

## 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

### EFEITOS DO HIDROGÊNIO NAS PROPRIEDADES DE FLUÊNCIA EM AÇOS CENTRIFUGADOS RESISTENTES AO CALOR

C. S. Gonzalez<sup>1</sup>, A. F. Ribeiro<sup>2</sup> e D. S. dos Santos<sup>3</sup>

PEMM-COPPE/ UFRJ, CP 68505 - CEP 21945-970 - Rio de Janeiro – RJ – Brasil,

<sup>1</sup>cintia@metalmat.ufrj.br

<sup>2</sup>andre@metalmat.ufrj.br

<sup>3</sup>dilson@metalmat.ufrj.br

**Resumo** – Amostras de aço inoxidável resistente ao calor do tipo HP 45 modificado com adições de Nb e Ti, comumente usado em plantas nas indústrias química e petroquímica, foram submetidos a tratamento térmico com hidrogênio a baixa e ultra-alta pressões. Sob baixa pressão, 0,1 Pa, o hidrogênio foi inserido num tubo de quartzo e o material foi pré-tratado termicamente por 100 h a 1200 K. Sob alta pressão, 5 GPa, o hidrogênio foi aplicado num recipiente de NaCl e tratado termicamente a 873 e 1073 K por 1 h. Um coalescimento dos carbeto de  $M_{23}C_6$  (M=Fe, Cr, Ni) foi observado em ambos os casos. Em elevadas pressão e temperatura, onde a mobilidade atômica é maior, um intenso coalescimento dos carbeto e o surgimento de trincas associadas foram observadas. O coalescimento induzido pelo hidrogênio pode ser entendido em termos de formação de lacunas que ocorrem nestas condições.

Palavras-Chave: Alta pressão de hidrogênio; carbeto; lacuna; aço resistente ao calor.

**Abstract** - Heat resistant stainless steel type HP45 modified by Nb and Ti additions, which is commonly used in chemical and petrochemical industrial plants, was submitted to hydrogen treatment at low and ultra-high pressures. In the low-pressure experiments, 0.1 Pa, hydrogen was supplied in a quartz tube and the material was heat-treated for 100h at 1200 K. In the high-pressure experiments, 5GPa, hydrogen was supplied in a NaCl container and the material heat-treated at 873 and 1073 K for 1h. A coarsening of the  $M_{23}C_6$  (M=Fe, Cr, Ni) carbides, was observed in both cases, these being of a sharper shape for the low hydrogen pressure condition, compared with previously aged samples. In the high pressure experiments, where the atomic mobility is higher a more intense coarsening of the carbides and the cracks associated with them were observed. The hydrogen-induced phase coarsening can be understood in terms of vacancy formation that occurs under such conditions.

Keywords: High hydrogen pressure; carbide; vacance; heat resistant stainless

## 1. Introdução

O estudo das interações do hidrogênio em metais e ligas tem sido motivado pelo fenômeno de fragilização que pode ocorrer devido às características de segregação do hidrogênio mesmo quando presente a baixas concentrações, como observado por Hirth (1980).

Conforme descrito por Bugaev et al. (1997), o fenômeno de fragilização por hidrogênio em aços inoxidáveis a baixas pressões é atribuído à nucleação de microtrincas ou a formação de fase  $\epsilon$ , sendo mais comum a ocorrência desses mecanismos próximo à temperatura ambiente. A temperaturas intermediárias de 200-500°C, como propuseram Shewmon e Xue (1991), ocorrem reações químicas entre hidrogênio e os carbeto. Neste caso, gás metano é formado e os precipitados são decompostos pelo hidrogênio formando cavidades, tornando-se pontos de nucleação de trincas, conforme mostrado por Shewmon e Anderson (1998).

Várias referências sobre a hidrogenação a altas temperaturas sob elevadas pressões (Fukai e Okuma, 1994; Iwamamoto e Fukai, 1999; Dos Santos et al., 1999), indicam que o hidrogênio promove rápida difusão atômica no metal. Isto é atribuída a geração de um estado superabundante de lacunas no metal. Este fenômeno pode ser explicado pela redução da energia de formação de lacunas durante o aprisionamento de hidrogênio, como descrito por Fukai et al. (1994), que observou este fenômeno em ligas de Ni, Pd e Fe.

Peças de aço na indústria química e petroquímica são normalmente expostas a condições onde a contaminação com hidrogênio pode ocorrer. É particularmente crítico em tubos radiantes em operações em fornos de reforma a temperaturas entre 1073 e 1373 K, onde a fluência é o principal mecanismo de falha.

É bem conhecido que a ruptura por fluência em materiais policristalinos a elevadas temperaturas ocorre principalmente pela nucleação e crescimento de cavidades em contornos de grão ou interfaces entre precipitados e matriz. A coalescência destas cavidades permite a formação de microtrincas que ligam os precipitados, ocasionando a fratura final destes materiais. Um considerável número de trabalhos, tais como os de Shewmon e Xue (1991) e Xu e McLellan (1998), propõem a formação de lacunas como o mecanismo responsável para o aumento da taxa de fluência nos metais e ligas metálicas em altas temperaturas. Este mecanismo pode ser acelerado devido a presença de hidrogênio. O objetivo deste trabalho é apresentar um estudo da transformação induzida pelo hidrogênio na microestrutura dos aços HP 45 modificado pelas adições de Nb e Ti.

## 2. Métodos Experimentais

Aço HP modificado pela adição de Nb e Ti foi produzido na forma de tubo fundido por centrifugação com diâmetro externo de 111,5 mm e espessura da parede de 11,8 mm. A composição química da liga (%peso) é: C-0,41; Cr-25,5; Ni-34,9; Mn-1,03; Si-1,91; Nb-0,78; Ti-0,04 e Fe restante. Amostras foram retiradas ao longo da espessura do tubo. Antes de proceder com a hidrogenação, todas as amostras foram envelhecidas a 1173K por 1000h.

A caracterização metalográfica foi feita em microscópio eletrônico de varredura (MEV). A observação se deu em amostras não atacadas, usando elétrons retroespalhados, sendo possível identificar as diferentes fases como um resultado de diferentes pesos atômicos.

Duas formas de carregamento com hidrogênio foram usadas, sendo elas a alta e baixa pressões. Discos de 7 mm de diâmetro e 0,3 mm de espessura foram tratados termicamente em atmosfera de hidrogênio de 0,1 Pa a 1200 K por 100h. Em tratamentos a alta pressão de hidrogênio, cada amostra foi encapsulada sobreposta por uma fonte interna de hidrogênio, num recipiente de NaCl (7 mm de diâmetro e 8 mm de altura), sendo este recipiente impermeável ao hidrogênio em condições de elevadas temperatura e pressão. Alta pressão de hidrogênio foi aplicada usando uma prensa do tipo **belt** a  $5 \pm 0.01$  GPa por 1h em temperaturas iguais a 873K e 1073 K. A fonte de hidrogênio era uma cápsula de C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>. A amostra foi separada pelo C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> e um disco de BN de 0,1 mm de espessura, no qual impede a difusão de carbono, permitindo o hidrogênio difundir através do BN para formar hidreto em algumas ligas, como no caso do Pd analisado anteriormente por Dos Santos et al. (1999).

## 3. Resultados e Discussão

A figura 1 mostra a micrografia de aço HP 45 modificado na condição bruta de fusão com dois diferentes aumentos. A microestrutura deste aço pode ser descrita como uma matriz austenítica com carbeto de cromo (escuro) dispersos e carbeto de nióbio-titânio (claro) na região interdendrítica, formando uma rede fragmentada.

A figura 2 mostra a microestrutura do aço após o envelhecimento a 1173 K por 1000 h. Uma fina precipitação de carbeto de cromo pode ser observada em coalescimento de fase primária, enquanto que a precipitação secundária refere-se as partículas em forma de cubos e agulha.

A figura 3 mostra a microestrutura do aço HP 45 envelhecido após tratamento com baixa pressão de hidrogênio. Foi observado que o tratamento térmico promoveu o coalescimento da precipitação secundária do tipo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> e a precipitação adicional na região interdendrítica. As modificações microestruturais induzidas pelo hidrogênio são vistas mais claramente na figura 4, onde a amostra foi submetida à alta pressão de hidrogênio, 5 GPa a 1073 K. Neste caso, um importante coalescimento microestrutural nos carbeto primário e secundário foi observado. A

modificação microestrutural, caracterizada pelo coalescimento dos carbeto de Cr, ocorre de forma simultânea com o crescimento da fase rica em Nb. Este comportamento foi explicado por Hirth (1980), onde foi considerada uma elevada estabilidade dos carbeto de Ti na presença do hidrogênio. Por outro lado, pode ser considerado que todo o Nb e Ti estão formando carbeto e, como consequência, não existem mais elementos na matriz para o coalescimento de (Nb, Ti)C. Um ponto importante, que pode ser também observado na figura 4 é a presença de trincas bem definidas em muitos carbeto de Cr.

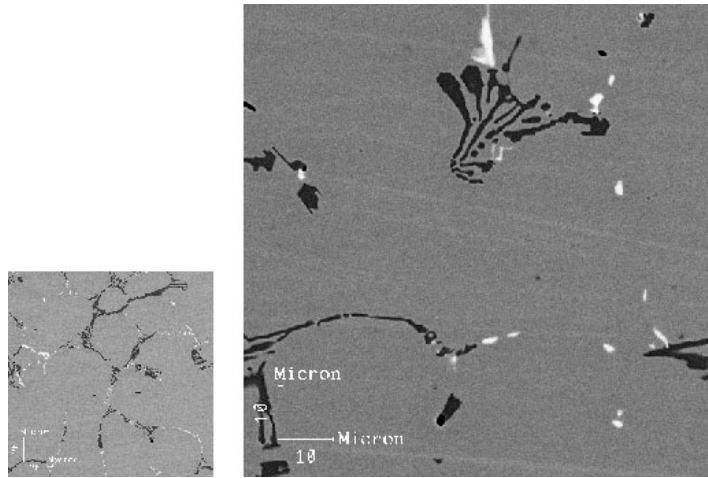


Figura 1. Micrografia típica do aço inoxidável HP 45 com adições de Nb e Ti na condição bruta de fusão.

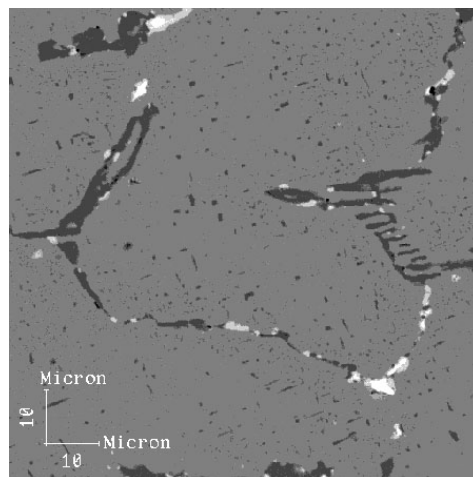


Figura 2. Micrografia típica do aço inoxidável HP 45 após o envelhecimento a 1173 K a 1000 h.

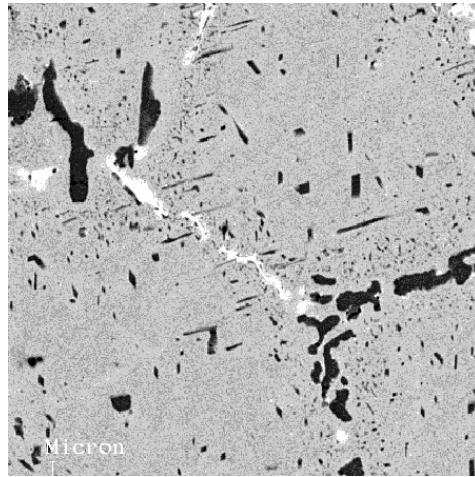


Figura 3. Microestrutura do aço inoxidável HP 45 após tratamento a baixa pressão de hidrogênio de 0,1 Pa por 100 h a 1200 K.

A figura 5 mostra as modificações microestruturais em amostras que foram submetidas à alta pressão de hidrogênio, 5 GPa a 873 K. Neste caso, o coalescimento de carbeto de cromo é visto em escala reduzida. A presença de trincas atravessando os carbeto de cromo e a interface entre a fase rica em Nb ou carbeto de cromo com a matriz, são também observados. Estas trincas foram formadas durante o tratamento de hidrogênio devido ao elevado estado de tensões.

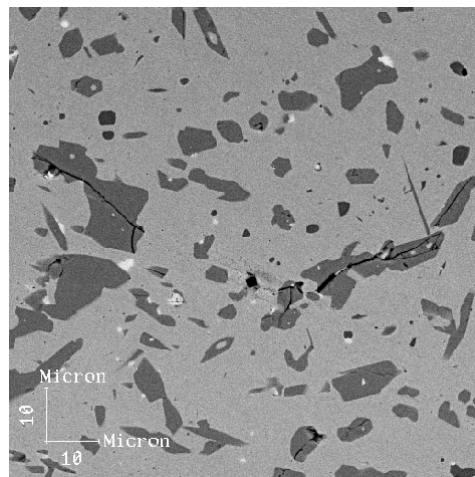


Figura 4. Microestrutura do aço inoxidável HP 45 após tratamento a alta pressão de hidrogênio de 5 GPa a 1073 K.

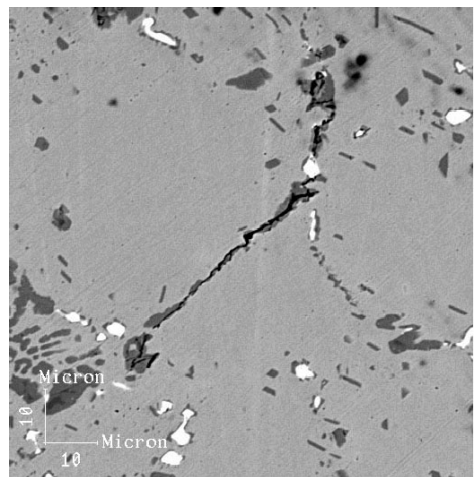


Figura 5. Microestrutura do aço inoxidável HP 45 após tratamento a alta pressão de hidrogênio de 5 GPa a 873 K.

A figura 6 mostra a microestrutura da amostra relativa a figura 5 com um aumento superior, após tratamento térmico a 1073 K por 1 h. O tratamento foi feito para promover a difusão dos defeitos para a superfície, gerados durante o tratamento de hidrogenação. A formação de defeitos com forma triangular pode ser observado. Isto foi sugerido por Hull e Bacon (1984) e Kiritani et al. (1999) como uma condensação de lacunas com falhas de empilhamento tetraédrico que é comum ocorrer em metais e ligas cfc.

O mecanismo de coalescimento dos carbeto induzido pelo hidrogênio pode ser entendido com base na formação de lacunas. Este fenômeno é suportado por recentes resultados obtidos por Fukai et al. (2002), no qual observou a formação de 19 at% de lacunas no Fe puro após ser aplicado uma pressão de 4,7 GPa a 1053 K. Se neste caso, um estado superabundante de lacunas é produzido nas ligas, é possível que um grande número destas lacunas sejam usadas para promover uma rápida difusão na liga, sendo o principal mecanismo de auto-difusão nos metais, como estudado por Hayashi et al. (1998) e Philibert (1991).

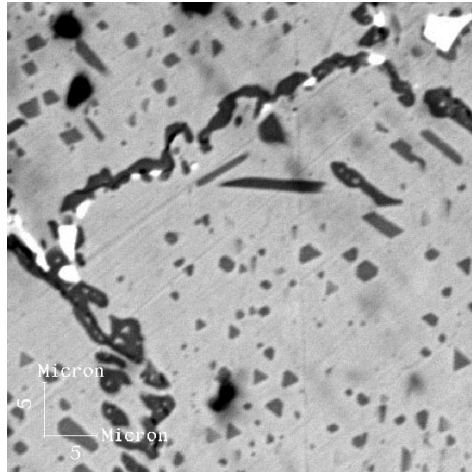


Figura 6. Maior aumento da microestrutura do aço inoxidável HP 45, mostrada na figura 5 após tratamento térmico a 1073 K por 1 h.

#### 4. Conclusões

A hidrogenação em aços inoxidáveis induz um coalescimento de carbeto de cromo, sendo mais pronunciado a alta pressão de hidrogênio. Isto ocorre devido à indução da migração do hidrogênio na rede, gerando um estado superabundante de lacunas. O mesmo comportamento do coalescimento dos carbeto não pode ser observado no caso do (Nb, Ti)C no qual demonstra a maior estabilidade destes carbeto na presença de hidrogênio. Trincas que atravessam os carbeto de cromo e se propagam na interface de (Nb, Ti)C com a matriz e com carbeto de cromo-matriz.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP e aos órgãos: CTPETRO/FINEP, CNPq, FAPERJ e CAPES pelo suporte financeiro e também ao professor L.H.Almeida pela discussão dos resultados.

#### 6. Referências

- BUGAEV, V. N, GAVNLJUK V. G, PETROV Y, TARASENKO A. V. *Int. J. of Hydrogen Energy*, v. 22 2/3, p. 213, 1997.
- DOS SANTOS D.S, MIRAGLIA S, FRUCHART D, J. *Alloys and Compounds*, p. 291, 1999, L1.
- FUKAI Y, MORI K, SHINOMIYA H. J. *Alloys and Compounds* 1, 2002, to be published.
- FUKAI Y, OKUMA N. *Phys. Rev. Lett.* 73, p. 1640, 1994.
- HAYASHI E, KUROKAWA Y, FUKAI Y. *Physical Review Letters*, v. 80, n. 23, Jun. 1998.
- HIRTH, J. P. *Metallurgical Transaction*, v. 11A, p. 861, 1980.
- HULL D, BACON D. J. *Introduction to dislocations Int.*, Series on Materials Science and Technology, v. 37, Butterworth-Heinemann Ltd, 1984.
- IWAMAMOTO M, FUKAI Y. *Materials transactions, JIM*, v. 40, n. 7, p. 606, 1999.

- KIRITANI M, SATOH Y, KIZUKA Y, ARAKAWA K, OGASAWARA Y, ARAI S, SHIMOMURA Y. *Phil. Mag. Letter* 79, p. 763, 1999.
- PHILIBERT J, *Atom movements diffusion and mass transport in solids*, Les editions de Physique, 1991.
- SHEWMON, P. G, XUE Y.H. *Metallurgical Transaction*, v. 22A, p. 2703, 1991.
- SHEWMON P, ANDERSON P. *Acta Materialia*, v. 46, n. 14, p. 4861, 1998.
- XU Z. R, MCLELLAN R. B. *Acta Materialia*, v. 46, n. 13, p. 4543, 1998.