

AVALIAÇÃO DA DIFUSIVIDADE E PERMEABILIDADE DO HIDROGÊNIO EM DIAFRAGMAS CONFECCIONADOS EM LIGAS 625

Gustavo Brandolin

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

Orientadores: Dilson Silva dos Santos

Annelise Zeemann

Rio de Janeiro

JUNHO/2012

AVALIAÇÃO DA DIFUSIVIDADE E PERMEABILIDADE DO HIDROGÊNIO EM
DIAFRAGMAS CONFECCIONADOS EM LIGAS 625

Gustavo Brandolin

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE
ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALURGISTA.

Examinada por:

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

Annelise Zeemann, D. Sc.
TECMETAL – (Co-Orientadora)

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JUNHO de 2012

Brandolin, Gustavo

Avaliação da difusividade e permeabilidade do hidrogênio em diafragmas confeccionados em ligas 625/Gustavo Brandolin. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2012.

X, 77 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Co-Orientadora: Annelise Zeemann

Projeto de graduação – UFRJ/Escola Politécnica/Curso de Engenharia Metalúrgica, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 74-77.

1. Liga de níquel INCONEL 625 2. Difusividade de hidrogênio 3. Permeabilidade de hidrogênio

I. Dos Santos, Dilson Silva *et al.*, Zeemann, Annelise II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica III. Avaliação da Difusividade e Permeabilidade do Hidrogênio em Diafragmas Confeccionados em Ligas 625.

*“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo,
qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim.”*

Chico Xavier

Agradecimentos

Agradeço inicialmente a Deus, por me dar a vida e a oportunidade de realizar meu maior sonho, o sonho de ser engenheiro. Aos meus pais, Tania e Paulo César, aos meus irmãos Fabio e Bruno, aos meus avós Homero e Olívia e ao meu melhor amigo Spike, pelo apoio incondicional e por ser a melhor família que alguém poderia desejar. À minha namorada Paola, por ser uma das pessoas mais incríveis que já conheci e entender todas as vezes em que não pude estar ao seu lado. Ao professor e amigo Dilson Silva dos Santos por enriquecer minha formação ao me orientar nesse trabalho. À amiga Annelise Zeemann por ceder a amostra para a realização do trabalho, além de todo apoio e oportunidades que me tem sido dadas ao longo dos anos em que a conheço. Ao professor Luiz Henrique de Almeida, por se dispor a fazer parte da banca examinadora. Aos amigos Luis Lemus e Leonardo Sales na realização dos testes e discussões acerca dos resultados; sem eles o trabalho não teria sido concluído. Aos amigos da PROPMEC pelo apoio e por disponibilizar a infraestrutura do laboratório para a realização dos ensaios. Aos Laboratórios de Caracterização de Superfícies, Microscopia Óptica e Metalografia, Microscopia Eletrônica de Varredura, Propriedades Mecânicas e seus respectivos técnicos que foram fundamentais para que o trabalho fosse concluído. Aos amigos Guilherme Zeemann, Ian Martins, Jorge Martins e Anderson Mendes pela amizade e por participarem de discussões e estudos ao longo de todos os esses anos contribuindo assim para a minha formação como engenheiro. Aos amigos Bruno Raphael e Filipe Salvio pelo apoio apresentado no presente trabalho. Aos amigos Matheus, Vanessa, Arthur, Igor, Aline, Vivian e Douglas pela orientação profissional que tenho recebido todos os dias. A todos os professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pelas lições aprendidas. Aos meus queridos avós José Augusto e Noêmia, e meu tio Adão, já falecidos, mas que certamente estariam orgulhosos e muito felizes nesse momento. A todos vocês, meu muito obrigado.

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

AVALIAÇÃO DA DIFUSIVIDADE E PERMEABILIDADE DO HIDROGÊNIO EM DIAFRAGMAS CONFECCIONADOS EM LIGAS 625

Gustavo Brandolin

Junho/2012

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Curso: Engenharia Metalúrgica

As ligas de níquel são muito utilizadas na indústria por apresentar excelentes propriedades mecânicas e ótima resistência química em diferentes ambientes. O objetivo do trabalho foi estudar uma alternativa eficiente no campo da difusividade e permeabilidade de hidrogênio utilizando como material de estudo a liga INCONEL 625, sob a condição solubilizada. Visando estudar o comportamento do hidrogênio para a liga sob uma condição precipitada, foi realizado um tratamento térmico de envelhecimento a 650°C durante 24 horas. Foram observadas as características microestruturais da liga, tanto na condição solubilizada como também para a condição envelhecida; para a última, observou-se uma precipitação contínua ao longo dos contornos de grãos. Realizou-se ensaios de permeação de hidrogênio via gasosa nas amostras sob as condições solubilizada e envelhecida, para uma faixa de temperaturas compreendidas entre 100°C e 300°C, sob pressão de carregamento constante de hidrogênio de 8 bar. Verificou-se que a precipitação foi capaz de reduzir tanto a difusividade quanto a permeabilidade do hidrogênio em comparação à condição solubilizada. A fim de estudar como a adição de uma barreira física poderia

influenciar no comportamento de permeação do hidrogênio, foi depositada uma fina camada de ouro na superfície da amostra sob condição solubilizada, onde uma espessura de 100 nm medida via microscopia de força atômica foi capaz de impedir o ingresso do hidrogênio no substrato a 100°C.

Palavras chave: Liga de níquel INCONEL 625, Difusividade de hidrogênio, Permeabilidade de hidrogênio.

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

EVALUATION OF HYDROGEN DIFFUSIVITY AND PERMEABILITY IN DIAPHRAGMS MADE OF 625 ALLOYS

Gustavo Brandolin

June/2012

Advisor: Dilson Silva dos Santos.

Course: Metallurgical Engineering

Nickel-based alloys are widely used in the industry because they show excellent mechanical properties and good chemical resistance in several environments. The aim of this work was to study an efficient choice for hydrogen diffusivity and permeability field using INCONEL 625 alloy as sample material, in annealed condition. In order to study the hydrogen behavior in precipitated alloy, it was performed an aging heat treatment at 650°C during 24 hours. It has been observed the microstructural characteristics in alloy at annealed condition as well as aged condition; for the last, it was seen a continuous precipitation along grain boundaries. It was done hydrogen permeation tests by gaseous way on the samples at annealed and aged conditions, at temperature range between 100°C and 300°C, under fixed hydrogen loading of 8 bar. It was stated that the precipitation was able to reduce the hydrogen diffusivity and permeability, comparing with annealed condition. In order to evaluate how a physical barrier could change the hydrogen permeation behavior, it was covered a gold thick layer on sample surface at annealed condition, whereas a thickness measured by atomic force microscopy (100 nm) was able to avoid the hydrogen permeation into substrate at 100°C.

Keywords: Nickel alloy INCONEL 625, Hydrogen diffusivity, Hydrogen permeability.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	4
LIGAS DE NÍQUEL NA INDÚSTRIA	4
2.1 METALURGIA DA LIGA INCONEL 625.....	4
2.2 PROPRIEDADES DA LIGA INCONEL 625	11
CAPÍTULO 3	16
AS INTERAÇÕES METAIS-GASES	16
3.1 ETAPAS DE UMA REAÇÃO METAL-GÁS	18
3.2 REAÇÕES DE INTERFACE	18
3.2.1 ADSORÇÃO	18
3.2.2 PENETRAÇÃO PELA SUPERFÍCIE.....	19
3.2.3 TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA SOBRE A SUPERFÍCIE METÁLICA.....	19
3.3 SOLUBILIDADE DE HIDROGÊNIO.....	19
3.4 DIFUSIVIDADE DE HIDROGÊNIO.....	20
3.5 PERMEABILIDADE DE HIDROGÊNIO	21
3.6 DIFUSIVIDADE DO HIDROGÊNIO EM FUNÇÃO DA MICROESTRUTURA DO MATERIAL	22
CAPÍTULO 4	26
EFEITOS DO HIDROGÊNIO EM LIGAS DE NÍQUEL	26
CAPÍTULO 5	30
MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
5.1 ANÁLISE QUÍMICA	30
5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	30
5.4 TÉCNICA PARA A MEDIÇÃO DA ESPESSURA DE RECOBRIMENTO DE OURO.....	32
5.5 ENSAIOS DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA GASOSA	35
CAPÍTULO 6	39
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
6.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	39
6.2 PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	45
6.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	68
CAPÍTULO 7	72
CONCLUSÕES	72

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

As superligas de níquel encontram um vasto campo de aplicações nas indústrias nuclear, *offshore*, petroquímica, entre outras. Elevados limite elástico e de resistência, boas propriedades em temperaturas elevadas e sob esforços cíclicos (além de fadiga térmica), resistência à corrosão e excelente soldabilidade justificam o emprego desses materiais nos setores industriais mencionados. Muito embora tenham sido originalmente desenvolvidas para a utilização em serviços de altas temperaturas, tais ligas podem ser empregadas em temperaturas criogênicas. Sua abrangência também considera emprego em diferentes meios corrosivos, serviços onde gases como sulfeto de hidrogênio e hidrogênio estão presentes, entre outras condições. [1]

A elevada resistência mecânica da liga INCONEL 625 pode ser justificada pelo efeito endurecedor dos elementos molibdênio e nióbio encontrados nesta liga. Esta liga pode ser encontrada sob a condição precipitada; no entanto, devido aos elementos endurecedores por solução sólida desta liga, esta é comumente utilizada sob a condição solubilizada.

Esta liga apresenta uma escolha bastante eficiente para aplicações em atmosferas salinas, tendo em vista que a mesma exibe bom comportamento no que diz respeito à corrosão localizada (*pitting corrosion*), assim como para a corrosão sob tensão em presença de íons cloreto. Tal propriedade é característica do elevado teor de molibdênio da liga, onde é observado que a resistência à corrosão por pites é maior em ligas de níquel que contenham elevados teores deste elemento. Esta liga ainda apresenta elevada resistência à corrosão por frestas (*crevice corrosion*), onde o elemento molibdênio também atua no sentido de melhorar tal propriedade. Por tais razões esta liga é amplamente utilizada na indústria *offshore*, apresentando-se como

uma alternativa eficiente a outros materiais comerciais devido a certas limitações, as quais podem ser citadas: o aço carbono que apresenta baixa resistência química em presença de íons cloreto ou ainda a susceptibilidade a corrosão sob tensão em certas temperaturas dos aços inoxidáveis duplex em ambientes salinos. [2]

A seleção por materiais para a área de instrumentação ainda na fase de projeto apresenta um importante pilar na indústria do óleo e gás. Sabendo que instrumentos são destinados ao controle dos diversos processos de produção da planta, deseja-se obter medições das variáveis em questão (pressão, temperatura, nível, vazão, entre outras) que representem pequenas discrepâncias em torno do valor real. Por notada inércia química, a liga INCONEL 625 é bastante utilizada para componentes internos de medição em instrumentação, como é o exemplo de sensores e selos diafragmas de transmissores de pressão/temperatura, tendo em vista que uma perda por corrosão deste componente poderia acarretar em medidas errôneas das variáveis já mencionadas, perdendo assim o controle do processo. Em instrumentação, tal liga é utilizada onde o emprego de aços inoxidáveis austeníticos seja vetado pelas condições operacionais, ou seja, utilização do componente em ambientes onde haja presença de íons cloreto. Além de resistência à corrosão, o diafragma do instrumento deve ainda apresentar boas propriedades em relação à difusividade e permeabilidade de hidrogênio, onde observa-se que recorrentes descalibrações dos instrumentos devido à permeação do hidrogênio pelo diafragma são bastante comuns, ocasionando em paradas na produção e custos de manutenção (pela troca do instrumento) que poderiam ser evitados.

O presente trabalho foi inicialmente proposto para avaliar a difusividade e permeabilidade do hidrogênio na liga de níquel INCONEL 625 em condições *offshore*, onde o hidrogênio é proveniente da mistura óleo, gás e água. Contudo, tal trabalho pode servir como referência para avaliações em condições *onshore* sob certas faixas de aplicação, tendo em vista que o gás hidrogênio nestes casos é proveniente de processos de hidrogenação destinados à conversão de hidrocarbonetos, além de

incluir a remoção de elementos tóxicos (enxofre, por exemplo) dos combustíveis. Tal exemplo seriam as unidades geradoras de hidrogênio (UGH), presente em refinarias de petróleo.

Foi estudado o comportamento do hidrogênio quanto à difusividade e permeabilidade para a liga de níquel INCONEL 625, sob condição solubilizada. De maneira a mitigar a permeação de hidrogênio através do material, foi depositado um filme de ouro sobre a superfície do material, prática usual na área de instrumentação na indústria do óleo e gás, e então foram realizados testes de permeação na amostra com o respectivo recobrimento, onde este apresentou efeitos de diminuição da permeabilidade de hidrogênio. Com o objetivo de avaliar a difusividade e permeabilidade de hidrogênio na liga INCONEL 625 quando esta apresentou precipitação, foi realizado um tratamento térmico de envelhecimento na liga, onde a precipitação reduziu os efeitos de difusão e permeação de hidrogênio. Efeitos acerca da fragilização pelo hidrogênio podem ser avaliados nas diferentes condições em que a liga é testada, sobretudo na condição envelhecida; contudo o escopo do presente trabalho não inclui tal tipo de avaliação, tendo como foco apenas o comportamento da liga quanto à difusividade e permeabilidade de hidrogênio.

CAPÍTULO 2

LIGAS DE NÍQUEL NA INDÚSTRIA

As ligas de níquel foram desenvolvidas objetivando alcançar elevada resistência à oxidação e corrosão em meios excessivamente severos, bem como manter boas propriedades mecânicas em temperaturas elevadas [3], condições estas que são características da indústria petroquímica. A aplicabilidade a tais condições se deve a certos elementos de liga presentes em sua composição, como exemplo o cromo, sendo este elemento especialmente introduzido para garantir elevada resistência à corrosão nos ambientes mais agressivos, e ainda outros elementos de liga para promover, por exemplo, resistência mecânica em altas temperaturas, principalmente resistência à fluência [4]; o nióbio é o elemento que atua neste sentido. [5]

Na indústria petroquímica as ligas de níquel são utilizadas em uma ampla faixa de aplicações, as quais são: colunas de destilação, trocadores de calor, válvulas, equipamentos de instrumentação, entre outros. [5]

2.1 METALURGIA DA LIGA INCONEL 625

Sabe-se que a estrutura cúbica de face centrada característica destas ligas pode ser endurecida por diferentes formas, as quais incluem o endurecimento por solução sólida e o endurecimento por precipitação (podendo ser carbonetos ou intermetálicos). Tratamentos térmicos são realizados nessas ligas objetivando alcançar propriedades necessárias para condições específicas, como por exemplo favorecer a precipitação da fase γ a partir da adição de nióbio. [1]

A seguir, na figura 2.1, segue o diagrama de fases de equilíbrio do sistema Ni-Nb.

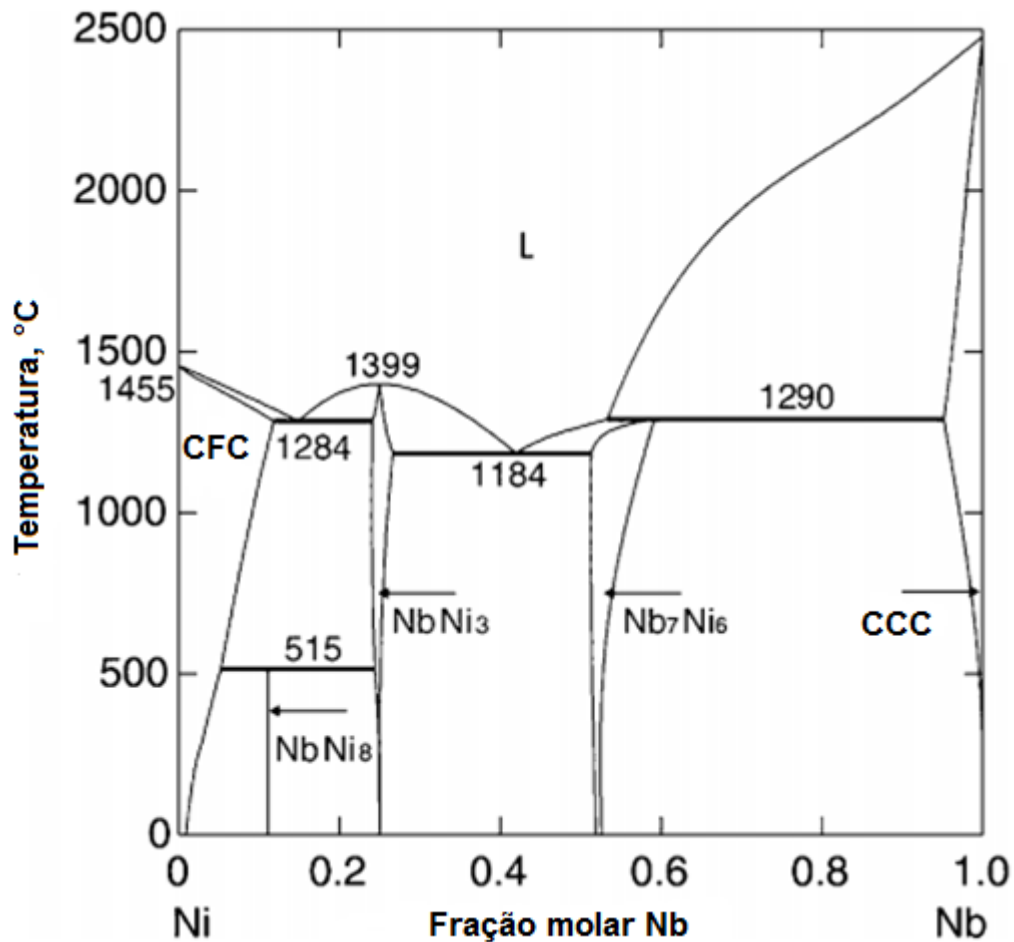


Figura 2.1 – Diagrama de fases do sistema Ni-Nb. [6]

Tendo em vista que o endurecimento por solução sólida é caracterizado pela diferença entre os raios dos átomos de soluto e solvente e ainda pela solubilidade entre estes, verifica-se que o soluto que possui grande diferença atômica em relação ao níquel será um potencial endurecedor, contudo terá baixa solubilidade na estrutura do níquel [4]. De acordo com a regra de Hume-Rothery, a solubilidade sólida elevada de um sistema somente acontece quando os diâmetros dos seus átomos não diferem mais que 15%. [7] Alumínio, titânio, manganês, nióbio, molibdênio, tungstênio e tântalo são conhecidamente endurecedores por solução sólida no níquel [4]; entretanto tal forma de endurecimento não pode ser explicada somente levando em consideração o tamanho dos átomos, mas também considerando outros dois pontos: o fator de distorção do parâmetro de rede [8], além do fator posição relativa dos átomos na série

eletroquímica; elementos muito separados nesta série não possuem a tendência a formar ligas, mas sim combinarem-se entre si conforme as regras de valência química.

[7]

Para exemplificar o fator distorção do parâmetro de rede, acima de $0,6T_m$ (temperatura de fusão do metal), faixa de temperatura esta onde o fenômeno de fluência deve ser considerado, o endurecimento é dependente da difusão atômica e, portanto elementos que tendem a se difundir mais lentamente na rede serão potenciais elementos endurecedores, como é o exemplo do molibdênio e tungstênio.

[9]

A tabela 2.1 que segue resume o efeito endurecedor de cada elemento quando em solução sólida no níquel. Quanto maior o valor das constantes de endurecimento para o elemento em questão, maior será o efeito endurecedor deste.

Tabela 2.1 – Constantes de endurecimento para cada elemento de liga em solução com o níquel. Adaptado de [10].

Elemento de Liga	C	Mn	Cr	Nb	Ta	Co	Mo	Fe	Al	Ti
Constante de Endurecimento (MPa / Fração Atômica ^{1/2})	1061	448	337	1183	1191	39,4	1015	153	225	775

Embora a liga INCONEL 625 tenha sido originalmente desenvolvida e estudada para operar em uma condição endurecida por solução sólida, sua microestrutura tende a evoluir em temperaturas elevadas, havendo, portanto a precipitação de carbonetos de diversos tipos, além de fases intermetálicas. A formação destes intermetálicos (γ'' e δ) é dependente da temperatura e da duração do envelhecimento. A microestrutura típica da liga INCONEL 625 sob condição solubilizada é apresentada na figura 2.2.

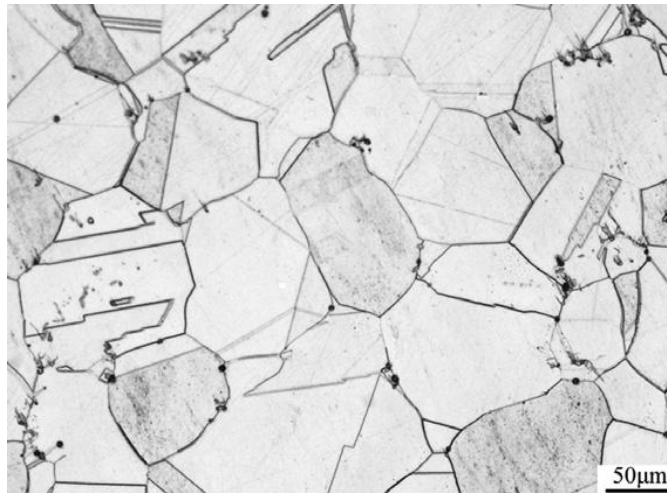


Figura 2.2 – Microestrutura típica da liga INCONEL 625 na condição solubilizada. [3]

Ao visualizar o diagrama TTT da figura 2.3 a seguir é possível identificar os diferentes carbonetos e fases intermetálicas que são capazes de precipitar na liga INCONEL 625.

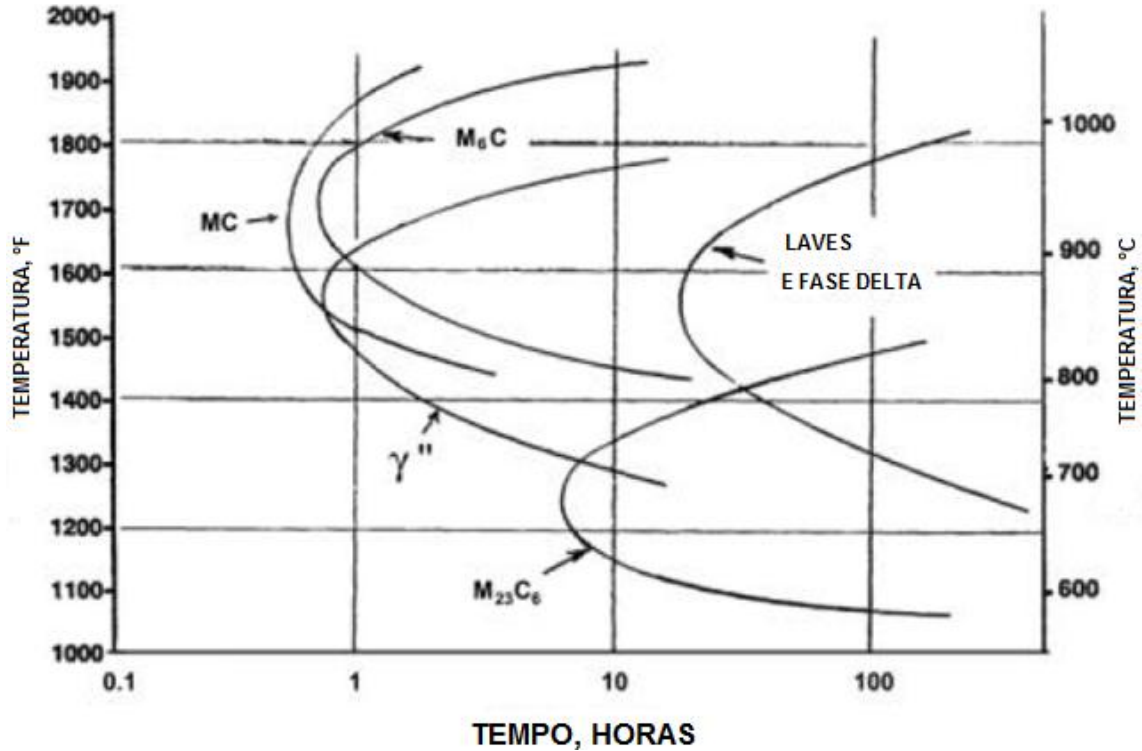


Figura 2.3 – Diagrama TTT, apresentando os diferentes precipitados encontrados na liga INCONEL 625. [11]

Quando uma solução sólida supersaturada é envelhecida, partículas de segunda fase nucleiam homoganeamente na matriz metálica ou heterogeneamente a partir de imperfeições (contornos de grão ou discordâncias), fato este que depende da temperatura de envelhecimento e do grau de supersaturação da matriz. [12] Fases de equilíbrio geralmente nucleiam a partir dos contornos de grão [13], ao passo que as discordâncias podem desempenhar o papel de sítios para a precipitação. [12]

A fase γ'' é formada em envelhecimentos prolongados em faixas de temperaturas compreendidas entre 600°C e 650°C, caracterizada por ser uma fase metaestável com estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado ($c/a=2.04$); contudo a mesma pode ser formada também em períodos mais curtos de envelhecimento, em uma faixa de temperaturas de 650°C a 750°C. A morfologia dos precipitados é bastante singular, apresentando formato discoidal, como é visualizado na figura 2.4. [14] Entretanto, a precipitação desta fase é dependente do tempo de envelhecimento da liga, apresentando-se de maneira mais densa na matriz em tempos menores de envelhecimento. [15]

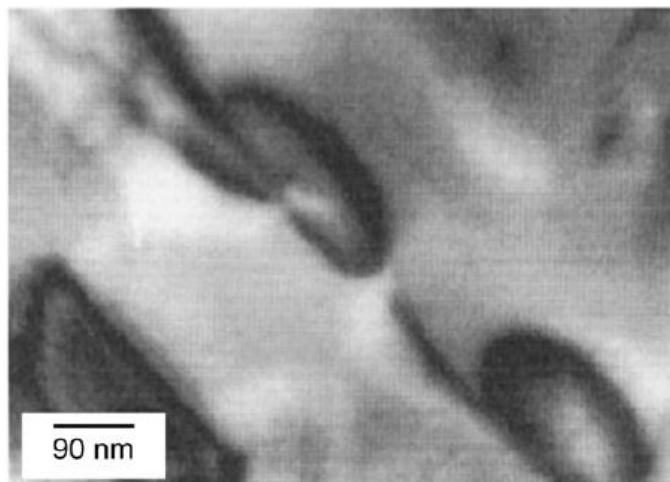


Figura 2.4 – Micrografia da liga INCONEL 625, sob envelhecimento a 700°C por 500 horas. A microestrutura apresenta precipitados em morfologia discoidal; estes precipitados foram identificados como γ'' . [14]

A fase δ se caracteriza por uma estrutura cristalina ortorrômbica, incoerente com a matriz e apresenta uma morfologia em formato de agulhas, conforme apresentado na figura 2.5. Esta fase é formada diretamente através do envelhecimento em temperaturas elevadas (acima de 750°C) ou ainda pela transformação da fase γ'' metaestável devido ao envelhecimento prolongado em temperaturas menores (650°C), morfologicamente conforme mostrado na figura 2.6. Contudo, esta tende a ser dissolvida em temperaturas acima de 1000°C. [14-15]

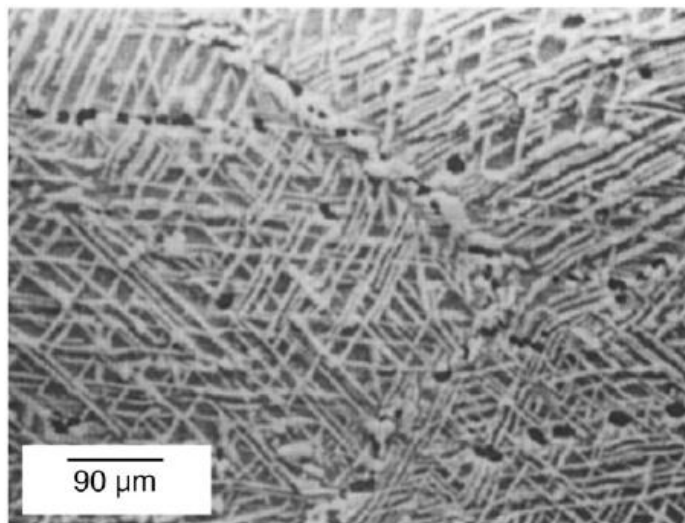


Figura 2.5 – Micrografia da liga INCONEL 625, após teste de fluência a 725°C por 31600 horas. A microestrutura apresenta precipitados em morfologia acicular, ricos em elemento nióbio, sendo identificados como δ . [14]

Existe ainda a possibilidade da precipitação de um intermetálico compreendido entre 450°C e 600°C, exibindo uma morfologia similar a flocos de neve e que se distribuem uniformemente na matriz. Esta fase intermetálica é de composição $Ni_2(Cr, Mo)$, que tende a ser dissolvido no envelhecimento a 700°C. [14]

Sabe-se que esta liga não é capaz de formar a fase γ' devido ao seu baixo teor de alumínio e titânio; entretanto é capaz de formar M_6C devido ao alto teor em molibdênio. Além disso, nesta liga a fase γ'' que pode ser visualizada a 650°C não se faz presente em 760°C e 870°C. Já as fases que se apresentam em 650°C, 760°C e

870°C possuem morfologias bastante diferentes em cada uma das temperaturas, como é apresentado na figura 2.7. [15]

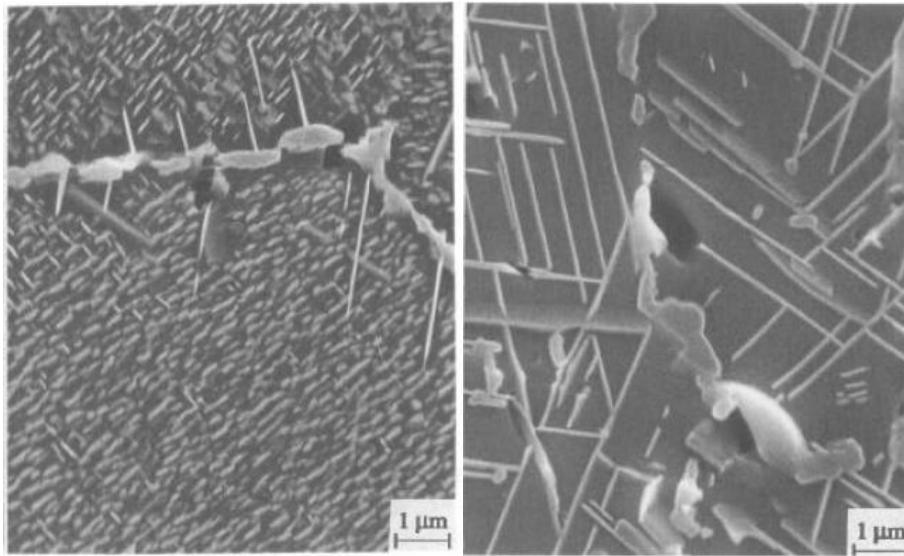


Figura 2.6 – Micrografias da liga INCONEL 625, após envelhecimento a 650°C por 16000 horas (esquerda), mostrando uma precipitação bastante densa nos contornos de grão, com precipitados menores dispersos pela matriz, e após envelhecimento a 650°C por 46000 horas (direita), exibindo uma estrutura mais acicular, identificada como δ , esta transformada a partir dos precipitados γ'' . [15]

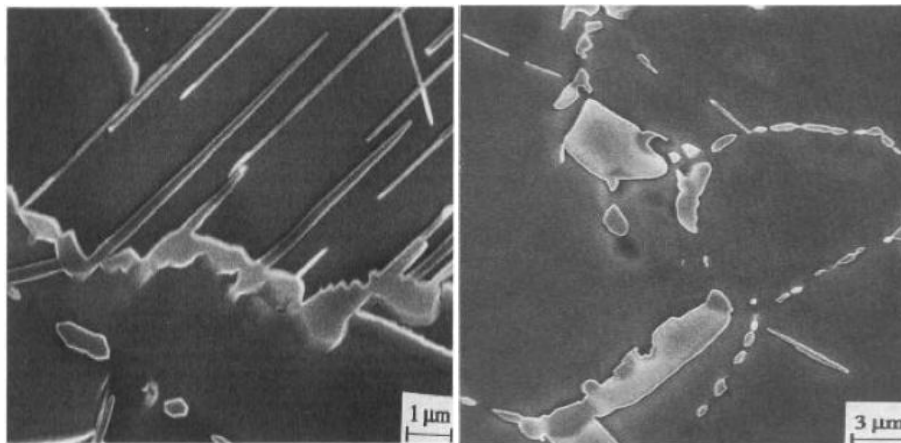


Figura 2.7 – Micrografia da liga INCONEL 625, após envelhecimento a 760°C por 46000 horas (esquerda), mostrando uma precipitação bastante densa nos contornos de grão e uma matriz ausente de precipitados γ'' , e após envelhecimento a 870°C por 46000 horas (direita), exibindo uma morfologia de precipitados nos contornos e fase δ bastante alterada. [15]

Sabe-se que diferentes carbonetos são capazes de precipitar nos contornos de grão deste material. Como visto no diagrama TTT, o tipo de carboneto formado durante o tratamento térmico depende da temperatura. Em temperaturas da ordem de 850°C-1000°C, os carbonetos MC tendem a precipitar de maneira dispersa na matriz (onde M geralmente é representado pelo elemento nióbio); por outro lado, o carboneto M_6C (onde M representa os elementos níquel, cromo e molibdênio) tende a precipitar nos contornos, podendo apresentar efeitos benéficos de controle do tamanho de grão do material. Além destes, numa faixa de temperaturas compreendida entre 700°C e 850°C, o carboneto $M_{23}C_6$ é comumente encontrado nos contornos de grão, onde M representa o elemento cromo. Geralmente, os carbonetos são dissolvidos a partir dos contornos de grão em temperaturas da ordem de 1100°C, a cerca de 1 hora de tratamento nesta temperatura. [11]

2.2 PROPRIEDADES DA LIGA INCONEL 625

As boas propriedades observadas nesta liga são justificadas pelas adições de 8-10% em peso de molibdênio, 3,15-4,15% em peso de nióbio e até 5% em peso de ferro na composição básica da liga níquel-cromo. [14] Este material foi originalmente desenvolvido pela *INCO alloys* [2] como um material endurecido por solução sólida. A tabela 2.2 apresenta a composição química da liga INCONEL 625.

Tabela 2.2 – Composição química da liga INCONEL 625 (% em peso). Adaptado de [16].

Elemento	Ni		C	Mn	Si	P	S
Composição	58,0 mín		0,10 máx	0,50 máx	0,50 máx	0,015 máx	0,015 máx
Elemento	Nb+Ta	Co	Mo	Fe	Al	Ti	Cr
Composição	3,15 mín / 4,15 máx	1,0 máx	8,0 mín	5,0 máx	0,40 máx	0,40 máx	20,0 mín

Além disso, as propriedades das ligas de níquel são bastante influenciadas pelas características da microestrutura, que é determinada principalmente pelo processamento termomecânico e o posterior tratamento térmico da liga. [3]

A figura 2.8 apresentada a seguir explicita como o teor de nióbio influencia nas propriedades da liga, bem como a condição em que a mesma se encontra. Pode-se observar que com o aumento do teor desse elemento a tensão de escoamento da liga INCONEL 625 sofre um aumento preponderante para um teor de 3,5% em peso de nióbio, caso a mesma tenha sido envelhecida. Em condição solubilizada, a tensão de escoamento é praticamente invariante em relação ao teor de nióbio da liga.

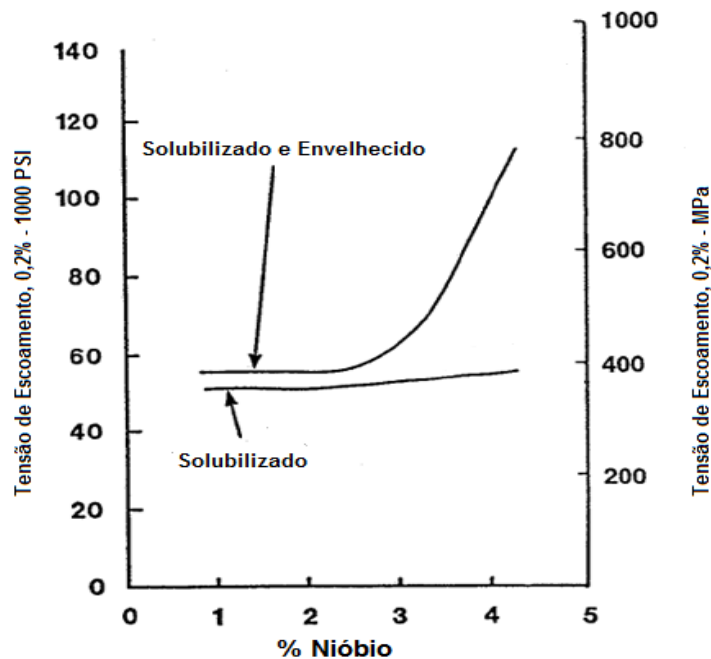


Figura 2.8 – Variação da tensão limite de escoamento da liga INCONEL 625, em função do teor de nióbio na mesma, bem como da condição de tratamento. [17]

A liga de níquel INCONEL 625 é altamente resistente à corrosão por pites em presença de cloretos (água do mar). Tal propriedade é caracterizada pelo elevado teor de cromo na liga juntamente com o alto grau de molibdênio na mesma (cerca de 9% em peso). [18] Além disso, essa liga se caracteriza pela elevada resistência à corrosão sob tensão em presença de íons cloreto. [2]

Outra propriedade importante que é observada nesta liga é a resistência à oxidação. [14] Sabendo que a oxidação dos metais se caracteriza pelo contato das moléculas do gás oxigênio com os átomos de metal da superfície formando um filme de óxido na interface metal-ar, a taxa de oxidação irá reduzir com o tempo, tendo em vista que o oxigênio deverá difundir através do filme de óxido passivo formado. Caso este tenha elevada densidade e seja aderente à superfície, a taxa de difusão de oxigênio será reduzida. [4]

À luz desta análise pode-se observar uma eficiente redução na taxa de oxidação com o aumento do teor de cromo sob certa condição de oxidação. Inicialmente é observado que, com o aumento do teor de cromo, a taxa de oxidação aumenta. Este aumento está associado a um “óxido defeituoso”. Contudo, ao aumentar o teor de cromo, o óxido formado ganha estabilidade, devido ao fato deste óxido de cromo ser bastante aderente e denso (cerca de 20% em peso de cromo a adesão e estabilidade são garantidas). Esta estabilidade faz com que esta liga possa ser utilizada em condições oxidantes em elevadas temperaturas. [4]

As propriedades físicas características dessa liga são: ponto de fusão compreendido entre 1290°C e 1350°C, densidade de 8,44 g/cm³, e graficamente a partir da figura 2.9 pode ser visualizada a maneira como coeficiente de expansão térmica varia em função da temperatura – desde temperaturas criogênicas até a temperatura ambiente (medidas realizadas pelo National Bureau of Standards). [2]

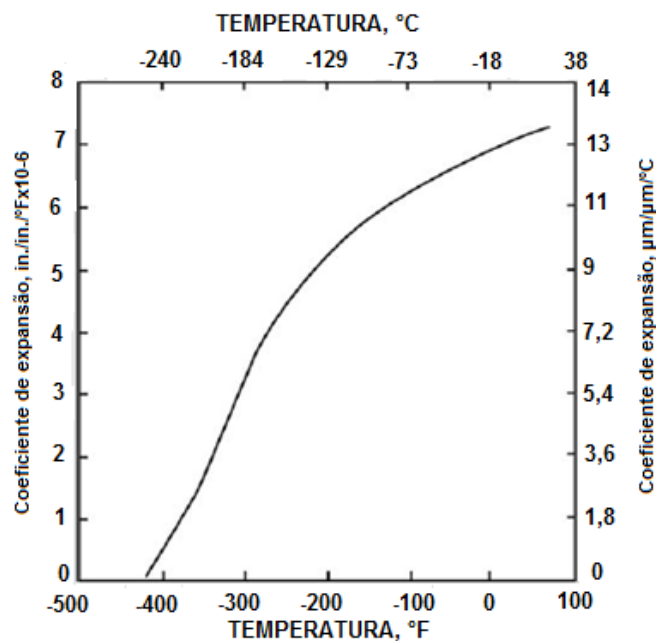


Figura 2.9 – Variação do coeficiente de expansão térmico em função da temperatura.

[2]

As propriedades térmicas e elétricas podem ser visualizadas na tabela 2.3, a seguir:

Tabela 2.3 – Propriedades térmicas e elétricas da liga INCONEL 625. Adaptado de [2].

Temperatura °C	Coeficiente de Expansão Linear ^a µm/µm°C	Condutividade Térmica W/m°C	Resistividade Elétrica ^c µΩ-cm
-73	-	8,4	-
-18	-	9,2	-
21	-	9,8	129
38	-	10,1	130
93	12,8	10,8	132
204	13,1	12,5	134
316	13,3	14,1	135
427	13,7	15,7	136
538	14,0	17,5	138
649	14,8	19,0	138
760	15,3	20,8	137
871	15,8	22,8	136
927	16,2	-	-
982	-	25,2	135
1093	-	-	134

^a – de 21°C até a temperatura em questão. ^c – solubilizado a 1150°C por 1

hora.

E finalmente a seguir encontra-se a tabela 2.4 que associa o módulo de elasticidade com a temperatura (nas condições solubilizada e envelhecida), bem como a variação da razão de Poisson com a temperatura:

Tabela 2.4 – Módulo de Young longitudinal e transversal e razão de Poisson para a liga INCONEL 625, nas condições solubilizada e envelhecida. Adaptado de [2].

Temperatura °C	Razão de Poisson		Módulo de Elasticidade, GPa			
			Longitudinal		Transversal	
	Solubilizado	Envelhecido	Solubilizado	Envelhecido	Solubilizado	Envelhecido
21	0,278	0,312	207,5	204,8	81,4	78,0
93	0,280	0,311	204,1	200,6	80,0	76,5
204	0,286	0,303	197,9	193,7	76,5	74,5
316	0,290	0,300	191,7	187,5	74,5	71,7
42	0,295	0,302	185,5	180,6	71,7	68,9
538	0,305	0,312	178,6	173,1	68,3	66,2
649	0,321	0,314	170,3	165,5	64,8	63,4
760	0,340	0,305	160,6	157,2	60,0	60,7
871	0,336	0,289	147,5	148,2	55,2	57,2

No que diz respeito às propriedades mecânicas, qualquer que seja o tratamento térmico realizado na liga (solubilização ou envelhecimento), culminará na otimização destas. Considerando resistência à fadiga, a condição solubilizada da liga apresentará propriedades superiores; no entanto, quando é exigida resistência à fluência, a condição envelhecida é a recomendada. [2]

A seguir se encontram as propriedades mecânicas da liga INCONEL 625 na temperatura ambiente:

Tabela 2.5 – Propriedades mecânicas para a liga INCONEL 625, na condição solubilizada. Adaptado de [2].

Forma e condição de tratamento da liga	Limite de Resistência		Limite de Escoamento (0,2%)		Elongação	Dureza Brinell
	ksi	MPa	ksi	MPa	%	
Solubilizado, na forma de folhas e tiras	120-150	827-1034	60-90	414-621	55-30	145-240

CAPÍTULO 3

AS INTERAÇÕES METAIS-GASES

No campo das interações que envolvem gases e metais, a busca por conhecimento já tem uma história bastante longa. Trabalhos científicos datam do século XIX, como é o exemplo do estudo da permeação do hidrogênio através do ferro em 1864 por Cailletet. Além desta, outra observação, no que diz respeito à capacidade do paládio metálico absorver quantidades elevadas de hidrogênio, foi estudada por Graham em 1866. [19]

Os estudos que envolvem as interações entre gases e metais são importantes considerando tanto um ponto de vista tecnológico quanto metalúrgico, tendo em vista que estas interações são responsáveis pelas alterações das propriedades químicas, físicas e mecânicas dos materiais metálicos, podendo ser alterações tanto desejáveis como indesejáveis. Em particular, o hidrogênio pode se apresentar no material na forma de hidretos ou ainda dissolvido intersticialmente. [19] O comportamento do hidrogênio em metais atraiu atenção por muitas décadas. O maior interesse no estudo das propriedades do hidrogênio se deve a elevada mobilidade dos seus átomos, e isto se deve ao mecanismo de difusão intersticial. [20]

A seguir, na figura 3.1, observam-se os sítios intersticiais das redes cristalinas cúbica de corpo centrado (CCC), cúbica de faces centradas (CFC) e hexagonal compacta (HC); no entanto, apenas os sítios tetraédricos como octaédricos são exibidos, indicando que apenas estes são ocupados por átomos de hidrogênio. [20]

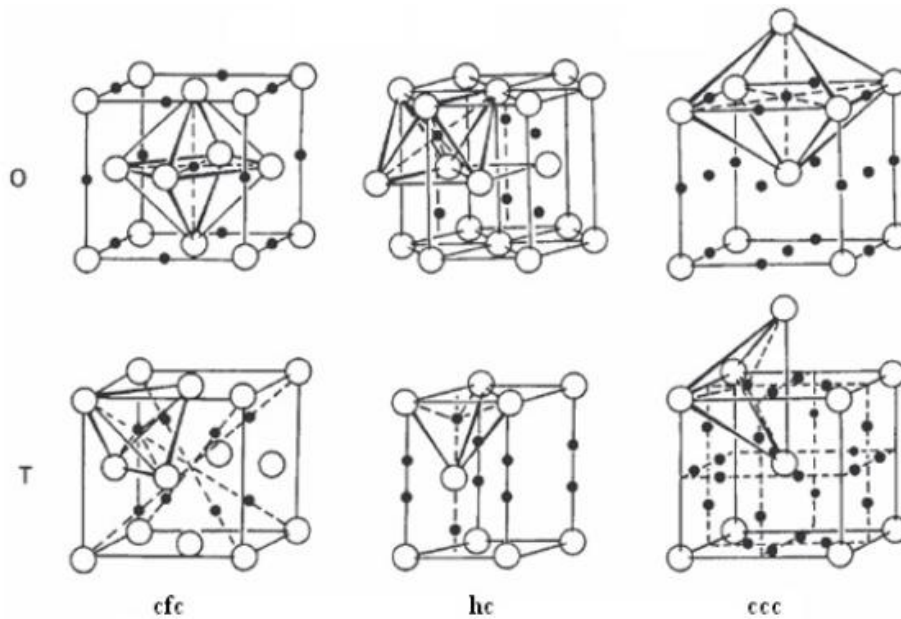


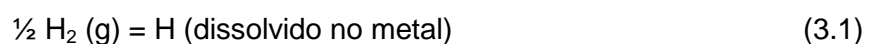
Figura 3.1 – Sítios intersticiais das redes cúbica de corpo centrado (CCC), hexagonal compacta (HC) e cúbica de faces centradas. [20]

A título de resumo, a seguir é apresentada a tabela 3.1 que relaciona a rede cristalina com os respectivos números e tamanhos dos sítios intersticiais:

Tabela 3.1 – Número e tamanho dos interstícios por estrutura. Adaptado de [20].

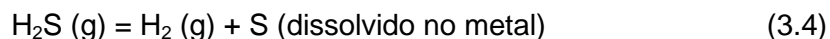
Rede Cristalina	CFC / HC (razão c/a = 1,633)		CCC	
	Octaédricos	Tetraédricos	Octaédricos	Tetraédricos
Interstício				
Número	1	2	3	6
Tamanho	0.414	0.225	0.155	0.291

Sob certas condições de pressão e temperatura, um gás diatômico (hidrogênio) pode ser encontrado em equilíbrio com o seu átomo, sendo este dissolvido no metal (no estado sólido ou líquido). A reação que representa o equilíbrio é: [19]



A liberação de H na forma gasosa [$\text{H}_2(\text{g})$] pode ser originada a partir da absorção de átomos de não-metais (como exemplo O, S, N, C) que constituem as

moléculas H₂O, NH₃, H₂S e hidrocarbonetos C_mH_n. [19] Objetivando elucidar tal fato, abaixo são mostradas as reações que resumem o exposto:



3.1 ETAPAS DE UMA REAÇÃO METAL-GÁS

Sabe-se que as etapas que caracterizam as reações entre gases e metais são resumidas como: [19]

- 1) Transporte de átomos, íons ou portadores de carga tanto na fase gasosa como no metal no estado sólido ou líquido;
- 2) Processos de absorção e dessorção;
- 3) Reações de penetração através de interfaces, podendo ser gás/sólido, gás/líquido, líquido/sólido e sólido/sólido;
- 4) Transformações de moléculas sobre a superfície do metal sólido ou líquido.

3.2 REAÇÕES DE INTERFACE

3.2.1 ADSORÇÃO

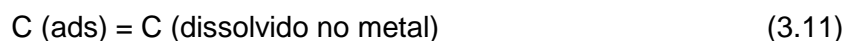
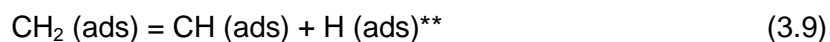
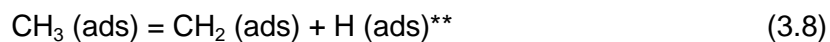
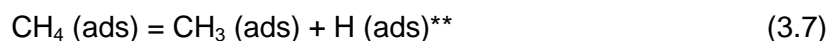
Fenômeno de alta complexidade, no qual o gás é aprisionado junto da superfície sólida em forma molecular ou atômica, sendo a primeira denominada como adsorção física e a segunda como adsorção química (que se distinguem entre si pela natureza das forças de interação). [19]

3.2.2 PENETRAÇÃO PELA SUPERFÍCIE

Este fenômeno envolve a transferência de um átomo de gás de um estado de adsorção química para o estado de solução. Estes átomos podem adentrar através da superfície e se alocarem em interstícios. Esta transferência é alcançada quando o átomo ultrapassa a barreira de potencial da superfície. [19]

3.2.3 TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA SOBRE A SUPERFÍCIE METÁLICA

Fenômeno este onde o gás não necessita se alocar no interior do metal. Exemplificando este fenômeno tem-se a decomposição de hidrocarbonetos com absorção de carbono e liberação de hidrogênio: [19]



** transformações químicas sobre a superfície metálica.

3.3 SOLUBILIDADE DE HIDROGÊNIO

Sob 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: [19]



A partir deste equilíbrio, pode-se expressar a concentração de hidrogênio que está dissolvido na rede metálica e em equilíbrio com o hidrogênio gasoso, conhecida como lei de Sievert (equilíbrio químico nos limites do comportamento de gás ideal): [21]

$$c_L = K \cdot p^{0.5} \quad (3.15)$$

Relações de Arrhenius para estabelecer a solubilidade são bastante utilizadas onde o hidrogênio gasoso está em contato com o metal. Portanto, a solubilidade pode ser definida como: [21]

$$K = K_0 \exp(-\Delta H / RT) \quad (3.16)$$

3.4 DIFUSIVIDADE DE HIDROGÊNIO

Em alguns processos gasosos onde a difusão é a etapa controladora da velocidade de reação geralmente é necessário conhecer o perfil de concentrações dos átomos de gás (neste caso, o hidrogênio) dissolvidos no metal, e ainda como este perfil está relacionado com o tempo de reação. [22] Estas grandezas podem ser encontradas ao serem resolvidas as equações de Fick (conhecidas como primeira e segunda leis de Fick para a difusão, respectivamente). [23]

A primeira lei de Fick considera a relação entre o gradiente de concentração (c) e o fluxo de átomos transportados (J). [19] Considerando uma condição unidimensional para efeitos de generalização, a lei é expressada como:

$$J = -D\delta c/\delta x \quad (3.17)$$

A difusividade é um processo termicamente ativado (ou seja, dependente da temperatura) e portanto segue uma relação com a temperatura do tipo de Arrhenius. [21]. Estes parâmetros podem ser expressados como sendo:

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (3.18)$$

3.5 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. [21] Assumindo uma condição de estado estacionário em uma placa semi-infinita, a primeira lei de Fick para a difusão pode ser reescrita como:

$$J_{\infty} = D (c_{x=0} - c_{x=l}) / t \quad (3.19)$$

Usando o equilíbrio químico para um gás real e assumindo que a pressão parcial de hidrogênio é nula em um dos lados da placa, o fluxo difusional pode ser expressado como: [21]

$$J_{\infty} = (DK/t) * f^{0.5} \quad (3.20)$$

Onde o produto DK é definido como permeabilidade.

A grande maioria dos estudos de permeação utilizam técnicas de medições diretas para estabelecer o fluxo de hidrogênio que permeia através da membrana ou disco do material em estudo. Nessa técnica, uma pressão constante de hidrogênio é mantida constante em um dos lados da membrana, e vácuo é feito do lado restante, sendo então medida a taxa de escape de hidrogênio (em estado estacionário) por este lado. A difusividade do material é então determinada pelo cálculo de um coeficiente de difusão, proveniente das soluções da equação de fluxo. [21]

A permeabilidade, assim como a difusividade, é um processo termicamente ativado e portanto segue uma equação do tipo de Arrhenius, sendo assim tal grandeza pode ser expressada como:

$$\Phi = \Phi_0 \exp(-E_{\Phi} / RT) \quad (3.21)$$

Já que a permeabilidade é caracterizada pelo produto DK, a solubilidade pode ser determinada a partir da razão entre medições diretas da permeabilidade e difusividade, como sendo: [21]

$$K = (\Phi_0 / D_0) * \exp [-(E_{\Phi} - E_D) / RT] \quad (3.22)$$

3.6 DIFUSIVIDADE DO HIDROGÊNIO EM FUNÇÃO DA MICROESTRUTURA DO MATERIAL

Conforme já mencionado, seja sob a forma protônica, atômica ou molecular, o hidrogênio provavelmente será encontrado em defeitos da rede cristalina, como os defeitos pontuais, as aglomerações de defeitos pontuais, os defeitos mais complexos por eles formados, as discordâncias (aresta e espiral), as falhas de empilhamento, os arranjos de discordâncias (células e subgrãos), os contornos de baixo ângulo, os de maclas e os de grãos cristalinos, as interfaces entre fases e aquelas que a matriz faz com precipitados, inclusões ou partículas de segunda fase, além dos vazios e poros internos do material. Desta maneira, é de se esperar que a composição química, a microestrutura e a subestrutura do material tenham uma enorme influência sobre a solubilidade, a difusibilidade, a localização e o estado como o hidrogênio se encontrará na rede cristalina e, conseqüentemente, sobre os seus defeitos. [20]

A deformação a frio gera discordâncias e vacâncias, e, uma vez que estes defeitos são sítios preferenciais de aprisionamento (barreiras efetivas ao hidrogênio), quanto maior o grau de deformação a frio do material, maior será o número destes defeitos, aumentando por conseqüência o número de barreiras. [24] Tal fato se verifica em estudos [25], onde a difusibilidade aparente não apresenta variações no paládio recozido, enquanto que uma variação preponderante é observada no mesmo material, contudo na condição encruada, tendendo a um valor constante para altas concentrações de hidrogênio. Tal fato é ilustrado na figura 3.2, exibida a seguir:

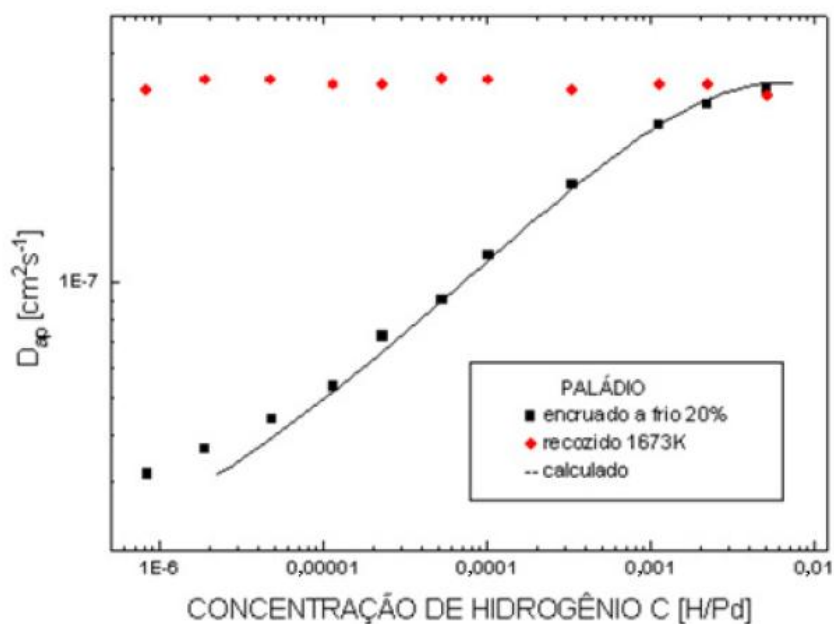


Figura 3.2 – Efeito da condição de tratamento da liga de paládio na difusividade aparente de hidrogênio. Adaptado de [25].

Segundo Azambuja [24], em concentrações elevadas de hidrogênio os sítios aprisionadores são preenchidos sem influenciar pronunciadamente na difusão do mesmo, e portanto a difusividade é aproximadamente igual àquela que corresponde ao metal puro no estado recozido (onde o material não apresenta sítios aprisionadores), tornando-se dessa maneira constante.

Estudos mostram que o coeficiente de difusão aparente do hidrogênio pode sofrer uma redução em mais de 50% no paládio em condição encruada em comparação com o paládio puro. [26]

Ainda considerando a microestrutura do material, a adição de elementos de liga influenciará na difusividade do hidrogênio conforme o arranjo destes na matriz metálica. As diferentes formas com que tais elementos tendem a se apresentar na matriz (por solução sólida ou precipitados coerentes/incoerentes) vão ditar a difusividade do hidrogênio, devido a efetividade com que cada morfologia é capaz de atuar como obstáculos à difusão. [24]

Além deste, outro fator com relação aos elementos adicionados à liga que influencia na difusibilidade de hidrogênio é o raio atômico destes elementos. Segundo Azambuja [24], tal fato se deve à diferença entre o raio atômico do elemento soluto e do elemento que compõe a matriz, onde é observado que quanto maior essa diferença, maior é a distorção da matriz e menor será a difusividade.

Tal fato foi observado nas ligas de paládio. Quando adicionados elementos ao paládio (tais como platina ou alumínio), ocorre um aumento no tempo de permeação de hidrogênio, acarretando em redução da difusividade do hidrogênio. Tal redução é mais pronunciada na liga de paládio-alumínio em comparação com a liga de paládio-platina, o que pode ser justificado pela diferença entre os raios atômicos destes elementos (o tamanho dos átomos de platina é similar aos átomos de paládio, o que caracteriza uma menor distorção da rede cristalina em comparação com o átomo de alumínio, que não possui essa similaridade no tamanho dos átomos). [26]

O paládio possui a capacidade de solubilizar mais hidrogênio no estado encruado. Este aumento se deve às interações entre átomos de soluto (hidrogênio) e discordâncias durante o encruamento, aumentando portanto a concentração de defeitos no material. [26]

No que diz respeito ao tamanho de grão do material, o coeficiente de difusão de hidrogênio no paládio microcristalino é independente da concentração de hidrogênio, o que não se verifica para o paládio nanocristalino. Aumentando a concentração de hidrogênio, ocorre um aumento na difusividade (até a razão de 0,03 de H/Pd); acima desta concentração, o coeficiente de difusão diminui levemente. [22] A seguir é exibida a figura 3.3 que ilustra tal fato:

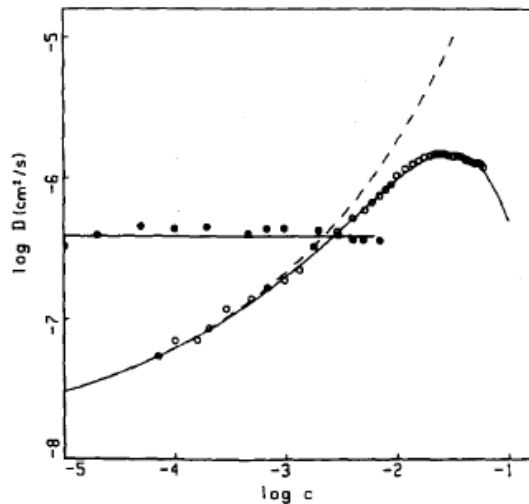


Figura 3.3 – Coeficiente de difusão de hidrogênio a 20°C em função da concentração (razão atômica H/Pd) em amostras de paládio monocristalino (círculos em preto) e em amostras de paládio nanocristalino (círculos em branco). [22]

Segundo Azambuja [23], o coeficiente de difusão de hidrogênio para um material nanocristalino corresponde à difusão pelos contornos de grãos, tendo em vista que grandes quantidades de hidrogênio são dissolvidas nessas regiões. Em baixas concentrações de hidrogênio, os átomos são bloqueados em sítios de baixa energia e o coeficiente de difusão é baixo, bem como para o paládio monocristalino; contudo, com o aumento da concentração de hidrogênio, sítios de alta energia são ocupados, diminuindo desta forma a energia de ativação para a difusão e um aumento correspondente da difusividade é ocasionado. Sendo assim, o coeficiente de difusão de hidrogênio para concentrações elevadas é maior para o paládio monocristalino.

CAPÍTULO 4

EFEITOS DO HIDROGÊNIO EM LIGAS DE NÍQUEL

A difusividade do hidrogênio em ligas sob condição solubilizada tem sido atribuída à interação eletrônica entre hidrogênio e átomos de soluto ou ainda pela diferença dos parâmetros de rede. [27]

Para as ligas de níquel INCONEL 600, INCONEL 690TT e INCONEL 800, em condição solubilizada, a difusividade do hidrogênio aumenta com o aumento do teor de níquel na liga; entretanto, a solubilidade de hidrogênio diminui com o aumento do teor de níquel. [28] A figura 4.1 representa a constatação, indicando que a difusividade é mais elevada para a liga INCONEL 600 (teor de níquel mais elevado entre as ligas estudadas) em comparação com as duas ligas restantes:

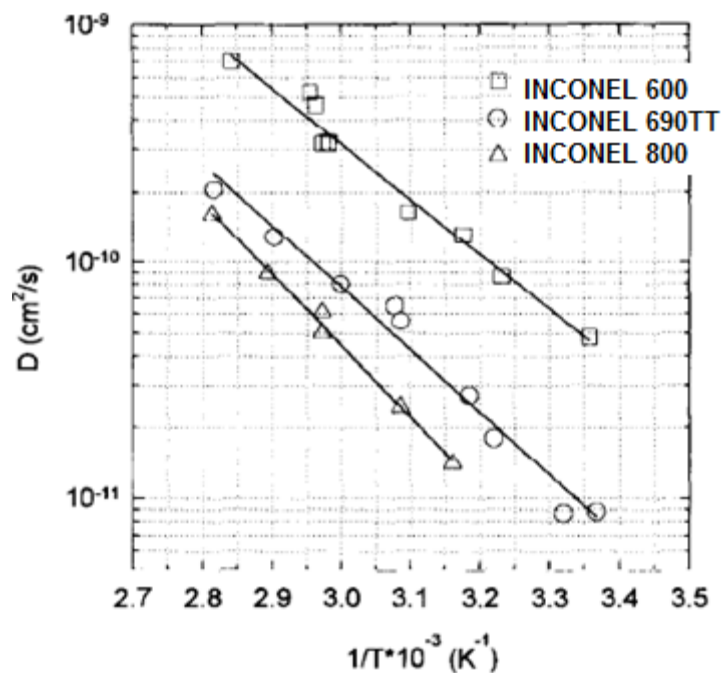


Figura 4.1 – Efeito do teor de níquel na variação da difusividade de hidrogênio. [28]

Analisando o teor de hidrogênio depois que tais ligas atingem o patamar de saturação sob carregamento de hidrogênio, é observado que todo o gás dissolvido é eliminado da liga, em temperaturas de aquecimento da ordem de 250°C. [28]

Analisando a figura 4.2 é observado que uma brusca redução no teor de hidrogênio dissolvido nos materiais estudados ocorre até a temperatura de 200°C, e uma redução mais moderada ainda é observada até 300°C, atingindo assim um patamar de teor de hidrogênio dissolvido.

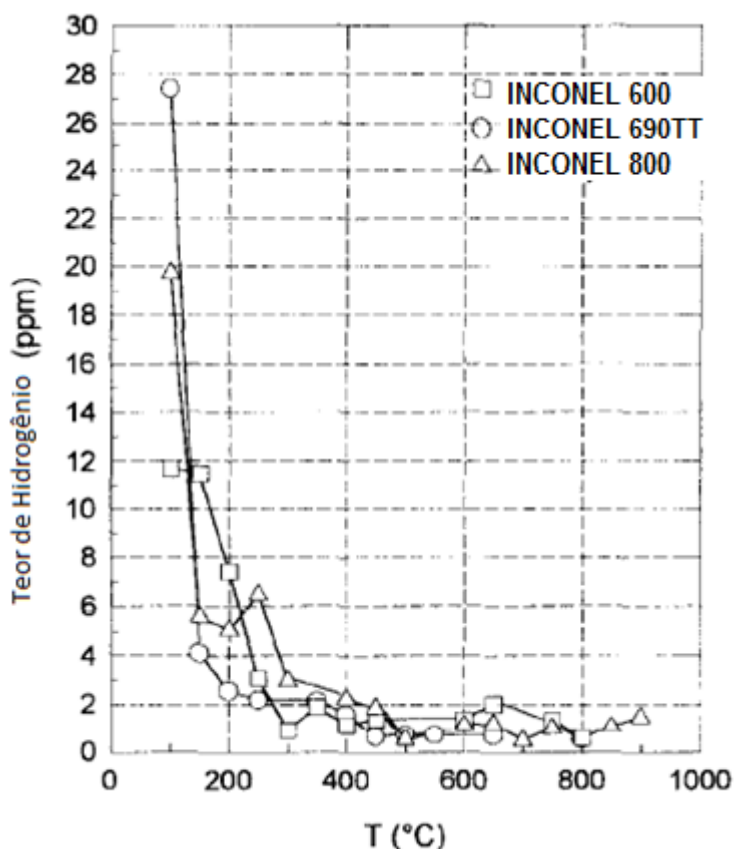


Figura 4.2 – Teor de hidrogênio dissolvido nas ligas de níquel estudadas. [28]

O parâmetro de rede se altera com a mudança do teor de níquel de uma liga para outra. É observado que um aumento no teor de níquel na liga caracteriza uma interação mais forte entre o núcleo metálico e os elétrons e, portanto o parâmetro de rede diminui. Resultado similar foi obtido para as amostras carregadas com hidrogênio; entretanto uma dilatação se pronunciou de maneira mais aguda para menores teores de níquel na liga nesta condição, e apresenta o mesmo comportamento para elevados teores de níquel. Esta dilatação corresponde a uma maior solubilidade e menor difusividade de hidrogênio. Ligas com elevado teor de

níquel contém apenas poucos estados de elétrons do tipo 3d não preenchidos para parar com o elétron do estado 1s do hidrogênio. Como resultado, a influência das vacâncias do tipo d na força coesiva é bastante pequena no sentido de promover expansão da rede nestas ligas, e, portanto para a liga INCONEL 600 com seu alto teor de níquel não apresenta qualquer dilatação da rede. [28]

Sob a condição encruada, a difusividade da liga INCONEL 600 diminui consideravelmente conforme o grau de deformação (identificado graficamente como "cw", de "cold work") aumenta. Um pequeno decréscimo é observado para a liga INCONEL 800, enquanto para a liga INCONEL 690TT não apresenta variação na difusividade com o aumento do grau de encruamento, [28] conforme apresentado na figura 4.3 a seguir:

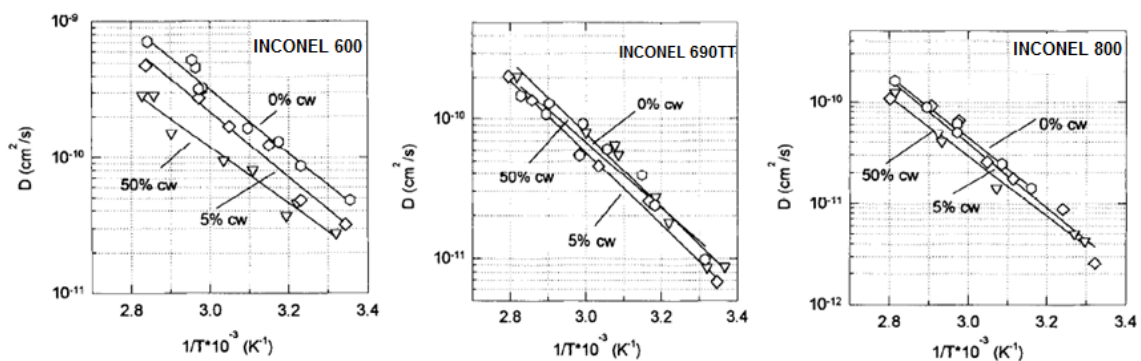


Figura 4.3 – Efeito do grau de encruamento na difusividade de hidrogênio para cada liga de níquel estudada. [28]

Com um grau de deformação de 50%, a liga INCONEL 600 experimenta uma redução na difusividade aparente de um fator de 2,7, em comparação com a condição solubilizada da liga. Este resultado foi também verificado em outras ligas austeníticas, tais como o aço inoxidável AISI 310. [28]

Analisando as curvas de desorção de hidrogênio, os teores residuais deste para as ligas INCONEL 690TT e INCONEL 800 sob condição encruada são menores em comparação com a liga INCONEL 600, nas mesmas condições, em temperaturas acima de 250°C. Uma redução destes teores é observada para as três ligas;

entretanto, acima de 500°C não é evidenciado nenhum teor de hidrogênio residual para a liga INCONEL 690TT deformada a 5%, conforme mostrado na figura 4.4. [28]

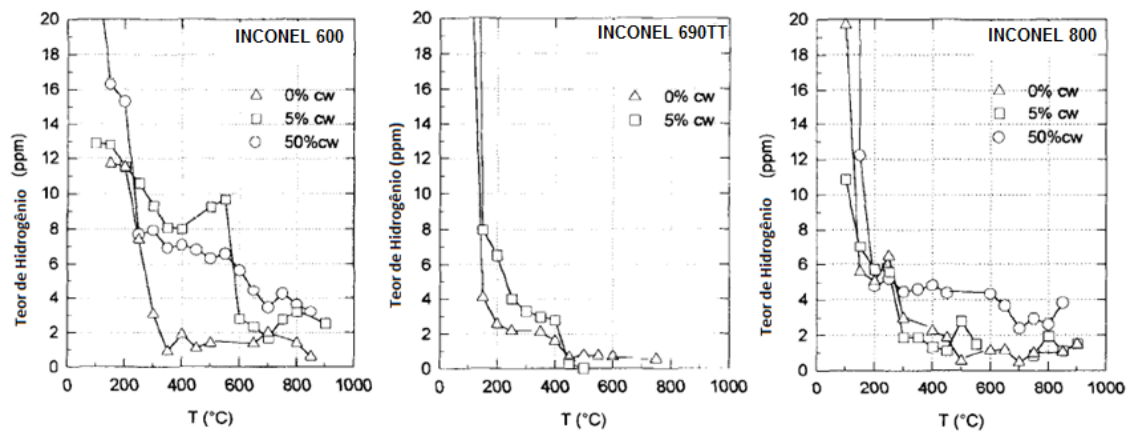


Figura 4.4 – Teor de hidrogênio dissolvido em cada liga de níquel estudada, exibindo a variação deste teor com o grau de encruamento. [28]

CAPÍTULO 5

MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 ANÁLISE QUÍMICA

O material estudado no presente trabalho foi a liga de níquel nomeada comercialmente como INCONEL 625, de especificação UNS N06625. O resultado da análise química realizada em laboratório pela consultoria TECMETAL é apresentado na tabela 5.1:

Tabela 5.1 – Composição química (% em peso) da liga INCONEL 625, realizado em laboratório.

%Ni	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	%Fe	%W
59,5	0,09	0,269	0,46	0,022	0,017	20,86	9,04	3,7	0,108
%V	%Al	%Co	%Cu	%Nb	%Sn	%Ti	%B	%Mg	%Zr
<0,001	0,154	0,75	0,48	3,85	0,0023	0,107	0,0019	0,03	0,012

O material como recebido foi fornecido para estudo sob a condição solubilizada (“*anneal*”) e disponibilizado para estudo em forma de folha com cerca de 100 micrômetros de espessura e 15 centímetros em cada um de seus lados.

5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para a realização da caracterização microestrutural do material, foi removida uma pequena amostra de material para estudo, atentando apenas para obtenção de uma seção de dimensões suficientes para posterior avaliação da estrutura via microscopia óptica e eletrônica de varredura.

Como a amostra era pouco espessa, foram utilizadas apenas as lixas de granulometria 600 e 1200, evitando-se desta maneira remover muito material da

amostra coletada e assim ocasionar um furo nesta, impossibilitando assim sua caracterização. Ao modificar a lixa, a amostra foi então rotacionada de 90° em relação à posição anterior de lixamento, com o objetivo da remoção dos riscos provenientes deste lixamento anterior. Durante todo o procedimento água em abundância era adicionada, garantindo assim limpeza constante com o objetivo de evitar riscos profundos na amostra, provenientes do material removido no lixamento.

Seguindo com o procedimento de preparação da amostra para análise microestrutural, após o lixamento foi realizado o polimento com pasta de diamante. Novamente a amostra era rotacionada de 90° em relação ao polimento anterior (similar ao lixamento). As pastas de diamante seguiram uma sequência granulométrica de 6, 3 e 1 micrômetro, utilizando-se seus respectivos feltros de polimento. Acetona foi constantemente adicionada durante o procedimento, garantido lubrificação suficiente entre o feltro e a amostra para obter uma superfície lisa e espelhada da mesma.

Para evidenciar a microestrutura do material e possibilitar a análise da mesma, foi realizado um ataque metalográfico com reagentes químicos. A amostra preparada foi completamente imersa em uma solução contendo uma relação de 3:1 de HCl/HNO₃, por cerca de 30 segundos. Após seu uso, a solução foi então devidamente descartada.

Após a realização do ataque metalográfico a amostra seguiu para a etapa de avaliação e análise de sua microestrutura. Utilizando o microscópio óptico modelo GX71 da marca Olympus e o microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM 6460LV, a 20 kV foi possível obter imagem da microestrutura característica desta liga.

5.3 TRATAMENTO TÉRMICO DE PRECIPITAÇÃO

Com o objetivo de avaliar como o comportamento difusional do gás hidrogênio é alterado quando o material apresenta precipitação de fases intermetálicas, foi

realizado um tratamento térmico de envelhecimento na liga. As amostras foram preparadas seguindo roteiro similar necessário para a preparação de amostras para o ensaio de permeação de hidrogênio via gasosa (que será apresentado no item 5.5 – ENSAIOS DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA GASOSA). Em suma, as amostras foram devidamente cortadas, lixadas e polidas.

Com as amostras já preparadas, as mesmas seguiram para o forno sob a temperatura de 650°C, e permaneceram nesta temperatura durante 24 horas. Este tratamento térmico foi escolhido devido a sua facilidade de execução, e, principalmente porque uma precipitação utilizando tal tratamento térmico é bastante evidente neste material, alterando pronunciadamente suas propriedades mecânicas. [11] Para assegurar que o interior do forno estava sob a temperatura necessária para o tratamento térmico, foi esperado tempo suficiente para que a temperatura interna se estabilizasse (cerca de 20 minutos após a abertura do forno para a colocação das amostras), com medição desta utilizando para tal um termopar.

Após passado o tempo necessário para a precipitação de fases na liga, ou seja, 24 horas, as amostras foram então resfriadas em água. Após realizado o tratamento térmico, as amostras seguiram para a etapa de preparação para os ensaios, que será elucidada no item 5.5 - ENSAIOS DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA GASOSA.

5.4 TÉCNICA PARA A MEDIÇÃO DA ESPESSURA DE RECOBRIMENTO DE OURO

Com o objetivo de estudar a influência de uma barreira física à difusão de hidrogênio foi realizada uma deposição de ouro nas superfícies das amostras para a liga de níquel INCONEL 625 no estado solubilizado. A deposição metálica durou cerca de 3 minutos, sendo realizada no evaporador à vácuo. Uma melhor explanação acerca

da realização dessa deposição será fornecida no item 5.5 - ENSAIOS DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA GASOSA.

Visando quantificar a espessura do filme de ouro depositado sobre a amostra foi realizada uma análise via microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscope*). A amostra recoberta foi levada ao equipamento para análise após a efetuação de um risco mecânico que tinha por finalidade promover um degrau entre o recobrimento e o substrato, e dessa maneira era possibilitada a medição da espessura do depósito. A figura 5.1 apresentada a seguir foi obtida via AFM, sendo evidenciada a diferença de coloração entre o substrato e o filme de ouro.

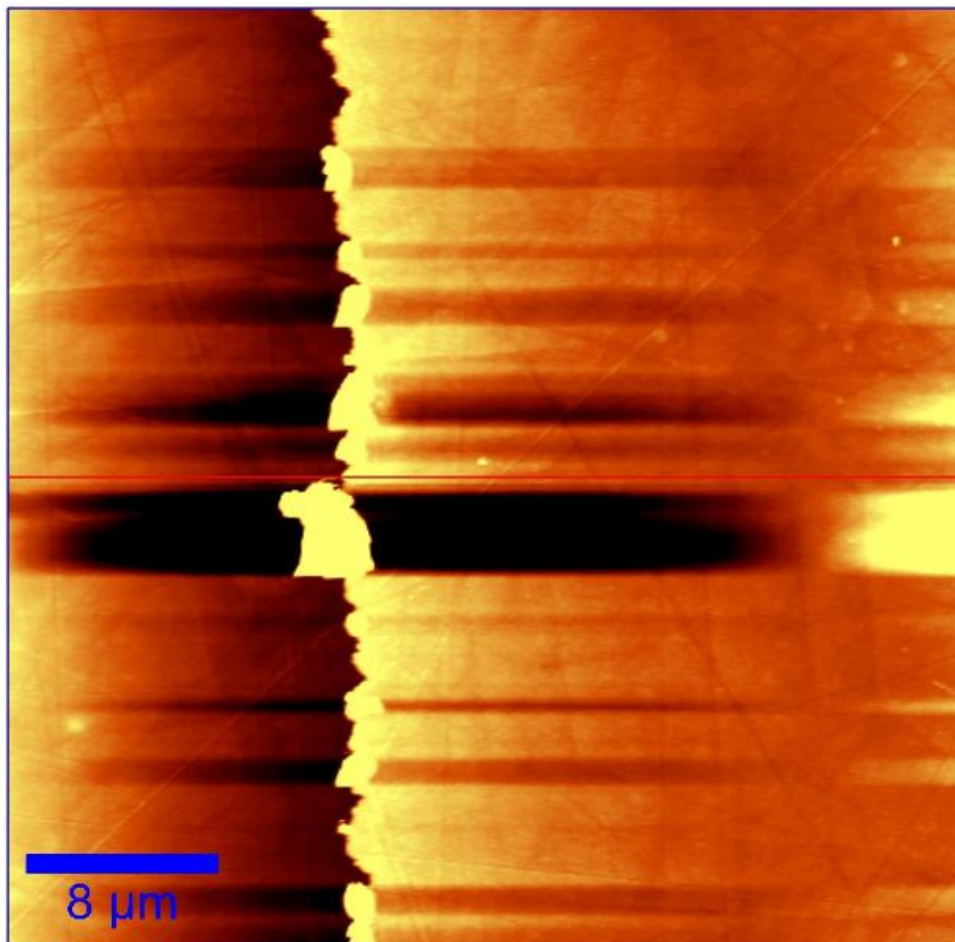


Figura 5.1 – Imagem da superfície da amostra exibindo notável diferença de coloração entre a superfície recoberta com ouro e o substrato.

Essa medição é realizada por uma sonda (consistindo em uma agulha acoplada a uma haste) da ordem poucos micrômetros, que tem por finalidade varrer toda a superfície de interesse da amostra. Assim as imagens da superfície são obtidas através das medidas das forças de atração/repulsão entre a sonda e a superfície varrida. A agulha acoplada é capaz de detectar a deflexão da haste/cantilever proveniente da interação agulha-amostra. Um sistema óptico que compreende um laser e um fotodetector de quatro quadrantes é capaz de quantificar a deflexão do cantilever devido a irregularidades da superfície da amostra, onde o fotodetector tem a finalidade de transformar a informação óptica em informação eletrônica. Um sistema piezoeletrônico é capaz de efetuar deslocamentos nos eixos x, y e z, sendo necessária aplicar uma tensão entre seus eletrodos para produzir tal efeito. Este sistema de varredura tem por objetivo gerar a movimentação necessária para a obtenção de imagens topográficas, transladando a amostra até o cantilever em escala nanométrica. O cantilever possui certo valor de constante de mola que, quanto maior o módulo, maior é a sua rigidez.

O silício foi o material do cantilever selecionado para realizar o procedimento, tendo valor de constante de mola de 42 N/m e frequência de ressonância de 285 kHz.

A espessura do depósito varia com o tempo de deposição da amostra. Esta foi submetida à deposição durante um tempo de 3 minutos, possibilitando a formação de um recobrimento de aproximadamente 100 nanômetros de ouro em sua superfície. No entanto este resultado pode ser avaliado como grosseiro (validando os resultados dos testes de permeação apenas qualitativamente) tendo em vista que o risco pôde atravessar todo o recobrimento e atingir o substrato, sendo dessa maneira também removido. A seguir, na figura 5.2 se encontra o gráfico que ilustra o efeito da variação de patamar de detecção do equipamento evidenciando a espessura do depósito de ouro.

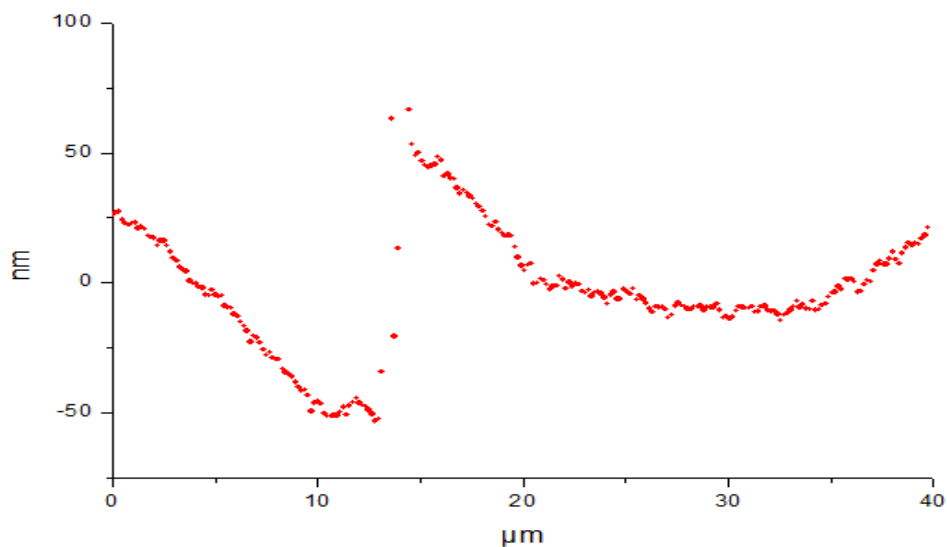


Figura 5.2 – Topografia da superfície da amostra evidenciando o degrau formado entre o substrato e a superfície livre da amostra. O diferença entre os patamares compreende a espessura do depósito.

5.5 ENSAIOS DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA GASOSA

Para a realização dos ensaios de permeação de hidrogênio via gasosa foram preparadas amostras em formato discoidal de 20 milímetros de diâmetro sendo para tal fim previamente polidas em ambos os lados com pastas de diamante de 6, 3 e 1 micrômetro. Para eliminar qualquer resíduo da superfície que pudesse influenciar nos resultados dos testes, as faces da amostra foram limpas através da imersão da mesma em ácido oxálico durante cerca de 15 segundos, e o seu excesso foi eliminado utilizando acetona. A fim de eliminar os problemas de superfície durante a permeação do gás, a amostra a ser ensaiada foi recoberta com paládio após limpeza das superfícies, tendo em vista que este metal apresenta elevada absorção de hidrogênio. [26] A deposição do paládio foi realizada em evaporador à vácuo durante cerca de 3 minutos, em ambas as superfícies da amostra. As etapas de corte, polimento e limpeza para as amostras a serem recobertas com ouro seguiram os mesmos

procedimentos, contudo ao invés de realizar a deposição no evaporador à vácuo utilizando um alvo de paládio foi utilizado um alvo de ouro, permitindo assim a deposição do metal nas superfícies das amostras. Uma amostra sobressalente recoberta com ouro foi preparada para possibilitar a medição da espessura da camada de ouro depositada em sua superfície.

Os testes de permeação foram realizados em pressão de carregamento constante de hidrogênio gasoso de 8 bar, em 4 temperaturas diferentes: 100°C, 200°C, 250°C e 300°C. A figura 5.3 exibe o equipamento utilizado para tais testes:



Figura 5.3 – Equipamento utilizado para realização dos testes de permeação por hidrogênio via gasosa.

Momentos antes de serem iniciadas as medições, a amostra então preparada para ensaio foi devidamente posicionada no aparato de medição (“*gland*”) e então todo o sistema foi submetido a um vácuo, objetivando retratar apenas os efeitos de difusividade e permeação de hidrogênio no material.

Obtendo um vácuo eficiente, a amostra então pôde ser pressurizada em um dos seus lados com hidrogênio; este, que se difunde pelo material, é continuamente detectado no lado oposto à entrada, obtendo como resposta um fluxo de hidrogênio (através de um medidor de fluxo de hidrogênio). Dessa maneira, um gráfico de fluxo de hidrogênio em função do tempo é continuamente traçado com o desenvolvimento dos testes. A curva característica dos ensaios de permeação de hidrogênio pode ser visualizada na figura 5.4, apresentada a seguir:

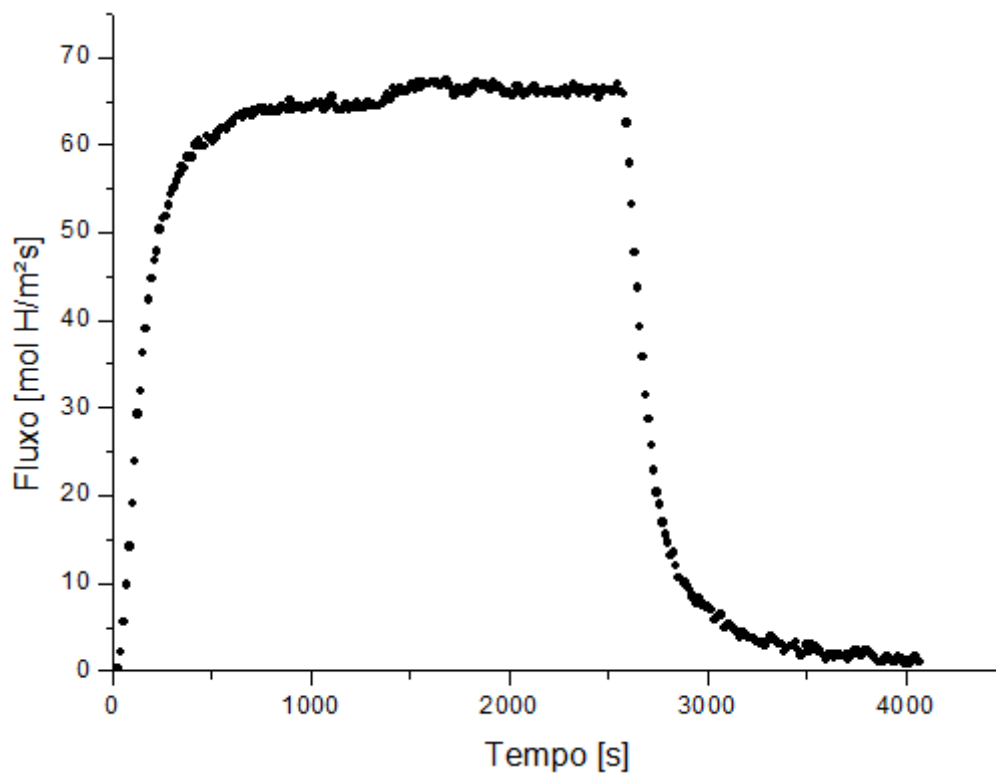


Figura 5.4 – Curva característica do ensaio de permeação de hidrogênio, levando em consideração a etapa de adsorção e dessorção do gás.

Ao ser ensaiada, a amostra admite uma entrada de hidrogênio até determinado patamar, que varia em função da temperatura de teste. Ao ser atingido esse patamar de fluxo máximo de hidrogênio (estado estacionário) na temperatura correspondente, é realizado vácuo no lado de entrada de gás na amostra, objetivando a desgaseificação da mesma. É esperado tempo suficiente para a desgaseificação eficiente (completa)

da amostra. Graficamente a desgaseificação total é obtida quando o fluxo de hidrogênio na amostra atinge valor nulo. Depois de obtido este valor, a amostra é novamente pressurizada com hidrogênio em nova temperatura no lado de entrada, e o fluxo deste gás é obtido no lado de detecção. A metodologia é a mesma para todas as temperaturas de teste.

Para obter o coeficiente de difusão de hidrogênio no material em questão a uma dada temperatura é necessário a resolução das Leis de Fick. A solução das leis de Fick para as condições experimentais utilizadas são da forma: [29]

$$J = J_{\infty}(1 + \sum (-1)^n \exp(-Dn^2\pi^2t/L^2))$$

Onde:

J = fluxo de hidrogênio no instante de tempo t ;

J_{∞} = fluxo de hidrogênio no estado estacionário;

L = espessura da amostra;

D = coeficiente de difusão do material.

Sendo o valor da permeabilidade do material obtido pelo produto do valor do fluxo de hidrogênio no estado estacionário detectado no lado oposto à entrada de gás e a espessura da amostra, pode-se obter tal valor em função da temperatura de teste.

CAPÍTULO 6

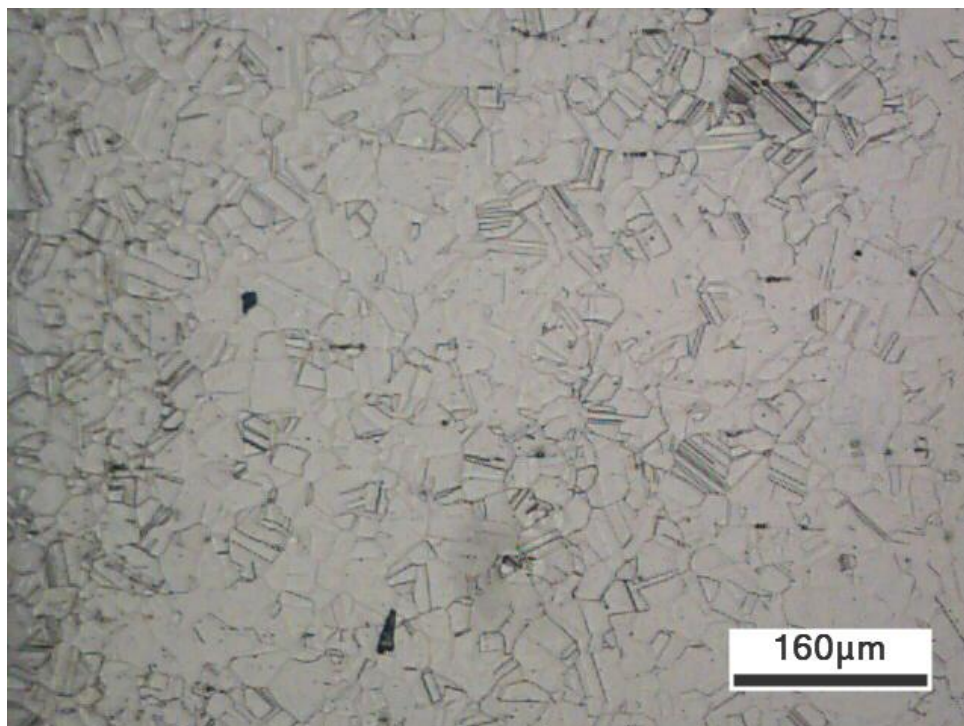
RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

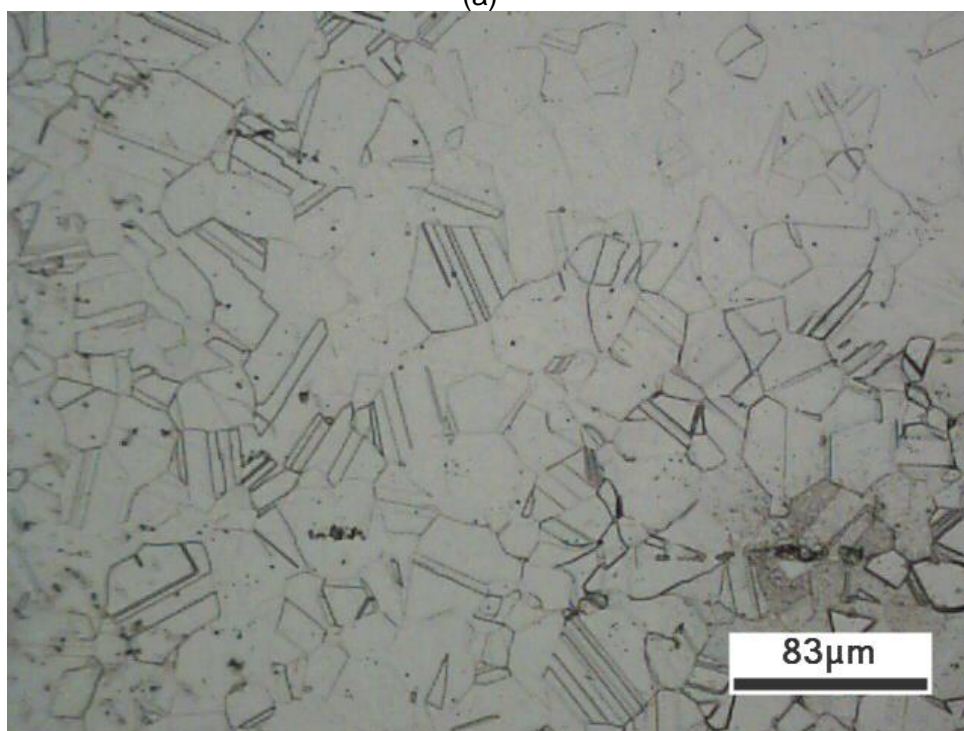
A seguir são apresentados os resultados da caracterização microestrutural da liga INCONEL 625, sob a condição solubilizada e envelhecida a 650°C por 24 horas. As micrografias que seguem foram obtidas em microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV).

As figuras 6.1 (a) e (b) obtidas por microscopia óptica apresentam a microestrutura típica da liga INCONEL 625 na condição solubilizada. Observa-se que a microestrutura apresenta carbonetos do tipo MC dispersos pela matriz. Além disso, também é observada uma estrutura que apresenta grãos equiaxiais exibindo maclas em seu interior, morfologia esta bastante característica desta liga.

As figuras 6.2 (a) e (b) exibem a microestrutura da liga INCONEL 625 solubilizada observada via microscopia eletrônica de varredura, que confirma a existência de carbonetos dispersos na matriz metálica.

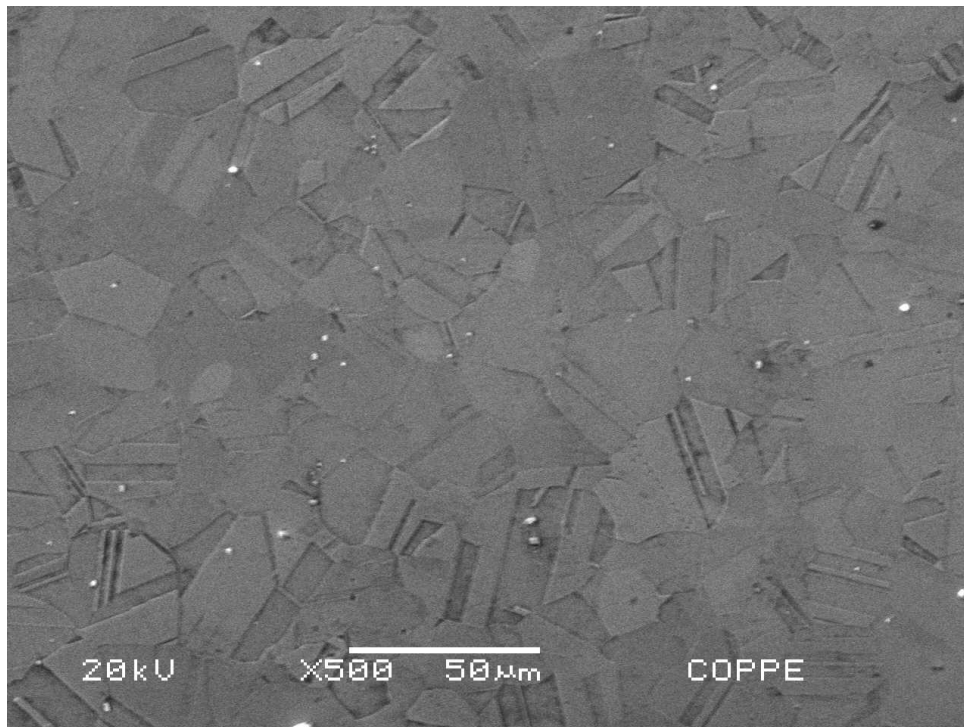


(a)

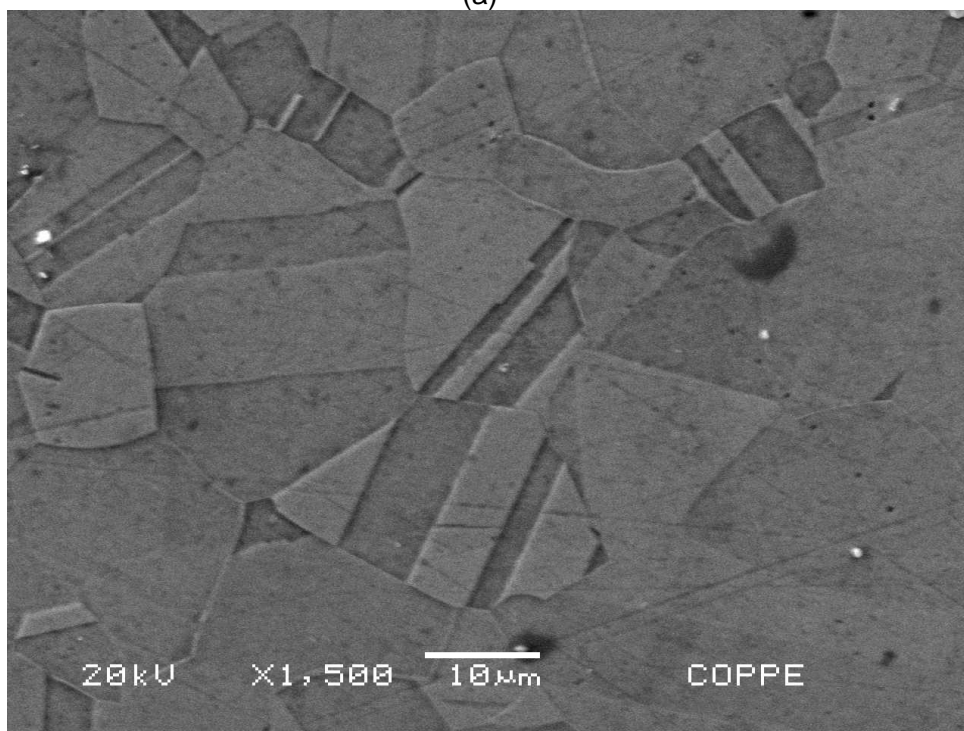


(b)

Figura 6.1 - Micrografias da liga INCONEL 625 sob a condição solubilizada, em microscopia óptica. (a) Aumento nominal de 100x. (b) Aumento nominal de 200x.



(a)

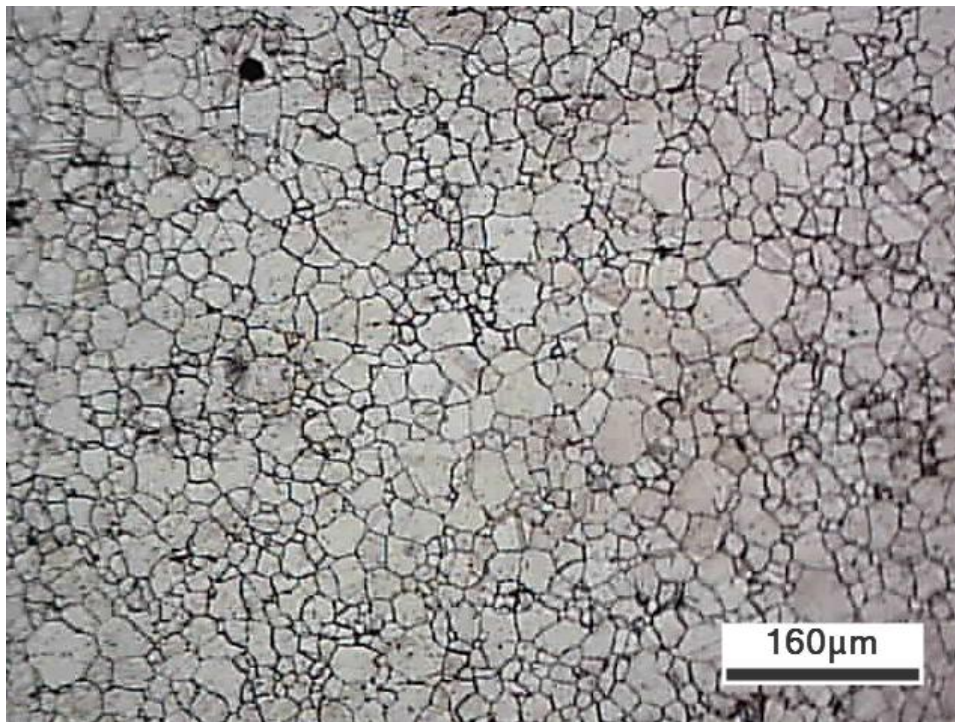


(b)

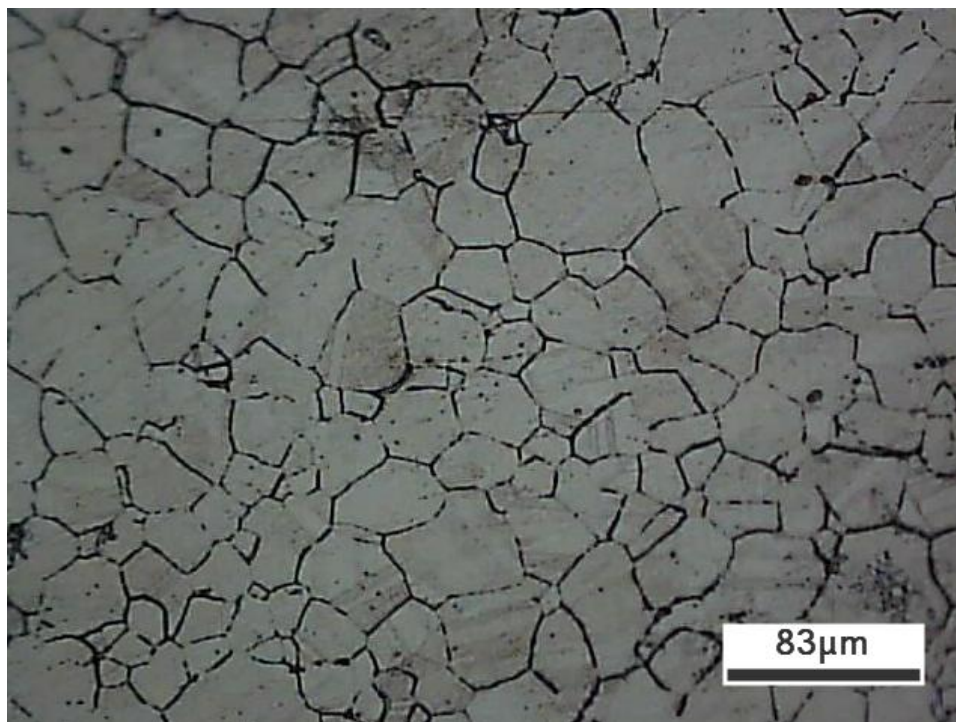
Figura 6.2 - Micrografias da liga INCONEL 625 sob a condição solubilizada, em MEV.

(a) Aumento nominal de 500x. (b) Aumento nominal de 1500x.

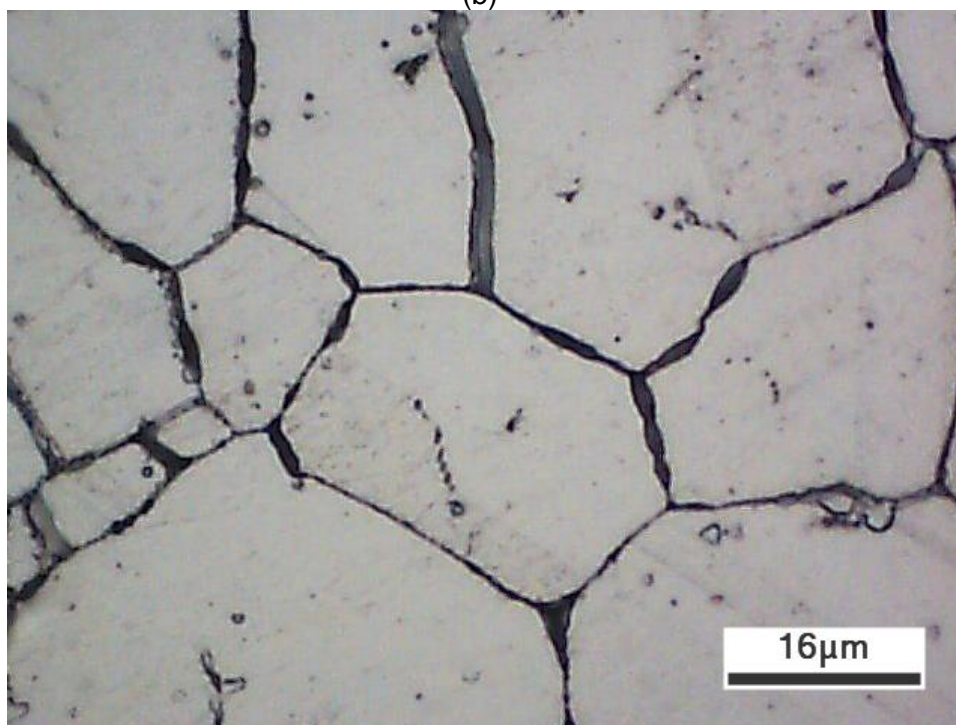
As figuras 6.3 (a) e (b) a seguir exibem a microestrutura da liga INCONEL 625 na condição envelhecida a 650°C, por um período de aquecimento de 24 horas. Comparativamente à liga sob a condição solubilizada, observa-se que aqui a liga apresenta uma microestrutura que evidencia mais claramente os contornos de grãos (sendo estas regiões mais atacadas pelo reagente metalográfico em comparação ao interior dos grãos). Tal fato se deve a uma possível e intensa precipitação nestas regiões. Além desse fato, é possível observar que o ataque metalográfico foi bastante intenso em alguns contornos de maclas. Tal análise pode ser melhor elucidada ao observar a figura 6.3 (c), além das imagens obtidas via MEV, nas figuras 6.4 (a) e (b).



(a)

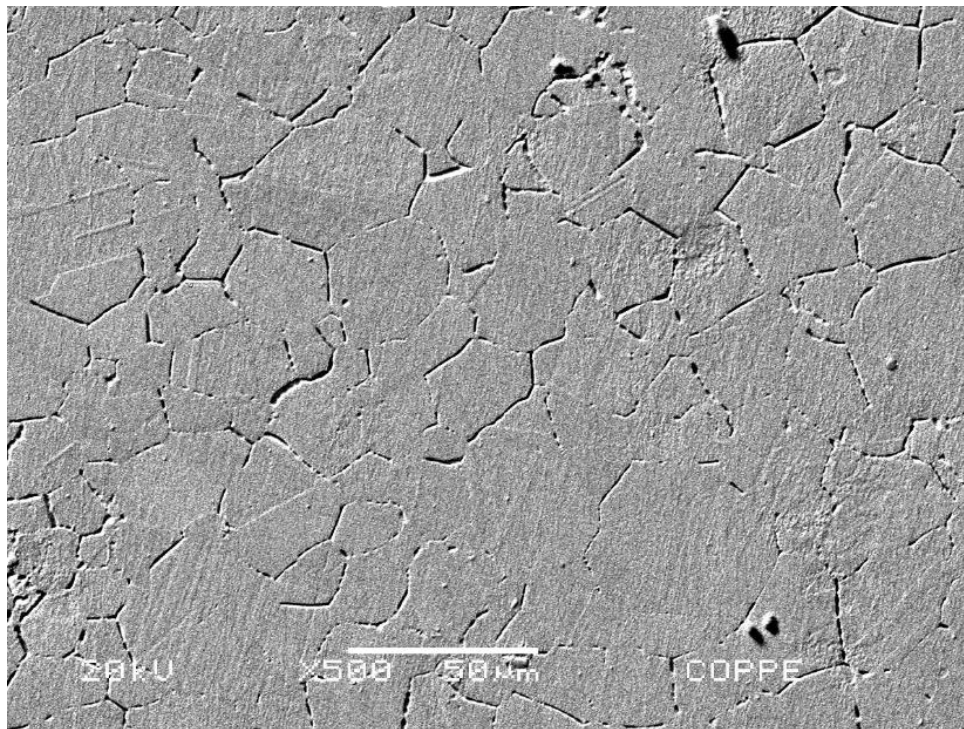


(b)

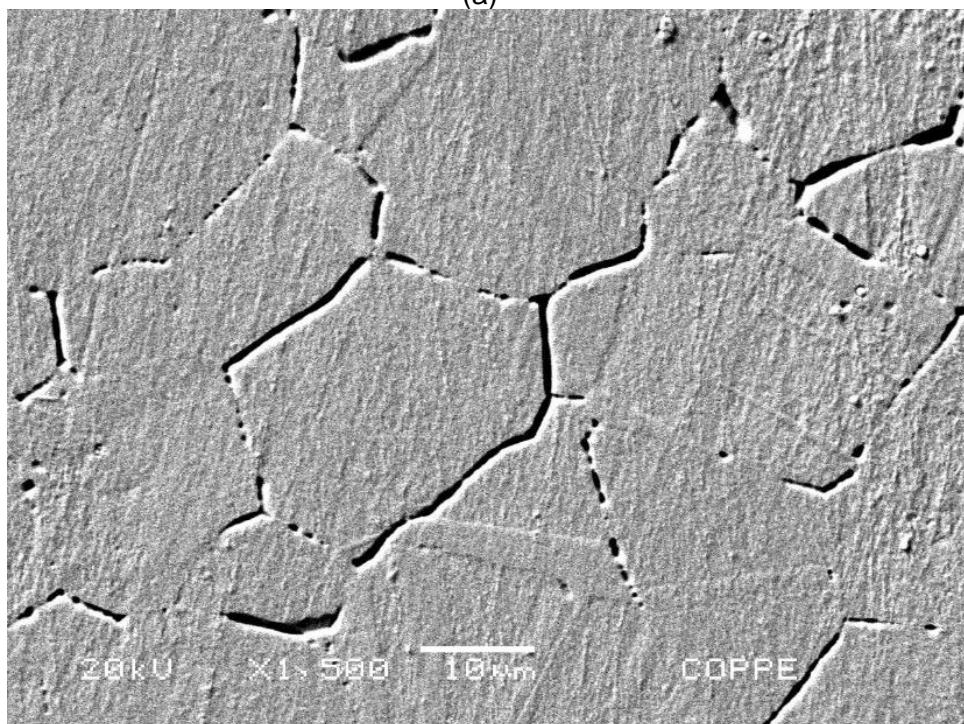


(c)

Figura 6.3 - Micrografias da liga INCONEL 625 sob a condição envelhecida a 650°C por 24 horas, em MO. (a) Aumento nominal de 100x. (b) Aumento nominal de 200x. (c) Aumento nominal de 1000x, exibindo precipitação ao longo dos contornos de grão.



(a)



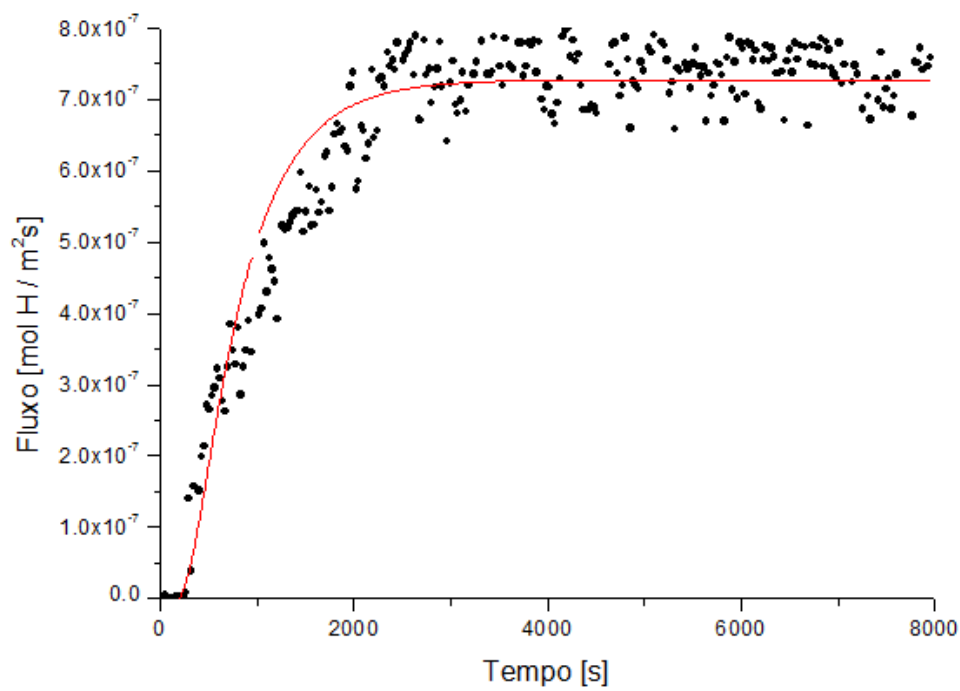
(b)

Figura 6.4 - Micrografias da liga INCONEL 625 sob a condição envelhecida a 650°C por 24 horas, em MEV. (a) Aumento nominal de 500x. (b) Aumento nominal de 1500x, evidenciando precipitação pelos contornos de grão.

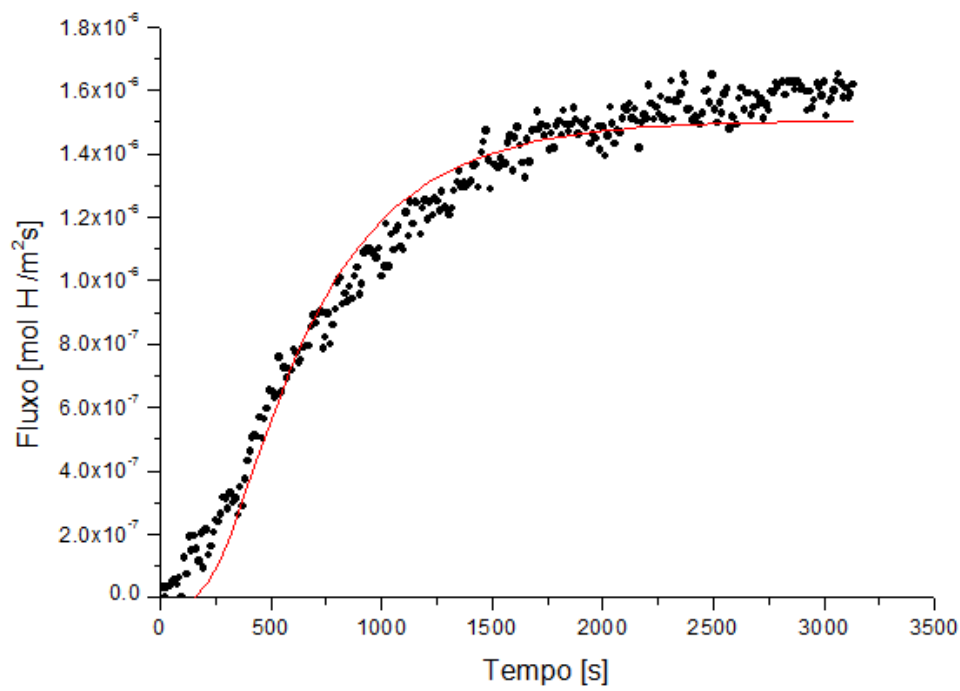
6.2 PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Foram realizados testes de permeação de hidrogênio via gasosa para a liga de níquel INCONEL 625, sob as condições solubilizada e envelhecida a 650°C durante 24 horas. Com o objetivo de estudar também a influência de uma barreira física à difusão do hidrogênio, foram realizados alguns testes em amostras da mesma liga sob a condição solubilizada com um fino depósito de ouro sobre a sua superfície.

A seguir são apresentados os dados experimentais que representam as curvas de permeação gasosa de hidrogênio para a liga INCONEL 625 sob a condição solubilizada sob as diferentes temperaturas acima citadas, bem como um melhor ajuste destes pontos experimentais obtidos através da resolução da equação diferencial da Segunda Lei de Fick, previamente apresentada:



(a)



(b)

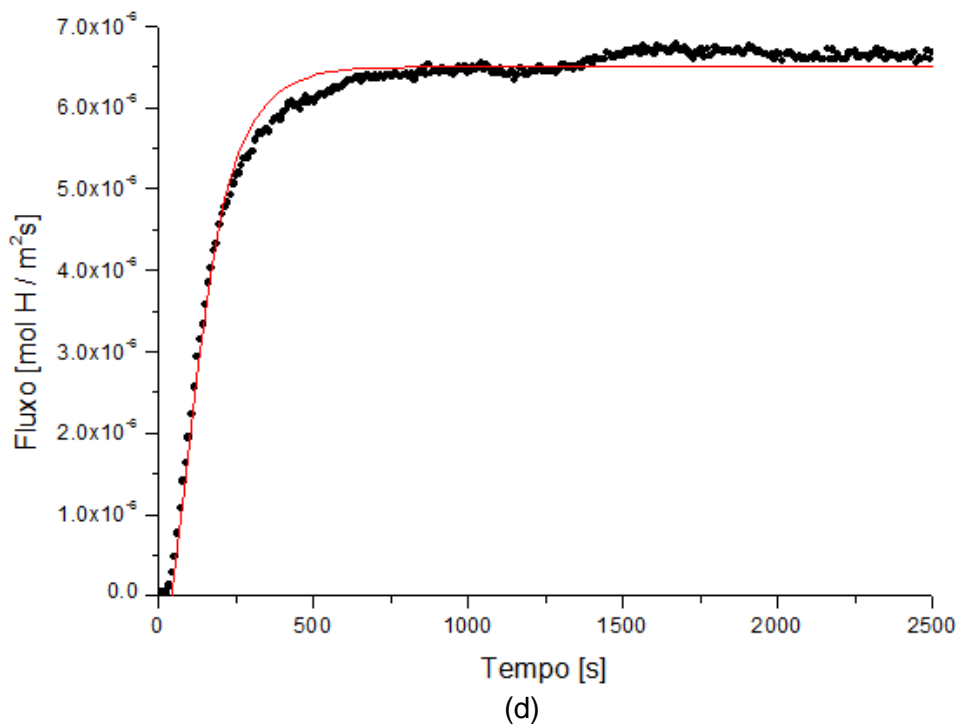
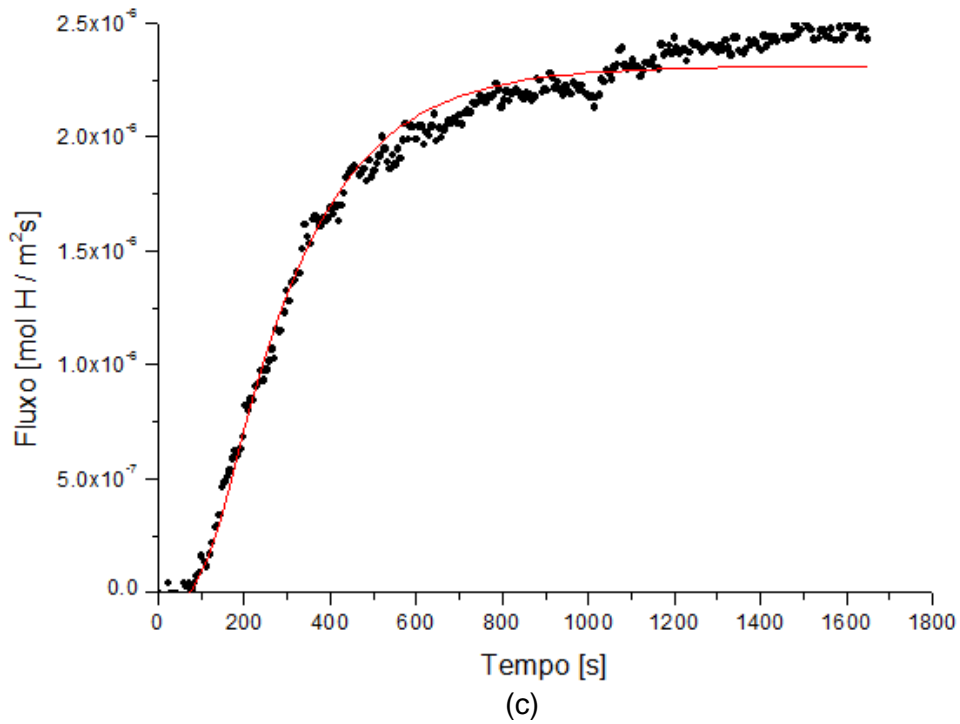


Figura 6.5 - Curvas de permeação de hidrogênio por via gasosa para a liga INCONEL 625 sob a condição solubilizada. Testes realizados a (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 250°C, (d) 300°C.

A seguir são apresentadas as curvas de permeação de hidrogênio para a liga INCONEL 625 sob a condição solubilizada, plotadas em um mesmo gráfico objetivando a comparação para início da permeação entre as diferentes temperaturas de testes. É possível notar que o tempo para início da permeação é reduzido com o aumento das temperaturas de teste, sendo o tempo para permeação mais baixo observado para a temperatura de 300°C.

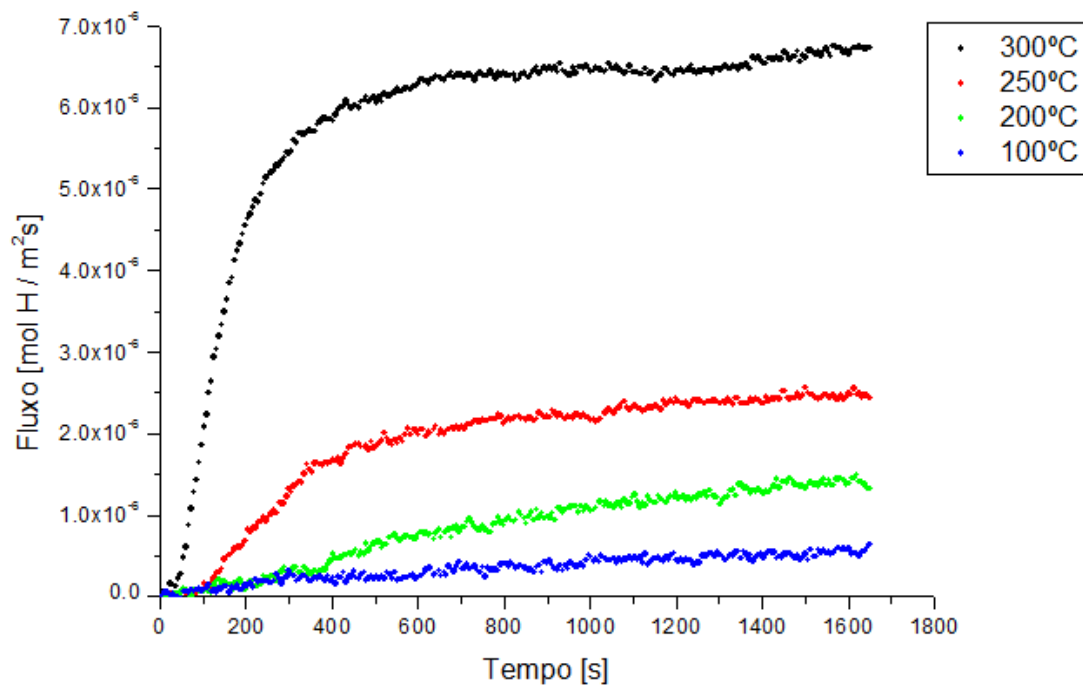
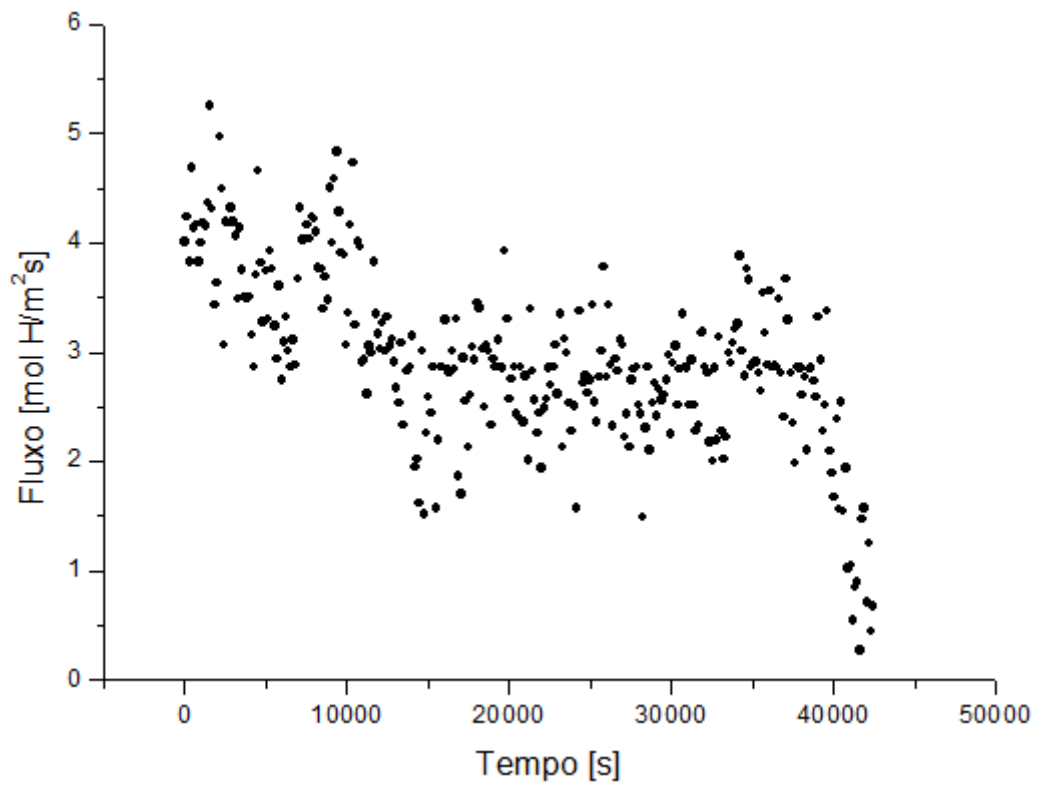
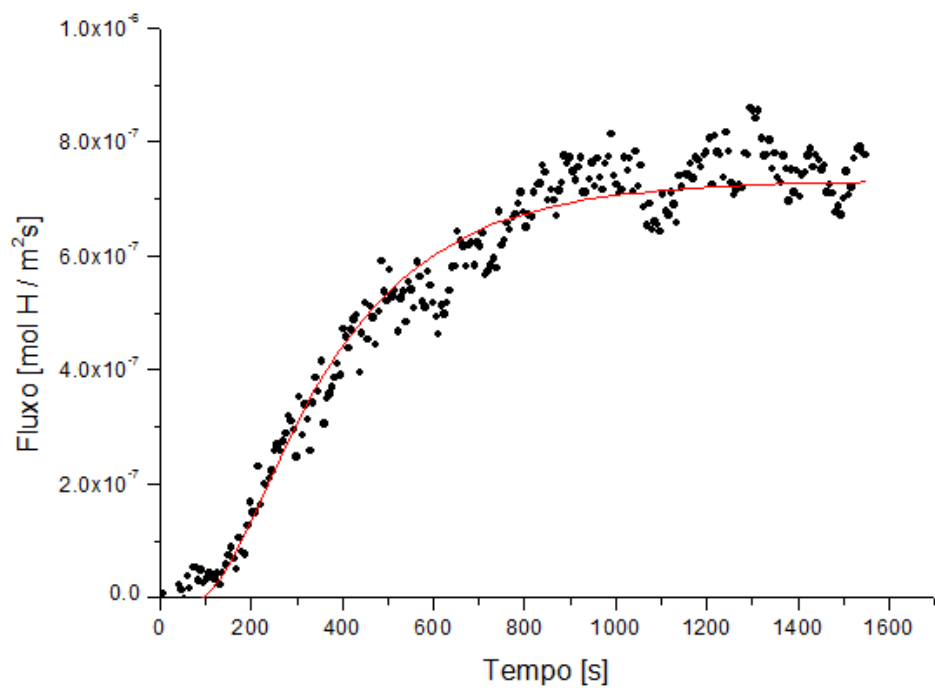


Figura 6.6 – Curvas de permeação de hidrogênio por via gasosa em função da temperatura para a liga INCONEL 625 solubilizada. São apresentadas para cada curva as respectivas temperaturas de teste.

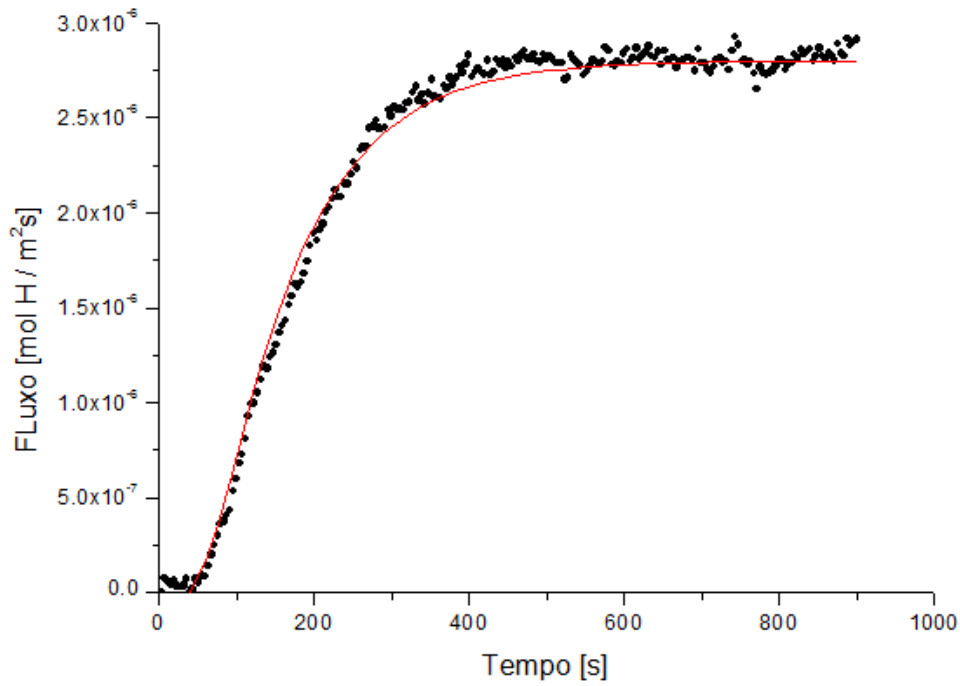
Para comparar o efeito da permeabilidade de hidrogênio antes e após adição de uma barreira física, foi depositado um filme fino de ouro sobre a superfície do material a ser ensaiado, onde este tem por finalidade diminuir esse efeito. A seguir são apresentados os resultados experimentais dos ensaios de permeação nas amostras de INCONEL 625 solubilizada, recobertas com ouro.



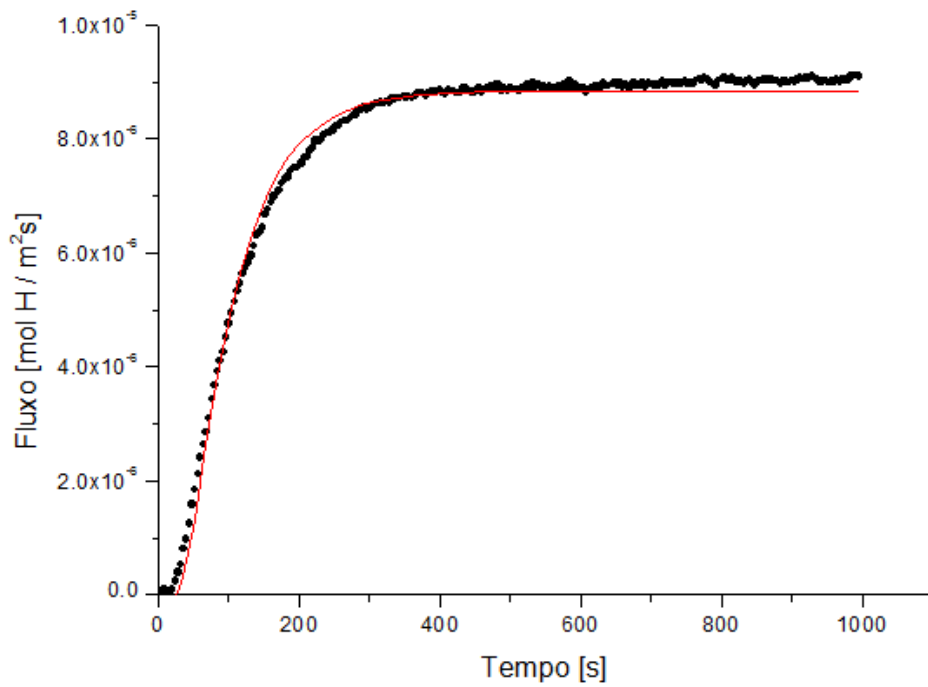
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.7 - Curvas de permeação de hidrogênio por via gasosa para a liga INCONEL 625 sob a condição solubilizada recoberta com um filme de ouro. Testes realizados a (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 250°C, (d) 300°C.

A partir dos resultados experimentais obtidos para a amostra recoberta com ouro é possível identificar que este depósito impediu efetivamente o ingresso de hidrogênio no material nos testes realizados a 100°C. No entanto, o mesmo resultado não foi obtido para os testes restantes a 200°C, 250°C e 300°C. Nestes casos, o recobrimento de cerca de 100 nanômetros não foi efetivo.

Outro resultado importante no que diz respeito ao ingresso de hidrogênio no material pode ser obtido ao analisar as curvas experimentais a 200°C. Mesmo tendo sido observada alguma quantidade de hidrogênio, o fluxo detectado pelo lado oposto ao lado de carregamento foi significativamente reduzido em comparação com a amostra sem o recobrimento. Tal resultado pode ser melhor visualizado abaixo, onde são apresentadas as curvas de permeação de hidrogênio para a amostra recoberta plotadas em um mesmo gráfico. Além deste resultado, a 100°C o efeito de barreira física que impossibilitou o ingresso de hidrogênio é também visualizado.

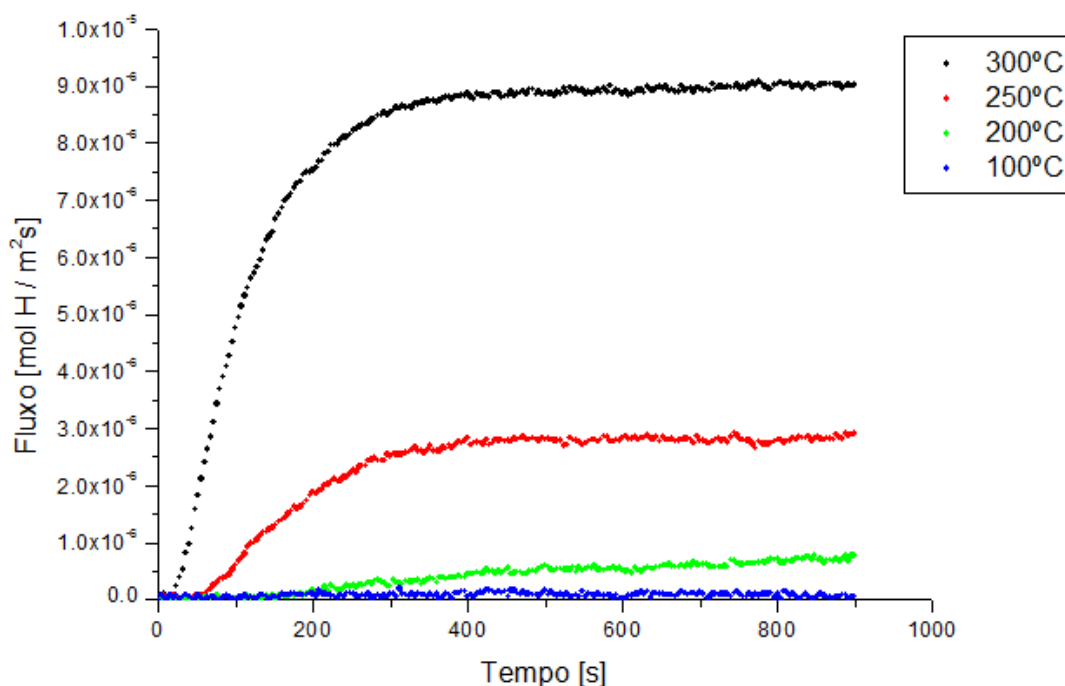
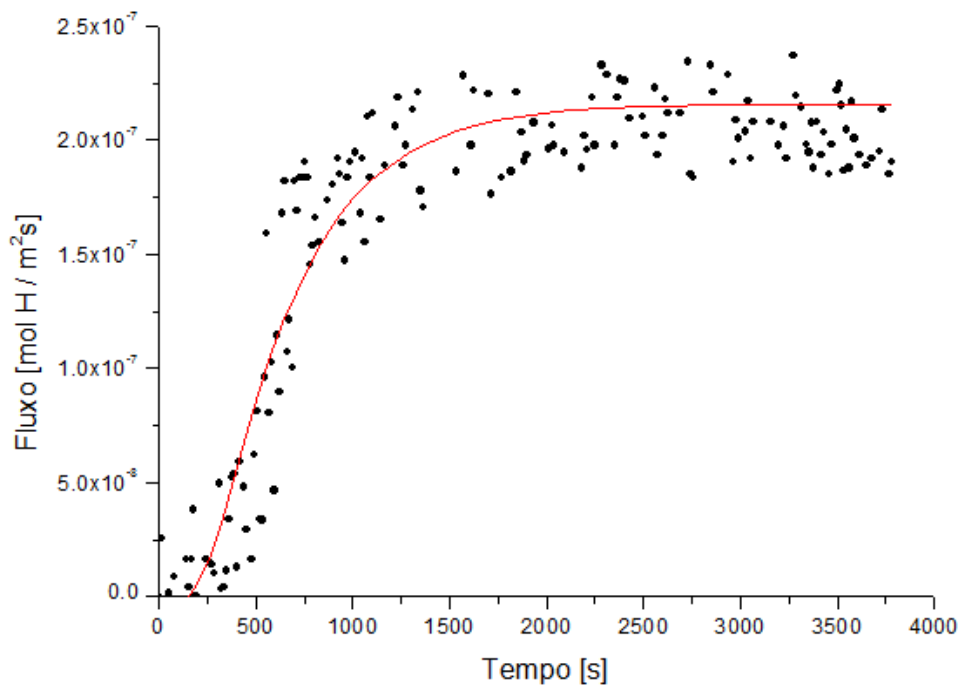
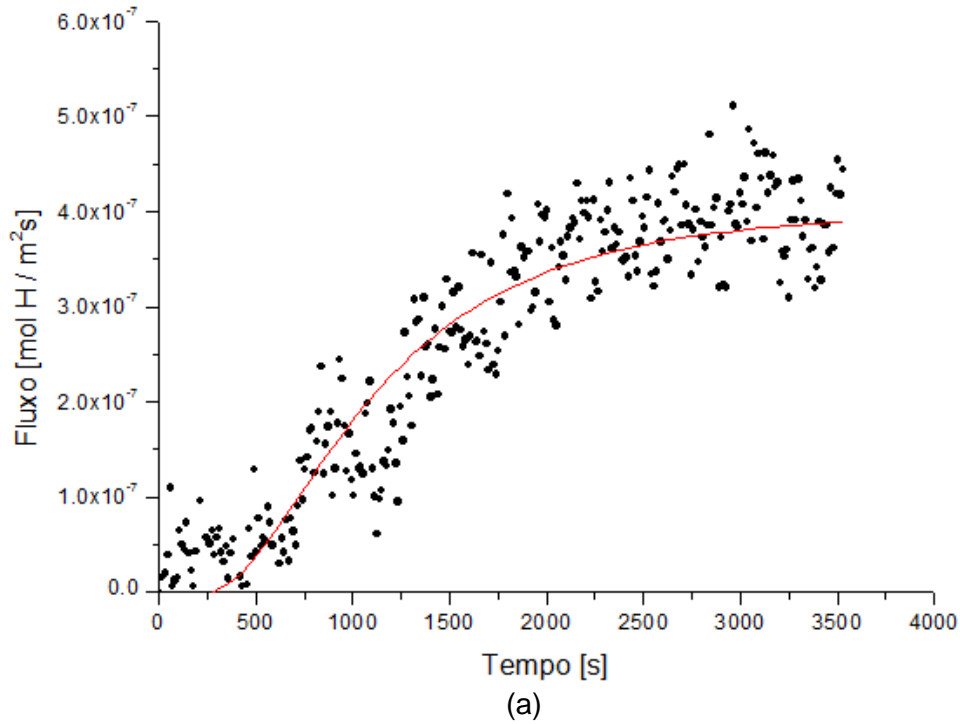


Figura 6.8 - Curvas de permeação de hidrogênio por via gasosa em função da temperatura para a liga INCONEL 625 solubilizada recoberta com ouro. São apresentadas para cada curva as respectivas temperaturas de teste.

Para estudar a influência de uma precipitação no campo da difusividade e permeabilidade de hidrogênio foram realizados testes de permeação para a liga INCONEL 625 envelhecida a 650°C durante 24 horas. Abaixo são apresentados os pontos experimentais obtidos através dos testes na liga sob tal condição de precipitação a 100°C, 200°C, 250°C e 300°C.



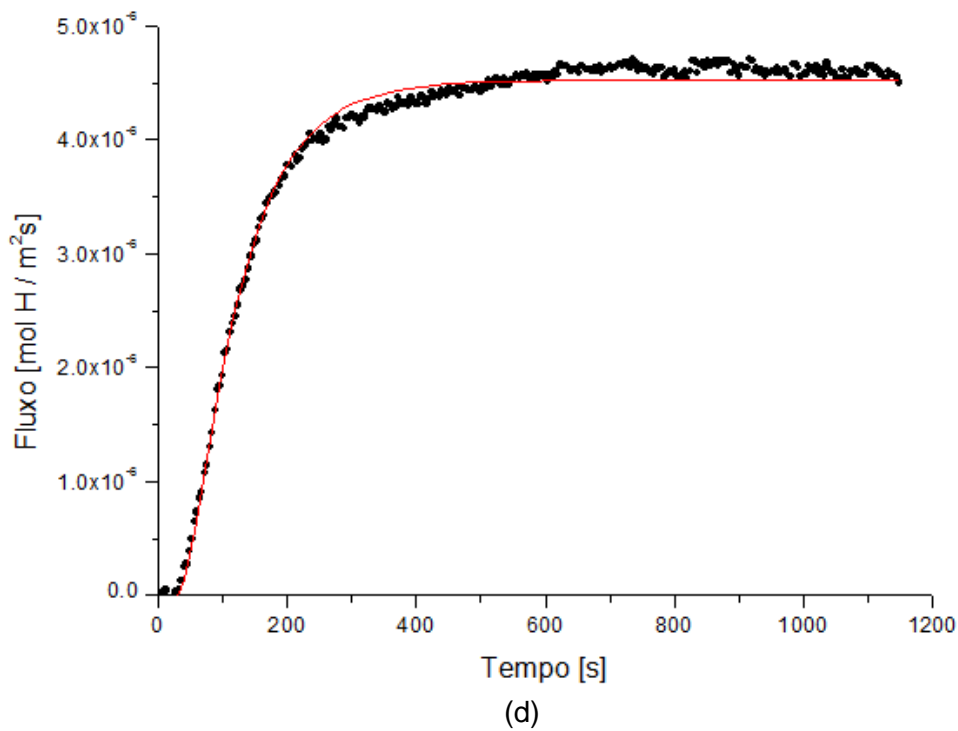
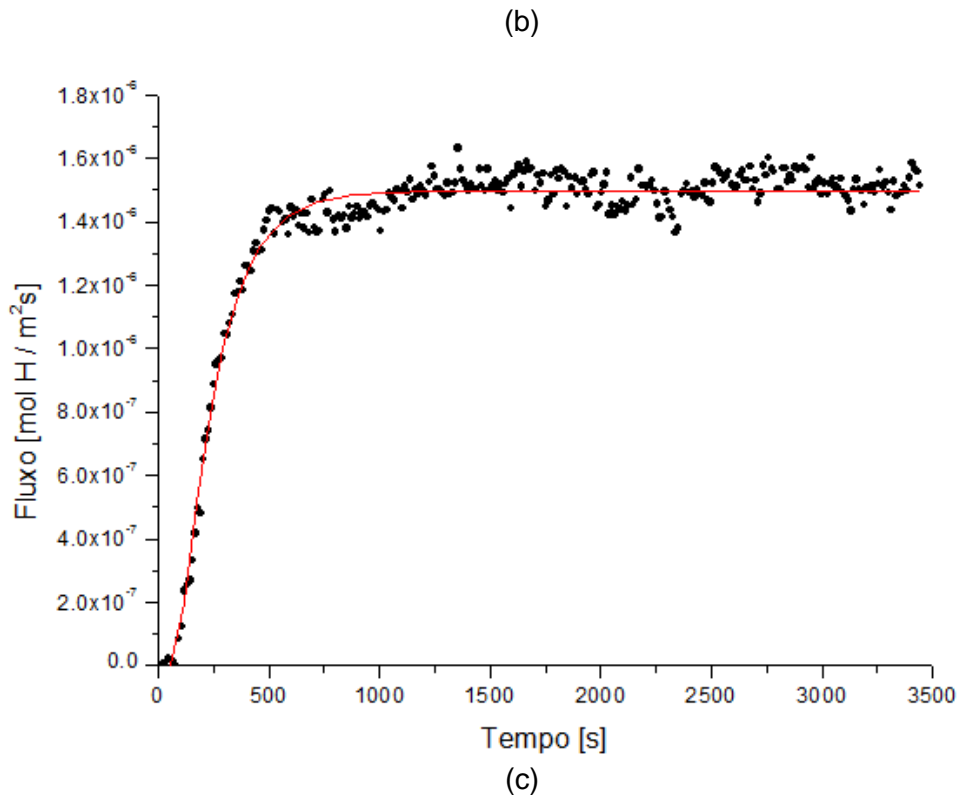


Figura 6.9 - Curvas de permeação de hidrogênio por via gasosa em função da temperatura para a liga INCONEL 625 sob a condição envelhecida a 650°C por 24 horas. Testes realizados a (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 250°C, (d) 300°C.

A partir dos resultados exibidos para a amostra em condição precipitada foi possível identificar que o fluxo de hidrogênio obtido atingiu um valor menor no teste realizado a 200°C em comparação com o teste realizado a 100°C. Sabendo que a última permeação foi realizada a 100°C, pode-se fazer uma análise ao comparar este resultado ao obtido por Zagal *et al.*[30], onde foi avaliado o comportamento de permeação de hidrogênio para a liga de níquel INCONEL 690 sob a condição precipitada. Foi identificado no estudo que o fluxo de hidrogênio que permeou pela amostra ensaiada aumentou para a segunda permeação de hidrogênio em relação à primeira. A precipitação contínua dos carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ atuou como aprisionador do hidrogênio atômico para a primeira permeação; sendo assim, tais sítios tornaram-se saturados com hidrogênio. Desta maneira, ao ser realizada a segunda permeação, essa saturação exibiu aumento do fluxo de hidrogênio permeado através da amostra, tendo em vista que este elemento não dispunha mais de interações fortes com aprisionadores (neste caso os precipitados), sendo facilitada sua trajetória através da amostra.

Além desse resultado, foi possível identificar uma redução nos coeficientes de difusão em todas as temperaturas de ensaio em comparação à liga sob a condição solubilizada. Dessa forma, nota-se que a precipitação reduziu significativamente a difusividade do hidrogênio, tornando-se um efetivo bloqueio à difusão. Tal bloqueio pode ainda ser uma explicação para a redução do fluxo de hidrogênio nesta liga em comparação à liga solubilizada. Esta conclusão fica evidente ao analisar o gráfico a seguir:

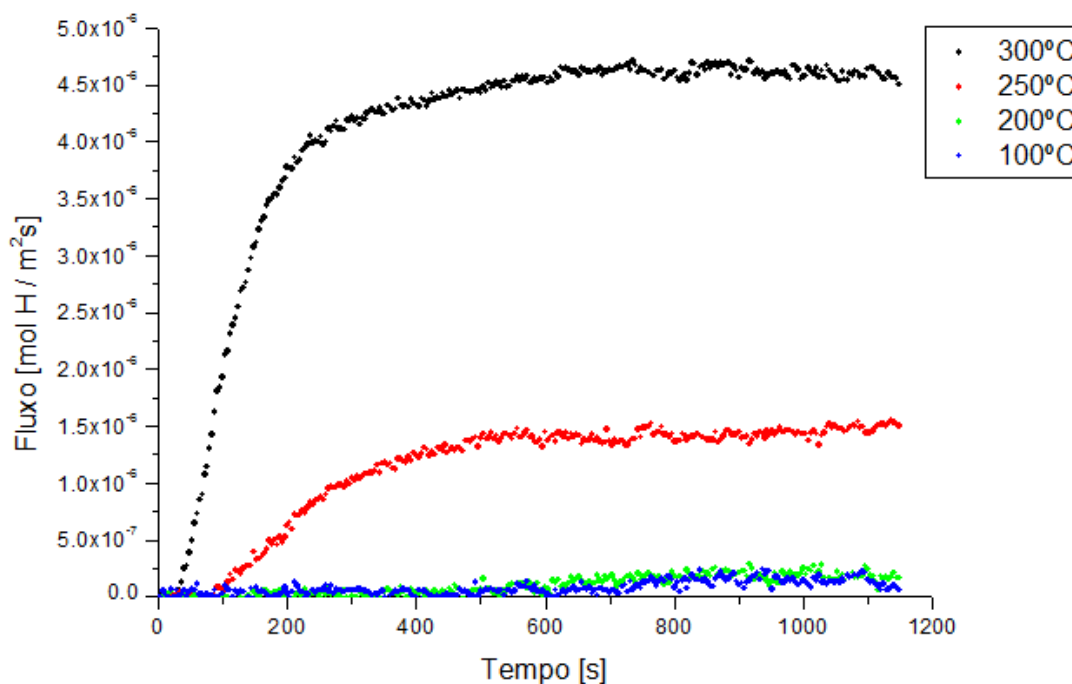


Figura 6.10 - Curvas de permeação de hidrogênio por via gasosa em função da temperatura para a liga INCONEL 625 envelhecida a 650°C por 24 horas. Nota-se que o fluxo de hidrogênio reduziu significativamente em todas as temperaturas de teste em comparação com o material na condição solubilizada. São apresentadas para cada curva as respectivas temperaturas de teste.

A tabela 6.1 que segue apresenta os valores obtidos para o coeficiente de difusão D nas diferentes temperaturas de ensaio, o valor do fluxo de hidrogênio detectado no estado estacionário J_{∞} , os valores de permeabilidade Φ e a concentração de hidrogênio no material \underline{C} . Os valores de D e J_{∞} são provenientes de parâmetros obtidos pelo ajuste dos pontos experimentais através da resolução da Segunda Lei de Fick (que resulta em uma curva sigmoideal de ajuste de dados a partir do software Origin). Estes pontos experimentais consistem no fluxo de hidrogênio detectado na superfície oposta ao carregamento de gás em um determinado instante. As discussões feitas acerca dos resultados são mais bem entendidas ao analisar a tabela 6.1:

Tabela 6.1 – Valores obtidos através dos resultados experimentais das ligas para o coeficiente de difusão D , fluxo de hidrogênio J_{∞} , permeabilidade Φ e concentração de hidrogênio \underline{C} em suas respectivas condições, também expostas na tabela.

	T [°C]	D [m ² /s]	J_{∞} [mol H / m ² s]	Φ [mol H / (MPa) ^{1/2} m.s]	\underline{C} [ppm]
INCONEL 625 SOLUBILIZADO	100	$2,1 \times 10^{-12}$	$6,5 \times 10^{-7}$	$7,2 \times 10^{-11}$	3,78
	200	$2,3 \times 10^{-12}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-10}$	7,85
	250	$5,1 \times 10^{-12}$	$2,3 \times 10^{-6}$	$2,6 \times 10^{-10}$	5,33
	300	$9,8 \times 10^{-12}$	$6,5 \times 10^{-6}$	$7,3 \times 10^{-10}$	7,87
INCONEL 625 SOLUBILIZADO + RECOBRIMENTO OURO	100	-	-	-	-
	200	$2,6 \times 10^{-12}$	$7,3 \times 10^{-7}$	$6,5 \times 10^{-11}$	2,66
	250	$6,1 \times 10^{-12}$	$2,8 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-10}$	4,43
	300	$9,5 \times 10^{-12}$	$8,8 \times 10^{-6}$	$7,9 \times 10^{-10}$	8,77
INCONEL 625 ENVELHECIDO A 650°C / 24 H	100	$1,1 \times 10^{-12}$	$3,8 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-11}$	3,26
	200	$1,5 \times 10^{-12}$	$2,2 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-11}$	1,36
	250	$3,9 \times 10^{-12}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-10}$	3,55
	300	$8,1 \times 10^{-12}$	$4,5 \times 10^{-6}$	$4,1 \times 10^{-10}$	5,28

A partir dos resultados apresentados na tabela 6.1, sugere-se que a redução para o coeficiente de difusão ocorrida para a liga envelhecida em comparação à solubilizada possa ser explicada também considerando os resultados obtidos para a liga INCONEL 690 nos estudos realizados por Zagal *et al.* [5]. Em tal estudo foram realizados testes de permeação de hidrogênio para a liga sob diferentes condições. Foi identificado para a primeira permeação de hidrogênio que a liga sob a condição solubilizada apresentou maior difusividade em comparação à liga sob as diferentes condições que sofreram precipitação. Este resultado é atribuído à interação do hidrogênio com os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, os quais cresceram ao longo dos contornos de grão agindo como sítios aprisionadores de hidrogênio, tendo em vista que outros sítios que poderiam funcionar como uma barreira à difusão de hidrogênio tais como discordâncias são regiões de fraca interação com este elemento. No que diz respeito ao fluxo de hidrogênio, a explicação para a redução deste parâmetro para a liga envelhecida em comparação à liga solubilizada é proveniente desse aprisionamento, onde a precipitação que retém os átomos de hidrogênio impede desta maneira a permeação do átomo através do material. Portanto a liga que exibiu

precipitação apresentou também menor fluxo de hidrogênio detectado no INCONEL 690. Tal resultado foi confirmado ao realizar os testes para a liga INCONEL 625, como é apresentado na tabela 6.1.

Para comparar os efeitos do envelhecimento e da barreira física em relação à liga sob a condição solubilizada no que diz respeito à facilidade de difusão, é necessário ainda avaliar a energia de ativação para a difusão do hidrogênio. Esta avaliação é realizada através de uma linearização de uma equação exponencial, onde os parâmetros obtidos pela regressão linear correspondem ao fator pré-exponencial D_0 e à energia de ativação E_D . Ao comparar dois diferentes materiais, aquele que apresentar menor energia de ativação será o material onde o hidrogênio tem a capacidade de difundir de maneira mais facilitada.

Como a difusividade é um processo termicamente ativado (dependente da temperatura), essa energia de ativação pode ser obtida a partir de uma equação do tipo Arrhenius, escrita da seguinte forma:

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (6.1)$$

Reescrevendo-a de modo a realizar uma regressão linear, obtêm-se:

$$\ln D = \ln D_0 - (E_D/R) \cdot (1/T) \quad (6.2)$$

Assim sendo, a energia de ativação é obtida a partir da multiplicação do valor da constante universal dos gases perfeitos R pelo coeficiente de ajuste B encontrado a partir da regressão linear. Portanto:

$$-E_D/R = B \quad (6.3)$$

O fator pré-exponencial D_0 também é obtido via regressão linear, conforme:

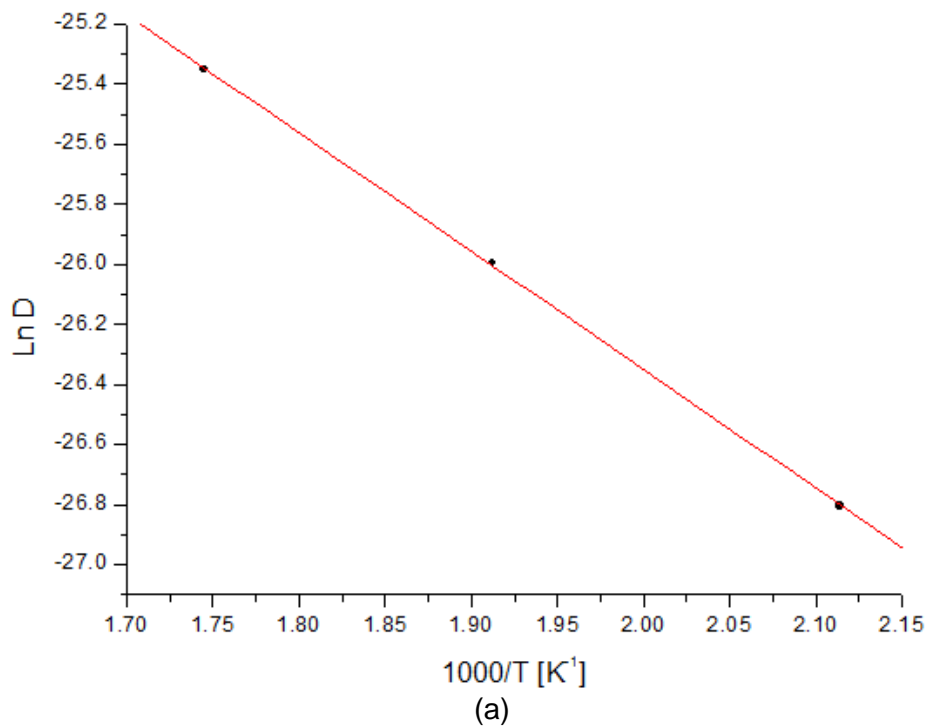
$$\ln D_0 = A \quad (6.4)$$

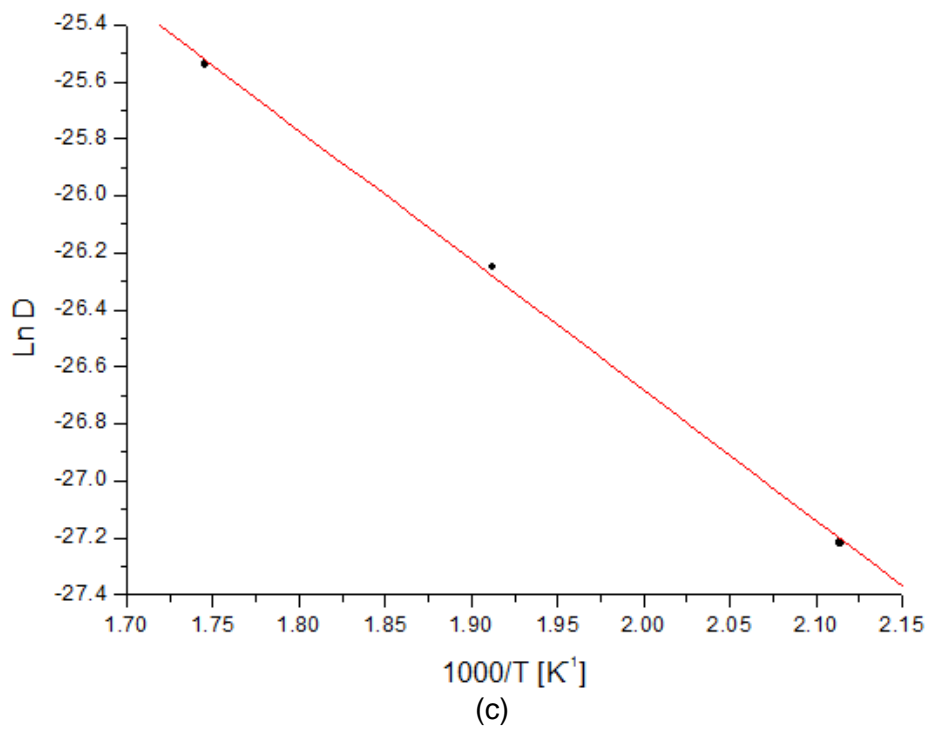
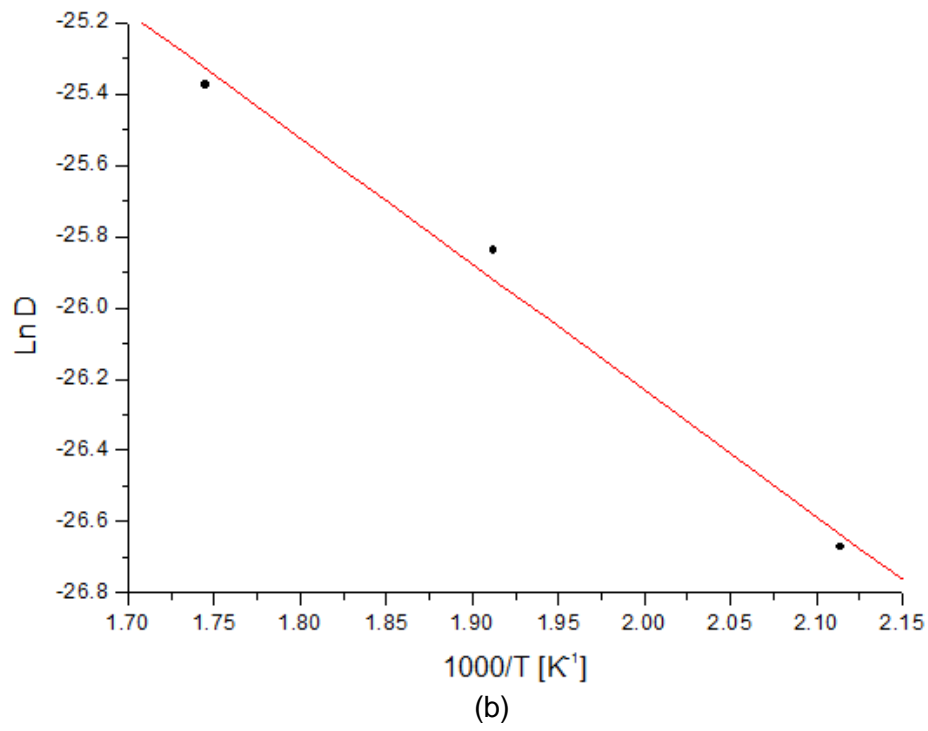
A partir dos dados obtidos para o coeficiente de difusão do hidrogênio nas diferentes amostras ensaiadas (apresentados na tabela anterior), foi traçado um gráfico do logaritmo neperiano do coeficiente de difusão contra o inverso da temperatura ($\ln D \times 1000/T$), de maneira a encontrar a energia de ativação por meio da regressão linear da Equação de Arrhenius. Como o ponto a 100°C (373 K)

apresentou certa discrepância tanto para a amostra solubilizada quanto para a envelhecida em relação aos pontos experimentais das demais temperaturas, as regressões lineares foram realizadas desconsiderando este ponto.

Essa discrepância observada a 100°C foi explicada por Xu *et al.*[31] em seus experimentos. Nestes testes foram utilizadas apenas temperaturas acima de 200°C, acima das quais os efeitos de aprisionamento podem não ser suprimidos por completo, mas não irão atuar de maneira tão pronunciada. Sabendo que as ligas de níquel possuem baixa permeabilidade e difusividade, os testes de permeação de hidrogênio via gasosa tornam-se progressivamente mais complicados e difíceis com a diminuição da temperatura.

A seguir são apresentados os gráficos $\ln D \times 1000/T$ para cada amostra em sua respectiva condição:





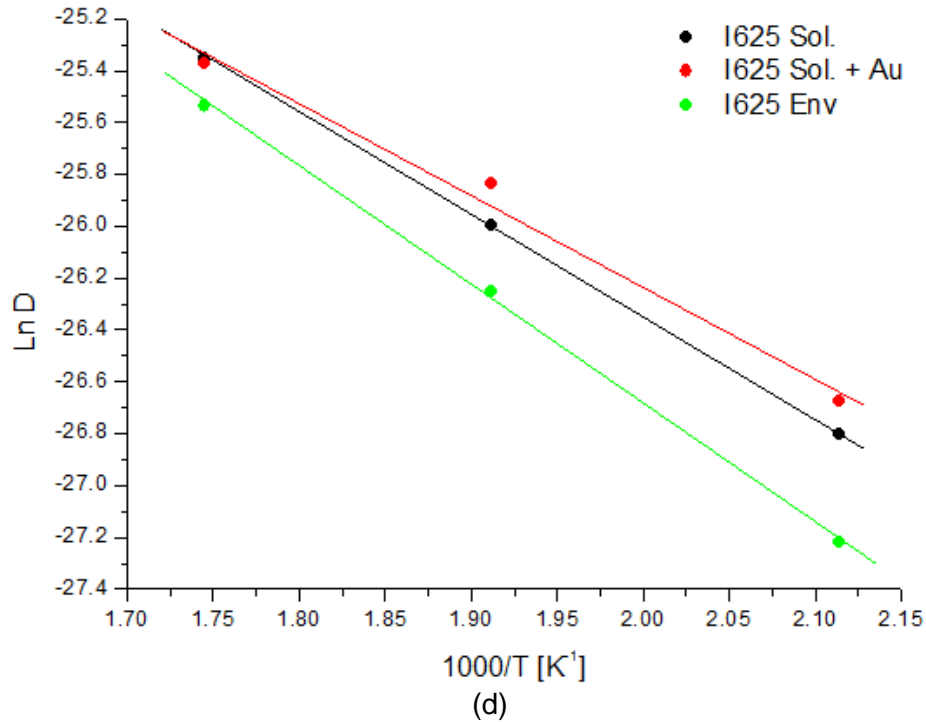


Figura 6.11 - Logaritmo neperiano do coeficiente de difusão de hidrogênio em função do inverso da temperatura de teste na liga INCONEL 625 (a) solubilizada, (b) recoberta com ouro, (c) envelhecida a 650°C por 24 horas. (d) Sobreposição dos resultados obtidos para a difusividade de hidrogênio em função da temperatura.

Abaixo segue a tabela 6.2 que mostra os parâmetros obtidos através da regressão linear da equação de Arrhenius, onde A representa o coeficiente linear e B representa o valor do coeficiente angular da reta de ajuste dos pontos experimentais. Realizando os cálculos de acordo com as equações 6.3 e 6.4, obtem-se D_0 e E_D , também disponibilizados na tabela a 6.2 seguir:

Tabela 6.2 – Parâmetros obtidos através da regressão linear para o coeficiente de difusão D em função do inverso da temperatura de teste na liga INCONEL 625 (a) solubilizada, (b) recoberta com ouro e (c) envelhecida a 650°C por 24 horas.

	D_0 [m ² /s]	E_D [kJ/mol]
INCONEL 625 SOLUBILIZADO	$9,62 \times 10^{-9}$	32,81
INCONEL 625 SOLUBILIZADO + RECOBRIMENTO OURO	$4,81 \times 10^{-9}$	29,25
INCONEL 625 ENVELHECIDO A 650°C / 24 H	$2,37 \times 10^{-8}$	37,95

Com os parâmetros mostrados na tabela anterior, podem-se escrever as expressões gerais para a difusividade de hidrogênio, conforme:

$$D = 9,62 \times 10^{-9} \exp (-32,81 \text{ kJ/mol} / RT) \text{ m}^2/\text{s} \quad (6.5)$$

$$D = 4,81 \times 10^{-9} \exp (-29,25 \text{ kJ/mol} / RT) \text{ m}^2/\text{s} \quad (6.6)$$

$$D = 2,37 \times 10^{-8} \exp (-37,95 \text{ kJ/mol} / RT) \text{ m}^2/\text{s} \quad (6.7)$$

Com o objetivo avaliar a validade das equações 6.5, 6.6 e 6.7, foi utilizado como comparação os resultados obtidos por Robertson [32] e Sun *et al.* [33] para algumas ligas de níquel, que são visualizados na tabela 6.3 disponibilizada a seguir:

Tabela 6.3 – Resultados obtidos por Robertson [32] e Sun *et al.* [33] para o fator pré-exponencial D_0 e a energia de ativação para a difusão E_D . Ao comparar os resultados obtidos às referências, observa-se certa discrepância entre os valores. Adaptado de Xu *et al.* [33].

	D_0 [m ² /s]	E_D [kJ/mol]	Referência
INCONEL 718	$1,07 \times 10^{-6}$	49,79	[32]
INCOLOY 903	$2,46 \times 10^{-6}$	52,68	[32]
AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	$5,76 \times 10^{-7}$	53,62	[33]

A partir da tabela 6.3 observa-se que os resultados obtidos para o INCONEL 625 sob as respectivas condições em que a liga se encontrava nos ensaios realizados

não estão de acordo com os resultados obtidos nos trabalhos acima referenciados. Sugere-se que os resultados referenciados são válidos apenas para uma determinada faixa de temperaturas e pressões, bastante restrita, as quais não foram seguidas ao realizar os ensaios para a liga INCONEL 625. Este fato será melhor elucidado com o decorrer do trabalho.

Para avaliar os resultados para o INCONEL 625 no que diz respeito à energia de ativação para a difusão, uma análise pode ser realizada a partir dos resultados observados por Kishimoto *et al.* [34], que identificou em estudos de permeação de hidrogênio para ligas de níquel INCONEL 600, Hastelloy X, Nimonic 80A e Hastelloy 750 que a energia de ativação para a difusão apresentou valores mais altos quando a liga testada continha um teor de titânio mais elevado (Hastelloy 750 e Nimonic 80A). Esse aumento foi justificado pela alta afinidade do hidrogênio pelo titânio, e assim agem como sítios aprisionadores de hidrogênio. Contudo a justificativa não inclui a maneira como o titânio se apresenta como um aprisionador de hidrogênio na liga, podendo este efeito ser apresentado por este átomo presente em precipitados como também em solução sólida, mas de fato a liga capaz de aprisionar maiores teores de hidrogênio apresentará valores para a energia de ativação para a difusão mais elevados.

Conforme exibido na tabela 6.2, a liga em condição precipitada apresentou uma energia de ativação para a difusão mais elevada em comparação à liga solubilizada. Pode-se afirmar portanto que a difusividade para a liga precipitada é dificultada em relação à solubilizada, tendo em vista que a precipitação pode atuar como sítios aprisionadores de hidrogênio, como visto anteriormente; sendo assim o hidrogênio encontra obstáculos para se movimentar pelo material, sendo este aumento da energia de ativação assim justificado.

Para comparar os efeitos do envelhecimento e da barreira física em relação à liga sob a condição solubilizada no que diz respeito à permeabilidade do hidrogênio foi avaliada a energia de ativação para a permeação do hidrogênio. Similar à avaliação

para a difusão, esta é também realizada através de uma linearização, onde os parâmetros obtidos pela regressão linear correspondem aqui ao fator pré-exponencial Φ_0 e à energia de ativação E_ϕ . Ao comparar dois diferentes materiais, aquele que apresentar menor energia de ativação para a permeação será o material onde o hidrogênio tem a capacidade de permear de maneira mais facilitada.

Sendo a permeabilidade (assim como a difusividade) um processo termicamente ativado, essa energia de ativação pode ser obtida a partir de uma equação do tipo Arrhenius, escrita da seguinte forma:

$$\Phi = \Phi_0 \exp(-E_\phi/RT) \quad (6.8)$$

Reescrevendo-a de modo a realizar uma regressão linear, obtêm-se:

$$\ln \Phi = \ln \Phi_0 - (E_\phi/R) \cdot (1/T) \quad (6.9)$$

Assim sendo, a energia de ativação para a permeação é obtida a partir da multiplicação do valor da constante universal dos gases perfeitos R pelo coeficiente de ajuste B encontrado a partir da regressão linear. Portanto:

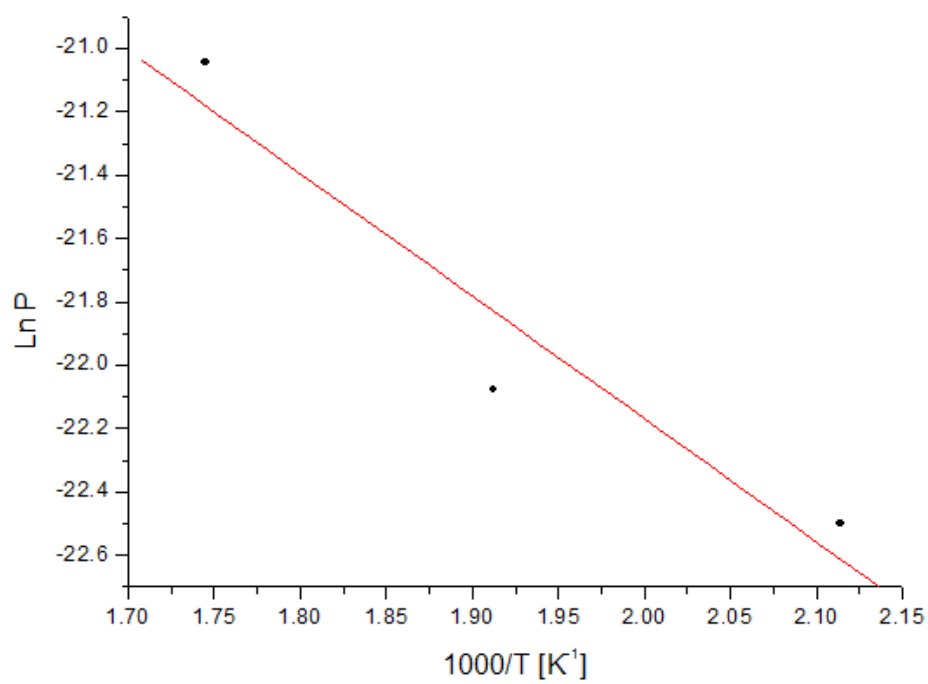
$$-E_\phi/R = B \quad (6.10)$$

O fator pré-exponencial Φ_0 também é obtido via regressão linear, conforme:

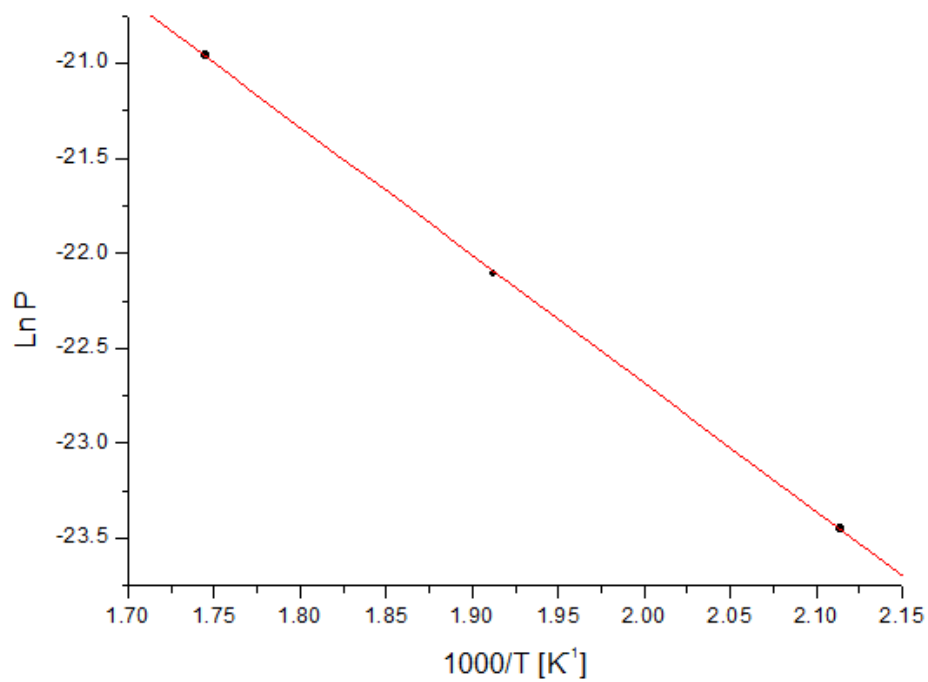
$$\ln \Phi_0 = A \quad (6.11)$$

A partir dos dados obtidos para permeabilidade do hidrogênio nas diferentes amostras ensaiadas (apresentados na tabela 6.1), foi traçado um gráfico do logaritmo neperiano da permeabilidade contra o inverso da temperatura ($\ln \Phi \times 1000/T$), de maneira a encontrar a energia de ativação por meio da regressão linear da Equação de Arrhenius. Novamente, como o ponto a 100°C (373 K) apresentou certa discrepância tanto para a amostra solubilizada quanto para a envelhecida em relação aos pontos experimentais das demais temperaturas, as regressões lineares foram realizadas desconsiderando este ponto. A explicação para este fenômeno apresentado foi previamente justificada.

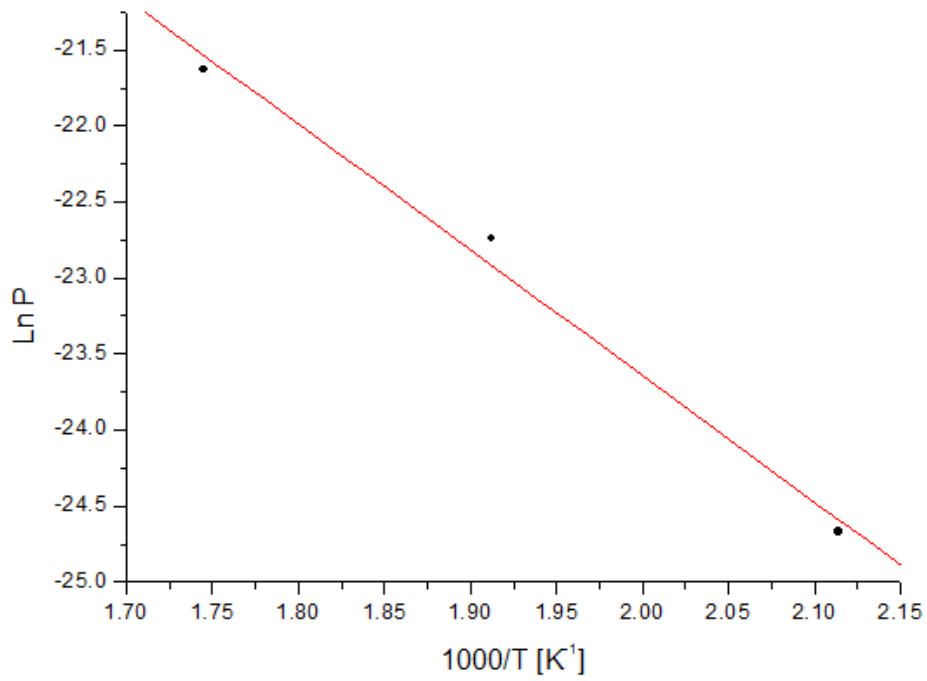
A seguir são apresentados os gráficos $\ln P \times 1000/T$ para cada amostra em sua respectiva condição:



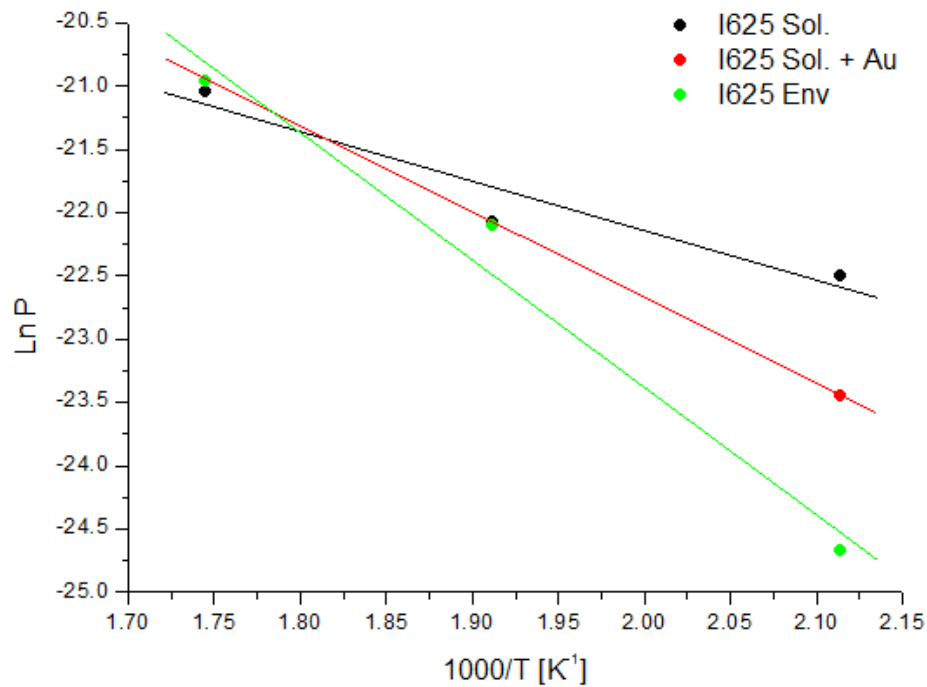
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.12 - Logaritmo neperiano da permeabilidade de hidrogênio em função do inverso da temperatura de teste na liga INCONEL 625 (a) solubilizada, (b) recoberta

com ouro, (c) envelhecida a 650°C por 24 horas. (d) Sobreposição dos resultados obtidos para a permeabilidade de hidrogênio em função da temperatura.

A seguir é apresentada a tabela que mostra os parâmetros obtidos através da regressão linear da equação de Arrhenius, onde A representa o coeficiente linear e B representa o valor do coeficiente angular da reta de ajuste dos pontos experimentais. Realizando os cálculos de acordo com as equações 6.10 e 6.11, obtem-se Φ_0 e E_ϕ , também disponibilizados na tabela 6.4 a seguir:

Tabela 6.4 – Parâmetros obtidos através da regressão linear para a permeabilidade Φ em função do inverso da temperatura de teste na liga INCONEL 625 (a) solubilizada, (b) recoberta com ouro e (c) envelhecida a 650°C por 24 horas.

	Φ_0 [mol H / (MPa) ^{1/2} m.s]	E_ϕ [kJ/mol]
INCONEL 625 SOLUBILIZADO	$5,54 \times 10^{-7}$	32,28
INCONEL 625 SOLUBILIZADO + RECOBRIMENTO OURO	$1,02 \times 10^{-4}$	56,11
INCONEL 625 ENVELHECIDO A 650°C / 24 H	$8,51 \times 10^{-4}$	68,91

Com os parâmetros mostrados na tabela 6.4, podem-se escrever as expressões gerais para a permeabilidade de hidrogênio, conforme:

$$\Phi = 5,54 \times 10^{-7} \exp(-32,23 \text{ kJ/mol} / RT) \text{ mol H / m.s.MPa}^{1/2} \quad (6.12)$$

$$\Phi = 1,02 \times 10^{-4} \exp(-56,11 \text{ kJ/mol} / RT) \text{ mol H / m.s.MPa}^{1/2} \quad (6.13)$$

$$\Phi = 8,51 \times 10^{-4} \exp(-68,91 \text{ kJ/mol} / RT) \text{ mol H / m.s.MPa}^{1/2} \quad (6.14)$$

Com o objetivo avaliar a validade das equações 6.12, 6.13 e 6.14, foi utilizado como comparação os resultados obtidos por Van Deventer *et al.* [35] para algumas ligas de níquel INCONEL 625 e INCONEL 718, que são visualizados na tabela 6.5 disponibilizada a seguir:

Tabela 6.5 – Resultados obtidos por Van Deventer *et al.* [35] para o fator pré-exponencial Φ_0 e a energia de ativação para a permeação E_ϕ . Ao comparar os resultados obtidos à referência, observa-se certa discrepância entre os valores. Adaptado de Van Deventer *et al.* [35].

	Φ_0 [mol H / (MPa) ^{1/2} m.s]	E_ϕ [kJ/mol]	T [K]	P [Pa]
INCONEL 625	$2,56 \times 10^{-4}$	60,13	423 - 1057	$0,2 - 1,5 \times 10^4$
INCONEL 718	$9,59 \times 10^{-5}$	56,35	364 - 1051	$0,2 - 1,6 \times 10^4$

A partir da tabela 6.5 observa-se que os resultados obtidos para o INCONEL 625 sob as respectivas condições em que a liga se encontrava nos ensaios realizados não estão de acordo com os resultados obtidos no trabalho acima referenciado. Conforme reportado por Van Deventer em seu trabalho [35] a faixa de aplicação dos parâmetros Φ_0 e E_ϕ obtidos em seu estudo devem obedecer às faixas de temperaturas e pressões nas quais estes parâmetros são válidos, sendo estas faixas também mostradas na tabela 6.5. Desta maneira, sugere-se que os resultados obtidos em laboratório possam sofrer desvios em comparação aos resultados de Van Deventer, tendo em vista que a pressão de carregamento de hidrogênio nos testes foi constante e igual a 8 bar (0,8 MPa), não sendo englobada na faixa de pressões aceitáveis para a utilização dos parâmetros Φ_0 e E_ϕ tomados como referência para comparação.

Conforme apresentado na tabela 6.4, a liga em condição precipitada apresentou uma energia de ativação para a permeação mais elevada em comparação à liga solubilizada. Pode-se afirmar portanto que a permeabilidade para a liga precipitada é dificultada em relação à solubilizada. A precipitação além de dificultar a difusão conforme explicitado anteriormente, dificulta também a permeação de hidrogênio, como já reportado neste trabalho ao ser comparado aos resultados de Zagal *et al.* [30]

Ainda utilizando os resultados da tabela 6.4 pode ser feita uma análise acerca da permeabilidade da liga solubilizada em comparação com a liga recoberta com ouro; a energia de ativação para a permeação foi aumentada para o material onde o depósito de ouro foi utilizado. Assim sendo, a permeação será dificultada neste caso, mostrando que o recobrimento atuou efetivamente no sentido de diminuir a permeabilidade do hidrogênio na liga INCONEL 625 solubilizada.

6.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Com base nos resultados do presente trabalho, a liga de níquel INCONEL 625 se mostra uma excelente escolha para o emprego como diafragmas de transmissores de pressão e temperatura quando o componente estiver sujeito a serviços contendo hidrogênio. Como material-padrão estes diafragmas são confeccionados em aços UNS S31600, e portanto a liga de níquel estudada neste trabalho se apresenta como alternativa ao material usual, devido às suas propriedades químicas e mecânicas superiores em comparação aos aços inoxidáveis da série 300.

A fim de comparar os efeitos do comportamento do hidrogênio na liga INCONEL 625 sob condição solubilizada com os aços inoxidáveis austeníticos UNS S31600, pode-se realizar uma extrapolação até a temperatura ambiente da equação obtida no presente estudo para a difusividade desta liga (dada pela equação 6.5), encontrando assim um valor de $1,7 \times 10^{-14}$ m²/s. A partir dos resultados obtidos por San Marchi [40], a difusividade de hidrogênio para os aços inoxidáveis da série 300 à temperatura ambiente é de 3×10^{-16} m²/s, ou seja, duas ordens de grandeza menores em comparação à liga estudada. Para a máxima temperatura em que foram realizados os testes (300°C), foi obtido para a liga estudada um valor de $9,8 \times 10^{-12}$ m²/s, enquanto que ao analisar os resultados à temperatura de 300°C para os aços inoxidáveis UNS S31600 [40], a difusividade de hidrogênio obtida foi de 1×10^{-11} , ou seja, este último apresenta melhor comportamento em relação à difusividade de

hidrogênio que a liga de níquel INCONEL 625, tanto na temperatura ambiente como também a 300°C.

Muito embora os aços inoxidáveis austeníticos sejam largamente utilizados na indústria por apresentarem excelente resistência à corrosão em diferentes ambientes, boas propriedades mecânicas em temperaturas elevadas e soldabilidade elevada [36], quando empregados em ambientes marinhos (ou seja, onde há presença de íons cloreto) esses materiais tendem a apresentar o fenômeno de corrosão sob tensão por cloretos acima de 50°C [37]. Tal característica restringe o seu emprego em ambientes salinos a esta temperatura, conforme pode ser visualizado na figura 6.13 a seguir:

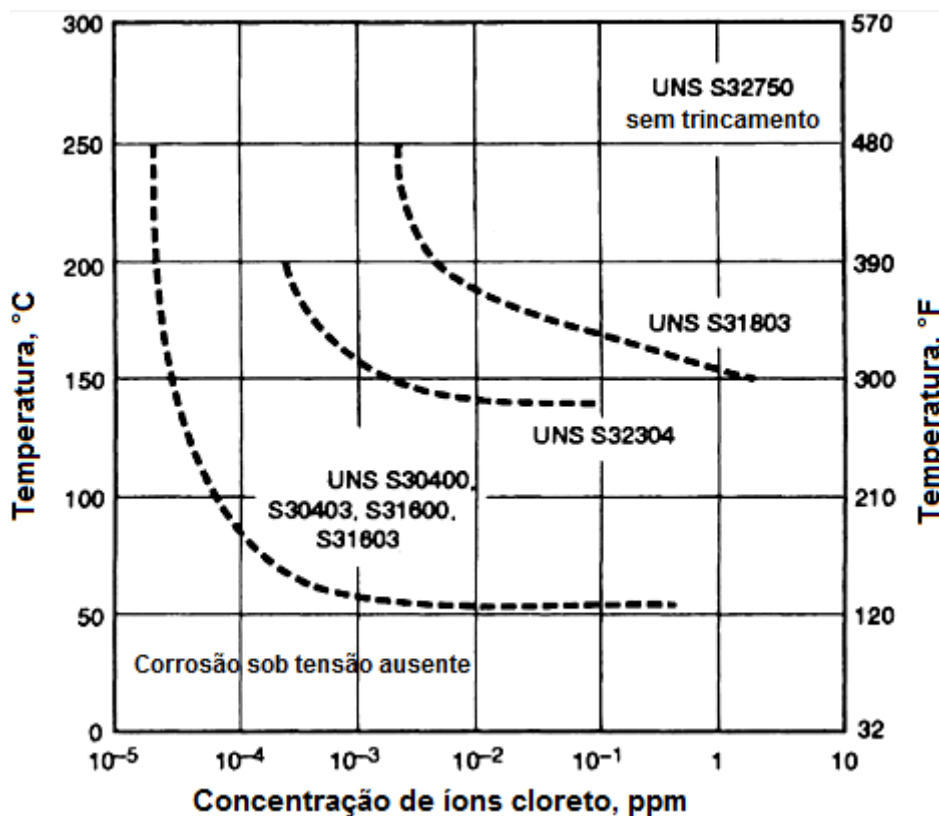


Figura 6.13 – Resistência à corrosão sob tensão em função da temperatura e concentração de íons de cloreto. [38]

Analisando outros materiais em potencial para emprego em tais ambientes, os aços inoxidáveis duplex e superduplex apresentam um comportamento em relação ao hidrogênio bastante singular. Sabendo que suas propriedades mecânicas e químicas

apresentam-se como funções da microestrutura bifásica austenita-ferrita, o comportamento em relação ao hidrogênio é também função dessa microestrutura.

Aços de estrutura ferrítica são susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio enquanto aços austeníticos mostram-se praticamente imunes a este efeito. No que diz respeito à solubilidade de hidrogênio, para aços inoxidáveis austeníticos este fator é cerca de 100 vezes maior em comparação aos aços inoxidáveis ferríticos. Sabendo que o hidrogênio acumulado nos sítios da rede podem enfraquecer as ligações e a partir disso nuclear e propagar trincas, a fase ferrítica que apresenta mais alta difusividade com menor solubilidade (devido à sua estrutura cristalina pouco compacta) em comparação à fase austenita (com estrutura cristalina compacta) atua como região preferencial para que tal fenômeno se inicie [38].

Tal fato restringe o uso destes materiais nesses ambientes, pois além dessa característica, tais materiais também tendem a apresentar o fenômeno de corrosão sob tensão em presença de cloretos, mesmo que em temperaturas maiores em comparação aos aços inoxidáveis austeníticos, conforme apresentado na figura 6.13.

No campo da difusividade de hidrogênio outros materiais que tendem a apresentar excelente comportamento são os aços inoxidáveis superausteníticos. Estes materiais apresentam um teor de molibdênio (6 a 7%) mais elevado em comparação aos aços inoxidáveis austeníticos UNS S31600 (2 a 3%), com um PREn (*pitting resistance equivalente number*) de 42, apresentando resistência à corrosão por pites bem similar aos aços superduplex [38]. No entanto, os aços inoxidáveis superausteníticos se apresentam como uma escolha bastante eficiente até certa temperatura (aproximadamente 130°C), por apresentarem resistência à corrosão por pites similar aos aços inoxidáveis superduplex, além de apresentarem propriedades mecânicas superiores ao aço UNS S31600 (onde este apresenta limite de escoamento de apenas 30 ksi). Portanto, o uso de diafragmas confeccionados em ligas de níquel seriam empregados a partir da faixa de temperaturas onde o aço superaustenítico não poderia ser utilizado. O comportamento em relação ao hidrogênio nesses aços

superausteníticos encontra uma aplicação importante na indústria offshore. Dessa maneira, o uso de ligas de níquel para este fim poderia ter uma faixa de aplicação mais estreita, reduzindo os custos de fabricação do instrumento.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

Foi estudado o comportamento do hidrogênio quanto à difusividade e permeabilidade para a liga de níquel INCONEL 625 sob as condições solubilizada, recoberta com ouro e envelhecida a 650°C por 24 horas. Com base nos resultados, pode-se concluir:

- As energias de ativação, tanto para a difusão quanto para a permeabilidade para a amostra que apresentou precipitação ao longo dos contornos de grãos foram maiores em comparação à amostra solubilizada. As equações que regem o comportamento para a difusão e permeabilidade de hidrogênio na liga INCONEL 625 são:

1) Para a liga sob a condição solubilizada:

$$D = 9,62 \times 10^{-9} \exp(-32,81 \text{ kJ/mol} / RT) \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\Phi = 5,54 \times 10^{-7} \exp(-32,23 \text{ kJ/mol} / RT) \text{ mol H / m.s.MPa}^{1/2}$$

2) Para a liga sob a condição envelhecida a 650°C durante 24 horas:

$$D = 2,37 \times 10^{-8} \exp(-37,95 \text{ kJ/mol} / RT) \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\Phi = 8,51 \times 10^{-4} \exp(-68,91 \text{ kJ/mol} / RT) \text{ mol H / m.s.MPa}^{1/2}$$

- A energia de ativação para a permeabilidade para a amostra recoberta com ouro foi maior em relação à amostra solubilizada. As equações que identificam o comportamento para a difusão e permeabilidade do hidrogênio na amostra recoberta com ouro são:

$$D = 4,81 \times 10^{-9} \exp(-29,25 \text{ kJ/mol} / RT) \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\Phi = 1,02 \times 10^{-4} \exp(-56,11 \text{ kJ/mol} / RT) \text{ mol H} / \text{m.s.MPa}^{1/2}$$

- O emprego do recobrimento de ouro na superfície do substrato, mesmo em pequenas espessuras (100 nm), mostrou efeitos de redução da permeabilidade de hidrogênio para temperaturas até 100°C.

- O uso da liga de níquel INCONEL 625 por apresentar boa resistência química, principalmente no que diz respeito à resistência por íons cloreto, boas propriedades mecânicas e bom comportamento quanto à difusão e permeação de hidrogênio se mostra como excelente alternativa aos materiais convencionais usualmente empregados para este componente, tendo em vista que o seu uso é bastante satisfatório em ambientes marinhos com ampla faixa de temperaturas permitidas para sua adequada aplicação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] METALS HANDBOOK, **Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys.**, ASM International, v. 1, 1993.
- [2] SPECIAL METALS CORPORATION PRODUCTS, **INCONEL Alloy 625.**, www.specialmetals.com/products.
- [3] GUO, Q.; LI, D.; GUO, S; PENG, H; HU, J, **The effect of deformation temperature on the microstructure evolution of Inconel 625 superalloy.**, Journal of Nuclear Materials 414, pp 440-450, 2011.
- [4] BROOKS, C. R., **Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys.**, ASM International, 1982.
- [5] THOMAS, C; TAIT, P, **The performance of Alloy 625 in long-term intermediate temperature applications.**, Int. J. Pres. Ves. & Piping 59, pp 41-49, 1994.
- [6] CHEN, H.; DU, Y., **Refinement of the thermodynamic modeling of the Nb-Ni system.**, Elsevier Ltd, 2006.
- [7] REED-HILL, R. E., **Princípios de Metalurgia Física.**, Editora Guanabara Dois S.A., segunda edição, 1982.
- [8] DIETER, G. E., **Metalurgia Mecânica.**, Editora Guanabara Dois S.A., segunda edição, 1981.
- [9] METALS HANDBOOK, **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**, ASM International, v. 2, 1993.
- [10] ROTH, H. A.; DAVIS, C.L.; THOMSON, R. C., **Modeling Solid Solution Strengthening in Nickel Alloys.**, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 28A, 1997.
- [11] FLOREEN, S.; FUCHS, G. E.; YANG, W. J., **The Metallurgy of Alloy 625.**, Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives., The Minerals, Metals & Materials Society, pp 13-37, 1994.

- [12] NICHOLSON, R. B., **Nucleation at Imperfections; Phase Transformations.**, ASM International, pp 269-312, 1970.
- [13] RUSSEL, K. C.; AARONSON, H. I., **Sequence of Precipitate Nucleation.**, J. Mater. Sci., v. 10, 1991-1999.
- [14] MATHEW, M. D.; PARAMESWARAN, P.; BHANU SANKARA RAO, K., **Microstructural changes in alloy 625 during high temperature creep.**, Materials Characterization 59, pp 508-513, 2008.
- [15] RADAVIDICH, J. F.; FORT, A., **Effects of Long-Time Exposure in Alloy 625 at 1200°F, 1400°F and 1600°F.**, Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives., The Minerals, Metals & Materials Society, 1994.
- [16] ASTM B443, **Standard Specification for Nickel-Chromium-Molybdenum-Columbium Alloy (UNS N06625) and Nickel-Chromium-Molybdenum-Silicon Alloy (UNS N06219) Plate, Sheet, and Strip.**, B433-00, 2009.
- [17] TILLACK, D. J., EISELSTEIN, H. L., **The invention and Definition of Alloy 625.**, Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives., The Minerals, Metals & Materials Society, pp 1-14, 1994.
- [18] SMITH, W. F., **Structure and Properties of Engineering Alloys.**, McGraw-Hill, Inc., second edition.
- [19] DE MIRANDA, P. E. V.; RODRIGUES, J. A., **Gases em metais e ligas – Fundamentos e aplicações na engenharia.**, Editora Didática e Científica, 1994.
- [20] FUKAI, Y., **The metal-hydrogen system.**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993.
- [21] 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.
- [22] MUTSCHELE, T.; KIRCHHEIM, R., **Segregation and diffusion of hydrogen in grain boundaries of palladium.**, Scripta Metallurgica, v.21, pp. 135-140, 1987.

- [23] LAGRECA, E. R., **Desenvolvimento de ligas a base de paládio para o uso com hidrogênio.**, Dissertação de mestrado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, 2009.
- [24] AZAMBUJA, V. M., **Interação do hidrogênio com a microestrutura de ligas a base de paládio.**, Tese de doutorado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, 2006.
- [25] KIRCHHEIM, R., **Hydrogen solubility and diffusivity in defective and amorphous metals.**, Progress in Materials Science, v. 32, pp. 261-325, 1988.
- [26] DOS SANTOS, D. S.; AZAMBUJA, V. M.; PONTONNIER, L.; MIRAGLIA, S.; FRUCHART, D., **Hydrogen diffusivity and solubility in palladium alloys.**, Journal of Alloys and Compounds, v. 356/357, pp. 236-239, 2003.
- [27] SAKAMOTO, Y.; SHIMIZU, O.; HIRAYAMA, K.; BABA, K., **The diffusivity of hydrogen in nickel-based solid solutions.**, J. Phys. Chem. Solids, v. 49, n. 8, pp. 897-903, 1988.
- [28] UHLEMANN, M.; POUND, B. G., **Diffusivity, solubility and trapping behavior of hydrogen in alloys 600, 690TT and 800.**, Corrosion Science, v.40, n.4/5, pp. 645-662, 1998.
- [29] 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.
- [30] ZAGAL, J. M.; LÓPEZ, H. F.; FLORES, O.; ALBARRAN, J. L.; MARTÍNEZ, L., **Microstructural effects on the hydrogen permeation of an Inconel alloy 690.**, Corrosion Science, v. 50, pp. 3371-3377, 2008.
- [31] XU, J.; SUN, X. K.; CHEN, W. X.; LI, Y. Y., **Hydrogen permeation and diffusion in iron-base superalloys.**, Acta Metall. Mater., v. 41, No. 5, pp. 1455-1459, 1993.
- [32] ROBERTSON, W. M., **Hydrogen permeation and diffusion in Inconel 718 and Incoloy 903.**, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 8, No. 11, pp. 1709-1712, 1977.

- [33] SUN, X. K.; XU, J.; LI, Y. Y., **Materials Science Engineering A**, v. 114, pp. 179, 1989.
- [34] KISHIMOTO, N.; TANABE, T.; SUZUKI, T.; YOSHIDA, H., **Hydrogen diffusion and solution at high temperatures in 316L Stainless Steel and Nickel-Base heat resistant alloys.**, Journal of Nuclear Materials, v. 127, pp. 1-9, 1985.
- [35] VAN DEVENTER, E. H.; MARONI, V. A., **Hydrogen permeation characteristics of some austenitic and nickel-base alloys.**, Journal of Nuclear Materials, v. 92, pp. 103-111, 1980.
- [36] SONG, R. B.; XIANG, J. Y.; HOU, D. P., **Characteristics of mechanical properties and microstructure for 316L Austenitic Stainless Steel.**, Journal of Iron and Steel Research, v. 18, pp. 53-59, 2011.
- [37] METALS HANDBOOK, **Welding, Brazing and Soldering.**, ASM International, v. 6, 1993.
- [38] DA SILVA, B. R. S., **Susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio em tubos de aço inoxidável Super Duplex UNS S32750 sob tensão mecânica.**, Projeto de Graduação apresentado ao curso de engenharia metalúrgica da Escola Politécnica/UFRJ, como parte dos requisitos necessários a obtenção do título de engenheiro metalúrgico. Orientador: D.S. dos Santos, 2011.
- [39] SMITH METAL CENTERS, **Super austenitic stainless steel.**, www.smithmetal.com.
- [40] 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.