



ESTUDO DA PERMEAÇÃO DO HIDROGÊNIO NO AÇO 1%Cr-0,5%Mo EM DIFERENTES SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Leandro Martins de Oliveira

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientador: Dílson Silva dos Santos

ESTUDO DA PERMEAÇÃO DO HIDROGÊNIO NO AÇO 1%Cr-0,5%Mo EM
DIFERENTES SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Leandro Martins de Oliveira

PROJETO DE FORMATURA SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS DA
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinado por:



Prof. Dilson Silva dos Santos, Ph.D.
PEMM-COPPE/UFRJ - (Orientador)



Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, Ph.D.
PEMM-COPPE/UFRJ



Prof.ª Rafaella Martins Ribeiro, M.Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

AGOSTO DE 2013

de Oliveira, Leandro Martins

Estudo da Permeação do Hidrogênio no Aço 1%Cr-0,5%Mo em Diferentes Soluções Eletrolíticas/ Leandro Martins de Oliveira. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2013.

xii, 59 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dílson Silva dos Santos

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 57-59.

1. Aços 1%Cr-0,5%Mo 2. Permeação do H 3. Hidrogênio.

I. dos Santos, Dílson Silva. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Estudo da Permeação do Hidrogênio no Aço 1%Cr-0,5%Mo em Diferentes Soluções Eletrolíticas.

Dedico este trabalho a minha esposa,
minha família e todos que acreditaram
em mim.

“Se projetas alguma coisa, ela lhe sairá
bem. E a luz brilhará em seu caminho”.

Jó 22:28

Agradecimentos

A Deus todo poderoso, amigo, fiel e verdadeiro. Graças te dou por tudo em minha vida. Pelo sopro da vida, pela renovação das minhas forças a cada dia para que eu conseguisse chegar até aqui vencendo mais uma fase. Jesus, obrigado pelas bênçãos sem fim. És tudo para mim e sem ti nada sou.

Aos meus pais. Muito obrigado por todo amor, carinho, afeto, dedicação, conselhos, confiança, apoio, companheirismo, principalmente pela minha educação e formação que sempre me ofereceram para que hoje eu pudesse ser a pessoa que sou, não só com um bom caráter, mas como um mais novo engenheiro.

AMO VOCÊS DE TODO O MEU CORAÇÃO.

Mãe, obrigado por sempre ter acreditado em mim e ser meu exemplo de vida. Mulher de fibra, batalhadora e guerreira. Hoje sou o que sou por sua causa.

Pai, obrigado por toda ajuda. E obrigado pelas orações.

Ao meu grande amor eterno Natália, pelo amor, carinho, dedicação, amizade, e companheirismo. Sou grato a você pelas risadas, nos dias tristes, pelo apoio nos momentos difíceis, pelos estudos depois da hora na faculdade, pela paciência, pela prontidão em sempre me ajudar nessa jornada e principalmente por ter proporcionado tanta felicidade em minha vida. Obrigado, por ser essa amiga, namorada, noiva e esposa de todas as horas. Agradeço-te também por fazer de mim a pessoa que sou me tornando cada dia melhor ao seu lado. Louvo a Deus por ter colocado você em minha vida.

NATHY, EU TE AMO!

Á minha querida avó Mary Meyde (em memória), por toda preocupação, e muita ajuda. Buscava sempre palavras de incentivo para que eu nunca desistisse desse árduo estudo. Obrigado por tudo que fez por mim. Embora não esteja mais entre nós, sei que a senhora sempre estará comigo!

Ao meu irmão Rodrigo, por suas divertidas brincadeiras e palavras de apoio, mesmo de uma forma meio desengonçada.

Ao meu Tio José Augusto pela imensa ajuda, pelo incentivo e pela grande presteza em me ajudar.

Aos meus sogros Tania e Romualdo, por terem me acolhido em sua casa, por terem me ajudado nessa caminhada e pelas orações. Muito obrigado.

Ao mestre, amigo e professor Dílson, exemplo de mestre e profissionalismo. Obrigado pela orientação, pelos ensinamentos, oportunidade de desenvolver esse trabalho e toda a sua dedicação e compreensão. Foi gratificante tê-lo como meu orientador acadêmico e como professor.

Aos meus professores pelo exemplo de profissionais que marcaram minha formação acadêmica e que refletirá na minha prática profissional.

Aos colegas do laboratório, Manoel, Luiz Lemus, Matheus, Monique, Rafaela, Gabriela, Jorge, Camila, Monica, Sônia por sempre tirarem minhas dúvidas e pelo auxílio.

Aos técnicos Robson, João, Roberto, Nelson, Marcos e Wellington do PEMM.

A todos que contribuíram de todas as formas ou de qualquer forma para que eu concluísse esse projeto e atingisse esse sonho tão almejado.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao DEMM/EP/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

Estudo da Permeação do Hidrogênio no Aço 1%Cr-0,5%Mo em Diferentes Soluções Eletrolíticas

Leandro Martins de Oliveira

Agosto/2013

Orientador: Dílson Silva dos Santos.

A indústria de petróleo e gás enfrenta condições cada vez mais severas em suas etapas de produção. Da prospecção à produção, há necessidade de pesquisa e desenvolvimento de novos materiais. Os aços 1%Cr – 0,5%Mo apresentam elevada resistência mecânica associada à boa resistência à corrosão sob tensão e por isso vem sendo usado para a fabricação de tubos pelo processo “Mannesmann”.

Portanto, com o intuito de avaliar a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio nesse aço, o presente trabalho tem como objetivo estudar a permeação do H₂ usando como eletrólito NaCl 3,5% (água salina sintética), NaCl 3,5% acidificada com CO₂, NaOH 0,1M e H₂SO₄ 0,5M. Também foram realizados ensaios de tração e de polarização potencioestática.

Com esse procedimento foi possível determinar a difusibilidade, a permeabilidade e a solubilidade do H na matriz metálica. Outro fator que se destaca a partir das curvas de permeação é o duplo sigmoidal presente nas soluções de NaCl e NaCl + CO₂.

As micrografias apresentaram uma microestrutura bastante homogênea, o que é característico dessa classe de materiais e determinado pelo método de processamento desses tubos. A microestrutura encontrada é, predominantemente, martensita revenida.

Os valores médios de microdureza Vickers e de tração uniaxial são condizentes com a elevada resistência mecânica a que esses tubos são expostos em serviço.

Palavras-chave: Aço 1%Cr-0,5%Mo, Permeação Eletroquímica, Hidrogênio.

Abstract of Undergraduate Project presented to DEMM/POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgical Engineer.

Study on Hydrogen Permeation of Steel 1%Cr-0.5%Mo in Different Electrolytic Solutions

Leandro Martins de Oliveira

August/2013

Advisor: Dílson Silva dos Santos.

The oil and gas industry faces increasingly harsh conditions in their production steps. The drilling operations require more research and development of new materials. The steels 1%Cr-0.5%Mo exhibit high mechanical resistance coupled with good resistance to stress corrosion cracking and so is being used for the manufacture of pipes by "Mannesmann" process.

Therefore, in order to evaluate the susceptibility to hydrogen embrittlement in this steel, the present work have the objective to study the permeation of H_2 using NaCl 3.5% as electrolyte (salt water synthetic), NaCl 3.5% acidified with CO_2 , NaOH 0.1M and 0.5M H_2SO_4 . Were also performed tensile tests and potentiostatic polarization.

With this procedure it was possible to determine the diffusivity, permeability and solubility of H in the metal matrix. Another factor that stands out from the curves of the double sigmoid permeation is present in solutions of NaCl and NaCl + CO_2 .

The micrographs show a very homogeneous microstructure, which is characteristic of this class of materials determined by the method of processing these tubes. The microstructure is found predominantly tempered martensite.

The average values of hardness and tensile uniaxial are quite satisfactory and consistent with the high mechanical resistance that these tubes are exposed in service.

Keywords: 1%Cr-0.5%Mo Steel, Electrochemical Permeation, Hydrogen.

Índice

1. Introdução.....	01
2. Revisão Bibliográfica.....	03
2.1. Aços 1%Cr - 0,5%Mo	03
2.2. Processo Mannesmann	09
2.3. O Hidrogênio na Microestrutura dos Metais	10
2.3.1. Interação Hidrogênio-Metal	10
2.3.2. Solubilidade de Hidrogênio	12
2.3.3. Difusividade de Hidrogênio	13
2.3.4. Permeabilidade de Hidrogênio.....	13
2.3.5. Fragilização pelo Hidrogênio.....	14
2.3.6. Aprisionadores de Hidrogênio	16
2.4. Ensaio Eletroquímico	17
2.4.1. Polarização	18
2.4.1.1. Curvas de Polarização.....	19
2.4.2. Permeação	20
3. Materiais e Métodos	22
3.1. Materiais	22
3.1.1. Composição Química.....	23
3.1.2. Propriedades Mecânicas.....	23
3.2. Métodos Experimentais	24
3.2.1. Análise Microestrutural	25
3.2.2. Microdureza Vickers.....	26
3.2.3. Ensaio de Polarização Potenciodinâmica	27
3.2.4. Ensaio de Permeação.....	29
4. Resultados e Discussões.....	32
4.1. Análise Microestrutural	32
4.2. Ensaio Mecânico	34
4.2.1. Ensaio de Microdureza Vickers	34

4.2.2. Ensaios de Tração	35
4.3. Ensaios Eletroquímicos	36
4.3.1. Ensaios de Polarização Potenciodinâmica	36
4.3.2. Ensaios de Permeação	40
5. Conclusões	56
6. Referências Bibliográficas	57

Lista de figuras

Figura 1 – Comparação dos aços utilizados em altas temperaturas	04
Figura 2 – Efeito do Cr na resistência à fluência em aços que contêm pequenos teores de Mo, Si e Al a 540°C	05
Figura 3 – Variação da resistência à fluência a 550°C de aço Cr-Mo normalizado.....	08
Figura 4 – Processo Mannesmann	09
Figura 5 – Etapas da dissolução de hidrogênio nos metais a partir de fase gasosa.....	11
Figura 6 – Desenho esquemático da interação do hidrogênio com a microestrutura metálica.....	17
Figura 7 – Desenho esquemático da célula de polarização	18
Figura 8 – Curva de polarização para um metal com transição ativo/passivo	19
Figura 9 – Célula de permeação eletroquímica	20
Figura 10 – Tubo de aço VM110HCSS da V&M Tubos do Brasil.....	22
Figura 11 – Desenho esquemático da obtenção das amostras	24
Figura 12 – Peça obtida do anel circular do tubo	25
Figura 13 – Amostra obtida para análise microestrutural.....	26
Figura 14 – Microdurômetro utilizado	27
Figura 15 – Equipamento utilizado no ensaio de permeação	28
Figura 16 – Ensaio de polarização em andamento	28
Figura 17 – Célula na qual foi realizado o ensaio de permeação do hidrogênio.....	29
Figura 18 – Ensaio de permeação preparado.....	30
Figura 19 – Micrografias obtidas em microscópio ótico.....	32
Figura 20 – Micrografias obtidas por MEV	33

Figura 21 – Curvas de tração.....	36
Figura 22 – Curva de polarização em NaCl 3,5%	37
Figura 23 – Curva de polarização em NaOH 0,1 M.....	38
Figura 24 – Curva de polarização em H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	39
Figura 25 – Comparação das curvas de polarização nas diferentes soluções.....	40
Figura 26 – Curva de permeação em NaCl 3,5%	41
Figura 27 – Curva de permeação em NaCl 3,5% + CO ₂	42
Figura 28 – Curva de permeação em NaOH 0,1 M.....	43
Figura 29 – Curva de permeação em H ₂ SO ₄ 0,5M.....	44
Figura 30 – Curvas de permeação e segunda permeação em NaCl 3,5%	45
Figura 31 – Curvas de permeação e segunda permeação em NaCl 3,5% + CO ₂	46
Figura 32 – Curvas de permeação e segunda permeação em NaOH 0,1 M	47
Figura 33 – Curvas de permeação e segunda permeação em H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	48
Figura 34 – Comparação do fluxo nas diferentes soluções	49
Figura 35 – Amostra utilizada na permeação em NaCl 3,5% + CO ₂	51
Figura 36 – Comparação do fluxo normalizado nas diferentes soluções	54

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição química nominal de aços Cr-Mo para serviços em altas temperaturas.....	06
Tabela 2 – Aços Cr-Mo utilizados em temperaturas moderadas.....	07
Tabela 3 – Métodos para calcular a difusividade	21
Tabela 4 – Composição do aço VM110HCSS	23
Tabela 5 - Composição química do aço em estudo fornecido pela API.....	23
Tabela 6 – Propriedades mecânicas de tração do aço VM110HCSS	24
Tabela 7 – Valores da microdureza	34
Tabela 8 – Valores dos ensaios de tração longitudinal.....	35
Tabela 9 – Valores da difusividade aparente.....	50
Tabela 10 – Parâmetros obtidos da permeação eletroquímica	50
Tabela 11 – Parâmetros obtidos da segunda permeação eletroquímica	50
Tabela 12 – Parâmetros da permeação do trabalho e da literatura	52

1. Introdução

A indústria de petróleo e gás enfrenta condições cada vez mais severas em suas etapas de produção. Desde a perfuração à exploração, há necessidade de pesquisa e desenvolvimento.

Com isso, a indústria metalúrgica investe permanentemente na modernização e no desenvolvimento para oferecer uma ampla gama de tubos e qualidades de aço para as mais diversas aplicações. Entre eles, os aços 1%Cr–0,5%Mo.

Esses aços são usados para a fabricação de tubos pela V&M – Tubos do Brasil usando o processo Mannesmann. Esses tubos são sem costura e com cerca de 12 m de comprimento e até 346 mm (14") de diâmetro. A espessura da parede é de 20 mm, aproximadamente. Os tubos são, em geral, utilizados na indústria *off-shore* como tubos para exploração de petróleo.

Uma importante característica desses aços é a elevada resistência mecânica (σ_{LE} de 800 MPa) associada à boa resistência à corrosão sob tensão (“*High Collapse and Sour Service*”, HCSS).

Outro detalhe é que esses tubos são conectados por meio de luvas rosqueadas. Este procedimento, na maioria das vezes, pode contribuir com uma tensão elástica local (rosca) ou até mesmo com uma deformação plástica. Esses efeitos aumentam o risco de ocorrência de fragilização via segregação do H na zona elástica.

Com o intuito de avaliar a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio nesse aço, o presente trabalho objetiva estudar a permeação do H_2 usando como eletrólito NaCl 3,5% (água salina sintética), NaCl 3,5% acidificada com CO_2 , NaOH 0,1 M e H_2SO_4 0,5 M. Além de ensaio de tração e de polarização potenciodinâmica.

Através desse procedimento foi possível determinar a difusibilidade, a permeabilidade e a solubilidade do H na matriz metálica.

Com os resultados obtidos, verifica-se que os parâmetros da permeação (J_∞ , Permeabilidade e Solubilidade) apresentaram valores próximos para as soluções de NaCl 3,5%, NaCl 3,5% + CO_2 e H_2SO_4 0,5 M. Isso ocorre devido a grande geração de

hidrogênio nas soluções. Já para a solução de NaOH 0,1 M, os valores foram bem mais baixos devido à pouca geração de hidrogênio.

A difusibilidade só apresentou valores discrepantes para a solução de H_2SO_4 0,5 M. Os valores são de 2,5 a 4 vezes maior que os das demais soluções. Esse fato pode ser explicado pela excessiva geração de hidrogênio devido ao baixo pH (0,48 a 25°C) da solução.

2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma revisão sobre os aços 1%Cr-0,5%Mo, o processo de fabricação dos tubos, os processos de corrosão pelo H₂, os ensaios mecânicos e os ensaios de permeação e de polarização, dando ênfase aos tópicos relacionados ao trabalho.

2.1 – Aços 1%Cr - 0,5%Mo

Aços Cromo (Cr)–Molibdênio (Mo) são largamente utilizados em vários componentes das indústrias de refino e petroquímica devido as suas excelentes resistências à fluência e à corrosão e elevada tenacidade.

Os aços carbono podem ser utilizados em condições de serviço até 370 °C, sendo necessário o uso de aços Cr-Mo para temperaturas superiores [1]. Esses aços são muitas vezes utilizados em temperaturas moderadas e elevadas entre 370 a 650 °C, onde os efeitos da fluência, da grafitação e do ataque por hidrogênio podem ser prejudiciais ao desempenho do material.

Os aços austeníticos geralmente possuem maior resistência à degradação tanto mecânica quanto química em temperaturas elevadas quando comparado aos aços ferríticos [2].

Durante o processo de fabricação, os aços Cr-Mo geralmente são submetidos a tratamentos térmicos de revenimento, normalização ou recozimento e, eventualmente, um revenimento posterior. Dependendo do tipo de microestrutura a ser obtida e das propriedades mecânicas exigidas pelo projeto, os aços Cr-Mo podem apresentar microestrutura composta de uma mistura de ferrita com perlita, bainita ou martensita revenida [2].

O interesse por aços Cr-Mo aumentou devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica, alta resistência à corrosão e à fluência, sendo dessa forma mais atrativos que os aços austeníticos em aplicações envolvendo temperaturas até 600 °C [3].

A Figura 1 faz uma comparação entre os aços resistentes à fluência, que através da melhora das propriedades em fluência demonstra a evolução ao longo dos anos.

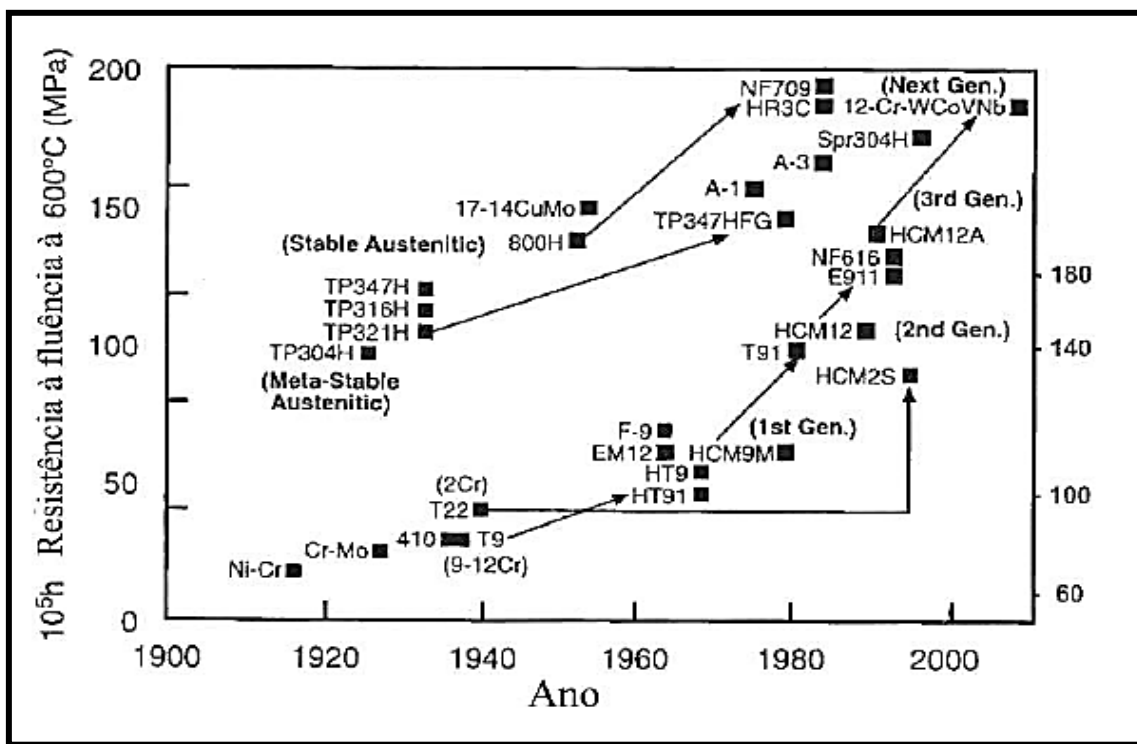


Figura 1 – Comparação dos aços utilizados em altas temperaturas, adaptado de [4].

O Cr e o Mo são os dois principais elementos de liga em aços Cr-Mo. Ambos os elementos agem como sítios aprisionadores de hidrogênio quando presentes em solução sólida [5].

O Cr facilita a transformação martensítica, aumentando a temperabilidade, pois, para uma dada taxa de resfriamento, foi obtida uma estrutura martensítica para o aço 9%Cr-1%Mo [6], enquanto que para o aço 2,25%Cr-1%Mo, uma estrutura bainítica.

Conforme mostra a Figura 2, quando adicionado Cr nos aços com Mo, ocorre alguma redução na resistência à fluência do material. Para aços 1%Mo, a resistência ótima à fluência ocorre próximo de 2,25% de Cr. O Cr é mais efetivo em endurecer aços ao Mo (0,5 a 1,0%Mo) quando usado em teores de 1 a 2,5% [3].

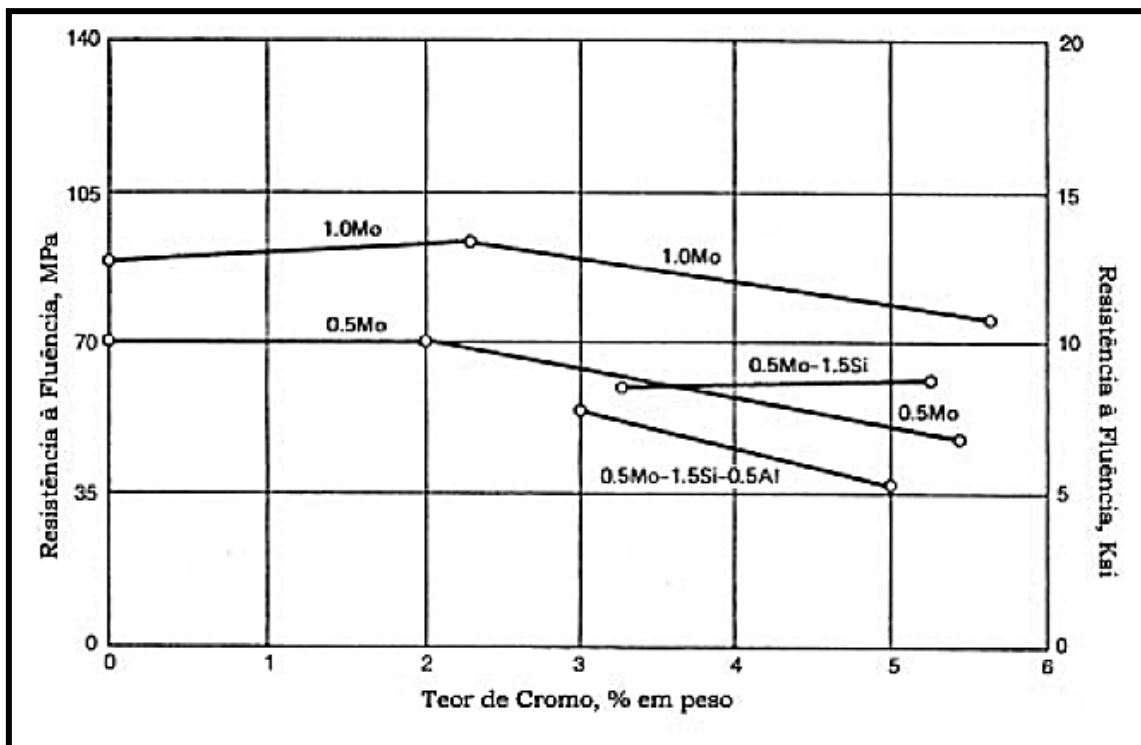


Figura 2 – Efeito do Cr na resistência à fluência em aços que contêm pequenos teores de Mo, Si e Al à 540 °C [2].

O Mo é um elemento essencial quando se requer resistência à fluência em temperaturas acima de 450 °C, mesmo em pequenas quantidades (0,1 a 0,5%), o aumento da resistência em temperaturas elevadas é significativo. Resistências superiores podem ser obtidas com adições de até 1,0%, porém com perda de ductilidade, a qual pode ser compensada pela adição de Cr. O Mo é um elemento estabilizador de carbeto [3].

As composições mais comuns do aço Cr-Mo incluem: 1%Cr-0,5%Mo, 1,25%Cr-0,5%Mo, 2%Cr-0,5%Mo, 2,25%Cr-1%Mo, 5%Cr-0,5%Mo e 9%Cr-1%Mo. O aço com 0,5% de Mo e 0,15% de carbono (C) é usado para tubos superaquecidos que operam em temperaturas próximas a 455 °C. Acima desta temperatura, a esferoidização e grafitação podem aumentar a possibilidade de falha em serviço. O uso do aço carbono (0,5%Mo) em altas temperaturas foi interrompido principalmente por causa da grafitação, mas a adição de Cr o torna altamente resistente à grafitação. Como consequência são mais usados para serviços com temperatura acima de 455 °C. O aço 1%Cr-0,5%Mo é usado em tubulações com temperaturas de serviço de 510 a 540 °C.

O aço 1,25%Cr-0,5%Mo é usado até a temperatura aproximada de 590 °C, e tem propriedades comparáveis de tensão de ruptura e propriedades de fluência à liga 1%Cr-0,5%Mo. O aço 2,25%Cr-1%Mo tem resistência à oxidação e fluência melhores que os aços mencionados anteriormente, podendo ser aplicado até uma temperatura de 650 °C sem a presença de hidrogênio ou 480 °C em um ambiente rico em hidrogênio.

Os aços com 5, 7 e 9% de Cr têm tensão de ruptura e resistência à fluência menor que a dos aços com baixo Cr porque a resistência em temperaturas elevadas cai com o aumento desse elemento. A principal vantagem destes aços é a melhora na resistência a oxidação com o aumento do teor de Cr [3].

A Tabela 1 mostra as composições químicas nominais de alguns aços Cr-Mo usados em altas temperaturas.

Composição Nominal	Composição, %					
	C (máx.)	Mn	Si (máx.)	S (máx.)	Cr	Mo
1%Cr-0,5%Mo	0,15	0,30-0,60	0,5	0,05	0,80-1,25	0,45-0,65
1,25%Cr-0,5%Mo	0,20	0,50-0,80	0,60	0,05	1,00-1,50	0,45-0,65
2,25%Cr-1%Mo	0,15	0,30-0,60	0,50	0,04	2,00-2,50	0,90-1,10
5%Cr-0,5%Mo	0,15	0,30-0,60	0,50	0,03	4,00-6,00	0,45-0,65
9%Cr-1%Mo	0,02	0,35-0,65	1,00	0,05	1,00-8,00	0,90-1,20

Tabela 1 - Composição química nominal de aços Cr-Mo para serviços em altas temperaturas, adaptado [3].

Existe uma grande variedade de aços Cr-Mo (Tabela 2) que operam em diferentes faixas de temperatura viabilizando uma seleção apropriada para cada componente, seja ele uma tubulação, um vaso de pressão, uma caldeira e outras partes estruturais.

Composição	Temperatura máxima de utilização (°C)
0,5%Cr-0,5%Mo	540
1%Cr-0,5%Mo	650
1,25%Cr-0,5%Mo-Si	650
2,25%Cr-1%Mo	650
2,25%Cr-1%Mo-0,25%V	480
2,25%Cr-1,6%W	650
3%Cr-1%Mo	650
3%Cr-1%Mo-0,25%V-Ti-B	480
5%Cr-0,5%Mo	650
5%Cr-0,5%Mo-Si	650
5%Cr-0,5%Mo-Ti	650
9%Cr-1%Mo	650
9%Cr-1%Mo-V	650
9%Cr-2%W	650
12%Cr-2%W	650

Tabela 2 – Aços Cr-Mo utilizados em temperaturas moderadas [3].

Esses aços contêm em geral 0,5 a 12% de Cr para melhorar a resistência à corrosão, ductilidade e resistência à grafitação, juntamente com teores de Mo entre 0,5 e 1,0% Mo para aumentar a resistência à fluência [3].

Os aços com 0,5% Cr e 0,5% Mo são usados em temperaturas de até 540 °C, enquanto que os aços com 1-12% Cr em combinação com 0,5-1,0% Mo e, algumas vezes, com outros elementos tais como vanádio, tungstênio e titânio, são frequentemente usados em temperaturas de até 650 °C [3].

Adições de alguns elementos de liga como manganês [Mn], Cr, Mo, são necessárias para fornecer características de temperabilidade adequadas.

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

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

Como ilustrados na Figura 3, esses fatores competem entre si durante a exposição à temperatura [7]. No primeiro estágio da fluência, os efeitos da solução sólida são a maior contribuição para a resistência à fluência. Após um tempo, os precipitados passam a contribuir mais para a resistência à fluência.

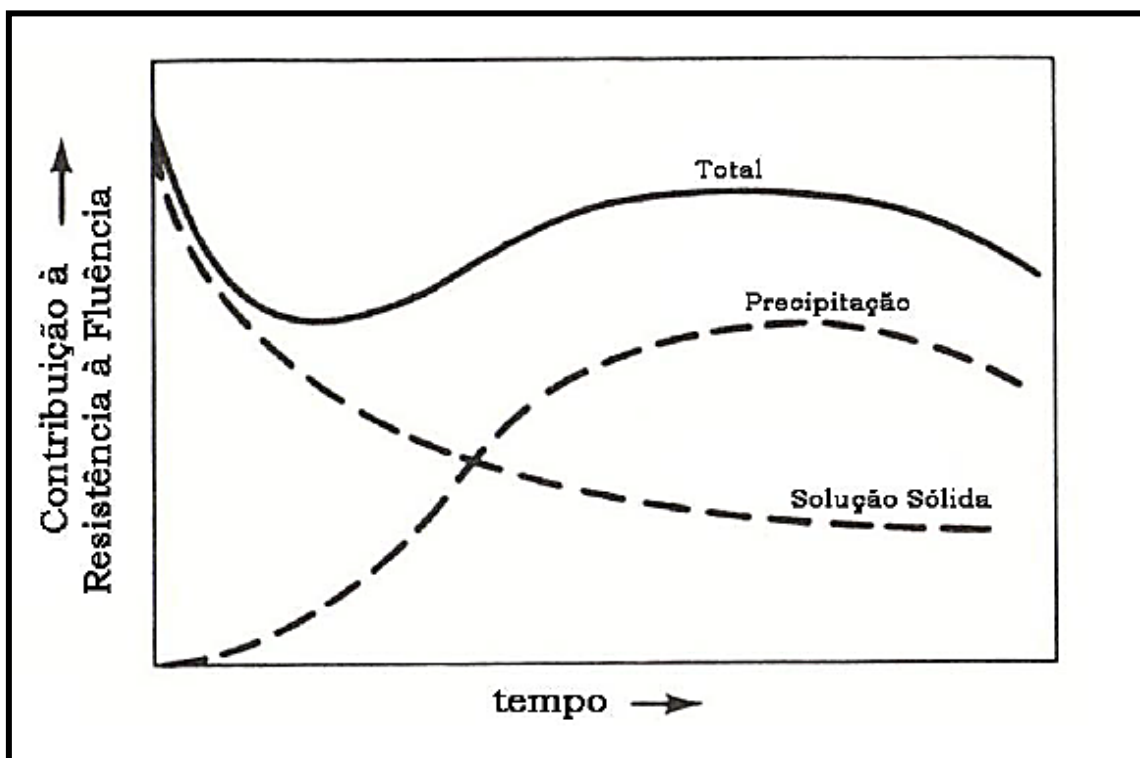


Figura 3 – Variação da resistência à fluência a 550°C de aço Cr-Mo normalizado [3].

2.2 – Processo Mannesmann

O processo de produção conhecido como Mannesmann (Figura 4) consiste da fabricação de tubos sem costura longos e de paredes espessas por meio da deformação a quente. Na confecção dos tubos, ao ser submetido a tensões cíclicas de compressão, uma barra arredondada começa a desenvolver no centro da sua seção transversal, uma cavidade para a entrada do mandril.

Então, o tubo é aquecido no intuito de diminuir o limite de escoamento e facilitar a deformação. Com o auxílio de rolos posicionados de forma oblíqua, o tubo é rotacionado e empurrado contra um mandril graças à componente axial produzida pelos rolos [8].

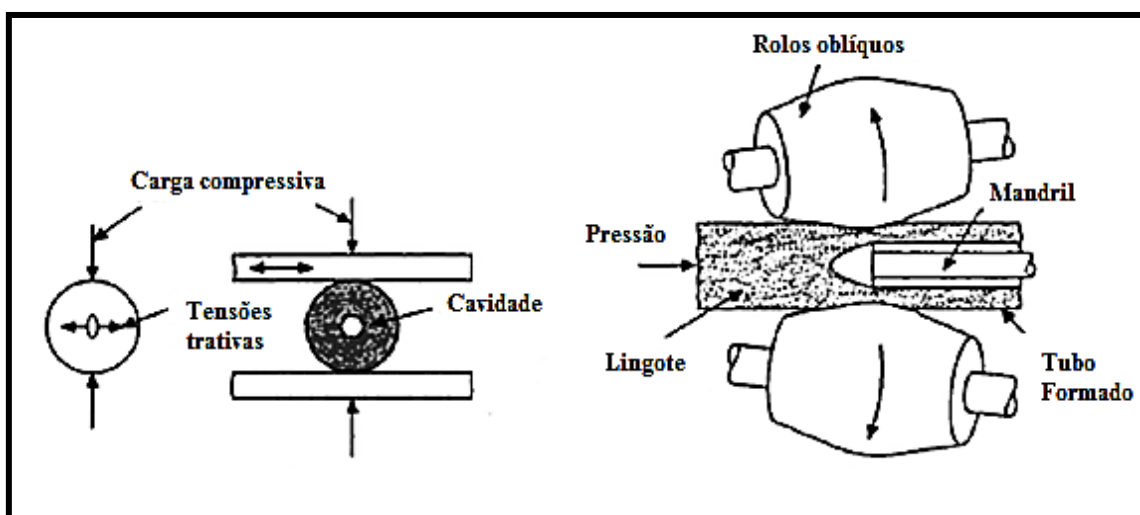


Figura 4 – Processo Mannesmann.

O mandril apresenta, em sua extremidade, formato adequado para explorar da melhor maneira a cavidade formada na barra devido à aplicação da tensão e, a partir dela, retirar material para formar o tubo. O mandril pode permanecer fixo durante o processo de retirada de material do tubo ou pode se movimentar conforme as necessidades surgidas durante o processo. Um aspecto interessante deste processo é a velocidade com que se fabricam os tubos: a produção de tubos de até 150 mm de diâmetro e comprimento de 12 metros dura cerca de 30 segundos. Na produção de tubos

de diâmetros maiores (até 350 mm), faz-se necessário empregar duas operações de perfuração [8].

É importante que a matéria prima utilizada na produção de tubos a partir desse processo apresente baixa quantidade de defeitos e seja de alta qualidade, já que grandes deformações estão envolvidas no processo [8].

2.3 – O Hidrogênio na Microestrutura dos Metais

Visto que o tamanho do hidrogênio (H) é muito menor que o dos átomos metálicos, a sua difusão nos sólidos é realizada de forma muito mais rápida que qualquer outro átomo intersticial ou substitucional. Acredita-se que o elevado coeficiente de difusão do hidrogênio e sua baixa energia de ativação para a difusão sejam devidos à sua pequena massa [9].

Em comparação com o hidrogênio, os átomos do solvente na matriz metálica podem ser tomados como imóveis [10].

O hidrogênio se difunde na rede cristalina do aço sob a forma iônica (H^+), localizando-se preferencialmente nos sítios tetraédricos da ferrita (ccc) e nos sítios octaédricos da austenita (cfc) [9].

2.3.1 – Interação Hidrogênio-Metal

Na interação H-Metal, onde a superfície do metal se encontra em contato direto com o gás, o processo que ocorre é a dissolução do gás no metal. A dissolução do hidrogênio nos metais compreende quatro etapas: adsorção física (ou fisissorção), adsorção química (ou quimissorção), penetração através da superfície e difusão [11].

A partir de uma molécula de gás, a absorção do hidrogênio na rede do metal deve ser precedida pela adsorção da molécula na superfície, dissociação em átomos adsorvidos, absorção e, finalmente, a difusão. A cinética de cada uma das etapas depende fortemente da textura superficial e da quantidade e distribuição das impurezas; em geral uma ou mais das etapas podem controlar a cinética global do processo de

dissolução do hidrogênio no metal. Se o hidrogênio é depositado na superfície metálica por via eletroquímica, o passo da dissociação não é necessário [12,13].

A Figura 5 mostra um desenho esquemático das etapas da dissolução de hidrogênio em metais a partir de uma fase gasosa.

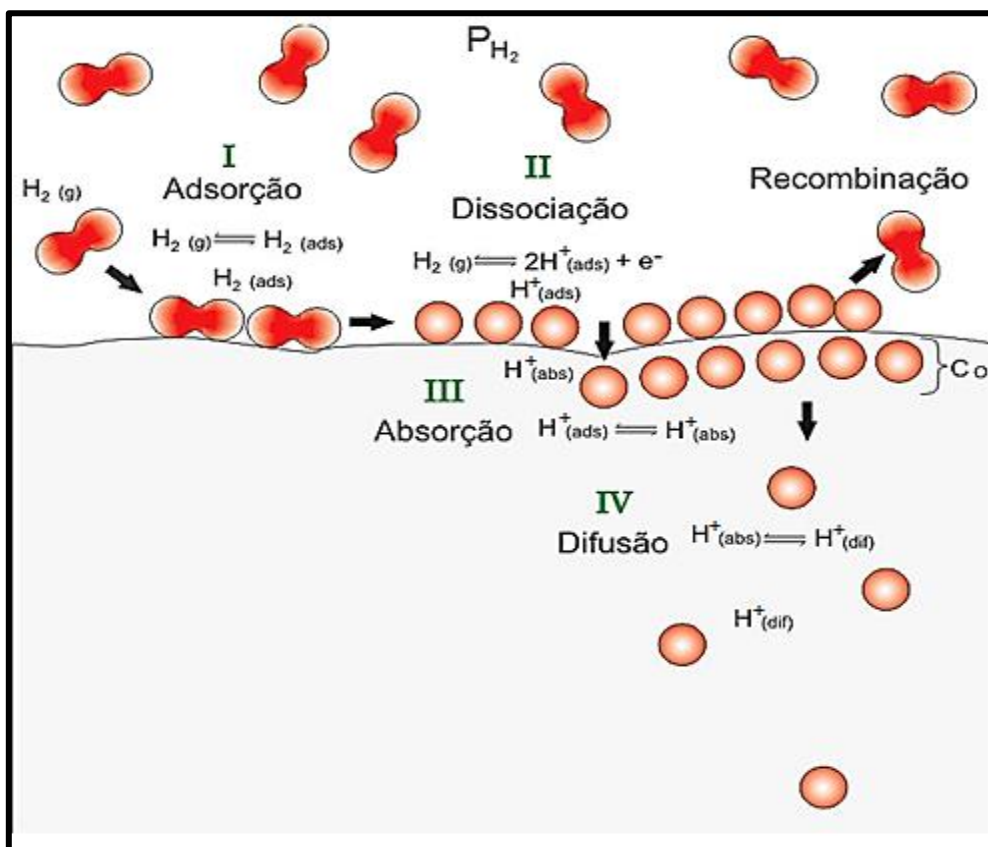


Figura 5 – Etapas da dissolução de hidrogênio nos metais a partir de fase gasosa [14].

Percebe-se na Figura 5 que as moléculas de gás migram até a superfície metálica, seguindo-se a: adsorção (I) e dissociação (II). Depois os átomos são absorvidos (III) na subsuperfície e, uma vez dentro do metal, difundem (IV). Entre as etapas II e III pode acontecer a recombinação.

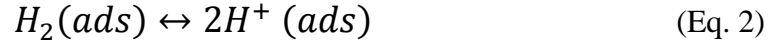
Na adsorção física as moléculas de gás, através de fracas forças de Van der Waals, tornam-se fracamente ligadas à superfície. As moléculas neste estado são móveis sobre a superfície e podem formar multicamadas.

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

1) Adsorção física da molécula na superfície do metal:



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



3) Penetração através da superfície:

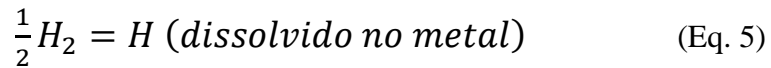


4) Difusão para o interior do metal, onde o hidrogênio fica dissolvido:



2.3.2 – Solubilidade de Hidrogênio

Em certas condições de pressão e temperatura, o equilíbrio entre o hidrogênio molecular e seus átomos dissolvidos no metal pode ser alcançado, conforme exibido pela Equação 5 [11]:



Podem ser utilizadas relações de Arrhenius para estabelecer a solubilidade onde o hidrogênio aquoso está em contato com o metal. Portanto, a solubilidade pode ser definida pela Equação 6 [15]:

$$S = S_0 \times e^{[-\Delta H/RT]} \quad (Eq. 6)$$

Sendo S, a solubilidade; S_0 , a constante de solubilidade; ΔH , a variação da entalpia; R, a constante dos gases; e T, a temperatura.

2.3.3 – Difusividade de Hidrogênio

Em alguns processos onde a difusão é a etapa controladora da velocidade de reação geralmente é necessário conhecer o perfil de concentrações dos átomos de hidrogênio dissolvidos no metal, e ainda como este perfil está relacionado com o tempo de reação [16]. Estas grandezas podem ser encontradas ao serem resolvidas as equações da primeira e segunda lei de Fick para a difusão, respectivamente [17].

A primeira lei de Fick considera a relação entre o gradiente de concentração (∇c) e o fluxo de átomos transportados (J) [11]. Considerando uma condição unidimensional para efeitos de generalização, a lei é expressa pela Equação 7:

$$J = -D \times \left(\frac{\delta c}{\delta x} \right) \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde, $\delta c / \delta x$ é o gradiente da concentração na direção x .

A difusividade é um processo termicamente ativado e, portanto, segue uma relação com a temperatura do tipo de Arrhenius [15]. Estes parâmetros podem ser expressos pela Equação 8 como sendo:

$$D = D_0 \times e^{[-E_d/RT]} \quad (\text{Eq. 8})$$

D_0 , a constante de difusão, e E_d , a energia de ativação da difusão.

2.3.4 – Permeabilidade de Hidrogênio

A permeabilidade de hidrogênio é geralmente definida como o transporte de átomos em estado estacionário através do material que está submetido a um gradiente de pressão [15]. Supondo uma condição de estado estacionário em uma placa semi-infinita, a primeira lei de Fick para a difusão pode ser reescrita como a Equação 9:

$$J_{\infty} = \frac{D \times (c_{x=0} - c_{x=L})}{L} \quad (\text{Eq. 9})$$

L é a espessura e c é a concentração.

Usando o equilíbrio químico para um gás real e supondo que a pressão parcial de hidrogênio é nula em um dos lados da placa, o fluxo difusional pode ser expresso como demonstrado pela Equação 10 [15]:

$$J_{\infty} = \frac{DS}{T} \times f^{0,5} \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde o produto DS é definido como permeabilidade.

A permeabilidade (φ), assim como a difusividade, é um processo termicamente ativado e, portanto segue uma equação do tipo de Arrhenius, sendo assim tal grandeza pode ser expressa como a Equação 11:

$$\varphi = \varphi_0 \times e^{[-E_{\varphi}/RT]} \quad (\text{Eq. 11})$$

Já que a permeabilidade é caracterizada pelo produto DS, a solubilidade (S) pode ser determinada a partir da razão entre medições diretas da permeabilidade e difusividade, como na Equação 12 [15]:

$$S = \left(\frac{\varphi_0}{D_0}\right) \times e^{[-(E_{\varphi}-E_D)/RT]} \quad (\text{Eq. 12})$$

2.3.5 – Fragilização pelo Hidrogênio

Em certas condições, o hidrogênio pode alterar o comportamento de fratura da maioria das ligas estruturais. A fragilização pode ocorrer como resultado de hidrogênio localizado dentro da matriz da liga durante a aplicação de uma carga (“a fragilização interna”).

Além disso, a fragilização pode resultar da exposição de uma liga sob a carga de um ambiente contendo hidrogênio (“fragilização externa”). A fragilização é manifestada pelo modo de fratura frágil, ductilidade reduzida e resistência à tração reduzida [18].

O processo depende de três fatores principais:

- A origem do hidrogênio;

- A forma como o hidrogênio é transportado a partir de sua nascente até os locais onde reage com o metal;
- O próprio mecanismo de fragilização.

A difusão do hidrogênio nos metais e suas ligas ocorrem na forma iônica e, como o hidrogênio possui raio atômico muito pequeno, a sua presença é facilitada em solução sólida na estrutura cristalina. Além disso, a sua movimentação por difusão no estado sólido acontece com relativa facilidade, mesmo em baixas temperaturas. Portanto, qualquer processo que produza hidrogênio na superfície do metal poderá resultar em absorção do mesmo. Porém, grande parte deste elemento tende a se combinar sob a forma molecular e assim escapar na forma de bolhas de gás. A fração que penetra no metal é então determinada pela presença de agentes que diminuem a formação de moléculas de hidrogênio gasoso como sulfetos, cianetos e arsenetos, e pela extensão da superfície exposta ao hidrogênio [19].

A presença de hidrogênio nos metais e ligas metálicas prejudica suas propriedades, mesmo em pequenas quantidades, possuindo uma tendência a segregar-se em defeitos, atingindo concentrações localmente elevadas [19]. O acúmulo de hidrogênio em sítios da rede pode enfraquecer as ligações metálicas e nuclear uma trinca, que pode se propagar e levar à fratura catastrófica dos componentes metálicos.

O acúmulo de hidrogênio também ocorre na zona elástica que se forma na união dos tubos, próximo à rosca, enfraquecendo as ligações e gerando uma trinca. Local onde possivelmente, ocorrerá a fratura desses componentes.

No aço de alta resistência, o efeito de supersaturação de hidrogênio interna é significativo. Em geral, quanto maior o nível de resistência do aço, maior será a sua susceptibilidade para a fragilização pelo hidrogênio. Em baixas concentrações de hidrogênio, o mecanismo exato de fragilização é muitas vezes difícil de estabelecer. Hoje em dia, há uma crescente demanda por aços mais leves e superiores. Isto resulta de demanda da necessidade de melhorar o desempenho das estruturas, como engrenagens de aterrissagem de aviões, plataformas *off-shore*, pontes e armadura militar, etc. [20].

Com o uso de aços com maiores níveis de resistência, a distribuição de hidrogênio para o aço está se tornando um problema mais grave. Consequentemente, existe uma necessidade de novas abordagens para melhorar a gestão de hidrogênio

nestes aços. Uma abordagem possível é a utilização de armadilhas de hidrogênio específicas, a fim de reduzir e controlar o nível de hidrogênio difusível.

Os efeitos da composição química do aço sobre a absorção de hidrogênio e a susceptibilidade de aço para fragilização pelo hidrogênio foram discutidos em vários artigos [21] e [22]. Em geral, os elementos de liga e impurezas podem afetar a interação do aço com o hidrogênio, alterando o potencial de corrosão das superfícies de aço, envenenamento, como grãos limites, formando precipitados e inclusões que funcionam como armadilhas, formando camadas de superfície de proteção, etc. Adicionalmente à composição química, uma grande variedade de parâmetros metalúrgicos podem influenciar à susceptibilidade de um aço estrutural ao hidrogênio. Estes parâmetros incluem o tipo, tamanho e distribuição de fases diferentes, a dimensão do grão do aço e do grau de trabalho a frio.

2.3.6 – Aprisionadores de Hidrogênio

O transporte de hidrogênio é fortemente influenciado pelos sítios aprisionadores. Na Figura 6, percebe-se que a própria rede cristalina, o contorno de grão, os precipitados coerentes e incoerentes, os vazios e as discordâncias são exemplos de sítios que agem como aprisionadores de hidrogênio [23]. Estes locais da rede cristalina atraem o hidrogênio porque existe uma probabilidade finita de salto de hidrogênio nestas armadilhas e porque o tempo de residência do hidrogênio nestes locais é mais longo do que em um sítio normal de difusão, o que se deve a maior energia de ligação do hidrogênio com as armadilhas [24].

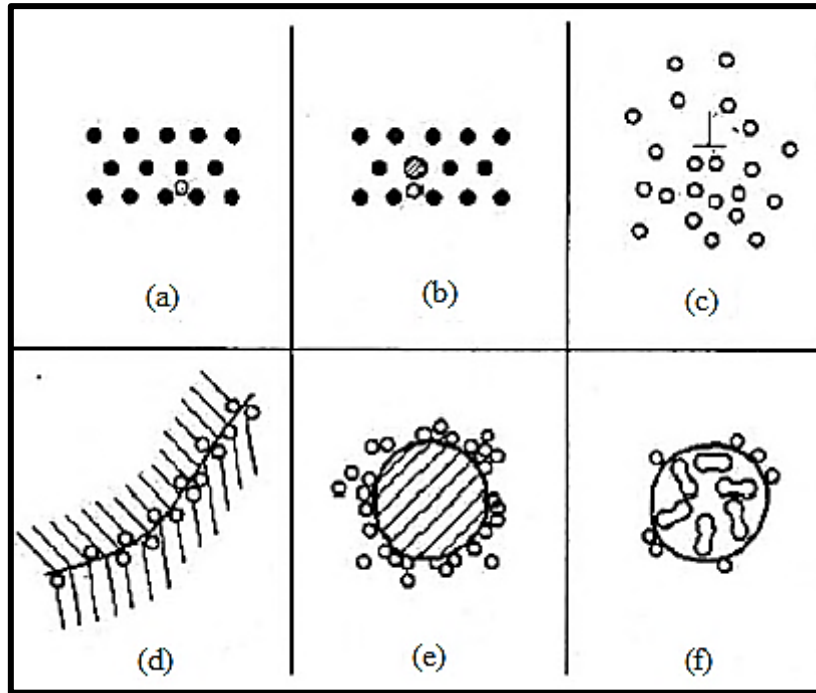


Figura 6 – Desenho esquemático da interação do hidrogênio com a microestrutura metálica: (a) solução sólida, (b) par hidrogênio-soluto, (c) atmosfera de discordância, (d) acúmulo no contorno de grão, (e) acúmulo na interface matriz-partícula, (f) hidrogênio recombinado em vazios [25].

No estudo do efeito dos elementos de liga como aprisionadores foi observado em [26] que a susceptibilidade ao trincamento aumenta e a difusibilidade do hidrogênio diminui com o aumento do teor de elementos de liga. A diminuição da difusibilidade do hidrogênio com o aumento do teor de elementos de liga é atribuída ao aumento da solubilidade. Análises dos resultados indicam que a variação da difusibilidade do hidrogênio com o teor de elementos de liga pode ser representado em função do carbono equivalente (CE) originalmente proposto por [27] para o estudo da susceptibilidade em zonas afetadas termicamente de aços ligados conforme a Equação 13.

$$CE = C + \frac{Si}{24} + \frac{Mn}{6} + \frac{Cu}{15} + \frac{Ni}{12} + \frac{Cr(1-0,16\sqrt{Cr})}{8} + \frac{Mo}{4} \quad (\text{Eq. 13})$$

2.4 – Ensaios Eletroquímicos

A fim de compreender o comportamento de corrosão dos metais em geral, diversos estudos eletroquímicos têm sido amplamente utilizados com esse objetivo.

2.4.1 – Polarização

A polarização potenciodinâmica é um dos métodos eletroquímicos usados para estudar o comportamento de corrosão de metais. A polarização é realizada utilizando-se um equipamento conhecido como potenciostato ao qual é acoplada uma célula eletroquímica [28].

A Figura 7 ilustra a montagem do potenciostato para a realização de polarizações. Na célula eletroquímica há o eletrólito, o eletrodo de trabalho, o eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de referência.

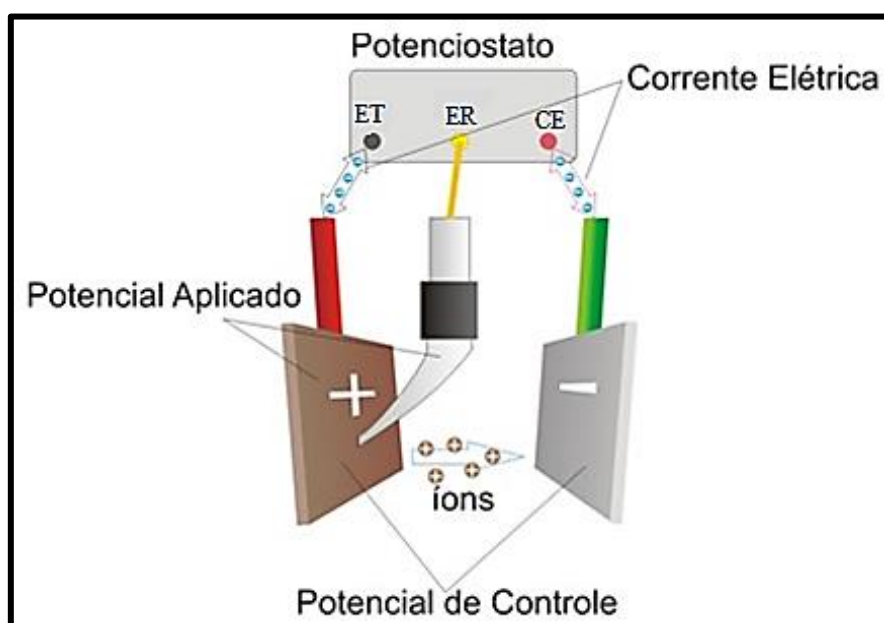


Figura 7 – Desenho esquemático da célula de polarização [29].

Esse método consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho (ET) e o eletrodo de referência (ER) controlando a corrente elétrica que circula através da célula eletroquímica, entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo (CE). Esta corrente elétrica é medida a fim de se estudar o seu comportamento em relação à variação do potencial.

A partir dos dados obtidos pela polarização potencioestática podem ser plotadas curvas de polarização que são diagramas de potencial versus densidade de corrente. Dessas curvas são obtidos os parâmetros eletroquímicos.

2.4.1.1 – Curvas de Polarização

Basicamente, essa curva é dividida em duas regiões (Figura 8):

- Região catódica (reação de redução): $M^+ + ne^- \rightarrow M$;
- Região anódica (reação de oxidação): $M \rightarrow M^+ + ne^-$.

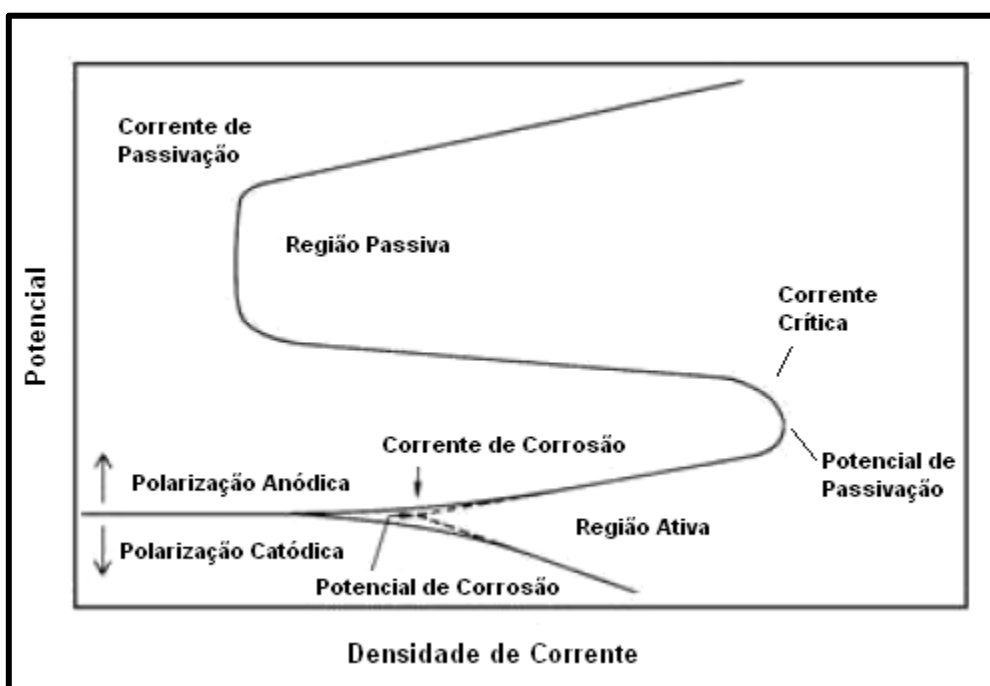


Figura 8 – Curva de polarização para um metal com transição ativo/passivo [30].

Varrendo-se o potencial de um valor ativo em direção valor mais elevado, há um ponto onde o eletrodo não é mais catodo e começa a ser anodo. Esse potencial é conhecido como potencial de circuito aberto (OCP) ou potencial de corrosão (E_{corr}).

Continuando a varrer o potencial, há uma região ativa, onde a corrente aumenta com o potencial. Quando ocorre a queda de corrente, o potencial nesse ponto fica definido como potencial de passivação (E_{pass}) e a densidade de corrente, denominada densidade de corrente crítica ($i_{\text{crít}}$) [28].

Nas condições em que o material se encontra na região passiva, seu comportamento eletroquímico revela um potencial mais nobre, ou seja, menos ativo que o normalmente apresentado [18].

Quando a densidade de corrente aumenta novamente, ocorre a transpassivação, A partir deste potencial, a corrente aumenta novamente com o potencial.

2.4.2 – Permeação

Esta técnica é usada para obter valores quantitativos dos parâmetros que definem a interação do hidrogênio com os metais e ligas. Baseada no trabalho de Boes e Zücher [31], ela é largamente utilizada no estudo do transporte de hidrogênio através de uma membrana metálica devido a sua simplicidade e flexibilidade, baixo custo e nível de risco. Esta técnica experimental é amplamente utilizada para medir os parâmetros da difusão, embora apresente limitações para trabalhar em temperaturas elevadas.

Na Figura 9, a célula de permeação que foi utilizada no presente trabalho (CE: contra eletrodo; TE: termômetro; ER: eletrodo de referência; ET: eletrodo de trabalho).

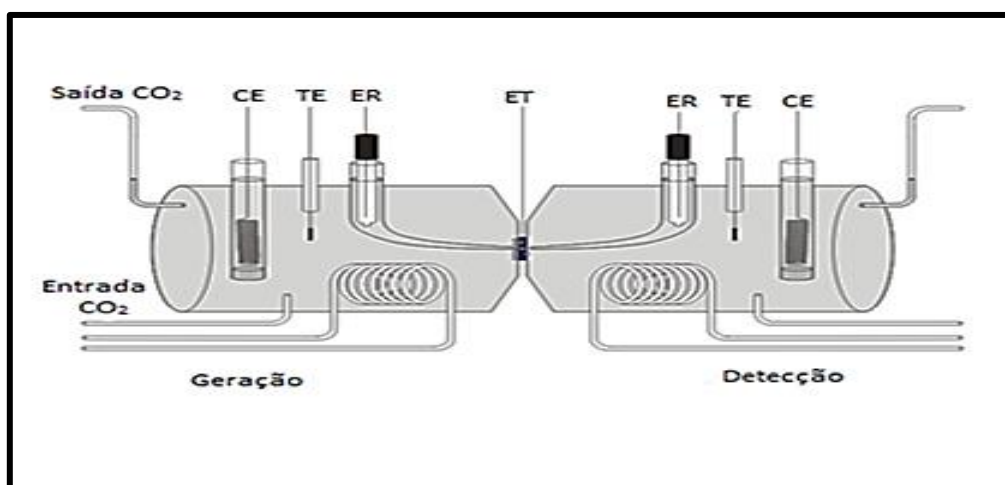


Figura 9 – Célula de permeação eletroquímica, adaptado [14].

A amostra é uma membrana metálica colocada entre dois compartimentos. O carregamento é feito gerando hidrogênio na superfície da amostra do lado do compartimento de carga, aplicando uma corrente ou um potencial catódico. O hidrogênio, logo após de absorvido, permeia através da espessura da membrana. No compartimento de detecção da célula, um potencial fracamente anódico é aplicado, de tal forma que todo o hidrogênio que chega nesta superfície é oxidado. O fluxo de hidrogênio é proporcional à corrente de oxidação lida pelo potenciostato, Equação 14, onde J_L é o fluxo mássico de hidrogênio, I é a corrente de oxidação, F a constante de Faraday e A é a área da membrana exposta à solução [14]:

$$J_L = \frac{I}{FA} \quad (\text{Eq. 14})$$

Onde: I é a corrente, F é a constante de Faraday (aproximadamente, $F=96486$ C/mol) e A é área pela qual atravessam os átomos de hidrogênio.

Dependendo da forma como for feito, o ensaio de permeação eletroquímica pode ter distintas variações. Os modos mais usados são o galvanostático-potenciostático e o duplo potenciostático.

Para calcular a difusividade aparente (D_{app}), existem métodos de ajuste já padronizados (Tabela 3), os quais consistem em procurar um único ponto da curva de permeação.

Métodos para calcular a difusividade			
Tempo	Metodologia	Galvanostático	Duplo-potenciostático
Retardo t_{lag}	t para $0,63 = J/J_\infty$	$D = \frac{L^2}{2t_{lag}}$	$D = \frac{L^2}{6t_{lag}}$
Médio $t_{1/2}$	t para $0,50 = J/J_\infty$	$D = \frac{0,14L^2}{t_{1/2}}$	$D = \frac{0,2L^2}{t_{1/2}}$
Inflexão t_b	Interseção da tangente ao ponto de inflexão e $J=0$	$D = \frac{0,17L^2}{t_b}$	$D = \frac{0,14L^2}{t_b}$

Tabela 3 – Métodos para calcular a difusividade [14].

3 – Materiais e Métodos

Neste capítulo é feita a descrição dos materiais utilizados neste trabalho, assim como das metodologias adotadas na preparação das amostras e nos testes realizados.

3.1 – Materiais

O material estudado no presente trabalho é um aço 1%Cr-0,5%Mo para aplicação em altas temperaturas, elevado carregamento e corrosão sob tensão. Esse aço é utilizado na indústria petrolífera, como tubo de revestimento. O aço tem a especificação VM110HCSS, dada pela fabricante dos tubos V&M Tubos do Brasil.

A Figura 10 mostra o tubo fornecido pela fabricante. O tubo tem 15,88 mm de espessura e 346,08 mm de diâmetro interno.

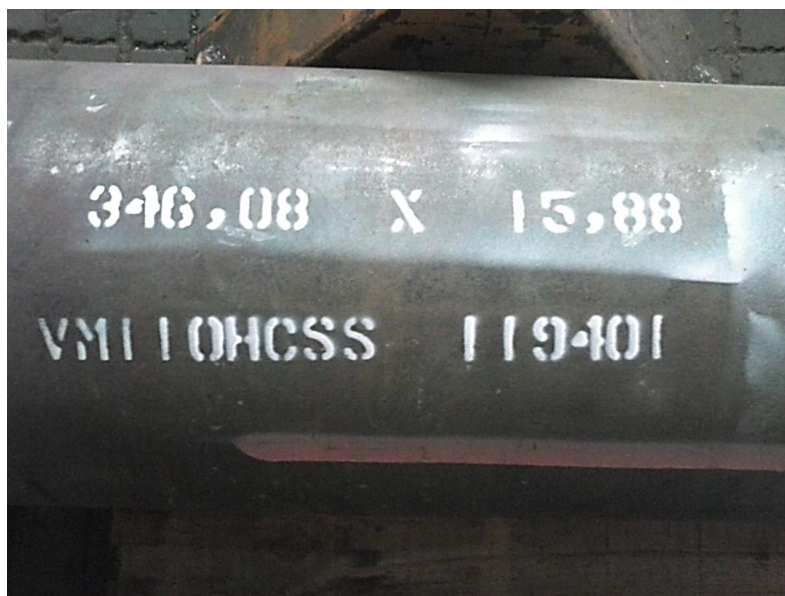


Figura 10 – Tubo de aço VM110HCSS da V&M Tubos do Brasil.

3.1.1 – Composição Química

A composição química foi fornecida pela própria fabricante. A Tabela 4 foi obtida na corrida e apresenta as informações em % peso.

RESULTADOS DE TESTES – ANÁLISE QUÍMICA															
VM110HCSS															
C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	Al	Cu	V	Nb	B	Ti	N	Ca
0,310	0,43	0,008	0,002	0,270	0,02	0,94	0,78	0,038	0,02	0,040	0,027	0,0003	0,015	0,0056	0,0018
0,310	0,44	0,009	0,000	0,275	0,01	0,93	0,78	0,036	0,02	0,042	0,026	0,0002	0,015	0,0055	0,0017
0,312	0,43	0,009	0,000	0,270	0,01	0,95	0,78	0,036	0,02	0,044	0,025	0,0002	0,015	0,0056	0,0015

Tabela 4 – Composição do aço VM110HCSS.

Na Tabela 5 é apresentada a composição química da norma API 5CT, na qual esses aços se enquadram.

Aços	C (% máx.)	Mn (% máx.)	Mo (% máx.)	Cr (%)	Ni (%)	P (% máx.)	S (% máx.)
C 110	0,35	1,20	1,00	0,25-1,5	0,40-0,99	0,02	0,01

Tabela 5 - Composição química do aço em estudo fornecido pela API [32].

3.1.2 – Propriedades Mecânicas

A Figura 11 apresenta esquematicamente como foram obtidas as amostras do ensaio de tração.

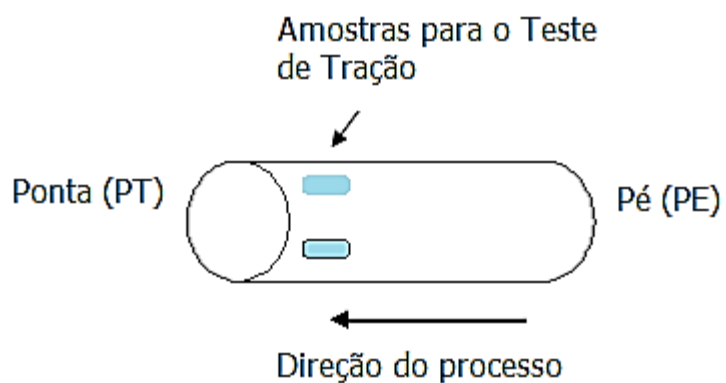


Figura 11 – Desenho esquemático da obtenção das amostras.

As propriedades mecânicas de tração também foram fornecidas pela fabricante na Tabela 6.

Relatório de Ensaios de Tração Longitudinal				
Amostra	Área (mm ²)	LE (MPa) 0,5%	RT (MPa)	Along. (%)
931 PE	126,3	800	885	21
933 PT	126,5	774	870	23
935 PE	126,9	820	900	22

Tabela 6 – Propriedades mecânicas de tração do aço VM110HCSS.

A partir do tubo selecionado do lote são retiradas 3 amostras da ponta (PT) ou pé (PE), com o intuito de não ser alterado o comprimento final.

3.2 – Métodos Experimentais

Neste item estão descritas as metodologias que foram utilizadas para preparar, caracterizar e estudar o aço.

O estudo do presente trabalho foi feito em três partes: a primeira foi referente à análise microestrutural; a segunda é referente à determinação das propriedades

mecânicas antes da permeação do hidrogênio; a terceira é referente ao estudo da permeação, difusão e solubilidade do hidrogênio no aço.

3.2.1 – Análise Microestrutural

A Figura 12 mostra um pedaço de uma seção circular obtido do tubo.

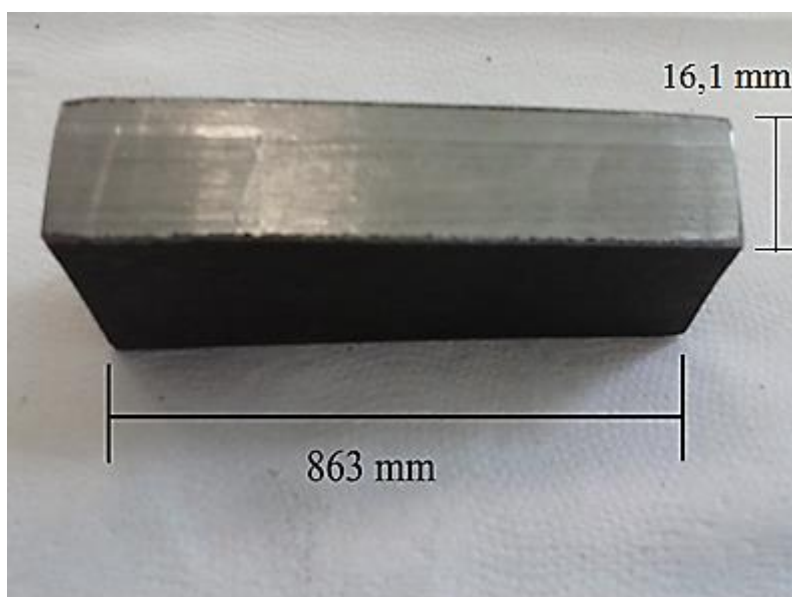


Figura 12 – Pedaço obtido do anel circular do tubo.

Desse pedaço foi retirada apenas uma amostra (Figura 13).

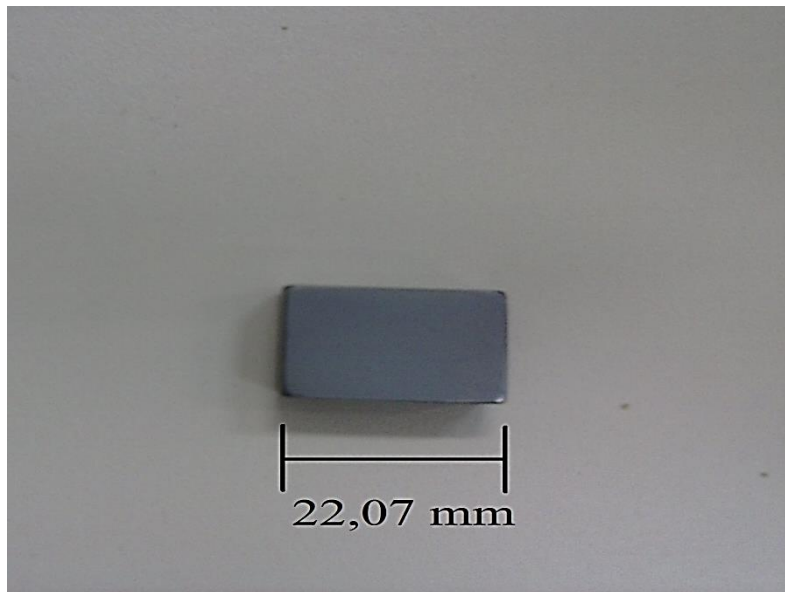


Figura 13 – Amostra obtida para análise microstrutural.

Essa amostra foi lixada com as lixas 100, 220, 320, 400, 600, 1200 e 2500. Posteriormente, a amostra foi polida nos panos de 3 μm e 1 μm com pasta de diamante e atacada com a solução Nital 2%. Foram utilizadas técnicas de microscopia ótica e MEV para identificar a microestrutura.

3.2.2 – Microdureza Vickers

O ensaio de microdureza Vickers foi realizado no equipamento “Zwick Roell Identec” localizado no Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM E384 – 10/2010. A Figura 14 apresenta o equipamento utilizado na medição da microdureza.



Figura 14 – Microdurômetro utilizado.

A amostra utilizada no ensaio foi a mesma da análise microestrutural. Sendo que ela foi aplainada nas duas faces para garantir o paralelismo das mesmas. Depois, uma das faces foi lixada e polida novamente. Foram feitas cinco medidas distantes 4 mm, com uma carga de 500g por 30s.

3.2.3 – Ensaio de Polarização Potenciodinâmica

Os ensaios de polarização catódica e anódica foram realizados no Laboratório PROPMEC, utilizando o equipamento “Autolab PGSTAT100N” (Figura 15) e um béquer como célula.

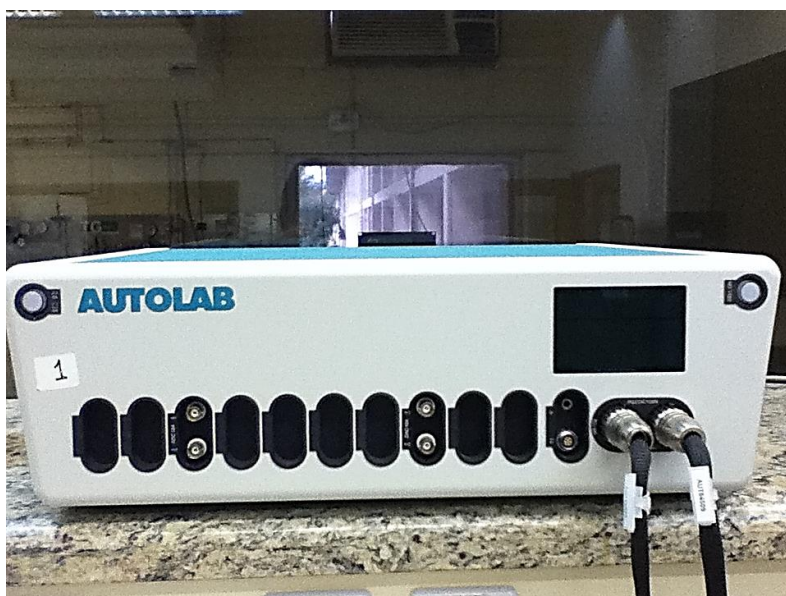


Figura 15 – Equipamento utilizado no ensaio de permeação.

Na célula, foram colocados o contra eletrodo de platina, o eletrodo de referência (KCl saturado) e o corpo de prova imersos nas soluções de NaCl 3,5%, NaCl 3,5% + CO₂, NaOH 0,1 M e H₂SO₄ 0,5 M, respectivamente. O ensaio é apresentado na Figura 16.

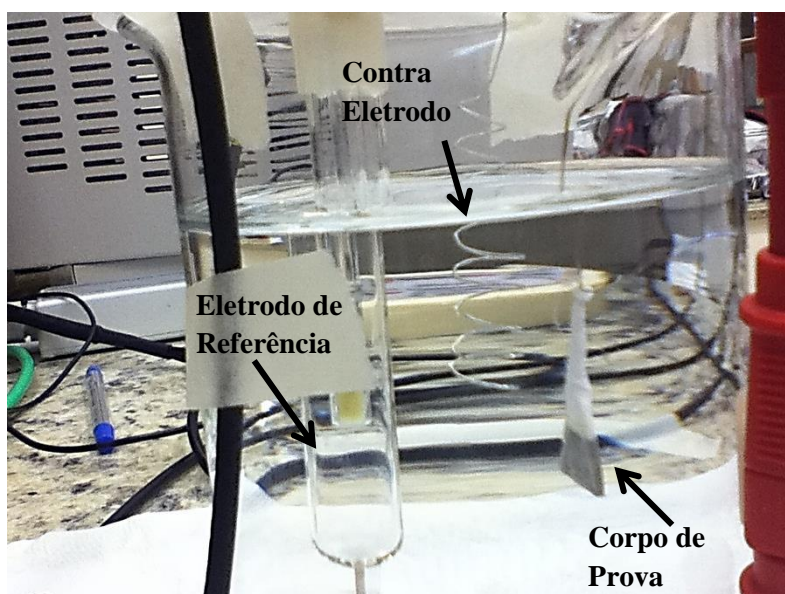


Figura 16 – Ensaio de polarização em andamento.

No ensaio de polarização, o contato elétrico do corpo de prova é feito com um fio de platina e a área útil é definida usando-se esmalte. O potenciostato é configurado para realizar a parte catódica antes, com potencial variando de -2 a 0 V. Posteriormente, a parte anódica de 0 a 2 V, medindo se a variação de corrente em ambas.

Durante a curva anódica ocorre a corrosão e para que a mesma amostra fosse utilizada, a curva catódica foi realizada primeira.

3.2.4 – Ensaio de Permeação

Os ensaios de permeação também foram realizados no Laboratório PROPMEC, utilizando o mesmo potenciostato dos ensaios de polarização e a célula de permeação (Figura 17). Porém, na permeação são utilizados dois potenciostato, um para a geração e outro para a detecção do hidrogênio.

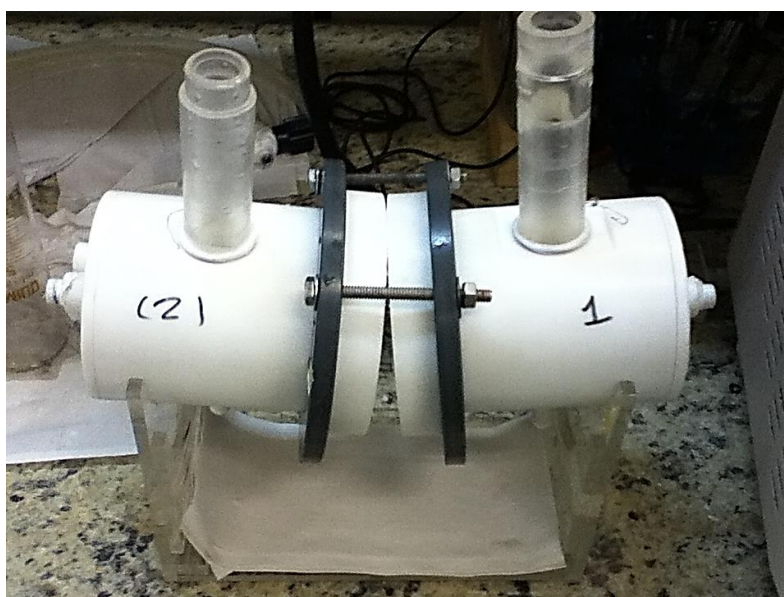


Figura 17 – Célula na qual foi realizado o ensaio de permeação do hidrogênio.

A Figura 18 apresenta o ensaio pronto para ser iniciado.

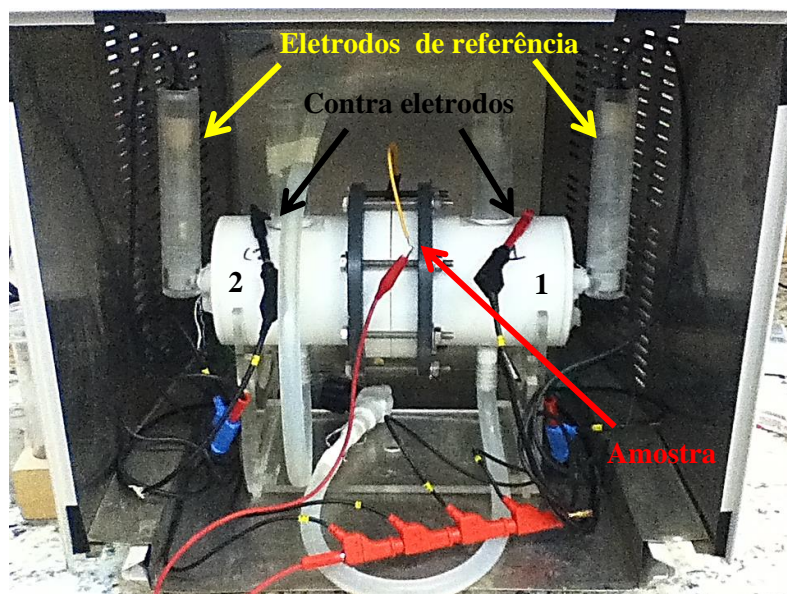


Figura 18 – Ensaio de permeação preparado.

Na permeação, a célula de detecção (1) foi preenchida com a solução de NaOH 0,1 M, que foi previamente preparada. Após o preenchimento da célula, foi aplicado um potencial ligeiramente anódico para que todo o hidrogênio que permeie a amostra se oxide. O potencial aplicado foi determinado através da medição do potencial de circuito aberto (*OCP - Open Circuit Potential*) realizado pelo potenciostato.

Posteriormente, iniciou-se a leitura dos dados no modo potenciostático. O equipamento foi configurado para detectar os parâmetros:

- 1) Potencial em V;
- 2) Corrente em A;
- 3) Tempo em s;
- 4) Tempo corrigido em s.

Depois de estabilizada a detecção, a célula de geração (2) foi preenchida com diferentes soluções: NaCl 3,5%, NaCl 3,5% + CO₂, NaOH 0,1 M e H₂SO₄ 0,5 M, respectivamente. O equipamento foi então programado para aplicar uma corrente catódica de 10 mA no modo galvanostático.

Após a corrente de detecção se estabilizar no valor máximo (I_{∞}), a aplicação da corrente na célula de geração foi interrompida, ocorrendo a desgaseificação da solução. Depois de um tempo, a corrente foi reaplicada, iniciando-se a segunda permeação. Nessa segunda etapa, espera-se que os sítios da matriz metálica já estejam ocupados pelo hidrogênio, facilitando a permeação.

A célula foi protegida por uma caixa metálica que é utilizada como “gaiola de Faraday” para o experimento, reduzindo os ruídos na detecção dos dados.

4 – Resultados e Discussões

Para atingir o objetivo deste trabalho, o mesmo foi dividido em três etapas: caracterização microestrutural, ensaios mecânicos e ensaios eletroquímicos.

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos em cada fase do trabalho. A discussão visa a melhor compreensão dos resultados e correlacioná-los com os resultados encontrados na literatura.

4.1 – Análise Microestrutural

A Figura 19 apresenta as micrografias óticas do material recebido. A amostra foi lixada, polida e atacada com a solução de Nital 2%.

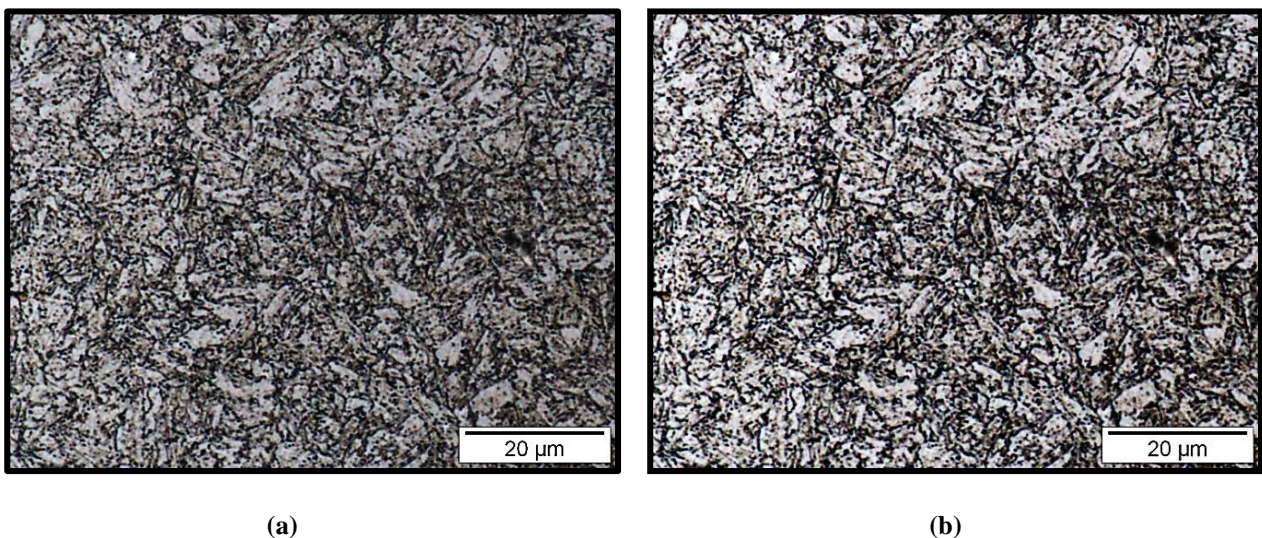
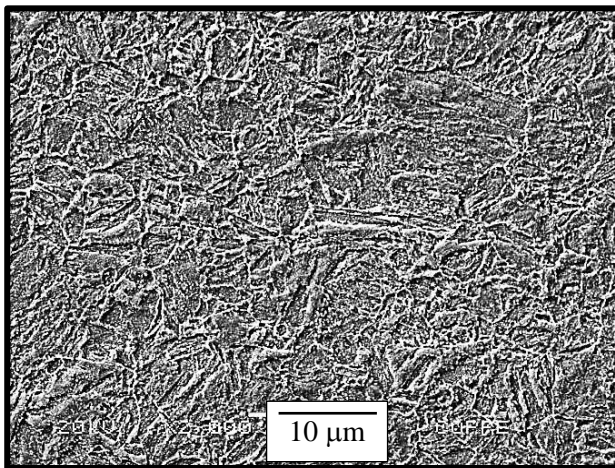


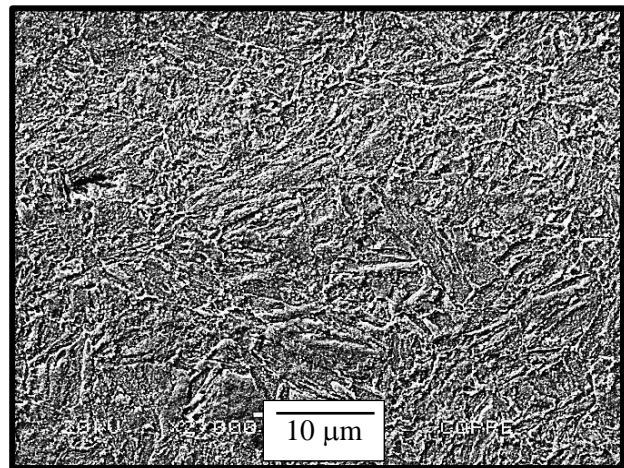
Figura 19 – Micrografias obtidas em microscópio ótico, (a) e (b) com aumento de 2000x, porém em áreas diferentes.

A microscopia ótica da Figura 19 não é capaz de determinar a microestrutura apresentada. Porém, pode-se perceber que há uma granulometria fina.

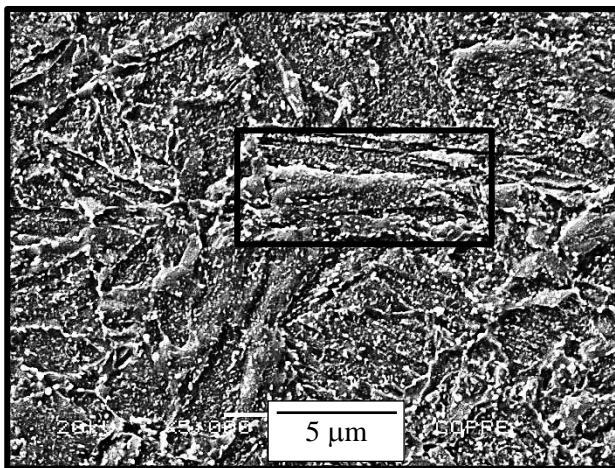
As micrografias obtidas em MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) são apresentadas na Figura 20.



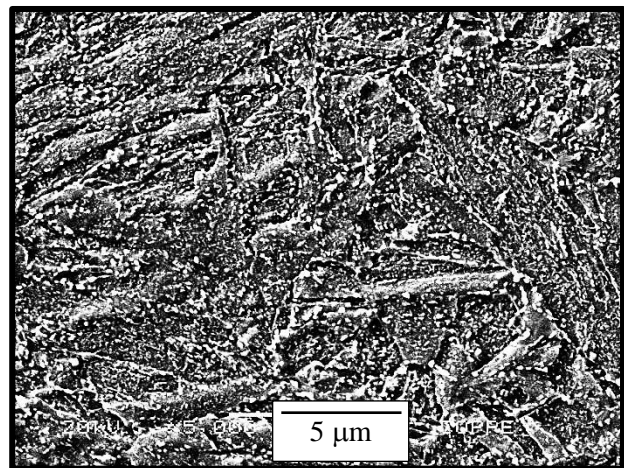
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 20 – Micrografias obtidas por MEV: (a) e (b), aumento de 2000x; (c) e (d), aumento de 5000x.

A partir da morfologia da Figura 20 (a) e (b) é possível determinar que a microestrutura predominante é a martensita revenida em uma matriz ferrítica e com a presença significativa de carbeto (pontos brancos).

4.2 – Ensaios Mecânicos

A seguir, serão apresentados os resultados dos ensaios mecânicos de microdureza e tração.

4.2.1 – Ensaio de Microdureza Vickers

As medidas do ensaio estão apresentadas na Tabela 7.

Microdureza Vickers	
Pontos	Valores (HV 0,5)
1	260
2	248
3	248
4	255
5	250
Média	252 ± 5

Tabela 7 – Valores da microdureza.

Os valores de microdureza são condizentes com os valores da NACE MR0175-98 [33].

A dureza final após o revenimento desse aço é geralmente limitada a um valor máximo de 302 Vickers (30 Rockwell C) [33]. Aços com dureza superiores não são recomendados para aplicação em ambientes em que possam sofrer contaminação com H_2 .

4.2.2 – Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi previamente realizado no Laboratório PROPMEC/UFRJ.

Os resultados são apresentados na Tabela 8.

Ensaio de Tração Longitudinal			
Amostra	Tensão de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Deformação (%)
CP	964	1048	13

Tabela 8 – Valores dos ensaio de tração longitudinal.

Os valores obtidos foram superiores ao esperado pela “V&M”, que estima uma tensão limite de escoamento entre 758 e 862 MPa, e limite de resistência 827 MPa, no mínimo. Essa diferença pode ser explicada por um possível tratamento térmico feito entre a corrida e o recebimento do tubo.

A Figura 21 apresenta a curva obtida no ensaio de tração do CP.

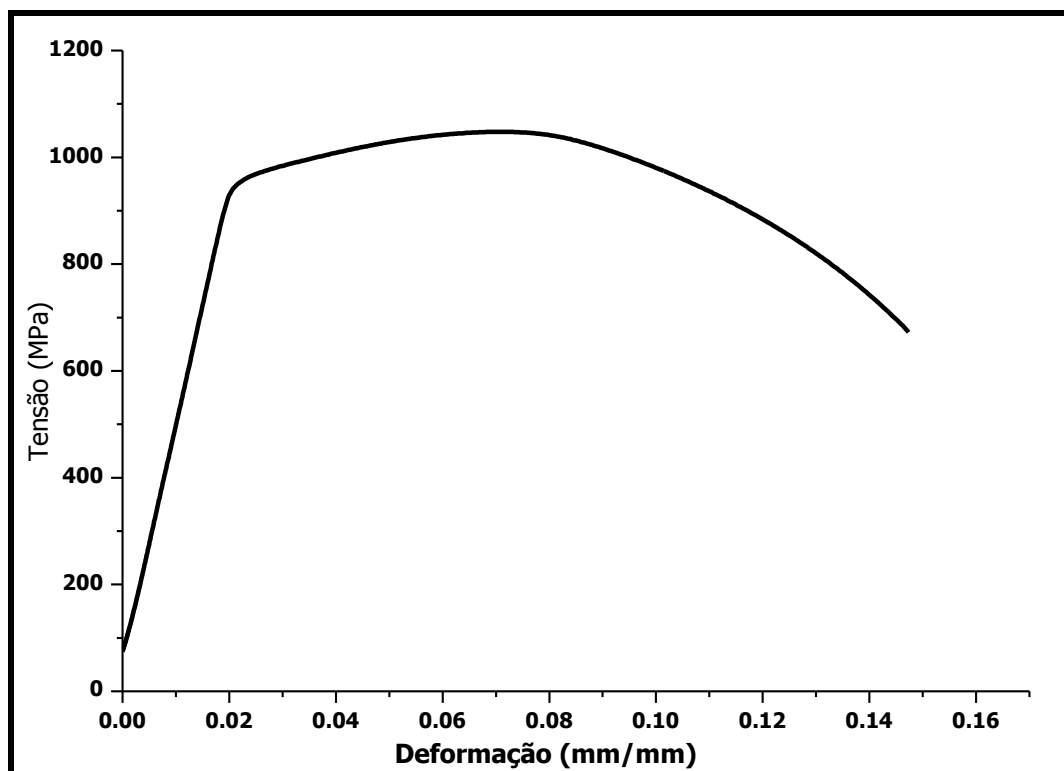


Figura 21 – Curvas de tração (Tensão x Deformação).

4.3 – Ensaios Eletroquímicos

Os resultados dos ensaios eletroquímicos de polarização e de permeação são apresentados nessa seção.

4.3.1 – Ensaios de Polarização Potenciodinâmica

Os ensaios de polarização foram realizados em três soluções. O objetivo desse ensaio é confirmar se o valor de corrente de -10 mA (densidade de corrente de 22 mA/cm²) utilizado no ensaios de permeação era coerente.

As Figuras 22, 23 e 24 apresentam as curvas de polarização (Potencial x log j), em NaCl 3,5%, NaOH 0,1 M e H₂SO₄ 0,5 M, respectivamente.

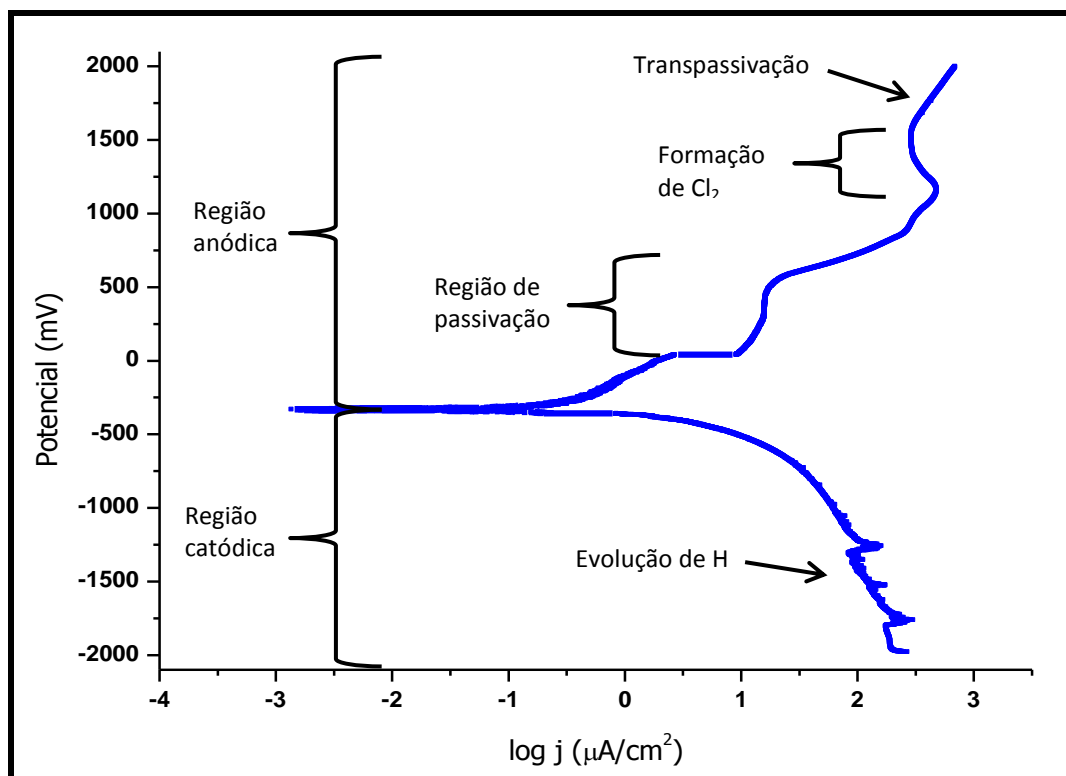


Figura 22 – Curva de Polarização em NaCl 3,5%.

Analisando a Figura 22 na região anódica, observa-se um patamar entre 41 mV e 559 mV com densidade de corrente de 2,65 μA/cm², aproximadamente, seguido de um segundo patamar entre 1190 e 1570 mV. Em seguida, há dissolução ativa, isto é, nenhum domínio de passivação até o fim da varredura (2000 mV). A região catódica apresenta um aumento contínuo.

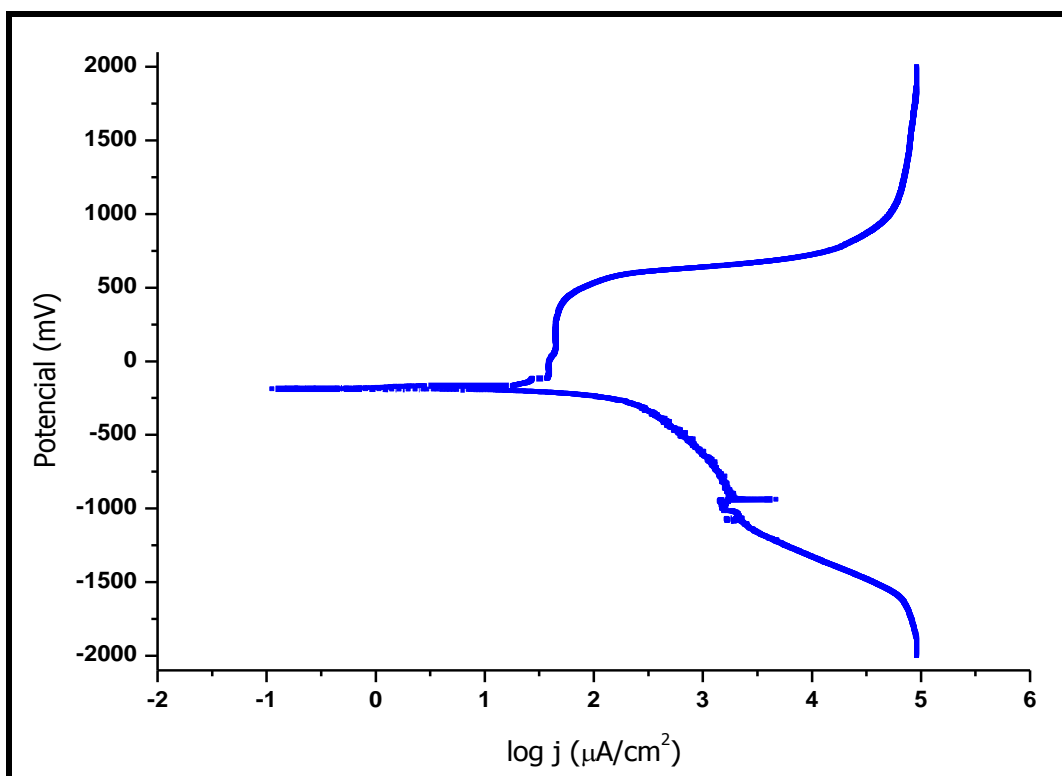


Figura 23 – Curva de Polarização em NaOH 0,1 M.

Na Figura 23, a região catódica apresenta uma pequena redução no aumento da densidade de corrente entre -310 mV e -1091 mV. Já na região anódica, observa-se uma região de passivação entre -92 mV e 569 mV com densidade de corrente de $45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Então, o aumento da densidade continua até se estabilizar em $68 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ no potencial de 1200 mV.

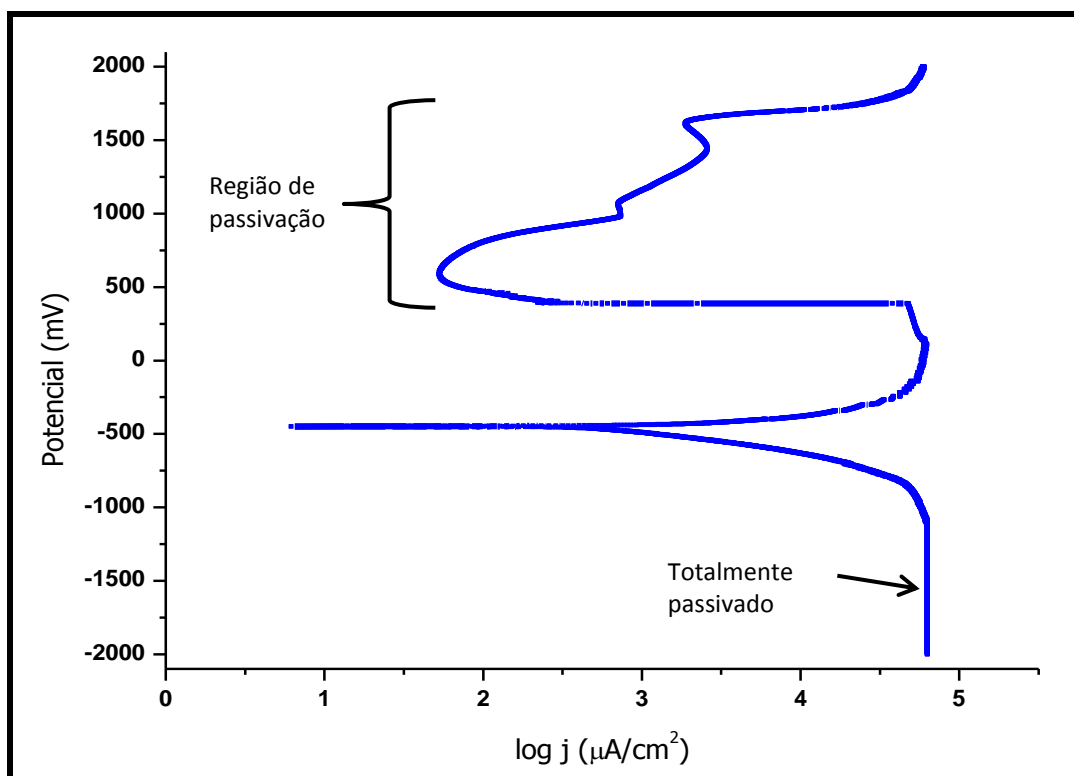


Figura 24 – Curva de Polarização em H_2SO_4 0,5 M.

Analisando-se a Figura 24 na região anódica, percebe-se uma região passiva entre 400 e 1600 mV. Mas devido a ação severa dessa solução, a densidade de corrente não pára de aumentar mesmo com a formação do filme passivo. Na região catódica, há uma evolução de H até a densidade de corrente se estabilizar em $63 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ no potencial de -1140 mV (totalmente passivado).

A Figura 25 apresenta as curvas de polarização juntas.

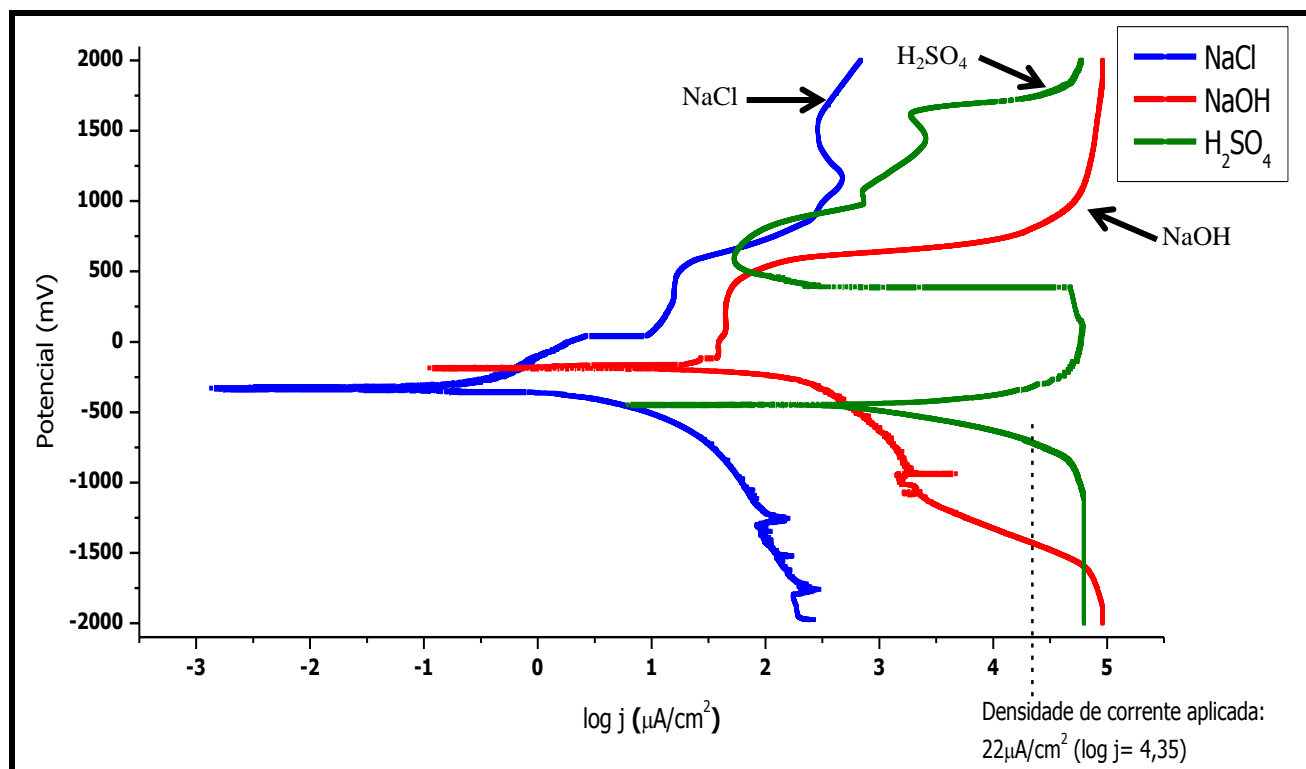


Figura 25 – Comparação das curvas de polarização nas diferentes soluções.

A reta da Figura 25 evidencia que a densidade de corrente aplicada (22 mA/cm²) durante a permeação foi suficientemente catódica, visto que a densidade de corrente apresenta-se no patamar superior para o NaCl 3,5% e pouco abaixo para as soluções de NaOH 0,1 M e H₂SO₄ 0,5 M. Portanto, a geração de hidrogênio durante o ensaio de permeação foi satisfatória.

Destaca-se também uma parte da região catódica na qual a taxa de aumento da densidade de corrente diminui para a solução de NaOH 0,1 M.

4.3.2 – Ensaio de Permeação

Foram realizados três ensaios com diferentes soluções na célula de geração: NaCl 3,5% (Figura 26), NaCl 3,5% + CO₂ (Figura 27), NaOH 0,1 M (Figura 28) e

H₂SO₄ 0,5 M (Figura 29), respectivamente. Foi aplicada uma corrente de -10 mA (correspondente à densidade de corrente de 22 mA/cm²).

Na célula de detecção foi utilizada apenas a solução de NaOH 0,1 M e foi aplicado um potencial ligeiramente anódico, o OCP.

A Figura 26 apresenta o gráfico de “Corrente x Tempo” obtido em NaCl 3,5%.

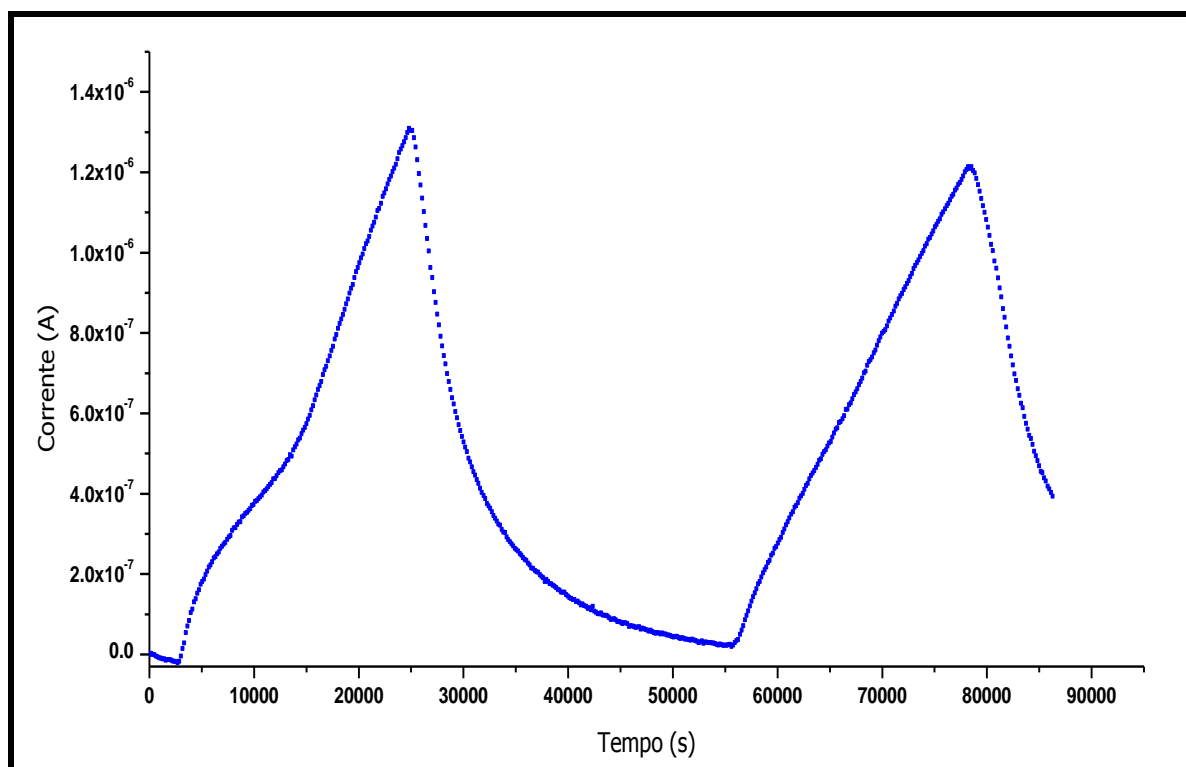


Figura 26 – Curva de permeação em NaCl 3,5% (Corrente x Tempo).

Ao analisar a curva de permeação do H em meio de NaCl 3,5% (Figura 25), percebe-se que a curva apresenta um formato duplo sigmoidal lento. Entretanto, o nível de corrente máximo atingido é elevado.

Já a curva da segunda permeação não apresenta um comportamento duplo sigmoidal. Isso pode ser explicado pelo fato de que a difusão ocorre inicialmente sob a fase que possui pouca precipitação, e depois, já com os sítios aprisionadores saturados, a difusão se dá através desses sítios, aumentando a permeabilidade.

A Figura 27 apresenta o gráfico de “Corrente x Tempo” obtido no ensaio de permeação em NaCl 3,5% + CO₂ e NaOH 0,1 M, respectivamente.

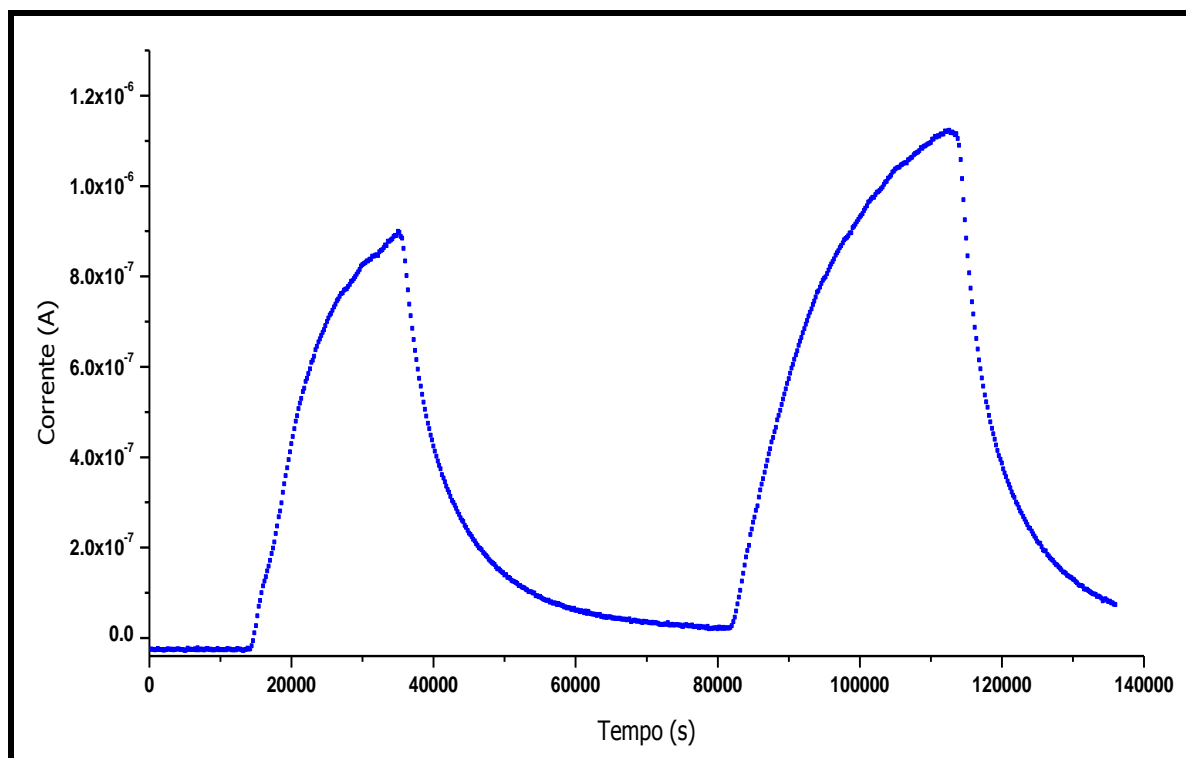


Figura 27 – Curva de permeação em NaCl 3,5% + CO₂ (Corrente x Tempo).

Na segunda permeação, a corrente atingiu valores mais elevados devido ao maior tempo de geração de hidrogênio durante a segunda permeação.

Na Figura 28, está o gráfico de “Corrente x Tempo” da permeação em NaOH 0,1 M.

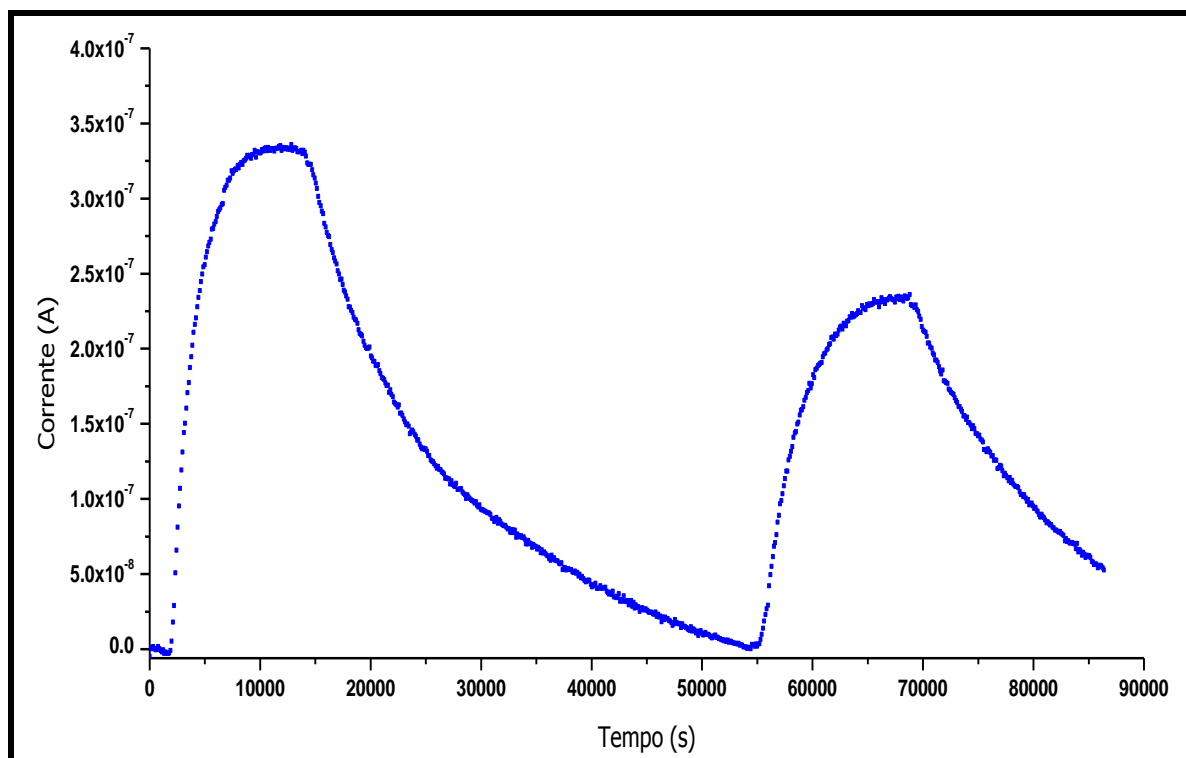


Figura 28 – Curva de permeação em NaOH 0,1 M (Corrente x Tempo).

A curva da Figura 28 demonstra o comportamento característico do ensaio de permeação.

Na Figura 29, o gráfico de “Corrente x Tempo” em H_2SO_4 0,5 M é apresentada.

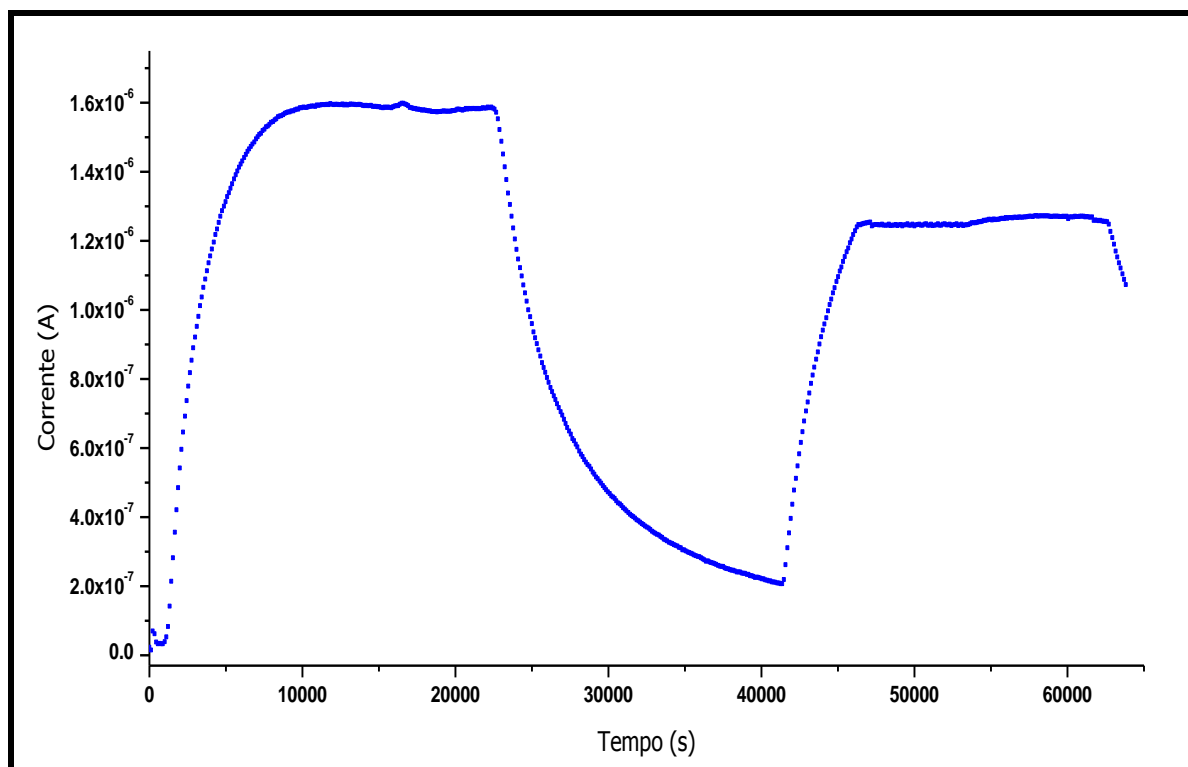
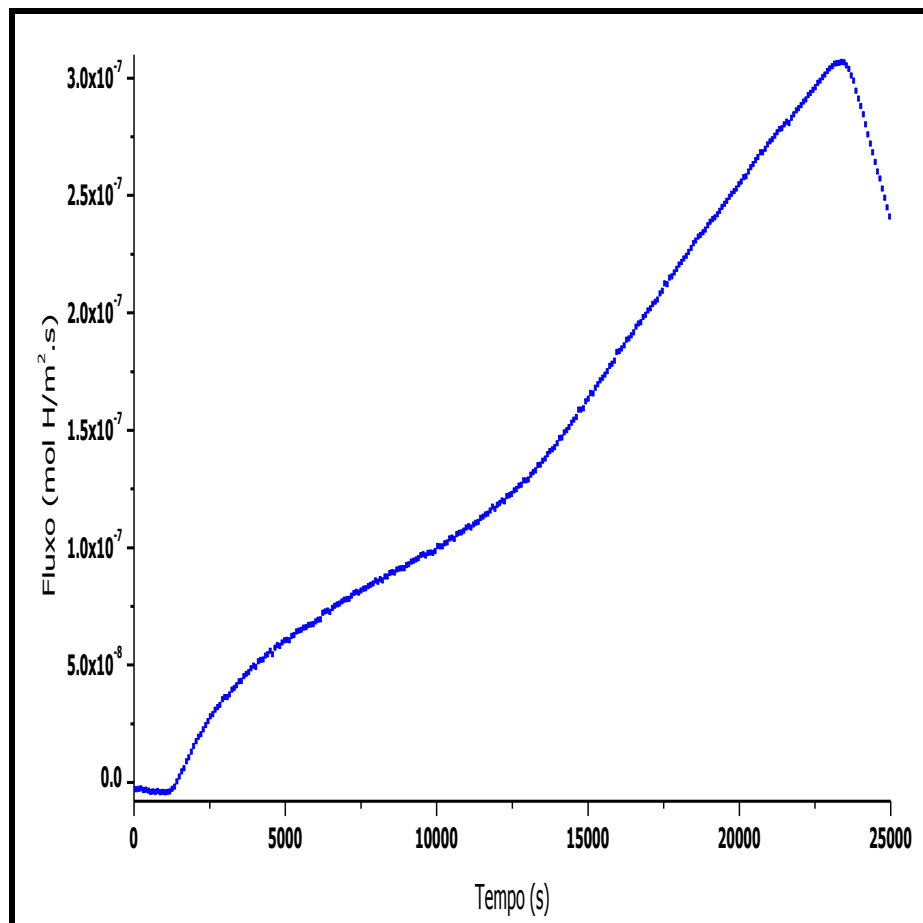


Figura 29 – Curva de permeação em H_2SO_4 0,5 M (Corrente x Tempo).

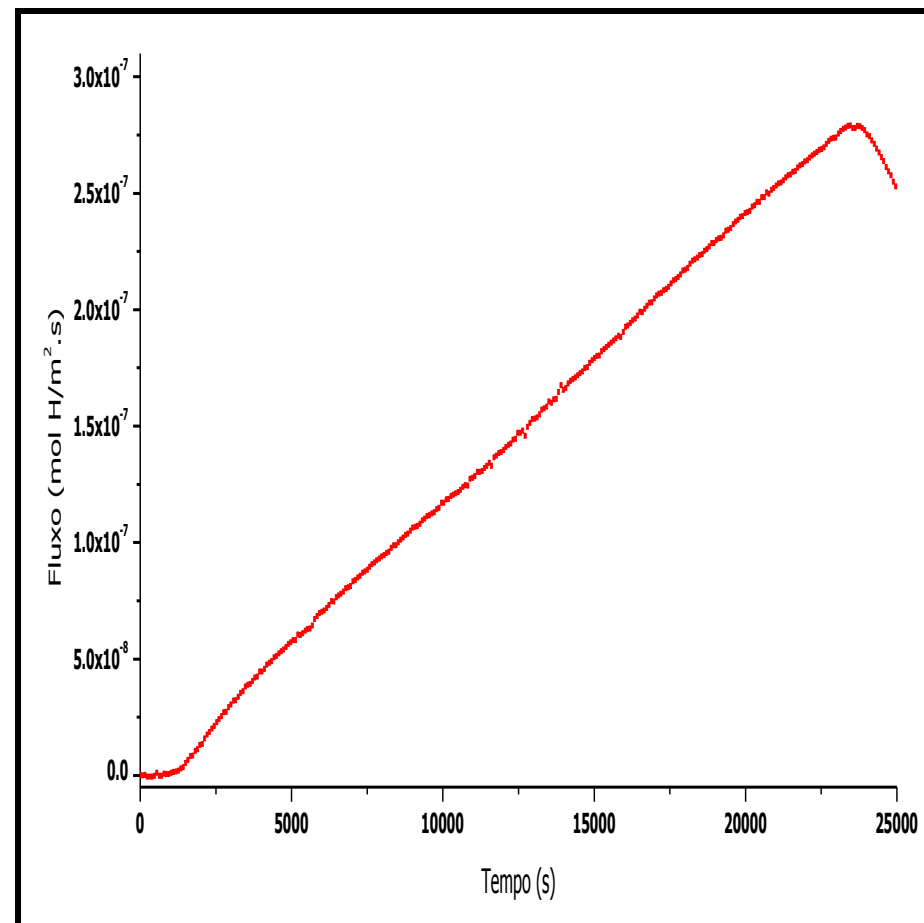
As Figuras 28 e 29 apresentaram sigmoidal perfeito porque a permeação é bem rápida.

Comparando as Figuras 26, 27, 28 e 29, percebe-se que quando a corrente é mais efetiva, ou seja, há mais geração de hidrogênio, há uma rápida subida da curva, impedindo a formação de estágio de duplo sigmoidal.

As Figuras 30, 31, 32 e 33 apresentam as curvas “Fluxo x Tempo” de permeação (a) e segunda permeação (b). Na Figura 30, a permeação foi realizada em NaCl 3,5% e evidencia que o coeficiente de difusão do segundo sigmoidal é próximo ao do primeiro ao observar-se a inclinação de subida da curva.



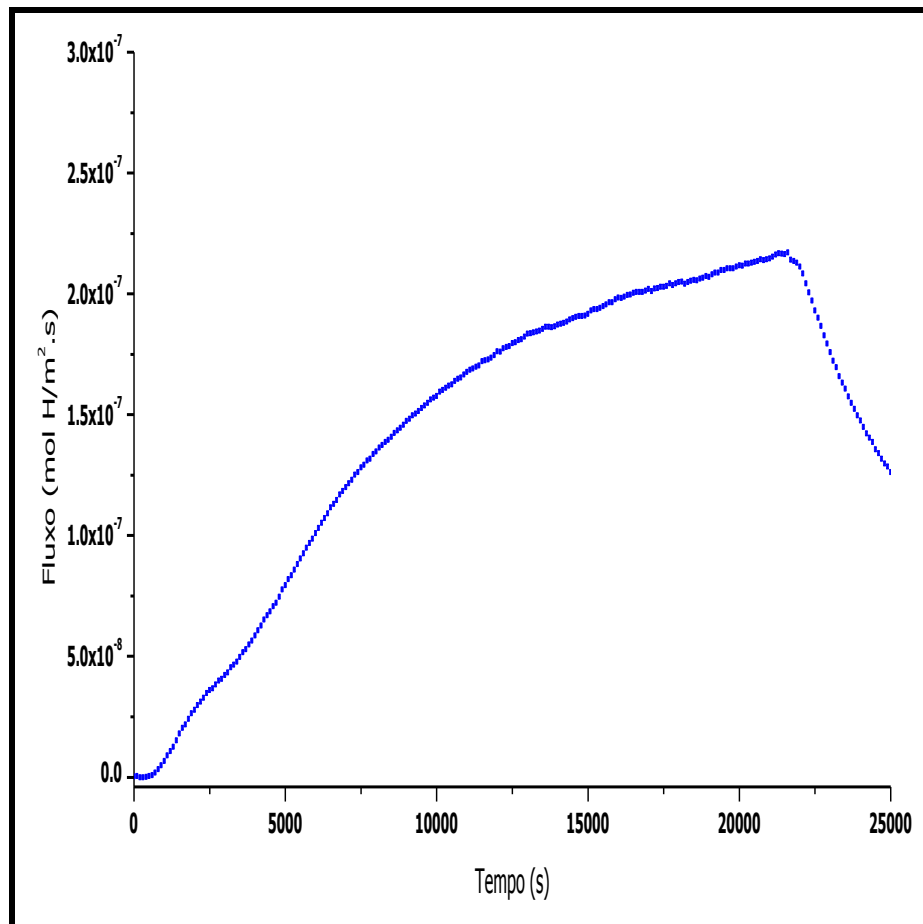
(a)



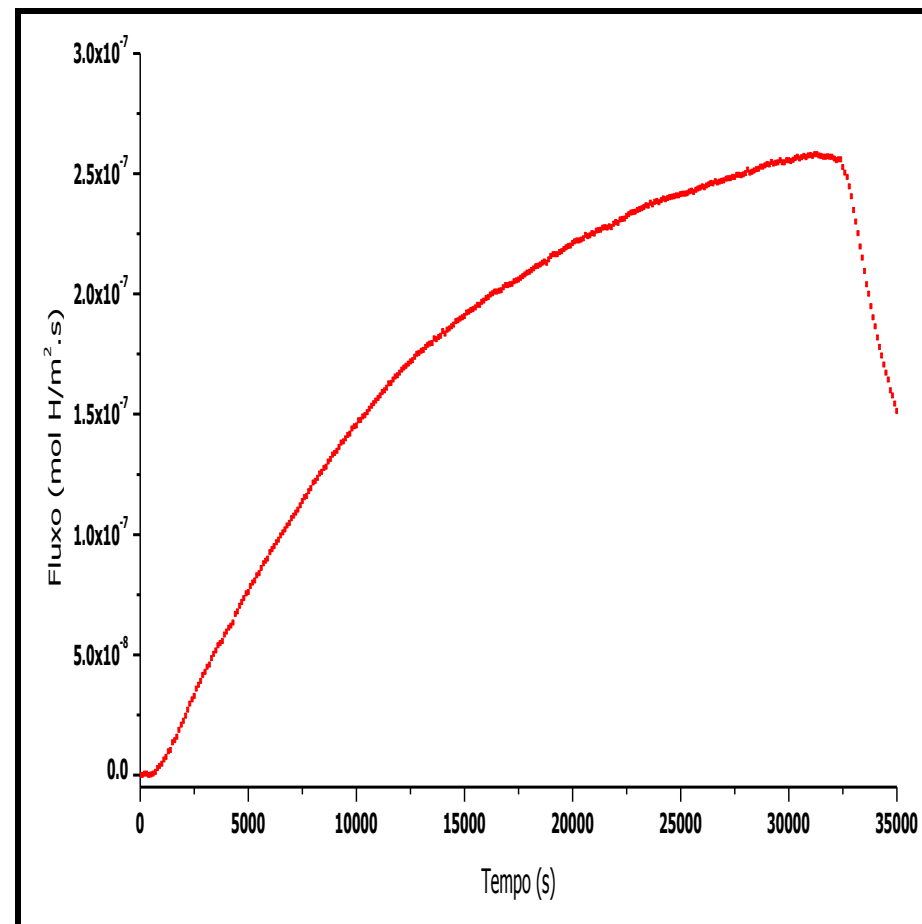
(b)

Figura 30 – Curvas de (a) permeação e (b) segunda permeação em NaCl 3,5% (Fluxo x tempo).

Na Figura 31 (a), com NaCl 3,5% + CO₂, o duplo sigmoidal ocorre sutilmente, o que pode ter passado despercebido na Figura 27. O fato da Figura 31 (b) apresentar valores de fluxo superiores ao da Figura 31 (a) já foi justificado anteriormente (maior tempo de geração de H).



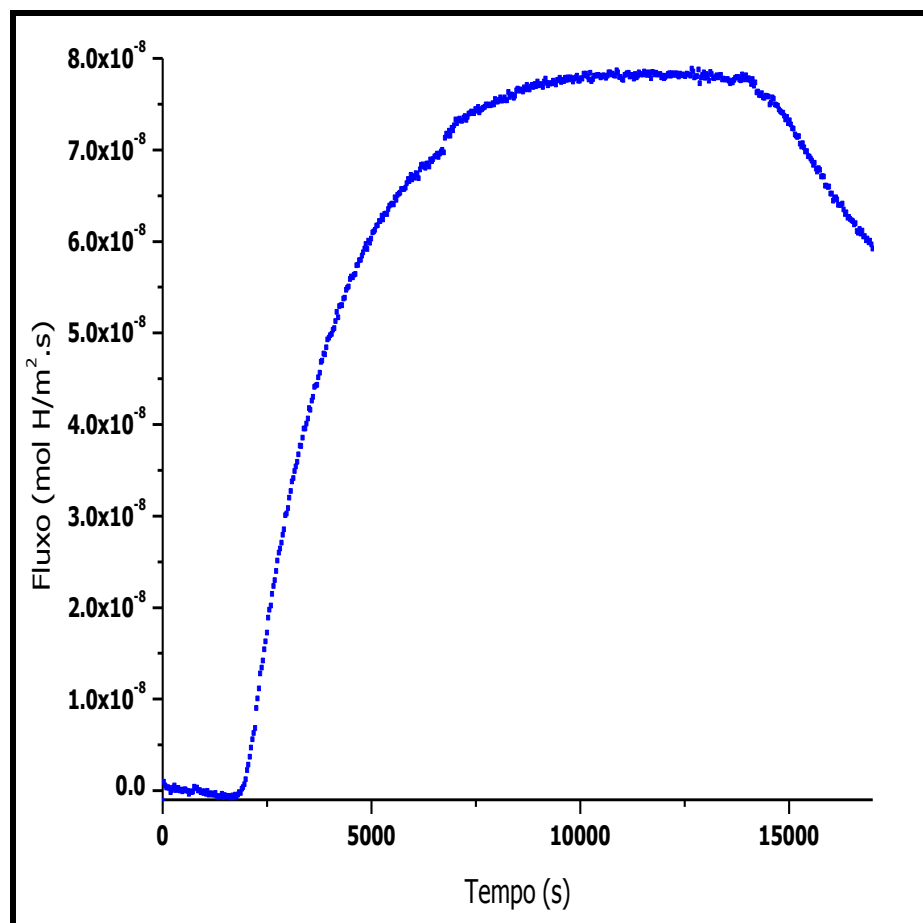
(a)



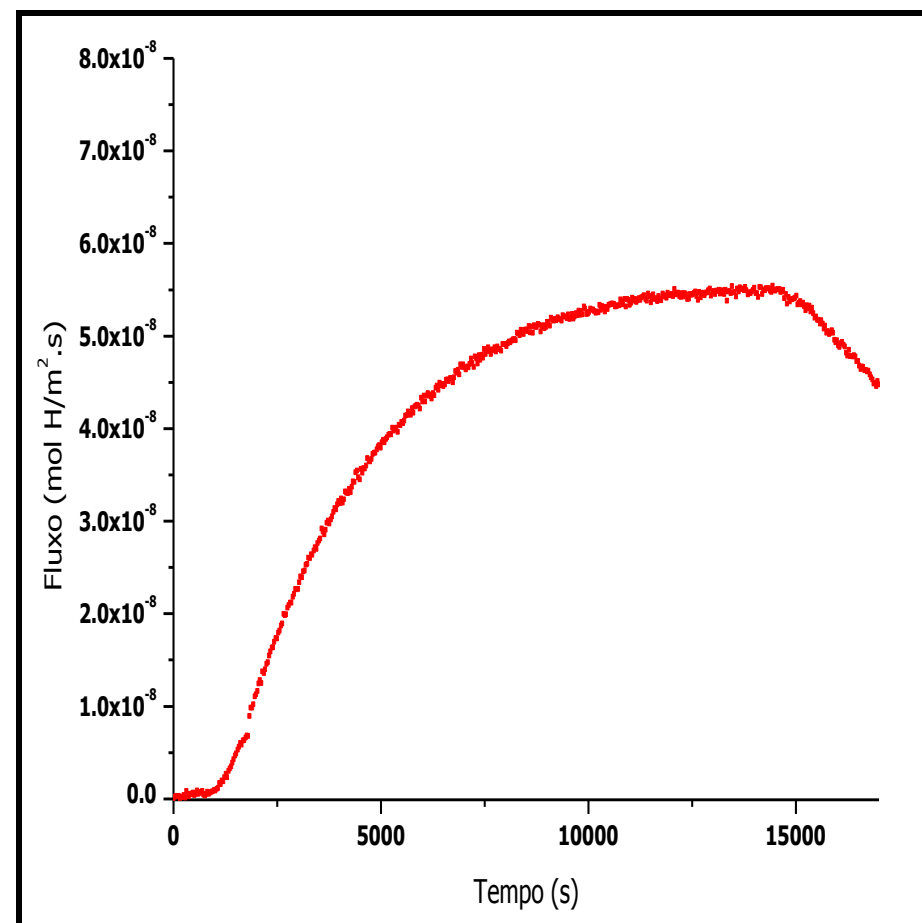
(b)

Figura 31 – Curvas de (a) permeação e (b) segunda permeação em NaCl 3,5% + CO₂ (Fluxo x tempo).

A Figura 32 apresenta o gráfico obtido em NaOH 0,1 M.



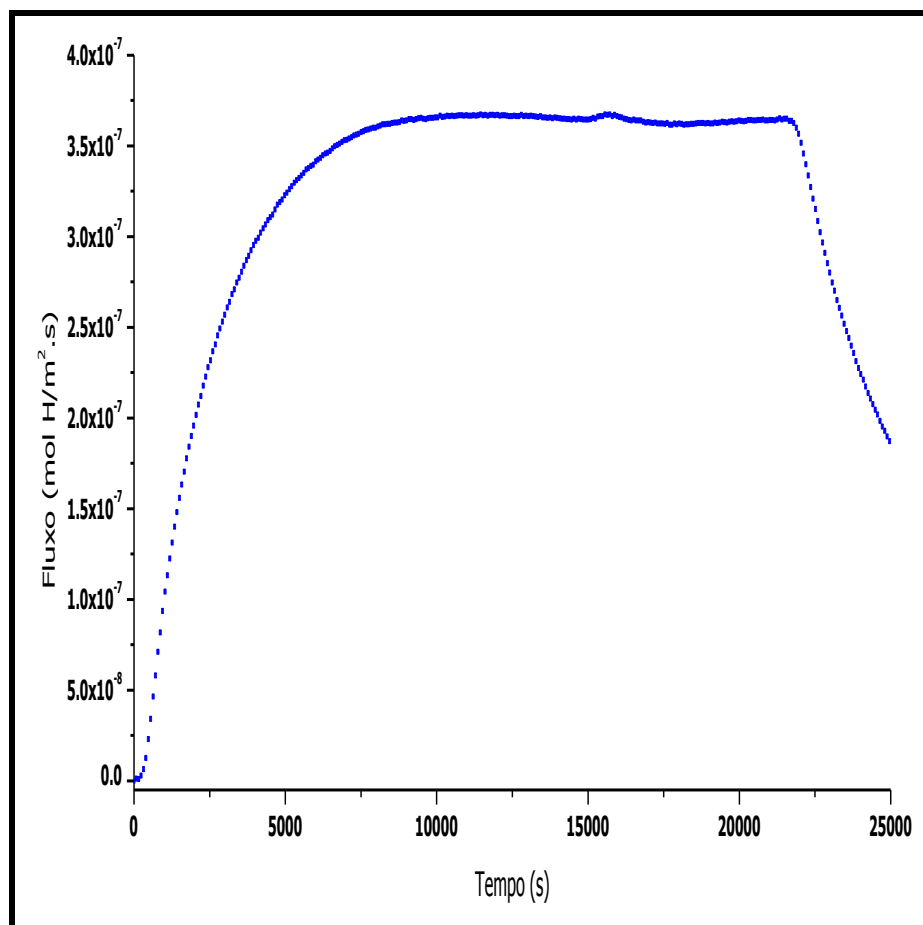
(a)



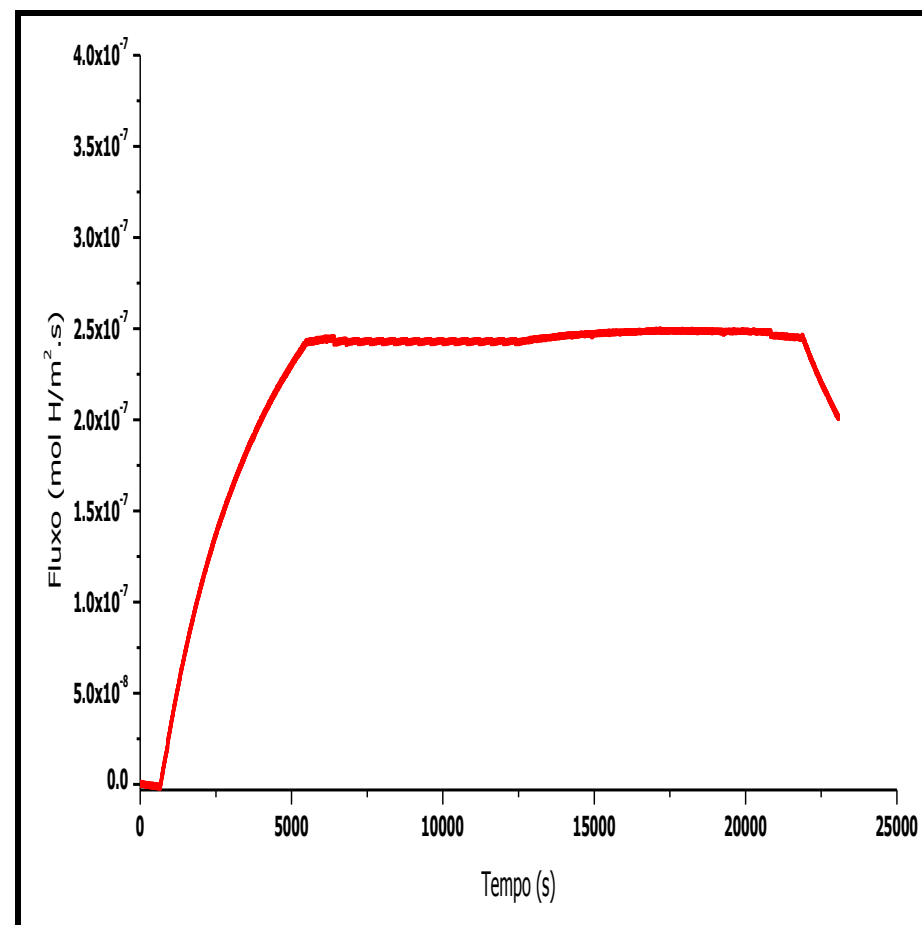
(b)

Figura 32 – Curvas de (a) permeação e (b) segunda permeação em NaOH 0,1 M (Fluxo x tempo).

Na Figura 33, o eletrólito de H_2SO_4 0,5 M foi utilizado.



(a)



(b)

Figura 33 – Curvas de (a) permeação e (b) segunda permeação em H_2SO_4 0,5 M (Fluxo x tempo).

A Figura 34 apresenta uma comparação do fluxo da permeação nas diferentes soluções.

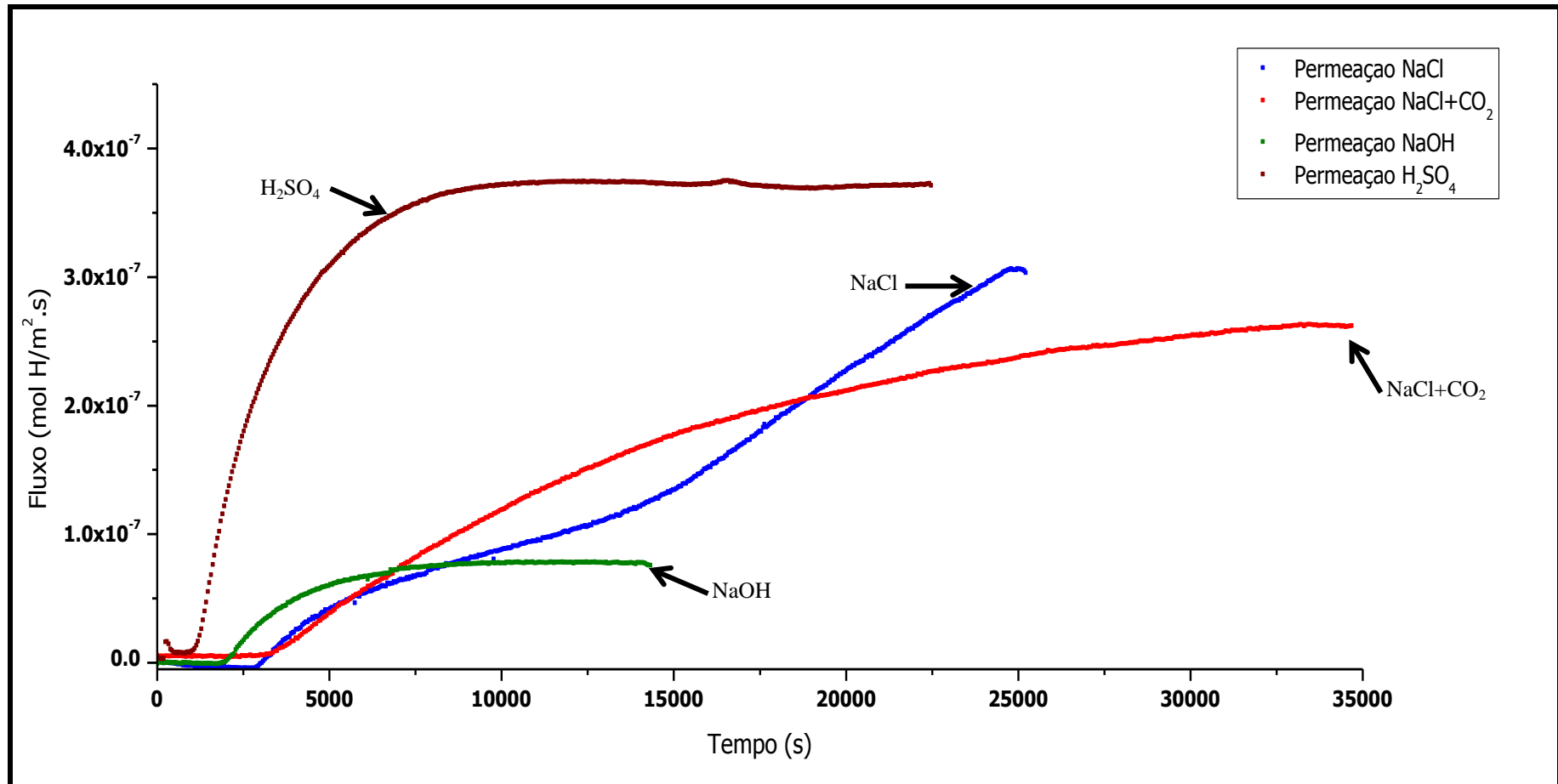


Figura 34 – Comparação do fluxo nas diferentes soluções.

Os resultados das Tabelas 9, 10 e 11 são os valores obtidos das curvas de permeação. A difusividade foi calculada pelo método t_b .

Difusividade aparente (D_{app}) (m^2/s)			
	$D_{app}^1 (x10^{-11})$	$D_{app}^2 (x10^{-11})$	Média ($x10^{-11}$)
NaCl	6,0	7,7	$6,9 \pm 1,2$
NaCl + CO ₂	8,1	8,0	$8,0 \pm 0,1$
NaOH	9,6	9,2	$9,4 \pm 0,3$
H ₂ SO ₄	23,9	26,2	$25,0 \pm 1,6$

Tabela 9 – Valores da difusividade aparente.

	Parâmetros da Permeação do Hidrogênio				
	Difusibilidade ($x10^{-11} m^2/s$)	J_{∞} ($x10^{-7} mol H/m^2.s$)	Permeabilidade ($x10^{-10} mol H/m.s$)	Solubilidade ($mol H/m^3$)	Solubilidade (ppm wt)
NaCl	6,0	3,1	2,8	4,6	0,6
NaCl + CO ₂	8,1	2,1	1,8	2,2	0,3
NaOH	9,6	0,8	0,7	0,7	0,1
H ₂ SO ₄	23,9	3,8	3,4	1,4	0,2

Tabela 10 – Parâmetros obtidos da permeação eletroquímica.

	Parâmetros da Segunda Permeação do Hidrogênio				
	Difusibilidade ($x10^{-11} m^2/s$)	J_{∞} ($x10^{-7} mol H/m^2.s$)	Permeabilidade ($x10^{-10} mol H/m.s$)	Solubilidade ($mol H/m^3$)	Solubilidade (ppm wt)
NaCl	7,7	2,9	2,6	3,3	0,4
NaCl + CO ₂	8,0	2,6	2,2	2,8	0,4
NaOH	9,2	0,6	0,5	0,5	0,1
H ₂ SO ₄	26,2	3,0	2,7	1,0	0,1

Tabela 11 – Parâmetros obtidos da segunda permeação eletroquímica.

Comparando os valores de J_{∞} , Φ e S , na primeira permeação (Tabela 10) apresentaram valores superiores aos da segunda (Tabela 11). Isso ocorre porque os aprisionadores irreversíveis já foram ocupados durante a primeira.

Mas para a solução de $\text{NaCl} + \text{CO}_2$, o oposto é observado devido ao fato de que a segunda permeação foi realizada por mais tempo que a primeira.

A partir da Figura 34 e das Tabelas 10 e 11, é possível perceber que o J_{∞} apresenta maiores valores para a solução de H_2SO_4 0,5 M e menor valor para a de NaOH 0,1 M. Esse comportamento era esperado e é justificado pela capacidade de oxidação da solução.

E os valores de J_{∞} para as soluções de NaCl 3,5% e NaCl 3,5% + CO_2 , apresentaram valores intermediário.

Porém, o J_{∞} do NaCl 3,5% apresentou valor superior ao NaCl 3,5% + CO_2 , contrariando o comportamento esperado. Esse fato pode ser possivelmente explicado pela formação de uma camada de óxido na superfície da amostra durante o ensaio (Figura 35), retardando, ou até impedindo a absorção de hidrogênio, resultando em menor J_{∞} para a solução de NaCl 3,5% + CO_2 quando comparada com NaCl 3,5%.

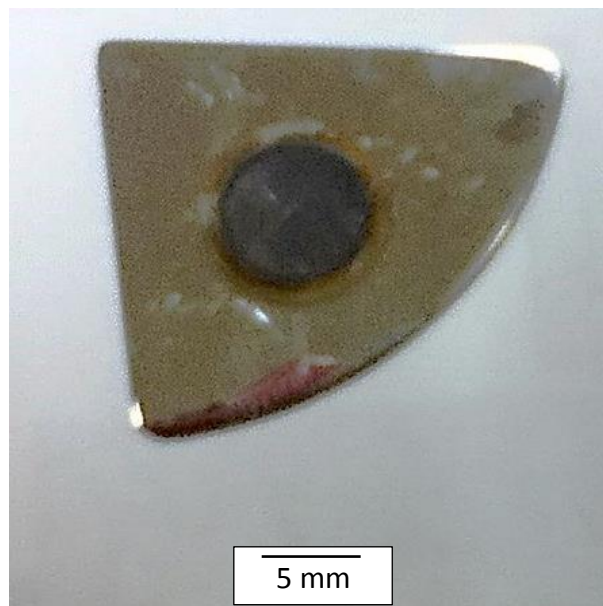


Figura 35 – Amostra utilizada na permeação em NaCl 3,5% + CO_2 .

O comportamento da permeabilidade (Φ) acompanha o do J_{∞} devido à relação direta entre eles ($\Phi = J_{\infty} \times l$, onde l é a espessura da amostra).

Analisando-se as Tabela 10 e 11, a solubilidade (S) apresenta valores maiores para o eletrólito de NaCl 3,5%, seguido do NaCl 3,5% + CO₂, H₂SO₄ 0,5 M e , por último NaOH 0,1 M ($S_{\text{NaCl}} > S_{\text{NaCl}+\text{CO}_2} > S_{\text{H}_2\text{SO}_4} > S_{\text{NaOH}}$). Esse comportamento pode ser entendido levando-se em conta dois fatores: a capacidade de geração de hidrogênio e a competitividade para a absorção do hidrogênio no aço.

No caso do NaOH, o menor valor de solubilidade, é explicado pela menor geração de hidrogênio. No NaCl 3,5%, ocorreu a melhor combinação desses fatores, a geração foi suficiente, e não sendo excessiva, favoreceu a baixa competitividade. Fato que também ocorreu para o NaCl 3,5% + CO₂, só que um pouco abaixo.

Já para o H₂SO₄ 0,5 M, a geração foi mais que o suficiente, e excessiva, aumentou a competitividade. Com isso, a solubilidade diminui, quando comparada à do NaCl 3,5%.

A Tabela 12 apresenta os parâmetros da permeação do hidrogênio em eletrólito de H₂SO₄ na literatura em comparação com os resultados obtidos no presente trabalho.

Material	Difusibilidade ($\times 10^{-10}$ m ² /s)	Permeabilidade ($\times 10^{-10}$ mol H/m.s)	Solubilidade (mol H/m ³)	Referência
1%Cr-0,5 Mo Martensita revenida	2,4	3,4	1,4	-
2,25%Cr-1%Mo Ferrita e bainita	2,0	3,3	1,3	[34]
2,25%Cr-1%Mo Bainita	0,5	7,8	14,9	[5]
9%Cr-1%Mo Ferrita e martensita	0,01	1,1	83,0	[35]

Tabela 12 – Parâmetros da permeação do trabalho e da literatura.

Da Tabela 12, é possível perceber que valor da difusibilidade de aço martensítico é cem vezes menor do que no aço ferrítico. A solubilidade do aço 9%Cr-1%Mo é bem maior que as

outras devido à grande precipitação de carbeto dessa liga, aumentando o aprisionamento do hidrogênio.

Parvathavarthini [5] também notou que a difusibilidade nos aços 2,25Cr-1%Mo com estrutura martensítica apresentavam a maior solubilidade e menor difusibilidade quando comparada com outras microestruturas deste mesmo aço, pois esta possui alta densidade de discordâncias que atuam como eficientes aprisionadores de hidrogênio. Além disso, as ripas de martensita possuem uma grande área de contorno de grão resultando em um grande número de sítios aprisionadores.

Já o aço 2,25%Cr-1%Mo ferrítico e bainítico, apresenta valores bem próximos dos obtidos no presente trabalho, pois sua microestrutura tem características semelhantes e, portanto, quase que as mesmas propriedades da permeação de hidrogênio.

Guerra Filho [36] encontrou, em aço 2,25%Cr-1%Mo-0,25%V com eletrólito de NaOH 0,1 M, valores de J_{∞} , e Φ próximos aos obtidos no presente trabalho. Porém, a difusibilidade e a solubilidade apresentaram valores 18 vezes menor e 31 vezes maior, respectivamente. Esse fato pode ser explicado pela maior quantidade de elementos de liga formadores de carbeto, aprisionadores de hidrogênio, em Guerra Filho [36].

dos Santos e Miranda [37] também realizaram testes de permeação eletroquímica em NaOH 0,1 M a 40 °C para um aço baixo carbono (microestrutura: ferrita e cementita sem Cr e Mo) e encontraram os seguintes valores:

- $D_{app} = 6,7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s};$
- $\Phi = 8,0 \times 10^{-10} \text{ mol H/m.s};$
- $S_{app} = 1,1 \text{ mol H/m}^3.$

Enquanto que o presente trabalho encontrou valores menores em uma ordem de grandeza, ressaltando que a composição química e, principalmente, a temperatura do ensaio contribuíram de maneira significativa para essa diferença de valores, visto que a difusão é um processo termicamente afetado.

A Figura 36 apresenta uma comparação do comportamento do aço nas diferentes soluções.

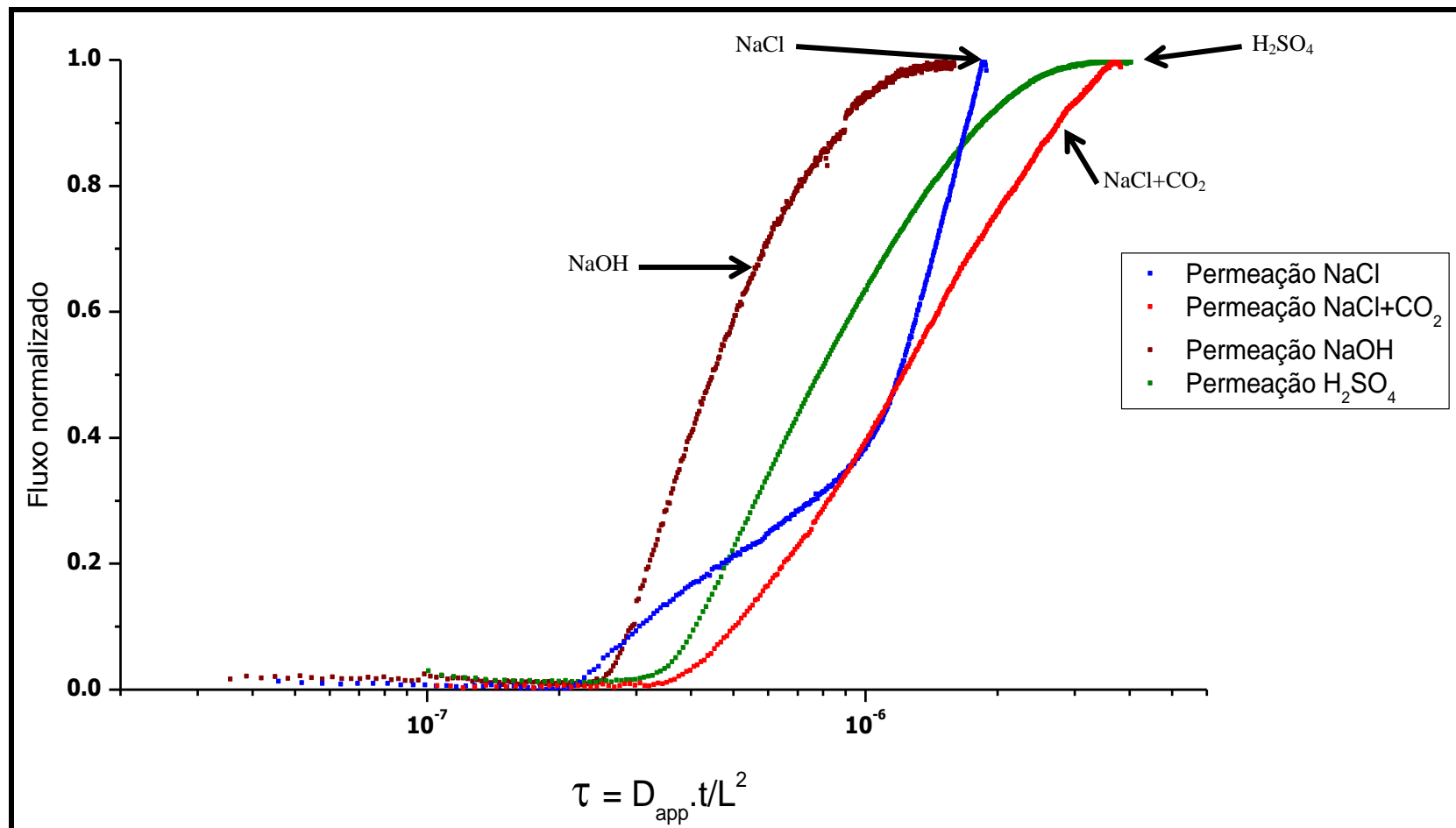


Figura 36 – Comparação do fluxo normalizado nas diferentes soluções (Fluxo Normalizado x τ).

A Figura 36 está relacionada com a cinética da permeação. Quanto mais a esquerda, o eletrólito apresenta menor cinética de permeação.

Comparando as curvas da Figura 36, observa-se que a difusão é maior para a amostra contendo H_2SO_4 . Isso se deve a maior fugacidade neste eletrólito.

Já para a curva com eletrólito de NaCl , a difusão é mais lenta devido à necessidade de preencher os sítios aprisionadores antes de permear toda a espessura da amostra. Portanto, a Figura 36 corrobora com as conclusões obtidas anteriormente.

O eletrólito de H_2SO_4 0,5 M deveria apresentar maior cinética, mas a curva do NaCl 3,5% + CO_2 é a que apresenta melhor cinética. Isso se dá devido à fugacidade em excesso do H_2SO_4 0,5 M, o que aumenta a competitividade pela absorção na superfície da amostra e influencia a permeação.

5 – Conclusões

O aço analisado apresenta uma microestrutura bastante homogênea, o que é característico dessa classe de materiais e determinado pelo método de processamento desses tubos. A microestrutura é predominantemente martensita revenida, que favorece a precipitação de carbeto preferencialmente para os contornos de grão da martensita revenida, fator essencial para a resistência à fragilização pelo hidrogênio.

Os valores médios de microdureza ($252 \pm 5 \text{ HV}_{0,5}$) e de tração ($\sigma_{LE} = 964 \text{ MPa}$; $\sigma_T = 1047 \text{ MPa}$; $\epsilon_T = 13,25 \%$), são bastante condizentes e satisfatórios com a elevada resistência mecânica a que esses tubos são expostos. Porém, ensaios de tração em corpos de prova hidrogenados ou ensaios de corrosão sobre tensão são mandatórios para que esses tubos sejam testados e possam ser largamente utilizados na indústria do petróleo na exploração do pré-sal.

Os parâmetros da permeação e da segunda permeação obtidos no trabalho evidenciaram que para soluções ácidas e básicas apresentaram menor valor de solubilidade quando comparadas ao NaCl, seguindo ordem decrescente: $\text{NaCl} > \text{NaCl} + \text{CO}_2 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NaOH}$.

A permeabilidade do hidrogênio usando eletrólito de NaCl atingiu valor superior ao do $\text{NaCl} + \text{CO}_2$, o que causa um comportamento inesperado. Porém, a formação da camada de óxido na superfície pode explicar essa anomalia.

Baseado na microestrutura, os valores da difusibilidade obtidos para todos os eletrólitos estão de acordo com o esperado e com a literatura. A média da difusibilidade do hidrogênio no aço 1%Cr-0,5%Mo foi de $(1,2 \pm 0,794) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

As curvas de permeação com as soluções de NaCl e $\text{NaCl} + \text{CO}_2$ apresentaram um comportamento de duplo sigmoidal. Na primeira, ele aparece em grande evidência e, na segunda, bem sutil. Esse comportamento representa um perigo quanto à fragilização pelo hidrogênio, pois embora haja demora a preencher os sítios, a solubilidade atingiu os maiores valores.

6 – Referências Bibliográficas:

- [1] MANN, S.D., McCULLOCH, D.G., MUDDLE, B.C., “Identification of M_5C_2 carbides in ex-service 1Cr-0.5 Mo steels”, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 26, 1995.
- [2] FUENTES, A. R. F., ALCÂNTARA, N. G. ; RODRÍGUEZ, S. H., IBARRA, A. L., “Effect of in service weld repair on the performance of Cr Mo steel steam pipelines”. **Materials Research**, São Carlos, v. 9, n. 2, p. 153-158, 2006.
- [3] ASM METALS HANDBOOK., **Properties and selection: irons, steels, and high-performance alloys**, v. 1, ASM International, 1993.
- [4] VISWANATHAN, R., BAKKER, W.T., *Materials for boilers in supercritical power plants* In: Proceedings of 2000 International Joint Power Generation Conference, pp. 1-22, 2000.
- [5] PARVATHAVARTHINI, N.; SAROJA, S.; DAYAL, R. K.; KHATAK, H. S.; “Studies on hydrogen permeability of 2,25%Cr-1%Mo ferritic Steel: correlation with microstructure”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 288, pp.187-196, 2001.
- [6] PARAMESWARAN, P., SAROJA, S., VIJAYALAKSHMI, M., RAGHUNATHAN, V.S., “Decomposition modes of austenite in Cr-Mo ferritic steels”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 232, pp. 226-232, 1996.
- [7] 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.
- [8] DIETER, G. E., **Metalurgia Mecânica**, 2 ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1981.
- [9] FUKAI, Y., **The metal-hydrogen system**, 2 ed., Springer Series in Material Science Letters, v. 9, 2005.
- [10] ALEFELD, G., VOLKL, **Hydrogen in Metals II – Topics in applied physics**, v 29, Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- [11] MIRANDA, P.E.V., RODRIGUES, J.A., **Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações em Engenharia**, 1 ed., Rio de Janeiro, Editora Didática Científica Ltda., pp.291-353, 1994.
- [12] ORIANI, R., “A brief survey of useful information about hydrogen in metals”, *International Symposium on Cold Fusion and Advanced Energy Sources*. Belarusian State University, 1994.
- [13] SUH, D., EAGAR, T., “Mechanistic understanding of hydrogen in steels welds”, *Proceedings of International Workshop Conference on Hydrogen for welding applications*, 1988.
- [14] TORRES, L.F.L., *Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1 Mo envelhecido*, Dissertação de D.Sc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, 2011.
- [15] SAN MARCHI, C.; SOMERDAY, B. P.; ROBINSON, S.L., “Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures”, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.32, pp. 100-116, 2007.

- [16] MUTSCHELE, T.; KIRCHHEIM, R, “Segregation and diffusion of hydrogen in grain boundaries of palladium”, **Scripta Metallurgica**, v.21, pp. 135-140., 1987.
- [17] LAGRECA, E. R., *Desenvolvimento de ligas a base de paládio para o uso com hidrogênio*, Dissertação de M.Sc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, 2009.
- [18] NELSON, H.G., “Treatise on materials science and technology” In: Briant CL, Banerji SK, editors, v. 25. New York: Academic Press, p. 275-359, 1983.
- [19] GENTIL, V., **Corrosão**, Editora LTC, 5 ed., 2007.
- [20] ELIAZ, N. , SHACHAR, A., TAL, B., ELIEZER, D., “Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels”, **Engineering Failure Analysis**, v. 9, 167-184, 2002.
- [21] JUNG P., “Compositional variation of hydrogen permeability in ferritic alloys and steels”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 238 , pp. 189-197, 1996.
- [22] RIECKE E, JOHNEN B, LIESEGANG H, *et al.*, “Effects of Mo, V, Nb, Ti, Zr and their carbides on the corrosion and hydrogen uptake of iron in sulfuric acid”, **Werkstoffe und Korrosion**, v. 39, pp. 525-533, 1988.
- [23] DAYAL, R. K., PARVATHAVARTHINI, N., “Hydrogen embrittlement in power plant steels”, **Aqueous Corrosion and Surface Studies Section**, v. 28, Parts 3 & 4, pp. 431-451, 2003.
- [24] FERRIS, D.H., TURNBULL, A, **Analysis of reversible and irreversible hydrogen trapping in metals**, NPL Report DMA (A), v. 154., 1988.
- [25] THOMPSON, A.W., BERNSTEIN, I.M, “The role of metallurgical variable in hydrogen assisted environmental fracture”, **Advances in corrosion science and technology** (eds) M G Fontanna, R W Staehle (New York: Plenum), v. 7, pp 53-173, 1980.
- [26] ALBERT, S. K., RAMASUBBU, V., PARVATHAVARTHINI, *et al.*, “Influence of alloying on hydrogen-assisted cracking and diffusible hydrogen content in Cr-Mo welds”, *Sadhana*, v. 28, Parts 3 & 4, pp 383-393, 2003.
- [27] YURIOKA, N., OKUMARA, M., KASUYA, T., *et al.*, “Prediction of HAZ hardness of transformable steels”, **Metal Constr.**, v. 19, pp. 217R-223R, 1987.
- [28] LOMBARDI, C. C. M., *Estudo comparativo da influência da fase ferrita sobre o comportamento de corrosão de aços inoxidáveis austeníticos*. Tese de M.Sc., IPEN1993,.
- [29] <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/92/Potenciostato4.jpg>
- [30] PESSOA, R. R, *Estudo da Resistência à corrosão em juntas soldadas de aço inoxidável ferríticos UNS4393*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ., 2008.
- [31] BOES, N., ZÜCHNER, H. “Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals”, **Journal of the Less Common Metals**, v. 49, pp. 223-240, 1976.
- [32] API Specification 5CT, Specification for Casing and Tubing, 9 ed., 2011.
- [33] URBAND, E., MOREY, S., High strength sour service C110 casing, SPE/IADC Drilling Conference, 1999.

- [34] SIQUARA, P. C., *Influência da microestrutura nas propriedades físicas e mecânicas de aços 2,25Cr-1 Mo usados em ambientes ricos em hidrogênio* Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, 2006.
- [35] PARVATHAVARTHINI, N.; SAROJA, S.; DAYAL, R. K, “Influence of microstructure on the hydrogen permeability of 9%Cr-1%Mo ferritic steel”, **Journal of Nuclear Materials**, 264, pp.35-47, 1999.
- [36] GUERRA FILHO, J.L.M., *Difusibilidade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio na junta soldada do aço 2,5Cr-1 Mo-0,25V*, Projeto de Graduação, Escola Politécnica/UFRJ, 2013.
- [37] DOS SANTOS, D.S., DE MIRANDA, P.E.V., “Hydrogen diffusivity and solubility in crystalline and amorphous alloys”, **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 23, pp. 6311-6315, 1997.