



FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇOS 41XX UTILIZADOS EM AMBIENTES MARINHOS CONTENDO H₂S

Ligia Yassuda de Mattos

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

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro
Setembro de 2019

FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇOS 41XX UTILIZADOS EM
AMBIENTES MARINHOS CONTENDO H₂S

Ligia Yassuda de Mattos

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

Examinada por:

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.

Eng. Luis Fernando Lemus Torres, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
SETEMBRO DE 2019

Mattos, Ligia Yassuda de

Fragilização por hidrogênio em aços 41XX utilizados em ambientes marinhos contendo H₂S/Ligia Yassuda de Mattos. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XIII, 87 p.: il.; 29, 7cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 76 – 87.

1. Aço 41XX. 2. Fragilização pelo hidrogênio. 3. Difusão. 4. Aço martensítico. I. Santos, Dilson Silva dos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Aos meus pais e minha irmã.

Agradecimentos

Primeiramente, sou muito grata ao professor Dilson Santos e ao Luis Lemus, que me proporcionaram uma grande oportunidade de crescer academicamente, me dando suporte e aconselhamento essenciais para o meu desenvolvimento como profissional.

Gostaria de agradecer ao Leandro, Robson, Rafael, Oswaldo, Nelson, Marcos e Sidnei pelo suporte na parte experimental do trabalho. Também ao professor Leonardo Sales e ao Leo Roberto pelo auxílio com a automatização do tratamento de resultados.

Não poderia deixar de agradecer aos meus colegas de laboratório Leandro, Maurício, Debora, Sara, Laryssa, Bruna, Tatiane, Thais, entre outros que me ajudaram com as dificuldades encontradas ao longo do caminho e me proporcionaram uma grande troca de conhecimento, além de deixarem meus dias mais felizes.

Por último mas não menos importante, meus familiares e amigos, que sempre torceram por mim, me apoiaram nos momentos mais difíceis e vibraram nos mais felizes.

Sendo assim, gostaria de agradecer a todos que me acompanharam nessa jornada, me dando apoio financeiro, acadêmico, experimental e emocional.

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

FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇOS 41XX UTILIZADOS EM AMBIENTES MARINHOS CONTENDO H₂S

Ligia Yassuda de Mattos

Setembro/2019

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho analisa os mecanismos de difusão e aprisionamento do hidrogênio em um aço 41XX temperado e revenido, avaliando a sua susceptibilidade à fragilização. Através da adição de um veneno de recombinação e aplicação de diferentes correntes catódicas em testes de permeação, as condições de hidrogenação foram ajustadas para se obter um fluxo de hidrogênio similar àqueles reportados em testes com H₂S. A partir disso, foram realizados testes de permeação eletroquímica e dessorção térmica em amostras finas e espessas, testes de tração uniaxial após diferentes tempos de hidrogenação e análise das fractografias em MEV. Foi possível observar que existe uma espessura crítica entre 0,5 mm e 2,3 mm na qual há uma mudança drástica na cinética de difusão, onde as condições das leis de Fick são alcançadas apenas em membranas espessas. Foi determinada uma difusividade aparente de $2,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ e uma solubilidade de $9,9 \text{ mol}/\text{m}^3$ nas amostras espessas. Os aprisionadores apresentam uma energia de ativação de 35,7 kJ/mol, com dessorção de $34,5 \text{ molH}/\text{m}^3$ após 24 h de hidrogenação. Já os testes de tração mostraram que em hidrogenações acima de 50 min o material sofre forte fragilização, com menos de 2% de deformação total, gerando uma superfície de fratura com uma mistura de quasi-clivagem, intergranular e plana.

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

HYDROGEN EMBRITTLEMENT SUSCEPTIBILITY OF 41XX STEEL USED IN MARINE ENVIRONMENTS CONTAINING H₂S

Ligia Yassuda de Mattos

September/2019

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The present work analyzes the mechanisms of hydrogen diffusion and trapping in a quenched and tempered 41XX steel, evaluating its susceptibility to embrittlement. Through the addition of a recombination poison and application of different cathodic currents in permeation tests, the hydrogenation conditions were adjusted to obtain a hydrogen flow similar to those reported in H₂S tests. Then, electrochemical permeation and thermal desorption tests were performed on thin and thick samples, as well as uniaxial tensile tests after different hydrogenation times and analysis of fractures by SEM. It was observed that there is a critical thickness between 0.5 mm and 2.3 mm where a drastic change in diffusion kinetics occurs, and it was noted that the Fick's laws conditions are achieved only in thick membranes. An apparent diffusivity of 2.3×10^{-10} m²/s and a solubility of 9.9 mol/m³ were measured in the thick samples. The traps have an activation energy of 35.7 kJ/mol, with desorption of 34.5 molH/m³ after 24 h of hydrogenation. The tensile tests showed that after hydrogenation times above 50 min the material suffers strong embrittlement. Promoting less than 2% of total elongation, the fracture generates a surface with a mixture of quasi-cleavage, intergranular and flat features.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
1 Introdução	1
2 Revisão bibliográfica	4
2.1 Aços cromo-molibdênio	4
2.1.1 Composição química e elementos de liga	4
2.1.2 Tratamentos térmicos, microestruturas e suas propriedades mecânicas	6
2.1.3 Fragilização de aços 41XX	9
2.2 Hidrogênio em metais	10
2.2.1 Fragilização por hidrogênio e H ₂ S	11
2.2.2 Hidrogênio atômico em estruturas metálicas	13
2.2.3 Difusão e solubilidade do hidrogênio	17
2.2.4 Mecanismos de fragilização pelo hidrogênio	20
2.3 Análise da interação do hidrogênio-metal	23
2.3.1 Análise da fragilização por H ₂ S	24
2.3.2 Análise da fragilização por hidrogênio	29
3 Materiais e Métodos	35
3.1 Material	35
3.2 Metodologia experimental	36
3.2.1 Caracterização microestrutural	36
3.2.2 Permeação eletroquímica	37
3.2.3 Hidrogenação eletrolítica	38
3.2.4 Dessorção térmica programada (TPD)	38
3.2.5 Tração uniaxial e fractografias	40
4 Resultados e Discussões	41
4.1 Caracterização microestrutural	41

4.1.1	Microscopia ótica	41
4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura	42
4.1.3	Difração de raios-x	44
4.1.4	Dureza	45
4.2	Permeação eletroquímica	46
4.2.1	Estudo das condições de hidrogenação	46
4.2.2	Estudo do comportamento difusional	49
4.3	Dessorção térmica programada	61
4.3.1	Energia de ativação dos aprisionadores	61
4.3.2	Concentração de hidrogênio aprisionado	63
4.4	Análise mecânica	65
4.4.1	Tração uniaxial	65
4.4.2	Fractografias	67
5	Considerações finais	72
6	Conclusões	74
	Referências Bibliográficas	76

Lista de Figuras

2.1	Influência do teor de carbono na temperatura de início da transformação da martensita e sua morfologia.	5
2.2	Influência do teor dos elementos presentes na liga na dureza de um aço pós-revenimento a 540°C	5
2.3	Diagrama TTT de um aço 41XX.	6
2.4	Microscopia de transmissão eletrônica de um aço 41XX temperado e revenido a 650°C por 1h	8
2.5	Resistência de um aço 41XX na presença de H ₂ S, de acordo com a adição de molibdênio e cromo	10
2.6	Estágios do mecanismo de fragilização por sulfeto	12
2.7	Influência do teor de H ₂ S no SSC	12
2.8	Influência da temperatura no SSC	13
2.9	Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos	14
2.10	Potenciais envolvidos na difusão intersticial e aprisionamento.	16
2.11	Exemplos de evidências experimentais do HELP	21
2.12	Representação esquemática do HEDE	22
2.13	Representação esquemática da diminuição da energia de formação de defeitos com o aumento do potencial químico	23
2.14	Ilustração esquemática do equipamento de teste para os métodos NACE A e C, respectivamente.	25
2.15	Efeito do meio e da taxa de deformação na detecção do SSC	26
2.16	Influência do pH e pH ₂ S na fragilização induzida pelo hidrogênio.	27
2.17	Corrente de permeação em diferentes soluções padrão	29
2.18	Efeito das condições de carregamento na fragilização de um aço 41XX.	29
2.19	Influência da tensão trativa na concentração de hidrogênio em sítios da rede e aprisionadores reversíveis.	30
2.20	Representação esquemática de um aparato de permeação eletroquímica	31
2.21	Método galvanostático-potenciostático	33
2.22	Representação esquemática de um teste de TPD	34
3.1	Esquema do corte das amostras.	35

3.2	Corte das amostras de microscopia.	36
3.3	Aparato experimental da permeação eletroquímica.	37
3.4	Aparato experimental do teste de dessorção térmica.	39
3.5	Exemplo de curva de calibração do teste de dessorção.	39
4.1	Microscopia ótica do aço 41XX como recebido.	42
4.2	Microscopia eletrônica de varredura do aço 41XX como recebido.	43
4.3	Observação de inclusões na amostra cortada longitudinalmente	44
4.4	Difratograma do material como recebido	45
4.5	Curvas de permeação em diferentes eletrólitos, com carregamento catódico de 10 mA	47
4.6	Curvas de permeação obtidas sob diferentes carregamentos catódicos	48
4.7	Comparação dos fluxos obtidos com as referências em solução NACE saturada com H ₂ S	49
4.8	Curva de permeação em amostra de 0,5 mm, com aplicação de corrente catódica de 20 mA.	50
4.9	Efeitos de superfície na difusão	51
4.10	Comparação das curvas da primeira e segunda permeação, com normalização do fluxo estacionário.	53
4.11	Curvas de permeação em 0,5 mm e 2,3 mm, obtidas com a mesma densidade de corrente catódica.	54
4.12	Influência da espessura na cinética de permeação.	57
4.13	Influência da espessura da membrana no fluxo e difusividade aparentes de um aço martensítico	58
4.14	Curvas de permeação normalizadas, obtidas com densidade de corrente catódica de 44 mA/cm ² em diferentes espessuras (a) e com diferentes carregamentos catódicos em amostras espessas de 2,3 mm, 2,5 mm e 3,3 mm (b).	59
4.15	Obtenção da área de integração para o cálculo da solubilidade.	60
4.16	Dessorção térmica das amostras de 0,5 mm a diferentes taxas de aquecimento, hidrogenadas por 18 h.	62
4.17	Ajuste linear dos picos de dessorção térmica para obtenção da energia de ativação.	62
4.18	Picos de dessorção térmica em função da temperatura, obtidos em amostra de 2,3 mm aquecida a 15°C/min e hidrogenada por 24 h.	63
4.19	Picos de dessorção térmica em função do tempo, obtidos em amostra de 2,3 mm aquecida a 15°C/min e hidrogenada por 24 h.	65
4.20	Curvas de tração obtidas após diferentes tempos de hidrogenação, com uma corrente catódica de 44 mA/cm ²	66

4.21	Influência do tempo de hidrogenação no limite de escoamento, limite de resistência e deformação máxima.	67
4.22	Superfícies de fratura obtidas após diferentes tempos de hidrogenação. MEV por elétrons secundários.	68
4.23	Região central das superfícies de fratura obtidas após diferentes tempos de hidrogenação. MEV por elétrons secundários, aumento de 2000x.	69
4.24	Regiões de fratura plana obtidas após 30 min e 50 min de hidrogenação. MEV por elétrons secundários, aumento de 5000x.	70
4.25	Olhos de peixe observados após 50 min de hidrogenação. MEV por elétrons secundários, aumentos de 1000x e 5000x.	71
4.26	Observação de trincas nos contornos de ripas de martensita e serrilhados característicos da fratura por quasi-clivagem, nas condições de 24 h de hidrogenação. MEV por elétrons secundários, aumento de 5000x.	71

Lista de Tabelas

2.1	Exemplos de tratamentos térmicos e as propriedades mecânicas obtidas em um aço 41XX.	8
2.2	Interstícios octaédricos (O) e tetraédricos (T) nas estruturas ccc, cfc e hc	15
2.3	Difusividade do hidrogênio em aços comerciais	15
2.4	Energia de ativação e reversibilidade dos aprisionadores	17
2.5	Soluções de teste padrão NACE TM0177	24
4.1	Resultados de dureza	46
4.2	Difusividade e fluxo de hidrogênio obtidos em diferentes eletrólitos . .	47
4.3	Valores médios de tempo e difusividade das amostras de 0,5 mm. . . .	53
4.4	Valores médios de tempo e difusividade das amostras de 0,5 mm e 2,3 mm.	54
4.5	Referências de difusividade aparente em diferentes aços, em temperatura ambiente.	55
4.6	Difusividades aparentes de aços martensíticos revenidos em diferentes espessuras.	56
4.7	Solubilidade do hidrogênio nas amostras de 0,5 mm e 2,3 mm.	60
4.8	Comparação da concentração de hidrogênio determinada por des-sorção térmica e permeação eletroquímica.	63
4.9	Picos de dessorção da amostra espessa.	65

Capítulo 1

Introdução

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) pode ser encontrado naturalmente em algumas formações de óleo e gás ou produzido por bactérias redutoras de sulfato (SRB) [1, 2], fazendo com que os materiais utilizados na exploração e produção de petróleo estejam passíveis de sofrer fragilização por sulfeto. Do termo em inglês *Sulfide Stress Cracking*, o SSC é uma combinação de corrosão e tensões trativas que promove condições severas de fragilização pelo hidrogênio [1–3], se tornando uma grande preocupação para o setor de óleo e gás. Por esse motivo, nos últimos anos tem se investido muito na pesquisa de desenvolvimento de materiais especiais mais resistentes aos ambientes agressivos, principalmente com a descoberta do pré-sal e a busca pela autossuficiência da produção de petróleo no Brasil [4]. Entretanto, devido ao alto custo das ligas especiais, em muitos casos utiliza-se aços mais baratos que atendam às exigências de segurança, como os aços 41XX martensíticos revenidos por exemplo.

Muito empregados em aplicações que exigem um elevado limite de resistência, resistência ao atrito e tenacidade, estes aços de médio teor de carbono são mais resistentes que os aços-carbono, porém menos dúcteis e tenazes [5, 6]. Geralmente utilizados na forma temperada e revenida, os aços 41XX recebem a adição de cromo e molibdênio a fim de promover uma boa temperabilidade [7] e maior resistência à fragilização pelo hidrogênio [8–10]. Ainda assim, são susceptíveis à fragilização na presença de H e H_2S em ambientes aquosos, com uma expressiva perda de tenacidade e ductilidade [11, 12]. Portanto, estudos ainda são necessários para a melhor compreensão da interação do hidrogênio com esses materiais, a fim de minimizar os danos causados pela fragilização.

Com o propósito de analisar a susceptibilidade dos aços ao SSC, a indústria geralmente utiliza os testes padronizados pela NACE TM0177 [13]. Esta norma descreve os reagentes, corpos de prova, equipamentos e procedimentos a serem utilizados nos experimentos, onde são propostos quatro métodos de testes sob tensão/deformação constante em soluções ácidas saturadas com H_2S . Os testes NACE são muito adotados pela indústria devido à padronização internacional e alta reprodutibilidade, ali-

adas à complexidade e custo relativamente baixos. Por outro lado, a longa duração, precariedade de dados quantitativos e alta dispersão de resultados são as principais desvantagens destes métodos, pois dificultam a análise aprofundada dos fenômenos responsáveis pela fragilização e afetam a eficiência de seleção de materiais. Na tentativa de contornar essas adversidades, foram desenvolvidos testes *in-situ*, como o de deformação lenta (*Slow strain rate tests* - SSRT) e mecânica da fratura, proporcionando uma maior velocidade, precisão e versatilidade quando comparados aos normatizados [14–16]. Entretanto, a utilização de H₂S para a saturação das soluções dos ensaios *in-situ* torna o custo muito elevado, pois a alta toxicidade do sulfeto de hidrogênio exige muita cautela na manipulação do gás [11, 13].

Nesse contexto, a possibilidade de substituição do H₂S pelo carregamento catódico começou a ser discutida por vários autores [11, 17]. Baseando-se na premissa de que o processo efetivo de fragilização é causado pelo hidrogênio, estudos constataram que o fator determinante nos níveis de perda de propriedades mecânicas é a sua concentração dissolvida no material [14], independente da fonte de hidrogênio ser um processo corrosivo, gasoso ou eletroquímico [11, 17]. Além da grande vantagem em termos de segurança e custo, o carregamento catódico torna desnecessário o longo tempo para que a reação corrosiva ocorra, o hidrogênio se difunda e a fragilização se inicie [11]. Contudo, para a substituição dos testes *in-situ* é muito importante a utilização de uma concentração realista de hidrogênio, então é preciso ajustar as condições de hidrogenação para níveis de fluxo comparáveis àqueles obtidos em permeação livre com soluções saturadas com H₂S. Para tal, pode-se aumentar a fugacidade de soluções ácidas com polarização catódica e adição de venenos de recombinação, onde elementos como o arsênio atuam de forma análoga ao enxofre na cinética de recombinação do H₂, intensificando a taxa de absorção de hidrogênio atômico [17].

A partir disso, há um grande ganho de liberdade e facilidade para a realização de estudos aprofundados de difusão, aprisionamento, propagação de trinca, deformação plástica, entre outros mecanismos envolvidos na fragilização pelo hidrogênio. Quando combina-se alguns testes simples, como permeação eletroquímica, espectroscopia de dessorção térmica (TDS) e tração uniaxial hidrogenada, uma boa visão geral do problema de fragilização pode ser alcançada [18–20]. Por exemplo, a partir de testes de permeação é possível caracterizar a difusividade e solubilidade do hidrogênio no material, assim como a influência do aprisionamento na difusão. Já com os testes de dessorção térmica pode-se determinar a energia de ativação das armadilhas e o teor de H absorvido por cada uma delas. A união dessas duas técnicas fornece um panorama sobre o nível de mobilidade do hidrogênio na microestrutura, além da solubilidade e concentração efetiva presentes no material. Com os conhecimentos da difusão e aprisionamento consolidados, é possível relacionar

o comportamento do hidrogênio à alteração de propriedades mecânicas. Entretanto, é preciso ter cautela nas análises de difusão, pois elas envolvem processos eletroquímicos, cinéticos e microestruturais que influenciam de forma complexa nos resultados. Uma das questões importantes é a condição de superfície, onde estudos discutem detalhadamente a influência da espessura da amostra, oxidação, deposição de impurezas, preparação metalográfica, deposição de paládio, entre outros aspectos que podem mascarar os resultados efetivamente relacionados à cinética de difusão através do volume [21–24]. Com base nos resultados quantitativos e confiáveis obtidos por meio deste conjunto de testes, é possível desenvolver modelos teóricos e simulações de grande utilidade para a indústria, que considerem as dimensões das peças, tempo de serviço, condições de poço etc.

O presente trabalho teve como objetivo a determinação dos parâmetros experimentais de hidrogenação catódica para a obtenção de condições de fluxo análogas às de permeação em H_2S reportadas pela literatura, seguida da realização de um estudo utilizando técnicas eletroquímicas. Sendo assim, a partir de uma análise aprofundada da difusão e aprisionamento de hidrogênio no aço 41XX, foram obtidos dados confiáveis para embasamento de futuras extrapolações e simulações de interesse da indústria. Para a validação dos valores de difusividade e solubilidade, foi realizado um estudo aprofundado da influência da espessura da membrana metálica no domínio das leis de Fick. Por fim, testes mecânicos em corpos de prova previamente hidrogenados foram utilizados para a avaliação da perda de ductilidade e dos mecanismos de fragilização.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Aços cromo-molibdênio

Os aços 41XX possuem adição de cromo e molibdênio a fim de promover uma boa temperabilidade [7]. Geralmente utilizados na forma temperada e revenida, estes materiais de médio-carbono e baixa-liga são mais resistentes que os aços-carbono, porém menos dúcteis e tenazes à fratura. São muito usados em aplicações que exigem elevado limite de resistência, resistência ao atrito e tenacidade, como engrenagens, trens de pouso, peças de fuselagem, vasos de pressão, parafusos, molas, eixos, fixadores etc. [5, 6]. Nesta sessão será apresentada uma breve descrição dos aços 41XX, abordando seus elementos de liga, tratamentos térmicos, microestruturas e propriedades mecânicas, com foco na microestrutura de martensita revenida para aplicações em óleo e gás contendo H_2S .

2.1.1 Composição química e elementos de liga

A composição do aço é a principal responsável por suas características, como resistência à corrosão, microestrutura e propriedades mecânicas. Através da mudança da estabilidade de fases, cinética de transformação e promoção da precipitação, os elementos de liga influenciam diretamente na microestrutura obtida após os tratamentos térmicos. Eles podem ser classificados de acordo com o seu efeito na matriz (estabilizadores de austenita e ferrita) e sua capacidade de formar carbeto [5–7].

A adição de carbono em médios teores (0,2% - 0,5%) resulta em uma elevada resistência mecânica dos aços temperados e revenidos. Isso ocorre devido ao fato de o carbono promover um grande endurecimento por solução sólida e formação de discordâncias após a têmpera, seguido da precipitação de carbeto durante o revenimento. Além disso, o carbono é determinante no mecanismo de transformação martensítica, influenciando na temperatura de início da transformação e, por consequência, na morfologia da martensita formada, como mostrado na Figura 2.1

[6, 25, 26].

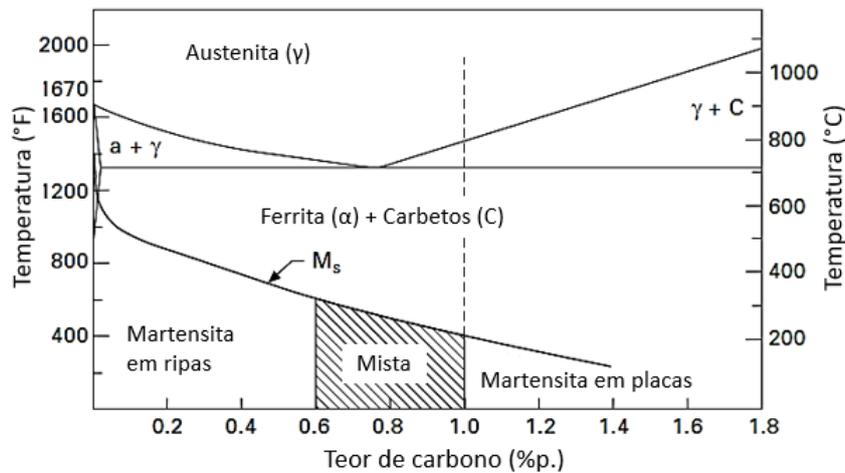


Figura 2.1: Influência do teor de carbono na temperatura de início da transformação martensítica (M_s) e sua morfologia. Adaptado de [26].

Os aços 41XX se caracterizam pela adição de 0,25-1,3% de cromo e 0,05-0,42% de molibdênio [27], proporcionando uma boa temperabilidade e resistência ao revenido. Há um aumento da temperabilidade devido ao fato dos elementos de liga se dissolverem na austenita e retardarem a precipitação da perlita, diminuindo a taxa crítica de resfriamento para a formação martensítica. Já a resistência ao revenido é proveniente do atraso do revenimento causado pelo cromo e molibdênio, além da formação de carbeto a temperaturas suficientemente elevadas [6, 28]. A Figura 2.2 mostra como os elementos presentes na liga promovem um ganho de dureza após um tratamento de revenimento a 540°C.

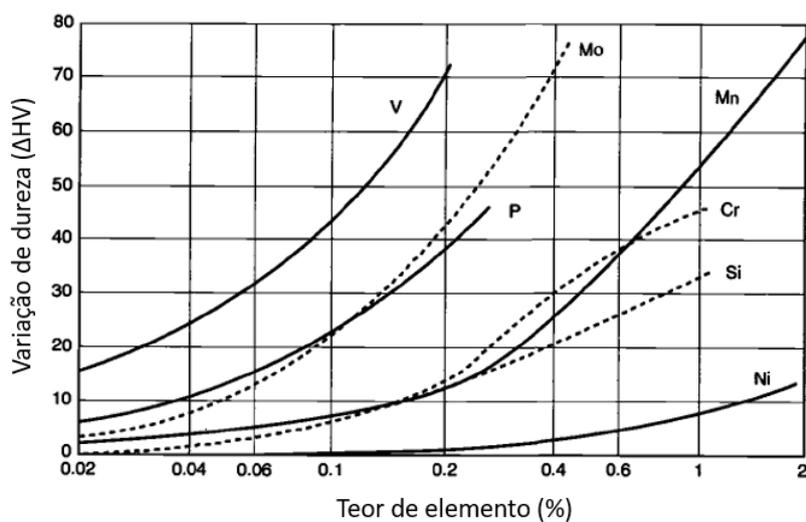


Figura 2.2: Influência do teor dos elementos presentes na liga na dureza de um aço pós-revenimento a 540°C. Adaptado de [28].

2.1.2 Tratamentos térmicos, microestruturas e suas propriedades mecânicas

O tratamento térmico é uma das etapas mais importantes no processamento de metais, pois determina a microestrutura e, portanto, as propriedades mecânicas. Como os elementos de liga influenciam fortemente na cinética de nucleação e crescimento das fases, a microestrutura obtida através dos tratamentos térmicos varia de acordo com a composição. A estabilidade das fases e suas cinéticas de de formação são representadas por uma série de diagramas, que são utilizados para determinar temperaturas de aquecimento e taxas de resfriamento [5, 7].

A Figura 2.3 mostra um exemplo de diagrama de tempo-temperatura-transformação (TTT) de um aço 41XX, onde as curvas indicam o início das transformações e as letras representam as fases a serem formadas: austenita (A), ferrita (F), cementita (C) e martensita (M). Pelo gráfico é possível se obter a temperatura mínima de austenitização (aproximadamente 800°C) e o resfriamento crítico para a transformação martensítica, onde neste caso a queda de temperatura até cerca de 300°C precisa ocorrer em até 1 segundo. A taxas mais lentas de resfriamento a microestrutura se torna bainítica, perlítica, ou mista. Isso é possível graças à adição de elementos de liga formadores de carbeto, que retardam a cinética de precipitação da perlita e ao mesmo tempo aceleram a formação da bainita, fazendo com que a curva TTT se divida em duas regiões bem definidas e os tratamentos térmicos para obtenção destas microestruturas sejam viáveis [6].

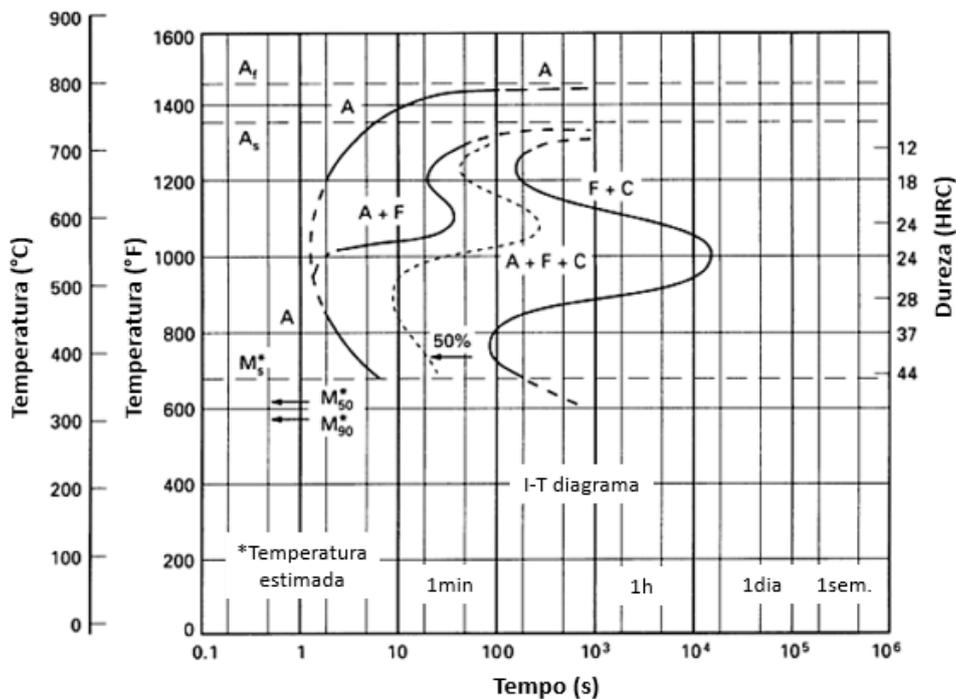


Figura 2.3: Diagrama TTT de um aço 41XX. Adaptado de [7].

Os aços 41XX martensíticos são obtidos através da austenitização (845°C - 1300°C) seguida de uma têmpera, onde a elevada taxa de resfriamento garante que o início da precipitação de fases, indicado pela curva TTT na Figura 2.3, não ocorra [7]. Com isso a transformação das fases se torna adifusional, pois o carbono solubilizado nos sítios octaédricos não se difunde e, através do cisalhamento, promove a formação de uma estrutura tetragonal super-saturada [25]. A microestrutura martensítica resultante é composta por cristais muito finos orientados em grupos, chamados respectivamente de ripas e pacotes, com uma grande densidade de discordâncias e tensões residuais, responsáveis pela dureza e resistência mecânica muito elevadas [29]. Temperaturas de austenitização e taxas de resfriamento maiores aumentam a temperabilidade e o refino microestrutural, além de minimizarem a formação de produtos de transformações não-martensíticas que afetam a tenacidade pós-têmpera [30–32].

A fim de recuperar parcialmente a tenacidade e ductilidade, a estrutura temperada é revenida para promover a difusão do carbono e aliviar tensões. No revenimento em baixas temperaturas (150-200°C) a recuperação e precipitação de carbeto secundários levam à diminuição da dureza. Entretanto, entre 200°C e 450°C a austenita retida se decompõe e em forma de filmes de cementita entre ripas ou grandes grãos, causando uma queda de tenacidade conhecida como fragilização do revenido [29, 33, 34]. Já no revenimento em altas temperaturas (450-700°C), além de ocorrer de forma acelerada o mesmo processo de baixas temperaturas, há um amolecimento devido ao crescimento de grão e precipitação secundária [7, 29]. Uma microestrutura martensítica revenida por 1h a 650°C pode ser observada na Figura 2.4, onde uma microscopia eletrônica de transmissão mostra os finos carbeto nas interfaces e no interior das ripas. Quando comparadas à condição como temperada, microestruturas menos refinadas obtidas após maiores tempos e temperaturas de revenimento apresentam menor resistência e dureza, associadas à maior ductilidade e tenacidade [10, 32, 35].

Apesar de serem mais comumente utilizados na forma temperada e revenida, aços 41XX bainíticos são uma boa alternativa quando combinações de alta resistência, tenacidade e ductilidade são necessárias. Após a austenitização, variadas morfologias de bainita e propriedades mecânicas diferenciadas podem ser obtidas por austêmpera, tratamentos isotérmicos, resfriamento contínuo ou têmpera em salmoura seguida de revenimento [10, 36].

Alguns exemplos de tratamentos térmicos são apresentados na Tabela 2.1, com suas respectivas microestruturas e propriedades mecânicas. É importante notar a influência das temperaturas e taxas de resfriamento, onde a ordem crescente de velocidade é óleo, água e salmoura [7].

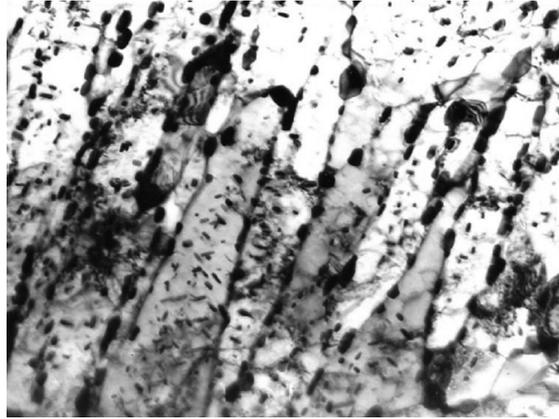


Figura 2.4: Microscopia de transmissão eletrônica de um aço 41XX temperado e revenido a 650°C por 1h. Aumento nominal de 30.000x [29].

Tabela 2.1: Exemplos de tratamentos térmicos e as propriedades mecânicas obtidas em um aço 41XX.

Tratamento térmico(°C)	HRC	σ_y (MPa)	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	Ref.
Martensita				
A870 + TO	-	1386-1448	62,6-63,7	[30, 31, 37]
A1200 + TO	-	1413	91,7-93,4	[30, 31, 37]
A1200 + TS	-	1620	108,2	[31, 37]
Martensita revenida				
A850, TA + R350	43,3	1218	90,4	[10]
A850, TA + R450	36,7	1015	125,1	[10]
A850, TA + R600	26,3	676	118,1	[10]
A900, TO + R510	33,8	940	-	[35]
A900, TO + R595	26,8	729	-	[35]
A900, TO + R705	15,1	509	-	[35]
Bainita				
A850, TS + R330	40,2	1192	123,8	[10]
A850, TS + R370	35,2	1005	116,5	[10]
A850, TS + R470	21,4	647	80,2	[10]
AT380	-	925	-	[36]
AT500	-	800	-	[36]
AT550	-	825	-	[36]

A=austenitização, R=revenimento, AT=austêmpera

TO=têmpera em óleo, TA=têmpera em água, TS=têmpera em salmoura

2.1.3 Fragilização de aços 41XX

Aços baixa-liga são susceptíveis à fragilização na presença do hidrogênio (H) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) em ambientes aquosos, com uma expressiva perda de tenacidade e ductilidade [11, 12]. A extensão da fragilização depende, além da concentração dos agentes fragilizantes, da microestrutura do material. A martensita como temperada é a mais afetada, enquanto a bainita e martensita revenida são as mais resistentes ao hidrogênio. Sabe-se que isso ocorre devido à diferença de difusividade, solubilidade e aprisionadores, que determinam a capacidade da microestrutura de absorver o hidrogênio (como discutido na sessão 2.2) [38]. Por esta razão, grandes esforços têm sido realizados para ajustar a composição dos aços e seus tratamentos térmicos, onde a perda de resistência associada ao ganho necessário de tenacidade é um dos principais desafios enfrentados [8, 35].

Por esse motivo, o revenimento tem sido extensivamente analisado para alcançar a melhor resistência ao hidrogênio e H_2S , uma vez que a estrutura martensítica revenida é uma das mais utilizadas em aços 41XX. A temperatura de revenimento modifica a resistência, tenacidade, difusividade e muitos outros aspectos que são determinados pela microestrutura do material, gerando um conjunto de fatores que ditam a resposta do material à presença de hidrogênio [8–10, 35, 38]. Considerando a evolução da microestrutura durante este tratamento isotérmico, a suscetibilidade à fragilização varia de acordo com as mudanças na densidade de interfaces e defeitos na rede, provenientes do alívio de tensões, precipitação de cementita e carbeto, recuperação, recristalização, coalescimento da cementita, crescimento de grão etc. [10, 38, 39]. A resistência dos aços 41XX ao hidrogênio também pode ser modificada através do ajuste de composição da liga, onde pequenas adições de Mo, Cr e Nb aumentam a resistência e a tenacidade à fratura na presença de H_2S . A Figura 2.5 mostra o efeito da adição de Mo e Cr, indicando um teor ótimo dos elementos. Já o fósforo, enxofre ou outras impurezas segregam para os contornos de grão de austenita prévia e promovem a fragilização intergranular, então seus teores precisam ser controlados [8–10].

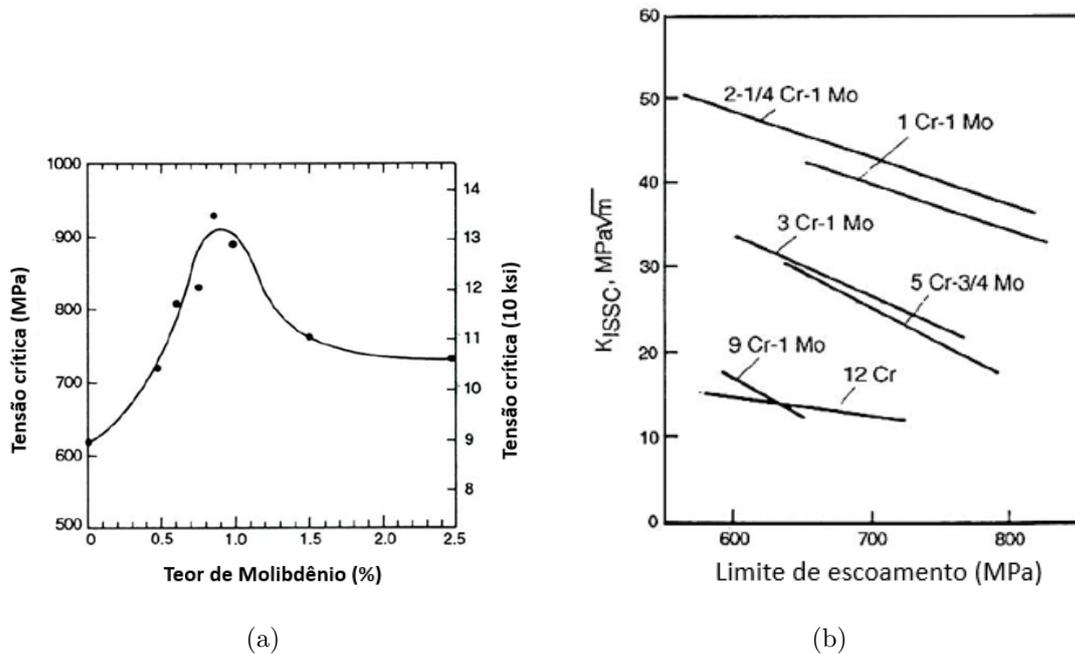


Figura 2.5: Resistência de um aço 41XX na presença de H₂S, de acordo com a adição de (a) Molibdênio e (b) Cromo e molibdênio. Adaptado de [9].

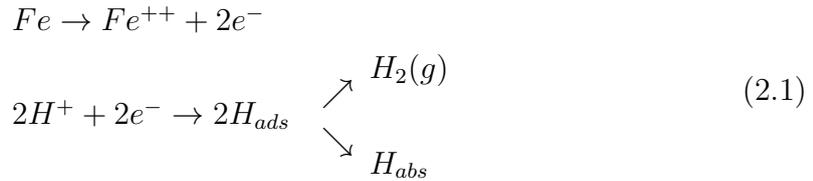
2.2 Hidrogênio em metais

O hidrogênio atômico apresenta características elementares únicas, como uma eletronegatividade mediana, um raio atômico pequeno e uma baixa massa nuclear. Sua eletronegatividade o torna muito versátil em ligações químicas, então quando inserido em um ambiente metálico, altera os estados eletrônicos vizinhos e se comporta como um átomo neutro. Já o seu tamanho pequeno o permite entrar em interstícios estreitos, se difundindo através de saltos entre os sítios da rede cristalina. Esta combinação de características torna o hidrogênio capaz de entrar nos metais, se difundir livremente, se acumular na microestrutura e alterar fortemente as propriedades mecânicas [40].

Em muitas aplicações, como em usinas de energia e estruturas offshore, os materiais metálicos estão em contato com ambientes corrosivos e hydrogenados, tornando-os passíveis à fragilização pelo hidrogênio. Apesar de décadas de pesquisa, este ainda é um problema com um papel muito importante na seleção de materiais, onde alcançar uma boa combinação de resistência mecânica, tenacidade e resistência ao hidrogênio continua sendo um grande desafio [1, 41].

2.2.1 Fragilização por hidrogênio e H₂S

A fragilização por sulfeto, ou *Sulfide Stress Cracking* (SSC), é um fenômeno que combina corrosão, tensões trativas e fragilização pelo hidrogênio. O SSC ocorre na presença de sulfeto de hidrogênio (H₂S), que pode ser encontrado naturalmente em algumas formações de óleo e gás ou produzido por bactérias redutoras de sulfato (SRB) [1, 2]. Em ambientes ácidos corrosivos, a reação de dissolução do ferro e sua consequente reação catódica promovem a evolução do hidrogênio, como descrito pela Equação 2.1, onde tanto a formação do H₂ gasoso ou a absorção do H pelo material podem ocorrer [17].



Contudo, o H₂S aumenta a taxa de corrosão pela redução do pH e diminui a cinética de recombinação do H₂, aumentando a absorção de hidrogênio. Então o H se difunde no material, acumula-se em defeitos microestruturais ou regiões sob tensão trativa localizada, como pontas de trincas ou regiões duras, e a fragilização ocorre [1–3]. Os estágios do SSC estão representados na Figura 2.6, onde a corrosão por pite ou a fratura do filme de sulfeto de ferro rompem a camada protetora da superfície, permitindo a entrada do hidrogênio e o início da fratura. Além disso, o filme Mackinawite (FeS) contribui para a fragilização, liberando hidrogênio reversivelmente ligado que se difunde para dentro do aço. Portanto, a fragilização pelo hidrogênio é o principal mecanismo de falha no SSC, enquanto a perda de massa através da corrosão possui um papel secundário [3].

A severidade da fragilização depende da interação do hidrogênio com o material, aumentando com a concentração sub-superficial de hidrogênio. Portanto, o teor de H₂S e a temperatura ambiente são fatores muito influentes [14]. A Figura 2.7 ilustra a influência do teor de sulfeto na taxa de corrosão, permeação de hidrogênio e formação do filme. Pode-se observar que a taxa de corrosão e permeação diminuem conforme a área de cobertura aumenta, mas o máximo de permeação ocorre nos casos em que o filme é quase 100% formado. Deve-se notar ainda que, no caso de fratura da camada de sulfeto, a permeação localizada seria maior do que a indicada pela curva. Já a Figura 2.8 mostra a influência da temperatura na geração, permeação e acúmulo de H. Como a temperatura atua diretamente no processo difusional, o maior risco de fragilização ocorre em temperaturas suficientemente altas para promover a geração e permeação de hidrogênio, porém baixas o suficiente para evitar a liberação do teor aprisionado na microestrutura [3].

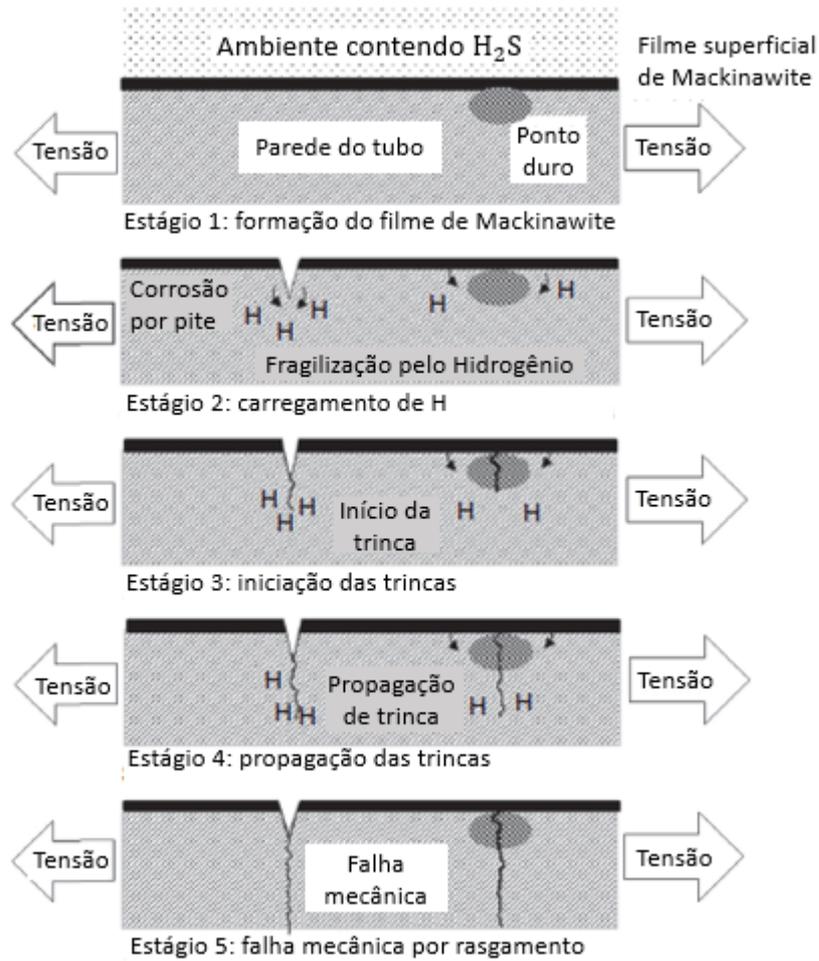


Figura 2.6: Estágios do mecanismo de fragilização por sulfeto. Adaptado de [3].

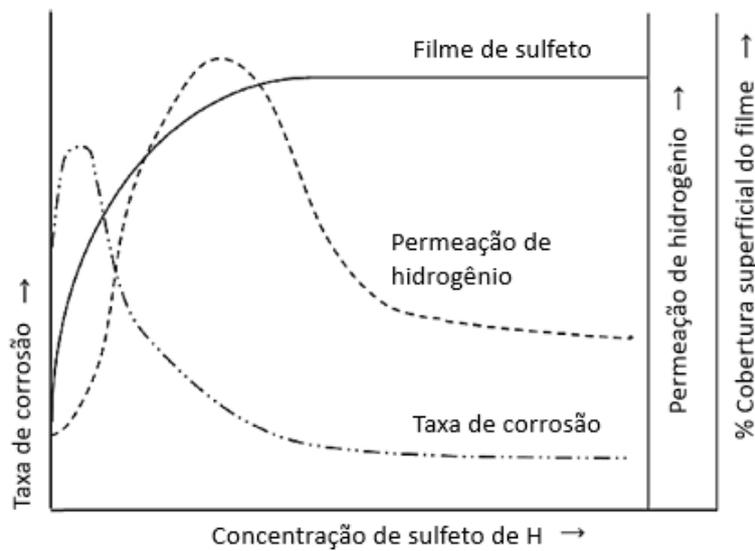


Figura 2.7: Influência do teor de H_2S no SSC. Adaptado de [3].

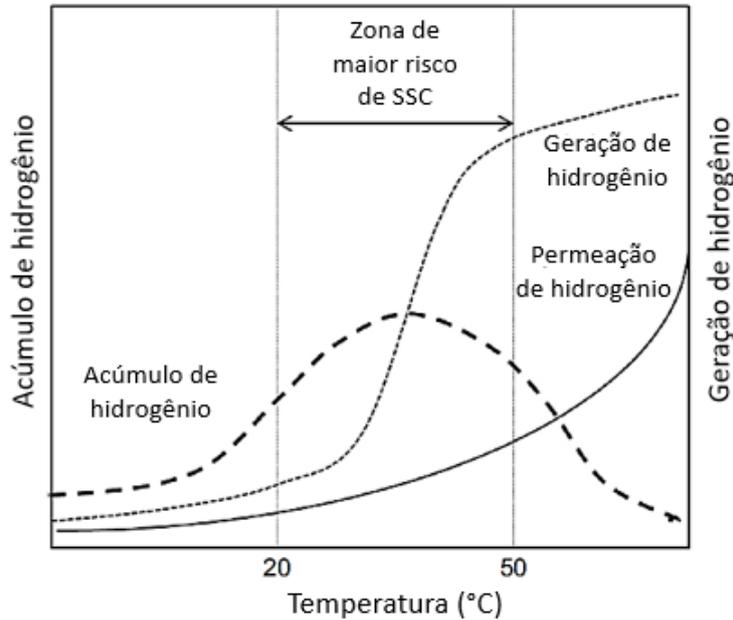


Figura 2.8: Influência da temperatura no SSC. Adaptado de [3].

2.2.2 Hidrogênio atômico em estruturas metálicas

Difusão e solubilidade intersticial

A interação do hidrogênio com o metal começa com a adsorção das moléculas de H_2 pela superfície do sólido, que ocorre em duas etapas: primeiro há a adsorção física devido às forças intermoleculares, seguida da adsorção química onde há troca de elétrons e dissociação das moléculas de hidrogênio. Uma vez adsorvido, o átomo de H pode recombinar-se na sua forma molecular e desorver, ou ser absorvido pelo material, como mostrado na Equação 2.1 [20, 42].

Uma vez absorvido, o hidrogênio atômico se difunde intersticialmente. Átomos maiores ocupam os sítios da rede, se difundindo através de saltos que dependem da concentração e movimentação das lacunas. Já átomos pequenos como o hidrogênio são capazes de se movimentar entre os átomos da matriz, saltando de um interstício para outro se suas energias vibracionais são altas o suficiente. Em geral, a fração de ocupação dos sítios intersticiais é baixa, então esta movimentação não depende das lacunas como a difusão substitucional [39].

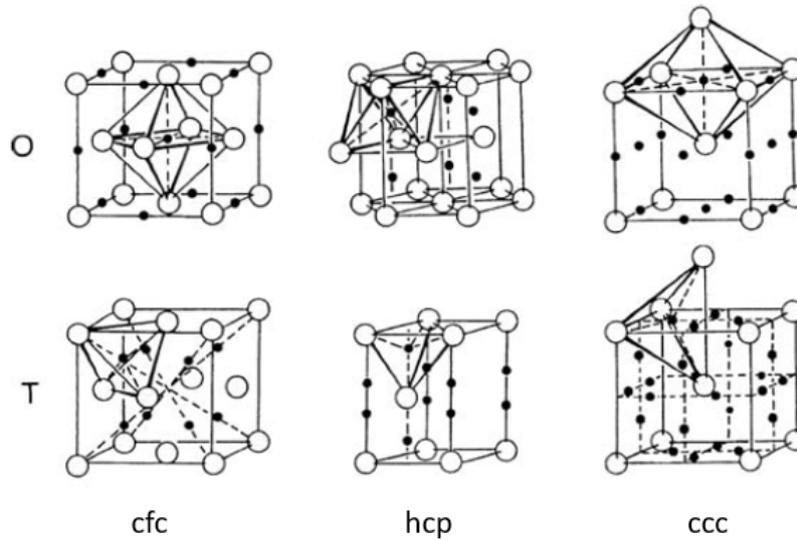


Figura 2.9: Sítios intersticiais octaédricos (O) e tetraédricos (T) presentes nas estruturas cúbicas de face centrada (cfc), hexagonais compactas (hcp) e cúbicas de corpo centrado (ccc). Adaptado de [39].

Os interstícios são classificados de acordo com o número de sítios vizinhos, podendo ser octaédricos ou tetraédricos, como ilustrado pela Figura 2.9 [39]. Pode-se observar que em cada tipo de estrutura eles apresentam uma posição, número e tamanho diferentes, o que influencia diretamente na difusividade do hidrogênio. A Tabela 2.2 relaciona os sítios octaédricos e tetraédricos nas estruturas cúbicas de face centrada (cfc), hexagonais compactas (hc) e cúbicas de corpo centrado (ccc), sendo o número de interstícios baseado no número de átomos da célula unitária e o tamanho corresponde ao raio relativo da esfera que pode ser acomodada entre os átomos da rede. Apesar de estarem em maior número em estruturas ccc, os interstícios são maiores nas estruturas cfc, promovendo uma maior solubilidade devido à distorção da rede necessária para a sua acomodação. Além disso, a menor distância entre os interstícios da rede cúbica de corpo centrado torna o salto atômico mais fácil e, conseqüentemente, de menor energia de ativação. Por esses motivos, a austenita (cfc) possui alta solubilidade e baixa difusividade, enquanto a ferrita (ccc) apresenta baixa solubilidade e alta difusividade. Estruturas martensíticas tem valores intermediários, pois são consideradas um meio-termo entre a ferrita e austenita [20, 40]. A Tabela 2.3 compara a difusividade de alguns aços comerciais, relacionando ao tipo de microestrutura predominante em cada um deles.

Tabela 2.2: Interstícios octaédricos (O) e tetraédricos (T) nas estruturas ccc, cfc e hc. Adaptado de [40].

Estrutura	cfc e hc		ccc	
	O	T	O	T
Sítio	O	T	O	T
Número	1	2	3	6
Tamanho	0,414	0,225	0,155	0,291

Tabela 2.3: Difusividade do hidrogênio em aços comerciais. Adaptado de [43–45].

Aço	Liga	Difusividade (m^2/s)	T($^{\circ}\text{C}$)
Baixa-liga	X65	$1\text{-}2 \times 10^{-9}$	25
Ferrítico inox	9%Cr-1%Mo	$1,1\text{-}4,5 \times 10^{-10}$	25
Martensítico	CK60	$4,7\text{-}8,3 \times 10^{-11}$	25
Super martensítico	13 Cr	$3,0 \times 10^{-13}$	22
Duplex	SAF 2205	$3,0 \times 10^{-15}$	22
Super Duplex	SAF 2507	$1,1 \times 10^{-15}$	22
Austenítico	-	$1,8\text{-}8,0 \times 10^{-16}$	-

Aprisionadores

Quando um átomo de hidrogênio se difunde intersticialmente na rede metálica, os átomos da matriz são forçados a se afastar para que o salto para um interstício adjacente ocorra. Como mostrado na Figura 2.10, este processo envolve uma barreira de energia entre as posições estáveis, conhecida como *energia de ativação de difusão* [18, 39]. Em uma rede perfeita, todos os sítios são equivalentes, de modo que o caminho de difusão é completamente aleatório e os picos de energia são homogêneos. No entanto, as microestruturas reais apresentam defeitos que modificam a energia potencial local e, conseqüentemente, o caminho de difusão. Devido a mudanças nos tamanhos dos sítios, os saltos passam a ocorrer em direções preferenciais, então onde o potencial é mais baixo a retenção de átomos de hidrogênio é mais forte [46, 47]. Portanto, quando o hidrogênio é *aprisionado* por defeitos microestruturais há um aumento na solubilidade e uma diminuição na difusividade aparente, além de um aumento local de concentração de hidrogênio [18, 47].

A Figura 2.10 mostra as energias potenciais envolvidas em um caminho difusional que contém sítios intersticiais e um aprisionador simples. A difusão na rede e o aprisionador possuem energia de ativação E_{aD} e E_{aT} , respectivamente. A facilidade de aprisionamento e liberação do hidrogênio é determinada pela energia do ponto de sela (E_S), enquanto a força de ligação entre o átomo de hidrogênio e o defeito é

dada pela energia de ligação (E_B). Portanto, a soma de E_S e E_B fornece a energia de ativação de aprisionamento (E_{aT}) [18].

Existem muitas classificações possíveis dos sítios aprisionadores baseadas nestas energias. A capacidade de liberar átomos de hidrogênio a partir de uma certa temperatura distingue as armadilhas irreversíveis e reversíveis, enquanto a profundidade dos poços de potencial determina se o aprisionamento é forte ou fraco [18]. É conveniente caracterizar os aprisionadores por sua energia de ativação, como pode ser visto na Tabela 2.4. Outro aspecto importante é a concentração limite de soluto que as armadilhas podem acomodar: as armadilhas saturáveis têm capacidade limitada de absorção, enquanto as insaturáveis atuam como um sumidouro, retendo átomos de hidrogênio ilimitadamente [48].

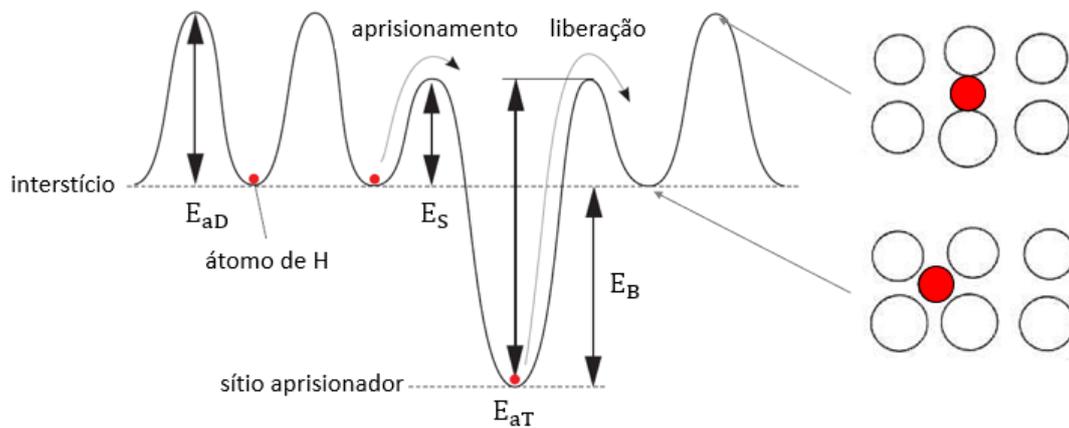


Figura 2.10: Potenciais envolvidos na difusão intersticial e aprisionamento. Adaptado de [39, 49].

Algumas armadilhas são consideradas *aprisionadores físicos*, pois os saltos para dentro destes sítios são aleatórios como na difusão pela rede. Entretanto, na presença de campos elétricos, campos de tensões, gradientes de temperatura, etc., forças conhecidas como *aprisionadores atrativos* se formam. Campos elétricos podem ser produzidos por impurezas de elementos da parte esquerda da tabela periódica, promovendo a difusão do hidrogênio para a busca de neutralidade elétrica. Já os gradientes de temperatura e campos de tensões tratativas modificam a solubilidade local, induzindo uma difusão preferencial. Defeitos microestruturais que não introduzem distorções na rede são classificados como apenas físicos, como contornos de alto ângulo, precipitados incoerentes e vazios, enquanto defeitos associados a campos de tensões são chamados de *aprisionadores mistos*, como discordâncias, interfaces coerentes e pontas de tricas [46].

O efeito dos aprisionadores na difusão do hidrogênio pode ser observado na Ta-

bela 2.3, pois além dos aspectos estruturais é possível notar a influência da densidade de defeitos no valor de difusividade aparente. Por exemplo, ambos os aços X65 e 9%Cr-1%Mo são ferríticos, mas suas difusividades diferem em cerca de uma ordem de grandeza devido ao maior número de átomos em solução sólida na liga 9%Cr-1%Mo.

Tabela 2.4: Energia de ativação e reversibilidade dos aprisionadores [18, 46, 50, 51].

Aprisionador	E_a (kJ/mol)	Reversibilidade
Defeitos pontuais		
Átomo substitucional Ti	26,05	Reversível
Átomo substitucional O	68,50	Menos reversível que Ti
Defeitos lineares		
Discordância	24,7 - 37,6	Reversível
Interseção de três grãos	-	Depende da coerência
Defeitos planares		
Contorno de grão	16,30 - 19,68	Reversível
Contorno de grão (alto ângulo)	53,07 - 58,86	Irreversível
Contorno de ripa	16,7 - 36,4	-
Interface cementita	10,9 - 18,35	Reversível
Maclas	-	Reversível
Interface de TiC	86,98	Irreversível
Interface de óxido de Fe	47,20	-
Interface de MnS	72,3	-
Interface de Al ₂ O ₃	78,96	-
Defeitos volumétricos		
Microvazio em aço trabalhado à frio	35,15 - 40,31	-
Microvazio em aço 41XX	56,20	-

2.2.3 Difusão e solubilidade do hidrogênio

A difusão é um processo fundamental que controla a maioria das transformações, sempre produzindo uma diminuição da energia livre de Gibbs. O equilíbrio é alcançado quando o potencial químico, que pode ser interpretado como a “atividade” do gás ideal, é o mesmo para todos os átomos do sistema, mas muitas vezes é conveniente relacionar a difusão aos gradientes de concentração. Portanto, na maioria dos casos, os átomos difundem das regiões mais concentradas para as menos concentradas [39, 52, 53]. A partir de considerações baseadas em termodinâmica e estatística, é possível calcular a solubilidade e difusividade do material.

Solubilidade

Assumindo o potencial químico como a “atividade” de um gás ideal, o equilíbrio termodinâmico entre a forma molecular (H_2) e a forma atômica ($\bar{\text{H}}$) dissolvida no metal é dada por [52]:

$$\frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\bar{\text{H}}} \quad (2.2)$$

Sendo a fugacidade (f) a “atividade” dos gases reais, o hidrogênio no metal uma solução diluída e o H_2 um gás real:

$$(d\mu)_T = RT(d\ln f)_T \quad (2.3)$$

$$\frac{1}{2}(\mu_{\text{H}_2}^0 + RT \ln f) = \mu_{\bar{\text{H}}}^0 + RT \ln c_L \quad (2.4)$$

Onde c_L é a concentração de equilíbrio do hidrogênio dissolvido na rede cristalina, e $\mu_{\text{H}_2}^0$ e $\mu_{\bar{\text{H}}}^0$ os potenciais químicos padrão da forma molecular e atômica, respectivamente. A diferença entre os estados padrão é a variação de energia livre de Gibbs [52]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$(\mu_{\bar{\text{H}}}^0 - \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^0) = \Delta H - T\Delta S \quad (2.5)$$

Combinando a Equação 2.4 com a Equação 2.5, a concentração de equilíbrio do hidrogênio dissolvido na rede pode ser expressa por [52]:

$$c_L = S_H f^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

Onde

$$S_H = S_{H0} \exp \frac{-\Delta H}{RT} \quad (2.7)$$

A solubilidade (S_H) é o coeficiente de equilíbrio da reação entre o hidrogênio molecular e o dissolvido no material, que, diferente da concentração da rede, independe da fugacidade. Pelo fato da solubilidade muitas vezes ser erroneamente utilizada para descrever a concentração de hidrogênio no material, é importante enfatizar a diferença entre estes dois conceitos: como o hidrogênio aprisionado não participa do equilíbrio dinâmico descrito pela Equação 2.2, não pode ser considerado nos cálculos de solubilidade. Alguns métodos experimentais não conseguem distinguir o hidrogênio dissolvido do aprisionado, mas em alguns casos o aprisionamento pode

ser considerado desprezível e a solubilidade aproximada a partir da concentração total [52].

Difusividade

Considerando um modelo simples de uma solução sólida intersticial diluída, onde os átomos da matriz formam uma rede cúbica e os átomos de soluto não causam nenhuma distorção, a difusão se baseia em saltos aleatórios dos átomos intersticiais. Se cada átomo de soluto é rodeado por seis interstícios vazios, a difusividade (D) é definida por [39]:

$$D = \frac{1}{6} \Gamma \alpha^2 \quad (2.8)$$

Onde Γ é a média de saltos por segundo e α o comprimento do salto, que pode ser ajustado de acordo com o tipo de estrutura cristalina. Se a concentração de soluto (C) varia linearmente com a direção x , o fluxo de soluto (J) pode ser escrito como [39]:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.9)$$

A Equação 2.9 é conhecida como a primeira lei de Fick, válida para o estado estacionário de concentração constante no tempo. D é chamada de *difusão intrínseca* ou *coeficiente de difusão*, com unidade [$m^2 s^{-1}$]. Já as unidades de J e dC/dx são [$\text{mol } m^{-2} s^{-1}$] e [$\text{mol } m^{-4}$], respectivamente [39]. O modelo é baseado em uma rede cúbica simples, mas em estruturas reais os saltos não são completamente aleatórios, devido à assimetria das redes não-cúbicas e da deformação causada por outros átomos de soluto. Entretanto, foi experimentalmente comprovado que a primeira lei de Fick continua sendo aplicável, onde o coeficiente de difusão varia de acordo com a composição do material [39].

Sendo assim, o fluxo estacionário através de uma placa fina de espessura L , onde a concentração é mantida como C em $x = 0$ e zero em $x = L$, pode ser descrito como:

$$J_{\infty} = D \frac{(c_{x=0} - c_{x=L})}{L} = \frac{DS_H}{L} \quad (2.10)$$

Portanto, a Equação 2.10 permite o cálculo da solubilidade em uma dada espessura, a partir do fluxo estacionário e difusividade. Contudo, na maioria das situações reais o fluxo é transiente, ou seja, a primeira lei de Fick não é aplicável e a variação de concentração com o tempo passa a ser descrita por [39]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (2.11)$$

Substituindo J da Equação 2.9 e desprezando as variações de D com a concentração, obtém-se a Equação 2.12 conhecida como segunda lei de Fick [39].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.12)$$

As soluções $C(x, t)$ da Equação 2.12 variam de acordo com as condições de contorno, que dependem das condições de geração e consumo do hidrogênio. Portanto, os métodos experimentais e suas respectivas soluções da segunda lei de Fick devem ser selecionados adequadamente [19].

2.2.4 Mecanismos de fragilização pelo hidrogênio

Existem vários modelos que visam explicar os mecanismos de fragilização pelo hidrogênio e, apesar dos intensos esforços de pesquisa, estão longe de um acordo universal [54]. Mesmo os mecanismos mais aceitos ainda são extensivamente estudados, enquanto o avanço da tecnologia experimental e simulações computacionais suportam novas abordagens. Contudo, é largamente aceito que na maioria dos casos vários mecanismos atuam em conjunto, onde cada um deles atua em diferentes circunstâncias. O maior objetivo é o entendimento de como esses mecanismos funcionam e em quais condições eles são ativados, para que estratégias de mitigação da fragilização pelo hidrogênio sejam desenvolvidas [55].

Aumento localizado da plasticidade (HELP)

O papel da plasticidade localizada em falhas pelo hidrogênio foi inicialmente proposta por Beachem em 1972, baseado na interpretação de aspectos dúcteis em superfícies de fratura. O fenômeno foi explicado pela segregação do hidrogênio em campos de tensão elástica, modificando a interação das discordâncias com obstáculos e facilitando seu movimento. Esse conceito ficou conhecido como *blindagem* e se tornou a base para o modelo de plasticidade localizada [56].

Desde então, várias teorias e evidências experimentais vêm apoiando a proposição de atividade intensificada das discordâncias, sendo reportadas baixas tensões de escoamento, bandas de cisalhamento mais intensas, coalescência localizada de microvazios, menor tensão de *pop-in* (sob tensão crescente) e menor tempo de *pop-in* (sob tensão constante) [57]. Entretanto, o experimento mais significativo foi realizado por Birnbaum, Robertson e Sofronis, com uma observação *in-situ* em microscópio eletrônico de transmissão. O efeito do hidrogênio em discordâncias em movimento e em repouso foi analisado, onde foi observado um aumento da velocidade daquelas que se moviam e um movimento “espontâneo” das que estavam em repouso [56]. A Figura 2.11 mostra exemplos de evidências do aumento de plasticidade e efeito de blindagem: a presença do hidrogênio promovendo uma intensa queda na tensão trativa e a diferença de empilhamento das discordâncias hidrogenadas (linhas brancas) e não-hidrogenadas (linhas pretas) [55].

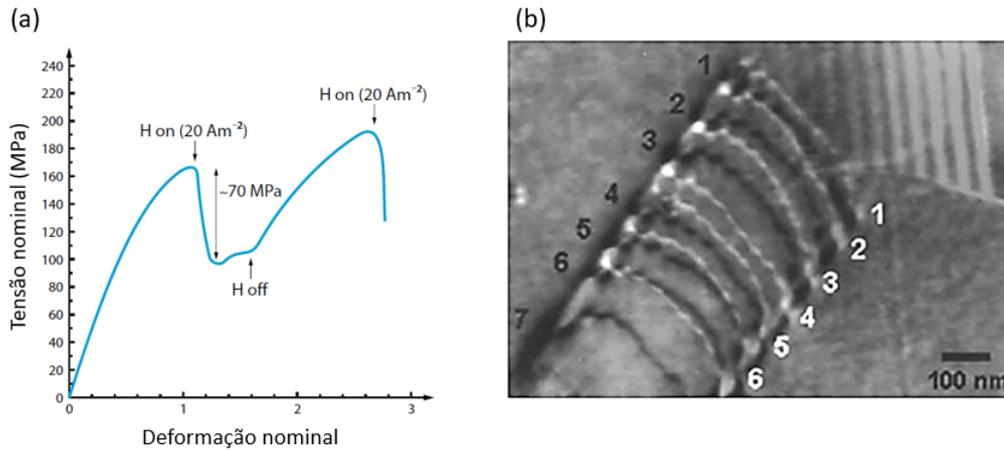


Figura 2.11: Exemplos de evidências experimentais do HELP. (a) Efeito de amolecimento em ferro puro, onde “H *on*” e “H *off*” indicam o carregamento de hidrogênio sendo ligado e desligado. (b) Sobreposição do empilhamento de discordâncias em um aço inox 316 S sob vácuo (linhas pretas) e sob 95Torr de gás hidrogênio (linhas brancas). Adaptado de [55].

A partir dessas observações experimentais, alguns mecanismos de falhas por HELP foram propostos. A intensa plasticidade localizada acumula muitas discordâncias próximas ao contorno de grão, promovendo falha por exaustão da capacidade de deformação do material ou nucleação de uma trinca. Além disso, a interseção de severas bandas de cisalhamento pode nuclear vazios, que iniciam a fratura por coalescência de microvazios [56, 58, 59]. Entretanto, o modo de intensificação de plasticidade e seu mecanismo de falha depende de vários fatores, como pureza do material, teor de hidrogênio, taxa de deformação, temperatura, etc [54–56, 59]. Por exemplo, o hidrogênio segregado nos campos de tensão das discordâncias pode gerar o efeito blindagem e facilitar o movimento das discordâncias, atuar como uma atmosfera de Cottrell e promover o efeito de arraste de soluto, ou endurecer por solução sólida [55, 56]. Por esse motivo, simulações atomísticas têm sido muito utilizadas para esclarecer a interação do hidrogênio com discordâncias, mas ainda há uma limitação de acurácia do potencial de hidrogênio e capacidade de escala temporal [54, 55].

Fragilização por decoesão (HEDE)

A teoria de decoesão foi inicialmente proposta por Pfeil em 1926 e depois desenvolvida por Troiano (1959), Oriani (1972) e outros. O mecanismo ilustrado na Figura 2.12 é baseado na promoção de fratura por quasi-clivagem, que resulta em uma menor coesão dos planos atômicos, contornos de grão e interface de partículas com a matriz. Isso ocorre devido à transferência de carga do hidrogênio e consequente enfraquecimento das ligações atômicas [57, 58].

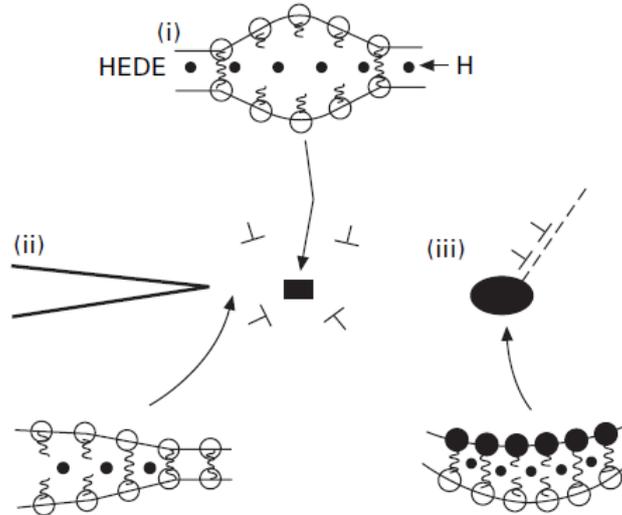


Figura 2.12: Representação esquemática do HEDE envolvendo uma tensão trativa perto da ponta de uma trinca com hidrogênio (i) na rede, (ii) adsorvido na superfície e (iii) nas interfaces partícula-matriz [57].

Apesar de experimentos apresentarem uma correlação entre a tenacidade e concentração de hidrogênio [58], o mecanismo de decoesão é muito difícil de ser diretamente provado. Como não há técnicas capazes de observar o fenômeno em escala atômica, as principais evidências experimentais são a redução do ângulo de abertura da ponta da trinca e o elevado teor de hidrogênio nos contornos de grão [55, 57]. Por esse motivo, modelos vêm sendo desenvolvidos para a verificação do HEDE por simulações atômicas, utilizando métodos *ab initio* como o DFT (teoria funcional da densidade). Os resultados aparentemente apoiam o mecanismo proposto, mas ainda é necessário uma melhor acurácia e validação [55, 56].

Teoria mecanoquímica da decoesão interfacial

De forma análoga ao conceito de surfactante do modelo de Gibbs, um defactante (agente de ação do defeito, do termo em inglês *DEFect ACTing AgeNT*) é um átomo segregado que provoca a redução da energia de formação dos defeitos. Como a deformação plástica é regida pela formação e movimento de defeitos, a mecanoquímica pode desempenhar um papel crucial no comportamento mecânico dos materiais, promovendo uma deformação intensificada ou até mesmo um trincamento espontâneo [60, 61].

A decoesão mecanoquímica ocorre quando o excesso de átomos de impureza (Γ_i), de potencial químico μ_i , reduz a energia interfacial (γ), propiciando a geração de novas superfícies dentro do material, como lacunas, discordâncias, contornos de grão, falhas de empilhamento, etc. [41, 61]. Este fenômeno é descrito de forma bastante simples pela Equação 2.13 e pela Figura 2.13, mostrando que quando μ_{crit}

é atingido γ chega a zero, onde supostamente ocorreria a formação espontânea de defeitos [60, 61].

$$d\gamma = -\Gamma_i d\mu_i \quad (2.13)$$

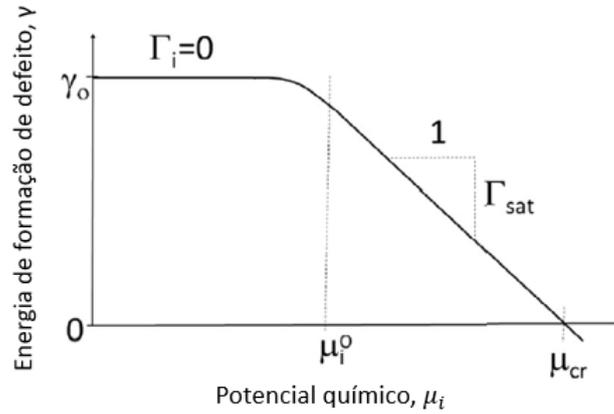


Figura 2.13: Representação esquemática da diminuição da energia de formação de defeitos com o aumento do potencial químico, onde Γ_{sat} é a saturação do excesso de soluto segregado e μ_{crit} é o potencial crítico quando $\gamma = 0$. Adaptado de [60].

Este modelo foi considerado promissor por estudos experimentais, indicando uma forte conexão entre o teor de hidrogênio e a nucleação de defeitos [41, 62–64]. Testes de nanoindentação [41, 63, 64] mostraram que a tensão de *pop-in* e sua profundidade de deslocamento diminuíram com o carregamento de hidrogênio, indicando uma nucleação homogênea de discordâncias mais pronunciada. Energias de falha de empilhamento mais baixas na presença de H [41] e maiores densidades de discordâncias no paládio hidrogenado laminado a frio [62] também foram reportadas.

2.3 Análise da interação do hidrogênio-metal

Quando utilizados em ambientes severos, os materiais precisam ser ranqueados e adequados a normas a fim de evitar o risco de falha e super-dimensionamento. Além disso, o desenvolvimento de novos materiais que aliem resistência mecânica à resistência a ambientes degradantes é extremamente necessário para o avanço tecnológico. Portanto, testes experimentais são de grande importância nesses casos, seja para se obter resultados qualitativos ou quantitativos.

Entretanto, é preciso selecionar corretamente os métodos experimentais a serem adotados, em termos de custo, complexidade, confiabilidade, capacidade de análise dos fenômenos de fragilização, entre outros fatores importantes. Enquanto a indústria tende a utilizar testes qualitativos, normalizados e de baixa complexidade,

pesquisadores dependem de técnicas mais quantitativas, de curta duração e que permitam uma análise mais aprofundada. Em termos de fragilização por sulfeto por exemplo, os testes normatizados são do tipo passa/não-passa e não permitem uma boa discussão sobre fenômeno, enquanto a academia dispõe de testes de permeação, mecânica da fratura, microscopia, etc. No entanto, o debate sobre as vantagens da adoção de técnicas mais completas pela indústria está sempre presente.

2.3.1 Análise da fragilização por H₂S

Técnicas convencionais de testes SSC

Largamente utilizados pela indústria, os testes de tensão constante e deformação constante são muito úteis para o ranqueamento de materiais, além da certificação de qualidade e adequação às normas para ambientes contendo H₂S, como a MR0175 [65]. A norma NACE TM0177 [13] descreve os reagentes, corpos de prova, equipamentos e procedimentos a serem utilizados nos experimentos, onde os quatro métodos propostos consistem em testes sob tensões trativas em ambientes aquosos de baixo pH e saturação de H₂S.

A Tabela 2.5 mostra as soluções especificadas pela norma, que são amplamente utilizadas mesmo em testes não normatizados. A e B são soluções aquosas de NaCl, acidificadas, tamponadas e saturadas com H₂S, onde B é a mais adequada para aços-carbono e de baixa-liga. A solução C destina-se ao uso em aços inoxidáveis martensíticos, com o pH e teor de H₂S especificados pelo usuário para melhor simulação do ambiente de serviço [13].

Tabela 2.5: Soluções de teste padrão NACE TM0177 [13].

Solução A	5,0 p% NaCl e 0,5 p% CH ₃ COOH pH 2,6-2,8
Solução B	5,0 p% NaCl, 0,4 p% CH ₃ COONa e 0,23 p% CH ₃ COOH pH 2,6-2,8
Solução C	0,4 g/L CH ₃ COONa e NaCl pH e pH ₂ S de acordo com o ambiente de serviço

A Figura 2.14 ilustra o aparato utilizado em duas das quatro técnicas descritas pela TM0177, que se diferem basicamente pelos tipos de corpo de prova e suas respectivas distribuições de tensão. No método A um corpo de prova simples é submetido a tensões trativas uniaxiais, enquanto no B o material é testado sob flexão. Já no método C se utiliza um corpo de prova C-ring em formato de C, como mostrado na Figura 2.14(b), com tensões trativas concentradas. Por fim, no método D testa-se um corpo de prova do tipo DCB (do inglês *double-cantilever beam*) com uma pré-trinca e uma cunha, a fim de se determinar a resistência à propagação

de trinca. Nos métodos A, B e C a resistência à fratura em ambientes corrosivos é determinada por resultados passa/não-passa, expressos por uma completa separação dos corpos de prova ou observação de trincas, enquanto os testes DCB fornecem o valor crítico do fator de intensidade de tensão (K_{ISSC}). O experimento mais adequado para cada caso depende da condição de estado de tensões em serviço e do objetivo do teste. Por exemplo, o C-ring é mais adequado para situações de tensão circunferencial, o DCB para casos que necessitam de um resultado numérico e os métodos A ou C para quando se precisa obter o limite aparente de tensão.

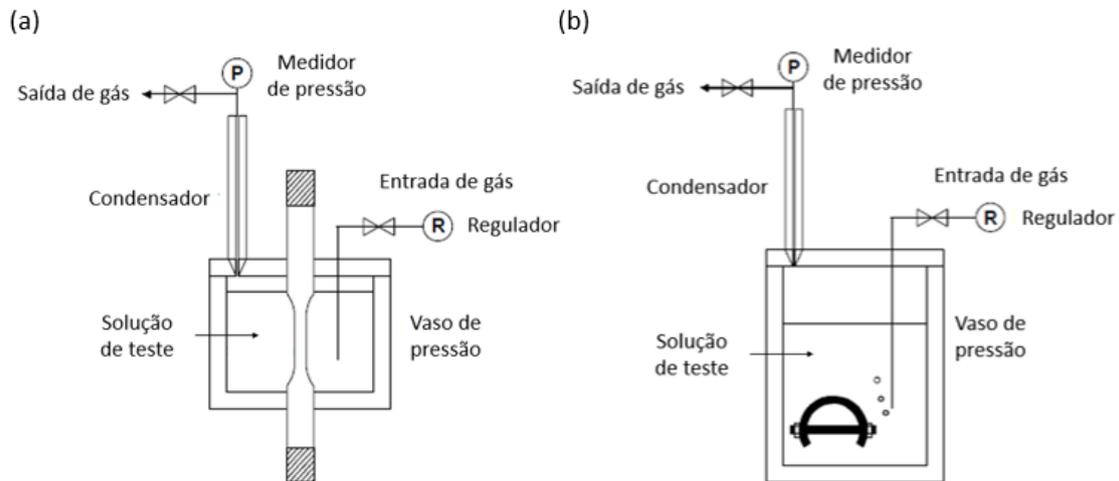


Figura 2.14: Ilustração esquemática do equipamento de teste para os métodos NACE A e C, respectivamente. O aparato utilizado nos métodos B e D é o mesmo que no C, porém com corpos de prova de geometrias diferentes. Adaptado de [13].

Para a reprodução do longo tempo de exposição em serviço, a duração dos testes é de cerca de um mês. Contudo, isso é considerado uma das principais desvantagens dos testes NACE, além da falta de dados quantitativos. Outro ponto negativo é a dispersão de resultados, o que pode afetar a eficiência de seleção e faz com que uma grande quantidade de amostras seja necessária [14–16]. Estes fatores fazem com que a análise dos mecanismos SSC se torne muito difícil, então métodos mais rápidos e mais detalhados foram propostos. O principal deles é o teste de deformação lenta - *Slow strain rate tests* (SSRT) - que consiste na aplicação constante de uma baixa taxa de deformação em solução NACE, rompendo o filme passivo e expondo a superfície desprotegida a todo momento. Apesar de seu maior custo quando comparado aos métodos NACE TM0177, o SSRT tem sido largamente utilizado para triagem de materiais, devido à sua maior precisão e seletividade. Efetivo para estudos de mecanismo de SSC e até mesmo para predição de vida-útil, estes testes são mais rápidos, completos e versáteis, com uma maior variedade de geometrias de

corpo de prova e modos de sollicitação mecânica [15, 16].

No entanto, os resultados da SSRT dependem fortemente da taxa de deformação, aeração, pH etc., então é preciso ter cautela na seleção dos parâmetros de teste. A taxa de deformação não deve ser muito rápida para não aumentar excessivamente o processo de corrosão sob tensão, ou muito lenta para não tornar os testes desnecessariamente longos. Em geral, quanto mais lenta a taxa de deformação, mais provavelmente o SSC será identificado, mas esta eficiência de detecção pode variar de acordo com o meio. Como visto nos casos mostrados na Figura 2.15, o máximo de fragilização pode ocorrer sob diferentes taxas, com variações nos níveis de severidade, quando um mesmo material é testado em meios distintos. No meio C, por exemplo, é possível observar que mesmo em baixas taxas de deformação a ductilidade pode se aproximar da obtida em meio inerte, gerando uma avaliação errônea da resistência ao SSC [16].

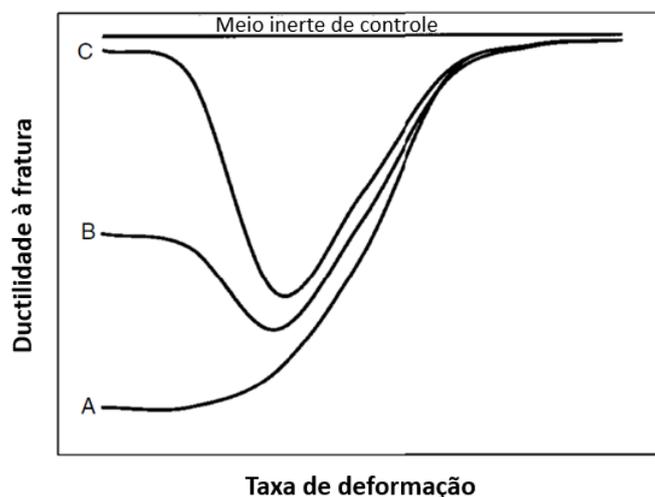


Figura 2.15: Efeito do meio e da taxa de deformação na detecção do SSC. Adaptado de [16].

Devido à complexa influência das variáveis experimentais nos resultados de SSRT, é aconselhável a sua combinação à outra técnica de análise SSC. Testes de mecânica da fratura (MF) são considerados bons candidatos, pois fornecem dados detalhados sobre a propagação de trincas e podem ser realizados no mesmo equipamento de SSRT [16]. Muito mais completos que o método D da NACE, os ensaios de MF permitem a medida da velocidade de propagação da trinca em diferentes frequências de sollicitação, facilitando muito a análise dos mecanismos de fragilização [11].

Análise SSC por técnicas eletroquímicas

Apesar do grande avanço das metodologias de análise da fragilização por sulfeto, as complicações relacionadas ao uso do H_2S gasoso para a saturação de soluções continua sendo uma preocupação. O sulfeto de hidrogênio precisa ser manipulado muito cuidadosamente por ser altamente tóxico, pois a exposição prolongada a 150-200 ppm gera problemas de saúde, chegando a causar morte instantânea em concentrações acima de 1000 ppm [13].

Certamente o sulfeto de hidrogênio tem um papel muito importante no SSC, mas sabe-se que a fragilização pelo hidrogênio é a principal causa de falha do material. Isso foi comprovado por um estudo de K_{ISSC} em diferentes condições de temperatura e pH, onde a concentração subsuperficial crítica se mostrou um excelente parâmetro para ser utilizado como indicador de susceptibilidade ao SSC [14]. A fim de avaliar a influência de outros parâmetros do meio na permeação do hidrogênio, um outro estudo analisou a influência do pH e pH_2S de acordo com o tempo de exposição e da razão de área de trinca (*cracked area ratio* - CAR). Como mostrado na Figura 2.16, o baixo pH foi claramente mais severo, enquanto o efeito da pressão de H_2S se mostrou mais complexo.

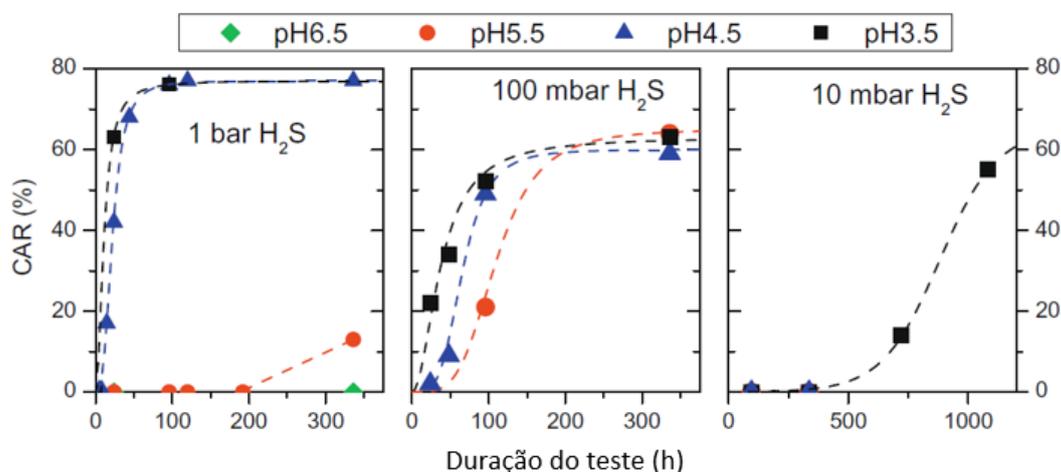


Figura 2.16: Influência do pH e pH_2S na fragilização induzida pelo hidrogênio. Adaptado de [66].

Uma vez que o H_2S aumenta a taxa de corrosão, a geração de hidrogênio e a formação de sulfeto de ferro são alteradas, afetando a taxa de permeação de hidrogênio. Em altas pressões, a fragilização é rápida e intensa, mas ocorre principalmente em pH mais baixo. À medida que a pressão diminui, a formação de uma película protetora diminui a permeação de hidrogênio e, portanto, a fragilização é retardada. No entanto, pode-se observar que apesar da permeação ser bastante lenta a 10 mbar, a área fraturada é comparável ao teste de 100 mbar, com uma a

duração de teste proporcionalmente mais longa. Por essa razão, os autores destacam a importância de testes de permeação para prever os perfis de concentração de hidrogênio e o tempo de exposição necessário para atingir o nível de concentração crítica. Assim, como os testes abaixo do tempo crítico de exposição podem ser falsamente otimistas, a necessidade de testes longos é clara e deve ser melhor avaliada.

No entanto, testes com durações extremamente longas podem inviabilizar estudos mais aprofundados dos mecanismos de fragilização, então técnicas eletroquímicas se mostraram uma boa alternativa para acelerar o processo de hidrogenação. Um estudo provou que a tenacidade e resistência à fadiga de aços 41XX hidrogenados eletroliticamente estão de acordo com os resultados obtidos in-situ com carregamento gasoso de hidrogênio e H_2S . Deste modo, o longo tempo para que a reação corrosiva ocorra, o hidrogênio se difunda e a fragilização se inicie se torna desnecessário, uma vez que a fonte de hidrogênio não é o principal fator neste caso [11].

Contudo, para substituir os testes in-situ é muito importante utilizar uma concentração de hidrogênio realista, então é preciso avaliar as condições de hidrogenação. As soluções NACE, água do mar sintética (SOW) e outras soluções que simulam o ambiente de serviço promovem diferentes fluxos de permeação, como comparado na Figura 2.17 [67]. No entanto, condições equivalentes podem ser alcançadas em soluções que não contêm H_2S , o que torna os testes muito mais seguros e simples. Isto pode ser alcançado através da adição outros tipos de venenos de recombinação, como o arsênio por exemplo, e aplicando artificialmente correntes catódicas que geram a mesma quantidade de hidrogênio atômico que as reações de corrosão [3, 17]. Isso pode ser observado na Figura 2.18, onde diferentes condições de carregamento foram avaliadas. Os testes foram realizados utilizando uma solução padrão de 0,5% de ácido acético e 5% de NaCl, sendo ela saturada com H_2S (~ 2800 ppm) ou desaerada com N_2 . Em seguida, um veneno de recombinação (2 mg/L de $NaAsO_2$) e diferentes correntes catódicas foram utilizadas para alterar o fluxo de hidrogênio da solução sem H_2S . Pode-se observar que as condições 2 e 3 resultam em um nível de fragilização equivalente, pois promovem um fluxo de hidrogênio semelhante no estado estacionário e, por consequência, inserem a mesma concentração de hidrogênio no material [17].

Assim, desde que as condições de serviço sejam conhecidas, a resistência ao SSC pode ser obtida por testes eletroquímicos que proporcionam os mesmos resultados, mas de forma rápida e segura.

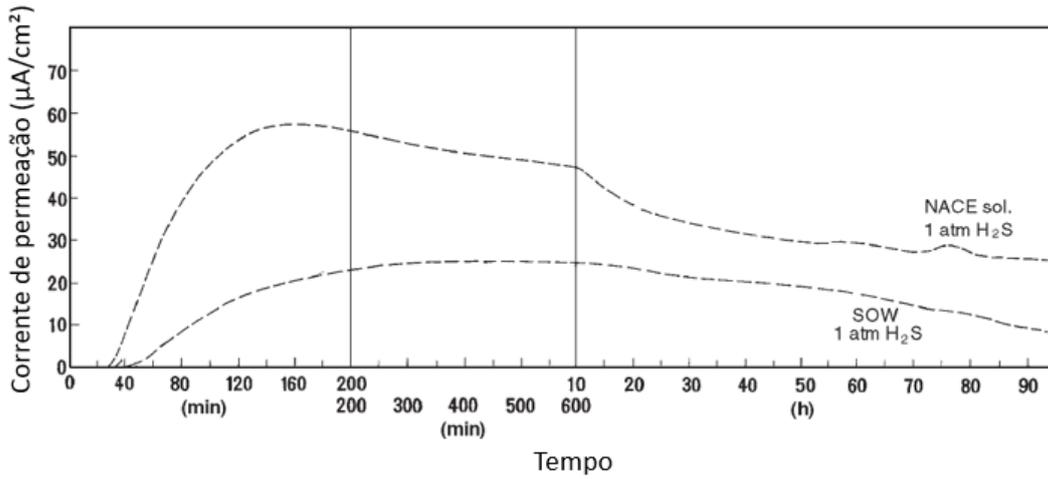


Figura 2.17: Corrente de permeação em diferentes soluções padrão. Adaptado de [67].

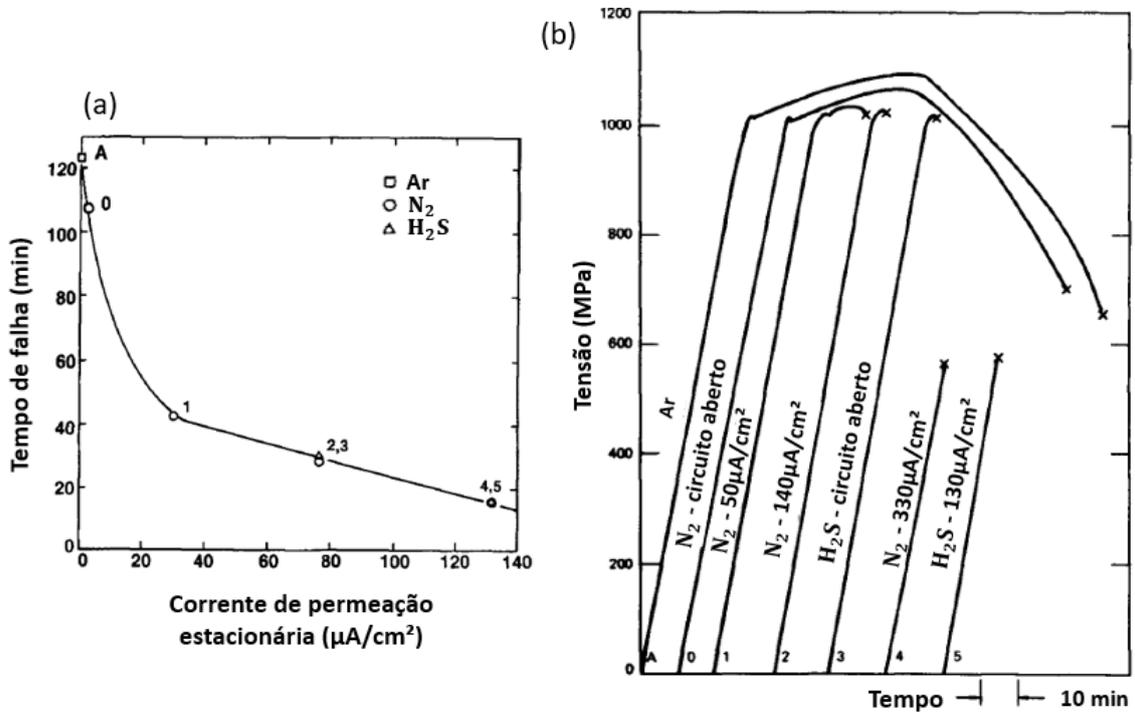


Figura 2.18: Efeito das condições de carregamento na fragilização de um aço 41XX. Adaptado de [17].

2.3.2 Análise da fragilização por hidrogênio

Hidrogenação eletroquímica

Hidrogenação eletroquímica é a técnica utilizada para introduzir catodicamente o hidrogênio no material, normalmente como preparação para testes mecânicos ou de

dessorção. É um método análogo à proteção catódica, onde uma corrente elétrica é aplicada em um material metálico imerso em uma solução corrosiva. Os íons de hidrogênio gerados por eletrólise são atraídos pelo catodo (amostra) e, em seguida, a redução promove a recombinação em H_2 na superfície metálica. Como a recombinação não é completamente eficiente, alguns átomos de hidrogênio são absorvidos pelo material. Com isso, a hidrogenação ocorre a partir da superfície externa em direção ao centro do volume e, na maioria dos casos, a diferença do modo de fratura entre as bordas e o centro pode ser facilmente observada nas fractografias [20].

Uma maior severidade de hidrogenação pode ser alcançada através do aumento do potencial catódico, que promove uma fugacidade mais alta, ou da aplicação de uma deformação elástica [68]. Frappart et al. [69] mostraram que apesar da difusividade aparente não ser alterada pela deformação elástica, a concentração de hidrogênio na rede e nos sítios reversíveis aumenta significativamente, como mostrado na Figura 2.19. Esse método é indicado para alcançar condições mais realistas em casos em que os componentes metálicos trabalham sob tensões elásticas ou apresentam tensões residuais [68].

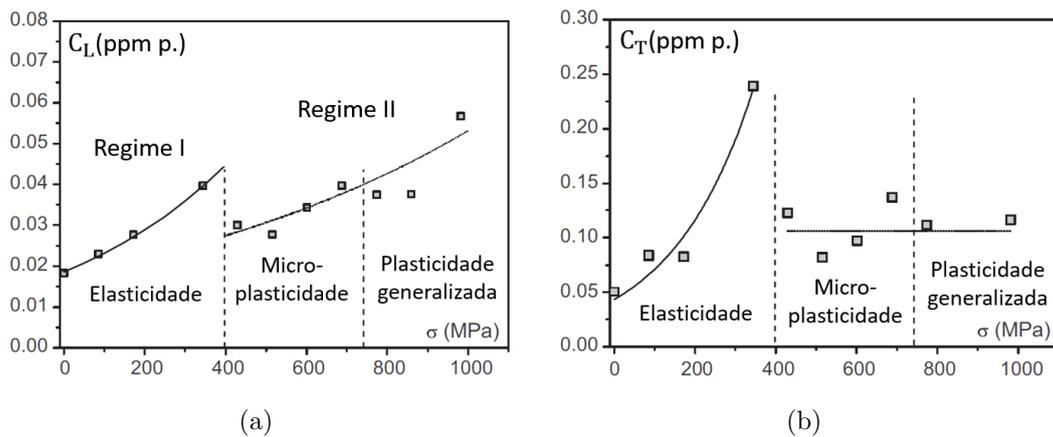


Figura 2.19: Influência da tensão trativa na concentração de hidrogênio em (a) sítios da rede e (b) aprisionadores reversíveis. Adaptado de [69].

Permeação eletroquímica

Muito útil para descrever a interação do hidrogênio com metais, a permeação eletroquímica é uma técnica muito vantajosa graças à sua simplicidade, baixo custo, flexibilidade de condições experimentais e, principalmente, à maior segurança por não utilizar hidrogênio gasoso. Em contrapartida, suas principais fraquezas quando comparada à permeação gasosa são a limitação de temperatura, que inviabiliza o teste de materiais de difusividade muito baixa, e a reprodutibilidade relativamente ruim, devido à forte influência das condições de superfície. Por esse motivo, a preparação de superfície da amostra é muito importante e a deposição de paládio é

muito utilizada para melhorar a absorção do hidrogênio [19, 70].

O experimento é baseado na relação entre concentração de hidrogênio e potencial eletroquímico, onde um equilíbrio é alcançado quando um metal que contém hidrogênio dissolvido é imerso em uma solução contendo íons H [19]:



O potencial eletroquímico medido contra um eletrodo de referência é conhecido como *potencial do eletrodo de hidrogênio*, que é governado pela equação de Nernst [19]:

$$\eta = \frac{RT}{F} \ln \frac{a^+}{\sqrt{p}} \quad (2.15)$$

a^+ e p representam a atividade e pressão de hidrogênio, respectivamente, e a concentração de H na superfície do metal determina a pressão de equilíbrio de hidrogênio p^* , ou seja, a fugacidade. Sendo assim, as mudanças de concentração na superfície promovem uma variação do potencial eletroquímico, que pode ser medido com o auxílio de um eletrodo de referência [19].

O fluxo de hidrogênio é obtido com um aparato composto por duas células eletrolíticas, cada uma conectada a um potenciostato, separadas por uma fina membrana (amostra), como ilustrado na Figura 2.20. O hidrogênio é produzido no lado de geração por uma corrente ou potencial catódico constante, se difunde através do material, para então ser oxidado no lado de detecção por um potencial levemente anódico. Portanto, o fluxo de hidrogênio que emerge constantemente do material pode ser descrito pela Equação 2.16, onde i é a corrente anódica, F a constante de Faraday e A a área de superfície da amostra [19].

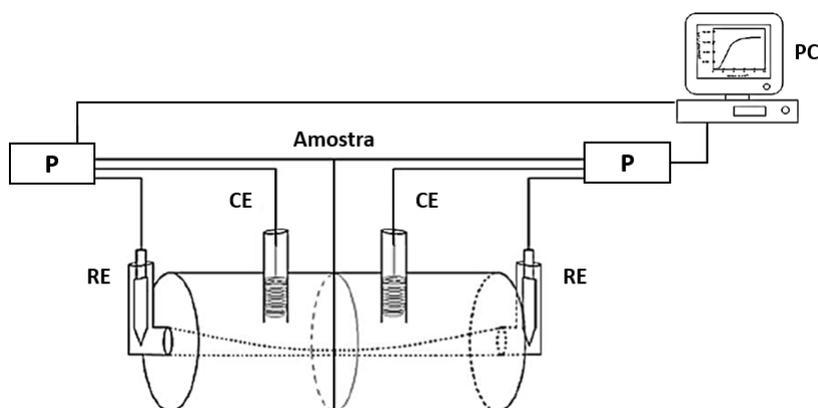


Figura 2.20: Representação esquemática de um aparato de permeação eletroquímica. P - potenciostato, CE - contra-eletrodo, RE - eletrodo de referência, PC - computador. Adaptado de [20].

$$J = \frac{i}{FA} \quad (2.16)$$

A variedade de possíveis parâmetros de corrente e potencial de ambas as células são responsáveis pela flexibilidade do experimento, onde diferentes condições de contorno são estabelecidas e, portanto, a solução de concentração da segunda lei de Fick descrita pela Equação 2.12 varia [19, 70]. No método galvanostático-potenciostático (*non-steady-state galvanostatic time-lag method*) proposto por Boes e Züchner [19] uma corrente catódica constante é aplicada no lado de geração, promovendo um fluxo constante em $t = 0$, enquanto no lado de detecção um a corrente anódica é aplicada para manter $c = 0$ em $t > 0$, indicando a taxa de chegada de hidrogênio. A Figura 2.21 mostra a evolução do perfil de concentração com o tempo e a variação da corrente anódica, onde $x = 0$ e $x = s$ são a superfície da amostra no lado de geração e de detecção, respectivamente. Assim, as condições de contorno assumidas são:

$$\begin{aligned} t = 0 : & \quad c = 0 \quad \text{for} \quad 0 \leq x \leq s \\ t > 0 : & \quad \begin{cases} J_0 = D \frac{C_\infty}{s} = \text{cte.} \\ C_s = 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (2.17)$$

E a corrente anódica obtida da segunda lei de Fick é:

$$i_s(t) = i_0 \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_0^\infty \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4s^2} \right) \right) \quad (2.18)$$

A Equação 2.18 corresponde à curva sigmoideal representada na Figura 2.21, então o coeficiente de difusão pode ser calculado pela Equação 2.19 a partir do ponto de inflexão (t_i), do tempo de *break-through* (t_b) ou o *time-lag* (t_L). O t_b representa o tempo de chegada do primeiro hidrogênio no lado da detecção, enquanto t_L é o tempo em que um gradiente de concentração linear estacionário é atingido, ou seja, $i_\infty = \text{cte.}$ [19].

$$\begin{aligned} t_i &= \frac{3 \ln 3}{2} \frac{s^2}{\pi^2 D} \\ t_b &= 0.76 \frac{s^2}{\pi^2 D} \\ t_L &= \frac{1}{2} \frac{s^2}{D} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Sendo assim, o coeficiente de difusão e o fluxo estacionário podem ser utilizados para se obter a solubilidade através da Equação 2.10. Outra forma de determinar a solubilidade é através da área da curva de permeação, substituindo na Equação 2.10

a difusividade calculada a partir de t_L da Equação 2.19:

$$D = \frac{L^2}{2t_L}$$

$$J.L = \frac{L^2}{2t_L} . S$$

$$S = \frac{2}{L} . J . t_L$$

$$S = \frac{2}{L} \int_0^{t_L} J dt \quad (2.20)$$

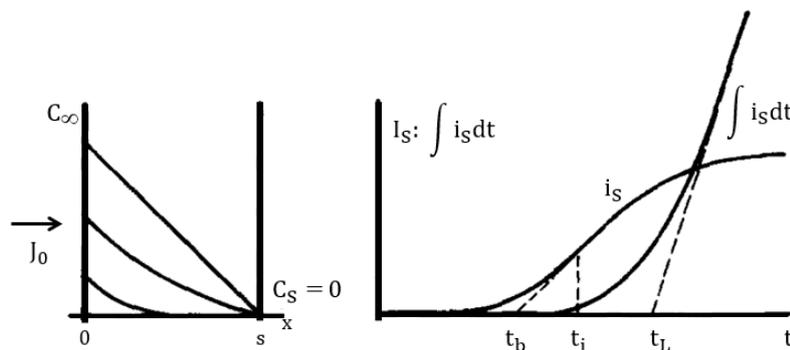


Figura 2.21: Método galvanostático-potenciostático. Adaptado de [19].

Dessorção térmica programada (TPD)

Como o fenômeno de aprisionamento tem grande importância na difusão do hidrogênio e nos mecanismos de fragilização, a dessorção térmica programada (TPD) é largamente utilizada para estudar a liberação do hidrogênio aprisionado em diferentes microestruturas. Baseado no conceito de que armadilhas com maior energia de ativação liberam o hidrogênio a temperaturas mais elevadas, o método consiste na medição da taxa de dessorção em função da temperatura [71]. Para tal, uma amostra hidrogenada é colocada em um reator, sob ultra-vácuo ou atmosfera inerte, e aquecida a uma determinada taxa para liberar o hidrogênio em forma de gás, detectado geralmente por um espectrômetro de massa como na Figura 2.22. Cada pico no espectro de dessorção corresponde à evolução do hidrogênio aprisionado em um determinado tipo de defeito, como discordâncias, contornos de grão, interfaces precipitado-matriz, etc. A área do pico e sua mudança de posição com a taxa de aquecimento permitem a determinação do teor de hidrogênio dessorvido, energia de ativação e energia de ligação de cada tipo de aprisionador [18, 71].

Lee e Lee [18] utilizaram um método simples para determinar a energia de

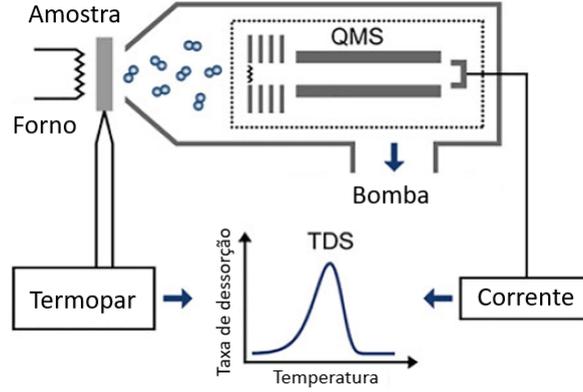


Figura 2.22: Representação esquemática de um teste de TPD, com um sistema de detecção que utiliza um espectrômetro de massa QMS. Adaptado de [71].

ativação necessária para o hidrogênio escapar de um sítio aprisionador para um sítio intersticial da rede. Baseando-se no fato de que esta reação é termicamente ativada, a taxa de liberação do hidrogênio aprisionado pode ser expressa por:

$$\frac{dX_T}{dt} = A(1 - X_T)\exp\left(-\frac{E_{aT}}{RT}\right) \quad (2.21)$$

Onde:

$$X_T = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

N_0 e N são o teor de hidrogênio em um aprisionador em $t=0$ e $t>0$, respectivamente. A é a constante de reação, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta. A Equação 2.21 relaciona o teor de hidrogênio no aprisionador ($1 - X_T$) e sua probabilidade de escapar ($\exp(-E_{aT}/RT)$), assumindo que a difusão é rápida o suficiente para ser ignorada e a taxa de liberação do aprisionador é a etapa que rege a cinética neste caso. No ponto máximo da taxa de evolução do hidrogênio a derivada da Equação 2.21 é zero e, após a aplicação de logaritmos em ambos os lados e diferenciando em relação a $1/T_C$, a Equação 2.22 pode ser escrita. A taxa de aquecimento (ϕ) modifica a posição dos picos (T_p), então a inclinação da reta $\ln(\phi/T_p^2)$ versus $1/T_p$ fornece a energia de ativação do aprisionador associado a cada pico.

$$\frac{\partial \ln(\phi/T_C^2)}{\partial(1/T_C)} = -\frac{E_{aT}}{R} \quad (2.22)$$

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Material

O material estudado consiste em uma ferramenta tubular de aço 41XX temperada e revenida, conformada por forjamento seguido de usinagem. O tratamento térmico realizado tem como objetivo a adequação à norma NACE MR0175 [72], que habilita o uso de materiais metálicos em ambientes contendo H_2S .

A Figura 3.1 mostra o esquema de obtenção das amostras e corpos de prova. Os corpos de prova de tração foram usinados longitudinalmente, enquanto as amostras de permeação foram cortadas de forma paralela à superfície, a fim de analisar a direção que melhor representa o processo natural de entrada do hidrogênio a partir da face externa do tubo. Já as amostras de micrografia foram obtidas de forma que suas superfícies representassem um corte longitudinal, transversal e paralelo à superfície, como ilustrado na Figura 3.2, com o objetivo de avaliar uma possível anisotropia microestrutural.

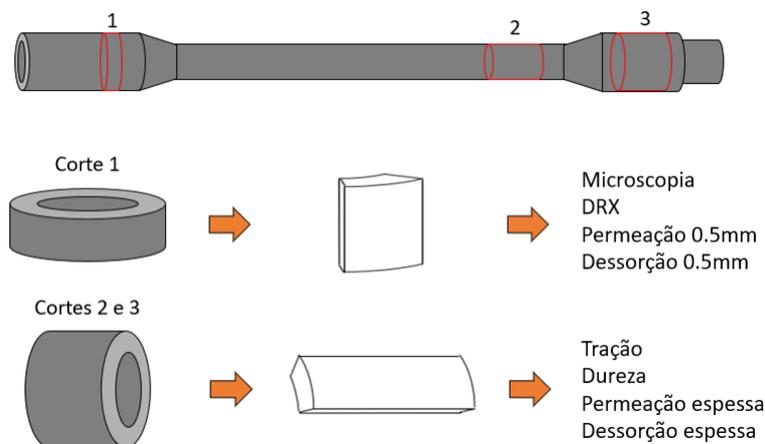


Figura 3.1: Esquema do corte das amostras.

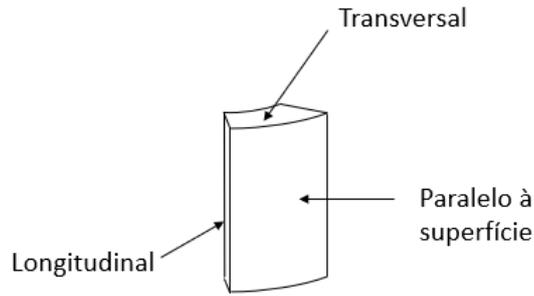


Figura 3.2: Corte das amostras de microscopia.

3.2 Metodologia experimental

3.2.1 Caracterização microestrutural

Microscopia ótica (MO) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microestrutura foi observada em microscópio ótico (MO) e eletrônico de varredura (MEV), na direção longitudinal, transversal e paralela à superfície. As amostras foram cortadas, embutidas e preparadas metalograficamente por lixamento e polimento. Em seguida, foram atacadas utilizando uma solução 1:1 de Picral 4% e Nital 2%.

Difração de raios-x (DRX)

Para o estudo da estrutura cristalográfica foi realizada uma difração de raios-x, que identifica as fases presentes através da comparação com a base de dados de difratogramas conhecidos. Foi utilizada radiação $\text{Cu-}\kappa\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com varredura de 2θ de 35° a 110° e passos de $0,02^\circ$ a cada 0,6 s. Para a análise de resultados, foram consultadas as bases de dados DIFFRAC.EVA, ICSD e Pearson [73].

Dureza

Para a verificação da adequação do material como recebido às especificações dadas pelo fornecedor, foram realizados testes de dureza Rockwell B. As medições foram efetuadas de acordo com a norma ASTM E10-15, no Laboratório de Propriedades Mecânicas do PEMM/COPPE - UFRJ. Foram aferidas cinco indentações ao longo da espessura, sendo que as diferentes espessuras de parede do corpo (corte 2) e conexão (corte 3) foram avaliadas.

3.2.2 Permeação eletroquímica

Testes de permeação eletroquímica foram realizados para determinar a difusividade e solubilidade do hidrogênio no material, além da condição de carregamento catódico a ser aplicada na hidrogenação eletrolítica. Como mostrado na Figura 3.3, o aparato experimental utilizado consiste em uma célula de permeação, conectada a dois potenciostatos Metrohm AUTOLAB e um sistema de aquisição de dados. Para a diminuição do ruído, o sistema é aterrado e a célula colocada em uma gaiola de Faraday. A célula de permeação é composta por duas células eletroquímicas, onde cada uma possui um eletrodo de referência de calomelano saturado (KCL) e um contra-eletrodo de platina. A amostra é o eletrodo de trabalho, comum entre os dois sistemas.

O método empregado foi o galvanostático-potenciostático, como descrito na seção 2.3.2, onde na célula de detecção foi utilizada uma solução de NaOH 0,1 M com aplicação do potencial de circuito aberto medido após cerca de 30 min de estabilização. Já no lado de geração foram avaliadas duas soluções: NaCl 3,5% + ácido acético (pH=4) e H₂SO₄ 0,1 M + 2 mg/L As₂O₃. Diferentes níveis de carregamento foram analisados, onde correntes catódicas de 5 mA, 10 mA, 20 mA e 30 mA foram aplicadas em amostras de cerca de 0,5 mm de espessura e área de $4,65 \times 10^{-5} \text{ m}^2$. Além disso, foram realizados testes em amostras com espessuras de 2,3 mm, 2,5 mm e 3,3 mm e área de $1,96 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, sendo os carregamentos catódicos ajustados de forma que a densidade de corrente fosse equivalente às condições de 5 mA e 20 mA.

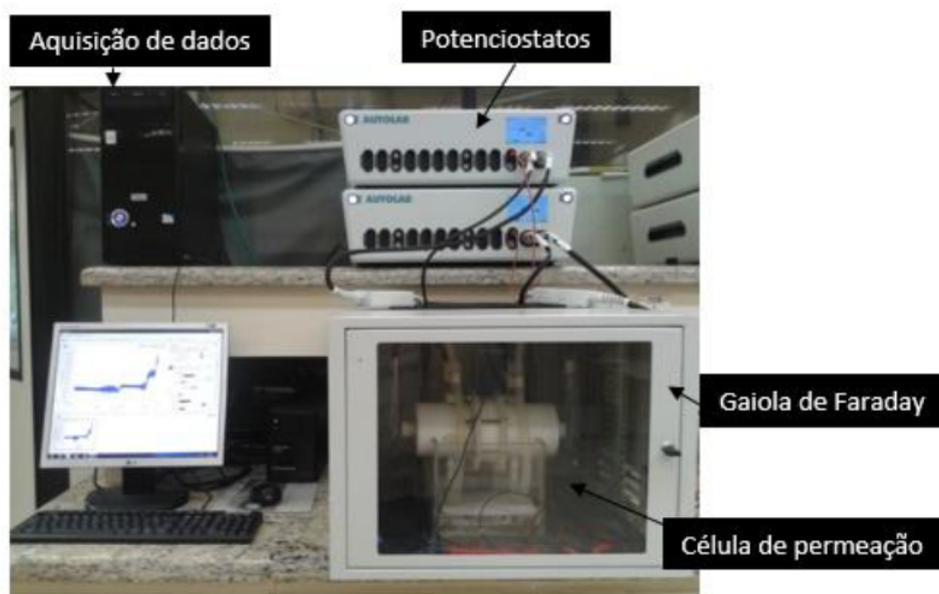


Figura 3.3: Aparato experimental da permeação eletroquímica [20].

3.2.3 Hidrogenação eletrolítica

Para o estudo da dessorção e propriedades mecânicas de corpos de prova hidrogenados, o H foi introduzido no material de forma eletroquímica. Para tal, foi utilizada uma célula eletrolítica na qual a amostra é o eletrodo de trabalho e um fio de platina o contra-eletrodo. Em solução de H_2SO_4 0,1 M + 2 mg/L As_2O_3 , uma fonte de corrente contínua foi utilizada para a aplicação uma corrente catódica de 44 mA/cm² na amostra, de forma a produzir uma condição de carregamento análoga à permeação a 20 mA. Todas as hidrogenações foram realizadas em temperatura ambiente por 30 min a 24 h, em amostras lixadas, polidas e limpas com acetona. Os corpos de prova de tração tiveram suas roscas protegidas com fitas de teflon, a fim de deixar apenas o comprimento útil exposto.

3.2.4 Dessorção térmica programada (TPD)

Os testes de dessorção térmica foram realizados em um equipamento desenvolvido na COPPE, mostrado na Figura 3.4, que se baseia em um método de medida diferencial. Em um reator, a amostra é aquecida em atmosfera de argônio, cujo arraste carrega o gás dessorvido até o filamento de detecção, passando por um reator com sílica para a desumidificação. Através de um detector de resistividade gasosa, é medida a diferença de resistividade entre o gás de argônio ultra-puro de referência e o gás de argônio ultra-puro+ H_2 dessorvido.

A fim de calibrar a relação entre a área do pico e a concentração de hidrogênio, uma mistura gasosa de H_2 +Ar é utilizada. No reator de referência é feita uma purga com o argônio ultra-puro, então o gás de entrada é substituído pelo gás de mistura. Após a estabilização do sinal e retorno da válvula para o gás de purga, forma-se uma curva de calibração como ilustrado na Figura 3.5. Sabendo-se os parâmetros da curva (A_{mix} e h_{mix}) e a vazão do gás de mistura ($Q_{mix}=3.22 \times 10^{-4}$ L/s), o volume da mistura (V_{mix}) é calculado:

$$t_{mix} = A_{mix}/h_{mix}$$

$$V_{mix} = Q_{mix} \cdot t_{mix}$$

Utilizando a equação dos gases ($PV = nRT$), sendo $R=0,082$ atm.L/mol.K, $P=1$ atm e $T=298$ K, a concentração do gás de mistura ($C_{mix}=1,59\%$ em mol) e a área do pico de dessorção (A_{pico}), pode-se determinar o número de mols de H_2 na calibração (n_{H_2mix}). Com isso, a concentração de hidrogênio atômico referente a cada pico (C_H) pode ser calculada:

$$n_{\text{H}_2mix} = C_{mix} \frac{PV_{mix}}{RT}$$

$$C_H = 2.n_{H_2mix} \frac{A_{pico}}{A_{mix}}$$

$$C_H = 2C_{mix} \frac{PV_{mix}}{RT} \frac{A_{pico}}{A_{mix}} \quad (3.1)$$

A energia de ativação foi calculada como descrito na seção 2.3.2, através de uma sequência de testes não-isotérmicos com taxas de aquecimento de 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min, em amostras de 0,5 mm de espessura hidrogenadas por 18 h. Para complementar a análise da concentração de hidrogênio, foi realizado um ensaio usando uma amostra de 2,3 mm de espessura hidrogenada por 24 h, aquecida a 15 °C/min.

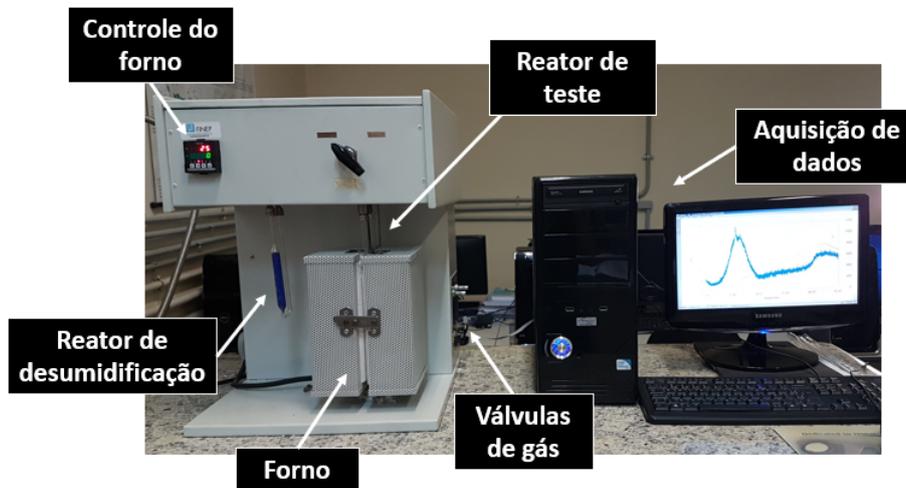


Figura 3.4: Aparato experimental do teste de dessorção térmica, desenvolvido na COPPE.

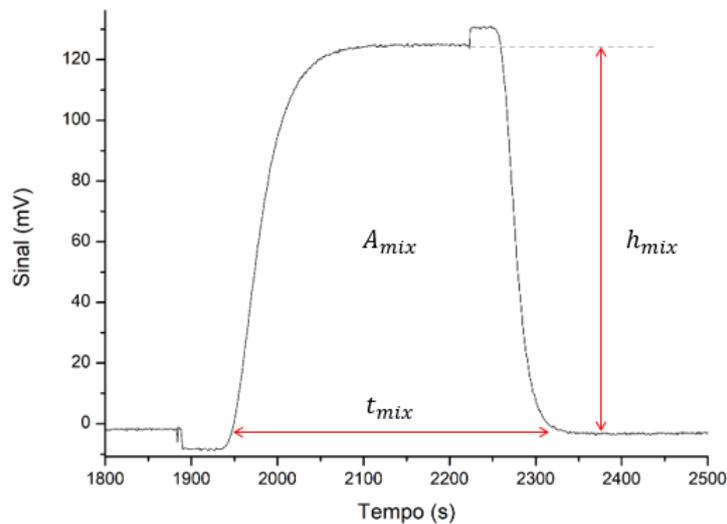


Figura 3.5: Exemplo de curva de calibração do teste de dessorção.

3.2.5 Tração uniaxial e fractografias

Através de testes de tração uniaxial, foi realizada a análise mecânica do material como recebido e pré-hidrogenado por 30 min, 50 min, 1 h, 4 h e 24 h. Em uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC, corpos de prova cilíndricos com diâmetro de 6 mm e comprimento útil de 45 mm foram deformados a uma velocidade de 0,5 mm/min até a ruptura. Foram realizados dois a três testes em cada condição, dependendo da dispersão dos resultados. As curvas tiveram a parte elástica corrigida a fim de suprimir erros no início da deformação, para em seguida serem determinados os valores de limite de escoamento, limite de resistência e deformação máxima.

Após o rompimento, as superfícies de fratura foram cobertas com esmalte para proteção contra a oxidação, então antes de serem levadas ao microscópio foram limpas com acetona em ultrassom por 15 min. Em cada corpo de prova foram obtidas imagens com baixo aumento ($\sim 50x$) e, em seguida, três regiões foram selecionadas para análises mais aprofundadas, sendo duas próximas às bordas e uma no centro. As fractografias foram adquiridas por elétrons secundários, com aumentos de 500x, 1000x, 2000x e 5000x.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Caracterização microestrutural

4.1.1 Microscopia ótica

As imagens da Figura 4.1 obtidas através do microscópio ótico mostram as faces paralelas à direção longitudinal, transversal e à superfície externa da ferramenta tubular. Pode-se constatar que se trata de uma microestrutura martensítica em ripas, com presença de algumas inclusões e bandas escuras [28]. Estas faixas são causadas pela diferença de composição, que promove uma região mais susceptível ao ataque metalográfico [74]. O fato das bandas não serem observadas no corte transversal, além de apresentarem uma direção próxima ao eixo longitudinal, indica uma relação do forjamento com a segregação de elementos [74, 75].

Uma microestrutura similar foi reportada em aço Cr–Mo–Ni–V de médio carbono e baixa-liga, forjados, normalizados, temperados e revenidos a 640°C [75]. Em microscopia ótica foi observada uma estrutura martensítica com bandas escuras paralelas à direção de forjamento, nas quais uma diferença consistente de dureza não foi detectada. Entretanto, a região clara se mostrou até 30HV mais macia, onde observações em microscópio de transmissão indicam uma menor concentração de carbeto e discordâncias. Com isso, a cinética de recristalização e coalescimento das ripas de martensita durante o revenimento se torna mais rápida que o restante do material, resultando em uma dureza mais baixa.

Por outro lado, um estudo utilizando um aço SAE 4340 explica a diferença microestrutural através da influência da composição na temperabilidade do material [74]. As regiões escuras foram identificadas como 100% martensita revenida, enquanto as regiões claras de pior temperabilidade mostraram uma mistura de bainita superior e martensita revenida. Além disso, é válido recordar que, como descrito na seção 2.1, o teor de carbono determina a morfologia da martensita.

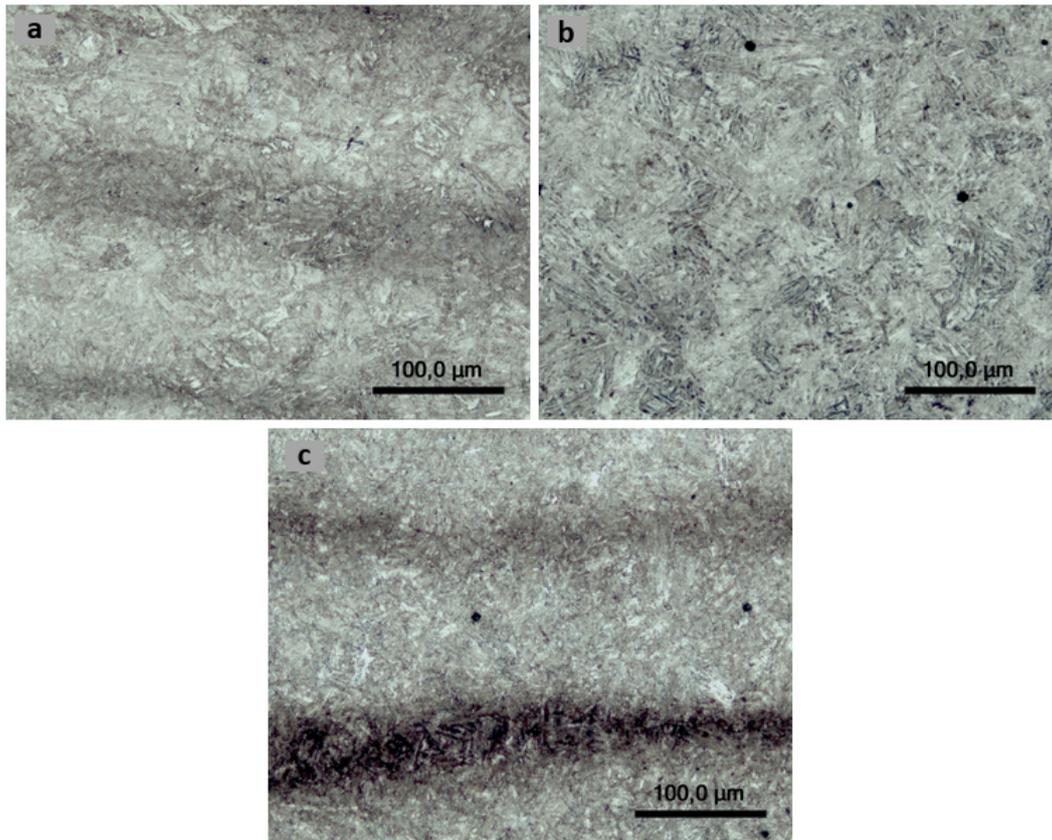


Figura 4.1: Microscopia ótica do aço 41XX como recebido. Corte longitudinal (a), transversal (b) e paralelo à superfície (c), com aumento 100x.

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

As mesmas amostras observadas em MO foram levadas ao microscópio eletrônico de varredura, onde a morfologia microestrutural não apresentou nenhuma diferença aparente entre as três direções de corte. É possível identificar pacotes de ripas de martensita com fina distribuição de cementita, microestrutura característica de aços martensíticos revenidos [76–78], como visto na Figura 4.2.

Analisando mais detalhadamente, pode-se notar a presença de ripas mais espessas e fases menos refinadas, como na Figura 4.2(f). Como discutido no item anterior, um estudo relaciona a formação de bandas de segregação e, por consequência, a heterogeneidade da distribuição dos carbetos, com o coalescimento de ripas de martensita [75]. Entretanto, as regiões escuras da Figura 4.1 são claramente maiores do que as regiões observadas em MEV, então para melhores conclusões seria necessário um estudo mais aprofundado de comparação da morfologia da martensita nas duas regiões.

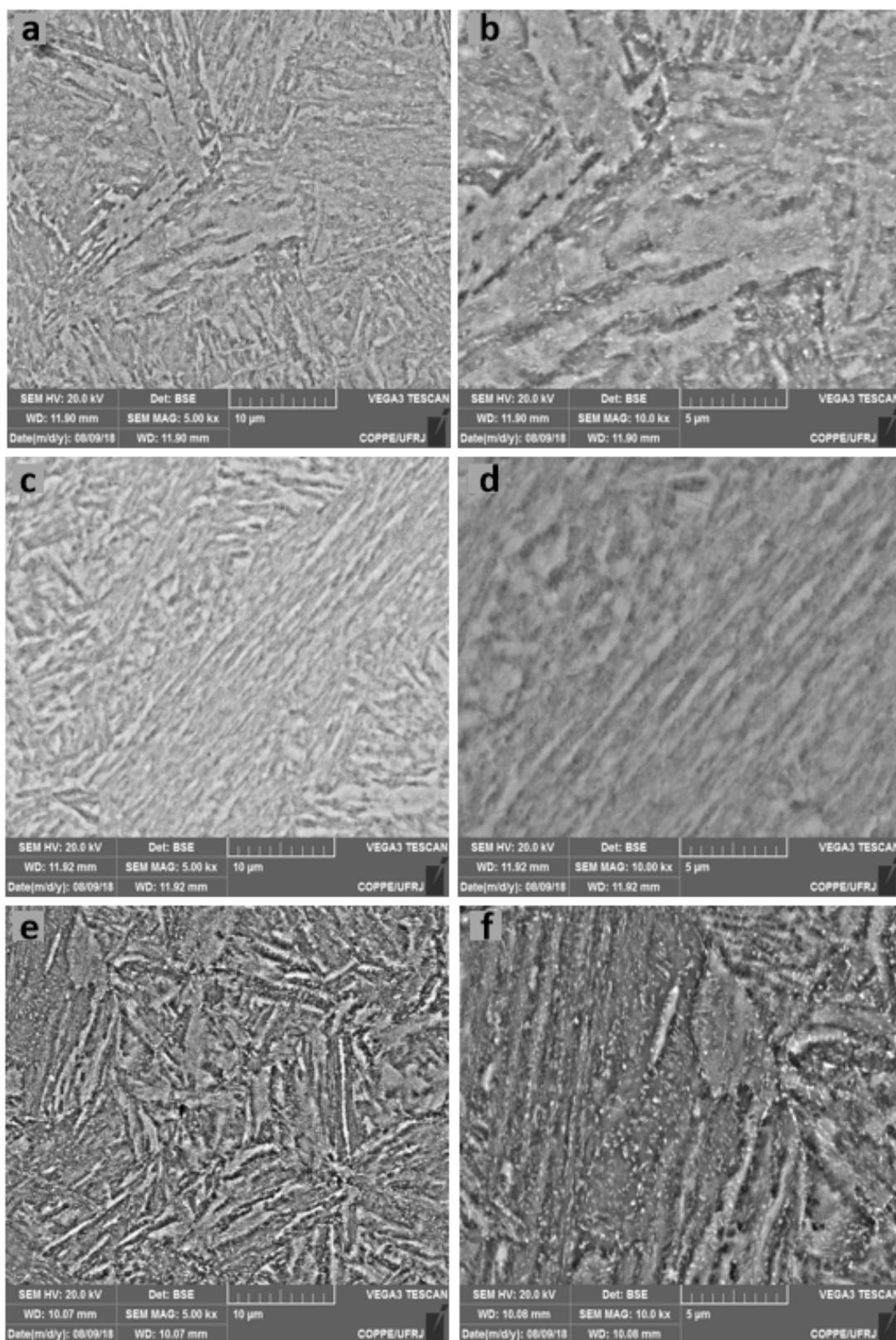


Figura 4.2: Microscopia eletrônica de varredura do aço 41XX como recebido. Corte longitudinal (a, b), transversal (c, d) e paralelo à superfície (e, f), com aumentos de 5000x e 10000x, respectivamente. Imagens obtidas por elétrons retroespalhados.

A Figura 4.3 mostra inclusões na amostra cortada longitudinalmente, com um alinhamento proveniente do processo de conformação. A forma alongada exibida na Figura 4.3(c) é característica de inclusões dúcteis como o sulfeto de manganês (MnS), que pode ser encontrado nos aços 41XX se o teor de sulfeto for suficientemente elevado. Do ponto de vista da fragilização pelo hidrogênio, o MnS é considerado deletério por ser um forte aprisionador de H e promover fraturas frágeis, principalmente quando alongado na direção perpendicular à sollicitação trativa. Por outro lado, inclusões mais finas, dispersas e esféricas não são tão prejudiciais à tenacidade do material [79].

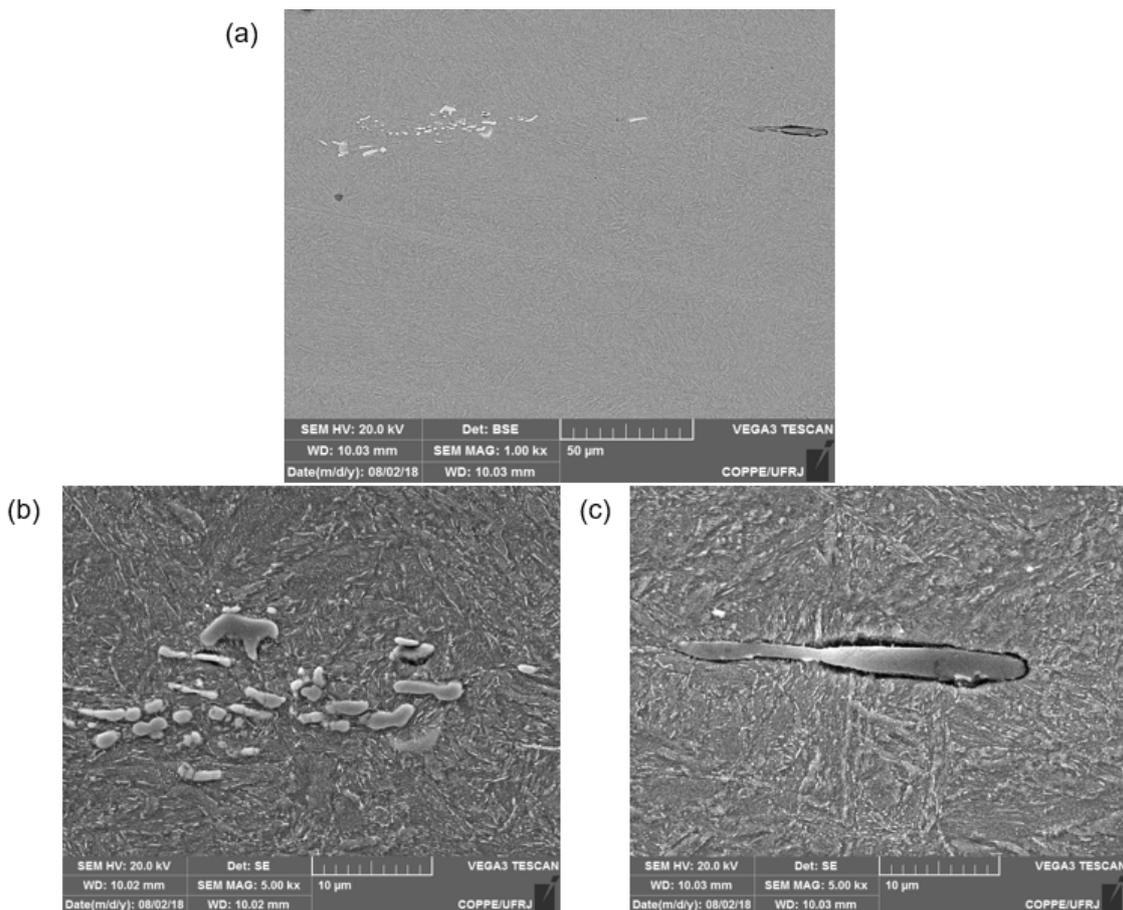


Figura 4.3: Observação de inclusões na amostra cortada longitudinalmente. (a) MEV em elétron retroespalhado, aumento de 1000x, (b) e (c) MEV em elétron secundário, aumento de 5000x.

4.1.3 Difração de raios-x

Os picos de difração obtidos na análise de DRX do material como recebido apresentam uma estrutura típica de um material temperado e revenido [80–82]. Como não foi observada a divisão dos picos (110) e (200), a matriz é considerada ferrítica (ccc) ou martensítica de baixa tetragonalidade [83]. Este resultado está de acordo

com o teor de carbono e a elevada temperatura de revenimento do material, pois a baixa concentração de carbono na matriz faz com que razão de parâmetros de rede c/a diminua e os picos se sobreponham [6, 83]. Também foram identificados os picos (111) e (220) de austenita retida (cfc), onde a baixa intensidade demonstra uma fração de fase pequena [80–82].

O pico a 40.29° foi identificado como carbeto do tipo M_7C_3 , com os planos (111) e (110) sobrepostos aos da austenita e ferrita, respectivamente [73]. Já presença da cementita (Fe_3C) foi de difícil detecção, pois seu pico de maior intensidade se encontra muito próximo ao pico (110) da ferrita, o que pode ter sido a causa da maior intensidade do sinal a $2\theta \simeq 45^\circ$.

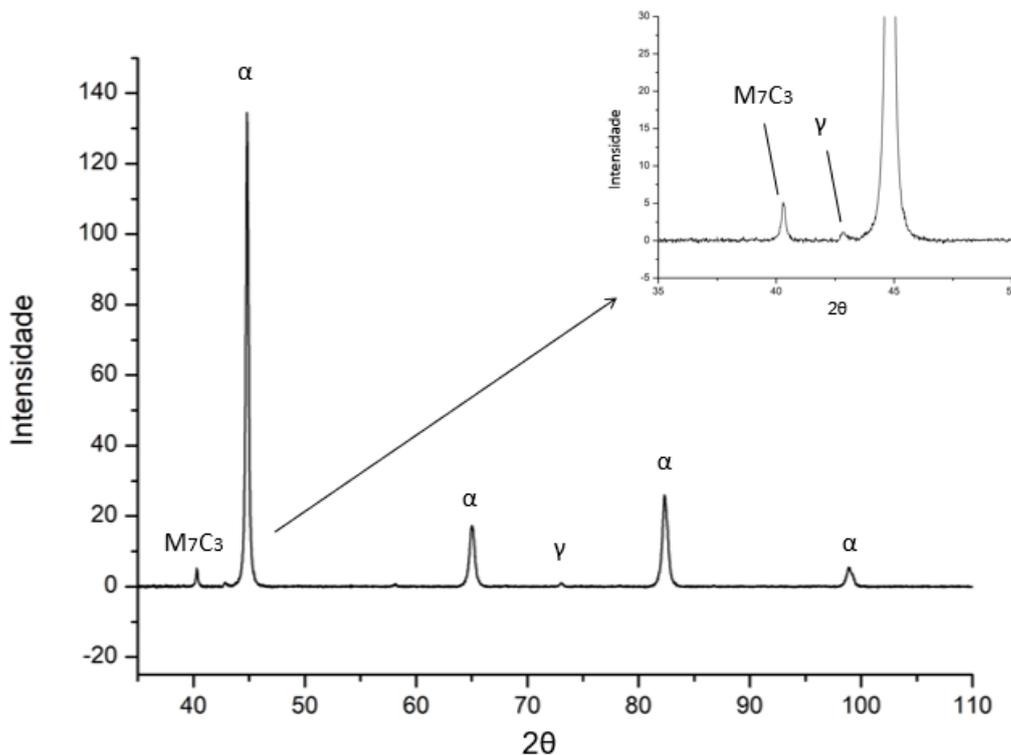


Figura 4.4: Difratograma do material como recebido

4.1.4 Dureza

A dureza ao longo da espessura de parede foi avaliada através de cinco indentações, numeradas em ordem crescente da medição mais próxima à parede interna até a mais próxima à parede externa. Como visto na Tabela 4.1, a dureza média das amostras retiradas do corpo do tubo e da conexão foram 105,5 HRB e 105,0 HRB, respectivamente. Devido à proximidade dos valores obtidos, aliados aos baixos desvios-padrão, pode-se considerar que a microestrutura é uniforme ao longo da espessura do material, com uma temperabilidade adequada à geometria da peça. Além disso, as durezas médias correspondem à especificação do fornecedor.

É importante notar que o teste realizado não é capaz de detectar possíveis variações provenientes das bandas de segregação observadas na Figura 4.1, por ter sido efetuado na superfície transversal. Porém, ainda que testes de microdureza fossem aferidos nas bandas longitudinais ou paralelas à superfície, essa diferença poderia não ser detectável [75].

Tabela 4.1: Dureza Rockwell B

Amostra conexão (corte 3)		Amostra corpo (corte 2)	
Indentação	Dureza (HRB)	Indentação	Dureza (HRB)
1	104,8	1	104,3
2	105,1	2	105,3
3	105,5	3	105,3
4	106,3	4	105,4
5	105,6	5	104,7
Média:	105,5	Média:	105,0
Desvio-padrão:	0,6	Desvio-padrão:	0,5

4.2 Permeação eletroquímica

O estudo da permeação eletroquímica do presente trabalho foi efetuado em duas partes. Primeiramente, uma série de ensaios foram realizados para a determinação das condições de hidrogenação, visando alcançar um fluxo de hidrogênio o mais próximo possível dos testes utilizando soluções NACE saturadas com H_2S . Em seguida, foi feita uma análise aprofundada do comportamento difusional do material, a fim de fornecer resultados completos e confiáveis para uma futura extrapolação para dimensões de serviço.

4.2.1 Estudo das condições de hidrogenação

Influência do eletrólito

Na primeira etapa dos testes de permeação foi feita uma análise das soluções eletrolíticas, onde a mesma corrente catódica foi aplicada em dois eletrólitos diferentes. A Figura 4.5 mostra as curvas obtidas em $NaCl$ 3,5% + ácido acético e H_2SO_4 0,1 M + 2 mg/L As_2O_3 , sob um carregamento catódico de 10mA. Juntamente com os resultados da Tabela 4.2, é possível observar que o fluxo de hidrogênio em solução de H_2SO_4 é cerca de uma ordem de grandeza maior que o obtido em $NaCl$, enquanto a difusividade aparente não se altera com a mudança eletrólito.

O grande aumento do fluxo estacionário em $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{As}_2\text{O}_3$ pode ser explicado pelo pH mais ácido e principalmente pela presença do trióxido de arsênio. Assim como o enxofre, o arsênio atua como um veneno de recombinação que aumenta a taxa de absorção de hidrogênio pela superfície do material [84, 85]. Apesar de neste caso o mecanismo de envenenamento não estar associado ao processo corrosivo como no SSC, o resultado é comprovadamente análogo em termos de permeabilidade, como discutido na Seção 2.3.1 [17].

Sendo assim, a solução H_2SO_4 0,1 M + 2 mg/L As_2O_3 se mostrou mais adequada ao presente estudo, visto que o objetivo é mimetizar a permeação na presença do H_2S e, com o auxílio da aplicação de corrente catódica, se aproximar dos fluxos de hidrogênio reportados na literatura. É importante lembrar que, apesar de também ser tóxico, o trióxido de arsênio ainda é mais seguro de que o H_2S devido à maior facilidade de manipulação de soluções aquosas.

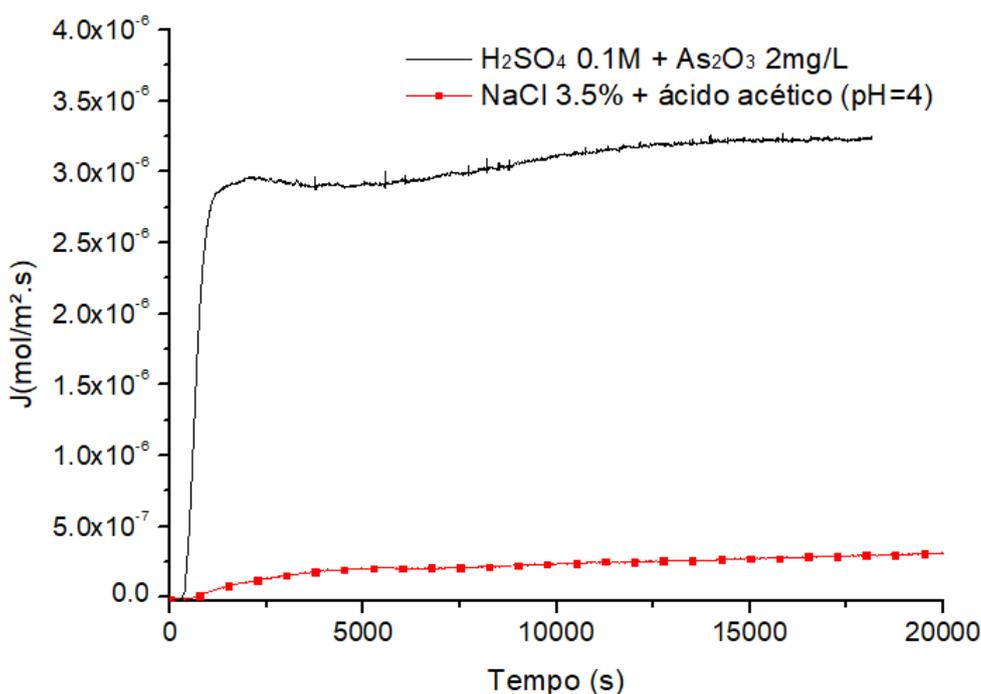


Figura 4.5: Curvas de permeação em diferentes eletrólitos, com carregamento catódico de 10mA. Testes realizados em amostras de 0,5 mm de espessura com área de $4,65 \times 10^{-5} \text{ m}^2$.

Tabela 4.2: Difusividade e fluxo de hidrogênio obtidos em diferentes eletrólitos

Solução	D_{ap} (m ² /s)	J_{∞} (mol/m ² .s)
H_2SO_4 0,1 M + 2 mg/L As_2O_3	$5,76 \times 10^{-11}$	$2,95 \times 10^{-6}$
NaCl 3,5% + ácido acético (pH=4)	$4,12 \times 10^{-11}$	$2,07 \times 10^{-7}$

Influência da corrente catódica

Sabe-se que a corrente catódica aplicada influencia diretamente na fugacidade do hidrogênio na superfície do material e, portanto, no fluxo de permeação. Entretanto, o aumento excessivo da fugacidade pode afetar a eficiência de permeação devido à maior concentração subsuperficial de hidrogênio, que controla a taxa de absorção do mesmo [84]. Com isso, muitas vezes há uma corrente crítica que proporciona o maior fluxo de permeação. Acima dela, a fugacidade se torna muito elevada e a eficiência de absorção do hidrogênio decresce, formando bolhas na superfície.

Por esse motivo, foi realizada uma série de testes com diferentes níveis de carregamento catódico a fim de determinar o valor crítico em solução de H_2SO_4 0,1 M + 2 mg/L As_2O_3 que pode ser utilizado sem afetar o fluxo máximo de hidrogênio. Como pode ser observado na Figura 4.6 o fluxo estacionário limite de $5,19 \times 10^{-6}$ mol/m².s ocorre em 20mA, correspondendo a uma densidade de corrente de 44 mA/cm².

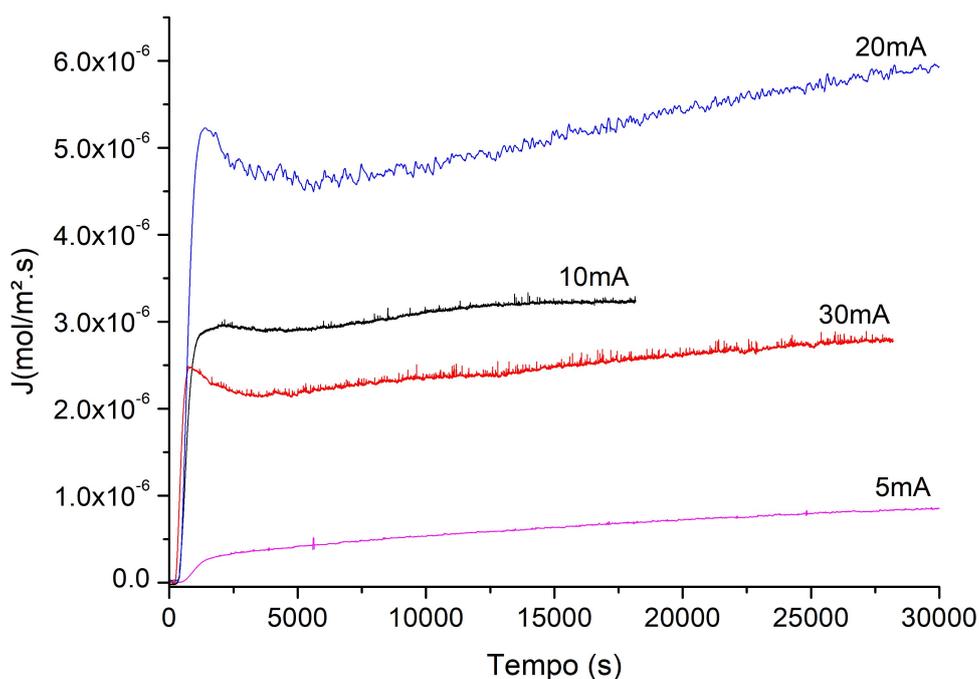


Figura 4.6: Curvas de permeação obtidas sob diferentes carregamentos catódicos. Testes realizados em amostras de 0,5 mm de espessura com área de $4,65 \times 10^{-5}$ m², em solução de H_2SO_4 0,1 M + 2 mg/L As_2O_3 .

Uma vez determinada a condição de maior eficiência de permeação, é preciso analisar a comparação com os fluxos obtidos em permeação livre com H_2S reportados na literatura. Estudos em aços similares ao do presente trabalho utilizaram soluções NACE A saturadas com H_2S , sem aplicação de carregamento catódico [17, 67, 86–89]. Como comparado na Figura 4.7, os fluxos reportados são de aproximadamente

4×10^{-6} a 1×10^{-5} mol/m².s, então os valores obtidos em H₂SO₄ 0,1 M + 2 mg/L As₂O₃ com 20 mA de carregamento catódico se mostraram próximos e foram considerados válidos para uma aproximação.

É importante lembrar que a variação de resultados reportados pelas referências pode ocorrer devido à diferenças microestruturais, provenientes de composição e tratamentos termomecânicos diferentes, e experimentais, como espessura das amostras e teor de H₂S. Entretanto, como todos os fluxos se encontram na mesma ordem de grandeza essas alterações foram consideradas aceitáveis.

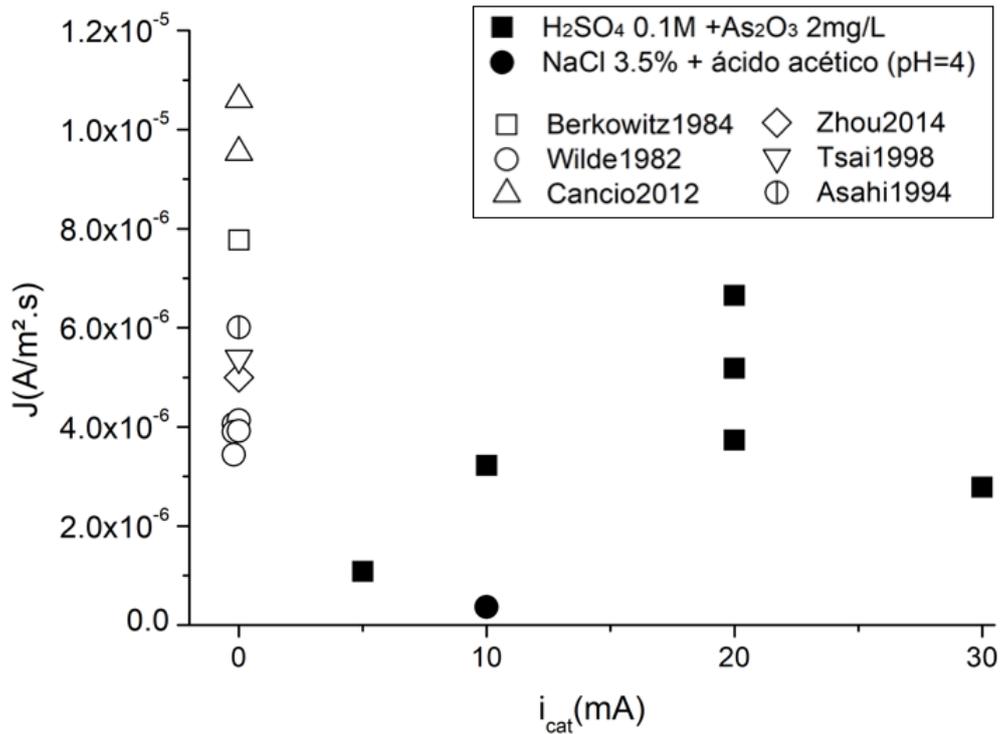


Figura 4.7: Comparação dos fluxos obtidos com as referências em solução NACE saturada com H₂S [17, 67, 86–89].

4.2.2 Estudo do comportamento difusional

Como apresentado na seção 2.2.3, a análise de difusão baseia-se nas leis de Fick, que descrevem o comportamento ideal de difusão do hidrogênio pelo material. Entretanto, sabe-se que aços e outras ligas metálicas em geral possuem aprisionadores que atrasam a difusão e desviam a curva de permeação do comportamento fickiano, o que pode levar a conclusões errôneas ou promover discussões aprofundadas sobre a interação do hidrogênio com a microestrutura do material. Além disso, é preciso avaliar outros fatores que podem influenciar nos resultados de permeação, como as condições de superfície e dimensões da amostra. Sendo assim, apenas após um estudo aprofundado do comportamento difusional é possível extrapolar os resultados

para situações reais de serviço, como ferramentas e estruturas de dimensões maiores.

Variação do fluxo de permeação

As curvas de permeação das amostras de 0,5 mm carregadas catodicamente com uma corrente de 20 mA apresentaram um comportamento como o da Figura 4.8, onde a permeação ocorre rapidamente, mas o fluxo estacionário final não é imediatamente alcançado. Após o estabelecimento de um estado estacionário inicial, o fluxo decai momentaneamente e, após algumas horas, alcança um novo patamar mais elevado que o anterior.

Este comportamento claramente não corresponde ao ideal como o da Figura 2.21, mas materiais bifásicos ou com um efeito de aprisionamento intenso podem apresentar múltiplos estados estacionários, gerando curvas duplo-sigmoidais [90, 91]. No caso dos aços nos quais este fenômeno ocorre devido à ativação de sítios aprisionadores de alta energia, parte do fluxo hidrogênio deixa de ser consumida para a saturação das armadilhas e um novo patamar estacionário é alcançado [91].

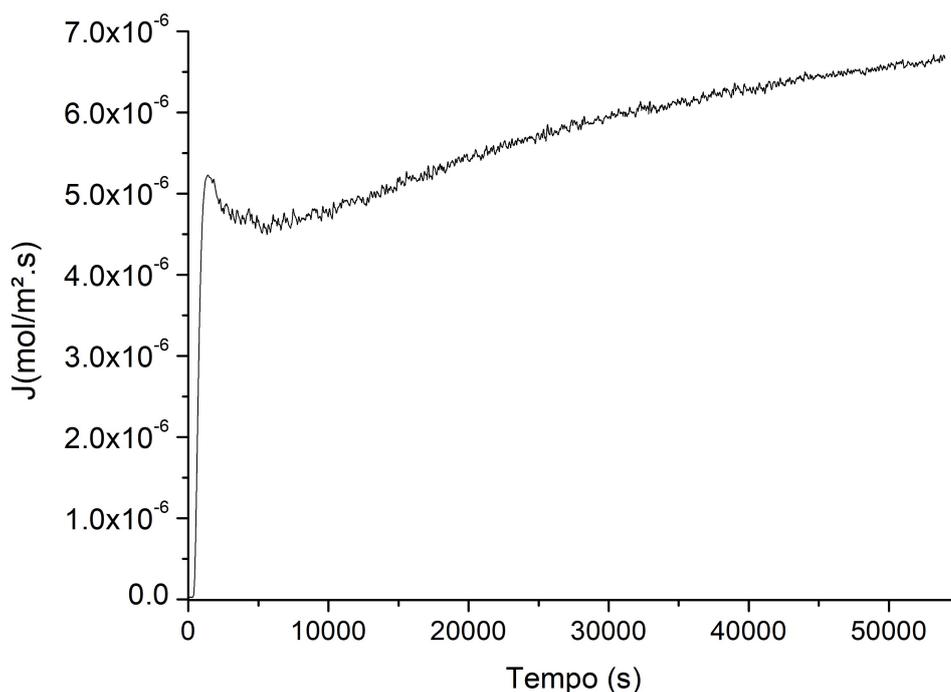


Figura 4.8: Curva de permeação em amostra de 0,5 mm, com aplicação de corrente catódica de 20 mA.

Outros trabalhos relacionam o decaimento do fluxo estacionário à deposição de impurezas na superfície de permeação [21, 84], o que não explica o aumento do fluxo que ocorre em seguida. Entretanto, um estudo sobre a influência variação de concentração superficial de hidrogênio no formato das curvas de permeação indica que o fenômeno pode estar relacionado às condições de superfície. Esta relação está

representada esquematicamente na Figura 4.9, onde o distanciamento de C_1 da concentração esperada C_0 altera as condições de contorno descritas pela Equação 2.17 e, por consequência, um desvio do comportamento ideal descrito pelas leis de Fick. Com isso, as curvas de permeação podem apresentar um ponto máximo ou um atraso no alcance do estado estacionário, como visto na Figura 4.9(c) [21].

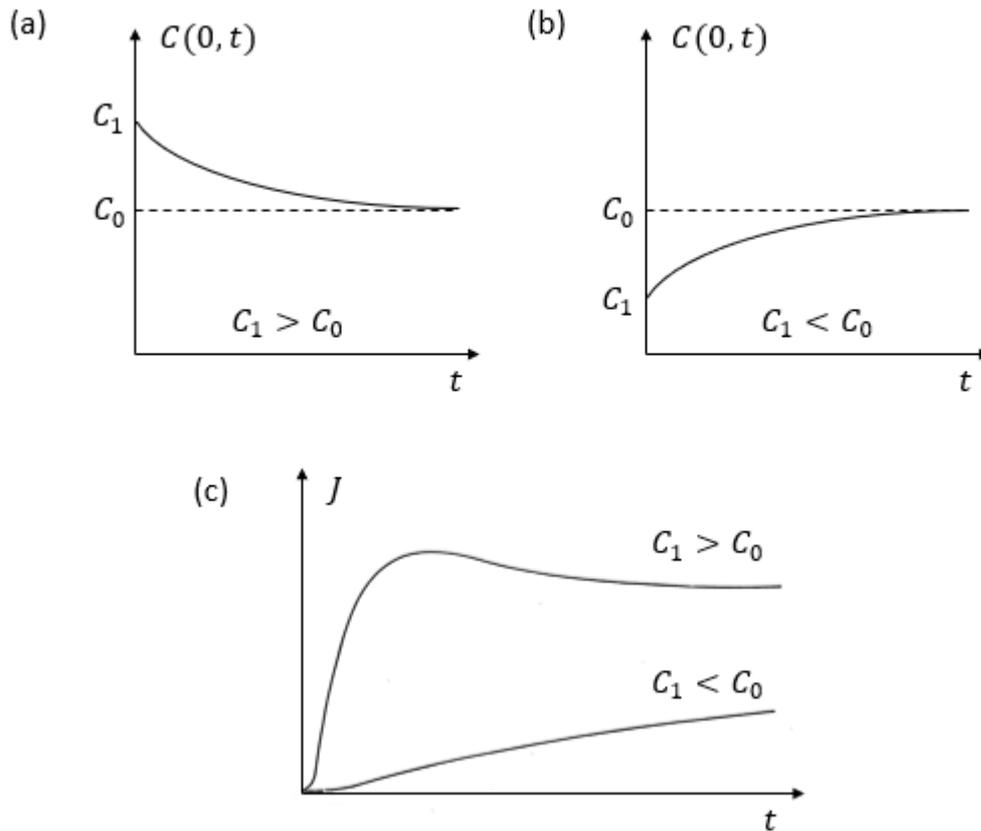


Figura 4.9: Efeitos de superfície na difusão: evolução da concentração superficial $C(l, t)$ em $l=0$ (a e b) e seus respectivos fluxos de permeação (c). Adaptado de [21].

Ambos os mecanismos discutidos podem influenciar nos resultados obtidos. Sabe-se que a alta fugacidade do hidrogênio na superfície pode afetar a eficiência de permeação, onde a rápida saturação da superfície gera um acúmulo de hidrogênio que dificulta a absorção de H pelo material [84]. Este efeito pode ser a causa de uma variação da concentração superficial $C(0, t)$, o que explicaria o ponto de máximo no início do fluxo estacionário. Além disso, de acordo com as análises microestruturais apresentadas na seção 4.1 há indício de uma forte influência dos aprisionadores. Sendo assim, discussões mais aprofundadas podem ser realizadas com o auxílio das análises a seguir.

Discussão da difusividade aparente

Como descrito no item 2.2.2, existem diversos tipos de aprisionadores que atuam de formas diferentes. Enquanto aprisionadores fracos apenas tornam a difusão mais lenta, armadilhas fortes provocam atrasos no início da curva e comportamentos duplo-sigmoidais. Esse comportamento reflete diretamente na difusividade aparente do material, permitindo uma análise aprofundada de acordo com a desvio das curvas do comportamento ideal descrito pelas leis de Fick [92–94]

A Tabela 4.3 exhibe os valores de difusividade aparente das amostras de 0,5 mm, D_b e D_L , obtidos a partir dos tempos iniciais (t_b) e finais (t_L) das curvas de permeação, respectivamente, de acordo com as Equações 2.19. É possível observar que a difusividade da primeira permeação é mais lenta no início da curva, atingindo um valor mais elevado ao se aproximar do estado estacionário. Isso ocorre pelo fato da difusão do hidrogênio nos aços sofrer uma forte influência dos aprisionadores, que retardam o tempo de permeação e promovem uma diminuição da difusividade aparente [92, 93]. Neste caso, a interação do hidrogênio com os aprisionadores fracos gera um aumento do tempo de permeação no início da curva, que resulta em uma diminuição de D_b . Conforme as armadilhas são preenchidas, essa interação diminui e a difusividade cresce. Sendo assim, D_b é mais sensível a características microestruturais e ao longo da saturação dos aprisionadores da microestrutura martensítica revenida, como interfaces de carbeto e contornos de ripa, a difusividade é da ordem de $\sim 10^{-11}$ m²/s. Em seguida, os aprisionadores fracos já não participam da difusão, que ocorre através da matriz ferrítica, e a difusividade passa a ser da ordem de $\sim 10^{-10}$ m²/s. Estes valores correspondem à difusividade aparente de um aço martensítico e de um ferrítico, respectivamente, o que estaria de acordo com a mudança da relevância da densidade de aprisionadores ao longo da permeação [45, 95].

Após a primeira permeação, o carregamento catódico foi interrompido, fazendo com que o hidrogênio difundível saísse do material. Em seguida, uma segunda permeação foi efetuada a fim de avaliar as mudanças de comportamento após o preenchimento dos aprisionadores. Pode-se observar que na repermeação ambas as difusividades se encontram na faixa de $\sim 10^{-10}$ m²/s, indicando que os aprisionadores anteriormente preenchidos já não participam da difusão. Além disso, a segunda permeação ocorre em tempos mais curtos, mostrando uma diminuição do atraso inicial da curva. Isso prova que durante os segundos iniciais da primeira permeação há um grande consumo de hidrogênio para o preenchimento dos aprisionadores fortes, que não atingem a superfície de detecção e portanto não contribuem para um aumento do fluxo de permeação. Este fenômeno já foi investigado em um trabalho utilizando aços 2,25Cr-1Mo-0,25V envelhecidos, comprovando que a área entre as

curvas da Figura 4.10 corresponde ao hidrogênio aprisionado [94].

Tabela 4.3: Valores médios de tempo e difusividade das amostras de 0,5 mm.

	t_b (s)	t_L (s)	D_b (m ² /s)	D_L (m ² /s)
1ª permeação	392	615	$6,9 \times 10^{-11}$	$2,9 \times 10^{-10}$
2ª permeação	92	250	$2,8 \times 10^{-10}$	$6,7 \times 10^{-10}$

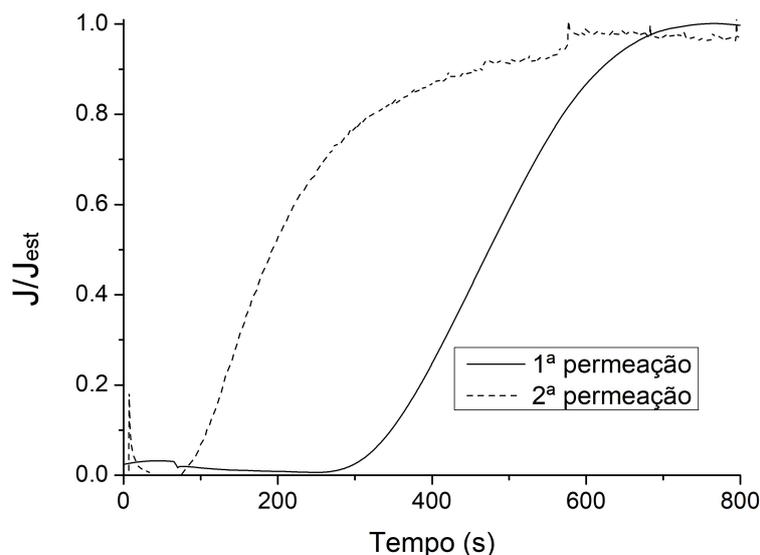


Figura 4.10: Comparação das curvas da primeira e segunda permeação, com normalização do fluxo estacionário.

Influência da espessura

É de grande interesse a utilização de modelos de difusão para o cálculo do perfil de concentração em estruturas, partes e ferramentas de maiores dimensões. Para tal, é imprescindível se basear em dados bem comportados para a extrapolação dos resultados de permeação para situações de serviço. Entretanto, foi constatado em diversos estudos que amostras suficientemente finas podem apresentar desvios consideráveis do comportamento previsto pelas leis de Fick [22–24]. Acredita-se que os principais fatores que aumentam a relevância deste fenômeno seriam a alta fugacidade do meio e a rápida difusividade do material [23, 85, 96], que alteram as condições da superfície de entrada e diminuem a influência da microestrutura na cinética de permeação. Por esse motivo, os testes em espessuras maiores tem como objetivo atingir a confiabilidade necessária para futuras extrapolações dos resultados de difusão.

A Figura 4.11 mostra a comparação entre as curvas de permeação em uma amostra fina (0,5 mm) e uma espessa (2,3 mm) utilizando o mesmo carregamento catódico

de 44 mA/cm^2 , enquanto a Tabela 4.4 relaciona os resultados obtidos. É possível observar uma diminuição do fluxo estacionário com o aumento da espessura, além do maior atraso inicial da curva. De acordo com a Equação 2.10, J é inversamente proporcional a L , fazendo com que este comportamento esteja dentro do esperado. Já o aumento considerável de t_b é compatível com o maior consumo de hidrogênio para o preenchimento dos aprisionadores fortes que, considerando a homogeneidade microestrutural do aço, são proporcionais em número à espessura do material a ser saturado. É importante mencionar que foi observada uma queda suave do fluxo estacionário, mas após cerca de 22 h de teste não houve um segundo aumento da curva como na Figura 4.8 de 0,5 mm. A ausência de uma subida posterior pode indicar uma deposição de impurezas na superfície de carregamento, ou um tempo mais longo que 24 h para o preenchimento completo dos aprisionadores e aumento do fluxo estacionário.

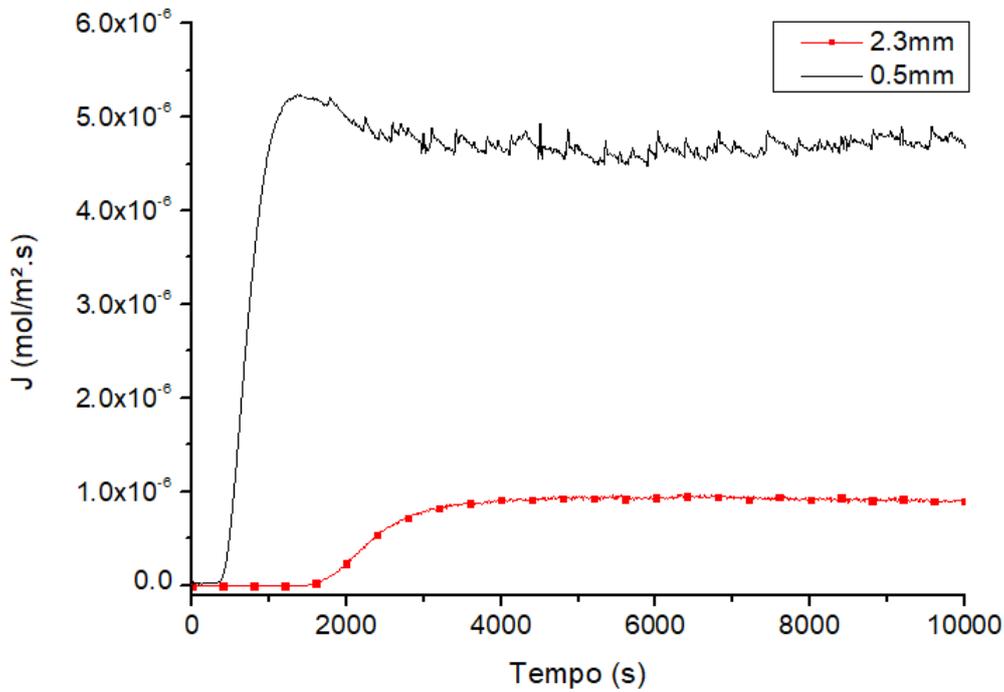


Figura 4.11: Curvas de permeação em 0,5 mm e 2,3 mm, obtidas com a mesma densidade de corrente catódica.

Tabela 4.4: Valores médios de tempo e difusividade das amostras de 0,5 mm e 2,3 mm.

	$J_{m\acute{a}x}(\text{mol/m}^2.\text{s})$	$t_b(\text{s})$	$t_L(\text{s})$	$D_b(\text{m}^2/\text{s})$	$D_L(\text{m}^2/\text{s})$
0,5 mm	$5,07 \times 10^{-6}$	392	615	$6,9 \times 10^{-11}$	$2,9 \times 10^{-10}$
2,3 mm	$9,76 \times 10^{-7}$	1851	2695	$2,3 \times 10^{-10}$	$1,0 \times 10^{-9}$

Por outro lado, o comportamento da difusividade aparente não se mostrou dentro do previsto. Por ser propriedade intrínseca do material, a princípio não deveriam ocorrer alterações se a microestrutura se manteve a mesma. Como observado na Tabela 4.4, a proporção de D_b e D_L apresentou o mesmo comportamento das amostras finas, comprovando que os efeitos de aprisionamento são consistentes. Entretanto, todos os valores de difusividade das amostras espessas são mais elevados em cerca de uma ordem de grandeza. A Tabela 4.5 esquematiza valores reportados na bibliografia que são comparáveis aos resultados obtidos. É possível observar que a menor difusividade da amostra fina se equipara à de um aço martensítico não revenido, superestimando a densidade de aprisionadores. Já a amostra espessa mostra uma difusividade compatível com aços baixa-liga ferríticos-perlíticos, de microestrutura com densidade de defeitos mais próxima a dos aços martensíticos revenidos em altas temperaturas. Essa alteração da densidade aparente de defeitos também é expressa pelas difusividades obtidas por t_L , pois as ligas 2 1/4Cr-1Mo são mais ligadas que o aço X65 e o ferro puro, resultando em um maior aprisionamento. A união destes fatores indica que a espessura de 0,5 mm é insuficiente para uma análise mais significativa da difusão através do volume, onde uma alteração da cinética de permeação resulta em valores de difusividade aparente mais baixos do que a realidade. Isso pode ser reforçado através da comparação com a difusividade aparente de aços martensíticos revenidos de diferentes espessuras, relacionadas na Tabela 4.6. É possível observar que, de modo geral, maiores espessuras resultam em difusividades mais altas, de forma comparável ao constatado no presente estudo.

Tabela 4.5: Referências de difusividade aparente em diferentes aços, em temperatura ambiente.

$D_{ap}(\text{m}^2/\text{s})$	Aço	Microestrutura	Ref.
Referências da amostra fina			
$4,7\text{-}8,3 \times 10^{-11}$	CK60	Martensita	[45]
2×10^{-10}	2 1/4Cr-1Mo	Ferrita	[95]
Referências da amostra espessa			
$7,5 \times 10^{-10}$	X65	Ferrita-perlita	[66]
$1\text{-}2 \times 10^{-9}$	X65/Fe puro	Ferrita	[43]

Tabela 4.6: Difusividades aparentes de aços martensíticos revenidos em diferentes espessuras.

Aço	$D_{ap}(\text{m}^2/\text{s})$	L(mm)	T(°C)	Ref.
Fe-0,45p.%C-1,5p.%Mo	$5,7 \times 10^{-11}$	1	25	[97]
Fe-0,27p.%C-1,03p.%Cr-0,22p.%Mo	$7,3 \times 10^{-11}$	2	25	[67]
P110	$1,2 \times 10^{-10}$	2,1	25	[14]
JIS G 3115 SPV-50Q	$5,2 \times 10^{-10}$	5	25	[89]

A origem deste comportamento ainda está em discussão, mas a maior parte dos autores atribuem o fenômeno a efeitos de cinética de superfície [22, 23]. Como detalhado na Seção 2.2, sabe-se que o processo de entrada e difusão do hidrogênio em um material ocorre em etapas, ilustradas na Figura 4.12(a), e que as Leis de Fick se baseiam em algumas premissas. É dado que o fluxo estacionário (J_{est}) resultante na superfície de saída da membrana depende dos outros fluxos de forma que:

$$J_{est} = J_{diff} = J_{ch} - J_{deg}$$

Onde J_{diff} é o fluxo de difusão através do volume, J_{ch} o fluxo de carregamento na superfície de entrada e J_{deg} o fluxo de dessorção que representa a conversão de hidrogênio absorvido (H_{abs}) em dessorvido (H_{des}). Quando há uma força motriz para a difusão, considera-se que J_{diff} é a etapa lenta e J_{ch}/J_{deg} estão em equilíbrio:

$$J_{diff} \ll J_{ch} \approx J_{deg}$$

Neste caso, as Leis de Fick são obedecidas e a Equação 2.10 ($J.L = D.S$) é verdadeira. Em contrapartida, estudos dizem que quando a espessura da membrana é muito pequena, a difusividade é muito elevada e/ou o carregamento de entrada é muito intenso, J_{ch}/J_{deg} saem do equilíbrio e J_{ch} passa a ser a etapa dominante [22, 23]:

$$J_{diff} \approx J_{ch} \gg J_{deg}$$

Deste modo, J_{diff} deixa de ser a etapa mais lenta e o fluxo resultante J_{est} não é mais regido pela difusão, fazendo com que as Leis de Fick e a Equação 2.10 não sejam obedecidas. A transição entre as duas situações descritas ocorre em uma espessura crítica (L_C), como mostrado na Figura 4.12. Acima de L_C a equação $J.L = D.S$ faz com que a concentração subsuperficial seja constante e J_{diff} proporcional a $1/L_C$. Conforme a espessura decresce, a concentração cai e o fluxo passa a ser constante. Considerando estes conceitos, é possível relacionar a alteração do valor da difusividade obtida em 0,5 mm ao comportamento de membrana fina, como

proposto por outros autores [23, 98]. Além disso, a queda do fluxo estacionário nas amostras espessas não contradiz esta proposição, pois, uma vez ultrapassada a espessura crítica, o fluxo decai linearmente com o aumento da espessura.

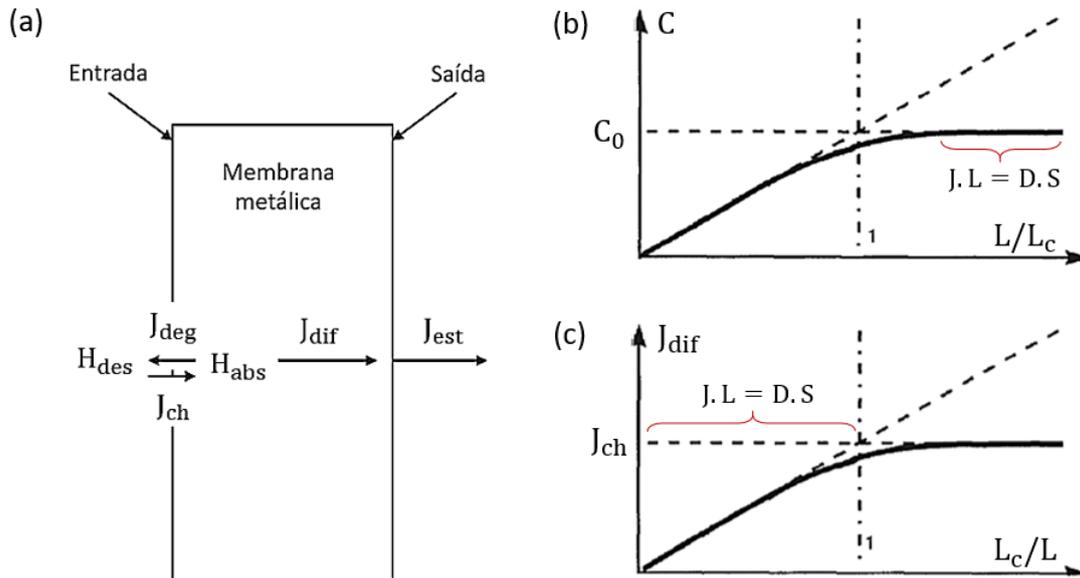


Figura 4.12: Influência da espessura na cinética de permeação. (a) Diferentes fluxos de permeação através de uma membrana. Evolução da concentração subsuperficial de hidrogênio (b) e fluxo de difusão (c), normalizadas de acordo com a espessura crítica L_c . Adaptado de [22].

Em contrapartida, outros autores atribuem o efeito da espessura na mudança do comportamento difusional à presença de uma camada de óxido na superfície de saída do hidrogênio e à adição de defeitos microestruturais durante a preparação metalográfica. Estes fatores geram uma variação da concentração de aprisionadores ao longo da espessura, o que se torna mais relevante em espessuras suficientemente finas. Em um estudo de caso de um aço martensítico realizado por Legrand, Oudriss e Frappart [24], é considerado que a densidade de aprisionadores é constante ao longo da espessura quando o acabamento superficial é da ordem de $3 \mu\text{m}$, mesmo sem deposição de Pd na superfície de saída. A Figura 4.13 mostra influência da espessura na variação do fluxo máximo, difusividade aparente e concentração subsuperficial de hidrogênio neste caso. Pode-se observar que o fluxo máximo apresenta um aspecto análogo ao o previsto pela Figura 4.12, com uma mudança de comportamento em aproximadamente $0,5 \text{ mm}$ (2000 m^{-1}). Já a difusividade aparente mostra um crescimento suave com a espessura, mesmo sem a variação de densidade de aprisionadores ser considerada. Os autores explicam este fenômeno através da menor influência da oxidação da superfície de detecção com o aumento da espessura, onde a menor difusividade da camada de óxido promove uma diminuição do fluxo e da solubilidade

aparente em amostras finas. No entanto, em estudo realizado por Kittel, Ropital e Pellier a queda do fluxo estacionário em um aço martensítico é observada mesmo com a deposição de paládio na superfície de detecção, descartando esta hipótese [22]. Deve-se considerar ainda que a diminuição da solubilidade aparente obtidas nas amostras espessas do presente trabalho, como observado na Tabela 4.7, não é compatível com o previsto por Legrand, Oudriss e Frappart.

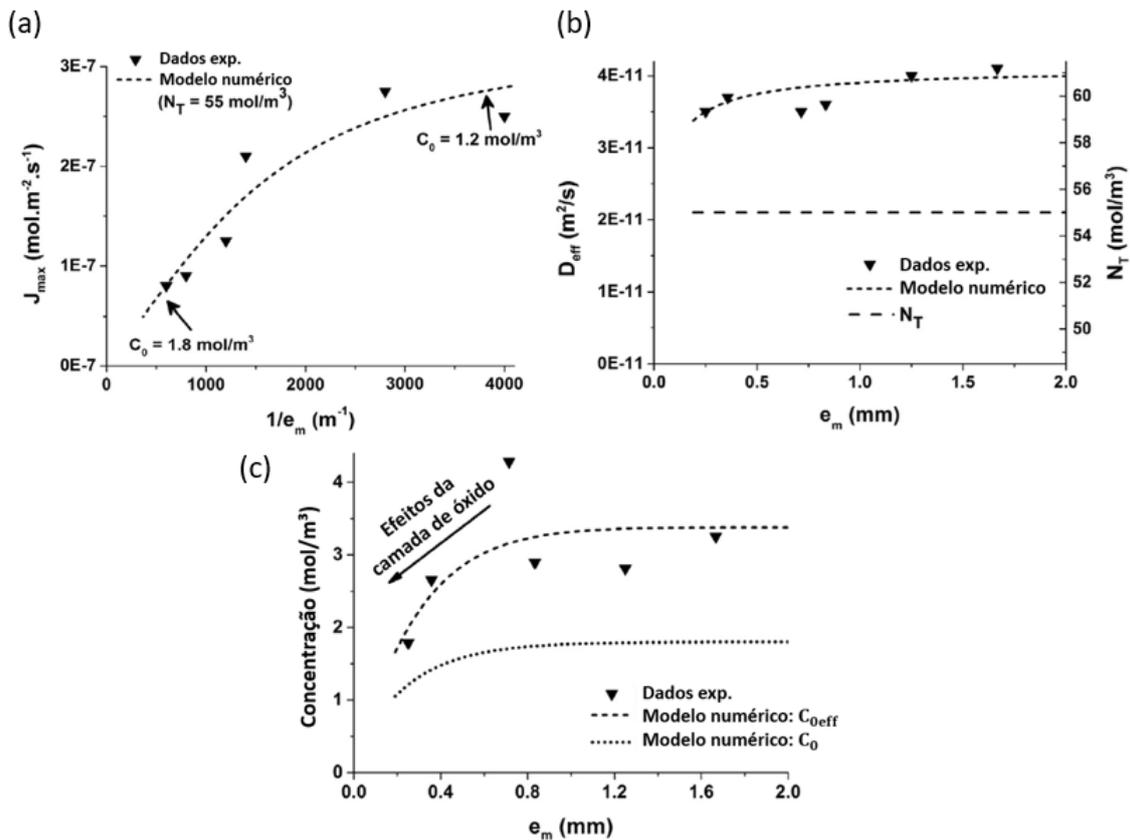


Figura 4.13: Influência da espessura da membrana no fluxo máximo (a), na difusividade aparente (b) e na concentração subsuperficial (c) de um aço martensítico revenido, com acabamento superficial de $3\ \mu\text{m}$ sem deposição de Pd. Adaptado de [24].

A fim de reforçar a discussão, foram realizadas análises das curvas adimensionais obtidas em permeações com diferentes espessuras e carregamentos, exibidas na Figura 4.14. É possível observar que em 0,5 mm o fluxo sofre uma variação significativa no final do estado transiente, estágio onde os aprisionadores supostamente estão preenchidos e sua influência na difusão é mais baixa. Em contrapartida, o início de todas as curvas é coincidente, reforçando a evidência que o tempo de atraso inicial é proporcional a L e, portanto, um aspecto de origem microestrutural. Já as amostras espessas mostraram grande reprodutibilidade ao longo de toda a curva, independente das condições de carregamento catódico. Neste caso, o comportamento consistente

do início ao fim das curvas de permeação comprova a natureza microestrutural dos efeitos observados nas amostras com espessuras acima de 2,3 mm. Sendo assim, considerando os desvios anômalos do comportamento fickiano nas amostras finas, pode-se concluir que se trata de um efeito cinético superficial.

Com base nas discussões aprofundadas a respeito da cinética de permeação, pode-se dizer que nas amostras espessas é garantida a predominância da difusão através do volume e a validade das Leis de Fick. Por outro lado, as amostras finas são as que melhor representam a cinética de entrada do hidrogênio através da superfície. Com isso, espessuras finas são mais adequadas para a determinação da condição de carregamento catódico, enquanto as espessas são ideais para a determinação de parâmetros de difusão. Sendo assim, a espessura crítica na qual ocorre a transição entre estes dois comportamentos se encontra entre 0,5 mm e 2,3 mm.

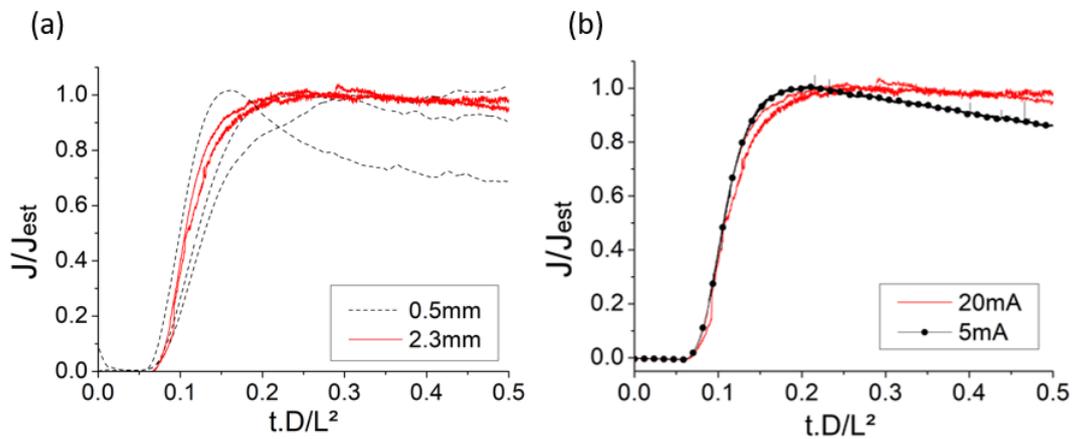


Figura 4.14: Curvas de permeação normalizadas, obtidas com densidade de corrente catódica de 44 mA/cm^2 em diferentes espessuras (a) e com diferentes carregamentos catódicos em amostras espessas de 2,3 mm, 2,5 mm e 3,3 mm (b).

Cálculo da solubilidade

A partir da difusividade aparente e fluxo máximo obtidos é possível calcular a solubilidade do material por meio da Equação 2.10. Como discutido no item 2.2.3, esse valor é referente ao hidrogênio difusível e fracamente aprisionado que participa do equilíbrio dinâmico do H dissolvido no metal. Outra forma de obtenção da solubilidade é através da área abaixo da curva de permeação, como descrito pela Equação 2.20. Pelo fato do cálculo ser baseado na faixa de comportamento transiente, apenas o hidrogênio capaz de se difundir até a superfície de saída é considerado, assim como no caso anterior.

A Tabela 4.7 exhibe os valores de solubilidade das amostras espessas, calculados a partir de t_b (S_b), t_L (S_L) e da área (S_A), com inclusão dos resultados em 0,5 mm para comparação. Devido ao efeito de aprisionamento no início da curva de permeação,

D_b é mais baixa que D_L e, por consequência, S_b se torna mais alta que S_L . A fim de descartar a hipótese de S_b ser superestimada, foi realizado o cálculo de área. Considerando que a espessura e difusividade não variam, pode-se determinar uma relação baseada na Equação 2.19:

$$2t_L = \frac{\pi^2 t_b}{0,76}$$

$$t_{L'} = 6,5t_b \quad (4.1)$$

Sendo $t_{L'}$ o valor corrigido do tempo de alcance do estado estacionário, utilizado para a delimitação da área a ser integrada. A Figura 4.15 mostra a curva de permeação com a indicação de t_L , $t_{L'}$ e área de integração. Como o resultado obtido se aproxima de S_b , foi considerado que estes valores correspondem à solubilidade de hidrogênio difusível e fracamente aprisionado. Já nas amostras de 0,5 mm é possível notar que o cálculo de solubilidade se torna superestimado, o que ocorre devido à baixa difusividade aparente aliada ao fluxo de permeação regido pelo alto carregamento catódico.

Tabela 4.7: Solubilidade do hidrogênio nas amostras de 0,5 mm e 2,3 mm.

	$S_b(\text{mol/m}^3)$	$S_L(\text{mol/m}^3)$	$S_A(\text{mol/m}^3)$
2,3 mm	9,9	2,2	7,7
0,5 mm	45,5	11,0	-

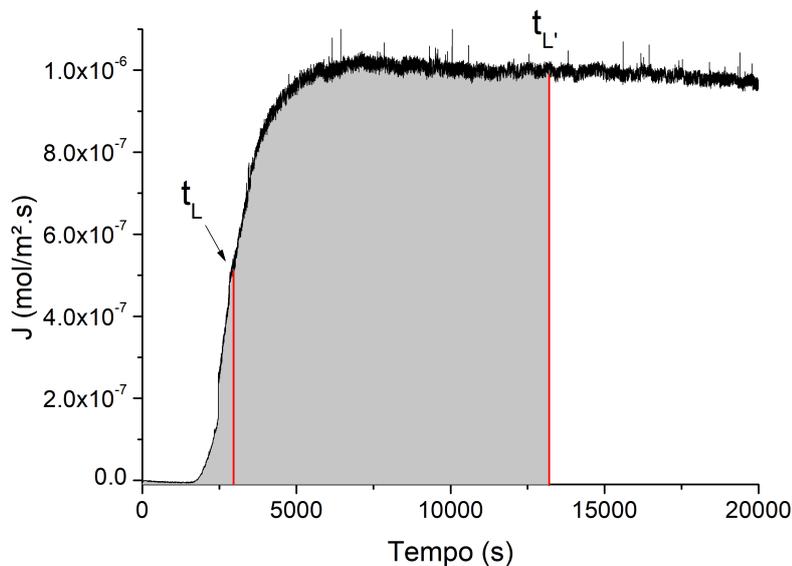


Figura 4.15: Obtenção da área de integração para o cálculo da solubilidade.

4.3 Dessorção térmica programada

4.3.1 Energia de ativação dos aprisionadores

Através dos testes de dessorção térmica das amostras de 0,5 mm foi possível observar a ocorrência de picos em baixa temperatura, de aproximadamente 50°C a 200°C (Figura 4.16), decorrentes da liberação do hidrogênio difusível e fracamente aprisionado. Com base na linearização da Equação 2.22, a posição dos picos e suas respectivas taxas de aquecimento são utilizadas para um ajuste linear, que permite o cálculo da energia de ativação para a dessorção. A Figura 4.17 mostra o ajuste obtido, onde T é a temperatura do centro do pico e ϕ a taxa de aquecimento. O valor calculado $E_a=35,71$ kJ/mol se aproxima das energias de ativação correspondentes à liberação do hidrogênio aprisionado em discordâncias e contornos de ripas de martensita [51], resultado que pode ser considerado compatível com o tratamento térmico e análise microestrutural do material.

Quando utilizadas amostras mais espessas, o processo de dessorção se torna um pouco mais lento devido ao maior tempo necessário para o hidrogênio se difundir até a superfície [99]. Além disso, um maior volume de material permite a inserção de uma concentração de hidrogênio mais elevada, o que facilita a observação dos picos. Isso pode ser constatado através da Figura 4.18, que mostra como a distinção de três picos se torna possível. Com base na baixa temperatura de dessorção, eles podem ser atribuídos ao hidrogênio difusível e aprisionado em diferentes tipos de armadilhas fracas e moderadas, o que estaria de acordo com a energia de ativação calculada para o pico total. Foi observado ainda um aumento na faixa de temperatura de pico para 100°C-300°C por consequência do maior tempo difusional, onde o início e fim da dessorção ocorrem 50°C e 100°C depois, respectivamente, quando comparada ao teste de 0,5 mm sob mesma taxa de aquecimento.

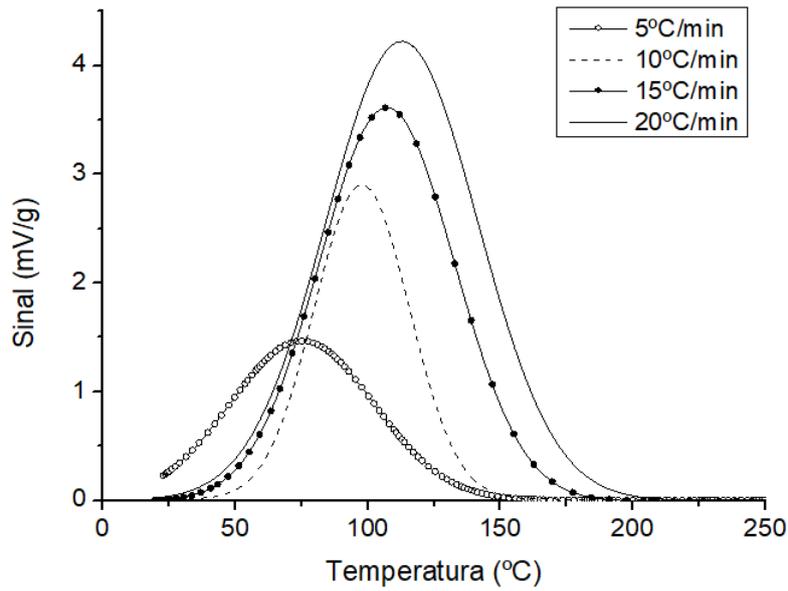


Figura 4.16: Dessorção térmica das amostras de 0,5 mm a diferentes taxas de aquecimento, hidrogenadas por 18 h.

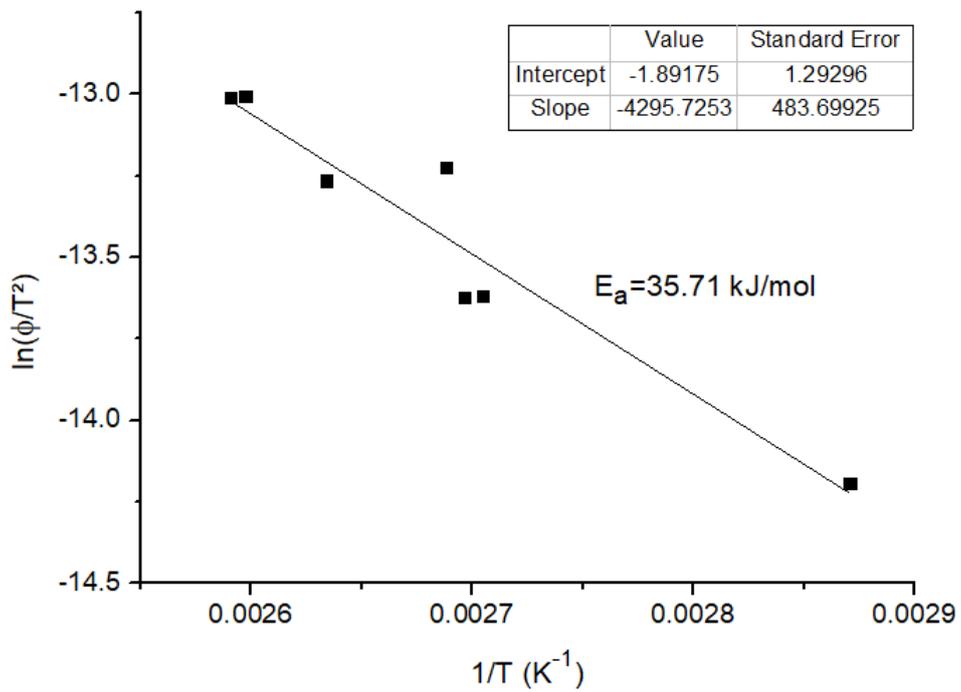


Figura 4.17: Ajuste linear dos picos de dessorção térmica para obtenção da energia de ativação.

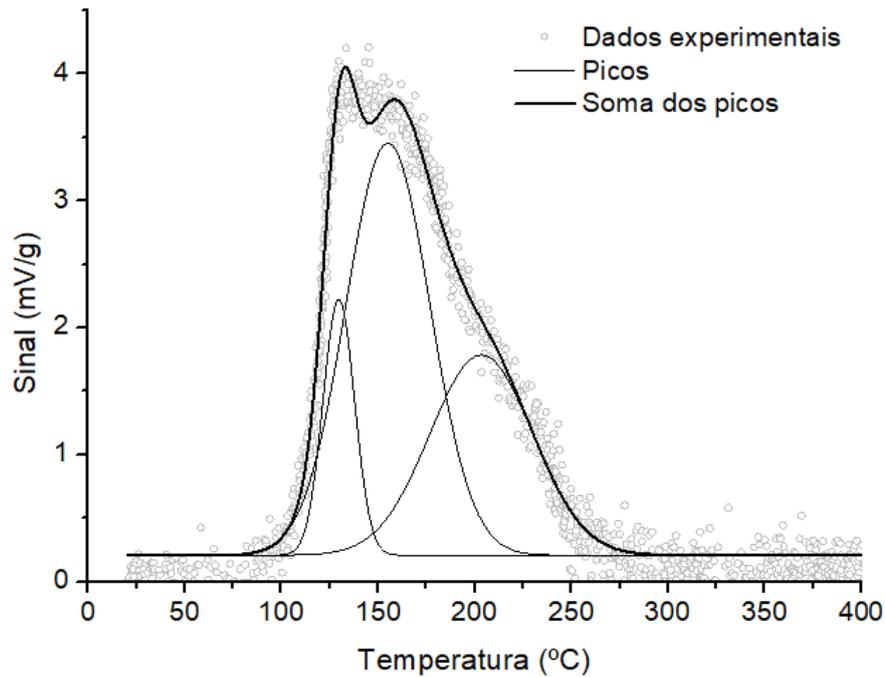


Figura 4.18: Picos de dessorção térmica em função da temperatura, obtidos em amostra de 2,3 mm aquecida a 15°C/min e hidrogenada por 24 h.

4.3.2 Concentração de hidrogênio aprisionado

A partir da área dos picos de dessorção a concentração de hidrogênio atômico liberado pode ser mensurada, como detalhado no item 3.2.4, por meio da Equação 3.1. Os valores obtidos, assim como a comparação com os resultados da permeação eletroquímica, são exibidos na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Comparação da concentração de hidrogênio determinada por dessorção térmica e permeação eletroquímica.

Dessorção térmica		
Espessura	0,5 mm	2,3 mm
Tempo de hidrogenação	18 h	24 h
Concentração H (mol/m ³)	17,7	34,5
Permeação eletroquímica		
Espessura	0,5 mm	2,5 mm
S _b (mol/m ³)	45,5	9,9

A dessorção térmica da amostra de 2,3 mm de espessura apresenta uma concentração de hidrogênio mais elevada do que as de 0,5 mm, o que não estaria de acordo

com os valores de solubilidade aparente obtidos nos testes de permeação. Isso pode ser explicado pela solubilidade das amostras finas ser superestimada devido aos efeitos de superfície que ocorrem na permeação eletroquímica. Além disso, há perda de hidrogênio difusível antes do início do teste de dessorção, o que ocorre de forma mais significativa em amostras finas devido ao menor tempo de difusão do centro até a superfície.

Já nas amostras espessas foi observado que a concentração dessorvida é mais elevada que a solubilidade aparente. Isso pode ser explicado pelo fato da solubilidade aparente calculada através da permeação englobar apenas o hidrogênio difusível e fracamente aprisionado que esteja livre o suficiente para se difundir em temperatura ambiente e ser detectado na superfície de saída. Em contrapartida, os testes de dessorção térmica são capazes de dessorver átomos de hidrogênio que se encontram em aprisionadores mais fortes, liberados apenas em temperaturas mais elevadas. A eficiência da dessorção térmica foi avaliada em um trabalho desenvolvido por Chan [38], no qual foi constatado que um tratamento em vácuo a 680°C por 20 min é capaz de extrair todo o hidrogênio aprisionado em uma microestrutura martensítica revenida, com exceção do H contido em trincas internas. Neste trabalho foi mostrado que uma amostra hidrogenada por 16h utilizando uma solução NACE saturada com H_2S libera cerca de 40 mol/m^3 de hidrogênio, concentração compatível com o resultado da amostra espessa apresentado na Tabela 4.8. Sendo assim, para a comparação dos valores de hidrogênio difusível a temperatura ambiente, uma análise mais aprofundada é necessária.

A fim de avaliar os diferentes tipos de aprisionadores, a Figura 4.19 mostra a curva de dessorção da amostra espessa aquecida a $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, enquanto a Tabela 4.9 exhibe os valores de concentração de hidrogênio obtidos. Comparando com os resultados da Figura 4.18 é possível notar que um dos picos não é visível neste caso e, baseando-se na proximidade da temperatura de centro, pode-se concluir que os primeiros picos das duas figuras são equivalentes. Com isso, o segundo e terceiro pico da Figura 4.18 estão sobrepostos na Figura 4.19, com uma temperatura central intermediária. Portanto, é possível considerar que os picos 1 e 2 correspondem, respectivamente, à dessorção do hidrogênio difusível+fracamente aprisionado e mais fortemente aprisionado. Com isso, pode-se comparar a solubilidade aparente calculada a partir de t_b (Tabela 4.8), o que leva em consideração o aprisionamento fraco, à concentração do primeiro pico de dessorção, mostrando que os valores são coerentes.

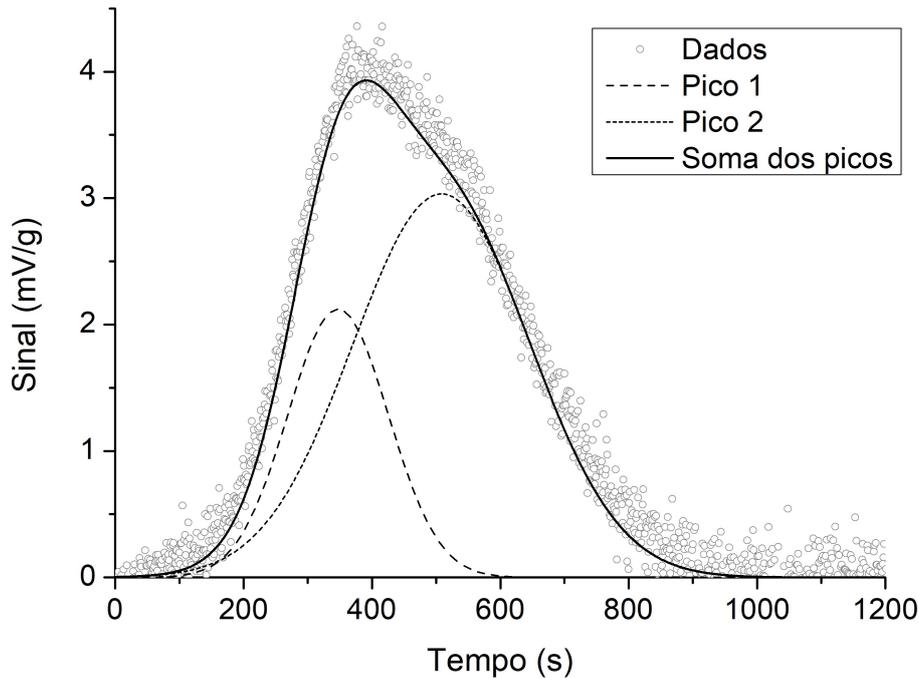


Figura 4.19: Picos de dessorção térmica em função do tempo, obtidos em amostra de 2,3 mm aquecida a 15 °C/min e hidrogenada por 24 h.

Tabela 4.9: Picos de dessorção da amostra espessa.

	Pico 1	Pico 2	Total
Concentração de H (mol/m ³)	9,8	24,7	34,5
Temperatura do pico (°C)	128,9	172,4	

4.4 Análise mecânica

4.4.1 Tração uniaxial

Os resultados de tração da condição como recebido apresentaram um limite de escoamento de 895 MPa, limite de resistência 991 MPa e deformação máxima de 13,1%, valores médios dentro do intervalo especificado pelo fornecedor. Já os corpos de prova hidrogenados a 44 mA/cm² sofreram uma diminuição da ductilidade com o aumento do tempo de hidrogenação, como mostram as curvas exibidas na Figura 4.20. Pode-se observar que com 30 min há uma leve diminuição do alongamento máximo, onde a queda da tensão após o limite de resistência mostra que ocorre empescoamento [100]. Com 50 min ainda há deformação uniforme até a tensão máxima, mas não há a formação de um pescoço significativo. Já em maiores tempos de hidrogenação há pouca ou nenhuma deformação uniforme, indicando

uma perda severa da plasticidade generalizada. O esquema da Figura 4.21 mostra ainda a diminuição da diferença entre as tensões de limite de escoamento e resistência, que, em associação à queda expressiva da deformação máxima, endossa a forte fragilização. O comportamento observado indica que o hidrogênio influencia diretamente na deformação plástica do material, afetando a sua capacidade de empescoamento e deformação uniforme. Como discutido no item 2.2.4, isso ocorre devido à interferência do hidrogênio na formação, movimentação e interação dos defeitos responsáveis pela plasticidade generalizada.

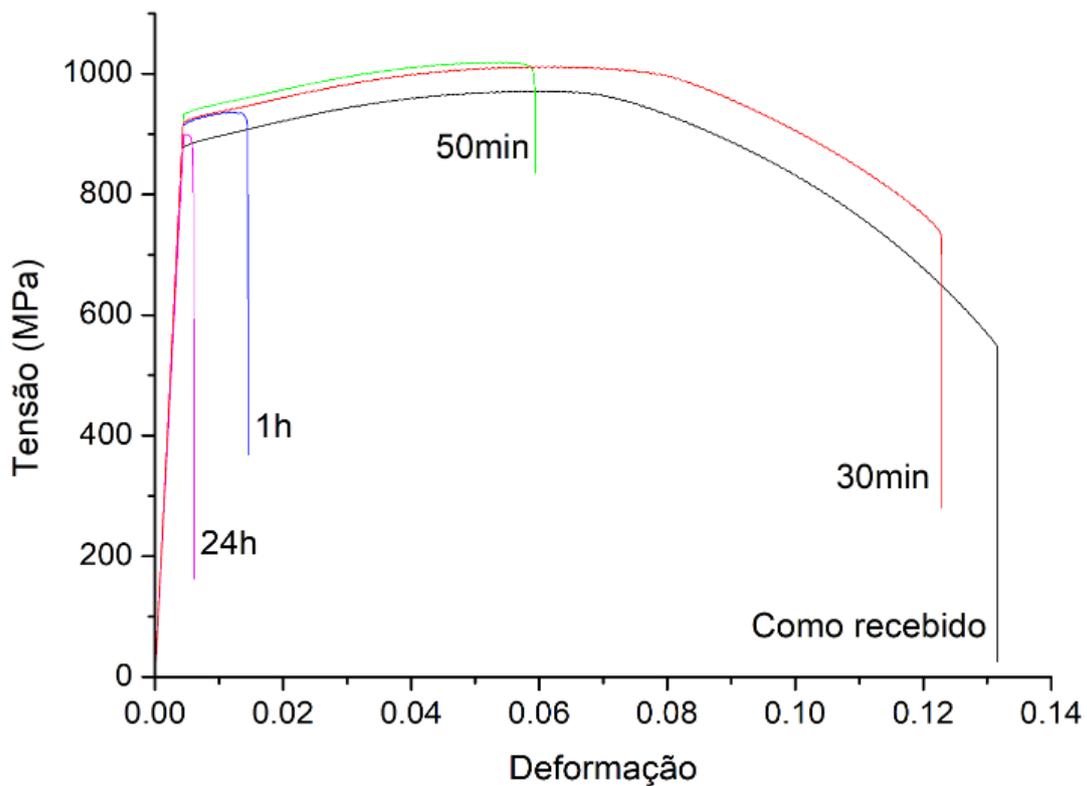


Figura 4.20: Curvas de tração obtidas após diferentes tempos de hidrogenação, com uma corrente catódica de 44 mA/cm².

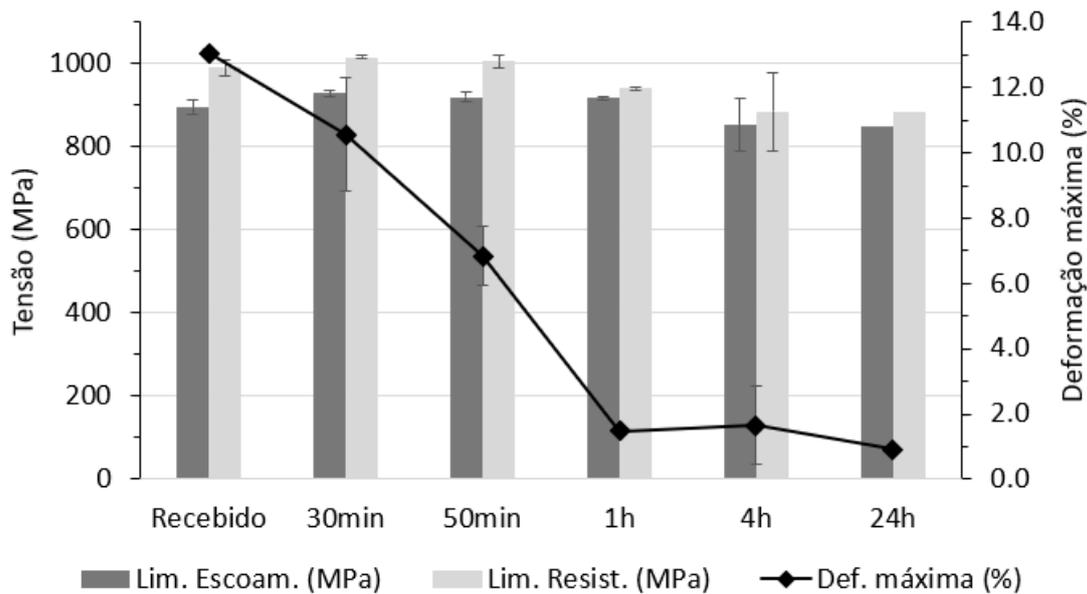


Figura 4.21: Influência do tempo de hidrogenação no limite de escoamento, limite de resistência e deformação máxima.

4.4.2 Fractografias

Após os testes de tração, a análise das superfícies de fratura em microscópio eletrônico de varredura permite um estudo mais aprofundado da interação do hidrogênio com a microestrutura, além da avaliação dos mecanismos de fragilização atuantes. A Figura 4.22 esquematiza as imagens de baixo aumento, de acordo com os tempos de hidrogenação. Pode-se observar que o material como recebido apresenta um empescoamento considerável, mas após 30 min de hidrogenação ele diminui significativamente e a fratura começa a apresentar um aspecto frágil próximo à borda. Já com 50 min de hidrogenação, o empescoamento se torna praticamente imperceptível e a superfície de fratura já mostra uma aparência frágil. A partir de 1 h não há sinais de ductilidade generalizada, até que com 4 h começam a surgir grandes trincas na superfície de fratura.

As imagens obtidas na região central dos corpos de prova exibidas na Figura 4.23 mostram com mais detalhes a transição de uma boa ductilidade para uma aparência fortemente frágil. É possível observar que na ausência do hidrogênio as microcavidades, características de fraturas dúcteis (dimples), são numerosas e profundas, mas se tornam mais rasas com 30 min de hidrogenação. Nas condições de 50 min e 1 h os dimples já são menos numerosos, rasos e de maior diâmetro, distribuídos de forma heterogênea em uma superfície de fratura de aspecto misto de intergranular e dúctil. Por fim, a partir de 4 h de hidrogenação há pouco ou nenhum sinal de ductilidade, com fratura por quasi-clivagem, apresentando trincas nos contornos de grãos de austenita prévia e entre as ripas de martensita.

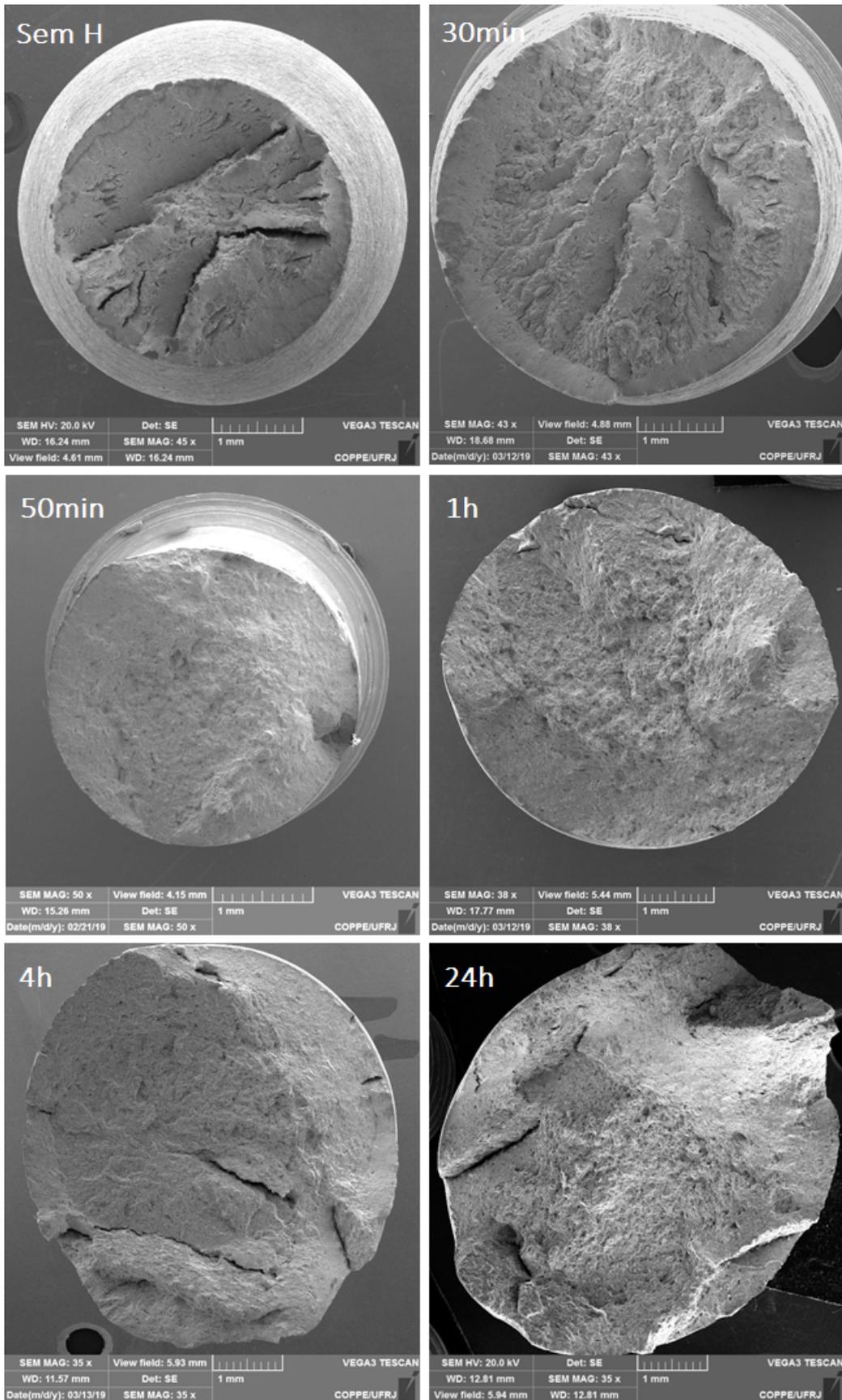


Figura 4.22: Superfícies de fratura obtidas após diferentes tempos de hidrogenação. MEV por elétrons secundários.

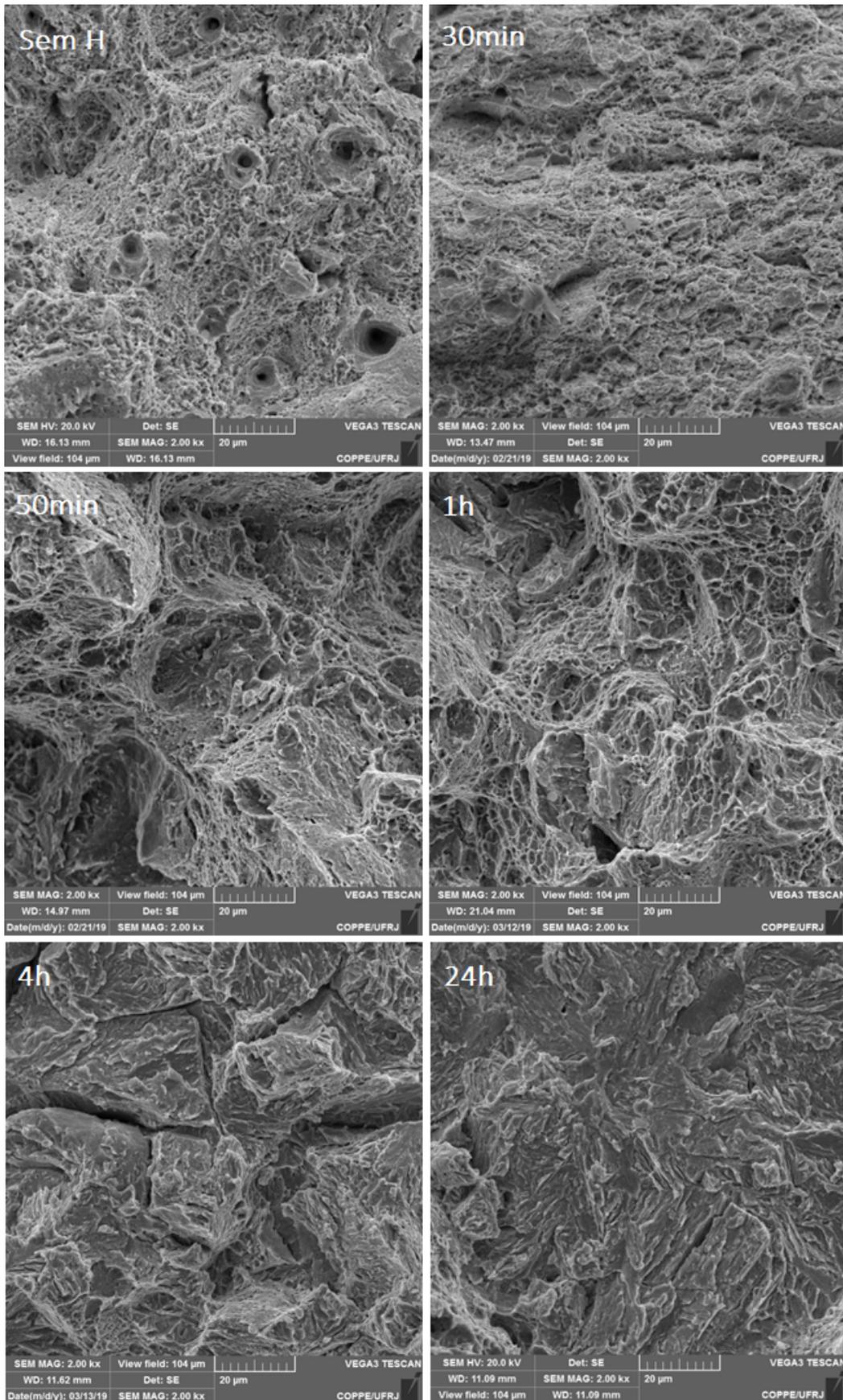


Figura 4.23: Região central das superfícies de fratura obtidas após diferentes tempos de hidrogenação. MEV por elétrons secundários, aumento de 2000x.

Além dos aspectos gerais descritos, foi constatado que houve atuação de diversos mecanismos de fragilização, devido às diferentes interações do hidrogênio com a microestrutura heterogênea característica do aço. As Figuras 4.24, 4.25 e 4.26 mostram alguns exemplos de fratura frágil encontradas, indicando o tempo de hidrogenação e região de ocorrência. Próximo à borda dos corpos de prova hidrogenados por 30 min foi possível observar pequenas regiões de fratura por quasi-clivagem, que, juntamente à diminuição dos dimples, contribuiriam para uma leve perda de ductilidade. Na condição de 50 min estas regiões ocorreram em maior área, além de serem identificados inúmeros olhos de peixe. Caracterizadas pela forma radial com uma inclusão no centro, estas fraturas são geradas pelo acúmulo do hidrogênio na interface das inclusões [11, 94]. Já em maiores tempos de hidrogenação, as fraturas se tornaram predominantemente por quasi-clivagem, sendo possível a observação de microtrincas e serrilhados característicos. Muito recorrente em falhas por hidrogênio, este tipo de fratura é nomeado desta forma por não ocorrer nos planos de clivagem e apresentar um efeito macroscopicamente frágil. Entretanto, estudos comprovaram que este mecanismo está relacionado a fenômenos dúcteis, onde microtrincas ou microvazios nucleiam e crescem na interseção de bandas de deslizamento. Acredita-se que o papel do hidrogênio neste tipo de falha é intensificar as bandas, reduzir a tensão necessária para formar os vazios e acelerar o seu crescimento, através de mecanismos como o HELP, HEDE e mecanoquímica de decoesão interfacial [51, 101].

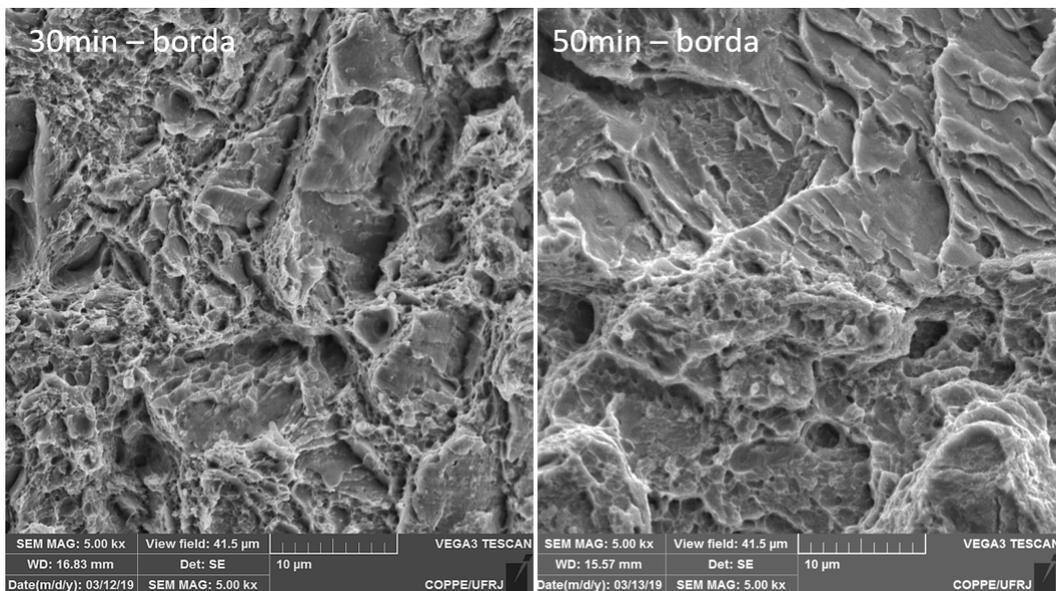


Figura 4.24: Regiões de fratura plana obtidas após 30 min e 50 min de hidrogenação. MEV por elétrons secundários, aumento de 5000x.

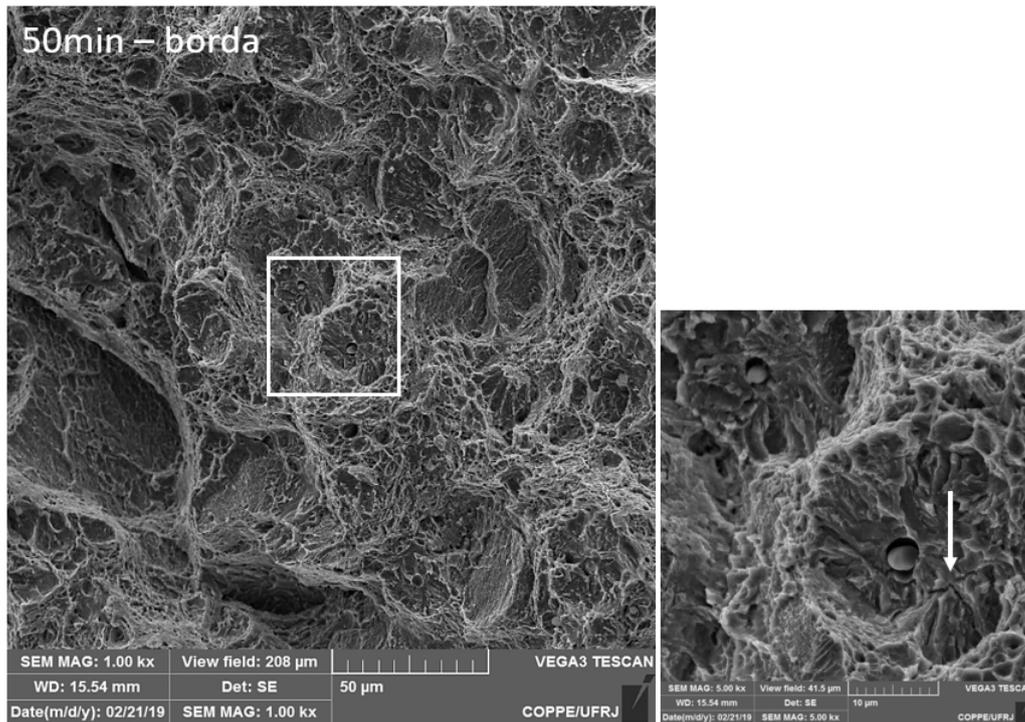


Figura 4.25: Olhos de peixe observados após 50 min de hidrogenação. A região demarcada é mostrada em maior aumento, enquanto a seta aponta as microtrincas. MEV por elétrons secundários, aumentos de 1000x e 5000x.

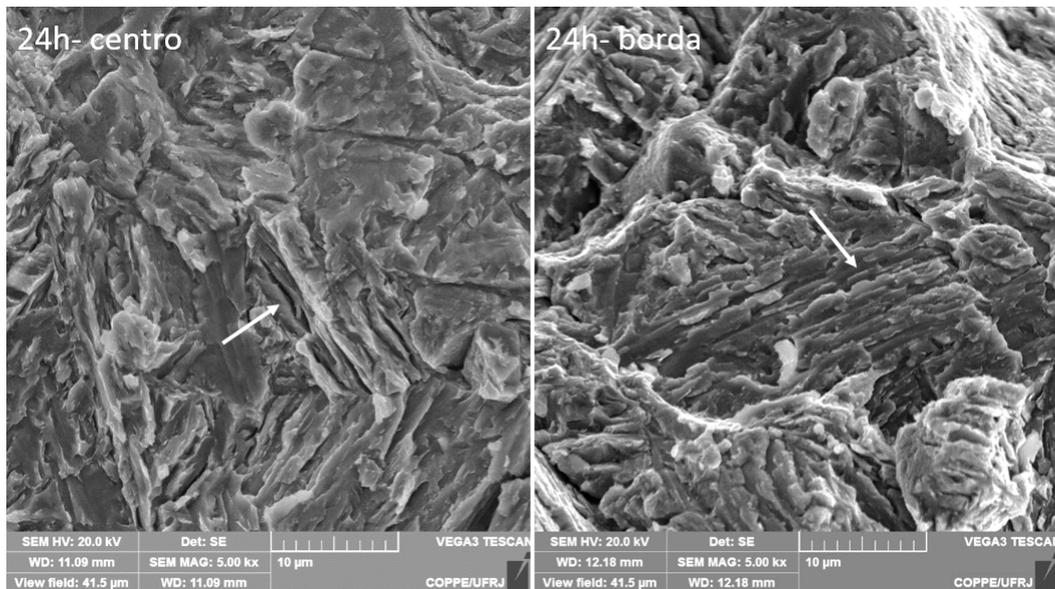


Figura 4.26: Observação de trincas nos contornos de ripas de martensita e serrilhados característicos da fratura por quasi-clivagem, nas condições de 24 h de hidrogenação. MEV por elétrons secundários, aumento de 5000x.

Capítulo 5

Considerações finais

Em condições análogas às obtidas em testes de permeação utilizando as soluções da norma NACE TM0177 [13] saturadas com H_2S , o material estudado apresenta uma forte fragilização a partir de apenas 1 h de hidrogenação, o que seria um período de tempo de serviço extremamente curto. Portanto, é preciso salientar algumas considerações importantes, sabendo que este aço já é utilizado em aplicações com H_2S . Primeiramente, é importante lembrar que experimentos realizados após uma preparação superficial eliminam muitas variáveis que poderiam interferir na interpretação dos resultados, mas costumam gerar condições mais severas que a realidade. Isso ocorre devido à ausência de fatores que diminuiriam a absorção de hidrogênio pelo material, como camadas de óxido, graxa e óleos por exemplo. No caso dos testes em H_2S , apenas a formação de camadas de sulfeto de ferro influencia no fluxo resultante de permeação, sendo, portanto, o único fator considerado na condição de carregamento catódico utilizada. Outros aspectos importantes são a temperatura e tensão de serviço, que não foram considerados neste estudo. Em poços com temperatura mais elevada, fora do limite crítico da Figura 2.8, a difusividade e solubilidade do hidrogênio no material se alteram e modificam as condições de fragilização. Além disso, as solicitações mecânicas de serviço se encontram dentro do limite elástico, fazendo com que a interação do hidrogênio com os defeitos microestruturais durante a deformação plástica seja minimizada.

Quanto à determinação da espessura crítica, seria necessário um maior número de testes para a discretização do intervalo estudado e obtenção de um valor de L_c mais preciso. Entretanto, foram selecionadas espessuras consideradas seguramente elevadas, suficientes para a garantia de uma espessura acima do valor crítico, que não acarretassem em testes demasiadamente longos. Isso foi possível devido à alta difusividade deste aço, mas em outros casos pode haver uma limitação de duração dos ensaios e, conseqüentemente, a necessidade de cautela na escolha de espessuras. Além disso, amostras excessivamente espessas geram um problema de difusão, onde maiores áreas de permeação são necessárias para a garantia de uma difusão

unidirecional [102].

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, algumas sugestões de trabalhos futuros podem ser feitas:

- Validação da difusão, aprisionamento e fragilização pelo hidrogênio na temperatura de serviço.
- Estudo esquematizado da influência da microestrutura e difusividade de diferentes aços na espessura crítica, a fim de determinar padronizações a serem utilizadas em estudos comparativos.
- Análise aprofundada da influência dos fatores ambientais na espessura crítica, como solução eletrolítica, corrente catódica, pH, pH_2S , temperatura etc.
- Simulação dos perfis de concentração de hidrogênio nos corpos de prova de tração, a fim de avaliar a concentração crítica para a fragilização.
- Adequação dos resultados às condições da norma NACE, com hidrogenação sob tensão/deformação constante, para a complementação dos testes padronizados com informações quantitativas.

Capítulo 6

Conclusões

1. No estudo das condições de carregamento foi constatado que a fugacidade da solução de H_2SO_4 0,1 M + 2 mg/L As_2O_3 é consideravelmente mais elevada que em NaCl 3,5% + ácido acético com pH=4, devido à presença do veneno de recombinação à base de arsênio. Com o ajuste da corrente catódica foi possível obter fluxos de permeação bastante elevados, alcançando valores compatíveis com as referências de permeação livre em H_2S . Sendo assim, o carregamento catódico selecionado para ser utilizado em todos os estudos eletroquímicos foi de 44 mA/cm² em solução de H_2SO_4 0,1 M + 2 mg/L As_2O_3 .
2. Quanto à influência da espessura da membrana metálica nos ensaios de permeação, foi constatado que as amostras de 0,5 mm apresentaram um comportamento de membrana fina. Isso ocorre devido ao fluxo de carregamento mais importante que o fluxo de difusão, fazendo com que as condições cinéticas estejam fora do domínio das Leis de Fick e o fluxo de permeação seja regido pelo carregamento catódico. Com isso, as difusividades aparentes em 0,5 mm aparentam ser mais baixas que o real, resultando em um efeito de aprisionamento superestimado. Portanto, apesar de serem excelentes para a determinação das condições de hidrogenação, as amostras finas não são adequadas para a avaliação do comportamento difusional. Já as amostras espessas se mostraram dentro do domínio das Leis de Fick, com um comportamento consistente verificado através das curvas adimensionais. Isso comprova que a espessura crítica de transição entre os efeitos de membrana fina e espessa se encontra entre 0,5 mm e 2,3 mm.
3. A difusividade aparente da amostra espessa aumenta do valor inicial de $2,3 \times 10^{-10}$ m²/s para $1,0 \times 10^{-9}$ m²/s no fim do estado transiente. Os coeficientes iniciais correspondem aos valores reportados na literatura para membranas espessas de aços martensíticos revenidos. Já as difusividades finais são comparáveis à do ferro puro e aços ferríticos baixa liga, pois os aprisionadores

deixam de participar da difusão. Em seguida, a partir de D_b foi calculada a solubilidade aparente, onde o teor de $9,9 \text{ mol/m}^3$ corresponde ao hidrogênio difusível e fracamente aprisionado. Este valor é compatível com a solubilidade calculada a partir da área abaixo da curva de permeação até t_L corrigido, comprovando sua validade.

4. Os testes de dessorção térmica mostraram que a liberação do hidrogênio ocorre na faixa de 50°C a 300°C , com uma leve variação de acordo com a espessura da amostra. A energia de ativação calculada foi de $35,7 \text{ kJ/mol}$, valor compatível com a liberação do hidrogênio aprisionado em discordâncias e contornos de ripas de martensita. A concentração total dessorvida da amostra de $2,3 \text{ mm}$ foi de $34,5 \text{ mol/m}^3$, o que está de acordo com a bibliografia. Além disso, o teor de $9,8 \text{ mol/m}^3$ correspondente ao pico de hidrogênio difusível e fracamente aprisionado se mostrou muito condizente com o valor de solubilidade aparente.

Referências Bibliográficas

- [1] ESAKLUL, K. A. “Hydrogen damage”. In: *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*, Elsevier Ltd, pp. 315–340, 2017. ISBN: 9780081011058. doi: 10.1016/B978-0-08-101105-8.00013-9. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081011058000139>>.
- [2] KANE, R. D., CAYARD, M. S. “Roles of H₂S in the behavior of engineering alloys: a review of literature and experience”, *Corrosion*, v. 98, n. 274, pp. 28, 1998.
- [3] KING, R. A. “Sulfide stress cracking”. In: *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*, Elsevier Ltd, pp. 271–294, 2017. ISBN: 9780081011058. doi: 10.1016/B978-0-08-101105-8.00011-5. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-101105-8.00011-5>>.
- [4] FÉ, A. L. “Alta produtividade do pré-sal turbina gastos com P&D”, *Valor econômico*, jan 2019. Disponível em: <<https://www.valor.com.br/empresas/6088035/alta-produtividade-do-pre-sal-turbina-gastos-com-pd>>.
- [5] WILLIAM D. CALLISTER, J., DAVID G. RETHWISCH. *Materials science and engineering: An introduction*. John Wiley & Sons, Inc, 2010. ISBN: 9780471736967. doi: 10.1016/0261-3069(91)90101-9.
- [6] Totten, G. E. (Ed.). *Steel heat treatment - Metallurgy and technologies*. Taylor & Francis Group, LLC, 2007.
- [7] ASM HANDBOOK COMMITTEE. *ASM Handbook, Volume 4, Heat Treating*. ASM International, 1991. ISBN: 0-87170-379-3.
- [8] CRAIG, B. D., KRAUSS, G. “The structure of tempered martensite and its susceptibility to hydrogen stress cracking”, *Metallurgical Transactions A*, v. 11, n. 11, pp. 1799–1808, 1980. ISSN: 03602133. doi: 10.1007/BF02655095.

- [9] CRAIG, B. “Metallurgical Limits to Increasing Tubular Strength While Maintaining SSC Resistance”, *SPE International*, , n. 97580, 2005.
- [10] TAU, L., CHAN, S., SHIN, C. “Hydrogen enhanced fatigue crack propagation bainitic and tempered martensitic steel”, *Corrosion Science*, v. 38, n. 11, pp. 2049–2060, 1996. ISSN: 0010938X. doi: 10.1016/S0010-938X(96)89123-2. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X96891232>>.
- [11] COLOMBO, C., FUMAGALLI, G., BOLZONI, F., et al. “Fatigue behavior of hydrogen pre-charged low alloy Cr-Mo steel”, *International Journal of Fatigue*, v. 83, pp. 2–9, 2015. ISSN: 01421123. doi: 10.1016/j.ijfatigue.2015.06.002.
- [12] VERGANI, L., COLOMBO, C., GOBBI, G., et al. “Hydrogen effect on fatigue behavior of a quenched&tempered steel”, *Procedia Engineering*, v. 74, pp. 468–471, 2014. ISSN: 18777058. doi: 10.1016/j.proeng.2014.06.299. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2014.06.299>>.
- [13] NACE INTERNATIONAL. “TM0177 - Test Method Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S”. 2005.
- [14] VERA, J., CASE, R., CASTRO, A. “The relationship between hydrogen permeation and sulfide stress cracking susceptibility of OCTG materials at different temperatures and pH values”, *Corrosion*, , n. 47, 1997.
- [15] MARGOT-MARETTE, H., BARDOU, G., CHARBONNIER, J. C. “The application of the slow strain rate test method for the development of linepipe steels resistant to sulphide stress cracking”, *Corrosion Science*, v. 27, n. 1986, pp. 1009–1026, 1987.
- [16] HENTHORNE, M. “The Slow Strain Rate Stress Corrosion Cracking Test - a 50 Year Retrospective”, *Corrosion*, v. 9312, n. December, pp. 1–33, 2016.
- [17] BERKOWITZ, B. J., HEUBAUM, F. H. “The Role of Hydrogen in Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steels”, *Corrosion*, v. 40, n. 5, pp. 240–245, 1984. ISSN: 0010-9312. doi: 10.5006/1.3581948. Disponível em: <<http://corrosionjournal.org/doi/abs/10.5006/1.3581948>>.
- [18] LEE, J.-Y. “Hydrogen Trapping Phenomena in Metals with bcc and fcc Crystal Structures by Thermal Analysis Technique*”, *Surface and Coatings Technology*, , n. 28, pp. 301–314, 1986.

- [19] BOES, N., ZOCHNER, H. “Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals”, *Journal of the Less-Common Metals*, v. 49, pp. 223–240, 1976.
- [20] MOLTER, D. *Estudo da fragilização por hidrogênio de um aço inoxidável super martensítico através da teoria da redução da energia interfacial*. Tese de Doutorado, UFRJ, 2017.
- [21] JEROME, M. *Contribution à l'étude, par la méthode électrochimique, de la diffusion de l'hydrogène cathodique dans le fer. Applications au chromage dur et l'étude d'inhibiteurs*. Tese de Doutorado, Université Pierre et Marie Curie, 1976.
- [22] KITTEL, J., ROPITAL, F., PELLIER, J. “Effect of Membrane Thickness on Hydrogen Permeation in Steels During Wet Hydrogen Sulfi de Exposure”, *Corrosion*, , n. October, pp. 788–799, 2008. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(82\)90217-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(82)90217-6)>.
- [23] CROLET, J. “Re-interpretation of the measurements of hydrogen permeation”, *La Revue de Métallurgie*, pp. 501–518, 2001.
- [24] LEGRAND, E., OUDRISS, A., FRAPPART, S., et al. “ScienceDirect Computational analysis of geometrical factors affecting experimental data extracted from hydrogen permeation tests : III e Comparison with experimental results from the literature”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 2, pp. 1145–1155, 2013. ISSN: 0360-3199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.099. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.099>>.
- [25] ABBASCHIAN, R., ABBASCHIAN, L., REED-HILL, R. E. *Physical Metallurgy Principles*. Cengage Learning, 2009.
- [26] KRAUSS, G. “Tempering of martensite in carbon steels”. In: *Phase transformations in steels: Volume 2: Diffusionless transformations, high strength steels, modelling and advanced analytical techniques*, Woodhead Publishing Limited, pp. 126–150, 2012. doi: 10.1533/9780857096111.1.126. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1533/9780857096111.1.126>>.
- [27] BRAMFITT, B. L., BENSCOTER, A. O. “Introduction to Steels and Cast Irons”. In: *Metallographer's Guide: Irons and Steels*, ASM International, cap. 1, pp. 1–10, 2002.

- [28] BRAMFITT, B. L., HOMER RESEARCH LABORATORIES, BETHLEHEM STEEL CORPORATION. “Structure / Property Relationships in Irons and Steels”. In: *Metals Handbook Desk Edition*, 2 ed., ASM International, pp. 153–173, 1998.
- [29] KRAUSS, G. “Tempering of Lath Martensite in Low and Medium Carbon Steels: Assessment and Challenges”, *Steel Research International*, v. 88, n. 10, pp. 1–18, 2017. ISSN: 16113683. doi: 10.1002/srin.201700038.
- [30] WOOD, W. E. “Effect of heat treatment on the fracture toughness of low alloy steels”, *Engineering Fracture Mechanics*, v. 7, pp. 219–234, 1975.
- [31] PARKER, E., ZACKAY, V. “Enhancement of fracture toughness in high strength steel by microstructural control”, *Engineering Fracture Mechanics*, v. 5, n. 1, pp. 147–165, 1973. ISSN: 00137944. doi: 10.1016/0013-7944(73)90013-1.
- [32] KRAUSS, G. “Martensite in steel: strength and structure”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 273-275, pp. 40–57, 1999. ISSN: 09215093. doi: 10.1016/S0921-5093(99)00288-9. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509399002889>>.
- [33] ZIA-EBRAHIMI, F., KRAUSS, G. “Mechanisms of tempered martensite embrittlement in medium-carbon steels”, *Acta Metallurgica*, v. 32, n. 10, pp. 1767–1777, 1984.
- [34] KRAUSS, G. “The Evaluation of Tempered Martensite Embrittlement in 4130 Steel by Instrumented Charpy V-Notch Testing”, *Metallurgical Transactions A*, v. 14, n. June, pp. 1109–1119, 1983.
- [35] GROBNER, P. J., SPONSELLER, D. L., DIESBURG, D. E. “Effect of Molybdenum Content on the Sulfide Stress Cracking Resistance of AISI 4130-Type steel with 0.035% Cb”, *Corrosion*, , n. 79, pp. 175, 1979.
- [36] MIRAK, A., NILI-AHMADABADI, M. “Effect of modified heat treatments on the microstructure and mechanical properties of a low alloy high strength steel”, *Materials Science and Technology*, v. 20, n. 7, 2004. ISSN: 02670836. doi: 10.1179/026708304225017454.
- [37] PARKER, E. R., ZACKAY, V. F. “Microstructural features affecting fracture toughness of high strength steels”, *Engineering Fracture Mechanics*, v. 7, pp. 371–375, 1975. ISSN: 00137944. doi: 10.1016/0013-7944(75)90038-7.

- [38] CHAN, S. L. I. “Hydrogen trapping ability of steels with different microstructures”, *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, v. 22, n. 1, pp. 43–53, 1999. ISSN: 21587299. doi: 10.1080/02533839.1999.9670440.
- [39] PORTER, D. A., EASTERLING, K. E., SHERIF, M. Y. *Phase Transformations and Alloys*. Taylor & Francis Group, LLC, 2009.
- [40] FUKAI, Y. *The Metal–Hydrogen System - Basic Bulk Properties*, v. 9. Springer, 1993. ISBN: 1521-9615. doi: 10.1109/MCISE.2001.963423. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/963423/>>.
- [41] BARNOUSH, A., VEHOFF, H. “Recent developments in the study of hydrogen embrittlement: Hydrogen effect on dislocation nucleation”, *Acta Materialia*, v. 58, n. 16, pp. 5274–5285, 2010. ISSN: 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2010.05.057. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.05.057>>.
- [42] MAKISHI, L. M. M. *Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados (Pt-PAni) e (Pt-PAni-Pd) quando expostos ao hidrogênio*. Tese de Doutorado, UFPR, 2010.
- [43] OLDEN, V., THAULOW, C., JOHNSEN, R. “Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels”, *Materials and Design*, v. 29, pp. 1934–1948, 2008. doi: 10.1016/j.matdes.2008.04.026.
- [44] PARVATHAVARTHINI, N., SAROJA, S., DAYAL, R. K. “Influence of microstructure on the hydrogen permeability of 9%Cr-1%Mo ferritic steel”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 264, pp. 35–47, 1999.
- [45] SVOBODA, J., MORI, G., PRETHALER, A., et al. “Determination of trapping parameters and the chemical diffusion coefficient from hydrogen permeation experiments”, *Corrosion Science*, v. 82, pp. 93–100, 2014. ISSN: 0010-938X. doi: 10.1016/j.corsci.2014.01.002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.01.002>>.
- [46] PRESSOUYRE, G. M. “A classification of hydrogen traps in steel”, *Metallurgical Transactions A*, v. 10, n. 10, pp. 1571–1573, 1979. ISSN: 03602133. doi: 10.1007/BF02812023.
- [47] DÍAZ, A., ALEGRE, J. M., CUESTA, I. I. “A review on diffusion modelling in hydrogen related failures of metals”, *Engineering Failure Analysis*, v. 66, pp. 577–595, 2016. ISSN: 13506307. doi: 10.1016/j.engfailanal.2016.05.

019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2016.05.019>>.
- [48] JOHNSON, H. H. “Hydrogen in Iron”, *Metallurgical Transactions B*, v. 19B, n. October, 1988.
- [49] RAINA, A., DESHPANDE, V. S., FLECK, N. A. “Analysis of electropermeation of hydrogen in metallic alloys”, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 375, n. 2098, pp. 20160409, 2017. ISSN: 1364-503X. doi: 10.1098/rsta.2016.0409. Disponível em: <<http://rsta.royalsocietypublishing.org/lookup/doi/10.1098/rsta.2016.0409>>.
- [50] YAZDIPOUR, N., HAQ, A. J., MUZAKA, K., et al. “2D modelling of the effect of grain size on hydrogen diffusion in X70 steel”, *Computational Materials Science*, v. 56, pp. 49–57, 2012. ISSN: 09270256. doi: 10.1016/j.commatsci.2012.01.003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.01.003>>.
- [51] NAGAO, A., DADFARNIA, M., SOMERDAY, B. P., et al. “Hydrogen-enhanced-plasticity mediated decohesion for hydrogen-induced intergranular and “quasi-cleavage” fracture of lath martensitic steels”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 112, n. January, pp. 403–430, 2018. ISSN: 00225096. doi: 10.1016/j.jmps.2017.12.016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022509617307810>>.
- [52] MARCHI, C. S., SOMERDAY, B. P., ROBINSON, S. L. “Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 1, pp. 100–116, 2007. ISSN: 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.05.008.
- [53] CASTELLAN, G. *Fundamentos de físico-química*. LTC Editora, 1986.
- [54] SONG, J., CURTIN, W. A. “Mechanisms of hydrogen-enhanced localized plasticity: An atomistic study using α -Fe as a model system”, *Acta Materialia*, v. 68, pp. 61–69, 2014. ISSN: 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2014.01.008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.008>>.
- [55] BARRERA, O., BOMBAC, D., CHEN, Y., et al. “Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: a review of experimental, modelling and design progress from atomistic to continuum”, *Journal of Materials Science*, v. 53, n. 9, pp. 6251–6290, 2018. ISSN: 15734803.

doi: 10.1007/s10853-017-1978-5. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-017-1978-5>>.

- [56] ROBERTSON, I. M., SOFRONIS, P., NAGAO, A., et al. “Hydrogen Embrittlement Understood”, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 46, n. 6, pp. 2323–2341, 2015. ISSN: 10735623. doi: 10.1007/s11661-015-2836-1.
- [57] LYNCH, S. P. “Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms”. In: *Stress corrosion cracking: Theory and practice*, v. 2, Woodhead Publishing Limited, pp. 90–130, 2011. ISBN: 9781845696733. doi: 10.1533/9780857093769.1.90.
- [58] SONG, J., CURTIN, W. A. “A nanoscale mechanism of hydrogen embrittlement in metals”, *Acta Materialia*, v. 59, n. 4, pp. 1557–1569, 2011. ISSN: 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2010.11.019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.019>>.
- [59] WANG, S., MARTIN, M. L., SOFRONIS, P., et al. “Hydrogen-induced intergranular failure of iron”, *Acta Materialia*, v. 69, pp. 275–282, 2014. ISSN: 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2014.01.060. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.060>>.
- [60] KIRCHHEIM, R., SOMERDAY, B., SOFRONIS, P. “Chemomechanical effects on the separation of interfaces occurring during fracture with emphasis on the hydrogen-iron and hydrogen-nickel system”, *Acta Materialia*, v. 99, pp. 87–98, 2015. ISSN: 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2015.07.057. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.07.057>>.
- [61] KIRCHHEIM, R. “Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. I. Theoretical background”, *Acta Materialia*, v. 55, n. 15, pp. 5129–5138, 2007. ISSN: 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2007.05.047.
- [62] DEUTGES, M., BARTH, H. P., CHEN, Y., et al. “Hydrogen diffusivities as a measure of relative dislocation densities in palladium and increase of the density by plastic deformation in the presence of dissolved hydrogen”, *Acta Materialia*, v. 82, pp. 266–274, 2015. ISSN: 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2014.09.013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.09.013>>.

- [63] BARNOUSH, A., ASGARI, M., JOHNSEN, R. “Resolving the hydrogen effect on dislocation nucleation and mobility by electrochemical nanoindentation”, *Scripta Materialia*, v. 66, n. 6, pp. 414–417, 2012. ISSN: 13596462. doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.12.004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.12.004>>.
- [64] TAL-GUTELMACHER, E., GEMMA, R., VOLKERT, C. A., et al. “Hydrogen effect on dislocation nucleation in a vanadium (1 0 0) single crystal as observed during nanoindentation”, *Scripta Materialia*, v. 63, n. 10, pp. 1032–1035, 2010. ISSN: 13596462. doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.07.039. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.07.039>>.
- [65] HAY, M. “Fitness-for-Purpose Material Testing for Sour Gas Service-An Overview”, *Corrosion*, v. 57, n. 3, pp. 236–252, 2001. Disponível em: <<http://www.corrosionjournal.org/doi/pdf/10.5006/1.3290348>>.
- [66] KITTEL, J., SMANIO, V., FREGONESE, M., et al. “Hydrogen induced cracking (HIC) testing of low alloy steel in sour environment : Impact of time of exposure on the extent of damage”, *Corrosion Science*, v. 52, n. 4, pp. 1386–1392, 2010. ISSN: 0010-938X. doi: 10.1016/j.corsci.2009.11.044. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.11.044>>.
- [67] ASAHI, H., UENO, M., YONEZAWA, T. “Prediction of sulfide stress cracking in high-strength tubulars”, *Corrosion*, v. 50, n. 7, pp. 537–545, 1994. ISSN: 00109312. doi: 10.5006/1.3294355.
- [68] SALVIO, F., SILVA, B. R. S., SANTOS, D. S., et al. “On the Role of HISC on Super and Hyper Duplex Stainless Steel Tubes”, *Offshore Technology Conference*, , n. 24289, pp. 29–31, 2013.
- [69] FRAPPART, S., FEAUGAS, X., CREUS, J., et al. “Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe-C-Cr martensitic steel under various mechanical stress states”, *Materials Science and Engineering A*, v. 534, pp. 384–393, 2012. ISSN: 09215093. doi: 10.1016/j.msea.2011.11.084. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.11.084>>.
- [70] TORRES, L. F. L. *Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo envelhecido*. Tese de Doutorado, UFRJ, 2011.
- [71] OGURA, S., FUKUTANI, K. “Thermal desorption spectroscopy”. In: The Surface Science Society of Japan (eds) (Ed.), *Compendium of Surface*

and Interface Analysis., 1 ed., Springer, Singapore, cap. 116, pp. 458–475, 2018. ISBN: 978-981-10-6156-1. doi: https://doi.org/10.1007/978-981-10-6156-1_116719.

- [72] NACE INTERNATIONAL. “ISO 15156-2: Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production”. 2009.
- [73] VILLARS, P. *Pearson’s Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. ASM International, 1997. ISBN: 9780871706034. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=XyKrAQAACAAJ>>.
- [74] NEVES, R., VATAVUK, J., AUGUSTO, A., et al. “Effect of chemical banding on the local hardenability in AISI 4340 steel bar”, *Engineering Failure Analysis*, v. 53, pp. 59–68, 2015. ISSN: 1350-6307. doi: 10.1016/j.engfailanal.2015.03.024. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2015.03.024>>.
- [75] MAROPOULOS, S., RIDLEY, N., KARAGIANNIS, S. “Structural variations in heat treated low alloy steel forgings”, *Materials Science and Engineering A*, v. 380, pp. 79–92, 2004. doi: 10.1016/j.msea.2004.03.053.
- [76] BHADESHIA, H., HONEYCOMBE, R. “Tempering of Martensite”. In: *Steels: Microstructure and Properties*, Elsevier Ltd, cap. 9, pp. 237–270, 2017. ISBN: 9780081002704. doi: 10.1016/B978-0-08-100270-4.00009-3.
- [77] SAHA, D. C., BIRO, E., GERLICH, A. P., et al. “Effects of tempering mode on the structural changes of martensite”, *Materials Science and Engineering A*, v. 673, pp. 467–475, 2016. ISSN: 09215093. doi: 10.1016/j.msea.2016.07.092. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.07.092>>.
- [78] PARK, L. J., KIM, H. W., YOO, J. D., et al. “Tensile failure of 4130 steel having different ultrafine grained structures”, *Materials Science and Engineering A*, v. 527, n. 3, pp. 645–651, 2010. ISSN: 09215093. doi: 10.1016/j.msea.2009.09.002.
- [79] HANNINEN, H., TORRONEN, K., KEMPPAINEN, M., et al. “On the mechanisms of environment sensitive cyclic crack growth of nuclear reactor pressure vessel steels”, *Corrosion Science*, v. 23, n. 6, pp. 663–679, 1983.
- [80] MAROEF, I. S., LANDAU, A., OLSON, D. L. “Retained Austenite as a Hydrogen Trap in Steel Welds”, *Welding Journal*, , n. 2, pp. 27–35, 2002.

- [81] NETO, J. M. Æ. M. R., PARDAL, S. Æ. J. M. “X-ray diffraction and magnetic characterization of the retained austenite in a chromium alloyed high carbon steel”, *Journal of Materials Science*, v. 41, pp. 4732–4736, 2006. doi: 10.1007/s10853-006-0025-8.
- [82] ZHANG, K., ZHANG, M., GUO, Z., et al. “A new effect of retained austenite on ductility enhancement in high-strength quenching – partitioning – tempering martensitic steel”, *Materials Science & Engineering A*, v. 528, n. 29-30, pp. 8486–8491, 2011. ISSN: 0921-5093. doi: 10.1016/j.msea.2011.07.049. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.07.049>>.
- [83] XIAO, L., FAN, Z., JINXIU, Z., et al. “Lattice-parameter variation with carbon content of martensite. I. X-ray-diffraction experimental study”, *Physical Review B*, v. 52, n. 14, pp. 9970–9978, 1995. doi: doi:10.1103/PhysRevB.52.9970url:<http://dx.doi.org>.
- [84] ZAKROCZYMSKI, T., SZKLARSKA-SMIATOWSKA, Z., SMIATOWSKI, M. “Effect of Promoters on the Permeation of Electrolytic Hydrogen Through Steel”, *Werkstoffe und Korrosion*, , n. 27, pp. 625–630, 1976.
- [85] LILLARD, R. S., ENOS, D. G., SCULLY, J. R. “Calcium Hydroxide as a Promoter of Hydrogen Absorption in 99.5 % Fe and a Fully Pearlitic 0.8 % C Steel During Electrochemical Reduction of Water”, *Corrosion*, v. 56, n. 11, pp. 1119–1132, 2000.
- [86] WILDE, B. E., KIM, C. D., TURN, J. C. “The Influence of Noble Metal Additions on the Sulfide Corrosion Performance of AISI 4130 Steel”, *National Association of Corrosion Engineers*, v. 38, n. 10, 1982.
- [87] CANCIO, M. J., LATINO, M. L., PEREZ, T. E. “Corrosion and hydrogen insertion in UNS G41300 steels in brine acid solutions saturated with hydrogen sulfide”, *Corrosion*, 2012.
- [88] ZHOU, C., CHEN, X., WANG, Z., et al. “Effects of environmental conditions on hydrogen permeation of X52 pipeline steel exposed to high H₂S-containing solutions”, *Corrosion Science*, v. 89, pp. 30–37, 2014. ISSN: 0010-938X. doi: 10.1016/j.corsci.2014.07.061. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.061>>.
- [89] TSAI, S., SHIH, H. C. “Correlation Between Acoustic Emission Signals and Hydrogen Permeation in High Strength, Low Alloy Steel Cracking in Wet H₂S”, *Journal Electrochemical Society*, v. 145, n. 6, pp. 1968–1976, 1998.

- [90] DE SEQUEIRA, T. P. *Estudo da fragilização pelo hidrogênio em aço inoxidável super duplex SAF 2507 processado por pressão isostática a quente*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.
- [91] FRANCO, C. D. S. G. *Efeitos do hidrogênio e do H₂S na microestrutura e propriedades do aço inoxidável S13Cr sob diferentes tratamentos térmicos*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.
- [92] FALLAHMOHAMMADI, E., BOLZONI, F., LAZZARI, L. “Measurement of lattice and apparent diffusion coefficient of hydrogen in X65 and F22 pipeline steels Measurement of lattice and apparent diffusion coefficient of hydrogen in X65 and F22 pipeline steels”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 5, pp. 2531–2543, 2013. ISSN: 0360-3199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.11.059. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.059>>.
- [93] ILNO, M. “Analysis of irreversible hydrogen trapping”, *Acta Metallurgica*, v. 30, n. 2, pp. 377–383, 1982. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(82\)90217-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(82)90217-6)>.
- [94] CARDENAS, A. L., SILVA, R. O., ECKSTEIN, C. B., et al. “Hydrogen effect on 2.25Cr-1Mo-0.25V bainitic steel under aging heat treatment”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 33, pp. 16400–16410, 2018. ISSN: 0360-3199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.07.047. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.047>>.
- [95] SIQUARA, P. C., ECKSTEIN, C. B., DE ALMEIDA, L. H., et al. “Effects of hydrogen on the mechanical properties of a 2 1/4Cr-1Mo steel”, *Journal of Materials Science*, v. 42, n. 7, pp. 2261–2266, 2007. ISSN: 00222461. doi: 10.1007/s10853-006-0549-y.
- [96] KITTEL, J., FOU GAS, X., CREUS, J. “Impact of charging conditions and membrane thickness on hydrogen permeation through steel: thick/thin membrane concepts revisited”, *Corrosion*, , n. 7211, 2016.
- [97] FRAPPART, S., FEAUGAS, X., CREUS, J., et al. “Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe – C – Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test”, *Journal of Physical and Chemistry of Solids*, v. 71, n. 10, pp. 1467–1479, 2010. ISSN: 0022-3697. doi: 10.1016/j.jpccs.2010.07.017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpccs.2010.07.017>>.

- [98] TAE, G., UNG, S., GYO, H., et al. “Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel”, *Corrosion Science*, v. 50, pp. 1865–1871, 2008. doi: 10.1016/j.corsci.2008.03.007.
- [99] ESCOBAR, D. P., DUPREZ, L., ATRENS, A., et al. “Influence of experimental parameters on thermal desorption spectroscopy measurements during evaluation of hydrogen trapping”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 450, pp. 32–41, 2014. doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.07.006.
- [100] DIETER, G. E. *Mechanical metallurgy*. McGraw-Hill series in materials science and engineering. McGraw-Hill, 1976. ISBN: 9780070168916. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=T5ZRAAAAMAAJ>>.
- [101] MARTIN, M. L., FENSKE, J. A., LIU, G. S., et al. “On the formation and nature of quasi-cleavage fracture surfaces in hydrogen embrittled steels”, v. 59, pp. 1601–1606, 2011. doi: 10.1016/j.actamat.2010.11.024.
- [102] HUTCHINGS, R. B., FERRIS, D. H., TURNBULL, A. *Ratio of specimen thickness to detection area for reliable hydrogen permeation measurement*. Relatório técnico, National Physical Laboratory, Middlesex, 1993.