COMPORTAMENTO MECÂNICO DO AÇO API 5L X-60 COM E SEM HIDROGÊNIO

Cristia dos Santos Vianna

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA 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.

Aprovada por:

_____
Prof. Paulo Emílio Valadão de Miranda, D. Sc.

_____
Prof. João Marcos Alcaforado Rebello, DR.

_____
Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph. D.

_____
Dr. Sérgio Pinheiro de Oliveira, Dr. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
JUNHO DE 2005

VIANNA, CRISTIA DOS SANTOS

Comportamento Mecânico do Aço API 5L X-60 Com e Sem Hidrogênio [Rio de Janeiro] 2005

XVII, 98p. 29,7cm (COPPE/UFRJ, M. Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Permeação de Hidrogênio

2. Tração uniaxial em materiais metálicos

3. Fadiga de materiais metálicos

I. COPPE/UFRJ II. Título (série).

"Veja os problemas como pequenos milagres
que podem trazer-lhe sabedoria e mudança".

Leo Buscaglia

**Para Ygor,**

**meus pais, irmã e avós ,**

**por toda a dedicação, ajuda e apoio.**

## Agradecimentos

Ao Prof. Paulo Emílio Valadão de Miranda, pela confiança, amizade, conhecimento e suporte durante toda a minha estada no Laboratório de Hidrogênio como aluna de iniciação científica e, posteriormente, mestranda.

A todos os meus amigos do Laboratório de Hidrogênio, que participaram da minha vida desde o início da iniciação cientifica, em especial para: Sérgio Pinheiro, que me ensinou a montar e analisar os ensaios eletroquímicos, Guilherme Miscow, pela ajuda na parte experimental da tese e por todas as dúvidas respondidas, e Ingryd Velloso.

Ao Eng. Engels Ochoa que participou da realização de parte dos experimentos de fadiga.

A todos os professores e colegas de classe que contribuíram na minha formação acadêmica.

Aos técnicos Oswaldo (preparação das amostras), Robson (ensaios de tração e de dureza), e Marcos (ensaio de fadiga e de permeação de hidrogênio) pela grande ajuda.

Aos meus pais e irmã que sempre apoiaram e compreenderam as decisões importantes da minha vida e também por toda ajuda que me deram nos momentos mais difíceis.

Ao Ygor, que me ajudou na parte experimental, na escrita da tese e, que em vários momentos, sacrificou o tempo que seria destinado à sua tese para me ajudar. Obrigada por toda a paciência e por estar sempre ao meu lado.

Aos meus amigos e familiares que, por muitas vezes, compreenderam a minha ausência e que entenderam que o esforço seria recompensado.

À FAPERJ e ao CNPq pelas bolsas de mestrado.

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

# COMPORTAMENTO MECÂNICO DO AÇO API 5L X-60 COM E SEM HIDROGÊNIO

Cristia dos Santos Vianna

Junho/2005

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda
Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho, estudou-se o comportamento mecânico, em tração uniaxial e fadiga, de um aço API 5L X-60 com e sem hidrogênio. Foram calculados os parâmetros da cinética de permeação do hidrogênio: difusibilidade, solubilidade e permeabilidade. O perfil de concentração do hidrogênio do aço estudado foi estimado a partir de uma representação gráfica que utiliza a difusibilidade no cálculo do tempo necessário para uma concentração homogênea de hidrogênio no interior do material e a densidade de corrente da hidrogenação foi obtida por meio da curva de polarização potenciodinâmica do hidrogênio. As análises dos estágios de deformação plástica foram feitas por meio das equações empíricas de Hollomon, Ludwig, Swift.

Foi mostrado que: (a) o aço API 5L X-60 hidrogenado sofreu um amolecimento associado à fragilização por hidrogênio, evidenciada pela presença de empolamento e trincas nas superfícies de fratura de tração e fadiga; (b) as interações carbonetos/carbonitretos-hidrogênio e discordâncias-hidrogênio, foram consideradas como as principais responsáveis pelos fenômenos de amolecimento e fragilização por hidrogênio; (c) a análise dos estágios de deformação plástica, no aço hidrogenado, mostrou que o estágio III predominou sobre o estágio II; (d) a vida em fadiga, no geral, diminuiu para o aço hidrogenado.

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

MECHANICAL BEHAVIOR OF THE API 5L X-60 STEEL WITH AND WITHOUT HYDROGEN

Cristia dos Santos Vianna

June/2005

Advisor: Paulo Emílio Valadão de Miranda
Department: Materials and Metallurgical Engineering

The uniaxial tension and fatigue mechanical behavior of the steel type API 5L X-60, with and without hydrogen, was estudied. The hydrogen permeation kinetics parameters were determined, such as hydrogen permeability, solubility and diffusivity. The hydrogen concentration profile was estimated by a graphic representation that uses hydrogen difusibility in the necessary time to achieve a homogeneous hydrogen concentration in the bulk material. The hydrogenation current density was obtained by the potentiodynamic polarization curve. Plastic deformation stages analysis of the as-received and hydrogenated steels was determined by the empirical equations: Hollomon, Ludwig and Swift.
It was found that: (a) the hydrogenated steel presented a softening associated to hydrogen embrittlement, that was evidenciated by the presence of blistering and cracks in the tension and fatigue fracture surfaces; (b) the carbides/carbonitrides-hydrogen and dislocation-hydrogen interactions were considered as the main responsibles by softening and hydrogen embrittlement; (c) plastic deformation analysis of the hydrogenated steel showed a prevalence of the third stage of deformation with a consequent shrinkage of the second stage of deformation; (d) the fatigue life, in general, decreased for the hydrogenated steel.

## Índice

**Introdução** ..... **1**

**Revisão Bibliográfica** ..... **3**

II. 1 - O HIDROGÊNIO NA ESTRUTURA CRISTALINA DE UM METAL ..... 3
II. 2 - REAÇÕES DE INTERFACE E TRANSPORTE DE MASSA EM METAIS ..... 5
II. 3 – FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO ..... 9
II. 4 - TEORIAS DE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO ..... 13
*II. 4.1 - Teoria da pressão* ..... *13*
*II. 4.2 - Teoria da adsorção ou da energia superficial* ..... *14*
*II.4.3 - Teoria da decoesão* ..... *14*
*II. 4.4 - Teorias baseadas em interações hidrogênio – discordâncias* ..... *15*
*II. 4.5 - Teorias considerando alterações nas ligações entre átomos* ..... *16*
*II. 4.6 - Interação do hidrogênio com as armadilhas* ..... *16*
*II. 4.7 - Fragilização pelo hidrogênio assistida por tensão e deformação* ..... *17*
*II. 4.8 - Modelo de atração e repulsão dos átomos de hidrogênio na rede cristalina* . *17*
II. 5 - DIFUSÃO E PERMEAÇÃO ..... 18
II. 6 -FADIGA ..... 20
*II.6.1 -Curvas tensão versus número de ciclos para a fratura* ..... *21*
*II.6.2-Vida em fadiga* ..... *22*
II.6.2.1 - Deformação Cíclica anterior à iniciação da trinca por fadiga ..... 23
II.6.2.2 -Iniciação de Microtrincas ..... 24
II.6.2.3 - Propagação de microtrincas ..... 24
*II.6.3 -Influência do hidrogênio na vida em fadiga* ..... *26*
II.7 – INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO NAS PROPRIEDADES DE TRAÇÃO ..... 27

**Materiais e Métodos** ..... **29**

III. 1 - MATERIAL UTILIZADO ..... 29
III. 2 - PREPARAÇÃO DO MATERIAL ..... 29
III. 3 - CARACTERIZAÇÃO MECÂNICO-METALÚRGICA ..... 30
*III. 3.1 - Composição química* ..... *30*
*III. 3.2 - Metalografia* ..... *30*
*III. 3.3 - Difração de raios X* ..... *30*
*III. 3.4 – Dureza* ..... *31*
*III. 3.5 -Tamanho de grão* ..... *31*
III.4 - TESTES ELETROQUÍMICOS ..... 31
*III.4. 1 - Preparativos para os testes Eletroquímicos* ..... *32*
III. 4.1.1 - Amostras dos ensaios Eletroquímicos ..... 32
III. 4.1.2 - Preparação do eletrólito ..... 32
III. 4.1.3 - Preparação das amostras dos testes eletroquímicos ..... 33
*III. 4.2 - Polarização potenciodinâmica* ..... *33*
*III.4.3 - Permeação de Hidrogênio* ..... *34*
*III.4.4 - Análise dos testes de permeação de hidrogênio* ..... *35*
*III. 4.5 - Hidrogenação* ..... *38*
III. 5 - ENSAIOS DE TRAÇÃO ..... 39
III. 6 - ENSAIOS DE FADIGA ..... 43

**Resultados** ..... **45**

IV. 1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA ..... 45
IV. 2 - MEDIDAS DE DUREZA ..... 45
IV. 3 - CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X ..... 46
IV. 4 -TAMANHO DE GRÃO ..... 46
IV. 5 - CARACTERIZAÇÃO METALOGRÁFICA ..... 47
IV. 6 - TESTES DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA ..... 48
IV. 7 - TESTES DE PERMEAÇÃO DO HIDROGÊNIO ..... 50
IV. 8 – HIDROGENAÇÃO ..... 51
IV. 9 - TRAÇÃO UNIAXIAL ..... 52
*IV.9.1 – Morfologia de Fratura dos Corpos de Prova Rompidos por Tração Uniaxial* ..... *55*
IV. 10 - FADIGA ..... 59
*IV.10.1 - Morfologia de Fratura dos Corpos de Prova Após o Ensaio de Fadiga* ..... *60*

**Discussão** ..... **66**

V.1 - PERMEAÇÃO ELETROQUÍMICA DO HIDROGÊNIO ..... 66
V.2- TRAÇÃO UNIAXIAL ..... 68
*V.2.1 – Cinética da Deformação Plástica* ..... *73*
V.3 - FADIGA ..... 80

**Conclusões** ..... **82**

**Referências Bibliográficas** ..... **84**

**Anexo 1** ..... **97**

A.1. – CÁLCULO DO TEMPO DE HIDROGENAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FADIGA E TRAÇÃO ..... 97
*A.1.1 – Programa em Matlab do cálculo do tempo de hidrogenação* ..... *97*

## Índice de figuras

Figura 1: Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos ocupados pelo hidrogênio nas estruturas cristalinas cúbica de corpo centrado e cúbica de faces centradas do ferro, com os respectivos raios dos interstícios $r_i$ . ..... 4
Figura 2: (1) formação do hidrogênio atômico adsorvido na superfície do metal, representada pela reação de Volmer, (2) absorção dos átomos hidrogênio que estavam adsorvidos na superfície do metal, (3) transformação do hidrogênio adsorvido em hidrogênio molecular, por meio das reações de Heyrovsky ou Tafel. ..... 6
Figura 3: Etapas da dissolução do hidrogênio nos metais: 1) Adsorção física da molécula na superfície do metal, 2) Adsorção química com dissociação dos átomos da molécula gasosa na superfície do metal, 3) Absorção do átomo para a camada subsuperficial do metal, 4) Difusão do átomo para o interior do metal, onde o hidrogênio fica dissolvido ..... 7
Figura 4 : Diagrama esquemático representando os níveis de energia em torno de um sítio aprisionador, sendo: $S_n$, sítio normal na rede cristalina; $S_A$, sítio aprisionador; $E_{aD}$, energia de ativação para a difusão do hidrogênio na rede cristalina; $E_S$, energia do ponto de sela; $E_L$, energia de ligação do átomo difusível com o sítio aprisionador e $E_{aT}$, energia de ativação do sítio aprisionador ..... 11
Figura 5: (a) discordâncias nucleadas na superfície do material transportam átomos de hidrogênio em direção a uma falha. (b) Ao passar por um aprisionador irreversível, $I_H$, uma parte dos átomos de hidrogênio fica retida. (c) Uma outra parte dos átomos fica retida em um aprisionador de hidrogênio reversível, $R_H$. (d) Os átomos de hidrogênio já estão distribuídos pelos aprisionadores e outro ciclo de transporte destes átomos pelas discordâncias é iniciado ..... 13
Figura 6: Curvas tensão versus número de ciclos para um material ferroso (A) e para um material não ferroso (B)..... 21
Figura 7: Formação de uma intrusão ou extrusão na superfície de um metal ..... 23
Figura 8: Alguns mecanismos de nucleação de trinca em fadiga..... 24
Figura 9: Figura esquemática da taxa de propagação de trinca, da/dN, versus a fator de intensidade de tensão, ΔK, em escala log-log. ..... 25
Figura 10: Sentido do corte das amostras dos testes eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e permeação do hidrogênio (a), das amostras dos testes de tração (b) e das amostras dos ensaios de fadiga (c) e dimensões do tubo do aço API 5L X-60.. 29
Figura 11: Dimensões das amostras de polarização potenciodinâmica e permeação eletroquímica do hidrogênio. ..... 32
Figura 12: Desenho esquemático da célula de polarização. ..... 33
Figura 13: Desenho esquemático do sistema de permeação..... 34
Figura 14: Curva esquemática de permeação típica para um metal. ..... 35
Figura 15: Diagramas esquemáticos do perfil de concentração do hidrogênio para o teste duplo-potenciostático e da corrente anódica durante o teste; i = f(t)..... 36
Figura 16: Esquema da célula de hidrogenação das amostras de fadiga e tração. ..... 38
Figura 17: Dimensões do corpo de prova de tração das amostras hidrogenadas e não hidrogenadas (em mm). ..... 40
Figura 18: Dimensões dos corpos de prova de fadiga (em mm). ..... 43
Figura 19: Sistema opto-mecânico de fadiga. ..... 44

Figura 20: Difratograma de raios X do aço API 5L X-60. ..... 46
Figura 21: Microscopia eletrônica de varredura do aço API 5L X-60. Aumento original 500X. Ataque: Nital 5%. ..... 47
Figura 22: Microscopia eletrônica de varredura do aço API 5L X-60. Aumento original 3000X. Ataque: Nital 5%. ..... 48
Figura 23: Curva média de polarização potenciodinâmica das amostras do aço API 5L X-60, obtida a temperatura de 25ºC. ..... 49
Figura 24: Curva média de fluxo do hidrogênio em função do tempo de teste para as amostras do aço API 5L X-60, obtidas a temperatura de 25ºC. ..... 50
Figura 25: Evolução com o tempo do perfil de concentração de hidrogênio das amostras de tração. ..... 51
Figura 26: Evolução com o tempo do perfil de concentração de hidrogênio das amostras de fadiga. ..... 52
Figura 27: Amostras rompidas por tração uniaxial do aço API 5L X-60: (a) como-recebido e (b) hidrogenado. ..... 53
Figura 28: Curva média de tração das amostras do aço API 5L X-60 como-recebido. ..... 53
Figura 29: Curva média de tração das amostras do aço API 5L X-60 hidrogenado. Detalhe mostrando o patamar definido de escoamento. ..... 54
Figura 30: Micrografia eletrônica de varredura de amostra do aço API 5L –X60 como-recebido, fraturada em tração uniaxial, mostrando fratura dúctil com superfície rugosa. Aumento original 30X. ..... 56
Figura 31: Micrografia eletrônica de varredura de amostra do aço API 5L –X60 como-recebido, mostrando superfície rugosa com a presença de microvazios. No detalhe, microvazios com inclusões evidenciando a fratura dúctil. Aumentos originais de 200X e 2000X. ..... 56
Figura 32: Micrografia eletrônica de varredura de amostra do aço API 5L X-60 hidrogenada, fraturada em tração uniaxial, mostrando fratura dúctil com superfície rugosa. Aumento original 30X. ..... 57
Figura 33: Micrografia eletrônica de varredura de amostra do aço API 5L X-60 hidrogenado, mostrando superfície rugosa com a presença de microvazios e empolamento por hidrogênio. No detalhe, micro-trinca iniciada a partir de uma inclusão. Aumentos originais de 200X e 2000X. ..... 57
Figura 34: Micrografia eletrônica de varredura de amostra do aço API 5L X-60 hidrogenado, mostrando o efeito do hidrogênio no material, evidenciado pela presença de empolamento. No detalhe, uma região empolada com uma trinca na superfície. Aumentos originais de 300X e 1000X. ..... 58
Figura 35: Micrografia eletrônica de varredura de amostra do aço API 5L X-60 hidrogenada, mostrando uma região que sofreu empolamento em seqüência. Aumento original de 1000X. ..... 58
Figura 36: Micrografias eletrônicas de varredura de amostra do aço API 5L X-60 hidrogenado, mostrando a mesma região empolada, em duas condições de aquisição de imagem: (a) por feixe de elétrons secundários e (b) por feixe de elétrons retroespalhados. Aumentos originais de 1000X. ..... 59
Figura 37: Curva Tensão alternada aplicada versus número de ciclos para a fratura das amostras do aço API 5L X-60 como-recebido e hidrogenado. ..... 59

Figura 38(a): Fractografias do aço API 5L X-60 como-recebido, tensão de fadiga – 340 MPa, mostrando as estrias formadas durante a propagação da trinca . Aumentos originais de 200X e 500X, respectivamente. ..... 61
Figura 38(b): Fractografia do aço API 5L X-60 como-recebido, tensão de fadiga – 324 MPa, mostrando (b.1) o início de uma trinca e marcas radiais que convergem para a origem da fratura e (b.2) detalhe do ponto de iniciação da trinca. Aumentos originais de 100X e 50X, respectivamente..... 61
Figura 38(c): Fractografia do aço API 5L X-60 como-recebido, tensão de fadiga – 324 MPa, mostrando regiões de propagação de trinca com a presença de estrias de fadiga. Aumentos..... 62
originais de 500X. ..... 62
Figura 38(d): Fractografia do aço API 5L X-60 como-recebido, tensão de fadiga – 240 MPa, mostrando (d.1) uma região de propagação próxima a um ponto de iniciação de trinca e (d.2) detalhe da região mostrando a micromorfologia de fratura de quasi-clivagem. Aumentos originais de 1000X e 3000X, respectivamente. ..... 62
Figura 39(a): Fractografia do aço API 5L X-60 hidrogenado, tensão de fadiga – 340 MPa, mostrando (a.1) o ponto de iniciação de uma trinca, a partir de uma microtrinca, no interior de um vazio e (a.2) fissuras geradas pelo hidrogênio. Aumentos originais de 100X e 1000X, respectivamente..... 63
Figura 39(b): Fractografia do aço API 5L X-60 hidrogenado, tensão de fadiga – 340 MPa, mostrando (b.1) uma região com micromorfologia de fratura de quasi-clivagem e (b.2) uma região com fissura por hidrogênio e estrias finas de fadiga. Aumentos originais de 1000X e 3000X, respectivamente..... 64
Figura 39(c): Fractografia do aço API 5L X-60 hidrogenado, tensão de fadiga – 324 MPa, mostrando (c.1) o ponto de iniciação e a região de propagação de uma trinca e (c.2) uma região com morfologia de fratura de quasi-clivagem. Aumentos originais de 1000X e 3000X, respectivamente..... 64
Figura 39(d): Fractografia do aço API 5L X-60 hidrogenado, tensão de fadiga – 240 MPa, mostrando (d.1) a presença de empolamento por hidrogênio em toda a seção transversal da amostra e (d.2) uma região da amostra que apresenta o empolamento. Aumentos originais de 30X e 500X, respectivamente. ..... 65
Figura 39(e): Fractografia do aço API 5L X-60 hidrogenado, tensão de fadiga – 240 MPa, mostrando (e.1) uma região empolada no interior de um microvazio e (e.2) uma região com micromorfologia de fratura de quasi-clivagem. Aumentos originais de 2000X e 3000X, respectivamente. ..... 65
Figura 40: Curvas tensão-deformação de engenharia dos aços API 5L X-60 como-recebido e hidrogenado. ..... 68
Figura 41: Esquema do provável mecanismo de amolecimento e empolamento do aço API 5L X-60. (a) O hidrogênio segrega para a interface de partículas de segunda fase, (b) formação de um vazio ao redor da partícula, (c) discordâncias transportam o hidrogênio até o vazio, que serve de fonte e sumidouro de discordâncias, (d) empolamento causado pela pressão do gás hidrogênio ao redor da partícula. ..... 72
Figura 42: Curvas tensão verdadeira x deformação verdadeira do aço API 5L X-60 como-recebido e hidrogenado..... 73
Figura 43: Curva da Tensão Verdadeira x Deformação Verdadeira, em escala logarítimica, do aço API 5 L X-60 (a) como-recebido e (b) hidrogenado, para a verificação da equação de Hollomon. ..... 74

Figura 44: Representação logarítmica da curva de tensão x deformação verdadeira do aço API 5L X-60 (a) como-recebido e (b) hidrogenado, utilizando a equação de Ludwig. 74
Figura 45: Representação logarítmica da curva de tensão x deformação verdadeira do aço API 5L X-60 (a) como-recebido e (b) hidrogenado, utilizando a equação de Swift. ... 75
Figura 46: Reconstituições das curvas de tensão verdadeira x deformação verdadeira do aço API 5L X-60 como-recebido, utilizando os parâmetros constantes identificados a partir das equações constitutivas de (a) Hollomon, (b)Ludwig e (c) Swift..... 77
Figura 47: Reconstituições das curvas de tensão verdadeira x deformação verdadeira do aço API 5L X-60 hidrogenado, utilizando os parâmetros constantes identificados a partir das equações constitutivas de (a)Hollomon, (b)Ludwig e (c)Swift..... 78

## Índice de tabelas

Tabela 1: Composição química máxima (valores de referência) e composição química do aço API 5L X-60 utilizado. ..... 45
Tabela 2: Dureza Rockwell B (RB) do aço API 5L X-60. ..... 45
Tabela 3: Tamanho de grão do aço API 5L X-60 ..... 46
Tabela 4: Potencial de evolução do hidrogênio ($V_{H2}$) e a densidade de corrente($j_{H2}$) correspondente ao potencial de evolução de hidrogênio para as amostras do aço API 5L X-60, obtido a temperatura de 25ºC. ..... 49
Tabela 5: Parâmetros de permeação do hidrogênio – difusibilidade aparente, solubilidade aparente e permeabilidade - para as amostras do aço API 5L X-60, obtidos a temperatura de 25ºC. ..... 51
Tabela 6: tempo ($t_{H2}$), em horas, de hidrogenação das amostras de tração e de fadiga..... 52
Tabela 7: Propriedades mecânicas em tração das amostras como-recebidas e hidrogenadas do aço API 5L X-60. ..... 54
Tabela 8: Parâmetros de permeação do hidrogênio para o aço API 5L X-60 estudado e para aços encontrados na literatura..... 66
Tabela 9: Resumo dos fatores que podem influenciar na fragilização por hidrogênio (FpH) associada ao endurecimento e ao amolecimento por hidrogênio. ..... 71
Tabela 10: Estágios de deformação e parâmetros constantes identificados a partir da aplicação das equações constitutivas de Hollomon, Ludwig e Swift nas curvas de deformação verdadeira x tensão verdadeira do aço API 5L como-recebido e hidrogenado. ..... 76
Tabela 11: Intervalos de deformação e transição dos estágios II e III do aço API 5L X-60 na condição como-recebido e hidrogenado. ..... 79

## Lista de Símbolos

A - área da superfície da amostra em contato com o eletrólito no lado de saída do hidrogênio

$A_0$ - área da seção reta inicial do corpo de prova de tração

$A_{H2}$ – área das amostras de tração e fadiga a ser hidrogenada

$A_T$ - comprimento da seção reduzida do corpo de prova de tração do aço API 5L X-60

b - constante característica do material

$b_F$ - largura da seção transversal do corpo de prova de fadiga

abs - absorvido

ads - adsorvido

c - concentração dos átomos de gás no metal ou concentração das espécies difundentes

C - constante característica do material

$C_1$ - concentração de hidrogênio na superfície da amostra de permeação

C(x, t) - concentração do hidrogênio no material em função da distância, x, e do tempo, t

C.C.C. - cúbica de corpo centrado

C.F.C. - cúbica de faces centradas

CE - Contra Eletrodo

D - coeficiente de difusão ou difusibilidade

$D_T$ - diâmetro da seção útil dos corpos de prova de tração

$D_0$ - pré-fator

da/dN - taxa de propagação de trincas por fadiga

$d_e$ - diâmetro externo do tubo de aço API 5L X-60

$e^-$ - elétron

E - módulo de elasticidade

$E_a$ - energia de ativação do processo de difusão

$E_{aD}$ - energia de ativação para a difusão do hidrogênio na rede cristalina perfeita

$E_{aT}$ - energia potencial do sítio aprisionador

$E_L$- energia de ligação do átomo difusível com o sítio aprisionador

ER - Eletrodo de Referência

$E_S$ - energia do ponto de sela

ET - Eletrodo de Trabalho

$e_T$ - espessura do tubo de aço API 5L X-60

ε - deformação verdadeira

$\varepsilon_o$ - deformação inicial

$\varepsilon_{LRT}$ – deformação nominal

$\varepsilon_u$ – deformação uniforme

$\varepsilon_{ni}^{e+p}$ - deformação nominal em cada ponto i do ensaio de tração

$\varepsilon_{vi}$ - deformação verdadeira em cada ponto i do ensaio de tração

$\varepsilon_u^H$ - deformação verdadeira uniforme máxima para o corpo de prova não hidrogenado

$\varepsilon_u^{NH}$ - deformação verdadeira uniforme máxima para o corpo de prova hidrogenado

F - constante de Faraday (96.484,56 C $mol^{-1}$)

FpH – fragilização por hidrogênio

g - gasoso

G - comprimento útil do corpo de prova de tração

h - espessura do corpo de prova de fadiga

H - átomo de hidrogênio

$H^+$ - íon de hidrogênio

$H_2$ - molécula de hidrogênio

H.C. - hexagonal compacta

I - impureza

$IF$ - índice de fragilização

$I_H$ - aprisionador de hidrogênio irreversível

$i_{H2}$ – corrente utilizada na hidrogenação das amostras de tração e fadiga

$i_L(t)$ - é a corrente anódica detectada no lado de saída da célula eletroquímica de permeação do hidrogênio

$i_\infty$ - corrente de permeação no estado estacionário

j - densidade de corrente

$j_{H2}$ – densidade de corrente correspondente ao potencial de evolução do hidrogênio

$J_L$ - fluxo de hidrogênio através de uma amostra de espessura L

$J_\infty$ - fluxo de hidrogênio no estado estacionário

$K$ - coeficiente de resistência

$K_i$ - constante de velocidade das reações metal-hidrogênio, para i = ± 1,2,3

$K_{max}$ - valor da intensidade máxima de tensão

$K_c$ - Valor crítico de tensão para a falha estática

$K_s$ - constante elástica total do sistema amostra-máquina no ensaio de tração

L - espessura do metal

$L_0$ - comprimento útil inicial do corpo de prova de tração

$l_{0\,-}$ alongamento percentual

M - metal

MF - momento fletor da amostra de fadiga

MR - momento de resistência da amostra

n - expoente de encruamento

$n_p$ - número de termos da série de potências

N - número de ciclos na vida em fadiga

$N_f$ - número de ciclos necessário para a falha de um material sob fadiga

$N_2^i$ - entrada de gás nitrogênio

$N_2^o$ - saída de gás hidrogênio

p - pressão parcial do gás

P - permeabilidade

$P_i$ – carga do ensaio de tração em cada ponto i

P(x, t) - parâmetro de permeabilidade em função do tempo, t, e da posição, x, ao longo de um metal de espessura L

R - constante dos gases (equação 17) ou razão de tensão (equação 24)

$R_T$ - raio do filete do corpo de prova de tração

$R_H$ - aprisionador de hidrogênio reversível

$r_i$ - raios dos interstícios octaédricos e tetraédricos nas estruturas cristalinas cúbica de corpo centrado e cúbica de faces centradas.

S - limite de solubilidade, ou simplesmente, solubilidade

$S_C$ - tensão cíclica aplicada ou amplitude de tensão

$S_A$ - sítio aprisionador

$S_L$ - limite de resistência à fadiga

$S_n$ - sítio normal de dissolução na rede cristalina

$S_m$ - superfície do metal

t - tempo decorrido do teste de permeação

$T_r$ - trinca

$t_b$ - é o tempo referente à regressão linear até o eixo das abscissas da reta que passa pelo ponto de inflexão da curva sigmoidal da corrente de permeação, $i_L$, versus tempo, t

ti - tempo no ponto de inflexão na curva sigmoidal da corrente de permeação, $i_L$, versus tempo, t

$t_{H2}$ - tempo, em horas, de hidrogenação das amostras de tração e fadiga

$t_L$ - é o tempo referente à regressão linear até o eixo das abscissas da parte reta (para tempos longos) da curva $\int i_L(t)\,dt$ versus tempo, t

$v_{H2}$ - potencial de evolução do hidrogênio

z - número de elétrons que participam da reação eletroquímica

ZAC – zona afetada pelo calor

$\sigma$ - tensão verdadeira

$\sigma_a$ – tensão de flexão

$\sigma_o$ – tensão inicial

$\sigma_{LE}$ – tensão limite de escoamento

$\sigma_{LRT}$ – tensão limite de resistência à tração

$\sigma_{max}$ – tensão máxima de tração

$\sigma_{min}$ – tensão mínima de compressão

$\sigma_{ni}$ - tensão nominal em cada ponto i do ensaio de tração

$\sigma_{vi}$ - tensão verdadeira em cada ponto i do ensaio de tração

$\Delta\sigma$ – faixa de tensão

$\Delta\sigma_a$ – amplitude de tensão

$\Delta\sigma_m$ – tensão média

$(\Delta L_{total})_i$ – alongamento total obtido do ensaio de tração, em qualquer ponto i

$(\Delta L_a^{e+p})_i$ – soma dos alongamentos elástico e plástico da amostra no ensaio de tração

$(\Delta L_m^e)_i$ – alongamento elástico da máquina no ensaio de tração

$\Delta K$ – fator de intensidade de tensão

$\Delta K_{th}$ – valor de $\Delta K$ abaixo do qual não há propagação de trinca por fadiga

$\theta$ - concentração do gás adsorvido fisicamente

$\Theta$ - concentração do gás adsorvido quimicamente

$\perp$ - discordância

$\nabla J$ – gradiente do fluxo de hidrogênio

$\frac{\partial c}{\partial x}$ - gradiente de concentração das espécies difundentes

# Capítulo I
# Introdução

O ambiente de serviço de uma estrutura *offshore*, tal como uma plataforma marítima de produção de óleo e seus componentes, é muito hostil. As conseqüências, que podem comprometer a produção, incluem a falha estrutural, a diminuição da vida de um componente em serviço ou a necessidade prematura de reparos. Há possibilidade de crescimento de uma trinca e, portanto, de perda nas propriedades mecânicas de um componente, por ação de cargas cíclicas em um ambiente corrosivo e rico em hidrogênio.

Os dutos usados na indústria do petróleo são responsáveis, por exemplo, pelo transporte de óleo e de gás, que contém o gás sulfídrico ($H_2S$). O gás sulfídrico, nas condições de operacionalização destes dutos, é particularmente agressivo, pois, os íons de sulfeto tanto estimulam a dissolução anódica quanto a contaminação do meio por moléculas de hidrogênio, tornando o ambiente rico em hidrogênio capaz de se adsorver na parede deste duto, ser absorvido e, posteriormente, se difundir através da sua espessura, podendo causar a fragilização por hidrogênio [1].

A fragilização pelo hidrogênio em aços é um fenômeno de deterioração das suas propriedades mecânicas, especialmente daqueles mais resistentes mecanicamente. Pequenas quantidades de átomos de hidrogênio presentes em um material, poucas partes por milhão, podem causar uma perda importante nas propriedades mecânicas dos materiais pela propagação de trincas e corrosão [2]. O hidrogênio ao ser introduzido em materiais metálicos, principalmente em aços, induz efeitos intrinsecamente fragilizantes. A difusão do hidrogênio através da rede cristalina é favorecida devido a este elemento químico ser de diâmetro muito pequeno e de fácil mobilidade, através de difusão no estado sólido [2]. A fragilização é manifestada pela diminuição da ductilidade e do limite de resistência à tração [3-5].

A fadiga é uma das formas mais comuns de falhas de sistemas mecânicos sujeitos à tensão cíclica e ocorre devido ao acúmulo de deformação plástica no material. As tensões cíclicas de estruturas *offshore*, tal como um duto de produção de óleo, são principalmente produzidas por carregamento hidrodinâmico devido à ação das ondas. As ondas marinhas apresentam uma freqüência média cíclica de 0,167 Hz [1].

A susceptibilidade à falha por fadiga é fortemente afetada pelo ambiente em que se encontra o componente [6-7]. Estão reportados na literatura estudos a respeito da falha por fadiga em ambientes ricos em hidrogênio. O hidrogênio pode ter uma interação com a rede cristalina do aço e formar microtrincas no período de incubação da vida em fadiga, e assim, aumentar à susceptibilidade à fadiga deste aço [8]. Também é reportado que a vida em fadiga diminui quando o hidrogênio encontra-se em solução sólida na estrutura do aço [9-15].

Um outro problema de componentes sujeitos à combinação de efeitos de um ambiente agressivo e tensão cíclica, tais como as que ocorrem em ambientes marinhos sob ação das ondas, é a corrosão sob fadiga [16]. A taxa de crescimento de uma trinca sob corrosão sob fadiga é controlada pela taxa de dissolução do metal na ponta da trinca e pela fragilização pelo hidrogênio. Qualquer suprimento externo de hidrogênio para o metal pode favorecer a fragilização por hidrogênio e assim a taxa de crescimento da trinca [1].

A corrosão sob fadiga, ao contrário do comportamento em fadiga sem dissolução do metal, é influenciada pela freqüência das vibrações mecânicas. Isto porque a componente de corrosão do fenômeno é dependente do tempo, e um mesmo número de ciclos a diferentes freqüências representa tempos diferentes de exposição ao meio corrosivo. Assim, freqüências mais baixas são mais prejudiciais porque se dispõe de mais tempo por ciclo para as ações combinadas.

Neste trabalho será estudado um aço API 5L X-60, utilizado como duto na indústria do petróleo, e, portanto, sujeito à ação do hidrogênio e fadiga. Não será abordado o tema de corrosão sob fadiga. A breve abordagem na introdução do texto foi feita devido este ser um fenômeno que pode ocorrer nos dutos presentes em ambientes marinhos.

Os objetivos deste trabalho são a determinação das propriedades físicas do hidrogênio: permeabilidade, solubilidade e difusibilidade, do aço API 5L- X60 e a determinação e análise das propriedades mecânicas em tração uniaxial e fadiga por flexão alternada para dois tipos de amostras do aço API 5L-X60: amostras hidrogenadas e amostras não-hidrogenadas.

# Capítulo II
# Revisão Bibliográfica

## II. 1 - O hidrogênio na estrutura cristalina de um metal

A ligação atômica em metais é de caráter não direcional e, conseqüentemente, não existem restrições em relação ao número e à posição dos átomos vizinhos mais próximos até que o número de coordenação seja atingido. Isto acarreta em empacotamentos densos dos átomos para a maioria das estruturas cristalinas dos metais. Três estruturas cristalinas relativamente simples são encontradas neste grupo: cúbica de faces centradas (C.F.C.), cúbica de corpo centrado (C.C.C.) e hexagonal compacta (H.C.) [17].

O hidrogênio (esteja ele em estado atômico ou protônico), se dissolve na rede cristalina do metal ocupando os seus interstícios. Mesmo sendo este elemento o menor dos intersticiais, ele causa uma dilatação na rede. Existem dois principais modelos para explicar o mecanismo de penetração do hidrogênio no aço. O primeiro admite que o hidrogênio penetra na mesma forma em que ele se encontra adsorvido na superfície, ou seja, na forma atômica [18]. O segundo admite que o hidrogênio realiza difusão através da rede cristalina sob a forma protônica e se localiza, preferencialmente, em sítios tetraédricos da ferrita, cuja estrutura cristalina é C.C.C., e em sítios octaédricos da austenita, cuja estrutura cristalina é C.F.C. [18]. A teoria mais aceita para justificar o estado protônico do hidrogênio é o fato de que o ferro, um metal de transição, tem a sua camada eletrônica 3d incompleta que é capaz de absorver o elétron da camada 1s do hidrogênio atômico [18]. A presença de hidrogênio em metais de estrutura cristalina C.F.C resulta em uma distorção elástica local da rede de cerca de 4%, muito menor do que os 13% encontrados para os metais que possuem uma estrutura cristalina C.C.C. [4]. A partir da figura 1 pode-se notar que a estrutura cristalina C.C.C. do ferro possui os raios dos interstícios tetraédricos ligeiramente maiores do que os encontrados para a estrutura C.F.C. Porém, o valor do raio dos interstícios octaédricos da estrutura cristalina C.F.C do ferro, é bem maior do que o da estrutura C.C.C. O resultado

disto é a maior solubilidade do hidrogênio na austenita quando comparada à solubilidade deste na ferrita [18].

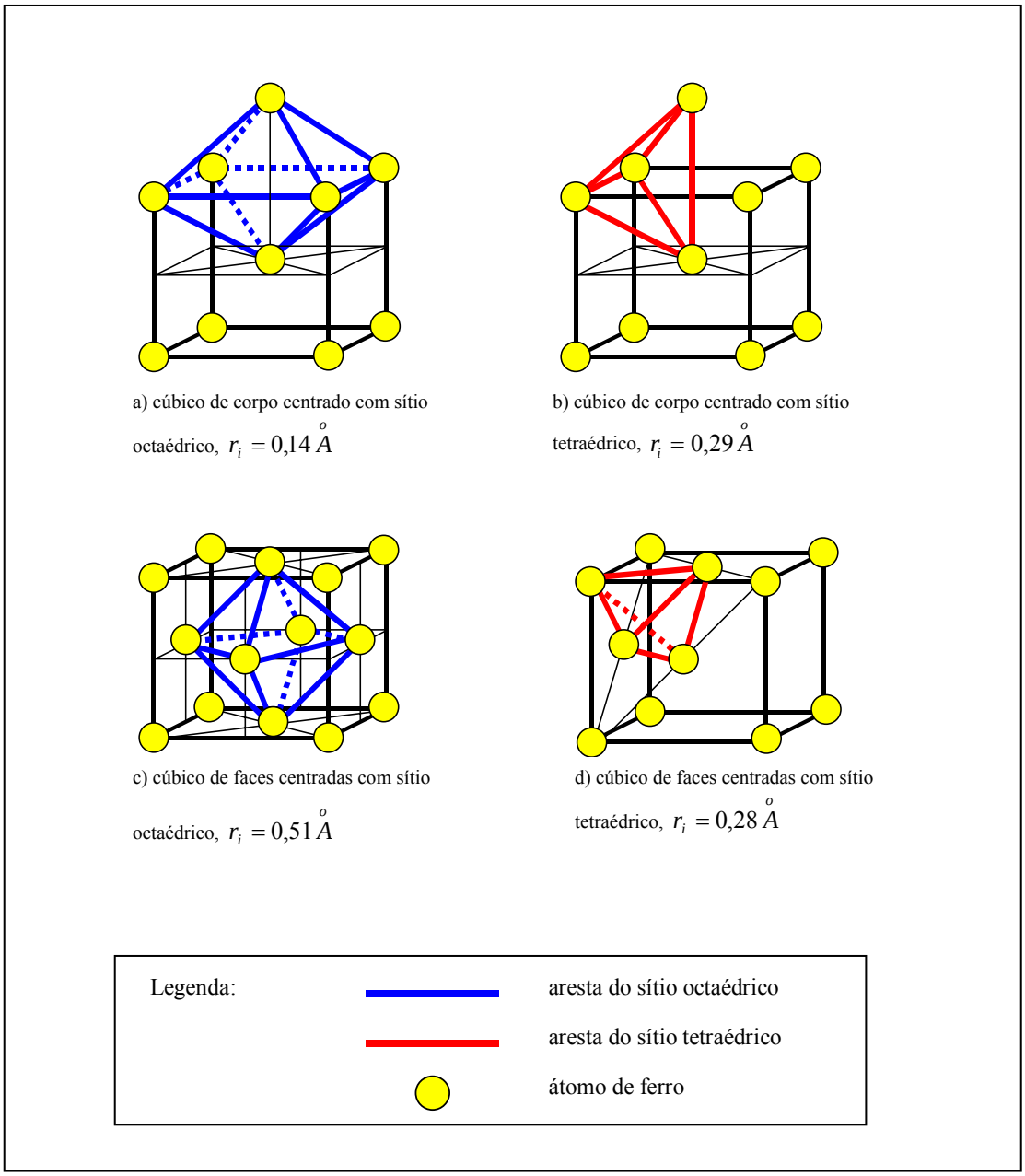



Figura 1: Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos ocupados pelo hidrogênio nas estruturas cristalinas cúbica de corpo centrado e cúbica de faces centradas do ferro, com os respectivos raios dos interstícios $r_i$ (Figura original da ref.[18], adaptada na ref.[19]).

## II. 2 - Reações de interface e transporte de massa em metais

A reação de interface, no caso de soluções eletrolíticas alcalinas, que contribui para a penetração do hidrogênio através de uma superfície metálica, é representada pela equação de Volmer e corresponde à formação do hidrogênio atômico, que é adsorvido na superfície do metal [20-21]:

$$M + H_2O + e^- \rightarrow MH + OH^- \quad (\text{Reação de Volmer}) \tag{1}$$

As reações representadas pelas equações de Heyrovsky ou Tafel correspondem à transformação do hidrogênio adsorvido em hidrogênio molecular e diminuem a eficiência da adsorção do hidrogênio na superfície do metal [20-21]:

$$MH + H_2O + e^- \rightarrow M + H_2 + OH^- \quad (\text{Reação de Heyrovsky}) \tag{2}$$

$$2MH \rightarrow 2M + H_2 \quad (\text{Reação de Tafel}) \tag{3}$$

Para soluções alcalinas contendo íons de $Na^+$ como, por exemplo, o hidróxido de sódio (NaOH), pode-se ter, na segunda etapa, a reação abaixo [22]:

$$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(ads) \tag{4}$$

$$Na(ads) + H_2O \rightarrow NaOH + H(ads) \tag{5}$$

onde: ads - a espécie química está na forma adsorvida; aq - a espécie química está na forma iônica no seio da solução.

A figura 2 mostra esquema do mecanismo de entrada do íon de hidrogênio ($H^+$) em um material metálico a partir de soluções eletrolíticas e a formação de gás hidrogênio na superfície metálica.

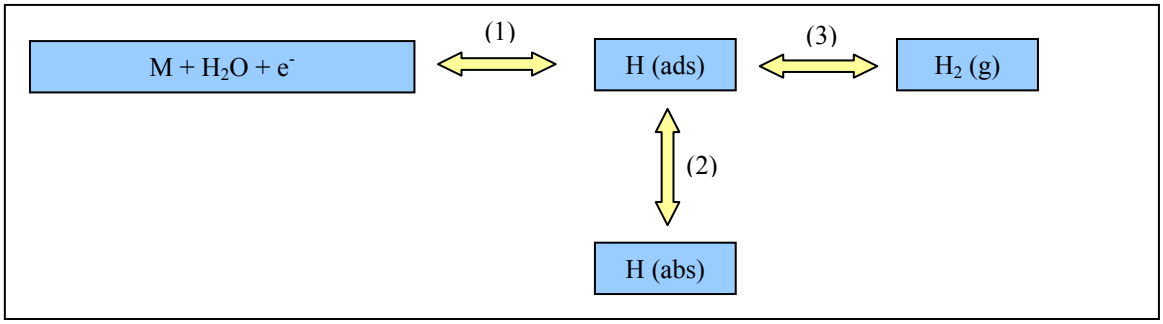



Figura 2: (1) formação do hidrogênio atômico adsorvido na superfície do metal, representada pela reação de Volmer, (2) absorção dos átomos hidrogênio que estavam adsorvidos na superfície do metal, (3) transformação do hidrogênio adsorvido em hidrogênio molecular, por meio das reações de Heyrovsky ou Tafel (Adaptação da ref. [23]).

A partir da figura 2, pode notar-se que a etapa 3 não contribui com o processo de penetração de hidrogênio no metal. Esta etapa corresponde à perda de átomos de hidrogênio que estavam adsorvidos na superfície metálica e que se recombinam formando gás hidrogênio, que evolui para a atmosfera.

A fenomenologia da dissolução do hidrogênio gasoso nos metais compreende quatro etapas: adsorção física (ou fisissorção), adsorção química (ou quimissorção), penetração através das interfaces e difusão para o interior do metal [18] .

A adsorção física é um processo pelo qual as moléculas de gás tornam-se ligadas à superfície sólida por forças de Van der Waals. Neste estado, as moléculas são móveis por sobre a superfície e podem formar multi-camadas. O calor envolvido na adsorção física é de apenas algumas kJ/mol.

A adsorção química é um processo em que ocorre uma reação química entre os átomos da molécula fisicamente adsorvida e os átomos do metal, tornando o gás na forma atômica fortemente ligado à superfície sólida. Em geral, esta reação leva à dissociação ou à decomposição da molécula de gás, o que em geral eleva o calor de adsorção química para algumas centenas de kJ/mol.

A reação de penetração através de uma superfície envolve a superação de uma barreira de potencial, resultando na passagem de um átomo do gás em estado de quimissorção para o de solução intersticial, ou solução propriamente dita. Estes átomos, após atravessarem a superfície, ocupam interstícios com valores de potencial, que por

hipótese, são iguais aos dos poços de potencial envolvidos na difusão dentro da matriz metálica.

Nos processos de absorção ou desabsorção de gases por metais, nos quais a difusão é a etapa controladora da velocidade da reação, procura-se pelo perfil de concentração dos átomos de gás dissolvidos no metal, c(x, y, z), e por sua dependência com o tempo de reação, t, ou seja, c(x, y, z, t).

A figura 3 mostra as quatro etapas da dissolução do hidrogênio molecular nos metais:

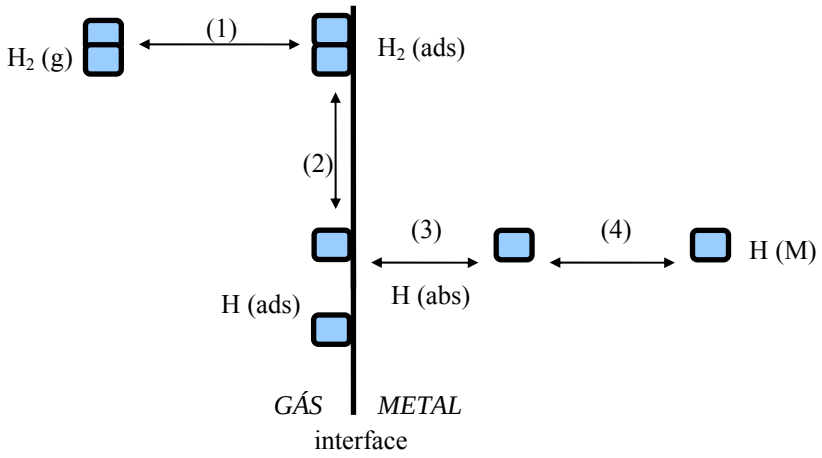



Figura 3: Etapas da dissolução do hidrogênio nos metais: 1) Adsorção física da molécula na superfície do metal, 2) Adsorção química com dissociação dos átomos da molécula gasosa na superfície do metal, 3) Absorção do átomo para a camada subsuperficial do metal, 4) Difusão do átomo para o interior do metal, onde o hidrogênio fica dissolvido (Figura original da ref. [18], adaptada na ref.[19]).

De acordo com as reações metal-hidrogênio exemplificadas pela figura 3, as equações de cada etapa podem ser definidas como [18]:

(1) Adsorção Física da molécula na superfície do metal:

$$H_2(g) \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\Leftrightarrow}} H_2(ads) \qquad (6)$$

(2) Adsorção química com dissociação dos átomos da molécula de hidrogênio na superfície do metal:

$$H_2(ads) \underset{K_{-2}}{\overset{K_2}{\Leftrightarrow}} 2H\,(ads) \qquad (7)$$

(3) Penetração dos átomos de hidrogênio através da superfície:

$$2H(ads) \underset{K_{-3}}{\overset{K_3}{\Leftrightarrow}} 2H\,(M) \qquad (8)$$

(4) Difusão para o interior do metal:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla J \qquad (9)$$

As velocidades de reação das etapas referentes às equações 6-8 podem ser escritas da seguinte maneira:

$$v_1 = k_1 . p \qquad (10) \qquad\qquad v_{-1} = k_{-1}\Theta \qquad (11)$$

$$v_2 = k_2\theta(1-\Theta)^2 \qquad (12) \qquad\qquad v_{-2} = k_{-2}\Theta^2 \qquad (13)$$

$$v_3 = k_3\Theta \qquad (14) \qquad\qquad v_{-3} = k_{-3}c(1-\Theta) \qquad (15)$$

Onde : $k_i$ é a constante de velocidade das reações, para i = ± 1,2,3;

p é a pressão parcial do gás (Pa);

$\theta$ é a concentração do gás adsorvido fisicamente (mol/m$^2$);

$\Theta$ é a concentração do gás adsorvido quimicamente (mol/m$^2$);

c é a concentração dos átomos de gás no metal (mol/m$^3$);

Nas equações 10 à 15 não foram considerados os sítios ativos de adsorção e os sítios interticiais, pois foi suposto um número suficientemente grande destes para não serem considerados, estando por trás disto a hipótese de solução diluída. Aqui, também está suposto que há um comportamento ideal do gás em todas as etapas, assumindo-se uma superfície energeticamente homogênea [18].

## II. 3 – Fragilização por Hidrogênio

A fragilização pelo hidrogênio é um fenômeno que ocorre em diversos componentes mecânicos, levando-os a falhas prematuras em atmosferas ricas neste gás [2, 5]. O resultado é, geralmente, uma fratura catastrófica que ocorre de maneira inesperada, às vezes, após vários anos de serviço [24]. Quando o hidrogênio está presente em um material, este pode falhar quando submetido a níveis de tensão muito menores do que os verificados com materiais que não contêm hidrogênio em solução sólida. A fragilização por hidrogênio pode restringir o uso de vários metais e ligas em ambientes aquosos e a degradação das propriedades mecânicas, como resultado do ingresso do hidrogênio no material, é de preocupação particular em ligas de alta resistência, visto que, em geral, quanto mais alta a resistência mecânica maior a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio [5, 25].

O hidrogênio ao ser introduzido em materiais metálicos, principalmente em aços, induz efeitos intrinsecamente fragilizantes [2]. A presença de hidrogênio em uma variedade de materiais metálicos resulta na degradação das suas propriedades mecânicas. A fragilização é manifestada pela diminuição da ductilidade e da tensão verdadeira de fratura. [3-5].

O hidrogênio não precisa estar presente em concentrações acima do limite de solubilidade da martensita ou da ferrita, por exemplo, para que a fragilização ocorra [5]. Pequenas quantidades de átomos de hidrogênio presentes em um material, poucas partes por milhão, podem causar uma perda importante nas propriedades mecânicas dos materiais pela propagação de trincas e corrosão [2].

O átomo de hidrogênio, após ser adsorvido, superficialmente, é absorvido e se difunde rapidamente na rede cristalina (em temperaturas próximas à ambiente), em função

de ser um elemento químico de diâmetro muito pequeno e de grande mobilidade, através de difusão no estado sólido [2].

A interação do hidrogênio com as heterogeneidades da rede cristalina de um metal influencia fortemente na susceptibilidade à fragilização [26]. As heterogeneidades estruturais são sítios aprisionadores em potencial para o hidrogênio difusivo, e a natureza da interação do hidrogênio com estes sítios afeta a resistência do metal à fragilização por hidrogênio. Interações locais na microestrutura entre hidrogênio e heterogeneidades podem iniciar uma série de eventos que levam à fratura e por isso há a necessidade do conhecimento destas interações. O acúmulo de hidrogênio em partículas de segunda fase e precipitados é, geralmente, considerado por promover a iniciação de microtrincas via fratura das partículas ou no enfraquecimento das interfaces partícula-matriz [25].

O hidrogênio solubiliza-se no metal sólido em sítios intersticiais através dos quais movimenta-se em difusão no estado sólido. Além disso, os átomos de hidrogênio também podem encontrar-se em solução sólida e aprisionados em armadilhas da microestrutura. A ocupação dos aprisionadores é determinada pela concentração e energia de ligação dos átomos de hidrogênio ao redor destes sítios da rede [27].

O transporte de hidrogênio é influenciado fortemente pela presença de aprisionadores de hidrogênio, tais como: contornos de grão, discordâncias, carbonetos e partículas não metálicas. Estes sítios podem agir como aprisionadores de hidrogênio, devido à probabilidade finita de salto do hidrogênio para estes aprisionadores e porque o tempo de residência do hidrogênio nestes locais é mais longo do que num sítio normal de difusão [28][27].

A conseqüência do aprisionamento do hidrogênio é a diminuição da taxa de transporte deste átomo através do metal. Desde que esses locais de aprisionamento agem essencialmente como fontes ou sumidouros de átomos de hidrogênio, a 2ª Lei de Fick não é mais válida. Efeito semelhante de alteração da taxa de transporte de hidrogênio no material ocorre quando aprisionadores de hidrogênio estão acumulados em uma camada na superfície do material [29-33].

Os aprisionadores com alta energia de ligação e alta saturabilidade específica (máximo número de átomos de hidrogênio que podem ser aprisionados por defeito) são aqueles que têm a maior ocupação, em razão da alta taxa de captura e baixa taxa de

liberação de átomos de hidrogênio, e são tidos como os que devem mais contribuir para a fragilização por hidrogênio [25]. Em contraste, metais contendo uma alta densidade de aprisionadores bem distribuídos (alta energia de ligação) e que têm uma baixa saturabilidade específica devem exibir pequena susceptibilidade à fratura. Então, identificar os tipos dominantes de aprisionadores é crucial para a determinação da susceptibilidade à fragilização [25]. Um aprisionador de hidrogênio é bem caracterizado se são conhecidos: a energia de ativação, $E_{aT}$, para o escape do hidrogênio, a energia de ligação do hidrogênio, $E_l$, a densidade do aprisionador e a fração de ocupação do aprisionador. Também, o conhecimento dos fatores que determinam a solubilidade e as propriedades de transporte do hidrogênio são importantes para o entendimento do mecanismo de fragilização [34].

A figura 4 mostra uma representação esquemática dos níveis de energia em torno de um aprisionador [35].

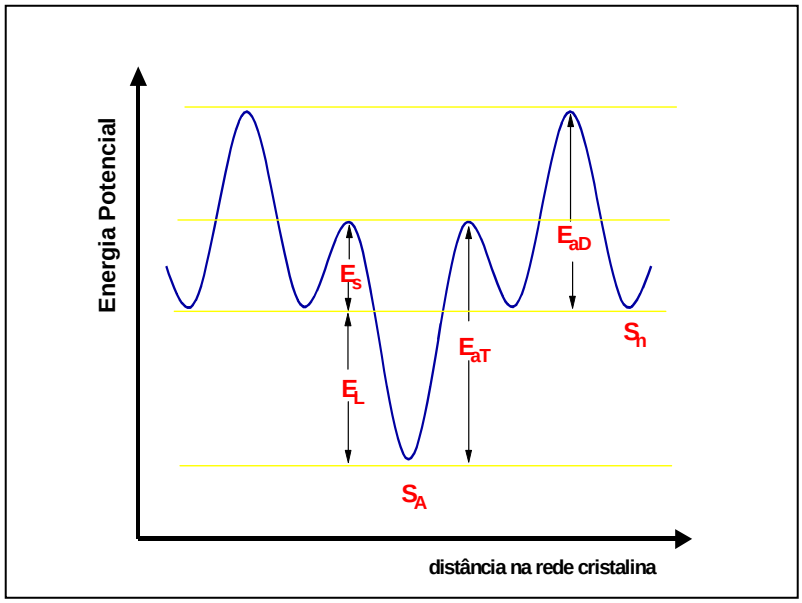



Figura 4 : Diagrama esquemático representando os níveis de energia em torno de um sítio aprisionador, sendo: $S_n$, sítio normal na rede cristalina; $S_A$, sítio aprisionador; $E_{aD}$, energia de ativação para a difusão do hidrogênio na rede cristalina; $E_S$, energia do ponto de sela; $E_L$, energia de ligação do átomo difusível com o sítio aprisionador e $E_{aT}$, energia de ativação do sítio aprisionador (Figura original da ref. [35], adaptada na ref.[19]).

A energia de ligação dos aprisionadores de hidrogênio, a uma dada temperatura, determina as suas características reversível ou irreversível: reversível, quando a ativação térmica é suficiente para vencer a energia de ligação com o aprisionador, liberando o átomo de hidrogênio para difundir-se (servem de fontes de hidrogênio), ou irreversível no caso contrário, situação em que o átomo de hidrogênio é mantido aprisionado (são sumidouros por definição), deixando de contribuir para o processo difusivo [27-26, 36-37].

A energia potencial envolvida no aprisionamento de hidrogênio varia em uma grande faixa de valores (de 0,1 a 1,0 eV, pelo menos) [36]. HIRTH [38] elaborou uma tabela com exemplos de energias de ligação de aprisionadores de hidrogênio em ferro. São exemplos de aprisionadores reversíveis em ferro, à temperatura ambiente: solutos intersticiais (C, N), átomos de titânio, contornos de baixo ângulo, discordâncias, campos de tensão elásticos, maclas. Contornos de alto ângulo, lacunas, poros, microtrincas, interfaces de AlN, TiC, MnS, $Al_20_3$, TiN e a interface entre plaquetas de martensita, são exemplos de aprisionadores irreversíveis [19, 34, 36]. Em adição à composição química, uma grande variedade de parâmetros metalúrgicos pode influenciar a susceptibilidade; eles incluem: tipo, tamanho e distribuição de partículas de segundas fases [39-40], o tamanho de grão do aço [40], e o grau de trabalho a frio [19].

O aprisionamento do hidrogênio tem sido examinado por meio de diversas técnicas experimentais incluindo medidas de permeação [19, 41-44], autoradiografia [45], e métodos de análises térmicas [34].

Há um valor crítico de acúmulo de hidrogênio aprisionado irreversivelmente necessário para a iniciação de uma microtrinca [2, 36].

A nucleação de uma microtrinca depende da capacidade de acúmulo de hidrogênio em um aprisionador irreversível, da concentração crítica e da quantidade de hidrogênio aprisionado durante a exposição de um material a atmosferas ricas neste átomo. Se esta quantidade exceder a concentração crítica, então uma microtrinca será nucleada [36].

A figura 5 mostra um exemplo de transporte de hidrogênio, através de discordâncias, no interior de um material com uma trinca pré-existente no seu volume.

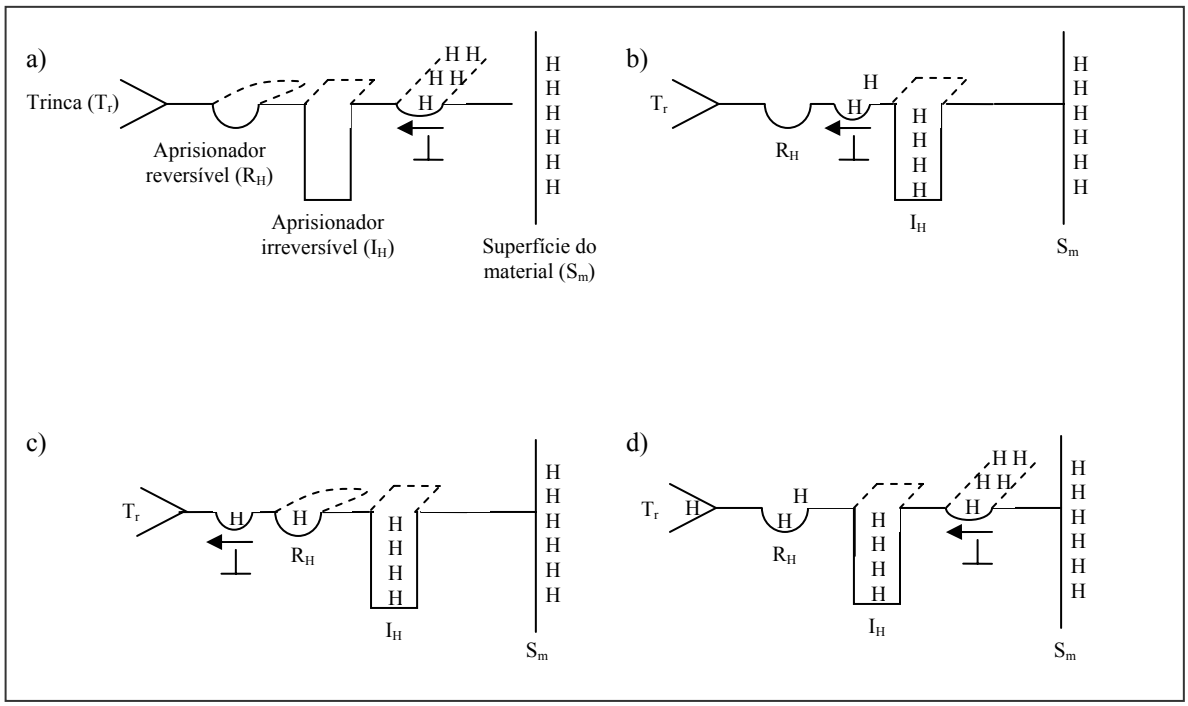



Figura 5: (a) discordâncias nucleadas na superfície do material transportam átomos de hidrogênio em direção a uma falha. (b) Ao passar por um aprisionador irreversível, $I_H$, uma parte dos átomos de hidrogênio fica retida. (c) Uma outra parte dos átomos fica retida em um aprisionador de hidrogênio reversível, $R_H$. (d) Os átomos de hidrogênio já estão distribuídos pelos aprisionadores e outro ciclo de transporte destes átomos pelas discordâncias é iniciado (Adaptação da ref. [36]).

## II. 4 - Teorias de fragilização por hidrogênio

Ainda hoje, não existe uma teoria que seja universalmente aceita para a fragilização por hidrogênio. As principais teorias estão descritas abaixo, exceto a baseada na fragilização por formação de hidretos, visto que este caso não ocorre para os aços [18].

### II. 4.1 - Teoria da pressão

ZAPFFE e SIMS [46], em 1941, propuseram que a fragilização por hidrogênio ocorreria em função da pressão interna promovida pelo acúmulo de hidrogênio gasoso em

uma cavidade pré-existente. Esta pressão interna facilitaria a iniciação e propagação de uma trinca.

BASTIEN e AZOU [47] sugeriram que a fragilização assistida por hidrogênio seria resultado da segregação de átomos de hidrogênio formando atmosferas de Cottrell ao redor de discordâncias durante a deformação plástica. Assim, as discordâncias, durante o deslizamento plástico, seriam responsáveis pelo transporte de átomos de hidrogênio para cavidades, onde se teria a combinação de átomos de hidrogênio formando hidrogênio gasoso e criando tensões internas que facilitariam a criação de uma trinca.

A inexistência da fragilização por hidrogênio a baixas temperaturas e altas taxas de deformação pode ser explicada pela impossibilidade do transporte de átomos de hidrogênio por discordâncias, visto que este é um processo dependente da difusão.

### II. 4.2 - Teoria da adsorção ou da energia superficial

PETCH e STABLES [48] propuseram que átomos de hidrogênio em solução sólida no material se difundiriam para a ponta de uma trinca, causando a diminuição da energia de superfície das faces desta trinca. Esta diminuição da energia de superfície seria responsável pela diminuição da resistência do material à clivagem ou à fratura intercristalina. Isto explicaria o caráter retardado da fratura e o fato da trinca ter propagação intermitente.

### II.4.3 - Teoria da decoesão

A teoria desenvolvida por TROIANO [49] baseou-se em aspectos mais submicroscópicos da interação do hidrogênio com a rede cristalina, onde o ente fragilizante não seria mais o gás e sim o átomo de hidrogênio. Ele propôs que a camada 3d incompleta do ferro seria ocupada por elétrons cedidos pelos átomos de hidrogênio presentes no material. O aumento da concentração eletrônica nestas bandas resultaria no aumento das forças de repulsão entre os átomos de ferro, e conseqüentemente, na diminuição das forças interatômicas de coesão. A resistência à fratura seria menor na ponta de uma trinca, sendo esta um local preferencial para o acúmulo de hidrogênio. É de se esperar que o

agrupamento de hidrogênio demande um certo tempo, o que explica o caráter intermitente e retardado da fratura assistida por hidrogênio.

ORIANI [50] desenvolveu uma teoria da decoesão, similar à de TROIANO [49], porém considerou que a propagação da trinca induzida por hidrogênio seria um fenômeno intrinsecamente contínuo e que qualquer caráter descontínuo da trinca seria devido às descontinuidades pré-existentes no aço.

### II. 4.4 - Teorias baseadas em interações hidrogênio – discordâncias

Segundo KAZINCZY [51], a fragilização assistida por hidrogênio seria causada pelo hidrogênio dissolvido na rede cristalina, que dificultaria o deslizamento plástico.

LOUTHAN et al [52] sugeriram que o efeito fragilizante nas propriedades de tração seria resultado da associação e transporte de átomos de hidrogênio por discordâncias. Segundo eles, os processos de deformação plástica seriam alterados quando houvesse interações entre átomos de hidrogênio e discordâncias. Isto porque, estas interações, causariam alterações na taxa de encruamento, endurecimento por solução sólida e estabilização de micro-trincas.

BEACHEM [53] discordou da teoria de fragilização por hidrogênio através do aprisionamento de discordâncias e sugeriu que o hidrogênio, simplesmente, facilita os processos normais de fratura com deformações macroscópicas menores do que as esperadas.

Em 1977, FUJITA [54] propôs que a fragilização por hidrogênio necessitaria da participação de discordâncias e que os átomos de hidrogênio seriam responsáveis pela iniciação de uma trinca. Segundo ele, os átomos de hidrogênio formariam um aglomerado em locais preferenciais, tais como, imperfeições da rede cristalina, inclusões ou concentradores de tensão. Estes aglomerados causariam a expansão da rede cristalina, o que acarretaria a repulsão dos elétrons de condução dos átomos da rede para um local mais afastado dos aglomerados. A repulsão dos elétrons causaria a diminuição da força de ligação entre os átomos de ferro mais próximos e, para a acomodação das tensões resultantes, dar-se-ia a iniciação de discordâncias e vazios. Os átomos de hidrogênio se combinariam nestes vazios, formando hidrogênio gasoso. A pressão exercida pelo

hidrogênio gasoso acumulado em um vazio favoreceria o enfraquecimento das ligações atômicas dos átomos da rede, resultando na criação de uma micro-trinca. A propagação da trinca seria função direta da difusão de hidrogênio para a ponta da trinca.

### II. 4.5 - Teorias considerando alterações nas ligações entre átomos

No final dos anos setenta e início dos anos oitenta, surgiu uma teoria inovadora que considerou modelos orbitais moleculares para interpretação da fragilização por hidrogênio. A partir desta abordagem, foram considerados os efeitos de elementos fragilizantes (o hidrogênio, por exemplo) em diversos metais.

LOSH [55] considerou que há transferência de carga do átomo do metal para o átomo da impureza, e como resultado, tem-se a ligação covalente entre metal-impureza (M-I). Em função disto, considera-se que a força de ligação entre átomos vizinhos a esta ligação covalente é reduzida e que a fratura ocorre, preferencialmente, entre os átomos da rede próximos à impureza. Para a fragilização de contornos de grão, considerou-se que a tragetória da fratura é paralela ao conjunto de moléculas M-I ao longo do contorno, sendo que devido a irregularidades dos contornos de grão, a trajetória da fratura pode cruzar o conjunto de moléculas e continuar a trajetória paralela do outro lado. Em virtude de não terem sido consideradas as interações entre impureza-impureza, esta teoria tem aplicação restrita a intervalos de concentração nas quais o agente fragilizante não possa interagir, isto é, em concentrações diluídas. Este não seria o caso do átomo de hidrogênio, que tem a característica de agrupar-se em concentrações locais muito elevadas.

### II. 4.6 - Interação do hidrogênio com as armadilhas

Esta teoria considera que a concentração local de hidrogênio aprisionado em armadilhas irreversíveis pode exceder um valor crítico suficiente para a nucleação de uma trinca [2, 36]. Segundo LUKITO e SZKLARSKA-SMIALOWSKA [25], a concentração crítica é determinada pelo fluxo de entrada de hidrogênio e pela taxa de aprisionamento constante, que seria uma característica de cada aço e, por isso, não dependeria do potencial aplicado.

## II. 4.7 - Fragilização pelo hidrogênio assistida por tensão e deformação

TORIBIO e KHARIN [56-58], a partir de resultados experimentais, revelaram que o campo de tensão-deformação elasto-plástico ao redor de uma trinca tem uma influência significativa no seu crescimento e na interação do hidrogênio difusível, não sendo estes últimos primordialmente dependentes do fator de intensidade de tensões (K). Isto porque um dado K não é traduzido num valor único de taxa de crescimento da trinca (ν). Assim, as curvas de ν(K) não podem ser consideradas como curvas intrínsecas que caracterizam a fragilização pelo hidrogênio em sistemas particulares material-ambiente.

Também é ponderado que, na mecânica da fratura linear a solução elástica só vale quando toda a região inelástica (zona de processo da fratura mais região plástica) é muito pequena. Porém, a vizinhança de uma trinca tem a sua volta uma região plástica de determinado tamanho [56].

Análises das etapas de transporte de hidrogênio para os sítios de fratura mostraram que a difusão assistida por tensão-deformação é o evento determinante da fragilização pelo hidrogênio, caso o ambiente da trinca forneça um nível suficiente de atividade nos sítios de entrada [57].

## II. 4.8 - Modelo de atração e repulsão dos átomos de hidrogênio na rede cristalina

SMIRNOV [59] afirmou que a ação diferenciada do hidrogênio em metais, tais como o ferro e o paládio, é atribuída ao caráter da interação dos átomos de hidrogênio na rede cristalina. Isto porque nestes metais, as regiões ao redor dos átomos de hidrogênio ou seus agregados estarão sujeitos a deformações compressivas que contribuem para o fechamento de uma microtrinca. Ao acontecer isto, a tendência do material à fragilização é reduzida.

Para os casos em que a interação total dos átomos de hidrogênio dissolvidos na rede cristalina é repulsiva, eles viajarão pela rede até que estejam localizados em poços de potencias profundos, em contornos de grão, regiões trativas em discordâncias, em micro-trincas e na superfície de cavidades e, na forma de moléculas.

A captura dos átomos de hidrogênio carregados na superfície da trinca dá origem a forças repulsivas entre os lados opostos da trinca. Estas forças levam ao crescimento de micro-trincas e outros defeitos, ocasionando o decréscimo da resistência e da plasticidade.

## II. 5 - Difusão e permeação

A mobilidade de uma espécie atômica num meio isotrópico é descrita por um parâmetro denominado coeficiente de difusão. Este é definido através de grandezas mensuráveis, o fluxo resultante das espécies difundentes e o gradiente de concentração. Na prática, estas grandezas, podem ser encontradas resolvendo-se as equações de Fick para a difusão e, são fortemente dependentes das condições iniciais (distribuição uniforme ou não da concentração e da geometria do sólido). Na matemática da difusão para o estado estacionário ao longo de uma única dimensão, x, a relação entre o gradiente de concentração, $\frac{\partial c}{\partial x}$, e o fluxo resultante das espécies difundentes (ou fluxo de hidrogênio), J, é definida pela 1ª Lei de Fick:

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial x} \tag{16}$$

onde J é expresso em unidades de átomos (ou átomos-grama) por unidade de área e unidade de tempo e representa a velocidade das espécies difundentes ao passar por uma área unitária perpendicular à direção do fluxo, c é a concentração das espécies difundentes em átomos (ou átomos-grama) por unidade de volume e D é o coeficiente de difusão ou difusibilidade, e tem como unidade o quadrado do comprimento por unidade de tempo. O sinal negativo indica que a direção da difusão é contrária à do gradiente de concentração, isto é, da concentração mais alta para a concentração mais baixa [17-18, 59].

O coeficiente de difusão D varia exponencialmente com a temperatura, como pode ser visto na equação abaixo [60]:

$$D = D_O \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{17}$$

onde: $E_a$ é a energia de ativação para o processo de difusão, $D_o$ é o pré-fator e R é a constante dos gases.

A força motriz para as reações de difusão, quando esta se dá de acordo com a equação 16 (1ª Lei de Fick), é o gradiente de potencial químico [61].

A maioria das situações práticas envolvendo difusão ocorre em estado não estacionário (ou estado transiente), onde o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em um ponto específico no interior de um sólido variam ao longo do tempo. O perfil de concentração, em função do tempo e da posição, para o estado transiente pode ser previsto pela 2ª Lei de Fick [17, 36], considerando D independente da concentração:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \qquad (18)$$

A capacidade de um material metálico sólido conter o hidrogênio em solução sólida e a mobilidade deste elemento no interior da estrutura metálica pode ser avaliada através da determinação da cinética de permeação. O objetivo do teste de permeação do hidrogênio é a obtenção das propriedades físicas permeabilidade, solubilidade e difusibilidade do hidrogênio na amostra metálica.

O limite de solubilidade (S) é a quantidade (em moles) necessária para saturar com o soluto um volume padrão de um solvente ($1m^3$) em determinadas condições de temperatura. Unidade: $\left[\frac{mol\ de\ soluto}{m^3\ de\ solvente}\right]$ [62].

A difusibilidade (D) é uma constante de proporcionalidade que liga o fluxo de hidrogênio [$mol.m^{-2}.s^{-1}$] que atravessa uma certa espessura e a diferencial de concentração de hidrogênio com a direção da espessura [$mol^{-1}.m^4$] na superfície de saída do hidrogênio. Unidade : [$m^2 s^{-1}$] [62].

A permeabilidade (P) é o produto da solubilidade pela difusibilidade e esta grandeza exprime a facilidade (ou dificuldade) com que o hidrogênio atravessa uma camada padrão

de um material sob determinadas condições de temperatura e pressão. Unidade : $[mol.m^{-1}.s^{-1}]$[62].

Para amostras em forma de chapa, a variação do parâmetro de permeabilidade em função do tempo (t) que a amostra absorve hidrogênio e da posição (x) ao longo da espessura (L) é dada por [63]:

$$P(x,t) = D\,C(x,t) \tag{19}$$

onde D é o coeficiente de difusão do hidrogênio no material e C(x,t) é a concentração do hidrogênio. Quando o parâmetro de permeabilidade torna-se constante e independente do tempo (quando o estado estacionário é atingido), a concentração passa a representar o limite de solubilidade (S) e o parâmetro de permeabilidade passa a ser chamado de permeabilidade do hidrogênio no material, podendo-se escrever [63]:

$$P = D\,S \tag{20}$$

## II. 6 -Fadiga

A fadiga é reconhecida como uma das formas mais comuns de falhas de sistemas mecânicos e ocorre em função do acúmulo de deformação plástica devido às mudanças estruturais progressivas, localizadas e permanentes em um material sujeito à tensão repetitiva ou deformação cíclica. Sob essas circunstâncias, é possível a ocorrência de uma falha em um nível de tensão consideravelmente inferior ao limite de resistência à tração ou ao limite de escoamento para uma carga estática [17]. Estima-se que cerca de 90% das falhas de componentes metálicos em serviço podem ser atribuídas ao fenômeno de fadiga [17, 64]. A falha por fadiga é causada por uma ação simultânea da tensão cíclica, necessária para que a trinca cresça; da tensão trativa, necessária para que o dano seja cumulativo e da deformação plástica, necessária para iniciar uma trinca [65-66]. Se algum destes fatores não estiver presente, a trinca não irá iniciar ou propagar. Apesar da tensão compressiva não causar a falha por fadiga, as cargas compressivas podem resultar em tensionamento local

[65]. A falha ocorre de maneira catastrófica e repentina, mesmo em materiais dúcteis, sem evidências de que a ruptura irá ocorrer [17]. Mais de um século de pesquisa levaram à visão de que o processo de fadiga deve ser considerado como o desenvolvimento progressivo de uma trinca, desde a sua fase microscópica de formação de bandas de deslizamento e iniciação de trinca, passando pelo período de propagação da trinca, até a fratura final do componente [67].

### II.6.1 -Curvas tensão versus número de ciclos para a fratura

O estudo do comportamento das propriedades de fadiga de um material pode ser feito por meio de curvas tensão versus número de ciclos para fratura, sendo $S_c$ a tensão cíclica aplicada e $N_f$ o número de ciclos para falha. A figura 6 mostra curvas $S_c$-$N_f$ para um material ferroso (A) e para um material não ferroso (B).

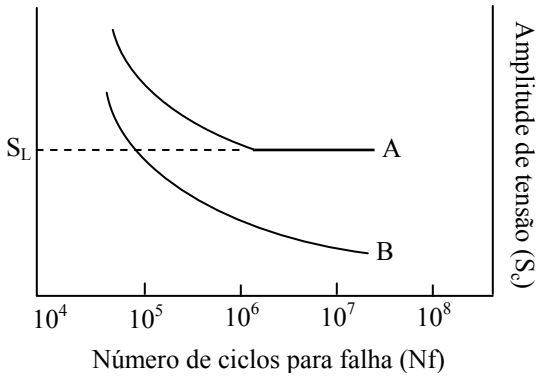



Figura 6: Curvas tensão versus número de ciclos para um material ferroso (A) e para um material não ferroso (B) [64].

Para aços, em geral, observa-se um limite de resistência à fadiga, abaixo do qual a falha por fadiga não irá ocorrer para um número infinito de ciclos. O limite de resistência à fadiga ($S_L$) não existe para a maioria das ligas não ferrosas e a curva continua com tendência decrescente para maiores valores de N. A resistência à fadiga destes materiais é definida como um nível de tensão no qual a falha irá ocorrer para um dado número específico de ciclos. A vida em fadiga, $N_f$, é um parâmetro importante porque representa o número de ciclos necessário para que ocorra a falha em um nível de tensão específico [17].

O critério de vida infinita em fadiga foi inicialmente desenvolvido por meio de curvas de Wöhler (tensão aplicada versus número de ciclos para a fratura). Este critério é baseado no comportamento assintótico da curva, tipicamente evidenciado em um número de ciclos inferior a $10^7$. Estudos recentes mostram que os metais podem falhar com um número de ciclos superior a $10^7$, sob pequeno carregamento elástico, e que tais curvas não apresentam o formato assintótico. Estes estudos foram possíveis devido a utilização de uma máquina de fadiga em que a tensão é imposta por um transdutor piezoelétrico, o que possibilita a operação do ensaio a freqüências muito mais altas do que com uma máquina de fadiga convencional [68-69].

Alguns parâmetros importantes em fadiga [17, 64]:

Faixa de tensão, $\Delta\sigma = \sigma_{\max} - \sigma_{\min}$ (21)

Amplitude de tensão, $\Delta\sigma_a = \dfrac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{2}$ (22)

Tensão média, $\Delta\sigma_m = \dfrac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2}$ (23)

Razão de tensão, $R = \dfrac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}}$ (24)

Onde $\sigma_{\max}$ e $\sigma_{\min}$ são, respectivamente, as tensões máxima de tração e tensão mínima de compressão.

### II.6.2-Vida em fadiga

O processo de fadiga se inicia com mudanças microestruturais irreversíveis durante o período de incubação, que precede a iniciação da trinca. A nucleação de defeitos ocorre e leva à formação de uma trinca macroscópica, que cresce e leva o componente a uma eventual falha. O termo fadiga, em um sentido amplo, refere-se às mudanças irreversíveis nos componentes, sendo a deformação plástica o fator primário que induz estas mudanças estruturais [8].

O processo de falha por fadiga pode ser dividido em cinco estágios [65]:

1. Deformação plástica cíclica anterior à iniciação de trinca por fadiga;
2. Iniciação de uma ou mais microtrincas;
3. Propagação ou coalescência de microtrincas para formar uma ou mais microtrincas;
4. Propagação de uma ou mais microtrincas;
5. Falha final.

### II.6.2.1 - Deformação Cíclica anterior à iniciação da trinca por fadiga

Uma trinca por fadiga pode se formar mesmo em um metal isento de microtrincas, entalhes ou inclusões. Quando a amplitude da tensão alternada é suficientemente alta, ocorre deformação plástica (isto é, movimento de longo alcance de discordâncias). Uma discordância, ao emergir na superfície, forma um degrau do tamanho do seu vetor de Burgers [65]. O deslizamento ocorre num plano favoravelmente orientado e durante o carregamento reverso, que ocorre num plano paralelo, a reversão nunca é perfeita. O acúmulo de degraus leva à formação de bandas de deslizamento e um conjunto de bandas de deslizamento forma uma intrusão ou extrusão na superfície do material. Com a continuação da deformação plástica pode-se ter a formação de uma trinca a partir de uma intrusão ou extrusão. A figura 7 mostra a formação de uma extrusão ou intrusão na superfície de um metal [64].

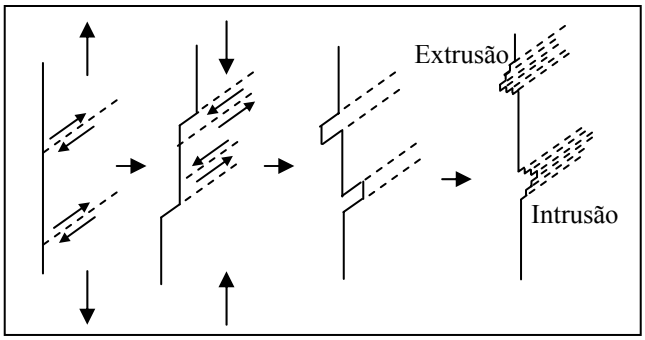
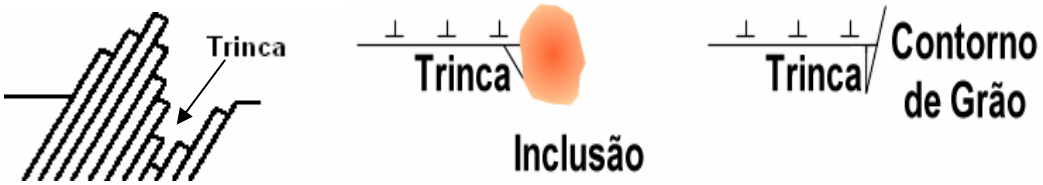



Figura 7: Formação de uma intrusão ou extrusão na superfície de um metal (adaptado da ref. [64]) .

### II.6.2.2 -Iniciação de Microtrincas

São sítios de concentração de tensão e iniciação de microtrincas: bandas de deslizamento, contornos de grão, contornos de macla, partículas de segunda fase, inclusões ou interfaces de segunda fase com a matriz, riscos superficiais e ângulos vivos [17,64,67].

Durante a deformação plástica cíclica, as discordâncias tanto emergem na superfície formando intrusões ou extrusões, como podem ficar empilhadas nos obstáculos. Esses obstáculos podem ser contornos de grão ou inclusões, por exemplo. O empilhamento das discordâncias em obstáculos resulta no aumento da energia de deformação elástica, podendo causar uma instabilidade favorável à iniciação de uma microtrinca. Isto pode levar à formação de uma trinca em uma banda de deslizamento, à decoesão ao longo de um contorno de grão ou à quebra de uma partícula de segunda fase presente na matriz [65]. A figura 8 mostra alguns mecanismos de nucleação de trinca em fadiga [64,68].




**(a) banda de deslizamento** **(b) inclusão** **(c) contorno de grão**

Figura 8: Alguns mecanismos de nucleação de trinca em fadiga (adaptado da ref. [66]).

### II.6.2.3 - Propagação de microtrincas

A propagação de trincas de fadiga se inicia em planos de alta tensão cisalhante (estágio I). Muitos consideram esse estágio como uma extensão do processo de nucleação, já que a trinca se inicia em uma banda de deslizamento e continua ao longo da banda até encontrar um contorno de grão.

No estágio II, a propagação das trincas se dá na direção normal ao eixo de carregamento. Este estágio é o responsável pela formação das estrias encontradas em superfícies de fratura, sendo cada estria considerada como sendo a posição da frente da

trinca em cada ciclo. A ruptura ocorre quando a seção resistente não é mais capaz de suportar as cargas a ela aplicadas [64].

A taxa de propagação de trincas por fadiga é tipicamente plotada como gráficos log-log de da/dN versus ΔK, como é mostrado na figura 9 [65].

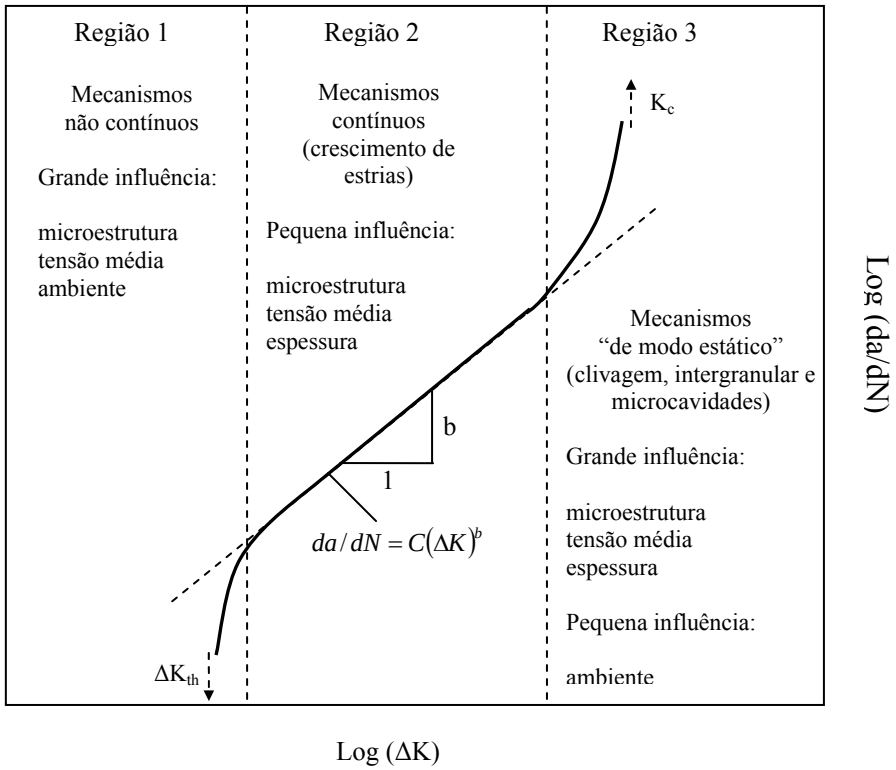



Figura 9: Figura esquemática da taxa de propagação de trinca, da/dN, versus a fator de intensidade de tensão, ΔK, em escala log-log (adaptado da ref. [65]).

A região 1 representa a região próxima do limiar, $\Delta K_{th}$, abaixo do qual não há a propagação da trinca. Para valores intermediários de ΔK (região 2), a propagação da trinca é normalmente representada pela Lei de Paris:

$$da/dN = C(\Delta K)^b \tag{25}$$

onde C e b são constantes e representam as características do material.

A região 3 é aquela onde o valor da intensidade máxima de tensão, $K_{max}$, atinge o valor crítico da intensidade de tensão para a falha estática, $K_c$.

### II.6.3 -Influência do hidrogênio na vida em fadiga

A resistência à fadiga de um componente é fortemente afetada pelo ambiente ao redor e ambientes ricos em hidrogênio podem aumentar a susceptibilidade de um material à falha por fadiga [6-7]. O modelo de falha relacionada ao hidrogênio de NAGUMO et al [8-9] presume que a vida em fadiga de um componente é reduzida devido à presença de hidrogênio no interior do material aumentar a quantidade de lacunas induzidas por tensão e seus aglomerados, sendo a interação entre lacunas e hidrogênio considerada por aumentar o acúmulo de danos por fadiga. Isto ocorre porque as lacunas existentes no interior dos metais podem servir de aprisionadores de hidrogênio e a ligação lacuna-hidrogênio faz com que a energia efetiva de formação das lacunas diminua e, conseqüentemente, com que a densidade de lacunas aumente. O estudo acima foi feito em um aço martensítico, o qual apresenta uma estrutura com alta densidade de defeitos que podem agir como aprisionadores de hidrogênio [8]. Também é dito que a fratura e mudanças microestruturais no primeiro estágio sugerem que o hidrogênio esteja envolvido na geração de microtrincas através de interações com mudanças microestruturais durante o período de incubação.

MURAKAMI et al [10-12] estudaram a influência do hidrogênio aprisionado em inclusões não metálicas na vida em fadiga. É mostrado que o hidrogênio aprisionado pelas inclusões é determinante na falha por fadiga de aços de alta resistência, em número de ciclos superiores a $10^7$, sob tensões inferiores ao limite de fadiga convencional.

ZAMPRONIO [13] estudou o comportamento em fadiga de amostras nitretadas e não-nitretadas, com e sem hidrogênio, de um aço API 5L X 65. Foi verificado que as amostras não-nitretadas e hidrogenadas apresentaram um limite de fadiga inferior ao das amostras como-recebidas (não-nitretadas e não-hidrogenadas). As amostras nitretadas apresentaram um limite de fadiga maior do que as não-nitretadas, que pode ser explicado pela alta dureza da camada de nitretos e pela geração de tensões compressivas na superfície do metal. Em relação às amostras que foram nitretadas, o comportamento mecânico, em fadiga, das amostras hidrogenadas foi sempre inferior ao das não-hidrogenadas.

TSAY et al [14] estudaram a taxa de crescimento de trincas de fadiga de amostras, com e sem hidrogênio, de uma chapa de aço API 5L X-65 com um cordão de solda. Eles verificaram que a presença do hidrogênio causa o aumento da taxa de crescimento da trinca das amostras de diferentes regiões da zona afetada pelo calor (ZAC) e do cordão de solda, embora amostras hidrogenadas de determinada região da chapa não tenham apresentado um comportamento diferenciado das amostras não-hidrogenadas, para valores de $\Delta K$ superiores a 20 MPa$\sqrt{m}$ . Isto poderia ser explicado pelo relativamente baixo transporte de átomos de hidrogênio para a ponta da trinca quando a taxa de propagação da trinca é alta.

MIRANDA e PASCUAL [15] analisaram o comportamento em fadiga de amostras austeníticas não hidrogenadas e hidrogenadas e desgaseificadas. Foi constatado que a vida em fadiga das amostras hidrogenadas e desgaseificadas foi bem menor do que as das amostras não-hidrogenadas e que o início das trincas de fadiga ocorreu na sub-superfície das amostras e não como resultado do crescimento e coalescência de trincas pré-existentes induzidas por hidrogênio. As diferenças locais na microestrutura fazem com que a penetração do hidrogênio no material seja heterogênea, criando, após a desgaseificação, uma camada dura com o perfil de profundidade irregular, rodeada por material dúctil. Foi verificado que as trincas sub-superficiais surgiram próximas à interface entre a camada dura e o material dúctil. Esta seria a razão para a iniciação das trincas de fadiga nas amostras hidrogenadas e desgazeificadas ser mais rápida, em relação às amostras não hidrogenadas, o que leva ao decréscimo da vida em fadiga.

## II.7 – Influência do Hidrogênio nas Propriedades de tração

Estudos das propriedades de tração de aços contendo hidrogênio em solução sólida são importantes para a avaliação do grau de fragilização que este elemento químico pode causar no metal [70-71].

LESAGE et al [72] estudaram o efeito do hidrogênio no comportamento mecânico de amostras, nitretadas e não nitretadas, de aço API 5L X-65. Para as amostras não nitretadas foi verificado que aquelas que sofreram hidrogenação apresentaram uma pequena perda de ductilidade, visto que este aço é fabricado para ter boa resistência à fragilização por hidrogênio. Também é mostrado que o hidrogênio age no aprisionamento de

discordâncias móveis. Isto é mostrado pela curva de tração da amostra hidrogenada e não nitretada apresentar um pico na tensão limite de escoamento. No estudo também é mostrado que as amostras nitretadas têm maior resistência mecânica e que são fortemente susceptíveis a fragilização por hidrogênio.

TSAY et al [14] estudaram as propriedades de tração do aço API 5L X-65, ao ar e em uma solução saturada de $H_2S$. Foi verificada uma degradação importante das propriedades de tração das amostras ensaiadas no ambiente rico em $H_2S$. Isto foi evidenciado pela leve perda na tensão de escoamento e pela visível diminuição da ductilidade.

# Capítulo III
# Materiais e Métodos

## III. 1 - Material utilizado

Foi utilizado neste trabalho um aço API 5L X-60, cedido pela Petrobrás em forma de tubo sem costura, com diâmetro externo de 169,6 mm e 11,3 mm de espessura de parede. Este tubo é utilizado pela Petrobrás como duto de óleo e gás.

## III. 2 - Preparação do material

As amostras a serem ensaiadas para os testes eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e permeação do hidrogênio, para os testes de tração e dos ensaios de fadiga, foram retiradas do tubo na direção longitudinal [73] e obtidas por desbaste das paredes interna e externa para que a amostra fosse da região central da espessura do tubo. O sentido do corte das amostras e as dimensões do tubo estão mostrados na figura 10.

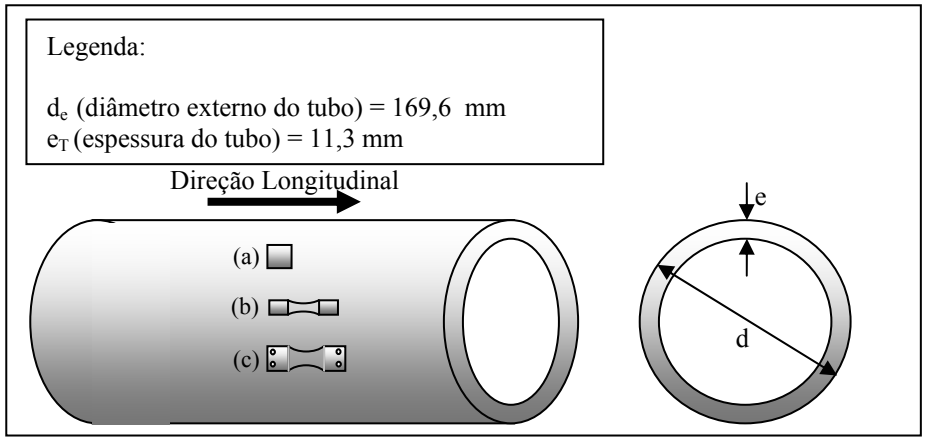



Figura 10: Direção do corte das amostras dos testes eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e permeação do hidrogênio (a), das amostras dos testes de tração (b) e das amostras dos ensaios de fadiga (c) e dimensões do tubo do aço API 5L X-60.

## III. 3 - Caracterização Mecânico-Metalúrgica

### III. 3.1 - Composição química

A determinação da composição química do aço API 5L X-60 utilizado foi efetuada por meio de técnicas de combustão e de espectrometria de emissão ótica. O teor de carbono e de enxofre foi obtido por técnica de combustão em um analisador marca Leco – modelo CS-444 e os outros elementos químicos foram analisados em um espectrômetro de emissão óptica – marca ARL – modelo 3460.

### III. 3.2 - Metalografia

As amostras do aço API 5L X-60 foram caracterizadas metalograficamente (aumentos originais de 500X e 3000X) em microscópio eletrônico de varredura. A preparação das amostras consistiu em corte de pequenas amostras, que foram polidas mecanicamente com lixas de gramatura 100 a 600, seguida de polimento com pasta de diamante de 6 μm até 0,25 μm e ataque com nital 5%.

### III. 3.3 - Difração de raios X

O difratograma de raios X do aço do API 5L X-60 foi obtido em um difratômetro Shimadzu XRD-600 operando em modo de varredura contínuo com radiação $Cuk_{\alpha}$ à tensão de 40 KV e corrente de 30 mA. As condições de trabalho foram: fenda divergente de 1º, fenda de espalhamento 1º, fenda de colheta de 0,3 mm, velocidade de varredura de 2º/min e intervalo de integração de 0,3 s.

### III. 3.4 – Dureza

Foram realizados ensaios de dureza Rockwell B para o aço API 5L X-60. Os ensaios consistiram na aplicação de uma carga de 100 Kgf por meio de uma esfera de 1/16 polegadas de diâmetro. A carga foi aplicada durante cerca de 1 minuto, precedida de uma pré-carga de 10 kgf para minimizar erros relacionados a efeitos de acomodação do sistema penetrador-amostra devido à deformação plástica do aço.

### III. 3.5 -Tamanho de grão

O tamanho de grão foi determinado por meio do método de interseção, que consistiu em traçar linhas retas, paralelas, do mesmo tamanho e espaçadas entre si da mesma distância, sobre micrografias que revelavam a estrutura do grão. Cada interseção linha-contorno de grão foi contada. O diâmetro médio do grão foi determinado pela divisão do tamanho da linha, considerando o aumento utilizado, por uma média do número de grãos interceptados por esta linha. No cálculo do tamanho de grão foram considerados todos os segmentos de linha [17].

### III.4 - Testes Eletroquímicos

Foram realizados testes de polarização potenciodinâmica e testes de permeação eletroquímica do hidrogênio em modo duplo-potenciostático. Os testes foram conduzidos à temperatura de 25 ºC. O eletrólito utilizado nos testes eletroquímicos consistiu de uma solução aquosa de NaOH 0,1M.

Os testes eletroquímicos foram automatizados por meio de uma interface eletroquímica que controlou os potenciais aplicados, monitorou as correntes elétricas, os potenciais e as temperaturas medidas no interior dos compartimentos eletroquímicos. As curvas de polarização potenciodinâmica e permeação eletroquímica do hidrogênio correspondem à média obtida a partir de três ensaios.

### III.4. 1 - Preparativos para os testes Eletroquímicos

### III. 4.1.1 - Amostras dos ensaios Eletroquímicos

Para os ensaios de polarização potenciodinâmica e permeação eletroquímica do hidrogênio do aço API 5L X-60, as amostras foram cortadas em retângulos de 15 x 20 mm e foram usinadas até uma espessura (L) final igual a 1,0 mm. As dimensões destas amostras estão mostradas na figura 11.

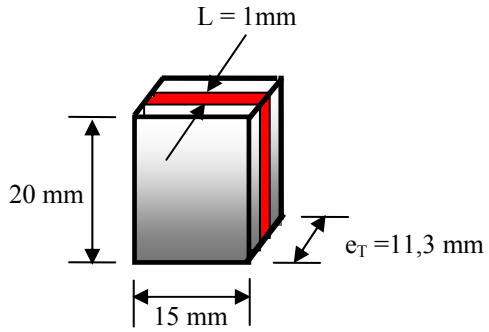



Figura 11: Dimensões das amostras de polarização potenciodinâmica e permeação eletroquímica do hidrogênio.

### III. 4.1.2 - Preparação do eletrólito

A solução eletrolítica utilizada nos testes de permeação de hidrogênio foi uma solução aquosa de NaOH 0,1 M, preparada a partir da diluição de uma solução concentrada de NaOH 1 M e água destilada e deionizada. Esta solução foi preparada com pelo menos 12 horas de antecedência para que, por meio do borbulhamento de gás nitrogênio, o gás oxigênio fosse retirado. Isto porque, o oxigênio pode se adsorver na superfície da amostra, diminuindo a área efetiva por onde o hidrogênio pode penetrar no material e, também, pode aumentar o ruído na aquisição dos dados de corrente do teste. Durante todo o teste de permeação a solução eletrolítica continuou sendo deaerada por meio de borbulhamento de nitrogênio.

## III. 4.1.3 - Preparação das amostras dos testes eletroquímicos

As amostras foram lixadas (lixas 100, 200, 300, 400, 500, 600) e polidas, em pasta de diamante, até 0,25 μm, e em seguida mergulhadas em um bécher com acetona, que foi deixado durante cerca de 10 minutos em um ultra-som para que fossem retirados os resíduos de sujeira e gordura. Na amostra foi colocado um contato elétrico conectado a uma interface eletroquímica, que permitiu controlar a aplicação dos potenciais e monitorar os potenciais e correntes elétricas no interior dos dois compartimentos da célula eletroquímica utilizada.

## III. 4.2 - Polarização potenciodinâmica

O teste de polarização potenciodinâmica catódica corresponde à etapa prévia ao teste de permeação eletroquímica de hidrogênio e fornece o potencial de geração de hidrogênio. A figura 12 mostra o desenho esquemático da célula de polarização.

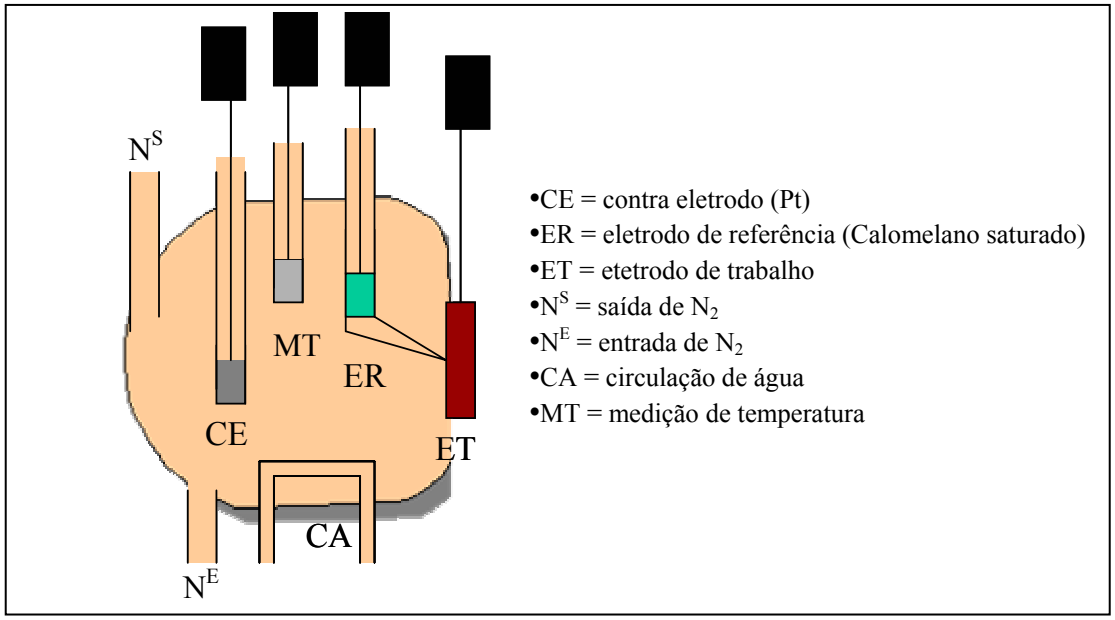


Figura 12: Desenho esquemático da célula de polarização.

Este teste consiste na aplicação de uma rampa linear de diferença de potencial de 0,6 V por hora entre o eletrodo de trabalho (que foi a amostra analisada) e o contra eletrodo

(espiral de platina), deslocando-o a partir do potencial de abandono, que é o potencial constante em circuito aberto medido entre o eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado/ ECS) e o eletrodo de trabalho, até -2V/ECS.

### III.4.3 - Permeação de Hidrogênio

Os testes de permeação foram do tipo duplo-potenciostático, utilizando uma célula eletroquímica de dois compartimentos (o de geração e o de detecção de hidrogênio). O desenho esquemático do sistema de permeação está representado na figura 13.

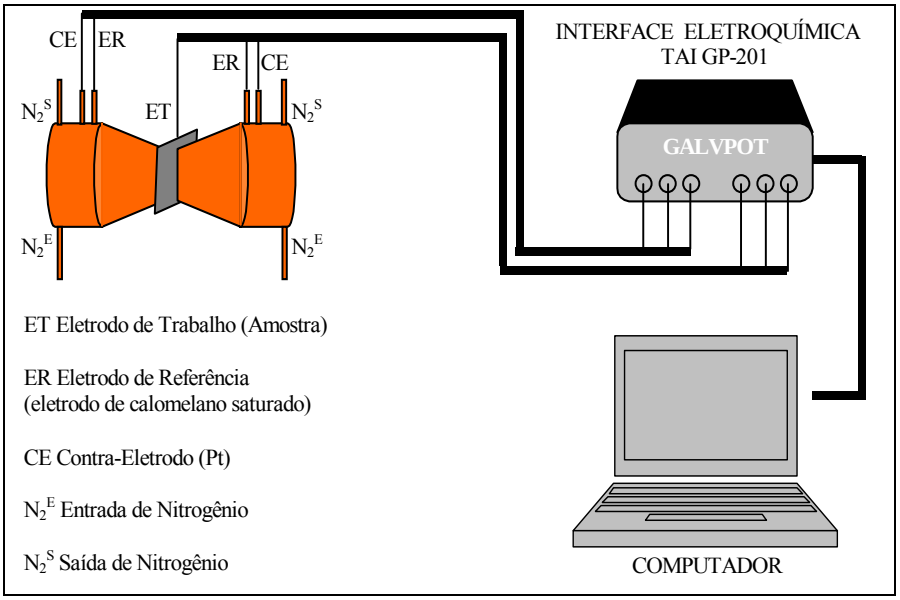



Figura 13: Desenho esquemático do sistema de permeação.

Primeiramente, o circuito foi montado e deixado em aberto para que o potencial entre a amostra e o eletrólito estabilizasse, este potencial é chamado de potencial de abandono. Em um dos compartimentos, foi aplicado um potencial levemente anódico (o potencial de abandono), com o objetivo de manter a concentração de hidrogênio nula naquela superfície da amostra. No outro compartimento, foi aplicado o potencial de geração de hidrogênio obtido a partir do teste de polarização potenciodinâmica, a fim de gerar hidrogênio na superfície do metal. Como existe um gradiente de potencial químico, devido ao lado de detecção ser anódico em relação ao lado de geração, o hidrogênio se difundiu

através da amostra. O fluxo de elétrons liberados pelo hidrogênio no lado de detecção foi medido através de uma corrente anódica que evoluiu com o tempo até o estado estacionário, quando atingiu um valor constante. Cada elétron ($e^-$) responsável pela geração da corrente anódica corresponde a um átomo de hidrogênio deixando o metal, de acordo com a reação química [74]:

$$H(Me) \rightarrow H(ads) \rightarrow H^+ + e^- \qquad (26)$$

A figura 14 mostra a curva esquemática de permeação típica para um metal.

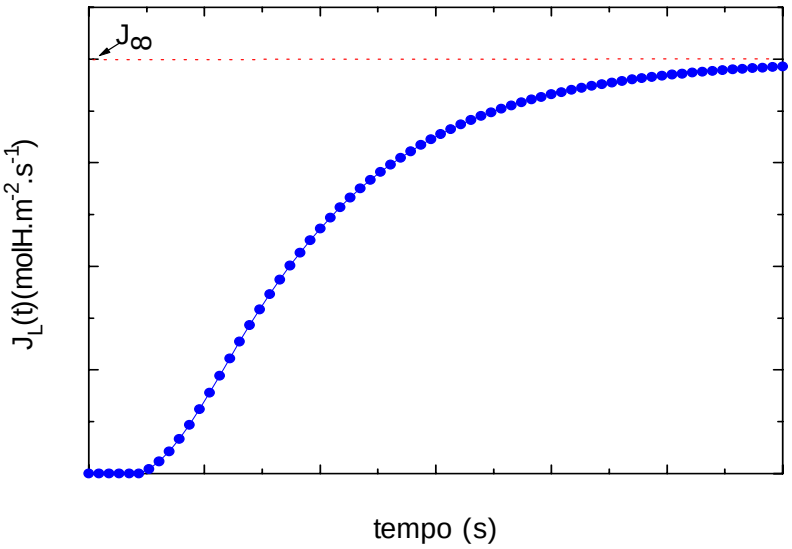



Figura 14: Curva esquemática de permeação típica para um metal.

### III.4.4 - <u>Análise dos testes de permeação de hidrogênio</u>

A técnica eletroquímica de permeação do hidrogênio duplo-potenciostática foi primeiro desenvolvida por DEVANATHAN e STARCHURSKI [75] e aprimorada por BOES e ZÜCHNER [76], constando da geração catódica de hidrogênio em um dos lados da amostra numa célula eletroquímica de dois compartimentos e a detecção anódica do hidrogênio no lado voltado para o compartimento oposto da célula. Esta técnica exige que

no início do teste (tempo t=0) toda a espessura "x" da amostra ("x" varia de "0" no lado de entrada do hidrogênio até "L", que é a espessura do material, no lado de saída do hidrogênio) esteja isenta de hidrogênio. As condições, inicial e de contorno da 2ª Lei de Fick, dão origem a um perfil de concentração do hidrogênio, c(x, t), com a espessura "x" da amostra, que evolui em função do tempo, até atingir um perfil linear no estado estacionário, conforme está mostrado na figura 15:

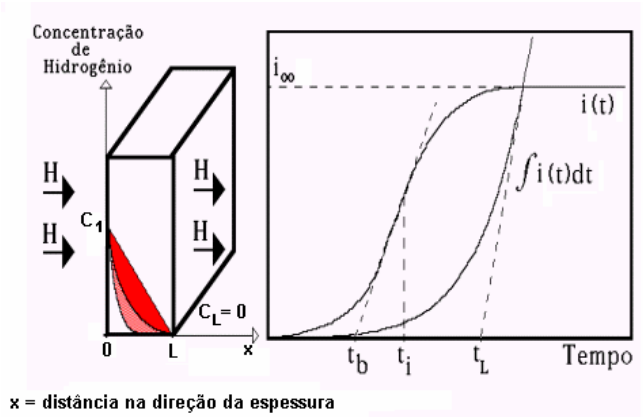



Figura 15: Diagramas esquemáticos do perfil de concentração do hidrogênio para o teste duplo-potenciostático e da corrente anódica durante o teste; i = f(t).

onde ti é o tempo no ponto de inflexão na curva sigmoidal da corrente de permeação, $i_L$, versus tempo de teste, t; $t_b$ é o tempo referente à regressão linear até o eixo das abscissas da reta que passa pelo ponto de inflexão da curva sigmoidal da corrente de permeação, $i_L$, versus tempo de teste, t; e $t_L$ é o tempo referente à regressão linear até o eixo das abscissas da parte reta (para tempos longos) da curva $\int i_L(t)\,dt$ versus tempo, t, onde $i_L(t)$ é a corrente anódica detectada no lado de saída da célula eletroquímica de permeação do hidrogênio, e "t" é o tempo decorrido do teste de permeação.

A solução da 2ª Lei de Fick é dada por:

$$C(x,t) = C_1 - C_1\frac{x}{L} + \frac{2}{\pi}\sum_{1}^{\infty} -\frac{C_1}{n_p}\, sen\frac{n_p \pi x}{L}\exp\left(-\frac{D\, n_p{}^2\, \pi^2\, t}{L^2}\right) \qquad (27)$$

que aplicada à corrente anódica fornece:

$$i_L(t) = i_\infty \left( 1 + 2 \sum_1^\infty (-1)^n \exp\left( -\frac{D\, n_p{}^2\, \pi^2\, t}{L^2} \right) \right) \quad (28)$$

onde $i_\infty$ é a corrente de permeação no estado estacionário, D é a coeficiente de difusão aparente do hidrogênio, e "$n_p$" é o número de termos da série de potências.

O coeficiente de difusão, D, foi calculado por meio da média aritmética dos valores obtidos a partir dos coeficientes ti, tb e tl (equações 29-31) [76-78], extraídos a partir dos dados de permeação eletroquímica, conforme é mostrado na figura 15.

$$t_i = \frac{\ln 16}{3} \frac{L^2}{\prod^2 D} \quad (29)$$

$$t_b = 0,5 \frac{L^2}{\prod^2 D} \quad (30)$$

$$t_L = \frac{1}{6} \frac{L^2}{D} \quad (31)$$

O fluxo de hidrogênio, J (mol $H.m^{-2}.s^{-1}$), foi calculado por:

$$J_L(t) = \frac{i_L(t)}{z\, F\, A} \quad (32)$$

onde: z é o número de elétrons que participam da reação eletroquímica (neste caso é igual a 1), F é a constante de Faraday (96.484,56 C $mol^{-1}$) e A ($m^2$) é a área da superfície da amostra em contato com o eletrólito no lado de saída do hidrogênio na célula eletroquímica.

No estado estacionário, tem-se que [78]:

$$J_\infty = \frac{D.S}{L} \quad (33)$$

onde D ($m^2.s^{-1}$) é o coeficiente de difusão aparente do hidrogênio no metal e S (mol $H.m^{-3}$) é a solubilidade aparente do hidrogênio na amostra. O fluxo de hidrogênio no estado estacionário $J_\infty$ é expresso em mol $H.m^{-2}s^{-1}$.

A permeabilidade, P (mol $H.m^{-1}.s^{-1}$), e a solubilidade, S (mol $H.m^{-3}$), foram calculadas pelas equações abaixo:

$$P = J_\infty.L \tag{34}$$

$$S = P / D \tag{35}$$

### III. 4.5 - <u>Hidrogenação</u>

As hidrogenações das amostras de tração e fadiga foram feitas sob as mesmas condições experimentais dos ensaios eletroquímicos: solução aquosa de NaOH 0,1 M e temperatura de teste de 25ºC. A eletrólise foi conduzida tendo como anodo um fio de platina e como catodo a própria amostra. A temperatura foi controlada pela imersão da célula de hidrogenação em um banho termostatizado. A figura 16 mostra o esquema da célula utilizada na hidrogenação.

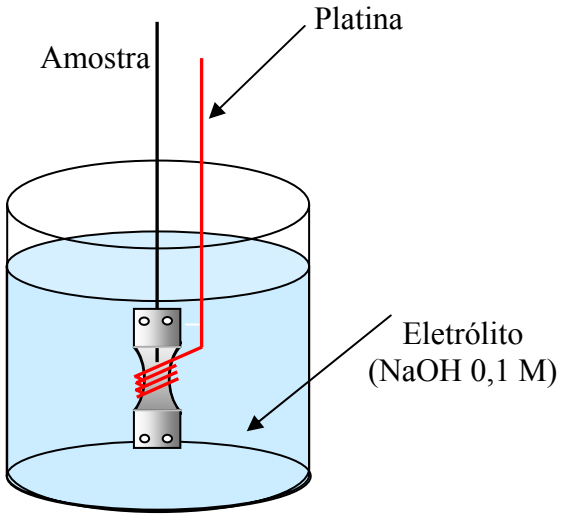



Figura 16: Esquema da célula de hidrogenação das amostras de fadiga e tração.

O processo de introdução de hidrogênio em um material, assim como o tempo necessário para que todo o volume do corpo de prova esteja saturado, com uma distribuição uniforme de hidrogênio, pode ser obtido empregando-se a 2ª Lei de Fick com as seguintes condições iniciais e de contorno [18]:

Para t = 0, c(x, 0)= 0

Para t > 0, c(0, t) = $C_o$

onde $C_0$ é a concentração imediatamente próxima à superfície do metal, e equivale à solubilidade, S, do hidrogênio no material.

Desprezando-se qualquer perda ou ganho pelas laterais do corpo de prova e supondo D independente da concentração, a solução da 2ª Lei de Fick pode ser expressa por:

$$\frac{c(x,t)}{C_0} = 1 - \frac{4}{\pi}\sum_{n_p=0}^{\infty}\frac{(-1)^{n_p}}{2n_p+1}\exp\left[-(2n_p+1)^2\frac{\pi^2}{4}\frac{Dt}{L^2}\right]\cos\left[\left(\frac{2n_p+1}{2}\right)\pi\frac{x}{L}\right] \qquad (36)$$

A representação gráfica desta função é a evolução com o tempo do perfil de concentração de hidrogênio através do corpo de prova (ver anexo 1). Considerando L e $C_0$, respectivamente, como a espessura e a solubilidade do hidrogênio do corpo de prova a ser hidrogenado, pode-se prever o tempo necessário para uma hidrogenação homogênea.

A densidade de corrente utilizada na hidrogenação, $j_{H_2}$, é a densidade de corrente correspondente ao potencial de evolução de hidrogênio ($V_{H2}$), obtido por meio da curva de polarização potenciodinâmica do hidrogênio.

## III. 5 - <u>Ensaios de tração</u>

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas do PEMM, utilizando-se uma máquina mecânica universal marca INSTRON, de acordo com as recomendações da norma ASTM E8M [79]. Os testes foram realizados à temperatura ambiente e a uma taxa de deformação de 2 x $10^{-5}$ $s^{-1}$. Foram ensaiados três corpos de prova para cada tipo de amostra (hidrogenada e não-hidrogenada). Os corpos de

prova hidrogenados foram, logo após a hidrogenação, recobertos com cobre por meio de imersão em solução saturada de sulfato de cobre, para evitar a saída do hidrogênio [13]. A figura 17 mostra as dimensões dos corpos de prova utilizados.

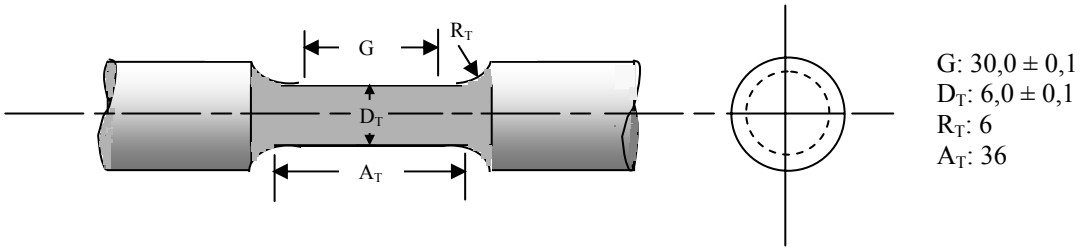



Figura 17: Dimensões do corpo de prova de tração das amostras hidrogenadas e não hidrogenadas (em mm).

O modelo matemático utilizado na análise dos resultados dos ensaios de tração foi proposto por MIRANDA [80]. Este modelo considera que o alongamento total $(\Delta L_{total})_i$ obtido do ensaio de tração, em qualquer ponto i, é uma soma dos alongamentos elástico e plástico da amostra $(\Delta L_a^{e+p})_i$ e do alongamento elástico da máquina $(\Delta L_m^e)_i$ utilizada. Considera-se como máquina: as garras de fixação, a moldura da máquina e regiões da própria amostra fora do comprimento útil. Portanto, para a obtenção do alongamento da amostra é necessário excluir o alongamento elástico da máquina, conforme é mostrado abaixo:

$$\left(\Delta L_{total}\right)_i = \left(\Delta L_a^{e+p}\right)_i + \left(\Delta L_m^e\right)_i \tag{37}$$

$$\left(\Delta L_a^{e+p}\right)_i = \left(\Delta L_{total}\right)_i - \frac{P_i}{K_s} + \frac{P_i L_o}{A_o E} \tag{38}$$

onde $P_i$ é a carga em cada ponto, $K_s$ é a constante elástica total do sistema amostra-máquina, $A_o$, $L_o$ e $E$ são, respectivamente, a área da seção reta inicial, o comprimento útil inicial e o módulo de elasticidade da amostra.

As tensões e deformações nominais (de engenharia) podem ser obtidas por:

$$\varepsilon_{ni}^{e+p} = \frac{\left(\Delta L_a^{e+p}\right)_i}{L_o} \tag{39}$$

$$\sigma_{ni} = \frac{P_i}{A_o} \tag{40}$$

A partir do ponto máximo da curva de tensão-deformação de engenharia, há a formação de uma pequena estricção, ou pescoço. Aparentemente, a tensão necessária para a continuação da deformação plástica é decrescente, e isto indicaria que o material estaria se tornando mais fraco. Isto não corresponde à realidade, o material está se tornando cada vez mais resistente, porém no cálculo da tensão de engenharia considera-se a área da seção reta inicial, que sofre modificações após o empescoçamento. Curvas de tensão-deformação verdadeiras são utilizadas para evitar este tipo de problema na análise do comportamento em tração uniaxial.

Na curva tensão-deformação verdadeira, a partir do limite de resistência à tração, onde ocorre a estricção, tem-se a introdução de um estado triaxial de tensões e, como conseqüência, as tensões computadas a partir deste ponto devem ser corrigidas para o estado uniaxial de tensão por meio de critérios de Tresca ou von Mises.

No cálculo da tensão e deformação verdadeiras considera-se apenas a parcela plástica da deformação nominal da amostra. Isto porque se admite que a conservação de volume ocorre somente durante a deformação plástica. Assim, a deformação nominal plástica é obtida por meio da equação 42:

$$\varepsilon_{ni} = \frac{1}{L_o}\left(\left(\Delta L_{total}\right)_i - \frac{P_i}{K_s}\right) \tag{41}$$

As tensões e deformações verdadeiras e de engenharia estão relacionadas de acordo com as equações 43 e 44:

$$\sigma_{vi} = \sigma\left(1 + \varepsilon_{ni}\right) \tag{42}$$

$$\varepsilon_{vi} = \ln(1 + \varepsilon_{ni}) \tag{43}$$

A análise dos estágios de deformação plástica [72], a partir das curvas de tensão verdadeira versus deformação verdadeira, foi feita por meio das equações constitutivas empíricas de Hollomon, Ludwig e Swift, mostradas abaixo:

Equação de Hollomon: $\sigma = K\varepsilon^n$ (44)

Equação de Ludwig: $\sigma = \sigma_0 + K\varepsilon^n$ (45)

Equação de Swift: $\sigma = K(\varepsilon_0 + \varepsilon)^n$ (46)

onde σ é a tensão verdadeira, ε é a deformação verdadeira, *K* é um coeficiente de resistência, n é o expoente de encruamento, $\sigma_0$ é uma tensão inicial e $\varepsilon_0$ uma deformação inicial.

O índice de fragilização (IF), mede a perda de ductilidade em relação às amostras não-hidrogenadas e hidrogenadas[84]:

$$IF(\%) = \frac{\varepsilon_u^{NH} - \varepsilon_u^{H}}{\varepsilon_u^{NH}} x\,100 \tag{47}$$

onde $\varepsilon_u^{NH}$ e $\varepsilon_u^{H}$ são, respectivamente, a deformação verdadeira uniforme máxima para o material não hidrogenado (para o qual IF = 0) e a deformação verdadeira uniforme máxima para o material hidrogenado.

## III. 6 - Ensaios de Fadiga

As amostras de fadiga foram confeccionadas com o formato e dimensões indicados na figura 18.

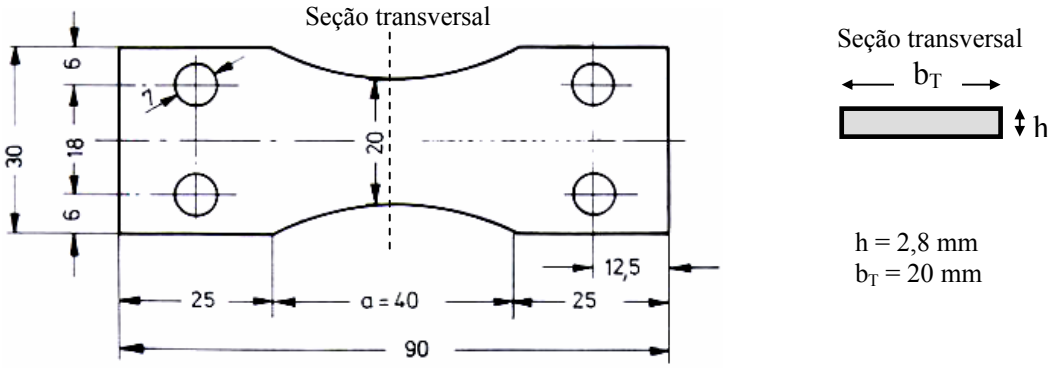



Figura 18: Dimensões dos corpos de prova de fadiga (em mm).

A espessura (h) dos corpos de prova foi obtida por uma estimativa, de modo que o valor do momento fletor (MF) da amostra não ultrapassasse os limites inferior e superior do momento fletor da mola do sistema de fadiga. Para os cálculos foram utilizadas as equações abaixo:

$$\frac{b.h^2}{6} = MR \tag{48}$$

$$MF = \sigma_a .MR \tag{49}$$

sendo $\sigma_a$ a tensão de flexão aplicada e MR o momento de resistência.

Os momentos fletores mínimo e máximo admissíveis pela mola do sistema são, respectivamente, 5 e 15 N.m. Assim, tem-se que:

$$5 \leq MF \geq 15 \text{ (N.m)} \tag{50}$$

A partir da relação acima, a espessura das amostras de fadiga foi de 2,8 mm.

Os ensaios de fadiga foram realizados utilizando sistema opto-mecânico montado e desenvolvido no Laboratório de Hidrogênio da COPPE/UFRJ [66], mostrado na figura 19.

Figura 19: Sistema opto-mecânico de fadiga.

Basicamente, o sistema consiste de: uma máquina de fadiga por flexão alternada, com controle de deformação, operando em 30 Hz e um microscópio óptico com objetivas de distância de trabalho ultralonga, dotado de contraste por interferência diferencial (Nomarski). A captura das imagens é feita por uma câmara CCD sincronizada com a máquina de fadiga por um sensor óptico de posição. O tratamento das imagens pode ser feito por um computador com software de captura e tratamento de imagens (Image Pro Express). Há ainda um sistema de vídeo e impressora fotográfica por transferência térmica.

Foram realizados cerca de 12 ensaios para cada tipo de amostras (hidrogenada e não hidrogenada), com fator de carregamento R= -1. As tensões de ensaio foram aplicadas de forma decrescente em ensaios com amostras diferentes a partir da tensão correspondente de cerca de 80% da tensão limite de escoamento até que a amostra não rompa para um número de ciclos igual a $10^7$. As curvas de fadiga foram aproximadas usando o Origin e o limite de fadiga foi considerado como a tensão para a qual duas amostras não sofreram ruptura para um número de ciclos de cerca de $10^7$.

# Capítulo IV

# Resultados

## IV. 1 - Composição Química

A composição química máxima (valores de referência) [81] e composição química do aço API 5L X-60 utilizado (em % em peso) são dadas, na tabela 1. A composição química do aço estudado encontra-se dentro da especificação.

Tabela 1: Composição química máxima (valores de referência) e composição química do aço API 5L X-60 utilizado.

| | Composição Química Aço API 5L X-60 (em % em peso) | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo | V | Ti | Nb | Al | Fe |
| (*) | 0,15 | --- | 1,60 | 0,03 | 0,03 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | Rest. |
| (**) | 0,14 | 0,23 | 1,38 | 0,016 | 0,003 | 0,029 | 0,017 | 0,037 | 0,046 | <0,005 | 0,033 | 0,021 | Rest. |

(*) – composição química máxima do aço API 5L X-60 (valores de referência). Não há especificação para os elementos assinalados com "---" [81].

(**) – composição química experimental do aço API 5 L X-60 utilizado.

## IV. 2 - Medidas de dureza

O resultado de dureza Rockwell B para o aço API 5L X-60 utilizado é dado na tabela 2.

Tabela 2: Dureza Rockwell B (HRB) do aço API 5L X-60.

| Dureza Rockwell B (HRB) |
|---|
| 88,68 ± 0,46 |

## IV. 3 - Caracterização por difração de raios X

O difratograma de raios X do aço API 5L X-60 utilizado está mostrado na figura 20. As reflexões correspondem aos ângulos 2θ referentes à ferrita. As reflexões correspondentes aos carbonetos não aparecem, possivelmente, pelas suas quantidades em massa serem pequenas.

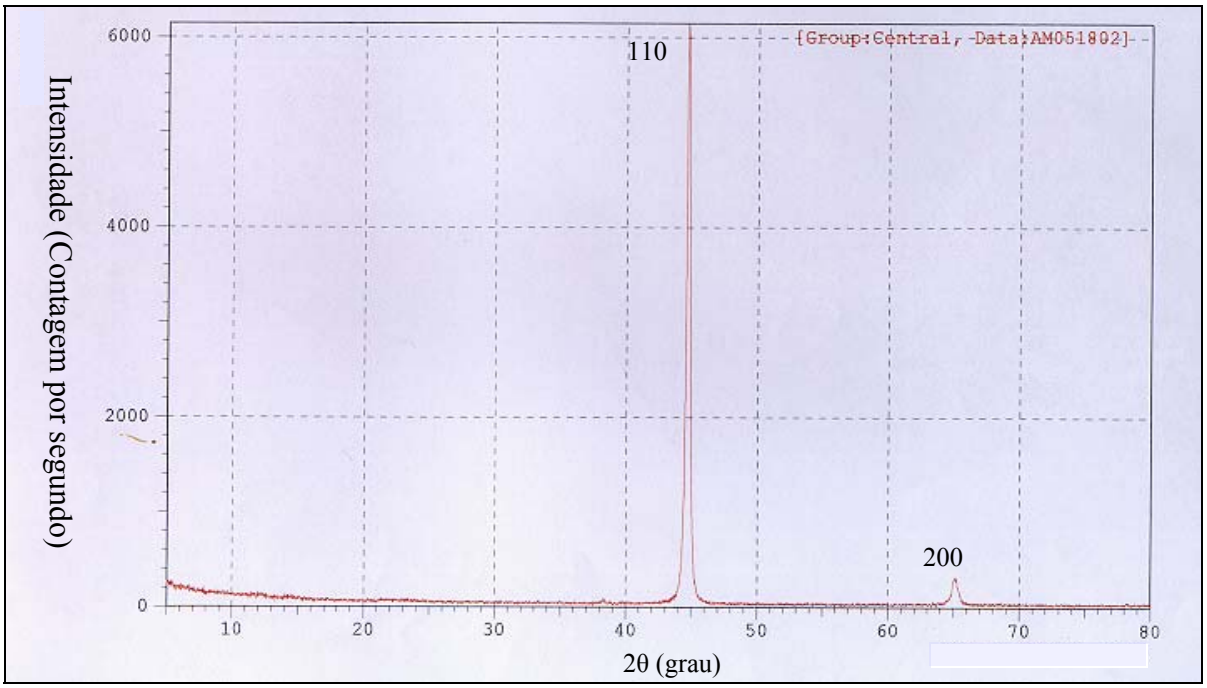



Figura 20: Difratograma de raios X do aço API 5L X-60.

## IV. 4 -Tamanho de grão

O tamanho de grão do aço API 5L X-60 utilizado é dado na tabela 3.

Tabela 3: Tamanho de grão do aço API 5L X-60

| Tamanho de grão (μm) |
|---|
| 3,96 ± 0,71 |

## IV. 5 - Caracterização metalográfica

As microscopias eletrônicas de varredura do aço API 5L X-60 com aumentos originais iguais a 500X e 3000X estão representadas, respectivamente, nas figuras 21 e 22. O aço estudado possui microestrutura ferrítica com uma dispersão homogênea de cementita e outros carbonetos.

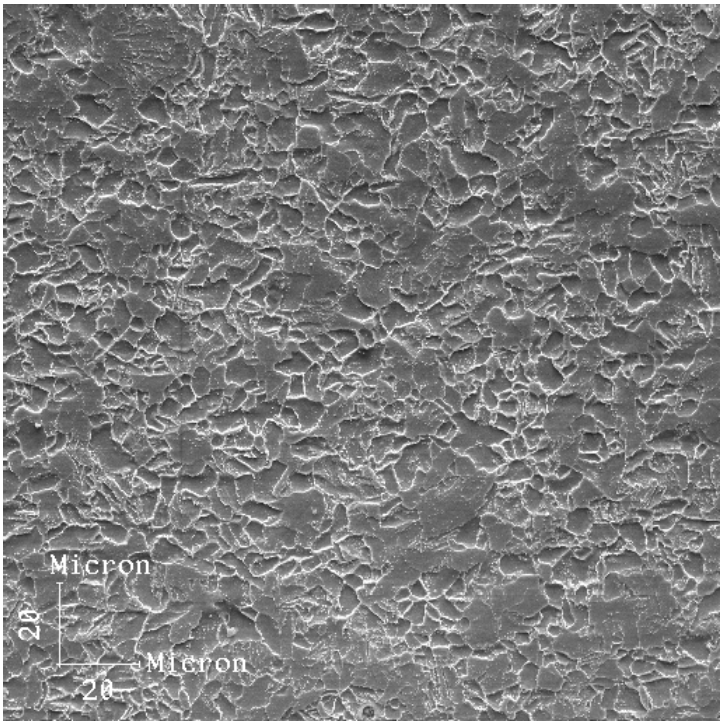



Figura 21: Microscopia eletrônica de varredura do aço API 5L X-60. Aumento original 500X. Ataque: Nital 5%.

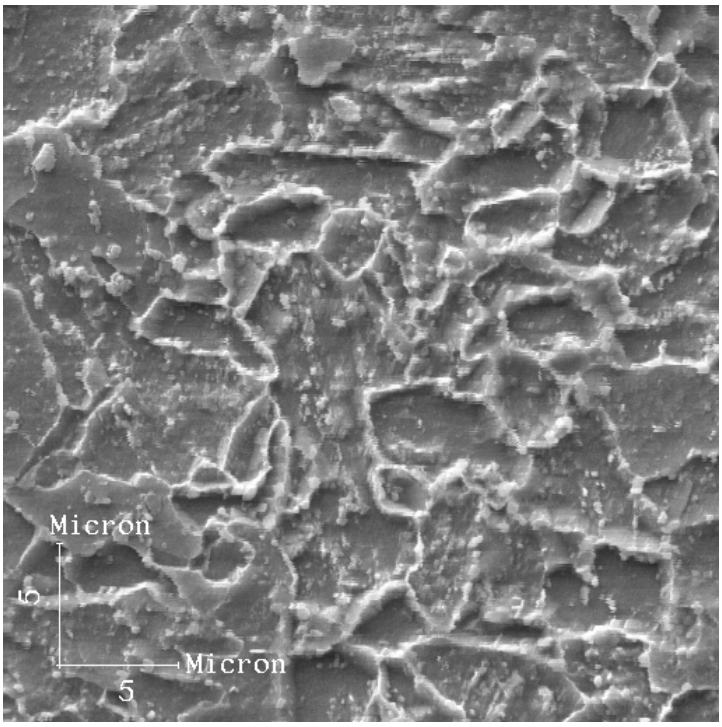



Figura 22: Microscopia eletrônica de varredura do aço API 5L X-60. Aumento original 3000X. Ataque: Nital 5%.

## IV. 6 - Testes de polarização potenciodinâmica

A média das curvas de polarização potenciodinâmica das amostras do aço API 5L X-60 obtidas a temperatura de 25ºC, está mostrada na figura 23. No gráfico abaixo, J é a densidade de corrente expressa em $A.m^{-2}$.

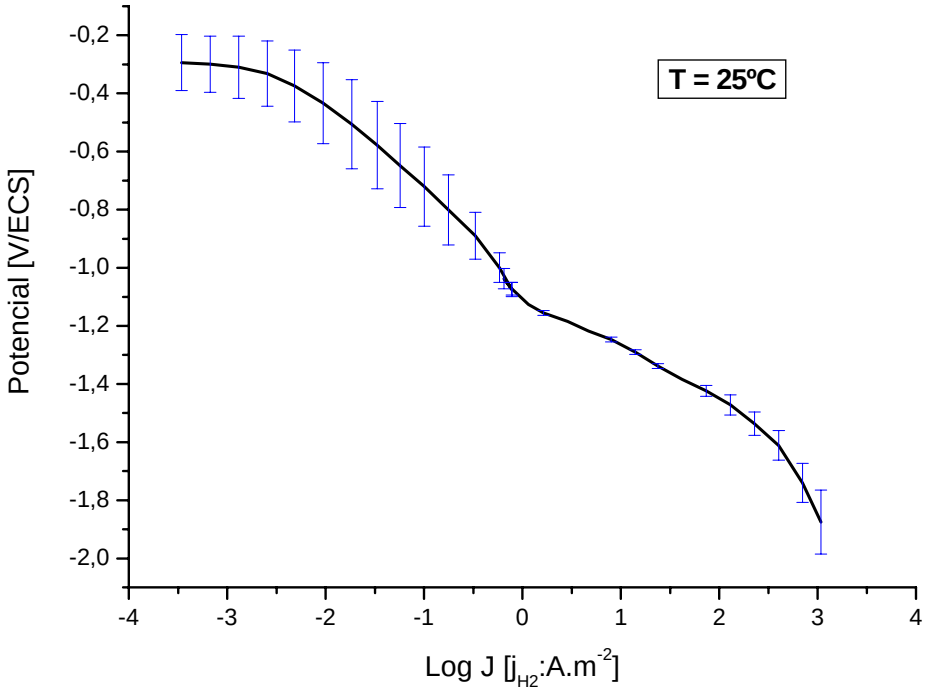



Figura 23: Curva média de polarização potenciodinâmica das amostras do aço API 5L X-60, obtida a temperatura de 25ºC.

A análise da curva de polarização potenciodinâmica catódica das amostras do aço API 5L X-60, levou à obtenção do potencial de evolução do hidrogênio ($V_{H2}$) para este aço. Os valores do $V_{H2}$ e da densidade de corrente ($j_{H2}$), correspondente ao potencial de evolução de hidrogênio, obtidos estão mostrados na tabela 4.

Tabela 4: Potencial de evolução do hidrogênio ($V_{H2}$) e a densidade de corrente($j_{H2}$) correspondente ao potencial de evolução de hidrogênio para as amostras do aço API 5L X-60, obtido a temperatura de 25ºC.

| **Polarização Potencidinâmica do Hidrogênio para o Aço API 5L X-60** | |
|---|---|
| $V_{H2}$ (V/ECS) | $j_{H2}$ (A.m$^{-2}$) |
| -1,237±0,002 | 7,16±1,22 |

## IV. 7 - Testes de permeação do hidrogênio

A figura 24 mostra a curva média de permeação do hidrogênio (fluxo de hidrogênio versus o tempo de teste) para as amostras do aço API 5L X-60, obtida a temperatura de 25 ºC.

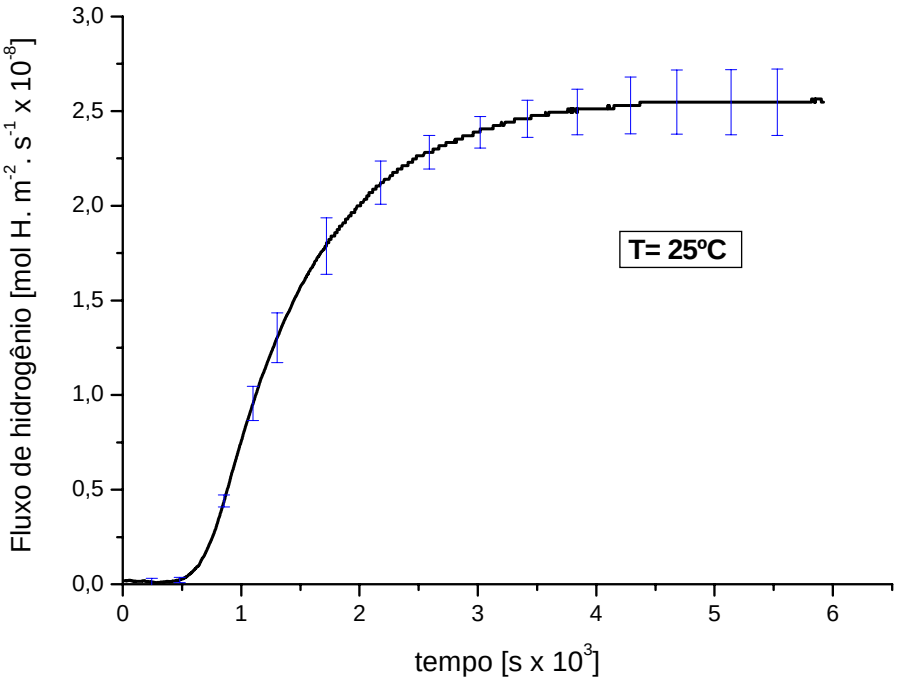



Figura 24: Curva média de fluxo do hidrogênio em função do tempo de teste para as amostras do aço API 5L X-60, obtidas a temperatura de 25ºC.

A partir dos gráficos de permeação do hidrogênio, foram calculados os valores das propriedades físicas: difusibilidade aparente, solubilidade aparente e permeabilidade. Os resultados estão apresentados na Tabela 5 e correspondem às médias, obtidas meio das equações (29-31, 33-35).

Tabela 5: Parâmetros de permeação do hidrogênio – difusibilidade aparente, solubilidade aparente e permeabilidade - para as amostras do aço API 5L X-60, obtidos a temperatura de 25ºC.

| **Parâmetros de Permeação de Hidrogênio do Aço API 5L –X60** | | |
|---|---|---|
| Difusibilidade ($m^2.\ s^{-1}$) | Solubilidade (mol H. $m^{-3}$) | Permeabilidade (mol H.$m^{-1}$.$s^{-1}$) |
| $(9{,}44 \pm 0{,}94) \times 10^{-11}$ | $(2{,}62 \pm 0{,}04) \times 10^{-1}$ | $(2{,}47 \pm 0{,}26) \times 10^{-11}$ |

## IV. 8 – Hidrogenação

As evoluções com o tempo dos perfis de concentração de hidrogênio impostos às amostras de tração e de fadiga, que foram hidrogenadas previamente a estes testes, estão mostradas, respectivamente, nas figuras 25 e 26. A partir dos gráficos do perfil de concentração de hidrogênio com a espessura, foi possível estimar o tempo necessário para a obtenção de uma concentração de hidrogênio homogênea. Os tempos ($t_{H2}$), em horas, de hidrogenação das amostras de tração e de fadiga estão mostrados na tabela 6.

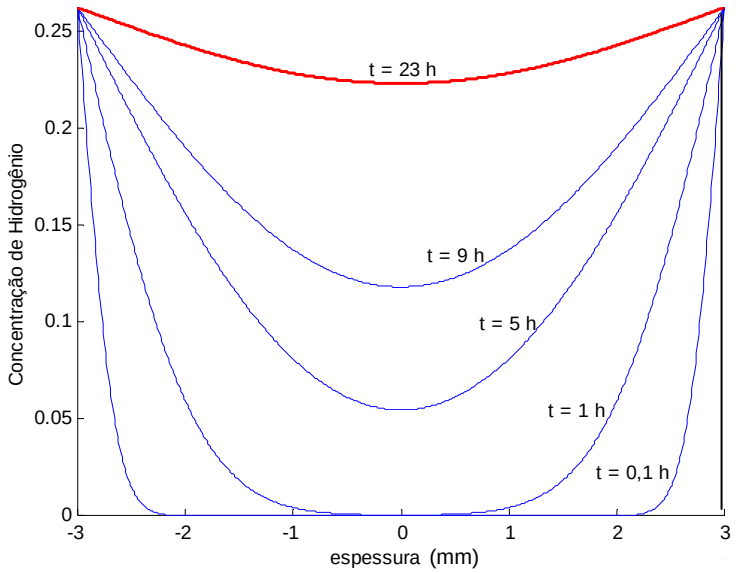



Figura 25: Evolução com o tempo do perfil de concentração de hidrogênio das amostras de tração.

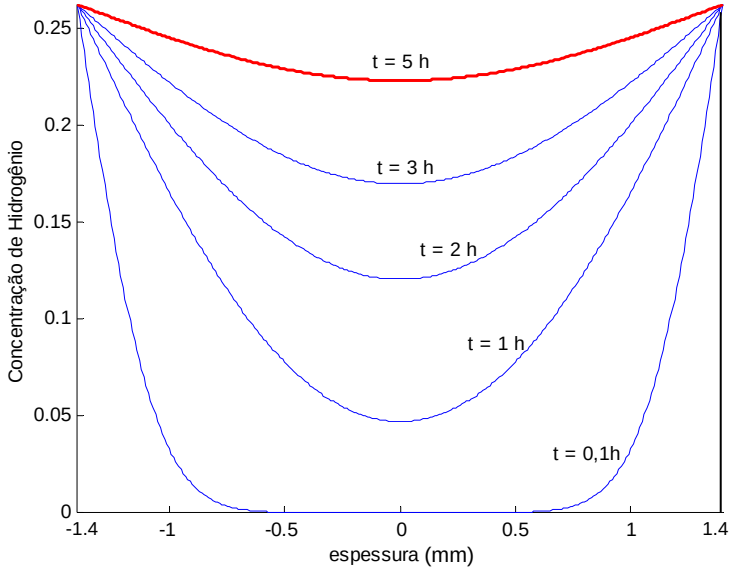



Figura 26: Evolução com o tempo do perfil de concentração de hidrogênio das amostras de fadiga.

Tabela 6: tempo ($t_{H2}$), em horas, de hidrogenação das amostras de tração e de fadiga.

| **Tempo de Hidrogenação ($t_{H2}$)** | |
|---|---|
| Amostras de tração (h) | Amostras de Fadiga (h) |
| 23 | 5 |

## IV. 9 - <u>Tração Uniaxial</u>

As amostras de tração rompidas do aço API 5L X-60 como-recebido e hidrogenado encontram-se na figura 27. Pode-se observar a grande redução de área, em ambas as amostras, na superfície de fratura.

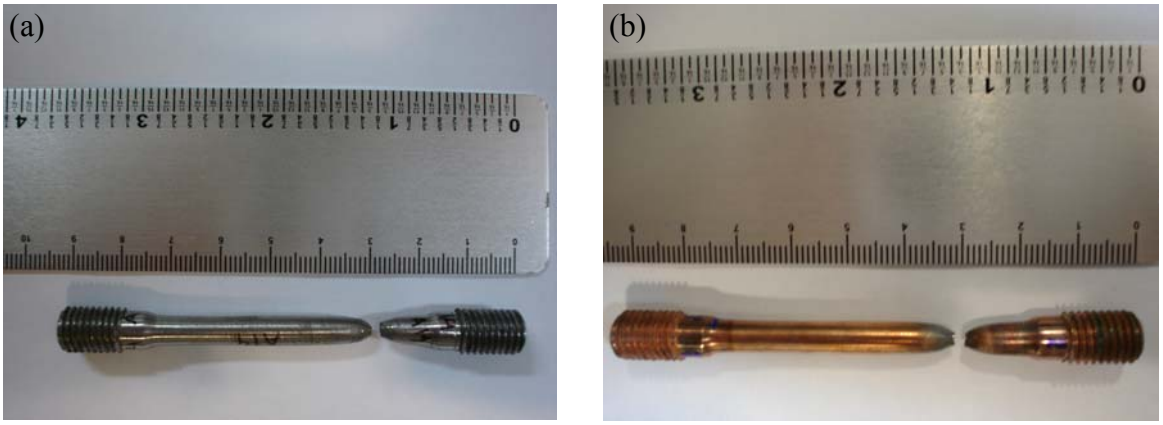



Figura 27: Amostras rompidas por tração uniaxial do aço API 5L X-60: (a) como-recebido e (b) hidrogenado.

As curvas médias de tração das amostras do aço API 5L-X60, como-recebidas e hidrogenadas, estão mostradas, respectivamente, nas figuras 28 e 29. O valor da tensão limite de escoamento do aço API 5L X-60 como-recebido foi convencionado para uma tensão correspondente à 0,5% da deformação, conforme a norma API [73]. Para o aço API 5L X-60 hidrogenado, o qual a curva tensão-deformação apresenta um patamar de escoamento, a tensão de escoamento corresponde à tensão do patamar.

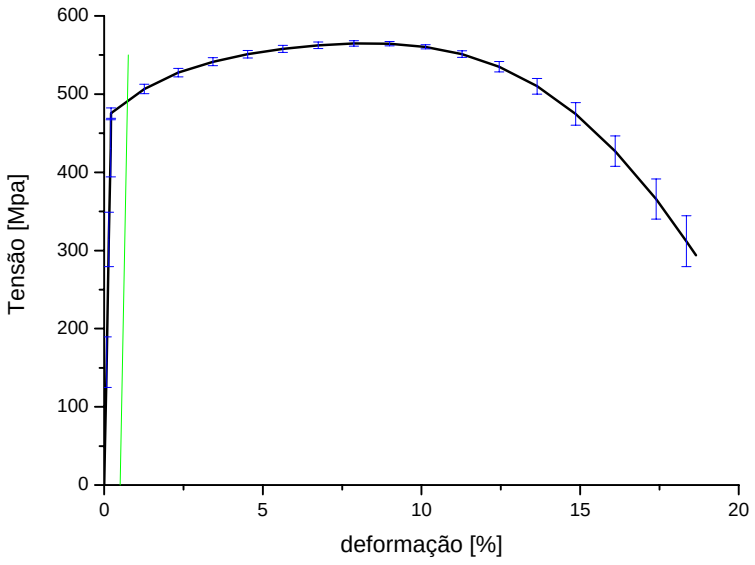



Figura 28: Curva média de tração das amostras do aço API 5L X-60 como-recebido.

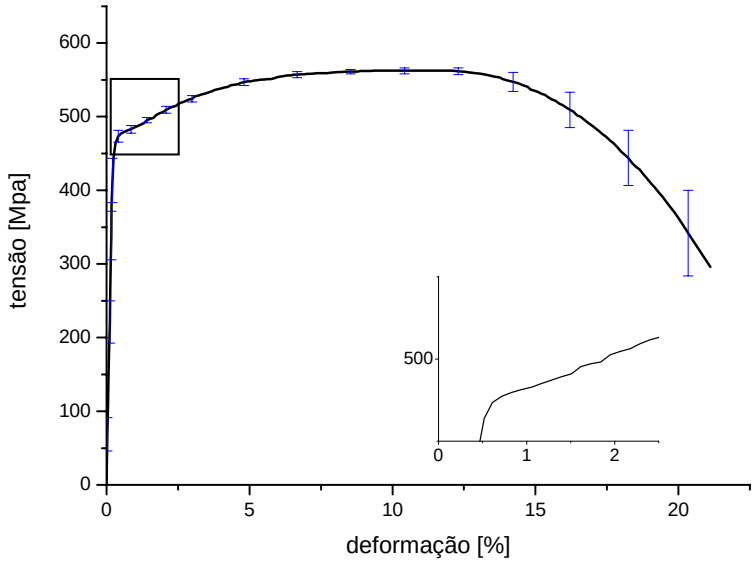



Figura 29: Curva média de tração das amostras do aço API 5L X-60 hidrogenado. Detalhe mostrando o patamar definido de escoamento.

Os valores das propriedades mecânicas em tração do aço API 5L X-60, como-recebido e hidrogenado, estão mostrados na tabela 7.

Tabela 7: Propriedades mecânicas em tração das amostras como-recebidas e hidrogenadas do aço API 5L X-60.

| **Propriedades mecânicas em tração das amostras do aço API 5L X-60** | | | |
|---|---|---|---|
| | Aço API 5L X-60 como-recebido | Aço API 5L X-60 Hidrogenado | Valores de referência do Aço API 5L X-60 (min) [73] |
| $\sigma_{LRT}$ MPa) | 564,40 ± 4,33 | 562,41 ± 4,04 | 517 |
| $\sigma_{LE}$ (MPa) | 494,67 ± 12,54 | 474,13 ± 2,54 | 414 |
| $\varepsilon_{LRT}$ (%) | 8,19 ± 0,26 | 8,61 ± 0,40 | ----- |
| $\varepsilon_u$ (%) | 7,90 ± 0,25 | 8,32 ± 0,42 | ----- |
| Alongamento (%) lo = 36 mm | 19,08±1,20 | 21,24 ± 0,78 | ----- |
| Redução de área (%) | 56,40 ± 4,39 | 55,52 ± 2,07 | ----- |

### IV.9.1 – Morfologia de Fratura dos Corpos de Prova Rompidos por Tração Uniaxial

As figuras 30 e 32 mostram as micrografias eletrônicas de varredura das superfícies de fratura, em tração uniaxial, do aço API 5L X-60 como-recebido e hidrogenado, respectivamente, as quais apresentam morfologia essencialmente dúctil. As figuras 31 e 33, respectivamente, apresentam as regiões centrais das fractografias do aço como-recebido e hidrogenado, com aumentos originais de 200 vezes e 2000 vezes. A micromorfologia de fratura do aço como-recebido, tipicamente dúctil, é caracterizada pela presença de microvazios e a micromorfologia de fratura do aço hidrogenado é caracterizada pela presença de microvazios menores do que os encontrados na morfologia do aço como-recebido e pela presença regiões que sofreram empolamento por hidrogênio. As figuras 34 e 35 mostram regiões que apresentaram empolamento na superfície de fratura do aço hidrogenado, evidenciando o efeito do hidrogênio no material, sob tração uniaxial. No detalhe da figura 34, uma região empolada com uma trinca na superfície. A figura 36 mostra as micrografias eletrônicas de varredura da mesma região empolada, em duas condições de aquisição de imagem: por feixe de elétrons secundários (ES) e por feixe de elétrons retroespalhados (ERE). Como o principal mecanismo de contraste dos ERE é o contraste por composição, diretamente relacionado ao numero atômico, estas micrografias mostram que a região apresentada é realmente um empolamento da superfície de fratura do aço hidrogenado. Isto porque, não houve diferença de contraste entre a região empolada e a superfície de fratura ao redor dela.

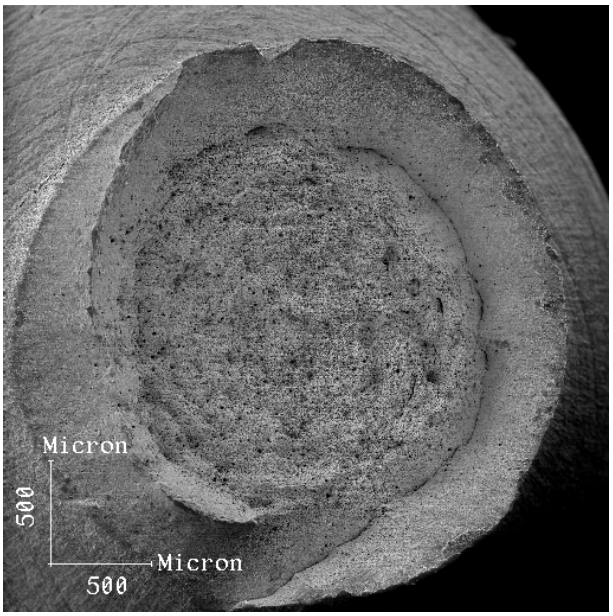



Figura 30: Micrografia eletrônica de varredura de amostra do aço API 5L –X60 como-recebido, fraturada em tração uniaxial, mostrando fratura dúctil com superfície rugosa. Aumento original 30X.

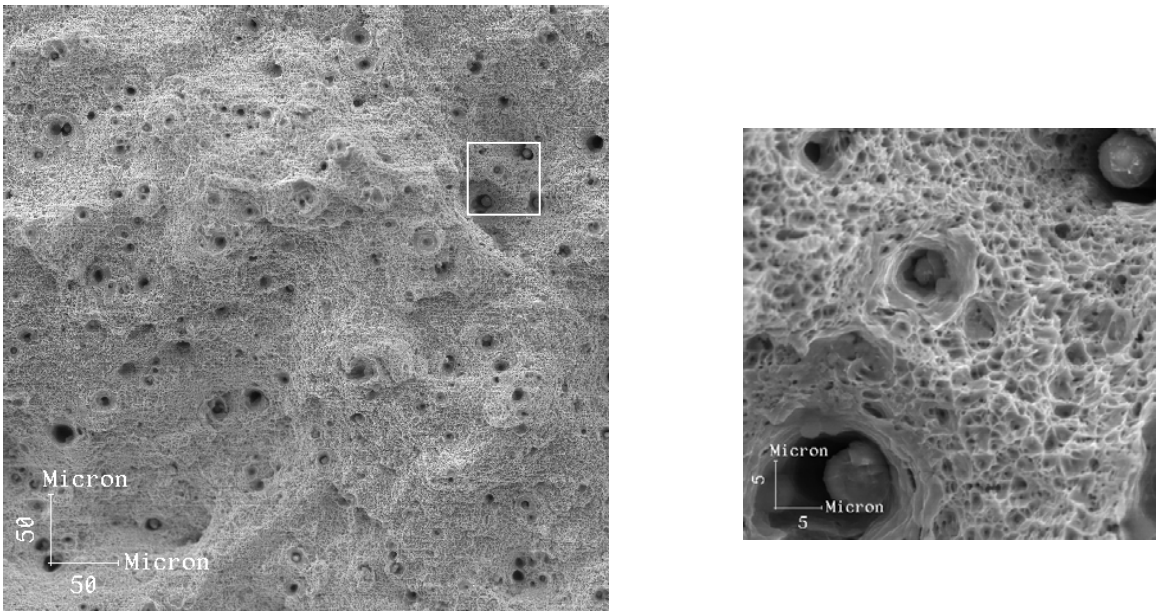



Figura 31: Micrografia eletrônica de varredura de amostra do aço API 5L –X60 como-recebido, mostrando superfície rugosa com a presença de microvazios. No detalhe, microvazios com inclusões evidenciando a fratura dúctil. Aumentos originais de 200X e 2000X.

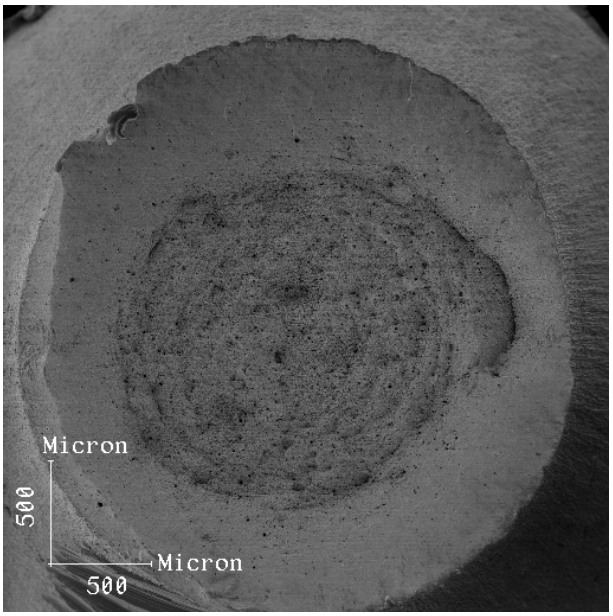
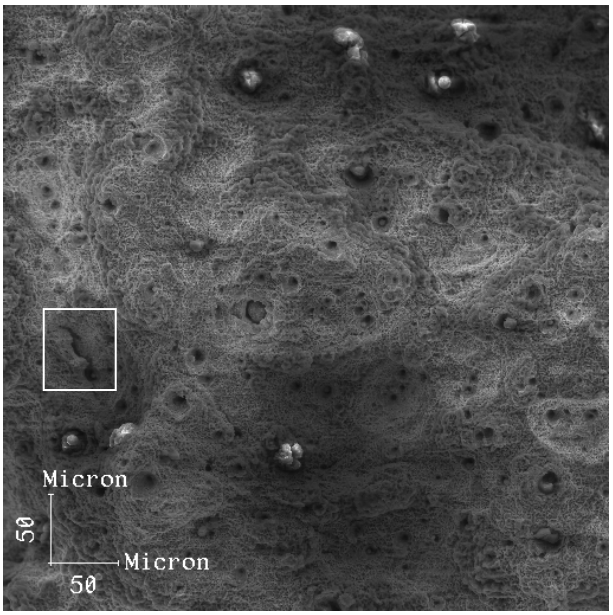



Figura 32: Micrografia eletrônica de varredura de amostra do aço API 5L X-60 hidrogenada, fraturada em tração uniaxial, mostrando fratura dúctil com superfície rugosa. Aumento original 30X.



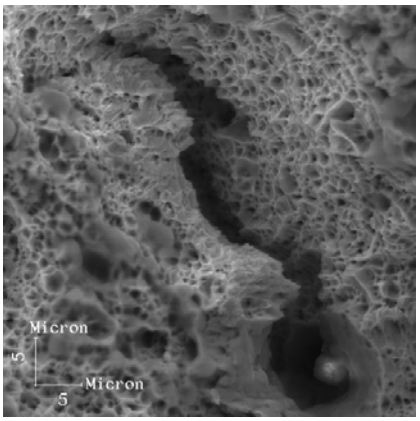




Figura 33: Micrografia eletrônica de varredura de amostra do aço API 5L X-60 hidrogenado, mostrando superfície rugosa com a presença de microvazios e empolamento por hidrogênio. No detalhe, micro-trinca iniciada a partir de uma inclusão. Aumentos originais de 200X e 2000X.

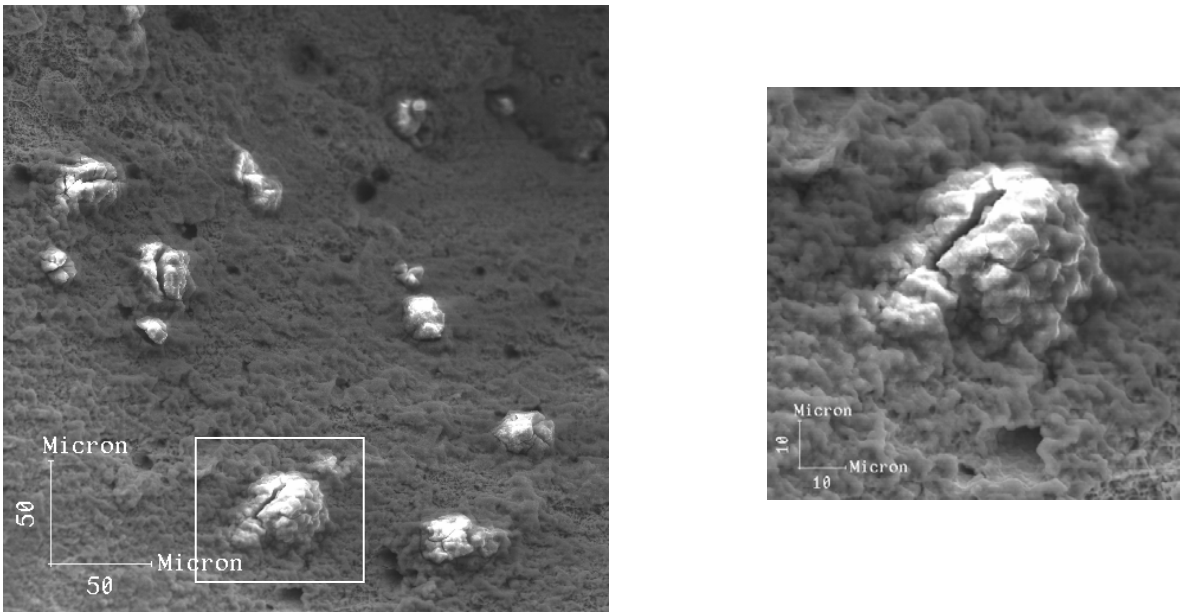



Figura 34: Micrografia eletrônica de varredura de amostra do aço API 5L X-60 hidrogenado, mostrando o efeito do hidrogênio no material, evidenciado pela presença de empolamento. No detalhe, uma região empolada com uma trinca na superfície. Aumentos originais de 300X e 1000X.

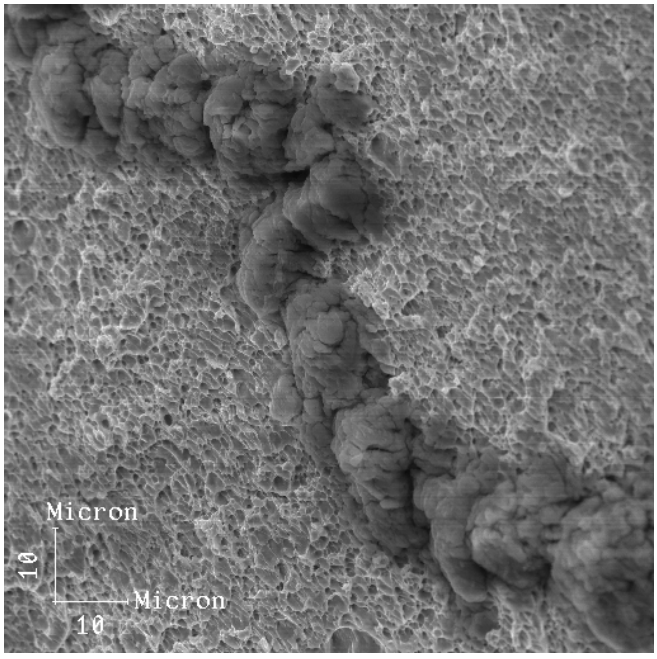



Figura 35: Micrografia eletrônica de varredura de amostra do aço API 5L X-60 hidrogenada, mostrando uma região que sofreu empolamento em seqüência. Aumento original de 1000X.

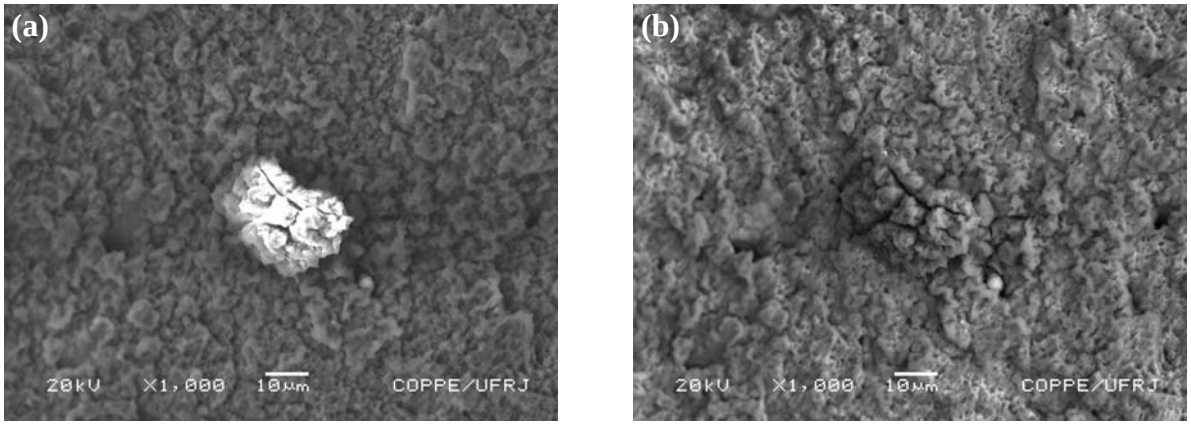



Figura 36: Micrografias eletrônicas de varredura de amostra do aço API 5L X-60 hidrogenado, mostrando a mesma região empolada, em duas condições de aquisição de imagem: (a) por feixe de elétrons secundários e (b) por feixe de elétrons retroespalhados. Aumentos originais de 1000X.

## IV. 10 - Fadiga

A figura 37 mostra as curvas de Wöhler do aço API 5L X-60 na condição como-recebido e hidrogenado, obtidas em fadiga por flexão alternada, representadas pela tensão alternada aplicada versus o número de ciclos necessários para a fratura.

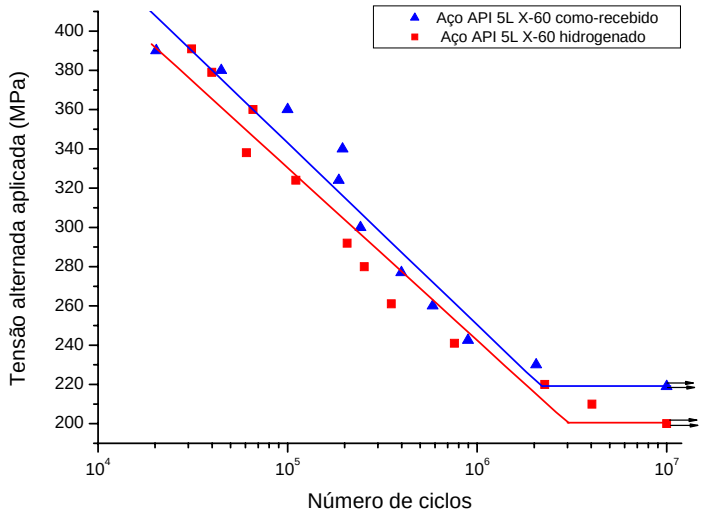


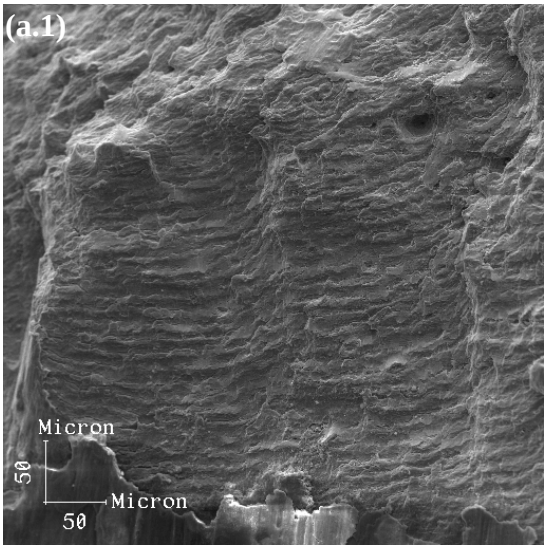

Figura 37: Curva Tensão alternada aplicada versus número de ciclos para a fratura das amostras do aço API 5L X-60 como-recebido e hidrogenado.

Os aços como-recebido e hidrogenado apresentaram, respectivamente, um limite de resistência à fadiga igual a 220 MPa e 200 MPa. O comportamento mecânico, em fadiga, das amostras do aço hidrogenado foi, no geral, inferior ao das amostras do aço como-recebido e a diferença entre as duas condições diminui progressivamente com a diminuição da tensão aplicada.

### IV.10.1 - Morfologia de Fratura dos Corpos de Prova Após o Ensaio de Fadiga

As análises das superfícies de fratura das amostras rompidas por fadiga do aço API 5L X-60 na condição como-recebido e hidrogenado foram feitas para três níveis de tensão aplicada: 340 MPa, 324 MPa e 240 MPa.

As figuras 38(a-d) mostram as micrografias da superfície da fratura do aço como-recebido. A figura 38(a), tensão aplicada de 340 MPa, exibe as estrias formadas durante a propagação de trincas. A figura 38(b), tensão aplicada de 324 MPa, mostra (b.1) um ponto de iniciação e propagação de uma trinca, evidenciada por marcas radiais que convergem para a origem da fratura e (b.2) detalhe do ponto de iniciação da trinca . A figura 38(c), tensão aplicada de 324 MPa, mostra regiões de propagação de trinca, com a presença de estrias. A figura 38(d), tensão aplicada de 240 MPa, mostra (d.1) uma região de propagação próxima ao ponto de iniciação de uma trinca e (d.2) detalhe da região mostrando micromorfologia de fratura de quasi-clivagem.



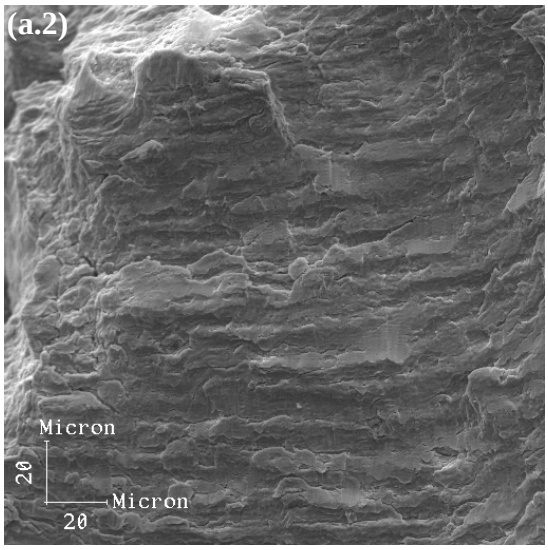
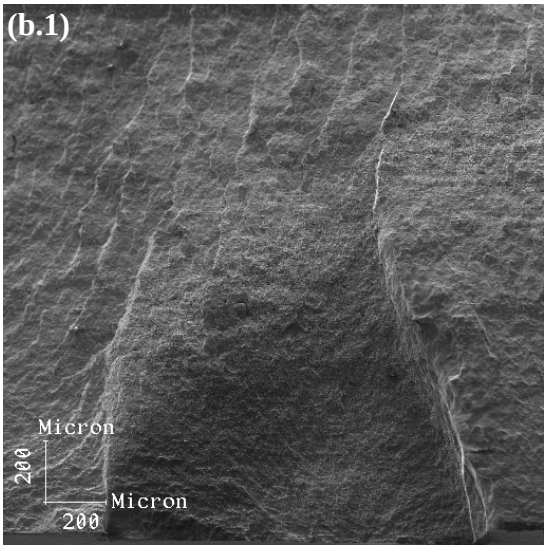




Figura 38(a): Fractografias do aço API 5L X-60 como-recebido, tensão de fadiga – 340 MPa, mostrando as estrias formadas durante a propagação da trinca . Aumentos originais de 200X e 500X, respectivamente.



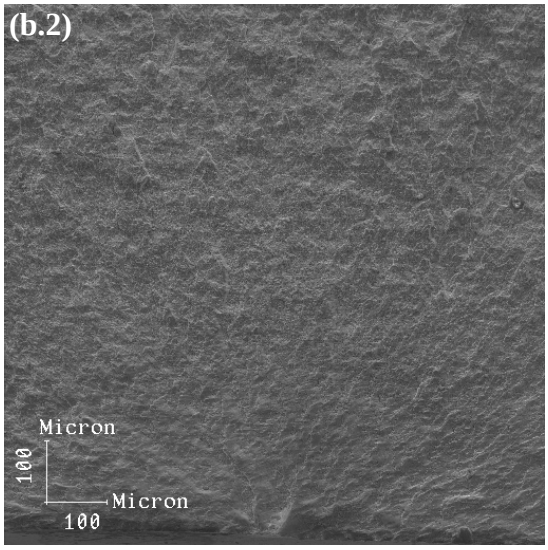




Figura 38(b): Fractografia do aço API 5L X-60 como-recebido, tensão de fadiga – 324 MPa, mostrando (b.1) o início de uma trinca e marcas radiais que convergem para a origem da fratura e (b.2) detalhe do ponto de iniciação da trinca. Aumentos originais de 100X e 50X, respectivamente.

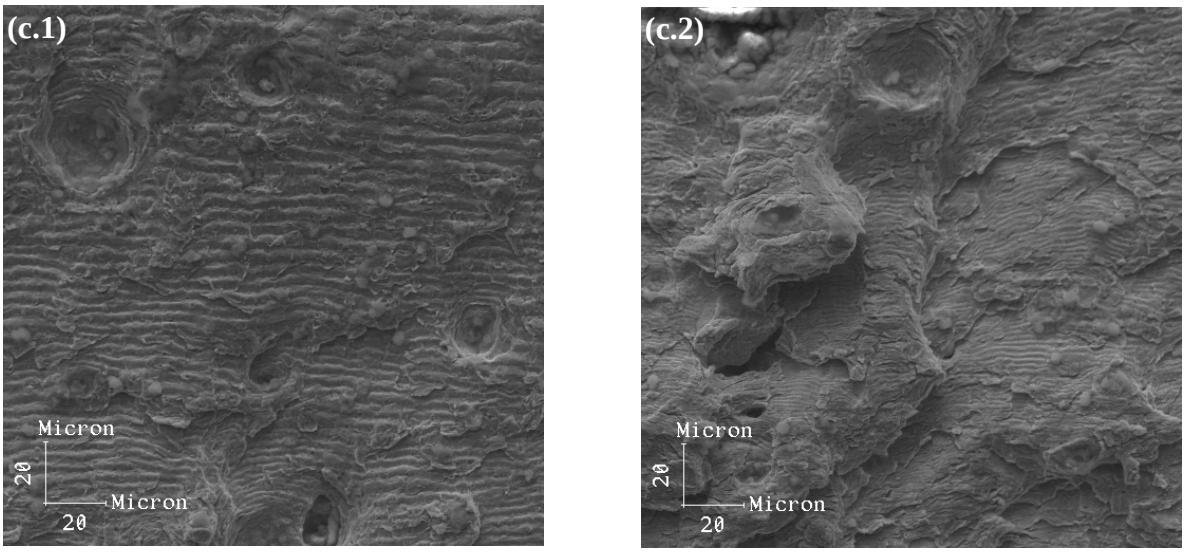



Figura 38(c): Fractografia do aço API 5L X-60 como-recebido, tensão de fadiga – 324 MPa, mostrando regiões de propagação de trinca com a presença de estrias de fadiga. Aumentos originais de 500X.

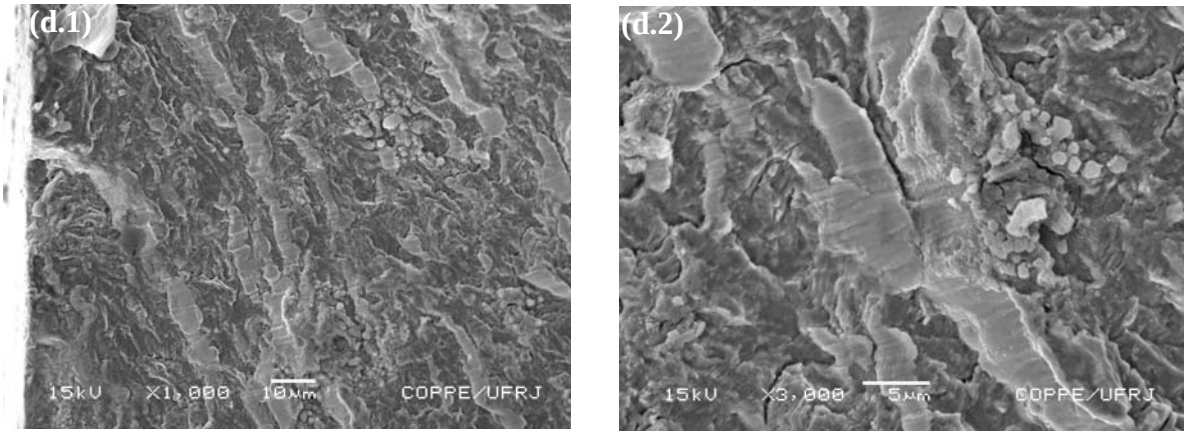



Figura 38(d): Fractografia do aço API 5L X-60 como-recebido, tensão de fadiga – 240 MPa, mostrando (d.1) uma região de propagação próxima a um ponto de iniciação de trinca e (d.2) detalhe da região mostrando a micromorfologia de fratura de quasi-clivagem. Aumentos originais de 1000X e 3000X, respectivamente.

As figuras 39(a-e) mostram as micrografias da superfície da fratura do aço hidrogenado. A figura 39(a), tensão aplicada de 340 MPa, mostra (a.1) o ponto de iniciação de uma trinca, a partir de uma microtrinca, no interior de um vazio e (a.2) fissuras geradas pelo hidrogênio. A figura 39(b), tensão aplicada de 340 MPa, apresenta (b.1) uma região com micromorfologia de fratura de quasi-clivagem e (b.2) uma região com fissura por hidrogênio.A figura 39(c), tensão aplicada de 324 MPa, mostra (c.1) o ponto de iniciação e a região de propagação de uma trinca e (c.2) uma região com morfologia de fratura de quasi-clivagem. A figura 39(d), tensão aplicada de 240 MPa, mostra (d.1) a presença de empolamento por hidrogênio em toda a seção transversal da amostra e (d.2) uma região da amostra que apresenta o empolamento. A figura 39(e), tensão aplicada de 240 MPa, mostra (e.1) uma região empolada no interior de um microvazio e (e.2) uma região com micromorfologia de fratura de quasi-clivagem.

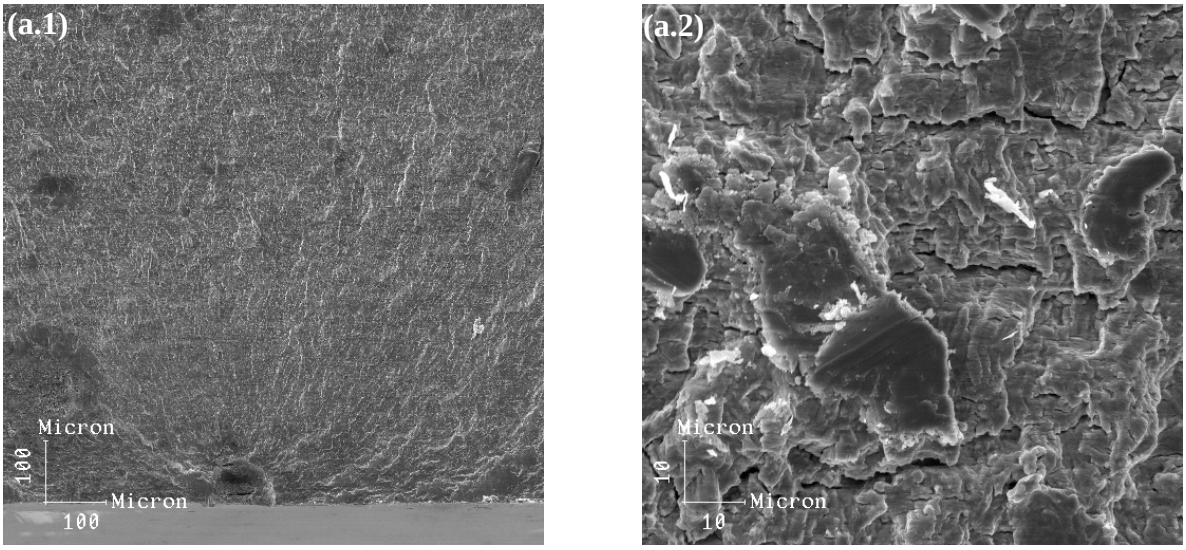



Figura 39(a): Fractografia do aço API 5L X-60 hidrogenado, tensão de fadiga – 340 MPa, mostrando (a.1) o ponto de iniciação de uma trinca, a partir de uma microtrinca, no interior de um vazio e (a.2) fissuras geradas pelo hidrogênio. Aumentos originais de 100X e 1000X, respectivamente.

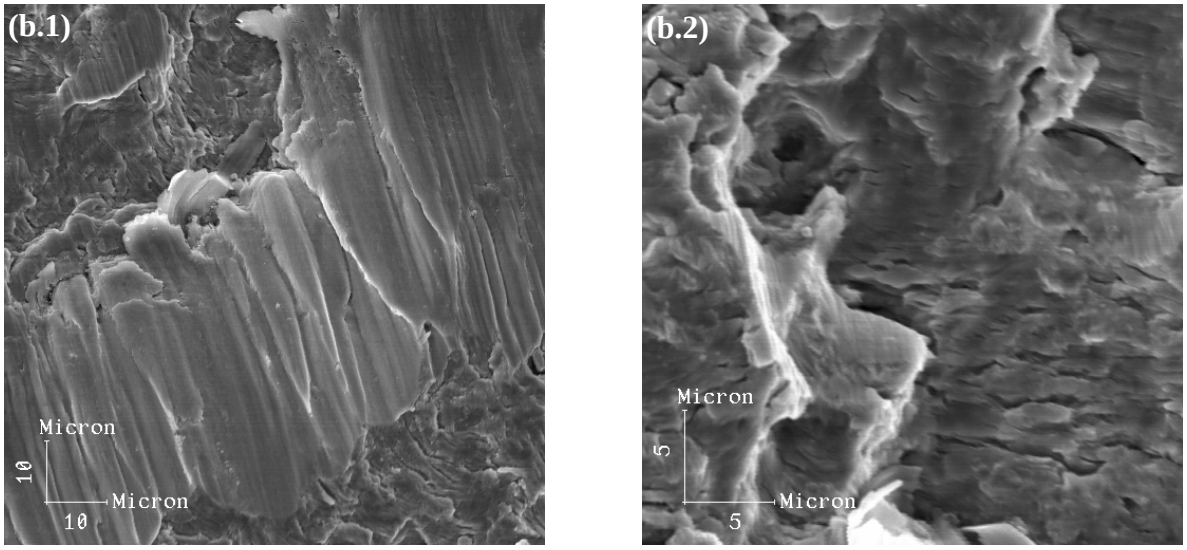



Figura 39(b): Fractografia do aço API 5L X-60 hidrogenado, tensão de fadiga – 340 MPa, mostrando (b.1) uma região com micromorfologia de fratura de quasi-clivagem e (b.2) uma região com fissura por hidrogênio e estrias finas de fadiga. Aumentos originais de 1000X e 3000X, respectivamente.

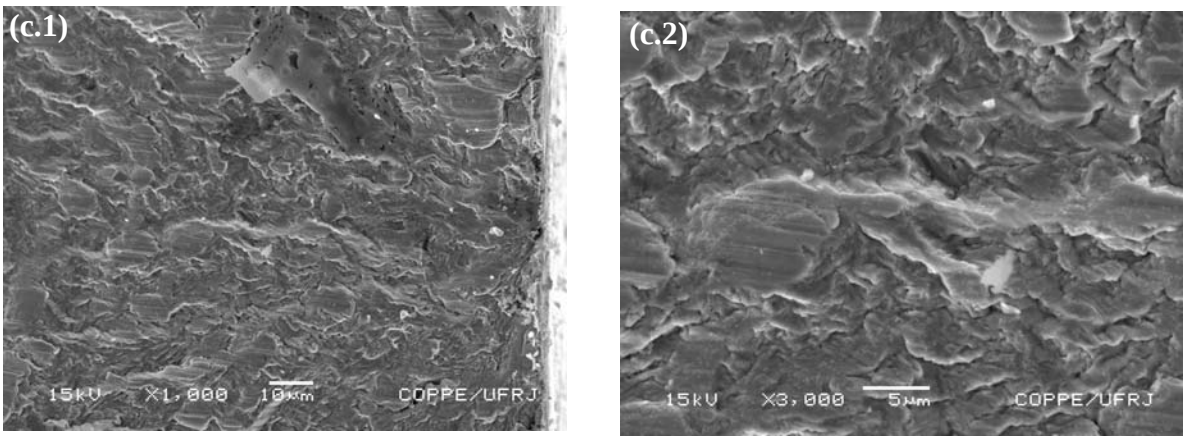
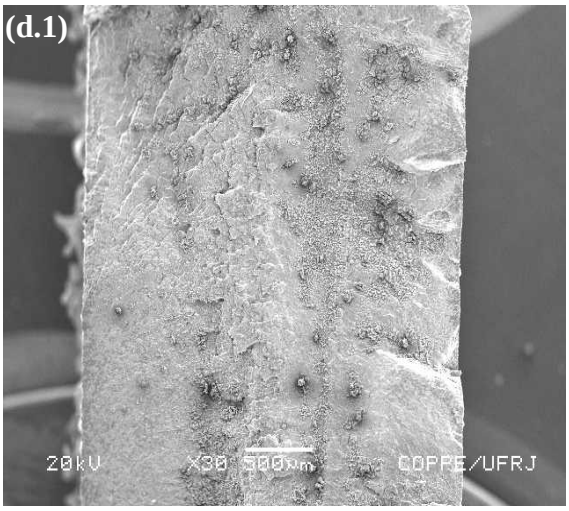



Figura 39(c): Fractografia do aço API 5L X-60 hidrogenado, tensão de fadiga – 324 MPa, mostrando (c.1) o ponto de iniciação e a região de propagação de uma trinca e (c.2) uma região com morfologia de fratura de quasi-clivagem. Aumentos originais de 1000X e 3000X, respectivamente.



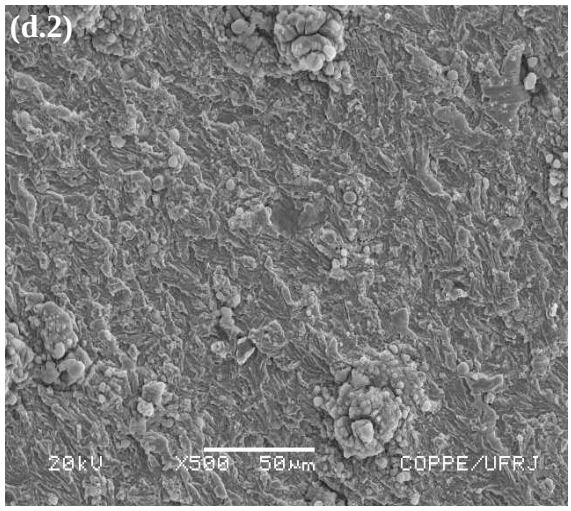
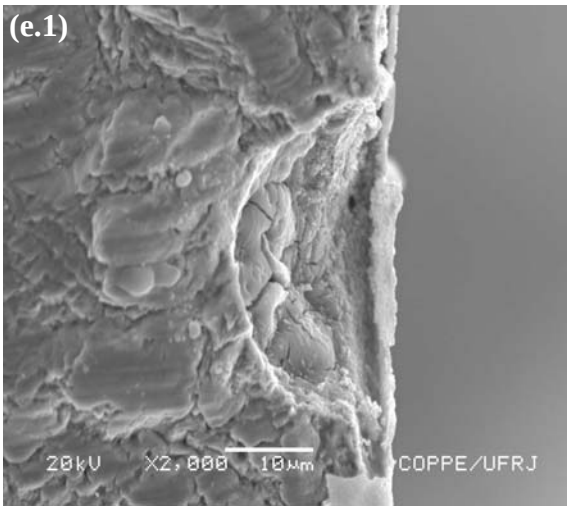




Figura 39(d): Fractografia do aço API 5L X-60 hidrogenado, tensão de fadiga – 240 MPa, mostrando (d.1) a presença de empolamento por hidrogênio em toda a seção transversal da amostra e (d.2) uma região da amostra que apresenta o empolamento. Aumentos originais de 30X e 500X, respectivamente.



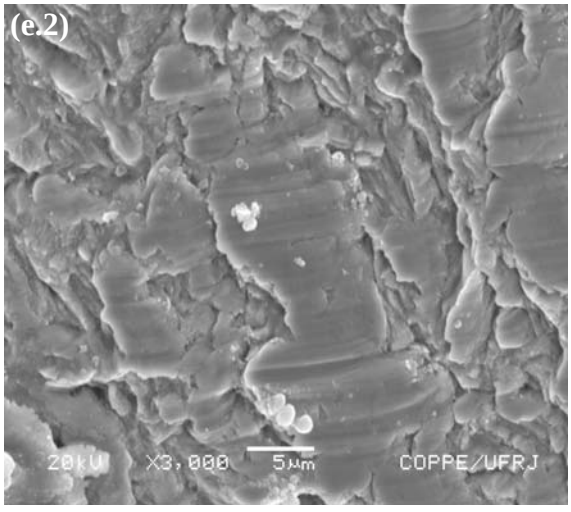




Figura 39(e): Fractografia do aço API 5L X-60 hidrogenado, tensão de fadiga – 240 MPa, mostrando (e.1) uma região empolada no interior de um microvazio e (e.2) uma região com micromorfologia de fratura de quasi-clivagem. Aumentos originais de 2000X e 3000X, respectivamente.

# Capítulo V
# Discussão

## V.1 - Permeação Eletroquímica do Hidrogênio

A microestrutura, o tipo, a forma, o tamanho e a distribuição de partículas de segunda fase, são exemplos de fatores que influenciam na difusão do hidrogênio [30, 34, 36].

A tabela 8 mostra os valores dos parâmetros de permeação do hidrogênio, obtidos a temperatura de 25ºC, para o aço estudado e para outros trabalhos encontrados na literatura.

Tabela 8: Parâmetros de permeação do hidrogênio para o aço API 5L X-60 estudado e para aços encontrados na literatura.

| Tipo de aço | Microestrutura | D ($m^2 . s^{-1}$) | S (mol H . $m^{-3}$) | P (mol H .$m^{-1}.s^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| Aço baixo carbono [82] | Estrutura esferoidizada contendo ferrita + cementita globular fina | $(3,22 \pm 0,18) \times 10^{-10}$ | $(3,30 \pm 0,5) \times 10^{-1}$ | $(1,06 \pm 0,11) \times 10^{-10}$ |
| API 5L X-60 estudado | Matriz ferrítica com dispersão homogênea de cementita e outros carbonetos. | $(9,44 \pm 0,94) \times 10^{-11}$ | $(2,62 \pm 0,04) \times 10^{-1}$ | $(2,47 \pm 0,26) \times 10^{-11}$ |
| API P-110 [19] | Martensita revenida | $(6,1 \pm 2,4) \times 10^{-11}$ | $(4,0 \pm 0,9) \times 10^{-1}$ | $(2,6 \pm 0,03) \times 10^{-11}$ |

Analisando comparativamente os valores das propriedades físicas dos aços apresentados na tabela 8, temos que:

- O aço baixo carbono possui a maior difusibilidade do hidrogênio. Isto porque, as partículas são esferoidizadas, incoerentes com a matriz e maiores do que as encontradas para o aço API 5L X-60. Assim, estas devem apresentar um tamanho

relativamente pequeno de campo compressivo de distorção elástica da rede. Já o aço API 5L X-60 estudado, apresenta uma fina dispersão de cementita, dentro e nos contornos dos grãos, nos quais os efeitos de longo alcance dos campos de tensão podem significar o decréscimo da taxa de difusão do hidrogênio e esta dispersão de cementita fina representa mais interfaces para o aprisionamento de hidrogênio [82].

- Os valores da solubilidade do hidrogênio do aço baixo carbono e do aço API 5L X-60 estudado, foram estatisticamente próximos. Apesar do aço baixo carbono apresentar maior solubilidade de hidrogênio e ter partículas maiores de cementita, existem outros fatores que influenciam no aprisionamento do hidrogênio e podem ter ocasionado o maior aprisionamento de hidrogênio no aço baixo carbono, tais como: a natureza química, a saturabilidade, a forma e distribuição das partículas de segunda fase.
- O aço API P-110, que possui estrutura martensítica, apresentou a menor difusibilidade e a maior solubilidade do hidrogênio. PANATHAVARTHINI et al [83] analisaram a cinética de permeação do hidrogênio em microestruturas que variaram da totalmente martensítica até a predominantemente ferrítica. Eles observaram que a difusibilidade do hidrogênio sofreu um aumento contínuo, enquanto que a sua solubilidade apresentou um decréscimo progressivo, à medida que a microestrutura variou de martensita para ferrita, passando por diferentes graus de revenimento. Este comportamento foi interpretado com base no aumento progressivo do número de aprisionadores de hidrogênio disponíveis sob a forma de defeitos cristalinos à medida que a microestrutura passa, progressivamente, de ferrita para martensita e corrobora os resultados aqui apresentados.
- A variação dos valores encontrados para a permeabilidade do hidrogênio reflete as variações da difusibilidade e solubilidade do hidrogênio.

Do exposto acima se pode concluir que os valores encontrados para os parâmetros físicos do hidrogênio do aço API 5L X-60 estudado estão de acordo com os valores encontrados na literatura.

## V.2- Tração Uniaxial

O aço estudado foi fabricado para ter uma boa resistência à fragilização pelo hidrogênio, porém, as curvas tensão-deformação de engenharia, figura 40, mostram que o aço hidrogenado teve um aumento na ductilidade e uma diminuição nas tensões de escoamento e limite de resistência à fratura. Isto indica que o aço na condição hidrogenada sofreu um amolecimento. A tabela 7 mostra os valores das propriedades mecânicas em tração do aço API 5L X-60 na condição como-recebido e hidrogenado. Os valores do limite de escoamento e do limite de resistência à tração do aço hidrogenado (562,41 MPa e 474,13 MPa, respectivamente), foram inferiores aos valores do aço como-recebido (564,40 e 494,67, respectivamente). Os valores do alongamento e da redução de área do aço hidrogenado foram, respectivamente, 11,32% maior e 1,56% menor do que os valores do aço como-recebido. A curva tensão-deformação engenharia do aço API 5L X-60 hidrogenado, figura 29, apresentou um patamar definido de escoamento. O hidrogênio em solução sólida seria responsável pela formação de bandas de Lüders, onde em uma região com concentração de tensão, forma-se uma banda de deformação que se propaga através do corpo de prova. A curva volta a sua trajetória normal de encruamento após a passagem da última banda [64].

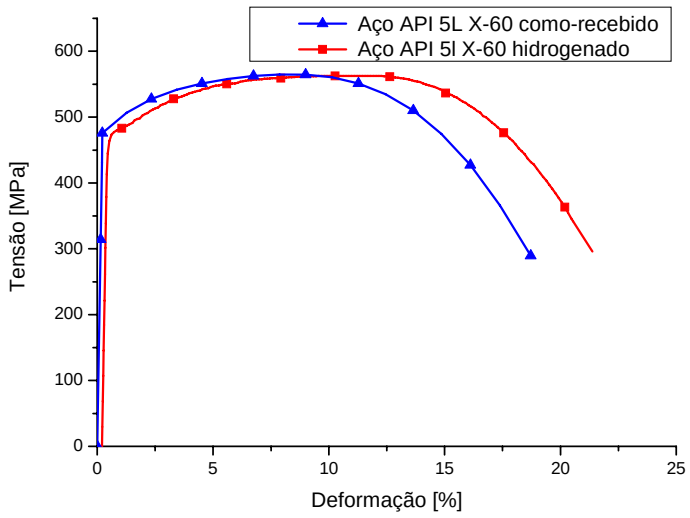



Figura 40: Curvas tensão-deformação de engenharia dos aços API 5L X-60 como-recebido e hidrogenado.

O índice de fragilização (IF), equação 48, mede a perda de ductilidade em relação às amostras não-hidrogenadas e hidrogenadas [84], porém, o índice de fragilização para o aço estudado tem um valor negativo e igual a -5,32% e indica que não houve perda na ductilidade do aço hidrogenado, e sim, um acréscimo de 5,32% na ductilidade, em relação ao aço como-recebido.

A morfologia de fratura do aço nas duas condições: como-recebido e hidrogenado foi tipicamente dúctil. A partir das figuras 31 e 33 pode-se notar que o aço hidrogenado possui uma micromorfologia de fratura caracterizada por maior quantidade de vazios por unidade de área do que os encontrados no aço como-recebido. O aumento da quantidade de microvazios é ocasionado pelo mecanismo de decoesão assistida por hidrogênio, principalmente em interfaces internas [19]. Os microvazios aumentam a plasticidade devido à redução da tensão interna média e do número de empilhamento de discordâncias. Os microvazios facilitariam a deformação porque as suas superfícies serviriam como fontes e sumidouros para as discordâncias, conforme foi mostrado no estudo de LUNARSKA e MIKELADZE [85]. Apesar dos valores das propriedades mecânicas indicarem que o aço sofreu um amolecimento, o efeito fragilizante do hidrogênio pode ser observado pela presença de empolamento na micromorfologia de fratura dos corpos de prova de tração. Isto mostra que houve, no aço hidrogenado, um amolecimento associado aos efeitos de fragilização por hidrogênio (FpH). O empolamento é causado pelo acúmulo de hidrogênio que provoca o aparecimento de altas pressões, em uma falha próxima à superfície. A presença de inclusões, microtrincas, vazios e partículas de segunda fase, na microestrutura de um metal, é determinante para o aparecimento do empolamento [86].

A influência do hidrogênio nas propriedades mecânicas dos aços tem sido investigada extensivamente, porém, a maioria dos estudos mostra que o material carregado com hidrogênio é fragilizado e apresenta um aumento na tensão de escoamento e que este endurecimento seria causado pelo hidrogênio em solução sólida. Apenas alguns estudos relatam o fenômeno do amolecimento por hidrogênio e as suas causas prováveis.

Um dos estudos sobre o amolecimento por hidrogênio foi feito por ZANDER et al [87], eles estudaram a influência do hidrogênio nas propriedades mecânicas em compressão de um aço 2 ¼ Cr-1Mo. Foi observado que o efeito do amolecimento depende da quantidade de hidrogênio. Para maiores concentrações de hidrogênio, aqueles autores

observaram houve um maior amolecimento que foi explicado pela diferença na mobilidade das discordâncias, manifestada pela formação de redes de discordâncias no aço antes da compressão. O estudo do comportamento dinâmico das discordâncias por microscopia eletrônica de transmissão tem indicado que o aumento da mobilidade de discordâncias pelo hidrogênio pode promover uma plasticidade local elevada [88]. Uma das teorias do aumento da mobilidade das discordâncias seria pela redução do campo de tensão de Peierls-Nabarro, na presença de hidrogênio [89-90]. WEN et al [91] desenvolveram uma técnica de simulação computacional dos processos de amolecimento e endurecimento por hidrogênio a nível atômico, baseada na energia de ativação de nucleação de um par de dobras. Basicamente, eles descrevem que no amolecimento há um aumento da mobilidade das discordâncias espirais devido à energia de ativação térmica e ao decréscimo na energia de ativação de nucleação de um par de dobras e que no endurecimento há uma diminuição da mobilidade das discordâncias espirais devido ao aumento da energia de ativação de nucleação de um par de dobras e pelo hidrogênio agir como obstáculo ao movimento das dobras. Isto pode ser explicado pelo fato das dobras poderem auxiliar no deslizamento de uma discordância [92]. O fenômeno de amolecimento por hidrogênio pode ocorrer em materiais endurecidos por uma dispersão homogênea de partículas de segunda fase de composição e morfologia conhecidas, que podem promover extensos caminhos de deslizamento fácil das discordâncias. Dependendo do coeficiente de expansão térmica das inclusões e da matriz, podem surgir concentradores de tensão ou vazios ao redor das inclusões, afetando a susceptibilidade da liga à ação do hidrogênio [85]. LUNARSKA e MIKELADZE [85] estudaram o efeito de partículas de segunda fase, em ligas de ferro, na fragilização por hidrogênio. No estudo da liga Fe-FeO carregada com hidrogênio, eles descrevem que a interface óxido-matriz, de baixa coesão, atua como um aprisionador de hidrogênio profundo sem causar dano no metal. A explicação seria que o hidrogênio causaria a formação de um vazio ao redor da partícula e que durante o alargamento plástico do vazio, poderia ocorrer a formação de uma camada dura na sua superfície, devido ao deslizamento cruzado e que a planaridade do deslizamento induzida pelo hidrogênio promoveria o surgimento de discordâncias para a superfície do vazio e o aparente amolecimento. Neste mesmo trabalho, foi estudado o efeito de partículas de $Fe_3C$ esferoidizadas. Foi verificado que durante a deformação, o hidrogênio segregaria para as

discordâncias formadas ao redor das partículas e suprimiria os deslizamentos cruzados, inibindo a relaxação do tensionamento local e promovendo a formação de microtrincas ao redor das partículas de $Fe_3C$. Diante das informações encontradas na literatura, foi feito um resumo dos fatores que podem influenciar na fragilização por hidrogênio (FpH) associada ao endurecimento e ao amolecimento por hidrogênio. Este resumo encontra-se na tabela 9.

Tabela 9: Resumo dos fatores que podem influenciar na fragilização por hidrogênio (FpH) associada ao endurecimento e ao amolecimento por hidrogênio.

<table>
<tr><th>Endurecimento + FpH</th><th>Amolecimento + FpH</th></tr>
<tr><td><u>Partícula de segunda fase – interface de alta coesão</u><br><br>O hidrogênio segregaria para as discordâncias formadas ao redor das partículas e suprimiria o deslizamento cruzado [85].</td><td><u>Partícula de segunda fase – interface de baixa coesão</u><br><br>O hidrogênio causaria a formação de um vazio ao redor da partícula, durante o alargamento plástico do vazio, ocorreria a formação de uma camada dura na sua superfície, que serve de fonte e sumidouro de discordâncias [85].</td></tr>
<tr><td rowspan="2"><u>Interação discordâncias – H</u><br><br>Baixa temperatura - Diminuição da mobilidade das discordâncias espirais devido ao aumento da energia de ativação de nucleação de um par de dobras e pelo hidrogênio agir como obstáculo ao movimento das dobras [91].<br><br>Diminuição da mobilidade das discordâncias devido ao ancoramento destas pelo hidrogênio em solução sólida [72-91].</td><td><u>Formação de vazios</u><br><br>Redução da tensão interna média e do número de empilhamento de discordâncias e as suas superfícies serviriam como fontes e sumidouros para as discordâncias [19].</td></tr>
<tr><td><u>Interação discordâncias - H</u><br><br>Alta temperatura - Aumento da mobilidade das discordâncias espirais devido à energia de ativação térmica e ao decréscimo na energia de ativação de nucleação de um par de dobras [91].<br><br>Aumento da mobilidade das discordâncias devido à redução do campo de tensão de Peierls-Nabarro, na presença de hidrogênio [89-90].</td></tr>
<tr><td><u>Exemplo de efeito fragilizante</u> – o hidrogênio promoveria a diminuição da mobilidade de discordâncias, podendo gerar trincas em regiões onde houvesse o seu acúmulo.</td><td><u>Exemplo de efeito fragilizante</u> – o hidrogênio promoveria o aumento da mobilidade de discordâncias e seria capaz de se acumular e aumentar a plasticidade local ao redor de uma partícula, formando o empolamento.</td></tr>
</table>

O aço API 5 L X-60 estudado sofreu um amolecimento associado à fragilização por hidrogênio (empolamento). Este aço possui em sua composição química elementos, tais como: Ti, Nb e V, que combinados com o carbono ou nitrogênio, formariam carbonetos e carbonitretos dispersos na microestrutura. As interações carbonetos/carbonitretos–hidrogênio e discorcordâncias-hidrogênio foram consideradas como as principais responsáveis pelos fenômenos de amolecimento e empolamento pelo hidrogênio.

O amolecimento seria pelo hidrogênio aumentar a mobilidade das discordâncias e formar vazios ao redor da cementita e de outros carbonetos e carbonitretos presentes na matriz. Durante a deformação plástica, o vazio serviria de fonte e sumidouro de discordâncias, relaxando o tensionamento local e as discordâncias seriam responsáveis pelo transporte de hidrogênio para o vazio e por aumentar a plasticidade localmente. A alta concentração de hidrogênio, transportado pelas discordâncias, em um vazio formado ao redor de uma partícula seria responsável pelo empolamento. O empolamento ocorreria quando a pressão interna causada pelo gás hidrogênio formado pela combinação de seus átomos fosse suficiente para deformar a região em volta de uma partícula próxima à superfície. A deformação plástica localizada seria facilitada pela maior mobilidade de discordâncias ao redor destas partículas. Esta explicação estaria de acordo com a análise das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração hidrogenados, que apresentaram maior quantidade de vazios por unidade de área. A figura 41 mostra o esquema do provável mecanismo de amolecimento e empolamento do aço API 5 L X-60 estudado.

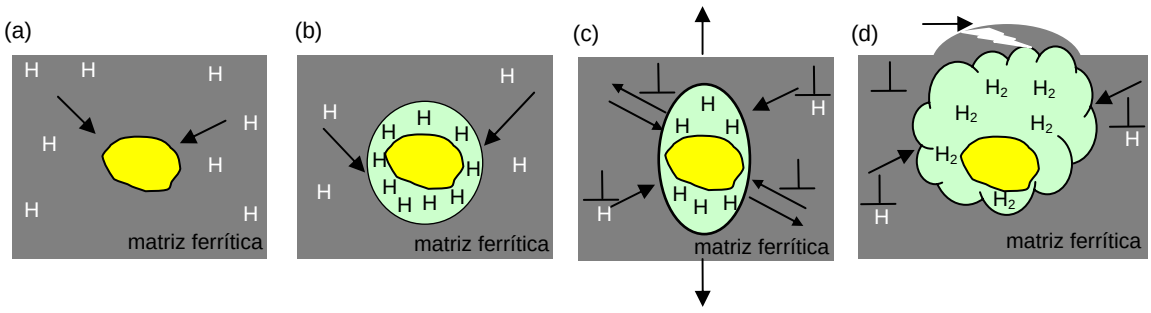



Figura 41: Esquema do provável mecanismo de amolecimento e empolamento do aço API 5L X-60. (a) O hidrogênio segrega para a interface de partículas de segunda fase, (b) formação de um vazio ao redor da partícula, (c) discordâncias transportam o hidrogênio até o vazio, que serve de fonte e sumidouro de discordâncias, (d) empolamento causado pela pressão do gás hidrogênio ao redor da partícula.

### V.2.1 – Cinética da Deformação Plástica

A análise dos estágios de deformação plástica do aço API 5L X-60 como-recebido e hidrogenado permite a discussão do efeito do hidrogênio durante a deformação plástica. Esta análise foi feita a partir das curvas de tensão verdadeira versus deformação verdadeira do aço API 5L X-60 nas condições como-recebido e hidrogenado, figura 42, utilizando as equações constitutivas empíricas de Hollomon, Ludwig e Swift. As curvas tensão-deformação verdadeiras dos aços como-recebido e hidrogenado foram traçadas, respectivamente, a partir da tensão correspondente a 0,5% de deformação até a tensão limite de resistência à tração do aço como-recebido e a partir da tensão após o patamar definido de escoamento até o limite de resistência à tração do aço hidrogenado.

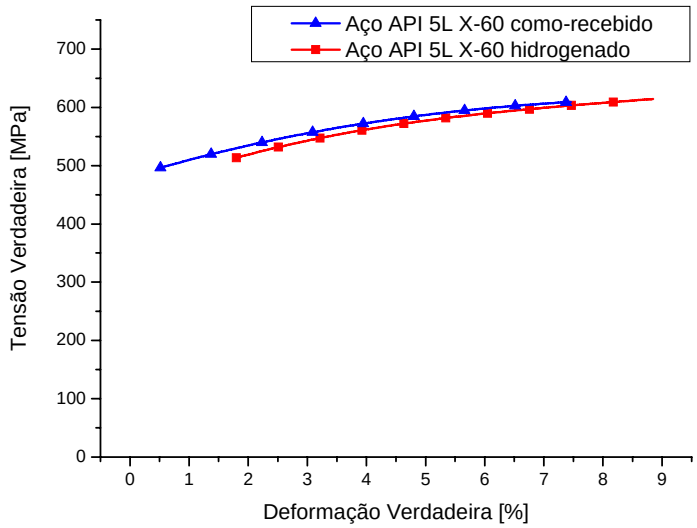



Figura 42: Curvas tensão verdadeira x deformação verdadeiras do aço API 5L X-60 como-recebido e hidrogenado.

As figuras 43, 44 e 45 mostram a representação logarítmica das curvas de tensão verdadeira x deformação verdadeira do aço API 5L X-60 nas condições como-recebido e hidrogenado, utilizando as equações de Hollomon, Ludwig, Swift, respectivamente.

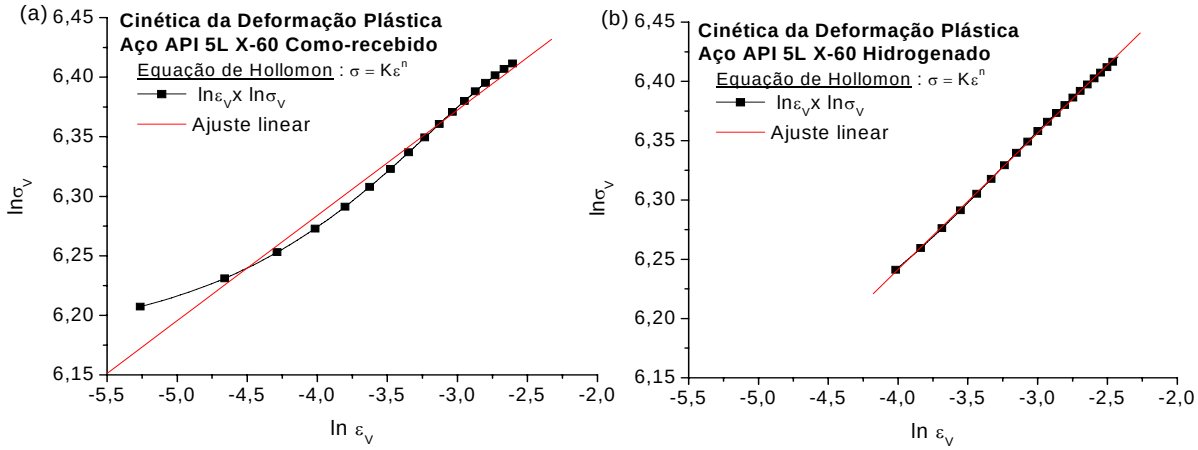



Figura 43: Curva da Tensão Verdadeira x Deformação Verdadeira, em escala logarítimica, do aço API 5 L X-60 (a) como-recebido e (b) hidrogenado, para a verificação da equação de Hollomon.

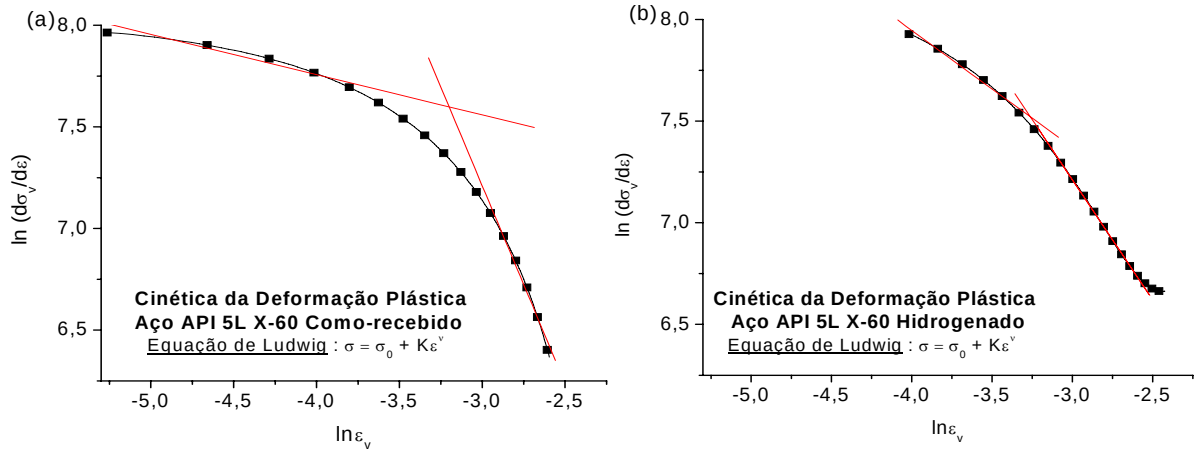



Figura 44: Representação logarítmica da curva de tensão x deformação verdadeira do aço API 5L X-60 (a) como-recebido e (b) hidrogenado, utilizando a equação de Ludwig.

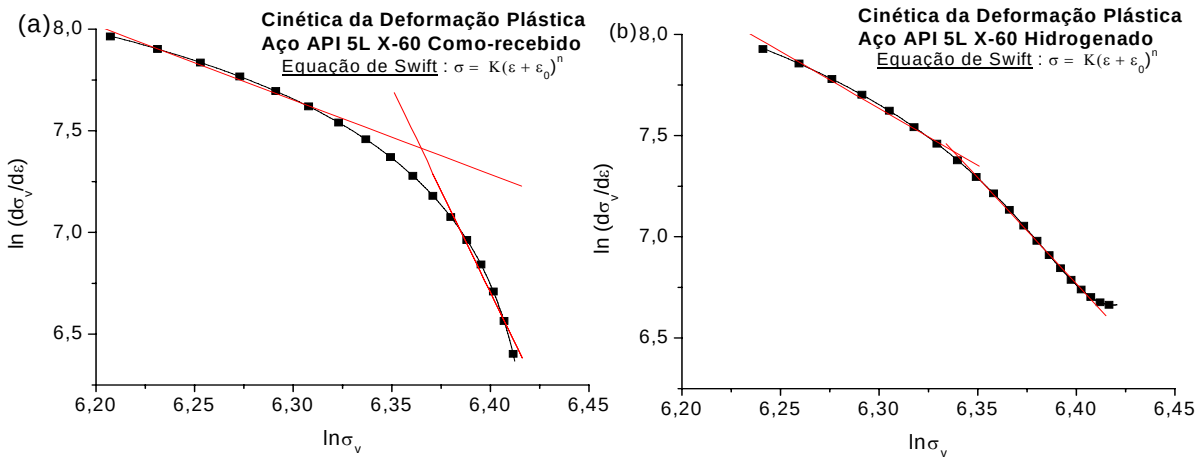



Figura 45: Representação logarítmica da curva de tensão x deformação verdadeira do aço API 5L X-60 (a) como-recebido e (b) hidrogenado, utilizando a equação de Swift.

A equação de Hollomon descreve apenas um estágio de deformação plástica, sendo que em metais policristalinos, em geral, existem dois estágios de deformação plástica: o estágio II e o estágio III, respectivamente, encruamento e recuperação dinâmica. A partir da figura 43 pode-se ver que a curva da tensão verdadeira x deformação verdadeira, em escala logatítmica, do aço API 5L X-60 como-recebido não está bem descrita pela reta ajustada. Porém, para o aço na condição hidrogenada, a reta ajustada descreve bem a curva da tensão verdadeira x deformação verdadeira, em escala logatítmica. Portanto, para o aço na condição como-recebido, está expresso que existe mais de um estágio de deformação plástica e, para o aço na condição hidrogenado, está expresso que o hidrogênio agiu durante a deformação plástica deste material de forma a diminuir um destes estágios a ponto da equação de Hollomon descrever bem a curva.

As equações de Ludwig e Swift foram utilizadas para a identificação dos dois estágios de deformação plástica, figuras 44 e 45, respectivamente. O material na condição hidrogenado foi melhor descrito pelas retas ajustadas, tanto utilizando a equação de Ludwig quanto a equação de Swift. Porém, a partir das curvas acima, não é possível identificar qual das equações constitutivas descreve melhor a cinética de deformação do aço API 5L X-60

como-recebido e hidrogenado. Para tanto, foram traçadas curvas de tensão verdadeira x deformação verdadeira, para ambas as condições, utilizando os parâmetros constantes identificados a partir da aplicação das equações constitutivas de Hollomon, Ludwig e Swift, mostrados na tabela 10.

Tabela 10: Estágios de deformação e parâmetros constantes identificados a partir da aplicação das equações constitutivas de Hollomon, Ludwig e Swift nas curvas de deformação verdadeira x tensão verdadeira do aço API 5L como-recebido e hidrogenado.

| Equação de Hollomon | | | |
|---|---|---|---|
| Aço API 5L X-60 Como-recebido | | Aço API 5L X-60 Hidrogenado | |
| n | K | n | K |
| 0,09 | 764,33 | 0,12 | 813,64 |

| Aço API 5L X-60 Como-recebido | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Estágios | Equação de Ludwig | | | Equação de Swift | | |
| | n | K | $\sigma_0$ | n | K | $\varepsilon_0$ |
| II | 0,8 | 1319,49 | 476,63 | 0,21 | 1013,40 | 0,03 |
| III | -0,94 | -4,22 | 657,81 | 0,05 | 704,86 | -0,03 |

| Aço API 5L X-60 Hidrogenado | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Estágios | Equação de Ludwig | | | Equação de Swift | | |
| | n | K | $\sigma_0$ | n | K | $\varepsilon_0$ |
| II | 0,43 | 666,67 | 392,92 | 0,15 | 884,92 | 0,009 |
| III | -0,18 | -214,25 | 947,11 | 0,09 | 767,01 | -0,01 |

As figuras 46 e 47 mostram as curvas de tensão verdadeira x deformação verdadeira do aço API 5L X-60 como-recebido e hidrogenado, respectivamente, e as reconstituições destas curvas utilizando os parâmetros constantes identificados a partir das equações constitutivas de Hollomon, Ludwig e Swift.

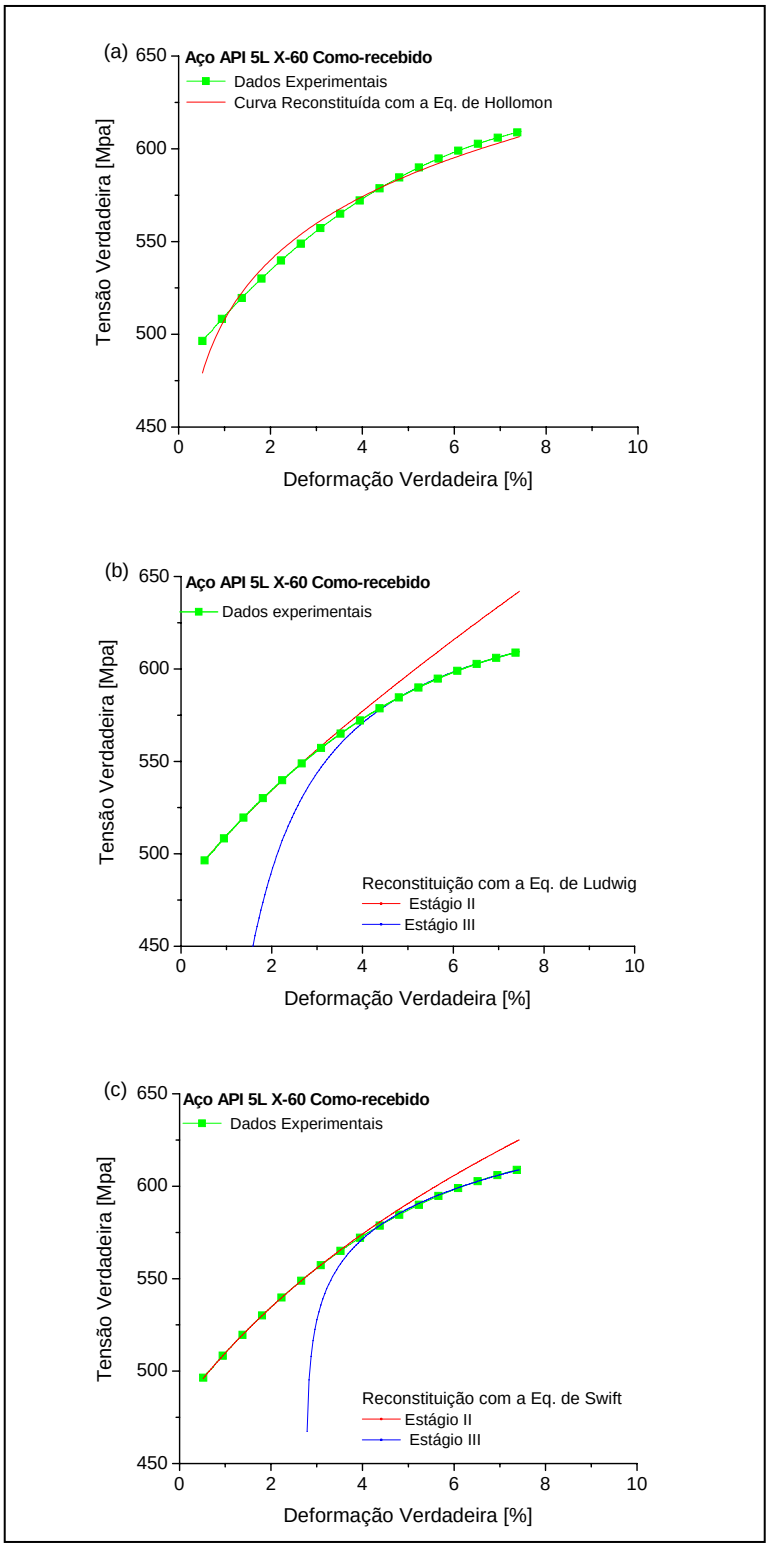



Figura 46: Reconstituições das curvas de tensão verdadeira x deformação verdadeira do aço API 5L X-60 como-recebido, utilizando os parâmetros constantes identificados a partir das equações constitutivas de (a) Hollomon, (b)Ludwig e (c) Swift.

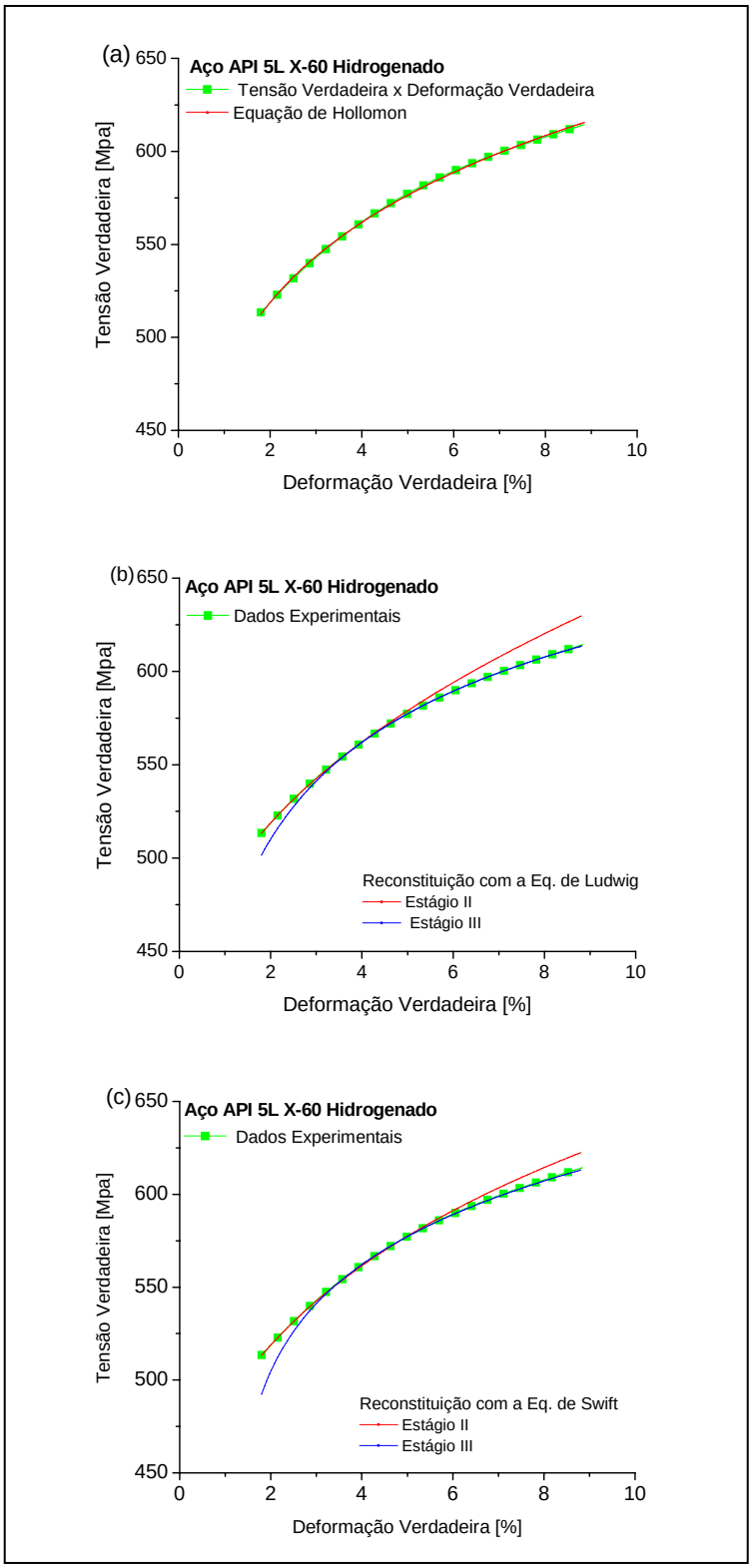



Figura 47: Reconstituições das curvas de tensão verdadeira x deformação verdadeira do aço API 5L X-60 hidrogenado, utilizando os parâmetros constantes identificados a partir das equações constitutivas de (a)Hollomon, (b)Ludwig e (c)Swift.

A partir das reconstituições das curvas de deformação verdadeira x tensão verdadeira, utilizando as equações de Ludwig e Swift, figuras 46(b, c) e 47(b, c), foi possível determinar o intervalo de deformação e a transição dos estágios II e III do aço API 5L X-60 na condição como-recebido e hidrogenado, os valores estão mostrados na tabela 11.

Tabela 11: Intervalos de deformação e transição dos estágios II e III do aço API 5L X-60 na condição como-recebido e hidrogenado.

| Aço API 5L X-60 Como-recebido | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Equação de Ludwig | | Equação de Swift | |
| Estágios | Transição | Intervalo de deformação(%) | Transição | Intervalo de deformação(%) |
| II | 3,09-4,46 | 0,52-3,09 | 3,60-4,20 | 0,52-3,60 |
| III | | 4,46-7,46 | | 4,20-7,46 |
| API 5L X-60 Hidrogenado | | | | |
| | Equação de Ludwig | | Equação de Swift | |
| Estágios | Transição | Intervalo de deformação(%) | Transição | Intervalo de deformação(%) |
| II | (3,18-4,56) | 1,8-3,18 | (3,22-5,13) | 1,8-3,22 |
| III | | 3,18-8,85 | | 3,22-8,85 |

Como era esperada, a figura 46(a) mostra que a reconstituição da curva tensão verdadeira x deformação verdadeira do aço na condição como-recebido, utilizando a equação de Hollomon, não ficou bem ajustada. Isto comprova o que havia sido mostrado na figura 43(a). A equação de Swift foi a que melhor descreveu a curva, visto que a transição dos estágios II e III não foi bem descrita pela equação de Ludwig.

A reconstituição utilizando a equação de Hollomon, figura 47(a), está superposta à curva tensão verdadeira x deformação verdadeira do aço na condição hidrogenada. Isto indica que o hidrogênio afetou os estágios de deformação plástica, fazendo com que somente um estágio fosse evidenciado. Este resultado comprova o que foi mostrado, anteriormente, na figura 43(b).

A partir da reconstituição feita utilizando os parâmetros obtidos pelas equações de Ludwig e Swift, figura 47(b, c), pode-se ver que as curvas que representam o estágio III descreveram praticamente toda a curva da tensão verdadeira x deformação verdadeira do aço API 5L X-60 na condição hidrogenada.

Comparando os tamanhos dos estágios de deformação plástica das curvas de tensão verdadeira x deformação verdadeira do aço API 5L X-60 nas condições como-recebido e hidrogenado, temos que: utilizando a equação de Ludwig, o estágio II do aço hidrogenado foi 51,41% menor que o estágio II do aço como-recebido e que o estágio III do aço hidrogenado foi 89,00% maior do que o estágio III do aço como-recebido; utilizando a equação de Swift, o estágio II do aço hidrogenado foi 53,90% menor que o estágio II do aço como-recebido e o estágio III do aço hidrogenado foi 72,70% maior do que o estágio III do aço na condição como-recebido.

Considerando o que foi descrito acima, pode-se dizer que o estágio descrito pela equação de Hollomon é o estágio III e que o hidrogênio afetou a cinética de deformação plástica causando a diminuição do estágio II a ponto do estágio III se sobrepor, praticamente, a toda a curva de tensão verdadeira x deformação verdadeira do aço hidrogenado. Isto confirma o amolecimento do aço, sob tração uniaxial, na condição hidrogenada.

## V.3 - Fadiga

A figura 37 mostra as curvas de Wöhler do aço API 5L X-60 na condição como-recebido e hidrogenado. O aço como-recebido apresentou um limite de resistência à fadiga 10% maior do que o do aço hidrogenado e as amostras do aço hidrogenado, no geral, apresentaram um comportamento mecânico, em fadiga, inferior ao das amostras como-recebidas. A diferença entre as duas condições diminui progressivamente com a diminuição da tensão aplicada. No aço hidrogenado, o ponto onde a curva atinge o limite de resistência à fadiga está deslocado para a direita, em relação ao ponto que define o limite de resistência à fadiga do aço como-recebido. Esta diferença entre as curvas de fadiga do aço API 5L X-60 como-recebido e hidrogenado é exatamente oposta à diferença encontrada em um estudo

da influência do hidrogênio na vida em fadiga de um aço API 5L X-65, que sofreu um endurecimento quando carregado com hidrogênio [13]. Conforme foi mostrado nos ensaios de tração, o aço API 5L X-60 hidrogenado sofreu um amolecimento associado à fragilização por hidrogênio e a diferença descrita acima é resultado deste amolecimento. A propagação de uma trinca é controlada pela energia necessária à criação de uma nova superfície e parte da energia da ponta da trinca é parcialmente absorvida sob a forma de deformação plástica. Assim, o aço API 5L X-60 hidrogenado teve maior capacidade de absorver energia transformando-a em deformação plástica à medida que a tensão aplicada diminuiu e o efeito do hidrogênio foi mais aparente.

As morfologias de fratura dos corpos de prova de fadiga do aço como-recebido e hidrogenado estão mostradas nas figuras 38 (a-d) e 39 (a-e). Ao comparar as morfologias de fratura, pode-se constatar que as estrias de fadiga encontradas para o aço hidrogenado foram muito finas em relação às encontradas para o aço como-recebido e só foram observadas com um aumento de 3000X. Na morfologia de fratura de corpos de prova de fadiga hidrogenados foram observadas fissuras e empolamento, pela ação fragilizante do hidrogênio, e regiões com micromorfologia de fratura de quasi-clivagem, que ocorre na ausência de atividade substancial das discordâncias, em locais ao redor da superfície de fratura, fazendo com que o material sofra fratura frágil localizada. O empolamento foi evidenciado na tensão de 240MPa, que é baixa o suficiente para o acúmulo de hidrogênio em uma falha próxima a superfície de fratura.

As curvas de Wöeler e análises das superfícies de fratura dos corpos de prova de fadiga também mostram que o aço, sob carregamento de hidrogênio, sofre com os efeitos fragilizantes do hidrogênio, caracterizados pela diminuição da vida em fadiga e pela presença de fissuras e empolamento nas superfícies de fratura.

# Capítulo VI
# Conclusões

Os valores dos parâmetros físicos do hidrogênio: difusibilidade, solubilidade e permeabilidade, do aço API 5L X-60 estudado, estão de acordo com aqueles valores encontrados na literatura.

O comportamento mecânico em tração do aço hidrogenado mostrou que houve o amolecimento do aço associado à fragilização por hidrogênio. O hidrogênio promoveu o aumento da ductilidade e a diminuição do limite de escoamento e do limite de resistência à tração e, microscopicamente, foi responsável por efeitos intrinsecamente fragilizantes, evidenciados por empolamentos e microtrincas nas superfícies de fratura dos corpos de prova de tração. A curva tensão-deformação de engenharia do aço hidrogenado apresentou um patamar de escoamento, mostrando que o hidrogênio induziu a formação de bandas de Lüders.

As interações carbonetos/carbonitretos-hidrogênio e discordâncias-hidrogênio foram consideradas como as principais responsáveis pelos fenômenos de amolecimento e fragilização por hidrogênio, no aço API 5L X-60 estudado.

A análise dos estágios de deformação plástica, no aço hidrogenado, pelas equações de Hollomon, Ludwig e Swift, mostrou que o estágio III predominou sobre o estágio II, confirmando o amolecimento por hidrogênio.

Em relação à solicitação mecânica cíclica, o aço na condição hidrogenada, no geral, teve uma redução na vida em fadiga, e esta redução foi diminuindo gradativamente com a diminuição da tensão aplicada. O limite de resistência à fadiga do aço como-recebido foi 10% maior do que o apresentado pelo aço hidrogenado e o ponto que indica o limite de resistência à fadiga do aço hidrogenado está deslocado para a direita, em relação ao ponto do aço como-recebido. A ação do hidrogênio ficou evidente pela presença de fissuras e empolamento nas superfícies de fratura.

As propriedades mecânicas do aço são deterioradas pelo hidrogênio mesmo quando ele sofre amolecimento. O amolecimento foi evidenciado pelo aumento da ductilidade e pela diminuição do limite de escoamento e do limite de resistência à tração e pela redução na vida em fadiga decrescer gradativamente com a diminuição da tensão aplicada. A fragilização foi verificada, microscopicamente, pela presença de trincas e empolamentos nas superfícies de fratura de tração e fadiga e, no geral, a vida em fadiga foi menor para o aço hidrogenado. Isto demonstrou que o aço API 5L X-60 carregado com hidrogênio pode apresentar perdas significantes nas suas propriedades mecânicas, se exposto a uma atmosfera rica em hidrogênio.

## Capítulo VII

## Referências Bibliográficas


[1] THOMAS, C. J., EDYVEAN, R. G. J., BROOK , R., AUSTEN, I. M., "The Effects of Microbially Produced Hydrogen Sulphide on the Corrosion Fatigue of Offshore Structural Steels", *Corrosion Science,* v. 27, n. 10/11, pp. 1197-1204, 1987.

[2] PRONSATO, M. E., BRIZUELA, G., JUAN, A., "The Electronic Structure and Location of H Pairs in bcc Fe Edge Dislocation", *Applied Surface Science*, v. 173, pp. 378 – 379, 2001.

[3] TIWARI, G. P., BOSE, A., CHAKRAVARTTY, J. K., WADEKAR, S. L., TOTLANI, M. K., ARYA, R. N., FOTEDAR, R. K., "A Study of Internal Hydrogen Embrittlement of Steels", *Materials Science and Engineering*, v. A286, pp. 269-281, 2000.

[4] A. ZIELINSKI, "Effect of Hydrogen on Internal Friction of Some F.C.C. Metals", *Acta Metallurgical Materials*, v. 38, n. 12, pp. 2573-2582, 1990.

[5] ELIAZ, N., SHACHAR, A., TAL, B., ELIEZER, D., "Characteristics of Hydrogen Embrittlement, Stress Corrosion Cracking and Tempered Martensite Embrittlement in High-Strength Steels", *Engineering Failure Analysis*, v. 9, pp.167-184, 2002.

[6] WU, X.Q., KATADA, Y., "Influence of Cyclic Strain Rate on Environmentally Assisted Cracking Behavior of Pressure Vessel Steel in High-Temperature Water", *Materials Science and Engineering A*, 2004.

[7] TSAY, L.W., LIN, H.H., SHIUE, R.K., "Fatigue Crack Growth Behavior of Laser-Annealed IN 718 Alloy in Hydrogen", *Corrosion Science*, 2004.

[8] NAGUMO, M., SHIMURA, H., CHAYA, T., HAYASHI, H., OCHIAI, I., "Fatigue Damage and Its Interaction with Hydrogen in Martensitic Steels", *Materials Science and Engineering*, v. A348, pp. 192-200, 2003.

[9] NAGUMO, M, SEKIGUCHI, S., HAYASHI, H., TAKAI, K., "Enhanced Susceptibility to Delayed Fracture in Pre-fatigued Martensitic Steel", *Materials Science and Engineering*, v. A344, pp. 86-91, 2003.

[10] MURAKAMI, Y., NOMOTO, T., UEDA, T. e MURAKAMI, Y., "On the Mechanism of Fatigue Failure in the Superlong Life Regime ($N$>$10^7$ Cycles). Part 1: Influence of Hydrogen Trapped by Inclusions", *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, v. 23, edição 11, pp.893, novembro 2000.

[11] MURAKAMI, Y., NOMOTO, T., UEDA, T. e MURAKAMI, Y., "On the Mechanism of Fatigue Failure in the Superlong Life Regime ($N$>$10^7$ Cycles). Part II: Influence of Hydrogen Trapped by Inclusions", *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, v. 23, edição 11, pp. 903, novembro 2000.

[12] MURAKAMI, Y., YOKOYAMA, N. N., NAGATA, J., "Mechanism of Fatigue Failure in Ultralong Life Regime", *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, v. 25, edições 8-9, pp. 735, 2002.

[13] ZAMPRONIO, M. A., *Revestimentos Superficiais em Aços para Limitar a Contaminação por Hidrogênio*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1995.

[14] TSAY, L.W., CHEN, Y.C., CHAN, S.L.I., "Sulfide Stress Corrosion Cracking and Fatigue Crack Growth of Welded TMCP API 5L X65 Pipe-Line Steel", *International Journal of Fatigue*, v. 23, pp. 103-113, 2001.

[15] MIRANDA, P. E. V. e PASCUAL, R., "Inicial Stages of Hydrogen Induced Short Fatigue Crack Propagation", The behavior of Short Fatigue Cracks, EGF Pub. 1, Miller, K. J. e de los Rios, E. R., editores, Mechanical Engineering Publications, London, pp. 179-190, 1986.

[16] EDYVEAN, R. G. J., "Hydrogen Sulphide - A Corrosive Metabolite", *International Biodeterioration*, v. 27, pp. 109-120, 1991.

[17] CALLISTER, W. D. JR., *Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução*, 5ª ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 2002.

[18] MIRANDA, P. E. V. e RODRIGUES, J. A., Editores, *Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia*, Editora Didática e Científica Ltda, Rio de Janeiro, 1994.

[19] OLIVEIRA, S. P., *Concentração Crítica para Fragilização por Hidrogênio em Aço*.Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.

[20] GREEN, T., BRITZ, D., "Kinetics of Deuterium and Hydrogen Evolution Reactions at Palladium in Alkaline Solution", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 412, pp. 59-66, 1996.

[21] SILVA, J. M., *Estudo da Evolução de Hidrogênio Gasoso em Platina e Paládio por Ruído Eletroquímico*.Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1999.

[22] TRASATTI, S., Electrocatalysis of Hydrogen Evolution: Progress in Cathode Activation, GERISCHER, H. e TOBIAS, C. W., Editores, Advances in Electrochemical Science and Engineering, v. 2, VCH Verlagsgesellschaft MBH, Weinheim, Germany, pp. 1-85, 1992. Citado em OLIVEIRA, S. P., *Concentração Crítica para Fragilização por Hidrogênio em Aço*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.

[23] AMEY, S. L., MICHAL, G. M., PAYER, J. H., "Modeling Hydrogen Entry and Exit in Metals Exposed to Multiple Charging Processes", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 25 A,, pp. 723-731, Abril, 1994.

[24] TAHA, A., SOFRONIS, P., "A Micromechanics Approach to the Study of Hydrogen Transport and Embrittlement", *Engineering Fracture Mechanics,* v. 68, pp. 803-837, 2001.

[25] LUKITO, H. e SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z., "Susceptibility of Medium-Strength Steels to Hydrogen-Induced Cracking", *Corrosion Science*, v. 39, pp. 2151-2169, 1997. Citado em OLIVEIRA, S. P., *Concentração Crítica para Fragilização por Hidrogênio em Aço*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.

[26] POUND, B. G., "Hydrogen Trapping In Work-Hardened Alloys", *Acta Metallurgical Materials*, v. 39, n. 9, pp. 2099-2105, 1991.

[27] TURNBULL, A., HUTCHINGS, R. B. e FERRIS, D. H., "Modelling of Thermal Desorption of Hydrogen from Metals", *Materials Science and Engineering,* v. A238, pp. 317-328, 1997.

[28] FERRISS, D. H. e TURNBULL, A., "Analysis of Reversible and Irreversible Hydrogen Trapping in Metals", Report DMA (A) 154, National Physical Laboratory, Londres, Janeiro, 1988.

[29] MIRANDA, P. E. V. e FASSINI, F. D., "New Methodology for Determination of Hydrogen Permeation Parameters in Layered Materials", *Journal of Materials Science*, v. 28, pp. 5148-5154, 1993.

[30] ZAMPRONIO, M. A., FILEVICH, A., DE MIRANDA, P. E. V., "Hydrogen Permeation Behavior of Carbon Íon Implanted HSLA Steel", *Journal of Materials Science Letters*, v. 15, pp. 810-811, 1996.

[31] MUKHERJEE, S., RAOLE, P.M., KUMAR, A., CHATTORAJ, I., RAO, K. R. M., MANNA, I., "Studies on Low-Energy Nitrogen Plasma Immersion Ion Implantation on Austenitic Stainless Steel and Cu-Strengthened HSLA-100 Steel", *Surface & Coatings Technology*, 2004.

[32] BRASS, A. M., CHÉNE, J., PIVIN, J. C., *Journal of Materials Science,* v. 2, pp.956, 1989.

[33] TISON, P., "Influence de L' Hydrogène sur le Comportement des Métaux", Relatório CEA-R-5240(2), 1984.

[34] LEE, J.-Y. e LEE, S. M., "Hydrogen Trapping Phenomena In Metals With B.C.C. and F.C.C. Crystal Structures By The Desorption Thermal Analysis Technique", *Surface and Coatings Technology*, v.28 , pp. 301 – 314, 1986.

[35] LEE, S.-M. e LEE, J.-Y., "The Trapping and Transport Phenomena of Hydrogen in Nickel", *Metallurgical Transactions A*, v. 17A, pp. 181-187, 1986.

[36] PRESSOUYRE, G. M., "Trap Theory of Hydrogen Embrittlement", *Acta Metallurgica*, v. 28, pp. 895-911, 1979.

[37] IINO, M., "Evaluation of Hydrogen-Trap Binding Enthalpy I", *Metallurgical Transactions A*, v. 18A, pp. 1559-1564, 1987.

[38] HIRTH, J. P., *Metallurgical Transactions A*, 1980, v. 11 A, pp. 861-890.

[39] KIMURA, Y., SAKAI, Y., HARA, T., BELYAKOV, A., TSUZAKI, K., "Hydrogen Induced Delayed Fracture of Ultra Ne Grained 0.6% O Steel With Dispersed Oxide Particles", *Scripta Materialia*, v. 49, pp. 1111–1116, 2003.

[40] GOJIC, M., KOSEC, L., MATKOVIC, P., "Embrittlement Damage of Low Alloy Mn–V Steel", *Engineering Failure Analysis*, v. 10, pp. 93–102, 2003.

[41] VIANNA, C.S., MIRANDA, P.E.V., Chicot, D., *Difusão do Hidrogênio em Martensita*, ACTAS DEL CONGRESSO CONAMET/SAM, v.1, Simpósio Matéria, Santiago, Chile, novembro, 2002.

[42] VIANNA, C. S., OLIVEIRA, S. P., MIRANDA, P. E. V., *"Influência de Aprisionadores na Difusão do Hidrogênio em Aço API P – 110"*, Matéria v. 5, n. 1, 2001, http:\\www.materia.coppe.ufrj.br\sarra\artigos\artigo10112.

[43] PARVATHAVARTHINI, N.; SAROJA, S.; DAYAL, R. K.; KHATAK, H. S., "Studies on Hydrogen Permeability of 2.25 % Cr-1%Mo Ferritic Steel: Correlation with Microstructure", *Journal of Nuclear Materials*, 288 (2-3), pp. 187 – 196, 2001.

[44] GESNOUIN, C., HAZARABEDIAN, A., BRUZZONI, P., OVEJERO-GARCÍA, J., BILMES, P., LLORENTE, C., "Effect of Post-Weld Heat Treatment on the Microstructure and Hydrogen Permeation of 13CrNiMo Steels", *Corrosion Science*, v. 46, pp. 1633–1647, 2004.

[45] AUCOUTURIER, M., "The Uses of the Autoradiography Technique for the Prevention of Hydrogen Problems in Steels, Thought the Control of Microstructures", em Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels, INTERRANTE, C. G. e PRESSOUYRE, G. M., Editores, ASM, Metals Park, Ohio, EUA, pp. 407-412, 1982.

[46] ZAPFFE, C. A. e SIMS, C. E., "Hydrogen Embrittlement , Internal Stresses and Defects in Steel", Trans. AIME, v. 145, pp. 225-261, 1941. Citado em MIRANDA, P. E. V. e RODRIGUES, J. A., Editores, *Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia*, Editora Didática e Científica Ltda, Rio de Janeiro, 1994.

[47] BASTIEN, P. e AZOU, P. , "Effect of Hydrogen on the Deformation and Fracture of Iron and Steel in Simple Tension", Proceedings First World Metallurgical Congress, ASM, Cleveland, Ohio, U.S.A., pp 535-552, 1951. Citado em MIRANDA, P. E. V. e RODRIGUES, J. A., Editores, *Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia*, Editora Didática e Científica Ltda, Rio de Janeiro, 1994.

[48] PETCH, N. J. e STABLES, P., "Delayed Fracture of Metals under Static Load", Nature, v. 169, pp. 842-843, 1952. Citado em MIRANDA, P. E. V. e RODRIGUES, J. A., Editores, *Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia*, Editora Didática e Científica Ltda, Rio de Janeiro, 1994.

[49] TROIANO, A. R., "The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals", Trans. AIME, v. 52, pp. 54-80, 1960. Citado em MIRANDA, P. E. V. e RODRIGUES, J. A., Editores, *Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia*, Editora Didática e Científica Ltda, Rio de Janeiro, 1994.

[50] ORIANI, R. A., "A Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels, Berichte der Bunsen-Gesellschaft fur Physikalische Chemie", v. 76, pp. 848-857, 1972. Citado em MIRANDA, P. E. V. e RODRIGUES, J. A., Editores, *Gases em Metais e Ligas– Fundamentos e Aplicações na Engenharia*, Editora Didática e Científica Ltda, Rio de Janeiro, 1994.

[51] KAZINCZY, F., "A Theory of Hydrogen Embrittlement, Journal of the Iron and Steel Institute", pp. 85-92, maio, 1954. Citado em MIRANDA, P. E. V. e

RODRIGUES, J. A., Editores, *Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia*, Editora Didática e Científica Ltda, Rio de Janeiro, 1994.

[52] LOUTHAN, JR., CASKEY, M. R., DONOVAN, J. A., RAWL, D. E. "Hydrogen Embrittlement of Metals", Mater. Science Eng., v. 10, pp. 357-368, 1972. Citado em MIRANDA, P. E. V. e RODRIGUES, J. A., Editores, *Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia*, Editora Didática e Científica Ltda, Rio de Janeiro, 1994.

[53] BEACHEM, C. D., "A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen "Embrittlement")", Met. Trans., v. 3A, pp. 437-451, fevereiro, 1972. Citado em MIRANDA, P. E. V. e RODRIGUES, J. A., Editores, *Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia*, Editora Didática e Científica Ltda, Rio de Janeiro, 1994.

[54] FUJITA, F. E., "Theory of Hydrogen Induced Delayed Fracture of Steel", Proceedings Second International Congress on Hydrogen in Metals, 2B10, Paris, França, pp. 1-8, junho 1977. Citado em MIRANDA, P. E. V. e RODRIGUES, J. A., Editores, *Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia*, Editora Didática e Científica Ltda, Rio de Janeiro, 1994.

[55] LOSCH, W., "A New Model of Grain Boundary Failure in Temper Embrittled Steel", Acta Met., v. 27, pp. 1885-1892, 1979. Citado em MIRANDA, P. E. V. e RODRIGUES, J. A., Editores, *Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia*, Editora Didática e Científica Ltda, Rio de Janeiro, 1994.

[56] TORIBIO, J. e KHARIN, V., "K-dominance Condition in Hydrogen Assisted Cracking: The Role of the Far Field", *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, v. 20, n. 5, pp. 729-745,1997. Citado em OLIVEIRA, S. P., *Concentração Crítica para*

*Fragilização por Hidrogênio em Aço*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.

[57] TORIBIO, J. e KHARIN, V., "The Effect of History on Hydrogen Assisted Cracking: 1. Coupling of Hydrogenation and Crack Growth", *International Journal of Fracture*, v. 88, pp. 233-245, 1997. Citado em OLIVEIRA, S. P., *Concentração Crítica para Fragilização por Hidrogênio em Aço*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.

[58] TORIBIO, J. e KHARIN, V., "The Effect of History on Hydrogen Assisted Cracking: 2. A Revision of K-dominance, International Journal of Fracture", v. 88, pp. 247-258, 1997. Citado em OLIVEIRA, S. P., *Concentração Crítica para Fragilização por Hidrogênio em Aço*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.

[59] SMIRNOV, L. I., "Effect of Interaction of Dissolved Hydrogen Atoms Upon Metals Strength an Plasticity", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 22, nº 2/3, pp. 229-302, 1997. Citado em OLIVEIRA, S. P., *Concentração Crítica para Fragilização por Hidrogênio em Aço*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.

[60] HEMPELMANN, R., "Diffusion of Hydrogen in Metals", Journal of the Less-Common Metals, v. 101, pp. 69-96, 1984.

[61] PORTER, D. A. e EASTERLING, K. E. , *Phase Transformation in Metals and Alloys*, 2º edição, editora Chapman & Hall, Londres, 1997.

[62] RAMIRO, L., *Análise dos Métodos Eletroquímicos de Investigação de Permeabilidade, Difusibilidade e Solubilidade de Hidrogênio em Metais*. Projeto de formatura, DEMM/UFRJ, Rio de Janeiro, 1992.

[63] CRANK, J., *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University, London, 1964. Citado em OLIVEIRA, S. P., *Concentração Crítica para Fragilização por Hidrogênio em Aço*.Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.

[64] CHAWLA, K. K., MEYERS, M. A., "Princípios de Metalurgia Mecânica", Editora Edgard Blücher Ltda., 1982.

[65] MORRIS, E. F. E CHUNG, Y-W, "Fatigue Failure in Metals", Updated from M. E. Fine, Campbell Lecture, Metallurgical Transactions A, v. 11A, pp. 368-379, 1980.

[66] MISCOW, G. F., *Novo Sistema Opto-mecânico para Análise da Iniciação de Trincas de Fadiga in Situ e em Tempo Real: Ensaios em Aço API S-135 e AISI 304L*, Projeto de Fim de Curso, Rio de janeiro, novembro de 2002.

[67] GHONEM, H., "Micromechanics Theory of Fatigue Crack Initiation and Propagation", Engineering Fracture Mechanics, v 13. pp. 963-977, 1980.

[68] BATHIAS, C., DROUILLAC, L., LE FRANÇOIS, P., "How and Why the Fatigue S-N Curve Does Not Approach a Horizontal Asymptote", International Journal of Fatigue, v. 23, pp. S143-S151, 2001.

[69] WANG, Q. Y., BATHIAS, C., KAWAGOISHI, N., CHEN, Q., "Effect of Inclusion on Subsurface Crack Initiation and Gigacycle Fatigue Strength", International Journal of Fatigue, v. 24, pp.1269-1274, 2002.

[70] HARDIE, D., XU, J., CHARLES, E. A., WEI, Y.," Hydrogen Embrittlement of Stainless Steel Overlay Materials for Hydrogenators, Corrosion Science, 2004.

[71] LIU, D., BAI, B., FANG, H., ZHANG, W., GU, J., CHANG, K., "Effect of Tempering Temperature and Carbide Free Bainite on the Mechanical

Characteristics of a High Strength Low Alloy Steel", Materials Science and Engineering, v. 371 A, pp. 40–44, 2004.

[72] LESAGE, J., CHICOT, D., BARTIER, O., ZAMPRONIO , M. A., MIRANDA , P. E. V., "Influence of Hydrogen Contamination on the Tensile Behavior of a Plasma Ion Nitrided Steel", Materials Science and Engineering, v. A282, pp. 203–212, 2000.

[73] Specification for Line Pipe, API Specification 5L, edição 42, janeiro de 2000.

[74] PHILIBERT, J., SABIONI, A. C. S., DYMENT, F., Editores, *Difusão em Materiais*, Editora Revista Escola de Minas, Ouro Preto, 1996.

[75] DEVANATHAN, M. A. V. e STACHURSKI, Z., "The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium", Proc. of the Royal Soc., v. A270, pp. 90-102, 1962.

[76] BOES, N. e ZÜCHNER, H., "Electrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals", Journal of the Less-Common Metals, v. 49, pp. 223-246, 1976.

[77] DELUCCIA, J. J., "Electrochemical Aspects of Hydrogen in Metals, L. Raymond, editor, in Hydrogen Embrittlement: Prevention and Control – STP 962", ASTM, Philadelphia, EUA, 1988.

[78] MIRANDA, P. E. V. e SANTOS, D. S., "The Use of Electrochemical Hydrogen Permeation Techniques to Detect Hydride Phase Separation in Amorphous Metallic Alloys", Journal of Non-Crystalline Solids, v. 232, pp. 133-139, 1998.

[79] ASTM Designation E8M 95a, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials [Metric], EUA, ASTM, 1995.

[80] MIRANDA, P. E. V, COT – 741, Princípios de Deformação Plástica, Notas de Aula, COPPE /UFRJ, 2003.

[81] Steel Pipe Piles, Rautaruukki, MEF5/02.

[82] BOTT, A. H., SANTOS, D. S, MIRANDA, P. E. V, " Influence of Cementite Morphology on the Hydrogen Permeation Parameters of Low-Carbon Steel", Journal of Materials Science Letters, v. 12, pp. 390-393, 1993.

[83] PARVATHAVARTHINI, N.; SAROJA, S.; DAYAL, R. K.; KHATAK, H. S., "Studies on Hydrogen Permeability of 2.25 % Cr-1%Mo Ferritic Steel: Correlation with Microstructure", Journal of Nuclear Materials, 288 (2-3), pp. 187 – 196, 2001.

[84] MIRANDA, P. E. V, *Efeitos Mecânico-Metalúrgicos do Hidrogênio no Aço AISI 304L*, Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, Brasil, 1987.

[85] LUNARSKA, E. e MIKELADZEY, A., "Effect of Second Phase Particles on Hydrogen Embrittlement of Iron Alloys", J. Hydrogen Energy, v. 22, n. 2/3, pp. 131-139, 1997.

[86] DAYAL, R. K. e PARVATHAVARTHINI, N., "Hydrogen Embrittlement in Power Plant Steels", *Sadhana* Vol. 28, Partes 3 e 4, pp. 431–451, 2003.

[87] ZANDER, D., MAROEF, I., OLSON, D., ELIEZER, D., "Positive Effects of Hydrogen on the Plasticity of 2 1/4 Cr–1Mo Steel", Journal of Alloys and Compounds, v. 356–357, pp. 809–812, 2003.

[88] MAIER, H.J., POPP, W., KAESCHE, H., "Effects of Hydrogen on Ductile Fracture of an Espheroidized Low Alloy Steel", Materials Science and Engineering, A191, pp. 17-26, 1995.

[89] ROBERTSON, I.M., "The Effect of Hydrogen on Dislocation Dynamics", Engineering Fracture Mechanics, v. 68, pp. 671-692, 2001.

[90] MATSUI, H., KIMURA, H., MORIYA, S., Materials Science and Engineering, v. 40, 207, 1979. Citado em MAIER, H.J., POPP, W., KAESCHE, H., " Effects of Hydrogen on Ductile Fracture of a Espheroidized Low Alloy Steel", Materials Science and Engineering, A191, pp. 17-26, 1995.

[91] WEN, M., FUKUYAMA, S., YOKOGAWA, K., "Atomistic Simulations of Effect of Hydrogen on Kink-pair Energetics of Screw Dislocations in bcc Iron", Acta Materialia, v. 51, pp. 1767–1773, 2003.

[92] HULL, D. e BACON, D. J., *Introduction to Dislocations*, Pergamon Press, 3ª edição, 1984.

# Anexo 1

## A.1. – Cálculo do tempo de hidrogenação das amostras de fadiga e tração

Os perfis de concentração de hidrogênio das amostras de tração e fadiga do aço estudado foram estimados a partir da representação gráfica da equação 36. A simulação da equação abaixo foi feita em Matlab.

$$\frac{c(x,t)}{C_0} = 1 - \frac{4}{\pi}\sum_{n_p=0}^{\infty}\frac{(-1)^{n_p}}{2n_p+1}\exp\left[-(2n_p+1)^2\frac{\pi^2}{4}\frac{Dt}{L^2}\right]\cos\left[\left(\frac{2n_p+1}{2}\right)\pi\frac{x}{L}\right] \qquad (36)$$

onde $C_0$ é a concentração imediatamente próxima à superfície do metal, e equivale à solubilidade, S, do hidrogênio no material, D é a difusibilidade, L é a espessura da amostra, t é o tempo de hidrogenação e $n_p$ é o número de termos da série de potências.

### A.1.1 – Programa em Matlab do cálculo do tempo de hidrogenação

Exemplo para as amostras de fadiga:

```
%
clear all
close all
clc

C0 = 0.262;                          % solubilidade, (mol H)*(m^(-3))
L = 0.0014;                          % metade da espessura da amostra, em metros
N = 10;                              % número da série de potências
D = 9.44e-11;                        % difusibilidade, (m^2)*(s^(-1))

Min = 0;
Max = 0.0014;                        % metade da espessura da amostra, em metros
Passo = 0.00001;

T = [360;3600;7200;10800;18000];     % tempo de hidrogenação, em segundos
```

```
figure,hold;

for i = 1:size(T,1),
   C = zeros(round((Max-Min)/Passo + 1),1);
   t = T(i,1);
   for x = Min:Passo:Max,

      Soma = 0;
      for n = 0:N,
         Soma = Soma + ((((-1)^n)/(2*n+1))*exp((-(2*n
+1)^2)*((pi^2)/4)*((D*t)/L^2))*cos(((2*n + 1)/2)*pi*x/L));
      end
      C(round((x-Min)/Passo+1),1) = C0*(1 - ((4/pi)*Soma));

   end
   plot(Min:Passo:Max,C);
end
ylabel('Concentracao');
xlabel('X');
```

Observação: no programa foi utilizado o valor da metade da espessura da amostra (L/2), sendo fornecido pelo gráfico o intervalo [-L/2,L/2], totalizando a espessura L da amostra.