

Gabriel Aguiar da Costa

Cinética do ataque por hidrogênio  
em alta temperatura (HTHA) em  
aços usando modelamento  
matemático

São Paulo  
2021

Gabriel Aguiar da Costa

# Cinética do ataque por hidrogênio em alta temperatura (HTHA) em aços usando modelamento matemático

Trabalho de formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade  
de São Paulo

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Cesar Roberto  
de Farias Azevedo

Coorientadora: Luiza de Brito Fantin

São Paulo  
2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

#### Catálogo-na-publicação

Costa, Gabriel Aguiar

Cinética do ataque por hidrogênio em alta temperatura (HTHA) em aços usando modelamento matemático / G. A. Costa -- São Paulo, 2021. 75 p.

Orientador: Cesar Roberto de Farias Azevedo

Coorientadora: Luiza de Brito Fantin

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Ataque por hidrogênio 2. HTHA 3. Modelamento matemático 4. Revestimentos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

*Dedico este trabalho aos meus pais  
que sempre me inspiraram a dar o meu melhor e  
sempre colocaram minha educação em primeiro lugar.*

## **Agradecimentos**

À Universidade de São Paulo e seus funcionários, por proporcionar um ambiente propício ao aprendizado e para o desenvolvimento pessoal de seus alunos, pelo ensino de qualidade e por possibilitar minha formação.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cesar Roberto de Farias Azevedo, pela disposição, pela disponibilidade, pelos conselhos e sugestões e, principalmente, por me inspirar a me desafiar e dar o meu melhor.

À minha coorientadora, Luiza de Brito Fantin, pela disponibilidade, pelas discussões, pelas sugestões e por toda ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos Flávio Yusaku Nakaya, Rafael Kenji Nishimura e Ana Mayumi Pupin, pelo apoio e pela companhia nos momentos necessários.

## RESUMO

O ataque por hidrogênio a alta temperatura (HTHA) é causado pela introdução de hidrogênio no aço a alta pressão de hidrogênio e alta temperatura, se acumulando em interfaces como contornos de grão, reagindo com o carbono disponível e formando cavidades contendo gás metano a alta pressão e causando a decarbonetação interna do material. O crescimento e coalescimento de cavidades gera fissuras internas, levando à perda das propriedades mecânicas de forma irreversível. Devido aos problemas e acidentes que este dano causa na indústria petroquímica e química e a inconsistência dos limites operacionais definidos pelas curvas de Nelson das normas API, há a procura por um melhor entendimento do dano e a busca por medidas que aumentem a resistência ao mesmo. Assim, com objetivo de analisar o efeito de diferentes variáveis e a influência de revestimentos do tipo barreira de permeabilidade, utilizou-se um modelo de cinética de crescimento de cavidades. Apesar das limitações do modelo utilizado, os resultados indicaram que a utilização de materiais com menor atividade do carbono, maior resistência à fluência e grãos mais refinados são mais resistentes ao dano. Também se observou que o aumento da temperatura e a ação de forças externas aceleram a cinética do dano. Por fim, a utilização de barreiras de permeabilidade pode reduzir significativamente a pressão atuando sobre o material e reduzir a cinética do HTHA. Sugestões para a continuidade deste trabalho foram feitas com relação à melhoria do modelo e validação experimental.

## Abstract

High Temperature Hydrogen Attack (HTHA) is caused by the introduction of hydrogen into steel at high hydrogen pressure and high temperature, accumulating at interfaces such as grain boundaries, reacting with the carbon available and forming cavities containing high pressure methane gas, leading to internal decarburization of the material. The cavity growth and their coalescence generate internal cracks, resulting in irreversible loss of mechanical properties. Due to the problems and accidents caused by HTHA in the petrochemical and chemical industry and the inconsistency of the operational limits defined by the Nelson curves of API standards, the search for a better understanding of the damage and the search for measures that increase its resistance is needed. Thus, in order to analyze the effect of different variables and the influence of permeability barrier coatings, a cavity growth kinetics model was used. Despite the limitations of the model used, the results showed that the use of materials with lower carbon activity, greater creep resistance and refined grains are more resistant to the attack. It was also observed that the increase in temperature and the influence of external applied stresses accelerate HTHA kinetics. Finally, the use of permeability barriers can significantly reduce the pressure acting over the material and reduce hydrogen attack kinetics. Suggestions for the continuation of this work were made regarding the improvement of the model and experimental validation.

## Lista de Figuras

- Figura 1 – Panorama da frequência de publicações sobre HTHA entre 1930 e 2020. Pontos demarcados: 1- Segunda guerra mundial; 2- Pesquisa patrocinada pela API; 3- Explosão de refinaria no Japão; 4- Remoção da curva do C-0,5Mo da norma API RP 941; 5- Explosão de refinaria nos Estados Unidos; 6- Mudança na curva de aço carbono na norma API RP 941. Fonte: [2] ..... 2
- Figura 2 – Primeiras curvas de Nelson de limite de operação, publicadas em 1949, redesenhadas a partir das curvas originais. As linhas cheias denotam os limites para o ataque interno, enquanto as linhas pontilhadas a descarbonetação superficial. Fonte: [2] ..... 3
- Figura 3 – Diagrama de fases do hidrogênio, onde Tt é o ponto triplo e Tc a temperatura crítica. Fonte: [5] ..... 4
- Figura 4 – Sítios octaédricos (O) e tetraédricos (T) dos sistemas a) Cúbico de face centrada (CFC) b) Hexagonal compacto c) Cúbico de corpo centrado (CCC). Fonte: [11] ..... 6
- Figura 5 – Sítios aprisionadores de hidrogênio. a) posição intersticial; b) armadilhas de superfície; c) armadilhas de subsuperfície; d) contornos de grão; e) discordâncias; f) lacunas. Fonte: [14] ..... 7
- Figura 6 – Solubilidade por inverso da temperatura para o ferro e os aços carbono 1010, 1020, 1035, 1065, 1095 (Gráfico à esquerda); e solubilidade para aço carbono 1065 temperado e revenido, cementita esferoidizada e normalizado (gráfico à direita). Fonte: [22] ..... 15
- Figura 7 – Coeficiente de difusão por inverso da temperatura para o ferro e os aços carbono 1010, 1020, 1035, 1065, 1095, comparando com as curvas obtidas pelos autores Oriani e Nelson (gráfico à esquerda); e coeficiente de difusão para aço carbono 1065 temperado e revenido, cementita esferoidizada e normalizado (gráfico à direita). Fonte: [22] ..... 16
- Figura 8 – Coeficiente de difusão do hidrogênio em ferrita, austenita, cádmio, estanho e níquel. Fonte: [24] ..... 17

Figura 9 – Morfologia do HTHA em um aço carbono: **a)** observação de fissuras intergranulares indicadas pelas setas, presença de colônias de perlitas nas regiões superior e central da imagem e descarburização da região da colônia mais próxima das fissuras (centro da figura), em um aumento de 1000X; **b)** detalhe em cavidades formadas entre dois grãos ferríticos, em um aumento de 10000X. Fonte: [2] ..... 20

Figura 10 – Fractografia de amostras obtidas por *Cryo-Cracking*, exibindo região de fratura transgranular à direita, região de contorno de grão possuindo uma grande densidade de cavidades (diâmetro médio de  $0,15 \pm 0,08 \mu\text{m}$ ) ao centro próximo a uma estrutura lamelar perlítica na região superior esquerda. Fonte: Acervo pessoal da coorientadora. .... 21

Figura 11 – Trocador de calor da refinaria Tesoro em que ocorreu a falha. Nesta observa-se a ruptura do casco do trocador à direita. Fonte: [32] ..... 22

Figura 12 – Porcentagem de dano HTHA (relativo à redução da área em ensaio de tração) em função do tempo de exposição para aço carbono comercial à pressão parcial de hidrogênio de 700 psi e 482°C (linha pontilhada) ou 427°C (linha cheia). Estágios do ataque: 1 – Incubação; 2- Ataque rápido; 3- Transição; 4- Estado estacionário. Fonte: [2]..... 25

Figura 13 – Evolução do dano por HTHA em uma microestrutura ferrítica/perlítica: 1 – Iniciação ou incubação; 2 e 3 – Formação das primeiras cavidades; 4 – Cavitação dos contornos de grão e crescimento; 5 – Coalescimento de cavidades; 6 – Formação e crescimento de trincas. Fonte: [44] ..... 25

Figura 14 – Figura esquemática do modelo unidimensional de crescimento de cavidades de Dadfarnia. Região A é a região livre de cavidades, que restringe o crescimento das cavidades na Região B. O crescimento das cavidades provoca um crescimento na tensão em A ( $\sigma_A$ ) e uma diminuição na tensão em B ( $\sigma_B$ ), enquanto a tensão externa é constante ( $\sigma_\infty$ ). CG representa o contorno de grão. Fonte: figura adaptada da referência [4]. .... 36

Figura 15 – Desenho esquemático do modelo proposto por Van der Burg *et al.* de um contorno de grão contendo cavidades com pressão interna  $p$ , diâmetro  $2a$ , distância entre os centros de duas cavidades vizinhas  $2b$ , ângulo de curvatura  $\psi$ ,

sob aplicação das tensões externas S e T. Fonte: figura adaptada da referência [60]. ..... 39

Figura 16 – Cinética de crescimento das cavidades para um aço carbono com tamanho de grão ferrítico  $L = 27 \mu\text{m}$ , densidade de cavidades  $\rho = 0,02 / \mu\text{m}^2$  e fração de contornos cavitados  $fb = 0,11$ , exposto a uma pressão de hidrogênio de 13,8 MPa à 550°C e ação de uma tensão externa de 110 MPa. O diâmetro da cavidade inicial é dado por  $2a_0 = 0,02b = 0,01/\rho$  e considera-se seu crescimento até que  $(a/b)_{crít} = 1/3$ . ..... 50

Figura 17 - Cinética de crescimento das cavidades para um aço Cr-Mo com tamanho de grão ferrítico  $L = 27 \mu\text{m}$ , densidade de cavidades  $\rho = 0,02 / \mu\text{m}^2$  e fração de contornos cavitados  $fb = 0,11$ , exposto a uma pressão de hidrogênio de 13,8 MPa à 550°C e ação de uma tensão externa de 110 MPa. O diâmetro da cavidade inicial é dado por  $2a_0 = 0,02b = 0,01/\rho$  e considera-se seu crescimento até que  $(a/b)_{crít} = 1/3$ . ..... 51

Figura 18 – Comparativo da cinética de crescimento das cavidades entre os aços carbono (curva vermelha) e Cr-Mo (curva azul) com tamanho de grão ferrítico  $L = 27 \mu\text{m}$ , densidade de cavidades  $\rho = 0,02 / \mu\text{m}^2$  e fração de contornos cavitados  $fb = 0,11$ , exposto a uma pressão de hidrogênio de 13,8 MPa à 550°C e ação de uma tensão externa de 110 MPa. O diâmetro da cavidade inicial é dado por  $2a_0 = 0,02b = 0,01/\rho$  e considera-se seu crescimento até que  $(a/b)_{crít} = 1/3$ . ..... 52

Figura 19 - Comparação entre cinética de crescimento das cavidades para os aços **a)** carbono e **b)** 2,25Cr-1Mo com fração de contornos cavitados de 0,11 e 0,22, com tamanho de grão ferrítico de  $27 \mu\text{m}$  e densidade numérica de cavidades de  $0,02/\mu\text{m}^2$ , exposto a uma pressão de hidrogênio de 13,8 MPa à 500 °C e ação de uma tensão externa de 110 MPa. O diâmetro da cavidade inicial é dado por  $2a_0 = 0,02b = 0,01/\rho$  e considera-se seu crescimento até que  $(a/b)_{crít} = 1/3$ . ..... 54

Figura 20 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do aço carbono 0,5Mo expostos à 6,2 MPa de hidrogênio à 482°C por 1248 horas em dois tratamentos térmicos diferentes: normalizado e revenido (N&T) e o recozido (A&T). É possível observar uma maior fração cavitada do contorno de grão no aço recozido que no aço normalizado e revenido. Fonte: [31]..... 55

Figura 21 - Comparação entre cinética de crescimento das cavidades para os aços **a)** carbono e **b)** 2,25Cr-1Mo com densidade numérica de cavidades de  $0,02/\mu\text{m}^2$  e  $0,05/\mu\text{m}^2$ , com tamanho de grão ferrítico de  $27\ \mu\text{m}$  e fração de contornos cavitados  $fb = 0,11$ , exposto a uma pressão de hidrogênio de  $13,8\ \text{MPa}$  à  $500\ ^\circ\text{C}$  e ação de uma tensão externa de  $110\ \text{MPa}$ . O diâmetro da cavidade inicial é dado por  $2a_0 = 0,02b = 0,01/\rho$  e considera-se seu crescimento até que  $(a/b)_{\text{crít}} = 1/3$ . ..... 56

Figura 22 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do aço carbono 0,5Mo expostos à  $6,2\ \text{MPa}$  de hidrogênio à  $482^\circ\text{C}$  por 1248 horas com duas composições diferentes: MCP-3 (teor de carbono  $0,21\%$  e teor de molibdênio  $0,48\%$  em massa) e MCP-13 (teor de carbono  $0,15\%$  e teor de molibdênio  $0,57\%$  em massa), ambos normalizados e revenidos (N&T). É possível observar uma maior fração cavitada e uma maior densidade de cavidades no aço de maior teor de carbono MCP-3. Fonte: [31] ..... 57

Figura 23 - Comparação entre cinética de crescimento das cavidades para os aços **a)** carbono e **b)** 2,25Cr-1Mo com tamanho de grão ferrítico de  $27\ \mu\text{m}$ ,  $50\ \mu\text{m}$  e  $5\ \mu\text{m}$ , com densidade de cavidades  $\rho = 0,02/\mu\text{m}^2$  e fração de contornos cavitados  $fb = 0,11$ , exposto a uma pressão de hidrogênio de  $13,8\ \text{MPa}$  à  $500\ ^\circ\text{C}$  e ação de uma tensão externa de  $110\ \text{MPa}$ . O diâmetro da cavidade inicial é dado por  $2a_0 = 0,02b = 0,01/\rho$  e considera-se seu crescimento até que  $(a/b)_{\text{crít}} = 1/3$  para  $L = 27\ \mu\text{m}$  e  $L = 50\ \mu\text{m}$ . ..... 58

Figura 24 - Comparação entre cinética de crescimento das cavidades para os aços **a)** carbono e **b)** 2,25Cr-1Mo em  $500^\circ\text{C}$  e  $550^\circ\text{C}$ , com tamanho de grão ferrítico  $L = 27\ \mu\text{m}$ , densidade de cavidades  $\rho = 0,02/\mu\text{m}^2$  e fração de contornos cavitados  $fb = 0,11$ , exposto a uma pressão de hidrogênio de  $13,8\ \text{MPa}$  e ação de uma tensão externa de  $110\ \text{MPa}$ . O diâmetro da cavidade inicial é dado por  $2a_0 = 0,02b = 0,01/\rho$  e considera-se seu crescimento até que  $(a/b)_{\text{crít}} = 1/3$ . ..... 60

Figura 25 - Comparação entre cinética de crescimento das cavidades para os aços **a)** carbono e **b)** 2,25Cr-1Mo sob ação de uma tensão externa de  $80\ \text{MPa}$  e  $110\ \text{MPa}$ , com tamanho de grão ferrítico de  $27\ \mu\text{m}$ , densidade numérica de cavidades de  $0,02/\mu\text{m}^2$  e fração de contornos cavitados de  $0,11$ , exposto a uma pressão de

hidrogênio de 13,8 MPa à 550 °C. O diâmetro da cavidade inicial é dado por  $2a_0 = 0,02b = 0,01/\rho$  e considera-se seu crescimento até que  $(a/b)_{crít} = 1/3$ . ..... 62

Figura 26 - Comparação entre cinética de crescimento das cavidades para os aços **a)** carbono e **b)** 2,25Cr-1Mo com diferentes revestimentos, com tamanho de grão ferrítico de 27  $\mu\text{m}$ , densidade numérica de cavidades de 0,02/ $\mu\text{m}^2$  e fração de contornos cavitados de 0,11, exposto a uma pressão de hidrogênio de 13,8 MPa à 550 °C sob ação de uma tensão externa de 110 MPa. O diâmetro da cavidade inicial é dado por  $2a_0 = 0,02b = 0,01/\rho$  e considera-se seu crescimento até que  $(a/b)_{crít} = 1/3$ . ..... 65

Figura 27 – Taxa de deformação devido ao HTHA em diferentes temperaturas para aços carbono e 2,25%Cr-1,0%Mo, obtidas pelo modelo proposto por Parthasarathy (curvas pretas), pelo modelo utilizado neste trabalho (curva vermelha para aços carbono e curva azul para aço 2,25%Cr-1,0%Mo), e dados experimentais obtidos por dilatométrica. Curvas considerando pressão de 20 MPa de  $\text{H}_2$ , ausência do efeito de tensões externas, tamanhos de grão de 20  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$  e distância entre cavidades 0,5  $\mu\text{m}$  e 5,0  $\mu\text{m}$ , para o aço carbono e aço 2,25%Cr-1,0%Mo, respectivamente. Fonte: Figura adaptada da referência [38]. ..... 69

## Lista de Tabelas

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – Permeabilidade de diferentes materiais, para as temperaturas de 500 °C ou 400 °C e em ordem decrescente.....                                                                                                                                                                                                     | 18 |
| Tabela 2 – Dados de permeabilidade ao hidrogênio para o substrato e para os revestimentos selecionados. ....                                                                                                                                                                                                                | 48 |
| Tabela 3 – Redução percentual da pressão de hidrogênio para diferentes revestimentos na com espessura de 500 µm, para o aço inoxidável, molibdênio e cobre, e 50 µm, para a liga de FeAl com cobertura de óxido de alumínio, em um substrato de aço carbono de espessura de 10 mm à 500 °C.....                             | 64 |
| Tabela 4 - Redução percentual da pressão de hidrogênio para diferentes revestimentos na com espessura de 500 µm, para o aço inoxidável, molibdênio e cobre, e 50 µm, para a liga de FeAl com cobertura de óxido de alumínio, em um substrato de aço Cr-Mo de espessura de 10 mm à 500 °C.....                               | 64 |
| Tabela 5 – Aumento percentual no tempo de vida dos aços carbono e Cr-Mo com a utilização de diferentes revestimentos, com espessura de 500 µm, para o aço inoxidável, molibdênio e cobre, e 50 µm, para a liga de FeAl com cobertura de óxido de alumínio, em substrato de espessura de 10 mm a temperatura de 500 °C. .... | 66 |

## Lista de Abreviaturas e Siglas

API – “*American Petroleum Institute*”

CSB – “*U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board*”

HTHA – “*High temperature hydrogen attack*” ou ataque por hidrogênio em alta temperatura

HIC – “*Hydrogen induced cracking*” ou trincamento induzido por hidrogênio

HB – “*Hydrogen Blistering*” ou empolamento por hidrogênio

PWHT – “*Post weld heat treatment*” ou tratamento térmico pós soldagem

## Sumário

|       |                                                                 |    |
|-------|-----------------------------------------------------------------|----|
| 1     | Introdução .....                                                | 1  |
| 2     | Revisão Bibliográfica.....                                      | 4  |
| 2.1   | Interação hidrogênio-metal .....                                | 4  |
| 2.1.1 | Características do hidrogênio .....                             | 4  |
| 2.1.2 | Hidrogênio no reticulado do ferro .....                         | 5  |
| 2.1.3 | Sítios aprisionadores de hidrogênio .....                       | 7  |
| 2.2   | Fontes de hidrogênio .....                                      | 9  |
| 2.3   | Dissolução, solubilidade e difusão do hidrogênio no aço .....   | 11 |
| 2.3.1 | Dissolução do hidrogênio no aço .....                           | 11 |
| 2.3.2 | Solubilidade, difusão e permeabilidade do hidrogênio .....      | 12 |
| 2.4   | Ataque por hidrogênio em alta temperatura (HTHA) .....          | 19 |
| 2.4.1 | Mecanismos do HTHA .....                                        | 23 |
| 2.4.2 | Etapas do dano .....                                            | 24 |
| 2.4.3 | Principais fatores que afetam o HTHA .....                      | 27 |
| 2.4.4 | Medidas preventivas .....                                       | 29 |
| 2.4.5 | Inspeção .....                                                  | 30 |
| 2.5   | Modelamento do HTHA .....                                       | 31 |
| 3     | Objetivos .....                                                 | 34 |
| 4     | Metodologia.....                                                | 35 |
| 4.1   | Modelo de HTHA .....                                            | 36 |
| 4.2   | Efeito do revestimento .....                                    | 45 |
| 4.3   | Materiais e parâmetros .....                                    | 46 |
| 4.3.1 | Material base ou substrato .....                                | 46 |
| 4.3.2 | Revestimentos .....                                             | 47 |
| 4.3.3 | Outros parâmetros .....                                         | 48 |
| 4.4   | Simulação numérica do ataque e rotina de cálculo .....          | 49 |
| 5     | Resultados .....                                                | 50 |
| 5.1   | Cinética do HTHA nos substratos .....                           | 50 |
| 5.2   | Principais variáveis que afetam a cinética do dano .....        | 53 |
| 5.2.1 | Efeito da fração cavitada dos contornos de grão ( $fb$ ): ..... | 54 |
| 5.2.2 | Efeito da densidade numérica de cavidades ( $\rho$ ): .....     | 56 |
| 5.2.3 | Efeito do tamanho de grão (L): .....                            | 58 |

|       |                                                        |    |
|-------|--------------------------------------------------------|----|
| 5.2.4 | Efeito da temperatura (T):.....                        | 60 |
| 5.2.5 | Efeito de tensões externas ( $\sigma_{\infty}$ ):..... | 62 |
| 5.3   | Efeito dos revestimentos.....                          | 64 |
| 6     | Discussão.....                                         | 68 |
| 7     | Conclusões .....                                       | 75 |
| 8     | Recomendações para trabalhos futuros .....             | 76 |
| 9     | Referências .....                                      | 77 |

## 1 Introdução

O desenvolvimento de processos que trabalhavam com hidrogênio, de forma direta ou indireta, a altas temperaturas e pressões no início do século XX trouxeram consigo um tipo de dano até então desconhecido. O processo de síntese de amônia em reatores contendo a mistura gasosa de nitrogênio e hidrogênio a alta temperatura e pressão, conhecido como processo Haber-Bosch, passou a revelar um problema em que os materiais expostos ao hidrogênio perdiam suas propriedades mecânicas repentinamente.

A experiência com os reatores do processo Haber-Bosch mostraram susceptibilidade dos aços carbono ao ataque por hidrogênio em alta temperatura (HTHA), mas também o aumento de sua resistência ao dano com a adição de elementos de liga como cromo, molibdênio, tungstênio entre outros formadores de carbonetos [1]. Contudo, o problema não se resume apenas aos reatores para síntetização da amônia. A expansão e criação de processos em que se tem hidrogênio a alta pressão e temperatura, como nas refinarias de petróleo, plantas petroquímicas e indústria química, elevaram a importância de se entender melhor e desenvolver medidas que mantenham a integridade dos equipamentos e evitem acidentes.

A relevância deste tema e o número de pesquisas centradas no assunto tem variado desde o começo do século XX de acordo com eventos ligados a esse tipo de dano. Poorhaydari [2] apresenta um panorama da frequência de publicações de 1930 à 2020 sobre o tema após analisar cerca de 320 artigos, como exibido na Figura 1 abaixo. Neste o autor destaca alguns marcos como a segunda guerra mundial, onde os principais polos de pesquisa na área eram na Alemanha e nos Estados Unidos, sendo o primeiro pico gerado após a guerra envolvido com as primeiras curvas de Nelson para diferentes aços. O desenvolvimento de pesquisas patrocinadas pela API, além das posteriores modificações nas normas também tiveram um papel de aumentar a relevância do tema. Por fim, os acidentes também foram outro fator que incentivou novas pesquisas na área, em especial no caso da explosão na refinaria japonesa Kashima Oil, na década de 80, causando um incêndio e a morte de 5 pessoas e

3 casos de ferimentos graves, e a explosão na refinaria americana Tesoro, em 2010, causando outro incêndio e a morte de 7 pessoas.

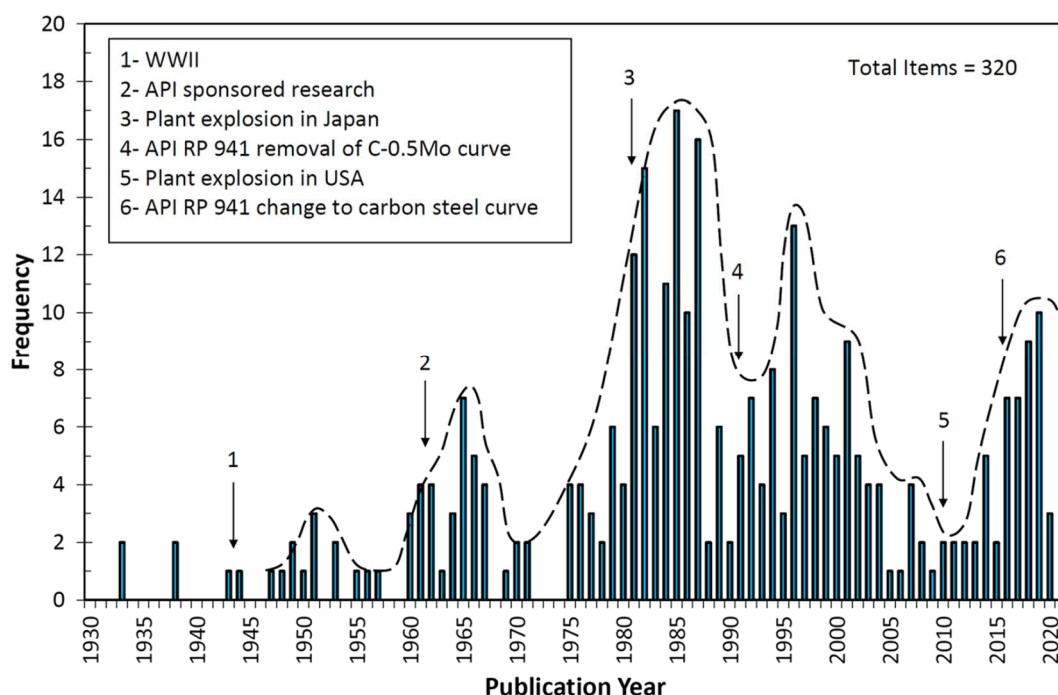


Figura 1 – Panorama da frequência de publicações sobre HTHA entre 1930 e 2020. Pontos demarcados: 1- Segunda guerra mundial; 2- Pesquisa patrocinada pela API; 3- Explosão de refinaria no Japão; 4- Remoção da curva do C-0,5Mo da norma API RP 941; 5- Explosão de refinaria nos Estados Unidos; 6- Mudança na curva de aço carbono na norma API RP 941. Fonte: [2]

Após décadas de desenvolvimento no estudo sobre o HTHA e a interação do hidrogênio com os materiais, explicações sobre os motivos para ocorrência do dano e seus mecanismos, assim como o efeito de variáveis como microestrutura, composição, pressão de hidrogênio, temperatura e efeito de tensões externas, estão presentes na literatura. Contudo, as principais referências para prevenção do HTHA hoje continuam sendo as normas API e as curvas de Nelson, que são curvas baseadas na experiência e observação das falhas ocorridas para diferentes materiais. Estas curvas oferecem o limite de temperatura para uma dada pressão parcial de hidrogênio em que o material poderia operar, por tempo indeterminado, sem falhar por HTHA, como na Figura 2 abaixo. Assim, essa acaba sendo uma das principais formas de selecionar o material do equipamento para resistir às condições de operação. Entretanto, a ocorrência de acidentes tem mostrado que a confiabilidade destas curvas não é suficiente e acaba por exigir um estudo mais profundo do fenômeno para obter modelos e formas de prevenção mais assertivos [3].

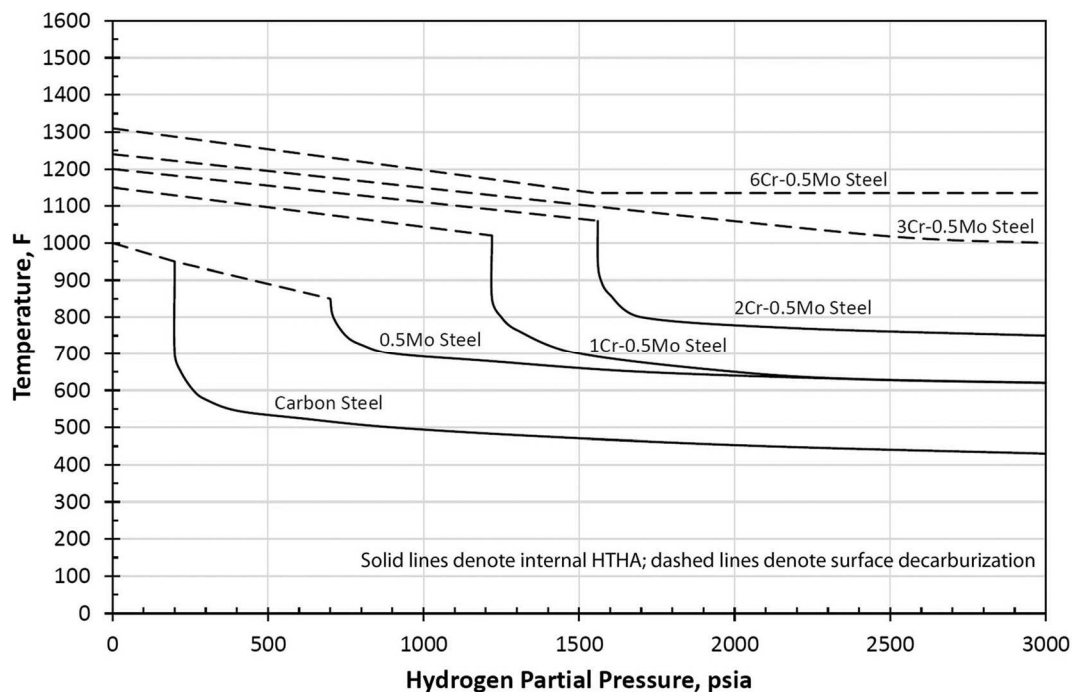


Figura 2 – Primeiras curvas de Nelson de limite de operação, publicadas em 1949, redesenhadas a partir das curvas originais. As linhas cheias denotam os limites para o ataque interno, enquanto as linhas pontilhadas a decarbonetação superficial. Fonte: [2]

Desta forma, neste trabalho, primeiramente revisou-se os principais conceitos envolvendo a interação do hidrogênio com aço e outros materiais e o conhecimento desenvolvido sobre o dano, e posteriormente, utilizando do modelamento matemático proposto por Dadfarnia *et al.* [4], analisou-se a cinética do ataque e consequente resistência ao dano de um aço carbono e um aço Cr-Mo, com o objetivo de analisar a influência de diferentes variáveis relativas ao ataque e a utilização de revestimentos como uma possível medida preventiva.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Interação hidrogênio-metal

O entendimento da interação do hidrogênio e os metais, em especial o aço, tem relação com um maior conhecimento da origem dos danos causados por este nos materiais. Características como tamanho, posição intersticial, deformação no reticulado, sítios preferenciais revelam mais sobre as regiões suscetíveis ao dano e formas de evitar que estes ocorram ou reduzir seus efeitos.

#### 2.1.1 Características do hidrogênio

O hidrogênio, como elemento químico, possui 3 isótopos (prótio, deutério e trítio), sendo o prótio o seu isótopo mais comum na natureza, com o núcleo composto apenas por um próton. Em condições médias de temperatura e pressão, este se apresenta no estado de molécula diatômica e pode formar as fases sólida, líquida e gasosa, de acordo com seu diagrama de fases (Figura 3) [5].

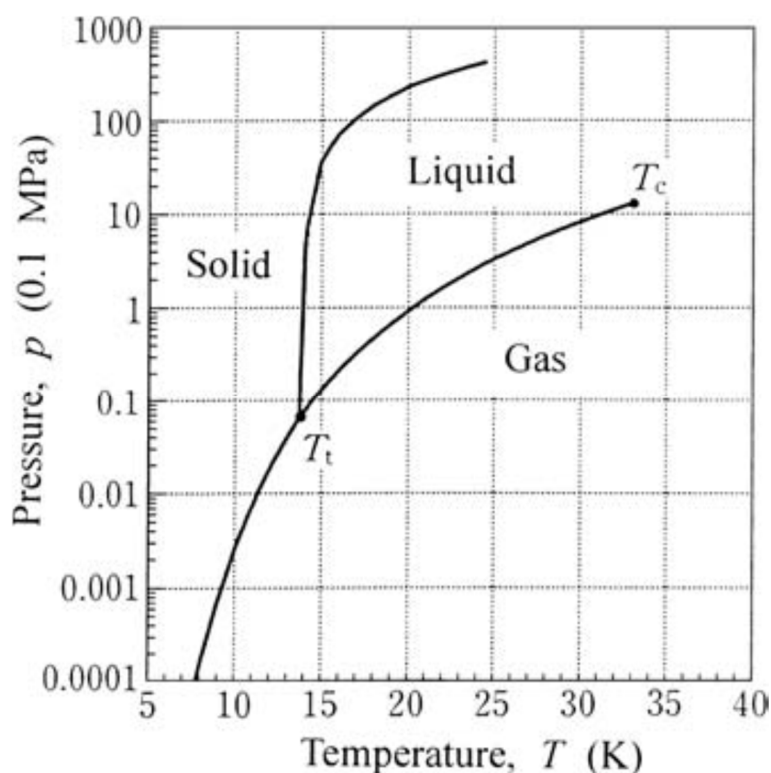


Figura 3 – Diagrama de fases do hidrogênio, onde  $T_t$  é o ponto triplo e  $T_c$  a temperatura crítica. Fonte: [5]

Propriedades como a eletronegatividade média, raio atômico pequeno e massa nuclear pequena implicam na interação que o hidrogênio tem com os metais quando dissolvido em seu reticulado. A média eletronegatividade do hidrogênio o coloca como uma espécie que apresenta versatilidade em suas interações com outras espécies químicas. No caso do ferro, este é capaz de formar uma solução sólida com o hidrogênio como soluto intersticial. Porém, pode formar compostos covalentes com não metais, como carbono, ou até hidretos com metais como o titânio [5].

Sobre seu tamanho, este depende da carga do hidrogênio, sendo o hidrogênio neutro  $H^0$  com raio de 0,529 Å e sua forma  $H^+$  (próton) com raio da ordem de  $10^{-5}$  Å [5, 6]. Sua presença em solução sólida com metais é feita na forma neutra, com algumas influências dos átomos do metal. Já sua baixa massa nuclear em relação ao metal, quando em solução sólida, implica na energia de vibração do hidrogênio ser muito maior que a do metal [5].

### **2.1.2 Hidrogênio no reticulado do ferro**

O hidrogênio quando em solução sólida com o ferro ou aço ocupa posições intersticiais, sendo o tipo de intersticial dependente da fase matriz e da deformação elástica causada na acomodação deste átomo de hidrogênio. Mesmo que seu raio atômico seja pequeno quando comparado a outros intersticiais, como o carbono, este causa uma distorção no reticulado [5, 7]. De acordo com o estudo de Tetelman *et al.* [8], a magnitude desta distorção quando observando a mudança do parâmetro de rede, após carregar catódicamente 0,2% de hidrogênio em fração atômica, não é maior que 0,01%.

Entretanto, como este induz uma deformação no reticulado, existem sítios preferenciais onde o hidrogênio minimiza a energia que introduz no sistema. Como átomo intersticial, é importante saber as posições intersticiais que este ocupa e, além disso, outros pontos ou regiões que possam conter esse hidrogênio, como os defeitos cristalinos.

No caso da fase ferrita, ou fase alfa do aço, o sistema cristalino cúbico de corpo centrado (CCC) acomoda o hidrogênio, preferencialmente, nos sítios tetraédricos ( $\approx 0,37$  Å) em relação aos sítios octaédricos ( $\approx 0,19$  Å) [7, 9, 10]. Já

no caso da austenita, ou fase gama, o sítio preferencial do sistema cúbico de fase centrada (CFC) é o octaédrico ( $\approx 0,52 \text{ \AA}$ ) em relação ao tetraédrico ( $\approx 0,28 \text{ \AA}$ ) [9, 10, 11]. Isso devido ao maior tamanho dos interstícios tetraédricos no CCC e dos octaédricos no CFC (calculados considerando o raio atômico do ferro  $1,26 \text{ \AA}$  [12]), resultando em uma menor distorção elástica do reticulado. Os sistemas CCC e CFC assim como os interstícios octaédricos e tetraédricos são representados na Figura 4 abaixo.

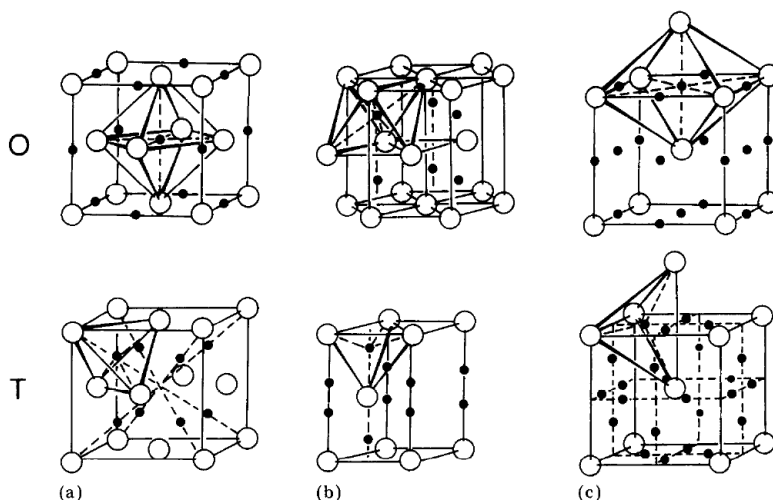


Figura 4 – Sítios octaédricos (O) e tetraédricos (T) dos sistemas a) Cúbico de face centrada (CFC) b) Hexagonal compacto c) Cúbico de corpo centrado (CCC). Fonte: [11]

A posição que o hidrogênio ocupa e a distorção que este causa no reticulado interferem na solubilidade, ou seja, na facilidade de introduzir este no material e na difusividade, isto é, na mobilidade destes átomos intersticiais pelo reticulado, além da interação deste com outros defeitos. Sabendo os interstícios que estes ocupam, tetraédrico no Fe- $\alpha$  (CCC) e octaédrico no Fe- $\gamma$  (CFC), e que ambos os interstícios são simétricos, temos um campo de tensão hidrostático, ou seja, não há componentes de cisalhamento e todos os vizinhos igualmente deslocados, em ambos os casos, formando um campo de compressão que pode interagir com o campo de tração de discordâncias em cunha. O tamanho do interstício tetraédrico do CCC acaba sendo menor que o octaédrico do sistema CFC, logo sendo a deformação na austenita menor. Essas diferenças podem explicar a maior solubilidade do hidrogênio na austenita em relação à ferrita, enquanto a estrutura mais compacta do sistema CFC explica a menor mobilidade ou difusividade do hidrogênio na austenita.

### 2.1.3 Sítios aprisionadores de hidrogênio

Os chamados sítios aprisionadores de hidrogênio são consequência das heterogeneidades microestruturais do material. Defeitos como discordâncias, contornos de grão, interfaces precipitado-matriz, lacunas, cavidades, entre outros são regiões onde o hidrogênio se posiciona preferencialmente e, para removê-los, é necessário superar uma energia de ativação. Estes sítios podem ser definidos como posições em que a probabilidade do hidrogênio permanecer nele ou se difundir em sua direção é maior que a de retornar para ou ficar em uma posição comum do reticulado [13]. Esta preferência por certas posições no reticulado pode ser devida à diminuição da distorção elástica, interação química com impurezas ou interação com campos de deformação elástica de outros defeitos, por exemplo. Alguns dos principais sítios onde o hidrogênio pode se acumular são ilustrados na Figura 5 abaixo.

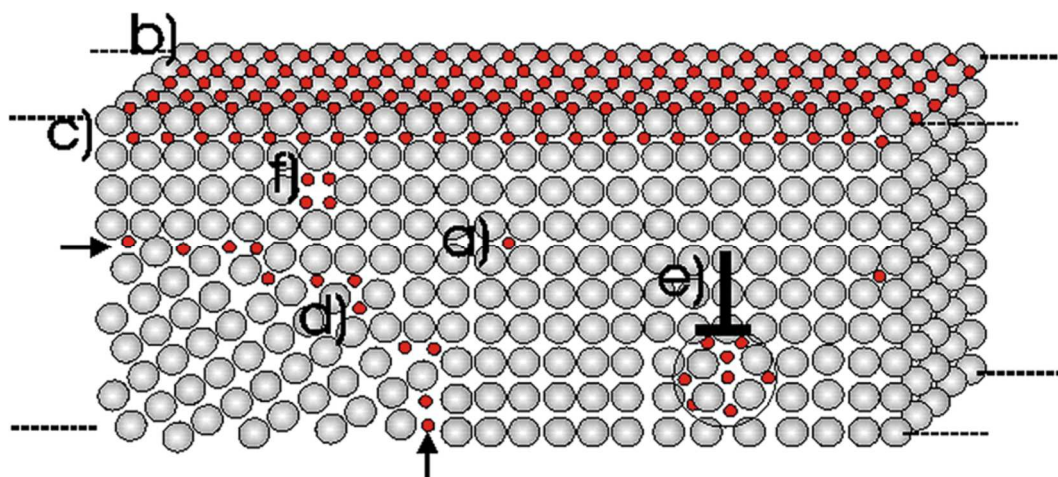


Figura 5 – Sítios aprisionadores de hidrogênio. a) posição intersticial; b) armadilhas de superfície; c) armadilhas de subsuperfície; d) contornos de grão; e) discordâncias; f) lacunas. Fonte: [14]

De acordo com o “poço de potencial” do sítio aprisionador, ou seja, a energia necessária para livrar o hidrogênio desta posição, classifica-se o sítio como reversível ou irreversível. Sítios irreversíveis são os de maior energia de ativação e costumam manter o hidrogênio preso em temperaturas maiores, possuindo uma energia de ativação acima de 60 kJ/mol à temperatura ambiente. Já os sítios reversíveis possuem uma energia de ativação menor de 60 kJ/mol e são mais facilmente afetados pelo aumento da temperatura [15].

No trabalho de Pressouyre [13], é discutido a natureza destes sítios aprisionadores. Segundo o autor, têm-se os sítios aprisionadores atrativos, os físicos e os mistos. Os atrativos são regiões do reticulado que atraem o hidrogênio por algum tipo de força: campos elétricos, que podem vir de impurezas da matriz; campos de tensão gerados por defeitos cristalinos, como discordâncias, partículas coerentes e semicoerentes e pontas de trincas; e gradientes térmicos e químicos, devido às heterogeneidades de aquecimento e composição química. Os físicos são regiões diferentes do reticulado do metal que reduzem a deformação elástica causada pelo hidrogênio, como interfaces incoerentes, cavidades e contornos de grão de alto ângulo, entre outros defeitos. Por fim, os mistos misturam ambas as características, como uma discordância em cunha, que possui um núcleo onde o reticulado é distorcido (físico) e um campo de tensões associado (atrativo).

A classificação dos defeitos cristalinos e a energia de interação que estas possuem (definindo-as como sítios reversíveis e irreversíveis) é um dos resultados da análise do artigo. Os principais defeitos reversíveis são as discordâncias, contornos de grão de baixo ângulo, impurezas e precipitados coerentes. Já os principais irreversíveis são os contornos de alto ângulo, precipitados incoerentes e lacunas ou cavidades. Logo, concluindo que quanto maior o caráter físico do sítio aprisionador, maior a tendência deste ser irreversível [13].

Uma questão também importante é a relação do hidrogênio com as lacunas. A interação entre o hidrogênio e as lacunas do metal tem como resultado a redução da energia de ambos, sendo a lacuna um sítio aprisionador de hidrogênio e o hidrogênio um intersticial que aumenta a quantidade de lacunas de equilíbrio [11]. Em alta temperatura esse efeito pode causar a chamada superabundância de lacunas, em inglês "*superabundant vacancies*". Mais adiante, a interação de complexos de hidrogênio e lacunas entre si pode produzir cavidades contendo hidrogênio e, com seu crescimento e aumento de pressão interna, gerar danos ao material.

## 2.2 Fontes de hidrogênio

A origem do hidrogênio pode ser diversa, não sendo apenas o próprio gás hidrogênio e sua dissociação (Equação 2.1), mas também de fonte eletroquímica, através da redução dos íons  $H^+$ , durante um processo de corrosão, à hidrogênio atômico (Equação 2.2). Algumas das fontes mais problemáticas de hidrogênio envolvem outras substâncias que potencializam sua dissolução no aço, como o  $H_2S$ , muito presente em situações que envolvem a indústria petroquímica, que além de aumentar a concentração de hidrogênio disponível reage com os produtos da oxidação do aço formando sulfetos (Equação 2.3) [16, 17].



Na situação em que o dano ocorre, ou seja, em alta pressão de hidrogênio e alta temperatura, a cinética dessas reações é acelerada, ao mesmo tempo que a reação (Equação 2.1) é deslocada na direção da dissolução com o aumento da pressão e as reações de corrosão (Equação 2.2) e (Equação 2.3) são intensificadas quanto menor o pH da solução.

O hidrogênio além de vir das fontes externas citadas, pode ser introduzido através de processos de junção, em específico na soldagem de chapas de aço. Neste caso, a alta temperatura empregada para a junção do material e a presença de umidade ou compostos orgânicos, tanto do ambiente como por utilização de lubrificantes ou a presença de sujeira, pode introduzir hidrogênio na região da solda devida a alta solubilidade deste na região fundida. Este tipo de introdução de hidrogênio costuma causar grandes problemas em estruturas soldadas pela formação de trincas a frio por hidrogênio, relacionadas com a diferença de solubilidade e difusividade em alta e baixa temperatura.

As fontes de hidrogênio nas principais atividades que apresentam risco de HTHA são, normalmente, externas. O caso mais emblemático é o das refinarias de petróleo, em processos como o de hidrotratamento, ou seja, onde gás

hidrogênio é utilizado em alta temperatura e pressão para tratar os diferentes produtos da destilação do petróleo. Assim, a fonte envolvida é o hidrogênio gasoso que em altas temperaturas e pressão pode se dissociar e dissolver no material dos reatores causando o ataque. O mesmo pode ocorrer em processos com fluidos contendo hidrogênio, sendo este absorvido pelo material por processos eletroquímicos ou corrosivos. Outros equipamentos e processos que podem ser citados são: reatores para produção de amônia; produção de álcoois; e trocadores de calor [2, 18].

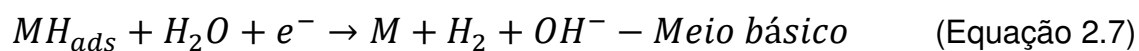
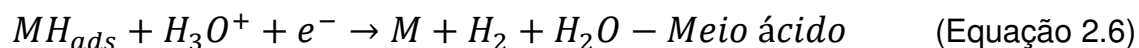
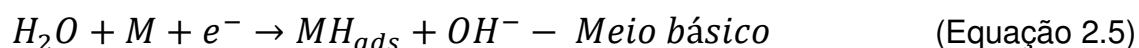
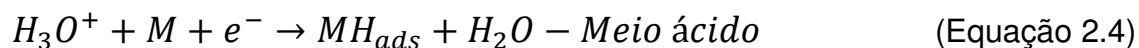
## 2.3 Dissolução, solubilidade e difusão do hidrogênio no aço

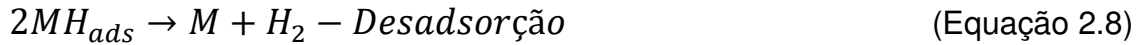
### 2.3.1 Dissolução do hidrogênio no aço

A dissolução do hidrogênio no metal ocorre em etapas dependendo da fonte de hidrogênio disponível no meio. No caso da exposição ao gás hidrogênio o processo inicia com a adsorção física da molécula de  $H_2$ , depois com a adsorção química e, por fim, com a absorção dos átomos de hidrogênio. Já no caso de corrosão, o hidrogênio se adsorve na superfície do material a partir da semirreação catódica e depois é absorvido.

Para o primeiro caso, a adsorção física é um processo rápido, reversível e com baixa barreira energética ( $< 20$  kJ/mol), se tratando de uma interação fraca por forças de van der Waals entre a molécula do gás e a superfície do material, atingindo o equilíbrio rapidamente até mesmo na temperatura ambiente. A adsorção química possui uma interação mais íntima entre o hidrogênio e o metal, formando ligações. Essa etapa é mais lenta e possui uma maior barreira energética ( $\sim 282$  kJ/mol), pois além da formação de novas ligações é necessária a dissociação do gás em hidrogênio monoatômico, que ocorre mais facilmente em maiores pressões e temperaturas. Por fim, a última etapa é a de solubilização ou dissolução na matriz do material, que varia com a temperatura e a pressão de hidrogênio e as características do material e sua interação com o hidrogênio [19].

Na introdução de hidrogênio por semirreações catódicas, a redução do hidrogênio na superfície do metal promove a adsorção desta na forma atômica (Equação 2.4 a 2.5), assim, o hidrogênio pode ser absorvido pelo material (Equação 2.9) ou deixar a superfície na forma de gás (Equação 2.6 a 2.8).





A presença de tratamentos superficiais e filmes de óxidos podem dificultar a as etapas de adsorção e absorção do hidrogênio [19], além de evitar processos corrosivos de ocorrerem, o que pode levantar um interesse em revestimentos e materiais com formação de camadas passivas.

Ambos os casos (dissolução do gás e corrosão) podem ocorrer em simultâneo durante operação, dependendo dos fluidos e gases em contato com o aço. Contudo, neste trabalho considera-se a primeira situação, onde o material está exposto ao gás hidrogênio e há a dissolução deste no metal.

### **2.3.2 Solubilidade, difusão e permeabilidade do hidrogênio**

Assumindo a exposição ao gás hidrogênio em alta pressão e temperatura, a solubilidade ou a concentração de hidrogênio causada pela dissociação e dissolução do hidrogênio na superfície do aço e a pressão parcial de hidrogênio no meio são relacionadas pela chamada “Lei de Sievert” (Equação 2.11b), através da constante de Sievert ( $K_s$ ), que é a constante de equilíbrio entre o hidrogênio dissolvido e o gás [16].

$$0,5H_2 = H_{dissolvido} \quad (\text{Equação 2.10})$$

$$K_s = \frac{C_H}{\sqrt{p_{H_2}}} \quad (\text{Equação 2.11a})$$

$$C_H = K_s \cdot \sqrt{p_{H_2}} \quad (\text{Equação 2.11b})$$

Onde:  $C_H$  é a concentração de hidrogênio dissolvido ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ),  $K_s$  é constante de Sievert ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Pa}^{-0,5}$ ) e  $p_{H_2}$  é a pressão parcial de gás hidrogênio (Pa).

A constante de Sieverts é dependente da temperatura e do material em questão, logo, a solubilidade em si acaba por depender das condições de temperatura, pressão e do material usado na operação. Portanto, uma vez que se

quer reduzir a quantidade de hidrogênio no interior do material e por consequência os danos a ele relacionados, a utilização de materiais que tenham menor solubilidade auxilia nesta tarefa. Entretanto, o número de candidatos para uma possível seleção de materiais com baixa solubilidade ao hidrogênio é limitada, em especial entre os metais, onde os principais metais de baixa solubilidade a alta temperatura são o tungstênio e o berílio. Por outro lado, entre os materiais cerâmicos, como óxidos, carbetos e nitretos, existe um número maior de opções com baixa solubilidade como a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), carbetos de titânio ( $\text{TiC}$ ) e nitreto de titânio alumínio ( $\text{TiAlN}$ ) [20].

Uma vez dentro do reticulado, a mobilidade do hidrogênio no interior do material é medida por seu coeficiente de difusão, sendo esse definido como a constante de proporcionalidade entre o fluxo de uma espécie e sua concentração, ou seja, é a resistência que o meio oferece à passagem do soluto. Sua relação com a temperatura é dada por uma expressão de Arrhenius abaixo.

$$D = D_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (\text{Equação 2.12})$$

Onde:  $D_0$  é o coeficiente de difusão máximo à temperatura infinita ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $E_a$  a energia de ativação para o deslocamento do soluto em questão ( $\text{J/mol}$ ),  $R$  a constante universal dos gases perfeitos ( $\text{J/molK}$ ) e  $T$  a temperatura absoluta ( $\text{K}$ ).

A ordem de grandeza dessa difusividade, por sua vez, é importante para entender facilidade com que o hidrogênio se difunde pela microestrutura do aço e, por consequência, pode se acumular e gerar os danos de acordo com a temperatura de operação. Outra variável muitas vezes utilizada junto à difusividade é a permeabilidade, que também mede a dificuldade da passagem de um soluto, mas este leva em conta a passagem de uma fase gasosa de uma superfície externa, passando pelo interior do material, e saindo por outra superfície na forma de gás. Logo, contabiliza a barreira de entrada, saída e transporte do gás pelo material. Sua relação com a solubilidade e difusividade, assim como sua relação com a temperatura, também dada por uma expressão de Arrhenius, são dadas abaixo:

$$\phi = \frac{D \cdot C}{\sqrt{p_a}} = D \cdot K_s \quad (\text{Equação 2.13})$$

$$\phi = \phi_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_p}{RT}\right)} \quad (\text{Equação 2.14})$$

Onde:  $\phi$  é permeabilidade ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0,5}$ ),  $D$  é a difusividade ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $C$  a concentração de hidrogênio ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ),  $p_a$  a pressão parcial do gás (Pa),  $\phi_0$  o coeficiente de permeabilidade ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0,5}$ ) e  $E_p$  a energia de ativação para a permeação (J/mol).

Ensaio de permeabilidade são muito utilizados para obtenção do coeficiente de difusão e solubilidade de gases no aço, em que se mede o fluxo de hidrogênio através de uma amostra metálica, sendo um dos métodos mais comuns na geração de dados de difusão para hidrogênio em aços e outros materiais [16, 21, 22]. Inclusive, dados de permeabilidade são importantes no caso de obter informações sobre materiais que possam servir de revestimento ou barreira contra hidrogênio, uma vez que esta propriedade mede a facilidade que um gás ultrapassa um certo material. Assim, levando em consideração as questões levantadas sobre a solubilidade de diferentes materiais, a permeabilidade de metais como tungstênio, berílio e alguns óxidos, nitretos e carbeto, são baixas e se tornam candidatos à revestimentos de barreira ao hidrogênio.

A solubilidade e coeficiente de difusão do hidrogênio no aço a alta temperatura (acima de  $200^\circ\text{C}$ ) para os aços carbono ferríticos é elevada, sendo a difusividade da ordem de  $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ , por volta de 10000 vezes maior que a difusividade do carbono no ferro- $\alpha$ , e solubilidades na ordem de  $10^{-2} \%$ . Estes números altos, aumentam o risco de saturação e de produção de danos na microestrutura dos aços [16, 22]. Entretanto, defeitos cristalinos (ou armadilhas) e a microestrutura são fatores que afetam a solubilidade e a difusividade do hidrogênio. Entender esses efeitos é uma forma de obter mais informação sobre o comportamento do hidrogênio no interior de reticulado do metal.

O hidrogênio possui uma relação de atração por defeitos cristalinos como as discordâncias, interfaces entre inclusões e o metal, contornos de grão, trincas

pré-existent, entre outros defeitos. Desta forma, assim como descrito no modelo de Oriani [23], a difusividade do hidrogênio no aço antes da ocupação destes sítios aprisionadores, ou seja, na dissolução do hidrogênio no aço, acaba sendo diferente e maior do que a difusividade após a ocupação dos mesmos ou na evolução do processo difusivo. Logo, a presença destas armadilhas acaba por diminuir o coeficiente de difusão do hidrogênio no aço. Contudo, a presença destes sítios são regiões que atraem hidrogênio, portanto, aumentam a solubilidade deste no reticulado do metal. A partir disto, modificações como trabalho a frio, formação de precipitados, presença de inclusões, aumento do número de interfaces sólido-sólido e a introdução de outros tipos de defeito, diminuem a difusividade do hidrogênio, mas aumentam a solubilidade dele.

No trabalho de Gadgeel *et al.* [22], o efeito do teor de carbono (10% a 95% em massa) e de diferentes tratamentos térmicos (normalizado, esferoidização da perlita, temperado e revenido) na solubilidade e na difusividade do aço carbono são obtidos através de ensaios de permeabilidade e comparados graficamente (vide Figura 6 e Figura 7).

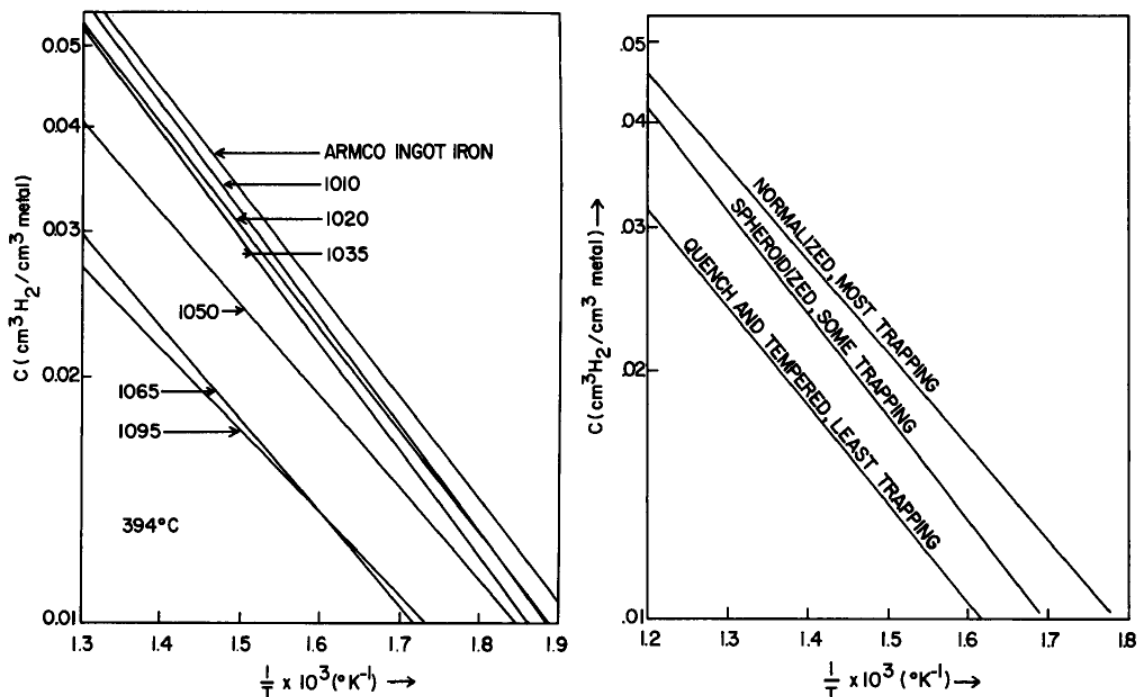


Figura 6 – Solubilidade por inverso da temperatura para o ferro e os aços carbono 1010, 1020, 1035, 1065, 1095 (Gráfico à esquerda); e solubilidade para aço carbono 1065 temperado e revenido, cementita esferoidizada e normalizado (gráfico à direita). Fonte: [22]

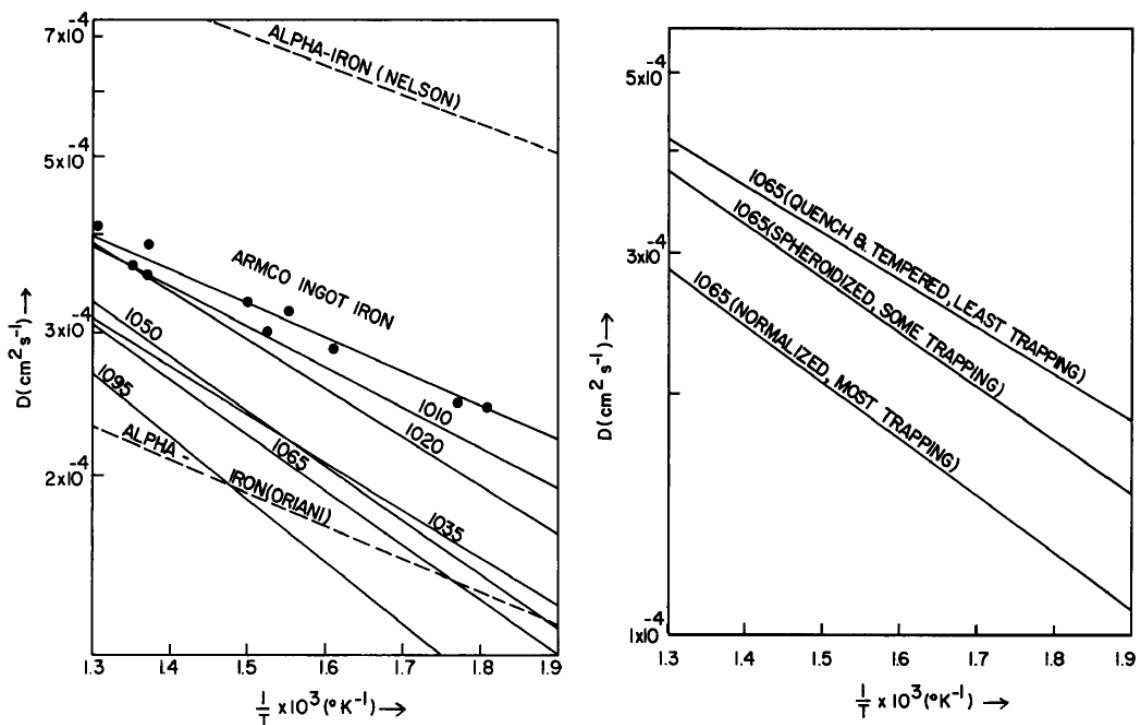


Figura 7 – Coeficiente de difusão por inverso da temperatura para o ferro e os aços carbono 1010, 1020, 1035, 1065, 1095, comparando com as curvas obtidas pelos autores Oriani e Nelson (gráfico à esquerda); e coeficiente de difusão para aço carbono 1065 temperado e revenido, cementita esferoidizada e normalizado (gráfico à direita). Fonte: [22]

A quantidade de carbono acaba influenciando na quantidade de interfaces do tipo ferrita-cementita, sendo a quantidade de interfaces maior para maiores teores de carbono e logo obtendo menores difusividades. Contudo, neste caso a solubilidade também é menor pois a quantidade de ferrita diminui e a quantidade de cementita aumenta com o teor de carbono. Sobre o efeito dos tratamentos térmicos, aços carbono normalizados formando perlita mais fina possuem um número maior interfaces ferrita-cementita, logo, possuindo maiores sítios de aglomeração de hidrogênio, influenciando negativamente na difusividade e positivamente a solubilidade. Já a utilização de tratamentos térmicos de esferoidização da perlita e revenimento reduzem a quantidade de interface disponível, obtendo o efeito inverso [22].

Por fim, vale a comparação da difusividade entre aços ferríticos e austeníticos, onde o segundo possui uma difusividade muito menor que no dos aços ferríticos-perlíticos, possuindo uma estrutura mais compacta [24]. A Figura 8 abaixo resume estas questões de difusividade, comparando a ferrita, austenita, ferrita com sítios aprisionadores e os metais níquel, cádmio e estanho.

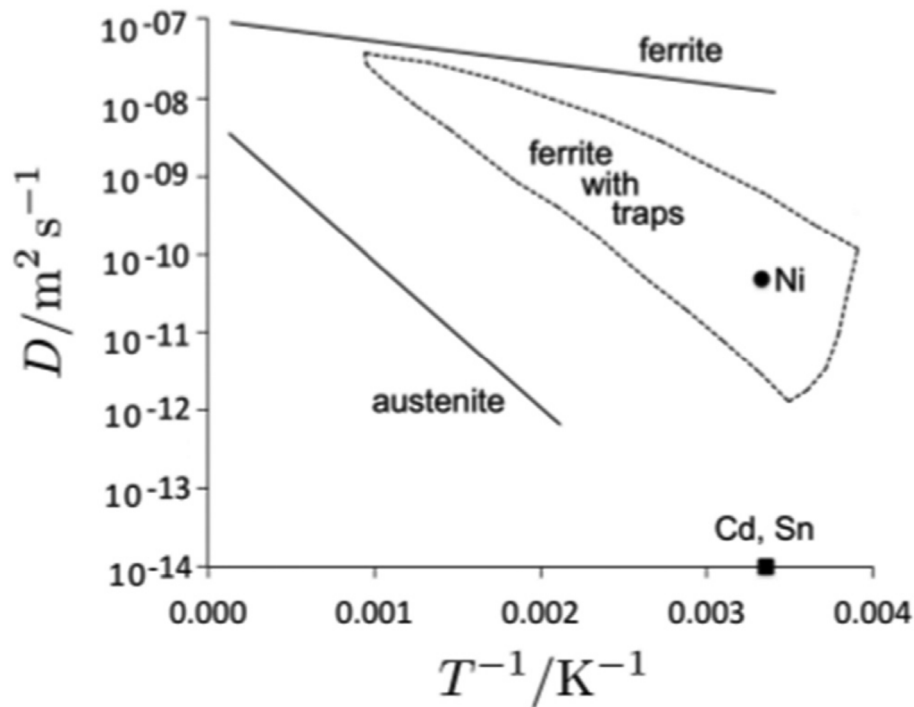


Figura 8 – Coeficiente de difusão do hidrogênio em ferrita, austenita, cádmio, estanho e níquel. Fonte: [24]

A permeabilidade dos aços acaba sendo influenciada pela variação das duas outras propriedades, ou seja, quanto menor o produto da solubilidade e da difusividade, menor a permeabilidade do material ao gás hidrogênio. No caso dos aços austeníticos em comparação com os ferríticos, a solubilidade maior na austenita é equilibrada com a difusividade muito menor e, por consequência, uma permeabilidade um pouco menor. Porém, ao comparar a permeabilidade dos aços com a de outros metais e de algumas cerâmicas (vide Tabela 1), percebe-se a grande diferença e a possibilidade de utilização de revestimentos capazes de reduzir a concentração de hidrogênio no metal.

Tabela 1 – Permeabilidade de diferentes materiais, para as temperaturas de 500 °C ou 400 °C e em ordem decrescente.

| Material                             | Permeabilidade<br>[molH <sub>2</sub> ·m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> MPa <sup>-0,5</sup> ] | Temperatura<br>[°C] | Referência |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------|
| Vanádio                              | 2,90E-05                                                                                    | 500                 | [20]       |
| Nióbio                               | 7,50E-06                                                                                    | 500                 | [25]       |
| Titânio                              | 7,50E-06                                                                                    | 500                 | [20]       |
| Aço carbono 1020                     | 1,61E-07                                                                                    | 500                 | [26]       |
| Níquel                               | 1,20E-07                                                                                    | 500                 | [20]       |
| Aço 2,25%Cr-1,0%Mo                   | 6,04E-08                                                                                    | 500                 | [26]       |
| Aço Inoxidável Austenítico           | 1,74E-08                                                                                    | 500                 | [26]       |
| Molibdênio                           | 1,20E-08                                                                                    | 500                 | [20]       |
| Cobre                                | 2,99E-09                                                                                    | 500                 | [26]       |
| Tungstênio                           | 4,30E-12                                                                                    | 500                 | [20]       |
| TiC                                  | 2,75E-12                                                                                    | 400                 | [20]       |
| Berílio                              | 2,00E-12                                                                                    | 400                 | [20]       |
| SiO <sub>2</sub>                     | 1,71E-12                                                                                    | 400                 | [20]       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeAl | 1,00E-12                                                                                    | 500                 | [27]       |
| CrN                                  | 5,76E-13                                                                                    | 400                 | [20]       |
| TiN                                  | 1,93E-13                                                                                    | 400                 | [20]       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 2,59E-14                                                                                    | 400                 | [20]       |
| Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 2,59E-14                                                                                    | 400                 | [20]       |
| ZrN                                  | 7,90E-15                                                                                    | 400                 | [20]       |
| TiAlN                                | 9,20E-16                                                                                    | 400                 | [20]       |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 7,20E-16                                                                                    | 400                 | [20]       |

Contudo, o sucesso de um revestimento ou barreira de permeabilidade, também deve levar em conta as técnicas de deposição deste revestimento, a quantidade de defeitos na camada e resistência mecânica para evitar rupturas na camada depositada, além das características intrínsecas do material de solubilidade, difusividade e permeabilidade.

Essa ideia de utilização de barreiras de permeabilidade é uma solução bastante procurada no caso da área nuclear, em especial na pesquisa de materiais para fusão nuclear, onde a parede do reator deve ser impermeável aos isótopos trítio e deutério que são os reagentes para a fusão. O mesmo também tem sido estudado nas últimas décadas pelo crescente interesse na utilização do hidrogênio como fonte de energia, logo, necessitando de materiais com baixa permeabilidade. No caso do HTHA, barreiras de permeabilidade podem ser vistas como uma forma de diminuir a pressão de hidrogênio, e consequentemente a concentração, atuando no material [20].

## 2.4 Ataque por hidrogênio em alta temperatura (HTHA)

Os danos causados por hidrogênio nos aços são diversos e não há uma unanimidade na forma de classificar estes danos. Porém, uma forma de classificar os mecanismos e classificar os danos é: fragilização por hidrogênio, em inglês “*hydrogen embrittlement*” (HE), que se trata da degradação das propriedades mecânicas do aço, como perda da ductibilidade e resistência mecânica; empolamento induzido por hidrogênio, em inglês “*hydrogen blistering*” (HB), e trincamento induzido por hidrogênio, em inglês “*hydrogen induced cracking*” (HIC), são falhas onde o hidrogênio se acumula nos defeitos cristalinos do metal e, ao se recombinar na forma de gás, formam cavidades no interior do metal, que podem gerar o empolamento e/ou induzir trincas no interior do aço; corrosão sob tensão por hidrogênio, em inglês “*hydrogen stress corrosion*” (HSC), com o hidrogênio auxiliando a propagação de uma trinca originada por um processo de corrosão sob tensão de tração; e por fim, o ataque por hidrogênio a alta temperatura, em inglês “*high temperature hydrogen attack*” (HTHA), em que há o acúmulo de hidrogênio no material, a descarbonetação do aço e formação de cavidades contendo metano a alta pressão, culminando na formação de trincas intergranulares e perda das propriedades mecânicas [28, 29, 30].

No caso deste trabalho, o foco principal é o HTHA, uma vez que o alvo principal são os processos que ocorrem a alta temperatura e pressão sob exposição de hidrogênio. Desta forma, a abordagem e descrição do mecanismo, das etapas do dano, das variáveis que o afetam, dos modelos cinéticos, das medidas preventivas e das formas de inspeção, são informações importantes para a contextualização do estudo.

O HTHA é um dano irreversível em seu estágio final que afeta as propriedades mecânicas dos metais e ligas devido à exposição destes à hidrogênio em alta temperatura e pressão. A fonte de hidrogênio atômico para este dano pode ser tanto da dissociação e dissolução do gás em alta temperatura quanto uma fonte eletroquímica como processos corrosivos acentuados. A redução das propriedades mecânicas ocorre de duas formas distintas: a baixa pressão parcial de hidrogênio e alta temperatura há a descarbonetação superficial, causando um amolecimento da superfície; e a alta pressão e

temperatura há formação de cavidades e trincas intergranulares no interior material, causando sua fragilização [2].

A morfologia do ataque interno é caracterizada pela formação de cavidades e fissuras intergranulares e, no caso dos aços ferrítico-perlíticos, nas interfaces entre ferrita e colônias de perlita pode-se observar a decomposição da mesma devido a descarbonetação. Essa morfologia do ataque em um aço carbono pode ser observada na Figura 9 abaixo, obtida por microscopia ótica em a) e por uma imagem de microscopia eletrônica de varredura em b).

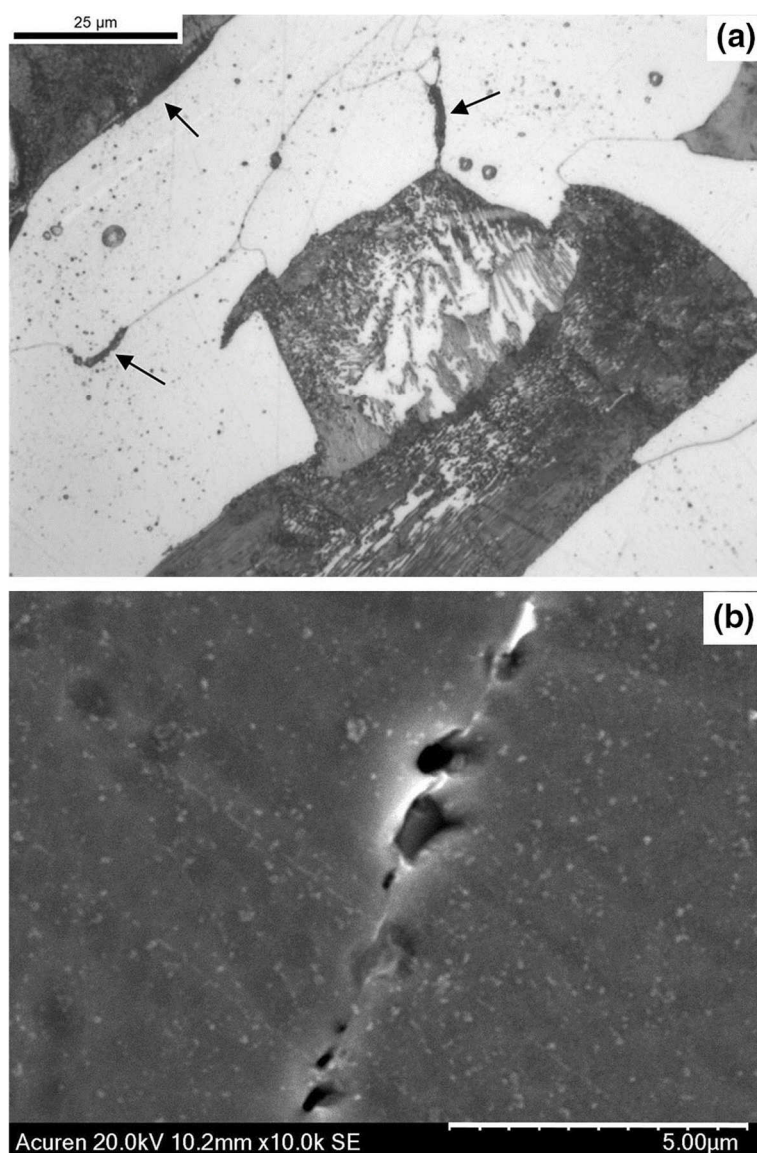


Figura 9 – Morfologia do HTHA em um aço carbono: **a)** observação de fissuras intergranulares indicadas pelas setas, presença de colônias de perlitas nas regiões superior e central da imagem e descarburização da região da colônia mais próxima das fissuras (centro da figura), em um aumento de 1000X; **b)** detalhe em cavidades formadas entre dois grãos ferríticos, em um aumento de 10000X. Fonte: [2]

Outra forma de observar a morfologia do dano é pela técnica de “*Cryo-Cracking*”, que se baseia em resfriar a amostra com nitrogênio líquido, realizar a fratura na seção pretendida e analisar a superfície de fratura em microscópio eletrônico de varredura (MEV). O comportamento do aço ferrítico nesta forma de ruptura, sem a ocorrência do HTHA, é apresentar um comportamento frágil e ocorrer fraturas transgranulares. Contudo, quando há a fragilização dos contornos de grão, como ocorre no HTHA, as regiões cavitadas são expostas e a superfície de fratura acaba revelando os contornos com cavidades [31]. A aplicação desta técnica em um aço carbono exposto a 100 bar de H<sub>2</sub> a 350°C por 138 horas e observada em MEV é exibida na Figura 10 abaixo. Nesta observa-se um contorno de grão contendo uma grande densidade de cavidades próxima a uma estrutura lamelar perlítica.

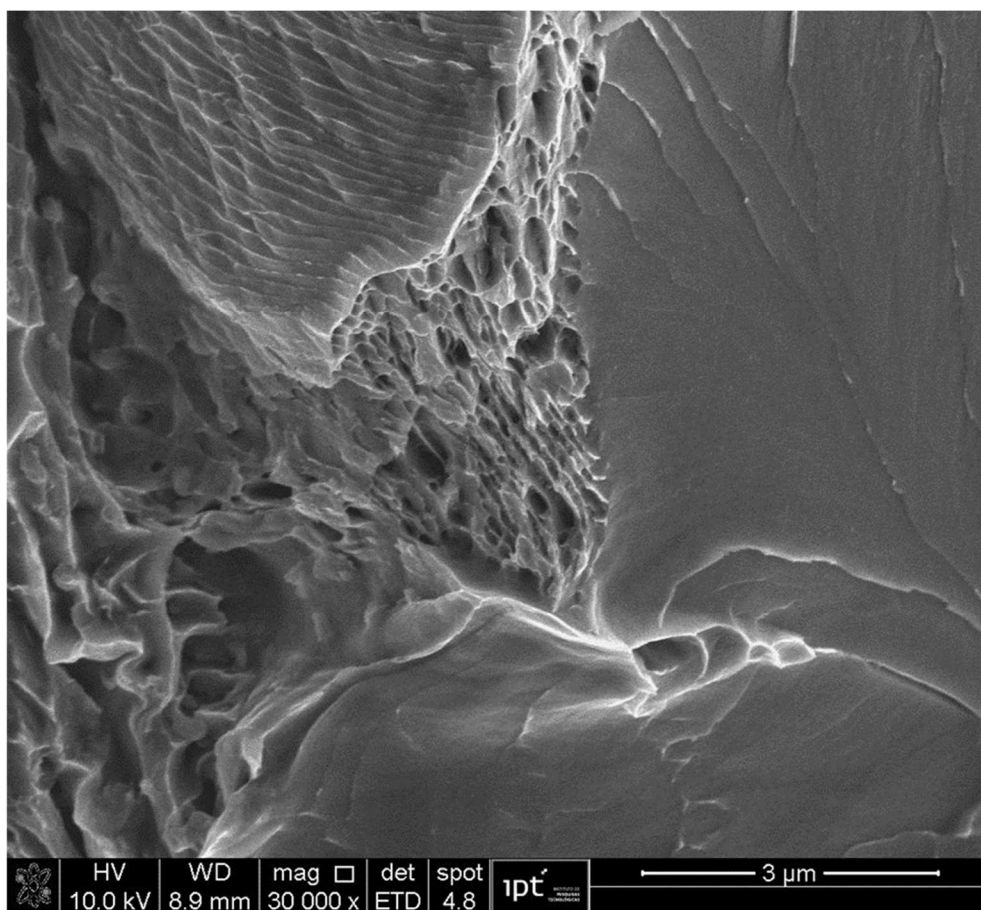


Figura 10 – Fractografia de amostras obtidas por *Cryo-Cracking*, exibindo região de fratura transgranular à direita, região de contorno de grão possuindo uma grande densidade de cavidades (diâmetro médio de  $0,15 \pm 0,08 \mu\text{m}$ ) ao centro próximo a uma estrutura lamelar perlítica na região superior esquerda. Fonte: Acervo pessoal da coorientadora.

Um dos principais pontos que aumentam a importância do estudo do HTHA é o risco que a negligência de seus efeitos gera, isto é, o perigo que a perda das propriedades mecânicas de componentes sob ação de hidrogênio a alta pressão e temperatura e suas consequências podem ocasionar, inclusive causando acidentes de grandes proporções (vide Figura 11). Os dois principais acidentes, sendo o primeiro em uma refinaria japonesa em 1982 e o segundo em uma refinaria americana em 2010, demonstraram a necessidade de revisão e modificação das normas existentes e da procura por novas formas de avaliar condições seguras de operação sem contar somente com modelos empíricos como curvas de Nelson, impulsionando a pesquisa na área após os ocorridos [2].



Figura 11 – Trocador de calor da refinaria Tesoro em que ocorreu a falha. Nesta observa-se a ruptura do casco do trocador à direita. Fonte: [32]

Na refinaria japonesa Kashima Oil o acidente ocorreu em uma unidade de dessulfurização devido ao ataque por hidrogênio em alta temperatura de um tubo de aço carbono que foi projetado para operar como uma linha de desvio da linha principal, para ser utilizada no caso do acionamento de uma válvula de segurança. A ruptura repentina do tubo causou uma explosão e um incêndio com 5 mortes e 3 pessoas com ferimentos graves. A microestrutura da região fraturada revelou uma série de trincas intergranulares e indicações de descarbonização. O ocorrido causou uma preocupação com a inspeção nas condições de operação de diversas refinarias e o desenvolvimento de técnicas de inspeção não destrutivas [2, 33].

No caso da refinaria americana Tesoro refinery o acidente ocorreu em uma unidade de hidrotratamento de nafta pela ruptura de um trocador de calor de aço carbono devido ao HTHA (Figura 11), ocasionando a morte de 7 pessoas devido a explosão e o incêndio gerado. A falha, investigada pela CSB (*U.S. Chemical*

*Safety and Hazard Investigation Board*), foi identificada próxima às regiões de solda, que não obtiveram tratamento térmico pós soldagem (PWHT) para alívio de tensões, sendo estas regiões de concentração de tensão e fragilizadas pelo HTHA consideradas as responsáveis pela falha do componente. As principais consequências deste acidente e sua investigação foram as recomendações da CSB de banir o uso de aço carbono em condições acima de 400 °F ( $\approx 204$  °C) e 50 psi ( $\approx 0,34$  MPa), utilização das condições reais de operação ao invés de condições nominais ao avaliar o risco do dano e a necessidade de revisão dos limites de operação definidos nas normas API. Além disso, a ocorrência do acidente impulsionou novamente as pesquisas na área e a procura por novas formas mais consistentes de definir limites de operação [2, 34].

Outros exemplos de falhas devido ao HTHA são analisados nos artigos de Kim [35] e Poorhaydari [36], que também tratam casos relacionados ao refinarias de óleo e gás, e Farabirazy *et al.* [37], que trata da falha de um trocador de calor em uma unidade de produção de amônia. Nestas, o fator em comum é a utilização de materiais pouco resistentes ao dano, como o aço carbono e aço C-0,5%Mo, com partes soldadas e expostos à hidrogênio em alta pressão e temperatura.

#### **2.4.1 Mecanismos do HTHA**

Os mecanismos de HTHA estão envolvidos com a reação do hidrogênio com solutos, precipitados e inclusões presentes nas ligas metálicas. Ao se tratar dos aços, sendo o caso mais comum e estudado, a reação do hidrogênio com o carbono, tanto em solução como em carbonetos formando metano, é a principal causa dos danos.

A baixas pressões parciais de hidrogênio (menos de 1 MPa) e alta temperatura (acima de 600 °C) essa reação costuma ocorrer apenas na superfície, causando a descarbonetação superficial e, por consequência, a diminuição da dureza superficial do material de forma permanente. Esse amolecimento superficial acaba por facilitar outros danos como a formação de “*blisters*” ou bolhas na superfície, algo que para alguns autores é um terceiro mecanismo de HTHA [2].

Em alta temperatura (acima de 200 °C) e pressão (acima de 2 MPa), o hidrogênio se dissolve e apresenta elevada mobilidade nos aços [29, 38, 39]. Este hidrogênio se difunde até os sítios aprisionadores da microestrutura do aço carbono e aço baixa liga, especialmente nos contornos de grão, onde ocorre uma saturação de hidrogênio local, formando gás hidrogênio. Este hidrogênio gasoso reage com o carbono, principalmente o presente em carbonetos menos estáveis, formando metano [39, 40, 41]. A presença do metano no aço pôde ser confirmada no estudo de Pendse *et al.* [42] através da análise do gás residual de amostras em vácuo, atacadas e quebradas, em um espectrômetro Auger.

O metano, por sua vez, como é uma molécula grande, não consegue se difundir pelo material e, portanto, fica armazenado em pequenas cavidades nos contornos de grão ou outras interfaces [1, 39, 40]. A continuidade da reação e o acúmulo de metano aumenta a pressão gerada pelas cavidades contendo o gás metano, que passam a crescer devido à pressão interna por difusão do contorno de grão e por fluência [41]. Quando diversas cavidades crescem suficientemente, coalescem em uma faceta do contorno de grão, originando uma microtrinca intergranular que, com o crescimento e coalescimento de trincas, pode levar a uma falha catastrófica do material [40, 41, 43]. A descarbonetização gerada pela formação de metano também reduz a resistência do aço à pressão interna do gás e à tensões externas aplicadas [1].

Este último mecanismo é tratado como o principal risco deste tipo de dano, uma vez que este ocorre internamente e é de difícil detecção em seus estágios iniciais, causando falhas catastróficas sem qualquer indício prévio.

#### **2.4.2 Etapas do dano**

Existem diferentes classificações para os estágios do ataque, dependendo do objetivo e do interesse dos autores o número e o nome dos estágios acaba variando. Duas classificações em especial são interessantes no caso deste estudo, sendo a primeira relativa à perda de propriedades mecânicas e outra relativa à cinética do dano.

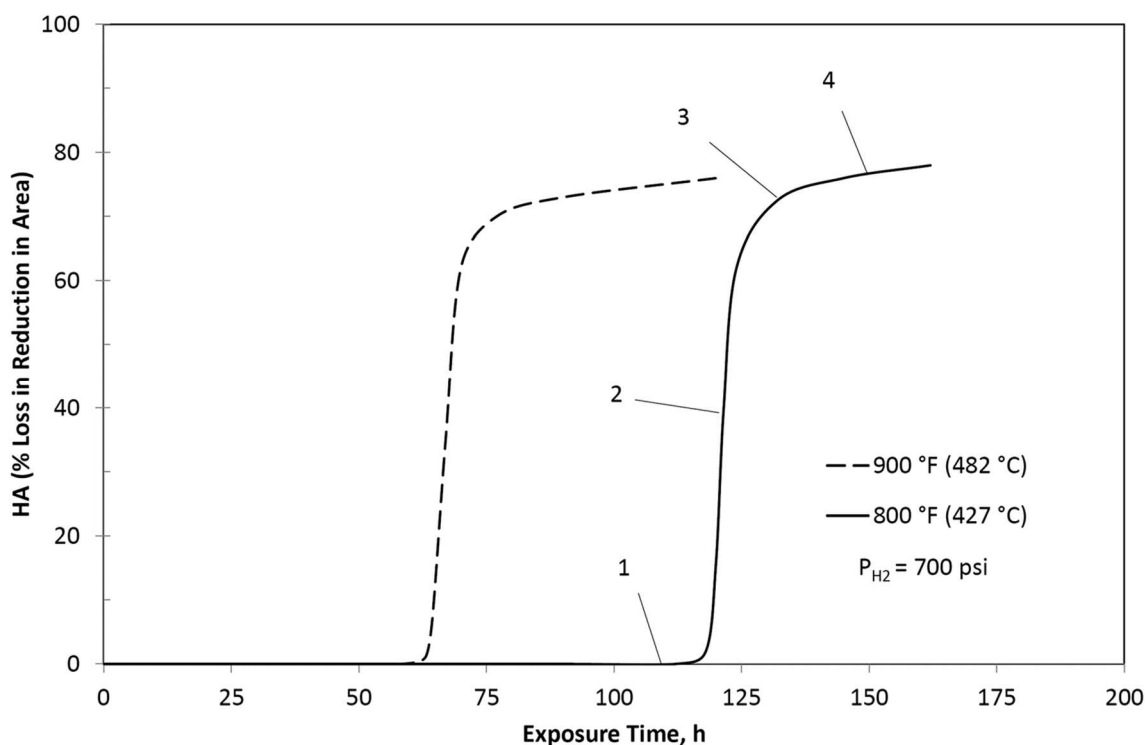


Figura 12 – Porcentagem de dano HTHA (relativo à redução da área em ensaio de tração) em função do tempo de exposição para aço carbono comercial à pressão parcial de hidrogênio de 700 psi e 482°C (linha pontilhada) ou 427°C (linha cheia). Estágios do ataque: 1 – Incubação; 2- Ataque rápido; 3- Transição; 4- Estado estacionário. Fonte: [2]

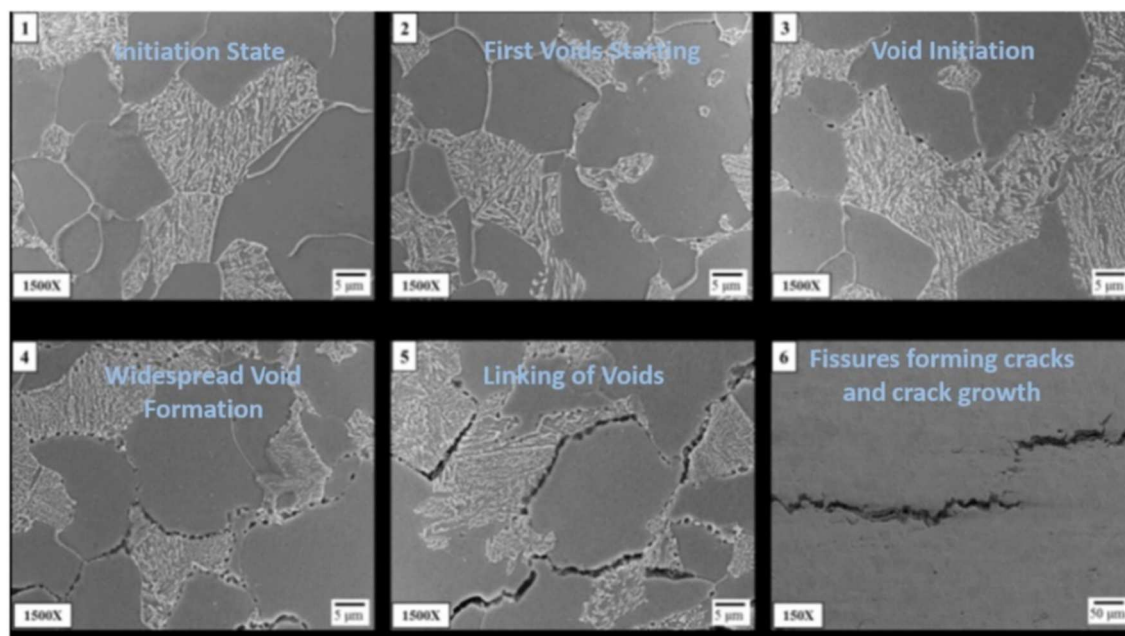


Figura 13 – Evolução do dano por HTHA em uma microestrutura ferrítica/perlítica: 1 – Iniciação ou incubação; 2 e 3 – Formação das primeiras cavidades; 4 – Cavitação dos contornos de grão e crescimento; 5 – Coalescimento de cavidades; 6 – Formação e crescimento de trincas. Fonte: [44]

No primeiro caso, Weiner [45] estudou a deterioração das propriedades mecânicas de um aço carbono comercial a partir de ensaios de tração de amostras expostas a hidrogênio em alta temperatura e pressão. Os estágios identificados foram: incubação, onde a alteração das propriedades mecânicas ainda não é perceptível por ensaio mecânico; ataque rápido, em que as propriedades são deterioradas rapidamente; estágio de transição; onde a velocidade de deterioração cai drasticamente; e, por fim, um estágio estacionário; onde as propriedades estão completamente depletadas (vide Figura 12).

De forma geral, inicialmente (em seu período de incubação) os processos difusivos do hidrogênio, saturação de hidrogênio nos sítos aprisionadores, a dissolução dos carbonetos e o transporte do carbono ocorrem, nucleando pequenas cavidades que ainda não afetam as propriedades mecânicas de forma considerável. Neste estágio inicial há apenas uma pequena alteração de volume que pode ser utilizada para confrontar os modelos de crescimento de bolha com dados dilatométricos, como feito por Pathasarathy [38]. Em sequência, com o crescimento e a coalescência dessas, as propriedades mecânicas são perdidas de forma rápida, chegando a um estágio onde trincas intergranulares se desenvolvem e o processo entra em um estado estacionário em que essas trincas se propagam de acordo com os esforços atuado na estrutura, podendo causar falhas catastróficas. Essa evolução do dano é capturada pela sequência de micrografias da Figura 13 acima.

Já no segundo caso, Vitovec [46] classificou o processo em 8 etapas relativas à cinética do hidrogênio e do carbono para o dano, sendo elas: adsorção e dissociação do hidrogênio na superfície do metal; dissolução do hidrogênio no metal; difusão do hidrogênio para os sítios de reação; dissolução dos carbonetos do metal; difusão do carbono para o sítio de reação; formação de hidrogênio no sítio de reação; e, por fim, a reação entre gás hidrogênio e o carbono formando metano. Essa classificação focada nos processos físico-químicos que causam o HTHA pode complementar a classificação anterior no estudo das etapas anteriores à nucleação, crescimento das cavidades e formação das trincas.

Por fim, vale lembrar que em um equipamento com espessura de parede razoável, estes estágios podem coexistir em diferentes distâncias da superfície

exposta ao hidrogênio. O que pode ser uma desvantagem no caso de a região com o dano mais avançado ficar em uma área de difícil acesso, ou uma vantagem pela possibilidade de detectar o dano em estágio avançado com técnicas não destrutivas sem que toda a espessura tenha sido comprometida, interrompendo a operação e evitando acidentes [2].

### **2.4.3 Principais fatores que afetam o HTHA**

Os principais fatores que afetam a resistência ou a severidade do HTHA são temperatura, pressão, tempo de exposição, tensões externas, composição da liga e sua microestrutura, além de outros fatores do ambiente em que o material está exposto.

A temperatura é um dos fatores de maior importância, junto à pressão parcial de hidrogênio. O HTHA é geralmente vinculado a temperaturas acima de 200°C, dependendo da resistência ao ataque do material. Com o aumento da temperatura o dano aumenta sua severidade e ocorre mais rapidamente devido à cinética acelerada [1, 2]. Contudo, existe um limite de temperatura ditado pela termodinâmica da reação de formação de metano, que passa a ser menos favorável em temperaturas maiores, logo, a pressão de metano gerada é menor [47]. Devido a essas questões termodinâmicas da reação, o dano acaba ocorrendo dentro da faixa de 200°C à 600°C, aproximadamente. Acima de 600°C pode ocorrer a descarbonetação superficial sem a fissuração interna devido ao aumento da difusividade do carbono [2].

A pressão parcial de hidrogênio é também um limitante para a ocorrência do dano, uma vez que há um mínimo de pressão necessária dependendo do material utilizado. Assim como a temperatura, o aumento da pressão também aumenta a severidade do ataque, mesmo que o HTHA seja mais sensível à variação da temperatura [2]. Inclusive, a redução da pressão parcial de hidrogênio atuando no material com a utilização de barreiras de difusão, ou seja, revestimentos com baixa permeabilidade, pode proteger o material do dano.

Sobre o tempo de exposição, este é um fator importante devido a irreversibilidade do HTHA. Em seu estudo, Weiner [45] discute o efeito do tempo de exposição e conclui que o dano possui um efeito acumulativo, isto é, a

presença de intervalos entre operações em condições onde o HTHA se desenvolve não reverte os efeitos já iniciados no material, mas continua o mesmo do estágio em que parou. Desta forma, o aumento do tempo de exposição além de agravar o dano com o passar das etapas é acumulativo entre as janelas de operação.

Com relação a tensões externas à cavidade, o HTHA é um dano que pode ocorrer independente de tensões residuais internas ou tensões externas, mas a presença destas forças facilita a ocorrência deste [1, 2]. Tensões devido a gradientes térmicos ou regiões onde a estrutura esteja sob maior tensão estão mais suscetíveis à formação do dano mesmo com as condições gerais de operação sendo inicialmente seguras. Logo, momentos em que equipamentos estão em aquecimento e resfriamento durante o início ou fim de operação ou tensões residuais térmicas devido à soldagem, podem aumentar a suscetibilidade ao o ataque [48].

Sobre a composição das ligas, a atividade do carbono é o principal fator que afeta a resistência ao dano. Como o carbono é o soluto que reage com o hidrogênio para a formação do metano e a pressão de metano é a principal força motriz para o HTHA, ligas com menos teor são mais resistentes. A adição de elementos de liga formadores de carbonetos estáveis (cromo, molibdênio, vanádio, titânio, etc) e que reduzem a atividade do carbono diminuem a suscetibilidade da liga ao HTHA [1, 47, 49]. Ligas com elementos que aumentem sua resistência à fluência, também acabam a aumentar sua resistência ao ataque. Por fim, aços inoxidáveis apresentam elevada resistência ao HTHA, porém, não são imunes ao dano podendo sofrer efeitos como descarbonetação e formação de cavidades em alta temperatura e pressão com períodos longos de exposição [2].

Aspectos microestruturais como tamanho de grão e microconstituintes também são fatores importantes. Grãos mais refinados acabam por aumentar a resistência do material ao HTHA [1]. A geometria e distribuição dos carbonetos também afeta o desempenho do aço, sendo carbonetos esferoidizados e bem distribuídos pela matriz uma forma de aumentar a resistência, enquanto filmes

contínuos nos contornos de grão ou colônias de perlita se tornam regiões propícias à formação de cavidades [2].

Tratamentos termomecânicos também afetam o desenvolvimento do dano, onde o trabalho a frio acelera a cinética do dano, enquanto estruturas recristalizadas aumentam sua resistência [1]. Tratamentos térmicos com o intuito de formar carbonetos mais estáveis e reduzir tensões residuais também auxiliam a resistência do material [50]. Por fim, a soldagem também pode afetar a resistência tanto da região do cordão quanto da zona afetada pelo calor, onde os ciclos térmicos e a fusão do material podem gerar uma microestrutura com grãos maiores, aumentar a atividade do carbono e impor tensões residuais na região [2, 50].

Outros fatores relativos ao ambiente em que o material está exposto também podem modificar a suscetibilidade como pH, presença de substâncias que estimulem corrosão ou inibidores, umidade, entre outros.

#### **2.4.4 Medidas preventivas**

Algumas formas prevenção ou mitigação do HTHA são descritas na literatura, como seleção de materiais mais resistentes ao dano, utilização de revestimentos e tratamentos térmicos. Entretanto, uma das principais medidas para prevenir o ataque é o conhecimento detalhado das condições de operação como temperatura e pressão, incluindo as possíveis condições temporárias que venham a ocorrer [2, 34]. Para isso, é importante o constante monitoramento para garantir que o equipamento está dentro das condições seguras de projeto.

Conhecendo as condições de operação, a seleção de materiais mais resistentes ao HTHA é uma das principais formas de manter a integridade do equipamento. Materiais contendo carbonetos mais estáveis, maior resistência a fluência e baixa permeabilidade ao hidrogênio resistem ao dano em maiores temperaturas e pressões por tempos maiores. Neste ponto, as curvas de Nelson presentes na norma API RP 941 [18] têm o intuito de auxiliar nesta seleção com curvas baseadas na experiência da indústria, dando os limites de operação com relação à temperatura e pressão de hidrogênio para aços carbono e aços Cr-Mo.

Tratamentos térmicos também podem melhorar o desempenho do material através da estabilização de carbonetos, refino de grãos, redução de tensões residuais, entre outras modificações microestruturais. Inclusive, o tratamento térmico de estruturas soldadas é importante para reduzir as tensões residuais introduzidas durante a soldagem e que são prejudiciais à resistência do material [18].

A utilização de revestimentos e inibidores também pode prevenir ou mitigar o dano. A utilização de materiais que sirvam de barreira ao hidrogênio reduz a pressão parcial de hidrogênio efetiva no substrato, dificultando a formação do dano. Essas barreiras podem atuar de duas formas, barreiras físicas ou térmicas. Já os inibidores atuam na superfície do metal e atuam como uma barreira química. No primeiro caso, o material tem baixa permeabilidade ao hidrogênio dificultando ou impedido sua passagem pelo revestimento. Materiais como o berílio, titânio, alumínio, cobre, óxidos, carbeto entre outros, podem ser utilizados nesse caso [2, 20, 51]. As barreiras térmicas reduzem a temperatura do substrato e, portanto, reduzindo a suscetibilidade do material ao HTHA. Neste caso, materiais cerâmicos são os mais indicados [2]. Por fim, as barreiras químicas impedem a adsorção e dissolução do hidrogênio no metal. Esses inibidores podem ser gases que se adsorvem na superfície e formam camadas, que competem e dificultam o mecanismo de dissolução do hidrogênio, especialmente os que formam camadas de sulfetos, óxidos e carbonetos na superfície [52].

#### **2.4.5 Inspeção**

Uma dificuldade acerca do HTHA é a inspeção e monitoramento. Como o dano é interno a inspeção visual não fornece informações importantes na maioria dos casos. Além disso, métodos não destrutivos têm dificuldade de detectar o dano em seus estágios iniciais devido ao tamanho das cavidades inicialmente [2]. Métodos utilizando ultrassom podem ser utilizados como uma forma de obter informações sobre o dano, funcionando melhor em estágios mais avançados do dano pela atenuação do som provocada pelas fissuras no interior do material. Desta forma, técnicas de ultrassom avançadas, como “Advanced Ultrasonic Backscatter Technique (AUBT)” e “*Phased Array* (PAUT)”, são as principais formas de inspeção não destrutivas [51].

## 2.5 Modelamento do HTHA

Desde a descoberta do dano, diferentes pesquisadores realizaram estudos tentando modelar aspectos do HTHA como a cinética de crescimento, tempo de incubação, cinética de reação, entre outros. A linha de pesquisa que mais se desenvolveu com o tempo foi a relativa aos modelos de crescimento de cavidades, visando obter previsões do desenvolvimento do dano. Desenvolver modelos capazes definir condições seguras de operação para os mais diversos materiais é o principal desafio para substituir as atuais curvas de Nelson, baseadas em dados empíricos, por ferramentas baseadas no mecanismo do HTHA e nos processos físico-químicos relacionados ao ataque.

Dentre os artigos que modelam o crescimento das cavidades, algumas características dos modelos são importantes de ser levadas em conta. Primeiramente, sobre o mecanismo de crescimento das cavidades, os modelos utilizam o crescimento por difusão dos átomos na superfície da cavidade para os contornos de grão ou para o interior dos grãos e o crescimento por fluência dada por uma lei de potências. Exemplificando, Shewmon [53] em 1976 propõe um modelo de crescimento baseado na difusão dos átomos de ferro na superfície da cavidade. Já, Sagues *et al.* [54] em 1978, propõe um modelo analítico considerando tanto a difusão quanto a fluência.

Outra questão é sobre a restrição imposta pelas regiões do contorno de grão que não possuem cavidades nas regiões cavitadas em crescimento. Sundararajan *et al.* [55], em 1981, apresenta um modelo em que nem todos os contornos possuem cavidades, e estas acomodam o crescimento através da fluência nas regiões vizinhas. Stone [56], em 1984, assume que esta restrição gera uma força contrária ao crescimento das cavidades diminuindo a força motriz resultante para o crescimento da cavidade.

O efeito de forças externas também é outra variável que pode ser introduzida nos modelos. Shewmon [57], em 1987, introduz a interação entre a pressão parcial de metano e tensões externas no crescimento de cavidades. Trabalhos de Needleman *et al.* (1980) [58] e depois, Van der Giessen *et al.* (1995) [59] desenvolveram o efeito de estados triaxiais de tensão no desenvolvimento das cavidades.

Mais recentemente, modelos visando estudar outras variáveis como efeito de diferentes carbonetos [60] e o efeito de diferentes elementos de liga na pressão de metano surgiram [47]. Também trabalhos investigando hipóteses comuns como a manutenção da pressão de metano de equilíbrio nas cavidades [39, 61] ou propondo a expansão de modelos para uma escala macroscópica [41].

De forma geral, os modelos presentes na literatura capturam diversos aspectos do dano de forma qualitativa e encaminham o problema de forma quantitativa. Contudo, a complexidade de modelar o dano considerando todos os efeitos e processos simultaneamente afasta os modelos mais antigos da previsão do dano. Por outro lado, os modelos mais recentes e sofisticados acabam por apresentar uma complexidade que dificulta sua validação e aplicação.

Neste contexto, Dadfarnia *et al* [4], propõe um modelo simples de crescimento de cavidades unidimensional, porém capturando alguns dos principais aspectos como: crescimento de cavidades por difusão e fluência; consideração da restrição imposta pelas regiões não cavitadas do contorno de grão; e a ação de forças externas à cavidade, como tensão de operação, tensões térmicas, entre outras origens que não estão diretamente ligadas à pressão de metano interna. Sua abordagem ao problema segue o modelo proposto por Stone [56], mas incorporando o modelo de Van der Giessen *et al* [59] em relação à atuação dos dois processos de crescimento em simultâneo (difusão e fluência).

Outro aspecto importante incorporado neste modelo é a utilização de um critério de falha para estimar o tempo de vida de um componente. Neste caso, o critério de falha adotado é relativo à razão entre o raio de uma cavidade ( $a$ ) e a distância de duas cavidades vizinhas ( $b$ ), sendo considerada a falha quando esta atinge  $1/3$ . Outros trabalhos utilizam a mesma ideia de critério de falha, porém considera-se a falha em  $(a/b) = 0,7$ , como no caso de Van der Burg *et al*. [43].

Este, assim como muitos dos modelos de crescimento citados e dos contidos na literatura, partem do ponto em que existe uma certa densidade de cavidades formada, não tratando da nucleação de forma integrada. Outro problema é relativo às limitações encontradas pelo autor do modelo, em que este se adequa melhor aos dados experimentais quando em altas temperaturas (na faixa de  $500^{\circ}\text{C}$  à  $600^{\circ}\text{C}$ , aproximadamente) e com a presença de tensões

externas. Segundo os autores, um dos possíveis motivos para estas limitações é a utilização de uma relação entre a pressão de hidrogênio e a pressão de metano derivada para altas temperaturas que talvez não se adequem bem para casos em baixas temperatura e com a ausência de tensões externas.

Contudo, levando em conta a simplicidade de implementação e a diversidade de aspectos do HTHA que o modelo engloba, este se torna um modelo interessante para uma avaliação inicial e levantamento de hipóteses para posterior investigação experimental, o que se encaixa no escopo deste trabalho. Desta forma, utilizou-se este modelo para realizar as análises acerca da cinética do dano e o efeito de revestimentos, como descrito na metodologia.

### 3 Objetivos

Tendo em vista a importância da prevenção e mitigação dos efeitos irreversíveis do ataque por hidrogênio a alta temperatura e a tecnologia de barreiras ou revestimentos contra o hidrogênio, os principais objetivos deste trabalho foram:

- Simular e avaliar, através de um modelo cinético de crescimento de cavidades, o desempenho do aço carbono e aço Cr-Mo, assim como o efeito de diferentes parâmetros, como temperatura, tensões externas às cavidades, pressão de hidrogênio e variações relativas à microestrutura.
- Avaliar e comparar o efeito de diferentes revestimentos do tipo barreira de permeabilidade ao hidrogênio na redução da cinética do dano.
- Identificar formas de mitigar ou evitar o dano, além de propor recomendações para trabalhos futuros.

## 4 Metodologia

A metodologia empregada neste trabalho baseou-se em utilizar um modelo de crescimento de cavidades durante o HTHA para simular o desempenho de um material ao dano e o efeito que a utilização de um revestimento, que serve de barreira à difusão do hidrogênio, tem em sua cinética e, por consequência, na resistência do material.

O modelo utilizado para simular e avaliar a cinética do dano e o tempo para falha foi o proposto por Dadfarnia *et al.* [4] em 2019. Neste, o objetivo dos autores foi o de obter um modelo capaz de fornecer informações sobre limites operacionais e tempo para falha, através de um modelo que seja simples, mas que capture os mecanismos do HTHA. Entretanto, segundo o próprio autor, sua utilização se adequa melhor às faixas superiores de temperatura em que o dano ocorre e com a presença de tensões externas quando comparadas com os dados experimentais. Desta forma, as análises foram feitas em temperaturas em torno de 500°C e com a ação de tensões externas.

A rotina de cálculo do modelo parte de uma condição inicial com relação ao campo de tensões atuando no contorno de grão e relativo ao tamanho das cavidades de metano, sendo a evolução dessas grandezas com o tempo obtidas através das taxas de crescimento calculadas. Desta forma, é necessário adotar um método de integração numérica, que neste caso foi o Método de Euler. Para este trabalho, implementou-se essa rotina em uma planilha eletrônica para o cálculo da evolução do diâmetro da cavidade com o tempo de exposição, porém sua implementação em linguagens de programação é possível e pode facilitar cálculos mais extensos e na implementação de melhorias no modelo.

A descrição do modelo, dos dados utilizados neste trabalho e da rotina de cálculo são desenvolvidas no decorrer das próximas seções.

#### 4.1 Modelo de HTHA

Uma visão esquemática do modelo proposto por Dadfarnia *et al* [4] é o exibido na Figura 14 abaixo:

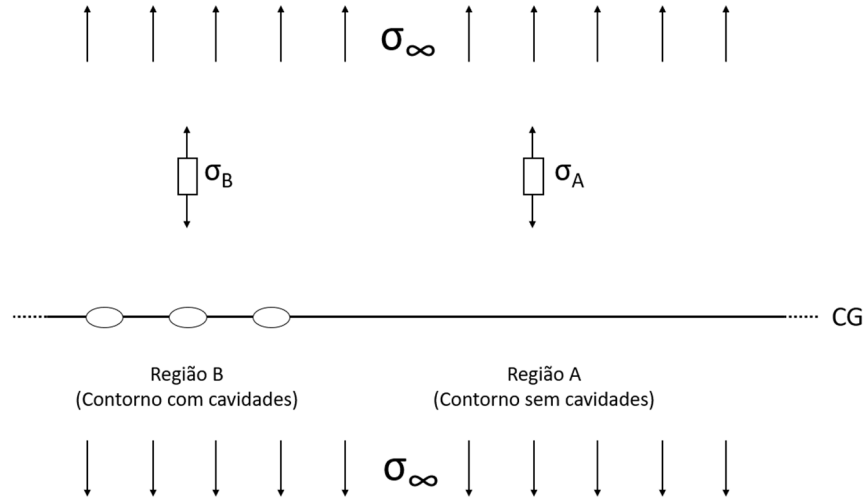


Figura 14 – Figura esquemática do modelo unidimensional de crescimento de cavidades de Dadfarnia. Região A é a região livre de cavidades, que restringe o crescimento das cavidades na Região B. O crescimento das cavidades provoca um crescimento na tensão em A ( $\sigma_A$ ) e uma diminuição na tensão em B ( $\sigma_B$ ), enquanto a tensão externa é constante ( $\sigma_\infty$ ). CG representa o contorno de grão. Fonte: figura adaptada da referência [4].

Neste considera-se 2 regiões, uma sem cavidades (Região A) e uma com (Região B). Supondo a aplicação de uma força  $\sigma_\infty$  externa de tração e as forças geradas nas regiões A e B em MPa ( $\sigma_A$  e  $\sigma_B$ , respectivamente) e a fração de área do contorno de grão que possui cavidades  $f_b$ , o balanço de forças obtido é:

$$\sigma_A(1 - f_b) + \sigma_B f_b = \sigma_\infty \quad (\text{Equação 4.1})$$

Por consequência, obtêm-se uma relação entre a tensão nas regiões com e sem cavidades de metano:

$$\sigma_B = \frac{\sigma_\infty - (1 - f_b)\sigma_A}{f_b} \quad (\text{Equação 4.2})$$

Esta relação também indica que o aumento da tensão na região sem cavidades, mantendo a tensão externa e a fração cavitada constantes, reduz a tensão causada na região com cavidades de metano.

Assumindo a compatibilidade de deformação de ambas as regiões, obtêm-se a seguinte relação:

$$\dot{\varepsilon}_{total} = \dot{\varepsilon}_A^e + \dot{\varepsilon}_A^c = \dot{\varepsilon}_B^e + \dot{\varepsilon}_B^{cd} \quad (\text{Equação 4.3})$$

Onde:  $\dot{\varepsilon}_{total}$  é a taxa de deformação total ( $s^{-1}$ ),  $\dot{\varepsilon}_A^e$  a deformação instantânea elástica da Região A ( $s^{-1}$ ),  $\dot{\varepsilon}_A^c$  a taxa de deformação devido à fluência na Região A ( $s^{-1}$ ),  $\dot{\varepsilon}_B^e$  a deformação instantânea elástica da Região B ( $s^{-1}$ ) e  $\dot{\varepsilon}_B^{cd}$  a taxa de deformação devido ao crescimento das cavidades de metano por fluência e difusão na região B ( $s^{-1}$ ), ou seja, devido ao dano por HTHA.

A deformação elástica de ambas as regiões é calculada a partir das tensões aplicadas e do módulo de Young E da liga, como descrito nas expressões abaixo:

$$\varepsilon_A^e = \frac{\sigma_A}{E} ; \varepsilon_B^e = \frac{\sigma_B}{E} \quad (\text{Equação 4.4})$$

Desta forma, considerando um módulo de elasticidade constante com o tempo, têm-se a taxa de deformação elástica como:

$$\dot{\varepsilon}_A^e = \frac{\dot{\sigma}_A}{E} ; \dot{\varepsilon}_B^e = \frac{\dot{\sigma}_B}{E} \quad (\text{Equações 4.5})$$

Para calcular a taxa de deformação devido à fluência na região A, assume-se que esta obedece a uma lei de potências, sendo descrita pela seguinte expressão:

$$\dot{\varepsilon}_A^c = \dot{\varepsilon}(\theta) \cdot \left( \frac{\sigma_A}{\sigma_0} \right)^n \quad (\text{Equação 4.6})$$

$$\dot{\varepsilon}(\theta) = \dot{\varepsilon}_0 \cdot e^{\left( -\frac{Q_v}{R\theta} \right)} \quad (\text{Equação 4.7})$$

Onde:  $\sigma_0$  é uma tensão de referência (MPa),  $n$  é uma constante,  $\dot{\varepsilon}_0$  é taxa de deformação de referência em estado permanente ( $s^{-1}$ );  $Q_v$  é a energia de ativação para a fluência (J/mol); R a constante universal dos gases perfeitos (J/molK) e  $\theta$  é a temperatura absoluta (K).

Para o caso da região B, a taxa de deformação está relacionada com o crescimento das cavidades, ou seja, devido à fluência das regiões vizinhas e à difusão. Para o cálculo desta taxa, primeiramente entende-se que o crescimento do volume ocupado pelas cavidades pode ser aproximado por  $\rho L^2 \dot{V}$ , onde:  $\rho$  é a densidade de cavidades nos contornos de grão cavitados ( $1/\mu\text{m}^2$ ),  $L$  é o tamanho de grão médio do material ( $\mu\text{m}$ ) e  $\dot{V}$  é a taxa de crescimento volumétrico das cavidades ( $\mu\text{m}^3/\text{s}$ ). Em segundo lugar, assume-se que a fração do volume do contorno de grão que acomoda o crescimento das cavidades é  $\lambda$  e, portanto, o volume que acomoda é  $\lambda L^3$ . Assim, a taxa de deformação na região B devido à fluência e difusão é:

$$\dot{\epsilon}^{cd}_B = \frac{\rho L^2 \dot{V}}{\lambda L^3} = \frac{\rho \dot{V}}{\lambda L} \quad (\text{Equação 4.8})$$

A definição destas expressões anteriores (4.1 a 4.8) resulta na relação entre a taxa de variação da tensão atuando na região A e B através da seguinte expressão:

$$\dot{\sigma}_A = E \cdot f_b \cdot (\dot{\epsilon}^{cd}_B - \dot{\epsilon}^c_A) \quad (\text{Equação 4.9})$$

Assim, de acordo com a Equação 4.9, a taxa de variação da tensão da região é positiva, ou seja, ocorre um aumento na tensão atuando nas regiões não cavitadas no caso em que o crescimento da cavidade de metano causa uma taxa de deformação maior que a taxa de deformação por fluência das regiões sem cavidades. Desta forma, pela Equação 4.2, o aumento da tensão na região A reduz a tensão na região B, introduzindo o efeito de restrição do crescimento das cavidades pelas regiões não cavitadas no modelo.

Definidas as expressões relativas ao balanço de forças e taxa de deformação do contorno de grão mostradas, a definição da geometria das cavidades de metano, do campo de tensões atuando na região cavitada, da taxa volumétrica de crescimento das cavidades  $\dot{V}$  e consequente taxa de crescimento das cavidades de metano é feita de acordo com a proposta de Van der Burg *et al.* [60]. A representação esquemática deste modelo é a da Figura 15 abaixo:

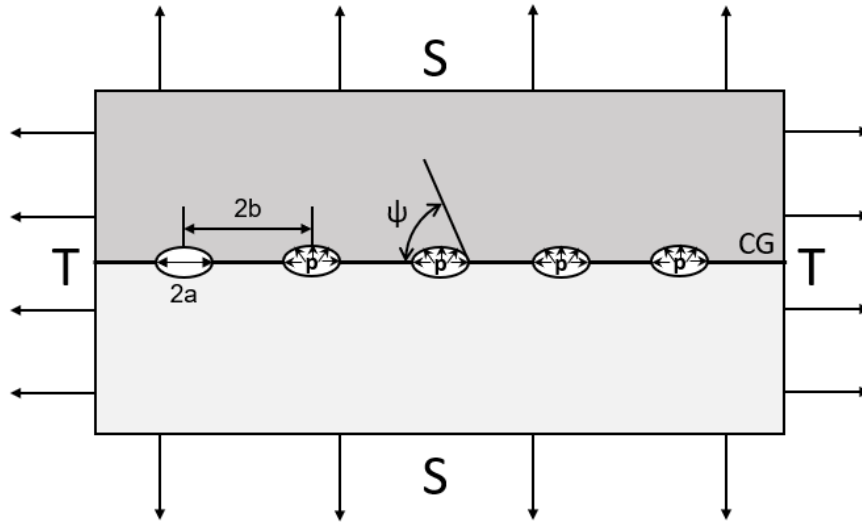


Figura 15 – Desenho esquemático do modelo proposto por Van der Burg *et al.* de um contorno de grão contendo cavidades com pressão interna  $p$ , diâmetro  $2a$ , distância entre os centros de duas cavidades vizinhas  $2b$ , ângulo de curvatura  $\psi$ , sob aplicação das tensões externas  $S$  e  $T$ . Fonte: figura adaptada da referência [60].

Assim, considera-se cavidades de formato de dupla calota esférica com diâmetro  $2a$  (em  $\mu\text{m}$ ), espaçadas por uma distância  $2b$  (em  $\mu\text{m}$ ) e com ângulo de curvatura  $\psi$  (em graus). Assim, o volume de uma única cavidade pode ser descrito pelas expressões abaixo:

$$V = \frac{4}{3}\pi a^3 h(\psi) \quad (\text{Equação 4.10})$$

$$h(\psi) = \frac{\left[ (1 + \cos(\psi))^{-1} - \cos(\psi)/2 \right]}{\sin(\psi)} \quad (\text{Equação 4.11})$$

Onde:  $h(\psi)$  é o parâmetro de forma da cavidade.

Além disso, supondo que as cavidades mantem sua forma durante o crescimento, obtém-se a partir da derivação da Equação 4.10 a seguinte expressão:

$$\dot{a} = \frac{\dot{V}}{4\pi a^2 h(\psi)} \quad (\text{Equação 4.12})$$

Em que  $\dot{a}$  é a taxa de crescimento do raio da cavidade ( $\mu\text{m/s}$ ).

Sobre as tensões, neste modelo considera-se a superposição das forças externas S (forças perpendiculares ao contorno de grão) e T (forças paralelas ao contorno de grão) em MPa com a força interna às cavidades devido à pressão p (em MPa). Desta forma, o cálculo da taxa de crescimento é o mesmo de um caso onde não há pressão interna mas há tensões externas aplicadas, como feito no caso de das referências [59, 60].

O estado de tensões associado a este caso é o seguinte:

$$\begin{aligned} \sigma_{11}^{\infty} &= S + p; \\ \sigma_{22}^{\infty} &= \sigma_{33}^{\infty} = T + p; \\ \sigma_{12}^{\infty} &= \sigma_{13}^{\infty} = \sigma_{23}^{\infty} = 0. \end{aligned} \quad (\text{Equações 4.13})$$

De acordo com esse estado de tensões, a tensão média aplicada  $\sigma_m^{\infty}$ , definida como a média das tensões principais, e a tensão efetiva de von Mises  $\sigma_e^{\infty}$ , definida como  $\sqrt{0,5 \cdot [(\sigma_{11}^{\infty} - \sigma_{22}^{\infty})^2 + (\sigma_{11}^{\infty} - \sigma_{33}^{\infty})^2 + (\sigma_{22}^{\infty} - \sigma_{33}^{\infty})^2]}$ , são:

$$\begin{aligned} \sigma_m^{\infty} &= \frac{(S+2T)}{3} + p; \\ \sigma_e^{\infty} &= |\sigma_{11}^{\infty} - \sigma_{22}^{\infty}| = |S - T|. \end{aligned} \quad (\text{Equações 4.14})$$

Com base nisso, as taxas de deformação por fluência causadas pelas tensões descritas nas expressões (Equações 4.14), considerando que as mesmas são dadas por uma lei de potência, são:

$$\dot{\varepsilon}_m = \dot{\varepsilon}(\theta) \cdot \left( \frac{\sigma_m^\infty}{\sigma_0} \right)^n \quad (\text{Equação 4.15})$$

$$\dot{\varepsilon}_e = \dot{\varepsilon}(\theta) \cdot \left( \frac{\sigma_e^\infty}{\sigma_0} \right)^n \quad (\text{Equação 4.16})$$

Assim, para definir por completo o campo de tensões na região atacada pelo HTHA é necessário o cálculo da pressão de metano no interior da cavidade. Para isso, utiliza-se a relação cinética obtida por Grabke *et al.* [62] para carbonetação e descarbonetação de aços em misturas de hidrogênio-metano.

$$\frac{dN_{CH_4}}{dt} = A(K_1 C_C f_{H_2}^{3/2} - K_2 f_{CH_4} / f_{H_2}^{1/2}) \quad (\text{Equação 4.17})$$

$$K_1 = 1,64 \times 10^{-3} e^{\left(-\frac{56900}{R\theta}\right)} \quad (\text{Equação 4.18})$$

$$K_2 = 4,08 \times 10^7 e^{\left(-\frac{213400}{R\theta}\right)} \quad (\text{Equação 4.19})$$

Nestas expressões,  $N_{CH_4}$  é o número de mols de metano (mol),  $A$  área de superfície para a reação ( $m^2$ ),  $C_C$  é a concentração de carbono na superfície ( $mol/m^3$ ),  $f_{H_2}$  e  $f_{CH_4}$  as fugacidades do hidrogênio e do metano (MPa), respectivamente, e, por fim,  $K_1$  e  $K_2$  as constantes cinéticas de formação e decomposição do metano em  $m/(sMPa^{3/2})$  e  $mol/(m^2 sMPa^{1/2})$ , respectivamente.

No caso deste modelo, considera-se que a pressão de metano é a de equilíbrio, ou seja, a quantidade das espécies químicas dos reagentes e produtos é constante. Além disso, assume-se que a fugacidade do hidrogênio é numericamente igual à pressão de hidrogênio, uma vez que esta é geralmente pequena se comparada com a pressão de metano. Assim, o cálculo da fugacidade do metano é feito pela expressão abaixo.

$$f_{CH_4} = p_{H_2}^2 \cdot \frac{K_1 C_c}{K_2} \quad (\text{Equação 4.20})$$

Em que, a concentração de carbono na superfície da cavidade  $C_c$  (em mol/m<sup>3</sup>) da equação (4.20) é calculada a partir da expressão abaixo:

$$C_c = 6577,85 \cdot a_c \cdot C_{gr} \quad (\text{Equação 4.21})$$

$$C_{gr} = 66,79 e^{\left(-\frac{68700}{R\theta}\right)} \quad (\text{Equação 4.22})$$

Onde:  $a_c$  é a atividade do carbono no material,  $C_{gr}$  a solubilidade do grafite na ferrita em porcentagem em peso,  $R$  a constante universal dos gases perfeitos (J/molK) e  $\theta$  a temperatura absoluta (K).

Obtida a fugacidade do metano, a pressão do mesmo é calculada pela expressão proposta por Odette *et al.* [63] abaixo, onde  $C(\theta)$  é uma constante dependente da temperatura e da fugacidade do metano.

$$f_{CH_4} = p_{CH_4} e^{(C(\theta) \cdot p_{CH_4})} \quad (\text{Equação 4.23})$$

$$C(\theta) \begin{cases} 0,005 \text{ MPa}^{-1}, & \text{se } f_{CH_4} < 10^3 \text{ MPa}; \\ \frac{1,1875}{\theta} + 3,0888 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}, & \text{se } 10^3 < f_{CH_4} < 10^4 \text{ MPa}; \\ \frac{2,375}{\theta} + 1,1716 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}, & \text{se } f_{CH_4} > 10^4 \text{ MPa}. \end{cases}$$

Calculada a pressão de metano, Dadfarnia *et al.* [4] utiliza a pressão na cavidade como a soma das pressões de hidrogênio e metano ( $p = p_{CH_4} + p_{H_2}$ ). Contudo, neste caso, considera-se que a pressão motriz do dano é aproximadamente a pressão de metano ( $p = p_{CH_4}$ ). Isso porque, como sugerido por Sagues *et al.* [54], a pressão que contribui para o crescimento da cavidade é o somatória das pressões internas subtraída das pressões externas. Assim, como a difusividade e solubilidade do hidrogênio é alta nas temperaturas em que o HTHA ocorre, implicando em uma pressão de hidrogênio interna próxima a externa, e a pressão de metano externa é muito baixa comparada à interna, pode-se considerar que o excesso de pressão é dado pela pressão de gás metano.

Definidas estas primeiras expressões sobre a geometria das cavidades de metano e as tensões atuando sobre as elas e o contorno de grão, resta calcular a sua taxa de crescimento volumétrica. Van der Giessen *et al.* [59] propõe o cálculo da taxa de crescimento volumétrico de uma cavidade  $\dot{V}$  (em  $\mu\text{m}^3/\text{s}$ ) como a soma do crescimento por fluência e do crescimento por difusão, como na Equação 4.24 abaixo:

$$\dot{V} = \max \left[ \left| \dot{V}_{cr}^L + \dot{V}_{diff}^L \right|, \left| \dot{V}_{cr}^H + \dot{V}_{diff}^H \right| \right] \quad (\text{Equação 4.24})$$

Onde: “max” é a função que retorna o máximo entre os dois valores,  $\dot{V}_{cr}^L$  é o crescimento volumétrico devido à fluência (cr) para baixas triaxialidades,  $\dot{V}_{diff}^L$  é o crescimento devido à difusão (diff) para baixas triaxialidades (L), e os outros dois termos são os mesmos mecanismos de crescimento, mas em altas triaxialidades (H), ou seja, quando a razão  $\sigma_m^\infty/\sigma_e^\infty$  é relativamente alta ou quando a porosidade a/b é alta.

O cálculo das taxas de crescimento volumétricas devido à fluência, em ambos os casos, são:

$$\begin{aligned} \dot{V}_{cr}^L &= \frac{3}{2} V \dot{\epsilon}_m \text{sin}(\sigma_m^\infty) \\ &\times \begin{cases} \left( \alpha_n + \beta_n \cdot \left| \frac{\sigma_e^\infty}{\sigma_m^\infty} \right| \right)^n, & \text{se } \left| \frac{\sigma_m^\infty}{\sigma_e^\infty} \right| \geq 1; \\ \left( \alpha_n + \beta_n \right)^n \cdot \left| \frac{\sigma_e^\infty}{\sigma_m^\infty} \right|^{n-1}, & \text{se } \left| \frac{\sigma_m^\infty}{\sigma_e^\infty} \right| < 1. \end{cases} \quad (\text{Equação 4.25}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{V}_{cr}^H &= \frac{3}{2} V \dot{\epsilon}_m \text{sin}(\sigma_m^\infty) \left( \frac{1}{1 - (0,87a/b)^{3/n}} \right)^n \\ &\times \begin{cases} \left( \alpha_n + \frac{m}{n} \cdot \left| \frac{\sigma_e^\infty}{\sigma_m^\infty} \right| \right)^n, & \text{se } \left| \frac{\sigma_m^\infty}{\sigma_e^\infty} \right| \geq 1; \\ \left( \alpha_n + \frac{m}{n} \right)^n \cdot \left| \frac{\sigma_e^\infty}{\sigma_m^\infty} \right|^{n-1}, & \text{se } \left| \frac{\sigma_m^\infty}{\sigma_e^\infty} \right| < 1. \end{cases} \quad (\text{Equação 4.26}) \end{aligned}$$

Onde: “sinal” é a função que retorna o 1 se o argumento for positivo e -1 se o argumento for negativo,  $\alpha_n = 3/(2n)$ ,  $\beta_n = (n-1)(n+0,4319)/n^2$  e  $m = \text{sinal}(S-T)/\text{sinal}(\sigma^\infty_m)$ .

Agora, para o crescimento volumétrico de uma cavidade devido à difusão, temos:

$$\dot{V}_{diff}^L = \dot{V}_{diff}(f), f = \max \left[ \left( \frac{a}{b} \right)^2, \left( \frac{a}{a + 1,5L_{NR}} \right)^2 \right] \quad (\text{Equação 4.27})$$

$$\dot{V}_{diff}^H = \dot{V}_{diff}(f), f = \left( \frac{a}{b} \right)^2 \quad (\text{Equação 4.28})$$

$$\dot{V}_{diff}(f) = 4 \cdot 10^{24} \cdot \pi D(\theta) \times \frac{S + p - \sigma_s}{\ln \left( \frac{1}{f} \right) - \frac{(3-f)(1-f)}{2}} \quad (\text{Equação 4.29})$$

Onde:  $L_{NR} = 10^8 \cdot (D(\theta)\sigma^\infty_e/\dot{\epsilon}_e)^{1/3}$  é o parâmetro de distância de difusão (em  $\mu\text{m}$ ) introduzido por Needleman *et al.* [58],  $\sigma_s = (1-f)2\gamma_s \cdot \text{sen}(\psi)/a$  é a tensão de sinterização (MPa),  $\gamma_s$  é a energia de interface ( $\text{J/m}^2$ ),  $D(\theta) = D_B\delta_B\Omega/k\theta$  é o parâmetro de difusão do contorno de grão, em que  $D_B\delta_B$  é coeficiente de difusão na interface ( $\text{m}^3/\text{s}$ ),  $\Omega$  é o volume atômico ( $\text{m}^3$ ) e  $k$  é a constante de Boltzmann ( $\text{J/K}$ ).

Algumas outras considerações feitas por Dadfarnia *et al.* [4] também foram feitas acerca das variáveis do modelo. Assume-se que inicialmente as tensões na região A e B (cavitada e não cavitada, respectivamente) são iguais à tensão aplicada externamente, ou seja,  $\sigma_A = \sigma_B = \sigma_\infty$  no instante inicial ( $t = 0$ , onde  $t$  é o tempo de exposição). A relação entre o raio das cavidades inicial  $a_0$ , o espaçamento entre elas  $b$  e a densidade numérica de cavidades  $\rho$  é  $2a_0 = 0,02b = 0,01/\sqrt{\rho}$ , em que o baixo valor de  $a$  inicial não afeta significativamente o crescimento da cavidade desde que a soma da tensão externa e da pressão interna ( $S + p$ ) superem a tensão de sinterização  $\sigma_s$ . Por fim, a fração do contorno de grão que acomoda a deformação  $\lambda$ , na (Equação 4.8), é igual a 1/3.

## 4.2 Efeito do revestimento

Revestimentos que atuam como barreira para o hidrogênio têm o efeito de reduzir a pressão parcial de hidrogênio efetiva ou equivalente que atua sobre o substrato. Assim, pela Lei de Sievert eles acabam por reduzir a concentração de hidrogênio no material.

O cálculo da pressão efetiva, que atua na interface entre o revestimento e o substrato é:

$$p_{H_2,efetiva} = \frac{p_{H_2}}{(1 + Z)^2} \quad (\text{Equação 4.30})$$

Em que:

$$Z = \frac{D_S K_S X_R}{D_R K_R X_S} = \frac{\phi_S X_R}{\phi_R X_S} \quad (\text{Equação 4.31})$$

Onde  $p_{H_2}$  é a pressão parcial de hidrogênio no ambiente (Pa),  $p_{H_2,efetiva}$  a pressão parcial de hidrogênio efetiva (Pa),  $D$  o coeficiente de difusão ( $m^2/s$ ),  $K$  o coeficiente de solubilidade ( $mol \cdot m^{-3} Pa^{-0.5}$ ),  $X$  a espessura ( $\mu m$ ) e  $\phi$  a permeabilidade ( $mol \cdot m^{-1} s^{-1} Pa^{-0.5}$ ), sendo os índices R e S relativos ao revestimento e ao substrato, respectivamente.

Com relação a sua aplicação no modelo utilizado, este é acoplado pela utilização da pressão efetiva como a pressão de hidrogênio atuando no material. Assim, o efeito do revestimento acaba impactando diretamente no cálculo da pressão de metano no interior das cavidades.

### 4.3 Materiais e parâmetros

Definido o modelo de crescimento de cavidades e a influência de uma barreira de difusão do hidrogênio, resta definir os substratos e os revestimentos para comparação.

#### 4.3.1 Material base ou substrato

Os materiais base utilizados para simular o ataque foram aço carbono e o aço 2,25Cr-1,0Mo. Neste caso, comparando duas ligas que são comerciais e estão consideradas na norma API RP 941 [18], sendo o aço carbono a liga de menor desempenho em comparação com o aço baixa liga escolhido.

Sobre os parâmetros necessários para simular o crescimento de cavidades, assumiu-se as seguintes relações para o módulo de Young em função da temperatura [4, 64]:

$$E_{Aço\ Carbono} = 330,37 - 0,23360 \cdot \theta \quad GPa \quad (\text{Equação 4.32})$$

$$E_{Aço\ Cr-Mo} = 241,25 - 0,09063 \cdot \theta \quad GPa \quad (\text{Equação 4.33})$$

Onde, no caso do aço carbono, a validade da expressão (Equação 4.32) é apenas entre 400°C e 600°C, aproximadamente. Isso por conta da queda significativa do módulo de elasticidade do aço carbono acima de 300°C, mudando a relação entre módulo e temperatura [64].

Os parâmetros para os cálculos de fluência utilizados foram:

- Aço Carbono [4, 65, 66]:

$$\dot{\epsilon}_0 = 3,62 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}; n = 6,9;$$

$$Q_v = 300 \text{ kJ/mol}; \sigma_0 = 1 \text{ MPa}.$$

- Aço 2,25Cr-1,0Mo [4, 67]:

$$\dot{\epsilon}_0 = 5,69 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}; n = 6,75;$$

$$Q_v = 320 \text{ kJ/mol}; \sigma_0 = 1 \text{ MPa}.$$

Devido à dificuldade de obter estes dados com boa precisão, em especial para o aço carbono, deve-se levar em conta que estes são valores aproximados e com o objetivo de comparação. No caso de uma investigação mais profunda ou na tentativa de uma previsão mais precisa do dano, ensaios dedicados a obter estes dados seriam necessários.

O parâmetro para difusão no contorno de grão  $D_B \delta_B = 1,1 \times 10^{-12} \exp(-174000/R\theta) \text{ m}^3/\text{s}$  e volume atômico  $\Omega = 1,18 \times 10^{-29} \text{ m}^3$  [65], foram assumidos para os dois materiais, assim como o ângulo de curvatura  $\psi = 78,5^\circ$  e a energia de superfície  $\gamma_s = 1,95 \text{ J/m}^2$  [68].

Para o cálculo da concentração de carbono na superfície da cavidade (Equação 4.21), foi assumido a atividade do carbono igual ao teor de carbono máximo estipulado por norma ASTM para o aço carbono A516 gr 70 [69] e aço 2,25Cr-1,0Mo A387 gr 22 [70], sendo este teor de 0,27% e 0,15% em massa, respectivamente.

#### **4.3.2 Revestimentos**

Os revestimentos, ou barreiras de permeabilidade, contra o hidrogênio selecionados para avaliação foram: os aços inoxidáveis austeníticos, que são os principais revestimentos citados na literatura em geral e na norma API RP 941; o molibdênio, como um dos metais de permeabilidade intermediária; o cobre, como um dos metais de baixa permeabilidade; e, por fim, a barreira de liga de ferro alumínio adicionada de uma cobertura de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), representando as barreiras cerâmicas que possuem baixíssima permeabilidade ao hidrogênio em geral.

Os dados utilizados para adicionar o efeito do revestimento, pela Equação 4.31, são os da Tabela 2 abaixo:

Tabela 2 – Dados de permeabilidade ao hidrogênio para o substrato e para os revestimentos selecionados.

| Tipo         | Material                              | Permeabilidade<br>[mol/m/s/MPa <sup>0,5</sup> ]               | Espessura<br>[μm] | Ref  |
|--------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------|------|
| Substrato    | Aço Carbono 1020                      | $3,77 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{35070}{R\theta}\right)$ | 10000             | [26] |
|              | Aço Cr-Mo                             | $2,91 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{39700}{R\theta}\right)$ | 10000             | [26] |
| Revestimento | Aço inoxidável austenítico            | $2,81 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{62270}{R\theta}\right)$ | 500               | [26] |
|              | Molibdênio*                           | $1,20 \times 10^{-8}$                                         | 500               | [20] |
|              | Cobre                                 | $3,66 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{60500}{R\theta}\right)$ | 500               | [26] |
|              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeAl* | $1,0 \times 10^{-12}$                                         | 50                | [27] |

\* Valores de permeabilidade obtidos para 500°C.

#### 4.3.3 Outros parâmetros

Outros parâmetros importantes para o modelo como densidade numérica de cavidades, fração do contorno de grão com cavidades e tamanho de grão dependem da condição em que o material está exposto, do número de sítios de nucleação e da microestrutura do material. Estes são obtidos de observações experimentais, sendo definidos por meio de trabalhos experimentais. Parâmetros relativos à condição como tensões externas aplicadas, pressão de hidrogênio e temperatura são utilizados na situação em que se quer simular o dano.

Por fim, também é possível estipular um critério de falha baseado na razão entre o raio da cavidade e o espaçamento entre cavidades vizinhas em que a ocorre o coalescimento e formação de uma fissura. Em teoria o coalescimento ocorreria quando o valor de  $(a/b)_{crít}$  atinge o valor 1, mas a falha no contorno ocorre antes da razão atingir este valor [43]. No caso do trabalho de Dadfarnia *et al.* [4] e o considerado neste trabalho este valor é de  $(a/b)_{crít} = 1/3$ . Definido o critério de falha, é possível fazer previsões do tempo de vida do material.

#### 4.4 Simulação numérica do ataque e rotina de cálculo

Definidos os parâmetros importantes para a aplicação do modelo, a simulação numérica baseou-se nas seguintes etapas de cálculo:

1. Cálculo dos parâmetros constantes em relação ao tempo: módulo de elasticidade, parâmetros de fluência, parâmetros de difusão e pressão de metano de equilíbrio;
2. Cálculo das condições iniciais: diâmetro inicial da cavidade, espaçamento entre cavidades, volume inicial das cavidades, tensões aplicadas iniciais e taxas de deformação iniciais;
3. Cálculo das taxas de crescimento de cavidade e taxa de variação da tensão na região não cavitada (A).
4. Integração numérica (pelo método de Euler) para obtenção da evolução do diâmetro da cavidade e das tensões nas regiões A e B a partir das taxas calculadas;
5. Repetição dos passos 3 e 4 para as novas dimensões das cavidades e campo de tensões, até atingir o critério de falha ou tempo de exposição pretendido;
6. Construção dos gráficos de diâmetro da cavidade por tempo de exposição.

Onde a integração pelo método de Euler é feita para o raio da cavidade e a tensão na região não cavitada como nas expressões abaixo:

$$a(t + \delta) = a(t) + \delta \cdot \dot{a}(t) \quad (\text{Equação 4.34})$$

$$\sigma_A(t + \delta) = \sigma_A(t) + \delta \cdot \dot{\sigma}_A(t) \quad (\text{Equação 4.35})$$

Onde:  $t$  é o tempo de exposição (s) e  $\delta$  é o passo utilizado (s).

Desta forma, visou-se simular o crescimento de cavidades no interior do material devido ao HTHA na faixa de temperatura superior (500 – 600°C), comparando o desempenho do aço carbono e do aço Cr-Mo, o efeito de diferentes variáveis e de revestimentos na cinética de crescimento e no tempo de vida do material de acordo com a metodologia proposta.

## 5 Resultados

### 5.1 Cinética do HTHA nos substratos

Em uma primeira análise, comparou-se o desempenho dos dois materiais utilizados como substrato (aço carbono e aço Cr-Mo). Para isso, utilizou-se as observações experimentais feitas por Stone [56] em aços 2,25Cr-1Mo, em que o tamanho de grão ferrítico ( $L$ ) e a densidade de cavidades ( $\rho$ ) das amostras normalizadas e revenidas eram de  $27 \mu\text{m}$  e  $0,02 \mu\text{m}^{-2}$ , respectivamente. Além disso, assumiu-se a fração cavitada dos contornos de grão ( $f_b$ ) igual a 0,11, assim como utilizado pelo autor. Para efeito de comparação, as mesmas condições foram aplicadas ao aço carbono.

Assim, a simulação do crescimento do diâmetro da cavidade ( $2a$ ) em função do tempo de exposição ( $t$ ) para as condições de temperatura  $T = 550^\circ\text{C}$ , pressão de hidrogênio  $P_{\text{H}_2} = 13,8 \text{ MPa}$  e tensão externa  $\sigma_\infty = 110 \text{ MPa}$ , para o aço carbono e o aço Cr-Mo, são apresentados na Figura 16 e Figura 17, respectivamente.

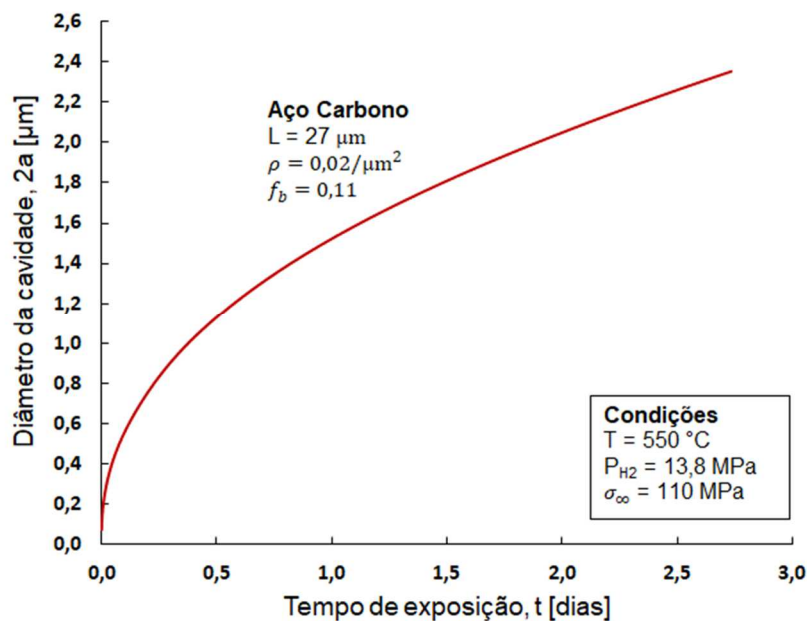


Figura 16 – Cinética de crescimento das cavidades para um aço carbono com tamanho de grão ferrítico  $L = 27 \mu\text{m}$ , densidade de cavidades  $\rho = 0,02 / \mu\text{m}^2$  e fração de contornos cavitados  $f_b = 0,11$ , exposto a uma pressão de hidrogênio de  $13,8 \text{ MPa}$  à  $550^\circ\text{C}$  e ação de uma tensão externa de  $110 \text{ MPa}$ . O diâmetro da cavidade inicial é dado por  $2a_0 = 0,02b = 0,01/\sqrt{\rho}$  e considera-se seu crescimento até que  $(a/b)_{\text{crit}} = 1/3$ .

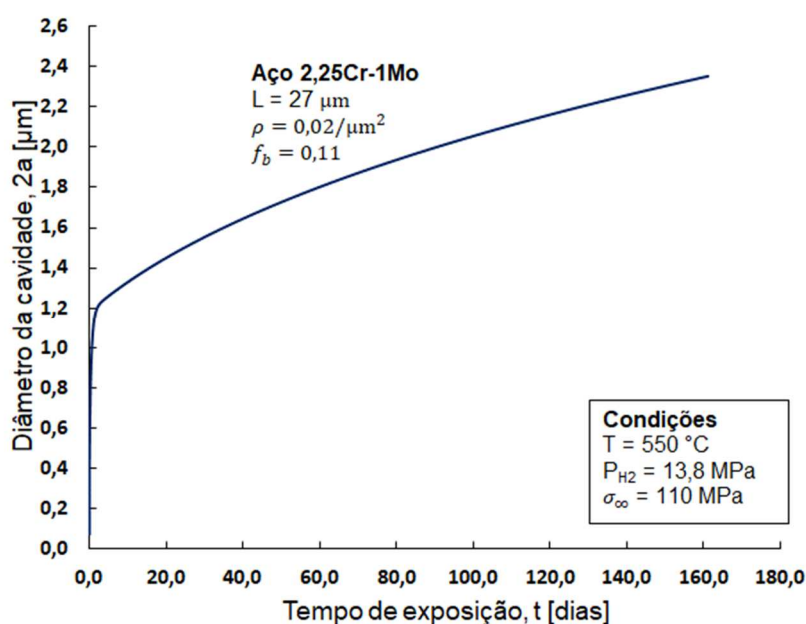


Figura 17 - Cinética de crescimento das cavidades para um aço Cr-Mo com tamanho de grão ferrítico  $L = 27 \mu\text{m}$ , densidade de cavidades  $\rho = 0,02 / \mu\text{m}^2$  e fração de contornos cavitados  $f_b = 0,11$ , exposto a uma pressão de hidrogênio de 13,8 MPa à 550°C e ação de uma tensão externa de 110 MPa. O diâmetro da cavidade inicial é dado por  $2a_0 = 0,02b = 0,01/\sqrt{\rho}$  e considera-se seu crescimento até que  $(a/b)_{\text{crit}} = 1/3$ .

As curvas acima descrevem a diferença de desempenho do aço carbono em relação ao aço Cr-Mo de acordo com as diferentes propriedades mecânicas e composição química consideradas na introdução dos parâmetros de cada material no modelo, em especial a diferença de atividade do carbono, com o aço carbono possuindo a maior atividade, e a diferença de módulo de elasticidade e dos parâmetros de fluência, sendo o aço carbono menos resistente à deformação que o aço Cr-Mo na temperatura da simulação. Inclusive, observa-se que a curva de crescimento da cavidade no caso do aço Cr-Mo possui 2 etapas bem definidas, onde primeiramente há um crescimento rápido e depois uma queda significativa na taxa. Esse efeito é causado pela influência das regiões não cavitadas no crescimento das cavidades. Por possuir propriedades de resistência à fluência e módulo de elasticidade inferiores e deformar mais facilmente, o aço carbono não apresenta uma queda expressiva desta taxa a esta temperatura.

A comparação entre os dois aços fica mais evidente na Figura 18 abaixo, onde é possível observar a diferença de tempo de exposição necessária para a razão entre o raio da cavidade e a distância entre duas cavidades vizinhas ( $a/b$ ) atingir  $1/3$ , ou seja, uma estimativa do tempo de vida para os materiais.

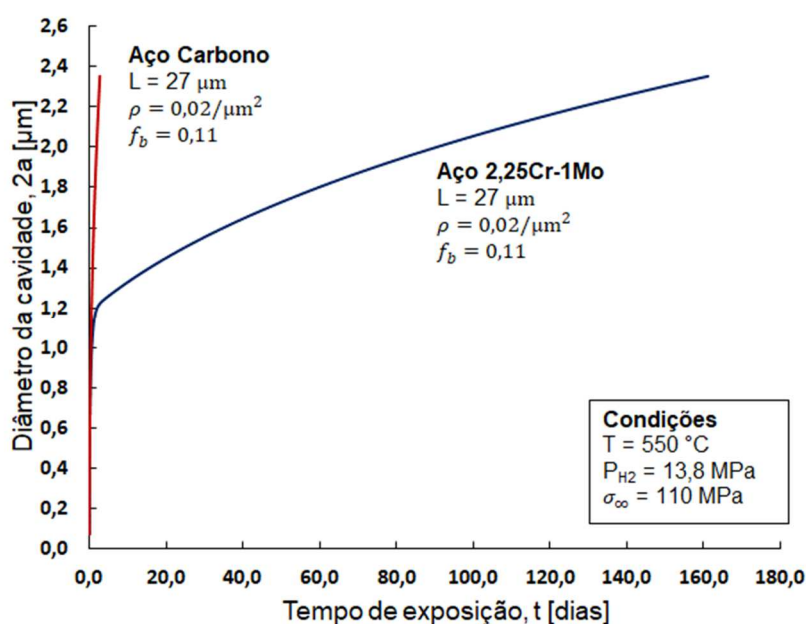


Figura 18 – Comparativo da cinética de crescimento das cavidades entre os aços carbono (curva vermelha) e Cr-Mo (curva azul) com tamanho de grão ferrítico  $L = 27 \mu\text{m}$ , densidade de cavidades  $\rho = 0,02/\mu\text{m}^2$  e fração de contornos cavitados  $f_b = 0,11$ , exposto a uma pressão de hidrogênio de 13,8 MPa à 550°C e ação de uma tensão externa de 110 MPa. O diâmetro da cavidade inicial é dado por  $2a_0 = 0,02b = 0,01/\sqrt{\rho}$  e considera-se seu crescimento até que  $(a/b)_{\text{crit}} = 1/3$ .

A leitura dos gráficos acima indica que desempenho do aço contendo Cr e Mo muito superior em alta temperatura e alta pressão, uma vez que, a razão  $(a/b) = 1/3$  é atingida em, aproximadamente, 2,7 dias de exposição e 161 dias de exposição para o aço carbono e o aço Cr-Mo, respectivamente. Também é possível comparar a queda da taxa de crescimento devido à restrição de deformação das regiões não cavitadas, muito inferior no caso do aço carbono.

## 5.2 Principais variáveis que afetam a cinética do dano

O efeito de variáveis importantes do modelo como temperatura, tensões externas, densidade numérica de cavidades, tamanho de grão e fração cavitada dos contornos de grão podem indicar maneiras de se evitar o dano ou reduzir a cinética do mesmo. Dentre elas, variáveis relacionadas com a nucleação do dano, como a fração cavitada e a densidade de cavidades dependem da condição e quantidade de sítios de nucleação na microestrutura do material, sendo de difícil manipulação. Por outro lado, parâmetros como tamanho de grão e os relativos às condições de operação como temperatura e tensões externas são mais facilmente alterados.

Dito isso, analisou-se o efeito de cada variável individualmente (fração cavitada dos contornos ( $f_b$ ), densidade numérica de cavidades ( $\rho$ ), tamanho de grão ( $L$ ), temperatura ( $T$ ) e tensão externa ( $\sigma_\infty$ )) para os dois aços simulados, através do modelo proposto. Além disso, manteve-se o critério de falha ( $a/b$ ) = 1/3 de forma a estimar o aumento/diminuição do tempo de vida do material.

### 5.2.1 Efeito da fração cavitada dos contornos de grão ( $f_b$ ):

O efeito da fração cavitada dos contornos de grão ( $f_b$ ) é explorado na Figura 19 abaixo.

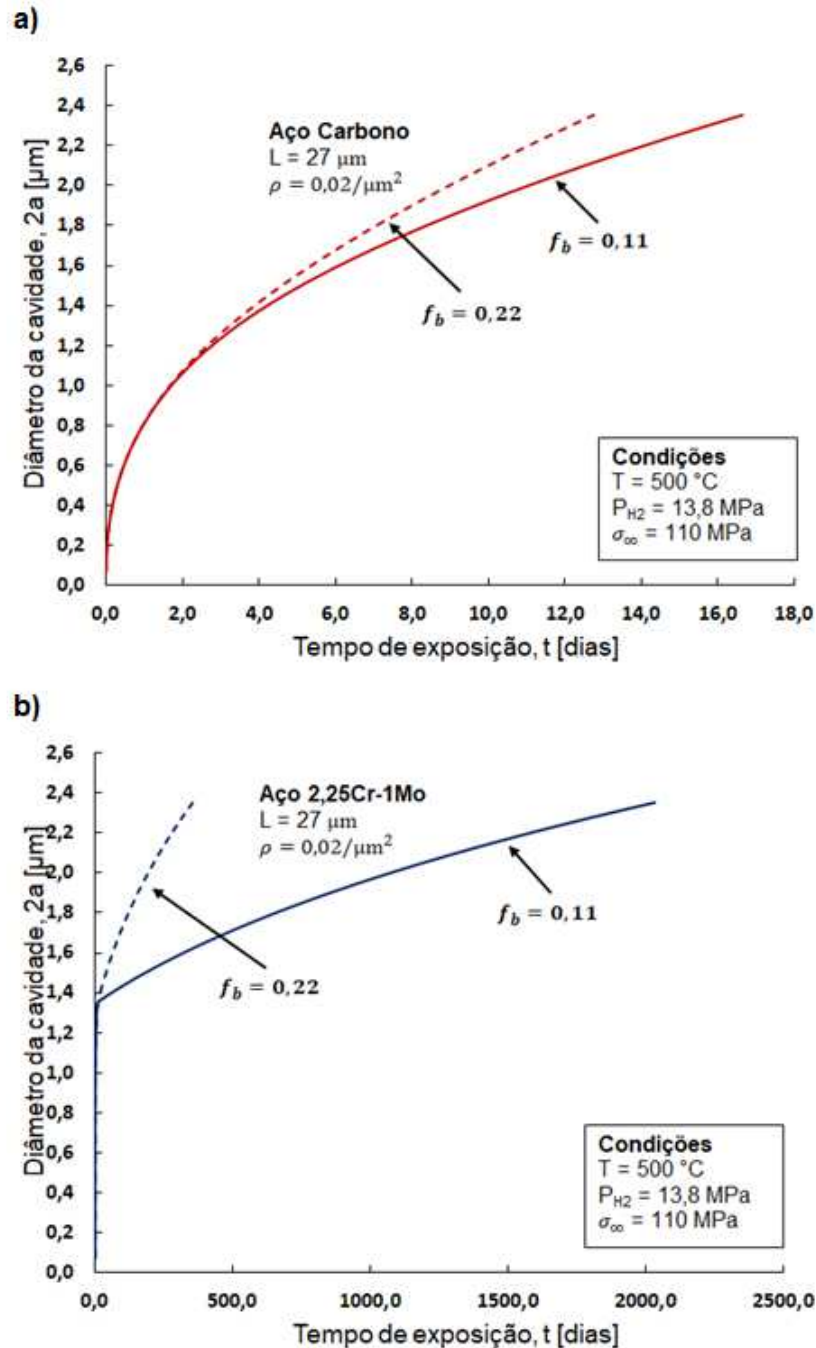


Figura 19 - Comparação entre cinética de crescimento das cavidades para os aços **a)** carbono e **b)** 2,25Cr-1Mo com fração de contornos cavitados de 0,11 e 0,22, com tamanho de grão ferrítico de  $27 \mu\text{m}$  e densidade numérica de cavidades de  $0,02/\mu\text{m}^2$ , exposto a uma pressão de hidrogênio de 13,8 MPa à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  e ação de uma tensão externa de 110 MPa. O diâmetro da cavidade inicial é dado por  $2a_0 = 0,02b = 0,01/\sqrt{\rho}$  e considera-se seu crescimento até que  $(a/b)_{\text{crít}} = 1/3$ .

Esta variável é obtida pela proporção do contorno de grão em que se possui cavidade em relação à parte livre delas. Um exemplo de diferentes frações cavitadas de contorno de grão é exposta na Figura 20 abaixo, em que o aço C-0,5%Mo normalizado e revenido (à esquerda) apresenta uma menor região cavitada que do aço C-0,5%Mo recozido (à direita).

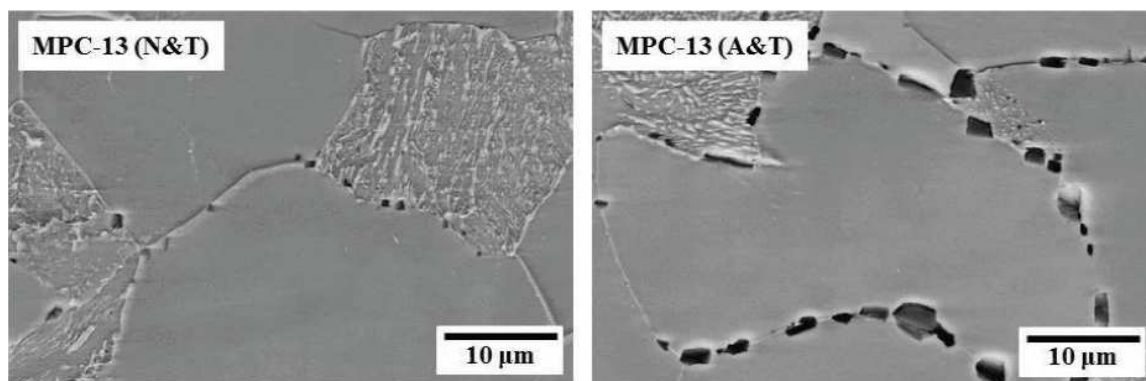


Figura 20 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do aço carbono 0,5%Mo expostos à 6,2 MPa de hidrogênio à 482°C por 1248 horas em dois tratamentos térmicos diferentes: normalizado e revenido (N&T) e o recozido (A&T). É possível observar uma maior fração cavitada do contorno de grão no aço recozido que no aço normalizado e revenido. Fonte: [31]

De acordo com as curvas, o aumento nesta fração resulta na diminuição da resistência ao dano, obtendo uma diminuição no tempo de vida de 20% no caso do aço carbono e 80% no aço Cr-Mo, aproximadamente. Mais especificamente, observa-se que com o aumento desta, a taxa de crescimento da cavidade é aumentada na segunda etapa de crescimento. Isso ocorre, pois, com o aumento da região contendo cavidades a restrição de deformação imposta pelas regiões livres do dano é menor, diminuindo a tensão contrária ao crescimento das cavidades. Outra observação é que este parâmetro afeta mais o aço Cr-Mo, que possui maior resistência à deformação, logo, o efeito restritivo das tensões não cavitadas é maior.

Esse parâmetro é resultado de características do material, das condições de operação e, como visto na figura acima, do tratamento térmico, por exemplo. De forma geral, esta variável está relacionada com a nucleação de cavidades no contorno. Os autores Bharadwaj *et al.* [31], sobre a Figura 20, concluem que o aço normalizado e revenido apresenta carbonetos mais finos e dispersos, enquanto o aço recozido forma carbonetos lamelares. O resultado foi uma maior nucleação de cavidades no segundo caso devido a morfologia e distribuição dos carbonetos.

### 5.2.2 Efeito da densidade numérica de cavidades ( $\rho$ ):

A influência da densidade numérica de cavidades é ilustrada na Figura 21 abaixo.

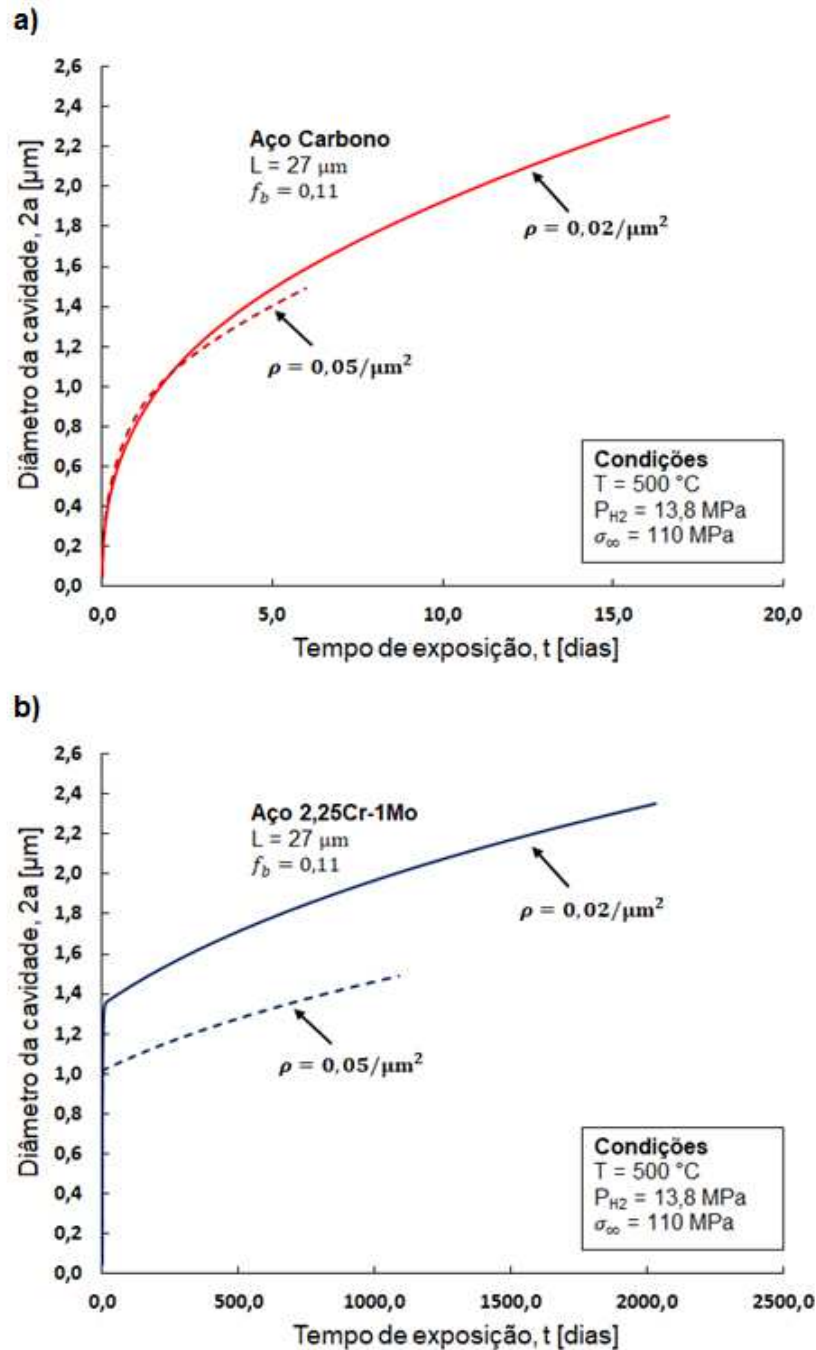


Figura 21 - Comparação entre cinética de crescimento das cavidades para os aços **a)** carbono e **b)** 2,25Cr-1Mo com densidade numérica de cavidades de  $0,02/\mu\text{m}^2$  e  $0,05/\mu\text{m}^2$ , com tamanho de grão ferrítico de  $27 \mu\text{m}$  e fração de contornos cavitados  $f_b = 0,11$ , exposto a uma pressão de hidrogênio de  $13,8 \text{ MPa}$  à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  e ação de uma tensão externa de  $110 \text{ MPa}$ . O diâmetro da cavidade inicial é dado por  $2a_0 = 0,02b = 0,01/\sqrt{\rho}$  e considera-se seu crescimento até que  $(a/b)_{\text{crít}} = 1/3$ .

A densidade numérica de cavidade é relativa à quantidade de cavidades por área. Diferentes densidades de cavidades podem ser observadas na Figura 22 abaixo, em que o aço MCP-3 com maior teor de carbono (0,21% em massa) apresenta um maior número de cavidades por área (à esquerda) em relação ao MCP-13 (à direita) com menor teor de carbono (0,15% em massa).

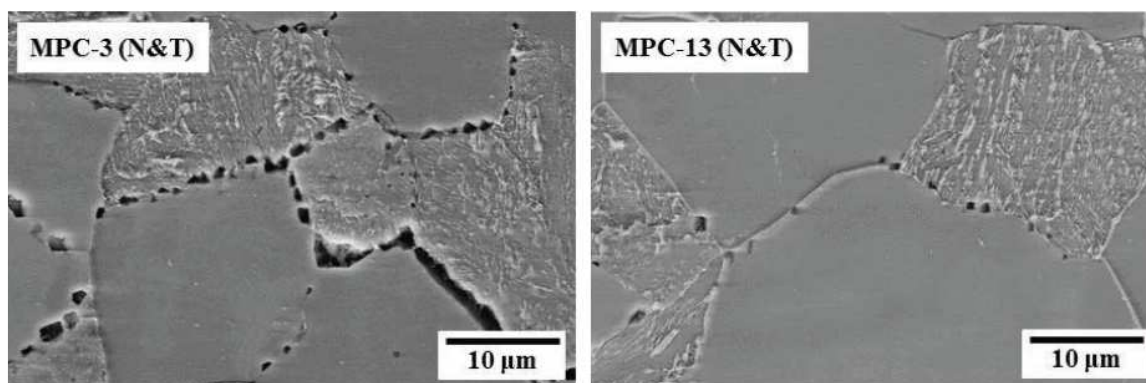


Figura 22 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do aço carbono 0,5Mo expostos à 6,2 MPa de hidrogênio à 482°C por 1248 horas com duas composições diferentes: MCP-3 (teor de carbono 0,21% e teor de molibdênio 0,48% em massa) e MCP-13 (teor de carbono 0,15% e teor de molibdênio 0,57% em massa), ambos normalizados e revenidos (N&T). É possível observar uma maior fração cavitada e uma maior densidade de cavidades no aço de maior teor de carbono MCP-3. Fonte: [31]

Pelo modelo, o valor do espaçamento das cavidades ( $b$ ) e o tamanho inicial das cavidades ( $a_0$ ) é obtido pela relação  $2a_0 = 0,02b = 0,01/\sqrt{\rho}$ , logo, o aumento na densidade também significa que as cavidades são menores e mais próximas. Como resultado, com aumento desta as cavidades têm menos espaço para crescer antes do coalescimento, logo, a evolução do dano para fissuras intergranulares é mais rápida. Neste caso, a redução do tempo de vida foi de 65% para o aço carbono e 45% para o aço Cr-Mo, aproximadamente. De forma prática, contornos onde há uma grande quantidade de sítios e/ou maior facilidade de nucleação, como interfaces ferrita/perlita, podem gerar uma grande densidade de cavidades próximas e acelerar a formação de trincas.

Assim como na fração cavitada dos contornos de grão, a densidade de cavidades também acaba dependendo das condições e do material. Inclusive, pelos resultados experimentais de Ruoff *et al.* [49] e Bharadwaj *et al.* [31], a utilização de materiais com menor atividade do carbono, seja pela morfologia de carbonetos ou adição de elementos de liga como cromo e molibdênio, geram menores densidades de cavidades e aumentam a resistência ao dano.

### 5.2.3 Efeito do tamanho de grão (L):

O efeito tamanho de grão na cinética de crescimento da cavidade é apresentado na Figura 23 abaixo.

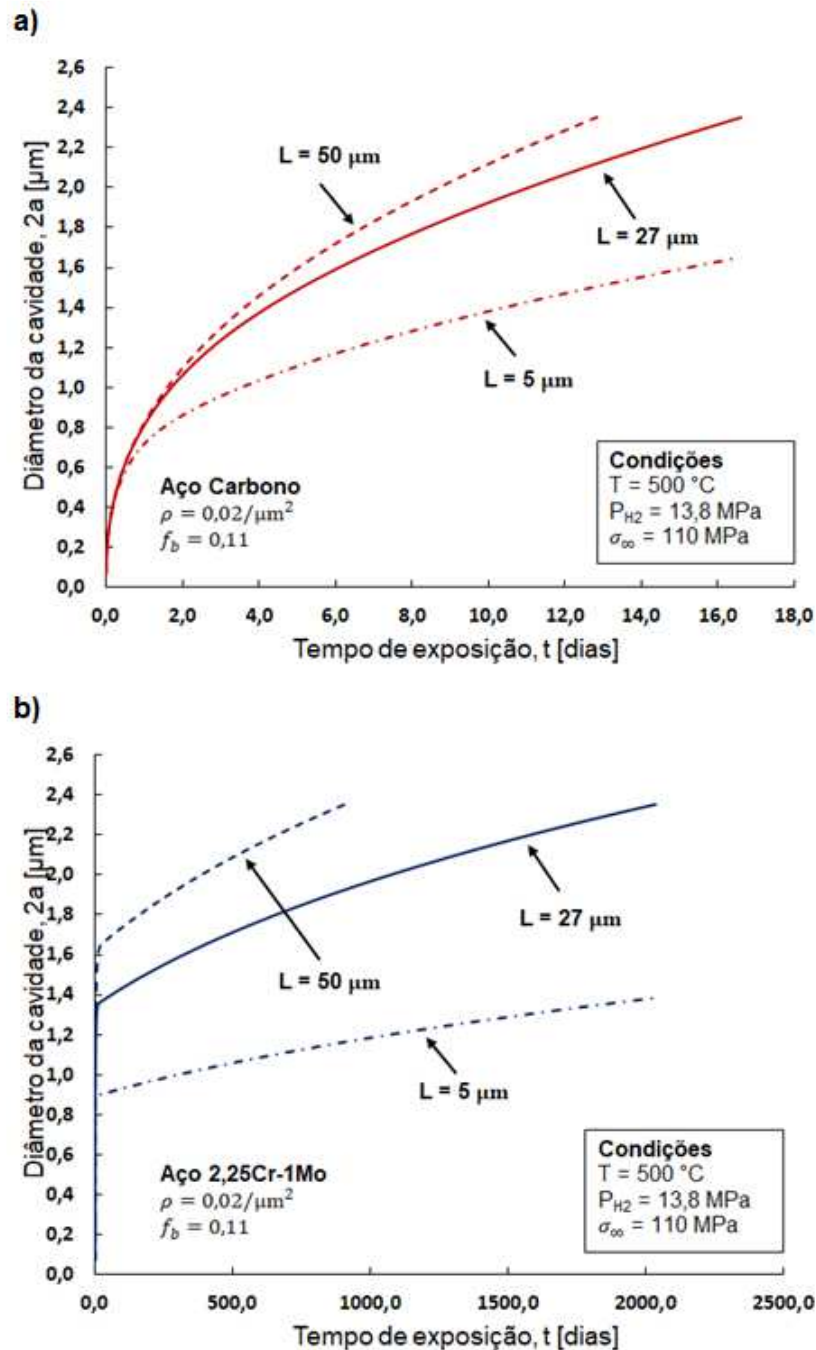


Figura 23 - Comparação entre cinética de crescimento das cavidades para os aços **a)** carbono e **b)** 2,25Cr-1Mo com tamanho de grão ferrítico de 27  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$ , com densidade de cavidades  $\rho = 0,02/\mu\text{m}^2$  e fração de contornos cavitados  $f_b = 0,11$ , exposto a uma pressão de hidrogênio de 13,8 MPa à 500  $^\circ\text{C}$  e ação de uma tensão externa de 110 MPa. O diâmetro da cavidade inicial é dado por  $2a_0 = 0,02b = 0,01/\sqrt{\rho}$  e considera-se seu crescimento até que  $(a/b)_{\text{crit}} = 1/3$  para  $L = 27 \mu\text{m}$  e  $L = 50 \mu\text{m}$ .

Sobre o tamanho de grão, nota-se que grãos mais refinados aumentam o tempo de exposição necessário para a razão  $(a/b)$  atingir  $1/3$ , ou ocasionam cavidades menores para um mesmo tempo de exposição, e por consequência desaceleram a cinética de crescimento. Pelo modelo, o refino de  $50\text{ }\mu\text{m}$  para  $27\text{ }\mu\text{m}$  causaria um aumento de tempo de vida de 55% para o aço carbono e 125% para o aço Cr-Mo, aproximadamente, afetando mais o material de maior resistência ao crescimento das cavidades. Outra observação é a de que o formato da curva permanece muito próximo ao de grão mais fino, porém, a queda da taxa de crescimento devido à restrição de deformação imposta pelas regiões não cavitadas só ocorre com cavidades maiores. Isso pode ser percebido analisando a expressão (Equação 4.8), onde a diminuição do contorno de grão reduz o volume que acomoda a deformação da cavidade e, por consequência, a deformação causada pelo crescimento da cavidade é maior. Isso acelera a restrição de deformação pelas regiões não cavitadas, retardando o coalescimento. Assim, explica-se o formato da curva obtida, onde a mudança do contorno de grão antecipa ou retarda o segundo estágio de crescimento e indica que o refino de grão aumenta a resistência ao HTHA.

### 5.2.4 Efeito da temperatura (T):

A influência da temperatura é apresentada na Figura 24 a seguir.

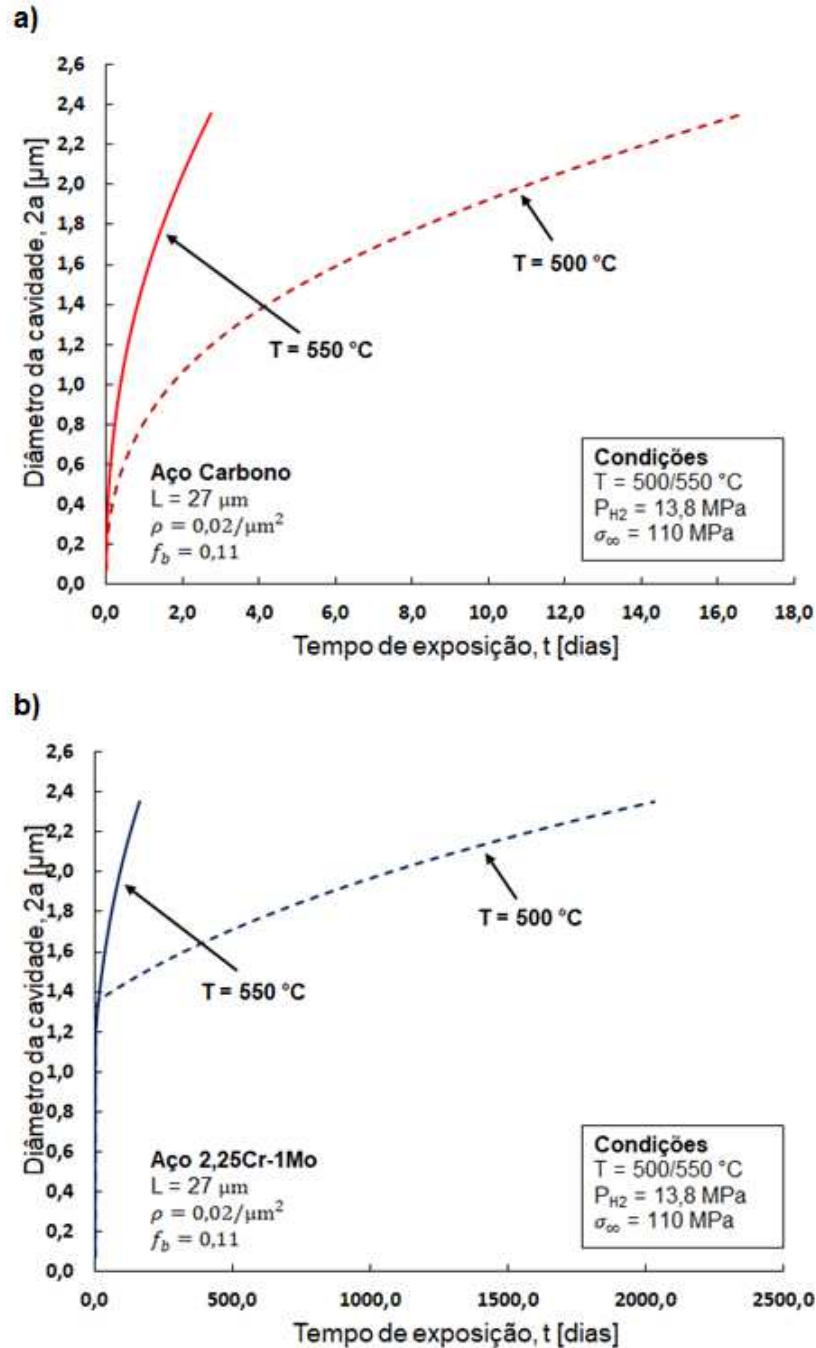


Figura 24 - Comparação entre cinética de crescimento das cavidades para os aços **a)** carbono e **b)** 2,25Cr-1Mo em 500°C e 550°C, com tamanho de grão ferrítico  $L = 27 \mu\text{m}$ , densidade de cavidades  $\rho = 0,02/\mu\text{m}^2$  e fração de contornos cavitados  $f_b = 0,11$ , exposto a uma pressão de hidrogênio de 13,8 MPa e ação de uma tensão externa de 110 MPa. O diâmetro da cavidade inicial é dado por  $2a_0 = 0,02b = 0,01/\sqrt{\rho}$  e considera-se seu crescimento até que  $(a/b)_{\text{crít}} = 1/3$ .

Observa-se que a redução na temperatura tem grande influência na redução da cinética de crescimento. O aumento do tempo de exposição necessário para atingir o critério de falha  $(a/b)_{crit} = 1/3$  é de cerca de 500% para o aço carbono e 1200% para o aço Cr-Mo ao reduzir a temperatura de 550 °C para 500 °C, de acordo com o resultado do modelo utilizado. Esse efeito pode ser relacionado com a aceleração dos processos físico-químicos, como dissolução e difusão do hidrogênio e carbono no aço, diminuição da resistência à fluência e da resistência à deformação em geral. Justamente por acelerar a velocidade com que o dano ocorre e a diminuir a resistência do material ao crescimento das cavidades de metano, a temperatura acaba sendo um dos principais fatores e um dos parâmetros de projeto e seleção de materiais para aplicações em condições suscetíveis ao HTHA.

Dito isso, picos de temperatura acidentais ou ciclos de aquecimento e resfriamento acima da temperatura de projeto podem fornecer a condição para a ocorrência do dano. Desta forma, o conhecimento da temperatura de operação e consideração de possíveis variações de temperaturas é grande importância para controle do dano.

### 5.2.5 Efeito de tensões externas ( $\sigma_{\infty}$ ):

Por fim, o efeito de tensões externas é apresentado na Figura 25 abaixo.

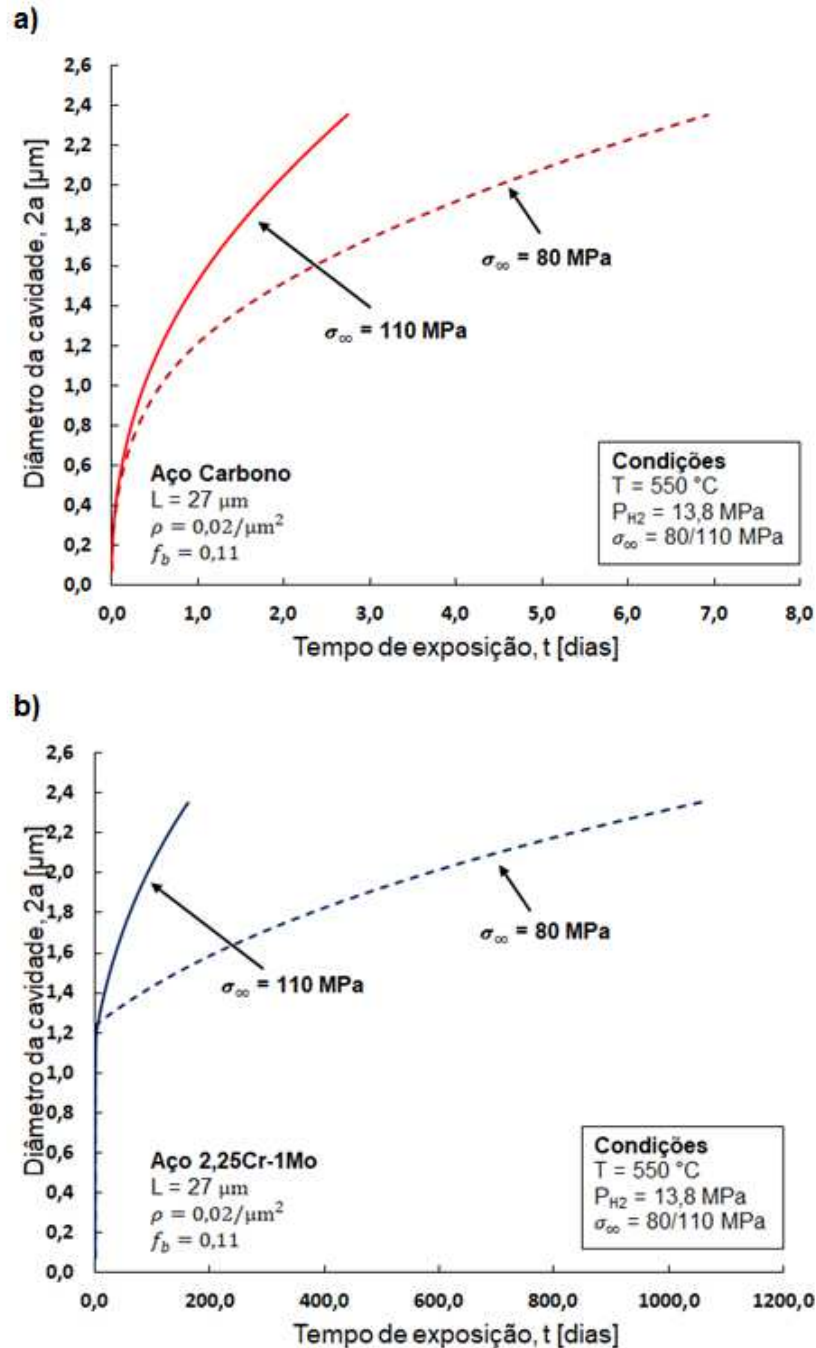


Figura 25 - Comparação entre cinética de crescimento das cavidades para os aços **a)** carbono e **b)** 2,25Cr-1Mo sob ação de uma tensão externa de 80 MPa e 110 MPa, com tamanho de grão ferrítico de  $27 \mu\text{m}$ , densidade numérica de cavidades de  $0,02/\mu\text{m}^2$  e fração de contornos cavitados de 0,11, exposto a uma pressão de hidrogênio de 13,8 MPa à  $550^\circ\text{C}$ . O diâmetro da cavidade inicial é dado por  $2a_0 = 0,02b = 0,01/\sqrt{\rho}$  e considera-se seu crescimento até que  $(a/b)_{\text{crít}} = 1/3$ .

O HTHA não exige a ação de uma tensão externa para ocorrer. Contudo, observa-se que a ação de tensões tem grande influência no crescimento da cavidade. De acordo com o modelo, entende-se que tensões de tração na região do contorno de grão atuam de forma a somar com a pressão interna de metano, auxiliando o crescimento das cavidades. Assim, ação de tensões de tração externas à cavidade tem como efeito a aceleração da cinética de crescimento pelo aumento da força motriz para o mesmo. Pelos resultados do modelo, a redução da força de externa de 110 MPa para 80 MPa causaria o aumento do tempo de vida em 150% para o aço carbono e 560% para o aço Cr-Mo, aproximadamente, afetando mais o material mais resistente à fluência.

A origem destas forças pode ser diversa, como tensões residuais térmicas, introduzidas em processos de soldagem, tensões devido a gradientes térmicos, em estágios de aquecimento e resfriamento durante a operação, e tensões de operação, no caso de componentes que atuam sob esforço constante ou que possuem certas regiões concentradoras de tensão. A atuação destas forças são condições que podem acelerar a cinética do HTHA em componentes e gerar acidentes. Portanto, a consideração das tensões externas operacionais e provisórias no projeto e o cuidado com a introdução de tensões residuais na soldagem são importantes medidas na prevenção de danos por HTHA.

### 5.3 Efeito dos revestimentos

A utilização de revestimentos do tipo barreira de permeabilidade, ou barreira de difusão, atuam diminuindo a pressão de hidrogênio em equilíbrio com a superfície do material. A redução percentual obtida com a utilização de cada revestimento, nas condições descritas na metodologia, e a simulação do crescimento da cavidade são exibidas na Tabela 3, Tabela 4 e Figura 26 abaixo.

Tabela 3 – Redução percentual da pressão de hidrogênio para diferentes revestimentos na com espessura de 500  $\mu\text{m}$ , para o aço inoxidável, molibdênio e cobre, e 50  $\mu\text{m}$ , para a liga de FeAl com cobertura de óxido de alumínio, em um substrato de aço carbono de espessura de 10 mm à 500 °C.

| Revestimento                        | Pressão externa<br>( $P_0$ ) [MPa] | Pressão efetiva<br>( $P_e$ ) [MPa] | Redução percentual<br>$1 - (1/(1 + z)^2)$ |
|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|
| Aço inoxidável<br>austenítico       | 13,8                               | 6,5                                | $\approx$ 53%                             |
| Molibdênio                          | 13,8                               | 4,9                                | $\approx$ 64%                             |
| Cobre                               | 13,8                               | 1,0                                | $\approx$ 93%                             |
| $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAl}$ | 13,8                               | $2,1 \times 10^{-5}$               | $\approx$ 100%                            |

Condição:  $T = 500^\circ\text{C}$ ;  $X_{(\text{Inox}; \text{W}; \text{Cu})} = 500 \mu\text{m}$ ;  $X_{(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAl})} = 50 \mu\text{m}$ ;  $X_{\text{substrato}} = 10 \text{ mm}$

Tabela 4 - Redução percentual da pressão de hidrogênio para diferentes revestimentos na com espessura de 500  $\mu\text{m}$ , para o aço inoxidável, molibdênio e cobre, e 50  $\mu\text{m}$ , para a liga de FeAl com cobertura de óxido de alumínio, em um substrato de aço Cr-Mo de espessura de 10 mm à 500 °C.

| Revestimento                        | Pressão externa<br>( $P_0$ ) [MPa] | Pressão efetiva<br>( $P_e$ ) [MPa] | Redução percentual<br>$1 - (1/(1 + z)^2)$ |
|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|
| Aço inoxidável<br>austenítico       | 13,8                               | 10,0                               | $\approx$ 28%                             |
| Molibdênio                          | 13,8                               | 8,8                                | $\approx$ 36%                             |
| Cobre                               | 13,8                               | 3,4                                | $\approx$ 75%                             |
| $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAl}$ | 13,8                               | $1,5 \times 10^{-4}$               | $\approx$ 100%                            |

Condição:  $T = 500^\circ\text{C}$ ;  $X_{(\text{Inox}; \text{W}; \text{Cu})} = 500 \mu\text{m}$ ;  $X_{(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAl})} = 50 \mu\text{m}$ ;  $X_{\text{substrato}} = 10 \text{ mm}$

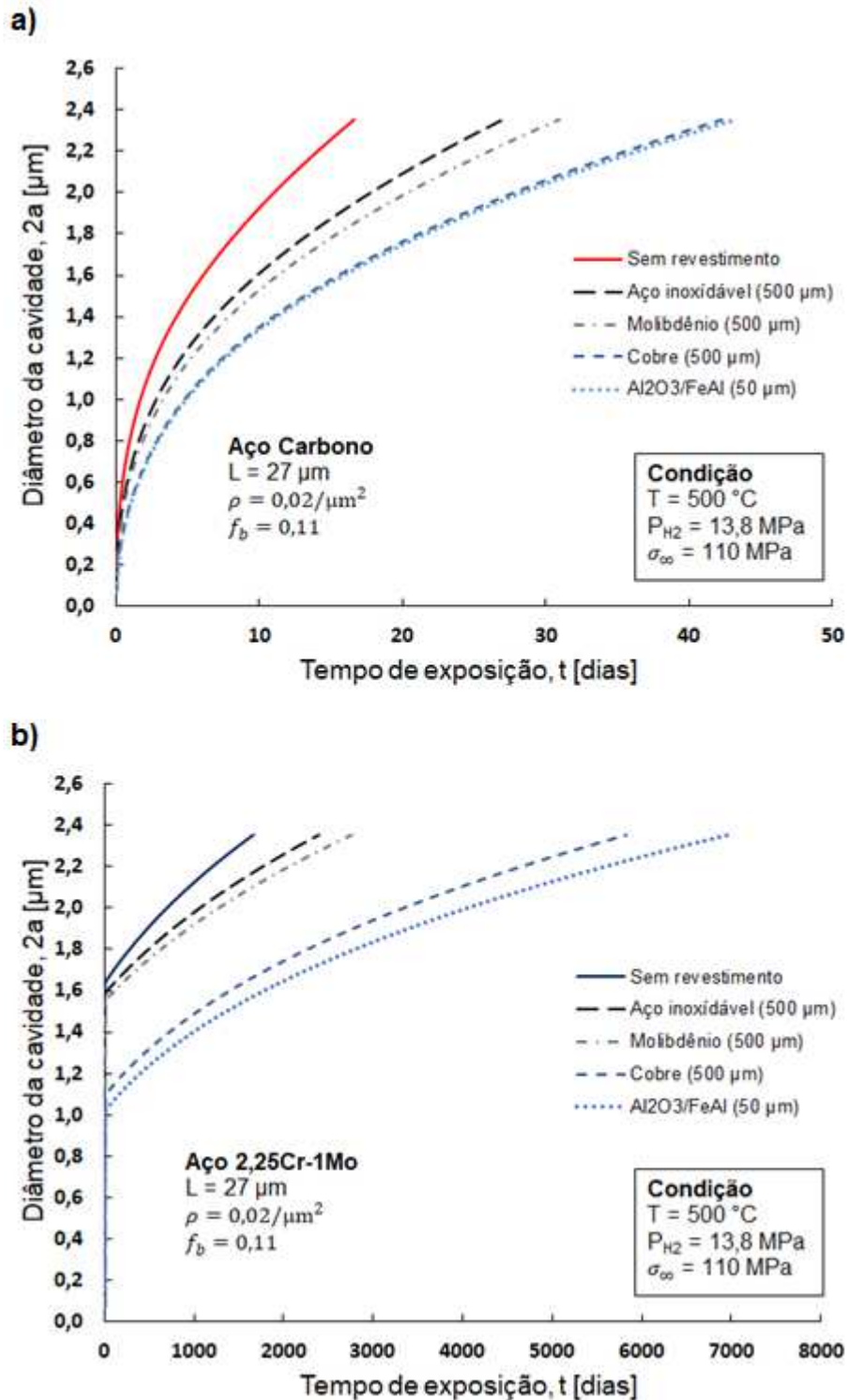


Figura 26 - Comparação entre cinética de crescimento das cavidades para os aços **a)** carbono e **b)** 2,25Cr-1Mo com diferentes revestimentos, com tamanho de grão ferrítico de  $27 \mu\text{m}$ , densidade numérica de cavidades de  $0,02/\mu\text{m}^2$  e fração de contornos cavitados de  $0,11$ , exposto a uma pressão de hidrogênio de  $13,8 \text{ MPa}$  à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  sob ação de uma tensão externa de  $110 \text{ MPa}$ . O diâmetro da cavidade inicial é dado por  $2a_0 = 0,02b = 0,01/\sqrt{\rho}$  e considera-se seu crescimento até que  $(a/b)_{\text{crit}} = 1/3$ .

Os resultados obtidos através do modelo indicam um aumento significativo do tempo de exposição para atingir o mesmo diâmetro de cavidade. A pressão de hidrogênio atuando no material influencia diretamente na pressão de metano no interior da cavidade, que, por sua vez, é a força motriz para o crescimento dela. Os tempos de vida de acordo com o critério de falha adotado ( $(a/b)_{crít} = 1/3$ ) são os expressos na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5 – Aumento percentual no tempo de vida dos aços carbono e Cr-Mo com a utilização de diferentes revestimentos, com espessura de 500  $\mu\text{m}$ , para o aço inoxidável, molibdênio e cobre, e 50  $\mu\text{m}$ , para a liga de FeAl com cobertura de óxido de alumínio, em substrato de espessura de 10 mm a temperatura de 500 °C.

| Revestimento                         | Tempo de vida<br>(Aço Carbono)<br>[dias] | Aumento<br>% | Tempo de vida<br>(Aço Cr-Mo)<br>[dias] | Aumento<br>% |
|--------------------------------------|------------------------------------------|--------------|----------------------------------------|--------------|
| Sem revestimento                     | 16,3                                     |              | 1597,1                                 |              |
| Aço inoxidável<br>austenítico        | 26,4                                     | ≈ 62%        | 2305,7                                 | ≈ 44%        |
| Molibdênio                           | 30,3                                     | ≈ 86%        | 2660,2                                 | ≈ 67%        |
| Cobre                                | 41,4                                     | ≈ 154%       | 5660,4                                 | ≈ 254%       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeAl | 42,3                                     | ≈ 160%       | 6765,9                                 | ≈ 323%       |

Condição: T = 500°C; X<sub>(Inox; W; Cu)</sub> = 500  $\mu\text{m}$ ; X<sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeAl)</sub> = 50  $\mu\text{m}$ ; X<sub>substrato</sub> = 10 mm

Com base nestes resultados, entende-se que a resposta à redução da pressão de hidrogênio pode causar um aumento muito significativo no tempo de vida, porém dependente do material. Além disso, para metais de permeabilidade mais baixa e exigência de tempo de vida longo, pode não ser o suficiente para evitar o dano como única medida preventiva.

Importante notar que mesmo no caso do revestimento em que a pressão de hidrogênio é reduzida em aproximadamente 100% há um crescimento de cavidades, situação em que teoricamente não haveria formação de metano pela falta do hidrogênio como reagente. Pode-se vincular este resultado à presença de uma tensão externa, a hipótese de cavidades pré-existentes do modelo e pela não inclusão da etapa de nucleação.

Assim, os resultados obtidos para os dois casos em que a redução é próxima de 100% (cobre e óxido de alumínio) podem ser tomadas como extrapolações feitas a partir do modelo, para um melhor entendimento destas situações, experimentos utilizando revestimentos cerâmicos seriam necessários para confirmar se há desenvolvimento de algum tipo de dano.

## 6 Discussão

A comparação entre o aço carbono e o aço 2,25%Cr-1,0%Mo através do modelo utilizado indicou uma grande diferença de performance a alta temperatura, onde o aço Cr-Mo possui uma resistência ao dano muito maior. Segundo a norma API RP 941 [18], a temperatura limite para operação dos aços expostos à pressão 13,8 MPa de H<sub>2</sub> é de 235 °C e 454 °C, aproximadamente, para o aço carbono sem a presença de solda ou soldado com PWHT e o aço 2,25%Cr-1,0%Mo, respectivamente. A diferença entre os limites operacionais por norma e os resultados obtidos estão de acordo com relação à superioridade do aço baixa liga em altas faixas de temperatura. Essa diferença de performance também foi abordada por Parthasarathy [38], obtendo uma diferença na taxa de deformação à 500°C sob 20 MPa de H<sub>2</sub> e sem ação de tensões externas de aproximadamente 4 ordens de grandeza. A comparação entre a taxa de deformação total  $\dot{\epsilon}_{total}$  (em h<sup>-1</sup>) obtida pelo modelo de Parthasarathy e o deste trabalho, obtida através da Equação 4.3, para os dois aços, pode ser observada na Figura 27 abaixo. Nesta utilizou-se a pressão de H<sub>2</sub> de 20 MPa e parâmetros de raio de cavidade (a), meia distância entre cavidades vizinhas (b) e tamanho de grão (L) iguais aos valores utilizados no trabalho do autor (raio de 0,05 µm para ambos, distância entre cavidades de 0,5 µm e 5,0 µm e tamanho de grão de 20 µm e 50 µm para o aço carbono e o aço 2,25%Cr-1,0%Mo, respectivamente), além de tensão externa nula e fração de contornos cavitados 0,4 para o aço carbono e 0,34 para o Cr-Mo. Esta comparação também indica uma grande diferença entre os dois aços e coloca como principais fatores a distância entre cavidades e a atividade do carbono, além do efeito da temperatura. Os dois primeiros fatores são relacionados por Parthasarathy ao afirmar que uma maior atividade do carbono influencia em uma maior pressão de metano e, portanto, na nucleação e no aumento da densidade de cavidades, causando uma diferença de desempenho.

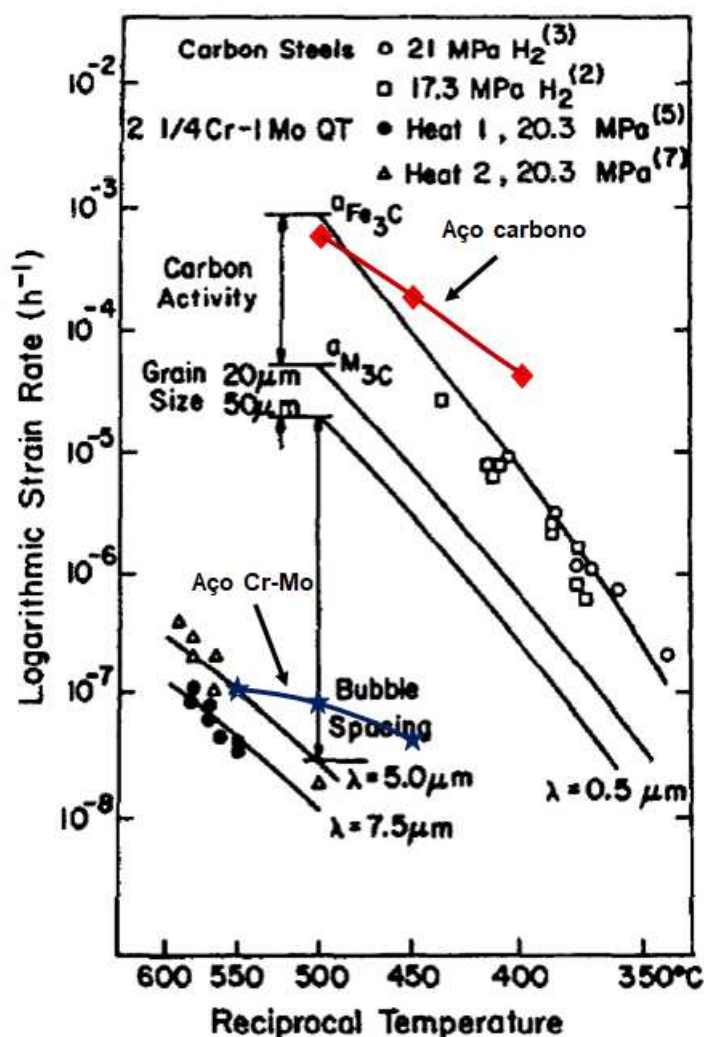


Figura 27 – Taxa de deformação devido ao HTHA em diferentes temperaturas para aços carbono e 2,25%Cr-1,0%Mo, obtidas pelo modelo proposto por Parthasarathy (curvas pretas), pelo modelo utilizado neste trabalho (curva vermelha para aços carbono e curva azul para aço 2,25%Cr-1,0%Mo), e dados experimentais obtidos por dilatometria. Curvas considerando pressão de 20 MPa de  $\text{H}_2$ , ausência do efeito de tensões externas, tamanhos de grão de 20  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$  e distância entre cavidades 0,5  $\mu\text{m}$  e 5,0  $\mu\text{m}$ , para o aço carbono e aço 2,25%Cr-1,0%Mo, respectivamente. Fonte: Figura adaptada da referência [38].

A simulação da cinética do dano no aço carbono e aço Cr-Mo também indicam duas etapas de crescimento no crescimento da cavidade, iniciando com um crescimento rápido seguido de uma queda na taxa (vide Figura 16 e Figura 17) que, de acordo com os autores do modelo, Dadfarnia *et al.* [4], é ligada à restrição de deformação imposta regiões não cavitadas. Também é possível observar nas figuras indicadas que a queda da taxa de deformação ou efeito da restrição à deformação é maior no caso do aço baixa liga em alta temperatura. No trabalho de Sundararajan *et al.* [55], em que o autor se dedica a mapear os

mecanismos de crescimento das cavidades e compara os aços carbono com aços baixa liga, é obtido o resultado de que o efeito de restrição das regiões não cavitadas é maior em ligas mais resistentes à fluência e deformação em geral, explicando a maior resistência do aço Cr-Mo em alta temperatura. Portanto, o efeito dos parâmetros relativos à resistência à fluência e resistência à deformação elástica do material também influenciam na diferença entre os dois metais.

Sobre o efeito de diferentes variáveis à cinética de dano, observa-se que fatores relacionados à nucleação do dano como fração cavitada do contorno de grão (vide Figura 19 e Figura 20) e densidade de cavidades no contorno de grão (vide Figura 21 e Figura 22) têm um efeito considerável na cinética do dano, onde o aumento na fração cavitada influencia na redução da restrição de deformação das regiões não atacadas e o aumento na densidade acelera o coalescimento das cavidades facilitando a formação de trincas. De acordo com o modelo utilizado, a redução de ambos os parâmetros pode aumentar o tempo de vida do material de 2 a 4 vezes, aproximadamente, dependendo da resistência prévia do material e da redução. Os trabalhos de Ruoff *et al.* [49] e Bharadwaj *et al.* [31], na investigação da resistência dos aços Cr-Mo e C-Mo, respectivamente, contribuem na afirmação que dificultar a nucleação e, portanto, uma menor densidade e fração de cavidades aumenta a resistência do aço consideravelmente. Para isso, aços contendo maior teor de elementos de liga que reduzam a atividade do carbono e/ou formadores de carbonetos estáveis (como o cromo, molibdênio, vanádio, manganês e possivelmente o nióbio [47, 71, 72, 73]), ou que passem por tratamentos térmicos que estabilize os mesmos, tem maior resistência ao HTHA. As simulações feitas também indicam que o refino dos grãos aumenta a resistência ao dano (Figura 23), o que está de acordo com o proposto na literatura revisada por Flecher *et al.* [1] e também se enquadra em uma das modificações estruturais que podem beneficiar a resistência ao HTHA, mas com uma efetividade menor se comparada com as outras variáveis.

A temperatura é um dos principais fatores para o dano, sendo a variável que mais afetou a cinética do dano nas simulações (Figura 24), interferindo em todos os aspectos do dano como processos difusivos, nas resistências do material e até na pressão de metano no interior das cavidades. Além da temperatura delimitar o limite de operação, de acordo com a norma API RP 941 [18], o

conhecimento desta em operação é uma dos principais parâmetros de projeto para evitar falhas por HTHA e uma das recomendações após o acidente na refinaria americana investigado pela CSB [34]. Além disso, Prager [74] chegou a relação em que o aumento de 25°F (~13,9 °C) reduz o tempo de vida do material pela metade. Extrapolando o resultado desse autor, um aumento de 50°C reduziria aproximadamente 7 vezes o tempo de vida do material, estando entre as estimativas de 6 vezes e 13 vezes para o aço carbono e aço Cr-Mo, respectivamente, obtidas através modelo utilizado anteriormente.

Por fim, a influência de tensões externas também se mostrou um dos grandes problemas na aceleração da cinética do HTHA (Figura 25), mesmo estas tensões não sendo necessárias para a ocorrência do dano. Este teve o segundo maior efeito sobre o tempo de vida do material, aumentando este 2,5 a 7 vezes a 550°C, dependendo do material. Sakai et al. [75], estudando o efeito de tensões externas em aços 2,25%Cr-1%Mo sob 19,6 MPa de H<sub>2</sub> e a 550 °C, obteve um aumento de 3 a 4 vezes na taxa de crescimento da cavidade com a aplicação de 100 a 150 MPa, muito próximo do aumento na taxa de crescimento calculada pelo modelo utilizado nas mesmas condições. Além disso, a aceleração da cinética do HTHA pela presença de tensões residuais deixadas por processos de soldagem sem tratamento térmico de alívio de tensões é uma das principais causas de acidentes reportados na literatura [34, 36, 37].

Sobre a utilização de revestimentos do tipo barreira de permeabilidade ou barreira de difusão, a presença de um revestimento de baixa permeabilidade ao hidrogênio tem como função a redução da pressão de hidrogênio na interface entre o substrato e o revestimento, logo, a pressão agindo sobre o material. A simulação feita utilizando aço inoxidável austenítico, molibdênio, cobre e a liga ferro alumínio com uma camada externa de óxido de alumínio, indica uma redução crescente na pressão que atinge o material (vide Tabela 3 e Tabela 4), dependendo da diferença entre a permeabilidade do material de base e do revestimento. Assim, a redução da pressão de hidrogênio atuando no material causa a diminuição da pressão de metano gerada e, por consequência, reduz a cinética do dano como mostrada na Figura 26, tendo o potencial a de ampliar o tempo de vida do material de 1,5 a 4 vezes, dependendo do revestimento e do substrato. Esta mesma ideia é explorada por Archakov *et al.* [76], utilizando

revestimentos de aço inoxidável, níquel, cobre e alumínio em aço carbono 1020. Neste a utilização de uma camada de cobre de 10% da espessura do aço carbono 1020 resultam em uma pressão efetiva de 1,7% da pressão total, sendo muito próxima dos 2% que seriam calculados com os dados utilizados neste trabalho. Os materiais metálicos quando comparados com alguns óxidos, carbetos e nitretos cerâmicos apresentam uma permeabilidade ao hidrogênio alta. No estudo feito por Nemanic [20] é discutido a dificuldade na seleção de metais que tenham baixa permeabilidade ao hidrogênio, sendo o tungstênio e o berílio as duas exceções comparáveis aos materiais cerâmicos, enquanto materiais como o óxido de alumínio apresentam uma permeabilidade extremamente baixa, reduzindo a pressão efetiva para valores próximos de zero. Uma comparação entre diversos materiais metálicos e cerâmicos pode ser vista na Tabela 1, da revisão bibliográfica.

A utilização do modelamento proposto por Dadfarnia *et al.* [4] e aplicado neste trabalho consegue fornecer resultados que são qualitativamente condizentes com outros trabalhos, além de incluir grande parte dos aspectos relativos ao dano, como a restrição de regiões do contorno de grão não cavitadas, acoplamento do crescimento de cavidades por fluência e por difusão no contorno de grão e efeito de tensões externas à cavidade. Entretanto, a comparação com dados experimentais, como a obtida na Figura 27 acima, mostra que a simulação feita tem a mesma tendência dos dados e do modelo de Parthasartathy [38] em relação à temperatura, mas é diferente em magnitude. Isso também é discutido no trabalho dos autores do modelo utilizado, chegando à conclusão de que este subestima o efeito da temperatura na taxa de deformação. Adicionalmente, o modelo se adequa melhor aos dados experimentais em altas faixas de temperatura e quando há a presença de tensões externas. Entende-se que um dos motivos para essas diferenças é o modelamento da fluência por lei de potências e pela dificuldade na obtenção de dados mais precisos para a sua simulação na literatura. Além disso, é possível que os mecanismos ou os parâmetros de fluência em altas temperaturas sejam diferente aos de baixa temperatura, assim como as diferentes curvas em ensaios de fluência obtidas por Klueh [67] para 454, 510 e 566°C, o que explicaria a dificuldade de aplicar o modelo para faixas mais amplas de temperatura. Outra questão que pode interferir

na relação das previsões é a forma do cálculo da pressão de metano, que no caso considerado leva em consideração apenas a atividade do carbono. O cálculo da pressão de metano considerando o efeito dos diferentes componentes na atividade de carbono, dos tipos e composição de carbonetos e o efeito do transporte do carbono até a cavidade, como feito no trabalho de Schlogl et al. [47], pode aumentar a previsibilidade do modelo em temperaturas onde estes processos passam a ser mais importantes e em situações onde tensões externas são desprezíveis. Por fim, ao não abordar a nucleação de cavidades de forma acoplada, perde-se algumas análises como a nucleação com e sem a presença de tensões externas e se há a formação e crescimento de cavidades de metano em situações como com a utilização de revestimentos que reduzam a pressão efetiva próximo a zero. A procura por relações que forneçam a densidade de cavidades em função da pressão de hidrogênio, da atividade do carbono e de tensões externas pode ser uma forma de acoplar a nucleação e melhorar a previsibilidade do modelo, por exemplo.

Importante lembrar que o HTHA é um dano cuja negligência de seus efeitos pode causar falhas catastróficas e acidentes de grande proporção relativos às condições de altas temperaturas e pressão em que este dano ocorre, como nos casos da refinaria japonesa Khashima Oil e da refinaria americana Tesoro Refinery em que houve fatalidades devido à explosão de componentes seguido de incêndio [2, 34]. Dito isso, cresce a importância da procura por medidas preventivas e modelos capazes de definir condições seguras de operação, que trate de todos os aspectos que influenciam o desenvolvimento do dano, de forma a não depender apenas das curvas baseadas nos anos de experiência na operação de componentes representada pelas curvas de Nelson presentes na norma API RP 941 [18]. Neste âmbito, as análises propostas neste trabalho indicam medidas como a seleção de materiais de base mais resistentes ao dano, com adição de elementos de liga como cromo, molibdênio, vanádio e possivelmente nióbio, a utilização de microestruturas contendo carbonetos mais estáveis e grãos mais refinados, conhecimento das condições de operação e condições temporárias de temperatura e existência tensões de operação, utilização de tratamentos térmicos para alívio de tensões térmicas residuais

(soldas com PWHT), e a seleção de revestimentos de baixa permeabilidade para redução da pressão de hidrogênio efetiva sob o material.

Por outro lado, há a necessidade da validação experimental e avaliar a viabilidade técnica e econômica das diferentes ideias de solução. Com relação à validação experimental é interessante a utilização de ensaios de exposição do material na condição pretendida de pressão de hidrogênio e temperatura para medir o efeito das medidas preventivas na redução da progressão do dano com técnicas de análise microestrutural, em especial no caso de novas formulações de aço contendo elementos de liga como o nióbio ou na utilização de revestimentos, uma vez que, existe pouca informação sobre ligas alternativas, que não sejam os aços Cr-Mo, e revestimentos, que não sejam os aços inoxidáveis, na literatura. Outra proposta interessante é a utilização do modelo de cinética para estimar os tempos de falha e/ou a progressão do dano para a realização de ensaios, de forma a auxiliar a escolha das condições experimentais e ao mesmo tempo obter dados para validar e aprimorar o modelo, lembrando que a procura ou obtenção de dados dos materiais mais precisos pode ser necessário. Já sobre a viabilidade, importante levar em conta o custo envolvido com materiais mais resistentes, utilização de tratamentos térmicos e materiais, além de técnicas para revestimento aplicáveis nos componentes reais. Estas são questões importantes de serem resolvidas em trabalhos futuros.

## 7 Conclusões

Com utilização de um modelo de cinética de crescimento de cavidades devido ao ataque por hidrogênio em alta temperatura e a comparação com estudos presentes na literatura, procurou-se avaliar o efeito de diferentes parâmetros e soluções para a redução da cinética do HTHA como formas de mitigação ou prevenção do dano.

Sobre o modelo matemático, conclui-se:

- O modelo aplicado aborda grande parte dos aspectos do HTHA e mostrou-se condizente, qualitativamente, com o reportado na literatura, mas cometendo alguns desvios quantitativos quando comparado com dados experimentais.
- Este apresenta algumas limitações, adequando-se melhor aos dados experimentais em altas faixas de temperatura e na presença de tensões externas, além de não considerar a nucleação de forma acoplada.

Sobre o resultado da simulação e avaliação da cinética do HTHA através do modelo proposto, conclui-se:

- A baixa atividade do carbono e alta resistência à deformação por fluência são as duas principais características de um material que elevam sua resistência ao HTHA, sendo uma das principais razões para a diferença de resistência entre os aços carbono e os aços Cr-Mo.
- A redução da atividade do carbono, estabilização de carbonetos, com tratamentos térmicos e adição de elementos de liga, como cromo, molibdênio e vanádio, estendem o tempo de vida do material. O mesmo pode ser dito com relação ao refino dos grãos, porém o aumento no tempo de vida é consideravelmente menor.
- O efeito da temperatura, e das tensões externas, como tensões de operação e/ou tensões térmicas residuais, são os dois principais fatores que afetam a cinética do dano, sendo a redução da temperatura e das tensões a principal forma de aumentar o tempo de vida dos componentes.

- A utilização de revestimentos do tipo barreira de permeabilidade desacelera a cinética de crescimento das cavidades de forma proporcional à redução da permeabilidade do revestimento, sendo os óxidos, carbetos e nitretos consideravelmente melhores que os materiais metálicos em relação à baixa permeabilidade.

## **8 Recomendações para trabalhos futuros**

Levando em consideração a necessidade de validação experimental e a discussão feita acerca do modelamento matemático utilizado, seria interessante a utilização de algumas das hipóteses e conclusões levantadas em novos trabalhos. As principais recomendações para trabalhos futuros são:

- Análise do desenvolvimento do dano, ou seja, do tempo para a formação de cavidades e trincas intergranulares de formulações de aço alternativas contendo elementos de liga de interesse e que reduzem a atividade do carbono como o nióbio, analisando o desempenho destas ligas sob exposição à hidrogênio em alta pressão e temperatura em comparação com os aços carbono utilizados comercialmente e os aços Cr-Mo, considerados mais resistentes.
- Análise microestrutural do aço carbono revestido com materiais de baixa permeabilidade expostas a altas pressões de hidrogênio e alta temperatura, preocupando-se com o tempo de exposição necessário para a formação das primeiras cavidades e o efeito que a redução da pressão causa sobre o tempo necessário para estas formarem trincas em comparação com o material sem revestimento.
- No caso de trabalhos voltados para o modelamento, é interessante a investigação do mecanismo e obtenção de parâmetros mais precisos com relação à deformação por fluência dos aços em diversas faixas de temperatura, incorporação da termodinâmica e cinética de formação do metano nos cálculos de pressão de metano no interior da cavidade e acoplamento da nucleação ao modelo. Assim, procurando a melhoria da previsibilidade do modelo.

## 9 Referências

- [1] Fletcher, E.; Elsea, A. The Effects of High-Pressure, High-Temperature Hydrogen on Steel. **DMIC, Columbus**, 1964.
- [2] Poorhaydari, K. A Comprehensive Examination of High-Temperature Hydrogen Attack—A Review of over a Century of Investigations. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 2021.
- [3] American Petroleum Institute. **The Technical Basis Document for API RP 941**. 8<sup>a</sup> ed, 2019.
- [4] Dadfarnia, M. et al. A model for high temperature hydrogen attack in carbon steels under constrained void growth. **International Journal of Fracture**, v. 219, n. 1, p. 1-17, 2019.
- [5] Fukai, Y. **The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties**. 2 ed, Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. 500 p.
- [6] Karr, J.-P.; Marchand, D. Progress on the proton-radius puzzle. **Nature**, v. 575, n. 7781, p. 61-62, 2019.
- [7] Jiang, D. E.; Carter, E. A. Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles. **Physical Review B**, v. 70, n. 6, 2004.
- [8] Tetelman, A. S.; Wagner, C. N. J.; Robertson, W. D. An X-ray investigation of the effects of hydrogen in iron. **Acta Metallurgica**, v. 9, n. 3, p. 205-215, 1961.
- [9] McLellan, R. B.; Harkins, C. G. Hydrogen interactions with metals. **Materials Science and Engineering**, v. 18, n. 1, p. 5-35, 1975.
- [10] Brandon. **Interstitial Sites: Size, Types, Applications, And Calculations**. Materials Science & Engineering Student. Disponível em: <https://mstudent.com/interstitial-sites-size-types-applications-and-calculations/>.
- [11] Fukai, Y. Site preference of interstitial hydrogen in metals. **Journal of the Less Common Metals**, v. 101, p. 1-16, 1984.

- [12] Greenwood, N. N. 25 - Iron, Ruthenium and Osmium. **Chemistry of the Elements (Second Edition)**, Oxford, Butterworth-Heinemann, 1997. p.1070-1112.
- [13] Pressouyre, G. M. A classification of hydrogen traps in steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 10, n. 10, p. 1571-1573, 1979.
- [14] Li, X. et al. Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlement Mechanism and Prevention. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 33, n. 6, p. 759-773, 2020.
- [15] Sanchez, J.; Ridruejo, A.; De Andres, P. L. Diffusion and trapping of hydrogen in carbon steel at different temperatures. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 110, p. 102803, 2020.
- [16] Grabke, H. J.; Riecke, E. Absorption and diffusion of hydrogen in steels. **Materiali in tehnologije**, p. 12, 2000.
- [17] Zimer, A. M. **Estudo da corrosão do aço ao carbono em meio de sulfeto**. 2009. (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [18] American Petroleum Institute. **Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants**. API RP 941, 8<sup>a</sup> ed, 2016.
- [19] Liu, Q.; Atrens, A. A critical review of the influence of hydrogen on the mechanical properties of medium-strength steels. **Corrosion Reviews**, v. 31, 2013.
- [20] Nemanič, V. Hydrogen permeation barriers: Basic requirements, materials selection, deposition methods, and quality evaluation. **Nuclear Materials and Energy**, v. 19, p. 451-457, 2019.
- [21] Angeles, O. F.; Stueber, R. J.; Geiger, G. H. Hydrogen Diffusion Coefficients in Ferrovac 1020 and Cr-Mo Alloy Steels. **Corrosion**, v. 32, n. 5, p. 179-183, 2013.

- [22] Gadgil, V. L.; Johnson, D. L. Gas-phase hydrogen permeation and diffusion in carbon steels as a function of carbon content from 500 to 900 K. **Journal of Materials for Energy Systems**, v. 1, n. 2, p. 32-40, 1979.
- [23] Oriani, R. A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. **Acta Metallurgica**, v. 18, n. 1, p. 147-157, 1970.
- [24] Dwivedi, S. K.; Vishwakarma, M. Hydrogen embrittlement in different materials: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 46, p. 21603-21616, 2018.
- [25] Brimhall, J. L.; Simonen, E. P.; Jones, R. H. **Data base on permeation, diffusion, and concentration of hydrogen isotopes in fusion reactor materials**. United States, p. 80-107. 1994.
- [26] San Marchi, C. W.; Somerday, B. P. **Technical reference for hydrogen compatibility of materials**. SANDIA: 2012/09/01. 2012.
- [27] Yang, F. et al. Tritium permeation characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeAl coatings as tritium permeation barriers on 321 type stainless steel containers. **Journal of Nuclear Materials**, v. 478, p. 144-148, 2016.
- [28] Djukic, M. B. et al. Hydrogen Embrittlement of Industrial Components: Prediction, Prevention, and Models. **Corrosion**, v. 72, n. 7, p. 943-961, 2016.
- [29] Papavinasam, S. Mechanisms. **Corrosion Control in the Oil and Gas Industry**. 1st Edition, Elsevier, 2014. p.249-300.
- [30] Yen, S. K.; Huang, I. B. Critical hydrogen concentration for hydrogen-induced blistering on AISI 430 stainless steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, n. 3, p. 662-666, 2003.
- [31] Bharadwaj, M. et al. Effects of Heat Treatment and Chemical Composition on the High Temperature Hydrogen Attack (HTHA) Resistance of C-½ Mo Steels. **International Hydrogen Conference (IHC 2016): Materials Performance in Hydrogen Environments**, ASME Press, 2017.

- [32] Urzendowski, M. **Quantifying HTHA Risk - Setting Integrity Operating Windows.** 2014. Disponível em: <https://inspectioneering.com/journal/2014-02-19/3782/avoiding-htha-failures-an-owne>.
- [33] Hasegawa, Y. Failures from hydrogen attack and their methods of detection. **Welding International**, v. 2, n. 6, p. 514-521, 1988.
- [34] U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board. **Investigation Report Catastrophic Rupture of Heat Exchanger (Seven Fatalities).** 2014.
- [35] Kim, T.-G. Failure of piping by hydrogen attack. **Engineering Failure Analysis**, v. 9, n. 5, p. 571-578, 2002.
- [36] Poorhaydari, K. Failure of a hydrogenerator reactor inlet piping by high-temperature hydrogen attack. **Engineering Failure Analysis**, v. 105, p. 321-336, 2019.
- [37] Albiruni, F.; Hamdani, W. Failure of Dissimilar-Metal WeldJoint at the Tube-to- Tubesheet due to High-Temperature Hydrogen Attack. **Journal of the Indonesian Oil and Gas Community**, p. 6, 2006.
- [38] Parthasarathy, T. A. Mechanisms of Hydrogen Attack of carbon and 2Cr-1Mo steels. **Acta Metallurgica**, v. 33, n. 9, p. 1673-1681, 1985.
- [39] Schlögl, S. M.; Van der Giessen, E. Micromechanics of high temperature hydrogen attack. **International Journal for Numerical Methods in Engineering**, v. 52, n. 56, p. 559-567, 2001.
- [40] Martin, M. L. et al. A microstructure-based mechanism of cracking in high temperature hydrogen attack. **Acta Materialia**, v. 140, p. 300-304, 2017.
- [41] Van Der Burg, M. W. D.; Van Der Giessen, E. A continuum damage relation for hydrogen attack cavitation. **Acta Materialia**, v. 45, n. 7, p. 3047-3057, 1997.
- [42] Pendse, R. D.; Ritchie, R. O. A study of fatigue crack propagation in prior hydrogen attacked pressure vessel steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 16, n. 8, p. 1491-1501, 1985.

- [43] Van Der Burg, M. W. D.; Van Der Giessen, E.; Tvergaard, V. A continuum damage analysis of hydrogen attack in a 2.25Cr–1Mo pressure vessel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 241, n. 1-2, p. 1-13, 1998.
- [44] Chavoshi, S. Z. et al. A combined fugacity and multi-axial ductility damage approach in predicting high temperature hydrogen attack in a reactor inlet nozzle. **Engineering Failure Analysis**, v. 117, p. 104948, 2020.
- [45] WEINER, L. C. Kinetics and Mechanism of Hydrogen Attack of Steel. **Corrosion**, v. 17, n. 3, p. 137-143, 1961.
- [46] Vitovec, F. Modeling of hydrogen attack of steel in relations to material and environmental variables. **Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels**, American Society for Metals, 1982. p.236–241.
- [47] Schlogl, S. M.; Van Der Giessen, E.; Van Leeuwen, Y. On methane generation and decarburization in low-alloy Cr-Mo steels during hydrogen attack. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31, n. 1, p. 125-137, 2000.
- [48] Allevato, C. Utilizing acoustic emission testing to detect high-temperature hydrogen attack (HTHA) in Cr-Mo reformer reactors and piping during thermal gradients. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 3552-3560, 2011.
- [49] Ruoff, S.; Stone, D.; Li, C. Y. Hydrogen attack in a 3Cr-1.5Mo steel at elevated temperatures. **Materials Science and Engineering**, v. 93, p. 217-225, 1987.
- [50] Rothwell, J. **Maintaining the integrity of process plant susceptible to high temperature hydrogen attack. Part 2: factors affecting carbon steels**. TWI Ltd, Health and Safety Executive. 2018.
- [51] Benac, D. J.; McAndrew, P. Reducing the Risk of High Temperature Hydrogen Attack (HTHA) Failures. **Journal of Failure Analysis and Prevention**, v. 12, n. 6, p. 624-627, 2012.
- [52] Holbrook, J. H. et al. Control of hydrogen embrittlement of metals by chemical inhibitors and coatings, Elsevier, 2012. p.129-153.

- [53] Shewmon, P. G. Hydrogen attack of carbon steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 7, n. 2, p. 279-286, 1976.
- [54] Sagüés, A. A.; Okray Hall, B.; Wiedersich, H. On the mechanisms of hydrogen attack. **Scripta Metallurgica**, v. 12, n. 3, p. 319-326, 1978.
- [55] Sundararajan, G.; Shewmon, P. G. The kinetics of hydrogen attack of steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 12, n. 10, p. 1761-1775, 1981.
- [56] Stone, D. S. **Hydrogen Attack in 2.25 Cr-1.0 Mo Steels**. Cornell University, Aug., 1984.
- [57] Shewmon, P. Synergism between creep ductility and grain boundary bubbles. **Acta Metallurgica**, v. 35, n. 6, p. 1317-1324, 1987.
- [58] Needleman, A.; Rice, J. R. Plastic creep flow effects in the diffusive cavitation of grain boundaries. **Acta Metallurgica**, v. 28, n. 10, p. 1315-1332, 1980.
- [59] Van Der Giessen, E. et al. Void growth due to creep and grain boundary diffusion at high triaxialities. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 43, n. 1, p. 123-165, 1995.
- [60] Van Der Burg, M. W. D.; Van Der Giessen, E.; Brouwer, R. C. Investigation of hydrogen attack in 2.25Cr-1Mo steels with a high-triaxiality void growth model. **Acta Materialia**, v. 44, n. 2, p. 505-518, 1996.
- [61] Schlögl, S. M.; Van Der Giessen, E. Computational model for carbon diffusion and methane formation in a ferritic steel during hydrogen attack. **Scripta Materialia**, v. 46, n. 6, p. 431-436, 2002.
- [62] Grabke, H. J. et al. Kinetics of the carburization of iron alloys in methane-hydrogen mixtures and of the decarburization in hydrogen. **Steel Research**, v. 56, n. 5, p. 275-282, 1985.
- [63] Odette, G. R.; Vagarali, S. S. An equation-of-state for methane for modeling hydrogen attack in ferritic steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 13, n. 2, p. 299-303, 1982.

- [64] Engineering ToolBox. **Young's Modulus of Elasticity for Metals and Alloys**. 2004. Disponível em: [https://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d\\_773.html](https://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d_773.html).
- [65] Frost, H. J. A. M. F. **Deformation-mechanism maps : the plasticity and creep of metals and ceramics**. Oxford [Oxfordshire]; New York, Pergamon Press, 1982.
- [66] Bird, J.; Mukherjee, A.; Dorn, J. **Correlations between high-temperature creep behavior and structure**. Lawrence Berkeley National Laboratory. 1969.
- [67] Klueh, R. L. Creep and creep-rupture behaviour of a bainitic Cr-1 Mo steel. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 8, n. 3, p. 165-185, 1980.
- [68] Chuang, T.-J. et al. Non-equilibrium models for diffusive cavitation of grain interfaces. **Acta Metallurgica**, v. 27, n. 3, p. 265-284, 1979.
- [69] ASTM International. **ASTM A516 / A516M-17, Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Carbon Steel, for Moderate- and Lower-Temperature Service**. West Conshohocken, PA, 2017.
- [70] ASTM International. **ASTM A387 / A387M-17a, Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Chromium-Molybdenum**. West Conshohocken, PA, 2017.
- [71] Yan, P.; Bhadeshia, H. K. D. H. Austenite–ferrite transformation in enhanced niobium, low carbon steel. **Materials Science and Technology**, v. 31, n. 9, p. 1066-1076, 2015.
- [72] Bansal, G. K.; Srivastava, V. C.; Ghosh Chowdhury, S. Role of solute Nb in altering phase transformations during continuous cooling of a low-carbon steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 767, p. 138416, 2019.
- [73] Král, L.; Million, B.; Čermák, J. Diffusion of Carbon and Manganese in Fe-C-Mn. **Defect and Diffusion Forum**, v. 263, p. 153-158, 2007.

- [74] Prager, M. A worldwide look at hot hydrogen attack. **American Society of Mechanical Engineers, Pressure Vessels and Piping Division (Publication) PVP**, v. 411, p. 65-71, 2000.
- [75] Sakai, T.; Asami, K. Effect of Applied Stress on Hydrogen Attack of 2 1/4 Cr-1Mo Steel. **Tetsu-to-Hagane**, v. 73, n. 3, p. 551-557, 1987.
- [76] Archakov, Y. I.; Grebeshkova, I. D. Ability of clad steels to resist hydrogen attack. **Chemical and Petroleum Engineering**, v. 2, n. 6, p. 388-395, 1966.
- [77] MULLER, M. S.; CORNELSEN, J. M. **Normas e padrões para teses, dissertações e monografias**. 5ª ed, Londrina, Eduel, 2003.