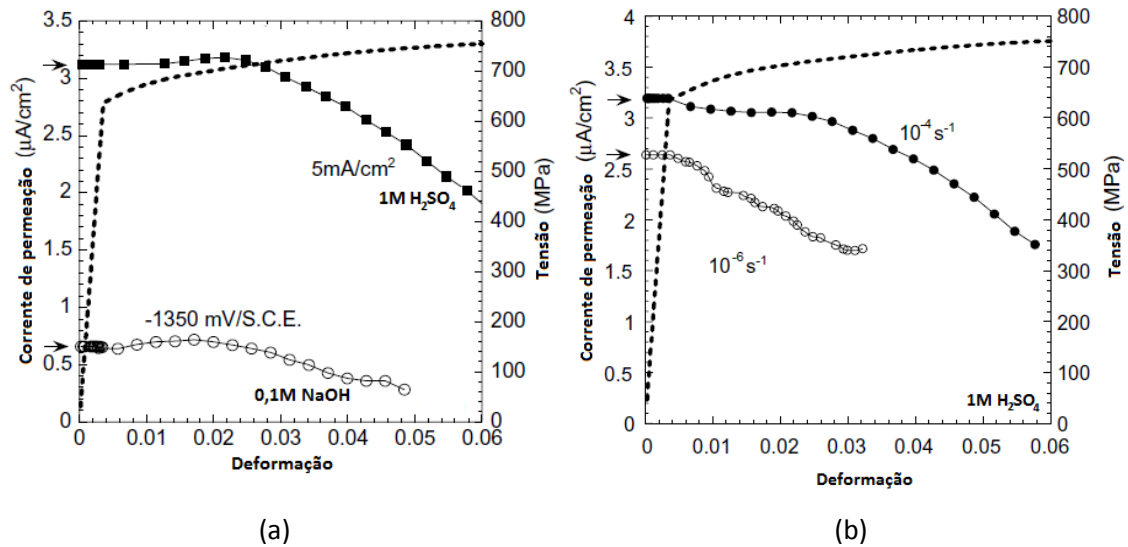
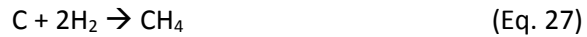


Figura 2.46. Influência do hidrogênio num ensaio em corpos de prova de tração do aço 2,25Cr-1Mo previamente carregados: (a) corrente de carregamento com solução de 0,1M NaOH e 0,1M H₂SO₄ e (b) taxa de deformação de 10⁻⁴ e 10⁻⁶s⁻¹. Adaptado de [105].

FLITT e BROCKRIS [116] também sugerem que é possível um mecanismo de corrosão de trincas sob tensão (quando se tem grande quantidade de hidrogênio absorvido), quanto maior for o pH da solução eletroquímica, pois haverá uma descontinuidade do crescimento da trinca em ambientes aquosos e sob condições de carregamento eletroquímico.

2.2.6 Ataque pelo hidrogênio

À temperatura ambiente, o gás de hidrogênio não permea no aço, mesmo a altas pressões. Por isso, aços carbono comuns são materiais comumente usados para cilindros que transportam hidrogênio a pressão de até 14MPa. Entretanto, em condições de alta pressão de hidrogênio e temperaturas moderadas, pode ocorrer a fragilização pelo hidrogênio [8]. Em altas temperaturas, o hidrogênio molecular se dissocia na forma atômica, o qual pode facilmente penetrar, se acumulando em poros e microporos, associados com inclusões no contorno de grão e outros defeitos microestruturais. Sob estas condições, a difusão do hidrogênio é mais rápida. Assim, o hidrogênio pode reagir com carbono do aço, provocando a dissolução de diferentes tipos de carbonetos e causar uma descarburização. Esta forma de fragilização é chamada de *ataque pelo hidrogênio à alta temperatura* e pode ser representada pela da seguinte forma [117]:



acoplado com a reação de decomposição da cementita:



O processo de hidrogenação geralmente requer padrões e materiais que não podem ser garantidas por outras operações na indústria do petróleo, no qual num estágio avançado pode se tornar inadequado para uma operação segura. Os aços que contém Cr e Mo podem ser usados sob estas condições.

A efetiva resistência dos aços que operam com hidrogênio a elevadas temperaturas e pressões resultam em alta tensão, tratamento térmico, composição química e além de revestimento.

A Figura 2.47 ilustra a resistência dos aços ao ataque pelo hidrogênio a elevadas temperaturas e pressões de hidrogênio. Através deste gráfico, conhecido por *Curva de Nelson*, é possível verificar as condições de operação no qual a descarburização pode ocorrer, de modo que fornecem o limite de utilização dos aços sob atmosfera de hidrogênio. Abaixo da curva estão as performances satisfatórias para o aço ser utilizado [1]. Os aços 2,25Cr-1Mo-0,25V podem ser considerados semelhantes ao 3Cr-0,5Mo [8].

À alta temperatura, o hidrogênio pode atacar o aço por dois caminhos:

- Descarburização superficial: Não produz fissura. Os efeitos na superfície são leves, redução localizada na resistência e dureza e um aumento na ductilidade. A explicação mais aceita para este fenômeno é baseado na migração de carbono da superfície onde um composto gasoso de carbono é formado, tornando o aço menos rico em carbono. A zona aumenta com a profundidade em função da difusão dos átomos de carbono em direção a superfície, Figura 2.48 [8]. Carbonetos mais estáveis liberam carbono mais lentamente em temperaturas mais altas [118].
- Descarburização interna e fissura: Esta descarburização e fissura são precedidas por um período de incubação que depende da temperatura e pressão parcial de hidrogênio. Também causado pela permeação do hidrogênio no aço, reagindo e formando CH_4 , que consiste em uma molécula grande. O metano formado não pode se difundir para fora do aço e, se acumula nos vazios e nos contornos de grão. O H continua se difundindo formando mais CH_4 . A pressão deste gás aumenta e resulta em alta tensão localizada. Assim esses vazios crescem e começam a se ligar, a qual leva a formação de fissuras e trincas no aço, e conseqüentemente a uma deterioração substancial das propriedades mecânicas conforme ilustrado na Figura 2.49 [119].

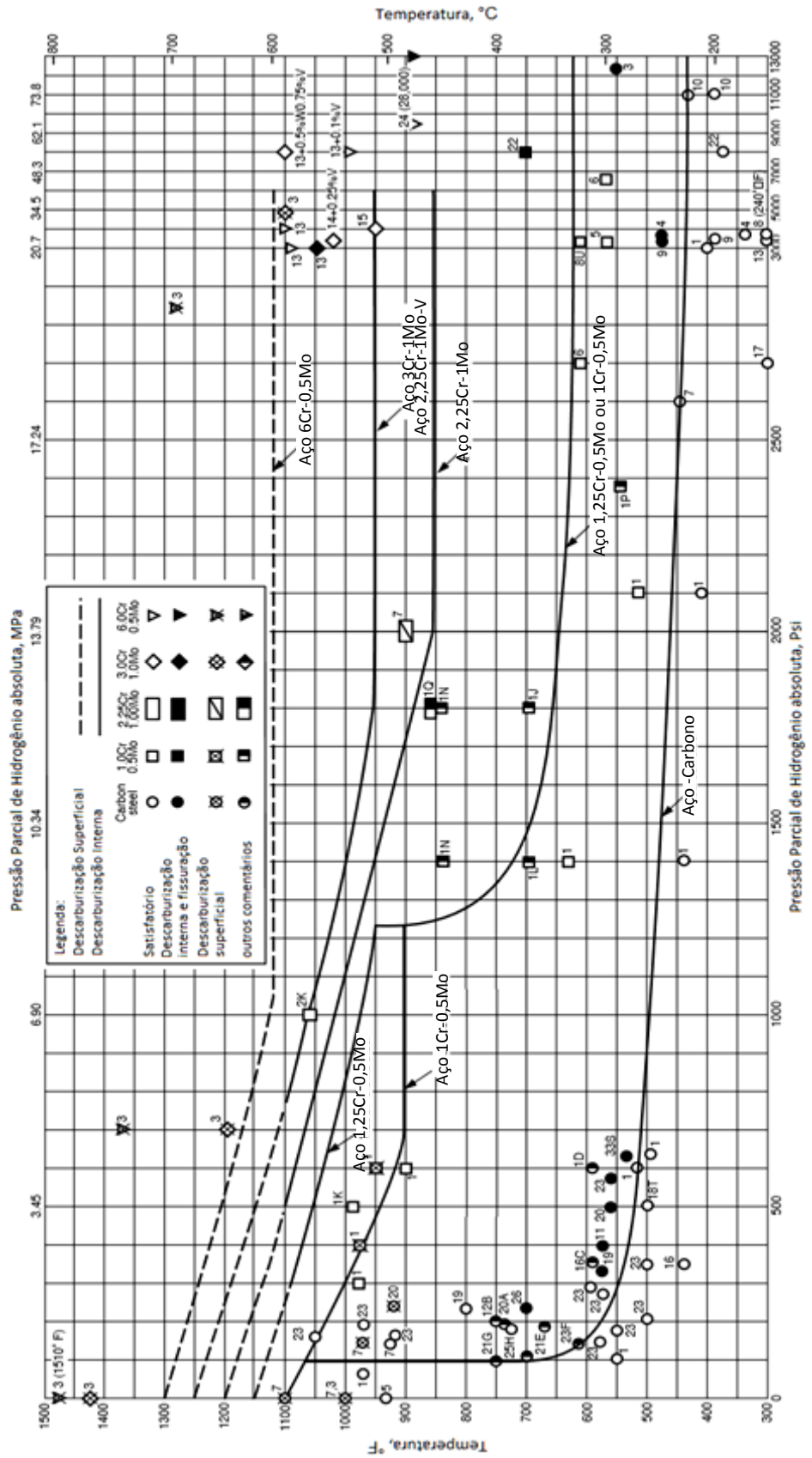


Figura 2.47. Curva de Nelson definindo o limite de operação para várias ligas. Adaptado de [8].

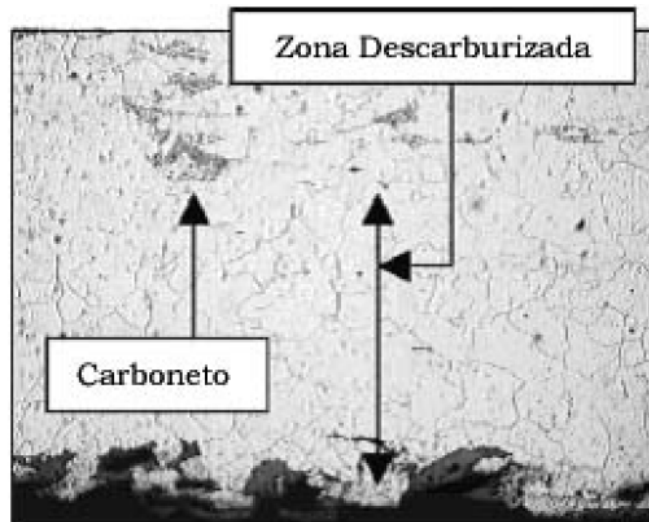


Figura 2.48. Superfície descarburizada (aumento 500x) [118].

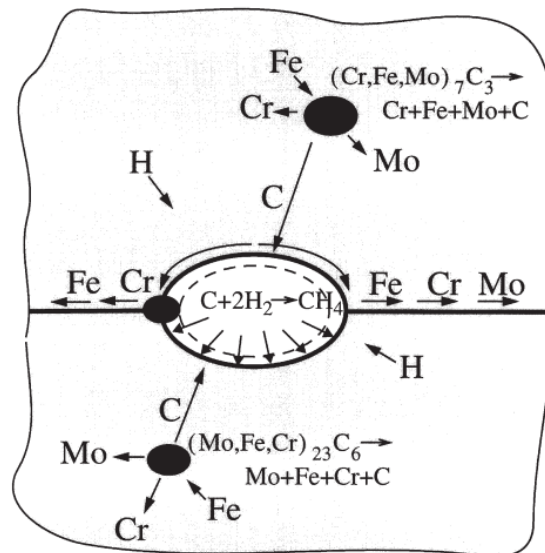


Figura 2.49. Diagrama esquemático do fenômeno de ataque pelo hidrogênio [119].

A combinação de alta temperatura e baixa pressão parcial favorece a superfície de descarburização sem que ocorra o segundo. A combinação de baixa temperatura (mas acima de 221°C) e alta pressão parcial de hidrogênio favorece a descarburização interna. A presença de inclusões não-metálicas tende a aumentar a extensão dos danos por bolhas. Quando o aço possui impurezas segregadas, o acúmulo de hidrogênio nessas áreas pode causar bolhas [8].

A adição de elementos estabilizadores de carbono no aço reduz a tendência de fissuração interna. Elementos como Cr, Mo, W, V, Ti e Nb reduz o número de sítios de nucleação pela formação de carbonetos mais estáveis o qual resistem à reação com o hidrogênio e, portanto, diminuem a propensão em formar metano.

A adição de V nos aços Cr-Mo contribui para a alta estabilidade termodinâmica dos carbonetos, resultando na redução da pressão de metano, suprimindo a influência do H [2]. Os aços em cuja composição há V, se caracterizam por possuir alta resistência à fluência e são menos susceptíveis ao ataque pelo H. Essa característica é promovida pelos precipitados de V aprisionarem o H, diminuindo a difusibilidade do mesmo no aço [10]. Essa característica é promovida pelos precipitados de V aprisionarem o H, diminuindo a difusibilidade do mesmo no aço.

2.2.7 Descolamento induzido pelo hidrogênio em solda de revestimento

Uma consequência da difusão e o acúmulo de H no aço é o descolamento da solda de revestimento. Nas condições de hidroprocessamento, o aço deve ser protegido da corrosão por sulfetos, causados pelos sulfetos de hidrogênio presentes no fluxo do processo. A proteção é fornecida normalmente pela solda de revestimento ou "*welding-overlay cladding*" de aço inoxidável austenítico sobre o metal de base 2,25Cr-1Mo-0,25V, embora este trabalho não aborde este tema. Entretanto, os reatores podem geralmente desenvolver um descolamento durante as paradas de produção devido à concentração de hidrogênio na interface de ambos os aços [2]. A tendência do descolamento pode aumentar com o aumento da pressão parcial de hidrogênio, aumentando a temperatura de operação e com a rápida taxa de resfriamento da temperatura de operação, pois o hidrogênio aprisionado induz a formação de trinca a frio que é um problema potencial na soldagem dos aços convencionais Cr-Mo.

A escolha do aço inoxidável austenítico da série 300, em geral, com uma espessura que não deverá exceder 10 mm no total, para o revestimento interno dos reatores de hidroprocessamento é atribuído a suas características de baixa difusibilidade e alta solubilidade do hidrogênio, mesmo quando submetido a altas temperaturas e pressões. Durante o serviço, a distribuição de hidrogênio através da parede do reator consiste num gradiente linear no revestimento do aço inoxidável e no aço Cr-Mo(V). O teor de hidrogênio é maior no revestimento que no aço baixa liga porque a solubilidade do hidrogênio é maior no primeiro. Na parada de produção do reator, por exemplo, o aumento do teor de hidrogênio na interface durante e após o resfriamento é devido à variação da difusividade e solubilidade do hidrogênio com a temperatura.

PILLOT *et. al* [83] realizaram um conjunto de simulações para determinar a distribuição de hidrogênio na parede de um reator com revestimento de 5mm de espessura de aço inoxidável austenítico nos metais de base 2,25Cr-Mo e 2,25Cr-1Mo-0,25V com espessura de 227mm numa operação de 170 bar de pressão a 425°C. Antes da parada, um ciclo de 2.000h

de carregamento foi simulado para alcançar uma condição estável no reator. A quantidade de hidrogênio máxima na interface foi estimada no final da seqüência de resfriamento, isto é, 1000h e após longo tempo de desgaseificação (3.000h) para promover a supersaturação na interface. É observada uma drástica redução da quantidade de hidrogênio, no caso do aço 2,25Cr-1Mo-V, sendo que este possuiu uma quantidade 15 vezes menor que o 2,25Cr-1Mo. Isto se deve a menor quantidade de hidrogênio à baixa temperatura o qual implica numa menor migração de hidrogênio do metal de base para o aço inoxidável (revestimento) durante o resfriamento do reator que habilidade de aprisionamento de hidrogênio com a diminuição da temperatura do reator.

2.3 Métodos de análise da interação do hidrogênio com a microestrutura

A quantificação e a avaliação da interação entre os sítios aprisionadores são importantes para entender os mecanismos de falha pelo hidrogênio. Estas falhas são causadas pela adsorção superficial do hidrogênio, seguida pela absorção e os fenômenos de difusão/aprisionamento, como descrito pela Tabela 2.10. Por isso que quantificar a concentração de hidrogênio e assegurar a interação dos diversos sítios aprisionadores com os átomos de hidrogênio são fundamentais para melhorar o desempenho de um equipamento. Uma microestrutura é difícil caracterizar devido os vários gradientes de fase ou composição, sobretudo numa junta soldada e num aço com grande propensão em formar carbonetos [106].

Para assegurar informações confiáveis sobre a solubilidade, a interação com a microestrutura, a formação de hidretos, a difusividade, a movimentação e a localização do hidrogênio, podem ser utilizadas algumas metodologias e técnicas [120]. As três técnicas que serão abordadas neste trabalho são:

1) Espectroscopia de Dessorção Térmica (TDS – *Temperature Desorption Spectroscopy*): é um conveniente método para determinação da quantidade de hidrogênio absorvido nos metais e sua interação com a matriz metálica é pela medida eletroquímica da taxa de dessorção do hidrogênio. Com este método pode ser mensurada a quantidade de hidrogênio aprisionado na matriz e a energia de dissociação do hidrogênio dos sítios aprisionadores através da energia de ativação da dessorção ΔE_T , a energia de ligação E_s , a densidade de sítios e a fração de ocupação dos sítios [121, 122; 123]. Assim, é possível fazer a medida da dessorção que permite a determinação da quantidade de hidrogênio que escapa desses sítios. A presença dessas imperfeições microestruturais, como contorno de grão, lacunas, discordâncias, partículas de segunda fase, geralmente aumenta a energia de ativação para dessorção [122, 128].

2) Permeação eletroquímica: é possível determinar o teor de H aprisionado irreversivelmente e, assim, a permeabilidade, a difusividade aparente e a solubilidade aparente [79];

3) Permeação gasosa: também é utilizada para determinar a permeabilidade, a difusividade aparente e a solubilidade aparente do hidrogênio desde a temperatura ambiente até o aquecimento a 500°C com uma pressão de H. Consiste no mesmo princípio que a permeação eletroquímica.

Um importante método que pode ser utilizado para calcular a difusividade aparente, é o da interseção da tangente do ponto de inflexão, com o nível inicial com fluxo (J_i) igual a 0, o qual fornece o tempo (t_b), para determinar a difusividade, solubilidade e a permeabilidade, cujas fórmulas estão na Tabela 2.12, determinada pelas equações 29, 30 e 31.

Tabela 2.12. Método usado para calcular a difusividade, solubilidade e permeabilidade.

Tempo	Metodologia	Difusividade D [m ² /s]	Solubilidade S [mol.H/m ³ .Pa ^{1/2}]	Permeabilidade Φ [mol.H/m.s.Pa ^{1/2}]
Inflexão (t_b)	Interseção da tangente ao ponto de inflexão e J=0	$D = \frac{0,76 L^2}{\pi^2 t_b}$	$S = \frac{J_{\alpha} L}{D \sqrt{P}}$	$\Phi = J_{\alpha} L / \sqrt{P}$
		(Eq. 29)	(Eq. 30)	(Eq. 31)

Observa-se que o tempo para ocorrer à difusão do hidrogênio, ou seja, para que os átomos atravessem a espessura da amostra, diminui com o aumento da temperatura, enquanto que o fluxo que permeia aumenta também apresenta a mesma variação. A solubilidade do hidrogênio portanto, pode ser obtida através da integral do fluxo como mostra a Equação 32 a seguir:

$$S_{ap} = \frac{2}{L} \int J_i(t) dt \quad (\text{Eq. 32})$$

Onde: L = espessura e $J_i(t)$ = fluxo.

O ensaio de permeação gasosa e o ensaio de permeação eletroquímica são realizados pelo mesmo princípio, mas diferença básica é que no primeiro o hidrogênio é fornecido por um cilindro de gás pressurizado deste elemento. Desta forma, a metodologia para encontrar a difusividade, solubilidade e permeabilidade é a mesma para a permeação gasosa, utilizando t_b , podendo utilizar a Tabela 2.12 como parâmetro. Entretanto, na permeação eletroquímica não precisa considerar nos cálculos a pressão de hidrogênio.

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Foram utilizados corpos de provas confeccionados a partir de uma chapa de aço de 2,25Cr-1Mo-0,25V com uma junta soldada cedida ao PEMM/COPPE-UFRJ pela empresa Exterran Belleli Energy CPE através da Petrobras¹. O documento técnico que foi utilizado para a qualificação do procedimento de soldagem (QPS) foi entregue junto com a chapa. Neste, se descreve os parâmetros e consumíveis de soldagem, mas não o passo-a-passo, com temperaturas exatas dos passes, soldadores, contrassolda e todos os detalhes utilizados para a fabricação da junta. Esses dados são descritos no documento Registro Qualificação de soldagem (RQP), que são *know-how* de soldagem da chapa e de propriedade restrita da empresa fabricante.

O metal de base utilizado para soldar esta chapa foi o ASTM A-542 tipo D-Cl.4a, segundo consta na QPS. A chapa foi temperada e revenida [7].

A solda foi realizada com os processos de soldagem de arco submerso simples e de múltiplos arames com multipasse. Os parâmetros de soldagem e os consumíveis utilizados são apresentados na Tabela 3.1.

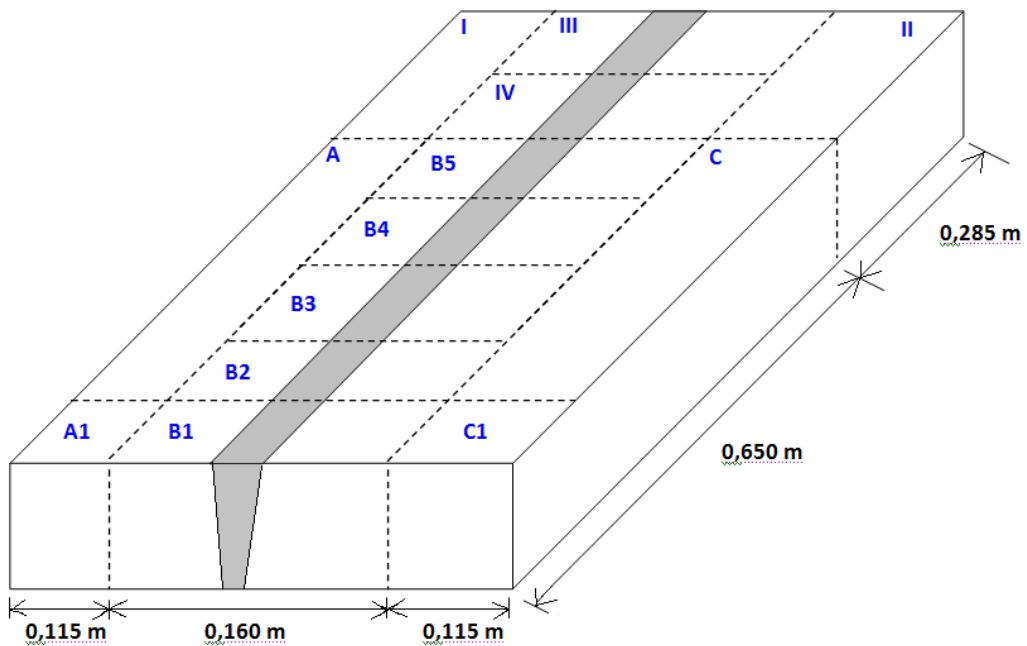
Tabela 3.1. Parâmetros de soldagem e consumíveis utilizados no processo de soldagem [adaptado da Qualificação de procedimento de Soldagem, anexo 1].

Parâmetros	Arame simples	Múltiplos arames (Tandem)	
		Líder	Secundário
Processo	SAW		
Arame sólido	S1 Cr-Mo-2V	S1 Cr-Mo-2V	
Diâmetro do eletrodo	4 mm	4 mm	
nº SFA	5.23	5.23	
Classificação AWS	EGR	EGR	
F. nº / A. nº	6 / NA	6 / NA	
Velocidade de soldagem	40-45 cm/min	78- 83 cm/min	
Corrente	alternada	alternada	
Amperes	490-500	490-500	
Voltagem	29-30	29-30	32-33 V
Aporte térmico	22,50 KJ/cm	24,23 KJ/cm	
Eletrodo	simples	múltiplo	
Tipo de fluxo	UV 430 TTRW	UV 430 TTRW	

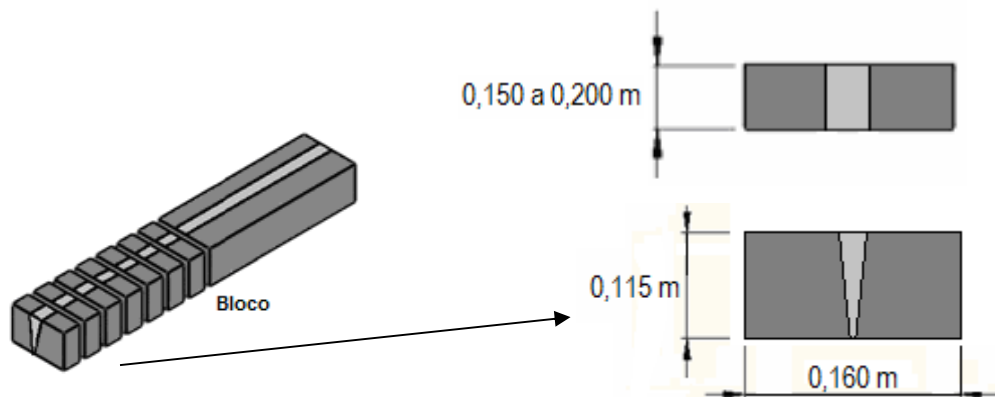
1. Petrobras SA (CENPES) - Av. Horácio de Macedo, 950 Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro/RJ. CEP: 21941598.

3.2 Plano de corte da chapa

A chapa soldada foi recebida e encaminhada para a empresa NUCLEP² para ser cortada, conforme a Figura 3.1. Foi utilizada uma máquina automática com disco de corte. Os blocos III, B1, B2, B3 e B4 foram utilizados para o presente trabalho. Posteriormente, este bloco foi fatiado com espessuras menores, de 15 a 20 mm.



(a)



(b)

Figura 3.1. Chapa soldada do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V: (a) 1º plano de corte, (b) dimensões aproximadas dos blocos III, B1, B2, B3 e B4 utilizados na pesquisa e (c) 2º plano de corte nos blocos que foram fatiados e que seguiram para tratamento térmico de alívio de tensão e posterior usinagem das amostras e dos corpos de prova dos ensaios.

3.3 Tratamentos térmicos

A chapa soldada foi recebida pela COPPE/UFRJ com os tratamentos térmicos apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Tratamentos realizados pela Exterran Belleli Energy antes da entrega da chapa, conforme consta na qualificação do procedimento de soldagem (QPS).

Pré-aquecimento	Temperatura de interpasse	Desidrogenação (DHT)
177°C	177 a 230°C	350°C (± 10) por 4 h

Pré-aquecimento e interpasse

O aquecimento na chapa antes da soldagem foi utilizado para diminuir o gradiente de calor, possibilitando uma velocidade de soldagem mais lenta, sobretudo por ser esta uma chapa grossa e favorecer a liberação de hidrogênio para minimizar o risco de trincas de hidrogênio, e a minimizar os problemas devido à baixa tenacidade, uma vez que é inevitável em alguns casos a formação de estrutura martensítica e/ou bainítica [25].

O metal de base deve ser aquecido até um mínimo de 177°C antes e durante todas as operações de soldagem, laminação, corte térmico e goivagem, exceto durante a solda de sobreposição [12]. Desta forma, a temperatura de pré-aquecimento que consta na QPS do fabricante, foi de 177°C.

Desidrogenação (DHT)

Não é recomendável que o ciclo de soldagem nos aços Cr-Mo seja interrompido até a conclusão completa da soldagem [25]. Durante a soldagem, a temperatura de pré-aquecimento deve ser mantida até o tratamento de alívio de tensão intermediário, desidrogenação ou TTAT. Por este motivo a temperatura de interpasse foi entre 177°C a 230°C, segundo a QPS do fabricante.

Embora um DHT remova hidrogênio, não serão suficientes para recuperar a resistência. Assim, foi realizado um DHT conduzido a 350°C por 4h, pelo fabricante, como descrito na QPS.

Tratamento Térmico de Alívio de Tensão (TTAT)

Este tratamento é necessário para prevenir que a dureza exceda valores excessivos. Outra razão é porque, como dito anteriormente, um equipamento fica muito frágil para a sua

manipulação e é necessário tratá-lo para remover as tensões residuais devido a soldagem. Os aços 2,25Cr-1Mo-0,25V devem ser tratados a 705°C (± 14 °C) por 8 horas, no mínimo [12]. Assim, os blocos cortados foram para o TTAT, condição no qual denominaremos a partir daqui como material na “condição como-recebido” e foi conduzido para tratamento nesta temperatura e tempo nas dependências do laboratório TERMIC-PEMM, em fornos mufla modelo Carbolite 201.

3.4 Preparação das amostras e corpos de prova

As tiras da chapa da Figura 3.1(c) foram usinadas para confecção de corpos de prova para diferentes análises, como: composição química, macrografia, micrografia, microdureza, difração de raios-x, permeação gasosa, permeação eletroquímica e TDS e tração. Os corpos de provas foram retirados aleatoriamente dos blocos e, dependendo do tipo do ensaio a ser analisado, na mesma posição ao longo do comprimento de 180mm.

3.5 Composição química

Para determinar a composição química do metal de base (MB) e do metal de solda (MS) utilizou-se de lixas de granulometria 100 a 1200 mesh e polimento com pasta de diamante de 6, 3 e 1 μ m e foram enviadas para o Laboratório da empresa Tecmetal³. Foi utilizada a técnica de Espectrometria por emissão óptica, no equipamento Analítico SPECTRO MAXx LMF04, potência de 400VA.

Os fatores utilizados para verificar a susceptibilidade à fragilização pelo revenido, embasados em técnicas empíricas, mais usados na especificação técnica do projeto, para avaliar o teor das impurezas em função da composição químicas dos elementos do metal de solda e/ou do metal de base são:

- Watanabe (Fator J) = $[(P + Sn) \times (Mn + Si)] \times 10^4$ (%p)

- Bruscato (Fator X) = $(10P + 5Sb + 4Sn + As) / 100$ (ppm)

- Komizo/Sugiyama (Fator PE) = $(C + Mn + Mo + Cr/3 + Si/4) + 3,5 (10P + 5Sb + 4Sn + As)$ (%p)

3.6 Caracterização microestrutural da junta soldada

A caracterização microestrutural do aço e sua junta soldada na condição como recebido foram realizadas utilizando macrografia, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X.

3. Tecmetal Soluções Tecnológicas em Materiais LTDA - CNPJ 40.280.141/0001-20 - Estrada dos Bandeirantes, 28000 - Vargem Grande - Rio de Janeiro/ RJ - CEP 22785-092

Para comparar a microestrutura e a microdureza, foram analisadas regiões distintas: uma próxima ao topo da solda (região 1), uma mais abaixo (região 2) e uma terceira (região 3), conforme indica a Figura 3.2.

3.6.1 Macrografia

As etapas comuns de preparação da superfície com lixas com granulometrias a partir de 100 até 1200 mesh, polimento com pasta diamante até 1 μm e ataque com 8% de Nital por 2 minutos foram realizadas pela NUCLEP.

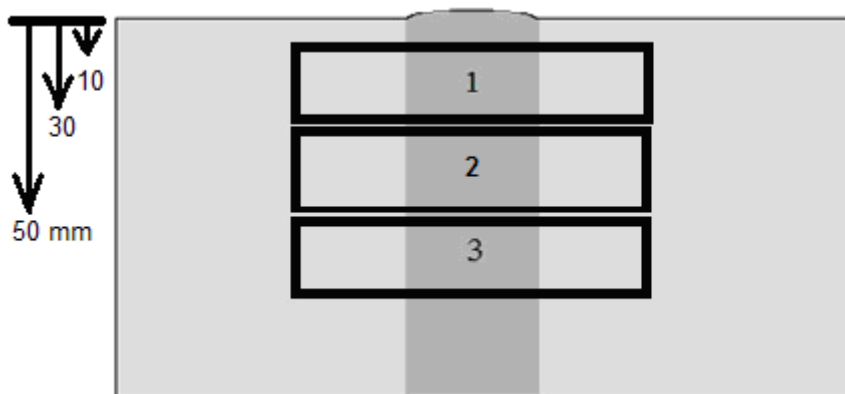


Figura 3.2. Identificação das regiões que serão estudadas da junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V por micrografias óptica, eletrônica de varredura e microdureza.

3.6.2 Microscopia Ótica (MO)

A primeira técnica aplicada para avaliar e acompanhar a microestrutura nas diversas condições estabelecidas neste trabalho. A microscopia ótica permitiu uma avaliação geral da microestrutura, além de permitir caracterizar as regiões afetadas pelo procedimento de soldagem. Assim, as amostras foram preparadas para análise metalográfica na seqüência usual de preparo da superfície: com lixamento de granulometria de 100, 220, 400, 600 e 1200, seguido de polimento com pasta de diamante de 6 μm , 3 μm e 1 μm e ataque químico com Nital 2% por 2 minutos para revelar a microestrutura [124]. Foi utilizado o microscópio óptico Olympus BX 60M.

3.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV utilizado foi o JEOL JSM 6460 com o qual também foi realizada uma observação mais detalhada da microestrutura, sobretudo dos carbonetos e sua distribuição na bainita, após soldagem. A preparação metalográfica das amostras foi similar à aplicada para observação no microscópio óptico.

3.6.4 Fractografia

As superfícies de fratura das amostras ensaiadas em tração uniaxial, contendo ou não hidrogênio, também foram investigadas por MEV. Desta forma, foi possível avaliar as diversas regiões obtidas e assimilar juntamente com as micrografias obtidas por MEV.

3.6.5 Composição química por EDS

A Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-x (EDS - *Energy Dispersive x-ray Detector*) é uma ferramenta do MEV que foi algumas vezes utilizada para análise semi-quantitativa dos elementos presentes das regiões da matriz e dos precipitados no aço.

3.6.6 Difração de Raios-X (DRX)

A superfície da amostra foi preparada utilizando lixas com granulometrias a partir de 100 até 1200, seguido de polimento com pasta diamante até 1 μm . A finalidade deste ensaio é verificar a presença da martensita nas amostras das regiões do MB, MS e ZAC.

A difração de raios-X das amostras foi realizada no Difratorômetro Bruker Discover D8 pertencente a COPPE/UFRJ. Os parâmetros utilizados foram: varredura $2\theta = 30$ a 140° ; passo de $0,204^\circ$; tempo de 5s; com radiação de fonte de cobre com $\lambda = 1,5483 \text{ \AA}$.

3.6.7 Medidas de microdureza

Para uma avaliação do comportamento mecânico ao longo da junta soldada após TTAT e determinação da dureza de constituintes individuais da microestrutura, foram realizados ensaios de microdureza Vickers com carga de 1kgf utilizando microdurômetro marca Zwick/Roell, modelo Indentec ZH μ -MkII-M em corpos de prova preparados de acordo com a norma ASTM E384.

Foi estabelecido um perfil de dureza a partir de 18 indentações espaçadas em 0,5 e 1 mm, dependendo da região, que interceptam ao longo MB, ZAC e MS, conforme indicado na Figura 3.3. Para a obtenção das indentações foram realizados tempos de ensaio de 30 segundos em uma linha horizontal a partir do centro da solda até alcançar o metal de base. Foram feitas três linhas para traçar o perfil: uma linha a 10 mm do topo da solda representando a região 1, a 30mm do topo representando a região 2 e finalizando com mais 18 indentações a 50 mm do topo da solda representando a região 3, sendo identificados pelas letras de "a" a "s". Desta forma, calculou-se a média para o MS, MB e ZAC.

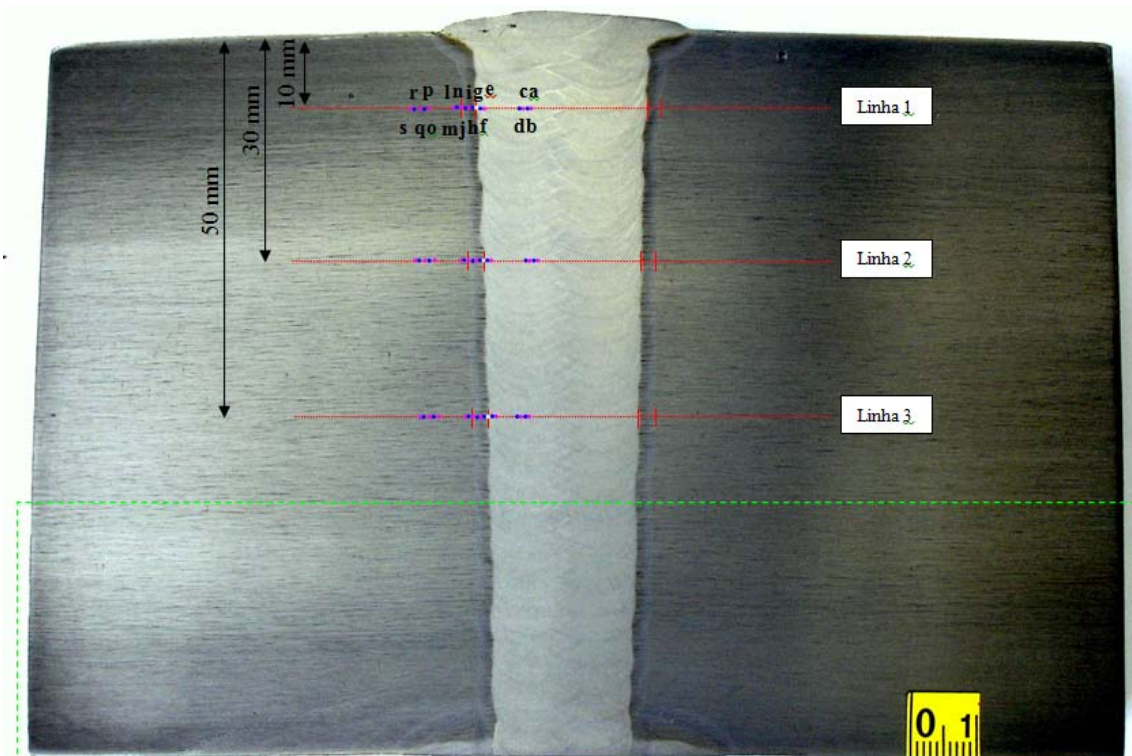


Figura 3.3. Identações para o perfil de microdureza do centro para o metal de base nas linhas 1, 2 e 3 da junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

3.7 Técnicas de caracterização das propriedades mecânicas do MS, MB e ZAC

Existem várias metodologias e técnicas experimentais para caracterizar a interação hidrogênio-microestrutura. Entre as técnicas disponíveis, as utilizadas no presente trabalho serão descritas a seguir:

3.7.1 Hidrogenação Eletrolítica

O processo de introdução de hidrogênio em um material, assim como o tempo necessário para que todo o volume do corpo de prova esteja saturado, com uma distribuição uniforme de hidrogênio, pode ser obtido empregando-se a 2ª Lei de Fick (equação 12).

Desprezando-se qualquer perda ou ganho pelas laterais do corpo de prova e supondo o coeficiente de Difusão (D) independente da concentração, a solução da 2ª Lei de Fick, pode ser expressa utilizando a série de *Fourier*, equação 13, e o fluxo de hidrogênio J_L , representada pela equação 14.

A representação gráfica desta função é a evolução com o tempo do perfil de concentração de hidrogênio através do corpo de prova. Considerando L e C_0 , respectivamente, como a espessura e a solubilidade do hidrogênio do corpo de prova a ser hidrogenado, pode-se prever o tempo necessário para uma hidrogenação homogênea.

As condições, inicial e de contorno da 2ª Lei de Fick, dão origem a um perfil de concentração do hidrogênio, $C(x, t)$, com a espessura “L” da amostra, que evolui em função do tempo, até atingir um perfil linear no estado estacionário.

A densidade de corrente (J) ou o fluxo de hidrogênio foi selecionado a partir da equação de Faraday (Equação 15). Foram utilizados $J=10\text{mA}/\text{cm}^2$ e, posteriormente, $J=22\text{mA}/\text{cm}^2$.

A solução eletrolítica utilizada nos testes de permeação de hidrogênio foi:

- solução aquosa de NaOH 0,1 M, preparada a partir da diluição de 4g de NaOH em 1litro de água destilada e deionizada (maior parte dos ensaios).

O tempo de eletrólise (t) foi calculado deve ser calculado de acordo com a Equação 32:

$$t = \frac{L^2}{2 D_{ap}} \quad (\text{Eq. 32})$$

onde, L a espessura da amostra e D o coeficiente de difusão.

Simultaneamente a pesquisa realizada por Guerra [125] e Franco [126], que considerava o $D_{app}=5,1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ com solução de 0,1M NaOH e o tempo para 7 dias para os corpos de prova de tração [127] para que todos os sítios fossem completamente saturados, o presente trabalho evoluiu, aprimorou-se e alterou-se alguns parâmetros. Assim, foram realizadas combinações de densidade de corrente, tempo e inserida outra solução eletrolítica:

- solução de 0,1M H_2SO_4 + 2 mg/l As_2O_3 , sendo a solução 0,1M H_2SO_4 a geradora de hidrogênio e 2 mg/l As_2O_3 foi utilizado como catalisador para aumentar a fugacidade de hidrogênio.

Foi utilizada uma fonte de corrente, conectada a um fio de platina, no qual o pólo negativo é conectado ao corpo de prova e o pólo positivo (anodo) um eletrodo de platina, submerso em solução, Figura 3.4. Desta forma é gerado hidrogênio para ser reduzido na superfície da amostra.

A hidrogenação foi realizada nas seguintes amostras: corpos de prova de espectroscopia de desorção térmica (TDS) e corpos de prova de tração.

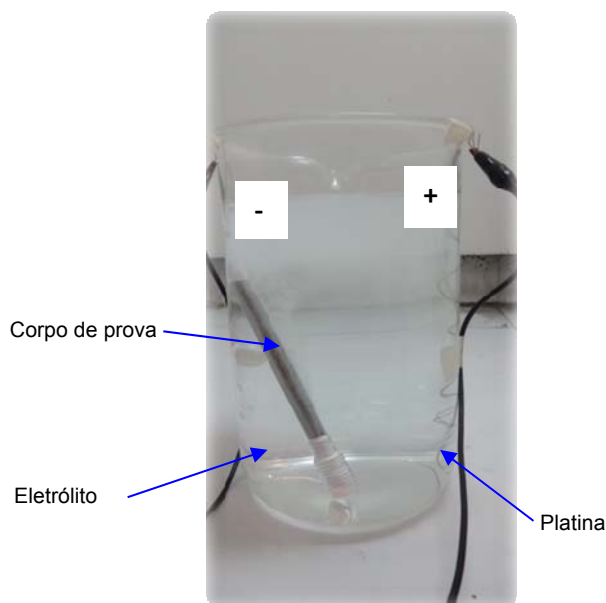


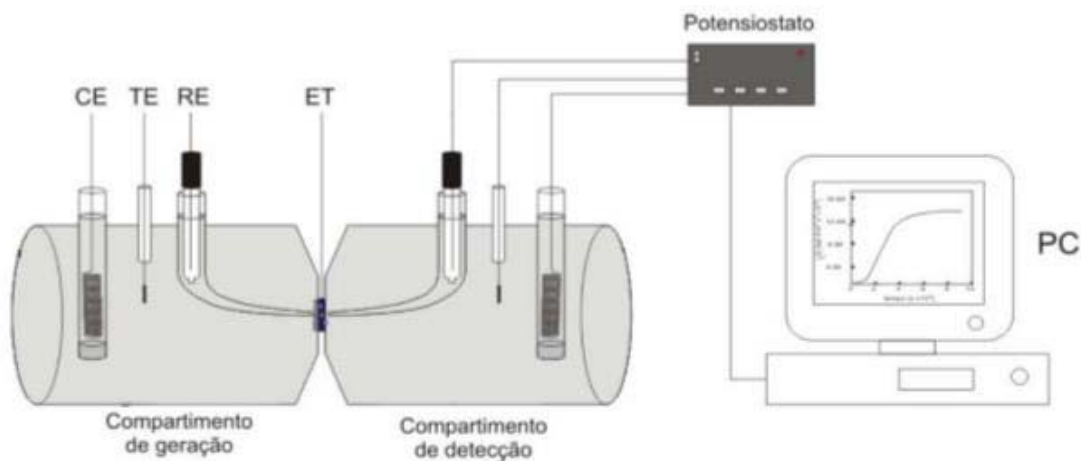
Figura 3.4. Ensaio de hidrogenação eletrolítica do corpo de prova de tração.

3.7.2 Permeação eletroquímica

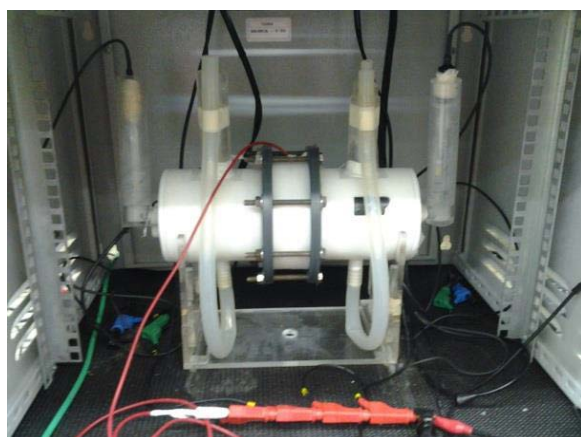
Os ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas, COPPE/UFRJ. Foram utilizadas amostras do metal de base com as com diâmetro e espessura mostrada na Figura 3.5, e com acabamento metalográfico de lixas na sequência 100 a 1200 e polidas com pasta de diamante de granulometrias de 6, 3 e 1 μm , em ambos os lados, a fim de garantir que imperfeições superficiais não interferissem a adsorção do hidrogênio.

Os ensaios foram conduzidos no modo galvanostático-potenciostático e uma célula eletroquímica, que consiste de dois compartimentos: um para geração e outro para a detecção de hidrogênio. A amostra foi inserida entre os dois compartimentos, como mostra a Figura 3.6. Foram usados contra-eletrodos (CE) de platina; calomelano saturado como eletrodo de referência (ER) e o eletrodo de trabalho era a amostra a ser permeada (ET).

Em um dos lados do compartimento, o galvanostático, há geração de hidrogênio (reação: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) aplicando uma corrente catódica constante de 10mA na solução do eletrólito de NaOH 0,1M e 1mA 0,1M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{mg As}_2\text{O}_3$. Posteriormente, o hidrogênio foi adsorvido à superfície e, em seguida, absorvido e difundido no aço. No outro lado da célula, o potenciostático, foi aplicado um potencial fracamente anódico e constante, para garantir que todo hidrogênio que chega nesta superfície seja oxidado e, conseqüentemente, um perfil de concentração linear ao longo do material, no estado de equilíbrio.



(a)



(b)

LEGENDA:
CE: Contra Eletrodo de platina;
ET: Eletrodo de trabalho;
TE: Termômetro;
ER: Eletrodo de Referência de calomelano saturado;

Figura 3.5. Permeação eletroquímica de hidrogênio: (a) Esquema de uma célula [51] e (b) célula em funcionamento com amostra (ET).

Foram realizados dois ensaios, usando os seguintes eletrólitos:

- 1) na célula de geração: solução H_2SO_4 0,1M + As_2O_3 2 mg/l; na célula de detecção: solução de 0,1M NaOH;
- 2) na célula de geração e de detecção: a solução de 0,1M NaOH.

3.7.3 Permeação gasosa

Para a determinação da difusividade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio nas amostras na condição como recebido com TTAT, foi cortado um cilindro para retirar amostras do MB e MS. As dimensões estão descritas na Figura 3.6. O corte do cilindro foi realizado na Nuclep e o corte das amostras para realização da permeação gasosa foi realizado através de eletroerosão na empresa EROMILL⁴.

4. Eromill Serviços de Ferramentaria – R. Pesqueira, 158 – Bonsucesso, Rio de Janeiro/RJ – CEP: 21041

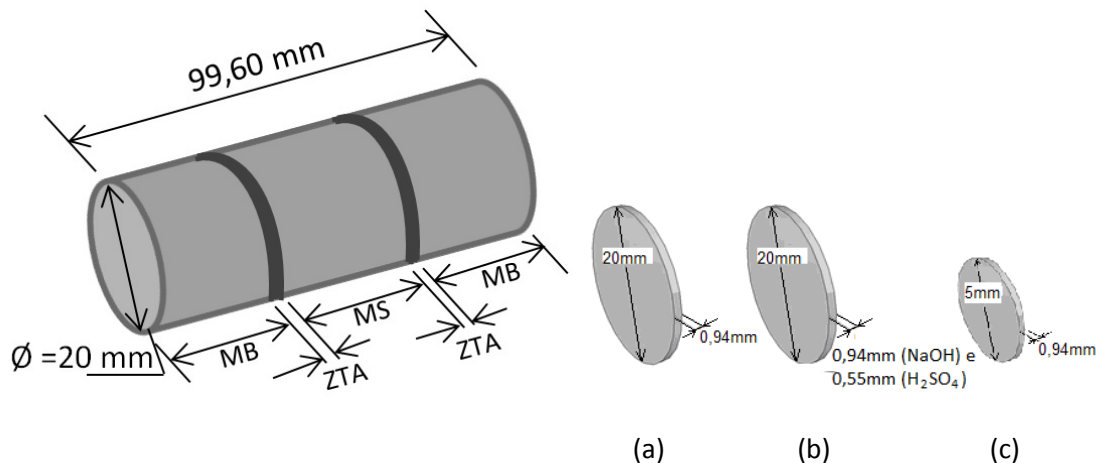


Figura 3.6. Esquema de extração das amostras e dimensões para ensaios de: (a) permeação gasosa, (b) permeação eletroquímica e (c) TDS.

Ambos os lados foram preparados através de lixamento e polimento com pasta diamante até 1 μm . Em seguida, suas bordas foram lixadas para remoção das rebarbas provenientes do corte. As etapas seguintes consistiram de lixamento em lixas de granulometria de 220 até 1200 mesh e polimento em pasta de diamante de 6 μm , Figura 3.6(a).

Cada uma das amostras foi fixada e colocada em um porta-amostra no equipamento de permeação, foi realizada a verificação de vazamentos de gás antes de iniciar o teste. Constatada a estanqueidade, as câmaras de entrada e saída foram submetidas a processos de purga com argônio e evacuadas por tempo suficiente à obtenção de leitura estável no fluxímetro. A temperatura foi elevada até o valor definido para o ensaio, com o tempo de início sendo registrado no momento que a câmara de entrada é preenchida com H_2 . A pressão de hidrogênio foi de 10 bar de pressão. A temperatura foi controlada através de termopares. O teste foi conduzido a uma pressão constante de modo que o hidrogênio permeasse a amostra numa dada temperatura. Após atingir o estado estacionário, a fonte de hidrogênio era evacuada e a amostra desgaseificada. Quando o fluxo estava em zero, aumentava-se a temperatura e novamente fornecia-se hidrogênio a 10 bar de pressão. Então, uma nova permeação era feita. Desta forma, várias curvas foram obtidas em diferentes temperaturas. Através da curva obtida, pode-se determinar o fluxo no estado estacionário (J), o qual é o interessante para os cálculos a serem realizados e os diferentes tempos de cada etapa do ensaio.

As amostras foram submetidas a ensaios de permeação em temperaturas entre 350 e 500°C. Como o ensaio foi conduzido no MB e no MS. O tempo de permeação deve ser

suficiente para que o fluxo atinja o estado estacionário seja atingido em toda a espessura da amostra.

Dependendo das condições iniciais e de contorno, o ensaio de permeação pode ser realizado de diversos modos. No presente trabalho foi utilizado o modo galvanostático-potenciostático, no qual à aplicação de uma corrente catódica constante no lado de geração de hidrogênio, lado catódico, e aplicação de um potencial também constante, levemente anódico no lado de detecção, lado anódico.

Após a realização das permeações para as diferentes temperaturas, os coeficientes de difusão foram determinados para cada temperatura permeada e a difusividade pode ser determinada, assim como a permeabilidade e solubilidade. A presença de aprisionadores de hidrogênio absorve uma determinada quantidade de hidrogênio provocando uma defasagem no tempo de subida da curva de permeação de hidrogênio.

3.7.4 Espectroscopia de Dessorção Térmica (TDS)

Para preparar as amostras é necessário cortar uma chapa do MB, do MS e da ZAC (após TTAT) com 5 mm de largura máximo para que caiba no reator do TDS, conforme mostrado na Figura 3.6(c). Em seguida a superfície de cada amostra foi preparada metalograficamente utilizando a sequência de lixamento de granulometria a partir de 100 até 1200 mesh, seguido de polimento com pasta diamante até 1 μm em ambos os lados da amostra. Posteriormente, as amostras foram hidrogenadas num eletrólito de 0,1M NaOH com corrente de 0,06A por 3 dias.

Para utilizar o reator de quartzo em forma de U, deve-se lavá-lo devidamente. Após o encaixe e a adequada vedação, foi feita uma purga de 20 minutos com gás hélio. Após isso cada amostra por vez foi submetida a um fluxo contínuo de argônio de alta pureza, que atua como gás de arraste, aquecidas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min partindo da temperatura ambiente até atingir 500°C, em média. Os gases são conduzidos até um espectômetro de massa, utilizando uma bomba de vácuo turbomolecular, no qual o hidrogênio é identificado. A Figura 3.7 mostra o equipamento de TDS utilizado.

Ao aquecer a uma taxa constante durante o TDS, haverá formação de um ou mais picos que ocorrem em determinadas temperaturas e que estão relacionados a algum tipo de sítio aprisionador existente no metal, como apresentado na Figura 2.34, mostrando os níveis de energia relacionados ao aprisionamento e a dessorção do átomo de hidrogênio. A equação 22 descreveu a dessorção termicamente ativada.



Figura 3.7. Equipamento para o ensaio de Espectroscopia de Dessorção Térmica (TDS).

Assim, é possível traçar um gráfico da taxa do fluxo de hidrogênio *versus* tempo/temperatura. Isto é, a temperatura do pico é relacionada com a energia de um determinado sítio aprisionador e pela taxa de aquecimento. A altura do pico depende da quantidade de hidrogênio aprisionada dentro do sítio aprisionador. Esse gráfico é traçado utilizando o programa Origin, do fluxo de átomos H_2 *versus* temperatura e calcula-se a inclinação da reta $\ln(\phi/T_c^2)$ *versus* $(1/T_c)$, obtida pela medição da variação da temperatura de pico com a taxa de aquecimento e encontrar-se-á a energia de ativação necessária para o hidrogênio dessorver. Algumas vezes poderá aparecer um pico da taxa de evolução de hidrogênio relacionado com a difusão através da amostra, quando a energia de ativação da difusão for muito elevada comparativamente a energia de ativação da dessorção.

A posição de um pico associado a um determinado sítio aprisionador poderia ser comparada com a posição deste pico em diferentes taxas de aquecimento. A energia de dissociação do hidrogênio de um determinado sítio aprisionador é obtida da relação entre a taxa de aquecimento e a temperatura máxima do pico T_p .

3.7.5 Ensaio de tração uniaxial

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados com o propósito de avaliar as alterações nas propriedades de resistência mecânica da junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V à temperatura ambiente. A finalidade é observar o efeito produzido pela influência do hidrogênio após hidrogenação e hidrogenação sob tensão elástica com o intuito de avaliar e comparar os valores obtidos com os ensaios com várias correntes e eletrólitos na

microestrutura do aço no limite de escoamento, na tensão máxima e no alongamento, com base nas curvas de tensão *versus* deformação.

Inicialmente os ensaios foram realizados em corpos de prova de tração após TTAT, com as dimensões apresentadas na Figura 3.8, denominado tipo CP1 [127]. O comprimento e diâmetro da área útil são de 90,0 mm e 9,0 mm, respectivamente, e o passe da rosca é 1,5. Estes corpos de prova foram fabricados na Nuclep. Todos os corpos de provas tinham solda, de forma que a mesma ficasse centralizada no comprimento útil. O tamanho da solda varia de aproximadamente 22 a 25 mm, de acordo com a região que foi retirado o corpo de prova.

Os corpos de prova cilíndricos de tração uniaxial foram ensaiados em três condições:

- como recebido;
- após hidrogenação eletrolítica;
- com hidrogenação eletrolítica e sob tensão elástica.

Nesta última condição desejou-se avaliar os efeitos da tensão elástica durante a hidrogenação. Para tal, fabricou-se uma célula de vidro com tampas de teflon e dispositivo com isolamento elétrico, dentro da qual foi inserido o corpo de prova através de uma garra, Figura 3.9. O anodo de platina e as garras que possuem a função de conectar o corpo de prova à máquina de tração, uma vez que esta célula foi fabricada para ser conduzido ensaio sob tensão elástica no equipamento EMIC. Depois de fixada a célula à máquina de tração, foi introduzida a solução 0,1M NaOH e aplicada uma densidade de corrente de 10 e 22 mA/cm², por 168h, assim como uma força constante, equivalente a 50% da tensão limite de escoamento do material.

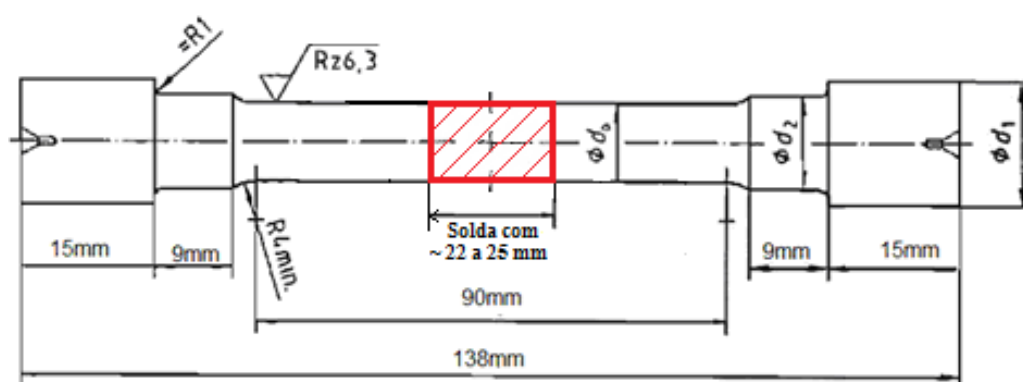
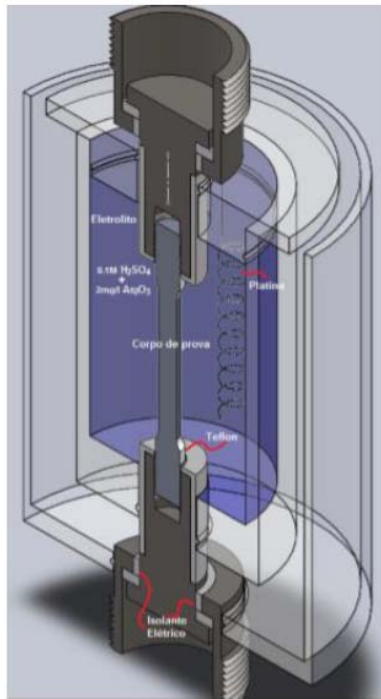


Figura 3.8. Dimensões do corpo de prova de tração, onde $d_0= 9$ mm, $d_2= 10,8$ mm e $d_1= 14$ mm com passe de rosca de 1,5. Adaptado de [127].



(a)



(b)

Figura 3.9. Hidrogenação eletrolítica sob tensão elástica (a) corte esquemático de uma célula [76] e (b) ensaio em corpo de prova do tipo CP1 na máquina EMIC [127].

O tempo foi calculado de modo a atingir uma concentração de hidrogênio em uma parte significativa da espessura do corpo de prova. Transcorrido o tempo necessário para atingir o limite de solubilidade de hidrogênio no material, o ensaio foi interrompido e um teste de tração uniaxial sem a célula de vidro e com a devida garra foi realizado na EMIC, com uma velocidade do travessão de 0,5 mm/min. O equipamento EMIC pertence ao Laboratório de Propriedades Mecânicas (PEMM/COPPE/UFRJ).

Também foram usinados corpos de prova para ensaio de tração uniaxial que foram tratados previamente com TTAT, com dimensões inferiores ao corpo de prova anterior, Figura 3.10. A estes denominamos tipo CP2, para diferenciar com relação ao tamanho geométrico do corpo de prova. Foram duas seleções para usinagem dos corpos de prova: somente do metal de base e com solda centralizada no comprimento útil.

Os corpos de prova de tração foram ensaiados nas seguintes condições:

- no metal de base e solda como recebido;
- no metal de base após hidrogenação eletrolítica sob tensão elástica;
- no metal de solda após hidrogenação eletrolítica;
- no metal de solda com hidrogenação eletrolítica sob tensão elástica.

O limite de escoamento elástico considerado neste ensaio é o correspondente ao metal de base determinado pela Norma ASME [7].

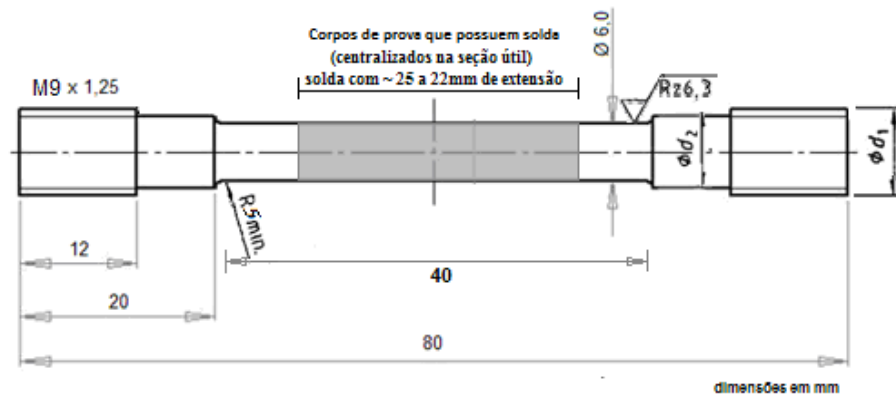


Figura 3.10. Dimensões do corpo de prova de tração, onde $d_0= 6,0$ mm e $l_0= 40$ mm com passe de rosca de M9 x1,5. Adaptado de [128].

O ensaio de hidrogenação sob tensão elástica, como no anterior, consistiu na aplicação de uma tensão constante de 50% do limite de escoamento do material durante a hidrogenação eletrolítica do corpo de prova. No entanto, foi utilizada uma célula de vidro com um anel metálico acoplado padronizado, conforme mostra a Figura 3.11 [129].

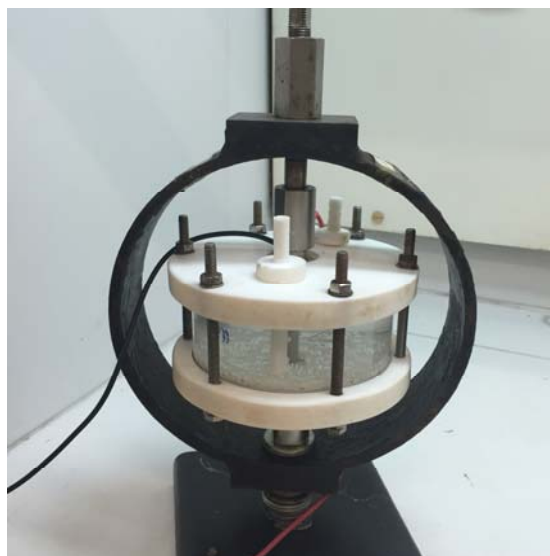


Figura 3.11. Hidrogenação sob tensão elástica em célula padronizada.

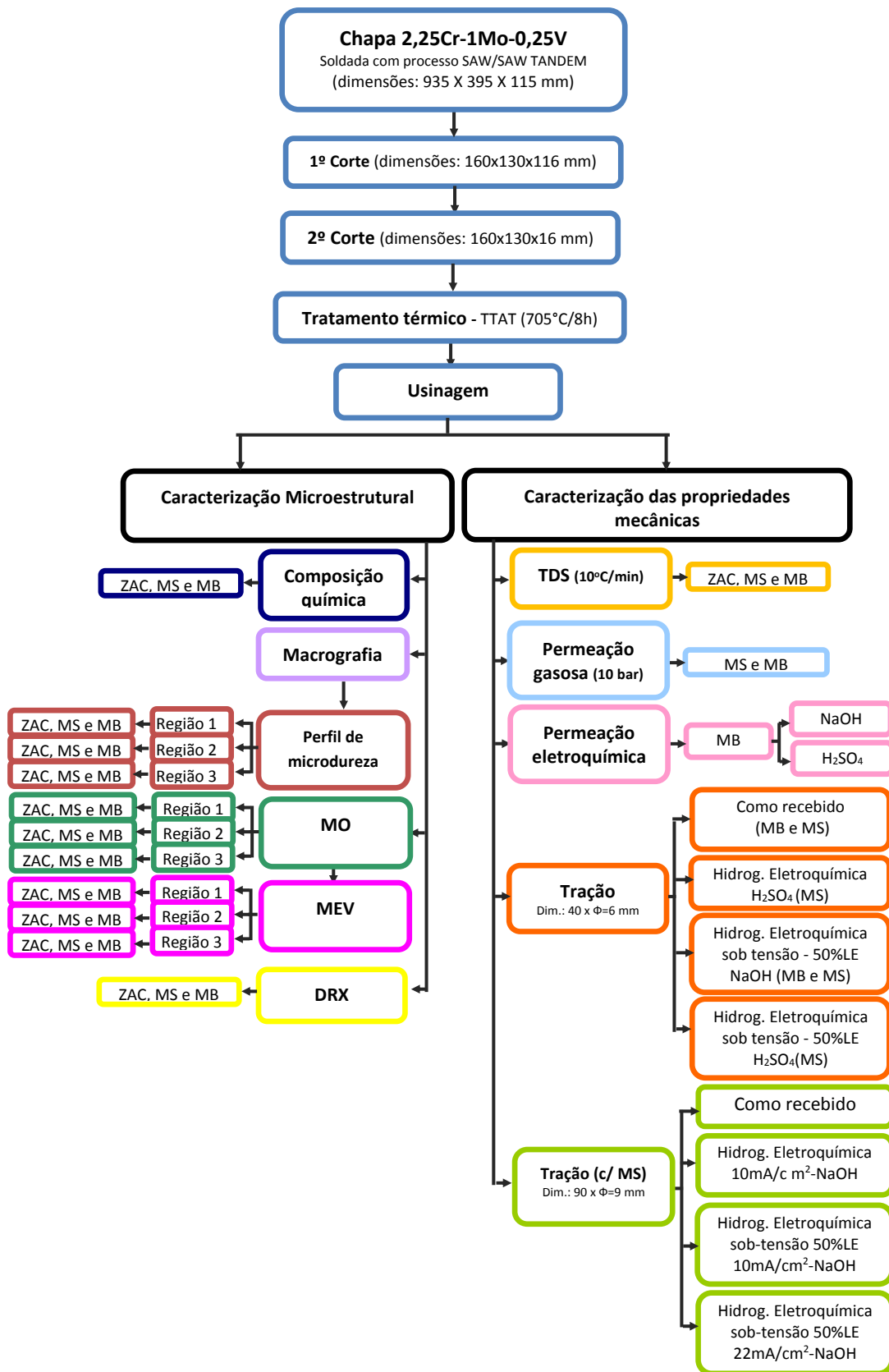
Para a verificação do comprimento e diâmetro úteis médios de todos os corpos de prova de tração foi utilizado o medidor de perfil da marca Nikon Modelo 6C com um aumento de 10x.

Nesta célula foi imerso um corpo de prova, devidamente preparado, com uma das soluções eletrolíticas, juntamente com um fio de platina com a função de anodo e uma fonte aplicando uma corrente. Este ensaio teve o objetivo de averiguar os danos causados pelo hidrogênio durante o constante tracionamento, fazendo várias combinações de densidade de corrente (10 e 22m A/cm²), duração do ensaio (3, 5 e 7 dias) e eletrólitos (NaOH e H₂SO₄+AS₂O₃), nas propriedades mecânicas. Transcorrido o tempo planejado de hidrogenação sob tensão, a fonte era desligada e retirava-se da célula o corpo de prova que era imediatamente submetido ao ensaio de tração uniaxial, realizado no equipamento EMIC, com uma velocidade do travessão de 0,25 mm/min (para manter o mesmo padrão de taxa de deformação que o corpo de prova CP1, aproximadamente 10⁻⁴).

As soluções eletrolíticas utilizadas foram citadas no item 3.5.1.

Posteriormente, foram selecionados corpos de prova de cada condição para a realização de estudos da fractografia no MEV. Foram realizados ataques em alguns corpos de prova que tinham o metal de solda no centro para melhor identificar a região do rompimento.

O fluxograma a seguir sumariza os procedimentos de testes realizados no presente trabalho:



Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Caracterização da junta soldada

4.1.1 Composição química

O aço 2,25Cr-1Mo-0,25V utilizado neste trabalho e apresentam as seguintes composições químicas para o metal de base e metal de solda, conforme mostra a Tabela 4.1. As análises foram realizadas na Tecmetal. A relação da composição química com os efeitos na soldabilidade, aplicação de tratamentos térmicos pós-soldagem e propriedades mecânicas são melhores avaliados e interpretados após uma análise detalhada com os elementos encontrados no metal de base (MB) e no metal de solda (MS).

Tabela 4.1. Composição química do metal de base e do metal de solda do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V (% em peso).

Elementos	Metal de Solda (% p)	Metal de Base (% p)	Sec.II-A-ASME 2015 [7] (para o metal de base em %)
C	0,090	0,190	0,09-0,18
Si	0,10	0,0870	0,13
Mn	1,16	0,570	0,25-0,66
P	0,0057	0,0099	0,020
S	0,0072	0,0070	0,015
Cr	2,92	2,48	1,88-2,62
Ni	0,05	0,120	0,28
Mo	1,07	1,01	0,85-1,15
Al	0,0098	0,126	---
V	0,237	0,318	0,23-0,37
Cu	0,067	0,114	0,23
Ti	0,0034	0,0065	0,035
Nb	0,007	0,0330	0,08
B	<0,0005	0,0022	0,002
Sn	0,0014	0,0086	---

O aço designado na QPS é SA-542/Tipo D, Cl.4a e “P number” é 5C e grau nº1. Os elementos químicos do metal de base analisados foram comparados aos do metal de base da Tabela 2.2 [7]. Os teores dos elementos químicos estão dentro dos requisitos, exceto, o teor de carbono, que está ligeiramente com um valor maior, o que aumenta a temperabilidade [7];. É uma tendência dos fabricantes da família de aços Cr-Mo, reduzir os teores de carbono e nitrogênio, para garantir melhor soldabilidade e maior simplicidade nos tratamentos térmicos pós-soldagem [130].

A adição de V no aço (0,278% em peso) está dentro da faixa de 0,23-0,37%p e contribui para a formação de carbonetos e carbonitretos mais finos e uniformemente distribuídos, muito estáveis a altas temperaturas, com papel relevante sobre o aumento da resistência mecânica, atuando nas propriedades de endurecimento da liga.

Os elementos químicos do metal de solda foram analisados também e são mostrados na Tabela 3.1. Estes elementos foram comparados aos dados da QPS do fabricante, em que há informações do arame e do fluxo utilizados para a soldagem e a referência usada por ele para se ter uma composição química adequada do metal de solda. A Tabela 4.2 apresenta os teores dos elementos químicos quando é selecionado o arco submerso como processo de soldagem [7]. O ASME [7] possui requisitos adicionais que restringem bastante a composição química do metal de solda.

Tabela 4.2. Requisitos de composição química para o metal de solda do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V (%p). Adaptado de [7, 131].

Processo	C	Mn	Si	Cr	Mo	P	S	V	Nb
SAW	0,005-0,15	0,5-1,30	0,05-0,35	2,00-2,60	0,90-1,20	0,015	0,015	0,20-0,40	0,010-0,040

A partir da comparação dos elementos obtidos no MS da Tabela 4.1 e os da Tabela 4.2 da norma ASME, verifica-se que a maioria dos elementos estão dentro dos requisitos da norma, exceto o cromo com um valor acima e o nióbio com um valor ligeiramente abaixo do mínimo.

Para estes aços é importante ter um controle rigoroso dos elementos químicos, inclusive os presentes nos consumíveis de soldagem. O uso do arame SFA 5.23 com classificação “EGR”, apresentado na Tabela 3.1, significa composição química não especificada e o sufixo “R” indica o controle dos elementos S, P, Cu, As, Sn e Sb, e devem ter um limite residual controlado, necessário para não ter elementos de impureza no MS, devido à tendência em se formar trincas de reaquecimento [7].

Em soldagem multipasses, a combinação de cada passe do metal de solda com o arame e o fluxo de soldagem é fundamental. O fluxo usado foi um F9 P2 EGR-GR que tem 900 a 1040MPa, 810 MPa e 14%, de tensão máxima, limite de escoamento e alongamento, respectivamente [7].

Os equipamentos fabricados em aço Cr-Mo-V possuem requisito de tenacidade ao impacto devido à susceptibilidade à fragilização pelo revenido, como ora dito. Para isto, foi calculado utilizando os elementos químicos da Tabela 4.1 e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.3, a seguir:

Tabela 4.3. Análise da composição química através dos fatores J, X e PE.

Análise	Material	Resultado
Watanable (Fator J)	MB	121,5 (%p)
	MS	89,5 (%p)
Bruscato (Fator X)	MB	13,4 ppm
	MS	6,36 ppm
Komizo/Sugiyama (Fator PE)	MS	3,54 (%p)

De acordo com os resultados obtidos, pode se considerar:

- Fator J: o limite máximo estabelecido pelas normas API 934A [12] e N-133[25] deve ser $\leq 100\%p$ para o MB e MS. De acordo com estas duas referências, não há tendência de ocorrer à fragilização ao revenido no MS, mas o mesmo não se observa no MB. Pelos requisitos suplementares do ASME [7.2] item 62.1., considera o valor máximo $\leq 150\%p$ e, desta forma, os valores obtidos no MB e MS estão dentro do limite tolerável para uma boa resistência à fragilização.
- Fator X: o limite máximo estipulado pelas normas API 934A [12] e N-133 [15] e nos requisitos suplementares do ASME [7.2] item 62.1.4, não deve exceder 15ppm. Então, não há tendência de ocorrer à fragilização ao revenido no MS e MB. Além do mais, os teores $Cu \leq 0,20\%$ e $Ni \leq 0,30\%$ são obedecidos. O MB possui um valor relativamente alto neste fator devido a grande quantidade de fósforo, através da fórmula proposta, e que contribui com o aumento da tendência à fragilização ao revenido.
- Fator PE: a Norma N-133 estabelece que a quantidade dos elementos de liga analisados não pode ultrapassar 3,6%p no total no metal de solda. Esse fator é atendido pelo MS.

4.1.2 Macrografia

Para a avaliação macrográfica foi selecionada uma amostra referente ao corte transversal do cordão de solda, conforme indicado pela Figura 4.1.

Regiões da junta soldada

Na amostra atacada quimicamente com solução de Nital, foi possível identificar com clareza as três principais regiões da junta soldada: metal base (MB), metal de solda (MS) e zona afetada pelo calor (ZAC), esta última com uma região bastante estreita, cerca de 2mm pelas imagens macroscópicas.

O processo de soldagem desta família de aços geralmente segue um roteiro bem definido, no qual deve ser rigorosamente cumprido a fim de atender os requisitos mínimos de

resistência mecânica e defeitos de soldagem como porosidade, falta de penetração, falta de fusão e corrosão.

Mesmo com as complexas mudanças no ciclo térmico, próprio da soldagem, com aquecimento e resfriamento, em quase 1m de comprimento, numa inspeção visual, não foi observado nenhum defeito, desalinhamento, falta de penetração ou deformação que afeta ou compromete a junta soldada no topo ou na raiz . Exceto a inspeção visual, não foi realizado nenhum ensaio não-destrutivo (END) na junta soldada.

Geometria da junta

A Figura 4.1 mostra a solda produzida por multipasses, devido a grande espessura da chapa, de 150 mm. A escala de aumento é de 10:12. A soldagem multipasse é realizada com passes retilíneos de baixa espessura, visando o revenimento das regiões de grãos grosseiros proveniente dos passes anteriores. Na soldagem de chapas grossas, há maior tendência de trincamento induzido pelo hidrogênio [25]. O máximo de espessura permitido para cada passe é de 13 mm, conforme QPS. O chanfro é estreito (*narrow gap*) apresentando dois graus em cada lado do bisel. Com isso, a variação do comprimento do cordão de solda ao longo da espessura da amostra é muito pequena, sendo de aproximadamente 20 mm perto na raiz e de 25,4 mm no topo da solda.

Foram identificadas duas pequenas descontinuidades no passe de revenimento no topo do metal depositado, conforme hachurado na Figura 4.1. No entanto, de acordo com o indicado pela norma ASME [7.3], estas descontinuidades possuem tamanho menor que 3 mm, sendo portanto aceitáveis e, aprovada na análise macrográfica, pois não configuram potencial risco para as juntas soldadas.

Observa-se que a soldagem foi feita com sessenta e três passes, sendo dois de acabamento para *revenir (temper bead welding)*, os passes identificados como 61 e 62, conforme também indicado na QPS e mais alguns passes de contrassolda.

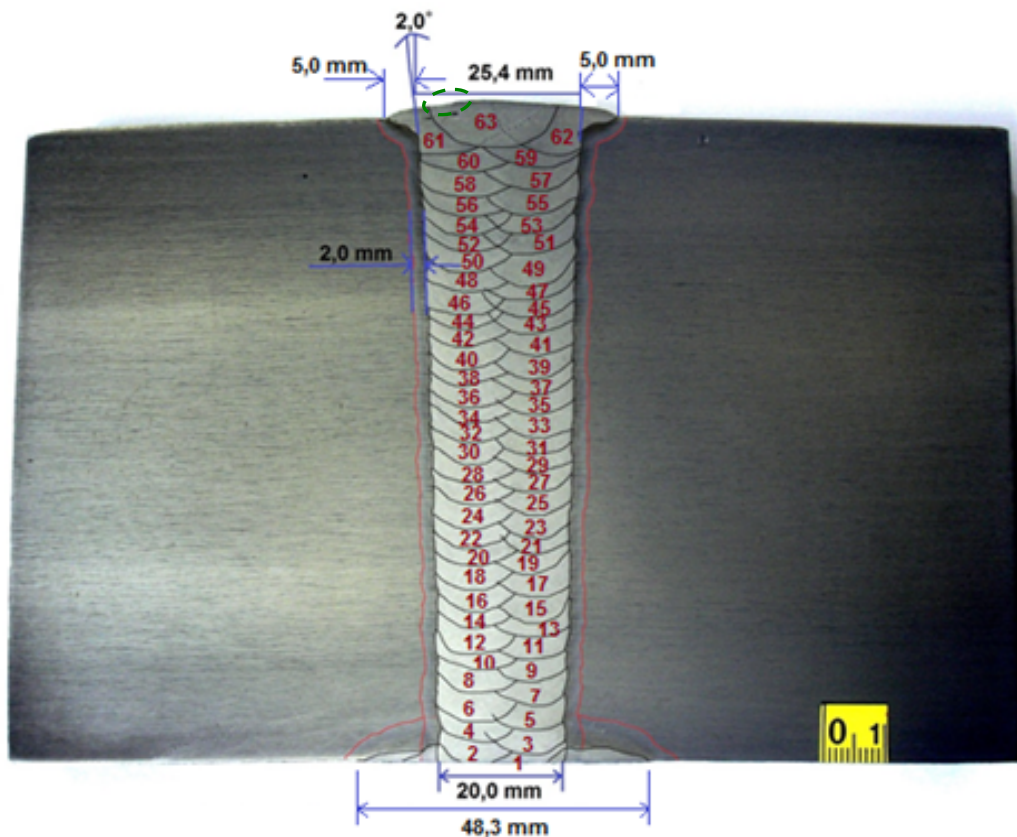


Figura 4.1. Macrografia da junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V: dimensões dos passes, da ZAC, do ângulo do chanfro, abertura da raiz, da contrassolda e do passe de revenimento.

Aporte de calor e velocidade de resfriamento

Em se tratando de uma chapa de espessura grossa, a dissipação de calor é tridimensional e, portanto, mais rápida. Quanto mais rápida a dissipação de calor, mais elevada é a velocidade de resfriamento, por isso formou-se uma zona afetada pelo calor pequena e tende a um gradiente de temperatura elevado. Um pré-aquecimento durante o procedimento de soldagem foi realizado para permitir um menor gradiente de temperatura. Também é importante salientar que deve haver um equilíbrio na velocidade de resfriamento, e quando esta é rápida, há uma tendência em ter menor tamanho de grão, e assim, um aumento no limite de escoamento [132].

4.1.3 Análise metalográfica

A análise por microscopia ótica foi realizada para identificar as alterações sofridas pela microestrutura após o TTAT, sobretudo em relação à microestrutura proveniente da soldagem nas adjacências do cordão de solda e a formação do gradiente microestrutural que se estende do metal de solda em direção ao metal base.

Em conjunto, foi realizada a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) que permitiu uma avaliação mais clara das alterações microestruturais durante o processo de soldagem, principalmente em relação à distribuição e tamanho dos precipitados presentes.

Através da análise da microestrutura, as juntas soldadas podem ser divididas em três partes: MB, MS e ZAC que foram analisadas em três regiões separadamente ao longo da espessura, representada pelas regiões 1, 2 e 3, iniciando pelo topo. A partir da análise das imagens foi possível verificar a distribuição dos precipitados na junta soldada e as alterações na microestrutura (sobretudo na ZAC), além de uma análise qualitativa da composição química.

Cabe ressaltar que para chapas grossas pode se ter uma variação das propriedades mecânicas e de microestrutura ao longo da espessura. Por essa razão, as análises foram realizadas em função da espessura da chapa. No entanto, se tratando de um processo automatizado e uma chapa com comprimento relativamente pequeno, este efeito pode não ser tão pronunciado.

4.1.3.1 Metal de base

O diagrama de resfriamento contínuo de aços Cr-Mo-V, Figura 7, mostra que a microestrutura resultante é relacionada à taxa de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$) empregada. Neste caso, após têmpera e revenimento, é observado que a microestrutura obtida é uma matriz bainítica, mas com uma quantidade de martensita revenida não muito bem revelada. Há uma intensa precipitação distribuída em toda microestrutura da amostra.

O comportamento do metal base, Figura 4.2, frente ao processo de soldagem não foi diferente do esperado, tanto em relação à precipitação no interior dos grãos quanto nos contornos de grão, não havendo nenhuma alteração aparente analisada por microscopia óptica, desde a região 1 até a região 3. Observa-se que a microestrutura da chapa após o revenimento a 705°C por 8h, é composta de uma intensa precipitação de carbonetos. Há precipitados nos contornos da bainita e no interior dos grãos bainíticos.

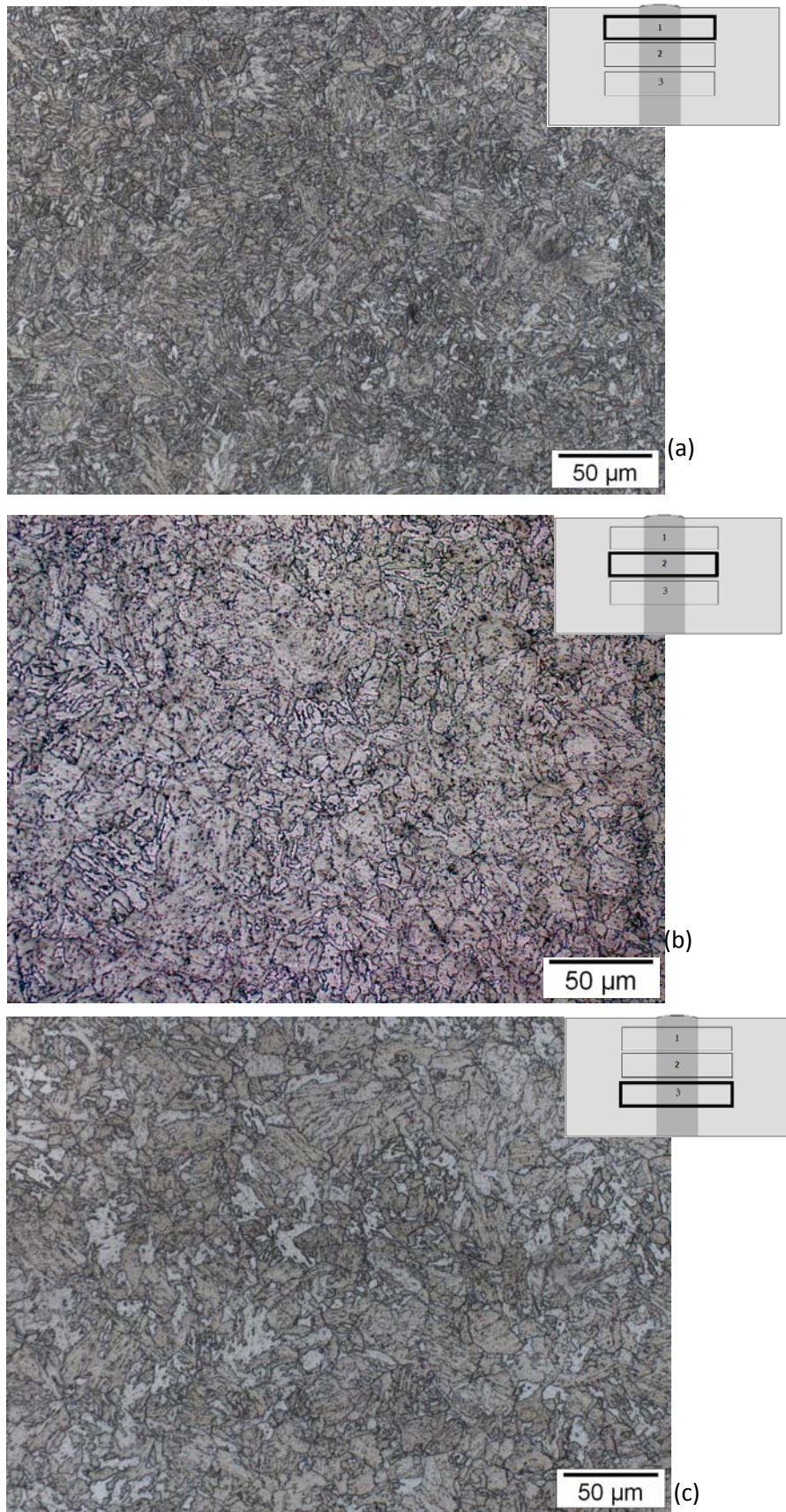


Figura 4.2. Microscopia ótica do metal de base como recebido do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V: (a) Região 1, (b) Região 2 e (c) Região 3.

A Figura 4.3 apresenta duas micrografias do metal de base feitas com microscópio ótico. No aumento nominal de 100x são observadas algumas regiões lineares escuras alinhadas horizontalmente no metal de base, na mesma direção de laminação, que é muito comum e denomina-se de bandas de segregação. No aumento de 1000x observa-se que representam uma zona com a presença densa de carbonetos alinhados.

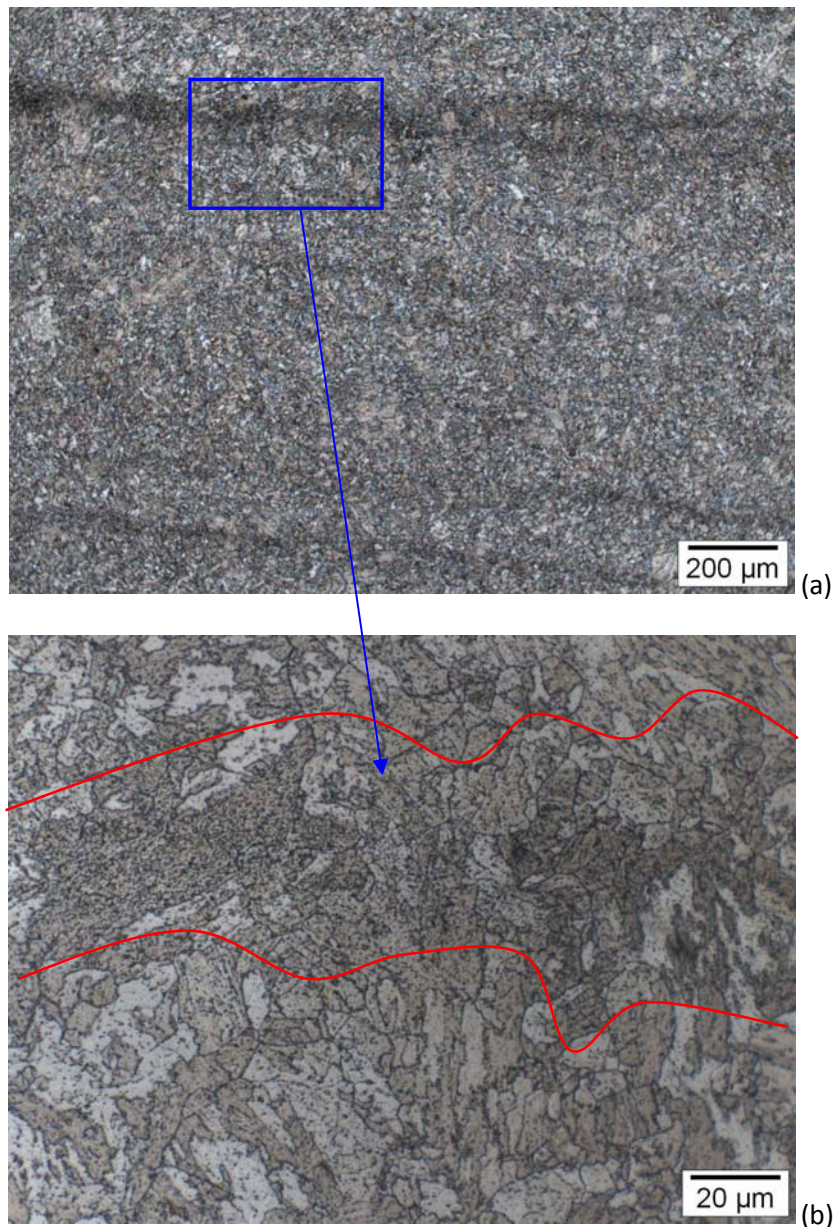


Figura 4.3. Microscopia ótica do metal de base com uma zona de carbonetos alinhados. Aumento nominal (a) 100x e (b)1000x.

A microestrutura da amostra do metal de base do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V com TTAT observada por MEV utilizando a observação por elétrons secundários e um aumento nominal

de 1000x é apresentada na Figura 4.4. É possível observar nestas micrografias carbonetos bastante finos nos contornos de grãos da ferrita e bainita nas regiões 1, 2 e 3.

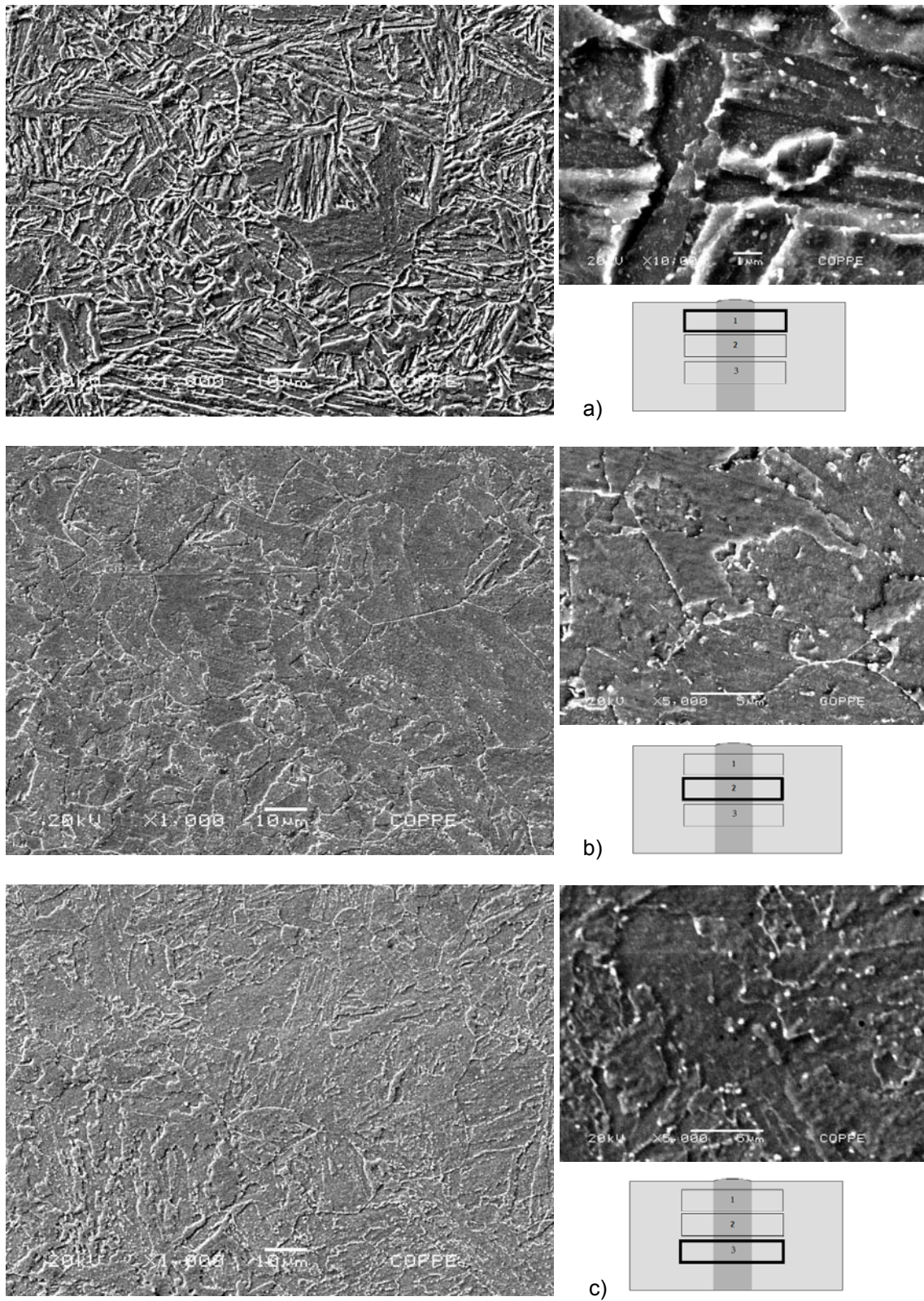


Figura 4.4. Microscopia eletrônica de varredura do metal de base do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V: (a) Região 1, (b) Região 2 e (c) Região 3.

De uma forma geral, não se pode inferir claramente, nessa análise por microscopia ótica, sobre o tamanho dos precipitados, contudo sua distribuição permanece aparentemente uniforme ao longo das regiões da junta soldada, exceto pelas linhas de densos carbonetos que aparecem proveniente da ZAC e se alongando até o início do MB.

Na Figura 4.4, observa-se uma estrutura bainítica com estrias finas, características das microestruturas após têmpera e revenimento. Também é observada intensa precipitação tanto intergranular quanto transgranular.

Entretanto, as bandas de segregação não foram observadas nas micrografias obtidas por MEV.

A Figura 4.5 mostra uma micrografia eletrônica com um aumento nominal de 10.000 vezes do metal de base. É possível observar carbonetos finos nos contornos de grão e no interior da bainita.

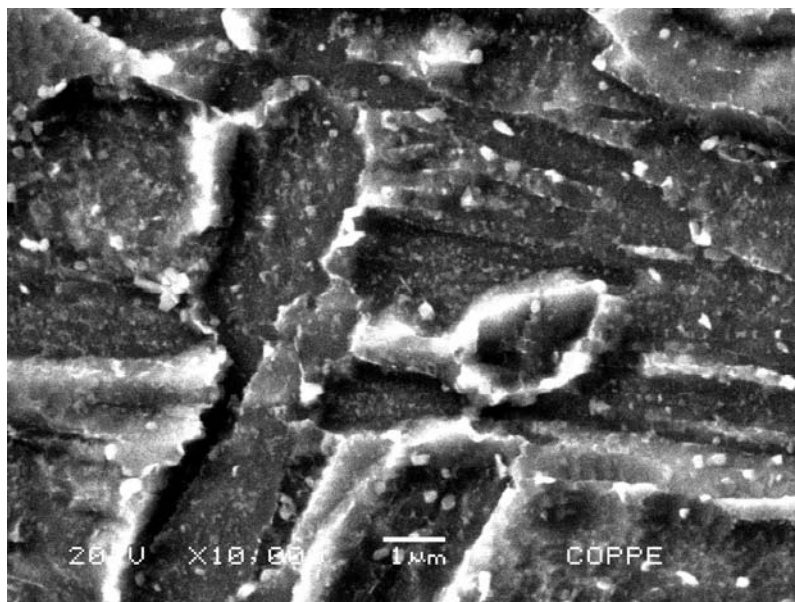


Figura 4.5. Microscopia eletrônica de varredura do metal de base como recebido do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

4.1.3.2 Metal de solda

O metal de solda, Figura 4.6, apresentou uma microestrutura bruta de fusão típica de juntas após a soldagem, marcada pela presença de grãos colunares e martensita.

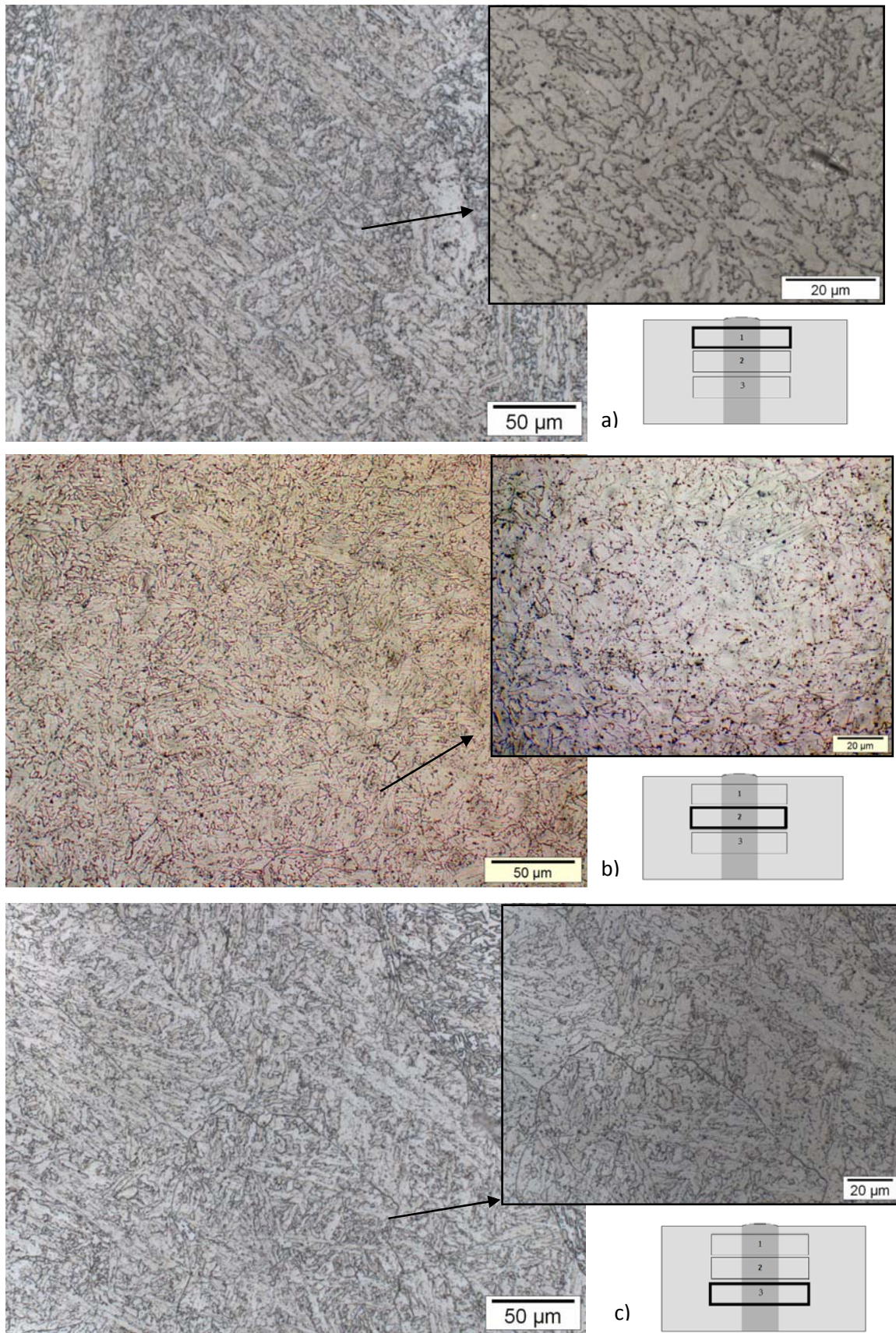


Figura 4.6. Microscopia ótica do metal de solda do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V: (a) região 1, (b) região 2 e (c) região 3.

Analisando a imagem feita por MO na Figura 4.6, nota-se uma precipitação nessa região, que deve ser também associada à composição química do consumível utilizado e da taxa de resfriamento [30]. Entretanto, há uma menor quantidade que na ZAC (zona afetada pelo calor), como veremos posteriormente, que também pode ser atribuído ao carbono na solda em menor teor, como mostrado na Tabela 4.15.

No entanto, a formação de carbonetos requer de um tempo mínimo para ocorrer, e não se pode afirmar em condições de não-equilíbrio, no qual não há uma exposição uniforme e estável de tempo, temperatura e velocidade de resfriamento, característica de um processo de soldagem, que haverá uma precipitação efetiva.

Durante o tratamento térmico, os precipitados menos estáveis termodinamicamente, solubilizam na matriz e desempenham um papel importante, pois facilitam a saturação da austenita com elementos requeridos no endurecimento secundário da matriz, por exemplo, o molibdênio. Também ocorre a precipitação de carbonetos mais estáveis e de maior interação com o H, que seriam os carbonetos de vanádio [14].

Após o passe de solda pode ocorrer uma dissolução de partículas MC. A maior parte desses carbonetos contém V, bem como diferenciações na quantidade de Cr, Fe e Mo, entretanto a estabilidade termodinâmica dos carbonetos dos aços modificados com vanádio é muito maior que aquelas dos precipitados livre de vanádio [133, 27]. Neste cenário, a distribuição fina e uniforme dos carbonetos e carbonitreto ao longo dos contornos de grão da ferrita- δ e entre as ripas da martensita, dificulta a deformação plástica, uma vez que atua diretamente sobre a movimentação das discordâncias e, conseqüentemente, aumenta a resistência mecânica dos aços, pelo aumento do endurecimento por precipitação. Comparando as micrografias da Figura 4.6 das regiões 1, 2 e 3, respectivamente, não foi possível observar mudança microestrutural relevante.

Observa-se uma microestrutura típica de estrutura bruta de fusão, com regiões dendríticas, mas com bainita com grãos finos e carbonetos dispersos ao longo da matriz e no contorno de grão.

As micrografias da Figura 4.7 foram obtidas no metal de solda utilizando a microscopia eletrônica de varredura.

Analisando as imagens da Figura 4.7, observa-se a presença de bainita, com carbonetos finamente distribuídos na matriz e nos contornos. Nota-se que uma maior quantidade destes precipitados são encontrados nos contornos dos grandes grãos das amostras das regiões 2 e 3 em comparação com a amostra da região 1.

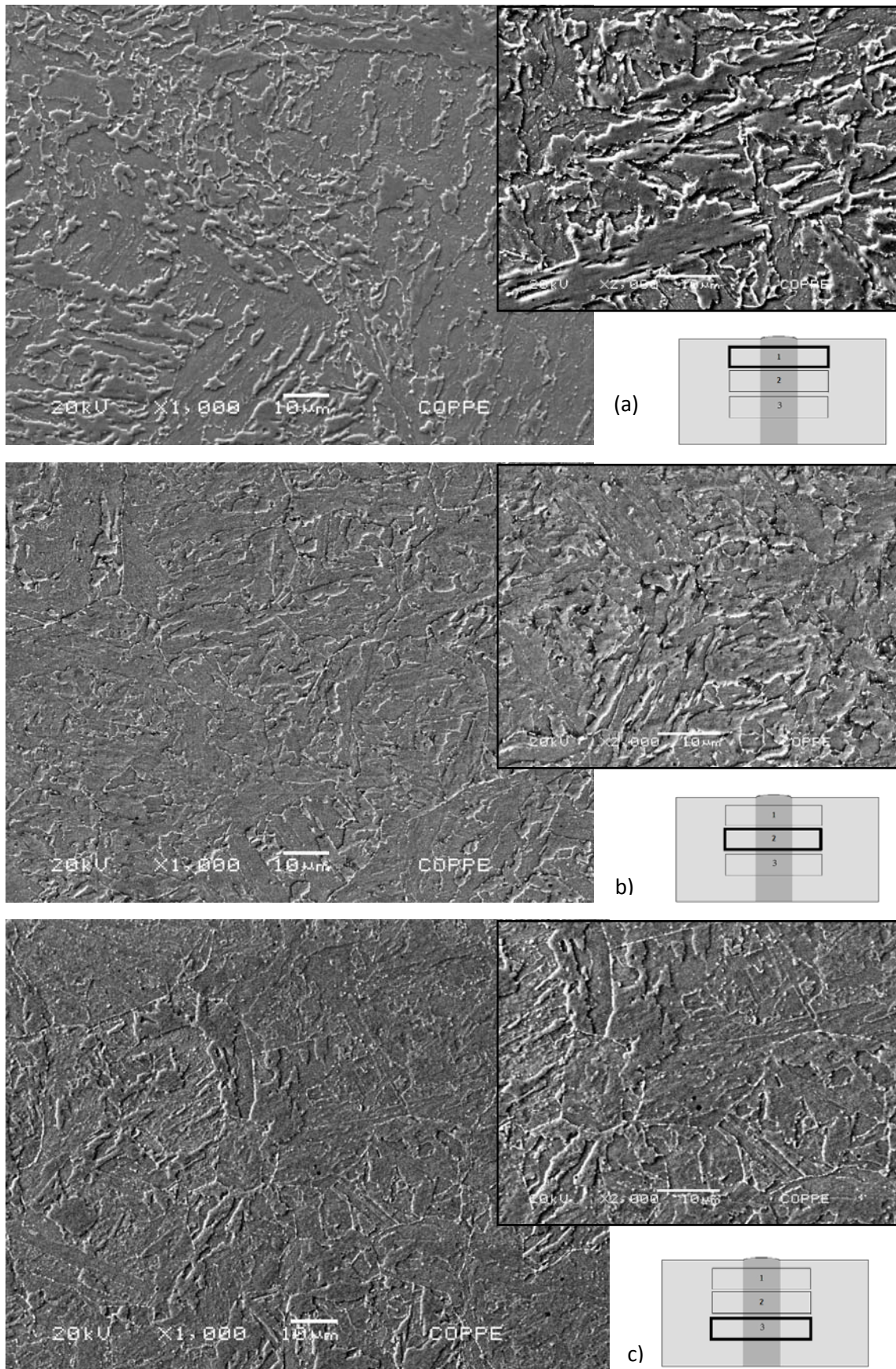


Figura 4.7. Microscopia eletrônica de varredura do metal de solda do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V. Aumento nominal de 1000x e 2000x, respectivamente. (a) região 1, (b) região 2 e (c) região 3.

A distribuição preferencial e a morfologia dos precipitados, assim como a quantidade e a distribuição de cada fase após os passes de solda do ciclo térmico de soldagem, têm impacto relevante sobre as propriedades mecânicas, sobretudo em altas temperaturas. Após a solda de revenimento também poderá haver grande alteração microestrutural no passe anterior, rente ao topo da solda.

Uma das atribuições do TTAT importante é garantir a precipitação no metal de solda. A outra atribuição não menos importante para se realizar um TTAT é relacionada à precipitação nas demais regiões da junta soldada que terão relação direta com as propriedades mecânicas a altas temperaturas, sobretudo quando se toma o papel fundamental da precipitação para a estabilização da microestrutura.

A Figura 4.8 mostra uma micrografia e a respectiva análise química por EDS do metal de solda do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V numa região bem próxima da ZAC num ponto sobre a matriz. Foi observado um pico relativo ao V.

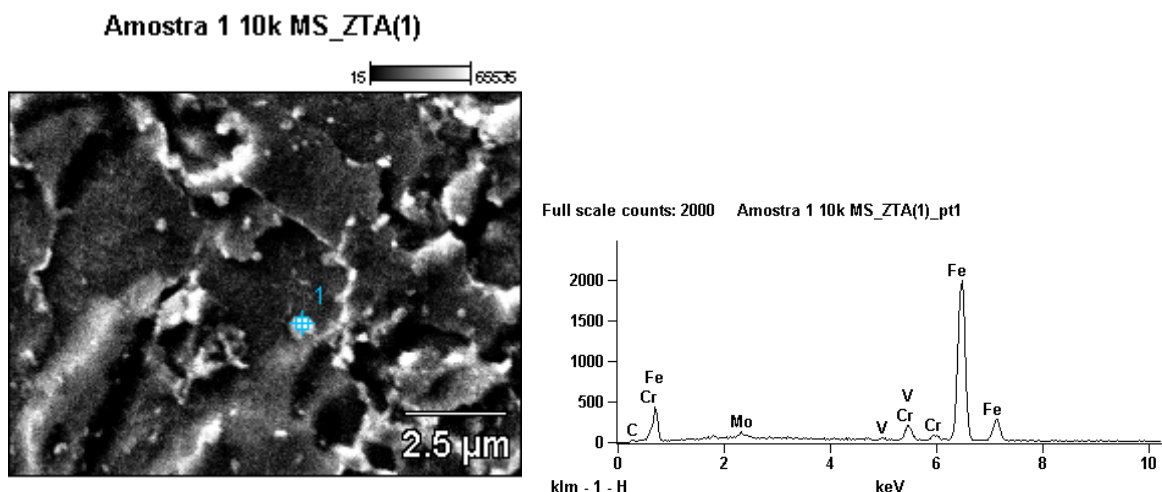


Figura 4.8. Análise química por EDS na região do metal de solda do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V. Aumento nominal: 10.000x.

4.2.2.3 Zona afetada pelo calor (ZAC)

O maior problema de soldabilidade destes aços é a formação de trincas induzidas pelo hidrogênio, principalmente na ZAC. Estas trincas estão ligadas principalmente a: precipitação intragranular de finos carbonetos, como V_4C_3 e Mo_2C , que endurecem o grão e precipitação intergranular que induz a depleção de elementos de liga e de impureza na zona adjacente do contorno de grão. Esta zona é susceptível ao acúmulo de deformação. Assim, tamanhos de grãos grandes aumentam a susceptibilidade à formação de trincas e uma taxa de deformação lenta promoverá trinca através de deslizamento de contorno de grão [66].

Outros problemas mais específicos incluem: (1) a perda de tenacidade, principalmente na ZAC de grãos grossos, associada com a formação de estruturas de granulação grosseira, durante a soldagem com elevado aporte térmico, ou com a formação de martensita na soldagem com baixo aporte térmico; (2) a formação de trincas de solidificação (em peças contaminadas ou na soldagem com aporte térmico elevado).

A zona afetada pelo calor deste aço é bastante fina, em comparação ao tamanho da solda. Ela foi produzida devido o chanfro ser bem estreito, de 2 graus, numa chapa de grande espessura e com um alto aporte de calor proveniente do processo SAW TANDEM com eletrodo múltiplo. Existe uma faixa de transição da microestrutura do metal de solda para a ZAC. A Figura 4.9 mostra esta região, em que se começa uma microestrutura diferenciada, entre os grãos que foram fundidos e os que foram apenas alterados pelo calor, devido o processo de diluição que a soldagem promove entre as duas regiões.

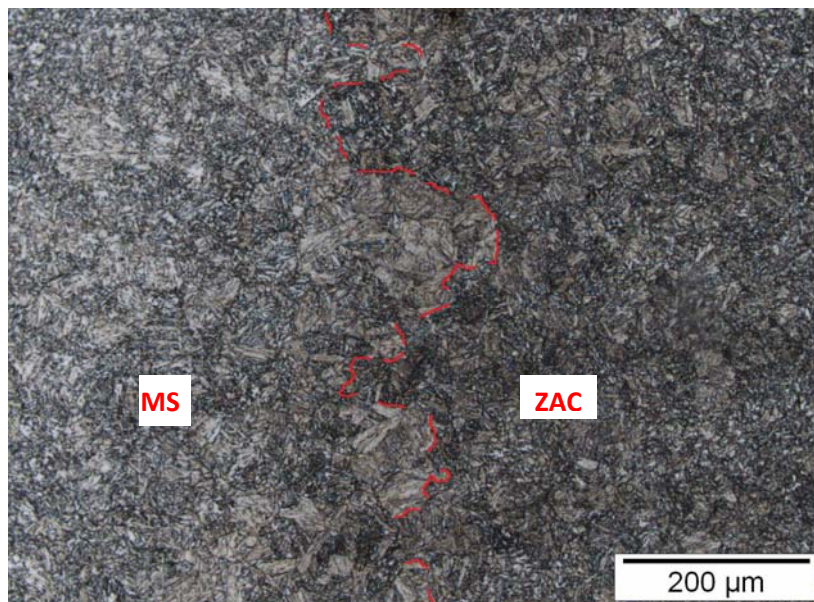


Figura 4.9. Microscopia ótica da zona de transição do metal de solda para a ZAC do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Não é possível distinguir a mudança da microestrutura da região afetada para a não-afetada pelo calor, que é dificultada e ainda se dá de uma forma ainda mais gradual, conforme mostra a Figura 4.10.

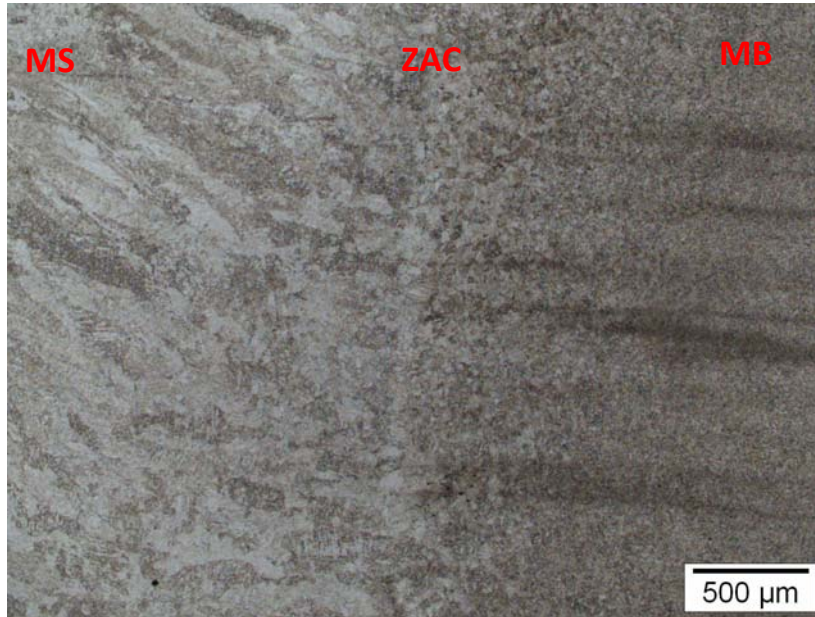
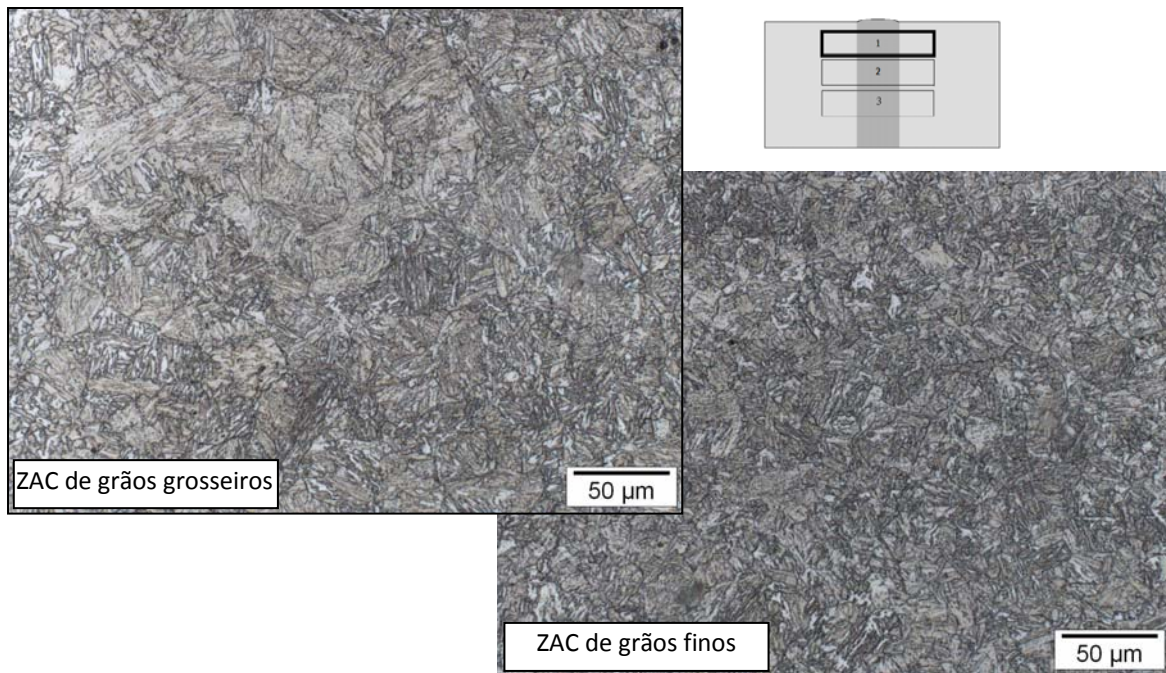
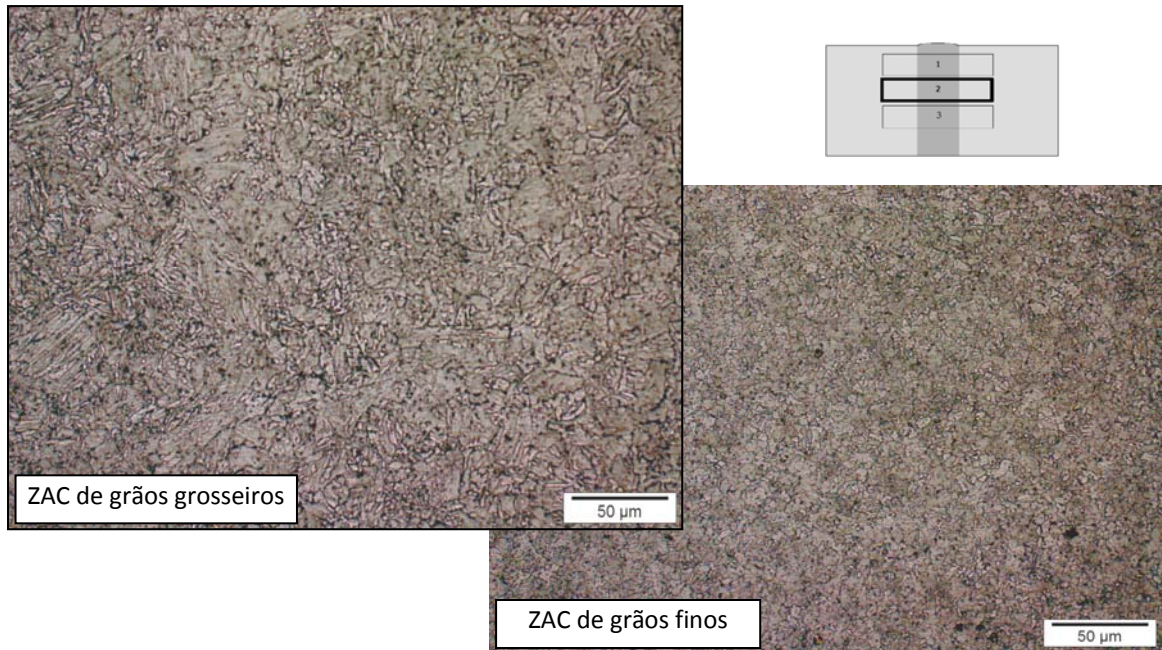


Figura 4.10. Microscopia ótica da zona de transição da ZAC para o metal de base do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

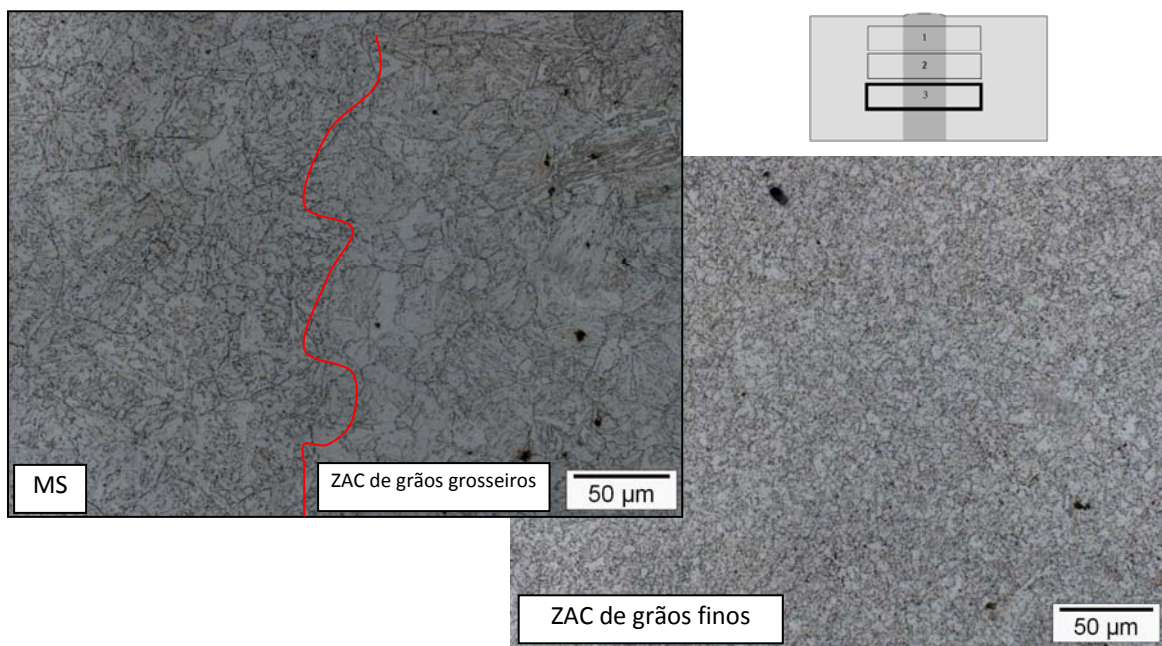
A Figura 4.11 mostra as micrografias obtidas por microscopia ótica da região da ZAC. As três regiões analisadas, 1, 2 e 3 ao longo da espessura da chapa, mostram uma microestrutura composta por bainita e carbonetos dispersos em toda matriz



(a)



(b)



(c)

Figura 4.11. Microscopia ótica da ZAC do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V. Aumento nominal: 500x. (a) região 1, (b) região 2 e (c) região 3.

Nas micrografias da Figura 4.12, são observadas algumas linhas escuras alinhadas, atravessando horizontalmente a ZAC até o MB, como já observado na micrografia do MB, Figura 4.3. Da mesma forma, trata-se da presença massiva e concentrada de carbonetos

alinhados que ocorrem paralelamente ao longo de toda a espessura da chapa, mas concentram-se principalmente no meio da espessura da chapa.

A ZAC extremamente fina, com aproximadamente 2,0 mm de largura, se deve ao grande aporte de calor pelo processo de soldagem utilizado na chapa grossa, que demonstrou quão rápido foi a dissipação de calor, devido a alta velocidade de resfriamento, nas três direções das dimensões geométricas.

A Figura 4.13 mostra as micrografias obtidas por MEV das regiões 1, 2 e 3, respectivamente, da zona afetada pelo calor. Através das micrografias com aumento nominal de 1000x, é possível observar que há variados tamanhos de grão nas três regiões mencionadas. Há grãos grandes, médios e pequenos, em toda linha que corta a ZAC, sendo que a microestrutura vai se refinando à medida que vai se aproximando do metal de base, como apresentado pela Figura 2.5(c). Outra observação a constar é a ocorrência de uma intensa precipitação tanto nos contornos quanto no interior dos grãos, numa quantidade similar nas três regiões.

Comparando a microestrutura das três regiões, ZAC, MB e MS de forma qualitativa é possível observar que a granulometria da ZAC variável, crescendo à medida que se aproxima do MS, seguida do MB e, por fim, do MS. Além disso, a microestrutura da ZAC e do MB é bainítica e a do MS é bainítica com presença de uma segunda fase, possivelmente martensita.

Assim, é possível constatar que a ZAC se caracteriza pela presença de três sub-zonas: com grãos grosseiros, grãos finos e zona inter-crítica, as quais dependerão das condições e dos parâmetros de soldagem, com influência direta sobre as propriedades mecânicas da junta e também na absorção e difusão do hidrogênio [134].

Apesar da impossibilidade de se determinar a estequiometria dos carbonetos presentes nas regiões do MB, ZAC e MS e, tampouco a evolução dos mesmos após cada passe de soldagem e TTAT a 705°C/8h, a análise das juntas soldadas por MEV mostra a presença de precipitados bem finos e distribuídos uniformemente nas amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

De fato, essa simples análise é reportada pela literatura como efeito marcante da superioridade da microestrutura em aços dessa família, devido pela presença de precipitados mais estáveis a altas temperaturas e granulometria fina, particularmente na ZAC, mesmo após o processo de soldagem, que geralmente é a região mais fragilizada. Entretanto, deve-se considerar o efeito da nova composição química no MS que é dada principalmente pela composição do metal de adição, que tende a elevar as propriedades mecânicas nesta região, quando seguida com cautela toda qualificação do procedimento de soldagem.

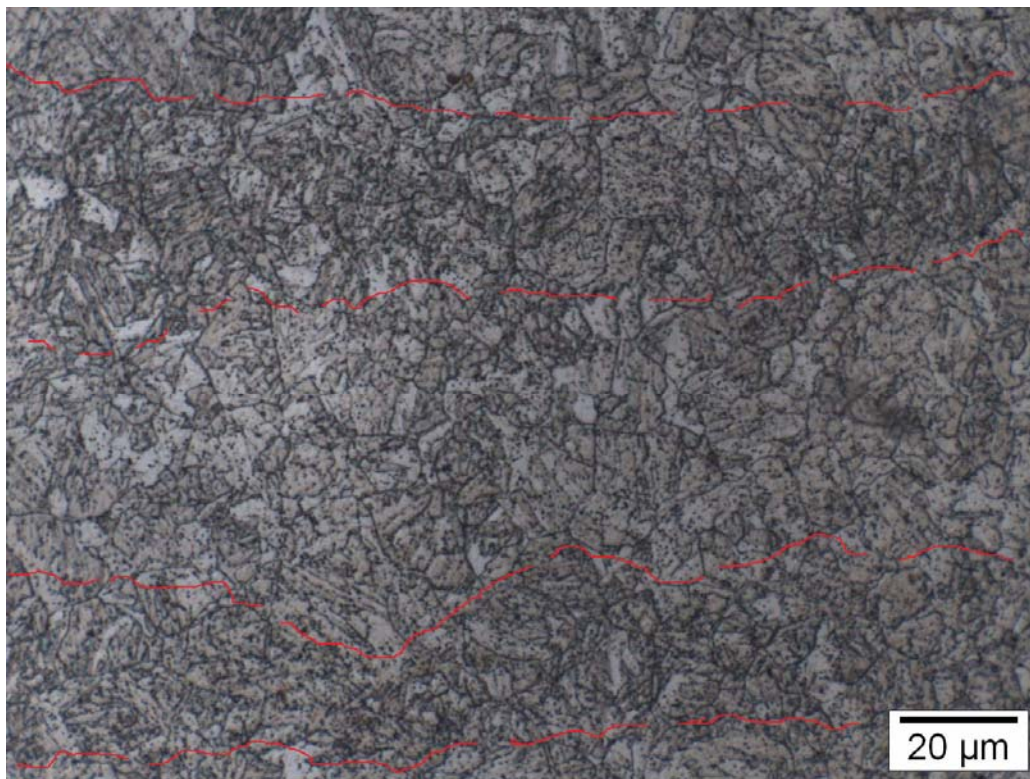
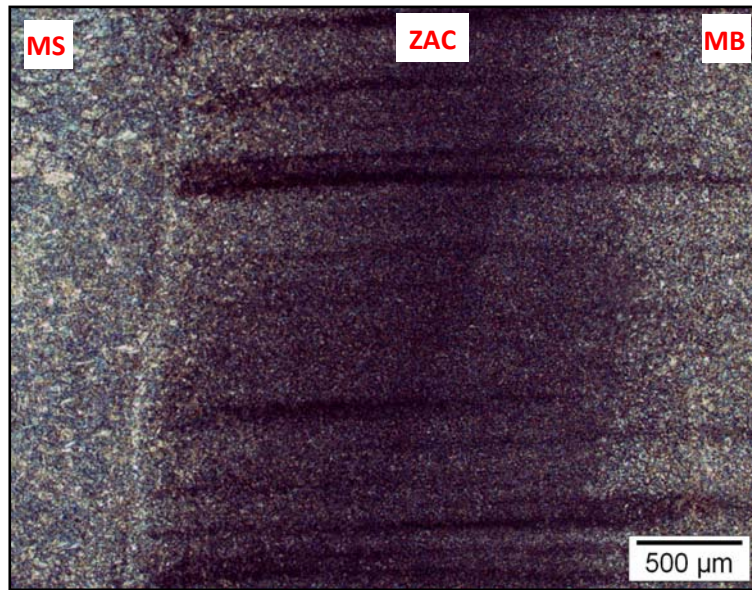


Figura 4.12. Microscopia ótica da ZAC mostrando um alinhamento de carbonetos. Aumento nominal 50x e 1000x.

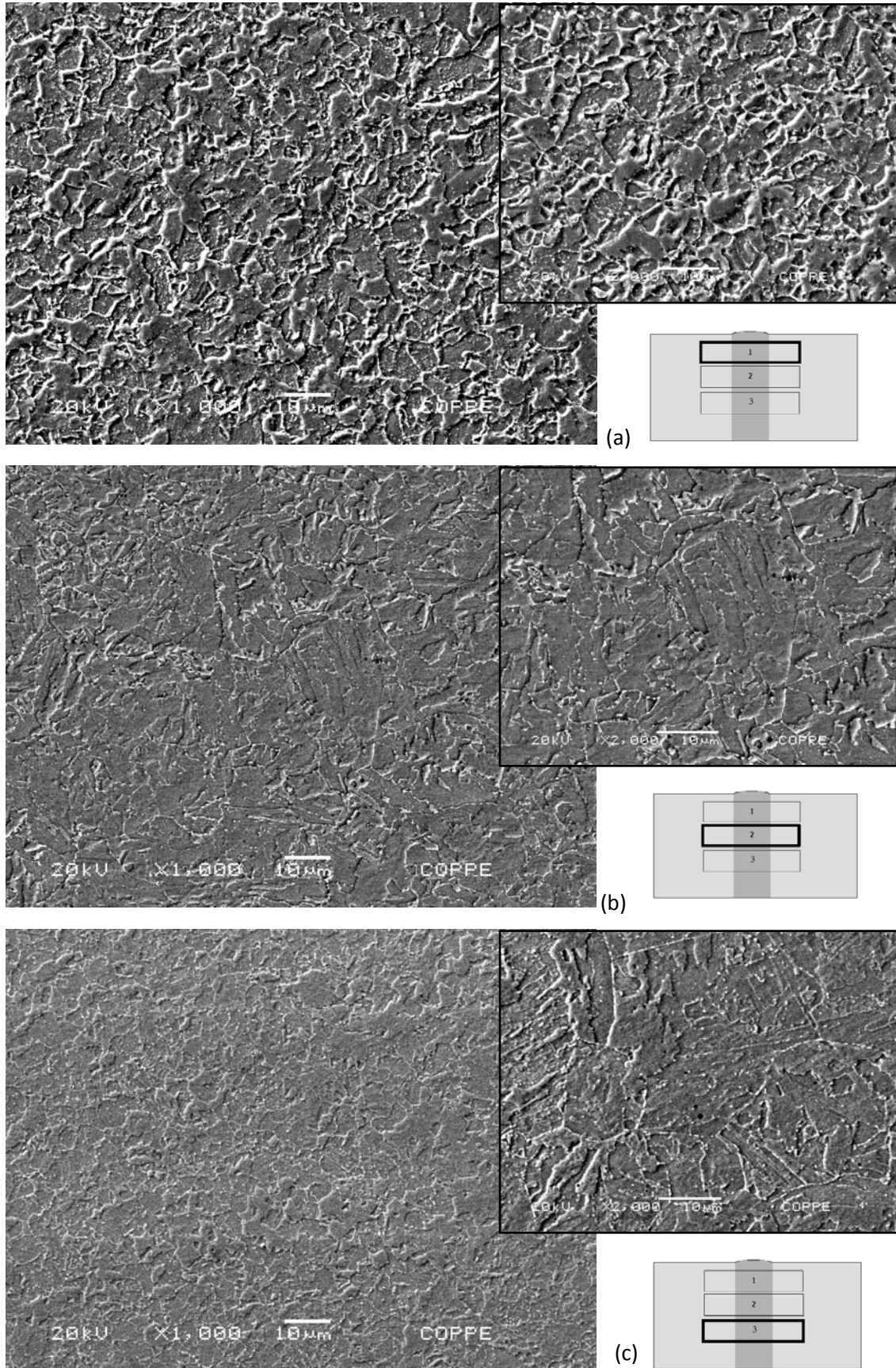


Figura 4.13. Microscopia eletrônica de varredura da ZAC do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V: (a) região 1, (b) região 2 e (c) região 3.

4.1.4 Difração de Raios-X (DRX)

O ensaio de difração de raios-x foi realizado em amostras retiradas exclusivamente do metal de base, do metal de solda e da ZAC na condição tratada a 705°C por 8h para uma análise qualitativa. A Figura 4.14 mostra os difratogramas obtidos referente a essas regiões. A fase martensítica do aço baixo carbono quando passa pelo tratamento térmico de revenimento, pode ter sua estrutura cristalina, que é tetragonal, transformada para uma estrutura cristalina diferente. Isto é o que se chama de ter martensita de baixa tetragonalidade, e passa a ter o parâmetro de rede “c” reduzido devido o baixo teor de carbono para “a”, ou seja, bem similar da estrutura cúbica de corpo centrada (ccc). Por este motivo ela se confunde com a estrutura cúbica.

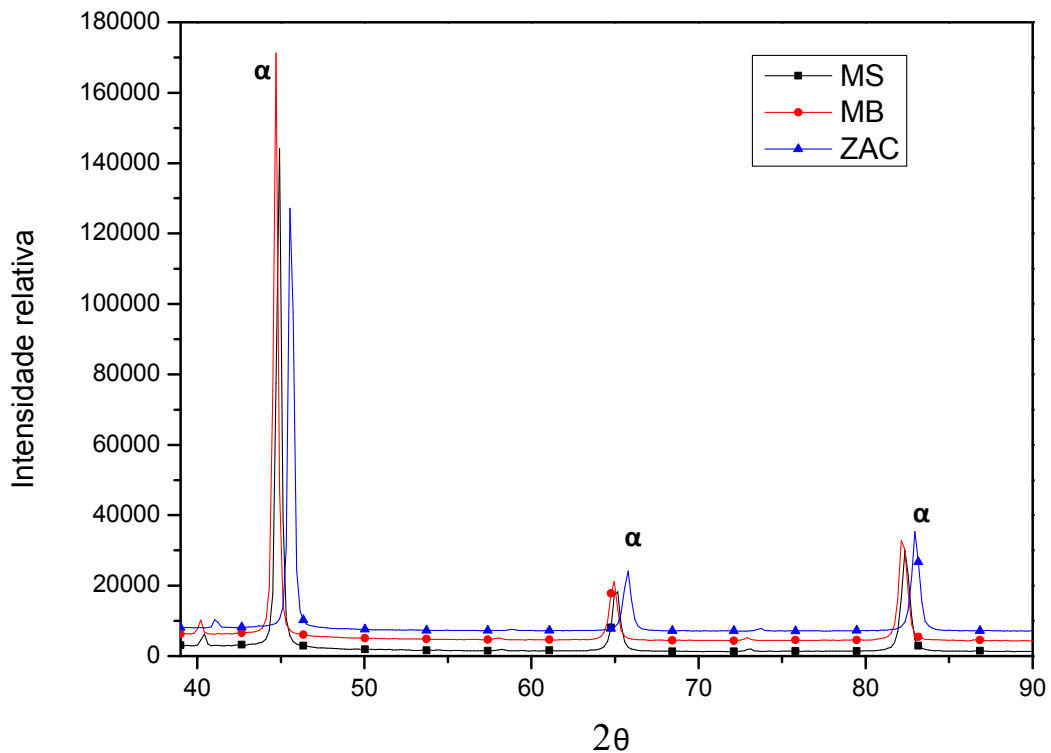


Figura 4.14. Difratograma em amostras do metal de base, metal de solda e zona afetada pelo calor.

Os picos encontrados são conforme o padrão de ferrita. Também não há impedimento de se ter austenita retida, que é cfc. No entanto pode ser um volume muito menor que 2% e, por isso o pico difratado será de difícil detecção.

Observa-se que o pico do MB, em seguida o MS e depois a ZAC, há uma tendência de deslocamento dos mesmos para a direita e uma redução da intensidade do pico nesta mesma

ordem. Isto pode ser provocado pela alteração de elementos de liga presente no aço 2,25Cr-1Mo-0,25 podem causar uma pequena distorção na rede cristalina e, conseqüentemente, no parâmetro de rede. Os picos mais para a direita correspondem a um menor parâmetro de rede.

4.1.5 Medidas de microdureza

A análise anterior da microestrutura por MO e MEV permitiu observar as alterações nas regiões e sub-regiões das juntas soldadas submetidas ao longo de uma parte da espessura de uma chapa soldada separadamente na ZAC, MB e MS. Neste contexto, a determinação do perfil de dureza da junta soldada nas três regiões analisadas ao longo da espessura permitiria medir, de certa forma, o efeito dessas mudanças como mais um indicativo da sua microestrutura.

A Tabela 4.4 apresenta a microdureza do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição como recebida obtida com ensaio na escala Vickers HV1. Os resultados são mostrados graficamente em função da distância da linha de fusão como origem para a tomada de pontos para a direita que é a direção do metal de solda e, posteriormente, para a esquerda seguindo em direção ao metal de base afetado e não afetado pelo calor.

A Figura 4.15 apresenta o perfil de microdureza Vickers ao longo da junta soldada nas mesmas posições da espessura da chapa em que fora analisada as imagens anteriormente, denominando de linha 1, 2 e 3, respectivamente, representando as regiões 1, 2 e 3, iniciando pelo topo.

Avalia-se o perfil de forma individual obtido em cada uma das latitudes da espessura. Observa-se que o MB, a ZAC e o MS seguem a mesma tendência de estabilidade e picos ao longo da junta.

Analisando a ZAC, observa-se que o valor máximo de microdureza na linha de fusão foi estabelecido como o início da ZAC. À medida que se aproxima mais da linha de fusão, observa-se um aumento da dureza que, é associado à fina precipitação dos carbonetos, até então dissolvidos durante a soldagem, que vão estabilizar as ripas da martensita recém transformada. Essa região, adjacente à linha de fusão, experimenta temperaturas relativamente altas a ponto de solubilizar todos aqueles precipitados que antes poderiam limitar o crescimento de grão da austenita. Como a região de grãos grosseiros da ZAC está posicionada logo após a linha de fusão (LF) e irá atingir temperaturas bem acima de A_{C3} , a microestrutura após o resfriamento será composta de ferrita com presença de martensita. É nessa região onde se encontram os valores mais elevados de microdureza [CERJAK e MAYR,

2008]. Além disso, PARKER [22] afirma, que perto da LF que estão localizados as maiores concentrações de inclusões não-metálicas com soldagem de processo SAW.

Ao ir se direcionando para o MB, nota-se uma diminuição rápida até atingir um pico negativo marcando uma zona amolecida no final da ZAC. Pode-se observar também que essa queda drástica da dureza ocorre ligeiramente 2 mm após a linha de fusão, o qual deve ser associado a uma ZAC maior que a suposta inicialmente, e marcada por um trecho de instabilidade nos valores obtidos da dureza. A menor resistência mecânica dessa região deve ser associada principalmente ao coalescimento dos precipitados e da dissolução da subestrutura de discordâncias antes presente na martensita.

Tabela 4.4. Ensaios de microdureza Vickers da junta soldada, com carga de 1 kgf e tempo de indentação de 30s.

Identação	linha 1 - topo		linha 2		linha 3	
	Posição em relação à linha de fusão (mm)	Dureza	Posição em relação à linha de fusão (mm)	Dureza	Posição em relação à linha de fusão (mm)	Dureza
a	-7,5	225	7,5	230	7,5	213
b	-7	228	7,0	231	7,0	217
c	-6,5	222	6,5	223	6,5	227
d	-6	226	6,0	222	6,0	218
e	-1	227	1,0	219	1,0	217
f	-0,5	229	0,5	223	0,5	218
média	-	226,2 ± 2	-	224,7 ± 5	-	218,3 ± 5
g	0	253	0	253	0	231
h	0,5	247	0,5	244	0,5	223
i	1,0	236	1,0	235	1,0	237
j	1,5	226	1,5	228	1,5	225
l	2,0	211	2,0	223	2,0	216
média	-	234,6 ± 17	-	236,6 ± 12	-	226,4 ± 8
m	2,5	223	2,5	216	2,5	213
n	3,0	230	3,0	233	3,0	205
o	8,0	220	8,0	218	8,0	213
p	8,5	222	8,5	219	8,5	215
q	9,0	233	9,0	220	9,0	221
r	9,5	230	9,5	227	9,5	219
s	10,0	244	10,0	221	10,0	226
média	-	228,9 ± 6	-	222,0 ± 6	-	216,0 ± 7

Entretanto, KOU [24] explica através da Figura 5(b), que ao aproximar-se da região de grãos finos a dureza tende a aumentar. O contrário é observado no caso da ZAC deste aço: à medida que se aproxima mais da linha de fusão, observa-se um aumento significativo da dureza que, pode ser associado à fina re-precipitação dos carbonetos de vanádio, que foram dissolvidos durante a soldagem e que vão estabilizar as ripas da martensita recém transformada. O maior valor de microdureza é experimentado na linha de fusão (LF), no caso das três linhas analisadas deste aço, conforme observado pela letra “g” da Tabela 4.18. Essa região, adjacente à LF, experimenta temperaturas relativamente altas a ponto de solubilizar apenas precipitados de menor ponto de fusão, mas que contribuem com o endurecimento por solução sólida. Como consequência apresentará valores de microdureza elevadas e, proporcionalmente, maiores resistência mecânica. A baixa tenacidade vai ocorrer na ZAC de grãos finos, o que pode favorecer a formação de trincas de reaquecimento em juntas soldadas quando submetidas ao regime de fluência.

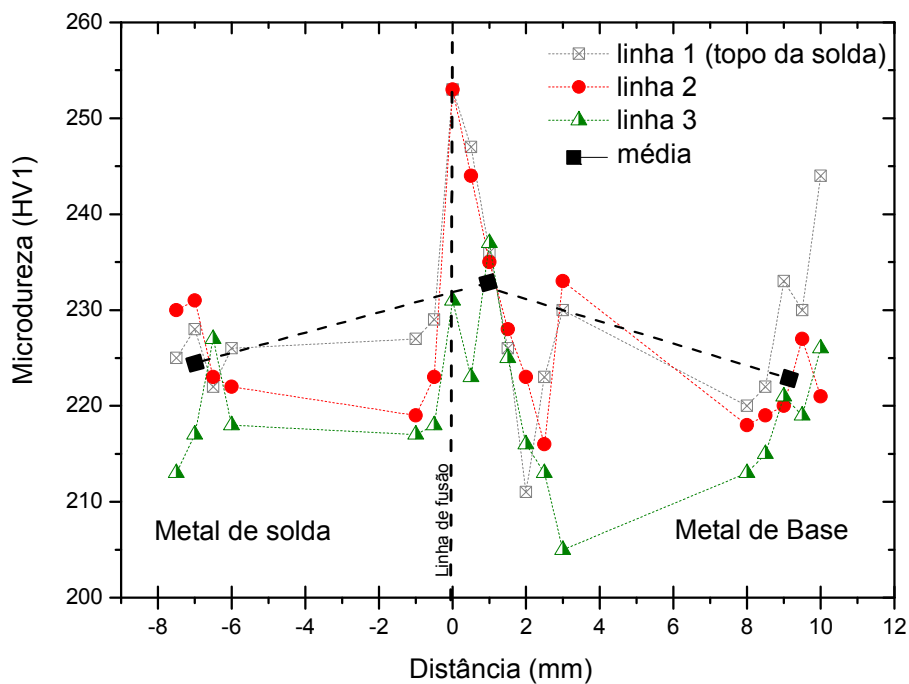


Figura 4.15. Perfil de dureza na chapa soldada, nas linhas 1, 2 e 3, respectivamente, a 10mm, 30mm e 50mm do topo da junta soldada e a média (MS=223,1, ZAC=232,5 e MB=222,3 HV).

A Figura 4.16 apresenta um gráfico com a média da microdureza obtida na ZAC, MS e MB em cada região. Nele é observado que os valores da microdureza nas linhas 1 e 2 são bastante similares, enquanto que da região 3 possui valores moderadamente menores. No entanto, foi a ZAC que apresentou valores médios bem superiores, seguido pelo metal de

solda e por fim, o metal de base. Em relação à influência da sequência de soldagem em multipasses foi verificada uma diferença pouco significativa entre os perfis de microdureza pela linha 1, 2 e 3, podendo-se inferir que o efeito de revenimento dos passes subsequentes resultou em média uma microdureza ligeiramente maior no MS, ZAC e MB da linha 1 em relação a linha 3, ou seja, a microdureza diminuiu levemente do topo para o centro da chapa.

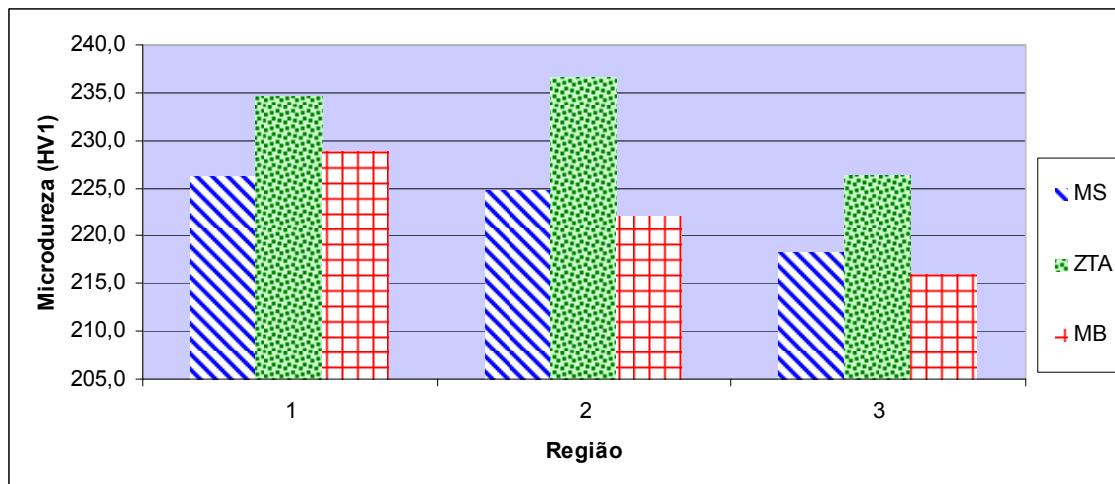


Figura 4.16. Média dos valores de microdureza nas regiões MS, ZAC e MB ao longo das linhas 1, 2 e 3.

Os valores adequados de dureza (mais elevados) obtidos comumente para o metal de solda são conseguidos através da contribuição de alguns elementos químicos inseridos intencionalmente ao metal de adição para que a solda tenha propriedades superiores ou no mínimo iguais ao do metal de base, como resistência mecânica. Neste caso, consideramos que os valores encontrados pelo metal de solda atingiram o objetivo ao alcançarem valores bem semelhantes aos do metal de base.

ROUAULT *et al.* [23] estudaram a influência da dureza no metal de solda dos aços 2,25Cr-1Mo e 2,25Cr-1Mo-0,25V após diferentes temperaturas e tempos de tratamentos térmicos. No aço contendo vanádio é observado que não ocorre amaciamento quando um tratamento térmico intermediário é realizado a 620°C ou a 650°C. Comparando também os dois diferentes aços, o valor médio de dureza é similar quando o aço convencional 2,25Cr-1Mo é tratado por 4h a 620°C e o modificado com vanádio é tratado a 680°C por 4h. O valor máximo sugerido para a dureza do metal de solda é de 235HV e para a microdureza o máximo é de 248HV, nas condições que o aço foi tratado, isto é, 705°C/8h. O valor médio encontrado no metal de solda deste ensaio para as três linhas ficou entre 218 a 226 HV1, concordando com ROUAULT *et al.* [23].

Segundo COUDREUSE *et al.* [135] em seus experimentos com o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, a ZAC desses aços é uma região extremamente sujeita ao amolecimento. Por esta razão, encontrar os parâmetros ideais de soldagem deste aço de forma a cumprir o mínimo requerido das suas propriedades mecânicas é o que faz ser um grande desafio a sua soldabilidade.

Ao comparar as propriedades mecânicas obtidas para a liga em estudo, além de sempre considerar, a composição química, deve-se levar em conta, os tratamentos térmicos e também o efeito do hidrogênio, para obtenção de uma microestrutura estável de forma a simular as reais propriedades do reator na temperatura de operação e, também, em casos de paradas de manutenção do equipamento, “*shutdowns*”.

4.2 Interação hidrogênio x microestrutura

A interação da microestrutura na região do metal de solda e o hidrogênio, além das propriedades mecânicas de tração e de ensaio de impacto sob a influência deste elemento, serão discutidas a seguir nesta seção.

4.2.1 Permeação de hidrogênio por via gasosa

A permeação gasosa consistiu da aplicação de uma pressão constante de um lado da amostra e vácuo no outro. Isto simula as condições de perfil de concentração igual a:

$$t = 0, \quad C_o = 0 \text{ e } C_L=0$$

$$t > 0, \quad C_o = C_1 \text{ e } C_L=0$$

As curvas obtidas por essa técnica são apresentadas a seguir, Figura 4.17 e Figura 4.18, tanto para o metal de base, quanto para o metal de solda, entre 350°C a 500°C.

Observa-se na Figura 4.17 que a difusão aumenta com o aumento da temperatura do teste, tal como descreve a equação de Arrhenius para a difusão (Equação 16).

Durante os testes de permeação foram aplicados carregamentos e descarregamentos sucessivos de hidrogênio para cada temperatura de teste. Assim, foi possível determinarem-se os parâmetros de difusividade (D_o), solubilidade (S_{app}) e permeabilidade aparentes (ϕ). Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.5. Eles são importantes para a análise da interação do hidrogênio com a microestrutura [79, 136]. A Figura 4.18 mostra as curvas de permeação do hidrogênio por via gasosa para as amostras de metal de solda que apresentam comportamento similar a da amostra do metal de base.

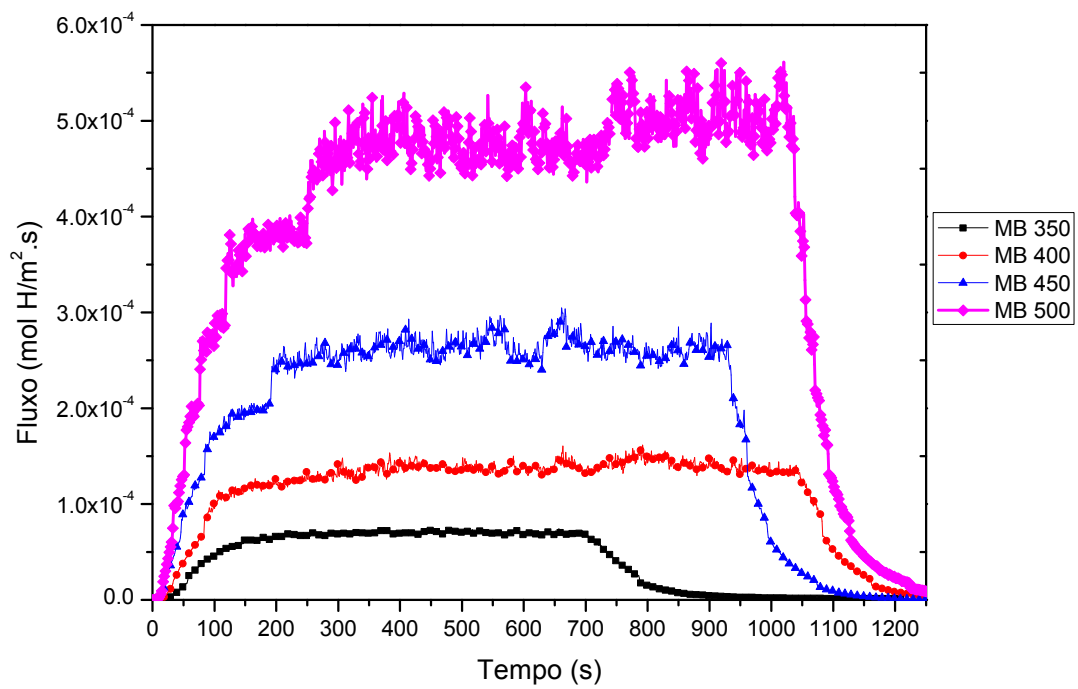


Figura 4.17. Curvas corrigidas do ensaio de permeação gasosa a 350, 400, 450 e 500°C na amostra do metal de base.

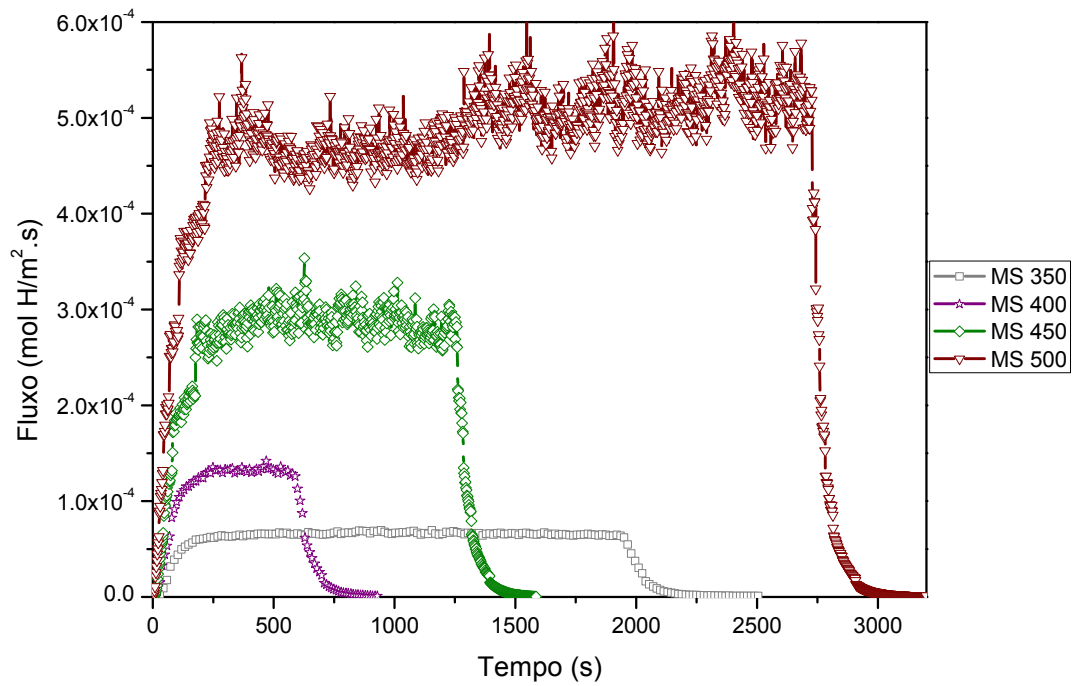


Figura 4.18. Curvas corrigidas do ensaio de permeação gasosa a 350, 400, 450 e 500°C na amostra do metal de solda.

Tabela 4.5. Método de tempo da inflexão para calcular a difusividade, solubilidade e permeabilidade.

Amostra	Temperatura	Tempo T_b	Difusividade D_{app}	Fluxo J	Pressão P	Solubilidade S_{app}	Permeabilidade Φ
	°C	s	m ² /s	mol.H/m ² .s	Bar	mol.H/m ³ .Pa ^{1/2}	mol.H/ m.s.Pa ^{1/2}
MS	350	29	2,40 x10 ⁻⁹	6,98x10 ⁻⁵	11,7	2,54 x10 ⁻²	6,10 x10 ⁻¹¹
	400	15	4,60 x10 ⁻⁹	1,38 x10 ⁻⁴	12,4	2,55 x10 ⁻²	1,17 x10 ⁻¹⁰
	450	13	5,30 x10 ⁻⁹	3,28 x10 ⁻⁴	12,4	5,25 x10 ⁻²	2,78 x10 ⁻¹⁰
	500	8	8,60 x10 ⁻⁹	5,63 x10 ⁻⁴	12,3	5,58 x10 ⁻²	4,80 x10 ⁻¹⁰
MB	350	28	2,50 x10 ⁻⁹	7,33x10 ⁻⁵	10,8	2,66 x10 ⁻²	6,66 x10 ⁻¹¹
	400	18	3,80 x10 ⁻⁹	1,53 x10 ⁻⁴	10,6	3,69 x10 ⁻²	1,40 x10 ⁻¹⁰
	450	14	4,90 x10 ⁻⁹	2,86 x10 ⁻⁴	10,5	5,38 x10 ⁻²	2,63 x10 ⁻¹⁰
	500	12	5,70 x10 ⁻⁹	5,42 x10 ⁻⁴	10,6	8,72 x10 ⁻²	4,97 x10 ⁻¹⁰

Os valores de difusividade através do ensaio de permeação do hidrogênio para os aços 2,25Cr-1Mo-0,25V neste trabalho, aumentam mais para o metal de solda que no metal de base. Isto sugere que a amostra do metal de solda possui menor quantidade de aprisionadores efetivos que atuam como bloqueadores da difusão.

Comparando a permeabilidade entre o metal de solda e o metal de base, não se observa variações importantes. A solubilidade é maior no metal de base por este conter grãos mais finos e maior quantidade de carbonetos.

O coeficiente de difusão do hidrogênio é fortemente influenciado pelos inúmeros sítios aprisionadores, presentes na microestrutura deste aço. Por essa razão, torna-se necessário correlacionar o mecanismo de aprisionamento do hidrogênio com as armadilhas presentes na microestrutura, sobretudo aquelas contendo vanádio, seja o elemento em solução sólida ou formando carbonetos estáveis na microestrutura. Estes, em geral, são mais finos e dispersos na matriz do aço [2].

Conforme mostraram YOKOTA e SHIRAGA [98] no estudo do efeito do aprisionamento do hidrogênio pelos precipitados de vanádio num aço martensítico, seus resultados relatam que o efeito do aprisionamento pelos precipitados de vanádio foi muito forte e que o aprisionamento sendo este de natureza irreversível. O vanádio contribui significativamente para reduzir o efeito fragilizante que o hidrogênio ocasiona em muitos equipamentos, o que proporciona uma maior vida útil em ambientes agressivos.

A Figura 4.19 mostra a variação da difusividade *versus* a temperatura de teste. A dependência do coeficiente de difusão aparente do hidrogênio, D_{app} , em função da temperatura no intervalo entre 350 a 500°C, são descritas pelas equações 33 e 34 a seguir obtidas para as amostras do MB e do MS [137]:

$$\text{- Para o MB} \rightarrow D = 1,3 \times 10^{-6} \exp \left(\frac{-32,2 \pm 4 \text{ kJ/mol}}{RT} \right) (\text{m}^2/\text{s}) \quad (\text{Eq. 33})$$

$$\text{- Para o MS} \rightarrow D = 2,0 \times 10^{-7} \exp \left(\frac{-27,3 \pm 3 \text{ kJ/mol}}{RT} \right) (\text{m}^2/\text{s}) \quad (\text{Eq. 33})$$

Observa-se que o valor de D_0 para ambos os casos são da mesma ordem de grandeza, porém a difusibilidade para o metal de base é menor, o que reflete as condições de maior aprisionamento do hidrogênio.

O valor da energia de ativação para a difusão tanto no metal de base, quanto no metal de solda são muito próximos: 32,4 KJ/mol para o MB e 27,3 KJ/mol para o MS. Estes valores

são comparativos com a difusão ocorrendo através de saltos intersticiais e é condizente com os valores encontrados na literatura para outros diferentes tipos de aços ferríticos. A Figura 4.20 apresenta o gráfico de permeabilidade *versus* temperatura das amostras de MB e MS.

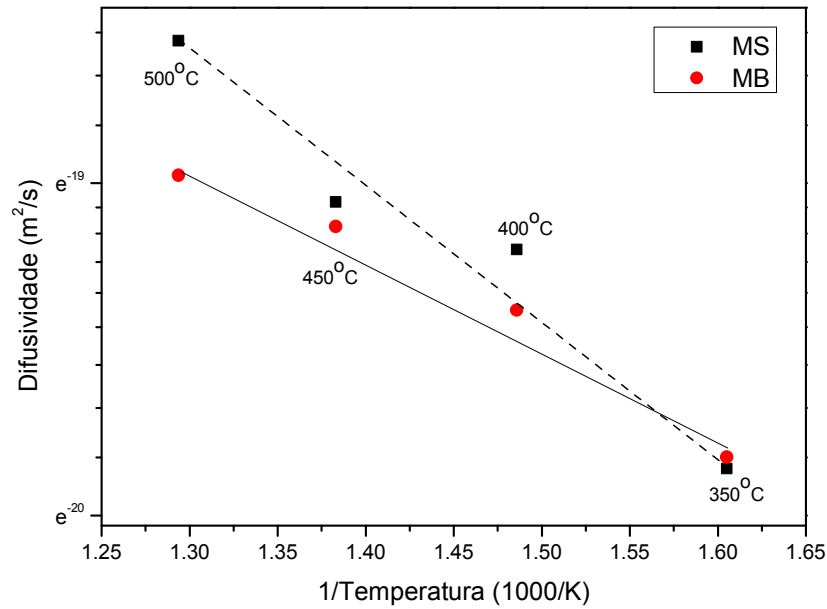


Figura 4.19. Difusividade das amostras de metal de base e metal de solda no ensaio de permeação gasosa às temperaturas de 350, 400, 450 e 500°C.

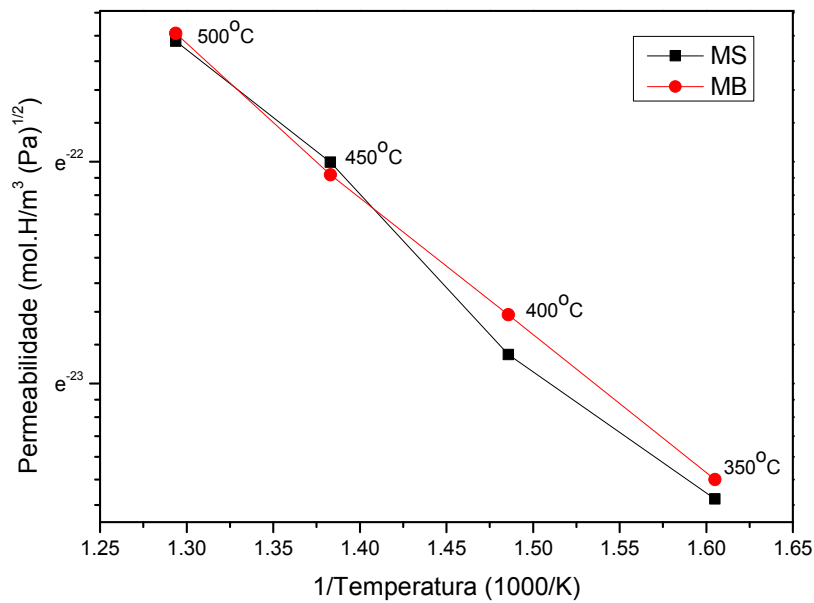


Figura 4.20. Permeabilidade das amostras de metal de base e metal de solda no ensaio de permeação gasosa às temperaturas de 350, 400, 450 e 500°C.

4.2.2 Permeação eletroquímica

Os valores de difusividade, solubilidade e permeabilidade do hidrogênio são exibidos na Tabela 4.6 para o metal de base na condição como recebido (com TTAT) do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V para as duas diferentes soluções eletrolíticas à temperatura ambiente.

Tabela 4.6. Difusividade, solubilidade e permeabilidade no metal de base como recebido com soluções eletrolíticas de 0,1M NaOH e 0,1M H₂SO₄ + 2mg As₂O₃.

Amostra	Solução	D _{app} (m ² /s)	J _{max} (mol H/m ² s)	S _{app} (mol H/m ³)	Φ (mol.H/m.s)
MB	NaOH	5,1 x 10 ⁻¹²	1,22 x 10 ⁻⁷	21,8	1,12 x 10 ⁻¹⁰
MB	H ₂ SO ₄ + As ₂ O ₃	1,7 x 10 ⁻¹¹	3,2 x 10 ⁻⁶	103	1,7 x 10 ⁻⁹

O comportamento durante a permeação é que tempo para ocorrer a difusão aumenta devido a uma parte do hidrogênio que é consumido pelos sítios aprisionadores, e óxidos que também podem ser formados. Quando os sítios são saturados com hidrogênio, o fluxo aumenta novamente até atingir um novo estado estacionário. As fases que exibem alta solubilidade, assim como as fases martensita e interfaces autenita-ferrita aumentam a permeação de hidrogênio e conseqüentemente a solubilidade total aparente [137].

A Figura 4.21 apresenta as curvas de permeação eletrolítica utilizando as soluções eletrolíticas de 0,1M NaOH e 0,1M H₂SO₄ + 2mg As₂O₃. Nota-se, entretanto, uma diferença importante no comportamento para cada solução: a difusividade do hidrogênio da solução ácida é mais de três vezes superior ao da solução básica. E ainda mais: o fluxo de hidrogênio apresentou um valor 26x maior e um valor aproximadamente 500% maior na solubilidade ao utilizar essa mesma solução eletrolítica.

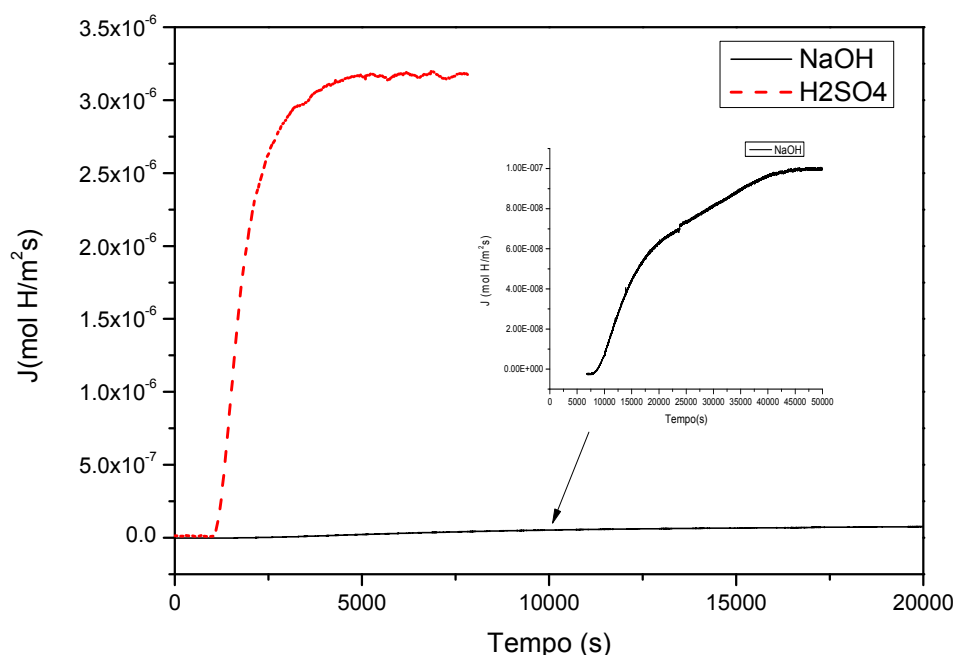
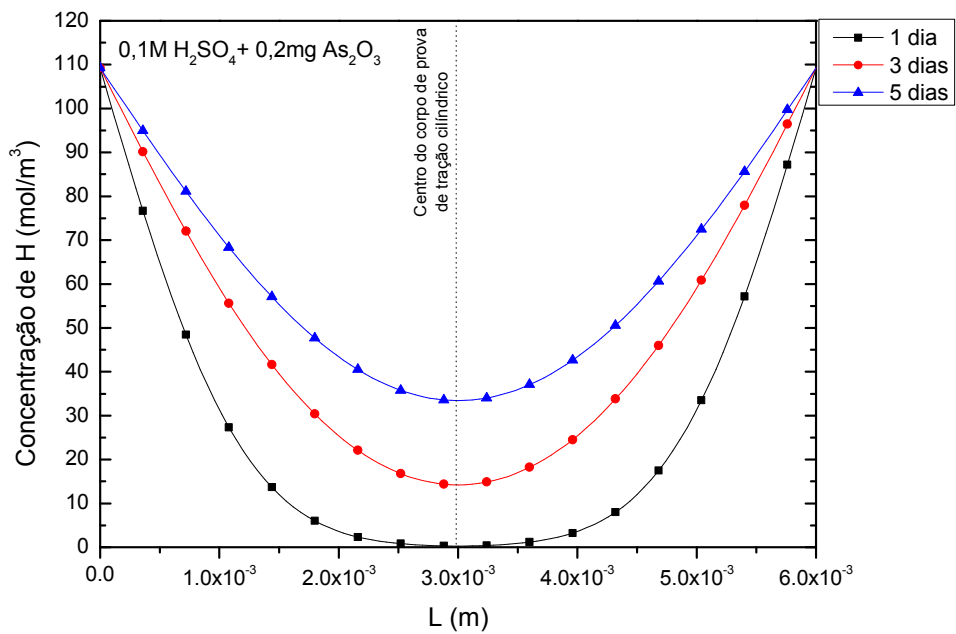


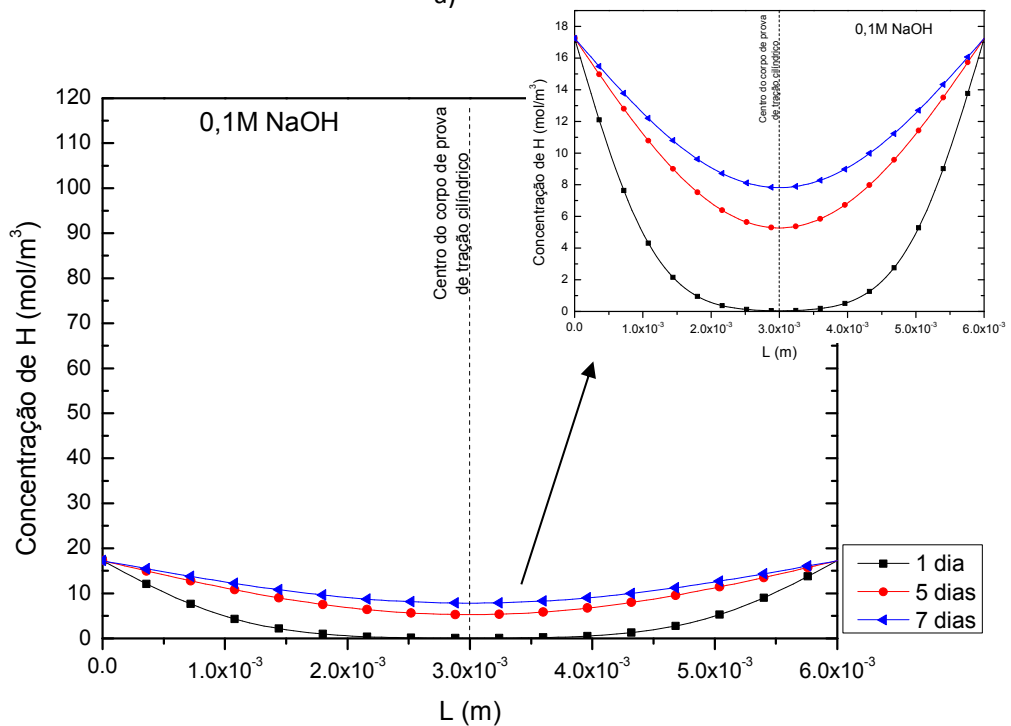
Figura 4.21. Curvas de permeação eletroquímica utilizando soluções eletrolíticas de 0,1M NaOH e 0,1M H₂SO₄ + 2mg As₂O₃ em amostras do metal de base nas condições como recebida (com TTAT).

Foi utilizado o programa MathCad prime 3.0 através dos dados obtidos na Tabela 4.20 para simular um perfil de concentração da solução de NaOH e H₂SO₄ do aço 2,25Cr-1Mo-0,25Mo hidrogenado numa amostra com 6mm de diâmetro. A Figura 4.22 apresenta o perfil de concentração do fluxo de hidrogênio (J) x espessura da amostra (L).

Observa-se por um dos perfis da Figura 4.22(a), que a concentração C₀ no aço hidrogenado com solução de 0,1M NaOH é de 17 mol/m³ na superfície até alcançar cerca de 9 mol/m³ de hidrogênio no centro da amostra cilíndrica, após 7 dias de ensaio. Um dos perfis da Figura 4.24(b), mostra que após 3 dias de ensaio, a amostra hidrogenada com 0,1M H₂SO₄ + 2mg As₂O₃, tem C₀ com cerca de 109 mol/m³ na superfície até atingir no centro uma concentração de cerca de 15 mol/m³ de hidrogênio.



a)



b)

Figura 4.22. Simulação do perfil de concentração de hidrogênio num corpo de prova com 6 mm de diâmetro hidrogenado eletroliticamente com solução de (a) 0,1M H_2SO_4 + 2mg As_2O_3 por 1, 3 e 5 dias ($2,27mA/cm^2$) e (b) 0,1M NaOH por 1, 5 e 7 dias ($10mA/cm^2$).

Quanto menor o tempo de hidrogenação, menores são a difusividade e a concentração de hidrogênio no centro da amostra cilíndrica, entretanto, C_0 não é influenciado pelo tempo,

pois a adsorção na superfície da amostra depende de fatores como fugacidade e atividade do hidrogênio.

Os valores dos gráficos da Figura 4.21, da Tabela 4.6 e das simulações da Figura 4.22 corroboram com a maior fugacidade, atividade e, conseqüentemente, maior concentração C_0 do hidrogênio na superfície para adsorção e, posteriormente, absorção na amostra na condição hydrogenada com solução eletrolítica de 0,1M H_2SO_4 + 2mg As_2O_3 e que esclarece significativamente o entendimento do estudo da interação do hidrogênio com a microestrutura e que, contribuirá para a sua fragilização.

4.2.3 Espectroscopia de Dessorção Térmica (TDS)

A Figura 4.23 mostra as curvas obtidas do ensaio de TDS para o material na condição tratado a 705°C por 8h do MB, MS e ZAC, que foram previamente carregada eletroliticamente com 0,1M NaOH por 72 h, usando uma corrente de 10 mA/cm².

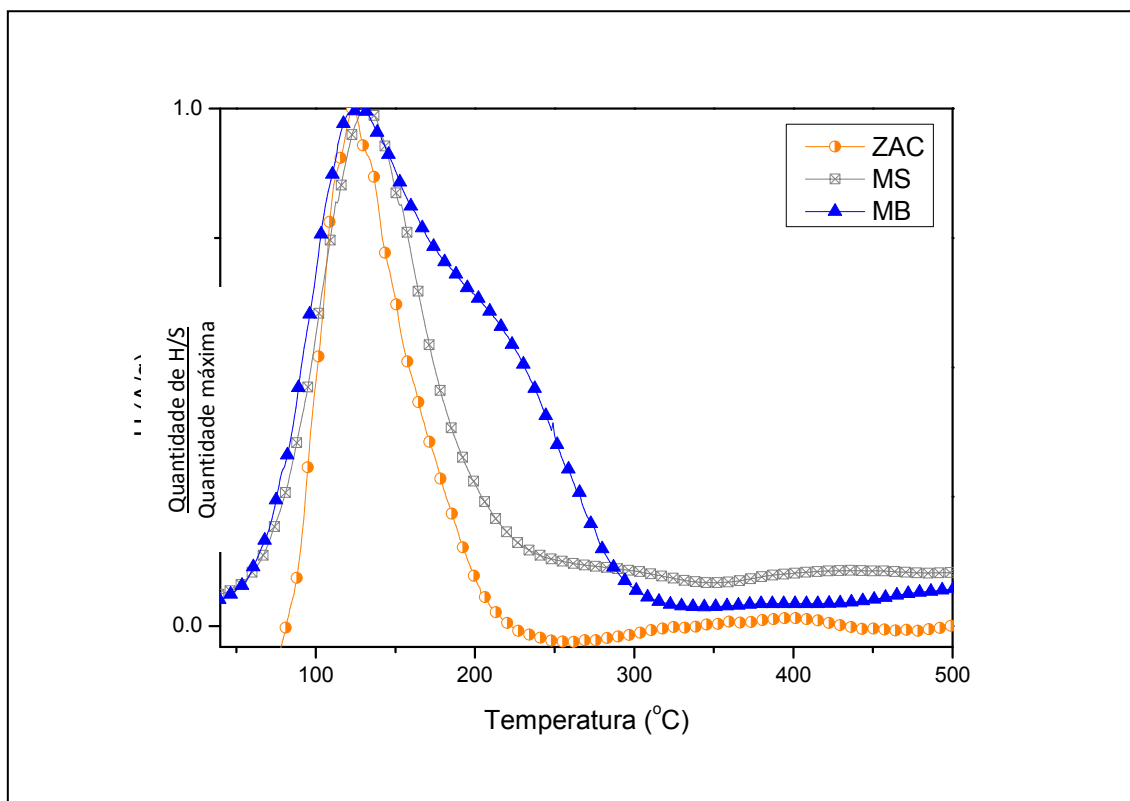


Figura 4.23. Dessorção térmica de hidrogênio numa taxa de aquecimento de 10°C/min para as amostras do metal de base (MB), metal de solda (MS) e zona afetada pelo calor (ZAC) do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição como recebido tratado a 705°C/8h normalizadas.

Na Figura 4.23 foi apresentada a evolução da relação sinal de H/massa da amostra com o aumento da temperatura até 500°C. Na Figura 4.23 (a), o sinal é diretamente proporcional ao fluxo de hidrogênio que dissolve em função da temperatura em cada uma dessas regiões da junta soldada e na Figura 4.23 (b) o sinal de hidrogênio é normalizado.

Um dos principais sítios aprisionadores fortes para o hidrogênio nos aços CrMoV são os carbonetos de vanádio. Adicionalmente, as discordâncias também exercem fortemente esse papel nos aços bainíticos e martensíticos, devido à alta densidade destes defeitos. A grande diferença na microestrutura do MB, MS e ZAC, tanto pelo efeito da soldagem em si, quanto pelo o efeito do TTAT, influenciou diretamente no tipo de interação com o hidrogênio. Desta maneira, como cada tipo de sítio aprisionador possui uma energia de ligação característica o hidrogênio conseguirá escapar desse aprisionador ao atingir determinada temperatura, cada região analisada mostrou comportamento bastante diferente, como pode ser vista pelas diferenças na solubilidade e difusividade.

Observa-se que a microestrutura do metal de base é a que mais aprisiona o hidrogênio, inclusive entre 200 e 300°C, que deve ser atribuído ao VC ou V₄C₃.

As Figuras 4.24, 4.25 e 4.26 apresentam o espectro de dessorção deconvoluído para as amostras do MB, do MS e da ZAC, respectivamente.

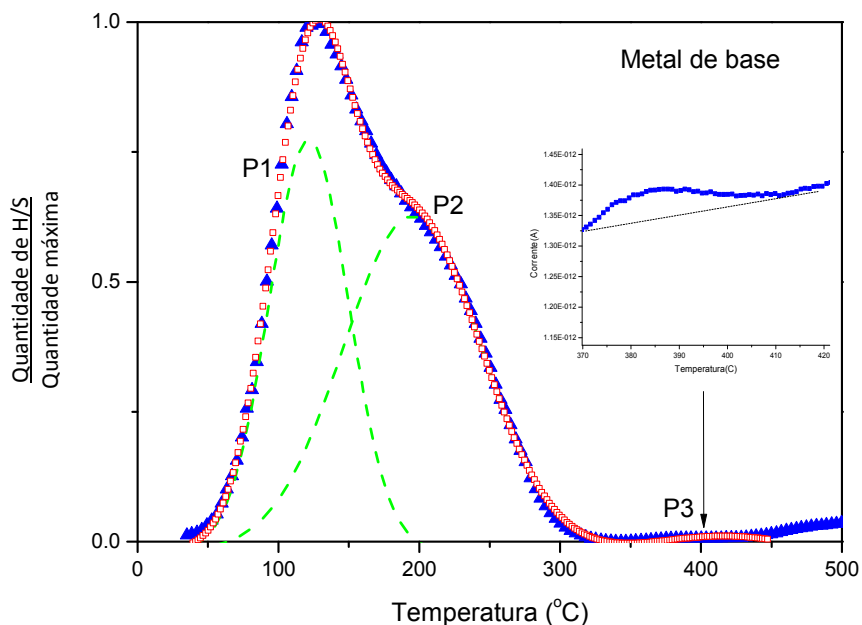


Figura 4.24. Deconvolução das curvas de dessorção térmica de hidrogênio para a amostra do metal de base do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V. Sinal experimental/massa (triângulos), picos deconvoluidos (pontilhados) e soma dos picos (quadrados).

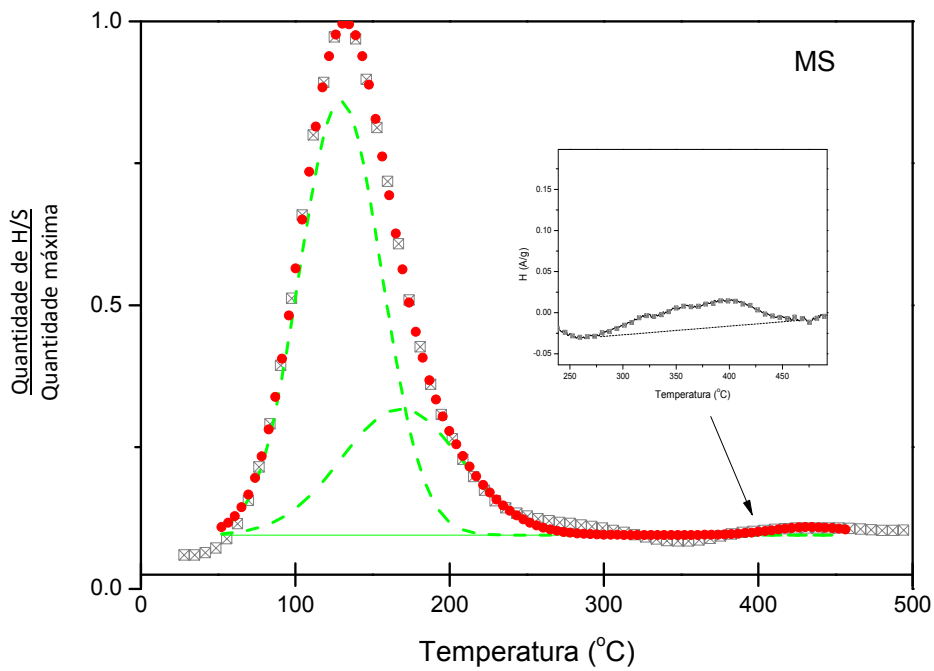


Figura 4.25. Deconvolução das curvas de dessorção térmica de hidrogênio para a amostra do metal de solda do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V. Sinal experimental/massa (quadrados), picos deconvoluidos (pontilhado) e soma dos picos (círculos).

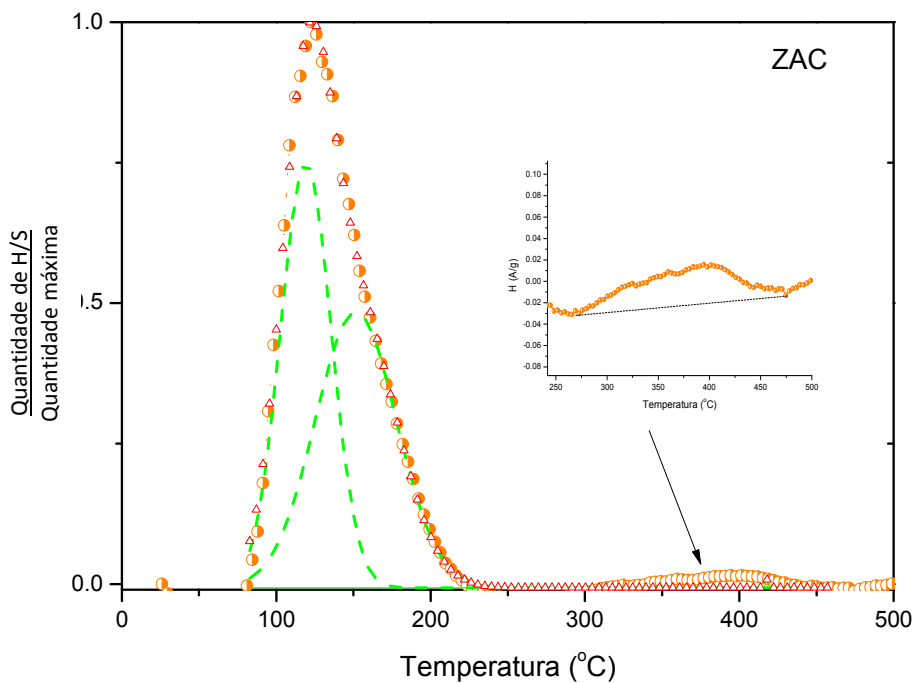


Figura 4.26. Deconvolução das curvas de dessorção térmica de hidrogênio para a amostra da ZAC do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V. Sinal experimental/massa (pontos redondos), picos deconvoluidos (pontilhados) e soma dos picos (triângulos).

Os valores da temperatura para cada área do pico das amostras estão relacionados na Tabela 4.7. O comportamento pode ser melhor analisado e comparado pelo gráfico da Figura 4.27.

Tabela 4.7. Valores da área para cada pico de hidrogênio detectado pela espectroscopia de desorção térmica em amostras do MS, MB e ZAC do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Amostra	Pico	Temperatura (°C)	Área (°C/g)
MB m = 0,4273g	Pico 1	121	55,8 ± 0,9
	Pico 2	195	79,4 ± 1,1
	Pico 3	416	3,3 ± 0,6
MS m = 0,3105g	Pico 1	129	51,1 ± 4,9
	Pico 2	168	21,6 ± 5,1
	Pico 3	439	0,89 ± 0,2
ZAC m = 0,1126g	Pico 1	119	31,1 ± 2,8
	Pico 2	152	32,5 ± 2,8
	Pico 3	418	0,12 ± 0

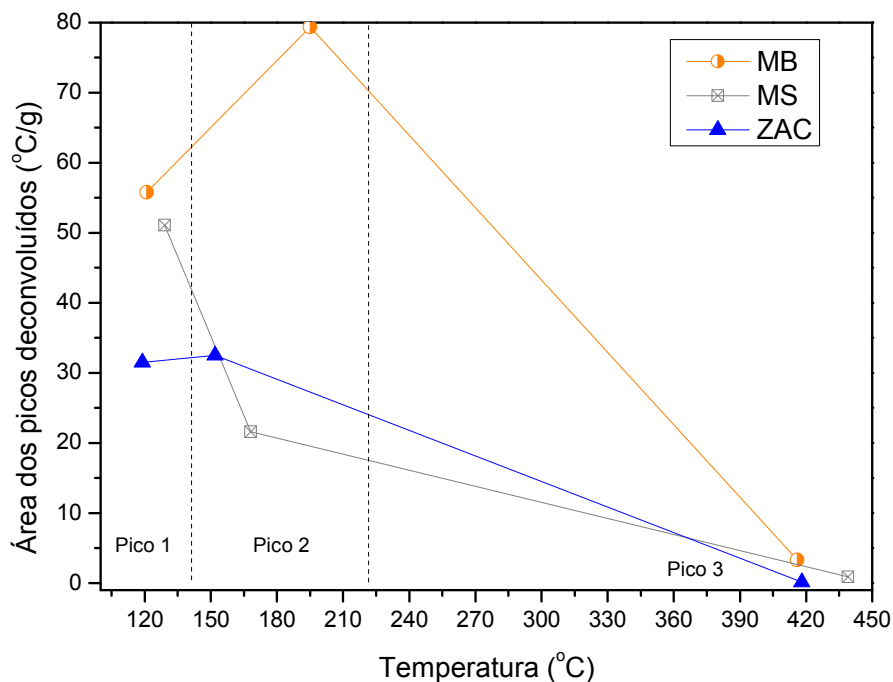


Figura 4.27. Variação das áreas para cada pico determinado pelo TDS para as amostras da ZAC, MS e MB do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Lemus *et al.* [101] estudaram a dessorção térmica do hidrogênio aprisionado no metal de base nos aços 2,25Cr-1Mo e 2,25Cr-1Mo-0,25V e constataram nos resultados que, para o aço contendo V, havia indicação de três picos característicos na amostra como recebida, cuja área sob a curva refere-se à densidade de sítios aprisionadores. A Figura 4.28 mostram esses picos: em P1, em torno de 185°C, de contornos de grão e discordâncias; em P2, entre 250 e 280°C, associa-se a precipitados de cromo; o pico P3, em torno de 420°C, associado aos carbonetos contendo vanádio e, possivelmente, Mo₂C.

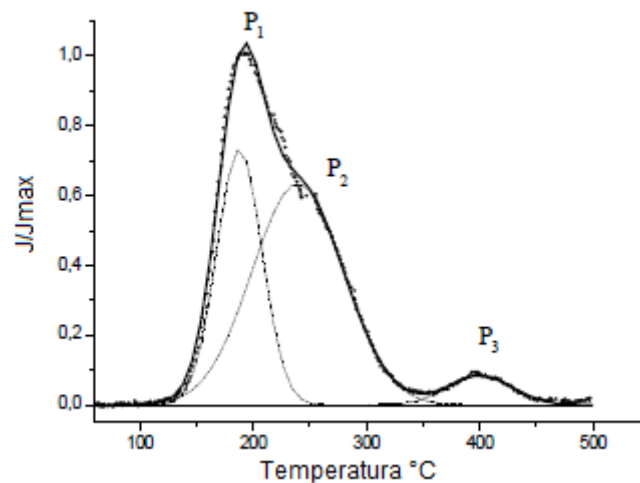


Figura 4.28. Espectro de TDS do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V como recebido com taxa de aquecimento a 10°C/min [adaptado LEMUS *et al.*, 2008].

As curvas do MB, MS e ZAC foram normalizadas para serem comparadas quanto com relação ao tamanho da sua área, pois o tempo de exposição da amostra no vácuo e de estabilização do sistema no início do experimento que podem variar de uma para outra e causar diferenças na intensidade dos picos. Analisando as curvas deconvoluídas e suas áreas, para as amostras do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V nas regiões do MB, MS e ZAC deste estudo, foi observado:

- a formação de três picos no MB: dois picos bem distintos e um terceiro bem discreto. O primeiro pico (P1) em 121°C, há uma alta dessorção do hidrogênio, que é o difusível e presente nos aprisionadores fracos. Também há controvérsias. O segundo pico P2, em 195°C, apresenta a maior área de dessorção de hidrogênio, principalmente em finos carbonetos de vanádio. A existência dos picos que se sobrepõem parcialmente no metal de base, P1 e P2, é também atribuída à presença de uma microestrutura mista de bainita e martensita, além dos carbonetos de vanádio. O terceiro pico em P3, em 416 °C, apresentou uma área muito pequena e está relacionada à ação dos sítios aprisionadores fortes do hidrogênio, ligados aos contornos de grãos altamente desorientados e discordâncias formadas devido à laminação da

chapa. Também como propuseram LEMUS *et al.* [101], atribuíram à maior quantidade precipitados de V, principalmente do tipo MC, ricos em vanádio, mas o revenimento diminui sua quantidade e a sua identificação é bastante prejudicada devido o seu reduzido tamanho [1].

- a formação de três picos no MS: a microestrutura da solda possui uma quantidade menor de carbonetos vanádio e de carbonetos em geral, além de grãos mais grosseiros típico de estrutura bruta de fusão, porém pode ter mais inclusões metálicas e não-metálicas. O pico P1 é observado em 129°C e está relacionado ao hidrogênio fracamente ligado em contornos de baixo e alto ângulos, discordâncias livres, partículas de segunda fase. No pico P2, a 168°C, ocorre a dessorção de aprisionadores de hidrogênio que podem ser as discordâncias emaranhadas, contorno entre fases, precipitados incoerentes. No pico P3, a 439°C, ocorre a dessorção de hidrogênio de aprisionadores fortes que inclui os precipitados, as inclusões não-metálicas, as interfaces entre ripas de martensita e/ou contornos de grãos ferríticos com austenita retida. Todos esses três picos tiveram uma área menor que P1, P2 e P3 do MB indicando uma menor quantidade de dessorção de hidrogênio.

- a formação de três picos na ZAC: no pico P1, a 119°C, há pouca dessorção de hidrogênio, representado pela sua pequena área. No pico P2, a 152°C, o mesmo ocorreu, indicando ter menos aprisionadores intermediários que as outras áreas. Em P3, a 418°C, que se refere à aprisionadores fortes, é a ZAC que possui a menor área da curva em relação às outras microestruturas, mostrando uma baixa dessorção de hidrogênio. Pode-se inferir que a ZAC, passa pela interferência da grande alteração térmica da região adjacente, mas contraditoriamente, mesmo sendo uma região bastante estreita, é uma zona microestruturalmente bem diferente do MS e do MB. Próximo à linha de fusão, há grãos coalescidos e precipitados coalescidos, mas o que se observa é uma fina re-precipitação de carbonetos e que ancoram mais o crescimento dos grãos. Na região da ZAC mais próxima do MB há grãos mais finos, essa característica poderia se traduzir em maior resistência mecânica e maior tendência de se ter mais carbonetos estáveis. Entretanto, contribui mais o fato de ter menor solubilidade do hidrogênio devido a maior área de contorno de grão. A microscopia ótica revelou também que há uma zona de grande densidade de carbonetos ao longo da espessura da chapa, as bandas de segregação, Figura 4.12. Isto contribui com três fatores para mostrar que a ZAC é a região que haverá mais aprisionadores fortes de hidrogênio: 1) contornos de grão com alto ângulo, 2) incoerência da matriz *versus* precipitado e 3) difusão de elementos de liga e de elementos de impureza, como P e S, que passam do interior do grão

para o contorno, à temperaturas acima de 340°C, formando segregações que conduzem à decoação do contorno de grão na fragilização pelo revenido dos aços, ou trinca tipo IV [66].

O TDS dessas três regiões separadamente da junta soldada, permitiu analisar o efeito da dessorção do hidrogênio até temperatura de 500°C. Pode-se inferir que o MB é a região que possui mais sítios aprisionadores intermediários para o aprisionamento do hidrogênio, representados pelos picos P1 e P2 com maior área. O MS vem em seguida, mas pode ter microestrutura bastante diferenciada dependendo do processo e da seleção da composição química dos consumíveis, e principalmente, da execução correta dos parâmetros de soldagem estabelecidos pela QPS. Este ensaio também conseguiu relacionar o quanto a ZAC mostrou-se a região, dentre as três, a que menos consegue solubilizar o hidrogênio, uma vez que possui menor área e em menor intervalo de temperatura, seguida pelo MS e depois pelo MB. E esta última consegue dessorver o hidrogênio em temperaturas mais elevadas, isto é, aprisiona o hidrogênio mais que o MS e a ZAC.

Isto expõe motivos para o cuidado durante a soldagem, uma vez que a grande capacidade da ZAC em solubilizar o hidrogênio de forma menos efetiva, torna a região mais susceptível à fragilização. Isso ocorre devido a grande mudança microestrutural numa região muito pequena, com grãos grosseiros próximo da linha de fusão e mais finos próximo ao metal de base, porém com uma precipitação grosseira, grande densidade de carbonetos e terem uma tensão residual da soldagem que comprometem suas propriedades mecânicas de tração e de tenacidade, sobretudo porque esses reatores operam sob efeito da fluência, trinca de rea aquecimento e ataque pelo hidrogênio.

4.2.4 Propriedades mecânicas

É intuitivo esperar que as alterações citadas na composição química, somadas aos tratamentos térmicos se reflitam em um aço com melhores propriedades mecânicas. No entanto, é importante compreender e aliar a influência do hidrogênio na microestrutura que resultará em alterações nas propriedades mecânicas.

4.2.4.1 Ensaio de tração uniaxial

Os ensaios de tração uniaxial foram executados para avaliar as mudanças nas propriedades de resistência mecânica do aço com e sem a presença do hidrogênio, à temperatura ambiente.

Para esta análise foram confeccionados dois tipos de corpos de prova para tração:

- usinados conforme a norma DIN 50125-2009 [127], todos contendo o metal de solda na parte central da seção útil;
- usinados conforme a ASTM E-8/8M [128], contendo a maioria o metal de solda na parte central da seção útil e outros apenas do metal de base;

Foram ensaiadas três amostras do tipo 1 (CP1, com 90 mm de comprimento e 9,0 de diâmetro na seção útil) na condição como recebida (CR) após TTAT. As curvas tensão (σ) x deformação (ϵ) dos corpos de prova são apresentadas na Figura 4.29.

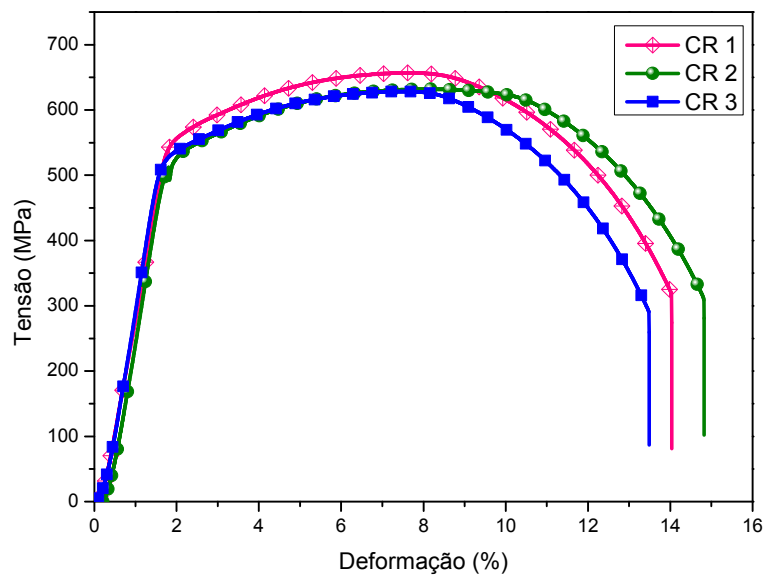


Figura 4.29. Curvas tensão-deformação de engenharia do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição como recebida (CR).

O limite de escoamento (σ_{Le}), limite de resistência (σ_{LR}) e o alongamento (ϵ) são apresentados na Tabela 4.8 para o corpo de prova ensaiado na condição como recebida (com TTAT). Sabe-se que o corpo de prova em questão possui uma junta soldada centralizada no comprimento útil. Esta solda representa em torno de 28% de volume de todo comprimento útil. O restante do volume é de 5% a ZAC e 67% o MB, aproximadamente. Assim, é importante observar que 2/3 deste de corpo de prova são influenciados pelas propriedades metal de base. Pode-se notar que na condição como-recebida os corpos de prova apresentam ótimas propriedades mecânicas em tração com uma média de 536MPa, 646MPa e 12,93% de σ_{Le} , σ_{LR} e ϵ , respectivamente, e uma pequena variação entre as amostras. Os valores foram obtidos através dos recursos do programa Origin. FERREIRA [138] nas mesmas condições, mas com o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V obteve $\sigma_{Le} = 824$ MPa, $\sigma_{LR} = 986$ MPa e $\epsilon = 17,6\%$. É possível observar

que essas propriedades nos aços 2,25Cr-1Mo-0,25V possuem valores superiores que no aço convencional.

A Figura 4.30 mostra as fractografias correspondentes às amostras ensaiadas em tração na condição como-recebida do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V (curva $\sigma \times \epsilon$, Figura 4.29).

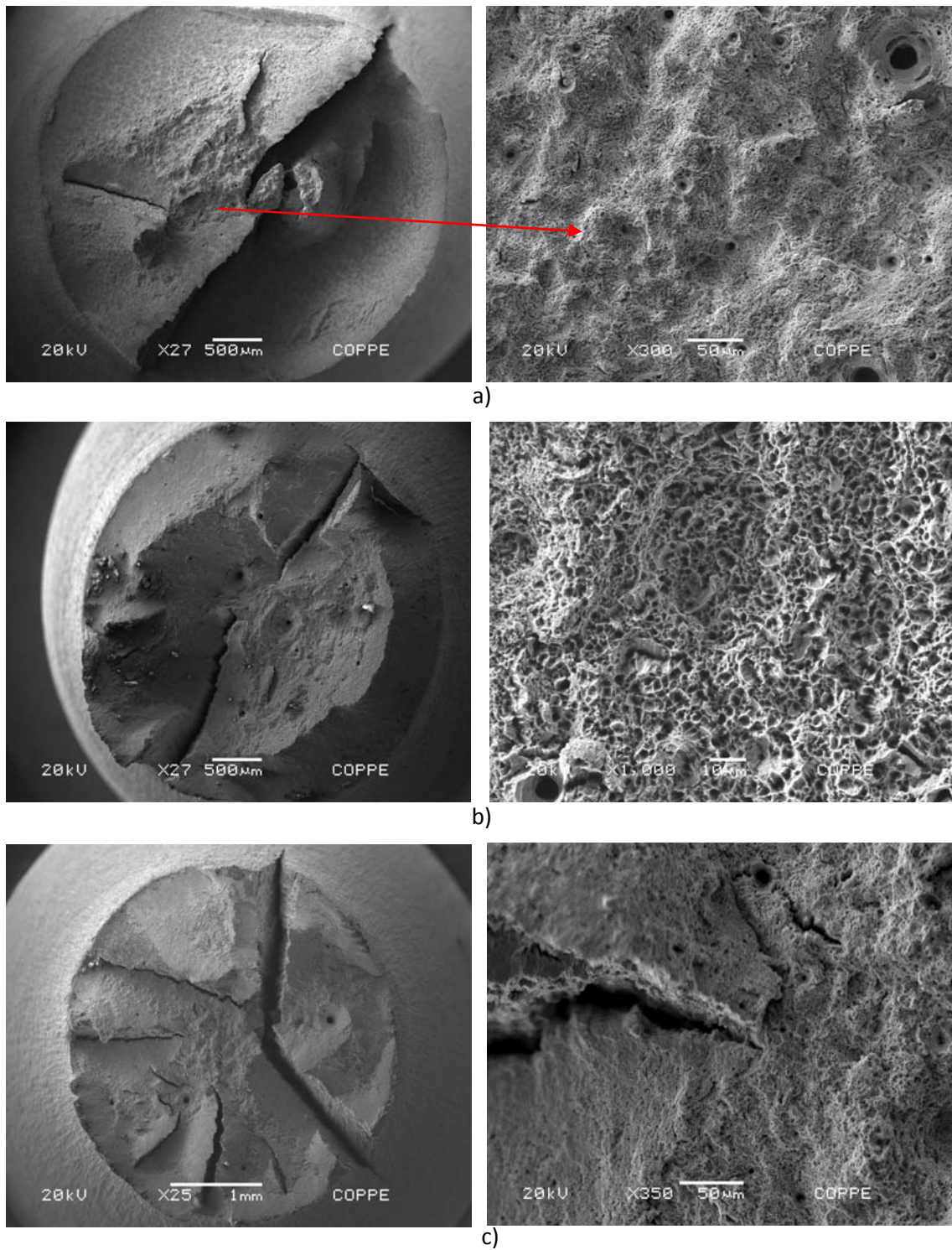


Figura 4.30. Macrografia da superfície de fratura dos corpos de prova de tração na condição como recebida (com TTAT) (a) CR1, (b) CR2 e (c) CR3.

Observa-se que as morfologias de fratura dos corpos de prova são semelhantes, porém apresentando algumas fissuras que devem ser atribuídas aos carbonetos coalescidos em regiões preferenciais. As trincas radiais e as cavidades são observadas em material de alta resistência mecânica, onde se tem um comportamento de aspecto total da fratura tipicamente dúctil.

Os micromecanismos que atuam durante a deformação plástica no interior do material, favorecendo a propagação de trincas e podem ser classificados de acordo o tipo de fratura macroscópica observada no aço.

Os corpos de prova na condição como recebido têm o aspecto de fratura dúctil e há a formação de trincas radiais na superfície de fratura típica de um aço de elevada resistência, isto é, grandes deformações aconteceram no material, formando uma considerável estrição e também a presença de *dimples*. Este último ocorreu devido ao arrancamento de precipitados e/ou inclusões metálicas e não-metálicas.

O desempenho em serviço da solda de topo longitudinal pode, entretanto, ser racionalizada por abordagens, as quais levam em conta a diferença no comportamento do escoamento elasto-plástico entre o metal de solda e o metal de base. Durante o ensaio de tração uniaxial, o metal de solda e o de base tentam manter uma compatibilidade na distribuição de tensão elástica que rapidamente se altera em função das suas resistências. Assim, a tensão na circunferência irá se distribuir em tais regiões de baixa resistência perdendo tensão para zonas mais fluentes [22].

No ensaio de tração dos corpos de prova na condição como-recebida, o rompimento ocorreu no metal de base. Isto sugere que, a solda foi feita respeitando todos os parâmetros da QPS e apresenta uma maior resistência em relação ao metal de base num ensaio de tração.

Após a análise dos corpos de prova na condição como recebido, iniciou o estudo do ensaio de tração na condição em que os corpos de prova foram carregados com hidrogênio num ensaio simples de permeação eletrolítica com solução de NaOH 0,1M e uma densidade de corrente de 10mA/cm². Quando completou o ciclo de hidrogenação, de 7 dias, os corpos de prova foram ensaiados até a fratura. As curvas $\sigma \times \epsilon$ dos corpos de prova são apresentadas na Figura 4.31.

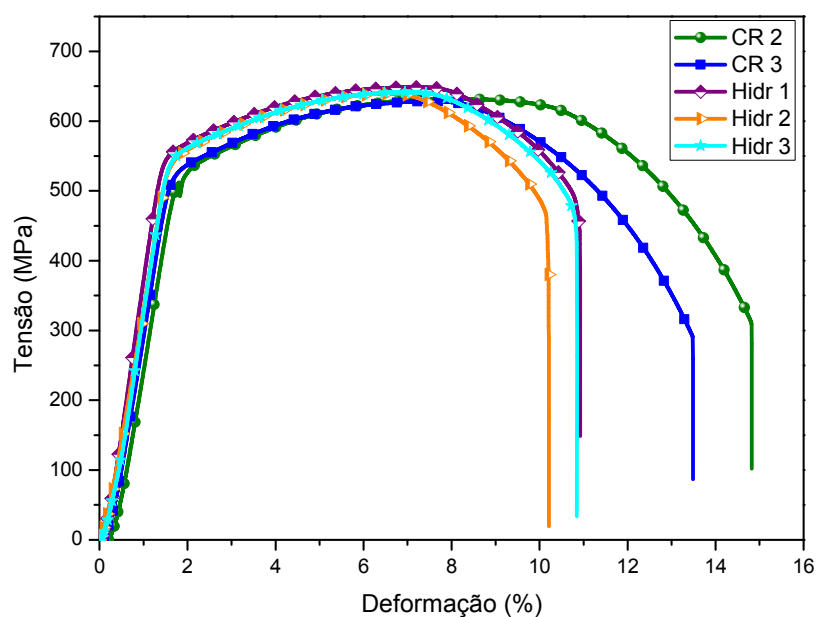


Figura 4.31. Curvas tensão x deformação de engenharia do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V nas condições como-recebida e hidrogenada eletroliticamente com $J = 10\text{mA/cm}^2$.

Todos os resultados de propriedades mecânica nesta condição estão dispostos na Tabela 4.8. Observa-se que o limite de escoamento e a resistência máxima não se alteram ao comparar o corpo de prova nas condições hidrogenadas e não-hidrogenadas. Em contrapartida, nota-se uma redução na área da curva, traduzindo-se como uma perda da ductilidade do aço e um alongamento reduzido, cerca de 3% em média, em relação ao corpo de prova quando na condição como-recebido.

A Figura 4.32 mostra as fractografias das amostras hidrogenadas, destacando o aspecto da fratura. Pode ser observado que nos corpos de prova hidrogenados, essas trincas superficiais desaparecem e a fratura torna-se mais frágil. Isto sugere que outro mecanismo esteja atuando, tal como a participação de inclusões não-metálicas no acúmulo de hidrogênio.

Ainda que as amostras tenham sido fragilizadas quando exposta ao ambiente com hidrogênio, elas apresentaram uma superfície de fratura com características de dúctil, pois a redução da área foi grande e a perda do alongamento foi relativamente pequena. Os corpos de prova romperam no metal de base. Também foi observada, em todas as amostras, a formação de uma leve estrição concorrente na região equivalente à de ruptura no outro lado do cordão de solda durante o ensaio de tração. Esta manifestação dúctil se deve a baixa quantidade de hidrogênio gerada com a solução de 0,1M NaOH, mesmo sendo carregada por 7 dias.

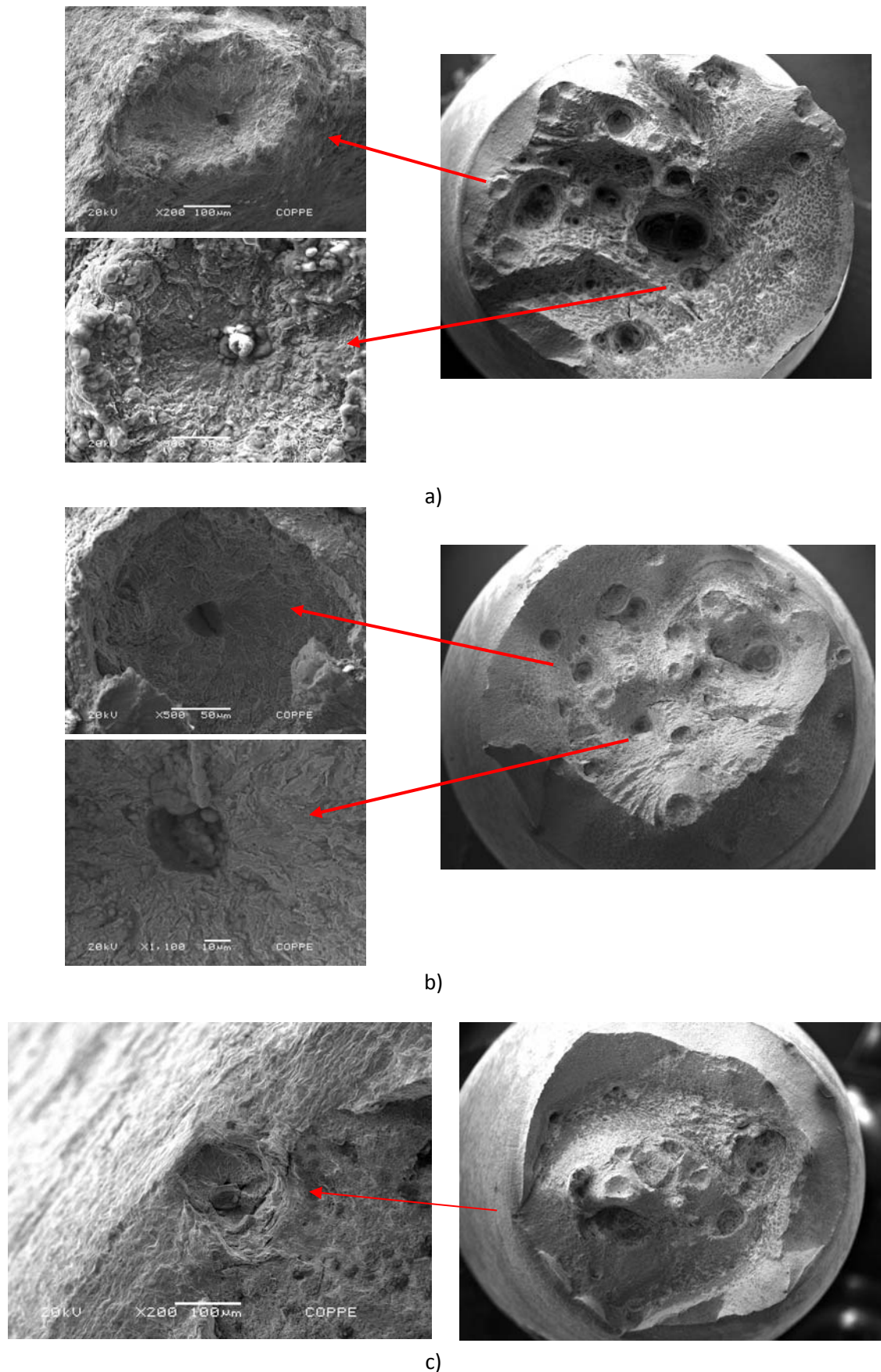


Figura 4.32. Superfícies de fratura dos corpos de prova do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V hidrogenados por 7 dias com 10mA/cm² de densidade de corrente: (a) hidrogenado 1, (b) hidrogenado 2 e (c) hidrogenado 3.

Para analisar os efeitos do hidrogênio sob um corpo de prova tensionado, os corpos de prova na condição como-recebida foram simultaneamente submetidos ao ensaio sob tensão elástica e hidrogenação em solução de 0,1M NaOH. Depois de 7 dias, imediatamente, os corpos de prova são retirados da célula e foram ensaiados até a fratura na EMIC.

As curvas $\sigma \times \epsilon$ dos corpos de prova na condição hidrogenado sob tensão elástica de 50% com uma densidade de corrente de 10 mA/cm² são apresentadas na Figura 4.33. A Figura 4.34 mostra as fractografias destes corpos de prova.

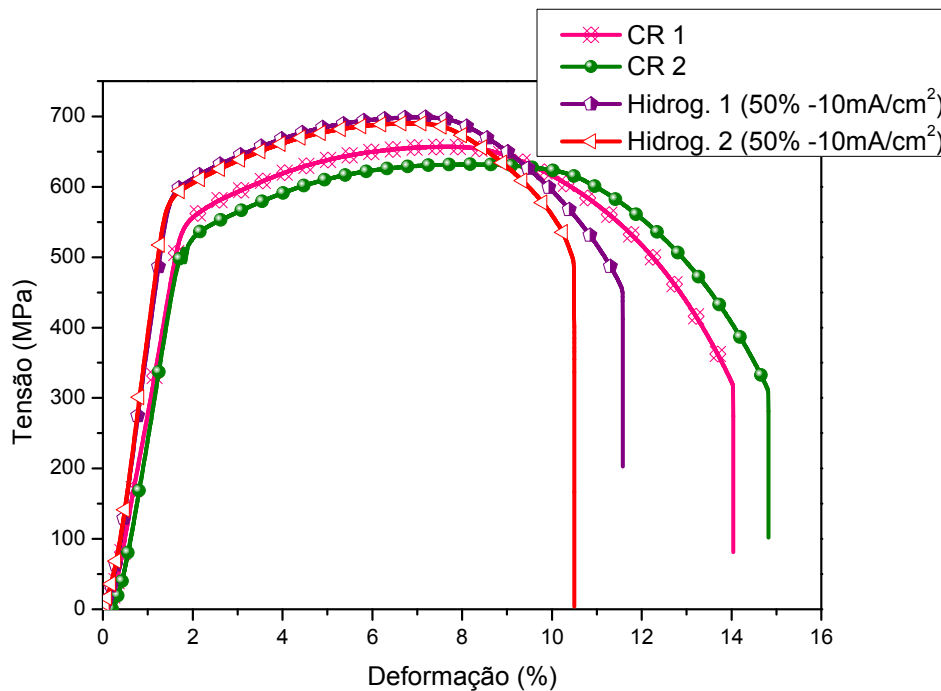


Figura 4.33. Curvas tensão x deformação de engenharia do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V dos corpos de prova nas condições como-recebido e hidrogenados eletroliticamente sob-tensão elástica de 50% em 0,1M NaOH e densidade de corrente de 10 mA/cm².

Como observado, os dois corpos de prova hidrogenados sob tensão com densidade de corrente de 10 mA/cm² tiveram uma deformação muito pequena em relação ao corpo de prova na condição como-recebido. Entretanto, o efeito da tensão mostrou ter uma pequena tendência no aumento, em média, na resistência do limite de escoamento e da resistência máxima, comparada com as amostras como-recebida e somente hidrogenadas.

FRANCO [126] em experimentos similares com este aço em ensaio de tração sob tensão de 50% de σ_{Le} e com solução de 0,1M NaOH, também encontrou efeito semelhante na σ_{Le} e σ_{RM} .

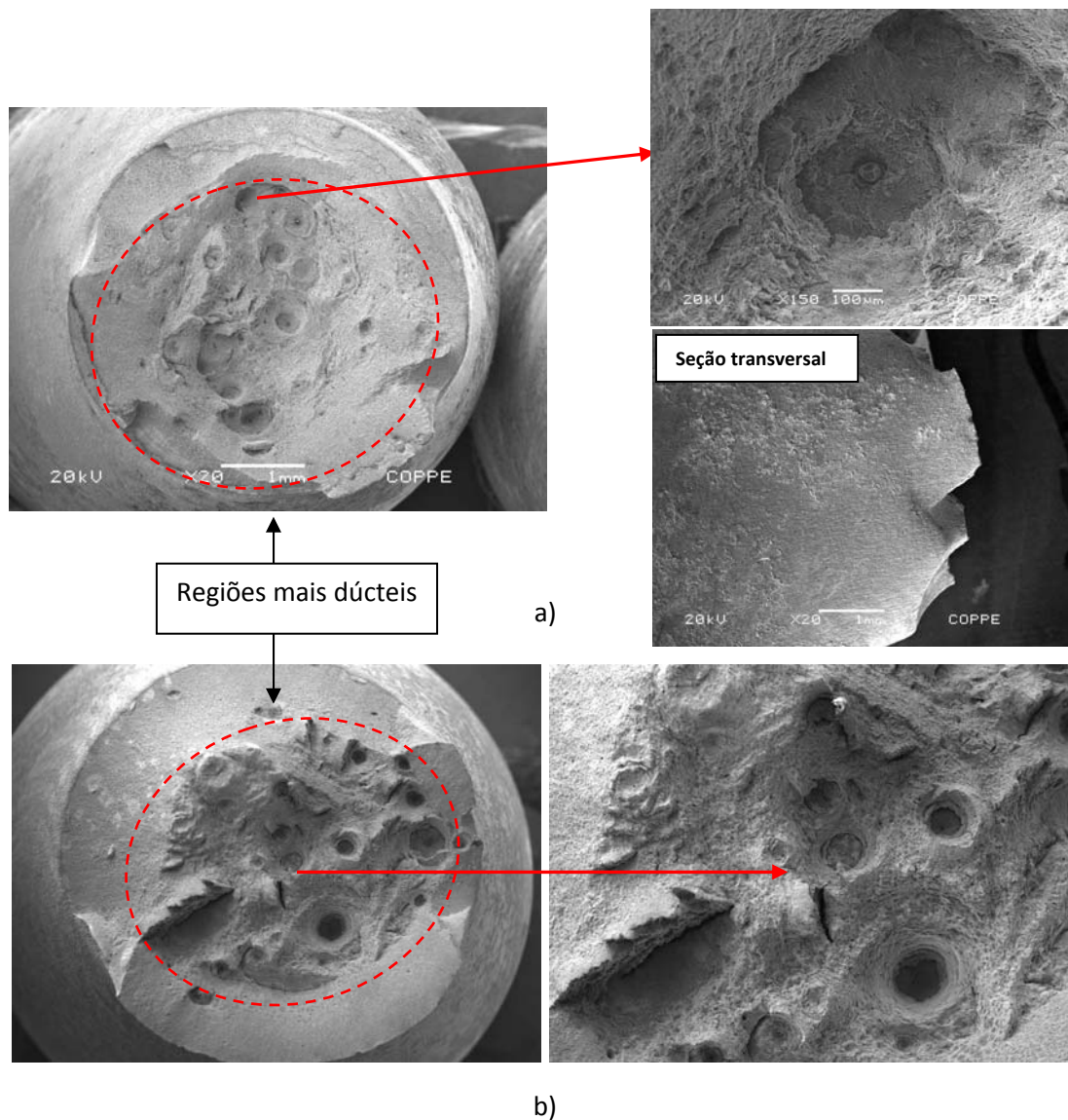


Figura 4.34. Superfícies de fratura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V dos corpos de prova na condição (a) hidrogenados 1 e (b) hidrogenado 2, sob-tensão elástica de 50% em NaOH 0,1M e densidade de corrente de 10 mA/cm^2 .

Observa-se que as superfícies mais externas da região da fratura são mistas de frágil e dúctil, devido à hidrogenação.

Para avaliar o real efeito do hidrogênio, submeteu-se os corpos de prova na mesma condição que o anterior (sob $\sigma_{Le} = 50\%$ e NaOH 0,1M), mas aumentando o valor da densidade de corrente de 10 mA/cm^2 para 22 mA/cm^2 . As curvas $\sigma \times \epsilon$ dos corpos nesta condição são apresentadas na Figura 4.35. Observa-se que houve um endurecimento decorrente da presença do hidrogênio em uma considerável perda de ductilidade. A Tabela 4.8 mostra os resultados obtidos a partir destas curvas de σ_{Le} , σ_{RM} e ϵ .

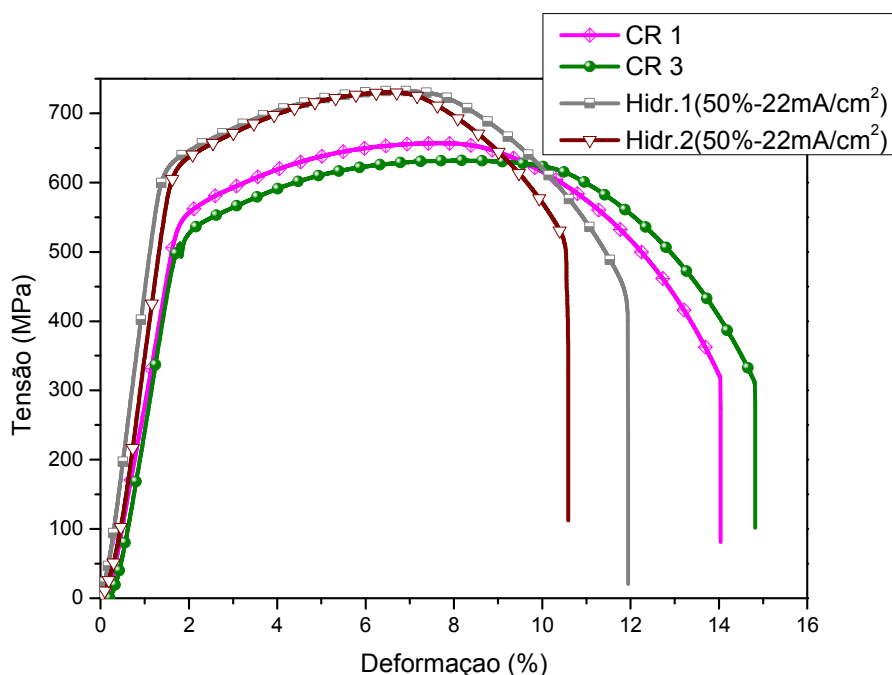


Figura 4.35. Curvas tensão x deformação de engenharia do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V dos corpos de prova na condição hidrogenados eletroliticamente sob-tensão elástica de 50% em solução de 0,1M NaOH e densidade de corrente de 22 mA/cm².

Tabela 4.8. Valores de propriedades mecânicas obtidos das curvas de tração uniaxial de corpos de prova nas condições como-recebido e hidrogenado do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Amostras	Limite de Escoamento, σ_{Le} (MPa)	Limite de Resistência, σ_{LR} (MPa)	Alongamento, ϵ (%)
Como Recebida			
CR 1	541	656	13
CR 2	510	631	14
CR 3	531	626	13
Média	527 ± 7	637 ± 21	13 ± 1
Hidrogenadas			
Hidr. 1	548	648	9,9
Hidr. 2	536	641	9,9
Hidr. 3	537	639	9,5
Média	540 ± 9	643 ± 6	9,8 ± 0,5
Hidrogenadas sob tensão 50% σ_{LE} e J = 10mA/cm²			
Hidr.1	581	690	9,6
Hidr.2	585	686	9,4
Média	562 ± 20	664 ± 26	9,5 ± 0,1
Hidrogenadas sob tensão 50% σ_{LE} e J = 22mA/cm²			
Hidr.1	592	730	11,1
Hidr.2	616	730	9,7
Média	604 ± 12	730 ± 0	10 ± 1

A Figura 4.36 mostra as fractografias destes corpos de prova. A característica da fratura é típica “taça-cone”, mostrando muita redução de área e com a presença de *dimples*, apresentando tanto pelo aspecto da fratura, como pelos altos valores de σ_{Le} e σ_{LR} , uma grande ductilidade, mas teve também uma pequena deformação, caracterizada pelo empescoamento na região de ruptura no metal de base.

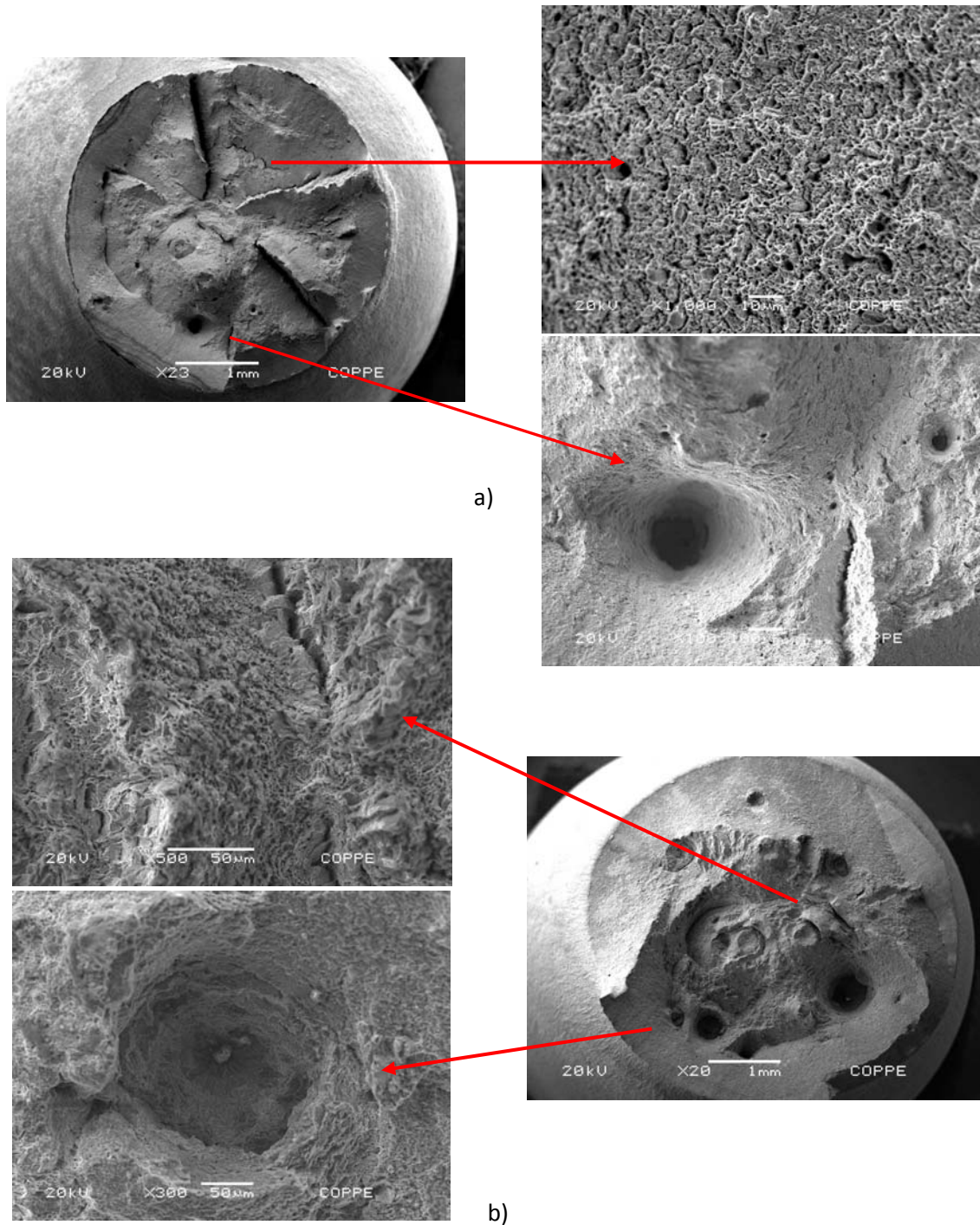


Figura 4.36. Superfícies de fratura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V dos corpos de prova na condição hidrogenado eletroliticamente em 0,1M NaOH, sob-tensão elástica de 50% e densidade de corrente de 22 mA/cm²: a) hidrogenada1 e b) hidrogenada 2.

A fractografia da Figura 4.36(a) mostra a presença de regiões dúcteis tal como ocorreu com a amostra como recebida, tanto que a ductilidade se mostrou levemente maior que a da outra amostra hidrogenada da Figura 4.36(b).

KIRCHHEIM *et al.* [113] propuseram em sua pesquisa sobre interação do hidrogênio com a microestrutura de ligas metálicas uma relação entre a diminuição da energia interfacial (γ) para a formação de trincas (criação de novas superfícies) com o aumento da quantidade de hidrogênio na superfície de fratura, representado pelo potencial químico (μ). Esta relação é apresentada pela Equação 35 a seguir:

$$d\gamma = -d\mu_i \Gamma_i \quad (\text{Eq. 35})$$

onde:

Γ = saturação do átomo de soluto na superfície formada.

Quando o hidrogênio segrega no metal e novas superfícies podem ser formadas. Assim, a composição química dessas novas superfícies pode ser alterada, dependendo do potencial químico dos elementos constituintes do aço e a mobilidade desses elementos, e que podem afetar a energia superficial dessas regiões [113].

Devido a sua elevada mobilidade à temperatura ambiente, o hidrogênio alcança mais rapidamente regiões onde a difusão é mais rápida, como contornos de grãos e de interfaces. À medida que o hidrogênio se segrega nestas regiões, principalmente, aquelas entre precipitados e matriz, há uma forte diminuição dessa energia superficial levando a liga a ter uma forte fragilização. A Figura 4.37 exemplifica o comportamento da segregação do hidrogênio nas diferentes superfícies de fratura formadas.

Pode-se observar que o metal ou liga sem hidrogênio tende a ter uma energia interfacial elevada. À medida que mais átomos de hidrogênio se difundem no metal, esses átomos solutos segregam em uma interface e há um aumento de μ e, conseqüentemente, um decréscimo da energia interfacial. Este decréscimo será mais abrupto quando se ultrapassa um determinado limite de potencial químico μ_i^0 . Acima deste limite há uma tendência de formação de uma nova interface, no caso a iniciação de um trinca no material.

Com a aplicação conjunta de uma tensão elástica, o potencial químico poderá ser alterado com a adição do último componente à equação:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(C_{H_0}) - \sigma_m V_H \quad (\text{Eq. 37})$$

onde:

μ_0 : o potencial;

C_{H_0} : concentração de hidrogênio sem tensão;

σ_m : tensão hidrostática;

V_H : o volume molar parcial de hidrogênio.

A partir desta equação é deduzida a equação que relaciona a tensão, a concentração e o volume molar [106]:

$$\ln\left(\frac{C_H}{C_{H_0}}\right) = \frac{\sigma_m V_H}{RT} \quad (\text{Eq. 38})$$

Relacionando as equações 37 e 38, é possível notar que o aumento da tensão elástica provoca um aumento da concentração de hidrogênio. Este último, por sua vez, reduz a energia interfacial para a formação de novas superfícies.

Esta análise através das curvas de referência para o aço Cr-Mo-V revela um comportamento, até certo ponto esperado, onde o corpo de prova hidrogenado vai, normalmente, apresentar uma ductilidade um pouco menor que os da condição como recebido, como mostrado nas amostras hidrogenadas sob tensão neste trabalho.

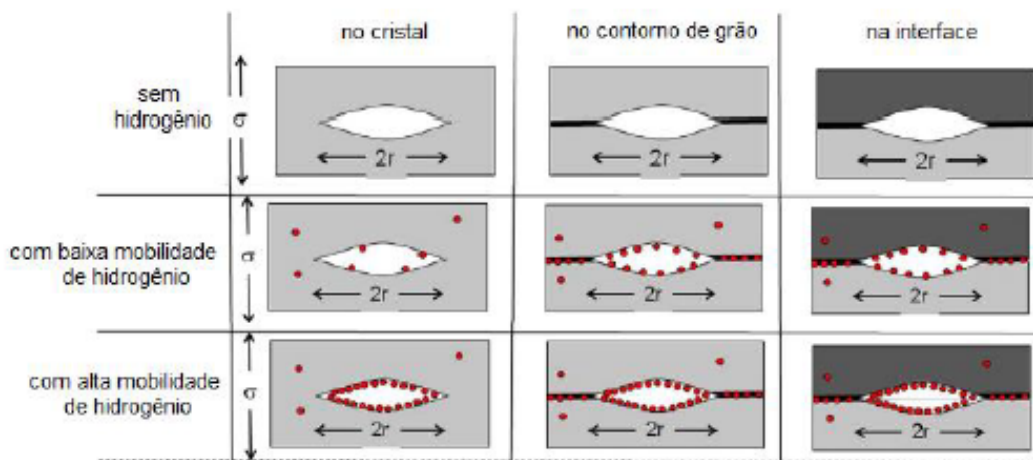


Figura 4.37. Representação esquemática da saturação de átomos solutos nas diferentes superfícies de fratura formadas em ligas, principalmente a interação Fe-H e Ni-H aumentando a energia de fratura do material em cada condição de saturação. Adaptado de [113].

Observa-se neste caso que a técnica de hidrogenação eletrolítica se mostrou eficiente ao conseguir com que o hidrogênio obtido através da eletrólise permeasse desde a superfície para o interior do metal. A Figura 4.38 apresenta um gráfico com os valores médios adquiridos nos ensaios para uma melhor comparação. Observa-se que na média, os valores de σ_{Le} e σ_{LR} aumentam com relação ao metal na condição como-recebido.

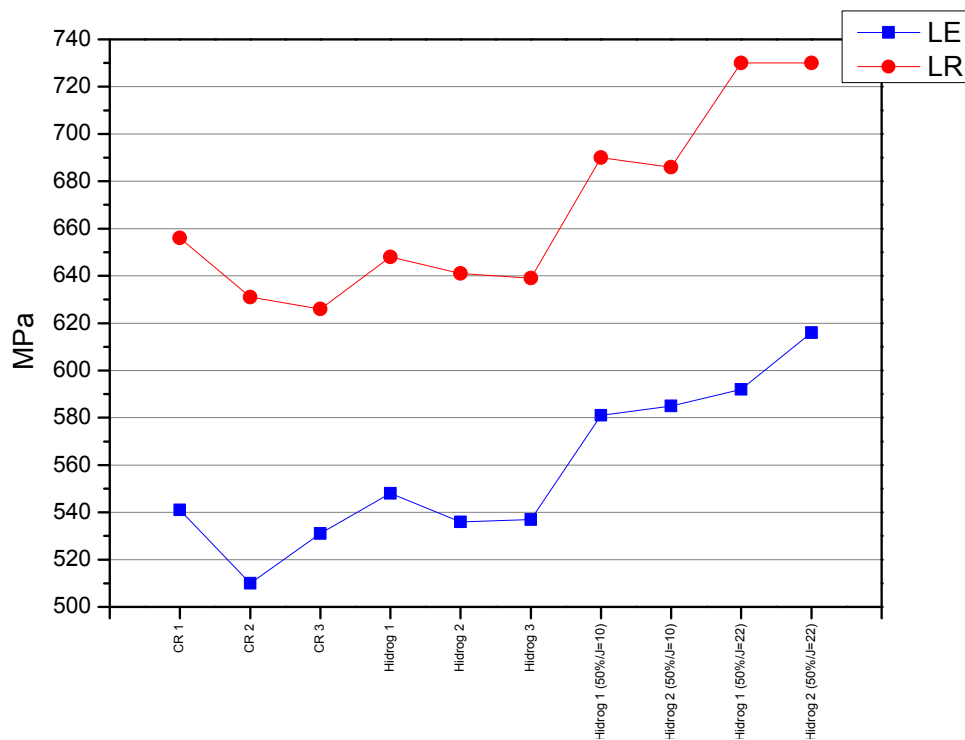


Figura 4.38. Resultado gráfico do limite de escoamento e da resistência máxima das amostras como recebida, hidrogenadas e hidrogenadas sob-tensão com 50% de tensão elástica e densidade de tensão de 10 e 22mA/cm².

A aplicação da tensão elástica não gera defeitos no metal. Entretanto, é gerada uma distorção nos cristais em uma das direções da rede cristalina. Pelo princípio da conservação de volume, como resultado deste alongamento, existirão constrictões nas direções laterais, perpendiculares à tensão aplicada. Estes pequenos aumentos dos espaços (sítios intersticiais) interatômicos na rede cristalina produzidos serão preenchidos pelo hidrogênio que está sendo carregado simultaneamente no corpo de prova, que passam a solubilizar mais átomos de hidrogênio. No momento em que descarrega a tensão elástica, o hidrogênio fica aprisionado na microestrutura. Devido a solução de 0,1M NaOH ter baixa fugacidade, isto é, ter produzido uma quantidade pequena de hidrogênio, pouco eficazmente fragilizante, observa-se que a interação do hidrogênio com a microestrutura foi no início mais fortemente atuante através de um outro mecanismo, como o descrito a seguir.

O hidrogênio, inicialmente, atua no papel de bloquear a movimentação de discordâncias, que é conhecida como a *Teoria de Cottrell*, por isso que inicialmente, a interação do hidrogênio *versus* microestrutura tende a aumentar σ_{Le} e σ_{RM} [110].

A inserção do hidrogênio gerou uma deformação global dentro da rede do ponto de vista microscópico, devido o enfraquecimento das ligações interatômicas do metal. Desta

forma, continuando a aplicação da tensão, após ultrapassar o limite de escoamento, há movimentação de discordâncias. A presença do hidrogênio reduz a capacidade do material de acomodar deformação plástica e que depende da movimentação de defeitos, isto é, enfraquece as ligações atômicas. Forma-se uma atmosfera de hidrogênio que vai bloqueando as discordâncias e facilitando a nucleação e movimentação de discordâncias. Ao atingir a resistência máxima há uma facilidade, as discordâncias começam a se movimentar mais rapidamente no volume do material e as trincas crescem devido à absorção das discordâncias na ponta da trinca, isto é, o local em que existem mais discordâncias. As regiões com maiores tensões são as mais atrativas para hidrogênio. Desta forma, o corpo de prova rompe com menores deformações devido o acúmulo de hidrogênio no material, ocasionando perda na ductilidade [110].

Com a introdução de hidrogênio e com o aumento da tensão, as discordâncias se movem para perto do contorno de grão e a distância entre as discordâncias diminui. Por isso que um material com maior área de contorno de grão é mais resistente, isto é, grãos menores são mais resistentes mecanicamente que grãos grandes.

Assume-se que o módulo elástico é inafetado pelo hidrogênio. Então, a redistribuição em torno das discordâncias em aresta tem o mesmo plano de deslizamento quando estão muito próximas e isto aumenta a concentração de hidrogênio devido o campo elástico se tornar maior. Assim, as discordâncias ficam mais próximas e necessita-se de menor tensão cisalhante para romper o material. A explicação para isto é porque o hidrogênio no campo da atmosfera elástica causa um curto-alcance para a diminuição da força elástica entre a discordância e a trinca. A magnitude do efeito diminui com o aumento da distância entre a discordância e a trinca e aumenta com a concentração de hidrogênio [110]. Por isso que aumentar a densidade de corrente no ensaio influencia no aumento da σ_{Le} e σ_{RM} e na redução da ductilidade.

Todos os corpos de prova hidrogenados sob tensão romperam no metal de base. Além de 2/3 do volume da sessão útil do corpo de prova ser constituído de metal de base, o que aumentam as probabilidades de ruptura nela, o efeito elasto-plástico e propriedades superiores do metal de solda, indicam que o rompimento deve ocorrer no metal de base [22]. A pouca fugacidade gerada pela solução de 0,1M NaOH e, conseqüentemente, baixa concentração de hidrogênio na superfície do metal gerou uma baixa absorção do mesmo. Isto contribuiu mais preponderante com o aumento do σ_{Le} e σ_{RM} , pois o hidrogênio que permeou na microestrutura foi insuficiente para a fragilização em si, mas agiu de forma a se concentrar em locais específicos da microestrutura, mobilizando as discordâncias após o ensaio de tração

iniciar no regime plástico. Isto também pode ser mostrado devido à perda pequena na ductilidade, mesmo após aumentar o fluxo do hidrogênio. Este resultado mostra, sobretudo, que embora a posição de ruptura tenha ocorrido no metal base, não se pode afirmar que as juntas soldadas destes tipos de corpos de prova tipo DIN 50125-2009 [127] estão livres de falha em outra posição.

A partir daqui serão analisados os resultados dos corpos de prova tipo CP2, usados conforme a norma ASTM E-8/E8M [128], com dimensões na seção útil de 40mm x 6mm de diâmetro.

Para esse ensaio de tração, foram usados corpos de prova somente do MB e outros com parte da solda no centro. Neste caso a solda representou aproximadamente 1/3 do volume da sessão útil.

Inicialmente foram ensaiados corpos de prova na condição como recebida (CR) após TTAT de corpos de prova do metal de base (MB) e do corpo de prova contendo solda no centro do comprimento útil (MS). As curvas $\sigma \times \epsilon$ dos corpos de prova são apresentadas na Figura 4.39. O σ_{Le} , σ_{LR} e o ϵ são apresentados na Tabela 4.9.

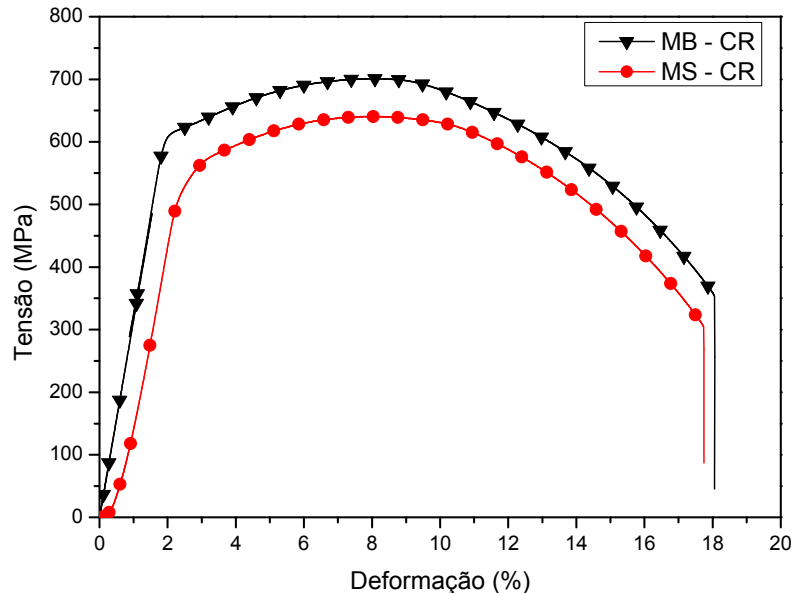
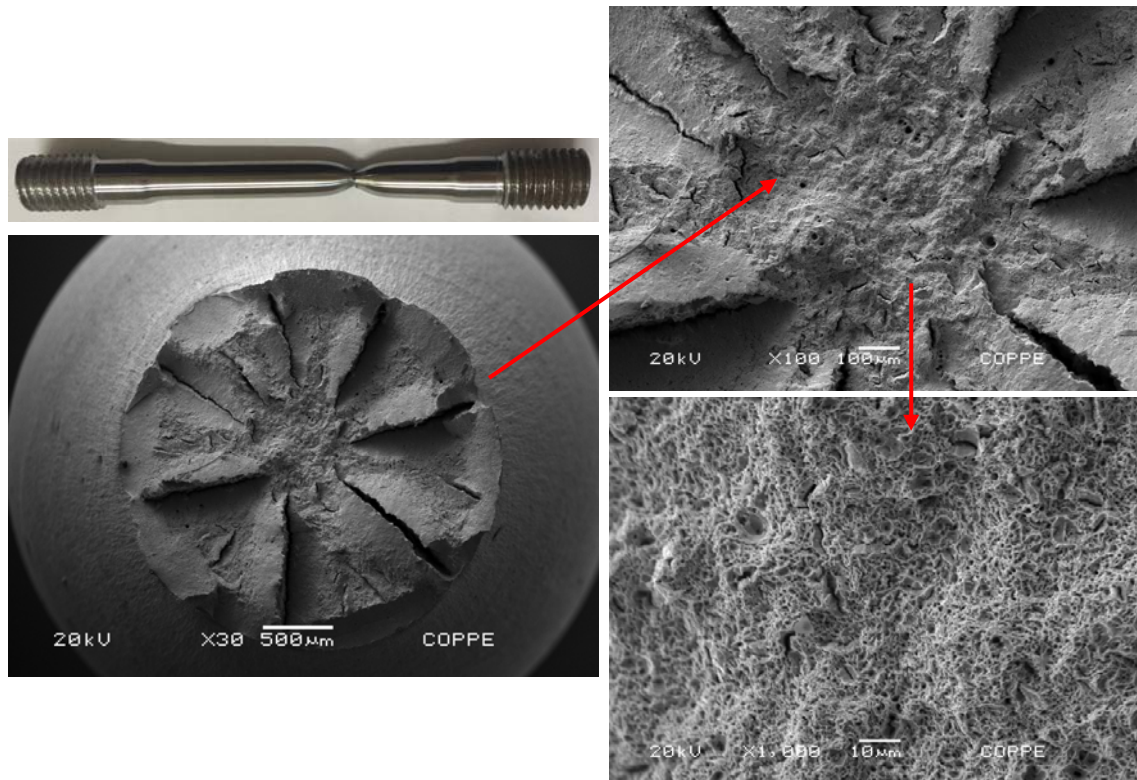


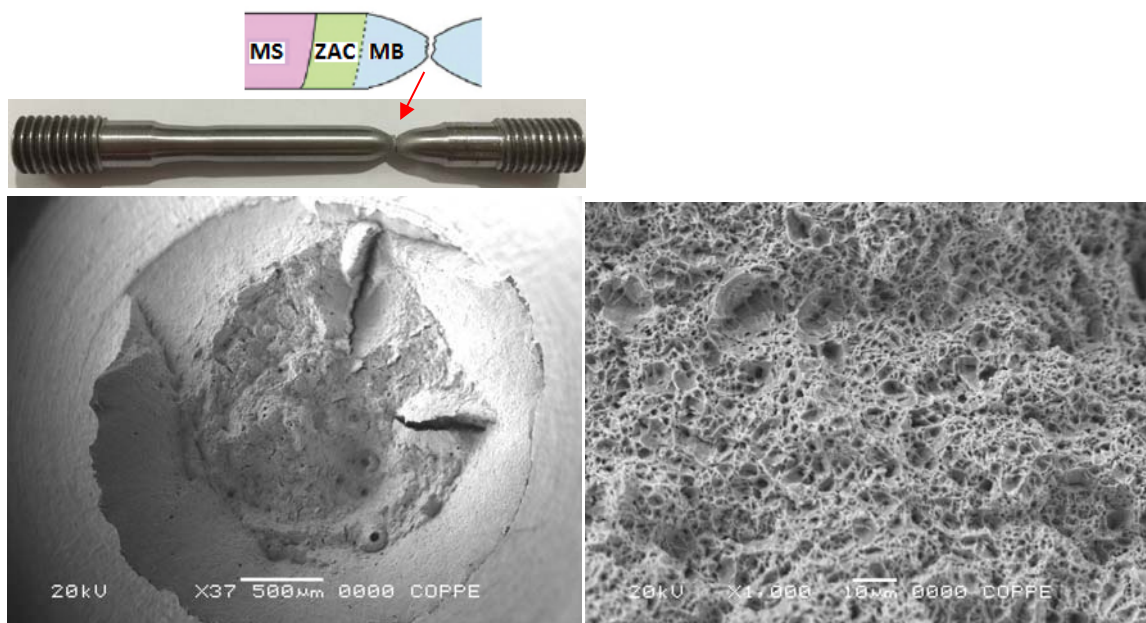
Figura 4.39. Curvas tensão-deformação de engenharia do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição como recebida (CR com TTAT) de corpos de prova do metal de base e do metal de solda.

Apesar do metal de base apresentar um valor um pouco maior de σ_{Le} e σ_{LR} que o corpo de prova contendo solda, a fratura deste ocorreu no metal de base, como mostra a Figura 4.40. A questão do local da fratura durante o ensaio de tração uniaxial pode ser racionalizada

por uma abordagem que considera uma diferença no comportamento dessas microestruturas do metal de solda e o metal de base num mesmo corpo de prova, pois os dois tentam manter uma compatibilidade na redistribuição de tensão elástica que rapidamente se altera em função de quem é menos resistente [22].



a)



(b)

Figura 4.40. Fractografia de corpos de prova de tração na condição como-recebido: a) metal de base e b) que contém metal de solda no centro do comprimento útil.

Supondo que a solda foi realizada com consumíveis de boa qualidade e com a adição de elementos químicos que contribuem para aumentar a resistência mecânica, então o metal de solda será a parte mais resistente da junta. Isto resulta numa concentração maior dentro do metal de base, pois como a região de menor resistência, há maior perda de tensão nesta parte do metal.

Esse ensaio mostrou uma tendência, que se espera do desempenho de uma junta soldada: que a solda seja mais resistente que o metal de base. Ambos os materiais apresentam tipicamente uma fratura “taça-cone”, mostrando alta ductilidade, como apresentado na Figura 4.40. Possivelmente, se o corpo de prova fosse todo de metal de solda, σ_{Le} e σ_{LR} teriam valores superiores que estes apresentados pelo metal de base.

Os corpos de prova de tração do metal de base foram submetidos ao ensaio de hidrogenação sob tensão com 50% de tensão elástica nas seguintes condições:

- por 7 dias, 0,1M NaOH e 10mA/cm² e- por 7 dias, 0,1M NaOH e 22mA/cm².

A Figura 4.41 mostra as curvas $\sigma \times \epsilon$ dos corpos de prova do metal de base na condição hidrogenado com 50% de σ_{Le} e solução eletrolítica de 0,1M NaOH com $J=10$ e 22mA/cm² por 7 dias. A Tabela 4.9 apresenta os resultados obtidos a partir destas curvas.

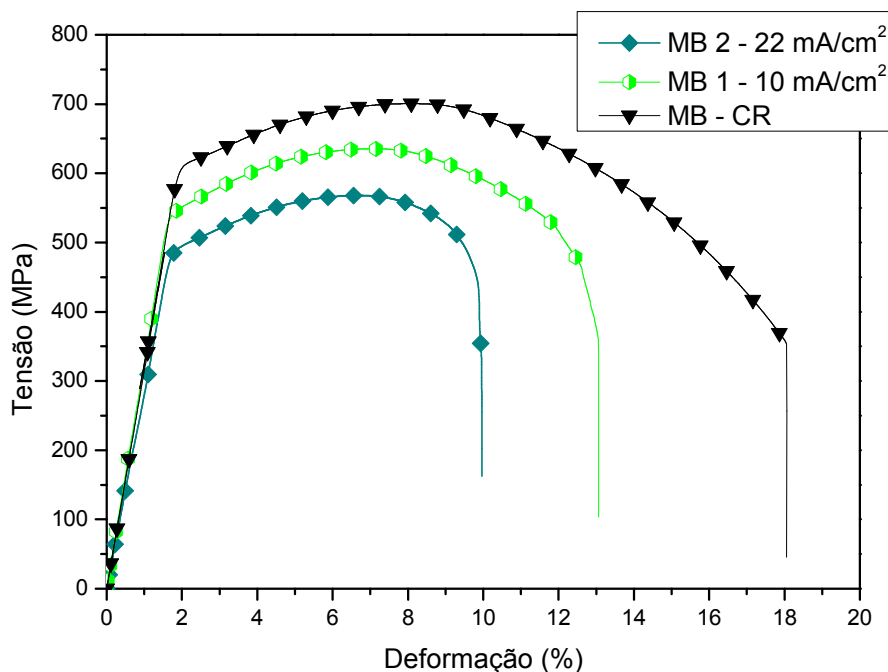


Figura 4.41. Curvas tensão-deformação de engenharia do metal de base do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição hidrogenado sob 50% de σ_{Le} em solução de 0,1M NaOH e densidade de correntes de 10 e 22mA/cm² por 7 dias.

A Figura 4.42 mostra a fractografia destes corpos de prova do metal de base hidrogenados sob tensão.

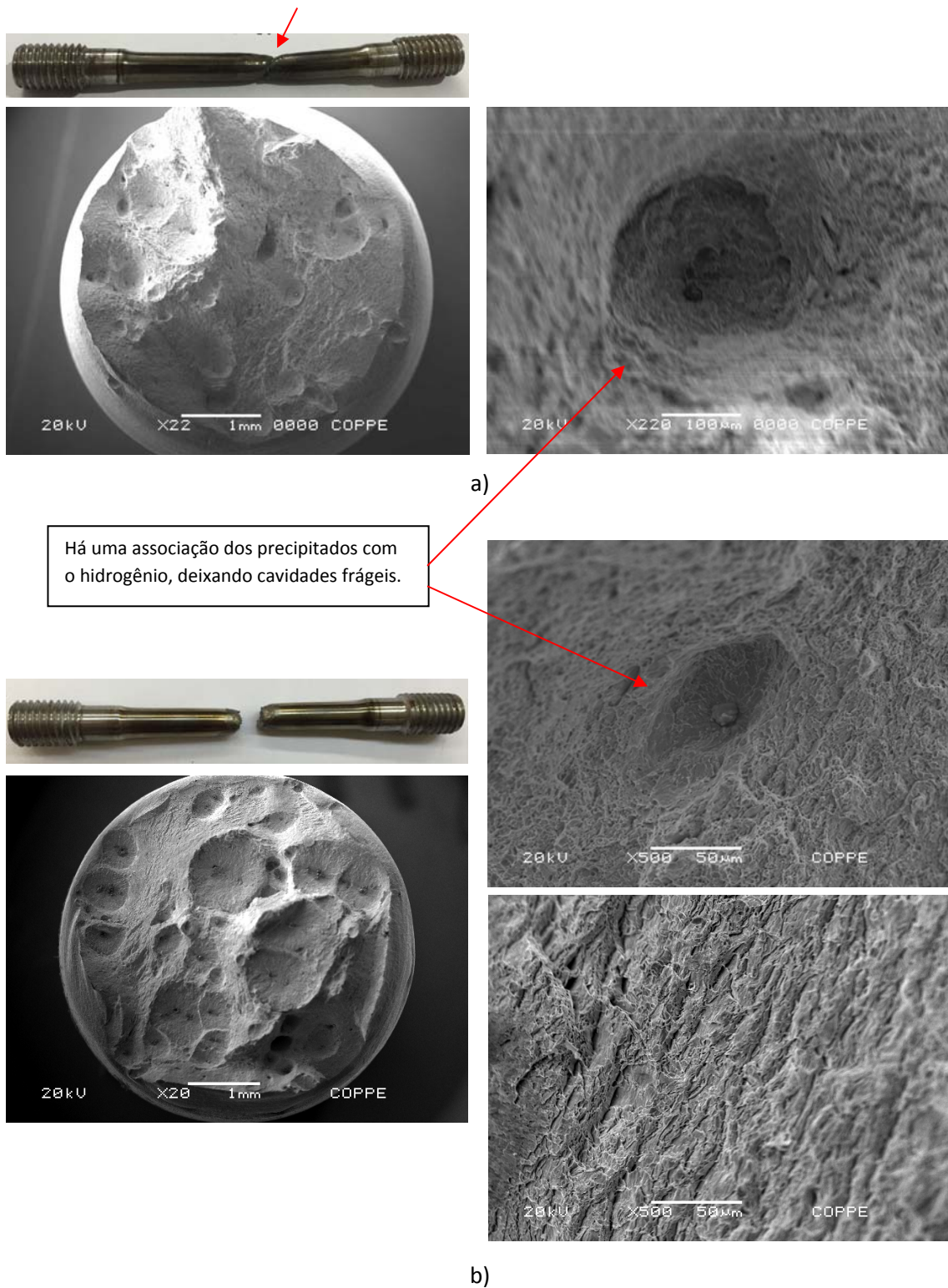


Figura 4.42. Fractografia do corpos de prova do metal de base do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição hidrogenado sob 50% de σ_{Le} em solução de 0,1M NaOH por 7 dias e densidade de correntes de (a) 22 mA/cm² e (b) 10 mA/cm².

Estes corpos de prova somente com metal de base em toda sua extensão foram hidrogenados sob tensão com 0,1M NaOH e tiveram uma redução na σ_{Le} , σ_{Rm} e da ϵ ao aumentar a densidade de corrente de 10 para 22mA/cm², como se pode observar pelas curvas. O aumento da densidade de corrente impõe uma maior atividade de hidrogênio na superfície e, conseqüentemente, uma menor ductilidade. Observa-se ainda uma forte perda de resistência mecânica nas amostras hidrogenadas, o que sugere que o trincamento ocorre de forma prematura, diminuindo assim as tensões de escoamento e resistência. Também pode ser observada pela fractografia da Figura 4.42, pouca redução de área. As crateras estão associadas a inclusões não-metálicas. Esse comportamento foi diferente do observado nos corpos de prova tipo CP1 que contem uma solda no centro do comprimento útil, uma vez que σ_{Le} e σ_{Rm} aumentaram à medida que aumentou a densidade de corrente. O hidrogênio permeado no CP2, o qual possui menores dimensões úteis expostas, causou um efeito mais fortemente fragilizante.

A seguir, os corpos de prova de tração do tipo CP2 com metal de solda no centro foram submetidos ao ensaio de hidrogenação. A Figura 4.43 apresenta as curvas $\sigma \times \epsilon$ dos corpos de prova com metal de solda nas condições hidrogenado sob tensão elástica de 50% com solução eletrolítica de 0,1M NaOH e variando a densidade de corrente de 10 e 22mA/cm². Os parâmetros de σ_{Le} , σ_{RM} e ϵ são obtidos através destas curvas e são apresentadas na Tabela 4.9.

Pelos resultados dos ensaios de tração nos corpos de prova tipo CP1, os quais foram todos hidrogenados com solução de 0,1M NaOH, houve pouca atividade do hidrogênio, mesmo sob tensão 50% de σ_{Le} . Não obstante, nesses corpos de prova tipo CP2, os valores de σ_{Le} e σ_{RM} mostram um comportamento similar, em que tendem a aumentar, ainda que as proporções geométricas relativas ao metal de solda expostas à hidrogenação sejam o dobro de CP2 para CP1.

Correlacionando os dados obtidos pelas curvas das Figuras 4.41 e 4.43 do ensaio sob tensão, respectivamente, no corpo de prova do MB e no MS com as duas densidades de correntes diferentes, observa-se há menor redução da ductilidade que para os corpos de prova com MS. Isto pode indicar que sob tensão, maior é a quantidade de hidrogênio que foi aprisionado na microestrutura do MB em detrimento ao corpo de prova com MS. Esta afirmação segue de encontro com o ensaio de TDS, que mostra maior quantidade de sítios aprisionadores irreversíveis na microestrutura do MB. Desta forma, o hidrogênio aprisionado sob tensão elástica nestes ensaios mostrou que depois de atingir a tensão máxima no ensaio de tração, o hidrogênio promove um efeito fortemente fragilizador na microestrutura, com a

maior capacidade de se aglomerarem próximos à ponta da trinca e romper com maior facilidade um material, caracterizado assim pela perda da sua ductilidade.

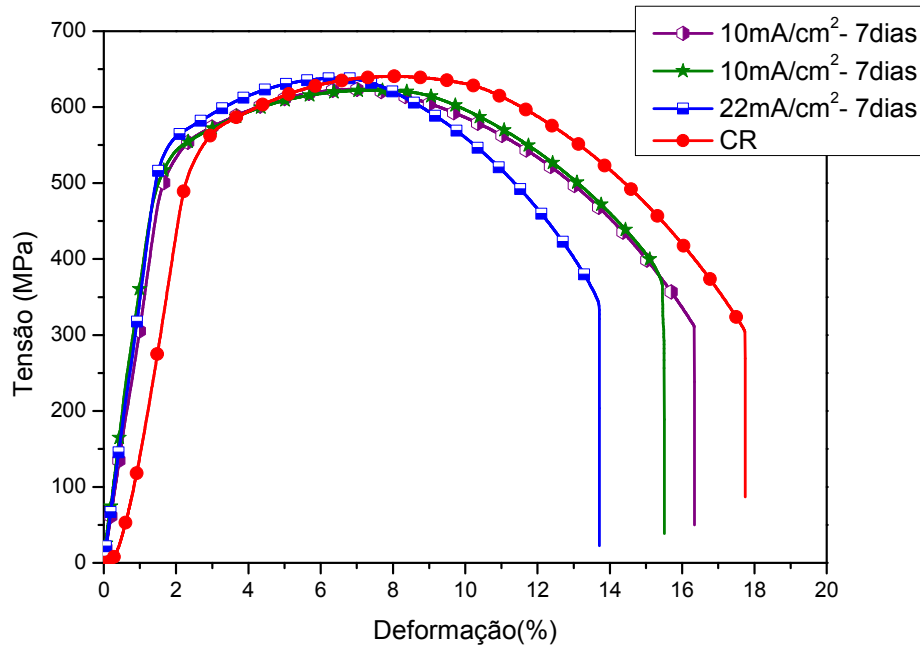
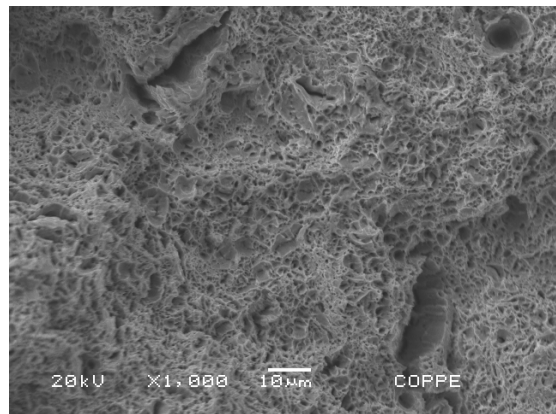
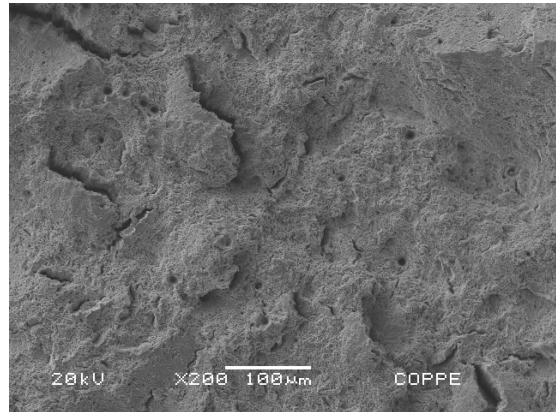
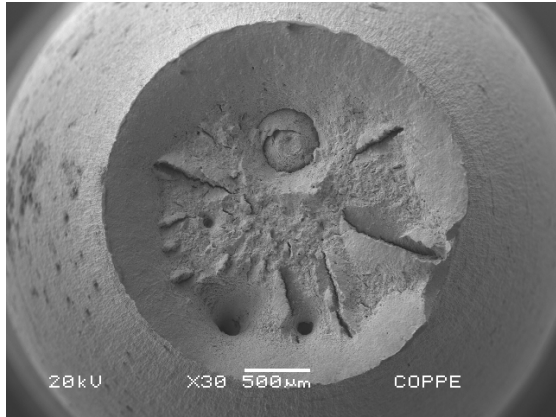
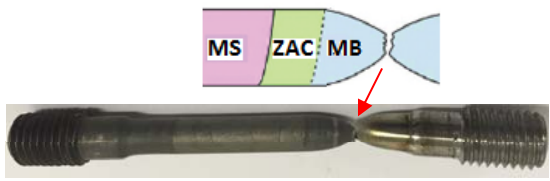


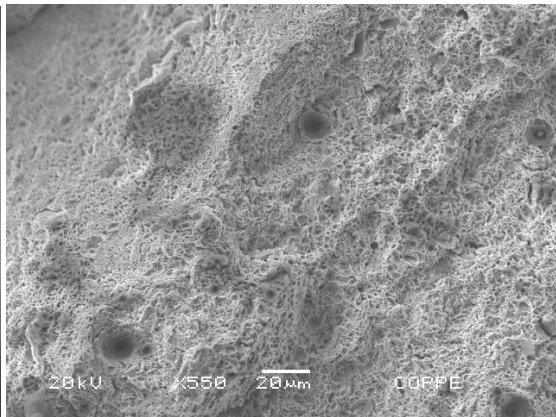
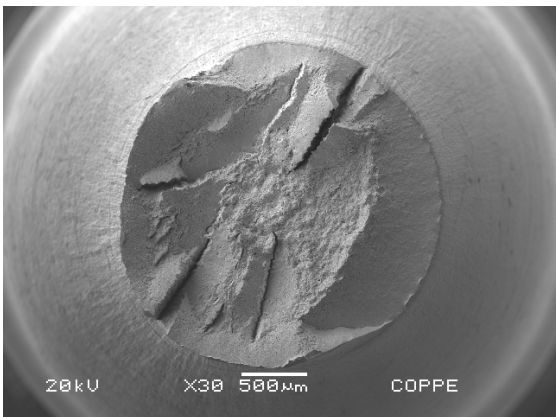
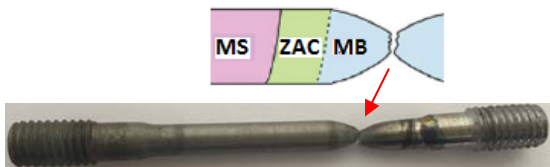
Figura 4.43. Curvas tensão-deformação de engenharia do metal de solda do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição hydrogenado sob tensão em solução de NaOH 0,1M por 7 dias e densidades de corrente de 10 e 22mA/cm².

As fractografias são mostradas na Figura 4.44. Observa-se que apesar de uma queda na deformação nas amostras hydrogenadas, a fratura é típica “taça-cone”, com significativa redução de área, mas correspondendo ainda a um comportamento dúctil.

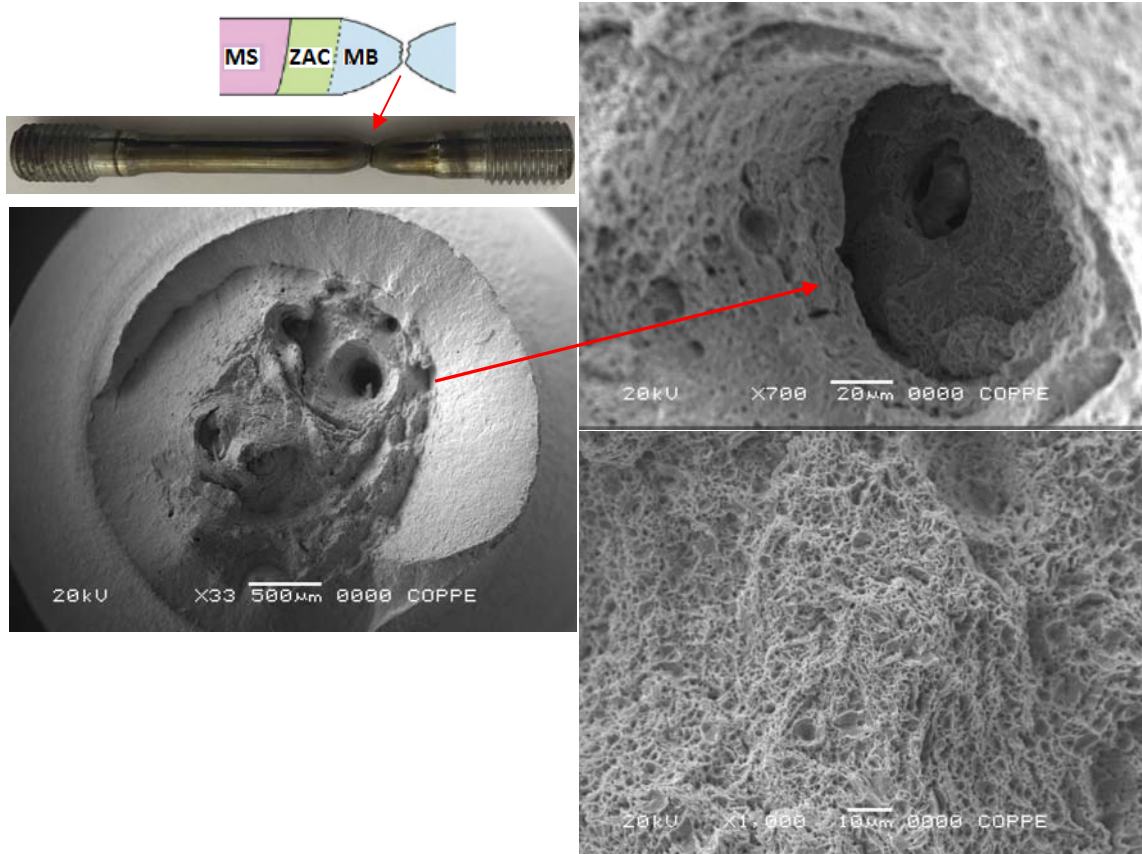
Para certificar-se do local exato da fratura dessas três amostras, foi realizado um ataque químico em que pode ser observado que rompimento foi no metal de base, semelhantemente ao local da fratura dos corpos de prova do tipo CP1 hydrogenados sob tensão com solução de 0,1M NaOH.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.44. Corpos de prova do metal de solda após ataque químico e fractografia na condição hidrogenado sob tensão por 7 dias em solução de 0,1M NaOH (a) $J=10\text{mA}/\text{cm}^2$, (b) $J=10\text{mA}/\text{cm}^2$ e (c) $J=22\text{mA}/\text{cm}^2$.

Foram realizados ensaios com solução ácida de $0,1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 2\text{mg As}_2\text{O}_3$ de modo a avaliarem-se o efeito do aumento da fugacidade na fragilização pelo hidrogênio. Assim, foram utilizadas duas seqüências de ensaios de hidrogenação sob tensão na célula eletrolítica, primeiramente com solução básica e em seguida, com a solução ácida.

Cabe aqui ressaltar, que o baixo P_H da solução ácida que provoca elevada fugacidade, mas a adição de As_2O_3 no eletrólito proporcionou um aumento na fugacidade do hidrogênio permitindo a geração de grande quantidade desse elemento disponível na superfície da amostra, o qual penetra e, por conseguinte se difunde através do metal.

A Figura 4.45 apresenta a curva $\sigma \times \epsilon$ do corpo de prova do metal de solda na condição sob 50% de σ_{Le} e densidade de corrente de $22\text{mA}/\text{cm}^2$ inicialmente em solução de 0,1M NaOH por 5 dias e interrompido e mudado a solução para $0,1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 2\text{mg As}_2\text{O}_3$ por 3 dias. Os parâmetros de σ_{Le} , σ_{RM} e ϵ são obtidos através desta curva e são apresentados na Tabela 4.23.

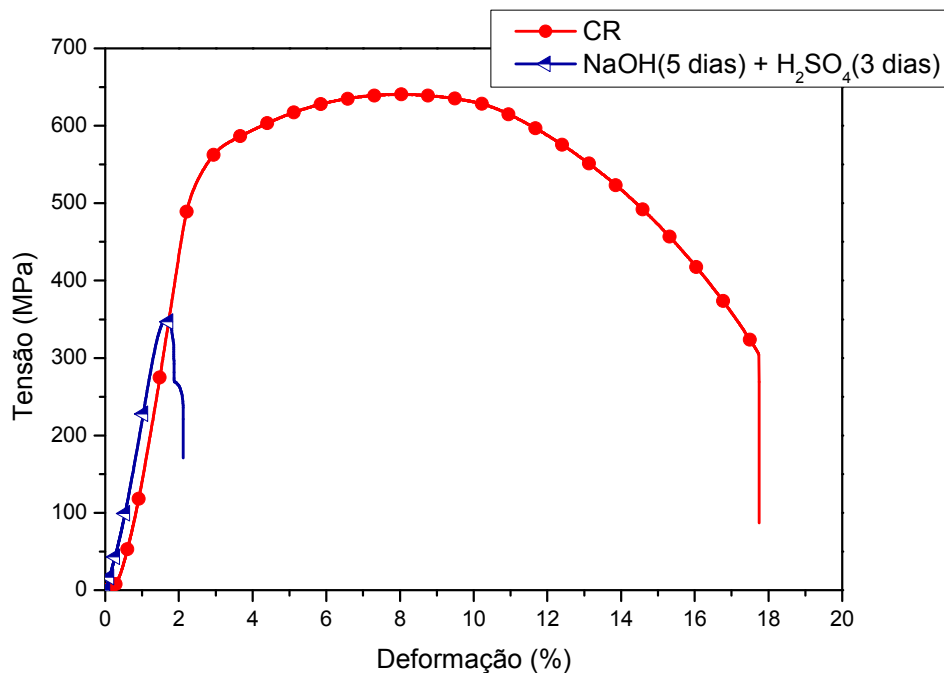


Figura 4.45. Curvas tensão-deformação de engenharia do metal de solda do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição hidrogenado sob 50% de tensão elástica e densidade de corrente de 22mA/cm² inicialmente em solução de 0,1M NaOH por 5 dias e interrompido e mudado a solução para com 0,1M H₂SO₄ + 2mg As₂O₃ por 3 dias.

Apesar da atividade do hidrogênio com a solução básica ser baixa, todo o hidrogênio que conseguiu permear durante a tensão elástica, ficou retido na microestrutura mesmo após o descarregamento da tensão. A solução ácida possui uma elevada atividade do hidrogênio, sobretudo com uma alta densidade de corrente, de 22mA/cm².

Após o descarregamento da tensão elástica do primeiro ensaio de hidrogenação sob tensão, uma concentração de hidrogênio foi permeada e se acomodou na microestrutura, dado que a solubilidade do metal aumenta quando sob tensão. Pouco hidrogênio ficou retido na microestrutura devido a baixa fugacidade produzida pela solução básica. Ao se reintroduzir a tensão elástica e a hidrogenação, a solução ácida que tem alta fugacidade, produziu uma quantidade muito grande de hidrogênio, que permeou e se acumulou com que estava anteriormente na rede.

A Figura 4.46 mostra o efeito da introdução do hidrogênio pela solução básica e pela solução ácida na microestrutura.

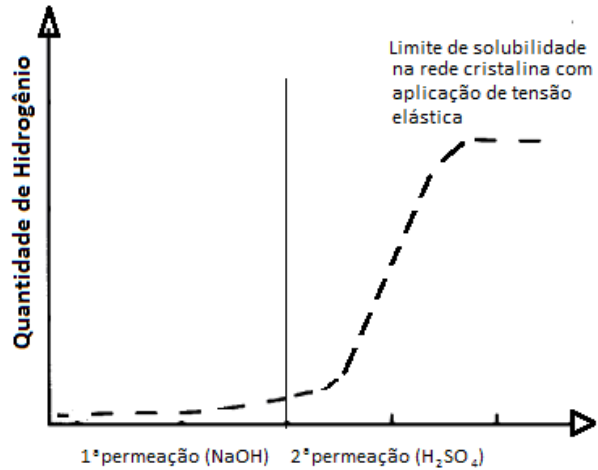


Figura 4.46. Quantidade de hidrogênio na primeira permeação com 0,1M NaOH e na segunda permeação com 0,1M H₂SO₄ + 2mg As₂O₃ na rede cristalina com aplicação de tensão elástica.

As fractografias do corpo de prova após hidrogenação com as soluções básica e ácida podem ser observadas na Figura 4.47.

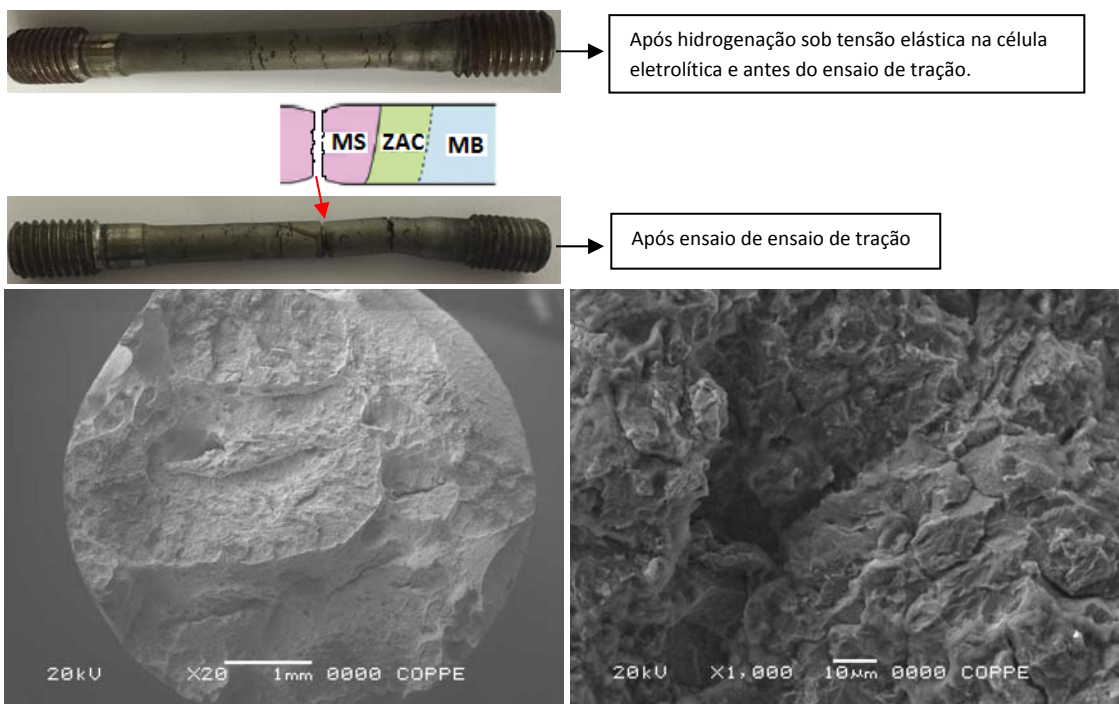


Figura 4.47 Fractografia do corpo de prova com metal de solda do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição hidrogenado sob 50% de tensão elástica e densidade de corrente de 22mA/cm² inicialmente em solução de 0,1M NaOH por 5 dias e interrompido e mudado a solução para 0,1M H₂SO₄ + 0,2mg As₂O₃ por 3 dias.

Nota-se que após hidrogenação sob tensão, interrupção e reinício com solução ácida, a amostra apresentou uma grande formação de trincas secundárias na seção útil toda da superfície. Isso mostra a extensa susceptibilidade à fragilização que o aço foi exposto, devido o

acúmulo de hidrogênio da primeira permeação e a atividade do hidrogênio com a solução de 0,1M H₂SO₄ + 2mg As₂O₃ ser bem superior a da atividade com solução básica.

Durante o ensaio, foi possível observar uma concorrência na estrição em romper no metal de base ou no metal de solda. A fratura ocorreu no metal de solda, embora o metal de base também tenha mostrado ser uma região propícia para o local da fratura e ter tido parte da sua seção rompida. O corpo de prova se rompeu mais rápido e fragilmente. O aspecto da fractografia mostra uma superfície de quasi-clivagem. Assim, a superfície de fratura apresentou uma alguma ductilidade.

Realizou-se uma hidrogenação em um corpo de prova sob tensão elástica com a solução eletroquímica de 0,1M H₂SO₄ + 0,2mg AS₂O₃ com densidade de corrente de 22mA/cm². Entretanto, no quinto dia, o corpo de prova rompeu com características muito frágeis dentro da célula eletrolítica sob tensão elástica, conforme mostra a Figura 4.48. O local da fratura foi no metal de solda e a fratura foi muito frágil.

Notou-se que o tempo estimado para que todos os sítios da rede cristalina pudessem estar ocupados pelo hidrogênio estava muito além do que previsto para a solução básica.

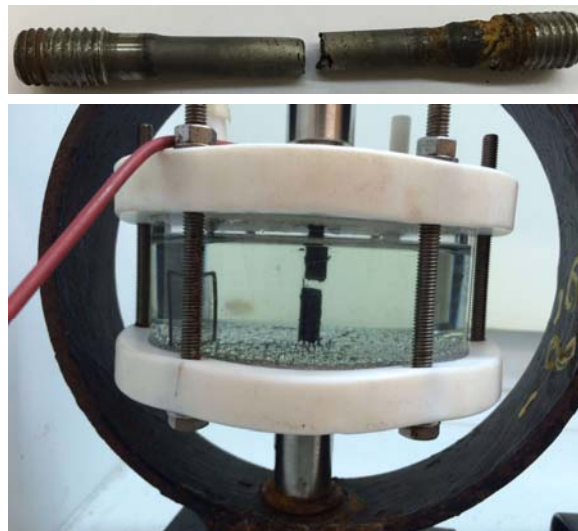


Figura 4.48. Corpo de prova com metal de solda do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição hidrogenado sob 50% de tensão elástica e densidade de corrente de 22mA/cm² em solução H₂SO₄ 0,1M+ 2mg AS₂O₃ por 5 dias.

Desta forma, calcularam-se parâmetros menores para o ensaio de hidrogenação sob tensão com solução ácida. A Figura 4.49 apresenta as curvas σ x ϵ dos corpos de prova do metal de solda nas condições previamente hidrogenado e hidrogenado sob tensão de 50% de σ_{Le} com solução eletrolítica de 0,1M H₂SO₄ + 2mg AS₂O₃. Estimou uma diminuição da densidade de corrente de 22 para 10mA/cm² e por um menor exposição de tempo, por 3 dias.

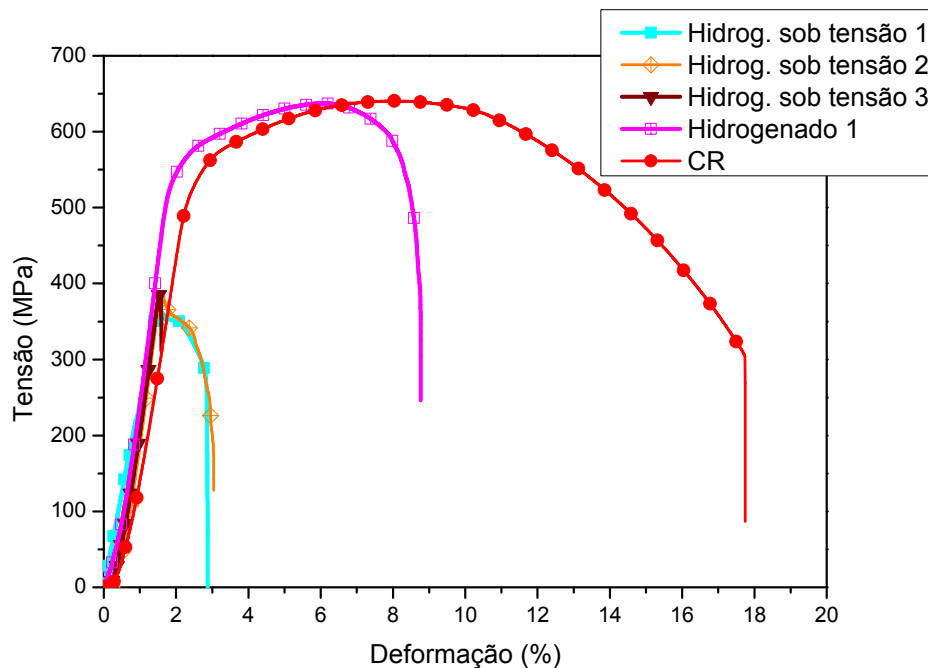


Figura 4.49. Curvas tensão-deformação de engenharia do metal de solda do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V nas condições hidrogenado e hidrogenado sob-tensão em solução de 0,1M H₂SO₄ + 2mg AS₂O₃ por 3 dias e densidade de corrente de 10mA/cm².

A Figura 4.50 mostra o corpo de prova do metal de solda na condição somente hidrogenado do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V atacado quimicamente para revelar o local do rompimento com mais precisão e as fractografias.

Observa-se pela curva da Figura 4.49 e pelos valores da Tabela 4.9 para esta condição, que a σ_{Le} aumenta e a σ_{RM} mantém em relação ao metal de solda como recebido, entretanto, a ductilidade é reduzida praticamente à metade. Comparando este ensaio com o que foi realizado no corpo de prova CP1, que fora hidrogenado com solução de 0,1M NaOH e $J=10\text{mA/cm}^2$, observou-se o mesmo comportamento, no qual a ductilidade é significativamente reduzida e o corpo de prova rompe no MB.

A fractografia mostra a presença de *dimples*, uma superfície de quasi-clivagem e uma parte relativamente dúctil. A redução de área foi de quase 9%.

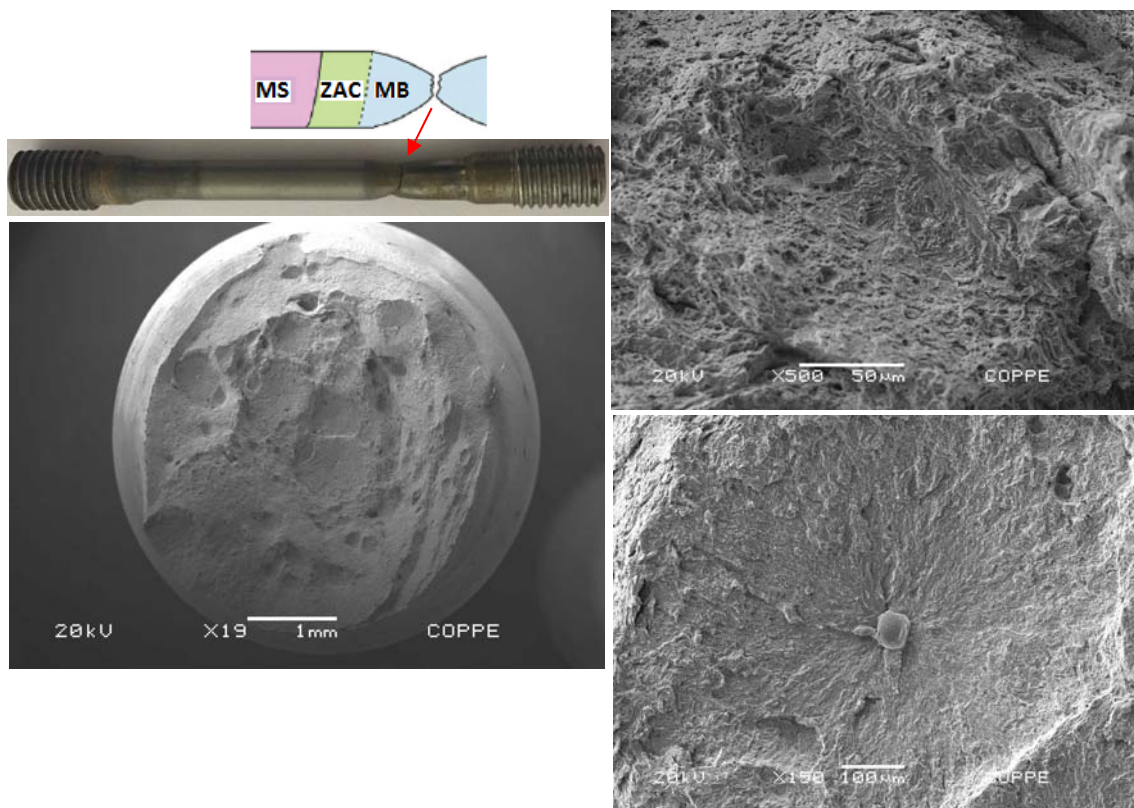


Figura 4.50. Corpo de prova com metal de solda do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V após ensaio de tração na condição hydrogenado em solução de 0,1M H_2SO_4 + 2mg As_2O_3 por 3 dias e densidade de corrente de 10mA/cm² e suas fractografias.

A Figura 4.51 mostra a imagem e a microanálise por EDS deste mesmo corpo de prova. A Figura 4.51(a) mostra um precipitado, possivelmente uma inclusão não-metálica, que cria uma cavidade durante o processamento do aço e, nestas regiões o hidrogênio pode se acumular e gerar regiões bem frágeis. A Figura 4.51(b) mostra uma região central do corpo de prova e a análise química apresenta os elementos mais comumente encontrados neste aço.

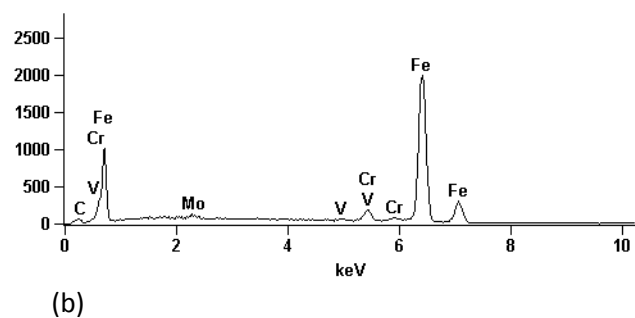
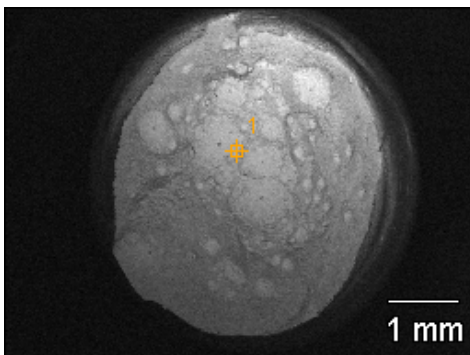
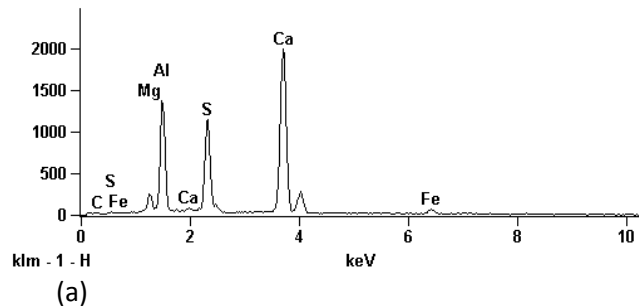
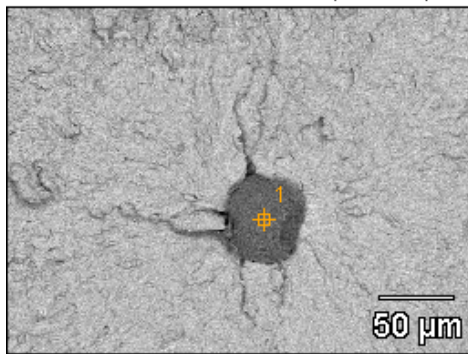
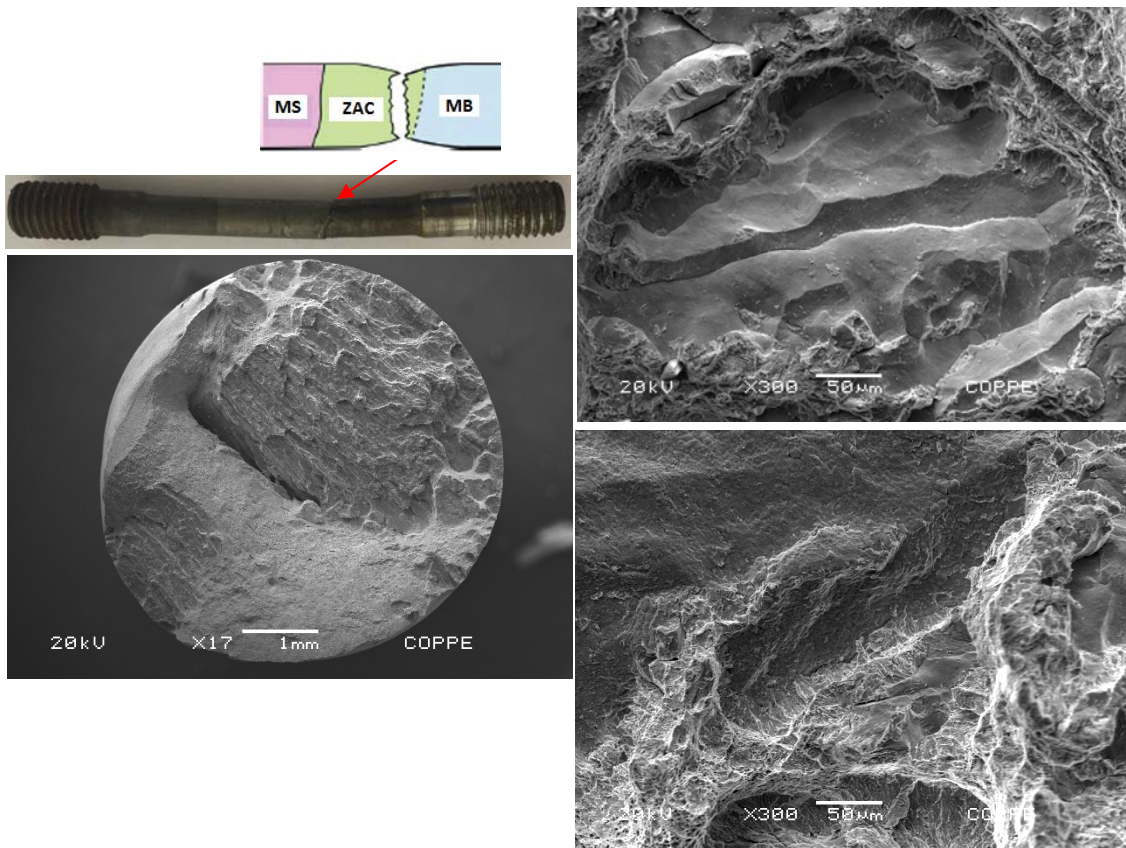
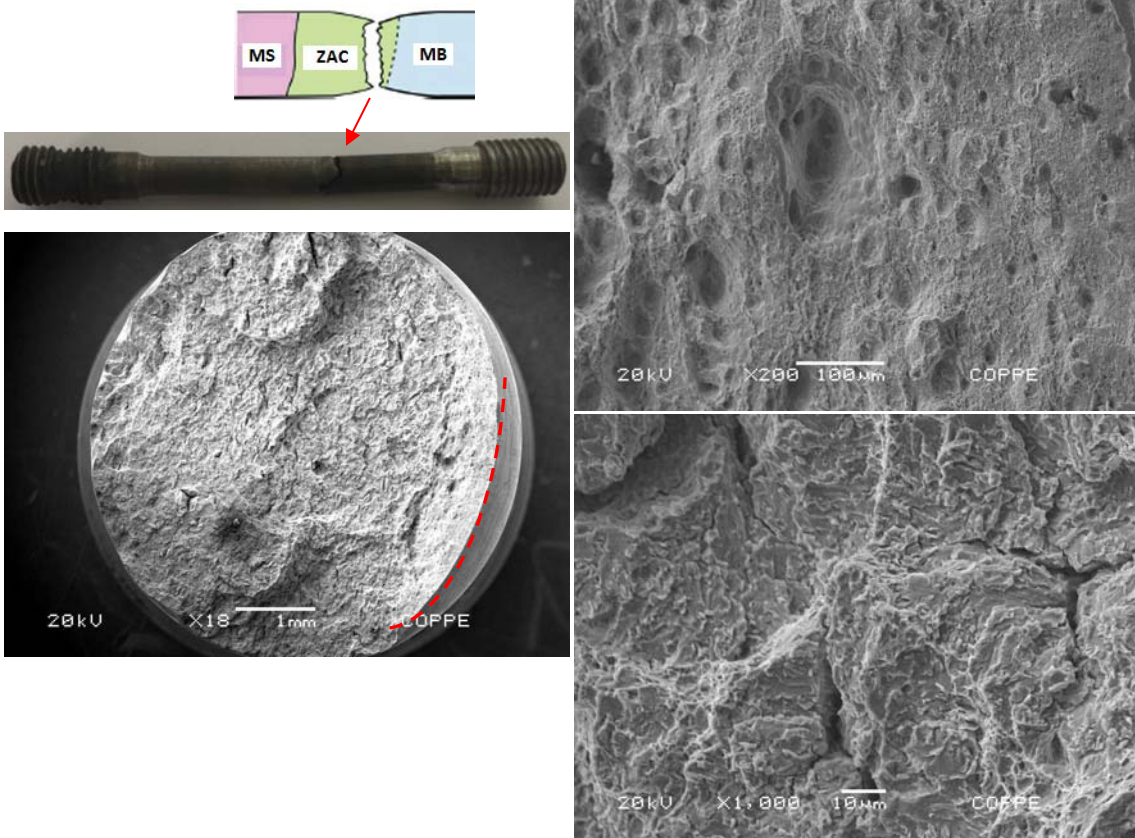


Figura 4.51. Análise química por EDS do corpo de prova com metal de solda do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição hidrogenado em solução de 0,1M H₂SO₄ + 2mg As₂O₃ por 3 dias e densidade de corrente de 10mA/cm² (a) de um precipitado e (b) numa região central.

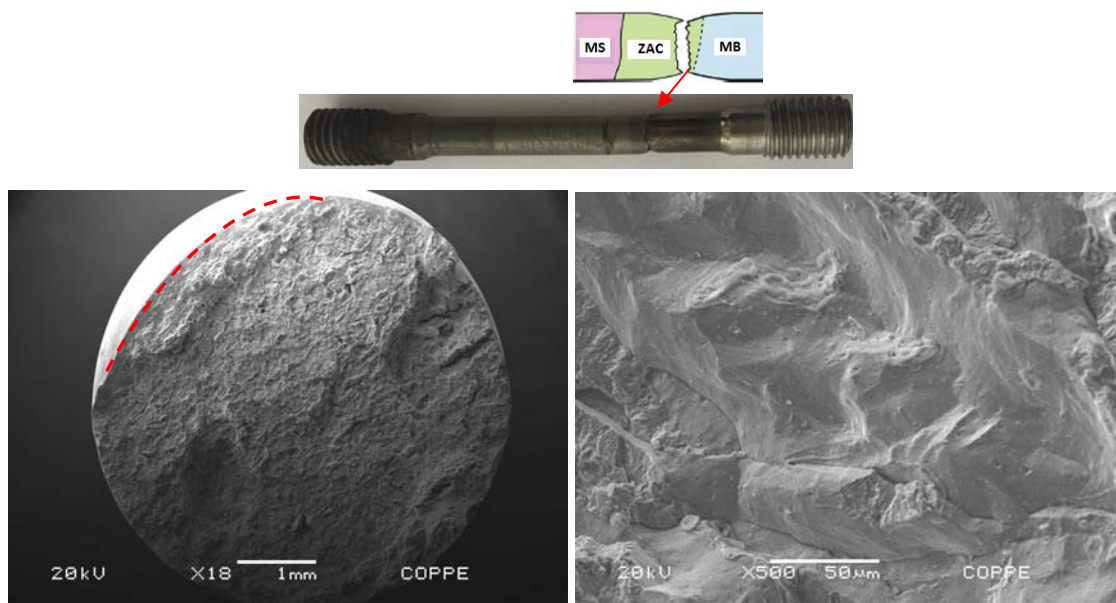
A Figura 4.52 mostra os corpos de prova do metal de solda do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição hidrogenada sob-tensão com 50% de σ_{Le} , após ataque químico com a revelação do local de rompimento e as fractografias. Os corpos de prova foram ensaiados em solução de 0,1M H₂SO₄ + 2mg As₂O₃ por 3 dias e densidade de corrente de 10mA/cm² sob tensão elástica e foram realizados três ensaios nas mesmas condições para fazer uma estatística. Observou-se que os mesmos tiveram uma perda brusca no limite de escoamento e nem chegaram a apresentar nenhum regime plástico, como mostram as curvas da Figura 4.49. O que ocorreu foi devido a grande atividade de hidrogênio adsorvida pela superfície do corpo de prova, e posteriormente, absorvida. A solubilização do hidrogênio na rede devido à tensão elástica empregada no ensaio foi muito grande. O poder de fugacidade do hidrogênio com esta solução ácida e nestas condições, ocasionou uma grande fragilização, entretanto, após retirá-los da célula eletrolítica, os corpos de prova não apresentaram nenhuma trinca na superfície.



(a)



b)



(c)

Figura 4.52. Fractografia do metal de solda do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição hidrogenado (a) hidrogenado sob-tensão 1, (b) hidrogenado sob-tensão 2 e (c) hidrogenado sob-tensão 3, todos com 50% de tensão elástica em solução de H_2SO_4 0,1M+ 2mg AS_2O_3 por 3 dias e densidade de corrente de $10mA/cm^2$.

No entanto, o ensaio de tração durou pouco tempo e o rompimento foi muito frágil que variou aproximadamente entre 0,6% e 3,0% nestes três corpos de prova, como mostra a Tabela 4.9.

O local do rompimento após o ensaio de tração também pode ser observado após o ataque químico do corpo de prova. No corpo de prova da Figura 4.52 (a), mostra que a fratura começou com a formação de uma grande trinca internamente. Nos corpos de prova da Figura 4.52 (b) e (c) a fratura foi tão frágil que a maior parte da seção transversal se rompeu tão instantaneamente. Uma outra pequena parte da superfície permaneceu sem se romper (hachuradas em vermelho) e a velocidade aplicada nas garras da máquina de tração foi insuficiente. Possivelmente, a fratura começou pela extremidade oposta, e então, foi necessário aplicar uma velocidade mais rápida com as garras para terminar de romper os corpos de prova.

Pelas fractografias é possível ver uma superfície lisa, que praticamente não tem zona fibrosa e sem praticamente redução de área. Os corpos de prova se romperam transgularmente com estrição quase nula, que é uma das principais características da fratura frágil [separação das duas partes do corpo de prova com eixo normal à tensão de tração, ao longo de certos planos cristalográficos (clivagem), e apresentando aparência granular e

brilhosa]. Para averiguar com maior precisão o local da fratura, foi feito um ataque químico em que mostrou que todos se romperam na ZAC de grãos finos.

Tabela 4.9. Valores de propriedades mecânicas obtidos das curvas de tração de corpos de prova do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Amostra	Condição	Sob-tensão ou não	Eletrólito	Tempo (dias)	σ_{Le} (MPa)	σ_{RM} (MPa)	ϵ (%)	Fratura
METAL DE BASE								
MB3	CR	NA	--	--	607	700	17,3	MB
MB2	22mA/cm ²	Sim	NaOH	7	481	568	9,1	MB
MB1	10mA/cm ²	Sim	NaOH	7	535	633	12,1	MB
METAL DE SOLDA								
MB-CR	CR	NA	--	--	520	640	16,5	MB
MB-H1	10mA/cm ²	Não	H ₂ SO ₄	3	530	637	7,8	MB
MB-HIDR.1	10mA/cm ²	Sim	NaOH	7	525	638	12,9	MB
MB-HIDR.2	10mA/cm ²	Sim	NaOH	7	515	623	15,4	MB
MB-HIDR.3	22mA/cm ²	Sim	NaOH	7	529	638	13,7	MB
MS-HIDR.1	22mA/cm ²	Sim*	NaOH/H ₂ SO ₄	5 / 3	340	0	1,2	MS
MS-HIDR.1	22mA/cm ²	Sim	H ₂ SO ₄	5	R	R	R	MS
MS-HIDR.1	10mA/cm ²	Sim	H ₂ SO ₄	3	365	0	3,0	ZAC
MS-HIDR.2	10mA/cm ²	Sim	H ₂ SO ₄	3	384	0	0,6	ZAC
MS-HIDR.3	10mA/cm ²	Sim	H ₂ SO ₄	3	530	637	2,7	ZAC

R: rompido durante carregamento de 50% de tensão elástica na célula eletrolítica;

* ensaio interrompido para mudança de eletrólito;

As diferentes regiões e sub-regiões da ZAC estão associadas às temperaturas atingidas durante a soldagem e serão em função do pico de temperatura. Suas respectivas microestruturas terão ainda relação direta com o tempo de permanência nestas temperaturas que, quanto mais próximas da linha de fusão ultrapassarão a linha A_{C3} , conforme mostra a Figura 2.9. Nos aços Cr-Mo estas variáveis terão influência significativa sobre o crescimento do grão da ferrita, interfaces das ripas de martensita, da austenita prévia, das inclusões não-metálicas e na dissolução, coalescimento e re-precipitação dos precipitados.

A hidrogenação com solução de 0,1M H₂SO₄ + 2mg AS₂O₃, com 10mA/cm² por 3 dias, diferente de todas as outras amostras, nestas três últimas, a fratura ocorreu na ZAC. O ensaio de TDS até 500°C mostrou que a ZAC é, dentre as regiões analisadas, é a que possui menos sítios aprisionadores, inclusive a altas temperaturas. A partir daí, pode-se elucidar muitas razões para esses corpos de prova terem fraturado na região da ZAC.

A microscopia ótica mostrou uma densa concentração de carbonetos aglomerados na ZAC, possivelmente devido ao processo de laminação. Dependendo do tipo, morfologia e da estrutura, o hidrogênio se acumula na área de contorno dos carbonetos. Também há uma re-

precipitação de carbonetos em toda a ZAC, tanto inter quanto transgranular, devido à influência da temperatura de soldagem ultrapassar A_{c3} . Neste caso, alguns carbonetos grosseiros dão origem a carbonetos menores, os quais atraem o hidrogênio para sua proximidade.

Como a região de grãos grosseiros da ZAC está posicionada logo após a linha de fusão (LF) e irá atingir temperaturas bem acima de A_{c3} . A microestrutura após o resfriamento será composta de ferrita com presença de martensita revenida original e com martensita recém-transformada e alguma austenita retida.

Em contradição, a alta temperatura também influencia o coalescimento de alguns precipitados, a dissolução de precipitados e difusão de impurezas do MB para a ZAC proveniente de má limpeza do chanfro a ser soldado e de óxidos do ambiente de soldagem. Assim, haverá, respectivamente, grande tamanho atingido pelo precipitado, pela introdução de elementos de liga na rede cristalina com tamanhos variados ao da matriz da rede e formação de segregações não-metálicas. Estas três razões formam uma interface matriz x precipitado, que causam uma maior distorção na rede cristalina e que atrai mais o hidrogênio para este local.

Segundo PARKER [22], análises de fratura após ruptura revelam uma alta concentração de inclusões não-metálicas próximas à LF da solda SAW, e estas heterogeneidades são locais preferenciais para o hidrogênio se localizar. Assim, as armadilhas que favorecem com o maior tempo de interação (irreversíveis) do hidrogênio na rede cristalina, são as que proporcionam a maior fragilidade do aço devido o acúmulo deste elemento e, conseqüentemente, a maior perda de ductilidade e tenacidade.

O modelo proposto por KIRCHHEIM [113] corrobora com a discussão feita no presente trabalho, no que diz respeito ao acúmulo de hidrogênio ao redor dos precipitados e/ou inclusões, como observado nos detalhes das superfícies de fratura obtidas por MEV do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Assim, devido à solução eletrolítica de 0,1M H_2SO_4 + 2mg AS_2O_3 ser capaz de gerar elevada fugacidade de hidrogênio e, sobretudo, devido à aplicação de 50% de tensão elástica, isso pode contribuir para que se tenha uma alta solubilidade de hidrogênio na rede, principalmente da ZAC. À medida que mais hidrogênio é permeado e se aglomeram preferencialmente nestas discordâncias, há um bloqueio muito forte que impede o movimento das mesmas. Isso contribui para a diminuição da energia interfacial e logo causará uma microtrinca. O seu crescimento e propagação serão muito rápido, como no esquema

apresentado na Figura 2.44. Por este motivo há uma redução drástica da resistência mecânica dos corpos de prova e, rompendo abaixo do limite de escoamento do aço.

Partindo desse princípio, tornou-se fundamental detalhar a região da ZAC de grãos finos para compreender melhor como é o seu comportamento. Esta região foi a de menor temperatura alcançada proveniente do calor da fusão da solda, apresentando uma microestrutura ferrítica após o resfriamento. Neste ponto a ferrita não se desenvolve completamente, mantendo como originalmente uma microestrutura de grãos pequenos ou finos. Assim, possui grande área de contorno de grão, que é um local preferencial energeticamente de segregação do hidrogênio. Associando aos resultados de microdureza, a ZAC mostrou valores altos próximo da linha de fusão e que houve um amolecimento, em média, da microestrutura, justamente na zona de grãos finos da ZAC.

Adicionalmente, tensões mais baixas favorecem a criação de um estado multiaxial de tensões na ZAC de grãos finos devido ao fato de estar cercada por regiões mais resistentes. Essa condição cria uma restrição mecânica neste ponto que favorece a segregação do hidrogênio. A fratura frágil estará sempre ligada à nucleação e ao crescimento destes vazios nestes sítios preferenciais e ao bloqueio das discordâncias, que formam o ambiente ideal para o início e a propagação de micro trincas para toda região adjacente.

Através da análise da composição química, notou-se que o teor de fósforo no metal de base foi relativamente alto, Tabela 4.1. Inicialmente esta é a mesma composição química da ZAC também. Parte desse elemento pode ter se difundido para a região transgranular, dependendo da temperatura e tempo atingidos na ZAC de grãos finos pela soldagem. A literatura relata que a fragilização ao revenido ocorre na faixa de 320 a 580 °C e é caracterizada pela redução da resistência da ligação nesses contornos e que reduzem a energia coesiva do contorno de grão. Estes, por sua vez, diminuem o nível de tensão localizada necessária para acelerar a propagação de uma microtrinca, como relatado no item 2.1.7. Isto também pode ter contribuído para ter acelerado a fragilização pelo hidrogênio.

Pelos motivos expostos, a região da ZAC mostrou-se muito propensa à retenção e, portanto muito sensível à presença do hidrogênio. Assim, a fratura deixa de ocorrer em outras regiões e passa a prevalecer na ZAC de grãos finos, que possui uma grande diversidade de propriedades e microestrutura ao longo de uma estreita região.

Capítulo 5

Conclusões

As conclusões sobre a interação do hidrogênio com a junta soldada e propriedades mecânicas dos aços 2,25Cr-1Mo-0,25V são:

A difusibilidade aparente (D_{app}) e solubilidade aparente (S_{app}) do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V são sensíveis à fugacidade do hidrogênio durante a permeação. Para o metal de base, foram obtidos os valores de $5,1 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ e $21,8 \text{ mol.H/m}^3$ usando solução de 0,1M NaOH e $1,7 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ e 103 mol.H/m^3 para a solução 0,1M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{mg As}_2\text{O}_3$;

Através dos testes de permeação gasosa nos metais de base e metal de solda foram obtidas no intervalo de temperatura entre 350 a 500°C as seguintes equações para o metal de base e para o metal de solda, respectivamente: $D = 1,3 \times 10^{-6} \exp(-32,2 \pm 4/RT)$ e $D = 2,0 \times 10^{-7} \exp(-27,3 \pm 3/RT)$;

O ensaio de espectroscopia por dessorção térmica (TDS) da junta soldada a uma taxa de aquecimento de 10°C/min mostrou que o metal de base é, entre as três regiões, a que aprisiona o hidrogênio em maior quantidade e em maiores temperaturas, seguido pelo metal de solda e por último pela ZAC. Mostrou-se assim o quanto a ZAC é a região mais sensível na junta soldada e os cuidados que se deve ter durante a soldagem, uma vez que a grande habilidade da ZAC em solubilizar o hidrogênio de forma menos efetiva, torna a região mais susceptível à fragilização;

Os corpos de prova de tração ensaiados na condição como recebido apresentaram grande resistência no limite de escoamento, resistência máxima e ductilidade. No entanto, ao hidrogenar previamente os corpos de prova com solução 0,1M NaOH e submetê-los posteriormente ao ensaio de tração, em média, as resistências ao limite de escoamento e máxima são ligeiramente aumentados, enquanto que a ductilidade diminui em média quase 4%. Todos os corpos de prova se romperam no metal de base;

Quando os corpos de prova são hidrogenado sob tensão elástica de 50% com solução eletrolítica de 0,1M NaOH por 7 dias, pouco hidrogênio permeou, resultando num endurecimento na junta soldada, observado pelo aumento da tensão limite de escoamento e resistência, mas houve uma redução na ductilidade. Todos os corpos de prova ensaiados romperam no metal de base;

Nos testes conduzidos com solução eletrolítica de 0,1M H_2SO_4 + 2mg As_2O_3 com densidade de corrente de 10mA/cm² por 3 dias, foi observada uma redução significativa na ductilidade, mas a tensão no limite de escoamento e a tensão máxima não tiveram alterações. O rompimento ocorreu também no metal de base. Entretanto, ao se hidrogenar os corpos de prova sob tensão elástica de 50%, observou-se o efeito fortemente fragilizante do hidrogênio, no qual o rompimento ocorreu com valores menores que o limite de escoamento, atingindo entre 0,6 a 3% de ductilidade. Os corpos de prova romperam na ZAC;

A associação do local de rompimento com a solução eletrolítica e com a tensão elástica, deve ainda se estender ao poder de fugacidade de cada uma das soluções:

- com 0,1M NaOH há baixa concentração de hidrogênio na superfície do corpo de prova, mesmo quando a densidade de corrente é aumentada de 10 para 22mA/cm². A quantidade é insuficiente para permear e preencher todos os sítios do aço. Entretanto, a quantidade é suficiente para aumentar a tensão limite de escoamento e a tensão máxima. A presença de uma solda no centro do corpo de prova de tração com boa resistência mecânica e menor solubilidade de hidrogênio, induz a posição de ruptura das amostras ensaiadas serem no metal de base. Neste caso, a introdução de uma tensão elástica de 50%, não altera a posição de ruptura (embora tenha um aumento na solubilidade, mas a difusão é invariante com o aumento da tensão elástica);
- a solução de 0,1M H_2SO_4 + 2mg As_2O_3 , diferente da solução básica, produz uma grande concentração de hidrogênio na superfície do corpo de prova. Ao aplicar uma tensão elástica, há uma alta absorção deste elemento, que gera uma grande distorção nos cristais que passam a solubilizar uma quantidade expressiva na rede cristalina. Assim, ao ensaiar os corpos de prova, eles se rompem fragilmente. Tendo em vista a região que apresenta menor solubilidade de hidrogênio, o rompimento ocorre onde é menos resistente, na ZAC.

Capítulo 6

Sugestões

Para complementar o estudo da interação do hidrogênio com a microestrutura dos aços 2,25Cr-1Mo-0,25V, os seguintes ensaios são sugeridos:

- Espectroscopia de Dessorção Térmica (TDS) com várias taxas de aquecimento para isolar os sítios aprisionadores (com uma análise detalhada de microscopia eletrônica de transmissão de precipitados em concomitância) e também determinar a energia de ativação para cada tipo de sítio;
- ensaios de tração em corpos de prova da norma do tipo DIN 50125-2009 com metal de solda no centro da seção útil, nas condições hidrogenados e hidrogenados sob tensão elástica de 50%, utilizando solução eletrolítica de 0,1M H_2SO_4 + 2mg As_2O_3 , com 3 dias e densidade de corrente de 10mA/cm² para comparar aos resultados obtidos com solução de 0,1M NaOH;
- ensaios de tração em corpo de prova tipo ASTM-A137 somente do metal de base nas condições hidrogenado e hidrogenado sob tensão elástica de 50% com solução eletrolítica de 0,1M H_2SO_4 + 2mg As_2O_3 por 3 dias e densidade de corrente de 10mA/cm² a fim de comparar com os resultados obtidos de corpos de prova que possuem solda no centro da seção útil;
- Difração de raio-x do metal de base, metal de solda e da zona afetada pelo calor no laboratório de Luz Síncroton.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

[1] ASM, *Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys - Metals Handbook*, ASM International, Vol. 1, 1990.

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

[3] PATRÍCIO Jr., N., MARANGONE, F.C., FREIRE, P.S., *et al.*, *Etapas de projeto e fabricação de reatores (heavy wall) de hidrefino*, Apresentação de trabalho - XI Encontro Técnico de Calderaria e Tubulações, EDICIN, Petrobras, Rio de Janeiro, 23 a 25/11/2010.

[4] CHATTOPADHYAY P., “Technological challenges in manufacturing of heavy reactors using new generation 2-25Cr-1Mo-0-25V steel”, Larsen & Toubro Limited, Hazira Manufacturing Complex, Surat <http://pt.scribd.com/doc/23543140/Technological-Challenges-in-Manufacturing-of-Heavy-Reactors-Using-New-Generation-2-25Cr-1Mo-0-25V-Steel>), acesso em 05/11/2011.

[5] HILKES, J., GROSS, V., “*Welding Cr-Mo steels for power generation and petrochemical applications*”. In: IIW Conference, Singapore, pp. 12-18, 2009.

[6]- ANL/EXT-06/45, Argonne National Laboratory, *Preliminary materials selection issues for the next generation nuclear plant reactor pressure vessel - Nuclear Engineering Division*, 2006.

[7] ASME, Boiler and Pressure Vessel Code, 2015 :
Section II-A-parte 2: *Materials - Ferrous Material Specifications (SA-451 to End)*;
Section II-C: *Materials - Specifications for Welding Rods, Electrodes, and Filler Metals*;
Section VIII, Div. 1 e 2: *Rules for Construction of Pressure Vessels*;
Section IX; *Qualification Standard for welding, brazing, and Fusing Procedures; Welders; Brazers; and Welding, Brazing, and Fusing Operators*.

[8] API RP 941, “*Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures Refineries and Petrochemical Plants*”- American Petroleum Institute, 15ª edição, Suplemento 1, 1997.

[9] SHIBLI, A., STARR, F., “*Some aspects of plant and research experience in the use of new high strength martensitic steel P91*”, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, n. 84, pp. 114–122, 2007.

[10] BOCQUET, P., CHEVIET, A., COUDREUSE, L., *et al.*, *New materials and forgings uses for pressure vessels operating in hydrogen environment*. In: Nisbett E., Melilli As, Editors. *Steel Forgings*. ASTM 1259, Vol. 2, Philadelphia - 1997(b).

[11] DE COLELLIS, M., QUINTILIANI, D., FOSSATARO, G., *How to fabricate reactors for severe service*, Hydrocarbon Processing, Walter Tosto SpA, Italy, 02/01/2011.

[12] API RP 934-A, *Materials & Fabrication Requirements for 2.25Cr-1Mo & 3Cr-1Mo Steel Heavy Wall High Pressure Vessels for High Temperature Service*, 2ª edição, Adenda 1, 2010.

- [13] API RP 934-B, *Fabrication Consideration for Vanadium-Modified Cr-Mo Steel Heavy Wall Pressure Vessels*, American Petroleum Institute, 1ª edição, 2011.
- [14] SHEN, Y.Z., KIM, S.H., HAN, C.H., *et al.*, “Vanadium nitride precipitate phase in a 9% chromium steel for nuclear power plant applications”, *Journal of Nuclear Materials*, n° 374, pp. 403–412, 2008.
- [15] BAIRD, J.D., “*Strengthening Mechanisms in Ferritic Creep Resistant Steels, in Creep Strength in Steel and High Temperature Alloys*”, The Metals Society, pp. 207-216, 1974.
- [16] JONES, W.R., AVYLE, V.D., “*Substructure and strengthening mechanisms in 2,25Cr-1Mo steel at elevated temperatures*”, *Metallurgical Transactions A*, v. 11A(8), pp. 1275-1286, 1980.
- [17] ASM METALS HANDBOOK, 1974.
- [18] SOKOLOWSKI, A., BARBOSA, C. A., *Aspectos microestruturais das ligas resistentes ao calor para fornos de pirólise e reforma*, *Metalurgia ABM*, vol. 48, n. 401, 1992.
- [19] WATANABE, T., YAMAZAKI, M., HONGO, H., *et al.*, “*Effect of stress on microstructural change due to aging at 823 K in multi-layer welded joint of 2.25Cr-1Mo steel*”- *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 81, pp. 279–284, 2004.
- [20] OGATA, T., YAGUCHI, M., “*Damage mechanism in weldment of 2.25Cr-1Mo steel under creep-fatigue loading*”, *Engineering Fracture Mechanics* 74, pp.947–955, 2007.
- [21] FURTADO, H. C., *Avaliação de danos em aços ferríticos Cr-Mo operando em regime de fluência* - DSc. - Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais /COPPE/UFRJ, 2004.
- [22] PARKER, J. D., “*Creep behaviour of low alloy steel weldments*”, *International Journal Vessel e Piping* 63, pp. 55-62, 1995.
- [23] ROUAULT, P., GIORGI, C., SCHLATTER, B., *et al.*, *Characterisation of 2 1/4 CrMoV weld metal at different stages during the manufacturing of pressure vessels*, Oerlikon Competence, *Technical Journal of Oerlikon Welding and Cutting Expertise*, n° 2, Air liquide Welding, France, p.4-12, novembro, 2007.
- [24] SINDO KOU, *Welding Metallurgy*, In: John Wiley & Sons, 2ª edition, pp. 345-350, 2003.
- [25] Norma N-133 -“*Soldagem*” - Norma Técnica Petrobras, Rev. L - Comissão de Normalização técnica, CONTEC – SC-26 – Julho, 2013.
- [26] ISHIGURO, T., MURAKAMI, Y., OHNISHI, K., *et al.*, “*A 2,25Cr-1Mo pressure vessel steel with improved creep rupture strength*”, *ASTM STP* 755, pp. 129-147, 1982.
- [27] ONIZAWA, T., WAKAI, T., ANDO, M., *et al.*, “*Effect of V and Nb on precipitation behavior and mechanical properties of high Cr steel*”, *Nuclear Engineering and Design*, n. 238, pp. 408–416, 2008.
- [28] LISBOA, M.B., “*Nova geração de aços ferríticos Fe-Cr-W(V) – análise da evolução microestrutural e comportamento mecânico sob fluência*”, DSc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - COPPE/UFRJ, 2007.

- [29] RAJ, B., CHOUDHARY, B.K., SINGH RAMAN, R.K., “Mechanical properties and non-destructive evaluation of chromium-molybdenum ferritic steels for steam generator application”, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, n. 81, pp. 521–534, 2004.
- [30] TASSA, O., BOURGES, P., PILLOT, S., *et al.*, “Development of Cr-Mo-V Ferritic Steels for High Temperature Hydroprocessing Reactors with Enhanced Behavior”, EUR, n. 21419, 2005.
- [31] BAHDESHIA, H. K. D. H., STRANG, A., BANKS, W. M., *et al.*, *Power plants steels: Remanent life assesment and the approach to equilibrium.*, In: 4th International Charles Parsons Turbine Conference, advances in Turbine Materials, Design and Manufacturing, Institute of Materials, London, UK, pp. 718-741, 1997.
- [32] FENGLIANG, Y., HU, S., YU, C., *et al.*, “Computational simulation for the constricted flow of argon plasma arc”, *Computational Materials Science* 40, pp. 389–394, 2007.
- [33] YAMAMOTO, K., TANAKA, M., TASHIRO, S., *et al.*, “Numerical simulation of metal vapor behavior in arc plasma”, *Surface & Coatings Technology* 202, pp. 5302–5305, 2008.
- [34] MODENESI, P. J., MARQUES, P. V., SANTOS, D. B., *Introdução à Metalurgia da Soldagem*, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFMG, Belo Horizonte/MG, 2006.
- [35] ELLIS, F.V, *Review of type IV cracking in piping welds*, Electric Power Research Institute (EPRI), Final Report TR-108971, Palo Alto, CA, 1997.
- [36] PILLOT, S., BALLADON, P., BOURGES, P., *et al.*, *Optimisation of ISR and PWHT of CrMoV Steels*, Esope 2004, European Symposium on Pressure Equipment, 2004.
- [37] PARKER, J. D., PARSONS, A. W. J., “High temperature deformation and fracture processes in 2,25Cr-1Mo – 0,5Cr-0,5Mo-0,25V weldments”, *International Journal vessel e piping*, 63, pp. 45-54, 1995.
- [38] FRANCIS, J.A., MAZUR, W., BHADSHIA, H.K.D.H., “Type IV cracking in ferritic power plant Steels” –Review, *Materials and Science Technology* – vol.22 n°12 – 2006.
- [39] CHAUVY, C., PILLOT, S. “Prevention of weld reheat cracking during Cr-Mo-V heavy reactors fabrication”, *Proceeding of PVP 2009-78144 – ASME Pressure vessels and piping division conference*, Praga, República Tcheca, 26-30/07/2009.
- [40] TSAI, M.C., CHIOU, C.S., YANG, J.R., “Microstructural degeneration of simulated heat-affected zone in 2,25Cr-1Mo steel during high-temperature exposure”, *Materials Science and Engineering A*, n. 340, pp. 15-32, 2003.
- [41] BOCQUET, P., BERTONI, A., BERZOLLA, A., *Development of a new CrMoV steel grades for petrochemical applications – Demonstration of the industrial feasibility* - Technical Steel Research – European Comission – ISSN 1018-5593, 1997.
- [42] SPERKO, W. J., “Exploring Temper Bead Welding”, Sperko Engineering Services, Inc., 4803, Greensboro, NC – www.sperkoengineering.com e sperko@asme.org, como publicado em *Welding Journal*, August, 2005.

- [43] PRAGER, M., *Understanding fabrication, properties and behavior of 2,25Cr-1Mo-0,25V steel to comply with API 934 and ASME* – The materials properties council, INC - DEMAT 2010 – 2º Internacional – Workshop on degradation in metallic materials, COPPE/UFRJ, Brasil, 24 a 26/11/2010.
- [44] TSUCHIDA, Y., INOUE, T., SUZUKI, T., “*Creep rupture strength of V-modified 2.25–1Mo steel*”, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 81, 191-197, 2004.
- [45] RIGUEIRA, G., *Estudo do envelhecimento de aço 2,25Cr-1Mo com estrutura ferrita-perlita e ferrita-bainita a partir da quantificação de carbonetos*, DSc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, 2010.
- [46] GONGQI, S., PEIDAO, D., SHOUZE, Z., “*Effect of vanadium on cast carbide in high speed steels*”, Materials Science and Technology, vol.8, pp.449-454, 1992.
- [47] KROUPA, A., VYROSTKOVA, A., SVOBODA, M., et al., “*Carbide Reactions and Phase Equilibria in Low Alloy Cr-Mo-V Steels Tempered at 773-993 K. Part II: Theoretical Calculations*”, Acta Materialia, v. 46, n. 1, pp. 39-49, 1998.
- [48] BAKER, R. G., NUTTING, J., “*The tempering of 2¹/₄Cr-1Mo steel after quenching and normalizing*”, Journal of the Iron and Steel Institute, v. 192, pp. 257-268, 1959.
- [49] VYROSTKOVA, A., KROUPA, A., JANOVEC, J., et al., “*Carbide reactions and phase equilibria in low alloy Cr-Mo-V steels tempered at 773-993 K. Part I: Experimental measurements*”, Acta Materialia, v. 46, n. 1, pp. 31-38, 1998.
- [50] PENG, T., CHI, Z., ZHI-GANG, Y., et al. “*Evolution and Coarsening of Carbides in 2. 25Cr-1Mo Steel Weld Metal During High Temperature Tempering*, Journal of iron and steel research”, International, 17(5), pp. 74-78, 2010.
- [51] TORRES, L.F.L., *Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo Envelhecido*, DSc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - COPPE/UFRJ, 2011.
- [52] JANOVEC, J., SVOBODA, M., VYROSTKOVA, A., et al., “*Time-temperature-precipitation diagrams of carbide evolution in low alloy steels*”, Materials Science and Engineering, A402, pp. 288-293, 2005.
- [53] OH, Y.K., KIM, G.S., INDACOCHEA, J. E. “*Creep rupture behaviour due to molybdenum rich M₆C carbide in 1Cr-1Mo-0,25V bainitic steel weldment*”, Scripta Materialia, vol. 41, n. 1, pp. 7-12, 1999.
- [55] YONGTAO, Z., HAIBO, H., LEDE, M., et al., “*Quantitative carbide analysis using the Rietveld method for 2,25Cr-1Mo-0,25V steel*”, Materials Characterization 60, pp. 953-956, 2009.
- [56] PILLOT, S., CHAUVY, C., CORRE, S., et al., “*Effect of Temper Embrittlement on mechanical Properties of 2,25Cr-1Mo steel grades – Application to Minimum Pressuring Temperature (MPT) issue. Part I: General considerations & materials properties*”, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 110, pp. 17-23, 2013.
- [57] CHAUVY, C., PILLOT, S., “*Effect of Temper and Hydrogen Embrittlement on Mechanical Properties of 2,25Cr-1Mo Steel Grades – Application to Minimum Pressurizing Temperature*

(MPT) Issues”, 3rd International Workshop on Degradation in Metallic Materials, Rio de Janeiro, 2012.

[58] FOSSATARO, G., *Fabrication of heavy wall reactors made in CrMoV* – Walter Tosto - DEMAT 2010, 2º Internacional, Workshop on degradation in metallic materials, COPPE/UFRJ – Brasil, 24 a 26/11/2010.

[59] GROSS, V. B., *Welding CrMoV steels: causes of low toughness* – Bohler Welding Group- DEMAT 2010 – 2º Internacional – Workshop on degradation in metallic materials – COPPE/UFRJ – Brasil, 24 a 26/11/2010.

[60] GHIYA, S.P., BHATT, D.V., RAO, R.V., *“Stress Relief Cracking in Advanced Steel Material- Overview”* - Proceedings of the World Congress on Engineering Vol II, WCE 2009, London, U.K, July 1 - 3, 2009.

[61] LARSON, F., MILLER, J. *“A Time-Temperature Relationship for Rupture and Creep Stress”*, Transactions of ASME, v. 74, pp. 765-771, 1952.

[62] FUSARI, F., FORONI, F., MAESTRI, N., *et al.*, *The safe fabrication of heavy wall 2¼Cr-1Mo-¼V reactors*- Belleli Energy - DEMAT 2010, 2º Internacional, Workshop on degradation in metallic materials, COPPE/UFRJ – Brasil, 24 a 26/11/2010.

[63] FASSINA, P., BOLZONI, F., FUMAGALLI, G., *et al.*, *“Influence of hydrogen and low temperature on mechanical behavior of two pipeline steels”*, Engineering Fracture Mechanics, v.81, pp. 43-55, 2012.

[64] IMANAKA, T., SATO, S., ASO, K., *et al.*, *“Improvement in elevated temperature strength, hydrogen attack resistivity and stress relief cracking susceptibility of Cr-Mo steels”*, Nuclear Engineering and Design 96, pp.195-207, North-Holland, Amsterdam, 1986.

[65] STEFFEN, M., DETEMPLE, I., KRAUT, R., *et al.*, *Material properties of heavy plates in the context of high level steel refining and PWHT applied*, Hutte GTS - DEMAT 2010 – 2º Internacional – Workshop on degradation in metallic materials, COPPE/UFRJ, Brasil, 24 a 26/11/2010.

[66] ZUMPANO, P. J., *Tenacidade à fratura na ZAC de aços 2,25Cr-1Mo*, MSc., Departamento de engenharia de materiais – Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2003.

[67] PILLOT, S., CHAUVY, C., CORRE, S., *et al.*, *“Effect of temper and hydrogen embrittlement on mechanical properties of 2,25Cr-1Mo steel grades e Application to Minimum Pressurizing Temperature (MPT) issues. Part II: Vintage reactors & MPT determination”*, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 110, pp. 24-31, 2013.

[68] MASUYAMA, F., *“History of Power Plants and Progress in Heat Resistant Steels”*, ISIJ International, Vol. 41, No. 6, pp. 612–625, 2001.

[69] MIRANDA, P.E.V., RODRIGUES, J.A., *Gases em Metais e Ligas – In: Fundamentos e Aplicações em Engenharia*, Editora Didática Científica Ltda, Rio de Janeiro, pp.291-353, 1994.

[70] FUKAI, Y. *“The Metal Hydrogen System”*, Materials science, Springer, 2005.

- [71] KROM A.H.M., BAKKER, AD, "*Hydrogen Trapping in Steel*", Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 31B, pp. 1475-1482, 2000.
- [72] SIQUARA, P. C., *Influência da microestrutura nas propriedades físicas e mecânicas de aços 2,25Cr-1Mo usados em ambientes ricos em hidrogênio*, DSc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais ,COPPE/UFRJ, 2006.
- [73] BARNOUSH, A., *Hydrogen Embrittlement*, Chapter 2, Tutorial, 2011.
- [74] AMEY, S. L., MICHAL, G. M., PAYER, J. H., "*Modeling Hydrogen Entry and Exit in Metals Exposed to Multiple Charging Processes*", Metallurgical and Materials Transactions A, v. 25 A, pp. 723-731, Abril, 1994.
- [75] GREEN T., BRITZ, D., "*Kinetics of Deuterium and Hydrogen Evolution Reactions at Palladium in Alkaline Solution*", Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 412, pp. 59-66, 1996.
- [76] COSTA, L. R. O., *Susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio na junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo*, MSc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, 2011.
- [77] ELIAZ, N., SHACHAR, A., TAL, B., *et al.*, "*Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels*", Engineering Failure Analysis, vol. 9, pp. 167-184, 2002.
- [78] ORIANI, R., "*The diffusion and trapping of hydrogen in steel*", Acta Metallurgica, v. 18, n° 1, pp. 147-157, jan. 1970.
- [79] BOES, N., ZUCHNER, H., "*Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals*", Journal of the Less Common Metals, v. 49, pp. 223-240, 1976.
- [80] ASTM G148-97, *Standard practice for evaluation of hydrogen uptake, permeation, and transport in metals by electrochemical technique*, 1997.
- [81] SANTOS, D.S., MIRANDA, P.E.V, "*The use of electrochemical hydrogen permeation techniques to detect hydride phase separation in amorphous metallic alloys*", Journal of Non-Crystalline Solids 232-234 pp.133-139, 1998.
- [82] PORTER, D. A., EASTERLING, K. E., *Phase Transformation in Metals and Alloys*, 2ª ed., editora Chapman & Hall, Londres, 1997.
- [83] PILLOT, S., COUDREUSE, L., GINGELL, A., *Comparison of Hydrogen Solubility and Diffusivity in 2.25Cr-1Mo and 2.25Cr-1Mo-0.25V Steels: Consequence on Hydrogen Induced Disbonding Phenomenon*, C2012-0001291, NACE International, Corrosion 2012 Conference e Expo, 2012.
- [84] MARCHI, C. S., SOMERDAY, B. P., ROBINSON. S. L., "*Permeability, Solubility and Diffusivity of Hydrogen Isotopes in Stainless Steel at High Gas Pressure*", International Journal of Hydrogen Energy 32, pp.100-116, 2007.
- [85] PILLOT, S., CORRE, S., CHAUVY, C., *et al.*, "*Development and Production of Creep and Hydrogen Resistant Grade 91 (9Cr1MoV) Heavy Plates for New Generation High Efficiency Refining Reactors*", Corrosion 2013, NACE International, Paper N°2230, 2013 (b).
- [86] POUND, D. H., "*Hydrogen Trapping in Work-hardened Alloys*", Acta Metallurgical Materials, v. 39, n°9, pp. 2099-2105, 1991.

- [87] TURNBULL, A., HUTCHINGS, R. B., FERRIS, D. H., "Modelling of thermal desorption of hydrogen from metals", *Materials Science and Engineering*, v.238, n. 2, pp. 317-328, 1997.
- [88] FERRIS, D. H., TURNBULL, A., "Analysis of Reversible and Irreversible Hydrogen Trapping in Metals", Report DMA (A) 154, National Physical Laboratory, Londres, 1988.
- [89] SANTOS, D.S., BOTT, A.H., ZAMPRONIO, M.A., et al., "Difusividade do hidrogênio em aços: a influência da microestrutura e do grau de deformação plástica". In: *Difusão em Materiais, Ciência e Tecnologia*, Editora REM, pp. 563-565, 1996.
- [90] PUNDT, A., KIRCHHEIM, R. "Hydrogen in metals: microstructural aspects", *Annual Review in Materials Research*, v. 36, pp. 555-608, 2006.
- [91] PRESSOUYERE, G.M., "Classification of Hydrogen Traps in Steel", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 10A, 1979.
- [92] HONG, G.W., LEE, J.Y., "The Interaction of Hydrogen with Iron Oxide Inclusions in Iron", *Materials Science and Engineering*, 61, pp. 219-225, 1983.
- [93] LEE, S.M., LEE, J.Y., "The Trapping and Transport Phenomena of Hydrogen in Nickel", *Metallurgical Transactions A*, v. 17A, pp. 181-187, 1986.
- [94] GARET, M., BRASS, A.M., HAUT, C., et al., "Hydrogen Trapping on non Metallic Inclusions in Cr-Mo Low Alloy Steels" - *Corrosion Science*, vol. 40, nº7, pp. 1073-1086, 1998.
- [95] GOJIC, M., KOSEC, L., MATKOVIC, P., "Embrittlement Damage of Low Alloy Mn-V Steel"- *Engineering Failure Analysis*, v. 10, pp. 93-102, 2003.
- [96] OLIVEIRA, S.P., *Concentração Crítica para Fragilização por Hidrogênio em Aço – DSc.*, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2002.
- [97] HAN, G. H., SONG, Y.J., "Hydrogen induced plastic damage in pressure vessel steel of 2.25Cr-1Mo", *Scripta Metallurgica e Materialia*, Vol. 32, N°. 7, pp.1107-1112, 1995.
- [98] YOKOTA, T., SHIRAGA, T., "Evaluation of hydrogen content trapped by vanadium precipitates in a steel", *ISIJ International*, vol. 43, n. 4, pp 534-538, 2003.
- [99] PILLOT,S., CORRE,S., COUDREUSE,L., et al., *Effect of Hydrogen Charging Method on Fracture Properties of 2,25Cr-1Mo-(V) Alloys – Application of Fracture Mechanics Concepts – Review of Available Data*, *Corrosion 2014*, NACE International, Paper N°4029, 2014.
- [100] MALARD, B., REMY, B., SCOTT, C., et al., "Hydrogen trapping by VC precipitates and structural defects in a high strength Fe-Mn-C steel studied by small-angle neutron scattering", *Materials Science and Engineering A* 536, pp.110- 116, 2012.
- [101] LEMUS, L. F., RODRIGUES, J. H., SANTOS, D. S., et al., "Hydrogen Trapping in the Microstructure Cr-Mo Type Steels", *Defect and Difusion Forum*, v. 283 - 286, pp. 370-375, 2008.
- [102] TVRDY, M., HAVEL, S., HYSPECKA, L., MAZANEC, K., "Hydrogen Embrittlement of Cr-Mo and CrMoV Pressure Vessel Steels", *Int. J. Pres. lies. & Piping* 9,pp. 355-365, 1981.

- [103] HADAM, U. e ZAKROCZYMSKI, T., "Absorption of hydrogen in tensile strained iron and high-carbon steel studied by electrochemical permeation and desorption techniques", *International Journal of Hydrogen Energy* 34, pp. 2449–2459, 2009.
- [104] HUANG, Y., NAKAJIMA, A., NISHIKATA, A., TSURU, T., "Effect of Mechanical Deformation on Permeation of Hydrogen in Iron". *ISIJ International*, Vol. 43, No. 4, pp. 548–554, 2003.
- [105] BRASS, A.M., CHÊNE, J., "Diffusion and strain-assisted transport and trapping of hydrogen in ferritic steels", *Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, Bâtiment 410, Université Paris-Sud, Orsay France*, 2005.
- [106] FRAPPART, S., OUDRISS, A., FEAUGAS, J., et al., "Hydrogen Trapping in Martensitic Steel Investigated using Electrochemical Permeation and Thermal Desorption Spectroscopy", *Scripta Materialia* 65, pp. 859-862, 2011.
- [107] SONG, J., CURTIN, W.A., "A nanoscale mechanism of hydrogen embrittlement in metals", *Acta Materialia* 59, pp. 1557–1569, 2011.
- [108] BIRNBAUM, H., SOFRONIS, P. "Hydrogen-enhanced localized plasticity-a mechanism for hydrogen-related fracture", *Materials Science and Engineering: A*, v. 176, n. 1-2, pp. 191-202, 1994.
- [109] NAGUMO, M., "Function of Hydrogen in Embrittlement of High-strength Steels", *ISIJ International*, Vol. 41, N° 6, pp. 590–598, 2001.
- [110] ROBERTSON, L.M., "The effect of hydrogen on dislocation dynamics", *Engineering Fracture Mechanics* 64, pp. 649-673, 1999.
- [111] FERREIRA, P. J., ROBERTSON, I. M., BIRNBAUM, H. K. "Hydrogen effects on the interaction between dislocations", *Acta Materialia*, v. 46, n. 5, pp. 1749-1757, 1998.
- [112] MARTINEZ-MADRID, M., CHAN, S. L. I., CHARLES, J. A., et al. "Effect of grain size and second phase particles on the hydrogen occlusivity of iron and steels", *Materials Research Innovations*, v. 3, n. 5, pp. 263-270, jun/2000.
- [113] KIRCHHEIM, R., SOMERDAY, B., SOFRONIS, B., "Chemomechanical effects on the separation of interfaces occurring during fracture with emphasis on the hydrogen-iron and hydrogen-nickel system", *Acta Materialia*, n. 99, pp. 87-98, 2015.
- [114] FRAPPART, S., FEUGAS, X., CREUS, J., "Hydrogen Solubility, Diffusivity and Trapping in a Tempered Fe-C-Cr Martensitic Steel under Various Mechanical Stress States", *Materials Science and Engineering A*, pp. 384-393, 2012.
- [115] SCHIMITT, G., BUSCHMANN, R., SADLOWSKY, B., "Hydrogen permeation under tensile stress - unexpected effect of stress on hydrogen cracking of steel under subcritical charging", paper n°04471, *Corrosion 2004*, Cologne, Germany, 2004.
- [116] FLITT, H.J., BROCKRIS, J. O. "Hydrogen/metal interactions with special reference to electrochemical approaches", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 6, pp. 119-138, 1981.

- [117] LOUTHAN, M.R.Jr., *"Hydrogen Embrittlement of Metals: a Primer for the Failure Analyst"*, J. Fail. Anal. and Prevent., pp. 289-307, 2008.
- [118] WAHAB, M.A., SABA, B.M., RAMAN, A., *"Fracture mechanics evaluation of a 0,5Mo carbon steel subject to high temperature hydrogen attack"*, Journal of Materials Processing Technology, 153-154, pp. 938-944, 2004.
- [119] SCHLOGL, S. M., SVOBODA, J., VAN DER GIESSEN, E., *"Evolution of the methane pressure in a standard 2.25Cr-1Mo steel during hydrogen attack"*, Acta Materialia, v. 49, n. 12, pp. 2227-2238, 2001.
- [120] AZAMBUJA, V. M., *Interação do hidrogênio com a microestrutura de ligas à base de Paládio*, DSc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, 2006.
- [121] McLELLAN, R., HARKINS, C., *Hydrogen interactions with metals*, Materials Science and Engineering, v. 18, n. 1, pp. 5-35, 1975.
- [122] GUTELMACHER, E.T., ELIEZER, D., ABRAMOV, E., *"Thermal desorption spectroscopy (TDS) – Application in quantitative study of hydrogen evolution and trapping in crystalline and non-crystalline materials"*, Materials Science and Engineering, pp. 625-631, 2007.
- [123] ZEPPELIN, F. VON, HALUŠKA, M., HIRSCHER, M., *"Thermal desorption spectroscopy as a quantitative tool to determine the hydrogen content in solids"*, Thermochemical Acta 404 pp. 251–258, 2003.
- [124] ASTM E3–11, *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*, pp.1-13, 2011.
- [125] GUERRA FILHO, J.L.M., *Difusividade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio na junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V*, Projeto de graduação, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2013.
- [126] FRANCO, C.S.G., *Fragilização pelo hidrogênio na junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V*, Projeto de Graduação, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ, Rio de Janeiro, 2013.
- [127] Norma DIN 50125:2009-07 – *Testing of metallic materials –Tensile test pieces, Type C test piece* - pp.1-14, Deutsche Norm, July/2009.
- [128] ASTM E8/8M -13a, *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Material*, pp.1-28, 2013.
- [129] ANSI/NACE TM0177-96, Item N°. 21212, *Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments*, International Standard Test Method, 1997.
- [130] ABE, F., *Bainitic and martensitic creep-resistant steels*, In: Current Opinion in Solid State and Materials Science, n. 8, pp. 305-311, 2004.
- [131] ASME, Boiler and Pressure Vessel Code - Section VIII - div. 2: *Rules for Construction of Pressure Vessels*, 2010.

[132] MODENESI, P.J., *Soldabilidade de Algumas Ligas Metálicas*, Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Apostila, UFMG, Belo Horizonte/MG, 2011.

[133] MARUYAMA, K., SAWADA, K., KOIKE, J-I., "Strengthening mechanisms of creep resistant tempered martensitic steel", The Iron and Steel Institute of Japan, v.41, n. 6, pp. 641-653, 2001.

[134] CERJAK, H., MAYR, P., *Creep strength of welded joints of ferritic steels*, In: Creep-resistant steels, 1 ed., chapter 17, Cambridge, England: Woodhead and Maney Publishing, 2008.

[135] COUDREUSE, L., CHAUVY, C., PILLOT, S., "Overview of hydrogen related problems in Cr-Mo pressure vessel steels" – Arcelor Mittal - DEMAT 2008 –COPPE/UFRJ – RJ/Brasil - 15 a 17/10/2008.

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

[137] PEREIRA, P.A.S., FRANCO, C.S.M., GUERRA FILHO, *et al.*, "Hydrogen effects on the microstructure of a 2.25Cr-1Mo-0.25V steel welded joint", International Journal of Hydrogen Energy XXX, pp.1-8, Science Direct, 2015.

[138] FERREIRA, I.L.S, *Interação hidrogênio x microestrutura e propriedades mecânicas do aço 2,25Cr-1MO-0,25V com e sem envelhecimento*, MSc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2013.