



ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO DE UM AÇO INOXIDÁVEL SUPER MARTENSÍTICO ATRAVÉS DA TEORIA DA REDUÇÃO DA ENERGIA INTERFACIAL

Debora Lima Molter

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro
Agosto de 2017

ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO DE UM AÇO INOXIDÁVEL SUPER
MARTENSÍTICO ATRAVÉS DA TEORIA DA REDUÇÃO DA ENERGIA INTERFACIAL

Debora Lima Molter

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Dilson Silva dos Santos, D. Sc.

Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.

Prof. Juan Manuel Pardal, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
AGOSTO 2017

Molter, Debora Lima

Estudo da fragilização por hidrogênio de um aço inoxidável super martensítico através da teoria da redução da energia interfacial / Molter, Debora Lima. – Rio de Janeiro: UFRJ/ COPPE, 2017.

IX, 101 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 96-101.

1. Aço inoxidável super martensítico 2. Fragilização por hidrogênio 3. Energia interfacial. I. Santos, Dilson Silva dos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais III. Título.

É melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.
(Theodore Roosevelt)

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes da minha vida, meus pais, Célia e Ricardo, meu irmão Matheus e meu namorado Artur.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por todas as oportunidades que tive em minha vida, por me permitir ter saúde e força para chegar até aqui.

Aos meus pais, Célia e Ricardo, que são exemplos de garra e determinação para mim, por todo amor, dedicação e pela educação e formação que sempre me ofereceram. Ao meu irmão, Matheus, por todo amor e companheirismo. Obrigada por sempre estarem ao meu lado, me apoiando, por serem meu alicerce nessa vida. E também a todos os meus familiares que sempre acreditaram em mim e me apoiaram. Amo todos vocês!

Ao meu namorado Artur, que esteve sempre ao meu lado, que aguentou todo o meu estresse, que segurou a minha mão nos momentos difíceis, me incentivando e ajudando em tudo o que podia. Obrigada por sempre acreditar em mim, meu bem! Te amo!

À toda a família Toshimitsu que me acolheu. Obrigada por toda ajuda Maria Penha, Diogo e Tatiana!

Ao professor Dilson Silva dos Santos por todo o suporte, pelo tempo dedicado a me ensinar muito do que aprendi até aqui, pelo apoio, incentivo e paciência comigo nos momentos de desânimo. Obrigada pelo carinho e atenção!

À todos os professores do departamento com os quais tive a honra de aprender durante todo o curso.

À toda equipe do laboratório de propriedades mecânicas (PropMec) por toda colaboração, de maneira direta ou indireta ao longo desta caminhada, Leandro Martins, Robson Araújo, Rafael Lira, Âgela Cardeñas, Renata Silva, Manuel Romer, Maurício Scal, Tabatta Brito, Leo Costa, Mário Nascimento, Gabriel Felipe, Aline Raquel, Meigga Juliane, Carlos Henrique Marques, Paulo Cysne, Fábio Queiroz, Sônia Lira, Thais Sequeira.

Aos amigos que fiz no mestrado e que pretendo levar para toda a vida, Thaís Pintor, Rosa Silveira, Clarissa Haddad, Jardel Belo. Obrigada por tudo!!

À minha xará de nome e sobrenome, Debora Lima, pelas caronas e divertida companhia após dias longos e cansativos no fundão.

Ao CNPQ e à Vallourec Tubos do Brasil por todo apoio à esta pesquisa.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc).

ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO DE UM AÇO INOXIDÁVEL SUPER
MARTENSÍTICO ATRAVÉS DA TEORIA DA REDUÇÃO DA ENERGIA INTERFACIAL

Debora Lima Molter

Agosto/2017

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Um dos maiores problemas enfrentados na produção de óleo e gás é a fragilização dos aços pelo hidrogênio. Ao longo dos anos diversos modelos foram propostos para explicar este fenômeno. Neste trabalho, o objetivo é estudar a fragilização por hidrogênio a partir da teoria da redução da energia interfacial. Para aplicar esta teoria foi escolhido o aço inoxidável super martensítico (AISM), que é uma liga extensivamente utilizada pelas indústrias de petróleo por apresentar elevada resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão. Entretanto, este aço está sujeito à fragilização por hidrogênio devido às condições em que opera.

A teoria da redução da energia interfacial diz respeito à redução da energia da interface ou superfície (γ) com o aumento do potencial químico (μ) do hidrogênio, favorecendo a formação e propagação de trincas no material. Testes de permeação eletroquímica foram realizados com aplicação de diferentes potenciais catódicos para geração de hidrogênio, desde -950 mV/ECS até -2000 mV/ECS. Corpos de prova de tração foram hidrogenados com aplicação destes mesmos potenciais. Para este aço, a difusividade do hidrogênio obtida com baixo carregamento catódico foi da ordem de 10^{-13} m²/s enquanto que com a aplicação de maiores potenciais a difusividade foi da ordem de 10^{-12} m²/s, o que corresponde a um rápido preenchimento dos sítios aprisionadores de hidrogênio. Observou-se a redução da ductilidade do material com o aumento do potencial químico do hidrogênio. Foi possível aplicar a teoria proposta e observar a redução da energia interfacial com o aumento do potencial químico do hidrogênio.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc).

STUDY OF HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF SUPER MARTENSITIC STAINLESS
STEEL THROUGH THE THEORY OF INTERFACIAL ENERGY REDUCTION

Debora Lima Molter

August/2017

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

One of the biggest problems faced in the production of oil and gas is the hydrogen embrittlement of steels. Throughout the years several models were proposed to explain this phenomenon. The aim of this work is to study the hydrogen embrittlement by using the theory of interfacial energy reduction. In order to apply this theory super martensitic stainless steel was used. This alloy is extensively used by the oil industry, due to its high mechanical resistance, toughness and corrosion resistance. However, this alloy is prone to hydrogen embrittlement due to the conditions in which it operates.

The theory of interfacial energy reduction refers to the surface or interface energy reduction (γ) along with the increase of the chemical potential (μ) of hydrogen, therefore favoring the formation and propagation of cracks in the material. Electrochemical permeation tests were performed by applying different cathodic potentials for the generation of hydrogen, from -950 mV/SCE to -2000 mV/SCE. Samples for tensile testes were hydrogenated by applying the same potentials. For this alloy, the hydrogen's diffusivity obtained through low cathodic charging was of the order of 10^{-13} m²/s, whereas with the application of higher potentials the diffusivity was of the order of 10^{-12} m²/s, which corresponds to a quicker fill of the hydrogen trapping sites. A reduction in the material's ductility was observed with the increase of the hydrogen chemical potential. It was possible to apply the proposed theory and observe the reduction of the interfacial energy through the increase of the hydrogen chemical potential.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS SUPER MARTENSÍTICOS.....	3
2.1.1 Microestrutura.....	6
2.1.1.1 Elementos de liga.....	6
2.1.1.2 Tratamentos térmicos.....	7
2.1.1.3 Fases presentes nos AISM.....	9
2.1.1.3.1 Martensita.....	9
2.1.1.3.2 Austenita retida.....	11
2.1.1.3.3. Outras fases e precipitados encontrados nos AISM.....	12
2.2 FONTES DE HIDROGÊNIO.....	16
2.3 INTERAÇÃO HIDROGÊNIO - METAL.....	17
2.3.1 Termodinâmica da interação hidrogênio – metal.....	21
2.3.1.1 Potencial Químico, Pressão e Fugacidade.....	22
2.3.1.2 Solubilidade.....	23
2.3.1.4 Difusividade e Permeabilidade.....	24
2.3.2 Sítios aprisionadores de hidrogênio.....	25
2.4 FENÔMENOS DE DEGRADAÇÃO PELO HIDROGÊNIO.....	27
2.4.1 Fragilização por hidrogênio.....	27
2.4.1.1 Mecanismos de Fragilização.....	28
2.4.2 Redução de energia de formação de defeitos.....	29
2.4.3 Ataque pelo hidrogênio.....	30
2.4.4 Teoria da redução da energia interfacial.....	30
2.4.4.1 Mecanoquímica da separação de interfaces.....	31
2.5 TÉCNICAS DE ESTUDO DA INTERAÇÃO METAL - HIDROGÊNIO.....	33
2.5.1 Técnicas Eletroquímicas.....	33
2.5.1.1 Polarização Eletroquímica.....	33
2.5.1.2 Permeação Eletroquímica.....	35
2.5.1.2.1 Método de Degrau Potenciostático.....	37
2.5.1.2.2 Método Duplo Potenciostático.....	38
2.5.1.3 Hidrogenação eletrolítica.....	40
2.5.2 Dessorção à Temperatura Programada.....	40
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	42
3.1 MATERIAL.....	42
3.2 MÉTODOS.....	43

3.2.1	Obtenção das amostras	43
3.2.2	Preparação das amostras	44
3.2.3	Análise microestrutural e fractográfica	44
3.2.4	Difração de Raios – X	45
3.2.5	Eletrólito.....	45
3.2.6	Polarização catódica.....	46
3.2.7	Permeação eletroquímica	47
3.2.8	Hidrogenação eletrolítica	49
3.2.9	Tração uniaxial	51
3.2.10	Dessorção à Temperatura Programada	52
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	54
4.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	54
4.1.2	Difração de raios - X	58
4.2	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	58
4.2.1	Polarização catódica.....	58
4.2.2	Permeação Eletroquímica.....	60
4.2.2.1	Método Duplo Potenciostático	60
4.2.2.2	Método de Degrau Potenciostático	64
4.3	DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA.....	68
4.4	TRAÇÃO UNIAXIAL	71
4.4.1	Análise Fractográfica	77
4.5	POTENCIAL QUÍMICO E ENERGIA INTERFACIAL	85
5.	CONCLUSÕES.....	93
6.	TRABALHOS FUTUROS	95
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96

1. INTRODUÇÃO

No Brasil existem 29 bacias sedimentares, com uma área total de 7,175 milhões de km², que suscitam interesse para pesquisas na área de óleo e gás, entretanto apenas um pequeno percentual está sendo explorado atualmente. Segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP), em abril de 2017, a produção de petróleo no país totalizou 2,539 milhões de barris por dia, o que representa um crescimento de 10,9% em relação ao mesmo período do ano de 2016, sendo 47% da produção total neste período oriunda do pré-sal [1]. A perspectiva é de que em 2020 a produção diária de petróleo seja de 4,1 milhões de barris [2]. O óleo proveniente da camada do pré-sal é um óleo leve, de excelente qualidade e alto valor comercial. A exploração no pré-sal coloca o Brasil em uma posição estratégica frente à grande demanda de energia mundial.

A crescente complexidade de acesso às reservas disponíveis no país, como a profundidade dos poços, condições de pressão e temperatura, tem motivado a busca pelo desenvolvimento de soluções e tecnologias cada vez mais avançadas para a exploração e produção de óleo e gás. Os aços inoxidáveis super martensíticos (AISM) surgiram da demanda destas indústrias por ligas mais resistentes à corrosão quando comparados aos aços inoxidáveis martensíticos convencionais e de mais baixo custo quando comparados aos aços inoxidáveis duplex. Os AISM apresentam excelente resistência mecânica e tenacidade em relação aos martensíticos convencionais, devido à sua microestrutura martensítica contendo austenita retida finamente dispersa, obtida no revenimento após a têmpera, conferindo à liga sua tenacidade característica. Entretanto, devido às condições em que operam, estes aços estão sujeitos à fragilização pelo hidrogênio, proveniente principalmente de processos eletroquímicos de corrosão e de sobrepotencial na proteção catódica utilizada, principalmente, nas tubulações submersas. Estima-se que mais de 25% das falhas ocorridas na indústria de óleo e gás estejam associadas ao hidrogênio [3].

Diversos modelos foram propostos ao longo dos anos para explicar a fragilização dos aços pelo hidrogênio. Os principais mecanismos descritos na literatura são o empolamento pelo hidrogênio (*blistering*), o aumento da decoesão induzida pelo hidrogênio (*HEDE*) e o aumento da plasticidade local induzida pelo hidrogênio (*HELP*). Outro modelo proposto para explicar o fenômeno de fragilização pelo hidrogênio é o da

redução da energia interfacial, que descreve a formação de novas superfícies no processo de fratura frágil do material com o aumento do potencial químico do hidrogênio. Esta teoria está baseada no fato de que, ao se acumular em determinada superfície ou interface, o hidrogênio causa uma redução da energia interfacial, ou seja, o aumento da concentração local de hidrogênio leva a um aumento do potencial químico e consequente redução de energia interfacial. Esta redução de energia interfacial, por sua vez, causa uma redução do trabalho necessário para a formação de novas superfícies no processo de fratura frágil do material, favorecendo a formação ou propagação de trincas pré-existentes [4].

O objetivo deste trabalho é estudar a fragilização por hidrogênio de um AISM através da teoria da redução da energia interfacial. Técnicas eletroquímicas de permeação permitem a obtenção do potencial químico do hidrogênio, além de dados de difusividade, solubilidade e permeabilidade do hidrogênio no aço. Para avaliar o grau de fragilização do AISM em função do potencial químico do hidrogênio foram realizados ensaios de tração uniaxial no material como recebido e em corpos de prova previamente hidrogenados com aplicação de potenciais catódicos desde -950 mV/ECS até -2000 mV/ECS. Potenciais altamente catódicos levam à uma maior fragilização do aço. Através da análise fractográfica foi possível avaliar o tipo de fratura que ocorreu e a influência do hidrogênio. A difusão do hidrogênio no material depende fortemente da presença dos sítios aprisionadores de hidrogênio. Com ensaios de dessorção foi possível qualificar os sítios aprisionadores de hidrogênio existentes no material. No caso dos AISM a alta quantidade de interfaces entre a martensita revenida e austenita retida funcionam como sítios aprisionadores, nestas interfaces o hidrogênio tende a se acumular preferencialmente. Com os dados obtidos experimentalmente foi possível aplicar a teoria da redução da energia interfacial e avaliar sua relação com o potencial químico do hidrogênio, relacionando a redução da energia interfacial com as propriedades mecânicas do material. Dessa forma pretende-se contribuir para um melhor entendimento do processo de fragilização por hidrogênio dos aços de maneira geral.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS SUPER MARTENSÍTICOS

A demanda das indústrias de óleo e gás por ligas mais resistentes à corrosão e que fossem economicamente viáveis para fabricação de tubos para aplicações *on-shore* e *off-shore*, principalmente em ambiente *sour service*, foi a força motriz por trás do desenvolvimento das ligas de aço inoxidável super martensítico (AISM) [5,6]. Havia a necessidade de ligas com resistência adequada para as condições extremas das reservas de petróleo, como altas pressões, altas temperaturas (acima de 150°C), ambiente de baixo pH, além de resistência à variedade de espécies encontradas na produção de óleo e gás, como gás carbônico (CO₂), sulfeto de hidrogênio (H₂S) e cloretos [6]. As ligas também deveriam apresentar alta resistência mecânica e limite de escoamento para permitir a fabricação de tubos com paredes finas, mais leves e de mais baixo custo [6].

Para suprir esta demanda, os aços inoxidáveis super martensíticos surgiram como uma nova classe de aços inoxidáveis martensíticos com 13% de Cr, desenvolvidos para aplicações mais críticas ou para obter melhor desempenho do que os aços inoxidáveis martensíticos convencionais AISI 410, 420 e 431 [5–8]. Os AISM possuem alta resistência mecânica e tenacidade, possuem temperatura de transição dúctil-frágil muito baixas, e, devido ao baixo teor de carbono, possuem boa soldabilidade quando comparados aos martensíticos convencionais, além disso, são materiais de menor custo relativo quando comparados aos duplex [5–9]. Estes aços são capazes de suportar temperaturas de serviço até 180°C, pressões parciais de CO₂ e H₂S de até 10 MPa e 0,1 MPa, respectivamente, e concentrações de cloretos de até 0,18 % [9].

Em geral, as tubulações para aplicações *on-shore* e *off-shore* podem ser de aço carbono, aço martensítico ou aço duplex. Para ambientes livres de CO₂, o aço carbono é utilizado [10] mas apresentam maior custo quando comparado aos AISM devido à necessidade de utilização de proteção catódica, inibidores de corrosão, revestimentos, manutenção constante e reparo das partes deterioradas. Em ambientes altamente corrosivos os aços duplex são utilizados por apresentarem alta resistência à corrosão, porém, se tornam mais caros que os AISM em função dos teores de elementos de liga que possuem [10]. Já os aços martensíticos comuns, como o AISI 401 e 402, apesar de serem baratos e possuírem elevado limite de escoamento, possuem menor

resistência à corrosão e são susceptíveis à corrosão sob tensão induzida por sulfeto, não apresentam boa soldabilidade e possuem menor tenacidade que os AISM [6,7,10,11]. Sendo assim, o uso dos AISM ajuda a reduzir o custo total na produção de óleo e gás.

Em relação aos martensíticos convencionais, os AISM possuem maior resistência à corrosão e melhor tenacidade devido à redução do teor de carbono (inferior a 0,03%), aumento do teor de níquel e adição de molibdênio [5–9].

A Figura 1 mostra um gráfico da taxa de corrosão generalizada em função da temperatura para um AISM (Super 13% Cr - 110) comparado a um aço inoxidável martensítico convencional (API L80 – 13% Cr), onde observa-se que a taxa de corrosão do AISM é menor em toda a faixa de temperaturas considerada.

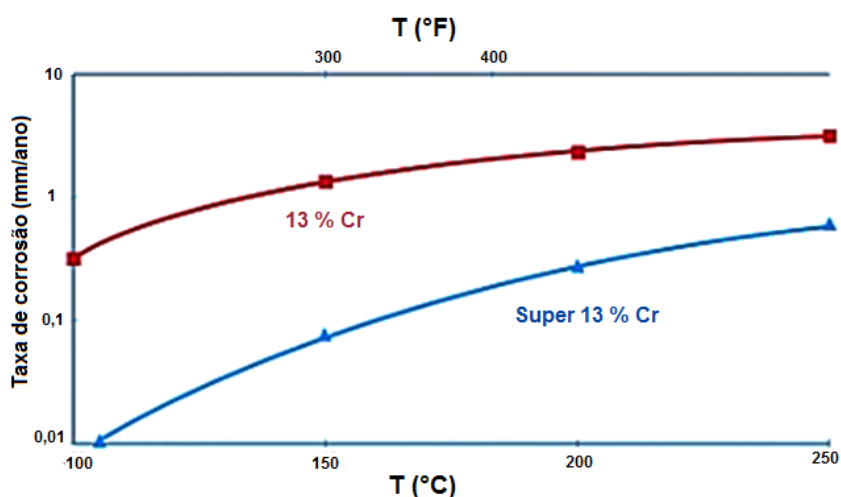


Figura 1 – Gráfico da taxa de corrosão generalizada em função da temperatura para um aço super martensítico e um aço martensítico convencional. Solução: água do mar artificial. Pressão: 3MPa (Adaptado de [12]).

As propriedades mecânicas de alguns aços martensíticos, super martensíticos e duplex estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de alguns aços super martensíticos, martensíticos e duplex [12].

Aço (grau)	$\sigma_{L.E.}$ (Mpa) mín. – máx.	$\sigma_{L.R.}$ (Mpa) mín.	Dureza (HRC) máx.
Martensítico 80	552 - 655	655	< 23
Martensítico 90	621 - 724	690	< 26
AISM 95	655 – 758	758	< 28
AISM 110	758 – 862	862	< 32
AISM 125	862 - 965	965	< 32
Duplex 65	448 - 621	621	< 26
Duplex 75	517 - 689	621	< 26

Os AISM têm sido utilizados em estruturas e componentes críticos como turbinas, propulsores marítimos, peças de aeronaves, corpo de válvulas, trocadores de calor, vasos de pressão, na indústria nuclear e térmica, na indústria de óleo e gás em produtos OCTG (*Oil Country Tubular Goods*) - tubos sem costura para *drilling* (perfuração), *casing* (revestimento do poço de petróleo) e *tubing* (produção ou injeção de fluidos). Também são utilizados como tubos para o transporte de óleo e gás [9,13,14]. Os tubos de AISM são geralmente fabricados pelo processo de laminação conhecido como Mannesman, onde são produzidos tubos sem costura a partir de um cilindro [15].

A composição química dos AISM é baseada no sistema Fe-Cr-Ni-Mo, contendo de 4 a 6% em peso de Ni, 0,5 a 2,5 % em peso de Mo, baixo teor de C ($\leq 0,02\%$ em peso), podendo conter variações nos teores de elementos microligantes, (N, P e S $\leq 0,003\%$ em peso) [13,16].

A Tabela 2 mostra a composição de alguns aços inoxidáveis martensíticos, super martensíticos e dúplex. Observa-se a redução do teor de carbono do martensítico para o AISM, um aumento no teor de níquel e adição de molibdênio. Já o duplex contém altos teores de cromo e maiores teores de molibdênio.

Tabela 2 - Composição química de aços martensíticos, super martensíticos e duplex [9].

Liga	C máx.	Cr máx.	Ni máx.	Mo máx.	Mn máx.	Si máx.
Martensíticos						
L80 13 Cr	0,15 - 0,22	12 - 14	0,5	-	0,25 - 1	-
UNS S 41000	0,15	11,5 – 13,5	-	-	1	1
Super martensíticos						
UNS S 41426	0,03	11,5 – 13,5	4,5 – 6,5	1,5 - 3	0,5	0,5
UNS S 41427	0,03	11,5 – 13,5	4,5 – 6,5	1,4 – 2,5	1	0,5
Duplex						
UNS S 31803	0,03	21 – 23	4,5 – 6,5	2,5 – 3,5	2	1

Os aços inoxidáveis super martensíticos são divididos em três categorias de acordo com o teor de níquel e molibdênio: Os AISM de **baixa liga**, que contém em torno de 0,5% de Ni e não contém Mo; **média liga**, em torno de 4,5% de Ni e 1,5 % de Mo; e **alta liga**, que possuem acima de 6,5% de Ni e 2,5% de Mo.

2.1.1 Microestrutura

A microestrutura dos AISM dependerá dos elementos de ligas que contém e dos tratamentos térmicos aplicados à liga. A seguir são apresentados os principais elementos de liga e seus efeitos, os tratamentos térmicos e as fases presentes.

2.1.1.1 Elementos de liga

i. Elementos ferritizantes

O **chromo**, **molibdênio**, **titânio**, **vanádio** e o **silício** são elementos que promovem a formação de ferrita no aço. A principal vantagem da adição de chromo e molibdênio ao aço é melhorar sua resistência à corrosão. O Cr é o elemento essencial na formação do filme passivo de óxido que forma uma barreira que separa o metal do meio, protegendo-o. O Mo ajuda na estabilização deste filme passivo de óxido. A adição de Cr em altos níveis pode prejudicar seu efeito benéfico no aço pois, pode levar a um aumento da precipitação de fases intermetálicas frágeis, como a fase *sigma* [17]. O Mo pode precipitar como finas partículas de Mo₂(C,N) durante revenimento, comprometendo o efeito benéfico de endurecimento por solução sólida [5].

Elementos como o titânio e o vanádio podem ser adicionados à liga para aumentar a resistência à corrosão, uma vez que tendem a formar carbeto mais estáveis do que os carbeto de Cr ou Mo, permitindo que estes elementos permaneçam em solução sólida, além de melhorar as propriedades mecânicas do aço [5]. O titânio possui alta afinidade com o nitrogênio e carbono, podendo formar carbeto de titânio (TiC), que restringem o crescimento de grão, ou formar nitreto de titânio (TiN) [17]. O V é responsável por aumentar a dureza e a tensão de ruptura da liga [18]. O silício promove a proteção contra oxidação em aços inoxidáveis, aumenta a resistência à corrosão por pites e a resistência à sensitização [19].

ii. Elementos austenitizantes

O **níquel**, **carbono** e o **manganês** são elementos que promovem fortemente a formação de austenita no aço. A adição de Ni melhora consideravelmente as propriedades mecânicas da liga, como resistência mecânica, tenacidade e ductilidade, além de melhorar a resistência à corrosão por pite e por frestas [20].

Na presença de cromo, o carbono tem forte tendência à formação de carbeto, que funcionam como regiões catódicas no metal, além de retirar o cromo dissolvido na matriz, reduzindo a resistência à corrosão do aço [10,17,20]. O teor de carbono é geralmente mantido abaixo de 0,015% para permitir a boa soldabilidade do material, dureza e tenacidade adequadas [17,20].

A adição de manganês em aços inoxidáveis aumenta a resistência à abrasão e ao desgaste e as propriedades mecânicas sem perda de ductilidade [19]. Porém, o manganês pode se combinar com o enxofre e formar sulfeto de manganês, cuja morfologia e composição podem ter efeitos prejudiciais na resistência à corrosão da liga [20]. O Mn tem sido utilizado para reduzir os custos associados à adição de Ni nos aços inoxidáveis.

2.1.1.2 Tratamentos térmicos

Além da influência dos elementos de liga, as propriedades mecânicas dos AISM são fortemente dependentes dos tratamentos térmicos aplicados. Para a obtenção da microestrutura martensítica característica dos AISM, é feito um tratamento térmico de têmpera, os AISM podem ser temperados em óleo ou até ao ar [13], passando por subsequente revenimento.

Muitos aços podem apresentar, após a têmpera, microestrutura martensítica com austenita retida em função de uma transformação incompleta da austenita em martensita no resfriamento. Aços no estado temperado não tem interesse prático por serem extremamente frágeis e propícios ao desenvolvimento de trincas de têmpera, além disso, podendo ser submetidos a processos de soldagem para os quais os níveis de dureza são limitados. Sendo assim, para melhorar as propriedades mecânicas dos AISM é realizado o tratamento térmico de revenimento intercrítico, entre A_{C1} (temperatura de início da transformação em austenita no aquecimento) e A_{C3} (temperatura na qual a transformação em austenita está completa) [21,22].

A Figura 2 mostra um diagrama esquemático do tratamento térmico e as microestruturas que se formam. Em (a), após completa austenitização e subsequente têmpera, há a formação de uma microestrutura martensítica frágil (M). Em (b), após a têmpera é realizado o tratamento térmico de revenimento, onde o revenimento da martensita é observado (martensita revenida - M'). Em (c₁) e (c₂), quando o tratamento de revenimento é realizado em temperaturas intercríticas, ocorre a transformação parcial da martensita (M) em austenita reversa ($\gamma_{reversa}$) e em temperaturas maiores de revenimento (c₁) observa-se maior quantidade de austenita reversa presente no material. Em (d₁) e (d₂), mantendo-se o tratamento por um tempo determinado, ocorre o crescimento da austenita reversa. E em (e₁) e (e₂), ao realizar o resfriamento do aço, parte da austenita reversa fica retida (γ_{retida}) na temperatura ambiente e parte transforma-se em martensita frágil (M). Para uma temperatura de revenimento intercrítico maior, uma completa transformação da austenita retida em martensita frágil é observada (e₂). Com a formação de martensita frágil é necessária a realização de um segundo tratamento de revenimento para revenir esta martensita.

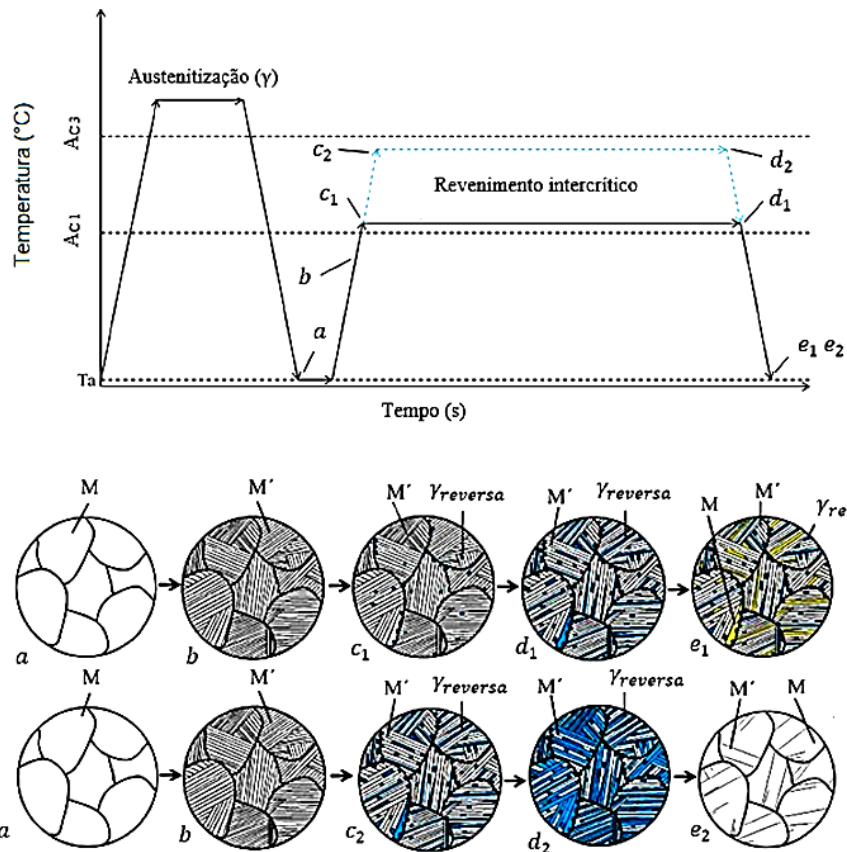


Figura 2 – Diagrama esquemático dos tratamentos térmicos e formação das fases (Adaptado de [23]).

2.1.1.3 Fases presentes em AISM

Os AISM possuem microestrutura tipicamente martensítica como fase dominante que confere sua resistência mecânica característica. A matriz martensítica contém austenita retida finamente distribuída entre as ripas da martensita, que reduz sua dureza e melhora sua ductilidade [17].

2.1.1.3.1 Martensita

Quando o aço é temperado a partir da região austenítica, sua microestrutura é composta por martensita de estrutura tcc (tetragonal de corpo centrado), se o aço for revenido após a têmpera, esta martensita se decompõe em ferrita de estrutura ccc (cúbica de corpo centrado) e cementita (Fe_3C de estrutura ortorrômbica) [24].

A morfologia típica da martensita em aços baixo carbono é a martensita em ripas, que possui uma estrutura em três níveis de hierarquia composta por ripas, blocos e pacotes [6], como representado na Figura 3. Os grãos da austenita prévia se dividem em diversos pacotes durante a transformação. Estes pacotes são compostos por blocos com o mesmo conjunto de planos paralelos, mas com diferentes orientações cristalográficas. Os blocos são agregados de ripas com a mesma orientação cristalográfica [17,25]. Esta morfologia em ripas acomoda a deformação associada à transformação martensítica.

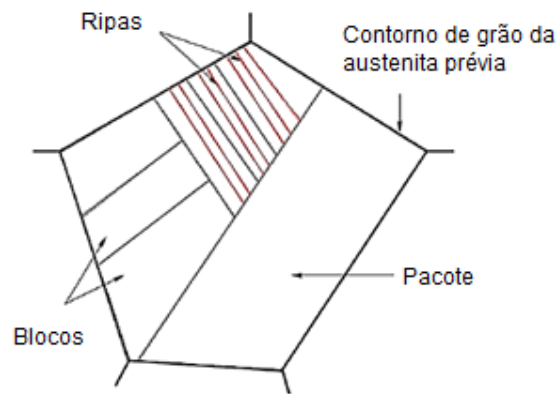


Figura 3 - Figura esquemática da microestrutura martensítica (Adaptado de [6]).

O tamanho das ripas de martensita dependerá da temperatura de têmpera. Quanto maior a temperatura de têmpera maiores são os grãos de austenita prévia que darão origem às ripas de martensita, conseqüentemente, maiores serão as ripas de martensita formadas [26].

A Figura 4 apresenta a microestrutura de um AISM após têmpera ao ar, observada através de microscopia ótica, onde se vê claramente as ripas da martensita [13].

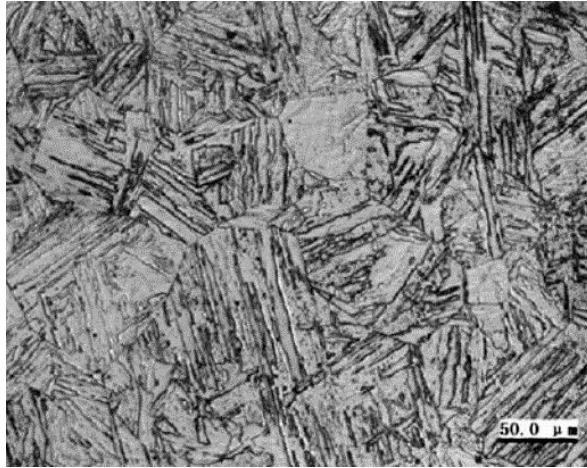


Figura 4 - Microestrutura de um AISM após têmpera (Adaptado de [13]).

2.1.1.3.2 Austenita retida

A presença da austenita retida nestes aços resulta geralmente de uma transformação martensítica incompleta devido à temperatura inicial de resfriamento e/ou duração da têmpera [6], também pode ser formada no revenimento em temperaturas intercríticas. A austenita retida pode ser encontrada entre as ripas da martensita e também em locais isolados como em contornos de grãos da austenita prévia [27]. A austenita retida gerada no revenimento é encontrada finamente dispersa na matriz martensítica, desta forma contribui para as propriedades mecânicas da liga, como o aumento da tenacidade do aço. A quantidade de austenita retida pode variar com a temperatura de austenitização [25] e também com a temperatura de revenimento [28]. A Figura 5 apresenta uma imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de um AISM, revenido a 625°C, mostrando a austenita retida entre as ripas de martensita.

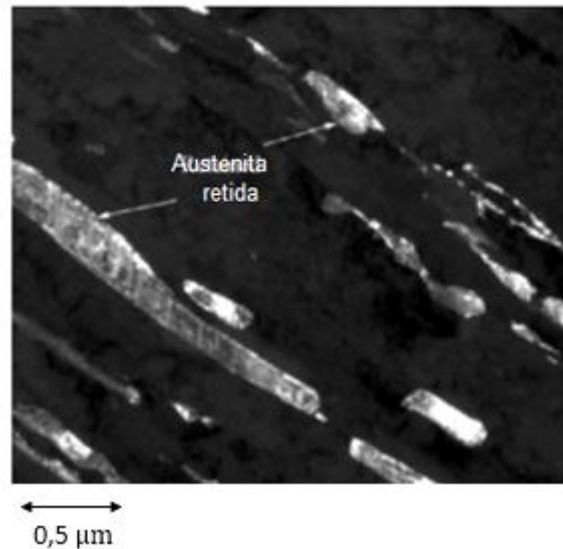


Figura 5 - Microestrutura de um AISM revenido, mostrando a austenita retida (Adaptado de [13]).

2.1.1.3.3. Outras fases e precipitados encontrados em AISM

i. Ferrita (δ)

A presença desta fase geralmente está relacionada a uma redução da resistência e tenacidade dos aços inoxidáveis martensíticos. Apesar de ser uma fase dúctil e tenaz, ela quase não dissolve carbono em sua matriz e, por isso, precipitados podem se formar em seu contorno, sendo os principais responsáveis pela redução da tenacidade do aço [28]. A ferrita δ (ccc) se forma em altas temperaturas e, durante a solidificação, pode promover a formação de trincas no material. Em ligas que possuem campo completamente austenítico a fase ferrítica pode surgir de um tratamento de solubilização com temperaturas muito acima de A_{c3} . Para ligas que possuem alta quantidade de elementos ferritizantes, mesmo em temperaturas mais baixas de solubilização, podem alcançar o campo bifásico austenita + ferrita ($\gamma + \delta$) [16].

Os AISM, geralmente, são livres de ferrita delta (δ), entretanto, esta fase pode se formar durante processos de soldagem em regiões submetidas à altas temperaturas na ZTA (Zona Termicamente Afetada) [29]. Já aços com teores de cromo acima de 14% vão apresentar esta fase ferrítica. A Figura 6 apresenta a micrografia, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), de um aço martensítico-ferrítico contendo 14% de Cr, na condição de temperado, mostrando a presença de ferrita δ .

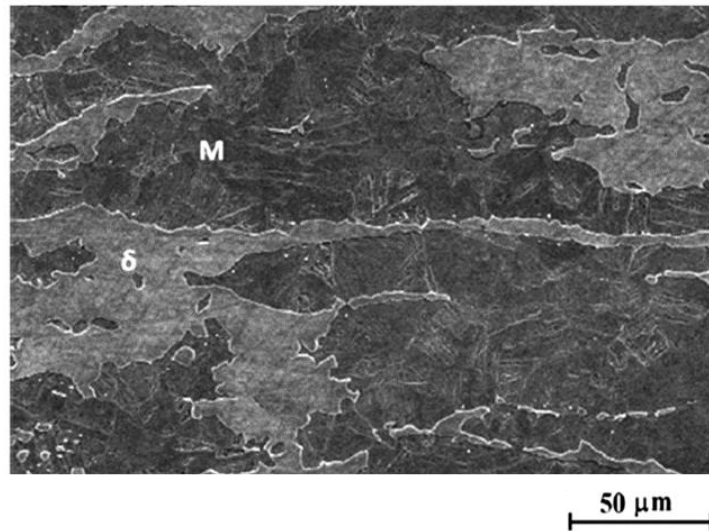


Figura 6 - Microestrutura de um aço 14%Cr contendo ferrita δ (Adaptado de [7]).

ii. Fases *chi* (χ) e *sigma* (σ)

As fases *chi* e *sigma* são fases intermetálicas frágeis que podem se formar nos aços em função da presença de altos níveis de Cr, Mo e Si. São encontradas em contornos de grãos, contornos de maclas e interfaces entre fases, após a realização de tratamentos térmicos [9]. A fase *chi* se forma em temperaturas mais baixas e pode atuar como núcleo para a precipitação da fase *sigma*, que se forma em temperaturas mais altas, em torno de 850°C [30].

A fase *chi* possui estrutura ccc e pode se apresentar nas formas binária, ternária ou quaternária, sendo a forma mais comum a $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$. A fase *sigma* é uma fase de estrutura tetragonal que pode se apresentar tanto na forma binária (CrFe, MoFe, CrMn, MoMn) como na ternária (CrFeSi, CrFeMo, CrNiMo) [9]. A precipitação destas fases gera um esgotamento de elementos que contribuem para o endurecimento da liga por solução sólida, isso acarreta uma forte redução do limite de escoamento do aço. Ao retirar Cr da região dos contornos de grãos e precipitar pode ocasionar corrosão intergranular [19]. São frequentemente associadas à redução de propriedades de impacto e prejudiciais para o comportamento em fluência do material [31].

Aços inoxidáveis martensíticos são, geralmente, imunes à formação de fase *sigma*. Esta fase se forma da decomposição da ferrita δ e, como nos AISM há um controle sobre a formação de ferrita, a fase *sigma* não se formará.

A Figura 7 mostra em a) a imagem de MEV de um aço martensítico-ferrítico contendo a fase *chi* (em branco) e, em b) uma imagem de MET mostrando a fase *sigma* em torno da ferrita em um aço inoxidável dúplex.

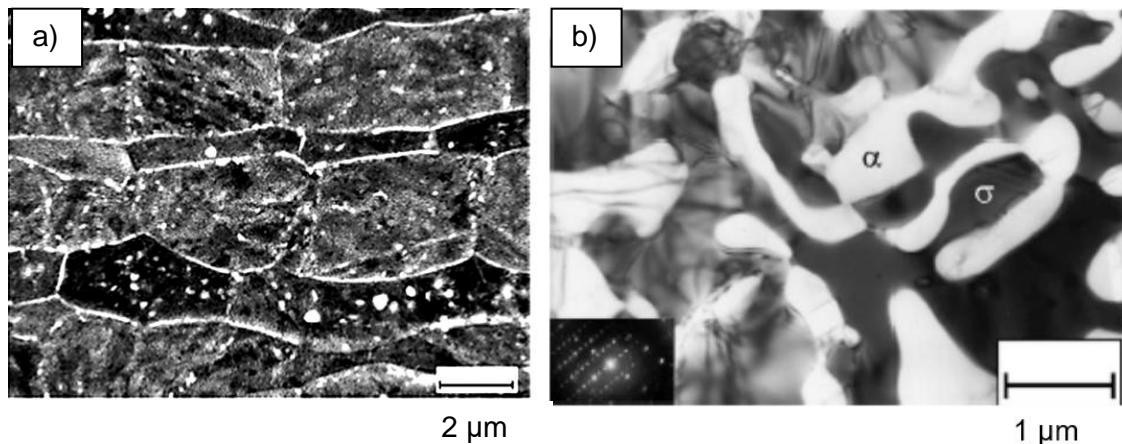


Figura 7 – a) Fase *chi* em um aço martensítico-ferrítico (Adaptado de [7]); b) Fase *sigma* em um aço inoxidável dúplex (Adaptado de [30]).

i. Precipitados

Carbetos ou nitretos podem precipitar de forma dispersa nas ripas de martensita nos AISM que contêm Nb, Ti e V, aumentando a resistência mecânica do aço, ao evitar o crescimento de grão. Entretanto, se os precipitados presentes forem grosseiros, podem atuar como sítios de nucleação e propagação de trincas, se tornando prejudiciais. A precipitação destes compostos ocorre durante o tratamento de solubilização ou de revenimento [9].

Os carbetos (TiC), nitretos (TiN) ou carbonitretos de titânio (Ti(C,N)) são precipitados estáveis que podem evitar que carbetos e nitretos de cromo ou molibdênio se formem e diminuam a resistência à corrosão do aço [29]. Partículas nanométricas de TiC podem aumentar a resistência do aço por precipitação [16]. Já precipitados do tipo TiN, que são bastante comuns nos aços devido à sua baixa solubilidade no Fe, por serem precipitados grosseiros podem agir como regiões de nucleação e propagação de trincas no material [11]. Além disso, estes precipitados podem agir como sítios aprisionadores de hidrogênio, favorecendo a fragilização do aço [32]. O hidrogênio geralmente se encontra aprisionado fortemente na interface de precipitados TiC [33]. A Figura 8 apresenta a imagem da microestrutura, obtida por MEV de um AISM 12,21%Cr na condição temperada. As partículas poliédricas em (a) são nitretos de titânio (TiN), e em (b) são carbetos de titânio [5].

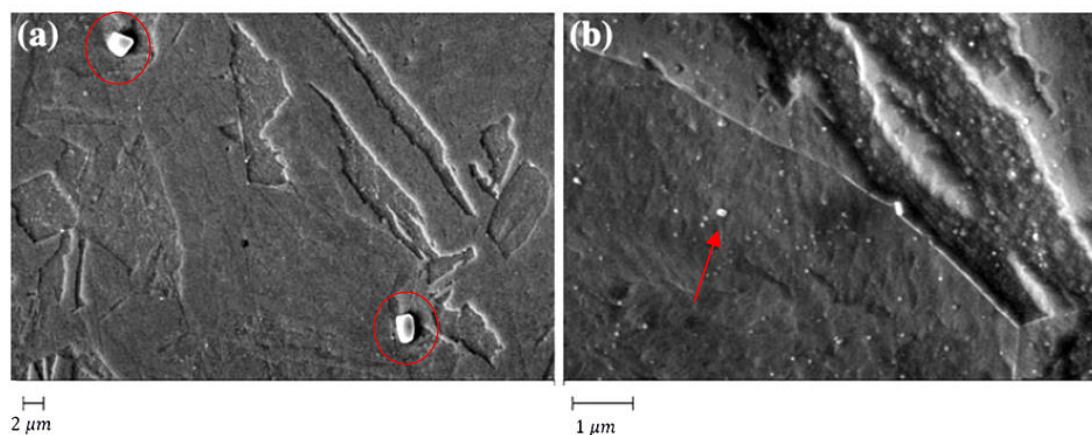


Figura 8 - Microestrutura de um AISM temperado, mostrando as partículas poliédricas de nitreto de titânio em (a) e carbetos de titânio (pontos brancos dispersos) em (b) (Adaptado de [5]).

Nos AISM também podem se formar os carbetos M_7C_3 e $M_{23}C_6$. O M_7C_3 é um carbeto de estrutura hexagonal, rico em cromo e ferro. É considerado um carbeto secundário, pois se forma a partir da dissolução de outros precipitados [22,34]. O $M_{23}C_6$ é um precipitado rico em Cr, com alta solubilidade de Fe e Mn, de estrutura cfc, que pode se formar durante o tratamento térmico de revenimento ou pela dissolução de outros precipitados e tende a precipitar ao longo das ripas de martensita. Pode servir como sítio de nucleação da austenita reversa [9]. Sua precipitação em contornos de grãos leva à ocorrência de sensitização [22,34,35].

Precipitados do tipo M_2C , M_2N podem se formar durante o tratamento térmico de revenimento, devido ao elevado teor de C e N na liga. Podem retirar Cr e Mo da solução sólida, reduzindo a resistência à corrosão da liga. A presença de Mo e Ni leva a um aumento na formação destes tipos de precipitados [9,22,34].

Carbetos do tipo M_6C podem se formar a partir da dissolução do $M_{23}C_6$. São ricos em Fe e podem conter Cr e Mo. Geralmente se apresentam como um precipitado ternário de estrutura cúbica de face centrada [9].

Carbetos do tipo M_3C são compostos ricos em ferro possuindo estrutura cristalina ortorrômbica. Nos AISM podem aparecer no tratamento térmico de revenimento [9,22].

2.2 FONTES DE HIDROGÊNIO

Devido às condições de operação os aços podem estar sujeitos à fragilização pelo hidrogênio. Processos eletroquímicos como corrosão e proteção catódica podem atuar como fontes de hidrogênio atômico e levar à perda de ductilidade, formação de trincas e até a ruptura do material. A fragilização dos aços pelo hidrogênio tem sido por um longo tempo, um desafio tecnológico para as indústrias de óleo e gás [36].

i. Ambiente *sour service*

De acordo com a norma AISI/NACE MR0175/ISO 15156-1 [37], o termo *sour service* se refere à exposição ao ambiente de campos petrolíferos que contêm H₂S o suficiente para causar falha do material através de mecanismos como corrosão sob tensão (SCC - *Stress Corrosion Cracking*) e fragilização causada por sulfeto (SSC – *Sulfide Stress Cracking*). O H₂S presente no ambiente petroquímico, pode atuar como fonte direta de hidrogênio na corrosão do metal. Quando o aço está submetido a um ambiente que contenha H₂S úmido, há a remoção de ferro da superfície do aço e formação de sulfeto férrico, configurando a perda de massa característica do processo corrosivo, e a produção de hidrogênio atômico, que pode ser absorvido na superfície metálica [38]. Além disso, o H₂S presente no fluido transportado é considerado um inibidor do processo de recombinação do hidrogênio atômico gerado para formar H₂, seja pela redução do pH ou em função da presença de íons HS⁻. Desta forma, o hidrogênio gasoso que deixaria a superfície do metal mais facilmente, permanece como hidrogênio atômico e permanece mais tempo em contato com a superfície [38].

A corrosão por CO₂, ou *sweet corrosion*, é um processo eletroquímico que envolve a dissolução anódica do ferro, a evolução catódica do hidrogênio e formação de ácido carbônico [38]. A presença de cloretos na água do mar aumenta a condutividade elétrica da água facilitando o fluxo de elétrons, tendo efeito prejudicial na resistência à corrosão [39]. Estes dois casos favorecem a formação de hidrogênio atômico.

ii. Proteção catódica

Tubulações enterradas ou submersas, como oleodutos, gasodutos e adutoras são as instalações mais comuns onde se aplica a técnica de proteção catódica por corrente impressa. O sistema de proteção catódica é empregado na proteção de estruturas que estejam em contato direto com meios corrosivos e ambientes contendo

H₂S e CO₂. Nessa técnica, um potencial negativo, abaixo do potencial de circuito aberto, é aplicado à estrutura, de modo a leva-lá à região de imunidade do Fe.

A aplicação de uma corrente catódica à estrutura a ser protegida reduz a dissolução anódica. Entretanto, ao mesmo tempo em que a proteção catódica reduz o potencial e deixa o metal na região de imunidade, geralmente, leva à região de geração de hidrogênio atômico [40,41]. Em tubulações de AISM submersas em água do mar são utilizados anodos de sacrifício de alumínio que polarizam a superfície do aço em torno de -1050 mV/ECS a -1100 mV/ECS. Potenciais abaixo de -800 mV/ECS geralmente levam à formação de hidrogênio atômico na superfície do aço [42].

iii. Processos de fundição e soldagem

Nos processos de fundição é necessário um controle da atmosfera e condições de umidade para que seja evitada a contaminação do aço pelo hidrogênio. Processos de soldagem também podem introduzir significantes quantidades de hidrogênio proveniente dos materiais contidos nos eletrodos, no fluxo ou do gás de proteção, além da própria umidade do ambiente. Tratamentos térmicos pré e pós-soldagem são empregados frequentemente para garantir a saída do hidrogênio do material, ao aumentar a cinética de difusão [41].

2.3 INTERAÇÃO HIDROGÊNIO - METAL

O hidrogênio atômico, proveniente das diversas fontes citadas, possui elevada mobilidade na rede cristalina dos metais e tem a capacidade de se difundir rapidamente, inclusive em temperatura ambiente. Este fato explica-se pelo átomo de hidrogênio ter um tamanho significativamente menor em relação aos demais átomos da rede nos metais. O átomo de hidrogênio em ambiente metálico se comporta como um átomo neutro (H⁰), apresentando raio de 0,529 Å, enquanto o raio do Fe, por exemplo, é de 1,26 Å [43,44].

A interação do hidrogênio com os metais caracteriza os aspectos fundamentais de absorção, difusão e dessorção. Esses aspectos dependem da sua interação com os defeitos da rede e com os outros átomos da rede cristalina [6]. A primeira etapa de interação do hidrogênio com o metal é na sua superfície, na interface metal-meio. Como indica a Figura 9, as moléculas do gás migram até a superfície metálica, onde são

adsorvidas (I) e dissociadas (II). Ou pode haver a recombinação dos átomos, e retorno à fase inicial como moléculas de hidrogênio. Após as etapas I e II, os átomos são absorvidos na superfície do material (III) e, uma vez em seu interior, se difundem através dele (IV). A adsorção depende da taxa de colisão das moléculas do gás com a superfície metálica, que é função da pressão parcial de hidrogênio e da temperatura. Se ao colidir, a molécula perder energia o suficiente ela ficará presa na superfície [45,46]. Se o hidrogênio é depositado na superfície do metal por via eletroquímica ou gasosa, parcialmente dissociado e/ou ionizado, o passo da dissociação não é necessário [46].

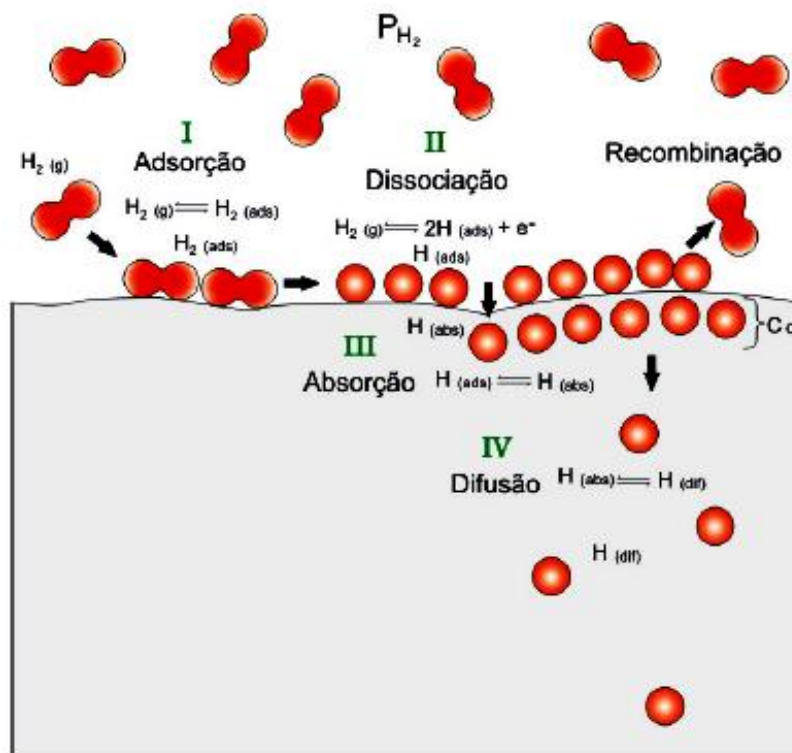


Figura 9 – Etapas de interação e absorção do hidrogênio (Adaptado de [46]).

A força motriz para a difusão dos átomos de hidrogênio é o gradiente de potencial químico existente na matriz metálica. O transporte de hidrogênio no material pode ocorrer por saltos intersticiais pela rede, também pode ocorrer através de atmosferas de discordâncias ou por caminhos de curto-circuito de difusão [6,47].

No interior do metal, o hidrogênio ocupa preferencialmente os sítios octaédricos ou tetraédricos, dependendo da estrutura da matriz, como mostra a Figura 10. A preferência do hidrogênio por um dado sítio intersticial depende da facilidade oferecida pela rede para o posicionamento do átomo de hidrogênio neste sítio [6]. Na estrutura ccc o hidrogênio se difunde através dos sítios tetraédricos, enquanto na estrutura cfc o hidrogênio se difunde nos sítios octaédricos [6].

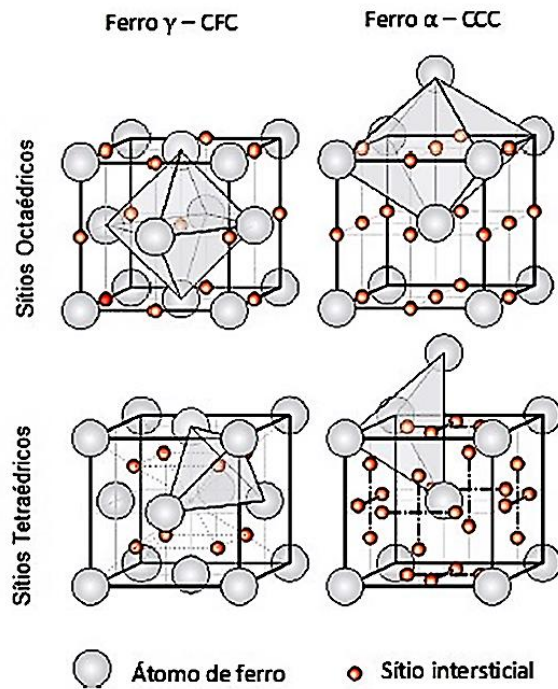


Figura 10 - Estruturas cristalinas ccc e cfc e os sítios preferenciais ocupados pelo hidrogênio (Adaptado de [46]).

A quantidade e o tamanho dos sítios intersticiais disponíveis nas células unitárias ccc e cfc, bem como os parâmetros de rede destas estruturas, são apresentadas na Tabela 3. Observa-se que, o raio do maior interstício da microestrutura ccc é aproximadamente igual ao menor interstício da estrutura cfc. Consequentemente, a solubilidade do hidrogênio na austenita (cfc) é maior que na ferrita (ccc). Além disso, a distância entre os sítios intersticiais na estrutura ccc é menor do que na estrutura cfc, resultando em uma barreira energética menor para a difusão do hidrogênio nesta microestrutura. Então o hidrogênio tende a se difundir mais rápido pela estrutura ccc. Em geral, aços que possuem a austenita retida (cfc) apresentam baixo coeficiente de difusão e alta solubilidade. Em contraste, a fase ferrítica (ccc) permite uma alta taxa de difusão e baixa solubilidade.

Tabela 3 - Tamanho e número de sítios intersticiais e parâmetros de rede [43,46,47].

Estrutura	cfc		ccc	
	Octaédrico	Tetraédrico	Octaédrico	Tetraédrico
Sítio				
Número de sítios	1	2	3	6
Tamanho dos sítios ⁽¹⁾	0,414	0,225	0,155	0,291
Parâmetros de rede	$\frac{4 R}{\sqrt{2}}$		$\frac{4 R}{\sqrt{3}}$	

(1) Raio máximo da esfera que acomoda o espaço intersticial formado pelas esferas dos átomos do metal.

A difusividade do hidrogênio em uma estrutura tcc, como a da martensita no estado temperado, é intermediário entre o da austenita (cfc) e da ferrita (ccc) [7], uma vez que esta pode ser considerada como uma estrutura intermediária entre a cfc e a ccc [21].

A solubilidade do hidrogênio em uma microestrutura totalmente ferrítica ou martensítica é relativamente baixa em temperatura ambiente, enquanto os interstícios maiores da austenita permitem uma maior solubilidade do hidrogênio nesta microestrutura. Porém, a difusividade do hidrogênio na austenita é menor. Esta diferença entre solubilidade e difusividade também faz com que a austenita atue efetivamente como um aprisionador de hidrogênio no aço [48]. A austenita tem maior resistência à fragilização por hidrogênio do que a martensita, então é desejável que o aço contenha alguma porcentagem de austenita retida [49].

A difusividade do hidrogênio nas ligas AISM depende fortemente da dispersão das partículas de austenita retida e da presença de precipitados, que atuam como sítios aprisionadores. Além disso, as diferentes condições da martensita (temperada ou revenida) vão influenciar na interação do hidrogênio com esta microestrutura [6].

A Tabela 4 apresenta alguns valores de coeficiente de difusão para diferentes aços inoxidáveis. Observa-se que, os aços martensíticos e super martensíticos possuem coeficiente de difusão intermediário entre os aços austeníticos e ferríticos.

Tabela 4 - Coeficientes de difusão do hidrogênio em diferentes aços inoxidáveis.

Aços inoxidáveis	Liga	Difusividade (m²/s)	Referência
Ferrítico	Fe-Cr	2,9 x 10 ⁻⁵	[50]
Martensítico	AISI 410	1,8 x 10 ⁻¹²	[50]
Super martensítico	13 Cr	2,5 x 10 ⁻¹³	[50]
Super martensítico	13 Cr	5,8 x 10 ⁻¹³	[9]
Super martensítico	13 Cr	3,7 x 10 ⁻¹²	[51]
Super martensítico	13 Cr	5,6 x 10 ⁻¹²	[52]
Martensítico-ferrítico	14Cr-Ni-Mo	3,9 x 10 ⁻¹²	[7]
Martensítico-ferrítico + austenita retida	14Cr-Ni-Mo	7,8 x 10 ⁻¹³	[7]
Duplex	SAF 2205	3 x 10 ⁻¹⁵	[50]
Super duplex	SAF 2507	1,1 x 10 ⁻¹⁵	[50]
Austenítico	-	1,8 – 8 x 10 ⁻¹⁶	[50]

2.3.1 Termodinâmica da interação hidrogênio – metal

Para compreender, do ponto de vista termodinâmico, a interação entre o hidrogênio e o metal é necessário extrapolar dados de condições ideais para as condições reais de operação de engenharia. Partindo dos conceitos da termodinâmica fundamental, é possível compreender o comportamento de um gás real e descrever a solubilidade, difusividade e permeabilidade do hidrogênio no aço.

I. Equação de estado dos gases

Equações de estado estabelecem uma relação entre as variáveis e descrevem o estado termodinâmico do sistema. Para os gases é necessário o conhecimento da pressão e da temperatura. O comportamento dos gases ideais é dado pela Equação 1 [53], onde V_m^0 é o volume molar do gás ideal, P e T são a pressão e a temperatura absoluta do sistema e R é a constante universal dos gases ideais.

$$V_m^0 = \frac{RT}{P} \quad (1)$$

2.3.1.1 Potencial Químico, Pressão e Fugacidade

O potencial químico (μ), ou energia livre de Gibbs parcial molar, de qualquer sistema pode ser expresso de acordo com a Equação 2 [53]:

$$\left(\frac{d\mu}{dP}\right) = V_m \quad (2)$$

Substituindo Equação 1 na Equação 2, o potencial químico de um gás ideal pode ser escrito conforme a Equação 3. Esta é a forma familiar do potencial químico na qual a pressão pode ser considerada como a atividade de um gás ideal. Neste caso, P simboliza $\frac{P}{P_0}$, sendo P_0 a pressão de referência.

$$(d\mu)_T = R T (d \ln P)_T \quad (3)$$

Por definição, o potencial químico do hidrogênio também pode ser escrito em função da atividade (a_H) através da Equação 4 [54], sendo μ_H^0 o potencial químico padrão.

$$\mu_H = \mu_H^0 + R T \ln(a_H) \quad (4)$$

Geralmente, é assumido que todos os gases comportam-se como ideais em pressões infinitamente baixas [53]. Desvios da condição de gás ideal surgem, por exemplo, de interações eletrônicas entre as moléculas e o volume finito do gás e isto é mais aparente em altas pressões e baixas temperaturas. Para condições reais o termo fugacidade (f) deve ser introduzido. A fugacidade é frequentemente descrita como a atividade de um gás real. Para pressões de hidrogênio menores que 40 MPa [53], aproximadamente, a fugacidade é igual à pressão de hidrogênio. A fugacidade se relaciona com o potencial químico através da Equação 5 [53].

$$(d\mu)_T = R T (d \ln f)_T \quad (5)$$

O potencial químico do hidrogênio gasoso (subscrito g) pode ser expresso em função da fugacidade f_{bar} (em bar) [4], como mostra a Equação 6.

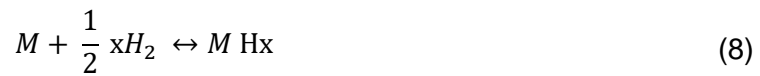
$$\mu_g = \mu_g^0 + R T \ln f_{bar} \quad (6)$$

2.3.1.2 Solubilidade

Assumindo o equilíbrio entre a molécula e os átomos de hidrogênio no metal, tem-se a Equação 7.



No equilíbrio, o potencial químico do gás hidrogênio deve ser igual ao potencial químico do hidrogênio dissolvido no metal [43,53], como mostram as Equações 8 e 9, logo:



$$\frac{1}{2} \mu_{H_2} = \underline{\mu_H} \quad (9)$$

Assumindo que, o hidrogênio atômico dissolvido no material se comporta como uma solução diluída, o comportamento real do gás hidrogênio deve ser considerado segundo a Equação 10, onde C_H é a concentração de equilíbrio do hidrogênio dissolvido na rede do metal e o índice superescrito 0 (zero) se refere ao potencial químico padrão [53].

$$\frac{1}{2} (\mu_{H_2}^0 + RT \ln(f)) = \underline{\mu_H}^0 + RT \ln(C_H) \quad (10)$$

A diferença do potencial químico entre os estados padrões está relacionada à entalpia (ΔH) e à entropia (ΔS) de formação dos átomos de hidrogênio no metal pela Equação 11 [53]:

$$\left(\underline{\mu_H}^0 - \frac{1}{2} \mu_{H_2}^0 \right) = \Delta H - T \Delta S \quad (11)$$

Combinando as Equações 10 e 11, a concentração de hidrogênio que está dissolvida na rede do metal e em equilíbrio com o gás hidrogênio, pode ser descrita pela Lei de Sievert, conforme a Equação 12, onde S é a solubilidade.

$$C_H = S \sqrt{f} \quad (12)$$

Exceto em condições muito específicas a solubilidade do hidrogênio pode ser determinada através de medições de concentração [53].

2.3.1.4 Difusividade e Permeabilidade

As Leis de Fick governam os fenômenos de transporte de massa e podem ser aplicadas no estudo do transporte de hidrogênio através do aço. A primeira lei de Fick, representada pela Equação 13, descreve o fluxo de hidrogênio no regime estacionário, onde o fluxo é diretamente proporcional ao gradiente de concentração e inversamente proporcional à resistência ao seu transporte, ou seja, seu movimento através da espessura da amostra. O sinal negativo na equação indica que a direção da difusão é contrária ao gradiente de concentração. A segunda lei de Fick, Equação 14, descreve o fluxo no regime transiente, que depende do gradiente de concentração e da taxa de variação desta concentração causada pela difusão em um ponto do sistema [41,47].

$$1^{\text{a}} \text{ Lei de Fick:} \quad J = -D (\nabla C_t) \therefore J = -D \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad (13)$$

$$2^{\text{a}} \text{ Lei de Fick (unidimensional):} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D \cdot \nabla C_t) \therefore D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (14)$$

O coeficiente de difusão, D , é um indicativo da velocidade de transporte do hidrogênio. A permeabilidade é um indicativo da facilidade com a qual o hidrogênio atravessa uma superfície e geralmente é definida como o transporte de átomos através do material no estado estacionário de difusão. O fluxo de hidrogênio no estado estacionário é dado pela Equação 15 [53], onde D é a difusividade, c é a concentração e x é a posição em uma placa de espessura L .

$$J_{\infty} = D \frac{(c_{x=0} - c_{x=L})}{L} \quad (15)$$

Usando a Equação 15 e assumindo que a pressão parcial de hidrogênio é desprezível em um lado da placa ($c_{x=L} = 0$), o fluxo pode ser expresso pela Equação 16. O produto $D S$ é definido como permeabilidade (φ), como mostra a Equação 17 [53].

$$J_{\infty} = \frac{D S}{L} \quad (16)$$

$$\varphi = D \cdot S \quad (17)$$

2.3.2 Sítios aprisionadores de hidrogênio

A distribuição de hidrogênio na rede do metal é afetada pela interação dos átomos de hidrogênio com defeitos e heterogeneidades na rede cristalina. A partir da observação de que a difusão de hidrogênio em um material não correspondia ao esperado pelas leis de Fick para a difusão surgiu a ideia de aprisionamento. Darken e Smith foram os primeiros a sugerir que a difusão do hidrogênio era impedida por imperfeições da rede [55]. O hidrogênio tende a se acumular em regiões conhecidas como sítios aprisionadores, que podem ser lacunas, discordâncias, impurezas, contornos de grãos, partículas de segunda fase e micro vazios. Conseqüentemente, a distribuição do hidrogênio no metal não é homogênea, a maioria se encontra nas vizinhanças dos sítios aprisionadores [6].

A Figura 11 ilustra uma possível configuração da energia potencial para difusão e aprisionamento do hidrogênio. Observa-se que a energia de ativação para o hidrogênio se mover de um interstício ao outro é a mesma que ele necessita para se mover para um sítio aprisionador. Porém, para sair do sítio é necessária uma quantidade maior de energia.

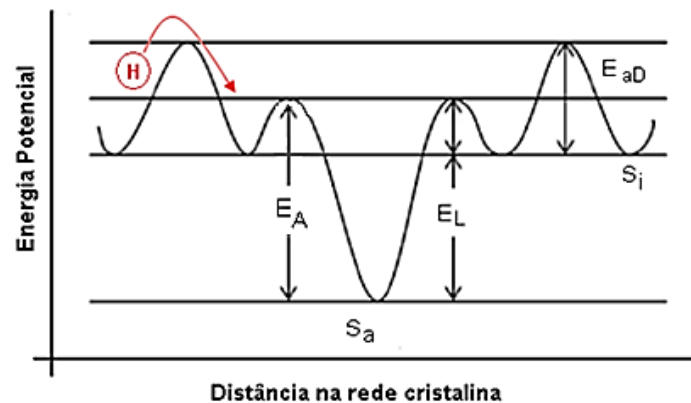


Figura 11 – Representação esquemática de energias de aprisionamento e difusão do hidrogênio. S_i - sítio intersticial da rede, S_a - sítio aprisionador, E_{aD} - energia de ativação para a difusão do hidrogênio para um átomo localizado em um sítio intersticial, E_L - energia de ligação do sítio aprisionador e o hidrogênio e E_A - barreira energética para o aprisionamento no sítio. (Adaptado de [6]).

Geralmente, os sítios aprisionadores de hidrogênio são classificados de acordo com a sua energia de ligação com o hidrogênio. Os sítios podem ser considerados do tipo fracos quando a energia de ligação é de aproximadamente 20 kJ/mol, como discordâncias e contornos de grãos de baixo ângulo; do tipo intermediários, com energia de ligação em torno de 50 kJ/mol, como as microcavidades e contornos de grãos de

austenita prévia; e fortes, com energia de ligação entre 100 e 120 kJ/mol, como alguns precipitados, como TiC, interfaces entre as ripas de martensita e contornos de grãos da austenita retida [46]. Quanto maior a energia de ligação entre o hidrogênio e o sítio aprisionador, maior será a energia que deve ser fornecida para que o hidrogênio se liberte deste sítio. Os sítios aprisionadores também podem ser classificados em reversíveis ou irreversíveis. A reversibilidade de um sítio está relacionada a capacidade de o hidrogênio se libertar deste [6].

As principais consequências do aprisionamento de hidrogênio nos metais e ligas são [46]:

- Aumento da solubilidade aparente do hidrogênio na matriz; $\uparrow S_{app}$
- Diminuição da difusividade aparente do hidrogênio, aumentando o tempo de difusão; $\downarrow D_{app}$
- **Segregação** e aumento da concentração local de hidrogênio, favorecendo os mecanismos de **fragilização**.

A Figura 12 é uma representação esquemática das posições que o hidrogênio pode ocupar na rede e alguns sítios aprisionadores [46].

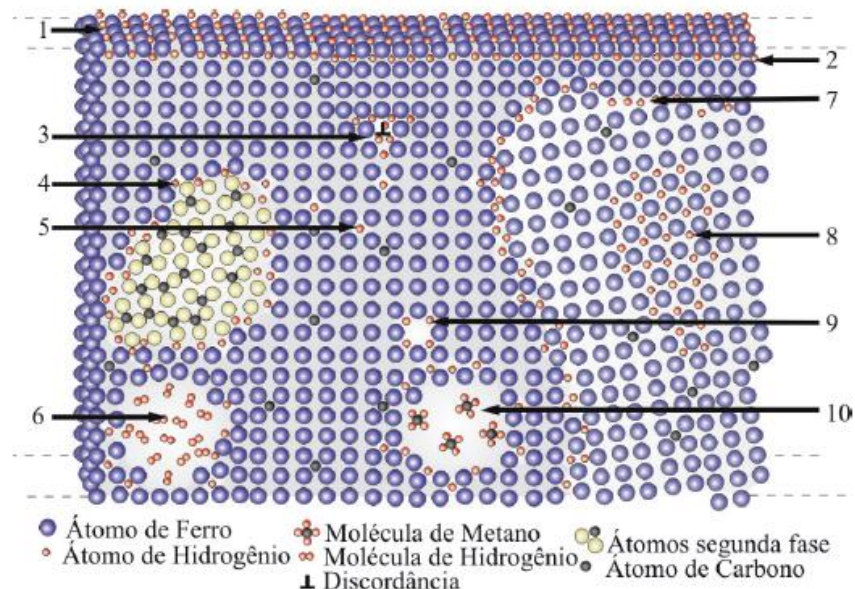


Figura 12 - Posições que o hidrogênio pode ocupar na rede, onde: (1) adsorvido; (2) absorvido; (3) em uma discordância; (4) na interface precipitado – matriz; (5) ocupando um sítio intersticial; (6) recombinado em uma cavidade; (7) no contorno de grão; (8) formando uma fase coerente; (9) em uma lacuna; (10) formando metano dentro de uma cavidade (Adaptado de [46]).

2.4 FENÔMENOS DE DEGRADAÇÃO PELO HIDROGÊNIO

Os principais fenômenos de degradação relacionados com o hidrogênio podem ser divididos em função da faixa de temperaturas em que ocorrem. Em temperatura ambiente até temperaturas em torno de 100 a 200°C ocorre a fragilização por hidrogênio (*HE – Hydrogen Embrittlement*), em temperaturas acima de 200°C, até cerca de 600°C, pode ocorrer o ataque pelo hidrogênio, acima de 600°C e com altas pressões de hidrogênio pode ocorrer a geração superabundante de lacunas [46].

2.4.1 Fragilização por hidrogênio

Uma vez introduzido no material metálico, o hidrogênio pode causar a degradação das propriedades mecânicas deste material, como perda de ductilidade e tenacidade, resultando em falha catastrófica durante a aplicação de carga. Este fenômeno é comumente chamado de fragilização por hidrogênio [46,56]. A Figura 13 mostra as falhas em tubos de AISM que sofreram fragilização pelo hidrogênio em ambientes contendo H₂S, sendo as imagens a) e b) falhas ocorridas em função da aplicação de proteção catódica na tubulação e de defeitos no revestimento do tubo, e as imagens c) e d) falhas ocorridas na solda pela absorção de hidrogênio no processo de soldagem [6].

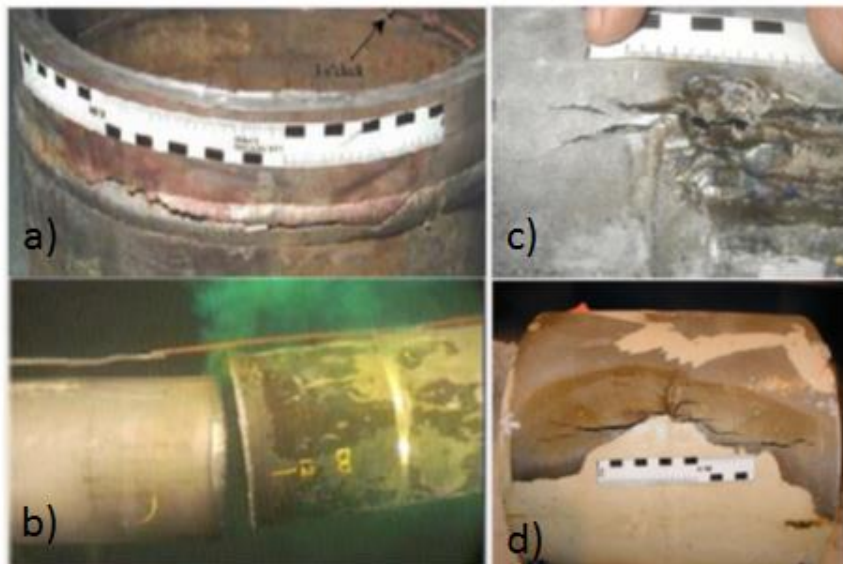


Figura 13 – Falhas em tubos de AISM devido ao hidrogênio (Adaptadas de [6]).

2.4.1.1 Mecanismos de Fragilização

Inúmeros mecanismos têm sido propostos para descrever a fragilização por hidrogênio. Os mecanismos propostos incluem: formação de bolhas ou vazios sob alta pressão de hidrogênio (empolamento ou *hydrogen blistering*); aumento de decoesão induzida pelo hidrogênio (HEDE – *Hydrogen Enhanced Decohesion*); aumento da mobilidade das discordâncias induzida pelo hidrogênio; aumento da plasticidade local induzida pelo hidrogênio (HELP – *Hydrogen Enhanced Local Plasticity*); produção de lacunas induzida por deformação e pelo hidrogênio; transição dúctil-frágil induzida pelo hidrogênio; formação de hidretos; clivagem; transformações de fase induzidas por deformação e pelo hidrogênio; redução de energia induzida pelo hidrogênio [56]. O mecanismo operante vai depender do material, da forma de interação do hidrogênio com o material e das condições de carregamento mecânico.

i. Formação de bolhas ou empolamento pelo hidrogênio

O mecanismo de formação de bolhas ou empolamento está relacionado à precipitação de gás hidrogênio na região subsuperficial do material e ocorre em condições de carregamento com alta fugacidade. A absorção de hidrogênio pelo material e a diferença entre alta difusividade e baixa solubilidade na liga levam ao acúmulo de H, combinação dos átomos formando H_2 e empolamento do material [56]. Este mecanismo é representado esquematicamente na Figura 14.

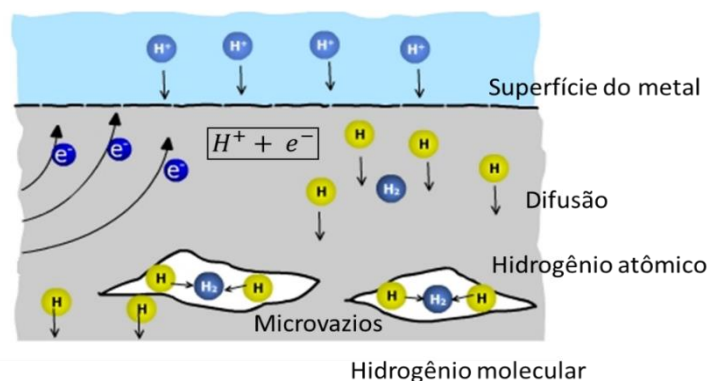


Figura 14 – Mecanismo de empolamento induzido pelo hidrogênio (Adaptado de [57]).

ii. Formação de hidretos

A formação de hidretos ocorre em metais puros do grupo do vanádio (grupo 5 – VB), como nióbio e tântalo e suas ligas, nos sistemas zircônio e titânio e com o paládio. Também pode ocorrer em outros sistemas sob condições extremas de carregamento de

hidrogênio. A formação dos hidretos próximos à pontas de trincas pré-existentes facilita ou até induz a propagação destas trincas pois, possuem baixa tenacidade.

iii. Aumento da plasticidade local induzida pelo hidrogênio (HELP)

Sabe-se que o hidrogênio tem uma tendência de se acumular nos campos de tensão que existem nas pontas de trincas pré-existente. O hidrogênio segregado nestas regiões pode facilitar a geração de discordâncias, o empilhamento e o aumento da mobilidade destas discordâncias, isso gera uma deformação plástica localizada na frente da trinca levando à sua propagação [58–60]. O efeito mais significativo da presença do hidrogênio é o decréscimo na força de interação entre as discordâncias e defeitos e entre discordâncias e campos de tensão de outras discordâncias. Este mecanismo leva a um aumento da velocidade de movimentação das discordâncias e a uma inibição do deslizamento cruzado, o que ocasiona a propagação da trinca em níveis menores de tensão [58,59].

iv. Aumento da decoesão induzida pelo hidrogênio (HEDE)

A presença do hidrogênio e seu acúmulo na rede reduz a força coesiva das ligações atômicas metal-metal. Como o hidrogênio tende a se acumular nas regiões de campos de tensão das pontas de trincas, o seu acúmulo pode fazer com que a tensão máxima local normal ao plano da trinca se iguale à força coesiva máxima da rede. Então, a trinca propaga e leva a uma ruptura em níveis menores de tensão [56]. Esta decoesão causada pelo hidrogênio nos planos atômicos ou contornos de grãos pode facilitar a ocorrência de fratura frágil no material, por clivagem.

2.4.2 Redução de energia de formação de defeitos

A presença do hidrogênio na vizinhança de defeitos ocasiona uma queda na energia livre de formação de novos defeitos. Em muitos metais o hidrogênio tem grande influência na formação e estabilização de lacunas. Devido à queda da energia livre e facilitação de formação de novas lacunas, aumenta a probabilidade destas coalescerem e formarem micro vazios no material e fragilizá-lo [54].

Este efeito também acontece com relação às discordâncias. Devido ao campo de tensão de uma discordância, os sítios intersticiais abaixo do plano de deslizamento de uma discordância aresta são expandidos, essa expansão faz com que os átomos de soluto segreguem nesta região, caso contrário, segregarão na região acima da

discordância. O excesso de soluto leva à redução da energia de formação das discordâncias [4,54].

2.4.3 Ataque pelo hidrogênio

O ataque pelo hidrogênio é um fenômeno que ocorre em temperaturas superiores a 200°C e em pressões mais altas do que na fragilização por hidrogênio e envolve a formação de metano. Este se forma quando o hidrogênio reage quimicamente com o carbono presente na liga, como mostra a Equação 18 [46].



A molécula de CH₄ formada não pode se difundir e fica aprisionada nos vazios e contornos de grãos da microestrutura do material, aumentando a pressão nestes locais. Com a contínua difusão do hidrogênio e reação com o carbono, há um acúmulo das moléculas de metano e da pressão local, então estes defeitos aumentam, podem coalescer e se transformar em fissuras no material [46]. Quando este processo ocorre perto da superfície é chamado de descarburização superficial, senão é chamando de descarburização interna. Em ambos os casos levará a uma redução de resistência e dureza local [46]. É possível evitar o ataque pelo hidrogênio controlando a temperatura e pressão parcial de hidrogênio em serviço.

2.4.4 Teoria da redução da energia interfacial

Durante o processamento ou em serviço, átomos de impurezas são introduzidos no material e podem se acumular em interfaces presentes na microestrutura como as de contornos de grãos, contornos entre fases e demais interfaces no interior do material, como visto anteriormente. O hidrogênio possui grande mobilidade, mesmo em temperatura ambiente, e tende a segregar-se e acumular-se nessas regiões, podendo levar à fragilização do material. A relação entre a presença do hidrogênio em determinada superfície e a formação de novas superfícies no processo de fratura pode ser descrita pela teoria da redução da energia interfacial.

A teoria da redução da energia interfacial é originada da teoria de Gibbs, comumente utilizada para o estudo de interfaces líquido-líquido ou líquido-gás, onde moléculas são adicionadas à superfície do líquido para reduzir sua energia ou tensão superficial [4].

Sabe-se que os sistemas tendem a reduzir sua energia livre à medida que atingem seu equilíbrio, em alguns casos, essa redução de energia livre do sistema pode ser alcançada pela redução da energia interfacial [61]. A energia interfacial, ou energia livre interfacial, pode ser definida como a quantidade de trabalho necessária (em J/m²) para criar uma superfície ou aumentar a superfície em uma unidade de área do líquido ou sólido em questão. Se a energia da superfície é alta, a energia livre necessária para aumentar a área desta superfície também é alta. Se a energia superficial é baixa então a energia demandada para aumentar a área de superfície ou a formar novas superfícies também é baixa [61].

No processo de fratura de materiais, no qual novas superfícies são formadas, a teoria da redução da energia interfacial pode ser aplicada e utilizada para avaliar a redução da energia interfacial causada pela presença do hidrogênio.

2.4.4.1 Mecanoquímica da separação de interfaces

A segregação de elementos em determinada superfície ou interface causa uma redução da energia de interface em função do potencial químico, de acordo com a Equação 19, originada da teoria de Gibbs, onde γ é a energia interfacial, μ_i é o potencial químico da impureza do tipo i , n_i é o número de átomos da impureza e n_m o número de átomos da matriz do material, A área interfacial, V e T , volume e temperatura, respectivamente [4].

$$\left. \frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right|_{V,T,A,n_m} = - \left. \frac{\partial n_i}{\partial A} \right|_{V,T,\mu_i,n_m} \quad (19)$$

Uma forma simplificada da Equação 19 é frequentemente utilizada conforme a Equação 20, com I_i sendo o excesso de átomos de impureza do tipo i segregados na interface [4]. O excesso corresponde ao número de átomos de impureza que deve ser adicionado de um reservatório de impurezas com potencial químico (μ_i) constante após um aumento no incremento da área interfacial (dA), mantendo V , T e n_m constantes [4,54]. O termo impurezas é usado para qualquer elemento químico presente como impureza ou elemento adicionado intencionalmente que reduza a energia interfacial, estando este elemento em excesso positivo nesta interface [4]. A Equação 20 descreve quimicamente a mudança na energia de formação de defeitos tanto interfaciais, quanto pontuais (lacunas) e lineares (discordâncias), em função do potencial químico de um componente. O elemento químico em excesso nas proximidades do defeito leva a uma

redução da energia de formação deste defeito da mesma forma que ocorre em uma interface. A formação destes defeitos sob ação de uma força externa pode determinar a resposta elastoplástica do material. Se a formação de defeitos é a taxa que controla a deformação mecânica do material, então uma redução na energia de formação destes defeitos leva a um aumento da deformação. Sendo assim, a Equação 20 se torna a equação que governa o comportamento mecanoquímico de materiais sob deformação [4].

$$d\gamma = -\Gamma_i d\mu_i \quad (20)$$

Na termodinâmica estatística, o potencial químico de moléculas surfactantes em uma superfície ou interface é aproximado pela Equação 21. O termo surfactante é uma contração de *SURFace ACTing AgenNTS*, cuja definição é: substância que, quando presente em baixas concentrações, tem a propriedade de adsorver em superfícies ou interfaces do sistema e de alterar em grau acentuado a energia livre interfacial destas interfaces. O subscrito i, f corresponde à surfactantes do tipo i em uma interface do tipo f , $\mu_{i,f}^0$ é o valor padrão do potencial químico, W é um parâmetro de energia de interação, R é a constante dos gases e Γ_i é o excesso de átomos de soluto segregados em uma interface em relação à concentração de átomos de soluto em uma parte do material livre de defeitos, com Γ_{sat} sendo o valor de saturação correspondente a uma fração de recobrimento da superfície, ou de preenchimento dos sítios aprisionadores de hidrogênio, de $\frac{\Gamma_i}{\Gamma_{sat}}$. O termo de interação é proporcional à fração ocupada da superfície [4,60].

$$\mu_{i,f} = \mu_{i,f}^0 + 2W \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{sat}} + RT \ln \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{sat} - \Gamma_i} \quad (21)$$

Substituindo a Equação 21 na Equação 20, obtém-se a Equação 22:

$$d\gamma = -\Gamma_i \frac{d\mu_{i,f}}{d\Gamma_i} d\Gamma_i = - \left[2W \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{sat}} + RT \frac{\Gamma_{sat}}{\Gamma_{sat} - \Gamma_i} \right] d\Gamma_i \quad (22)$$

Integrando a Equação 22, chega-se à Equação 23 [4]:

$$\gamma = \gamma_0 - \Gamma_{sat} \left[W \left(\frac{\Gamma_i}{\Gamma_{sat}} \right)^2 + RT \ln \frac{\Gamma_{sat}}{(\Gamma_{sat} - \Gamma_i)} \right] \quad (23)$$

Estas equações fornecem a relação entre a energia interfacial (γ) e o potencial químico (μ_i), usando o parâmetro de excesso de soluto na interface (Γ_i).

A Figura 15 mostra a dependência da energia interfacial com o aumento do potencial químico. Em baixos valores de potencial químico, ou seja, quando o potencial químico da impureza é menor do que o potencial químico padrão ($\mu_{i,f} \ll \mu_{i,f}^0$), a concentração de soluto (i) é pequena e somente poucos átomos de soluto interagem com o defeito, então $\Gamma_i = 0$. Com o aumento do potencial químico, $\mu_{i,f} \gg \mu_{i,f}^0$, o excesso de átomos de soluto segregados atinge um valor de saturação na interface e uma inclinação da curva igual à $-\Gamma_{sat}$ é esperada. A energia interfacial igual a zero é alcançada em um valor de potencial químico crítico (μ_{cr}) [4,54].

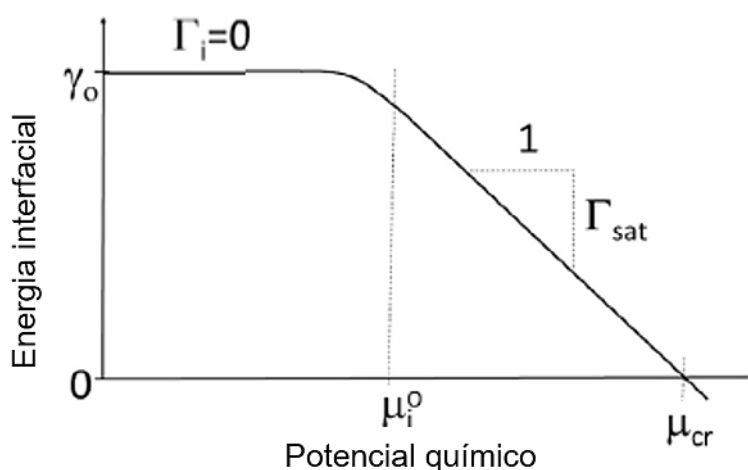


Figura 15 – Energia interfacial em função do potencial químico do hidrogênio (Adaptado de [4]).

2.5 TÉCNICAS DE ESTUDO DA INTERAÇÃO METAL - HIDROGÊNIO

2.5.1 Técnicas Eletroquímicas

2.5.1.1 Polarização Eletroquímica

As técnicas eletroquímicas de polarização têm sido amplamente empregadas para o estudo do comportamento em corrosão de metais [62]. Os casos mais importantes no estudo da corrosão, são aqueles em que há liberação de H_2 no entorno do cátodo (amostra do metal estudado) ou de O_2 no entorno do ânodo (metal inerte). A

liberação de H₂ no entorno do cátodo é denominada polarização catódica. Em muitos casos nos quais se utiliza a proteção catódica em tubulações de aço inoxidável submersas, a principal causa de fragilização por hidrogênio é uma superproteção catódica que leva à região de geração de hidrogênio [63].

As curvas de polarização são obtidas quando se impõe e se varia valores de potencial em torno do potencial de corrosão. Essa imposição de potencial é feita através de um potenciostato que, além disso, lê a corrente de resposta do sistema [18]. No método de polarização potenciodinâmica o potencial do eletrodo de trabalho, em relação ao eletrodo de referência, é variado em função do tempo de maneira contínua e o valor da corrente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar é medida [18].

A análise das curvas de polarização permite definir o potencial de circuito aberto (OCP - *Open Circuit Potential*) na interseção das curvas anódica e catódica e o potencial de evolução do hidrogênio. O OCP é o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência quando nem potencial e nem corrente são aplicados, ou seja, é o potencial desenvolvido naturalmente quando a amostra está imersa no eletrólito. Potenciais catódicos impõem a geração de hidrogênio. A partir do OCP, existe uma região ativa na qual a corrente aumenta com o potencial, onde ocorre a evolução do hidrogênio ($2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$). A Figura 16 mostra a curva de polarização experimental para um AISM mostrando a região de geração de hidrogênio.

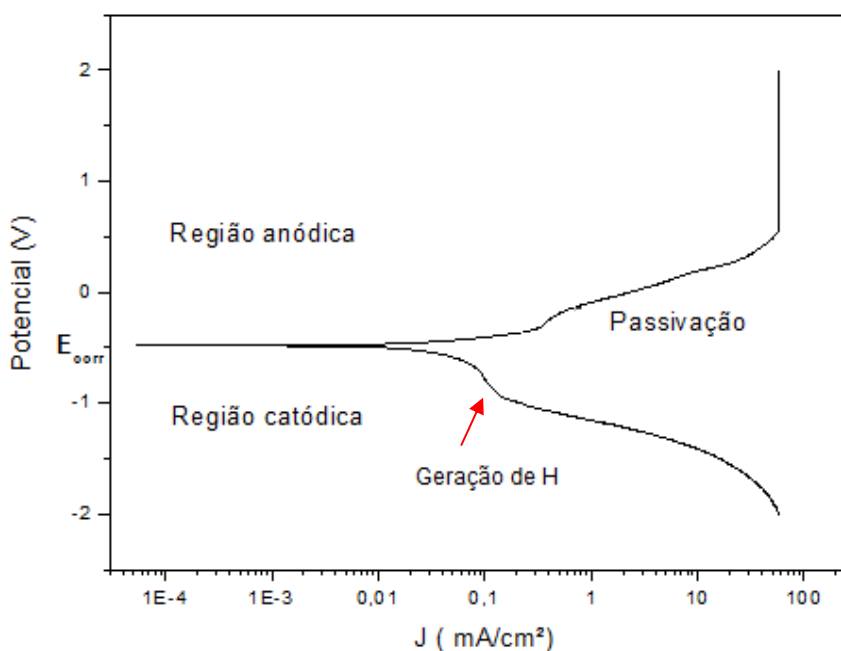


Figura 16 – Curva de polarização de um AISM (Adaptado de [52]).

2.5.1.2 Permeação Eletroquímica

As técnicas eletroquímicas de permeação são métodos vantajosos para investigação do sistema metal-hidrogênio por serem de simples execução, flexibilidade e permitirem medições em baixas pressões de hidrogênio, como em soluções diluídas [62]. Quando uma amostra de metal sem qualquer impedimento à transferência de hidrogênio em sua superfície é imersa em uma solução contendo íons H^+ , seu potencial eletroquímico, medido em relação a um eletrodo de referência fixo, pode ser interpretado como o potencial de eletrodo do hidrogênio [62]. Para soluções infinitamente diluídas de hidrogênio no metal, a relação entre a concentração de hidrogênio C_H e a força eletromotriz segue a lei de Nernst, Equação 24, onde E é o potencial de eletrodo, E_0 é o potencial de eletrodo padrão, R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura em K, n é o número de moles de elétrons que participam da reação ($n = 1$ para H), F é a constante de Faraday e C_H é a concentração de hidrogênio na interface eletrodo de trabalho/eletrólito [64].

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln(C_H) \quad (24)$$

O fluxo mássico de hidrogênio através do metal devido à sua deposição eletrolítica pode ser medido utilizando a Equação 25, onde, i é a corrente de oxidação, F é a constante de Faraday e A é a área da superfície da amostra exposta à solução [62].

$$J = \frac{i}{FA} \quad (25)$$

A quantidade de hidrogênio (Q) na superfície da amostra, em mol/m², pode ser calculada pela Lei de Faraday, considerando o fluxo no estado estacionário (J_∞) e utilizando a Equação 26, onde t_∞ é o tempo para alcançar o estado estacionário de permeação [65].

$$Q = \frac{i}{FA} t = J_\infty \cdot t_\infty \quad (26)$$

i. Princípio de funcionamento

Os equipamentos usados em ensaios de permeação de hidrogênio consistem de duas células eletroquímicas que separam a amostra metálica em seus dois lados. A

amostra atua como o eletrodo de trabalho comum às duas células. No conjunto eletrólito/eletrodos ocorrerão as reações eletroquímicas que gerarão o hidrogênio. De um lado da amostra (lado de entrada ou geração) uma mudança na concentração de hidrogênio é estabelecida e, devido à sua alta mobilidade, ele penetra e se difunde através da amostra, podendo ser monitorado pela variação do potencial com o tempo até emergir do lado oposto (lado de saída ou detecção) [62]. Ambos os lados da célula de permeação devem ser conectados a um potenciostato. No lado de geração ele é responsável por ajustar a diferença de potencial entre a amostra e o eletrodo de referência. Do lado de detecção, a variação do potencial eletroquímico (V) do sistema com o tempo, pode ser registrada diretamente, ou então, pode ser registrada a corrente (anódica) necessária para manter o potencial constante na superfície da amostra na saída, em função do tempo [62]. A Figura 17 apresenta um desenho esquemático do equipamento utilizado nos ensaios de permeação eletroquímica.

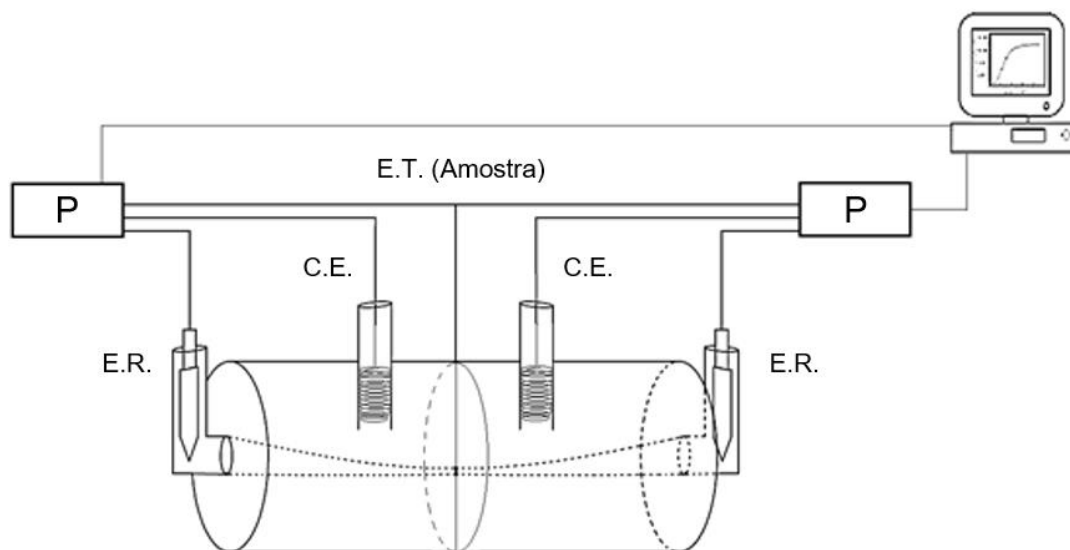


Figura 17 - Representação esquemática do equipamento utilizado nos ensaios de permeação eletroquímica. C.E – contra-eletrodo, E.T. – eletrodo de trabalho (amostra), E.R. – eletrodo de referência, P - Potenciostato.

O transporte de hidrogênio através da amostra e sua concentração em função do tempo são descritos pela segunda lei de Fick (Equação 14). Então, para a análise dos resultados obtidos nos ensaios é necessário encontrar soluções de $C(x, t)$ para a segunda lei de Fick que satisfaçam as condições iniciais e de contorno estabelecidas. Para algumas técnicas é necessário saber a variação da corrente anódica, que pode ser obtida através da primeira lei de Fick (Equação 13).

2.5.1.2.1 Método de Degrau Potenciostático

Nesta técnica, a concentração inicial de hidrogênio no lado de geração é homogênea e vai sendo aumentada por etapas ($C_1 + \Delta C$) através da aplicação de corrente ou diferença de potencial (DDP) e é mantida constante depois disso. No lado de detecção, a variação de concentração com o tempo é registrada através do monitoramento da diferença de potencial entre a amostra e o eletrodo de referência. A Figura 18 mostra o perfil de concentração e a curva de concentração em função do tempo, característicos do ensaio de permeação pelo método de degrau potenciostático.

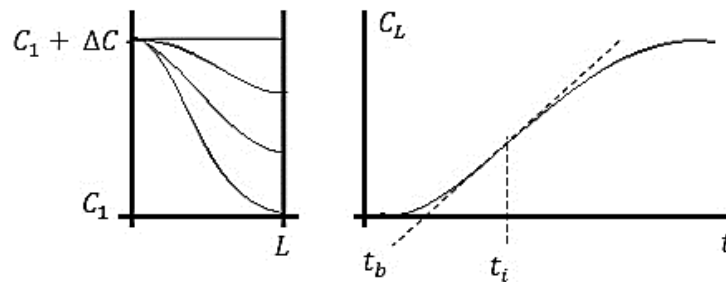


Figura 18 – Curvas características do ensaio de degrau potenciostático (Adaptado de [62]).

As condições iniciais e de contorno são apresentados na Tabela 5 [62].

Tabela 5 – Condições de contorno para método de degrau potenciostático.

$t = 0:$	$c = c_1$	para $0 \leq x \leq L$
$t > 0$	$\left\{ \begin{array}{l} c_0 = c_1 + \Delta c \\ \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=L} = 0 \end{array} \right.$	

A variação na concentração em $x = L$, satisfazendo estas condições, é dada pela Equação 27 [62]:

$$C_L(t) - C_1 = \Delta c \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4L^2}\right) \right) \quad (27)$$

O tempo t_b pode ser calculado através da Equação 28, onde, t_b (*break-through time*) é obtido na interseção da tangente com o ponto de inflexão da curva de corrente em função do tempo, L é a espessura da amostra e D o coeficiente de difusão [62].

$$t_b = 0,76 \frac{L^2}{\pi^2 \cdot D} \quad (28)$$

Este método é apropriado para medir a dependência entre a concentração de hidrogênio gerado e o coeficiente de difusão com o aumento da diferença de potencial aplicada, de forma gradual. A concentração final após cada passo (ou medição) é usada como valor inicial para o passo seguinte [62]. Além disso, este método de permeação eletroquímica pode ser utilizado para correlacionar a variação do potencial eletroquímico medido com o potencial químico do hidrogênio.

Considerando o potencial químico em função da concentração (Equação 10) e a lei de Nernst (Equação 24), no equilíbrio termodinâmico a variação do potencial eletroquímico (ΔE) entre a amostra e o eletrodo de referência é relacionada ao potencial químico do hidrogênio na superfície da amostra através da Equação 29 [54].

$$E = E_0 + \frac{\Delta\mu_H}{F} \therefore \Delta E = \frac{\Delta\mu_H}{F} \quad (29)$$

2.5.1.2.2 Método Duplo Potenciostático

Nesta técnica, as condições de contorno no lado de geração são as mesmas da técnica de degrau potenciostático, onde, em $t = 0$, uma concentração de hidrogênio, C_1 , é estabelecida e mantida constante em seguida. Já do lado de detecção ocorre a oxidação do hidrogênio com a aplicação de uma corrente anódica necessária para manter a concentração na superfície da amostra igual a zero ($C_L = 0$), e essa corrente é registrada [62]. A Figura 19 mostra o perfil de concentração e a curva de corrente em função do tempo, características do método duplo potenciostático.

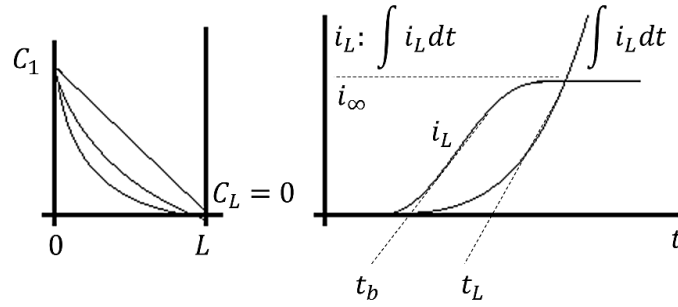


Figura 19 – Curvas características do ensaio duplo potenciostático. (Adaptado de [6]).

As condições iniciais e de contorno para esta técnica são apresentadas na Tabela 6 e a corrente anódica é dada pela Equação 30 [62].

Tabela 6 – Condições de contorno para o método duplo potenciostático.

t = 0:	c = 0	para 0 ≤ x ≤ L
t > 0	C ₀ = C ₁ e C _L = 0	

$$i_L(t) = i_\infty \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp - \frac{Dn^2\pi^2 t}{L^2} \right\} \quad (30)$$

O tempo t_b é dado pela Equação 31 [62]:

$$t_b = 0,5 \frac{L^2}{\pi^2 \cdot D} \quad (31)$$

O tempo t_L para o hidrogênio emergir do lado oposto da amostra é obtido pela Equação 32, onde t_L (*time lag*) é a interseção no eixo do tempo referente à extrapolação da linha tangente obtida da curva de corrente que intercepta a curva de permeação em J_∞ [62].

$$t_L = \frac{L^2}{2D} \quad (32)$$

2.5.1.3 Hidrogenação eletrolítica

O objetivo deste ensaio é carregar o material com hidrogênio através da aplicação de uma corrente ou uma diferença de potencial catódico para, posteriormente, medir a influência do hidrogênio nas propriedades mecânicas em ensaios de tração, ou qualificar os sítios aprisionadores de hidrogênio em ensaios de dessorção [6].

Uma corrente ou diferença de potencial catódica constante é aplicada na célula eletroquímica. A amostra do material estudado atua como cátodo e um eletrodo de metal inerte atua como ânodo. Os íons de hidrogênio (H^+) gerados na eletrólise da solução são atraídos para o cátodo onde ocorre uma reação de redução gerando gás hidrogênio (H_2) que precipita na forma de bolhas. Entretanto, nem todos os átomos de hidrogênio se combinam para formar gás, a fração remanescente é absorvida pela amostra e se difunde através da microestrutura [6], caracterizando a hidrogenação do material.

2.5.2 Dessorção à Temperatura Programada

Com o objetivo de reduzir a susceptibilidade do material à fragilização pelo hidrogênio é extremamente importante identificar sítios aprisionadores e como se dá a distribuição do hidrogênio pelo material. Para este propósito, existem vários métodos de análise, um deles é a dessorção à temperatura programada, através da qual é possível distinguir os diferentes tipos de sítios aprisionadores de hidrogênio [66]. Esta abordagem experimental, geralmente inclui um pré-carregamento do material com hidrogênio e então é medido o fluxo de dessorção em vácuo ou gás inerte, durante acréscimo de temperatura ou em uma isoterma [67]. O processo de dessorção é termicamente ativado, ou seja, quando um material que foi previamente carregado com hidrogênio é aquecido a uma taxa constante, o hidrogênio aprisionado na microestrutura começa a dessorver com o aumento da temperatura. Uma forma de ocorrência da dessorção de hidrogênio é ilustrada na Figura 20 [46].

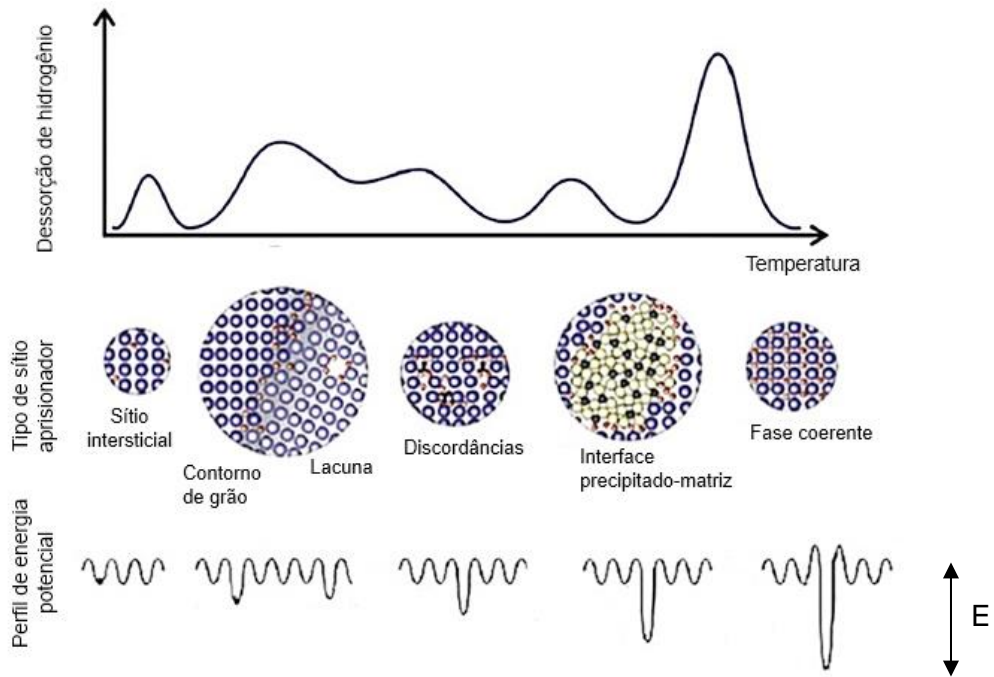


Figura 20 - Figura esquemática de liberação do hidrogênio de sítios aprisionadores mais comuns no ensaio de desorção (E- energia potencial) (Adaptado de [46]).

Cada sítio aprisionador possui uma energia de ligação, conseqüentemente, o hidrogênio desorverá a uma temperatura diferente para cada tipo de sítio existente no material. A Tabela 7 apresenta as temperaturas típicas de desorção do hidrogênio de alguns dos principais defeitos microestruturais presentes no ferro e nos aços.

Tabela 7 - Temperaturas típicas de desorção do hidrogênio para alguns dos principais sítios aprisionadores em ferro e aços [46].

Tipo de Aprisionador	T (°C)
Contornos de grãos	112
Discordâncias	215
Precipitados TiC coerentes	220
Micro vazios	305
Precipitados TiC incoerentes	620

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Para este estudo o material utilizado foi um aço inoxidável super martensítico (VM 110 13Cr SS) fornecido na forma de tubo sem costura, fabricado pelo processo Mannesmann pela empresa Vallourec Tubos do Brasil, na condição de temperado e revenido, apresentado na Figura 21. Este aço foi escolhido em função da sua larga utilização na indústria de petróleo e gás, das suas excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. As dimensões do tubo são de, aproximadamente, 1 metro de comprimento, 244,50 mm de diâmetro externo e 13,84 mm de espessura. A faixa de composição química para AISM, de acordo com a norma NACE MR0175 [37], se encontra na Tabela 8.



Figura 21 – Tubo de AISM utilizado no trabalho.

Tabela 8 – Faixa de composição química dos AISM.

Super 13Cr (13-5-2) (% peso)								
C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Ti	V	S
Máx. 0,03	11,5 – 13,5	4,5 – 6,5	1,5 – 3	< 0,5	< 0,5	0,01 – 0,5	< 0,5	< 0,05

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Obtenção das amostras

As amostras utilizadas neste estudo foram obtidas de acordo com o desenho esquemático apresentado na Figura 22. Primeiramente foi retirada uma seção de 150 mm de comprimento do tubo, perpendicularmente ao seu eixo longitudinal (1 e 2). Desta seção do tubo foram retiradas barras de 150 mm de comprimento na direção paralela ao eixo longitudinal do tubo (3 e 4). De uma das barras foram cortadas placas com dimensões de 15 mm de largura por 150 mm de comprimento e 1 mm de espessura, paralelas ao eixo do tubo. Destas placas de 1 mm de espessura foram retiradas amostras para análise microestrutural, difração de raios-x, e para ensaios de polarização, permeação e dessorção (5). Da outra barra foram usinados, por eletroerosão, corpos de prova de tração planos com 75 mm de comprimento por 10 mm de largura, sendo a seção útil de 35 mm de comprimento por 6 mm de largura e 2 mm de espessura (6).

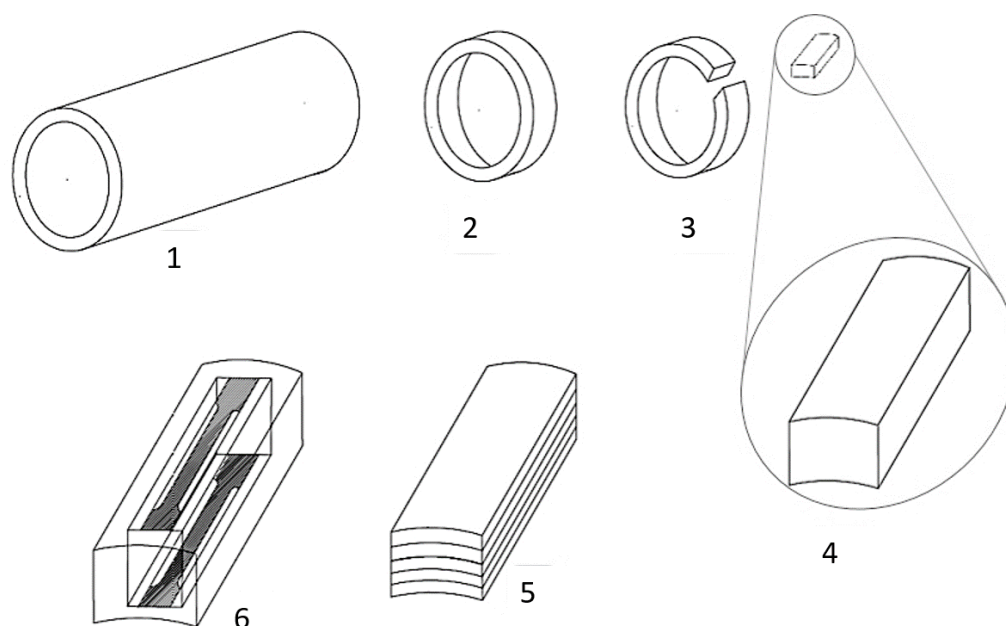


Figura 22 - Esquema de corte do tubo, onde: (1) tubo como recebido; (2) seção de 150 mm do tubo; (3) e (4) corte das barras de 30 mm de comprimento; (5) corte das placas de 15 mm de largura, 30 mm de comprimento e 1 mm de espessura; (6) corte dos corpos de prova de tração.

3.2.2 Preparação das amostras

i. Análise microestrutural

Para a análise microestrutural do aço, a superfície das amostras foram preparadas através de lixamento sequencial, com granulometria variando de 100 a 1200, posteriormente foi realizado polimento até a obtenção de acabamento metalográfico utilizando pasta de diamante de granulometria 6, 3 e 1 μm . O ataque químico para revelação da microestrutura foi feito com solução de Villela 3, composta por 95 ml de álcool etílico, 5 ml de ácido clorídrico e 1 grama de ácido pícrico.

ii. Permeação, polarização, hidrogenação e dessorção

As amostras para os ensaios de polarização, permeação eletroquímica e dessorção à temperatura programada, e os corpos de prova para hidrogenação eletrolítica e ensaios de tração, foram preparados através de desbaste nas lixas de granulometria de 100 a 1200 e polidos até a obtenção de acabamento metalográfico utilizando pasta de diamante de granulometria 6, 3 e 1 μm . A Figura 23 mostra o fluxograma da preparação de todas as amostras utilizadas neste estudo.

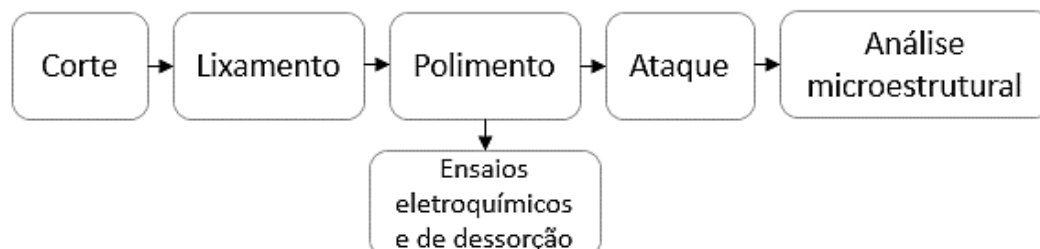


Figura 23 - Fluxograma de preparação das amostras.

3.2.3 Análise microestrutural e fractográfica

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para examinar a microestrutura das amostras preparadas metalograficamente, assim como para estudar as superfícies de fratura dos corpos de prova após ensaios de tração uniaxial.

O microscópio utilizado foi o JSM 6460LV da marca JEOL que se encontra no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e de Microanálise do PEMM/COPPE – UFRJ. Para estas análises, a Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada operando com elétrons secundários e tensão de aceleração do feixe de elétrons de 20 kV. Para a análise dos elementos químicos presentes na superfície do material foi

utilizado a Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios-X - EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*).

3.2.4 Difração de Raios – X

O ensaio de difração de raios-X foi realizado para análise qualitativa das fases presentes nas amostras do aço como recebido. Foi utilizado o difratômetro de raios-X modelo D8 DISCOVER da Bruker que se encontra no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e de Microanálise do PEMM/COPPE – UFRJ. As condições de operação do ensaio se encontram na Tabela 9.

Tabela 9 - Condições de operação do ensaio de difração de raios-x.

Radiação	Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)
Voltagem	40 KV
Corrente	40 mA
Varredura (2θ)	20 – 90°
Velocidade de varredura	5s/step
Incremento	0,05°
Temperatura	ambiente

3.2.5 Eletrólito

O eletrólito utilizado em todos os ensaios eletroquímicos foi o hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M. Sabe-se que a deterioração do aço pelo hidrogênio pode ocorrer tanto em condições ácidas como alcalinas. A escolha do NaOH como eletrólito se deve ao fato dele gerar menor quantidade de hidrogênio quando comparado às soluções como NaCl e H₂SO₄, que são eletrólitos de alta fugacidade, como observado por Oliveira em seu trabalho [68]. Estes eletrólitos de alta fugacidade poderiam inviabilizar a sensível análise da variação de potencial eletroquímico relativa a cada incremento da concentração de hidrogênio, ou seja, para cada DDP aplicada nos ensaios de permeação eletroquímica pelo método de degrau potencioestático, ou de fluxo no ensaio de permeação pelo método duplo potencioestático. A norma ASTM G148-97 (*Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique*) [69], também sugere a utilização de NaOH 0,1 M como solução para testes de permeação de hidrogênio, em ambos os compartimentos da célula de permeação, para aços inoxidáveis martensíticos.

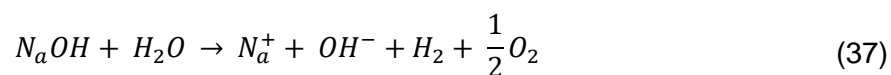
Com a utilização do NaOH como eletrólito, têm-se as semi-reações de ionização dadas pelas Equações 33 e 34.



Nos eletrodos têm-se as semi-reações representadas pelas Equações 35 e 36.



Somando todas as semi-reações, têm-se a Equação 37.



3.2.6 Polarização catódica

Os ensaios de polarização potenciodinâmica catódica foram realizados de forma a avaliar o comportamento do material em relação às reações catódicas que se processam na interface metal/eletrólito e a faixa de potenciais na qual ocorre a geração de hidrogênio, que será utilizada nos ensaios de permeação eletroquímica subsequentes.

Para este ensaio foi utilizado um potenciostato/galvanostato Metrohm AUTOLAB modelo PGSTAT 100N em conjunto com o *software* de controle NOVA versão 2.1. A célula de polarização utilizada é mostrada na Figura 24. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e como contra-eletrodo foi utilizado um fio de platina. Como eletrólito foi utilizada uma solução de NaOH 0,1 M. A velocidade de varredura foi de 600 mV/hora, em uma faixa de potenciais catódicos partindo do OCP até - 2 V/ECS.



Figura 24 - Célula de polarização.

3.2.7 Permeação eletroquímica

Foram realizados ensaios de permeação eletroquímica utilizando os métodos de degrau potencioestático e duplo potencioestático com o objetivo de avaliar a permeação do hidrogênio no aço e sua influência nos processos de fragilização, através da teoria da redução da energia interfacial.

As diferenças entre as duas técnicas utilizadas são descritas a seguir: na técnica de permeação pelo método duplo potencioestático há a aplicação de um potencial no lado de detecção e é registrada a corrente em função do tempo. Já na técnica de permeação pelo método de degrau potencioestático não há aplicação de potencial ou corrente no lado de detecção e é registrada a variação de potencial eletroquímico em função do tempo. No método galvanostático a variável de controle é a intensidade da corrente (A) que circula o sistema e no método potencioestático a variável de controle é o potencial (V).

O equipamento utilizado foi o potencioestato/galvanostato Metrohm AUTOLAB modelo PGSTAT 100N em conjunto com o *software* de controle NOVA versão 2.1. A Figura 25 mostra o conjunto de equipamentos utilizados nos ensaios de permeação.

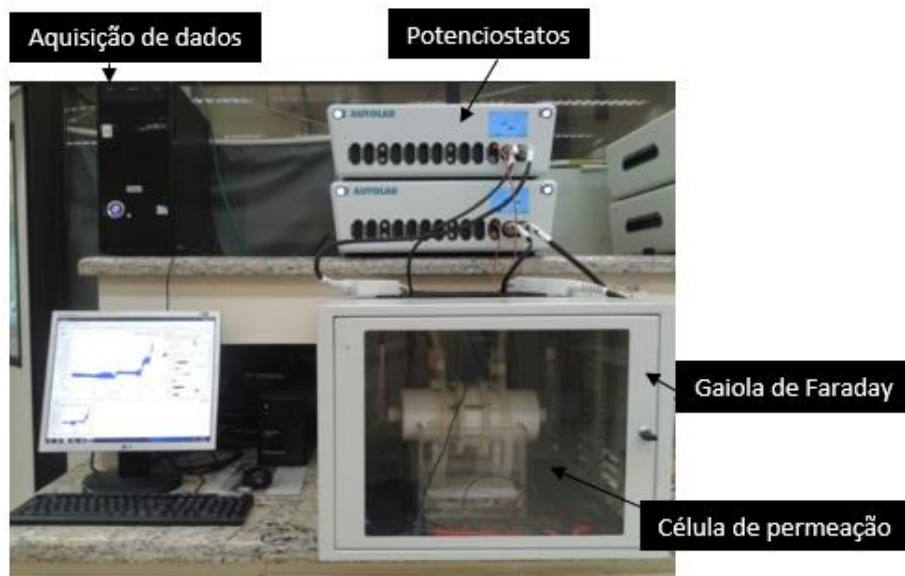


Figura 25 – Equipamentos utilizados nos ensaios de permeação eletroquímica.

Como eletrodo de referência em ambos os ensaios foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e como contra-eletrodo um fio de platina. A solução utilizada como eletrólito nos dois compartimentos da célula de permeação, em ambos os ensaios, foi NaOH 0,1 M. A célula eletroquímica utilizada, mostrada com detalhe na Figura 26, foi protegida por uma caixa metálica que funciona como “gaiola de Faraday”, reduzindo os ruídos na detecção dos dados experimentais. Para garantir eficiente medição do potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho e evitar interferências, a célula possui um capilar de Luggin em seu interior.

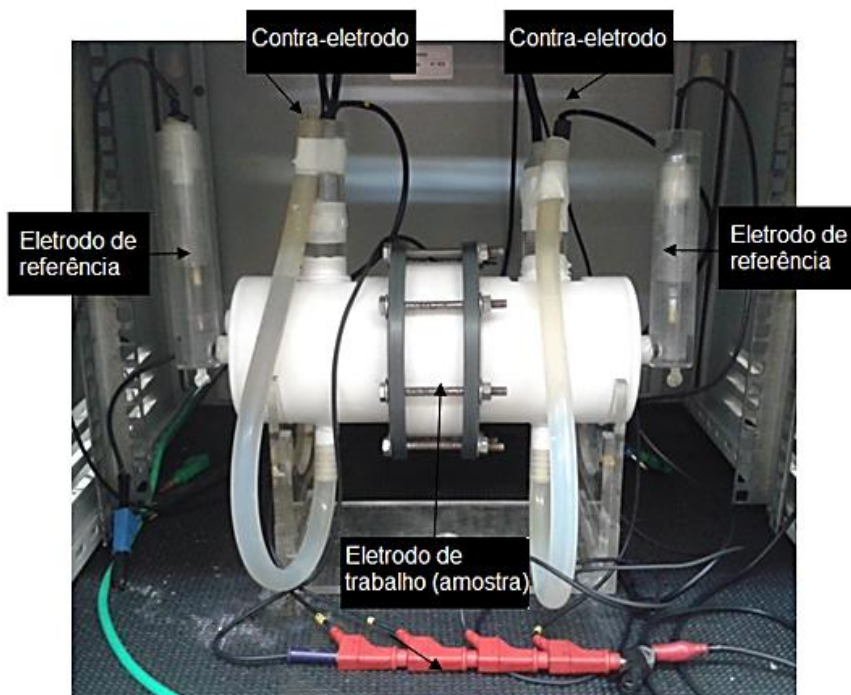


Figura 26 - Célula de permeação eletroquímica utilizada.

Tanto para o ensaio de permeação eletroquímica pelo método duplo potencioestático quanto pelo método de degrau potencioestático foram utilizadas amostras de aproximadamente 0,2 mm de espessura e área de exposição ao eletrólito de 0,273 cm². Para a geração de hidrogênio foram aplicados potenciais catódicos no compartimento de entrada da célula de permeação de -950 mV/ECS, -1100 mV/ECS, -1300 mV/ECS, -1500 mV/ECS, -1700 mV/ECS e -2000 mV/ECS, para ambas as técnicas. Na técnica de permeação pelo método duplo potencioestático, foi aplicado um potencial ligeiramente anódico no lado de detecção. Este potencial foi definido com uma prévia medição do OCP do sistema na detecção.

3.2 8 Hidrogenação eletrolítica

A hidrogenação eletrolítica foi utilizada para introduzir hidrogênio no aço através da aplicação de potencial catódico. Para a hidrogenação tanto dos corpos de prova de tração uniaxial quanto das amostras para ensaios de desorção à temperatura programada, utilizou-se um potencioestato/galvanostato Metrohm AUTOLAB modelo PGSTAT 100N em conjunto com o *software* de controle NOVA versão 2.1. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e como contra-eletrodo foi utilizado um fio de platina. Como eletrólito foi utilizada solução de

NaOH 0,1 M e como célula de hidrogenação foi utilizado um béquer. A Figura 27 apresenta a célula eletroquímica utilizada na hidrogenação dos corpos de prova de tração, a mesma configuração foi utilizada na hidrogenação das amostras para a dessorção.

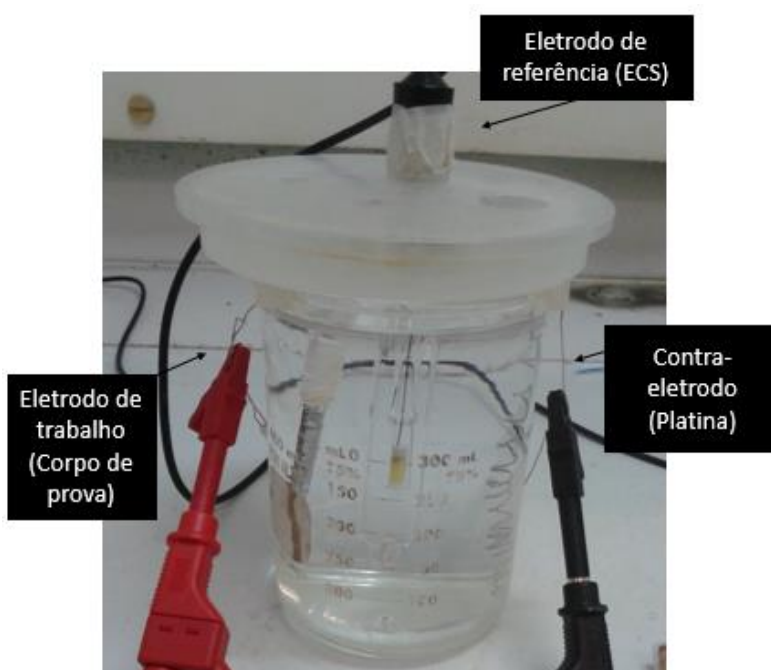


Figura 27 - Célula de hidrogenação.

i. Corpos de prova de tração

Cada corpo de prova foi hidrogenado com a aplicação de um potencial catódico para a geração de hidrogênio. Os valores dos potenciais catódicos utilizados foram: -950 mV/ECS, -1100 mV/ECS, -1300 mV/ECS, -1500 mV/ECS e -1700 mV/ECS. O tempo de hidrogenação foi de 216 horas para todos os corpos de prova. Tempo necessário para o hidrogênio emergir do lado oposto da amostra, ou seja, para percorrer toda a espessura do corpo de prova, calculado através da Equação 32, utilizando dados de difusividade média obtida nos ensaios de permeação eletroquímica. Para garantir a hidrogenação somente da parte útil do corpo de prova de tração suas extremidades foram isoladas com aplicação de esmalte e fita teflon, como apresentado na Figura 28.

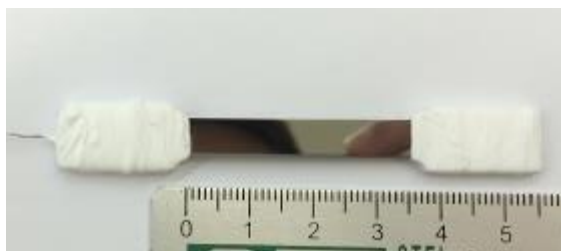


Figura 28 - Corpo de prova de tração preparado para hidrogenação.

ii. Amostra de dessorção

Para a hidrogenação da amostra utilizada no ensaio de dessorção à temperatura programada foi aplicado o potencial catódico de -1100 mV/ECS para geração de hidrogênio. O tempo de hidrogenação foi de 4 horas, sendo aquele necessário para o hidrogênio percorrer toda a espessura da amostra. Tempo calculado através da Equação 33, considerando a difusividade média obtida nos ensaios de permeação eletroquímica

3.2.9 Tração uniaxial

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados com o objetivo de obter as propriedades mecânicas do aço e avaliar o grau de fragilização em função do aumento da concentração de hidrogênio presente no material. Cada potencial aplicado na hidrogenação prévia dos corpos de prova está relacionado à uma diferente concentração de hidrogênio, o grau de fragilização do aço em função do aumento da concentração de hidrogênio pôde ser avaliado através de ensaios de tração nos diferentes corpos de prova.

Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM E8/E8M-08. Foi utilizada a máquina universal de ensaios mecânicos EMIC, de modelo DL 10000 e capacidade máxima de 98 kN, apresentada na Figura 29, pertencente ao Laboratório de Propriedades Mecânicas (PropMec) do PEMM/COPPE – UFRJ. Foi utilizado 1 corpo de prova para cada condição. Os ensaios foram realizados ao ar, em pressão e temperatura ambiente, com velocidade de deslocamento do travessão de 0,5 mm/min, que corresponde à uma taxa de deformação inicial de $2,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Após a hidrogenação dos corpos de prova, estes foram levados imediatamente para o ensaio de tração.



Figura 29 – Máquina universal de ensaios mecânicos.

Os corpos de prova utilizados nos ensaios de tração uniaxial são planos como mostra a Figura 30 e as suas dimensões são apresentadas na Figura 31.



Figura 30 - Corpo de prova de tração utilizado.

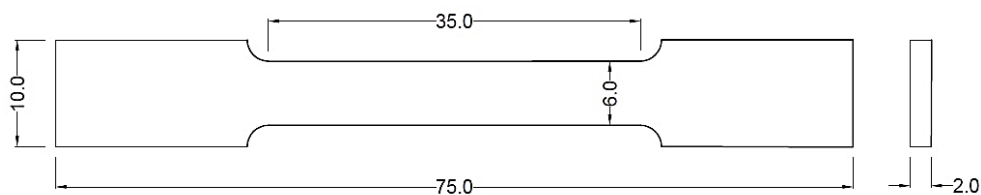


Figura 31 - Dimensões dos corpos de prova de tração utilizados.

3.2.10 Dessorção à Temperatura Programada

Para a realização dos ensaios de dessorção à temperatura programada foi utilizado o equipamento pertencente ao Laboratório de Propriedades Mecânicas (PropMec) do PEMM/COPPE – UFRJ que é composto por uma fonte de gás hélio, utilizado como gás de arraste, um reator de quartzo, um espectrômetro de massa

PFEIFFER modelo QMS 200, uma bomba turbo molecular PFEIFFER modelo TSU 071 e um sistema de linhas e válvulas SWAGELOK. A Figura 32 mostra o equipamento utilizado nos ensaios de dessorção.

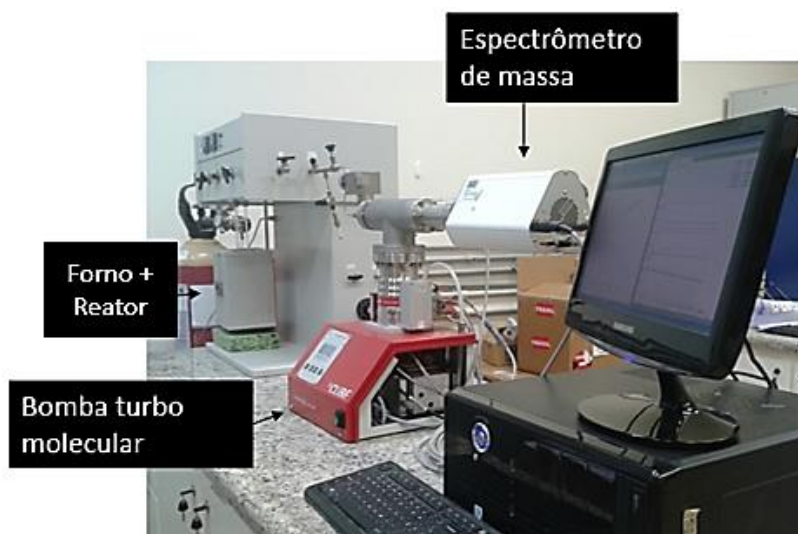


Figura 32 - Equipamento para ensaios de dessorção.

Para a realização do ensaio, a amostra previamente hidrogenada eletroliticamente é inserida no reator de quartzo, inicialmente é feita uma purga do sistema com gás He e, em seguida, é iniciado o processo de aquecimento desde a temperatura ambiente até 650°C, a uma taxa de aquecimento constante de 10°C/min para que a dessorção ocorra com o incremento da temperatura. Os gases dessorvidos da amostra com o incremento da temperatura são conduzidos ao espectrômetro de massa, com o auxílio do gás He. Os gases que chegam ao espectrômetro são identificados pelo seu peso molecular, sendo possível a identificação do hidrogênio presente no fluxo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 33 apresenta as micrografias obtidas por MEV do aço inoxidável super martensítico como recebido. Em *a)* observa-se uma microestrutura tipicamente martensítica contendo austenita retida (em branco) finamente distribuída entre as ripas da martensita e homogeneamente distribuída pela microestrutura. Em *b)* é possível observar os blocos e pacotes de ripas de martensita e a austenita retida entre as ripas da martensita e nos contornos de grãos. A existência da austenita retida não previne a propagação de trincas ao longo das ripas de martensita, mas alivia a concentração de tensão causada pelas discordâncias na martensita, aumentando a tenacidade do material [26]. Observa-se também a presença de precipitados. Análises por EDS foram realizadas a fim de identificar esses precipitados e são apresentadas a seguir. Uma das características mais importantes deste tipo de microestrutura é a grande quantidade de interfaces que possui, dentre contornos de grãos e interfaces entre fases M/ γ e interfaces de precipitados. Sabe-se que estes locais são preferenciais para o acúmulo de hidrogênio e conseqüente formação de trincas e fragilização do material. A microestrutura observada é consistente com a encontrada na literatura para AISM, como nos trabalhos de Franco [52], Dabah [6], Silverstein, R. e Eliezer D. [70] e You-Rong *et al.* [26].

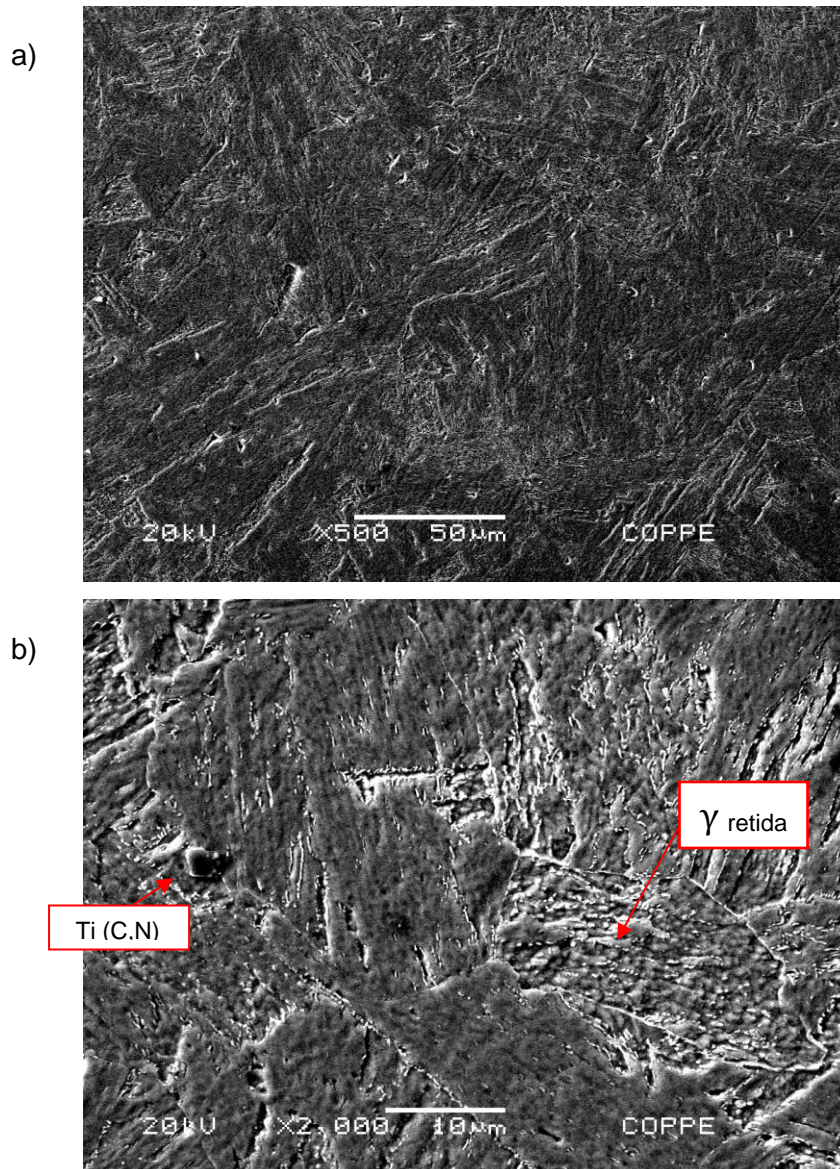


Figura 33 – Micrografias do AISM como recebido, a) aumento de 500 x, b) aumento de 2000X.

A Figura 34 apresenta a análise feita por EDS de três pontos na microestrutura do AISM, mostrados em a). O ponto 1 é referente ao precipitado, o ponto 2 é referente à austenita retida (região branca) e o ponto 3 referente à matriz martensítica (região mais escura). Os espectros de EDS evidenciam os elementos presentes na superfície do material. O espectro do ponto 1, em b), apresenta picos para Ti e N, com altos teores de Ti, caracterizando a presença do precipitado nitreto de titânio (TiN). Este resultado está de acordo com dados encontrados na literatura. Franco [52] analisou precipitados deste tipo em um AISM e encontrou picos para Ti, N e C, indicando a presença de precipitados do tipo TiC, TiN ou Ti(C,N). Entretanto, precipitados do tipo TiC tem menor dimensão (20 – 200 nm) [33], não podendo ser observados por MEV, concluiu então se

tratar de precipitados TiN. Grandes partículas de TiN (1 – 3 μm) são o tipo de precipitado mais comum encontrado em todos os aços em função da sua baixa solubilidade no Fe. Estes precipitados são formados em altas temperaturas, em grande parte durante ou após a solidificação [71]. Possuem estrutura cfc, geralmente apresentam formato poliédrico e tendem a se formar em contornos de grãos. Os precipitados TiN grosseiros são potenciais fontes de formação de trincas, reduzindo a resistência do aço [28]. Estes precipitados também podem aumentar a susceptibilidade do aço à fragilização por hidrogênio ao agirem como sítios aprisionadores de hidrogênio.

Os espectros dos pontos 2, em c) e 3, em d), apresentam picos para o Fe, Cr, Ni, C e Mo, com elevados teores de Fe, além do pico para Si no ponto 3. Este resultado é esperado em função da composição básica do aço. O resultado indica que os pontos analisados englobam uma área que corresponde a uma região composta tanto por martensita quanto por austenita, não sendo possível analisar cada fase separadamente.

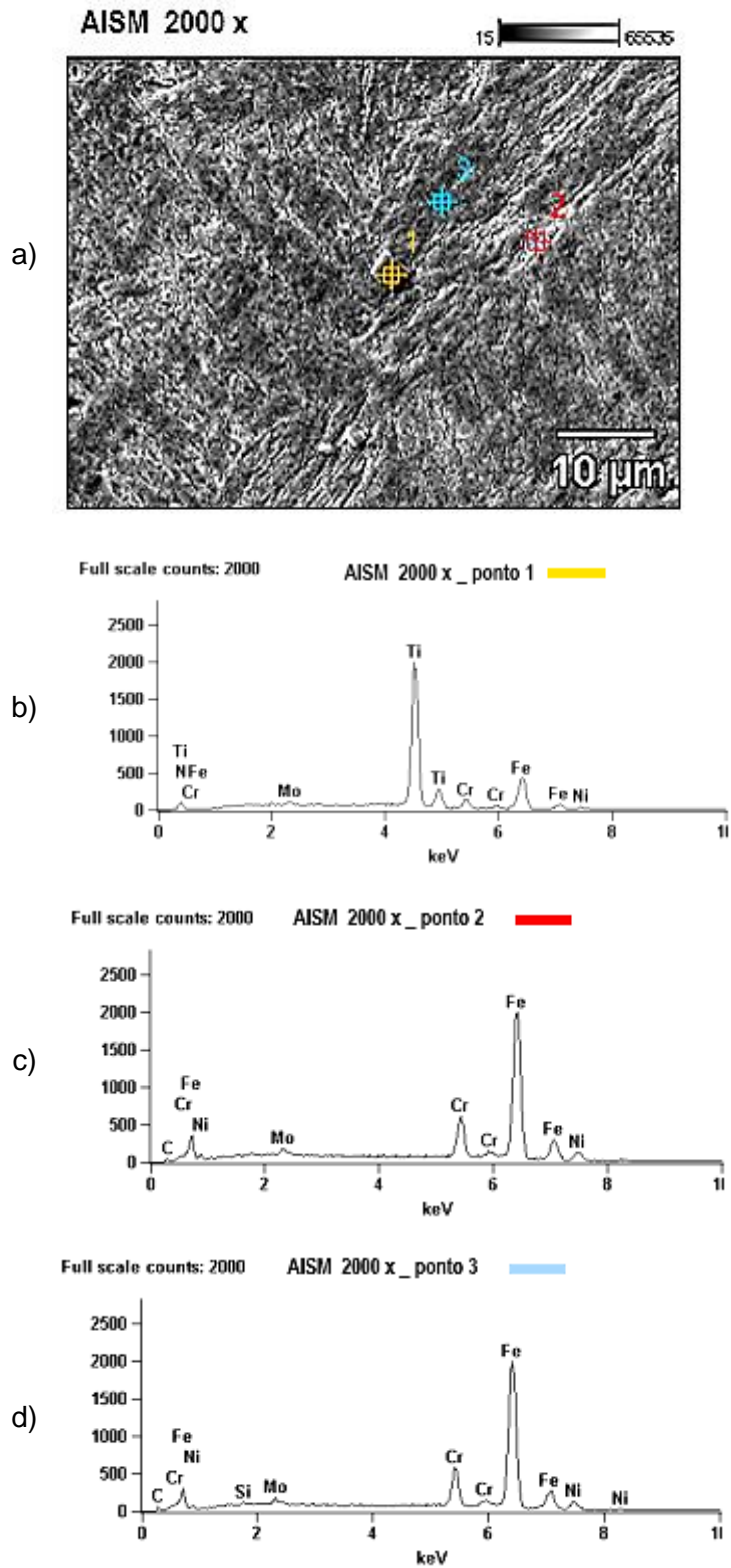


Figura 34 – Análise por EDS de três pontos na microestrutura do AIMS. a) imagem da microestrutura contendo os pontos definidos b) EDS do ponto 1, c) EDS do ponto 2, d) EDS do ponto 3.

4.1.2 Difração de raios - X

A Figura 35 apresenta o difratograma de raios-x do AISM como recebido. Os picos encontrados em $2\theta = 45^\circ$ (110), 65° (200) e 82° (211) são referentes à martensita revenida de estrutura ccc (M') e o pico $2\theta = 40^\circ$ (111) se refere à austenita retida de estrutura cfc (γ), confirmando a microestrutura observada por MEV. Este padrão também foi observado por outros autores que estudaram AISM, como Kumar *et al.* [14], Silverstein, R. e Eliezer D. [70], Camillo *et al.* [72] e Dabah [6].

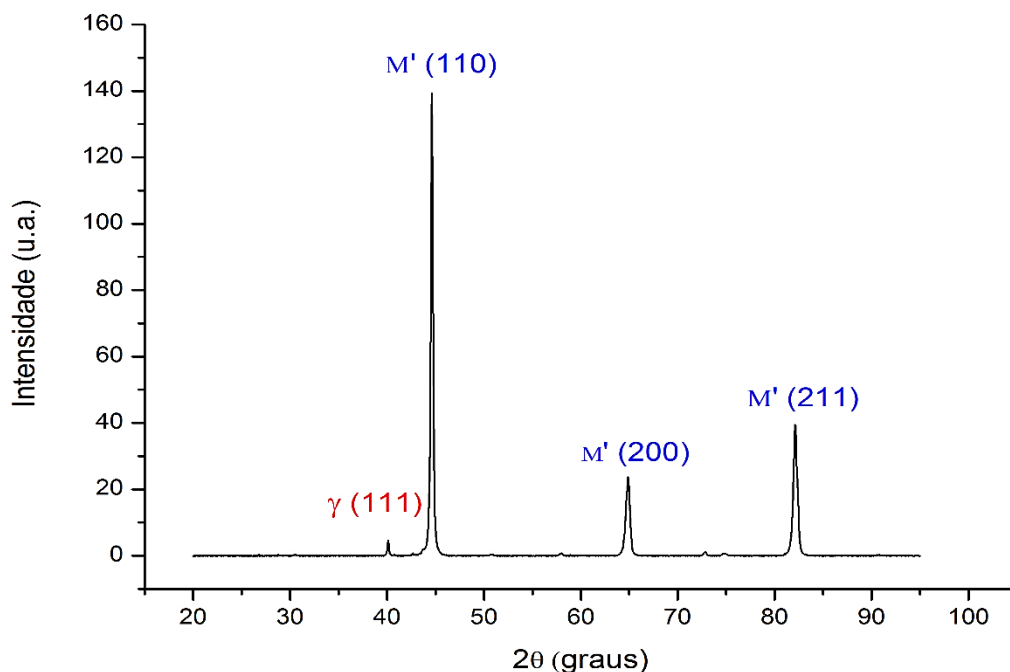


Figura 35 – Difratograma do AISM como recebido.

4.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

4.2.1 Polarização catódica

O ensaio de polarização potenciodinâmica catódica foi realizado para analisar as reações que ocorrem na interface metal/eletrólito e avaliar a faixa de potenciais eletroquímicos na qual ocorre a geração de hidrogênio.

A Figura 36 mostra a curva de potencial (V) em função do logaritmo da densidade de corrente ($\log J$, em mA/cm²) obtida no ensaio de polarização catódica. O OCP do sistema é em torno de -380 mV/ECS. Observa-se uma região onde a diminuição do potencial aplicado altera muito pouco ou não altera a densidade de corrente de resposta do sistema. Esta região corresponde à faixa de potenciais de proteção catódica do aço e tem início em um potencial de aproximadamente -750 mV/ECS. Já para potenciais menores que, aproximadamente, -900 mV/ECS e densidade de corrente de 0,007 mA/cm² ocorre a geração do hidrogênio. Em potenciais menores que -1400 mV/ECS a fugacidade de hidrogênio aumenta fortemente e há uma maior formação de bolhas de hidrogênio. A partir deste resultado, foi possível definir a faixa de potenciais eletroquímicos a ser utilizada para a geração de hidrogênio nos ensaios subsequentes de permeação e para hidrogenação dos corpos de prova de tração. A faixa de potenciais selecionada varia de -950 mV/ECS a -2000 mV/ECS, que corresponde a estados de baixa geração de hidrogênio até potenciais mais críticos de geração de hidrogênio ou de alta fugacidade, respectivamente.

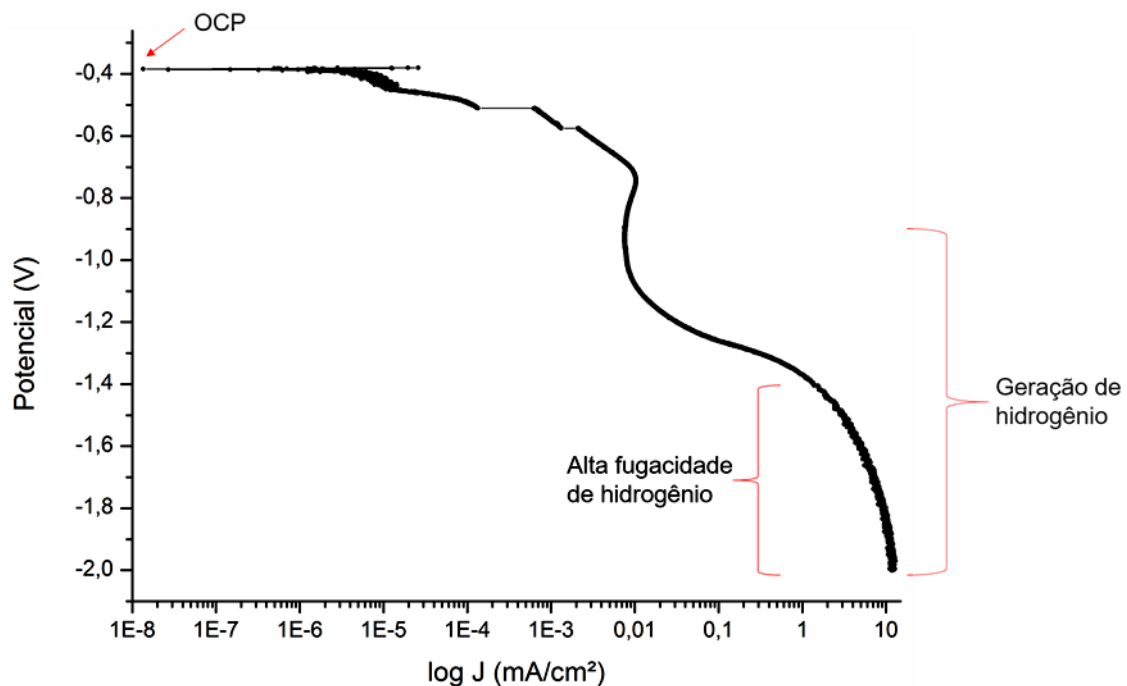


Figura 36 - Polarização potenciodinâmica catódica.

4.2.2 Permeação Eletroquímica

Os ensaios de permeação eletroquímica foram realizados através dos métodos duplo potenciostático e de degrau potenciostático, com aplicação de potenciais catódicos crescentes para geração de hidrogênio, desde -950 mV/ECS até -2000 mV/ESC. Espera-se que potenciais catódicos altamente negativos aumentem a probabilidade de falha induzida pelo hidrogênio, uma vez que aumentam a fugacidade de hidrogênio [73]. Os resultados são apresentados a seguir.

4.2.2.1 Método Duplo Potenciostático

O ensaio de permeação eletroquímica pelo método duplo potenciostático foi realizado com a finalidade de obter dados de difusividade, solubilidade e permeabilidade do hidrogênio no AISM e para fins de comparação com os resultados obtidos pelo método de degrau potenciostático.

A Figura 37 mostra a curva de fluxo de hidrogênio ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) em função do tempo, obtida no ensaio, que segue a Lei de Faraday, apresentada pela Equação 25. Neste ensaio, a cada vez que é atingido o estado estacionário de permeação de hidrogênio é aplicado um novo potencial no lado de geração de hidrogênio. O estado estacionário de permeação é indicado pela estabilização do fluxo de hidrogênio na curva. Uma vez atingido este regime, uma nova concentração de hidrogênio é estabelecida e há a formação de uma nova curva sigmoidal. Este processo se repete para cada nova DDP aplicada na geração. Analisando a curva obtida, observa-se:

- Região A - aplicação de DDP de -950 mV/ECS para geração de hidrogênio: Não houve variação no fluxo de hidrogênio medido na detecção nesta etapa de permeação. Neste potencial a fugacidade de hidrogênio é muito baixa, sendo assim, a probabilidade de colisão dos átomos de hidrogênio com a superfície do aço e sua adsorção é pequena, diminuindo a absorção e permeação através do material.
- Região B - aplicação de DDP de -1100 mV/ECS para geração de hidrogênio: Com este potencial há um aumento da fugacidade de hidrogênio, e em torno de 25000 segundos, pode-se observar a variação do fluxo de hidrogênio com a formação de uma curva sigmoidal característica de ensaios de permeação eletroquímica em aços. A variação do fluxo é de aproximadamente $1,7 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

- Região C - aplicação de DDP de -1300 mV/ECS para geração de hidrogênio: Há uma grande variação no fluxo de hidrogênio medido, de aproximadamente $5,8 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Nesta região a variação do fluxo medido é maior quando comparada à região B, devido à maior fugacidade de hidrogênio.
- Região D - aplicação de DDP de -1500 mV/ECS para geração de hidrogênio: A variação no fluxo de hidrogênio nesta região é de aproximadamente $5,6 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Comparado à região C, a variação do fluxo apresenta uma ligeira redução, isso se deve ao aumento de fugacidade e formação de bolhas. Com o aumento da fugacidade de hidrogênio há um aumento da probabilidade de recombinação do hidrogênio atômico e formação de gás (H_2). As bolhas de gás geradas podem prejudicar a adsorção do hidrogênio na superfície do material e reduzir sua absorção e permeação.
- Região E - aplicação de DDP de -1700 mV/ECS para geração de hidrogênio: A variação do fluxo de hidrogênio é de aproximadamente $1,1 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Comparada à região D, há uma significativa redução da variação do fluxo de hidrogênio. Esta redução pode estar associada ao mesmo processo de geração de bolhas citado anteriormente, adicionado a este processo ocorre o gradual preenchimento dos sítios aprisionadores de hidrogênio e aproximação da concentração limite de hidrogênio no aço.
- Região F - aplicação de DDP de -2000 mV/ECS para geração de hidrogênio: A variação do fluxo de hidrogênio é de aproximadamente $1,6 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Nesta região a variação no fluxo é ligeiramente maior do que na região E, devido ao novo aumento da fugacidade de hidrogênio. Entretanto, esta variação ainda é menor que a variação nas regiões B, C e D, o que indica que, nestas etapas finais de permeação, a concentração de hidrogênio se aproxima da concentração de saturação do material.

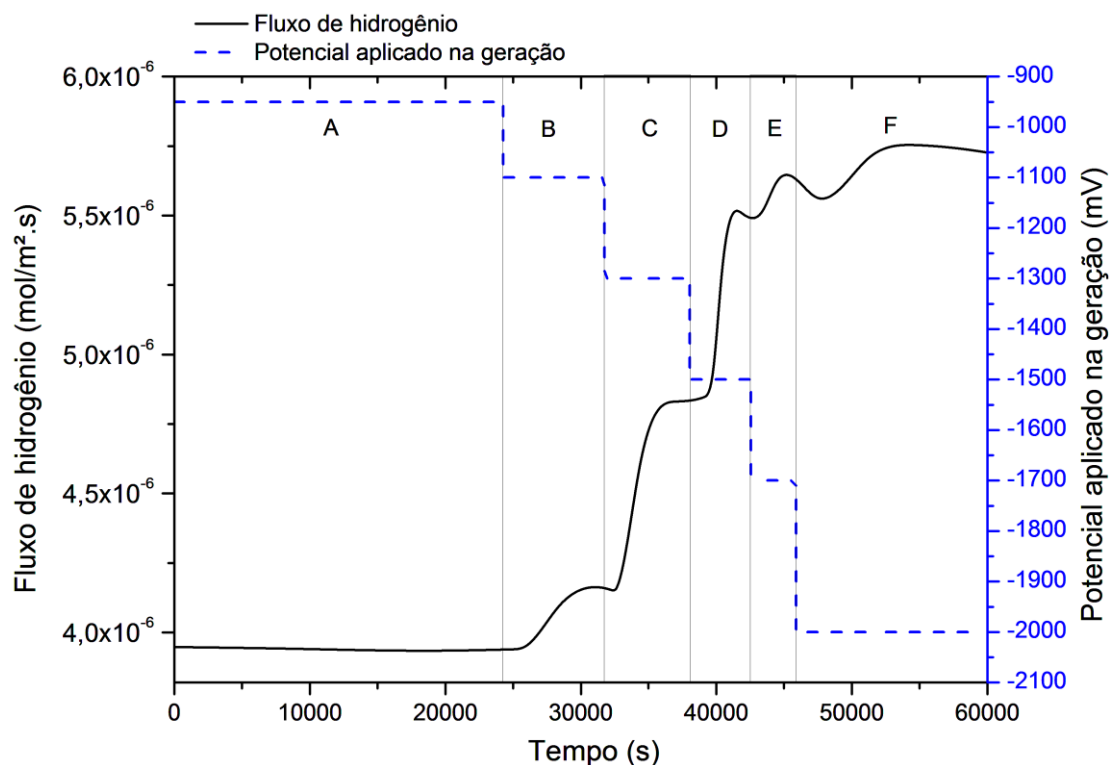


Figura 37 - Curva de permeação de hidrogênio pelo método duplo potenciostático.

A Tabela 10 mostra os resultados de difusividade, solubilidade e permeabilidade para cada DDP aplicada de -1100 mV/ECS à -2000 mV/ECS. Não foi possível obter dados para a região A pois, não houve variação no fluxo de hidrogênio.

Os valores de difusividade do hidrogênio no AISM para cada etapa foi calculado através da Equação 31, utilizando t_b . A inclinação das curvas de permeação é diretamente proporcional à difusividade do hidrogênio. A solubilidade do hidrogênio foi calculada através da Equação 16, considerando o fluxo no estado estacionário, e a permeabilidade foi calculada através da Equação 17.

Observa-se um aumento da difusividade da ordem de $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para valores da ordem de $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, comparando baixos potenciais catódicos de geração de hidrogênio (-1100 mV/ECS) com maiores potenciais de geração (-1300 mV/ECS, -1500 mV/ECS e -1700 mV/ECS). Este aumento da difusividade se deve a um rápido preenchimento dos sítios aprisionadores de hidrogênio presentes no aço. O processo de preenchimento dos sítios aprisionadores torna a difusão mais lenta entretanto, o completo preenchimento destes sítios permite que o hidrogênio permeie mais

rapidamente através da microestrutura. Este fenômeno está esquematicamente representado na Figura 38.

Observa-se uma estabilização nos valores de difusividade, nas regiões C, D e E, após o aumento da difusividade da região B para C. Observa-se também que, a difusividade volta a diminuir na região F, o que sugere que a concentração de hidrogênio está próxima do valor de saturação. Os valores de difusividade encontrados estão de acordo com o esperado, visto que os coeficientes de difusão encontrados na literatura para AISM variam de $2,5 \times 10^{-13}$ à $5,6 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, como mostrado na Tabela 4.

Os valores de solubilidade e permeabilidade encontrados estão na mesma ordem de grandeza dos valores obtidos por Franco [52] e Meyer [51], que estudaram a permeação do hidrogênio em um AISM em solução de NaCl 3,5% no lado de geração e de NaOH 0,1 M na detecção, e por Rezende [9], que estudou a permeação utilizando solução de NaOH 0,1 M em ambos os compartimentos da célula de permeação.

Tabela 10 – Valores de difusividade, solubilidade e permeabilidade obtidos para cada DDP aplicada no ensaio duplo potencioestático.

Região (DDP aplicada em mV/ECS)	Difusividade (m^2/s)	Solubilidade (mol_H/m^3)	Permeabilidade ($\text{mol}_H/\text{m} \cdot \text{s}$)
Região A (- 950)	-	-	-
Região B (- 1100)	$4,7 \times 10^{-13}$	62,6	$2,9 \times 10^{-11}$
Região C (- 1300)	$1,1 \times 10^{-12}$	88,0	$9,9 \times 10^{-11}$
Região D (- 1500)	$1,2 \times 10^{-12}$	77,6	$9,4 \times 10^{-11}$
Região E (- 1700)	$1,2 \times 10^{-12}$	15,7	$1,8 \times 10^{-11}$
Região F (- 2000)	$3,7 \times 10^{-13}$	64,4	$3,3 \times 10^{-11}$

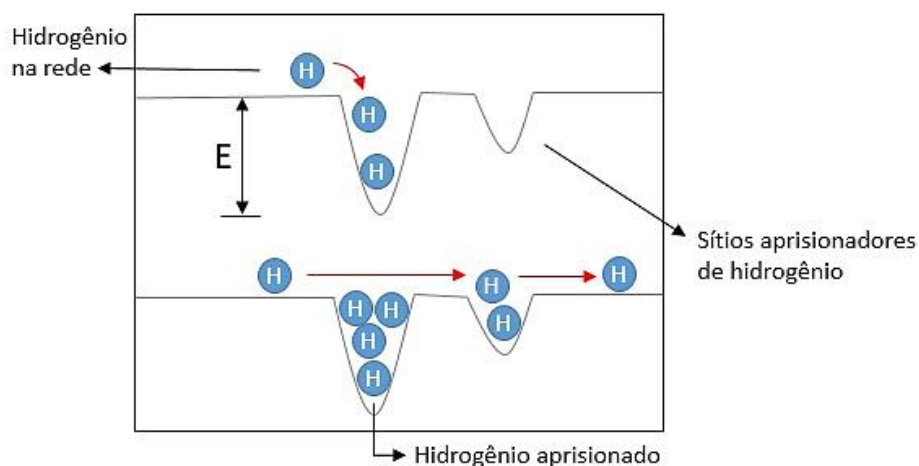


Figura 38 - Difusão do hidrogênio em função do preenchimento dos sítios aprisionadores.

4.2.2.2 Método de Degrau Potenciostático

O ensaio de permeação eletroquímica pelo método de degrau potenciostático foi realizado com a finalidade de obter dados para o cálculo da variação de potencial químico do hidrogênio na superfície da amostra do aço para cada DDP aplicada, ou seja, para cada incremento na concentração de hidrogênio. Posteriormente esses dados são utilizados nos cálculos de variação de energia interfacial e análise de grau de fragilização do aço em função do potencial químico do hidrogênio.

A Figura 39 mostra a curva obtida no ensaio de permeação pelo método de degrau potenciostático, indicando, para cada DDP aplicada na geração, uma variação de potencial eletroquímico (ΔE) medido na superfície da amostra no lado de detecção. Esta relação entre a concentração de hidrogênio e o potencial eletroquímico segue a Lei de Nernst, Equação 24. A variação do potencial eletroquímico medido corresponde à variação de potencial que o hidrogênio causa no sistema eletrólito-eletrodos ao adsorver e permear através da amostra. Analisando a curva obtida, observa-se:

- Região A - aplicação de DDP de -950 mV/ECS para geração de hidrogênio: Nesta região a fugacidade de hidrogênio é baixa e a variação do potencial eletroquímico medido é de aproximadamente 10 mV.
- Região B - aplicação de DDP de -1100 mV/ECS para geração de hidrogênio: O potencial eletroquímico medido é de 110 mV. Há um significativo aumento da variação de potencial em relação à região A, devido ao aumento da fugacidade de hidrogênio na geração.
- Região C - aplicação de DDP de -1300 mV/ECS para geração de hidrogênio: O potencial eletroquímico medido é de 130 mV. Houve um leve aumento do potencial em relação à região B, em função do novo aumento de fugacidade na geração.
- Região D - aplicação de DDP de -1500 mV/ECS para geração de hidrogênio: O potencial eletroquímico medido é de 100 mV. Houve uma leve redução da variação de potencial eletroquímico em relação às regiões B e C, devido à alta fugacidade e formação de bolhas de gás hidrogênio que podem prejudicar a adsorção do hidrogênio na superfície do material, como discutido anteriormente.

- Região E - aplicação de DDP de -1700 mV/ECS para geração de hidrogênio: O potencial eletroquímico medido é de 40 mV. A redução na variação do potencial eletroquímico medido pode estar associada ao gradual preenchimento dos sítios aprisionadores de hidrogênio nas etapas anteriores de permeação e à aproximação da concentração de saturação de hidrogênio no aço nas últimas etapas de permeação.
- Região F - aplicação de DDP de -2000 mV/ECS para geração de hidrogênio: Nesta região não foi possível observar variação de potencial eletroquímico, devido à provável saturação de hidrogênio no aço.

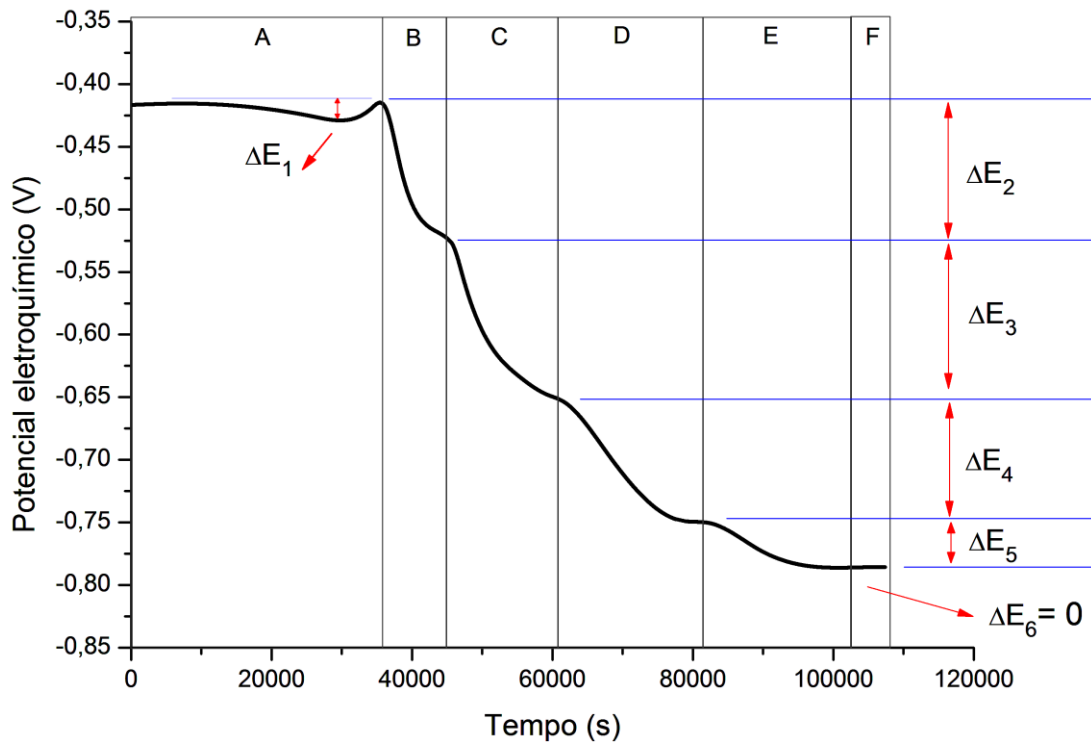


Figura 39 - Curva de permeação de hidrogênio pelo método de degrau potencioestático.

A Tabela 11 mostra os valores de variação de potencial eletroquímico (ΔE) medidos no ensaio para as etapas de -950 mV/ECS à -1700 mV/ECS e os valores de difusividade calculados através da Equação 28.

Observa-se um aumento da difusividade da região A para a região B, devido ao aumento de fugacidade. Entre as regiões B e C a difusividade aumenta da ordem de $10^{-13} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ para valores da ordem de $10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ devido ao rápido preenchimento dos sítios aprisionadores de hidrogênio, que torna a difusão mais rápida após o completo preenchimento. Para as regiões C e D, não há variação significativa de difusividade. Para a região E a difusividade volta a cair em função da provável saturação de hidrogênio do material. Estes fenômenos de aumento de difusividade com o preenchimento dos sítios aprisionadores de hidrogênio e redução da difusividade com a saturação são os mesmos que ocorrerão no ensaio de permeação pelo método duplo potencioestático, e foram discutidos anteriormente. Não foi possível obter valores para -2000 mV/ECS pois, não houve variação no potencial medido.

Tabela 11 - Valores de variação de potencial eletroquímico e difusividade para cada DDP aplicada utilizando a técnica de degrau potencioestático.

Região (DDP aplicada em mV/ECS)	ΔE (V)	Difusividade (m^2/s)
Região A (- 950)	$\Delta E_1 = 0,01$	$1,4 \times 10^{-13}$
Região B (- 1100)	$\Delta E_2 = 0,11$	$8,5 \times 10^{-13}$
Região C (- 1300)	$\Delta E_3 = 0,13$	$4,7 \times 10^{-12}$
Região D (- 1500)	$\Delta E_4 = 0,10$	$2,4 \times 10^{-12}$
Região E (- 1700)	$\Delta E_5 = 0,04$	$6,1 \times 10^{-13}$
Região F (- 2000)	-	-

A Figura 40 mostra as difusividades para os dois métodos de permeação eletroquímica utilizados e a Figura 41 mostra um comparativo entre a variação de potencial eletroquímico medido no ensaio de degrau potencioestático e a solubilidade calculada para o método de duplo potencioestático, ambas as variáveis se relacionam diretamente com a concentração de hidrogênio. A diferença entre estas duas técnicas está na forma como a medição é realizada no lado de detecção. Na técnica de permeação pelo método duplo potencioestático, a concentração na superfície da amostra na detecção é mantida igual à zero pela imposição de um potencial levemente anódico. Já na técnica de degrau potencioestático não há fluxo de corrente anódica e, em função da grande capacidade do metal em dissolver hidrogênio, comparado ao eletrólito, o hidrogênio não escapa da amostra em quantidades substanciais. Além disso, como não existe uma força externa atuando para remover o hidrogênio para o eletrólito, ele se mantém na superfície da membrana metálica [62]. A Figura 42 mostra,

esquemáticamente, os perfis de concentração característicos das duas técnicas, ilustrando as diferenças.

Além disso, o tempo total de ensaio é diferente para cada uma das técnicas. Na técnica de duplo potenciostático é necessário o preenchimento da superfície, já na técnica de degrau potenciostático é necessário o preenchimento do volume da amostra.

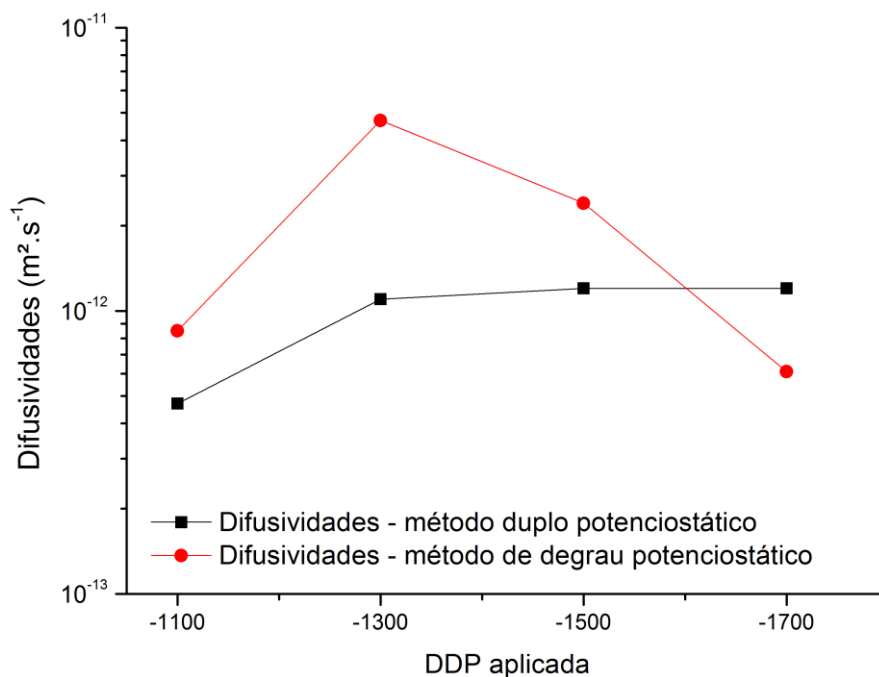


Figura 40 - Gráfico comparativo de difusividades pelos dois métodos de permeação.

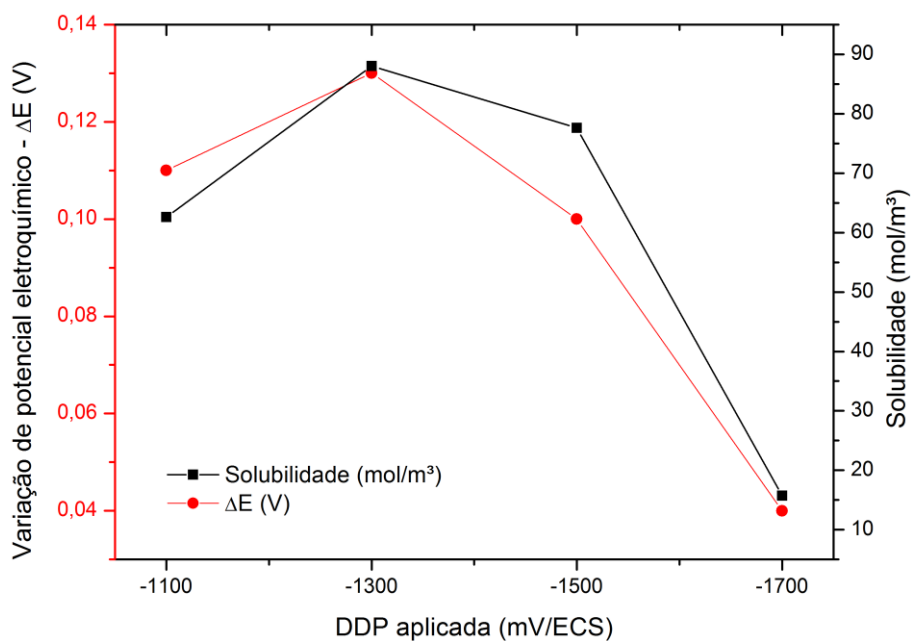


Figura 41 – Gráfico comparativo de variação de potencial eletroquímico medido e solubilidade para as duas técnicas de permeação.

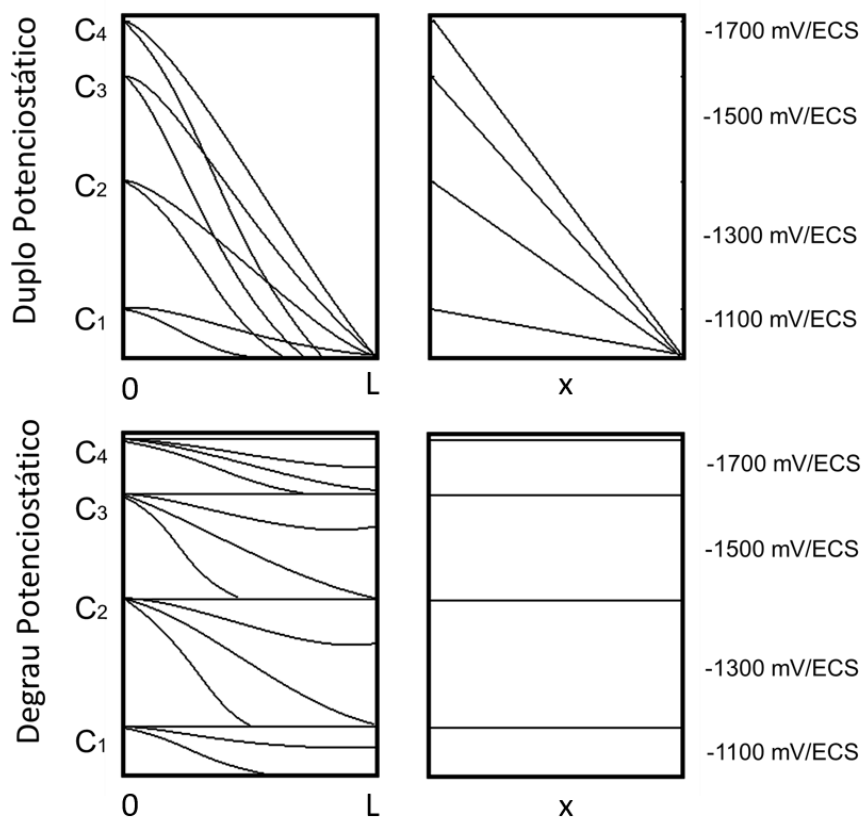


Figura 42 – Figura esquemática dos perfis de concentração das duas técnicas de permeação eletroquímica utilizadas.

4.3 DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA

Com o ensaio de dessorção à temperatura programada foi possível analisar qualitativamente os sítios aprisionadores de hidrogênio presentes no aço. A capacidade de armazenamento de hidrogênio na microestrutura do material está diretamente associada à natureza e à quantidade de interfaces presentes no material, uma maior quantidade de interfaces tende a solubilizar mais hidrogênio.

A Figura 43 apresenta o resultado obtido no ensaio de dessorção à temperatura programada para a amostra hidrogenada com aplicação de potencial catódico de -1100 mV/ECS para geração de hidrogênio. O espectro apresentou dois picos para a faixa de temperaturas analisada.

O ensaio de dessorção fornece informações a respeito da energia de ligação dos sítios aprisionadores de hidrogênio. Sabe-se que o hidrogênio aprisionado em um sítio fraco é liberado em temperaturas mais baixas e o hidrogênio aprisionado em sítios fortes é liberado em temperaturas mais altas, ou seja, é necessário o fornecimento de maior quantidade de energia para liberar o hidrogênio de um sítio aprisionador forte [74].

O pico encontrado em temperaturas mais altas mostra que o tempo de hidrogenação da amostra foi suficiente para aprisionar hidrogênio tanto em sítios aprisionadores fracos quanto em sítios mais fortes.

Neste ensaio não é possível diferenciar o hidrogênio difusível na rede do hidrogênio aprisionado em sítios fracos pois, as temperaturas de dessorção nestes dois casos são muito próximas. Com isso, só é possível diferenciar os sítios entre fortes e fracos pois, as temperaturas de dessorção são mais distantes, tornando possível a análise. Picos com elevada intensidade, como o primeiro pico encontrado em torno de 140°C, podem indicar a junção de vários picos, sendo assim, é interessante fazer a deconvolução do pico, como apresentado na Figura 44.

Com a análise dos picos deconvoluidos conclui-se que, o pico 1, encontrado em temperaturas em torno de 140°C é referente ao hidrogênio difusível na rede e o pico 2, em torno de 205°C, ao hidrogênio aprisionado em sítios aprisionadores do tipo fraco, como discordâncias, *clusters*, tensões elásticas e contornos de grãos. Já o pico 3, encontrado em temperaturas mais altas, em torno de 425°C, é referente a sítios aprisionadores mais fortes, que precisam de uma maior energia para vencer o aprisionamento. Considerando a microestrutura do AISM e dados da literatura [9,52,70], estes picos podem ser associados à dessorção do hidrogênio aprisionado nas interfaces entre austenita retida e a martensita revenida ou na interface entre a matriz e precipitados, como o TiN.

A austenita retida presente em AISM aumenta a solubilidade de hidrogênio drasticamente [48], e é apontada como um forte aprisionador de hidrogênio devido à sua baixa difusividade e elevada solubilidade de hidrogênio. A natureza da interface da austenita retida com a matriz martensítica bem como a sua morfologia influenciam no aprisionamento de hidrogênio. A austenita precipitada de forma fina gera interfaces mais coerentes com a matriz, sendo um aprisionador reversível de hidrogênio e, quando precipita de forma mais volumosa gera interfaces incoerentes, atuando como sítio irreversível [9]. A fragilização por hidrogênio dos AISM é afetada pela presença de

austenita retida no aço, uma vez que esta tende a reter maior quantidade de hidrogênio na rede [70].

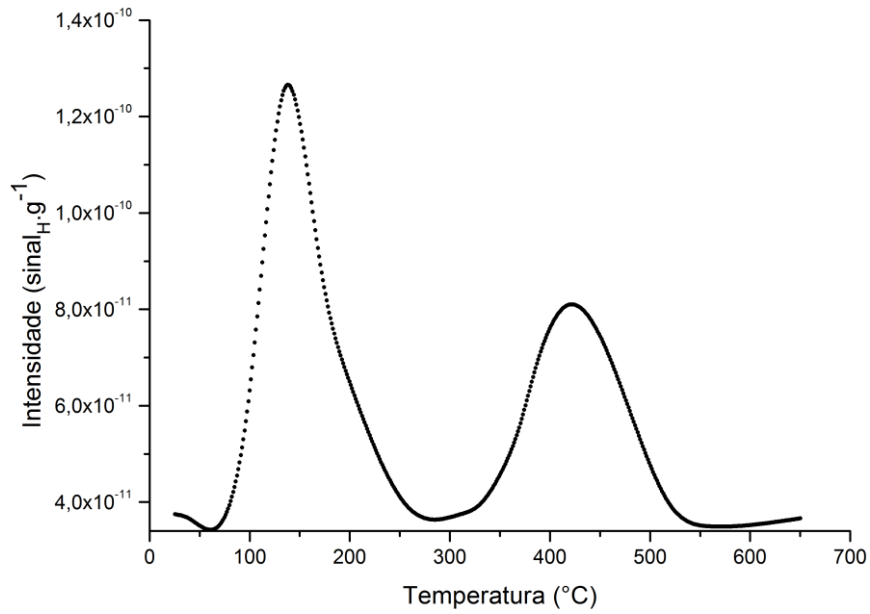


Figura 43 - Espectro de dessorção para a amostra hidrogenada com aplicação de -1100mV/ECS.

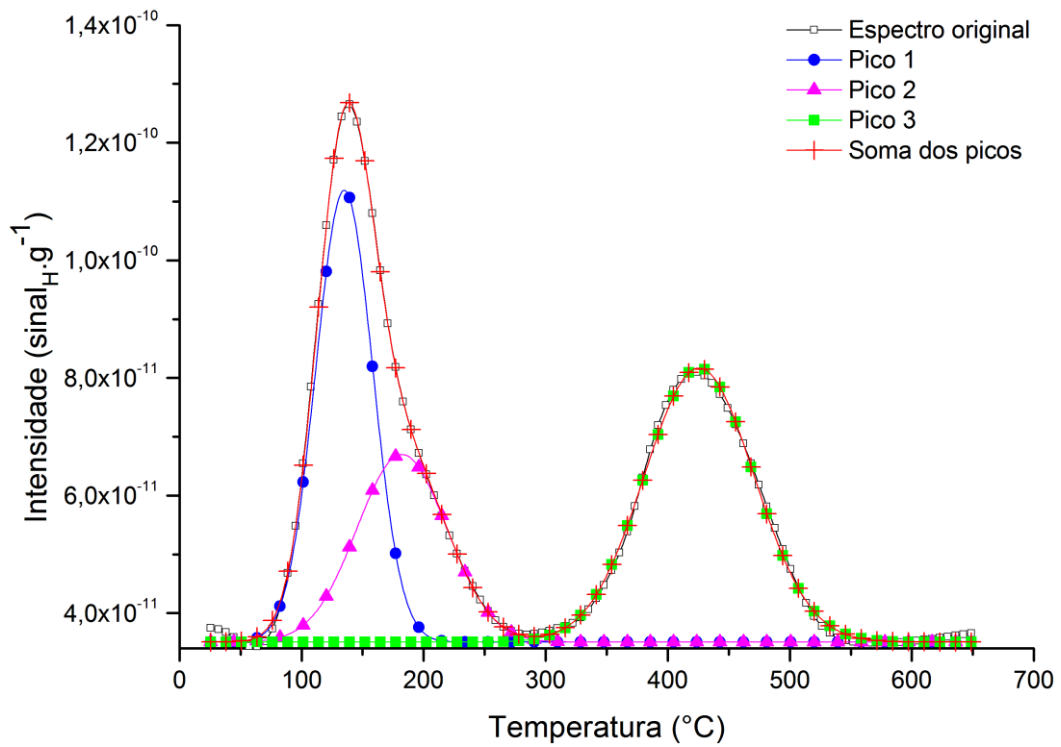


Figura 44 – Espectro de dessorção com a deconvolução dos picos.

A Tabela 12 apresenta a temperatura de cada pico, a faixa de temperatura em que cada pico ocorre e área de cada pico encontrado no ensaio de dessorção.

Tabela 12 – Temperatura, faixa de temperatura e área dos picos de dessorção encontrados.

1° pico			2° pico			3° pico		
T (°C)	ΔT (°C)	Área (°C/g)	T (°C)	ΔT (°C)	Área (°C/g)	T (°C)	ΔT (°C)	Área (°C/g)
140	50-215	68	205	145-260	44	425	300-510	55

Escobar *et al.* [75], estudaram o aprisionamento de hidrogênio através de ensaios de dessorção à temperatura programada em amostras de aços de alta resistência, como o aço *dual phase* (martensítico-ferrítico), aço TRIP (bainita-ferrita-austenita retida), aço FB (ferrita-bainita) e aço HSLA (*High Strength Low Alloy* – ferrita-perlita). Todos os aços apresentaram pico de dessorção em baixas temperaturas (em torno de 70 - 100°C), referente ao hidrogênio difusível ou aprisionado em sítios fracos. O único aço que apresentou pico de dessorção em altas temperaturas (em torno de 480°C) foi o aço TRIP, que possui austenita retida em sua microestrutura. Garcia *et al.* [7], estudaram um aço martensítico-ferrítico 14%Cr contendo austenita retida e observaram a presença de um pico de dessorção em torno de 490°C também referente à austenita retida. Sequeira [76], avaliou o aprisionamento de hidrogênio em um aço inoxidável super duplex (austenita-ferrita) e observou pico de dessorção em torno de 500°C indicando a liberação do hidrogênio das interfaces entre austenita e ferrita ou da austenita.

4.4 TRAÇÃO UNIAXIAL

A Figura 45 apresenta as curvas tensão-deformação de engenharia, obtidas nos ensaios de tração uniaxial dos corpos de prova do material como recebido (CR) e dos corpos de prova hidrogenados com aplicação de potenciais de -950 mV/ECS (H-950), -1100 mV/ECS (H-1100), -1300 mV/ECS (H-1300), -1500 mV/ECS (H-1500) e -1700 mV/ECS (H-1700).

À medida que se aumenta a DDP aplicada na hidrogenação observa-se uma gradual redução do percentual de alongamento do AISM. Observa-se que corpos de prova hidrogenados com aplicação de maiores potenciais catódicos de geração de hidrogênio apresentaram uma maior redução no percentual de alongamento, indicando a maior fragilização do material com o aumento da concentração de hidrogênio. O percentual total de redução do alongamento foi de aproximadamente 33%, considerando o alongamento do material como recebido e o do corpo de prova do material hidrogenado com aplicação de potencial de hidrogenação de -1700 mV/ECS, devido à maior geração e absorção de hidrogênio pelo material na hidrogenação. A Tabela 13 a Figura 46 apresentam o percentual de alongamento para cada DDP aplicada e a redução percentual no alongamento em relação ao material como recebido.

Kamur *et al.* [14] também observaram uma redução gradual na ductilidade de um aço inoxidável martensítico com 13% de Cr em função do aumento da concentração de hidrogênio no carregamento catódico prévio (0,05 M H₂SO₄) dos corpos de prova de tração.

Observa-se que os limites de escoamento ($\sigma_{L.E.}$) e de resistência ($\sigma_{L.R.}$) também variaram com aumento do potencial de hidrogenação. A Tabela 14 apresenta as tensões de escoamento e de resistência e as variações de cada uma destas em relação ao material como recebido, além da razão entre limite de escoamento e de resistência. Os maiores percentuais de variação foram de 8,5% abaixo do limite de escoamento para o material hidrogenado com -1500 mV/ECS e de 5,4% acima do limite de escoamento para o material hidrogenado com potencial de -1700mV/ECS, em relação ao aço como recebido, e de 10,1% abaixo do limite de resistência para o material hidrogenado com potencial de -1500mV/ECS e de 2,5% acima do limite de resistência para o material hidrogenado com potencial de -1700mV/ECS, em relação ao aço como recebido, como mostra a Tabela 14.

O hidrogênio pode agir de duas formas: O hidrogênio reduz a energia de formação de defeitos, favorecendo a nucleação de “*kinks*” nas discordâncias em espiral, a formação destes *kinks* leva a um aumento da mobilidade das discordâncias, aumentando a taxa de deformação e levando a uma redução de resistência ou um “amolecimento” do aço, induzido pelo hidrogênio [60,77]. Por outro lado, com o aumento da concentração de hidrogênio, ocorre a segregação destes átomos e formação de atmosferas de hidrogênio ao redor das discordâncias. Isto impede que as discordâncias se movimentem, aumentando a tensão necessária para a deformação plástica, resultando em um aumento de resistência do aço induzido pelo hidrogênio [77,78].

Observa-se que a razão entre o limite de escoamento e de resistência ($\sigma_{L.E.}/\sigma_{L.R.}$) tende a diminuir com o aumento do potencial aplicado na hidrogenação dos corpos de prova de tração, ou seja, os valores de limite de escoamento e de resistência tendem a se aproximar uns dos outros, indicando um crescente aumento da fragilização do aço causado pelo aumento da concentração de hidrogênio.

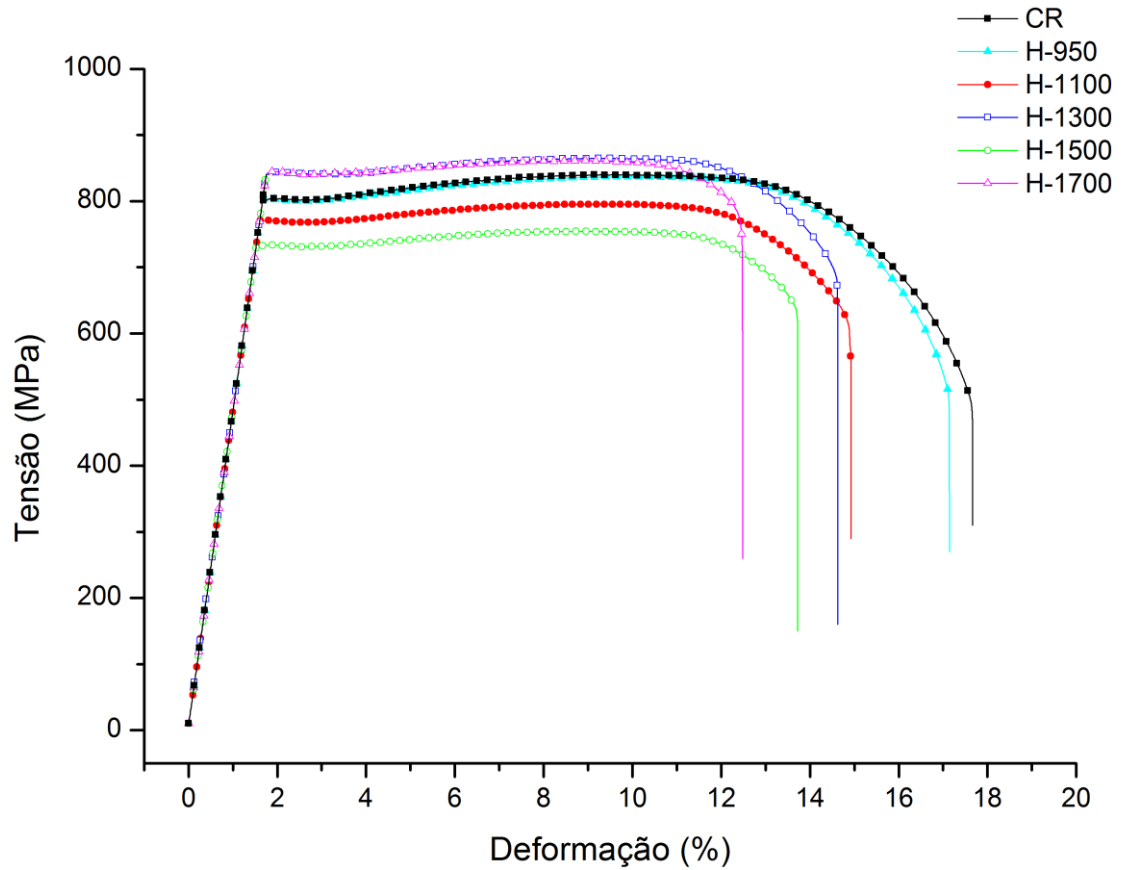


Figura 45 – Curvas tensão x deformação de engenharia.

Tabela 13 – Alongamento do aço e percentual de redução do alongamento em relação ao material como recebido.

Corpos de prova	Alongamento (%)	Redução do alongamento (%)
CR	15,9	0
H-950	15,5	2,5
H-1100	13,3	16
H-1300	12,5	21
H-1500	12,2	23
H-1700	10,7	33

Tabela 14 – Limite de escoamento e de resistência, variações percentuais em relação ao material como recebido e razão entre limite de escoamento e resistência.

Corpos de prova	$\sigma_{L.E.}$ (MPa)	Variação do $\sigma_{L.E.}$ (%)	$\sigma_{L.R.}$ (MPa)	Variação do $\sigma_{L.R.}$ (%)	$\frac{\sigma_{L.E.}}{\sigma_{L.R.}}$
CR	800	0	840	0	1,050
H-950	802	0,2 ⁽²⁾	837	0,4 ⁽²⁾	1,044
H-1100	770	3,8 ⁽²⁾	796	5,2 ⁽²⁾	1,034
H-1300	840	5,0 ⁽¹⁾	865	2,9 ⁽¹⁾	1,030
H-1500	732	8,5 ⁽²⁾	755	10,1 ⁽²⁾	1,031
H-1700	843	5,4 ⁽¹⁾	861	2,5 ⁽¹⁾	1,021

⁽¹⁾ – percentual de variação acima do limite de escoamento do aço como recebido.

⁽²⁾ – percentual de variação abaixo do limite de escoamento do aço como recebido.

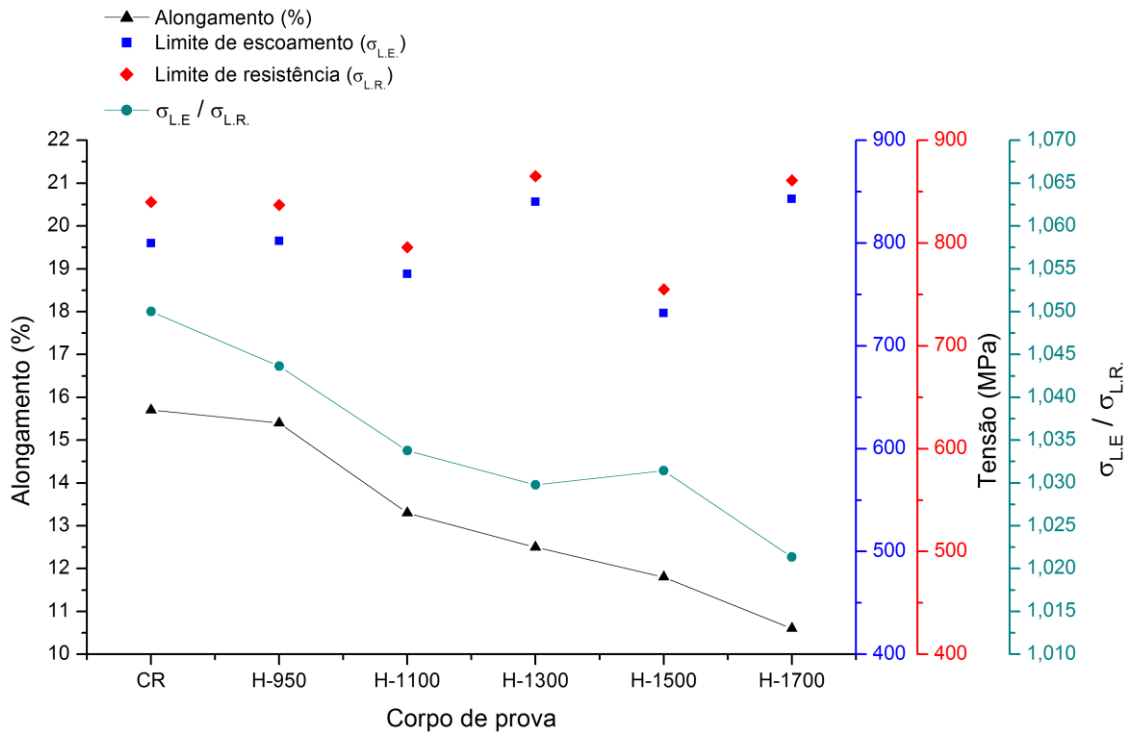


Figura 46 – Gráfico comparativo do alongamento percentual, limites de escoamento e resistência e razão entre limites de escoamento e resistência do aço para cada corpo de prova.

i. Cinética de deformação plástica

A partir dos dados de tensão e deformação de engenharia foi possível obter as tensões e deformações verdadeiras, através das Equações 38 e 39, com o objetivo de avaliar a cinética de deformação plástica do aço em função do aumento do potencial de hidrogenação. Sendo, σ_v a tensão de verdadeira, σ_{eng} a tensão de engenharia, ε_v a deformação verdadeira e ε_{eng} a deformação de engenharia [15,79].

$$\sigma_v = \sigma_{eng}(1 + \varepsilon_{eng}) \quad (38)$$

$$\varepsilon_v = \ln(1 + \varepsilon_{eng}) \quad (39)$$

A equação de Hollomon (Equação 40) é uma relação simples e de fácil utilização que é amplamente empregada para avaliar o comportamento plástico dos aços, onde K é o coeficiente de resistência ao escoamento e n é o expoente de encruamento do aço [15,79].

$$\sigma_v = K \varepsilon_v^n \quad (40)$$

Um gráfico duplo logarítmico (Equação 41) da tensão verdadeira pela deformação verdadeira até a carga máxima irá resultar em uma linha reta, caso a Equação 38 seja satisfeita. A inclinação desta reta é n . Para $n = 0$, o material é considerado como sólido perfeitamente plástico e para $n = 1$, sólido elástico.

$$\ln \sigma = \ln K + n \ln \varepsilon \quad (41)$$

Para a grande maioria dos metais o valor de n fica na faixa de $0,1 < n < 0,5$. O valor de n quantifica a capacidade do material em distribuir a deformação uniformemente. Quanto maior for a capacidade de encruamento maior será a distribuição das deformações durante a deformação, retardando a estrição. O valor de n é sensível a tratamentos térmicos, geralmente é maior para materiais recozidos e menor para materiais trabalhados a frio [79]. Em geral, n aumenta com a redução do nível de resistência e com o decréscimo da mobilidade das discordâncias [79].

A Tabela 15 apresenta os valores de n e K obtidos. Observa-se que o material como recebido apresentou o maior valor de n . Os corpos de prova do material hidrogenado com baixos potenciais catódicos, como -950 mV/ECS e -1100 mV/ECS, apresentaram um expoente de encruamento levemente menor, em função da presença do hidrogênio que reduziu a ductilidade e causou variações no limite de escoamento do aço. Já para maiores potenciais de hidrogenação, -1300mV/ECS e -1500mV/ECS, há uma queda brusca do valor de n . Para o corpo de prova hidrogenado com aplicação de potencial de -1700mV/ECS o valor de n é maior em função do aumento do limite de escoamento. O mesmo comportamento é observado para o coeficiente de resistência (K). Quanto maior o expoente de encruamento, maior a diferença percentual entre o limite elástico e o limite de resistência ao escoamento. Aços de microestrutura ferrítica apresentam expoente de encruamento (n) em torno de 0,2 [76,80]. O gráfico da Figura 47 apresenta os valores de n e K obtidos para cada corpo de prova de tração.

Tabela 15 – Expoente de encruamento e coeficiente de resistência.

Corpos de prova	n	k
CR	0,20	7,3
H-950	0,19	7,3
H-1100	0,19	7,2
H-1300	0,14	7,2
H-1500	0,10	6,9
H-1700	0,16	7,2

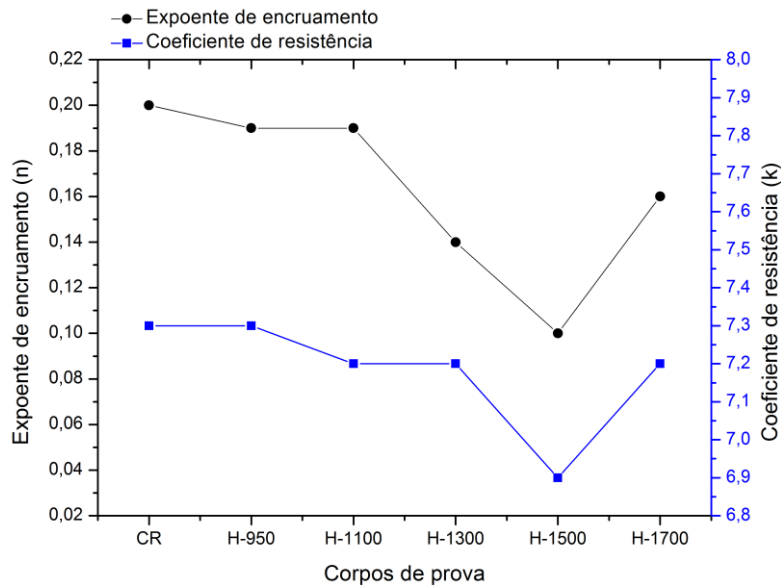
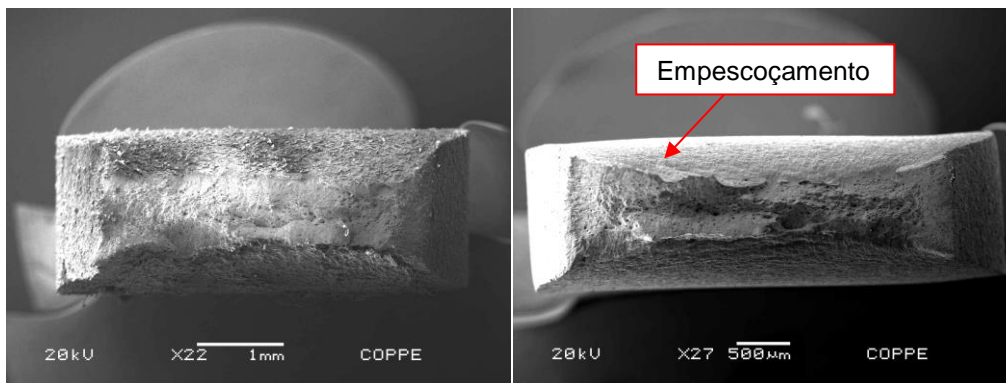


Figura 47 – Exponente de encruamento para cada corpo de prova em diferentes condições de hidrogenação.

4.4.1 Análise Fractográfica

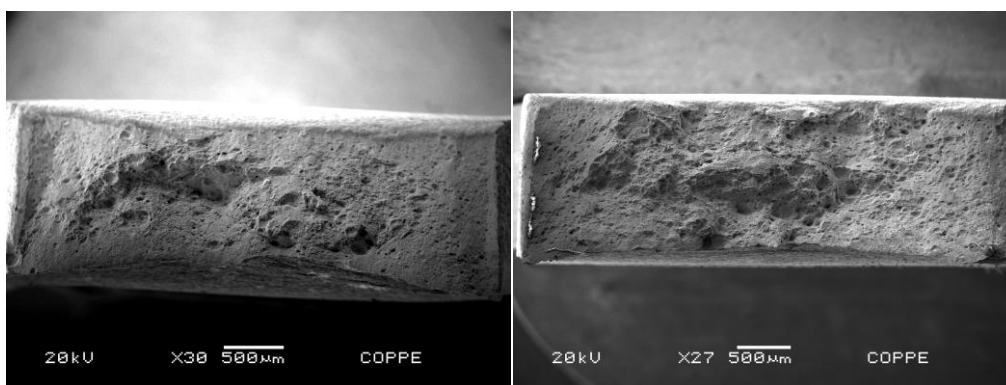
A superfície de fratura de um material contém evidências do histórico de carregamento, efeitos do meio ambiente e qualidade do material, o que permite avaliar a causa de falha e modo de fratura [81].

A Figura 48 apresenta as fractografias, em uma vista normal à superfície de fratura, realizadas por MEV com pequenos aumentos (20 – 30x), dos corpos de prova após ensaios de tração uniaxial. Para o corpo de prova do material como recebido (Figura 47 a) e para o corpo de prova hidrogenado com aplicação de potencial catódico de -950 mV/ECS (Figura 47 b), é possível observar que houve um empescoçamento acentuado com alto percentual de área reduzida, o que demonstra a maior capacidade de deformação do material, consistente com comportamento dúctil. Para os corpos de prova hidrogenados com aplicação de maiores potenciais, desde -1100 mV/ECS à -1700 mV/ECS (Figura 47 c até Figura 47 f), o grau de empescoçamento foi bem pequeno, mostrando a redução da capacidade de deformação ou de ductilidade do material.



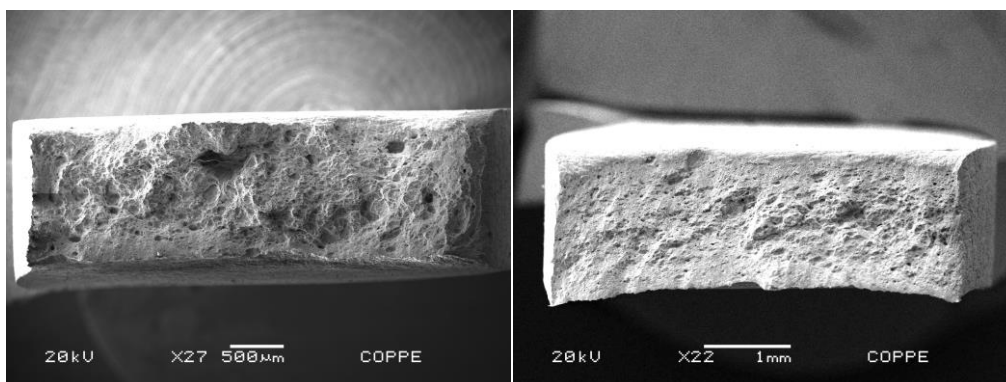
a) Como recebido

b) -950 mV/ECS



c) -1100 mV/ECS

d) -1300 mV/ECS



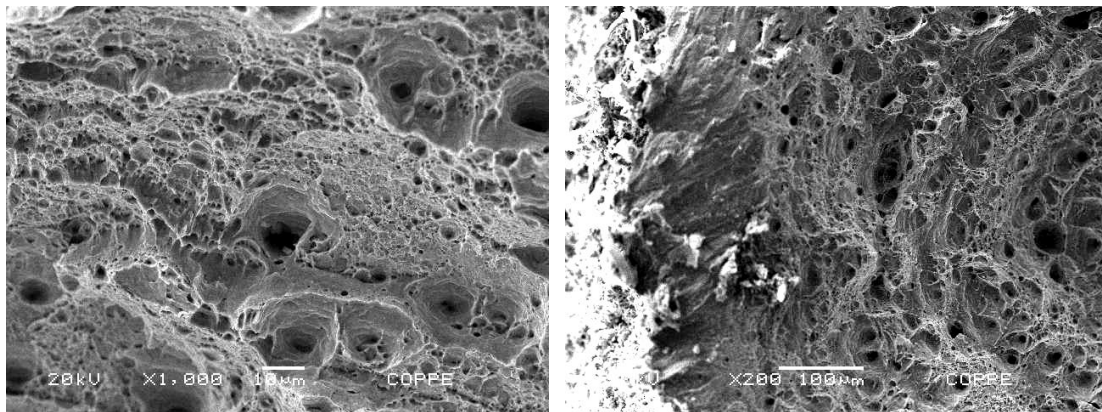
e) -1500 mV/ECS

f) -1700 mV/ECS

Figura 48 – Fractografias mostrando o grau de empençoamento para cada corpo de prova.

ii. Material como recebido

A Figura 49 apresenta as fractografias do corpo de prova de tração do material como recebido. A superfície de fratura apresenta elevada deformação e a presença de muitos micro vazios (*dimples*), característicos de fratura dúctil, na qual há a formação e o coalescimento dos micro vazios. Esta morfologia aparece tanto no centro, como pode ser observado em a), quanto nas bordas da superfície de fratura, como pode ser visto em b). Em uma primeira aproximação, a profundidade dos *dimples* pode refletir a ductilidade do material. *Dimples* profundos são relacionados a uma alta ductilidade [82].



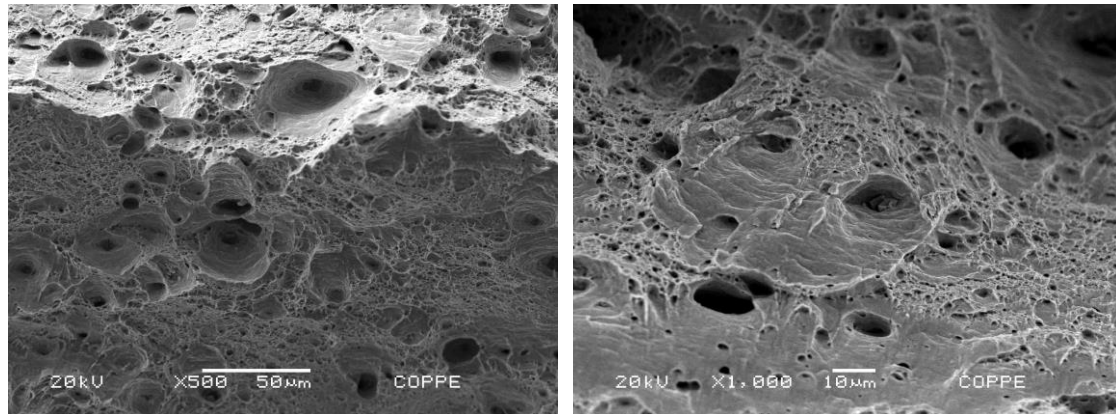
a)

b)

Figura 49 – Fractografias do material como recebido, a) aumento de 1000 x – centro da superfície de fratura, b) aumento de 200 x – borda da superfície de fratura.

i. Corpo de prova hidrogenado com aplicação de -950 mV/ECS

A Figura 50 mostra a superfície de fratura do material hidrogenado com aplicação de DDP de -950 mV/ECS. Esta superfície de fratura também apresenta elevada deformação e a presença de muitos *dimples* característicos de fratura dúctil, tanto no centro da superfície de fratura, como pode ser observado em a), quanto na borda, como pode ser observado em b). Foram observadas poucas regiões com aspecto de fratura frágil. A baixa geração de hidrogênio com a aplicação do potencial catódico de -950 mV/ECS não levou a uma significativa fragilização do material. Em b) observa-se *dimples* alongados e parabólicos que indicam a ação de tensão de cisalhamento [82].



a)

b)

Figura 50 - Fractografias do material hidrogenado com aplicação de -950 mV/ECS , a) aumento de $500 \times$ – centro da superfície de fratura, b) aumento de $1000 \times$ – borda da superfície de fratura.

ii. Corpo de prova hidrogenado com aplicação de -1100 mV/ECS

A Figura 51 mostra as fractografias do corpo de prova de tração hidrogenado com aplicação de DDP de -1100 mV/ECS . A superfície apresenta *dimples*, característicos de fratura dúctil, mas também regiões de aspecto menos bem definido, zonas mais lisas ou de aspecto misto, características de fratura frágil por clivagem ou quase-clivagem. Observa-se que essas zonas mais lisas aparecem em toda a superfície de fratura, inclusive no centro, como pode ser visto em *a)* e *b)*, mas tendem a ocorrer principalmente nas bordas do corpo de prova, como pode ser visto na imagem *c)*, isso se deve a evolução da hidrogenação a partir da superfície externa do corpo de prova.

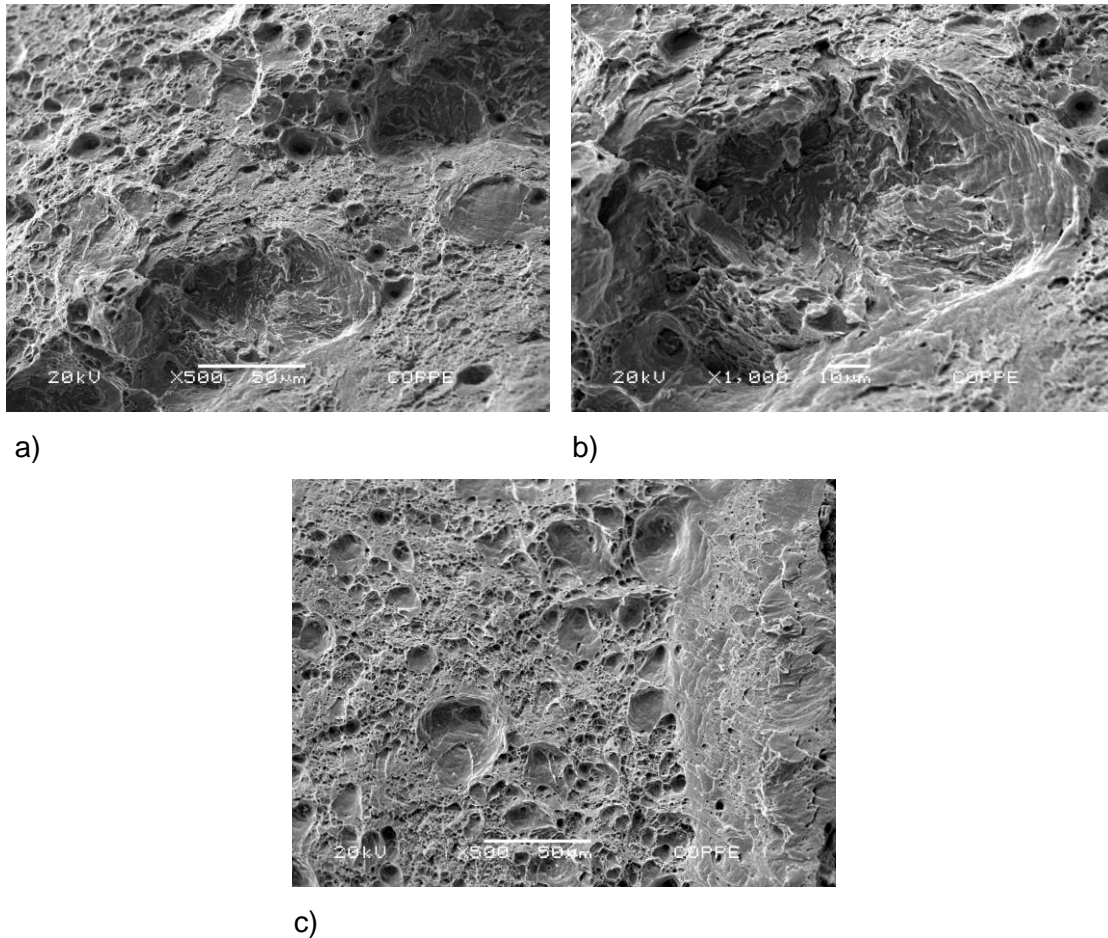


Figura 51 - Fractografias do material hydrogenado com aplicação de -1100 mV/ECS, a) aumento de 500 x – centro da superfície de fratura, b) aumento de 1000 x – centro da superfície de fratura, c) aumento de 500 x – borda da superfície de fratura .

iii. Corpo de prova hydrogenado com aplicação de -1300 mV/ECS

A Figura 52 mostra as fractografias do corpo de prova de tração hydrogenado com aplicação de -1300 mV/ECS de DDP. Observa-se a presença de *dimples*, mas também regiões mais lisas ou mistas, características de fratura frágil por clivagem ou quase-clivagem por toda a superfície do corpo de prova, inclusive no centro da superfície de fratura, como pode ser visto em a), sendo mais acentuada nas bordas em função da evolução da hidrogenação a partir da superfície externa, como pode ser observado em b). Em c) é possível observar a presença de cavidades maiores que um *dimple*, das quais foram arrancados precipitados durante o processo de fratura do corpo de prova. Estas inclusões podem ser locais de origem da fratura, uma vez que o hidrogênio tende a se acumular preferencialmente nestas regiões de interface entre o precipitado e a matriz.

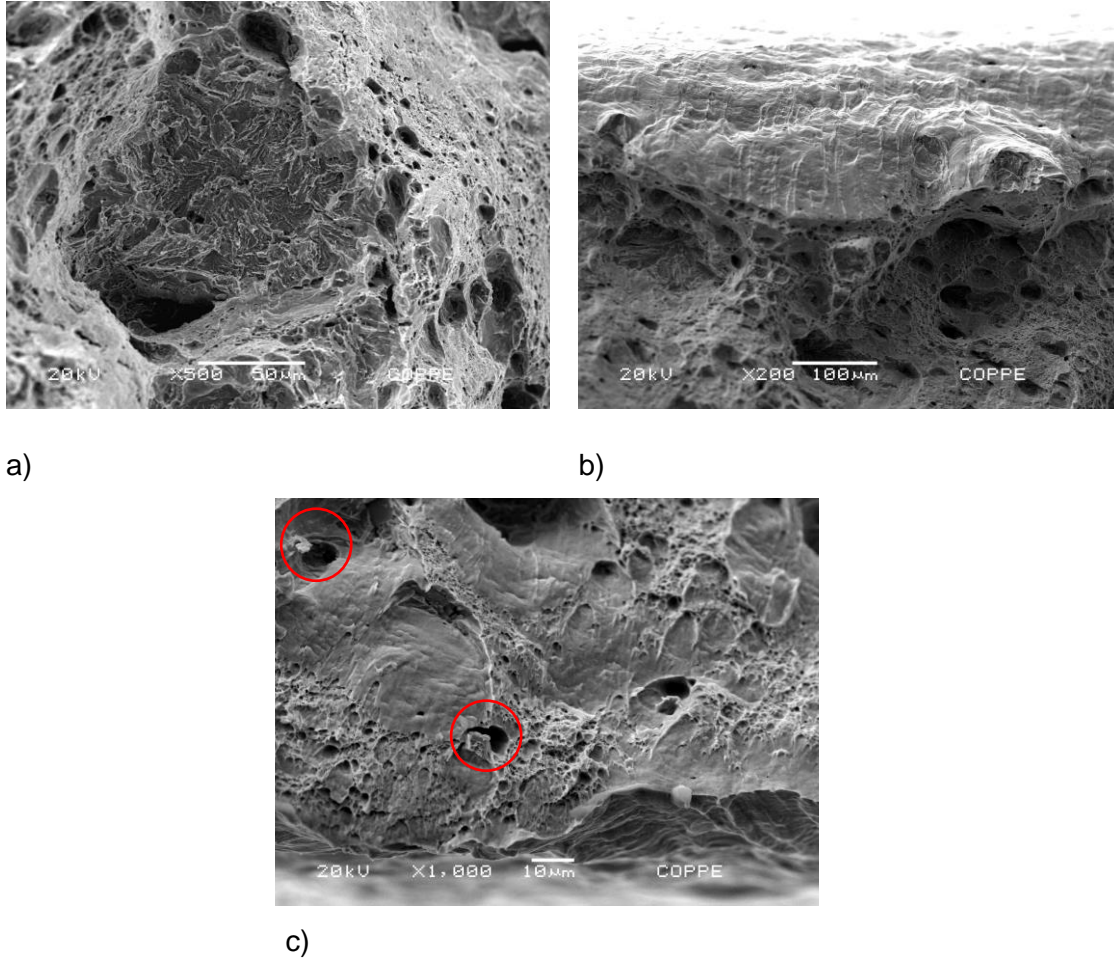


Figura 52 - Fractografias do material hidrogenado com aplicação de -1300 mV/ECS , a) aumento de 500 x – centro da superfície de fratura, b) aumento de 200 x – borda da superfície de fratura, c) aumento de 1000 x – inclusões na região da borda da superfície de fratura.

iv. Corpo de prova hidrogenado com aplicação de -1500 mV/ECS

A Figura 53 mostra as fractografias do corpo de prova de tração hidrogenado com aplicação de -1500 mV/ECS de DDP. Observa-se a presença de *dimples*, mas também regiões mais lisas características de fratura frágil e regiões mistas em toda a superfície, inclusive no centro da superfície de fratura, como pode ser visto em a). Sendo que as regiões mais lisas tendem a ser mais acentuadas nas bordas, como pode ser observado em b), isto ocorre em função da evolução da hidrogenação. Em c) observa-se a presença de cavidades de onde foram removidos precipitados que podem ser a origem da fratura, uma vez que são locais preferenciais para o acúmulo de hidrogênio.

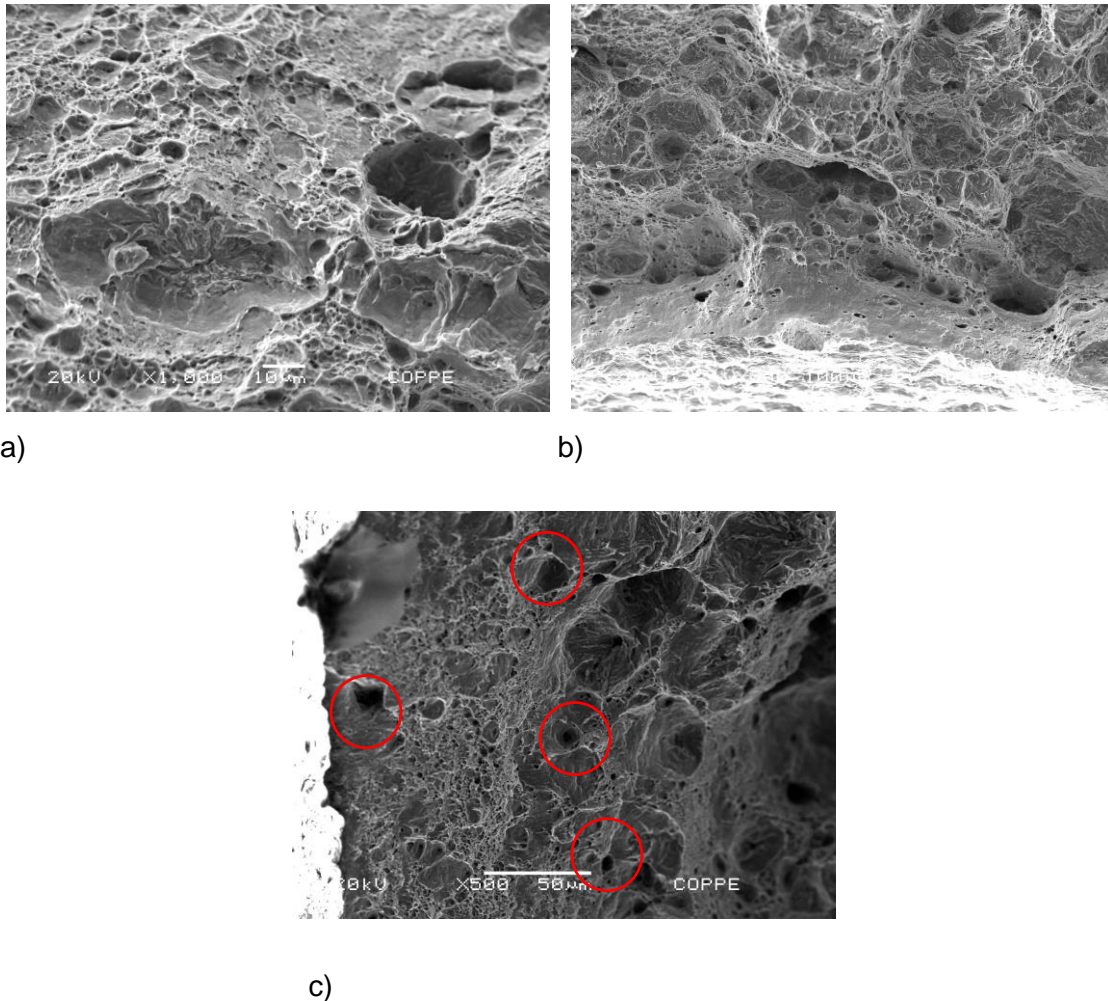


Figura 53 – Fractografias do material hidrogenado com aplicação de -1500 mV/ECS, a) aumento de 1000 x – centro da superfície de fratura, b) aumento de 200 x – borda da superfície de fratura, c) inclusões na região da borda da superfície de fratura.

v. Corpo de prova hidrogenado com aplicação de -1700 mV/ECS

A Figura 54 mostra as fractografias do corpo de prova de tração hidrogenado com aplicação de potencial catódico de -1700 mV/ECS. Observa-se a presença de poucos *dimples*. A superfície apresenta regiões mais lisas ou mistas, características de fratura frágil por clivagem ou quase-clivagem, por toda a superfície de fratura, como pode ser observado em, inclusive no centro da superfície, como pode ser observado em a). Observa-se a formação de rios de clivagem, indicado em a). As regiões mais lisas tendem a ser mais acentuadas nas bordas da superfície de fratura, como pode ser observado em b), isto ocorre em função da evolução da hidrogenação a partir da superfície externa da amostra do aço. Na imagem c) pode ser observada uma região conhecida como olho de peixe (*fish eye*), que são regiões de fratura frágil que

geralmente iniciam e crescem a partir de um defeito macroscópico localizado no seu centro, como um vazio, uma inclusão ou um carbeto [82], neste caso um nitreto de titânio (TiN) de formato poliédrico. A fratura frágil tende a crescer radialmente e ao redor do olho de peixe. Olhos-de-peixe se formam em regiões nas quais o limite de escoamento foi excedido, são manifestações da fragilização por hidrogênio [83].

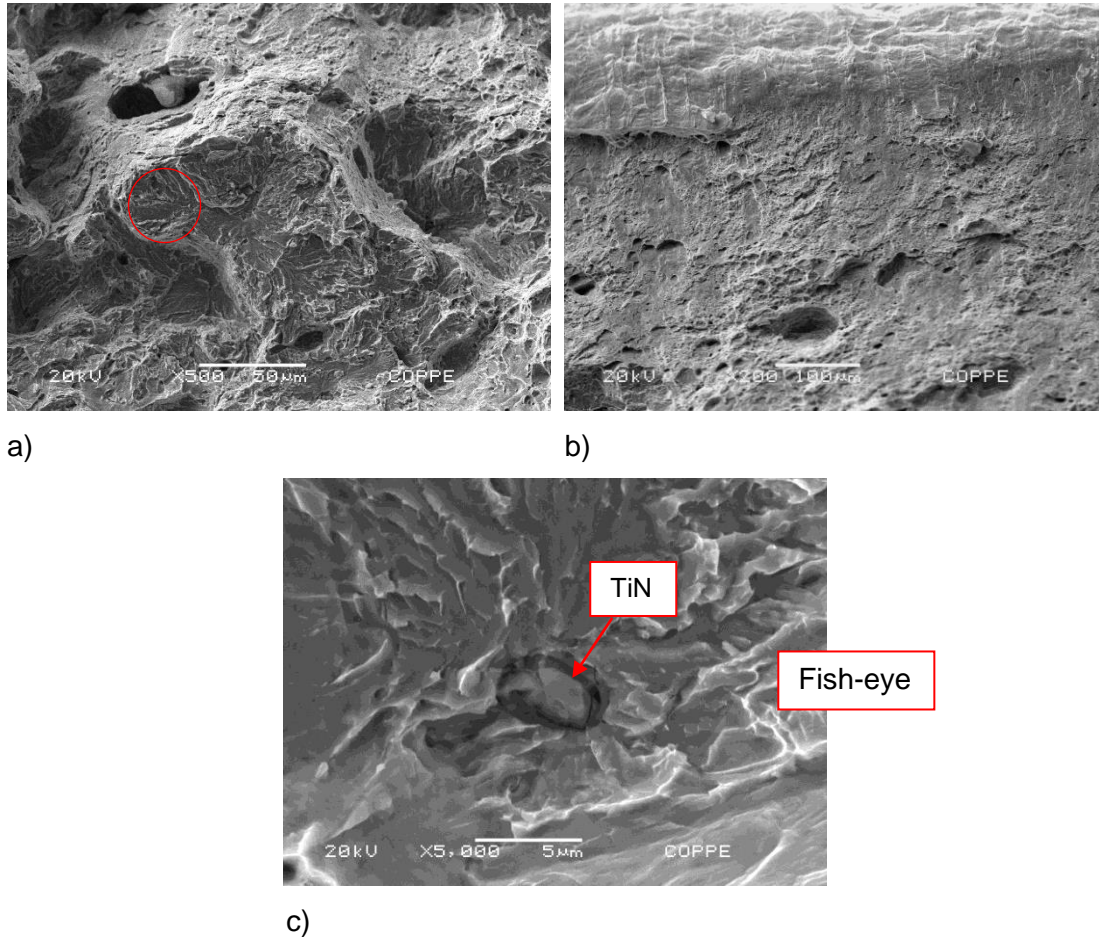


Figura 54 - Fractografias do material hidrogenado com aplicação de -1700 mV/ECS, a) aumento de 500 x – centro da superfície de fratura, b) aumento de 200 x – borda da superfície de fratura, c) fratura do tipo olho de peixe (*fish eye*).

4.5 POTENCIAL QUÍMICO E ENERGIA INTERFACIAL

O objetivo do presente trabalho é estudar a fragilização do aço inoxidável super martensítico pelo hidrogênio através da teoria da redução da energia interfacial, apresentada anteriormente. Esta teoria está baseada no fato de que o hidrogênio, ao se acumular em uma determinada superfície ou interface, causa uma redução da energia interfacial que pode levar à fragilização do material. A energia interfacial tem relação direta com a concentração de hidrogênio naquela interface e o seu potencial químico. A medida em que a energia interfacial é reduzida o trabalho necessário para a criação de novas superfícies no processo de fratura frágil também é reduzido. Sendo assim, a propagação de trincas pré-existentes no material é facilitada.

Para o estudo da redução da energia interfacial causada pela presença do hidrogênio é necessário o cálculo das Equações 21 e 23. A Equação 21 é a equação que relaciona o potencial químico do hidrogênio com as concentrações de hidrogênio e com o parâmetro de interação entre os átomos, W . Desta equação pode ser obtido o valor de W , a partir dos valores de potencial químico obtidos com os ensaios de permeação eletroquímica pelo método de degrau potencioestático. A Equação 23 é a equação da energia interfacial, que é função das concentrações de hidrogênio e de W . Conhecendo-se o valor de W a energia interfacial pode ser calculada.

Para os cálculos não foram consideradas as etapas de aplicação de DDP de -950 mV/ECS e -2000 mV/ECS uma vez que, para estes potenciais não houve variação de fluxo ou de potencial eletroquímico medido.

Para os cálculos foram utilizados os potenciais químicos do hidrogênio (kJ/mol) na superfície da amostra, obtidos através da Equação 29 a partir dos valores de variação de potencial eletroquímico (V) medido no ensaio de permeação eletroquímica pelo método de degrau potencioestático. Estes valores são apresentados na Tabela 16. Considera-se a situação de equilíbrio, onde o potencial químico das espécies segregadas é constante em todo o volume do material, ou seja, o potencial químico do hidrogênio na superfície da amostra é o mesmo para qualquer interface no interior do material.

Para cada etapa do ensaio de permeação eletroquímica foi estabelecida nova concentração de hidrogênio, sendo assim, a concentração de hidrogênio para cada nova etapa é a soma das concentrações das etapas anteriores. O mesmo acontece para o

potencial químico de cada etapa, que deve ser somado aos anteriores, como apresentado na Tabela 17, onde $\Delta\mu_{(-1100mV)}$ é o potencial químico da etapa na qual foi aplicada a DDP de -1100 mV/ECS para a geração de hidrogênio, $\Delta\mu_{(-1300mV)}$ é o potencial químico da etapa na qual foi aplicada a DDP de -1300 mV/ECS para a geração de hidrogênio, $\Delta\mu_{(-1500mV)}$ é o potencial químico da etapa na qual foi aplicada a DDP de -1500 mV/ECS e $\Delta\mu_{(-1700mV)}$ é o potencial químico da etapa na qual foi aplicada a DDP de -1700 mV/ECS.

Tabela 16 – Potencial eletroquímico e potencial químico para cada DDP aplicada.

DDP aplicada (mV/ECS)	ΔE (V)	$\Delta\mu$ (kJ/mol)
- 1100	$\Delta E_2 = 0,11$	10,61
- 1300	$\Delta E_3 = 0,13$	12,54
- 1500	$\Delta E_4 = 0,10$	9,65
- 1700	$\Delta E_5 = 0,04$	3,86

Tabela 17 – Definição do potencial químico para cada etapa e potencial químico calculado em kJ/mol.

Definição de $\Delta\mu_i$	$\Delta\mu$ (kJ/mol)
$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_{(-1100mV)}$	10,61
$\Delta\mu_2 = \Delta\mu_{(-1100mV)} + \Delta\mu_{(-1300mV)}$	23,15
$\Delta\mu_3 = \Delta\mu_{(-1100mV)} + \Delta\mu_{(-1300mV)} + \Delta\mu_{(-1500mV)}$	32,80
$\Delta\mu_4 = \Delta\mu_{(-1100mV)} + \Delta\mu_{(-1300mV)} + \Delta\mu_{(-1500mV)} + \Delta\mu_{(-1700mV)}$	36,67

Outro parâmetro necessário para os cálculos de energia interfacial é o excesso de átomos de soluto segregados na superfície ou interface, Γ_i , em mol/m², ou seja, a concentração de hidrogênio na superfície [84]. Esta concentração é obtida através da Equação 26. A Tabela 18 apresenta os valores calculados.

Tabela 18 – Quantidade de hidrogênio calculada para cada DDP aplicada.

DDP aplicada (mV/ECS)	Quantidade de H (mol _H /m ²)
-1100	1,47 x 10 ⁻³
-1300	3,79 x 10 ⁻³
-1500	2,00 x 10 ⁻³
-1700	0,27 x 10 ⁻³
	Total:
	7,53 x 10 ⁻³

O excesso de átomos de soluto ou a concentração de hidrogênio em cada etapa é a soma das concentrações das etapas anteriores, como mostra a Tabela 19. Onde $\Gamma_4 = \Gamma_{sat}$ é o excesso de átomos de soluto ou a concentração de hidrogênio, na última etapa de permeação, ou seja, na etapa na qual foi aplicada a DDP de -1700 mV/ECS para a geração de hidrogênio, sendo considerada a concentração de saturação.

Tabela 19 - Valores de excesso de soluto segregado ou concentração.

Definição de Γ_i	Γ_i (mol/m ²)
$\Gamma_1 = \text{concentração}_{(-1100\text{ mV})}$	1,47 x 10 ⁻³
$\Gamma_2 = \text{concentração}_{(-1100\text{ mV})} + \text{concentração}_{(-1300\text{ mV})}$	5,26 x 10 ⁻³
$\Gamma_3 = \text{concentração}_{(-1100\text{ mV})} + \text{concentração}_{(-1300\text{ mV})} + \text{concentração}_{(-1500\text{ mV})}$	7,26 x 10 ⁻³
$\Gamma_4 = \text{concentração}_{(-1100\text{ mV})} + \text{concentração}_{(-1300\text{ mV})} + \text{concentração}_{(-1500\text{ mV})} + \text{concentração}_{(-1700\text{ mV})}$	7,53 x 10 ⁻³

Utilizando a Equação 21 foram calculados os valores de W a serem utilizados no cálculo da energia interfacial. A Tabela 20 apresenta os valores de W obtidos. Valores positivos de W correspondem a uma interação repulsiva entre as espécies segregadas na interface [4].

Tabela 20 - Valores calculados de W.

DDP aplicada (mV/ECS)	$\Delta\mu$ (kJ/mol)	W (kJ/mol)
-1100	10,61	35,9
-1300	23,15	22,9
-1500	32,80	66,4
-1700	36,67	saturação

A variação da energia interfacial, ou a energia interfacial em relação a uma energia de referência na qual o material está livre de hidrogênio, ou não existe acúmulo de hidrogênio nas interfaces ($\Delta\gamma = \gamma - \gamma_0$), foi calculada através da Equação 23 e os resultados são apresentados na

Tabela 21. Observa-se uma redução da variação da energia interfacial com o aumento do potencial aplicado para a geração de hidrogênio e, conseqüentemente, do potencial químico do hidrogênio.

Kirchheim [60], obteve o valor de variação de energia para a formação de discordâncias em FeAl de $-1,3 \times 10^{-10}$ J/m em função da presença de hidrogênio, para um excesso de átomos de hidrogênio segregados de $6,7 \times 10^{-15}$ mol/m e um potencial químico de hidrogênio de 19,3 kJ/mol, correspondente a uma variação de potencial eletroquímico na geração de hidrogênio de -900 mV para -1100 mV.

Tabela 21 – Valores obtidos de energia interfacial.

DDP aplicada (mV/ECS)	$\Delta\mu$ (kJ/mol)	$\Delta\gamma$ (J/m²)
-1100	10,61	-14,5
-1300	23,15	-107,08
-1500	32,80	-528,7
-1700	36,67	-

A Tabela 22 apresenta os valores de variação de potencial químico do hidrogênio, a fração de preenchimento da superfície/interface ou grau de preenchimento dos sítios aprisionadores de hidrogênio ($\frac{\Gamma_l}{\Gamma_{sat}}$) e a variação da energia interfacial ($\Delta\gamma$). Observa-se uma redução da energia interfacial com o aumento do potencial químico do hidrogênio e a fração preenchida dos sítios aprisionadores de hidrogênio ou o

preenchimento das interfaces. Observa-se que com a aplicação de um potencial catódico para geração de hidrogênio de -1100 mV/ECS cerca de 19% das interfaces está preenchida, para o potencial catódico de -1300 cerca de 70% está preenchida, 90% de preenchimento com a DDP de -1500 mV/ECS e $\frac{\Gamma_i}{\Gamma_{sat}} = 1$ para a DDP de -1700 mV/ECS onde a concentração de saturação foi atingida.

Tabela 22 – Potencial químico, preenchimento dos sítios aprisionadores de hidrogênio e energia interfacial.

DDP aplicada (mV/ECS)	$\Delta\mu$ (kJ/mol)	$\frac{\Gamma_i}{\Gamma_{sat}}$	$\Delta\gamma$ (J/m ²)
-1100	10,61	0,19	-14,5
-1300	23,15	0,70	-107,08
-1500	32,80	0,96	-528,7
-1700	36,67	1	-

A Figura 55 mostra a variação de energia interfacial em função do potencial químico do hidrogênio. Conforme esperado, o aumento do potencial químico do hidrogênio levou a uma redução da energia interfacial como descrito por Kirchheim [4,60] em seus trabalhos.

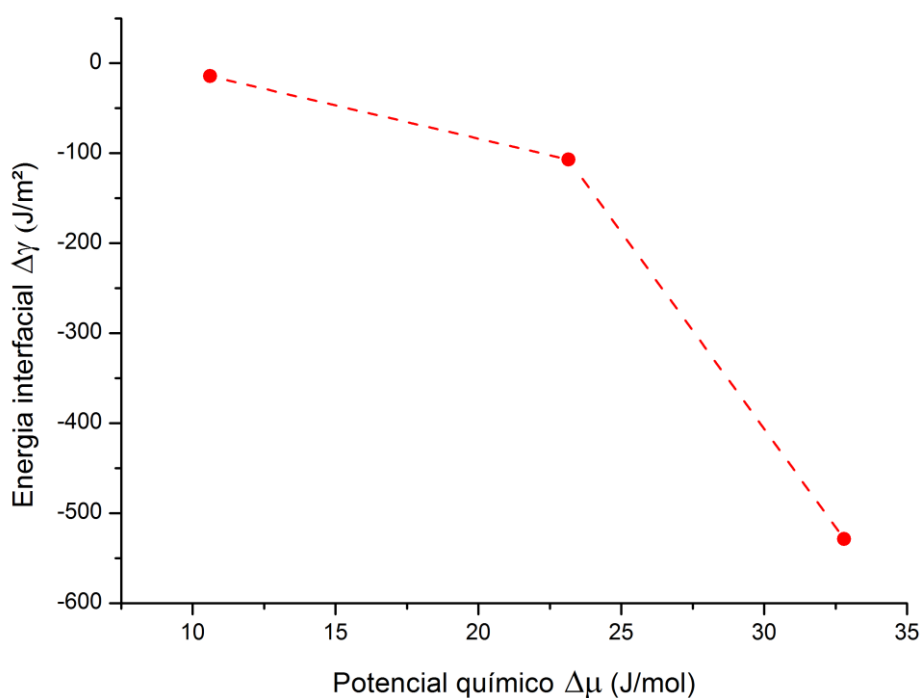


Figura 55 – Energia interfacial em função do potencial químico de hidrogênio.

O gráfico da Figura 56 apresenta a relação entre a energia interfacial, a fração de preenchimento dos sítios aprisionadores ou das interfaces e o potencial químico do hidrogênio. Observa-se que, com o aumento da fração de preenchimento das interfaces ou o preenchimento dos sítios aprisionadores de hidrogênio do material, há uma redução da energia interfacial, como descrito por Kirchheim [4].

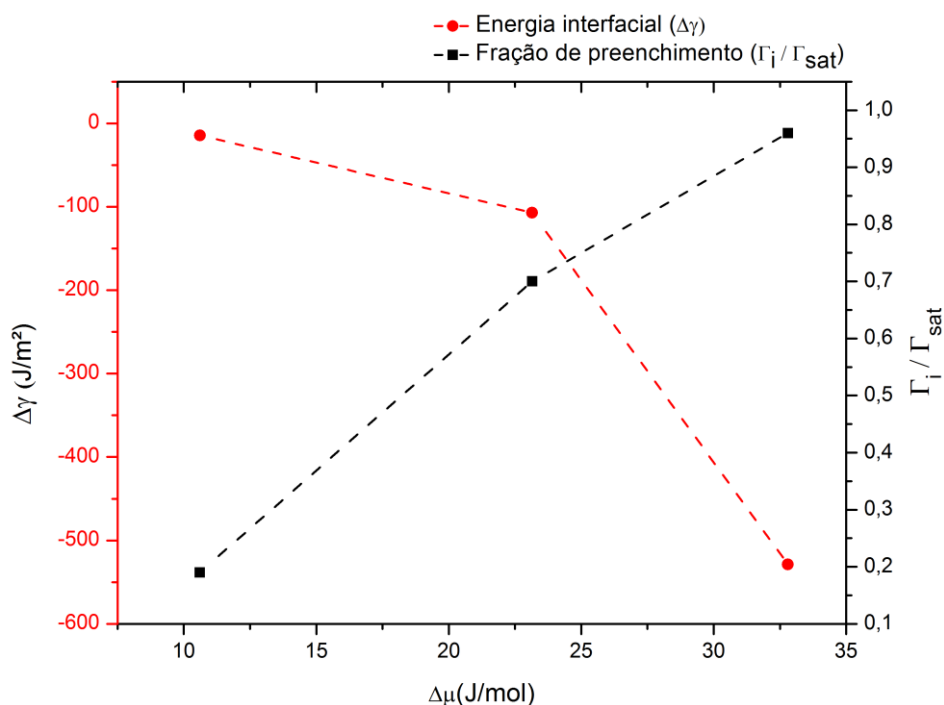


Figura 56 – Energia interfacial e fração de preenchimento da interface em função do potencial químico de hidrogênio.

A Figura 57 apresenta o percentual de alongamento do aço e a razão entre os limites de escoamento e de resistência ($\sigma_{L.E.}/\sigma_{L.R.}$), obtidos nos ensaios de tração uniaxial, em função da energia interfacial e do potencial químico do hidrogênio. Observa-se uma redução do alongamento percentual do AISM e uma redução da razão $\sigma_{L.E.}/\sigma_{L.R.}$, ou seja, um aumento da fragilidade do aço em função do aumento do potencial químico do hidrogênio causada pela redução da energia interfacial, como esperado. Observa-se que estes parâmetros de resistência e ductilidade do aço são bastante sensíveis ao aumento do potencial químico do hidrogênio e à redução da energia interfacial.

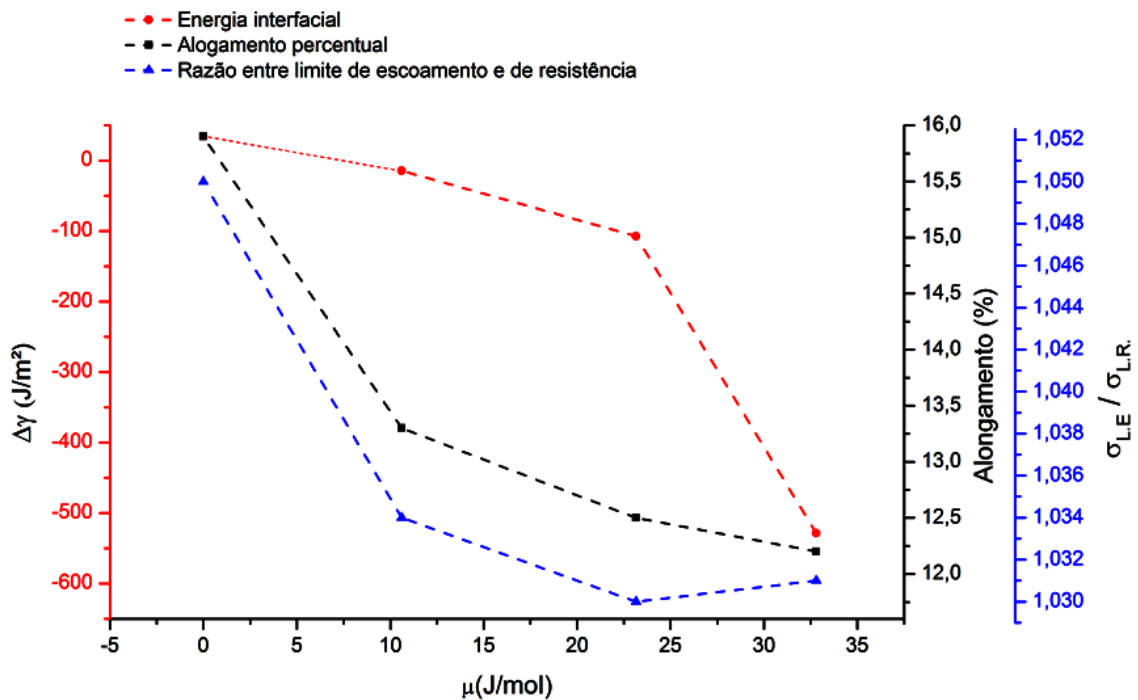


Figura 57 – Alongamento percentual do aço, razão entre limites de escoamento e resistência e energia interfacial em função do potencial químico de hidrogênio.

A formação de trincas no material produz novas superfícies na sua microestrutura decorrentes da separação dos planos da rede. A Figura 58 apresenta um diagrama esquemático do processo de fratura frágil induzido pela presença do hidrogênio. O hidrogênio acumulado no campo de tensões de uma trinca pré-existente no material, ou seja, uma interface, leva a uma redução da energia interfacial. Esta redução da energia de interface, reduz o trabalho necessário para a formação de novas superfícies. Sendo assim, no processo de fratura frágil do material, a trinca pré-existente se propaga em menores valores de tensão aplicada ou até mesmo com tensões residuais existentes no material. Se a energia superficial é baixa então o trabalho demandado para aumentar a área de superfície ou para formar novas superfícies também é baixo. Este efeito é válido para a superfície livre do material ou para qualquer interface no seu interior, como contornos de grãos, que são interfaces entre regiões de diferentes orientações cristalográficas, ou regiões de interface entre fases presentes na microestrutura do material. No caso do AISM as principais interfaces são as ripas da martensita revenida, a interface entre a e austenita retida e a matriz martensítica e a interface entre os precipitados TiN e a matriz martensítica.

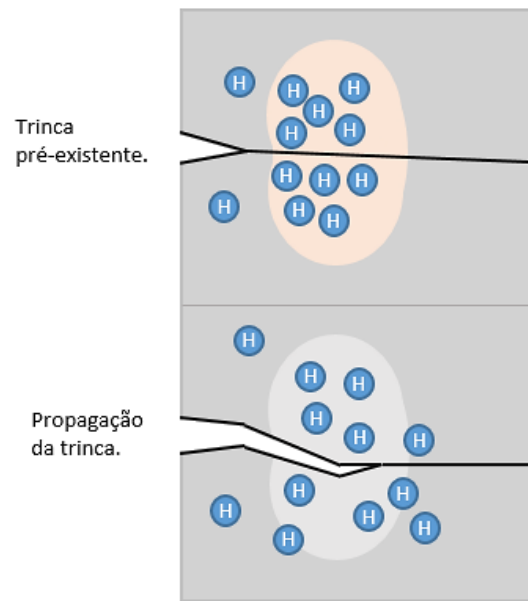


Figura 58 – Diagrama esquemático de propagação de trinca induzida pela presença do hidrogênio.

5. CONCLUSÕES

O aço inoxidável super martensítico estudado apresentou microestrutura martensítica contendo austenita retida e precipitados do tipo TiN.

Através do ensaio de permeação eletroquímica pelo método duplo potenciostático foi possível obter dados de difusividade, solubilidade e permeabilidade do hidrogênio no AISM. A difusividade para baixos potenciais catódicos de geração de hidrogênio (-1100 mV/ECS) foi da ordem de $10^{-13} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ e para maiores potenciais de geração (-1300 mV/ECS, -1500 mV/ECS e -1700 mV/ECS) foi da ordem de $10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, caracterizando um rápido preenchimento dos sítios aprisionadores de hidrogênio. Para o potencial de -2000 mV/ECS houve uma nova redução da difusividade, para a ordem de $10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, indicando uma possível saturação do material com hidrogênio. Não houve variação no fluxo de hidrogênio para o potencial de -950 mV/ECS.

No ensaio de degrau potenciostático a comportamento apresentado foi semelhante à técnica anterior. A difusividade foi da ordem de $10^{-13} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ para o potencial catódico de geração de -950 mV/ECS, aumentando para ordem de $10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ para potenciais de -1100 mV/ECS até -1500 mV/ECS, indicando o rápido preenchimento dos sítios aprisionadores de hidrogênio, e voltando a cair para a ordem de $10^{-13} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ para o potencial de geração de -1700 mV/ECS, indicando que a concentração de hidrogênio está próxima à concentração de saturação do aço. Com os ensaios de permeação eletroquímica pelo método de degrau potenciostático foi possível relacionar a variação do potencial eletroquímico medido com o potencial químico do hidrogênio, necessário para os cálculos de energia interfacial.

Nos ensaios de dessorção à temperatura programada foi possível analisar os sítios aprisionadores de hidrogênio neste aço. O espectro de dessorção mostrou hidrogênio aprisionado em discordâncias e contornos de grãos e nas interfaces das ripas da martensita e entre austenita retida e a matriz martensítica e também nas interfaces dos precipitados.

Com os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos foi possível aplicar a teoria da redução da energia interfacial. O hidrogênio, ao se acumular nas regiões de interface, como contornos de grãos, nas interfaces das ripas da martensita, nas interfaces entre martensita e austenita ou na interface dos precipitados presentes na

microestrutura do AISM, levou a um aumento do potencial químico local de hidrogênio. O aumento do potencial químico levou a uma redução da energia interfacial, como esperado. A redução da energia interfacial leva à uma redução da energia necessária para a formação de novas superfícies no material, favorecendo a formação e propagação de trincas e os processos de fratura. Se o hidrogênio se acumular nos campos de tensões de trincas pré-existentes no material, esta irá se propagar em menores valores de tensão aplicada ou até mesmo com tensões residuais existentes no material.

A influência da redução da energia interfacial em função do aumento do potencial químico do hidrogênio nas propriedades mecânicas do aço foi avaliada através de ensaios de tração uniaxial de corpos de prova do material como recebido e de corpos de prova hidrogenados com aplicação dos mesmos potenciais catódicos utilizados nos ensaios de permeação eletroquímica. Observou-se uma redução da ductilidade do material com o aumento do potencial químico do hidrogênio, em torno de 33%, e uma redução da razão entre limite de escoamento e de resistência, caracterizando a fragilização crescente do aço com o aumento do potencial de hidrogenação e, conseqüentemente, do potencial químico de hidrogênio. Essa fragilização é devida à redução da energia interfacial causada pelo acúmulo de hidrogênio nas interfaces do material.

6. TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, podem ser feitos os mesmos testes deste trabalho, utilizando amostras do aço inoxidável super martensítico submetido a diferentes tratamentos térmicos para que seja avaliada a redução da energia interfacial em função do acúmulo de hidrogênio em diferentes quantidades de austenita retida presentes na microestrutura do aço. Também podem ser utilizadas estas mesmas técnicas para aplicar a teoria da redução da energia interfacial em outros aços, de diferentes microestruturas, para validar o estudo baseado na teoria da redução da energia interfacial.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ANP - **Exploração e produção de óleo e gás**, Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas>. Acesso em: 15 de maio 2017.
- [2] PRÉ-SAL - **Exploração e produção de petróleo e gás**, Disponível em: www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal. Acesso em: 15 de maio 2017.
- [3] CARNEIRO, R.A.; RATNAPULI, R.C.; DE FREITAS CUNHA LINS, V. The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking, **Materials Science and Engineering A**. 357 (2003) 104–110.
- [4] KIRCHHEIM, R.; SOMERDAY, B.; SOFRONIS, P. Chemomechanical effects on the separation of interfaces occurring during fracture with emphasis on the hydrogen-iron and hydrogen-nickel system, **Acta Materialia**. 99 (2015) 87–98.
- [5] DA SILVA, G.F. *et al.* Influence of heat treatments on toughness and sensitization of a Ti-alloyed supermartensitic stainless steel, **Journal of Materials Science**. 46 (2011) 7737–7744.
- [6] DABAH, E. **Hydrogen Interaction with Supermartensitic Stainless Steel studied by Energy Dispersive X- Ray Diffraction**, PhD thesis, Otto-Von-Guericke-Universität Magdeburg, Magdeburg, 2016.
- [7] GARCIA, D.C.S. *et al.* Influence of microstructure in the hydrogen permeation in martensitic-ferritic stainless steel, **International Journal of Hydrogen Energy**. 40 (2015) 17102–17109.
- [8] Dong YE, *et al.* Effect of Cu addition on microstructure and mechanical properties of 15%Cr super martensitic stainless steel, **Materials & Design**. 41 (2012) 16–22.
- [9] REZENDE, D.D.M. **Estudo da fragilização pelo hidrogênio no aço super 13 Cr modificado**, Projeto de graduação, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- [10] **OCTG MATERIALS - CORPORATION.**, NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL, Disponível em: <http://www.tubular.nssmc.com/product-services/octg/materials/materials>. Acesso em: 25 de maio de 2016.
- [11] CARROUGE, D. **Transformations in Supermartensitic Stainless Steels**, PhD. thesis, University of Cambridge, 2002.
- [12] VALLOUREC - **OCTG products - Selection Guide**, Disponível em: <http://www.vallourec.com/OCTG/EN/Pages/default.aspx>. Acesso em: 2 de junho 2016.
- [13] X.P. MA *et al.* Microstructure and properties of 13Cr5Ni1Mo0.025Nb0.09V0.06N super martensitic stainless steel, **Materials Science and Engineering A**. 539 (2012) 271–279.
- [14] KUMAR, B.S. *et al.* Influence of hydrogen on mechanical properties and fracture

- of tempered 13 wt% Cr martensitic stainless steel, **Materials Science and Engineering A**. 700 (2017) 140–151. doi:10.1111/j.1467-8330.1974.tb00606.x.
- [15] DIETER, G.E. **Metalurgia Mecânica**, 2^a ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1982.
- [16] RODRIGUES, C.A.D. *et al.* Titanium and molybdenum content in supermartensitic stainless steel, **Materials Science and Engineering A**. 460 - 461 (2007) 149-152.
- [17] ENERHAUG, J. **A study of localized corrosion in super martensitic stainless steel weldments**, PhD. thesis, Department of Machine Design and Materials Technology, The Norwegian University of Science and Technology, 2002.
- [18] LOMBARDI, C.C.M. **Estudo da influência da fase ferrítica sobre o comportamento de corrosão de aços inoxidáveis austeníticos**, Universidade de São Paulo, 1993.
- [19] GUNN, R.N. **Duplex Stainless Steels**, Abington Publishing - Woodhead Publishing Ltd., Abington, Cambridge, England, 1997.
- [20] ASM Handbook, **Corrosion**, 9th Ed., 1987.
- [21] REED-HILL, R.E. **Princípios de Metalurgia Física**, 2^a ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1982.
- [22] GESNOUIN, C. *et al.* Effect of post-weld heat treatment on the microstructure and hydrogen permeation of 13CrNiMo steels, **Corrosion Science**. 46 (2004) 1633–1647.
- [23] ATEHORTUA, J.D. **Transformações de fase associadas ao processamento termomecânico do aço inoxidável super martensítico 12Cr/6Ni/2Mo/0,1Ti**, Dissertação M.Sc. em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- [24] CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**, 2nd ed., Addison-Wesley, Massachusetts, 1956.
- [25] ZILNYK, K.D. *et al.* Martensitic transformation in Eurofer-97 and ODS-Eurofer steels: A comparative study, **Journal of Nuclear Materials**. 462 (2015) 360–367.
- [26] LIU You-Rong *et al.* Effect of Heat Treatment on Microstructure and Property of Cr13 Super Martensitic Stainless Steel, **Journal of Iron and Steel Research, International**. 18 (2011) 60–66.
- [27] TVRDÝ, M. *et al.* Hydrogen Embrittlement of Cast 13 % Cr 6 % NiMo Steel, **International Journal of Pressure Vessels and Piping**. 13 (1983) 51–63.
- [28] SILVA, R.R. **Avaliação da zona termicamente afetada de um aço inoxidável supermartensítico**, Dissertação M.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- [29] CARROUGE, D.; BHADESHIA, H.K.D.H.; WOOLLIN, P. Effect of δ -ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones, **Science and Technology of Welding and Joining**. 9 (2004) 377–389.

- [30] MICHALSKA, J.; SOZANSKA, M. Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel, **Materials Characterization**. 56 (2006) 355–362.
- [31] W. XU *et al.* Modelling and characterization of chi-phase grain boundary precipitation during aging of Fe-Cr-Ni-Mo stainless steel, **Materials Science and Engineering A**. 467 (2007) 24–32.
- [32] PEREIRA, P.A.S. *et al.* Hydrogen effects on the microstructure of a 2.25Cr–1Mo–0.25 V steel welded joint, **International Journal of Hydrogen Energy**. 40 (2015) 17136–17143.
- [33] DEPOVER, T.; VERBEKEN, K. The effect of TiC on the hydrogen induced ductility loss and trapping behavior of Fe-C-Ti alloys, **Corrosion Science**. 112 (2016) 308–326.
- [34] BILMES, P.D.; SOLARI, M.; LLORENTE, C.L. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr – NiMo martensitic steel weld metals, **Materials Characterization**. 46 (2001) 285–296.
- [35] Y.Y. SONG *et al.* Formation of the reversed austenite during intercritical tempering in a Fe – 13 % Cr – 4 % Ni – Mo martensitic stainless steel, **Materials Letters**. 64 (2010) 1411–1414.
- [36] TRAUDIA, A. *et al.* An effective finite element model for the prediction of hydrogen induced cracking in steel pipelines, **International Journal of Hydrogen Energy**. 37 (2012) 16214–16230.
- [37] AISI/NACE MR0175/ISO 15156-1, **Petroleum and natural gas industrie - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production**.
- [38] SANTOS, G.A. **Desenvolvimento de sensores eletroquímicos a base de Ni e NiCo (liga eletrodepositada) para detecção de processos de fragilização por hidrogênio**, Dissertação M.Sc. em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- [39] VALLOUREC. GROUP, **V&M 13% Cr & Super 13% Cr steel grades for Sweet CO 2 corrosion service**. Disponível em: http://www.vallourec.com/OCTG/EN/E-Library/gradesbrochures/Lists/Publications/13CR_4v_1210.pdf. Acesso em: 20 de março de 2016.
- [40] GENTIL, V. **Corrosão**, 3^a ed., LTC, São Paulo, 2008.
- [41] DÍAZ, A.; ALEGRE, J.M.; CUESTA, I.I. A review on diffusion modelling in hydrogen related failures of metals, **Engineering Failure Analysis**. 66 (2016) 577–595.
- [42] SOLHEINN, K.G.; SOLBERG, J.K. Hydrogen induced stress cracking in supermartensitic stainless steels – Stress threshold for coarse grained HAZ, **Engineering Failure Analysis**. 32 (2013) 348–359.
- [43] FUKAI, Y. **The Metal-Hydrogen System**, 2 ed, SPRINGER, BERLIM, 1993.
- [44] DURAND-CHARRE, M. **Microstructure of steels and cast irons**, Springer Science & Business Media, 2013.

- [45] MAKISHI, L.M.M. **Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados (Pt-PAni) E (Pt-PAni-Pd) quando expostos ao hidrogênio.**, Universidade Federal do Paraná, 2010.
- [46] TORRES, L.F.L. **Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr - 1Mo envelhecido**, Tese D.Sc. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.
- [47] PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E. **Phase Transformations in Metals and Alloys**, 2nd ed., Chapman & Hall, London, U.K., 1992.
- [48] SOLHEIM, K.G. *et al.* The role of retained austenite in hydrogen embrittlement of supermartensitic stainless steel, **Engineering Failure Analysis**. 34 (2013) 140–149.
- [49] TOLCHARD, J.R. On the measurement of austenite in supermartensitic stainless steel by X-ray diffraction, **Materials Characterization**. 99 (2014) 238–242.
- [50] OLDEN, V.; THAULOW, C.; JOHNSEN, R. Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels, **Materials and Design**. 29 (2008) 1934–1948.
- [51] MEYER, V.R. **Propriedades mecânicas de um aço inoxidável super martensítico em presença de hidrogênio**, Dissertação M.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2015.
- [52] FRANCO, C.D.S.G.F. **Efeitos do hidrogênio e H₂S na microestrutura e propriedades do aço inoxidável super 13Cr sob diferentes tratamentos térmicos**, Dissertação M.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2015.
- [53] SAN MARCHI, C.; SOMERDAY, B.P.; ROBINSON, S.L. Permeability , solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures, **International Journal of Hydrogen Energy**. 32 (2007) 100–116.
- [54] DEUTGES, M. *et al.* Hydrogen diffusivities as a measure of relative dislocation densities in palladium and increase of the density by plastic deformation in the presence of dissolved hydrogen, **Acta Materialia**. 82 (2015) 266–274.
- [55] ORIANI, R.A, The diffusion and trapping of hydrogen steel, **Acta Metallurgica**. 18 (1970) 147–157.
- [56] ROBERTSON, I.A.N.M. *et al.* Hydrogen Embrittlement Understood, **Metallurgical and Materials Transactions B**. 46 (2015) 1085–1103.
- [57] FORMS OF CORROSION - **Hydrogen blistering**, Disponível em: http://faculty.kfupm.edu.sa/ME/hussaini/Corrosion_Engineering/04.07.03.htm. Acesso em: 19 de julho de 2016.
- [58] ORIANI, R.A.; JOSEPHIC, P.H. Equilibrium and kinetic studies of the hydrogen-assisted cracking of steel, **Acta Metallurgica**. 25 (1977) 979–988.
- [59] BIRNBAUM, H.K.; SOFRONIS, P. Hydrogen-enhanced localized plasticity-a mechanism for hydrogen-related fracture, **Materials Science and Engineering A**. 176 (1994) 191–202.

- [60] KIRCHHEIM, R. Revisiting hydrogen embrittlement models and hydrogen-induced homogeneous nucleation of dislocations, **Scripta Materialia**. 62 (2010) 67–70.
- [61] ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. **Physical chemistry of surfaces**, 6th ed., John Wiley & Sons, New York, 1990.
- [62] BOES, N.; ZÜCHNER, H. Electrochemical methods for studying diffusion permeation and solubility of hydrogen in metals., **Journal of the Less-Common Metals**. 49 (1976) 223–240.
- [63] Seoki-Ki JANG, Min-Su HAN, Seong-Jong KIM, Electrochemical characteristics of stainless steel using impressed current cathodic protection in seawater, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. 19 (2009) 930–934.
- [64] KIRCHHEIM, R.; MCLELLAN, R.B. Electrochemical Methods for Measuring Diffusivities of Hydrogen in Palladium and Palladium Alloys, **Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology**. (2016) 2419–2425.
- [65] DA SILVA, B.R.D.S. **Susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio em tubos de aço inoxidável super duplex UNS S32750 sob tensão mecânica.**, Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- [66] ENOMOTO, M.; HIRAKAMI, D.; TARUI, T. Modeling Thermal Desorption Analysis of Hydrogen in Steel, **Iron and Steel Institute of Japan International**. 46 (2006) 1381–1387.
- [67] HURLEY, C. *et al.* Numerical modeling of thermal desorption mass spectroscopy (TDS) for the study of hydrogen diffusion and trapping interactions in metals, **International Journal of Hydrogen Energy**. 40 (2015) 3402–3414.
- [68] DE OLIVEIRA, L.M. **Estudo da permeação de hidrogênio no aço 1%Cr-0,5%Mo em diferentes soluções eletrolíticas**, Projeto de graduação, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade do Rio de Janeiro, 2013.
- [69] ASTM G148-97, **Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake** , Permeation , and Transport in Metals by an Electrochemical Technique, (2011) 1–10.
- [70] SILVERSTEIN, R.; ELIEZER, D. Mechanisms of hydrogen trapping in austenitic, duplex, and super martensitic stainless steels, **Journal of Alloys and Compounds**. 720 (2017) 451–459.
- [71] GHOSH, P.; GHOSH, C.; RAY, R.K. Precipitation in Interstitial Free High Strength Steels, **Iron and Steel Institute of Japan International**. 49 (2009) 1080–1086.
- [72] CAMILLO, A.P.C. *et al.* Efeito do revenido na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis super martensíticos, **INOX: Corrosão**. 63 (2010) 117–122.
- [73] QIAN LIU, *et al.* Determination of the hydrogen fugacity during electrolytic charging of steel, **Corrosion Science**. 87 (2014) 239–258.
- [74] SONG, EunJu. **Hydrogen Desorption in Steels**, Ph.D. dissertation, Graduate Institute of Ferrous Technology, Pohang University of Science and Technology,

- Pohang, 2015.
- [75] ESCOBAR, D.P. *et al.* Evaluation of hydrogen trapping in high strength steels by thermal desorption spectroscopy, **Materials Science & Engineering A**. 551 (2012) 50–58.
- [76] SEQUEIRA, T. **Estudo da fragilização pelo hidrogênio em aço inoxidável super duplex SAF 2507 processado por pressão isostática a quente**, Dissertação M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade do Rio de Janeiro, 2016.
- [77] KIRCHHEIM, R. Solid solution softening and hardening by mobile solute atoms with special focus on hydrogen, **Scripta Materialia**. 67 (2012) 767–770. doi:10.1016/j.scriptamat.2012.07.022.
- [78] YAKAI ZHAO, *et al.* The role of hydrogen in hardening/softening steel: Influence of the charging process, **Scripta Materialia**. 107 (2015) 46–49.
- [79] HERTZBERG, R. **Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials**, 4 th, John Wiley & Sons, New Jersey, 1996.
- [80] SOARES, G. *et al.* Strain hardening behavior and microstructural evolution during plastic deformation of dual phase, non-grain oriented electrical and AISI 304 steels, **Materials Science & Engineering A**. 684 (2017) 577–585.
- [81] ASM Handbook, **Fractography**, 9th ed., 1987.
- [82] VENEZUELA, J. *et al.* The influence of hydrogen on the mechanical and fracture properties of some martensitic advanced high strength steels studied using the linearly increasing stress test, **Corrosion Science**. 99 (2015) 98–117.
- [83] MÖSER, M.; SCHMID, V. **Fractography and mechanism of hydrogen cracking - The fisheye concept**. Disponível em: http://www.martin-moeser.de/Veroeffentlichungen/fisheye_concept_rand_a.pdf. Acesso em: 10 de junho de 2017.
- [84] ROSEN, M.J. **Surfactants and interfacial phenomena**, 3rd ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2004.