



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  

---

Escola Politécnica

## ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO NO AÇO P91.

Daniel Esteves Cortes Salvio

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

Orientadores: Dilson Silva dos Santos

Leandro Martins de Oliveira

Rio de Janeiro

Junho de 2019

# ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO NO AÇO P91.

Daniel Esteves Cortes Salvio

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

Examinado por:



Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.



Eng. Leandro Martins de Oliveira, M.Sc.



Prof. Adriana da Cunha Rocha, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Junho de 2019

Salvio, Daniel Esteves Cortes

Estudo da interação do hidrogênio no aço P91 /  
Daniel Esteves Cortes Salvio – Rio de Janeiro: UFRJ /  
ESCOLA POLITÉCNICA, 2019.

ix, 40, p.: il.; 29,7 cm

Orientadores: Dilson Silva dos Santos

Leandro Martins de Oliveira

Projeto de Graduação – UFRJ / Escola Politécnica /  
Engenharia de Materiais, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 39-40

1. Aço P91 2. Difusividade do Hidrogênio 3.  
Solubilidade do Hidrogênio 4. Armadilhas de Hidrogênio

I. dos Santos, Dilson Silva. II. Universidade Federal  
do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia de Materiais. III.  
Estudo da interação do hidrogênio no aço P91.

*Em memória do meu amor Hunter e da minha velha Julieta.*

## **Agradecimentos**

Aos meus pais Doraci e Ana Maria pelo apoio incondicional nas etapas da minha vida, desde as dificuldades na fala e escrita na minha infância até na mudança de carreira há 2 anos atrás, sem eles, não superaria nenhum desses e muitos outros obstáculos e desafios.

Aos meus irmãos Laura, Joana, Leonardo e Filipe por me acompanharem pelos bons e maus momentos, pelas risadas e conselhos que me conduziram até o presente momento.

Aos meus avós José Álvaro, Jacintha, Afonso, Leoni e Julieta pelos carinhos e cuidados comigo.

Ao meu orientador Dilson Silva dos Santos pelos ensinamentos e conversas durante todo curso, pelas oportunidades dadas, pela imensa paciência comigo como orientado e pela sua dedicação e comprometimento como educador. A ele minha sincera gratidão.

Aos meus amigos e colegas Agüero, Anderson, Bia, Carlos Guilherme, Cecilia, Cristaldi, Flávia, Gil, Guilherme, Hayla, Honda, Kurumin, Leonardo, Luis, Maia, Paulo Fernando, Pietro, Rodrigo, Tais, Tota, Ughor, Vava, Vinil, Vivi por me acompanharem nas noites mal dormidas pelos estudos ou pelo álcool, nas aulas ou nas chopadas. Vocês são amigos de profissão e de vida.

Aos meus amigos de intercâmbio Amarildo Jr, Bruno Ribeiro, Cristiano Gonçalves, Daniel Castro, Danilo Naiff, Eduardo Roithmann, Gustavo Monteiro, Laura Galvão, Ligia Yassuda, Martin Pe, Marcelo Ruzzarin, Pedro Bittencourt, Pedro Rigon, Stella Risso, Yannick Schins pelas conversas e risadas, pelos perrengues e viagens compartilhados e culturas desbravadas.

A toda equipe do Laboratório de Propriedades Mecânicas, em especial ao Leandro Martins, sem você esse projeto não seria realidade. À Rafael, Leonardo, Renata, Manoel, Mário e Luis Lemus por sempre estarem dispostos a ajudar.

Ao corpo docente da MetalMat pelos ensinamentos que muito contribuíram com a minha formação e por compartilharem seus conhecimentos tão generosamente.

À Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro e a Escola Politécnica, minha eterna gratidão e honra em poder dizer que estudei em um dos maiores centros de conhecimento científico e cultura do mundo.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

## ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO NO AÇO P91

Daniel Esteves Cortes Salvio

Dezembro/2018

Orientadores: Dilson Silva dos Santos

Leandro Martins de Oliveira

Curso: Engenharia de Materiais

Os aços da grade P91 são aços ferríticos-martensíticos que apresentam vasta aplicabilidade no setor de energia devido sua alta resistência a fluência, alta resistência à corrosão, boa soldabilidade, alta resistência à corrosão sob tensão, baixo coeficiente de expansão e condutividade térmica. Normalmente, trabalha em contato com vapor d'água sob elevada pressão e temperatura o que o torna susceptível à interação e fragilização por hidrogênio. No presente trabalho a interação do hidrogênio com a microestrutura do aço P91 foi estudado para 3 condições diferentes, revenido, envelhecido e super-envelhecido, por meio das técnicas de permeação eletroquímica e espectroscopia de dessorção térmica. A amostra envelhecida apresentou maior coeficiente de difusão aparente,  $6,32 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ , seguida da amostra revenida,  $1,30 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ , e da super-envelhecida,  $9,88 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ . Em relação ao fluxo de hidrogênio no estado estacionário a amostra super-envelhecida apresentou maior fluxo,  $6,56 \times 10^{-6} \text{Mol H/m}^2.\text{s}$ , seguida da envelhecida,  $3,84 \times 10^{-6} \text{Mol H/m}^2.\text{s}$ , e da revenida,  $3,77 \times 10^{-6} \text{Mol H/m}^2.\text{s}$ . Já a solubilidade e a permeabilidade medidas para as amostras revenida, envelhecida e super-envelhecida foram, respectivamente,  $24,34 \text{Mol H/m}^3$  e  $3,17 \times 10^{-9} \text{Mol H/m.s}$ ,  $2,75 \text{Mol H/m}^3$  e  $1,74 \times 10^{-9} \text{Mol H/m.s}$ ,  $44,97 \text{Mol H/m}^3$  e  $4,44 \times 10^{-9} \text{Mol H/m.s}$ . Após a deconvolução dos gráficos obtidos pela TDS, as 3 amostras apresentaram 3 picos que indicam o predomínio de 3 mecanismos de aprisionamento de hidrogênio nesse aço.

Palavras-chave: P91, permeação de hidrogênio, difusibilidade, solubilidade, permeabilidade, armadilhas de hidrogênio.

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

## INTERACTION STUDY OF HYDROGEN IN P91 STEEL

Daniel Esteves Cortes Salvio

December/2018

Advisors: Dilson Silva dos Santos  
Leandro Martins de Oliveira

Course: Materials Engineering

The P91 grade steels are ferritic-martensitic steels that have wide applicability in the energy sector due to their high creep resistance, high corrosion resistance, good weldability, high resistance to corrosion under stress, low coefficient of expansion and thermal conductivity. Usually, it works in contact with water vapor at high pressure and temperature which makes it susceptible to interaction and hydrogen embrittlement. In the present work the interaction of hydrogen with the microstructure of P91 steel was studied for 3 different conditions tempered, aged and super-aged, by means of electrochemical permeation techniques and thermal desorption spectroscopy. The aged sample had the highest apparent diffusion coefficient,  $6.32 \times 10^{-10} \text{m}^2 / \text{s}$ , followed by the tempered sample,  $1.30 \times 10^{-10} \text{m}^2 / \text{s}$ , and the super-aged  $9.88 \times 10^{-11} \text{m}^2 / \text{s}$ . In relation to the steady-state hydrogen flux, the super-aged sample had a higher flow,  $6.56 \times 10^{-6} \text{Mol H/m}^2 \cdot \text{s}$ , followed by the aged,  $3.84 \times 10^{-6} \text{Mol H/m}^2 \cdot \text{s}$ , and the tempered sample,  $3.77 \times 10^{-6} \text{Mol H/m}^2 \cdot \text{s}$ . The solubility and permeability measured for the tempered, aged and super-aged samples were, respectively,  $24.34 \text{Mol H/m}^3$  and  $3.17 \times 10^{-9} \text{Mol H/m} \cdot \text{s}$ ,  $2.75 \text{Mol H/m}^3$  and  $1.74 \times 10^{-9} \text{Mol H/m} \cdot \text{s}$ ,  $44.97 \text{Mol H/m}^3$  and  $4.44 \times 10^{-9} \text{Mol H/m} \cdot \text{s}$ . After the deconvolution of the graphs obtained by the TDS, the 3 samples presented 3 peaks that indicate the predominance of 3 mechanisms of imprisonment of hydrogen in this steel.

Key words: P91, Hydrogen Permeation, Diffusivity, Solubility, Permeability, Hydrogen Traps.

## Sumário

Lista de Figuras .....	x
Lista de Tabela.....	xii
1 Introdução.....	1
2 Revisão Bibliográfica .....	2
2.1 Aços Cromo Molibdênio.....	2
2.2 Metalurgia do aço P91.....	4
2.2.1 Efeito dos Elementos de Liga .....	4
2.2.2 Microestrutura e suas fases .....	7
2.3 Interação do Hidrogênio nos Aços.....	13
2.3.1 Transporte do hidrogênio.....	14
2.3.2 Difusão (D) .....	16
2.3.3 Solubilidade (K).....	18
2.3.4 Permeabilidade ( $\Phi$ ).....	19
2.3.5 Armadilhas de Hidrogênio.....	19
3 Materiais e Métodos .....	22
3.1 Material .....	22
3.2 Tratamentos Térmicos.....	22
3.3 Caracterização Microestrutural .....	23
3.3.1 Difração de Raios-X .....	23
3.3.2 Microscopia Ótica.....	23
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	24
3.4 Permeação Eletroquímica.....	24
3.5 Espectroscopia de Dessorção Termal.....	25
4 Resultados e Discussão.....	27

4.1	Caracterização Microestrutural .....	27
4.1.1	Difração de Raios-X .....	27
4.1.2	Microscopia Óptica.....	28
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	30
4.2	Interação do Hidrogênio com o Aço P91 .....	33
4.2.1	Permeação Eletroquímica .....	33
4.2.2	Espectroscopia de Dessorção Termal .....	36
5	Conclusão .....	40
6	Bibliografia.....	41

## Lista de Figuras

Figura 2.2.1 Efeito do teor de cromo na resistência à fluência em diferentes tipos de aços. ....	4
Figura 2.2.2 – Resistência à fluência em função da % massica de molibdênio. ....	5
Figura 2.2.3 - Resistência à fluência em função da % mássica de molibdênio. ....	6
Figura 2.2.4 Limite de resistência à fluência à 600°C em função das %V e %Nb. . ....	7
Figura 2.2.5 – Contribuição dos mecanismos de resistência à fluência em função do tempo à 550°C para um aço Cr-Mo normalizado (a) e normalizado e revenido (b). ....	3
Figura 2.2.6 – Diagrama CCT para aços da grade 91. ....	8
Figura 2.2.7 – Microestrutura de um aço P91 na condição normalizado e revenido. ...	9
Figura 2.2.8 – Típica microestrutura dos aços ferríticos resistentes à alta temperatura. ....	10
Figura 2.2.9 - Imagem dos precipitados típicos dos aços 9-12%Cr. ....	10
Figura 2.2.10 – Disposição esquemática dos precipitados do tipo $M_{23}C_6$ e MX. ....	12
Figura 2.2.11 – Mostra a perda resistência devido a precipitação da fase Z as custas dos nitretos MX. ....	13
Figura 2.3.1 - Esquema com as etapas do transporte do hidrogênio de fonte gasosa. .	14
Figura 2.3.2 Esquema dos sítios intersticiais tetragonais e octaédricos das estruturas cristalinas cúbicas de face centrada e corpo centrado ocupados pelo hidrogênio. ....	16
Figura 2.3.3 - Interação do hidrogênio com os defeitos e descontinuidade da rede cristalina. ....	20
Figura 3.2.1 – Fluxograma dos tratamentos térmicos. ....	23
Figura 3.4.1 – Equipamento usada para o ensaio de permeação eletroquímica. ....	24
Figura 3.5.1 Diagrama do espectro de dessorção térmica, associado com os tipos de sítios e o perfil de energia potencial. ....	26
Figura 4.1.1 – Difratoograma das amostras revenida, envelhecida e super-envelhecida. ....	27
Figura 4.1.2- Micrografia da amostra revenida com aumento de 500x. ....	28
Figura 4.1.3 - Micrografia da amostra envelhecida com aumento de 500x. ....	29
Figura 4.1.4 - Micrografia da amostra super-envelhecida com aumento de 500x. ....	29
Figura 4.1.5 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra revenida com 3000x de magnificação. ....	30

Figura 4.1.6 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra revenida com 500x de magnificação. ....	31
Figura 4.1.7 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra envelhecida com 3000x de magnificação. ....	32
Figura 4.1.8 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra envelhecida com 500x de magnificação. ....	32
Figura 4.2.1 – Curva de permeação de hidrogênio da amostra revenida.....	33
Figura 4.2.2 – Curva de permeação de hidrogênio da amostra envelhecida. ....	34
Figura 4.2.3 – Curva de permeação de hidrogênio da amostra super-envelhecida. ....	34
Figura 4.2.4 - Espectroscopia de Dessorção Termal da amostra revenida com deconvolução dos picos. ....	37
Figura 4.2.5 - Espectroscopia de Dessorção Termal da amostra envelhecida.....	37
Figura 4.2.6 – Espectroscopia de Dessorção Termal da Amostra Super-Envelhecida.	38

## **Lista de Tabela**

Tabela 2.1.1 – Composição química de aços martensíticos resistentes à fluência. ....	2
Tabela 3.1.1 – Composição química do aço P91 em estudo. ....	22
Tabela 4.2.1 – Tabela com as propriedades de interação do hidrogênio com o material em estudo. ....	35
Tabela 4.2.2- Temperatura dos picos resultantes da deconvolução das curvas de TDS. ....	39

# 1 Introdução

Os aços da grade P91/T91 foram inicialmente desenvolvidos nos anos 50's pela Oak Ridge National Laboratory (ORNL) para operarem no projeto do reator nuclear de Clinch River Breeder Reactor sob elevadas temperaturas e pressão [1]. Hoje continuam em desenvolvimento, principalmente, para aplicação no setor de energia, com o objetivo de aumentar a eficiência na produção de energia tendo em vista que a emissão de CO<sub>2</sub> e outros gases poluentes é um problema atual no planeta.

O P91 apresenta vasta aplicabilidade nos setores de óleo e gás e energia onde é mais empregado. Eles são aços ferríticos-martensíticos contendo 9% de Cromo e 1% de Molibdênio, de onde retirou-se sua nomenclatura, microligado com Vanádio e Nióbio e com baixo teor de Carbono. Suas principais características são a alta resistência à fluência, alta resistência à corrosão, boa soldabilidade, alta resistência à corrosão sob tensão, baixo coeficiente de expansão e baixa condutividade térmica. [2]

Dentre suas aplicabilidades, o aço P91 é, normalmente, utilizado em condições de alta temperatura, pressão e em contato com vapor d'água. Nesse cenário ele fica susceptível à fragilização por hidrogênio. Tal fenômeno pode ser definido como a degradação das propriedades mecânicas do aço, particularmente a perda de ductilidade e tenacidade, pela interação com hidrogênio. Apesar de muitos estudos sobre o assunto os mecanismos de fragilização ainda não são claros. Entretanto sabe-se que esses mecanismos estão relacionados com a interação do hidrogênio com defeitos. Sendo assim o hidrogênio atômico penetra, se difunde pelo material e interage com esses defeitos que funcionam como armadilhas. [3]

O objetivo deste trabalho é analisar, estimar e compreender a interação do hidrogênio com o aço P91 em três condições distintas por meio das técnicas de permeação eletrolítica e espectroscopia de dessorção térmica.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Aços Cromo Molibdênio

Os aços 9% - 12% cromo são materiais que trabalham sob alta temperatura e pressão e são empregados nos setores de óleo e gás e energia, e são candidatos a certos componentes em reatores de fissão e fusão nucleares. Essas ligas têm sido desenvolvidas para trabalhar sob regime supercrítico, acima do ponto crítico da água (218 atm. e 374°C). Aumentando a pressão e a temperatura de trabalho aumenta-se a eficiência na produção de energia e, conseqüentemente, redução de custos e emissão de subprodutos tóxicos. Os aços da família 9% - 12% Cr são indicados para essas condições devido a sua alta resistência a fadiga térmica, a fluência e oxidação à altas temperaturas e em comparação aos aços inoxidáveis austeníticos possuem menor coeficiente de expansão térmica e maior condutividade térmica. [4]

Alguns dos aços comuns dessa família são X20CrMoV12.1(X20), X10CrMoVNb9-1(T/P91), X10CrWMoVNb9-2 (T/P92), X11CrMoWVNb9-1-1(E911), X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12-SHC) e HCM12A. Suas respectivas composições químicas e temperaturas de serviço se encontram na Tabela 2.1.1. [5]

Tabela 2.1.1 – Composição química de aços martensíticos resistentes à fluência. Adaptado de [5]

Elemento	X20CrMo12-1 (X20)/No. W. 1.4922	X10CrMoVNb9-1 (T/P91)/No. W. 1.4903	X11CrMoWVNb9-1-1 (E911)/No. W. 1.4905	X10CrWMoVNb9-2 (T/P92)/No. W. 1.4901	HCM12A	X12CrCoWVNb12-2-2 (VM12-SHC)/No. W. 1.4915
C	0.17-0.23	0.08-0.12	0.09-0.13	0.07-0.13	0.07-0.13	0.10-0.14
Si	<0.50	0.20-0.50	0.10-0.50	<0.50	≤0.50	0.40-0.60
Mn	<1.0	0.30-0.60	0.30-0.60	0.30-0.60	≤0.70	0.15-0.45
Cr	10.0-12.50	8.00-9.50	8.50-9.50	8.50-9.50	10.0-12.50	11.00-12.00
Ni	0.30-0.80	<0.40	0.10-0.40	<0.40	≤0.50	0.10-0.40
Mo	0.80-1.20	0.85-1.05	0.90-1.10	0.30-0.60	0.25-0.60	0.20-0.40
V	0.25-0.35	0.18-0.25	0.18-0.25	0.15-0.25	0.15-0.30	0.20-0.30
W	-	-	0.90-1.10	1.50-2.00	1.50-2.50	1.30-1.70
Nb	-	0.06-0.10	0.06-0.10	0.04-0.09	0.04-0.10	0.03-0.08
Others	-	N: 0.03-0.07	N: 0.05-0.09	N: 0.03-0.07	Cu: 0.30-1.70	Co: 1.40-1.80
				B: 0.001-0.006		N: 0.03-0.07
Temperatura de trabalho (°C)	≤560	≤585	≤600	≤620	≤630	≤620 (650)

Os mecanismos de endurecimento dos aços cromo-molibdênio são refino de grão, solução sólida e precipitação, sendo que os dois últimos apresentam uma variação dinâmica com o tempo. Enquanto o endurecimento por solução sólida decai com o tempo até um patamar, devido a difusão e precipitação desses elementos, o endurecimento por precipitação

apresenta um comportamento parabólico sobre o tempo. Esse comportamento é descrito pelos seguintes mecanismos. No primeiro momento a resistência é composta majoritariamente pela solução sólida. Sob o efeito do tempo e temperatura ocorre um aumento de resistência pela precipitação fina e dispersa de carbeto, nitreto e carbonitretos em detrimento dos elementos em solução sólida. Em seguida os precipitados crescem e coalescem até o máximo da parábola onde há a melhor configuração entre tamanho dos precipitados e dispersão dos mesmos. Após o máximo ocorre o decaimento do endurecimento pelos precipitados devido ao seu crescimento excessivo e aumento da distância entre os mesmos. A Figura 2.1.1 ilustra o desenrolar desses eventos.

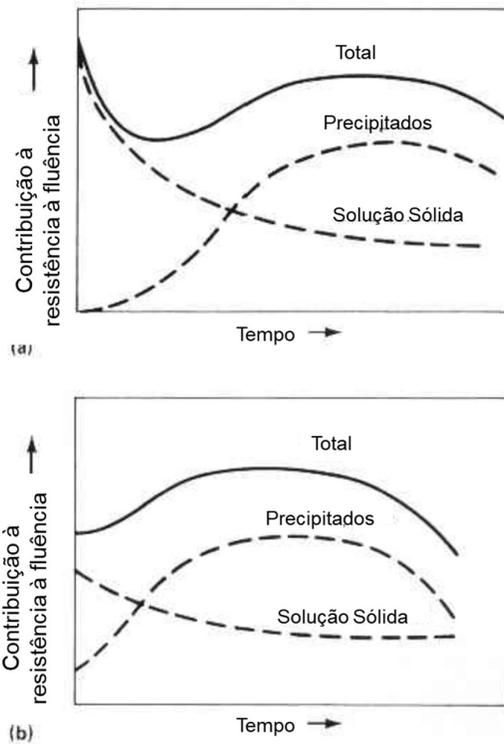


Figura 2.1.1 – Contribuição dos mecanismos de resistência à fluência em função do tempo à 550°C para um aço Cr-Mo normalizado (a) e normalizado e revenido (b). Adaptado de [6]

## 2.2 Metalurgia do aço P91

### 2.2.1 Efeito dos Elementos de Liga

#### Cromo

A principal função do cromo é aumentar a resistência à corrosão e à oxidação através da formação de um filme passivo de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Apesar de fundamental para a liga o cromo apresenta duas desvantagens perante outras propriedades. Sendo a primeira em relação à resistência à fluência, o aumento do teor de cromo enfraquece essa propriedade até teores de 9-12% onde a partir destes a resistência à fluência volta a subir. A Figura 2.2.1 ilustra o efeito do aumento do teor de cromo em diferentes aços.

Outra característica desse elemento é seu caráter ferritizante. O cromo em concentrações altas pode inibir a formação de austenita e, conseqüentemente, de martensita, bem como a formação de ferrita  $\delta$ . [7]

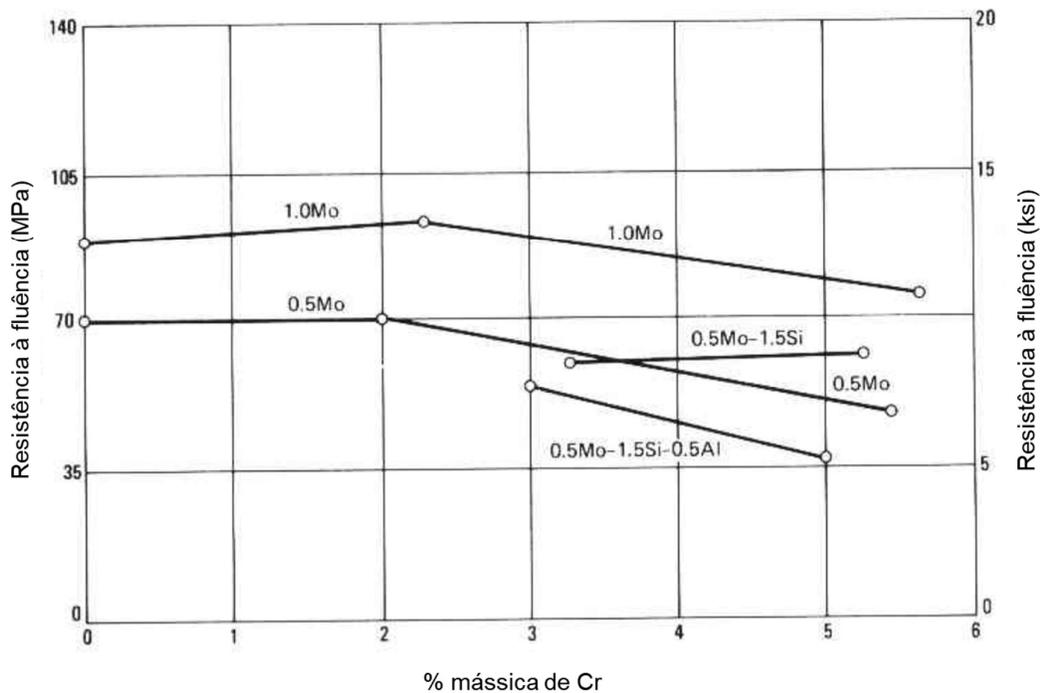


Figura 2.2.1 Efeito do teor de cromo na resistência à fluência em diferentes tipos de aços. [8]

Uma medida importante no desenho de uma liga resistente a temperaturas elevadas é o cromo equivalente. Para os aços da grade 91 a medida é feita pela equação 2.2.1, os elementos estão em % mássica:

$$Cr_{eq} = Cr + 6Si + 4Mo + 1.5W + 11V + 5Nb + 9Ti + 12Al - 40C - 30N - 4Ni - 2Mn - 1Cu \quad (1)$$

Essa equação é uma boa forma de avaliar a tendência à formação de ferrita  $\delta$ , fase deletéria à resistência à fluência e tenacidade. Para se diminuir a tendência de formação de ferrita  $\delta$ , é recomendado que  $Cr_{eq}$  seja menor que 10, ou controlar através de um resfriamento rápido [1].

### Molibdênio

Molibdênio é um elemento muito importante para resistência à fluência. Ele é responsável por elevar a resistência em temperaturas elevadas grande parte por solução sólida e uma pequena parcela por precipitação de carbetos. Tal efeito pode ser observado nas Figuras Figura 2.2.2 e Figura 2.2.3. Sua adição, no entanto, além de um certo limite promove a precipitação de ferrita  $\delta$  e fase laves que influenciam negativamente na tenacidade do aço.

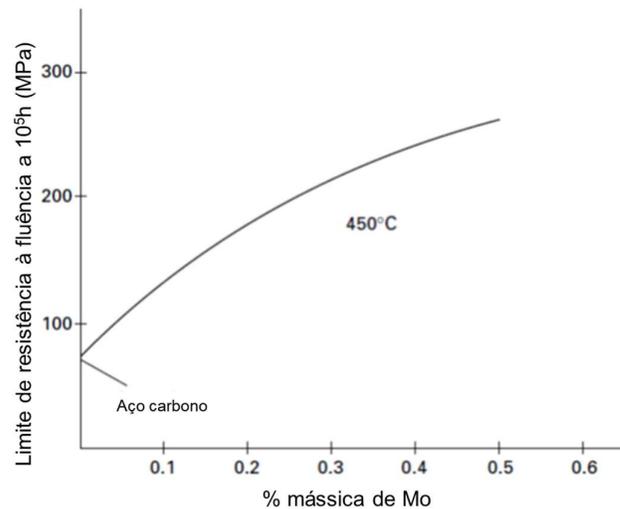


Figura 2.2.2 – Resistência à fluência em função da % mássica de molibdênio.

Adaptado de [9]

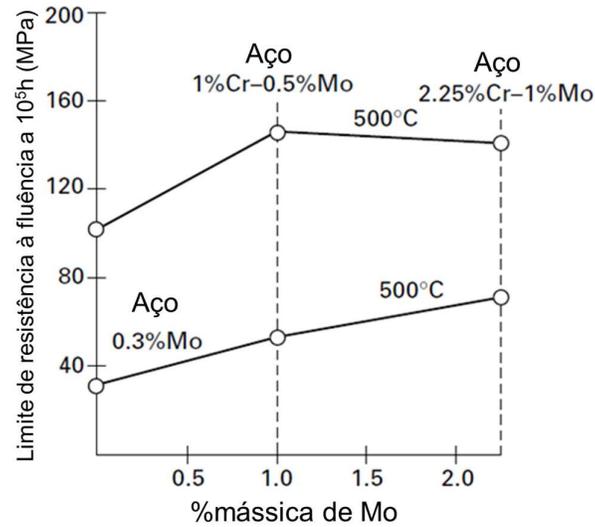


Figura 2.2.3 - Resistência à fluência em função da % mássica de molibdênio.

Adaptado de [9]

### Nióbio e Vanádio

Nióbio e vanádio possuem um papel muito importante na resistência à fluência. Combinados com carbono e/ou nitrogênio formam carbetos, nitretos ou carbonitretos estáveis a temperaturas elevadas e precipitam na matriz ferrítica de maneira extremamente fina e coerente. Os dois apresentam uma sinergia sendo assim a adição de um elemento sem o outro não apresentam a mesma performance na resistência à fluência quanto em conjunto.

A Figura 2.2.4 apresenta o limite de resistência à fluência em função dos teores de nióbio e vanádio. Para os aços Cr-Mo, 9% cromo inclusive, os teores ótimos de nióbio e vanádio são, respectivamente, 0,05% e 0,25%. [6; 9]

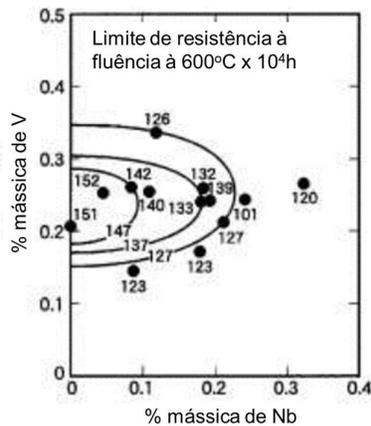


Figura 2.2.4 Limite de resistência à fluência à 600°C em função das %V e %Nb.

Adaptado de [10].

Outra característica importante desses elementos é serem fortes formadores de carbeto, assim evitam a precipitação de molibdênio na forma de carbeto que, conseqüentemente, permanece em solução sólida estabilizando esse mecanismo de endurecimento e resistência à fluência. Em contrapartida, por serem elementos estabilizadores de ferrita, podem levar a formação de ferrita  $\delta$ , deletéria à tenacidade e resistência à fluência.

### Carbono e Nitrogênio

Tanto carbono quanto o nitrogênio são elementos austenitizantes, sendo assim, sua adição contrabalança a adição dos elementos ferritizantes evitando a formação de ferrita  $\delta$  e garantindo a estrutura martensítica deste aço.

No entanto, sua principal função é combinar com outros elementos para precipitar carbeto, nitreto e carbonitreto. Suas adições devem considerar os teores dos elementos a serem combinados, uma vez que, se teores elevados de carbono e nitrogênio forem adicionados podem combinar com elementos endurecedores por solução sólida, como molibdênio. Teores elevados de carbono podem também piorar a soldabilidade desses aços.

### 2.2.2 Microestrutura e suas fases

A microestrutura típica dos aços P91 é constituída basicamente por martensita revenida, obtida através de normalização seguido por um revenimento. A Figura 2.2.5 mostra as curvas de resfriamento contínuo para os aços da grade 91, nela é possível

observar que o campo para transformação martensítica é extenso (aproximadamente 1h até o campo F+C) sendo um aço com excelente temperabilidade. Essas curvas são influenciadas não só pela composição química, mas também pelo tamanho do grão austenítico, quanto maior o tamanho de grão mais deslocado para a esquerda será o cotovelo da transformação F+C.

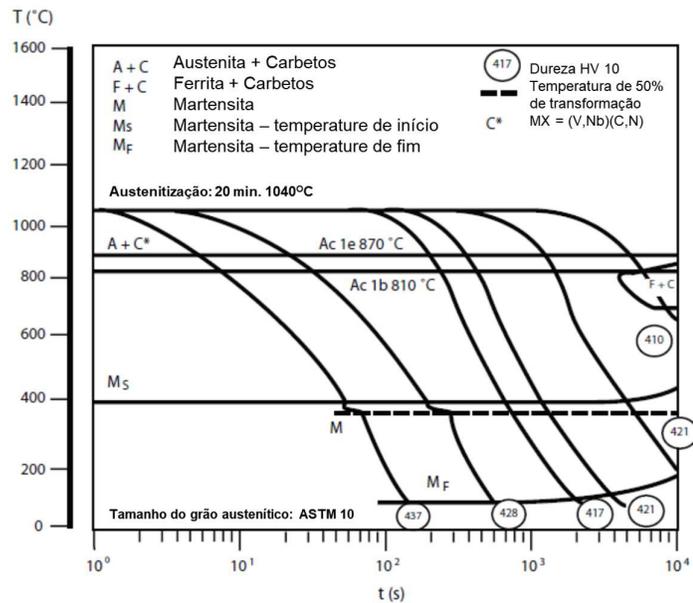


Figura 2.2.5 – Diagrama CCT para aços da grade 91. [1]

### Martensita

A microestrutura martensítica desses aços é caracterizada pelo formato dos grãos em forma de ripas e pela alta densidade de discordâncias oriunda da transformação adifusional que promove grande distorção na rede cristalina e gerando uma estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) ao invés de cúbica de corpo centrado (CCC). A Figura 2.2.6 exemplifica a microestrutura descrita acima, através de um aço na condição de normalizado e revenido.

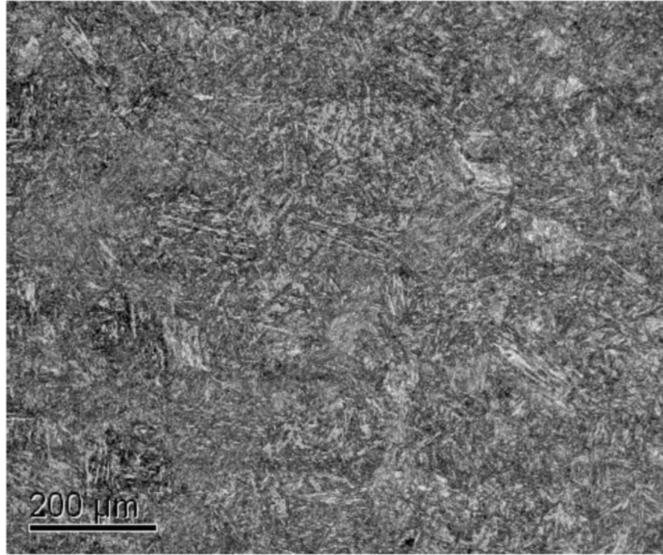


Figura 2.2.6 – Microestrutura de um aço P91 na condição normalizado e revenido.

[11]

### **Precipitados**

Há também diferentes tipos de precipitados ilustrados pelas Figura 2.2.7 e Figura 2.2.8, eles atuam principalmente como mecanismo de endurecimento secundário fundamental para a resistência mecânica e à fluência das ligas 9-12%Cr. A precipitação ocorre em três etapas nucleação, crescimento e coalescimento.

A nucleação depende, basicamente, de dois fatores para que ocorra, força motriz e energia interfacial. A força motriz vem, principalmente, da solução sólida supersaturada e da redução de energia interfacial feita pelas heterogeneidades no material. Os aços 9-12% são, em sua maioria, normalizados, processo que gera muitas heterogeneidades, como discordâncias, contornos de ripa ou bloco. Essa grande quantidade de heterogeneidades serve como sítios de nucleação aumentando assim a taxa de nucleação e, conseqüentemente, o número de precipitados.

Depois de nucleados, os precipitados passam para a segunda etapa, de crescimento, onde crescem utilizando elementos em solução sólida até entrarem em equilíbrio. O crescimento é governado pela força motriz, a concentração e difusão dos elementos que os compõem.

Já na etapa de coalescimento, ocorre o crescimento de alguns precipitados às custas de outros precipitados. A força motriz para essa etapa é a diferença de tamanho entre os precipitados, quanto maior o diâmetro, menor a curvatura da interface e menor é a energia superficial, tornando o precipitado mais estável. É durante esta etapa que ocorre

a degradação microestrutural do material com a perda de resistência devido ao coalescimento dos precipitados. [12]

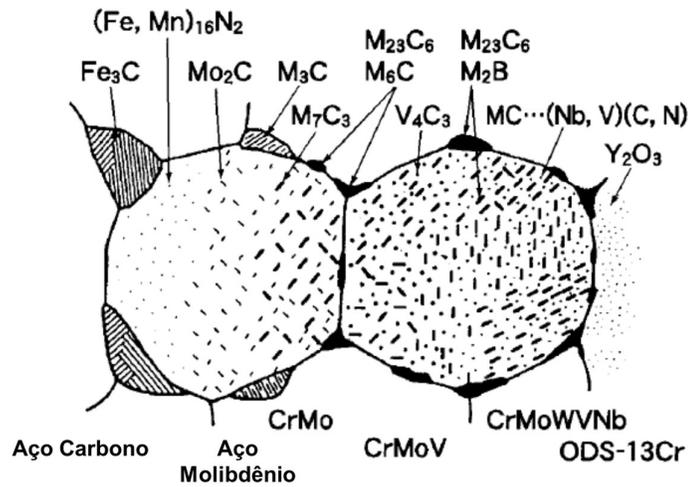


Figura 2.2.7 – Típica microestrutura dos aços ferríticos resistentes à alta temperatura. [7]

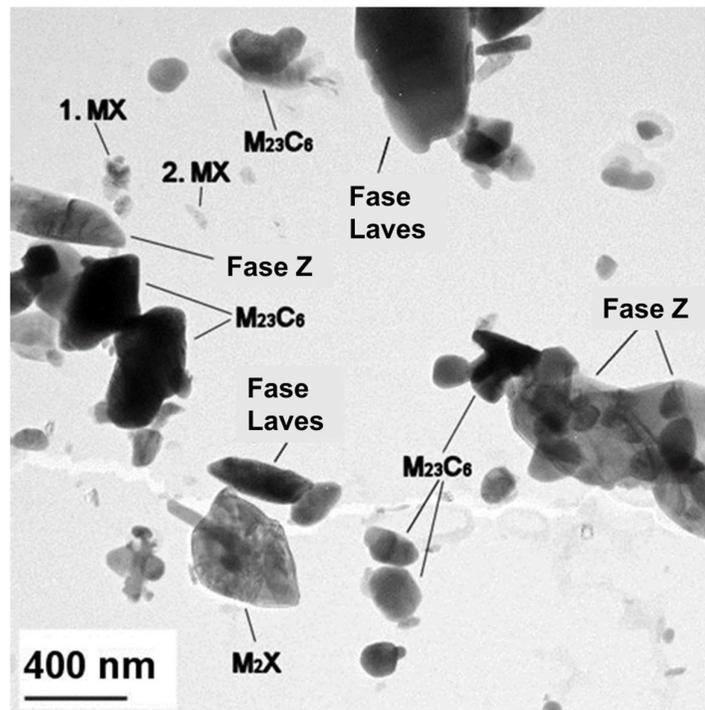


Figura 2.2.8 - Imagem dos precipitados típicos dos aços 9-12%Cr. [12]

## **M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>**

Carbetos do tipo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> precipitam preferencialmente nos contornos de grão da austenita prévia, mas podem precipitar também nos contornos das ripas de martensita. Eles aumentam a resistência nos contornos de grão para materiais que trabalham em temperaturas elevadas. Eles são os carbetos mais estáveis, possuem estrutura cristalina cúbica e são compostos basicamente de Cr e C com baixos teores de Mo, W e Fe.

## **MX**

Já carbonitretos do tipo MX, (V, Nb) e (C, N) aumentam a resistência mecânica no interior do grão dificultando a movimentação das discordâncias e assim inibindo a aniquilação das mesmas e a recristalização.

Os MX do tipo NbC precipitam a temperaturas elevadas nos contornos de grão austeníticos e durante o tratamento de normalização não se dissolvem, assim impedindo o crescimento dos grãos austeníticos durante o tratamento.

Já os MX do tipo VN precipitam durante o revenimento nas heterogeneidades do material como discordâncias e contornos de ripas nucleiam e precipitam preferencialmente nas discordâncias dentro das ripas martensíticas

A Figura 2.2.9 ilustra a disposição dos precipitados do tipo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> e MX, onde LB e GB são, respectivamente, contorno de ripa e de grão. Esses precipitados exercem um papel fundamental na estabilização da microestrutura. Através do efeito de “pinning”, os carbetos do tipo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> e os carbonitretos do tipo MX, impedem a migração dos contornos de grão e subgrão e a aniquilação das redes com alta densidade de discordâncias [13].

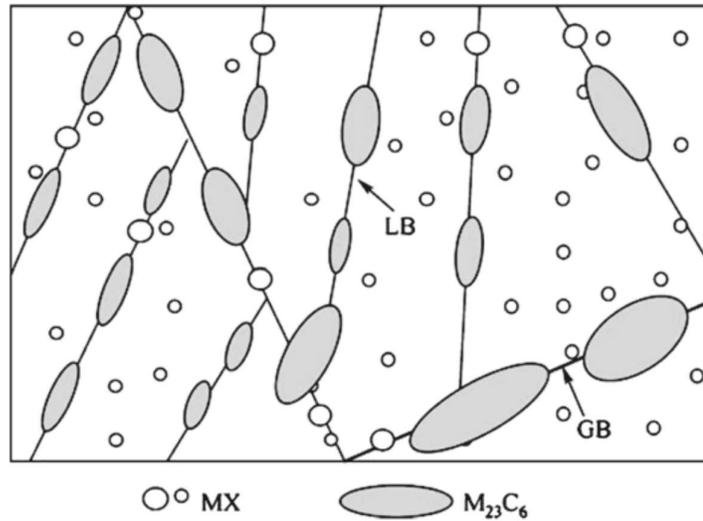


Figura 2.2.9 – Disposição esquemática dos precipitados do tipo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> e MX. [14]

### Ferrita $\delta$

A ferrita  $\delta$  é considerada uma fase deletéria ao material pois diminui consideravelmente a resistência à fluência e tenacidade. A adição de elementos de liga ferritizantes como Cr, Mo, V e Nb justamente para melhorar as propriedades à alta temperatura aumentam também a susceptibilidade a formação de ferrita  $\delta$ .

A proporção de ferrita  $\delta$  pode ser controlada de duas maneiras, pela composição química e tratamento térmico seguido de um resfriamento rápido. Adicionando elementos estabilizadores de austenita e reduzindo o teor de elementos ferritizantes aumenta-se o campo austenítico, tornando mais fácil o controle da proporção de ferrita  $\delta$ . Cada elemento interage de maneira diferente sendo mais ou menos efetivo. Através da equação (1) do  $Cr_{eq}$  é possível avaliar a efetividade desses elementos.

Já o controle por tratamento térmico é, normalmente, feito pelo processo de normalização, onde o material permanece no campo austenítico afim de transformar a ferrita  $\delta$  em austenita seguido de uma têmpera evitando a formação da ferrita  $\delta$ . Todavia enquanto o material permanece no campo austenítico ocorre paralelamente crescimento dos grãos, sendo assim o tempo desse tratamento deve ser bem dimensionado para evitar crescimento excessivo dos grãos e a transformação parcial da ferrita  $\delta$ .

### Fase Z

Outra fase considerada deletéria é a fase Z, ela é um nitreto complexo formado por cromo, vanádio e/ou nióbio. Sua precipitação ocorre após longos períodos de exposição

às temperaturas elevadas e as custas de outros nitretos, como MX, M<sub>2</sub>X, formando partículas grosseiras. Essas partículas não contribuem para resistência à fluência do material, muito pelo contrário, consomem os nitretos fundamentais para resistência às temperaturas elevadas ocasionado a perda das propriedades de resistência a fluência.

A Figura 2.2.10 exemplifica a perda de resistência de um aço TAF650 devido ao consumo dos nitretos VN pela fase Z.

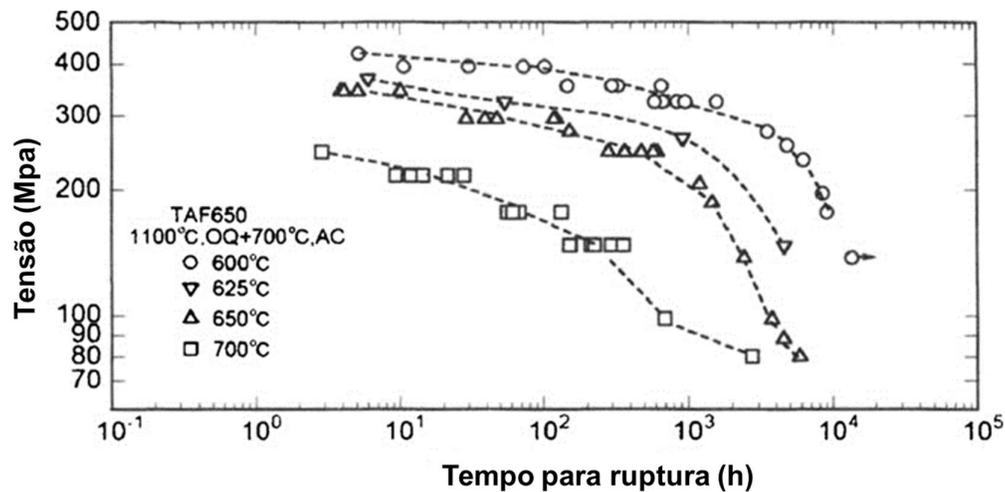


Figura 2.2.10 – Mostra a perda resistência devido a precipitação da fase Z as custas dos nitretos MX. Adaptado de [15].

### 2.3 Interação do Hidrogênio nos Aços

A interação do hidrogênio com os metais até hoje não é bem entendida, são diversas teorias propostas para explicar os mecanismos que levam a mudanças das propriedades mecânicas resultado do fenômeno chamado de fragilização por hidrogênio. [Song] definuiu a fragilização por hidrogênio como o fenômeno que leva a degradação mecânica, em particular perda de ductilidade e tenacidade, em materiais contendo hidrogênio.

Desde que começou a ser estudada várias teorias foram propostas para explicar a fragilização pelo hidrogênio. Todavia não há um modelo único que descreva esse fenômeno como um todo, podendo ocorrer mais de um mecanismo simultâneo no material dependendo das condições em que o material se encontra.

Dessas teorias as mais aceitas são a de pressão interna, formação de hidreto, decoesão aumentada pelo hidrogênio (HEDE), plasticidade local aumentada pelo hidrogênio (HELP), lacuna induzida por deformação aumentada por hidrogênio (HESIV). [3]

Dentre elas a mais recente é a plasticidade local aumentada pelo hidrogênio HELP. Este modelo descreve o aumento de mobilidade das discordâncias gerado pela interação do hidrogênio com as discordâncias causado pelo “stress shielding effect”. O hidrogênio forma atmosferas de Cottrell ao longo das discordâncias reduzindo o campo de deformação de cada uma delas facilitando sua movimentação localmente. Mesmo que o mecanismo de fratura seja plástico, em escala macroscópica é considerada como uma fratura frágil. [3]

### 2.3.1 Transporte do hidrogênio

Dentre todos os elementos o hidrogênio possui maior mobilidade, que é justificada pelo menor tamanho do átomo dentre os elementos, tornando mais fácil sua difusão no material.

O transporte do hidrogênio começa na superfície do material até chegar na difusão no volume podendo ser dividido em 4 etapas ao todo: adsorção física, adsorção química, absorção e difusão.

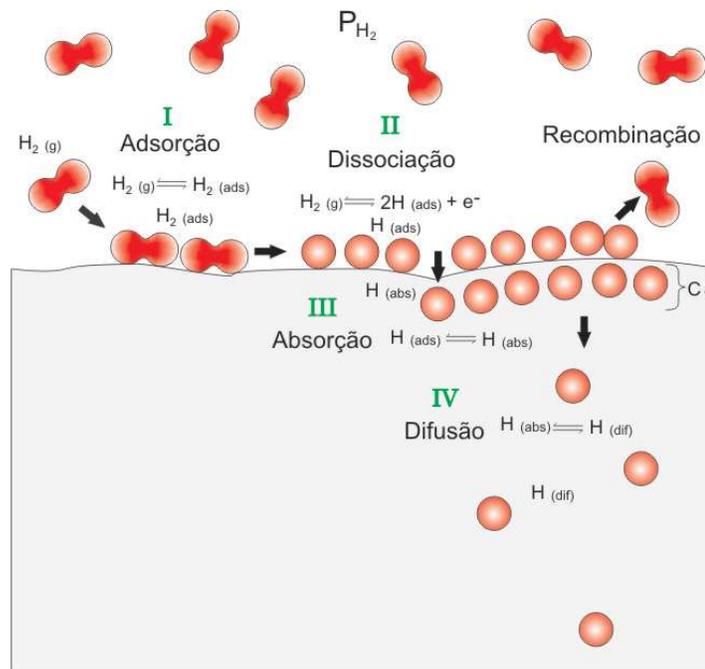


Figura 2.3.1 Esquema com as etapas do transporte do hidrogênio de fonte gasosa. [16]

A origem do hidrogênio vai interferir na forma como ele vai interagir na superfície do material e conseqüentemente nas primeiras etapas do processo de transporte do hidrogênio. O

hidrogênio pode ter origem gasosa, tendo uma pressão parcial na superfície do material; ser um subproduto de um processo corrosivo, como  $H_2S$ ; e ser produzido na superfície do material quando em proteção catódica através da aplicação de um potencial catódico. [16].

No caso de uma fonte gasosa, a molécula de hidrogênio se choca e adere na superfície do metal e ficando adsorvido nela.



Em seguida ocorre a reação de dissociação



A partir desta etapa o hidrogênio adsorvido tem dois caminhos a seguir, recombinar e formar molécula de hidrogênio ou ser absorvida para uma camada subsuperficial.



Desta forma, a reação de recombinação pode limitar a entrada de hidrogênio no metal, bem como, a cinética global do transporte do hidrogênio. Em ensaios como permeação de hidrogênio e hidrogenação é normal usar inibidores de recombinação para acelerar a entrada do hidrogênio no metal.

Quando absorvido o hidrogênio passa a estabelecer uma concentração  $C_0$  na camada subsuperficial.  $C_0$  dependerá da cinética de entrada de hidrogênio e, conseqüentemente, da origem do hidrogênio. Para o caso de um carregamento gasoso  $C_0$  pode ser descrito pela lei de Sievert:

$$C_0 = S\sqrt{f} \quad (6)$$

Onde  $S$  é a constante de Sievert dependente da cinética das reações de adsorção e dessorção e  $f$  é a fugacidade do hidrogênio.

Já para o caso de carregamento eletroquímico:

$$C_0 = K \sqrt{\frac{i}{k}} \quad (7)$$

Onde  $K$  é a razão entre as constantes das reações de adsorção e absorção,  $k$  a cinética de evolução do hidrogênio e  $i$  a corrente aplicada.

### 2.3.2 Difusão (D)

Seguindo com a interação do hidrogênio com o metal, após ser absorvido o hidrogênio gera uma concentração  $C_0$  subsuperficial dando início a difusão no volume. A difusão no volume não depende somente da concentração de hidrogênio e da temperatura, diversos outros fatores irão influenciar efetivamente na difusão do hidrogênio. Entre esses fatores estão a natureza do elemento difusível, se é intersticial ou substitucional, a microestrutura bem como sua estrutura cristalina, os elementos que a compõem e os parâmetros de rede, estado de tensão e o tipo e a quantidade de defeitos.

Nos aços, a difusão do hidrogênio ocorre através dos interstícios da rede cristalina, como os ilustrados pela Figura 2.3.2. O tamanho e a distância entre esses interstícios afetarão a velocidade de difusão e a solubilidade do hidrogênio.

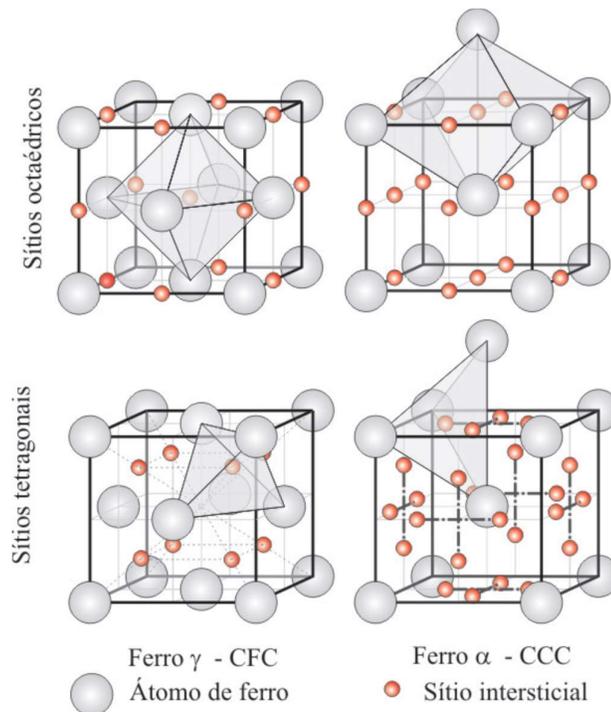


Figura 2.3.2 Esquema dos sítios intersticiais tetragonais e octaédricos das estruturas cristalinas cúbicas de face centrada e corpo centrado ocupados pelo hidrogênio. [16]

Na ferrita ou ferro  $\alpha$  a difusão ocorre preferencialmente pelos interstícios tetragonais pois estes apresentam maior volume em relação aos octaédricos, já na Austenita ou ferro  $\gamma$  ocorre o inverso, os interstícios octaédricos apresentam maior volume que os tetragonais e por isso a difusão ocorre preferencialmente por eles.

Outra característica importante é a distância entre os interstícios, quanto menor a distância, menor a barreira potencial para a difusão. A ferrita apresenta menor distância entre os interstícios que a austenita e, por isso a difusão do hidrogênio na ferrita é da ordem de  $D_{CCC} = 10^{-10}$ - $10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s enquanto na austenita é  $D_{CFC} = 10^{-16}$  m<sup>2</sup>/s.

Para realizar cálculos referentes a difusão do hidrogênio nos metais normalmente são utilizadas as leis de Fick. A primeira lei de Fick descreve o fluxo de átomos transportados gerado pela variação da concentração do mesmo pela distância na condição unidimensional e estacionária.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (8)$$

Onde J é o fluxo de átomos, D é o coeficiente de difusão e C a concentração do elemento.

Em um estado transiente onde a concentração varia com o tempo a primeira lei de Fick não pode ser aplicada. Dada conjuntura faz-se uso da segunda lei de Fick que a descreve através da seguinte equação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (9)$$

A difusão é um fenômeno termicamente ativado e, portanto, sofre grande influência da temperatura, neste caso exponencialmente. É possível então descrever o coeficiente de difusão como uma equação do tipo Arrhenius:

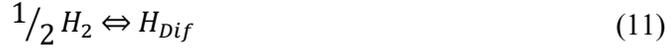
$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (10)$$

Onde  $D_0$  é o coeficiente de difusão intrínseco da rede cristalina, ou seja, o coeficiente máximo,  $E_A$  a energia de ativação da difusão, R a constante dos gases e T a temperatura.

### 2.3.3 Solubilidade (K)

Solubilidade pode ser definida como a quantidade de hidrogênio dissolvido dentro da rede cristalina do metal.

No equilíbrio entre o hidrogênio gasoso e o hidrogênio difusível dentro do metal:



Temos que o potencial químico de ambas espécies deve ser equivalente:

$$\frac{1}{2} \mu_{H_2} = \mu_{H_{Dif}} \quad (12)$$

Levando em consideração o comportamento real do hidrogênio gasoso e assumindo que o hidrogênio atômico dissolvido se comporta como uma solução diluída, temos:

$$\frac{1}{2} (\mu_{H_2}^0 - RT \ln f) = \mu_{H_{Dif}}^0 + RT \ln C_L \quad (13)$$

Onde R é a constante ideal dos gases, T a temperatura, f a fugacidade, e  $C_L$  é a concentração de hidrogênio na rede cristalina.

Temos também que a energia de solução está relacionada com a diferença dos potenciais químicos no estado padrão:

$$\mu_{H_2}^0 - \frac{1}{2} \mu_{H_{Dif}}^0 = \Delta H_s - T \Delta S_s \quad (14)$$

A partir das duas equações anteriores obtemos que a concentração de equilíbrio ( $C_L$ ) do hidrogênio dissolvido em equilíbrio com o hidrogênio gasoso é dada por:

$$C_L = K \sqrt{f} \quad (15)$$

Onde K é a solubilidade e f, a fugacidade.

A solubilidade (K) sofre influência da temperatura, logo, é possível descrevê-la com uma equação do tipo Arrhenius:

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad (16)$$

### 2.3.4 Permeabilidade ( $\Phi$ )

Permeabilidade pode ser definida como o transporte de átomos no estado estacionário por dentro do material para um dado gradiente de concentração entre as superfícies. Sendo assim é possível reescrever a equação 8, a primeira lei de Fick para a difusão, da seguinte maneira:

$$J_{\infty} = D \frac{C_L}{L} \quad (17)$$

Onde  $J_{\infty}$  é o fluxo de átomos no estado estacionário,  $D$  o coeficiente de difusão,  $C_L$  é a concentração de equilíbrio e  $L$  a espessura.

A Equação 17 pode ser reescrita substituindo a Equação 15 na mesma:

$$J_{\infty} = D \frac{K\sqrt{f}}{L} \quad (18)$$

A permeabilidade ( $\Phi$ ) pode ser estrita também como o produto entre o coeficiente de difusão ( $D$ ) e solubilidade ( $K$ ) e como ambos são influenciados pela temperatura não será diferente para permeabilidade ( $\Phi$ ) e é possível também a escrever como uma equação do tipo Arrhenius:

$$\Phi = DK \quad (19)$$

$$\Phi = \Phi_0 \exp\left(\frac{-H_{\Phi}}{RT}\right) \quad (20)$$

Pode-se então reescrever mais uma vez a Equação 18 a partir da Equação 19:

$$J_{\infty} = \frac{\Phi}{L} \sqrt{f} \quad (21)$$

### 2.3.5 Armadilhas de Hidrogênio

No interior do material o hidrogênio pode interagir com defeitos e discontinuidades na rede cristalina ficando aprisionados neles, tais locais são conhecidos como aprisionadores ou armadilhas de hidrogênio. A Figura 2.3.3 ilustra diversos sítios aprisionadores de hidrogênio, entre eles discordâncias, contornos de grãos, lacunas, entre outros.

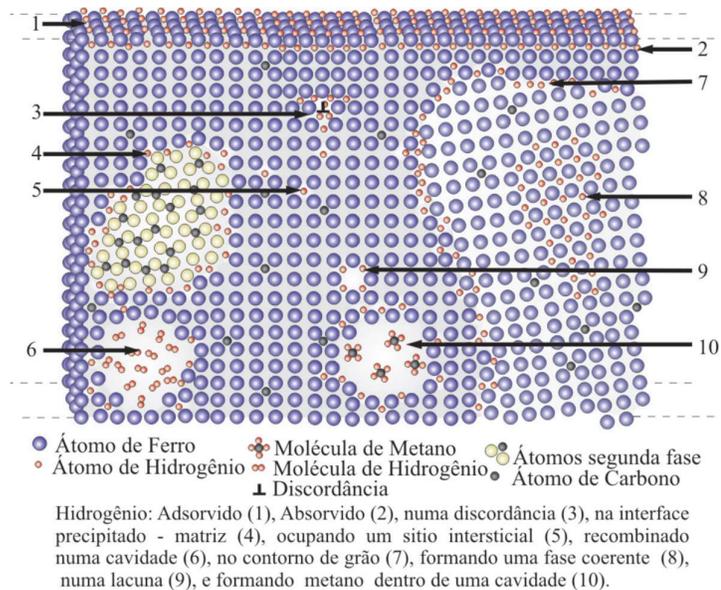


Figura 2.3.3 - Interação do hidrogênio com os defeitos e descontinuidade da rede cristalina. [16]

Existem diversas classificações para esses sítios quanto a energia de ligação, reversibilidade e saturabilidade. Quanto a energia de ligação, podem ser classificados como fracos, intermediários e fortes. Os sítios aprisionadores fracos são as discordâncias, contornos de baixo ângulo e precipitados finos e possuem energia de ligação que gira em torno 20 kJ/mol.

Já os sítios intermediários são as microcavidades, interfaces de ripas de martensita, entre outros. A energia de ligação para eles é aproximadamente 50 kJ/mol

Os fortes são precipitados esféricos, inclusões não metálicas, austenita retida, entre outros com energia de ligação entre 100 e 120 kJ/mol.

Quanto a reversibilidade, as armadilhas podem ser classificadas como reversíveis quando a energia de ativação para liberar o hidrogênio é pequena, entre 24 e 30 kJ/mol. Por sua vez, as armadilhas irreversíveis apresentam alta energia de ativação, entre 77 e 94 kJ/mol, o que torna mais difícil a liberação do hidrogênio. Entre os sítios reversíveis estão as discordâncias e contornos de grão, entre os irreversíveis estão as interfaces entre a matriz ferrítica e carbetos.

Quanto a saturabilidade, os sítios aprisionadores podem ser classificados como saturáveis ou não saturáveis. Os saturáveis podem aprisionar uma quantidade limitada de hidrogênio, enquanto os não saturáveis podem aprisionar uma quantidade ilimitada.

Exemplos de sítios saturáveis são as discordâncias, contornos de grão e precipitados, já sítios não saturáveis são os microvazios que armazenam o hidrogênio na sua forma gasosa.

O aprisionamento do hidrogênio influencia outros fenômenos como a difusividade e solubilidade. Uma vez que o hidrogênio fica retido nesses sítios a solubilidade medida aumenta dando origem a solubilidade aparente ( $S_{ap}$ ). Já para a difusividade ocorre o inverso, há uma diminuição da difusividade aparente ( $D_{ap}$ ) pois o hidrogênio tem que vencer aprisionadores ou ficam retidos neles.

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1 Material

O material usado nesse estudo é um aço P91 cedido pela Petrobras. Após recebido foi cortado em chapas quadradas com lados de aproximadamente 6 centímetros e, em seguida, submetidos a subsequentes tratamentos térmicos descritos no próximo tópico. Sua composição química se encontra na Tabela 3.1.1 abaixo.

Tabela 3.1.1 – Composição química do aço P91 em estudo.

C	Cr	Mo	Nb	V	N	Mn	Si
0.08–0.12	8.00–9.50	0.85–1.05	0.06–0.10	0.18–0.25	0.03–0.07	0.30–0.60	0.20–0.50

#### 3.2 Tratamentos Térmicos

Foram realizados 3 tratamentos térmicos com o intuito de simular diferentes condições de trabalho. A amostra revenida simula o material no começo de operação, já a envelhecida também simula o início de operação, porém com uma microestrutura mais avançada e a super-envelhecida simula o material em operação por 10 anos.

Os tratamentos térmicos realizados constituíram em um tratamento de austenitização à 1060<sup>0</sup>C durante 30 minutos e resfriamento ao ar, seguido de um revenimento a 760<sup>0</sup>C por 6 horas e resfriamento ao ar, em seguida envelhecimento por 8 horas a 760<sup>0</sup>C. Foi então retirada a primeira amostra. As duas outras amostras seguiram para outro tratamento de envelhecimento por 16 horas a 760<sup>0</sup>C e resfriamento ao ar, foi então retirada a segunda amostra. A terceira e última amostra passou por mais um tratamento de envelhecimento de 20,5 horas a 750<sup>0</sup>C e resfriamento ao ar. O resumo dos tratamentos térmicos é esquematizado na Figura 3.2.1.

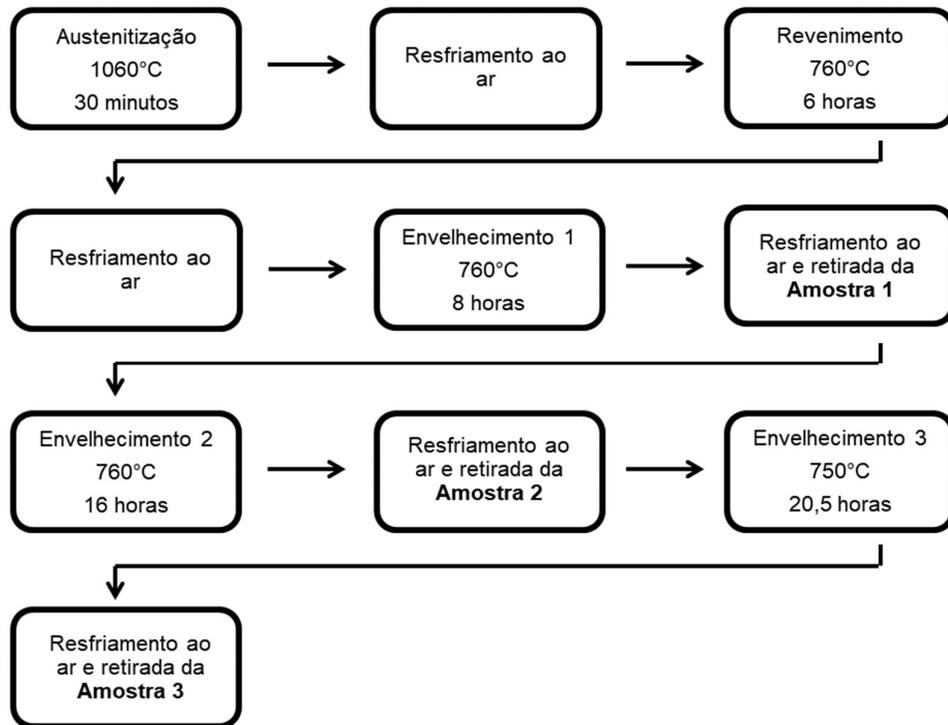


Figura 3.2.1 – Fluxograma dos tratamentos térmicos.

### 3.3 Caracterização Microestrutural

#### 3.3.1 Difração de Raios-X

Na técnica de difração de raios-X as amostras foram lixadas até a lixa de granulometria de 1200 para obter uma superfície regular. O ensaio foi realizado no equipamento Bruker D8 Discover com parâmetros de varredura de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $140^\circ$ , passo de  $0,05^\circ$ , tempo de leitura de 5s por passo, 40kV, 40mA e radiação Cu- $\alpha$  com  $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ .

#### 3.3.2 Microscopia Ótica

Para caracterização por microscopia ótica as amostras foram lixadas com lixas de granulometrias de 100 até 1200 e, em seguida, polidas com pasta diamante até  $1\ \mu\text{m}$ . As amostras, então, foram atacadas quimicamente por imersão em uma mistura 50% - 50% de Nital e ácido pícrico. O microscópio utilizado foi o da marca Olympus GX-71 do Laboratório de Microscopia Ótica do PEMM/COPPE – UFRJ que permite ampliações até 2000x.

### 3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O equipamento usado para realizar a microscopia eletrônica de varredura foi o JEOL JSM 6460 presente no Laboratório de Microscopia Eletrônica do PEMM/COPPE-UFRJ. Ele permite o uso das técnicas de feixe de elétron secundário e Energy Dispersive X-Ray Spectrometry (EDS) que permitem outra visão da microestrutura e uma análise qualitativa dos elementos químicos presentes em cada fase, respectivamente.

### 3.4 Permeação Eletroquímica

Desenvolvido primeiramente por Devanathan e Stachurscki esse ensaio, basicamente, consiste em duas células, onde uma gera o hidrogênio e a outra o detecta. A Figura 3.4.1 mostra o equipamento usado para a realização dos ensaios de permeação de hidrogênio em conjunto com os potenciostatos da marca AUTOLAB PGSTAT100N e PGSTAT302F.

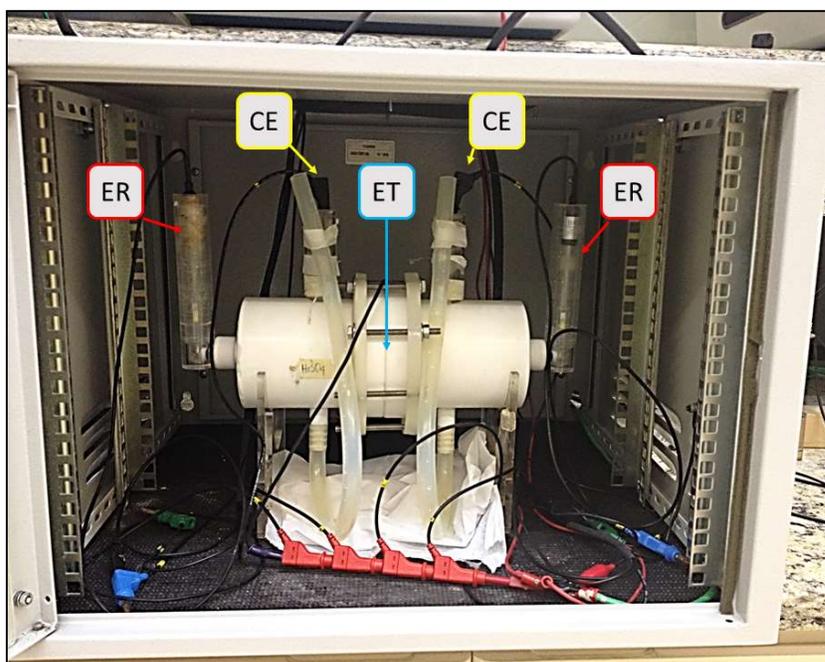


Figura 3.4.1 – Equipamento usada para o ensaio de permeação eletroquímica. Onde ER são os eletrodos de referência de calomelano saturado, CE os contra eletrodos de platina e ET o eletrodo de trabalho que é a própria amostra.

No modo Galvanostático-potenciostático o ensaio ocorre da seguinte maneira, uma amostra metálica é posicionada entre duas células eletroquímicas, uma de geração e outra de detecção. O lado de geração é preenchido com uma solução 0,1M  $H_2SO_4$  + 2mg/L  $As_2O_3$  e aplicada uma densidade de corrente catódica constante de  $10 \text{ mA/cm}^2$ , assim gerando uma

quantidade constante de hidrogênio na superfície da amostra. Vale ressaltar a importância do  $As_2O_3$  para o ensaio, ele funciona como um “veneno” impedindo a recombinação do hidrogênio, de modo a tornar mais eficiente sua adsorção e evitando a formação de bolhas de hidrogênio gasoso na superfície de carregamento da amostra. O hidrogênio é então absorvido e permeia através da amostra até o lado de detecção. Este lado é preenchido com uma solução 0,1M de NaOH e aplicado um potencial anódico de maneira que todo hidrogênio permeado receba um elétron e seja reduzido. Nesse sentido, a quantidade de hidrogênio reduzido é proporcional a corrente medida, como descrito pela equação:

$$J = \frac{I}{FA} \quad (22)$$

Onde J é o fluxo mássico de hidrogênio, I é a corrente de oxidação, F a constante de Faraday e A a área da amostra em contato com a solução.

A partir do gráfico gerado é possível calcular a difusão aparente do hidrogênio  $D_{ap}$  com a seguinte relação:

$$D_{app} = 0,76 \frac{L^2}{\pi^2 t_b} \quad (23)$$

Curvas teóricas de permeação também foram calculadas para comparação tanto com a curva experimental quanto o coeficiente de difusão experimental. As curvas foram calculadas a partir da seguinte equação [17]:

$$J = J_{\infty} \left[ 1 + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^n \text{Exp} \left( \frac{-n^2 \pi^2 D t}{L^2} \right) \right] \quad (24)$$

### 3.5 Espectroscopia de Dessorção Térmica

A fim de estudar o fenômeno de aprisionamento do hidrogênio no metal é possível realizar o ensaio de Espectroscopia de Dessorção Térmica (TDS). Ele consiste em aquecer uma amostra saturada de hidrogênio à uma taxa de aquecimento, neste trabalho, constante de  $10^{\circ}C/min$  e, à medida que a temperatura aumenta, o hidrogênio se difunde para fora da amostra. Durante o ensaio a amostra é mantida dentro de um reator de quartzo sob atmosfera negativa, porém é mantido um fluxo muito baixo de Hélio para ajudar a carrear o hidrogênio liberado para um espectrômetro de massa onde ocorre as medições. Antes do ensaio fora

realizado uma purga com pressão elevada de Hélio afim de retirar umidade e resquícios de outras moléculas e elementos que possam atrapalhar as medições.

Quando a temperatura atinge valor no qual o hidrogênio adquire energia suficiente para sair de uma dada armadilha uma maior quantidade será liberada gerando um pico no gráfico gerado. Sendo assim, cada tipo de armadilha terá uma temperatura associada e quanto maior a temperatura maior sua interação com hidrogênio. A Figura 3.5.1 ilustra um gráfico de TDS relacionando cada pico com os tipos de sítios e perfil de energia potencial.

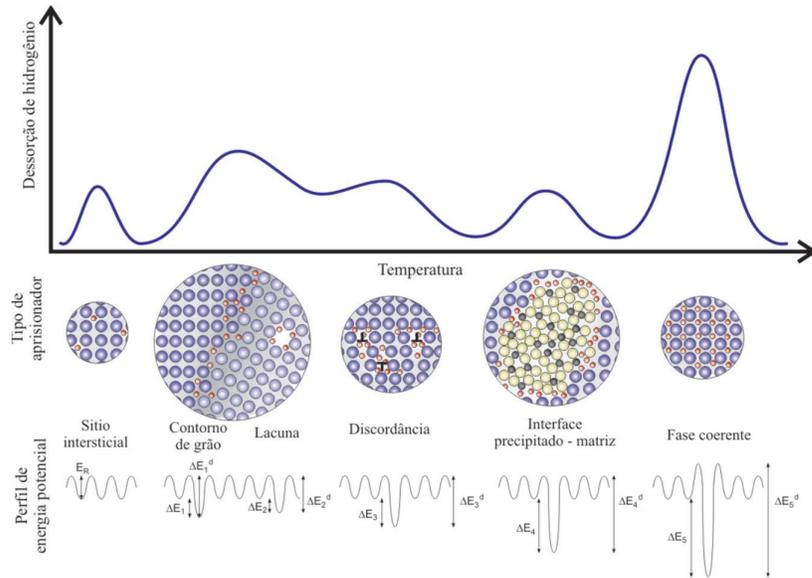


Figura 3.5.1 Diagrama do espectro de dessorção térmica, associado com os tipos de sítios e o perfil de energia potencial. [16]

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Caracterização Microestrutural

#### 4.1.1 Difração de Raios-X

A Figura 4.1.1 apresenta os difratogramas das amostras nos estados de revenido, envelhecido e super-envelhecido. Nela encontra-se destacados os picos (110), (200) e (211) referentes a ferrita  $\alpha$ .

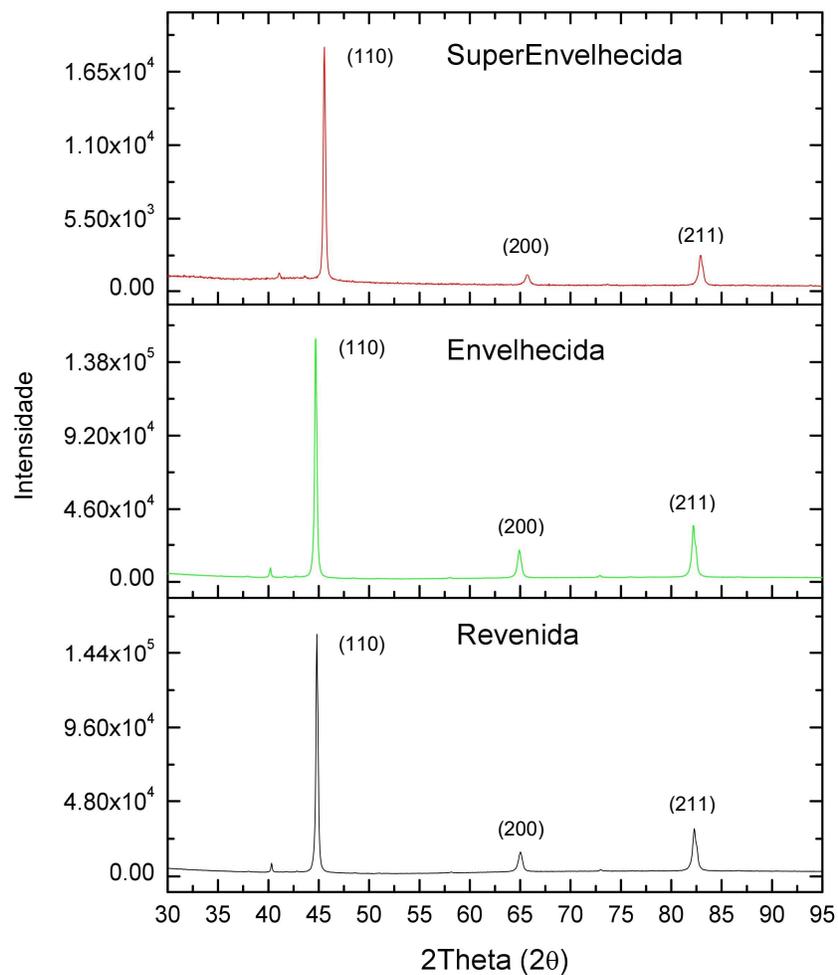


Figura 4.1.1 – Difratograma das amostras revenida, envelhecida e super-envelhecida.

#### 4.1.2 Microscopia Óptica

Por meio da microscopia óptica é possível analisar a evolução da microestrutura do aço P91 em seguidos tratamentos térmicos.

A Figura 4.1.2 mostra a microestrutura da amostra revenida. Ela apresenta a microestrutura de martensita revenida com a presença de carbeto nos contornos de grãos e das ripas.

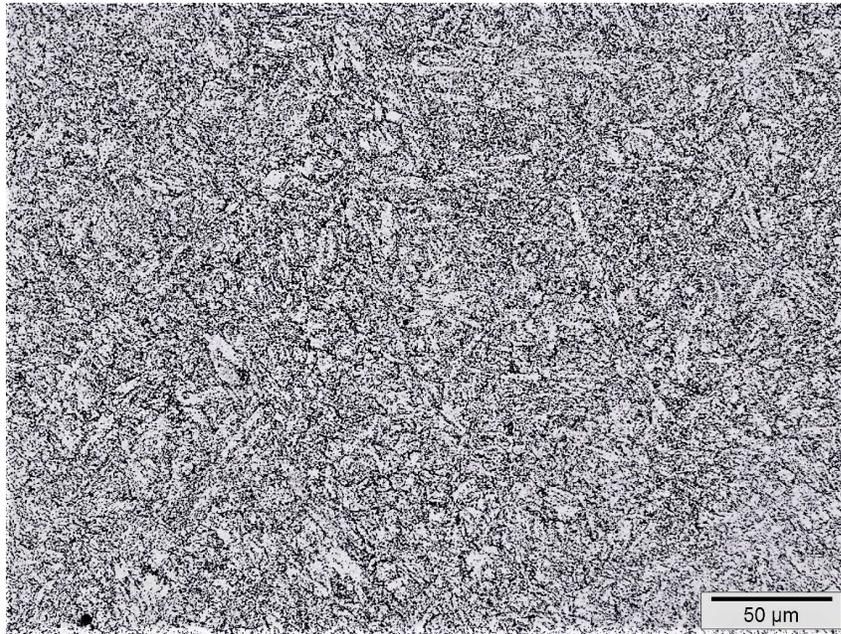


Figura 4.1.2- Micrografia da amostra revenida com aumento de 500x.

A amostra envelhecida passou por um tratamento térmico adicional resultando em 16 horas à 760°C a mais que a amostra revenida. A consequência de tal tratamento é investigada na Figura 4.1.3. Nela se observa a substituição da microestrutura com morfologia de ripas por grãos equiaxiais com precipitados distribuídos nos contornos de grão e no interior da matriz.

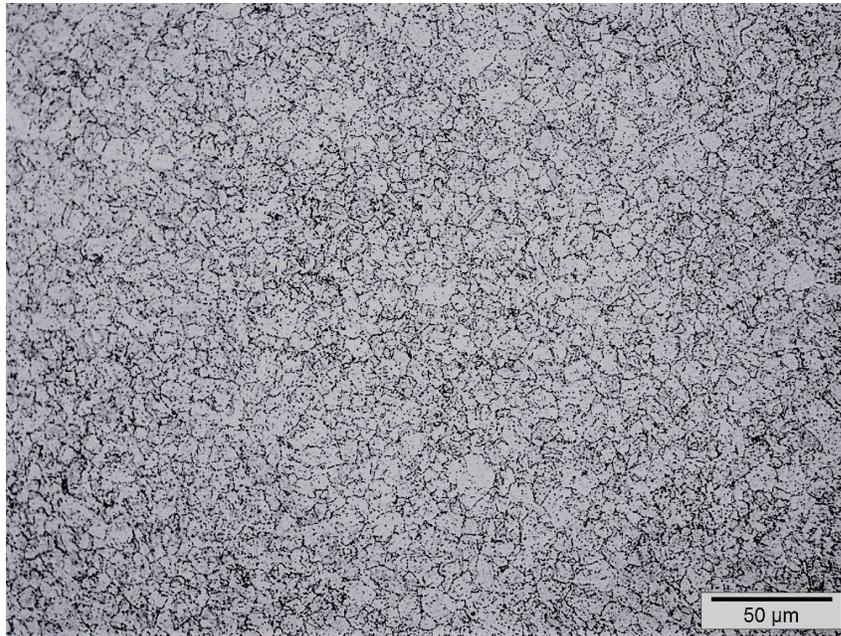


Figura 4.1.3 - Micrografia da amostra envelhecida com aumento de 500x.

A microestrutura da amostra super-envelhecida é apresentada pela Figura 4.1.4.. A micrografia mostra a microestrutura com uma morfologia mista com a presença de ripas e grãos equiaxiais. Pode-se, também, observar precipitados na matriz e nos contornos das ripas e dos grãos.

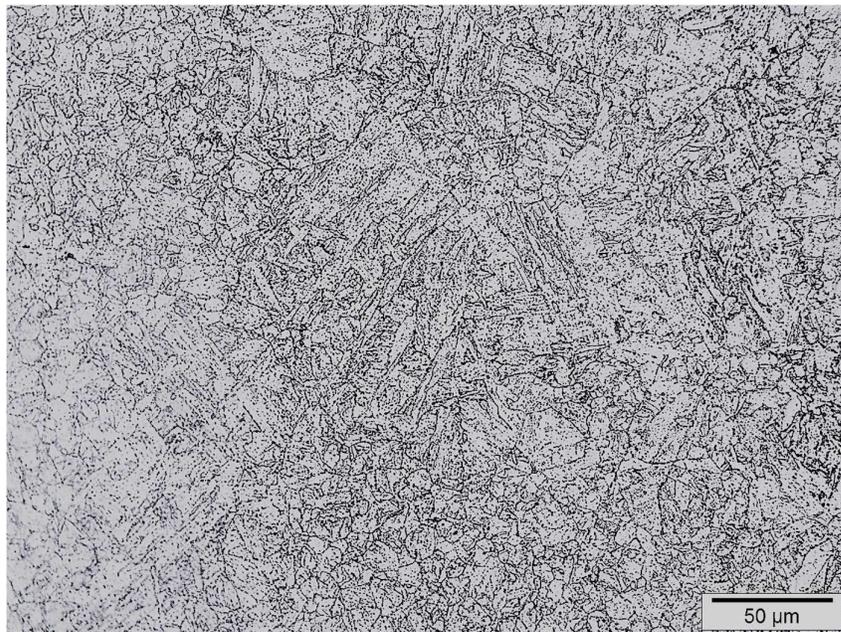


Figura 4.1.4 - Micrografia da amostra super-envelhecida com aumento de 500x.

### 4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

#### Amostra revenida

As Figura 4.1.5 e Figura 4.1.6 são micrografias da amostra na condição revenida por microscopia eletrônica de varredura, usando elétrons secundários, com aumentos de 500x e 3000x, respectivamente. A Figura 4.1.5 confirma a presença de precipitados distribuídos tanto na matriz como nos contornos de grão da austenita prévia e das ripas. Já a Figura 4.1.6 mostra uma visão geral da microestrutura de martensita revenida e suas ripas.

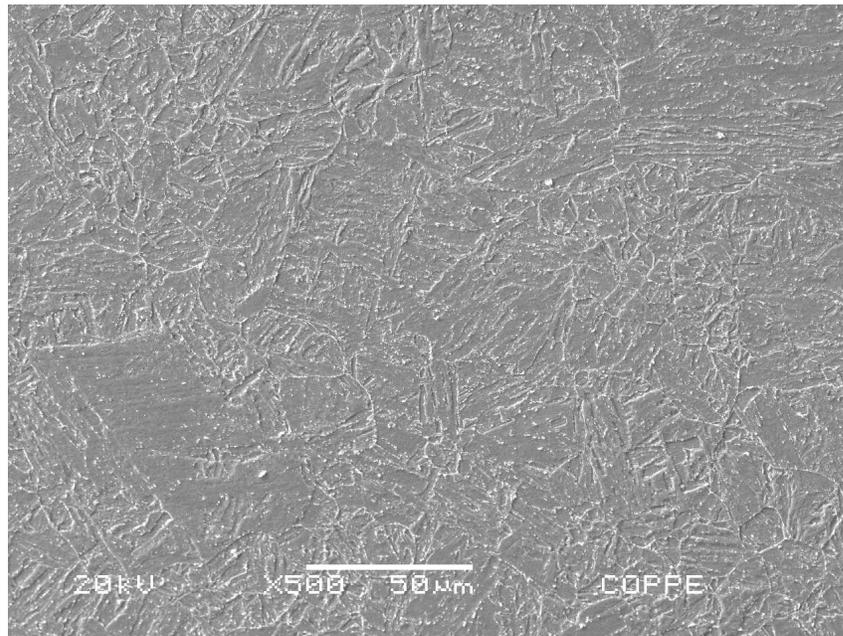


Figura 4.1.5 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra revenida com 500x de magnificação.

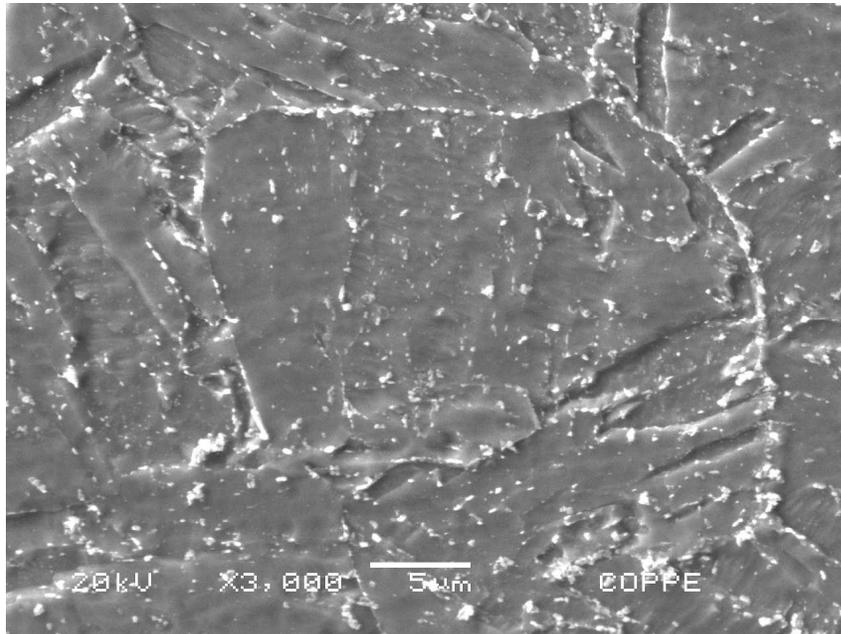


Figura 4.1.6 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra revenida com 3000x de magnificação.

#### **Amostra envelhecida**

As Figura 4.1.7 e Figura 4.1.8 apresentam as micrografias da amostra na condição envelhecida feitas por microscopia eletrônica de varredura, usando elétrons secundários, com aumentos de 500x e 3000x, respectivamente. A Figura 4.1.7 mostra a distribuição dos precipitados ao longo dos contornos de grão e no interior da matriz ferrítica. Já na Figura 4.1.8 observamos que os grãos são, majoritariamente, equiaxial.

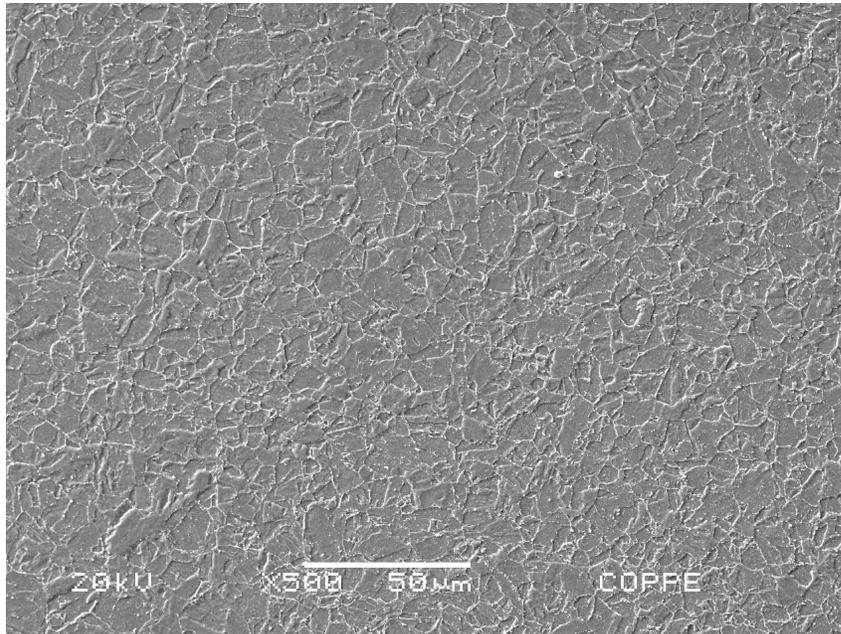


Figura 4.1.7 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra envelhecida com 500x de magnificação.

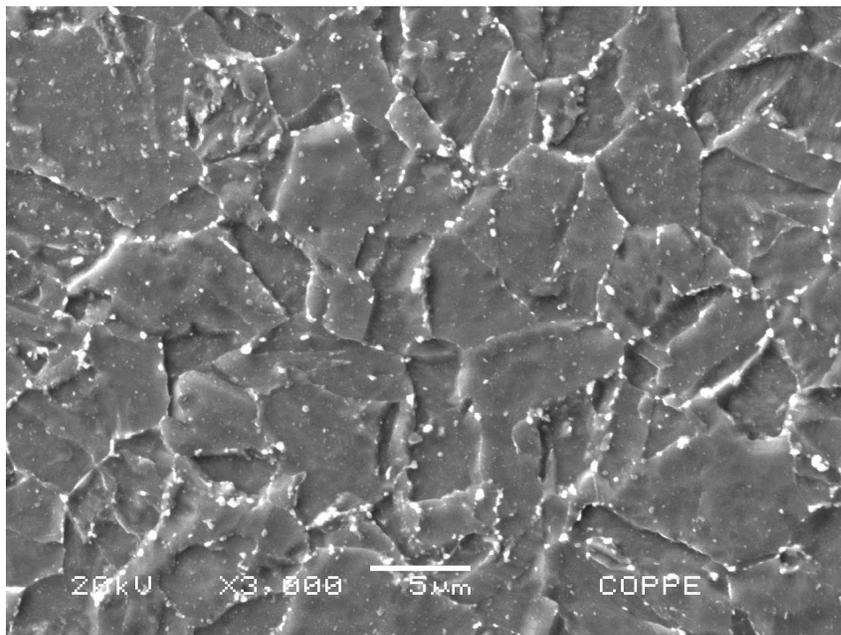


Figura 4.1.8 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra envelhecida com 3000x de magnificação.

## 4.2 Interação do Hidrogênio com o Aço P91

### 4.2.1 Permeação Eletroquímica

Foram realizados ensaios de permeação de hidrogênio nas condições como revenido, envelhecido e super-envelhecido seguindo o método descrito no tópico 3.4 (pg.24). Os dados obtidos pelos ensaios foram, então, tratados e as curvas de cada amostra são apresentadas em conjunto com as curvas teóricas pelas Figuras Figura 4.2.1, Figura 4.2.2 e Figura 4.2.3.

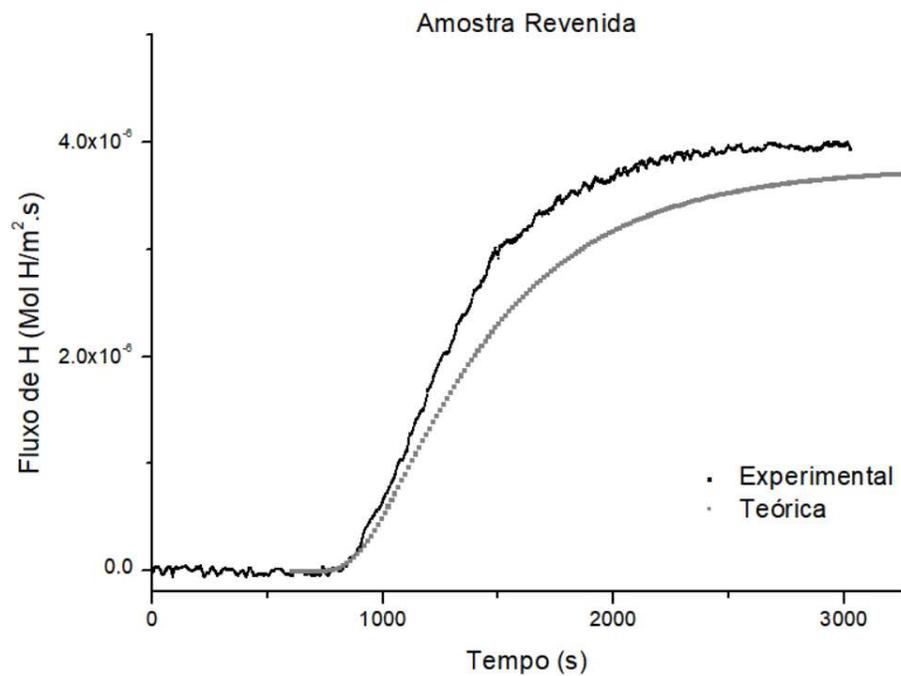


Figura 4.2.1 – Curva de permeação de hidrogênio da amostra revenida.

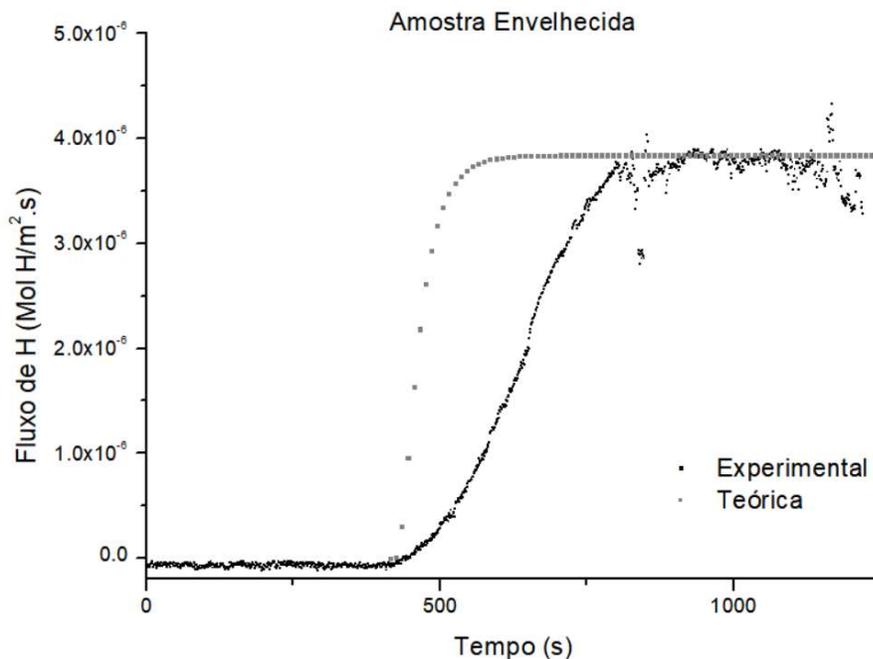


Figura 4.2.2 – Curva de permeação de hidrogênio da amostra envelhecida.

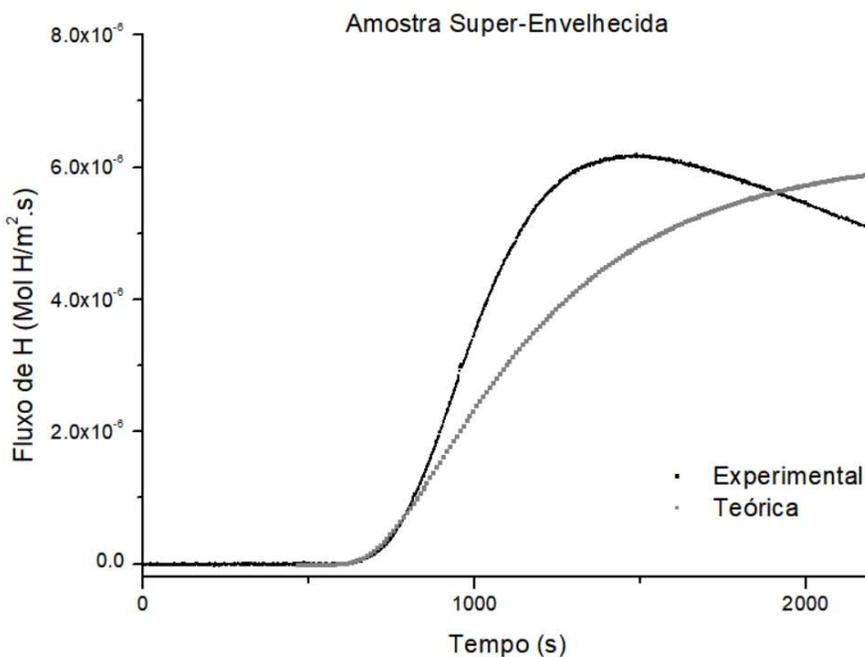


Figura 4.2.3 – Curva de permeação de hidrogênio da amostra super-envelhecida.

A partir das curvas foram calculadas as propriedades de interação do hidrogênio de cada amostra de P91 e são apresentados na Tabela 4.2.1. A difusão aparente do hidrogênio ( $D_{ap}$ ) calculada pela equação 23 (pg.24) apresentou valores coerentes com a literatura. Em Parvathavarthini *et al.* [18] a amostra AC60 do aço P91 obteve  $D_{ap} = 4,54 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,

mesma ordem de grandeza da amostra revenida do presente trabalho, a qual o tratamento térmico realizado mais se aproxima. É possível observar pela Tabela 4.2.1 que a  $D_{ap}$  aumenta em um primeiro momento e, em seguida, decresce com o envelhecimento das amostras. A  $D_{ap}$  está intrinsecamente relacionada com a microestrutura como tamanho e morfologia dos grãos, as fases presentes, quantidade e tamanho de precipitados e quantidade de defeitos. A morfologia da amostras revenida e super-envelhecida apresentadas, respectivamente, pelas Figura 4.1.2 e Figura 4.1.4 são semelhantes e, talvez, por isso tenham coeficiente de difusão aparente próximos.

O coeficiente de difusão efetivo ( $D_{efetivo}$ ) apresentou valores bem próximos para as amostras revenidas e super-envelhecida. Já para a amostra envelhecida a diferença é maior que uma ordem de grandeza.

Em relação ao fluxo de hidrogênio que permeia as amostras no estado estacionário ( $J_{max}$ ) é possível observar um aumento do fluxo com o aumento do tempo de envelhecimento das mesmas.

A quantidade de hidrogênio necessário para preencher os sítios aprisionadores ( $\Delta Q$ ) apresentou valores crescentes com o tempo de envelhecimento das amostras.

Os valores obtidos para solubilidade aparente ( $S_{ap}$ ) não são lineares. A  $S_{ap}$  para a amostra envelhecida é uma ordem de grandeza menor quando comparada com a  $S_{ap}$  na condição revenida, enquanto na condição super-envelhecida é maior que ambas, mas da mesma ordem de grandeza que a revenida.

A permeabilidade ( $\phi$ ) se apresenta maior na amostra super-envelhecida, seguida pela revenida e a menor  $\phi$  é encontrada na envelhecida.

Tabela 4.2.1 – Tabela com as propriedades de interação do hidrogênio com o material em estudo.

<b>Amostras</b>	<b>Revenida</b>	<b>Envelhecida</b>	<b>Super-Envelhecida</b>
<b><math>D_{ap}</math> (<math>m^2/s</math>)</b>	$1,3 \times 10^{-10}$	$6,3 \times 10^{-10}$	$9,9 \times 10^{-11}$
<b><math>D_{efetivo}</math> (<math>m^2/s</math>)</b>	$2,6 \times 10^{-10}$	$3,8 \times 10^{-11}$	$1,1 \times 10^{-10}$
<b><math>J_{max}</math> (Mol H/<math>m^2.s</math>)</b>	$3,8 \times 10^{-06}$	$3,8 \times 10^{-06}$	$6,2 \times 10^{-06}$
<b><math>\Delta Q</math> (Mol H/<math>m^3</math>)</b>	3,4	3,5	5,7
<b><math>S_{ap}</math> (Mol H/<math>m^3</math>)</b>	24,3	2,8	45,0
<b><math>\phi</math> (Mol H/<math>m.s</math>)</b>	$3,2 \times 10^{-09}$	$1,7 \times 10^{-09}$	$4,4 \times 10^{-09}$

#### 4.2.2 Espectroscopia de Dessorção Térmica

A fim de estudar a interação do hidrogênio com os sítios aprisionadores foram realizados ensaios de Espectroscopia de Dessorção Térmica. Nesse ensaio é possível analisar a energia de ligação desses sítios relacionando com a temperatura dos picos, quanto maior a temperatura, mais fortemente ligado, o hidrogênio é, ao aprisionador.

As Figuras Figura 4.2.4, Figura 4.2.5 e Figura 4.2.6 representam, as espectroscopias de dessorção térmica para as amostras revenida, envelhecida e super-envelhecida, respectivamente. Como o diagrama é formado pela soma dos picos associados à cada sítio aprisionador, é necessário realizar a deconvolução dos picos para analisá-los separadamente. As temperaturas dos picos resultantes da deconvolução das curvas de espectroscopia de dessorção térmica, bem como a soma deles, são apresentados na

Tabela 4.2.2.

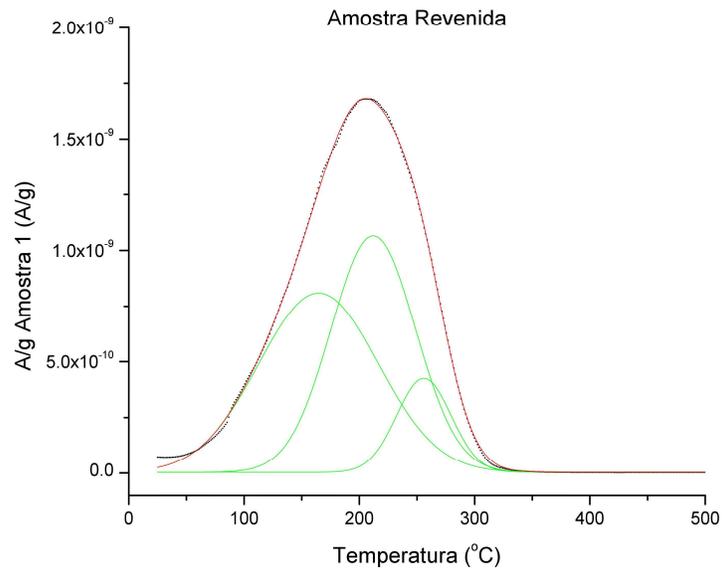


Figura 4.2.4 - Espectroscopia de Dessorção Térmica da amostra revenida com deconvolução dos picos.

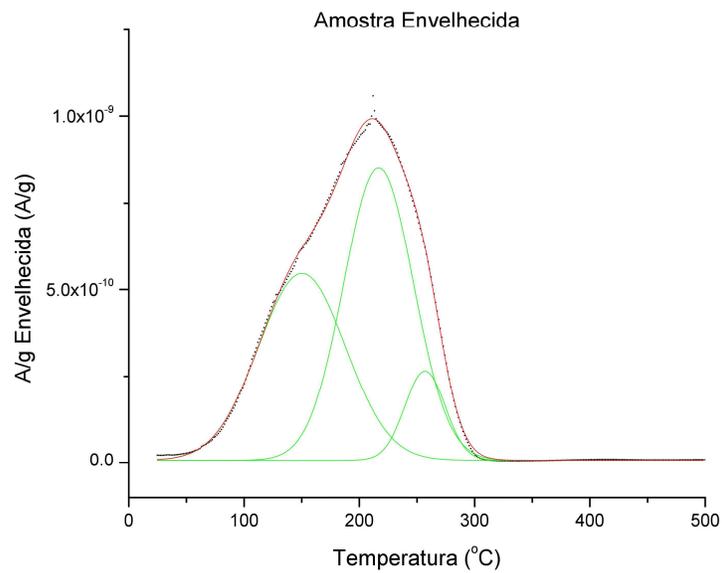


Figura 4.2.5 - Espectroscopia de Dessorção Térmica da amostra envelhecida

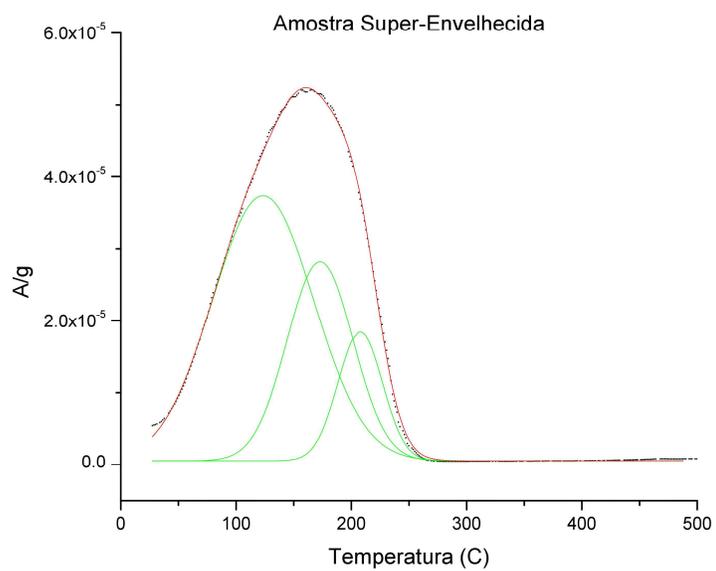


Figura 4.2.6 – Espectroscopia de Dessorção Térmica da Amostra Super-Envelhecida.

Tabela 4.2.2- Temperatura dos picos resultantes da deconvolução das curvas de TDS.

<b>Amostras</b>	<b>Pico 1 (°C)</b>	<b>Pico 2 (°C)</b>	<b>Pico 3 (°C)</b>	<b>Soma dos Picos (°C)</b>
Revenida	164	212	256	205
Envelhecida	150	217	257	211
Super-Envelhecida	123	173	208	160

Analisando os gráficos de TDS das amostras de P91 após a deconvolução, é possível observar 3 picos. O pico de temperatura mais baixa está, provavelmente, associado ao hidrogênio difusível e aprisionado em discordâncias, o de temperatura intermediária à contornos especiais, interface matriz-carbetos, entre outros e o pico de maior temperatura à carbetos em especial.

Nota-se que não houve grande alteração nos principais sítios aprisionadores de hidrogênio da amostra revenida para a envelhecida. Ambas amostras apresentam 3 picos com temperaturas próximas sendo 164°C e 150°C para o primeiro, 212°C e 217°C para o segundo e 256°C e 257°C para o terceiro pico das amostras revenida e envelhecida respectivamente. Além disso, o segundo pico de ambas amostras apresenta maior quantidade de hidrogênio aprisionado, proporcionalmente, seguido pelo primeiro e último pico.

Em contrapartida, passado mais tempo de envelhecimento, na amostra super-envelhecida notamos que o primeiro pico passa a apresentar maior quantidade de hidrogênio aprisionado em relação aos dois últimos. Deste modo, um sítio aprisionador de menor energia de ligação torna-se o aprisionador de hidrogênio mais efetivo que os outros dois mecanismos. Essa mudança pode estar associada a evolução microestrutural da amostra como coalescimento e crescimento de precipitados, bem como, a diminuição de coerência da sua interface com matriz.

## 5 Conclusão

O presente trabalho produziu 3 amostras de aço P91 com 3 tratamentos térmicos diferentes a fim de analisar a evolução microestrutural do aço e sua interação com o hidrogênio.

No DRX os resultados foram semelhantes para todas as amostras. os planos refletidos com maior intensidade foram (110), (200) e (211), de modo que a microestrutura é composta majoritariamente pela fase ferrita  $\alpha$ . Utilizando a microscopia ótica e o MEV, observamos na amostra revenida uma microestrutura de martensita revenida com precipitados dispersos nos contornos de grão e das ripas e no interior da matriz. Na amostra envelhecida observou-se uma microestrutura composta por uma matriz ferrítica de grão equiaxiais com precipitados dispersos no interior da matriz e nos contornos de grão. Já na condição super-envelhecida observamos uma microestrutura mista, composta por martensita revenida em ripas e grãos ferríticos equiaxiais com precipitação nos contornos de grão e das ripas, bem como, no interior da matriz.

Dos ensaios de permeação eletroquímica foi observado que valores da  $D_{ap}$  para as amostras na condição revenida e super-envelhecida foram próximos enquanto da amostra envelhecida foi superior aos dois. Já o  $J_{app}$  aumentou de acordo com o aumento do tempo de envelhecimento. A  $S_{ap}$  também foi próxima para as amostra revenida e super-envelhecida, em contrapartida, a amostra envelhecida obteve um valor aproximadamente 1 ordem de grandeza menor que a amostra revenida. E a  $\phi_{app}$  calculada gerou valores de mesma grandeza, no entanto, menor para a amostra envelhecida seguida pela revenida e super-envelhecida.

Do ensaio de TDS observou-se que as amostras na condição revenida, envelhecida e super-envelhecida apresentaram padrões semelhantes, 3 picos na mesma faixa de temperatura o que indica que os aprisionadores sejam de energia de ativação próximas.

## 6 Bibliografia

A. P. I. API, "Use of 9Cr-1Mo-V (Grade 91) Steel in the Oil Refining Industry  
1] REPORT 938-B," API Publishing Services, 2008.

N. S. M. M. P. K. Chandan Pandey\*, "Hydrogen induced cold cracking of creep  
2] resistant ferritic P91 steel for different diffusible hydrogen levels in deposited metal,"  
*Hydrogen Energy Publications LLC.*, p. 17695–17712, 2016.

E. J. Song, *Hydrogen Desorption in Steels*, Pohang University of Science and  
3] Technology, 2015.

C. D. M. L. P. B. C. Hurtado-Noreña\*, "Evolution of Minor Phases in a P91  
4] Steel Normalized and Tempered at Different Temperatures," *Procedia Materials Science*  
8, pp. 1089-1098, 2015.

M. M. Łomozikn, "Modern martensiticsteelsforpowerindustry," *archives of civil*  
5] *and mechanical engineering* 12, pp. 49-59, 2012.

J. Davis, *ASM Specialty Handbook: Heat-Resistant Materials*, ASM  
6] International, 1997.

F. MASUYAMA, "History of Power Plants and Progress in Heat Resistant  
7] Steels," *ISIJ International*, Vol. 41, p. 612–625, 2001.

A. International, *Heat-Resistant Materials*.  
8]

F. Abe, T.-U. Kern e R. Viswanathan, *Creep-Resistant Steels*, Woodhead  
9] Publishing and Maney Publishing, 2008.

R. Viswanathan e J. Nutting, "Advanced Heat Resistant Steels for Power  
10] Generation," San Sebastian, Spain, 1998.

H. Li e D. Mitchell, "Microstructural characterization of P91 steel in the virgin,  
11] service exposed and post-service renormalized conditions," *Faculty of Engineering and*  
*Information Sciences - Papers*, 2013.

H. Danielsen, *Z-phase in 9-12%Cr Steels*, Lyngby, Denmark, 2007.  
12]

W. Yan, W. Wang, Y. Shan, K. Yang e W. Sha, *9-12Cr Heat-Resistant Steels*,  
13] Springer, 2015.

- F. Abe, M. Taneike e K. Sawada, “Alloy design of creep resistant 9Cr steel using  
14] a dispersion,” *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 84, pp. 3-12,  
2007.
- A. T. S. K. T. F. T. Uehara, “Proceedings of Materials for Advanced Power  
15] Engineering,” Liege, 2002, p. 1311–1320.
- L. F. L. Torres, *Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o*  
16] *aço 2,25Cr-1Mo envelhecido.*, 2011.
- N. Boes e H. Züchner, “Electrochemical methods for studying diffusion,  
17] permeation and solubility of hydrogen in metals,” *Journal of The Less Common Metals*,  
vol. 49, pp. 223-240, 1976.
- S. S. D. N. Parvathavarthini, “Influence of microstructure on the hydrogen  
18] permeability of 9%Cr–1%Mo ferritic steel,” *Journal of Nuclear Materials*, pp. 35-47, 1  
1 1999.
- J. A. Francis, W. Mazur e H. K. D. H. Bhadeshia, “Type IV cracking in ferritic  
19] power plant steels,” *Materials Science and Technology*, 2006.
- K. Yoshikawa, A. Iseda, M. Yano, F. Masuyama, T. Daikoku e H.Haneda, “1st  
20] Int. Conf. Improved Coal Fired Power Plants,” Palo Alto, CA, 1986.