

# DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE APARENTE DE DIFUSÃO DO HIDROGÊNIO NO AÇO FERRÍTICO DE BAIXA LIGA 2,25Cr1Mo E Pd UTILIZANDO UM DETERMINADOR COMERCIAL DE HIDROGÊNIO

José Fernando Ribeiro de Castro

Tomaz Toshimi Ishikawa

Universidade Federal de São Carlos, Centro de ciência exatas e de tecnologia, Departamento de Engenharia de Materiais, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil. E-mail: pjfrc@iris.ufscar.br.

## Resumo

Dentre os vários aspectos relevantes no estudo do sistema metal-hidrogênio, destaca-se a determinação do coeficiente de difusão ( $D_{app}$ ) pois este é um importante parâmetro cinético da reação, com grande interesse científico e tecnológico. No presente trabalho, uma nova metodologia é proposta para a determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio em materiais metálicos. Esta metodologia baseia-se na utilização de um determinador de hidrogênio comercial (RH-402), acoplado a um sistema de medida de temperatura, e de um modelo matemático apropriado. As amostras utilizadas foram o Pd de alta pureza e um aço comercial ferrítico BL2,25Cr1Mo (%p). A partir do conhecimento da concentração em função do tempo, obtida através do determinador, e com o uso de uma solução particular da segunda lei de Fick, foi determinado o valor do coeficiente de difusão do hidrogênio nas amostras. Os resultados obtidos mostraram que a metodologia é viável, apresentando bons resultados do coeficiente de difusão do hidrogênio.

**Palavras Chave:** Coeficiente aparente de difusão, hidrogênio, paládio, aço 2,25Cr1Mo.

## 1. INTRODUÇÃO

Já é conhecido, a bastante tempo, o efeito deletério do hidrogênio nos aços. Isto ocorre devido a interação do hidrogênio com defeitos microestruturais do aço, tais como discordâncias e contornos de grãos. O hidrogênio, tanto em solução sólida quanto na forma de precipitados (hidretos), causa sérios prejuízos às propriedades mecânicas dos aços, o que pode acarretar em falhas catastróficas (Oriani, 1987). Devido a isso, o estudo dos sistemas aço-hidrogênio é de grande interesse científico e tecnológico.

Dentre os vários aspectos relevantes no estudo dos sistemas metal-hidrogênio destaca-se a determinação do coeficiente aparente de difusão ( $D_{app}$ ) pois este é um importante parâmetro cinético desta reação.

Sendo assim, vários métodos de determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio em metais tem sido estudados e utilizados. Porém, esses métodos apresentam metodologia complexa, com baixa reprodutibilidade de dados.

No presente trabalho propõe-se uma metodologia relativamente simples e rápida para a determinação do coeficiente aparente de difusão do hidrogênio nos aços. Por isso, utiliza-se um determinador comercial de hidrogênio (RH-402), amostras preparadas adequadamente e um modelo matemático apropriado. Por esta metodologia utilizar um aparelho comercial, ela não se restringe às universidades e centros de pesquisa, sendo acessível ao setor produtivo, que necessitam desses dados (siderúrgicas e metalúrgicas) para seus novos produtos. Outra vantagem deste método é poder determinar o coeficiente aparente de difusão em uma ampla faixa de temperaturas (150 a 1600 °C, aproximadamente).

Os materiais utilizados neste trabalho para a determinação do coeficiente aparente de difusão do hidrogênio foram o paládio (Pd) e o aço ferrítico de baixa liga 2,25Cr1Mo, de uso comercial, na forma de chapas finas.

Utilizando os dados da concentração relativa da saída de hidrogênio em função do tempo e o teor de hidrogênio, ambos fornecidos pelo aparelho, e um modelo adequado às condições do método proposto, foi possível obter o coeficiente aparente de difusão do hidrogênio no aço e no Pd.

## 2. Modelo Matemático

Para o processo de desgaseificação de chapas finas utilizando o analisador comercial de hidrogênio são aplicáveis as seguintes condições iniciais e de contorno (Crank, (1975) e Jost, (1960):

$$C = C_0 \text{ para } 0 < x < h \quad \text{em } t=0 \quad (1)$$

$$C = 0 \quad \text{para } x = 0 \text{ e } x = h \quad \text{em } t > 0 \quad (2)$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial do hidrogênio na amostra,  $h$  a espessura da chapa metálica,  $C$  é a concentração do hidrogênio,  $D_{app}$  coeficiente aparente de difusão,  $x$  uma coordenada cartesiana e  $t$  o tempo..

A solução para a 2ª Lei de Fick com as condições iniciais (1 e 2), é dada na literatura por vários autores (Crank, 1975) e Jost, 1960), sendo representada para tempos longos, simplificada por:

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 D_{app} t}{h^2}\right) \quad (3)$$

onde:  $C(t)$  é a quantidade total de hidrogênio que sai da chapa metálica até um instante  $t$  e  $\bar{C}$  é a concentração média de hidrogênio que permanece na amostra

A equação (3) representa a variação entre a concentração média de hidrogênio que permanece na chapa metálica em relação à sua concentração inicial, sendo denominada concentração relativa (Cr).

Através da linearização da equação (3), pode-se determinar o coeficiente de difusão do hidrogênio na chapa metálica, desde que se conheça a espessura da amostra utilizada, sendo que a concentração inicial pode ser obtido diretamente do determinador e a espessura pode ser medida com micrômetro de precisão.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1 Materiais

No presente trabalho foi utilizado um material de uso tecnológico, aço ferrítico de baixa liga 2,25Cr1Mo (%peso), que já se encontrava em uso em uma industria petroquímica. O tempo de exposição em atmosfera contendo hidrogênio e a altas temperaturas foi de aproximadamente 20 anos. A quantidade de hidrogênio medida nas amostras era satisfatória para o desenvolvimento do trabalho e a mesma foi utilizada para o cálculo do coeficiente de difusão do hidrogênio na amostra. Outro material foi o paládio da *Johnson Matthey Chemicals Limited* com 99,99% de pureza, na forma de chapa fina. A composição química nominal e espessura inicial do aço está descrita na tabela 1.

Tabela 1. - Composição química nominal (% em peso) do aço ferrítico de baixa liga 2,25Cr1Mo e sua espessura.

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	A l	N
ASTM A200GrT22 h = 25,4 mm	0,15	0,30-0,60	0,50	0,025	0,025	2,0-2,5	0,8-1,1	-	-

Inicialmente, as chapas de aço foram seccionadas utilizando-se um “*cut-off*” onde as amostras retiradas das chapas ficaram com uma geometria aproximadamente retangular para que, durante os experimentos, as mesmas pudessem ser inseridas dentro do cadinho, com dimensões de 10mm de largura por 30mm de altura, do equipamento RH- 402.

A etapa final de preparação da amostra de aço ferrítico 2,25Cr1Mo envolveu o lixamento das chapas utilizando lixas. Para a limpeza das amostras foi utilizado o vibrador ultra-sônico com as amostras imersas em acetona de alta pureza (P.A.) para assegurar a remoção total da umidade. Após esta etapa, a manipulação das amostras foi cuidadosa, evitando-se qualquer contato manual e, para isso, foi utilizado pinça manual. Esse lixamento teve intuito de obter superfície destas amostras, plana e totalmente isenta de oxidação.

Para as amostras de paládio, foi feito um polimento utilizando pasta de diamante seguido de uma limpeza ultra-sônica com acetona (P.A.). Após a preparação das amostras, as espessuras são de 1,20mm e 1,31 para o paládio e o aço respectivamente.

As amostras de Pd, previamente preparadas, foram submetidos a uma dopagem eletrolítica. Os ensaios de dopagem eletrolítica foram realizados utilizando uma solução

eletrolítica de 1N de NaOH, com uma aplicação de densidade de corrente de 13,5mA/cm<sup>2</sup>. Para maiores detalhes ver literatura (de Castro, 1999).

O equipamento, Determinador Comercial de Hidrogênio RH-402, baseia-se na extração de hidrogênio dos metais analisados por meio de aquecimento em um forno de indução, com a atmosfera formada por um fluxo de nitrogênio, que serve como gás de arraste. Os gases extraídos da amostra pelo gás de arraste passam por vários filtros e catalisadores, reduzindo-os somente a uma mistura de nitrogênio e hidrogênio. Essa mistura é então levada a uma célula de condutividade térmica onde a quantidade de hidrogênio é medida.

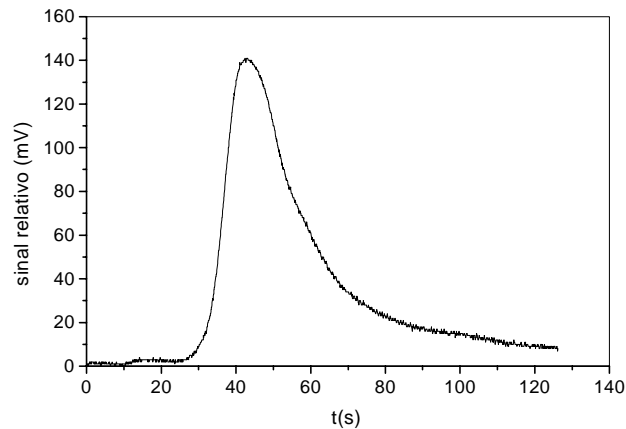
O controle da temperatura no forno de indução é de fundamental importância para a obtenção do coeficiente de difusão do hidrogênio na amostra metálica, apesar de que para este equipamento não existir um controle rigoroso do mesmo. A única variável era um ajuste percentual da potência do forno de indução através da potência nominal, que se programava no “*software*” do determinador de hidrogênio RH-402.

No presente trabalho foi realizado o levantamento das curvas experimentais do sinal relativo de hidrogênio em função do tempo, o ajuste da potência relativa do forno de indução, sendo que para o paládio foram utilizadas as porcentagens de 10% e 30% e para o aço 30% e 40% da potência nominal do forno (5KW).

O aparelho RH-402 não dispõe de uma curva de calibração de potência versus temperatura adequada para as condições experimentais deste trabalho. Assim sendo, foi feita uma curva de calibração (potência x temperatura) utilizando-se um termopar tipo K.

#### **4. Resultados e discussões**

Uma curva típica do sinal relativo de hidrogênio em função do tempo é mostrada na Figura 1. Inicialmente, há uma pequena região onde não há indicação de nenhum sinal. Isto é atribuído ao tempo de retardo devido a remoção do hidrogênio da amostra levar alguns segundos até alcançar a célula de termocondutividade, onde são feitas as medidas. Após isso, pode ser notada uma rápida ascensão da curva até atingir um máximo, o qual pode ser relacionado com o hidrogênio absorvido na superfície e ao fato de que a temperatura do forno de indução não atinge o valor estacionário instantaneamente. A segunda parte da curva é totalmente descendente até alcançar a linha base, quando indica que não há mais saída de hidrogênio da amostra. Esta segunda parte da curva foi utilizada para obter os dados experimentais visando uma temperatura estacionária.



**Figura 1.** Curva experimental típica do sinal relativo relacionado com o hidrogênio detectado pela célula de termocodutividade em função do tempo, obtida em um ensaio para uma amostra do aço 2,25Cr1Mo, a uma temperatura de 926°C.

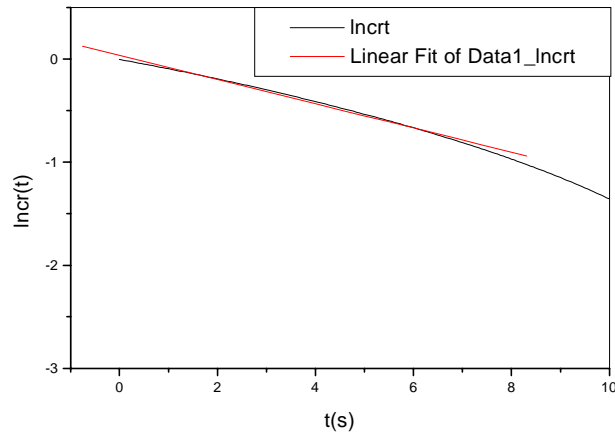
Os dados obtidos estão diretamente relacionados com a taxa de saída de hidrogênio. A conversão utilizada foi feita a partir da razão entre o sinal na célula de detecção a cada instante dividida pela somatória dos sinais, multiplicados pela quantidade total de hidrogênio que deixou a chapa de aço até um instante  $t$ , é dada por:

$$C(t) = \sum_0^t \left( \frac{M_i}{\sum_0^i M_i} \cdot C_0 \right) \quad (4)$$

onde  $M_i$  é o valor registrado na célula de detecção num instante  $t$  e  $C_0$  a quantidade total de hidrogênio que deixou a chapa de aço durante a análise.

Com os valores das concentrações de hidrogênio ( $C(t)$ ) a cada instante, do intervalo a partir do pico até a linha base, a concentração inicial ( $C_0$ ) obtida após a análise no denominador de hidrogênio.

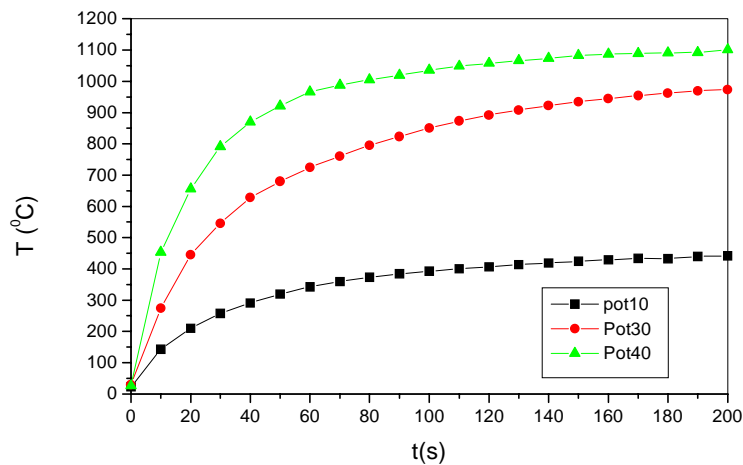
A partir da linearização dos pontos de Cr, Figura 2, é obtido um intervalo linear, cujo o coeficiente angular está relacionado com coeficiente aparente de difusão do hidrogênio na amostra ( $D_{app}$ ). A reta apresenta um fator de correlação de 0,999 o que é excelente para os dados obtidos.



**Figura 2.** Curva linearizada para a variação da concentração relativa de hidrogênio em uma amostra do aço ferrítico em função do tempo, a partir da qual se obtém o coeficiente de difusão de hidrogênio, na temperatura de 926°C.

Para o cálculo do coeficiente aparente de difusão do hidrogênio no aço e Pd, foi utilizado um intervalo do sinal relativo em função do tempo, Figura 1, onde a temperatura é praticamente estacionária. A variação da temperatura do intervalo que foi utilizado para o cálculo, foi de no máximo 4% para o Pd e 4,5% para o aço, que em temperatura são respectivamente 32 e 42°C, no que diz respeito aos coeficiente aparente de difusão não há alterações significantes.

A figura 3 mostra as curvas de calibração do forno de indução nas potências 10, 30 e 40%.

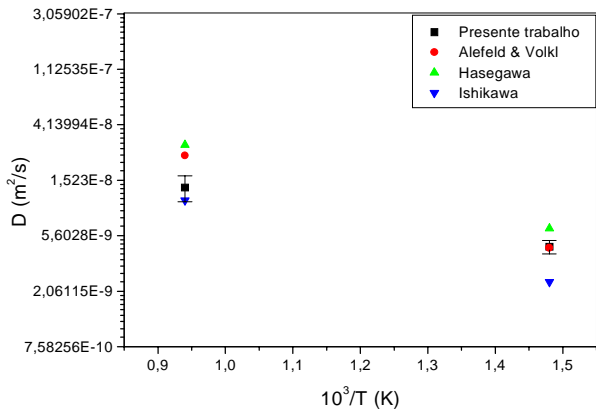


**Figura 3.** Curva de calibração da temperatura do forno de indução do equipamento RH-402 versus tempo para diversas potências.

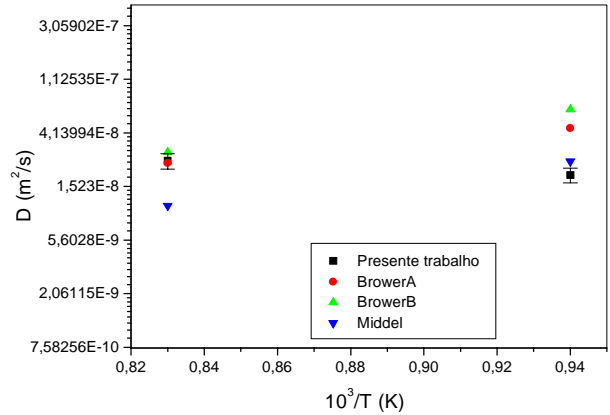
Em todos os resultados de  $D$  obtidos neste trabalho foi adotado o mesmo procedimento de cálculo a partir das curvas experimentais.

A Figura 4 e 5 mostram os dados de coeficiente de difusão do hidrogênio para o paládio e para o aço 2,25Cr1Mo em função do inverso da temperatura. Os dados experimentais obtidos do presente trabalho apresentam uma consistência com os dados da literatura. Os pontos

relacionados com a referência (Alefeld & Volkl 1978) são uma compilação de dezenas de diferentes autores e os valores médios é apresentado e os dados da referência (Hasegawa, 1977 e Ishikawa 1985) foram extrapolados a partir de dados a baixa temperatura.



**Figura 4.** Comparação entre os valores obtidos para o coeficiente aparente de difusão do hidrogênio no paládio com valores experimentais encontrados na literatura, nas temperaturas 401°C e 793°C.



**Figura 5.** Dados de coeficientes aparente de difusão do hidrogênio em aços ferríticos de baixa liga com adições de Cr e Mo existentes na literatura comparados com os dados do presente trabalho, nas temperaturas 786°C, e 926°C .

A figura 4 e 5 mostram uma comparação entre os valores obtidos do  $D_{app}$  e os dados encontrados na literatura. Os dados deste trabalho são apresentados em termos de valores médios com um respectivo desvio padrão.

## 5. CONCLUSÕES.

- O método proposto no presente trabalho mostrou-se viável para a obtenção do coeficiente de difusão aparente ( $D_{app}$ ) do hidrogênio nos materiais metálicos.
- O método utilizado, foi simples, reprodutível e apresentou a vantagem do acompanhamento preciso da saída de hidrogênio em intervalos pequenos (1/18s).
- A obtenção do dados do sinal relativo do hidrogênio foi muito trabalhoso, acarretando na digitação, de aproximadamente 1800 pontos em média na planilha eletrônica, mas o uso de programas computacionais contribuiu para otimizar o tempo e prevenir erros na digitação dos pontos.
- A quantidade de hidrogênio na amostra é importante para obter, através da curva do sinal relativo em função do tempo, o cálculo do coeficiente aparente de difusão ser confiável.
- No controle da temperatura durante a obtenção das curvas experimentais observou-se uma variação da temperatura de 4,5%, o qual não representou um desvio significativo nos valores de D.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEFELD, G., VÖLKL, J. “Hydrogen in Metals I: Basic Properties”. Berlin; Springer-Verlag, 426p, 1978.
- BROUWER, R.,C.; “Hydrogen Diffusion and Solubility in Vanadium Modified Pressure Vessel Steels”. Scripta Metallurgica et Materialia. V.27, p. 353-358, 1992.
- BOELLINGHAUS, T.; HOFFMEISTER, H.; MIDDEL, C. “Scatterband for Hydrogen Diffusion Coefficients in Steels Having a Ferritic or Martensitic Microstructure and Steels Having an Austenitic Microstructure at Room Temperature”. Welding in the World. V.37 n° 1, p16-23, 1996.
- CRANK, J., “The Mathematics of Diffusion”, 2<sup>a</sup> ed., Oxford University Press, 414p, 1975
- de CASTRO, J.F.R., 1999. “Determinação do Coeficiente Aparente de Difusão do Hidrogênio no Aço Ferrítico de Baixa Liga 2,25Cr1Mo e Pd Utilizando um Determinador Comercial de Hidrogênio”. Dissertação de Mestrado em engenharia de materiais. UFSCar, São Carlos-SP, PPG-CEM, DEMa, 77p.
- HASEGAWA, H., NAKAJIMA, K., “Journal of Japan Institute of Metals”, 41,3, p. 813 ,1977.
- ISHIKAWA, T. T., 1985. “Hydrogen Diffusivity in noble metals at Low Temperatures”. Tese de Doutorado, Houston: Rice University, Texas. 147p.
- JOST, J., “Diffusion in Solids, Liquids and Gases” New York , Academic Press, 1960.
- ORIANI, R.A.; “Hydrogen. The Versatile Embrittler”. Corrosion - NACE, v.43, n° 7, July, p.390 - 397. 1987.