

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM AÇO ULTRABAIXO CARBONO:  
INFLUÊNCIAS DA FRAÇÃO RECRISTALIZADA E  
DO ACABAMENTO SUPERFICIAL**

**Autora: Juliana Midori Matsushita**

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Maria das Mercês Reis de Castro**

**Belo Horizonte, MG**  
**2012**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química**

**Juliana Midori Matsushita**

**PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM AÇO ULTRABAIXO CARBONO:  
INFLUÊNCIAS DA FRAÇÃO RECRISTALIZADA E  
DO ACABAMENTO SUPERFICIAL**

**Dissertação de Mestrado Apresentada ao Curso de Pós-Graduação em  
Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais**

**Área de Pesquisa: Corrosão e Engenharia de Materiais  
Orientadora: Prof.a Maria das Mercês Reis de Castro**

**Escola de Engenharia da UFMG  
Belo Horizonte  
Novembro de 2012**

*SABEDORIA*

*Sabedoria!  
Gotas de paciência  
Bela florada*

Autoria desconhecida

Dedico este trabalho aos meus avós

Yoneko e Asaichiro Kobayashi,

que como sempre me acolheram tão bem em Ipatinga.

Sou grata por tê-los comigo e me orgulho de minhas origens.

## AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia Química da UFMG, pelo incentivo a projetos de pesquisa que aproximam a instituição universitária do campo industrial.

À professora Maria das Mercês, que sempre se prontificou à disposição para esclarecimentos, dentre encontros e telefonemas de apoio.

À professora Vanessa Lins, com toda sua dedicação para assuntos diversos da pós-graduação.

Às Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais – USIMINAS, pela experiência e pelo fornecimento dos serviços e material utilizado neste trabalho.

Ao Dr. Evandro, que atuou diretamente como colaborador de visitas técnicas, com confiança no DEQ e em seus discentes para promoção do desenvolvimento tecnológico.

Às companheiras Fleudiane e Natália, pela convivência e prestatividade durante todo o período de experimentos.

A equipe do Centro de Tecnologia Usiminas, com profissionais que contribuíram para os resultados por execução técnica e ensinamentos adquiridos. Agradeço ao Januário, Valdilei, José Geraldo, Márcio Canedo, Nicolau, Adson, Marília e Odair por toda assistência.

Aos meus avós Yoneko e Asaichiro Kobayashi pelo conforto de sua acolhedora casa.

À minha mãe Luiza, pelo carinho incondicional de sempre.

Ao meu pai Humberto, pelos auxílios mesmo a distância.

Ao meu noivo Thiago, pela presença, apoio e amor.

Aos amigos, por ótimos momentos presenciais e virtuais, e sempre serão fielmente agradecidos.

Bons tempos com Janaína, Marina, Michelle, Leandro, Keila, Thiago, Alessandra.

Ao Felipe e Daniela pela troca de ideias.

Agradecida a Deus e suas maravilhas na minha vida.

Enfim, meu sincero Muito Obrigada.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABELAS .....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	ix
RESUMO .....	xii
ABSTRACT .....	xiii
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo geral .....	15
2.2 Objetivos específicos .....	15
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	16
3.1 Difusão – O hidrogênio e os metais.....	16
3.2 Fragilização por hidrogênio .....	19
3.3 Fontes de hidrogênio.....	21
3.4 Teorias da fragilização.....	23
3.5 Classificações da fragilização.....	25
3.6 Etapas da evolução de hidrogênio .....	26
3.7 Mecanismo de carregamento de hidrogênio .....	29
3.8 Efeitos da rugosidade.....	30
3.9 Concentração crítica e trincas .....	33
3.10 Prevenção e controle.....	35
3.11 Os aços <i>Interstitial Free</i> .....	37
3.12 Célula de polarização eletroquímica .....	39
3.13 Célula de Devanathan-Stachurski.....	40
4 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS .....	43
4.1 Amostras de aço .....	43
4.2 Composição química .....	43
4.3 Tratamento térmico.....	44
4.4 Análises metalográficas .....	45
4.5 Tratamento de superfície .....	46
4.6 Testes de permeação de hidrogênio .....	46
4.7 Caracterização das amostras pós permeação .....	49
4.8 Estudo estatístico .....	49

RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	50
5.1 Composição química .....	50
5.2 Tratamento térmico e dureza .....	51
5.3 Microestrutura.....	54
5.4 Rugosidade .....	57
5.5 Permeação de hidrogênio.....	59
5.6 Efeitos da permeação sobre o aço .....	71
6 CONCLUSÕES.....	78
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	79
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	80

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Estrutura da dupla camada elétrica.....	16
Figura 3.2 – Mecanismos de difusão do hidrogênio.....	17
Figura 3.3 – a) Trinca com origem na sobrecamada de aço inox; b) fragilização abaixo da superfície em inclusões não-metálicas (100X); c) aço carbono de trocador de calor sujeito ao ataque em alta temperatura; d) trinca iniciada no aço AISI 9623 baixa-liga martensítico .....	20
Figura 3.4 – Efeito do hidrogênio nos aços ferríticos de acordo com a temperatura .....	21
Figura 3.5 – Representação das teorias de fragilização por hidrogênio .....	23
Figura 3.6 – a) Descarbonetação em aço por formação de CH <sub>4</sub> ; b) ruptura por empoamento .....	26
Figura 3.7 – Etapas para incorporação de hidrogênio. a) simplificado ; b) detalhado .....	27
Figura 3.8 – Fluxos de hidrogênio e gradiente de concentração de hidrogênio através da amostra.....	30
Figura 3.9 – Efeito da rugosidade superficial sobre a formação de H <sub>2</sub> , em presença de As .....	32
Figura 3.10 – Fração (U <sub>e</sub> /U <sub>t</sub> ) e (U <sub>p</sub> /U <sub>t</sub> ) em função da concentração de hidrogênio no metal .....	33
Figura 3.11 – Zona de trincamento. a) difusão, b) saturação e c) migração de H .....	34
Figura 3.12 – Ciclo industrial de recozimento contínuo para fabricação de aço <i>Interstitial Free</i> . Esse ciclo foi aplicado nas amostras de referência ( <i>IF</i> ) utilizadas neste estudo.....	38
Figura 3.13 – Arranjo para polarização eletroquímica. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra-eletrodo .....	39
Figura 3.14 – Célula de Devanathan-Stachurski para permeação de hidrogênio com desaeramento por N <sub>2</sub> e controle de temperatura .....	40
Figura 3.15 – Perfil de concentração do hidrogênio e aspecto da corrente anódica .....	41
Figura 4.1 – Fotografias dos aços <i>full hard (FH)</i> e <i>IF</i> de tratamento térmico completo.....	43
Figura 4.2 – Simulador <i>HDPS</i> para tratamento térmico: a) vista geral e b) câmara.....	45
Figura 4.3 – Célula de Devanathan-Stachurski usada nos testes de permeação de hidrogênio.....	48
Figura 5.1 – Análise da composição superficial do aço e imagens 500X a) <i>FH</i> e b) <i>IF</i> .....	51
Figura 5.2 – Microestrutura do aço tratado termicamente a) 680 °C, b) 690 °C, c) 700 °C e d) 710 °C. ...	52
Figura 5.3 – Dureza do aço <i>Interstitial Free</i> em função do tratamento térmico submetido.....	52
Figura 5.4 – Ciclo de tratamento térmico a 700 °C.....	54
Figura 5.5 – Aspecto microestrutural dos aço após ataque a) <i>full hard</i> , b) <i>IF</i> , c) recozido a 700 °C.....	55
Figura 5.6 – Inclusões escuras, em forma de pontos esparsos, no aço 700 °C sem ataque (200X).....	56
Figura 5.7 – Análise do precipitado encontrado no aço <i>full hard</i> .....	56
Figura 5.8 – Área para cálculo do tamanho de grão do aço <i>IF</i> (500X).....	57
Figura 5.9 – Perfil bidimensional avaliado. a) <i>full hard</i> e b) <i>IF</i> .....	57
Figura 5.10 – Potencial químico do aço <i>Interstitial Free</i> na célula de carregamento durante permeação. 60	
Figura 5.11 – Diagrama de Pourbaix do ferro. SCE em relação a SHE = +0,2415 V.....	60
Figura 5.12 – Superfícies após testes de permeação: a) <i>full hard</i> , b) <i>IF</i> e c) recozido a 700 °C.....	61
Figura 5.13 – Curvas de permeação de hidrogênio para os aços a) <i>full hard</i> , b) <i>IF</i> e c) recozido a 700 °C. ....	62
Figura 5.14 – Gráfico comparativo entre as três condições amostrais.....	63
Figura 5.15 – Comparação das curvas experimental e teórica a) <i>full hard</i> , b) <i>IF</i> e c) recozido a 700 °C..	65
Figura 5.16 – Permeações consecutivas para a) <i>full hard</i> e b) <i>IF</i> .....	68
Figura 5.17 – Curvas de permeação de hidrogênio para o <i>IF</i> lixado.....	69

Figura 5.18 – Gráfico comparativo entre curvas médias do <i>IF</i> como recebido e lixado.....	69
Figura 5.19 – Comparação entre curvas experimental e teórica para o <i>IF</i> lixado.....	70
Figura 5.20 – Análise geral da composição superficial do aço e imagens 500X a) <i>FH</i> e b) <i>IF</i> .....	72
Figura 5.21 – Análise pontual da composição superficial do aço e imagens 500X a) <i>FH</i> e b) recozido a 700 °C.....	73
Figura 5.22 – Imagem detalhada da trinca superficial do aço recozido a 700 °C (500X e 2000X). .....	73
Figura 5.23 – Imagens por MEV das trincas para a) <i>full hard</i> , b) <i>IF</i> e c) recozido a 700 °C. Espessura (esq. 100X); Detalhe (dir. 500X).....	75
Figura 5.24 – Análise da composição dos precipitados e imagens. a) <i>FH</i> (2500X), b) <i>IF</i> (1000X), c) recozido a 700 °C (3000X).....	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Propriedades mecânicas típicas para aços <i>Interstitial Free</i> .....	38
Tabela 3.2 – Equações para cálculo de $D_{ap}$ conforme o modo da polarização . .....	41
Tabela 4.1 – Relação das condições amostrais para o teste de permeação de hidrogênio. ....	46
Tabela 5.1 – Composição química (% em peso) para amostras <i>FH</i> e <i>IF</i> . .....	50
Tabela 5.2 – Dureza <i>Vickers</i> do aço ao longo da espessura, para 10 perfurações.....	53
Tabela 5.3 – Parâmetros de rugosidade bidimensional das amostras como recebidas.....	58
Tabela 5.4 – Teste de hipótese para as amostras <i>FH</i> e <i>IF</i> . .....	58
Tabela 5.5 – Rugosidade tridimensional das amostras como recebidas.....	59
Tabela 5.6 – Teste de hipótese para amostras <i>IF</i> antes e após lixamento. ....	59
Tabela 5.7 – $D$ teórico e experimental das três condições amostrais. ....	66
Tabela 5.8 – Testes de hipótese entre $D$ teórico e $D_{ap}$ das três condições amostrais.....	66
Tabela 5.9 – Testes de hipótese entre $D$ teóricos das três condições amostrais. ....	66
Tabela 5.10 – Parâmetros de difusão obtidos a partir dos testes de permeação. ....	67
Tabela 5.11 – $D$ e $D_{ap}$ do <i>IF</i> como recebido e após lixamento.....	71
Tabela 5.12 – Teste de hipótese entre $D$ teórico e $D_{ap}$ do <i>IF</i> após lixamento.....	71
Tabela 5.13 – Parâmetros de difusão para comparação entre <i>IF</i> como recebido e após lixamento. ....	71
Tabela 5.14 – Dureza <i>Vickers</i> dos aços ao longo da espessura, antes e após permeações de hidrogênio. .	74



## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- ANOVA* – análise estatística de variância (*analysis of variance*)
- AT – alongamento total medido em teste mecânico
- CCC – estrutura cúbica de corpo centrado
- $C_{cr}$  – concentração crítica de hidrogênio para a propagação de trincas
- CE – contra-eletródo
- CFC – estrutura cúbica de faces centradas
- $C_H$  – concentração de hidrogênio
- $C_{H_0}$  – concentração de hidrogênio na superfície de entrada do corpo-de-prova
- d – diagonais da área impressa no teste de dureza *Vickers*
- D – coeficiente de difusão intersticial
- $D_{ap}$  – coeficiente de difusão aparente, determinado por testes de permeação
- e – elétron
- $E_a$  – potencial anódico (positivo), de onde é gerada corrente anódica por oxidação
- EDS* – espectrômetro de energia dispersiva de raios-x (*energy dispersive x-ray spectrometer*)
- ER – eletródo de referência
- ET – eletródo de trabalho
- F – constante de Faraday (96.485,34 C.mol<sup>-1</sup>)
- FH* – aço *full hard*, sem tratamento térmico
- $f_w$  – fator de rugosidade superficial, razão entre  $S_w$  e  $S_g$
- GCL – camada de Gouy-Chapman (*Gouy-Chapman Layer*)
- $H_{abs}$  – hidrogênio absorvido na superfície de entrada do corpo-de-prova
- $H_{ads}$  – hidrogênio adsorvido na superfície de entrada do corpo-de-prova
- HC – estrutura hexagonal compacta
- $H_{disp}$  – hidrogênio disponível na superfície de entrada do corpo-de-prova
- HDL – dupla camada de Helmholtz (*Helmholtz double layer*)
- HDPS* – simulador de processo de galvanização a quente (*hot dip process simulator*)
- HER* – reação de evolução do hidrogênio na incorporação à peça (*hydrogen evolution reaction*)
- HIC* – trincamento induzido pelo hidrogênio (*hydrogen induced cracking*)
- HSLA* – aço de alta resistência mecânica e baixa liga (*high strength low alloy*)
- I – corrente elétrica
- $I_a$  – corrente elétrica anódica
- IF* – aço ultrabaixo carbono livre de elementos intersticiais (*interstitial free*)
- $I_{ref}$  – corrente referencial de polarização anódica para o corpo-de-prova sem hidrogênio

$J_A$  – fluxo interfacial de extração anódica na superfície de saída do corpo-de-prova  
 $J_{ch}$  – fluxo interfacial de carregamento catódico na superfície de entrada do corpo-de-prova  
 $J_{deg}$  – fluxo interfacial de desgaseificação na superfície de entrada do corpo-de-prova  
 $J_V$  – fluxo interfacial de desgaseificação na superfície de saída do corpo-de-prova  
 $J_H$  – fluxo de hidrogênio difusivo passante pelo corpo-de-prova  
 $J_\infty$  – fluxo de hidrogênio detectado passante pelo corpo-de-prova, no regime estacionário  
 $k$  – coeficiente de eficiência de permeação de hidrogênio pelo corpo-de-prova  
 $L$  – espessura do corpo-de-prova  
 $LE$  – limite de escoamento medido em teste mecânico  
 $LR$  – limite de resistência medido em teste mecânico  
 $m$  – número de termos das séries exponenciais para curvas teóricas de permeação de hidrogênio, nos modos potencioestático e galvanostático  
 $Me$  – metal  
 $MEV$  – microscópio eletrônico de varredura  
 $n$  – coeficiente de encruamento medido em teste mecânico  
 $N$  – número de moles  
 $Nb_{est}$  – quantidade de nióbio necessário para a estabilização do aço *IF*  
 $NE$  – valores limite para composição química do aço não especificados  
 $P$  – pressão  
 $p$  – permeabilidade  
 $ppm$  – partes por milhão  
 $r$  – coeficiente de anisotropia ou coeficiente de *Lankford* medido em teste mecânico  
 $RA$  – erro relativo estatístico (*relative accuracy*)  
 $Re_g$  – rendimento global de permeabilidade do hidrogênio dado pelo produto  $Re_{ch} \cdot Re_p$   
 $S$  – coeficiente de partição ou limite de solubilidade  
 $SCE$  – eletrodo de calomelano saturado (*saturated calomel electrode*)  
 $S_g$  – área superficial geométrica do corpo-de-prova  
 $SHE$  – eletrodo padrão de hidrogênio (*standard hydrogen electrode*)  
 $SOHIC$  – trincamento induzido pelo hidrogênio orientado por tensões (*stress oriented hydrogen induced cracking*)  
 $SSC$  – corrosão sob tensão por sulfetos (*sulfide stress corrosion cracking*)  
 $S_w$  – área superficial efetiva do corpo-de-prova  
 $T$  – temperatura  
 $t$  – tempo  
 $t_b$  – tempo médio, corresponde ao avanço de 50% do fluxo estacionário na permeação de hidrogênio  
 $t_{dis}$  – tempo necessário para o descarregamento de hidrogênio do corpo-de-prova

$t_i$  – tempo de inflexão, corresponde ao ponto de inflexão na curva de permeação de hidrogênio

$Ti_{est}$  – quantidade de titânio necessário para a estabilização do aço *IF*

$t_L$  – *time-lag*, corresponde ao avanço de 63% do fluxo estacionário na permeação de hidrogênio

$t_{max}$  = tempo necessário para atingir o fluxo estacionário durante a permeação de hidrogênio

$U_e$  – trabalho elástico anterior à fratura local

$U_p$  – trabalho plástico anterior à fratura local

$U_t$  – trabalho total anterior à fratura local

$x$  – distância unidimensional percorrida pelo hidrogênio durante a difusão

$z$  – número de elétrons que participam da reação eletroquímica

.....  
 $\kappa$  – constante para cálculo de  $D_{ap}$  durante o fluxo estacionário

$\mu$  – potencial químico

$\eta$  – tamanho das amostras aleatórias

$\sigma$  – desvio padrão estatístico

$\theta_H$  – grau de recobrimento de hidrogênio

## RESUMO

MATSUSHITA, Juliana Midori. *Permeação de hidrogênio em aço ultra baixo carbono: influências da fração recristalizada e do acabamento superficial*, Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2012. 85 p. Dissertação (Mestrado).

O hidrogênio é um átomo de tamanho reduzido que consegue se difundir rapidamente pela malha cristalina de estruturas metálicas. Essa permeação pode prejudicar as propriedades mecânicas de componentes de diversos setores industriais, principalmente quando em contato com as fontes de hidrogênio como o H<sub>2</sub>S. O desgaste é designado fragilização por hidrogênio, e o material adquire susceptibilidade à formação de falhas e de fraturas frágeis. Esse trabalho foi desenvolvido com o objetivo de compreender os mecanismos para a permeação da espécie em aço ultrabaixo carbono *Interstitial Free*, cuja simplicidade microestrutural reduz as variáveis envolvidas no fenômeno e facilita uma compreensão sobre ligas mais complexas. O foco foi verificar a influência da fração recristalizada e do acabamento superficial no comportamento das curvas de permeação, pelo uso da polarização eletroquímica e da célula de Devanathan-Stachurski. Os coeficientes de difusão das quatro condições do aço (*full hard*, parcialmente recozido, *IF*, *IF* lixado) foram comparados entre si, considerando os valores teórico pela Lei de Fick e experimental. Dentre eles, o *full hard* mostrou maior dificuldade para permeação do hidrogênio devido às discordâncias, e o *IF*, grande facilidade após o alívio das tensões internas pelo tratamento térmico. Já a redução na rugosidade superficial prejudicou o mecanismo de entrada do hidrogênio, resultando numa permeação mais restrita. Os comportamentos das curvas foram relacionados às características de cada amostra e revelaram associação entre defeitos e dureza do metal com os aprisionamentos do hidrogênio e falhas, como trincas e *blisters*. Efeitos sobre o metal foram analisados por testes metalográficos dos corpos-de-prova, para identificação das alterações microestruturais.

Palavras-chave: fragilização, hidrogênio, permeação, difusão, eletroquímica, *interstitial free*.

## ABSTRACT

MATSUSHITA, Juliana Midori. *Hydrogen permeation in ultra-low carbon steel: influences of the recrystallised fraction and surface finishing*, Belo Horizonte: Departament of Chemical Engineering, Federal University of Minas Gerais, 2012. 85 p. Dissertation (Masters).

Hydrogen is a small size atom that can rapidly spread through the lattice of metal structures. This permeation may affect the mechanical properties of components from several industrial areas, especially when these parts are in contact with sources of hydrogen such as H<sub>2</sub>S. The wear effect is referred to as hydrogen embrittlement, which makes the material more susceptible to the formation of fragile fractures. This work was developed with the aim of understanding the mechanisms for the permeation of the specie in ultra-low carbon steel 'Interstitial Free', in which the microstructural simplicity reduces the parameters involved in the phenomenon and facilitates the comprehension about more complex alloys. The focus was to investigate the influences of recrystallised fraction and surface roughness on the permeation curves behavior by using electrochemical polarization and Devanathan-Stachurski cell. Diffusion coefficients for the four determined steel conditions (full hard, partially annealed, IF, surface finished IF) were compared to each other, considering the theoretical values from Fick's Law and experimental values. Among those different conditions, it was slightly more difficult for full hard steel to demonstrate hydrogen permeation due to dislocations, on the other hand, IF steel presented an easy permeation after releasing internal stresses by means of heat treatment. The decrease in surface roughness impaired the specie input mechanism, resulting in a more restricted permeation. The behavior of the permeation curves were related to the characteristics of each sample and revealed an association between defects and metal hardness with the hydrogen traps and failures, as cracks and blisters. Effects on the steel were analyzed by metallographic tests for identification of microstructural modifications.

Key Words: embrittlement, hydrogen, permeation, diffusion, electrochemistry, interstitial free.

## 1. INTRODUÇÃO

O processamento e a aplicação de materiais metálicos susceptíveis à fragilização em contato com hidrogênio representam um desafio para os engenheiros, pelos danos que afetam a integridade do componente e geram prejuízos. As indústrias metalúrgica, química, petroquímica, aeroespacial e outras vinculadas principalmente a atividades com aços de alta resistência apresentam falhas por ação do hidrogênio, dentre elas a perda de ductilidade e tenacidade, a geração de trincas internas seguida por fraturas frágeis e o empolamento do material por gás aprisionado.

O hidrogênio é capaz de se difundir rapidamente na malha cristalina após absorvido na superfície metálica, como resultado da combinação entre a difusão e reações químicas. São as condições de operação que determinam a quantidade potencial de hidrogênio a ser integrada ao componente, e devem ser controladas para amenizar tais efeitos degradativos. Para mitigação da fragilização por hidrogênio existem medidas como a adição de elementos químicos, por exemplo Cu, Co, Ni, que enobrecem o metal, e tratamentos térmicos que melhoram as propriedades mecânicas.

Por meio de técnicas eletroquímicas monitoradas é possível conhecer os mecanismos a partir dos quais o hidrogênio se associa ao componente, assim como determinar efeitos relacionados à ação dos acabamentos superficiais e da fração recristalizada, conforme proposto nessa pesquisa. Um método simples é utilizar a célula de Devanathan-Stachurski para permeação de hidrogênio pelo corpo-de-prova, pela aplicação da técnica de polarização eletroquímica. Nessa técnica é feito o monitoramento da interface metal/solução, cuja corrente-resposta, registrada ao longo do tempo, possibilita estimar o coeficiente de difusão da espécie.

Neste estudo, foi avaliado o desempenho do aço ultrabaixo carbono *IF* (*interstitial free*) ferrítico, perante testes de permeação de hidrogênio em meio agressivo contendo  $H_2SO_4$ . Os resultados servem de alicerce para promover o desenvolvimento tecnológico de aços com microestrutura mais complexa, aplicados em tubulações e equipamentos em contato com fluidos contendo  $H_2S$ . Portanto, os riscos de fragilização irreversível podem ser mitigados em função da compreensão do mecanismo fundamental.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Estudar os mecanismos e efeitos da permeação de hidrogênio em aço ultrabaixo carbono *IF*, pela aplicação de técnica de polarização eletroquímica, utilizando a célula de Devanathan-Stachurski. O interesse é saber as influências da fração recristalizada e do acabamento superficial sobre o coeficiente de difusão da espécie.

### 2.2 Objetivos específicos

- Estabelecer uma relação entre o coeficiente de difusão e a fração recristalizada.
- Estabelecer uma relação entre o coeficiente de difusão e a rugosidade superficial.
- Realizar análises estatísticas para comprovar os efeitos da rugosidade e da fração recristalizada na permeação do hidrogênio.
- Identificar qual dos parâmetros fração recristalizada e rugosidade predominaria nos testes de permeação.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Difusão – O hidrogênio e os metais

O hidrogênio é um átomo pequeno, com diâmetro próximo a 1,1 Å, e o mais abundante elemento no universo. Interage com metais por uma série de mecanismos, resultando em modificações das propriedades mecânicas e fragilizações, consequência apenas do hidrogênio permeado e não da totalidade daquele disponível na vizinhança. Na sua forma monoatômica de volume reduzido, a espécie é capaz de difundir rapidamente na malha cristalina, mesmo a baixas temperaturas<sup>(1, 2)</sup>.

Na transferência de massa em nível molecular, a força motriz é a diferença de potencial químico, que pode ser representada pelo gradiente de concentração da espécie, quando houver temperatura e pressão constantes [ $\mu = f(T, P, N)$ ]. Tal potencial é relacionado à energia livre ou à capacidade de transferência de matéria<sup>(3)</sup>. O comportamento eletroquímico do hidrogênio em contato com o metal é resultado do potencial estabelecido pela formação de íons na solução (figura 3.1). Surge daí um campo elétrico que atrai os íons positivos e os retém na vizinhança da interface metal-solução, cuja distribuição de cargas elétricas é denominada dupla camada de Helmholtz (HDL) e atua como capacitor elétrico. A camada vizinha difusa é denominada Gouy-Chapman (GCL), na qual os íons se espalham por uma distância de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ <sup>(4)</sup>.

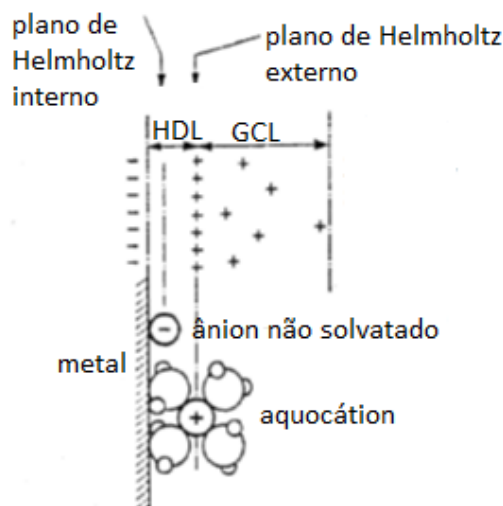


Figura 3.1 – Estrutura da dupla camada elétrica.

Os átomos na estrutura cristalina oscilam em busca de uma posição de equilíbrio, de tal maneira que podem mudar de localização e difundir no sólido através de interstícios, lacunas, defeitos, de acordo com a figura 3.2<sup>(5)</sup>.



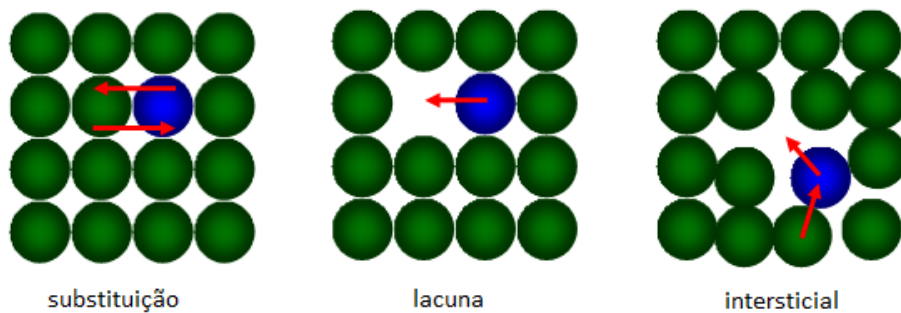


Figura 3.2 – Mecanismos de difusão do hidrogênio.

A difusibilidade é caracterizada pelo coeficiente de difusão ( $D$ ), um indicador da velocidade de transporte do soluto, que varia exponencialmente com a temperatura e pode ser tabelado segundo as determinadas condições experimentais<sup>(3)</sup>. No estado estacionário, o fluxo de hidrogênio é controlado pela taxa de difusão intersticial, em uma simplificação razoável de que todos os sítios estariam ocupados ao longo do tempo. Já o coeficiente de difusão aparente ( $D_{ap}$ ) é vinculado à taxa de escape de hidrogênio de armadilhas ou aprisionadores (*trap sites*), ou seja, à energia de ativação associada a cada descontinuidade no material, sendo  $D_{ap} < D$ <sup>(2)</sup>.

Portanto, quanto maior a pureza e melhor recristalizadas as amostras, maior será a difusibilidade do hidrogênio. Para o Fe- $\alpha$  puro e não deformado,  $D$  é próximo de  $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , valor bastante elevado quando comparado a  $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , quando em presença de C e N intersticiais (a  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ , temperatura ambiente).

O estudo que compreende a susceptibilidade de uma camada metálica à permeação de hidrogênio exige também a definição do coeficiente de partição ou limite de solubilidade ( $S$ ), porque o meio permeante é quimicamente diferente da solução externa. Em consequência, as concentrações da espécie nas interfaces adjacentes são distintas e  $S$  é definida como a razão entre as concentrações interna e externa<sup>(3)</sup>. A solubilidade do hidrogênio no Fe- $\alpha$  é bem baixa, cerca de  $3,0 \cdot 10^{-6} \%$ , mas aumenta com a temperatura para  $1,6 \cdot 10^{-2} \%$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  (correspondente a  $3 \text{ cm}^3 \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ ) e  $0,13 \%$  no ponto de fusão a  $1540 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>(6)</sup>.

A facilidade com que o hidrogênio atravessa uma superfície é uma combinação de características físico-químicas e representada pela permeabilidade ( $p$  [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ]), produto da difusibilidade com a solubilidade, conforme a equação 1. Os parâmetros  $p$ ,  $D$ ,  $S$  são bastante influenciados pela composição química e microestrutura.

$$p = D \times S$$

[ 1 ]

Nos experimentos descritos por Grabke e Riecke<sup>(6)</sup> os parâmetros da equação 1 foram analisados em ligas de ferro de várias composições, submetidas ao carregamento de hidrogênio proveniente da atmosfera ou de eletrólitos. Dentre os elementos químicos investigados (C, S, P, Mn, Si, Cr, Ni, Sn e Cu) por esses autores foram descritas como consequências, por exemplo, a solubilidade minimizada pelo Si e a difusibilidade reduzida pelos aprisionamentos em presença de Cr, ambos comprometendo a permeabilidade do hidrogênio.

Em 1855, o alemão Adolf Fick publicou uma clara analogia entre os fenômenos de transferências de calor e de massa, em que ambos são influenciados pelo movimento molecular randômico. Foi o primeiro a estabelecer a difusão em uma base quantitativa, ao se basear na equação matemática de condução de calor derivada por Fourier. As equações de Fick são deduzidas pelo balanço de massa nas superfícies de controle e, a partir da definição das condições de contorno e de valores iniciais de concentração, são obtidas as respostas de maior significância, que são o fluxo difusivo e o perfil de concentração<sup>(3)</sup>.

A 1ª Lei de Fick mostrada na equação 2a é aplicada no estado estacionário. O fluxo difusivo  $J_H$  representa a velocidade do hidrogênio através da superfície exposta e é diretamente proporcional a uma força motriz, neste caso, o gradiente de concentração  $\Delta C_H$ . O  $J_H$  também é inversamente proporcional à resistência ao transporte, indicada pela distância percorrida  $\Delta x$ . O sinal negativo indica que a direção da difusão, considerada unidimensional no eixo  $x$ , é contrária à do gradiente de concentração. A partir dessas variáveis, a constante  $D$  dependente da natureza das substâncias é determinada em dimensões de área/tempo. A 2ª Lei de Fick (equação 2b) é válida para o estado transiente, porque  $C_H$  é função simultânea do tempo e da localização no corpo<sup>(3, 5, 7)</sup>. As soluções matemáticas para as Leis de Fick podem ser vistas nos trabalhos de Mamani<sup>(8)</sup> e Velasco<sup>(9)</sup>.

$$J_H = -D \frac{\partial C_H}{\partial x} \quad [ 2a ]$$

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_H}{\partial x^2} \quad [ 2b ]$$

Ao se realizar testes de permeação de hidrogênio no modo potencioestático, isto é, com diferença de potencial constante, a concentração da espécie permanece constante na superfície de entrada, e o fluxo de hidrogênio obedece a equação 3. No modo galvanostático há o controle da corrente, que permanece constante na superfície de entrada, e o fluxo segue a equação 4.

$$J_H(t) = J_\infty \left\{ 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp\left(-\frac{Dm^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \right\} \quad [ 3 ]$$

$$J_H(t) = J_\infty \left\{ 1 + \frac{4}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{2m-1} \exp\left(-\frac{(2m-1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right) \right\} \quad [ 4 ]$$

Onde:

$J_H$  – fluxo de hidrogênio difusivo passante pelo corpo-de-prova

$J_\infty$  – fluxo de hidrogênio detectado passante pelo corpo-de-prova, no regime estacionário

$m$  – número de termos das séries exponenciais para curvas teóricas de permeação de hidrogênio

$D$  – coeficiente de difusão intersticial

$t$  – tempo

$L$  – espessura do corpo-de-prova

Para que as séries exponenciais acima sejam ajustadas às curvas de permeação de hidrogênio, os experimentos devem se aproximar de algumas considerações, dentre elas, que a espécie somente se difunda intersticialmente e que as concentrações inicial e na superfície de saída sejam iguais a zero<sup>(8,9)</sup>.

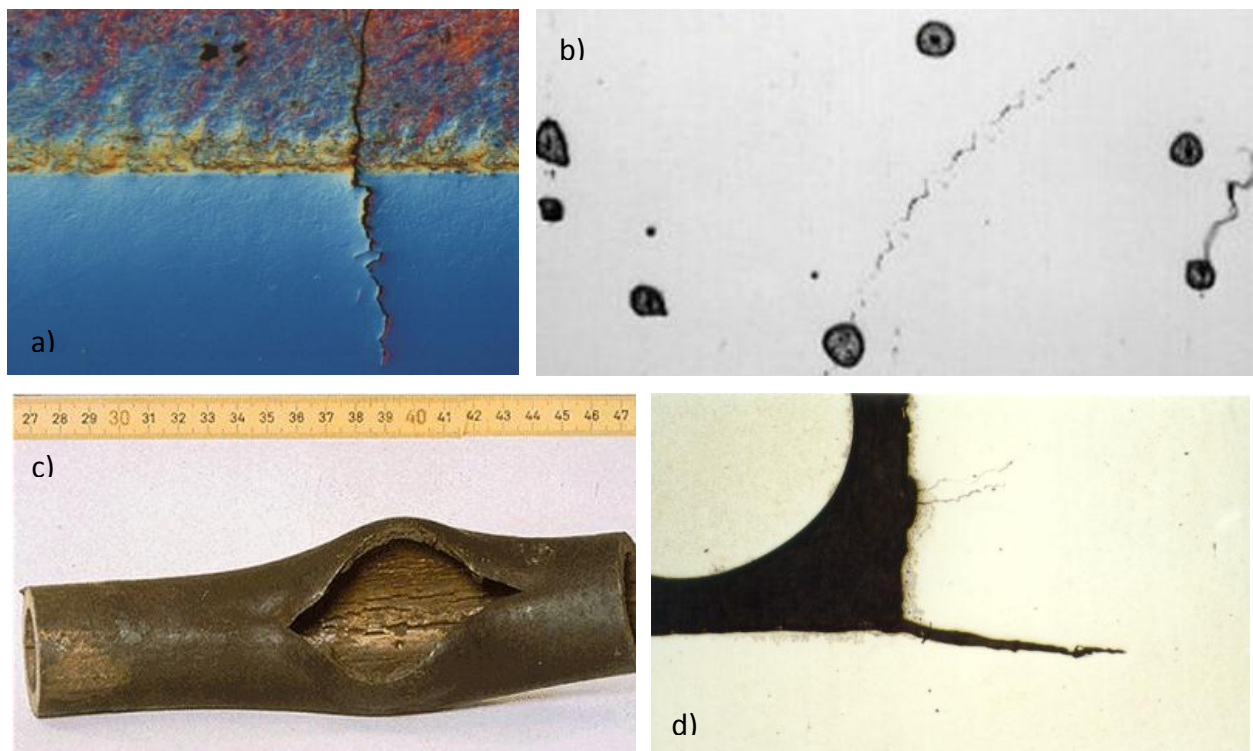
### 3.2 Fragilização por hidrogênio

Os problemas relacionados à presença de hidrogênio tiveram grande disseminação devido ao uso intensivo de estruturas soldadas e de aços de alta resistência mecânica e baixa liga (*high strength low alloy – HSLA*), metais com adição de pequenas porcentagens de elementos de liga e sujeitos a processamentos termomecânicos. Esses aços possuem grande aplicação na indústria petrolífera como material para tubulações e podem falhar prematuramente em serviço, sem danos aparentes ou sinal de iminência até o momento da fratura, sobretudo quando o componente atua sob efeito de baixa carga estática durante um longo tempo<sup>(1,10)</sup>.

Na literatura, há várias terminologias que definem tipos de danificações por ação do hidrogênio e que são usadas em publicações por pesquisadores, projetistas e fabricantes de equipamentos para a indústria. Os termos não descrevem um único processo degradativo ou mudança específica nas propriedades do material, mas englobam fenômenos relacionados à ação do hidrogênio de forma integrada<sup>(11)</sup>. Dentre eles podem ser citados:

- ✓ Ataque por hidrogênio – *hydrogen attack*, acima de 250 °C;
- ✓ Corrosão sob tensão por sulfetos – *sulfide stress corrosion cracking (SSC)*, pelo H<sub>2</sub>S;
- ✓ Empolamento por hidrogênio – *hydrogen blistering*;
- ✓ Fragilização por hidrogênio – *hydrogen embrittlement*;
- ✓ Trincamento em degraus – *stepwise cracking*;
- ✓ Trincamento induzido por hidrogênio, orientado ou não por tensões – *hydrogen induced cracking (HIC)*, *stress oriented hydrogen induced cracking (SOHIC)*<sup>(2, 11)</sup>.

Alguns mecanismos de falhas são considerados sinônimos de forma compreensível, porque suas causas e efeitos têm similaridades que superam suas diferenças identificáveis<sup>(2)</sup>. São ocorrências antigas que exibem consequências sérias, causando até mesmo desastres. O efeito característico é conhecido como falha de fratura frágil (*catastrophic fracture failure*), pelo comprometimento da ductilidade metálica<sup>(2, 12)</sup>. Ocorre uma ruptura repentina, proporcionada por tensões inferiores ao limite de escoamento, porque independente da ausência de forças externas, as tensões residuais procedentes do encruamento, mudança de fase ou resfriamento heterogêneo promovem a falha do material<sup>(13)</sup>. A figura 3.3 apresenta fotografias de algumas danificações, visualizadas quando ocorre o fenômeno de fragilização por hidrogênio.



**Figura 3.3 – a) Trinca com origem na sobrecamada de aço inox;  
 b) fragilização abaixo da superfície em inclusões não-metálicas (100X);  
 c) aço carbono de trocador de calor sujeito ao ataque em alta temperatura;  
 d) trinca iniciada no aço AISI 9623 baixa-liga martensítico<sup>(14)</sup>.**

Históricos sobre a fragilização por hidrogênio em aços com diferentes microestruturas, aplicados em plantas químicas, foram relatados por Dayal e Parvathavarthini<sup>(15)</sup>, em uma revisão detalhada sobre o fenômeno, e Siquara<sup>(16)</sup> descreveu os efeitos prejudiciais do hidrogênio em aços ferríticos de baixa liga de acordo com a temperatura a que os materiais são submetidos, usando o diagrama esquemático da figura 3.4<sup>(16)</sup>. As danificações são muito dependentes de fatores correlacionados dentre composição química, microestrutura, aprisionadores e condições de uso, e manifestam-se como fissuras, trincas, bolhas e formação de hidretos<sup>(11)</sup>.

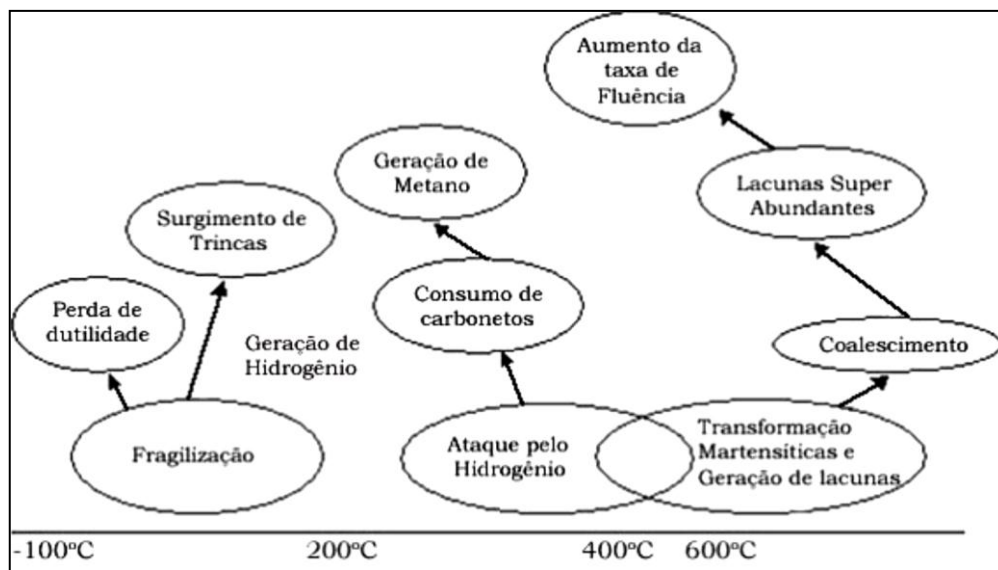


Figura 3.4 – Efeito do hidrogênio nos aços ferríticos de acordo com a temperatura.

### 3.3 Fontes de hidrogênio

O hidrogênio que se incorpora ao metal é resultado de procedimentos decorrentes da manufatura, estocagem ou ambiente de trabalho<sup>(15)</sup>. Há três fontes básicas nas quais esta espécie se integra ao componente metálico:

- a) Hidrogênio em metal fundido, como na aciaria ou soldagem. Nesse caso, a solubilidade no aço é reduzida drasticamente na temperatura de solidificação, de aproximadamente  $28 \text{ cm}^3 \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  para  $8 \text{ cm}^3 \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ , e o metal fica supersaturado<sup>(17)</sup>;
- b) Hidrogênio resultante da redução de  $\text{H}^+$  em reações eletrolíticas ou corrosão<sup>(11)</sup>;
- c) Contato com atmosfera de  $\text{H}_2$ , que se dissocia em átomos na superfície e penetra o metal<sup>(11)</sup>.

A seguir é descrito e demonstrado por equações químicas como acontece essa disponibilidade de hidrogênio em algumas etapas da produção industrial.

## I. Proteção catódica

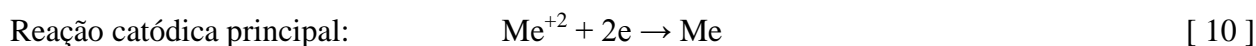
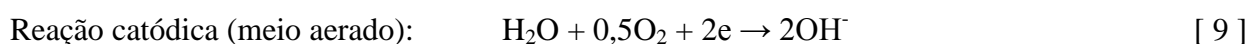
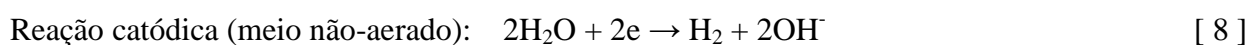
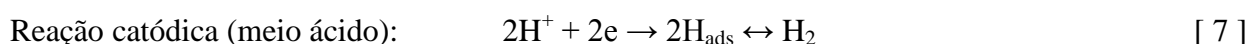
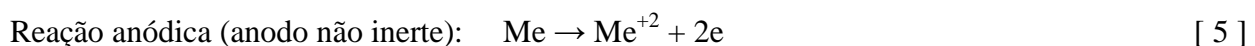
Por processo induzido, as áreas anódicas da superfície metálica são suprimidas, e toda a estrutura adquire comportamento catódico. O fornecimento de uma força eletromotriz entre o anodo inerte ou de sacrifício e o componente a ser protegido ocorre com o pólo negativo ligado a este último, que se transforma em doador de elétrons para o eletrólito<sup>(1)</sup>. Os cátions de hidrogênio hidratados em solução ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) migram para a superfície carregada negativamente, onde sofrem redução para a espécie atômica, e esses átomos ainda podem ser recombinados entre si<sup>(18)</sup>. As equações 5 a 9 representam essas reações comuns.

## II. Tratamentos de superfície

Na preparação de peças para eletrodeposição, estas precisam ter uma superfície ativa promovida por tratamentos físico-químicos, para que o revestimento apresente um desempenho eficaz<sup>(2, 12)</sup>. A limpeza superficial compreende tipicamente o desengraxamento alcalino por solvente seguido por decapagem ácida, estágio no qual é usualmente especificado o estabelecimento de um tempo mínimo adequado para a remoção de resíduos e filmes óxidos, sem o comprometimento da peça. Durante a decapagem, o metal dispersa em íons como produto da reação anódica, e o hidrogênio participa da reação catódica, como mostram as equações 5 e 7<sup>(1, 19)</sup>.

## III. Eletrodeposição de metais

A peça a ser protegida atua como catodo em uma cuba eletrolítica, cujo eletrólito contém íons do metal a ser depositado (Zn, Cr, Cd, Ni) provenientes ou não do anodo. Em paralelo, o hidrogênio pode tanto ser absorvido pela matriz metálica quanto aprisionado no revestimento<sup>(19)</sup> e, quando o hidrogênio tenta escapar ao se remover a peça da imersão, há possibilidade do comprometimento da resistência mecânica. Somente parte da energia fornecida é destinada à deposição e a restante supre reações secundárias<sup>(12)</sup>. Seguem as reações 5 a 10 para o processo descrito<sup>(1)</sup>.



### 3.4 Teorias da fragilização

A fragilização ocorre na presença de três critérios: susceptibilidade do metal, fonte de hidrogênio e tensões, aplicada ou residual. As teorias da fragilização por hidrogênio descritas a seguir foram propostas na tentativa de se explicar o fenômeno e podem atuar simultaneamente<sup>(19)</sup> (figura 3.5).

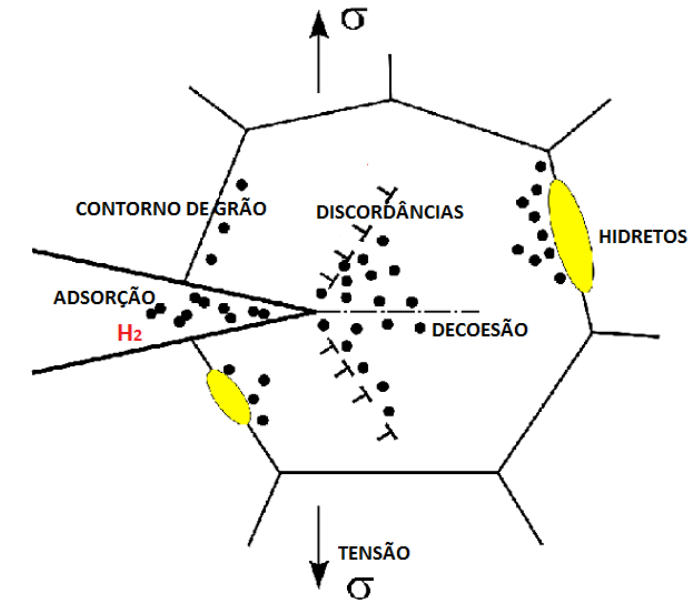


Figura 3.5 – Representação das teorias de fragilização por hidrogênio<sup>(23)</sup>.

#### I. Teoria da pressão

Os danos são consequência do acúmulo de hidrogênio em descontinuidades microestruturais, que gera pressões suficientes para estimular a propagação e a nucleação das trincas pela expansão da cavidade do defeito<sup>(8, 11)</sup>. Por vezes, a aglomeração de hidrogênio atômico provoca recombinação da espécie com a formação de hidrogênio molecular. Nas cavidades onde as moléculas se alojam, pressões de dezenas de atmosferas resultam no defeito denominado empoamento por hidrogênio (*hydrogen blistering*), que se manifesta em forma de pequenas bolhas superficiais (*blisters*)<sup>(16, 18)</sup>.

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

Segundo Petch e Stables<sup>(20)</sup>, os átomos de hidrogênio em solução sólida se difundem para a ponta de microtrincas pré-existentes, atraídos pelo campo triaxial concentrador de tensões, fenômeno que dificulta a deformação plástica nas vizinhanças da descontinuidade. Essa espécie fragilizante contribui para a menor resistência mecânica do metal ao interagir com as ligações do defeito, por diminuição da energia de superfície entre as faces livres adjacentes da trinca<sup>(8,11)</sup>. Entretanto, essa teoria não justifica a absorção de qualquer outro elemento químico que mostre semelhante efeito depreciativo<sup>(16)</sup>.

### III. Teoria da decoesão

A teoria, originalmente considerada por Troiano<sup>(21)</sup>, justifica a presença de hidrogênio em estado protônico no seio metálico, e se baseia em aspectos microscópicos da interação da espécie com a rede cristalina. Os íons  $H^+$  permanecem, preferencialmente, em sítios tetraédricos da ferrita CCC e sítios octaédricos da austenita CFC, devido aos maiores raios intersticiais de 0,29 Å e 0,51 Å, respectivamente, provocando distorções elásticas de até 13%<sup>(7)</sup>. Assim, explica-se uma ocupação da camada 3d incompleta do ferro por elétrons cedidos pelo hidrogênio atômico absorvido. Uma alta concentração eletrônica local diminui a resistência coesiva dos planos de clivagem e provoca a repulsão entre os elementos metálicos que constituem a base da matriz, com possibilidade de fraturas intergranulares<sup>(7, 11, 16)</sup>.

### IV. Teoria da interação com discordâncias

O modelo consiste na concentração preferencial do hidrogênio junto às discordâncias e interação com dilatações oriundas do campo de tensões, fenômeno conhecido como *atmosfera de Cottrell*. O efeito fragilizante é resultado do transporte de átomos de hidrogênio pelas discordâncias, que ao se movimentarem durante um deslizamento plástico, desprendem parte do hidrogênio atômico em cavidades originadas pelas deformações<sup>(11, 16)</sup>. Como consequência, uma maior energia para o deslocamento elástico por empilhamento de discordâncias leva, por exemplo, a uma instabilidade favorável às fraturas frágeis na banda de deslizamento, à decoesão intergranular e/ou à quebra de partículas friáveis em detrimento da redução da ductilidade e das alterações no encruamento<sup>(7)</sup>. A inviabilidade de migração do hidrogênio junto a discordâncias, quando em temperaturas bastante reduzidas ou em altas taxas de deformação, explica a inexistência de fragilização quando nestas circunstâncias<sup>(11)</sup>.

### V. Teoria de fragilização por formação de hidretos

A formação de hidretos metálicos é estimulada pela tendência do hidrogênio a constituir ligações químicas com metais principalmente do grupo IVB (Ti, Zr, Hf), VB (V, Nb, Ta) e o Pd. Ocorre a precipitação dessas partículas friáveis no material acompanhada por mudanças volumétricas, que desenvolvem tensões em locais preferenciais de nucleação, como na ponta de trincas, e facilitam sua propagação na matriz<sup>(1, 13)</sup>. Fases ferríticas e austeníticas do ferro formam somente soluções sólidas com hidrogênio, não havendo evidências de hidretos nesses metais devido à instabilidade desses hidretos<sup>(15)</sup>. Segundo Carter e Cornish<sup>(22)</sup>, para formações de  $FeH_2$  de estrutura hexagonal empacotada são necessárias pressões na ordem de GPa além de temperaturas elevadas, embora a presença de tal hidreto seja incoerente com a estrutura CCC do Fe- $\alpha$ .



## VI. Outras teorias

*Alterações nas ligações entre átomos:* São consideradas transferências de cargas entre átomos do metal e impurezas, por ligações covalentes. Os elementos químicos vizinhos às novas interações têm, então, o vínculo enfraquecido e surgem fissuras em regiões limítrofes à impureza, paralelas aos contornos de grãos ou intergranulares. Todavia, essa teoria é restrita a concentrações diluídas nas quais o agente fragilizante não interage entre si<sup>(7)</sup>.

*Interação hidrogênio-armadilhas:* A concentração de hidrogênio em aprisionadores irreversíveis excede a um valor crítico, suficiente para nucleação de trincas<sup>(7)</sup>.

*Transformação martensítica da austenita:* A permeação de hidrogênio na austenita CFC provoca expansões da rede cristalina e tensões internas suficientes para que parte da estrutura transforme em martensita HC ou CCC na tentativa de aliviá-las. O fenômeno é restrito a regiões superficiais, devido à baixa difusibilidade do hidrogênio na austenita e aumenta a tendência a trincas<sup>(11, 24)</sup>.

### 3.5 Classificações da fragilização

As classificações típicas para fragilização por hidrogênio podem ser relacionadas ao estado físico do material no momento da incorporação do hidrogênio. É definida fragilização interna (*internal hydrogen embrittlement*) quando a espécie se dissolve no metal fundido e a supersaturação após a solidificação provoca trincas, e fragilização ambiental (*environmental hydrogen embrittlement*) quando a espécie se integra ao metal sólido por adsorção<sup>(14, 25)</sup>. Classificações de fragilização por hidrogênio são também fundamentadas na reversibilidade do fenômeno, em descrição abaixo.

#### I. Fragilização reversível (*internal reversible hydrogen embrittlement*)

A fragilização reversível caracteriza-se pela presença simultânea de hidrogênio e de tensões, isto é, exige-se essa ação conjunta durante um tempo para evolução do dano<sup>(1)</sup>, sem que o hidrogênio sofra qualquer reação química após ser absorvido pela estrutura metálica. Os efeitos fragilizantes surgem mesmo em baixa concentração local da espécie, embora o desprendimento de hidrogênio pelo alívio das tensões restaure a ductibilidade da estrutura metálica na ausência de microtrincas desenvolvidas<sup>(26)</sup>. No âmbito termodinâmico, a reversibilidade é resultado da energia de ligação envolvida entre o hidrogênio e as armadilhas. Quando a ativação térmica é suficiente para liberar a espécie dos aprisionadores dando continuidade à difusão, o processo é reversível e, geralmente, viável durante testes de tração quasi-estáticos de longa duração; do contrário, a irreversibilidade é dominante<sup>(7, 16, 26)</sup>.

## II. Fragilização irreversível (*hydrogen reaction embrittlement*).

Na fragilização irreversível, a presença de hidrogênio conduz à danificação da estrutura metálica e compromete sua resistência mecânica mesmo que toda a espécie seja eliminada posteriormente. Portanto, esse processo acontece tanto quando a exposição à espécie é anterior quanto simultânea à aplicação de tensões. Nessa categoria, estão incluídos metais que apresentam fase não-metálica dispersa e/ou que são danificados à elevada temperatura, fenômeno conhecido como *ataque por hidrogênio*. O hidrogênio reage com a fase não-metálica e forma produtos gasosos, que exercem pressão e dilatam tal região em dimensões visualmente significativas<sup>(nota 1)(1)</sup>. O hidrogênio pode, por exemplo, reagir com carbetos de ferro e produzir CH<sub>4</sub> acima de 250 °C, molécula gasosa cuja imobilidade intersticial desencadeia empolamento na estrutura (figura 3.6)<sup>(14)</sup>. Outro caso, citado por Carter e Cornish<sup>(22)</sup>, é a interação entre hidrogênio e carbono solubilizado em fase ferrítica e, para o reestabelecimento do equilíbrio químico afetado por consumo desse carbono, carbeto são dissociados levando à dissolução do carbono. O empolamento superficial pode ser detectado nas inspeções visual ou manual, embora os efeitos internos sejam diagnosticados somente por exame criterioso laboratorial<sup>(1)</sup>.

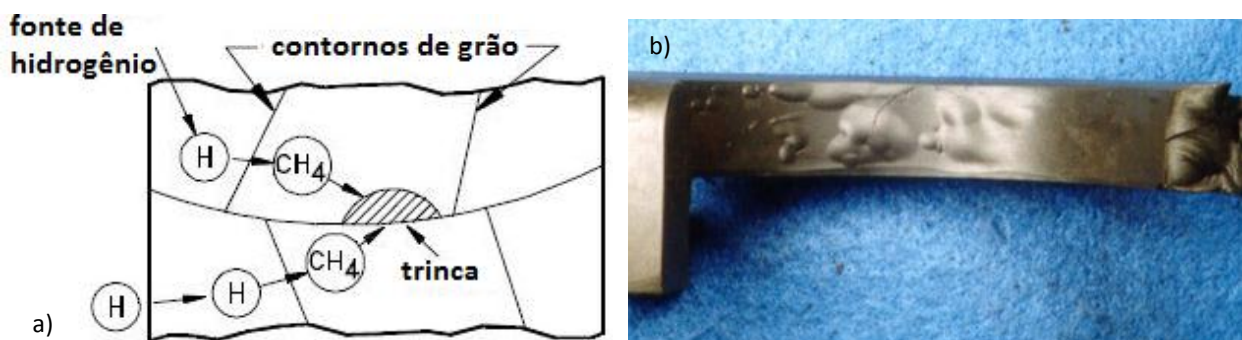


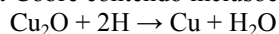
Figura 3.6 – a) Descarbonetação em aço por formação de CH<sub>4</sub>; b) ruptura por empolamento.

### 3.6 Etapas da evolução de hidrogênio

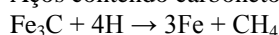
Para entender a incorporação do hidrogênio nos metais, é preciso conhecer as etapas de evolução (*hydrogen evolution reaction – HER*), ilustradas na figura 3.7, em representações simplificada<sup>(16)</sup> e detalhada<sup>(8)</sup>: adsorção física, adsorção química, absorção pela superfície e difusão pelo interior do metal.

---

**Nota 1:** Cobre contendo inclusões de óxido, com formação de vapor d'água.



Aços contendo carbonetos ou carbeto, com formação de metano.



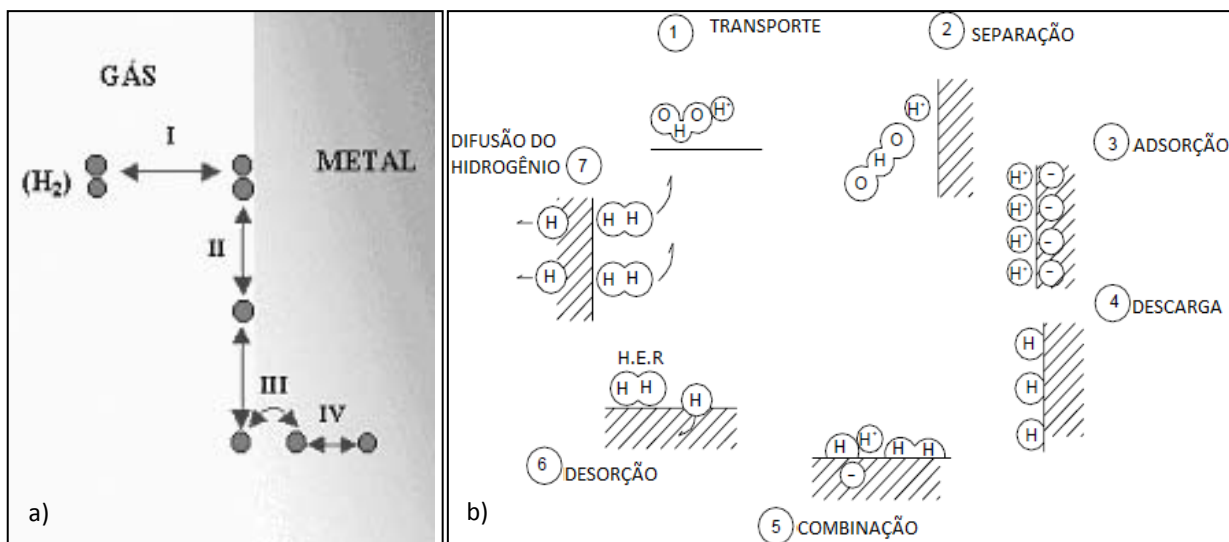
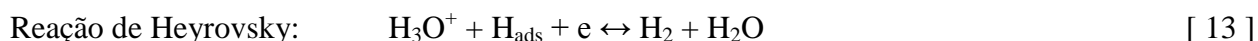
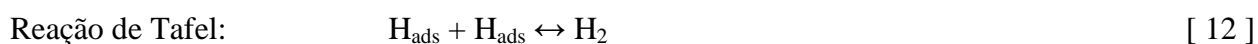
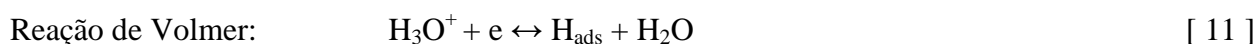


Figura 3.7 – Etapas para incorporação de hidrogênio. a) simplificado; b) detalhado.

## I. Adsorção

A adsorção física ou fisissorção é um processo no qual moléculas constituídas de hidrogênio são ligadas à superfície sólida por forças de Van der Waals, havendo mobilidade sobre a superfície e possibilidade de formação de multicamadas. A adsorção química ou quimissorção é um processo constituído pela reação química entre átomos do hidrogênio de moléculas fisicamente adsorvidas e átomos do metal, tornando-os fortemente ligados após a dissociação da molécula envolvida<sup>(7)</sup>. Por exemplo, a energia para dissociação do H<sub>2</sub> molecular, tipicamente 432 kJ.mol<sup>-1</sup>, é menor que a energia de adsorção química, a qual varia entre 500 kJ.mol<sup>-1</sup> e 600 kJ.mol<sup>-1</sup>. Isso permite que a molécula seja dissociada em átomos que são fisicamente atraídos pela superfície<sup>(22)</sup>. De maneira análoga, íons hidratados H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> são transportados até à superfície, onde ocorre despreendimento do hidrogênio atômico nascente por doação de elétrons provenientes do material, etapa na qual parte dos átomos adsorvidos geram H<sub>2</sub> e o restante é absorvido pelo metal<sup>(8)</sup>.

Dentre os mecanismos catódicos prováveis estão as reações *Volmer-Tafel* (redução eletroquímica e recombinação química) e *Volmer-Heyrovsky* (redução e recombinação eletroquímica), segundo as equações 11 a 14, cujo equilíbrio é função da solubilidade e da pressão parcial do hidrogênio. Neste trabalho, foi usada esta abordagem de reações eletroquímicas.



Contudo, Crolet<sup>(27)</sup> questionou tais etapas descritas e afirmou que, como qualquer outro elemento de liga metálica, o hidrogênio dissolvido intersticialmente também seria protônico, e que o termo *hidrogênio atômico* estaria inadequado ao se considerar plausível a transferência de massa direta, sem troca de cargas. Neste caso, a reação global seria escrita tal como a equação 15, embora seja mantida a possibilidade de desgaseificação pela formação de H<sub>2</sub> em paralelo.



## II. Absorção

A absorção através da superfície consiste na passagem do hidrogênio atômico para a condição de solução intersticial<sup>(7)</sup>. Antes que moléculas de H<sub>2</sub> sejam formadas na superfície pela interação do hidrogênio atômico, alguns átomos são diretamente absorvidos pelo metal, com possibilidade de reação também com a matriz ou com as impurezas, enquanto estão na superfície ou em percurso difusivo<sup>(1, 26)</sup>. A quantidade absorvida depende de substâncias que atuam como ativadores para a transferência de hidrogênio, assim como redutores para energia de ligação Me-H<sub>ads</sub>, por exemplo, SeO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>S em solução que estimulam a formação de H<sub>abs</sub> em testes de difusão<sup>(28, 29)</sup>. Os elementos presentes na matriz metálica, tais como S, CN, As, Se, P, Mn (> 1%), são designados promotores dessa absorção, embora Cu (> 0,2%), Co, Ni e recobrimentos de Cd, Au, Ag, Pt, Cu, Al e óxido cerâmico apresentem tendência a inibir a difusão<sup>(6, 15, 30, 31)</sup>.

Na publicação de Nočka et alii<sup>(32)</sup>, foram investigados inibidores orgânicos para a difusão, sendo que a urotropina foi o composto químico mais efetivo dentre os analisados (anilina, formaldeído, benzonitrila e p-toluidina) ao causar decréscimo de até 100% em massa da quantidade permeada, enquanto a anilina apresentou efeito estimulante oposto. Os recobrimentos inorgânicos tais como aqueles constituídos por Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibiram sucesso de implementação com fator de minimização da permeabilidade de hidrogênio na ordem de 10<sup>4</sup>, de maneira que o desempenho da camada foi atribuído à qualidade da deposição<sup>(33)</sup>. Os inibidores são adsorvidos na superfície, e podem gerar camada bloqueadora que afeta a taxa de H<sub>abs</sub>.

## III. Difusão e segregação em armadilhas

Após ser absorvido, o hidrogênio pode se difundir dos interstícios para os caminhos preferenciais (armadilhas), tais como descontinuidades de superfície, fissuras, inclusões, contornos de grãos, discordâncias e interfaces microestruturais. Por esse fato, o coeficiente de difusão aparente (D<sub>ap</sub>)

estimado em testes de permeação é, na verdade, menor que o coeficiente de difusão real ( $D$ ) para a difusão intersticial<sup>(19, 29, 34)</sup>. Sítios de aprisionamento são simplesmente modificações físicas ou áreas atrativas em presença de campos (elétrico, tensão) ou de gradientes (temperatura, potencial químico), locais onde a incorporação de hidrogênio estabiliza o desequilíbrio energético. Assim, há baixa probabilidade da espécie retornar à difusão intersticial sem influências externas<sup>(18)</sup>. Esse efeito aprisionador é mencionado por Xie et. alii<sup>(35)</sup>, em que ocorre uma difusão preferencial para discordâncias em Fe- $\alpha$  cristalino altamente deformado. Paralelamente, temperaturas superiores a 400 °C minimizam os aprisionamentos ao disponibilizar energia suficiente para o rompimento das ligações entre o hidrogênio e a matriz metálica<sup>(15, 16, 24)</sup>, específica para cada tipo de defeito, conforme apresentado por Vadwana<sup>(34)</sup> e Parvathavarthini et. alii<sup>(36)</sup>.

Os aços podem apresentar concentração de impurezas superior à de equilíbrio, considerando que uma notável fração da supersaturação das impurezas possa ser aliviada pela difusão nos defeitos, sendo, então, possível que a relação atômica hidrogênio/metálico atinja até mesmo 2:1<sup>(13)</sup>. Segundo resultados de Tiwari et. alii<sup>(25)</sup>, uma quantidade de hidrogênio cinco vezes além da capacidade no equilíbrio químico pôde ficar retida na matriz ferrítica a temperatura ambiente, devido à elevada densidade dos defeitos, tais como inclusões de sulfeto e de manganês. O ângulo dos contornos de grãos é um dos fatores que determinam sua habilidade à captura, ou seja, a porção de hidrogênio aprisionado. Além disso, as heterogeneidades favorecem uma corrosão localizada, agravada nos laminados a frio e microestruturas não-ferríticas que têm elevada solubilidade e baixa difusão da espécie<sup>(29, 37-39)</sup>.

### 3.7 Mecanismo de carregamento de hidrogênio

Durante os testes de permeação, um corpo-de-prova está potencialmente sujeito a cinco fluxos de hidrogênio distintos: dois fluxos interfaciais na face exposta ao meio hydrogenante, representados pelo carregamento catódico  $J_{ch}$  e pela desgaseificação física  $J_{deg}$ ; um fluxo difusivo  $J_H$  permeante pelo sólido; e dois fluxos interfaciais na superfície de saída, representados pela extração anódica  $J_A$  e pela desgaseificação física  $J_v$  (figura 3.8)<sup>(27)</sup>. Nos testes eletroquímicos, os experimentos são limitados a  $J_A \neq J_H$ . Entretanto, desde que as condições de extração de hidrogênio sejam eficazes para o esgotamento da espécie na superfície de saída, por exemplo, pela aplicação de um fino revestimento de Pd, o  $J_v$  será muito menor que  $J_A$ , sendo  $J_A$  próximo da permeação total  $J_H$ <sup>(27)</sup>. O paládio possui alta interação com hidrogênio e seu recobrimento facilita a transferência de massa para a outra extremidade, importante quando a fonte de hidrogênio é o  $H_2$  gasoso<sup>(6, 32)</sup>.

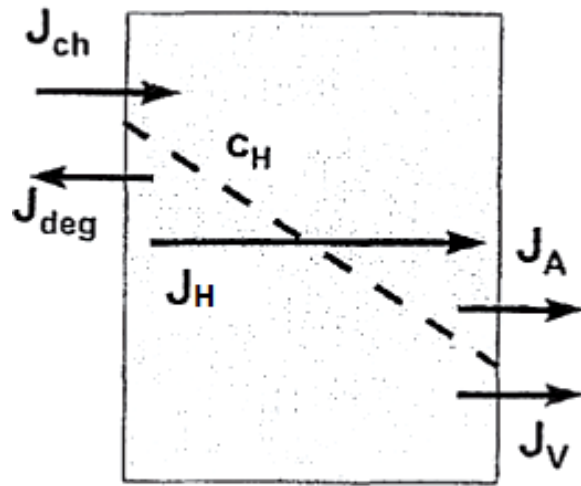


Figura 3.8 – Fluxos de hidrogênio e gradiente de concentração de hidrogênio através da amostra.

No regime estacionário, situação em que os efeitos das armadilhas são mínimos por elas estarem praticamente ocupadas pela espécie aprisionada, o balanço de massa na entrada é simples e dado pela equação 16<sup>(27)</sup>. Além disso, neste caso, a determinação do coeficiente de difusão apresenta a vantagem de ser insensível às condições transientes, função da espessura e da corrente, conforme mostra a equação 17<sup>(25)</sup> (onde  $F$  = constante de Faraday,  $z = n^\circ$  de elétrons,  $C_{H0}$  = concentração à entrada,  $t_{\max}$  = tempo para atingir o regime permanente). Na prática, todo hidrogênio que penetra de um lado não sai necessariamente pelo outro e, portanto, existe um conceito de rendimento de permeação. O rendimento global ( $Re_g$ ) é derivado diretamente de experimentos, e definido como a razão entre o hidrogênio permeado e aquele produzido pela corrente catódica ( $J_H/I_c$ ). Esse  $Re_g$  corresponde ao produto do rendimento de carga ( $J_{ch}/I_c$ ) com o rendimento de difusão ( $J_H/J_{ch}$ ), em que, valores de rendimento global inferiores a 100% podem ser influência de ambos os fatores, embora de difícil determinação.

$$J_{ch} - J_{deg} = J_H \quad [ 16 ]$$

$$\frac{J_A}{zF} = C_{H0} \left( \frac{D}{\pi \times t_{\max}} \right)^{0,5} \quad [ 17 ]$$

### 3.8 Efeitos da rugosidade

Em 1991, os efeitos da rugosidade superficial sobre a permeação de hidrogênio foram estudados e quantificados por uma constante similar ao coeficiente de convecção da transferência de calor. As pesquisas comprovaram a existência de uma correspondência, anteriormente desconsiderada, entre os modelos matemáticos com os resultados experimentais<sup>(40)</sup>.

Assim como determina a Lei de Fick, se as condições experimentais são tais que se assegure uma resistência à difusão muito superior às resistências de entrada e de saída do hidrogênio nas superfícies do metal, então o fluxo da espécie durante a permeação pode ser avaliado unicamente pela difusão. Entretanto, em corpos-de-prova de espessuras muito finas, devem ser consideradas as demais resistências de superfície, sendo necessário correlacionar o fluxo de hidrogênio com as reações que ocorrem na superfície metálica. Nesse caso, o acabamento superficial é significativo sobre a permeação, porque, conforme as características topográficas, o mecanismo de entrada da espécie pode ser favorecido ou impedido<sup>(41)</sup>. A resistência do eletrólito também não é desprezível e precisa ser considerada no caso de água destilada, solo, etc.<sup>(4)</sup>.

Em amostras espessas (equações 18 e 19), a concentração de hidrogênio na superfície de entrada é constante e igual a  $C_{H_0}$  e o fluxo é proporcional a  $L^{-1}$ . Em amostras finas, o fluxo de hidrogênio é constante e de valor  $J_{ch}$ , sendo que a concentração  $C_H$  é proporcional a  $L$  (equações 20 e 21)<sup>(27)</sup>. A espessura crítica de transição é um critério empírico, conforme é relatado por Park et. alii<sup>(42)</sup> e Kittel et. alii<sup>(43)</sup> ao utilizarem aços similares API X65, de espessuras menores que 1 mm e 3 mm, respectivamente. Segundo esses autores, o fluxo de hidrogênio nessas amostras consideradas finas foi independente de  $L$ , com significativa contribuição dos fenômenos de superfície, tornando-se difícil garantir avaliação adequada de  $D_{ap}$ , devido à variabilidade encontrada para este parâmetro.

$$\begin{array}{l}
 J_H \ll J_{deg} \\
 J_A = J_H \approx (D C_{H_0})/L \\
 J_{deg} \ll J_H \\
 C_H = (J_{ch} L)/D < C_{H_0}
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{amostra espessa} \\ \\ \text{amostra fina} \end{array}
 \begin{array}{l} [ 18 ] \\ [ 19 ] \\ [ 20 ] \\ [ 21 ] \end{array}$$

O fator rugosidade superficial “ $f_w$ ” é definido pela razão entre a área efetiva e a área geométrica, conforme a equação 22<sup>(44)</sup>.

$$f_w = S_w / S_g \quad [ 22 ]$$

Logo, pode-se entender que a rugosidade é uma característica associada à área física disponível e à interação metal/hidrogênio, que exerce efeito sobre a evolução da espécie. As heterogeneidades superficiais induzem a alterações substanciais no comportamento cinético, mas seus efeitos sobre a permeação demandam maior compreensão e são contraditórios na literatura, conforme estudos citados a seguir.

Carranza, Collet e Welte<sup>(44)</sup> analisaram a permeabilidade do hidrogênio sobre lâminas de Pd com e sem deposição de negro de paládio ( $\text{PdCl}_2$  1% em HCl,  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 60 s), usando a técnica de impedância eletroquímica. A rugosidade foi relacionada ao recobrimento, e amostras recobertas mostraram uma grande superfície  $S_w$  imposta à membrana, com baixa resistência à transferência de cargas e elevada capacitância para a adsorção/absorção. Córdoba-Torres, Nogueira e Fairén<sup>(45)</sup> simularam um sistema controlado por reações químicas, que relacionou o ataque corrosivo com a morfologia da superfície metálica, e consideraram que o  $\text{H}_{\text{ads}}$  favorece a formação das interfaces pouco salientes ao se alojar em vilosidades e impedir a corrosão generalizada enquanto a espécie se mantém aderida. Chialvo<sup>(46)</sup> simulou as taxas de reações eletroquímicas Volmer-Heyrovsky-Tafel para superfícies heterogêneas, sendo que próximo do potencial de circuito aberto, uma alta rugosidade foi caracterizada por HER mais expressiva.

Em fenômeno inverso, uma maior área superficial pode promover a recombinação do hidrogênio antes que a espécie se difunda na peça, e a formação de  $\text{H}_2$  molecular bloqueia a área efetiva com o desfavorecimento da permeação. Dessa maneira, as amostras polidas ficariam mais sensíveis às danificações pelo hidrogênio<sup>(47)</sup>. Vadwana<sup>(34)</sup> estabeleceu três superfícies por ação mecânica com procedimentos de moagem, jateamento e *shot-peening*, sendo que as amostras submetidas a este último tratamento refinado foram as mais danificadas por fragilização. Réquiz, Vera e Camero<sup>(41)</sup> também compararam três tipos de acabamento superficial para aço API 5L-X52. Para um mesmo potencial de eletrodo, o aço escovado teve maior adsorção de hidrogênio devido à área efetiva do material, mas menor absorção quando comparado às superfícies menos rugosas, pois os defeitos microestruturais resultantes da preparação mecânica favoreceram a recombinação do hidrogênio atômico em  $\text{H}_2$ . A figura 3.9<sup>(8)</sup> representa essa possibilidade de geração de hidrogênio molecular.

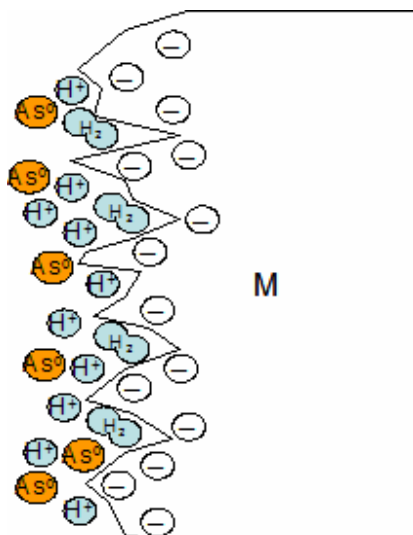


Figura 3.9 – Efeito da rugosidade superficial sobre a formação de  $\text{H}_2$ , em presença de As.



### 3.9 Concentração crítica e trincas

O conceito de concentração crítica ( $C_{cr}$ ) é relacionada à quantidade de hidrogênio que estimularia a progressão de microfissuras estacionárias no material, uma particularidade de cada metal, e que não depende das condições do meio externo. Para estimar  $C_{cr}$ , são necessários o conhecimento da difusibilidade do hidrogênio, que permite a determinação de sua concentração local no momento do avanço da trinca, e o conhecimento da intensidade de tensões próximo ao vértice da trinca por meio da fractomecânica<sup>(28)</sup>. Em Xie et. alii<sup>(35)</sup>, o termo “concentração crítica efetiva” foi definido como sendo a quantidade de hidrogênio por unidade de comprimento ao longo de discordâncias.

Na literatura, são encontrados vários trabalhos sobre concentração crítica. Oliveira e Miranda<sup>(39)</sup>, utilizando o aço API P-110, calcularam a concentração de hidrogênio na ponta de uma trinca em função de sua velocidade de propagação. Os valores encontrados pelos autores para  $C_{cr}$  foram de 0,4 ppm a 298 K e 1,3 ppm a 308 K, em amostras sujeitas a deformações inferiores a  $10^{-8}$  cm.s<sup>-1</sup>. Smirnov et. alii<sup>(17)</sup> investigaram a relação entre as fraturas e a concentração de hidrogênio no aço fundido, ao comparar com a frequência de ocorrência de trincas. A concentração crítica foi igual a 7,5 ppm, acima da qual o número de trincas cresceu exponencialmente. No estudo de Lunarska, Ososkov e Jagodzinskyt<sup>(38)</sup>, o parâmetro  $C_{cr}$  foi de 0,27 pmm a 0,35 ppm para o aço de tubulação ferrita-perlita, valor estimado por meio da equação de difusão simplificada. No cálculo, foi usada a corrente máxima e o coeficiente de difusão estabelecido após a suspensão do carregamento de hidrogênio. De acordo com Capelle et. alii<sup>(48)</sup>, outra maneira de se estimar  $C_{cr}$  é pelas frações de trabalho plástico ( $U_p/U_t$ ) e elástico ( $U_e/U_t$ ), ao se avaliar o trabalho total para fratura local. Neste estudo, foi visto que quando há uma mesma contribuição dessas frações, ocorre a perda crítica de resistência local do material e pode-se, então, correlacionar à concentração crítica de valor igual a  $4,3 \cdot 10^{-6}$  mol.cm<sup>-3</sup>, conforme mostrado na figura 3.10<sup>(48)</sup>.

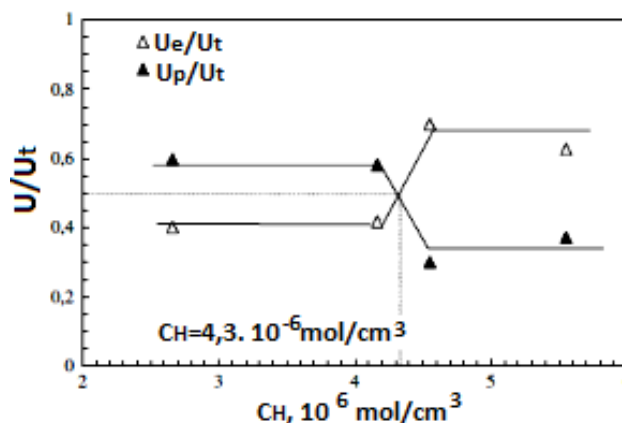
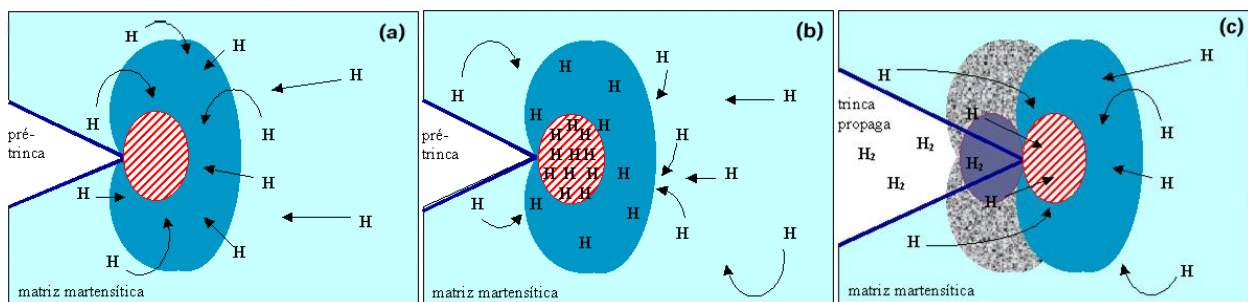


Figura 3.10 – Fração ( $U_e/U_t$ ) e ( $U_p/U_t$ ) em função da concentração de hidrogênio no metal.

Frações de hidrogênio, da ordem de ppm, podem provocar perdas significativas nas propriedades mecânicas do metal, sobretudo quando a estrutura metálica encontra-se sob tensão. As fissuras se desenvolvem por rupturas frágeis sucessivas e enfraquecem o metal ao se propagarem através de superfícies<sup>(2)</sup>. As peças laminadas são susceptíveis às fraturas frágeis, pois possuem área plástica reduzida pelo encruamento, e as condições críticas são assumidas quando ocorre uma baixa taxa de propagação da trinca, o que disponibiliza mais tempo para acúmulo de hidrogênio nos campos de tensão<sup>(nota 2)</sup>. Uma zona típica de trincamento é representada na figura 3.11<sup>(39)</sup>.



**Figura 3.11 – Zona de trincamento. a) difusão, b) saturação e c) migração de H.**

A seguir são descritas três classificações de trincamento por hidrogênio.

- a) O trincamento induzido por hidrogênio ocorre quando as tensões estritamente internas e o hidrogênio absorvido atuam em conjunto. A peça é danificada pela dificuldade de aliviar, por meio da deformação plástica, as pressões resultantes, por exemplo, do decréscimo da solubilidade do hidrogênio por redução da temperatura<sup>(10, 13, 15, 43)</sup>. Uma coalescência das microfissuras em percurso usualmente intergranular é, por vezes, função dos mecanismos de alívio de tensões inerentes ao controle de produção<sup>(26)</sup>.
- b) O trincamento sob tensão induzido por hidrogênio acontece preferencialmente nos metais com tensão de escoamento a tração superior a 600 MPa, por ação combinada das tensões aplicadas e do hidrogênio<sup>(13)</sup>. Há duas similaridades entre este trincamento e o anterior: i) suas formações seguem a teoria da pressão, e ii) ambos se propagam ao longo da direção de laminação após a nucleação da trinca, embora um aumento local no campo de tensões possa produzir uma segunda trinca perpendicular à direção de tensão de tração<sup>(31, 49)</sup>.
- c) O trincamento por fadiga inicia-se pelo movimento repetitivo nos planos com alta tensão cisalhante, e se estende até atingir os contornos de grãos, por onde seguem na direção normal ao eixo de carregamento e produzem estrias na superfície da fratura<sup>(13)</sup>.

**Nota 2:** A concentração superficial de H atômico ( $\text{mol.cm}^{-2}$ ) é chamada grau de recobrimento de hidrogênio  $\theta_H$ <sup>(24)</sup>.

Para tubulações fabricadas com um aço *HSLA*, a estrutura ferrítica acicular é considerada a mais desejável para se evitar trincas induzidas por hidrogênio, enquanto martensita e bainita possuem resistência vulnerável a esse fenômeno. Porém, qualquer microestrutura fica passível a falhas em presença de tensões propulsoras<sup>(15, 50)</sup>. Seja em serviço ou em testes de corrosão, a intensidade de trincamentos pode ser associada a  $J_{ch}$  ou a  $C_{H_0}$ .  $J_{ch}$  desaparece, por definição, quando o contato do metal com hidrogênio termina e é, portanto, um parâmetro relacionado a influências externas, enquanto o hidrogênio adsorvido na superfície do metal ( $C_{H_0}$ ) ainda permanece atuante por certo tempo e é associado às influências internas<sup>(27)</sup>. Para conhecimento do tipo de fratura, recomenda-se a observação da região fraturada por microscópio eletrônico de varredura (MEV)<sup>(1, 25, 30, 47, 49)</sup> e/ou avaliação por teste ultrasônico (teste que apenas indica a presença ou não de defeitos)<sup>(42, 43)</sup>, em que a característica dúctil ou frágil é identificada e associada à presença de hidrogênio.

Nem sempre é encontrada uma correlação direta dentre o teor de hidrogênio total no material e a susceptibilidade aos diferentes trincamentos observados. Grabke e Riecke<sup>(6)</sup> relataram que, após o carregamento e a dessorção de hidrogênio na temperatura ambiente, somente o  $H_{abs}$  móvel e/ou retido em armadilhas aplanadas contribuiu com danos ao atingir determinada concentração, e não houve influência do  $H_{abs}$  presente nas armadilhas profundas no trabalho de fratura. As rachaduras transgranulares se manifestaram em regiões altamente tensionadas, como resultado.

### 3.10 Prevenção e controle

Na prevenção de falhas, deve-se avaliar inicialmente o potencial para fragilização por hidrogênio por meio de testes laboratoriais como, por exemplo, teste de difusão de hidrogênio, antes mesmo dos procedimentos de controle serem implementados. Para tal, são realizados estudos científicos sobre a susceptibilidade de componentes metálicos à fragilização e ao empolamento, crescimento e nucleação de trincas, período de incubação e intensidade da tensão limiar (*threshold stress*), ocasionados pelo hidrogênio<sup>(26)</sup>.

Existem vários procedimentos aplicados pela indústria na tentativa de proteger os equipamentos e aumentar a resistência a meios contendo hidrogênio – alguns já citados na revisão – dentre eles está o emprego de inibidores inseridos diretamente no meio fluido a ser transportado, a utilização de aços resistentes a danos por hidrogênio, tratamentos e recobrimentos de superfícies (metálico, inorgânico, orgânico)<sup>(11, 15, 51)</sup>.

### 3.10.1 Tratamento térmico

A eliminação e o rearranjo de defeitos cristalinos, como o encruamento de um material laminado a frio, é um processo termicamente ativado, isto é, favorecido a temperaturas elevadas. De forma simplificada, tratamentos térmicos podem ser descritos por ciclos de aquecimento e resfriamento controlados que incitam a alterações na microestrutura e nas propriedades mecânicas da peça<sup>(52)</sup>. O objetivo do tratamento térmico é, então, remover tensões internas e redistribuir uniformemente a espécie, com liberação através da superfície, embora parte do hidrogênio continue retida.

Dentre os fatores que determinam os tipos de tratamentos térmicos estão: a temperatura, taxas de aquecimento e resfriamento, tempo de permanência e atmosfera do forno. A taxa de aquecimento é importante principalmente quando os aços possuem tensões residuais em razão do encruamento ou do estado martensítico, pois um aquecimento muito rápido prontifica empenamento e fissuras. O tempo deve ser definido a fim de garantir homogeneização da temperatura na peça e mudança de fases uniforme. Um alto tempo acima da temperatura crítica de austenização torna completa a dissolução do carboneto de ferro no Fe- $\gamma$ , requerida para o resfriamento, embora longos períodos elevem também o crescimento de grãos. O resfriamento é o processo mais crítico, que determina efetivamente a microestrutura em profundidade e propriedades finais, sendo possível resfriar em ambiente do forno, ar e meio líquido. Uma atmosfera protetora ou controlada no interior do forno evita a oxidação e decarbonetação e garante uma superfície uniformemente dura e resistente<sup>(53)</sup>.

O recozimento (*annealing*) consiste em tratar as peças em temperaturas acima da recristalização, próximo de  $\frac{1}{3}$  a  $\frac{1}{2}$  do ponto de fusão, e finalizado por resfriamento lento<sup>(52)</sup>. É interessante que o intervalo de tempo entre o carregamento de hidrogênio e a transferência do componente metálico para o forno aquecido seja tão breve quanto possível para efetividade do tratamento térmico, uma vez que qualquer tensão residual no aço gera a segregação do hidrogênio ainda na superfície<sup>(2, 19)</sup>. A temperatura recomendada e o tempo da desidrogenação variam bastante conforme o tamanho, dureza e origem do metal, e no qual o período de permanência no forno é maior para materiais de segurança crítica.

Neste trabalho, foi realizado o tratamento térmico para se obter diferentes frações recristalizadas do aço ultrabaixo carbono *Interstitial Free (IF)* e, desse modo, verificar as influências desse fator no comportamento das curvas de permeação de hidrogênio. Espera-se que este aço ferrítico, com simplicidade microestrutural, facilite a compreensão dos mecanismos envolvidos no fenômeno, e seja o ponto inicial para pesquisas posteriores com ligas mais complexas.

### 3.11 Os aços *Interstitial Free*

O aço ultrabaixo carbono *Interstitial Free (IF)* é um metal com a estampabilidade marcante, livre de elementos intersticiais e microligado ao titânio e/ou ao nióbio. Há tendência à precipitação do carbono e nitrogênio presente nos interstícios ao se recombinarem com os microligantes, dando origem a carbeto e nitreto e viabilizando o aprisionamento dessas espécies<sup>(54-56)</sup>. O resultado da ausência de C e N intersticiais é apreciável para o impedimento do movimento das discordâncias durante a laminação, embora tais teores não ultrapassem, respectivamente, 0,003% e 0,004% em peso<sup>(56-60)</sup>.

A partir de 1979, que corresponde ao início da substituição dos aços baixo carbono acalmados ao alumínio (*aluminum-killed steel*) pelo aço *IF* estabilizado ao titânio, a produção deste metal com características comerciais foi mais bem sucedida ao agregar ainda maior ductilidade e resistência à corrosão dos laminados a frio<sup>(58)</sup>. Em seguida foi proposto o aço *IF* estabilizado ao nióbio, que usualmente apresenta perfil com elevada aderência para recobrimentos (um estado favorável para galvanização a quente) e resistência mecânica pela constituição de grãos refinados e precipitados endurecidos. Cada tipo de aço possui sua particularidade para determinada aplicação e, portanto, há motivação para a produção do aço estabilizado a Ti e Nb mutuamente, o que fornece uma liga contendo as características mais atraentes de cada substância<sup>(55,61)</sup>.

A estabilização dos aços *IF* ocorre quando um acréscimo de titânio na liga adquire potencial para a combinação estequiométrica com todo nitrogênio e enxofre intersticiais, enquanto o acréscimo de nióbio esteja vinculado principalmente ao carbono. O titânio assume reatividade pronunciada e, dependendo de sua quantidade, uma parte substancial de nióbio pode permanecer em solução. Ghosh e Ray<sup>(62)</sup> apresentaram uma revisão dos diferentes precipitados observados, os detalhes de suas formações e morfologias, também correlacionando com as propriedades finais de aços *IF* de alta resistência.

Uma sequência de precipitação tradicionalmente aceita é TiN, TiS, Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> e TiC. Mesmo que o TiC não seja preferencialmente constituído, tal interação precisa ser considerada na estimativa de Ti e Nb requeridos para estabilização do aço<sup>(55,56)</sup>, segundo as equações 23 e 24<sup>(54-57, 61, 63,64)</sup>.

$$Nb_{est} = 7,74(\%C) \quad [ 23 ]$$

$$Ti_{est} = 4(\%C) + 3,42(\%N) + 1,5(\%S) \quad [ 24 ]$$

Nos aços *IF* estabilizados ao titânio, uma introdução de  $\approx 0,04\%$  deste elemento além do mínimo estequiométrico resulta na predominância dos planos cristalográficos  $\{111\}$ , em detrimento dos planos  $\{100\}$  e  $\{110\}$  os quais são desfavoráveis à estampabilidade<sup>(54-57, 60, 61, 64)</sup>. Não se conhece ao certo a influência dos precipitados sobre a textura cristalográfica. Na literatura há registros de que a presença de partículas seja irrelevante à evolução das texturas, mas existem indícios de que afetam a mobilidade de contornos de grãos em crescimento, assim como suas orientações<sup>(62,65)</sup>.

A tabela 3.1 descreve as propriedades mecânicas típicas de aços *IF*.

**Tabela 3.1 – Propriedades mecânicas típicas para aços *Interstitial Free***<sup>(56,58)</sup>.

Limite de escoamento (LE)	$\leq 180$ [MPa]
Limite de resistência (LR)	$\leq 330$ [MPa]
Alongamento total (AT)	$\geq 38$ %
Coefficiente de <i>Lankford</i> (r)	$\geq 1,70$
Coefficiente de encruamento (n)	$\geq 0,2$

LE – tensão máxima acima da qual o material inicia a deformação plástica.

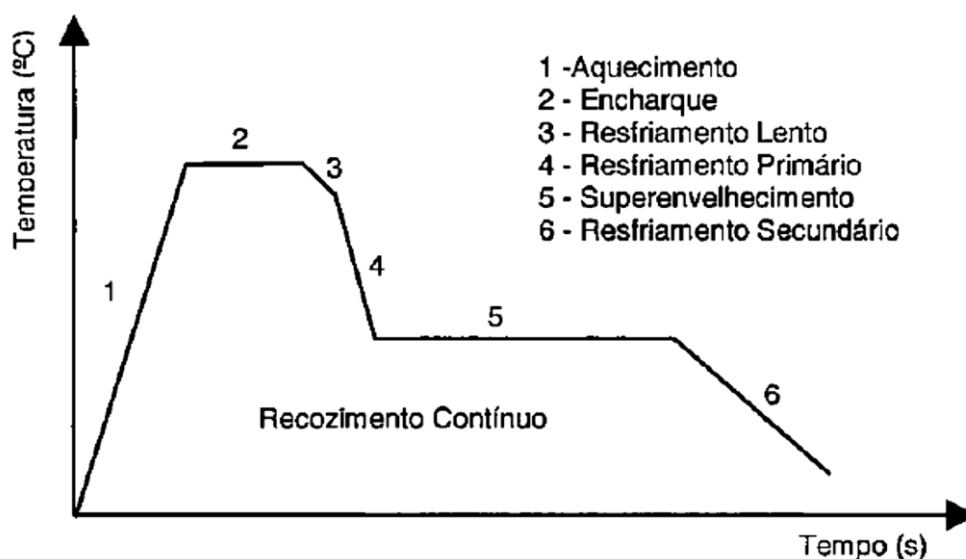
LR – ponto máximo da curva tensão-deformação, após o qual inicia-se a estrição.

AT – fração alongada por tração até a ruptura do material.

r – razão entre a deformação na largura e na espessura, um indicador da anisotropia.

n – deformação plástica ocorrida até o início da estrição, um indicador da ductilidade.

Um ciclo industrial de recozimento contínuo para o aço *Interstitial Free* está na figura 3.12.



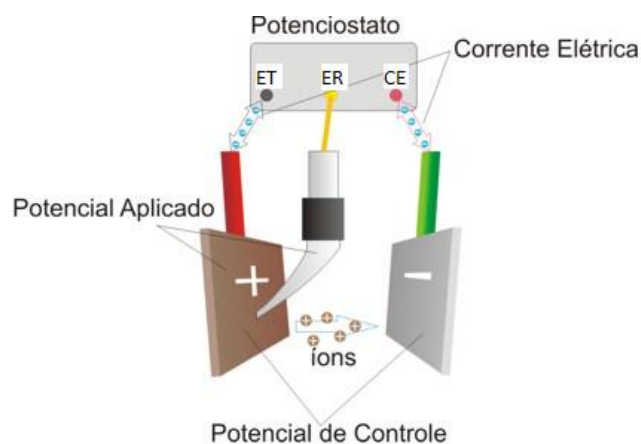
**Figura 3.12 – Ciclo industrial de recozimento contínuo para fabricação de aço *Interstitial Free***<sup>(56)</sup>. Esse ciclo foi aplicado nas amostras de referência (*IF*) utilizadas neste estudo.

Em que:

- 1) Aquecimento à taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  até a temperatura de encharque, entre  $770\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo responsável pelo rearranjo dos defeitos cristalinos.
- 2) Permanência por 30 s a 40 s na temperatura anterior para recristalização dos grãos.
- 3) Resfriamento lento a uma taxa de  $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  até  $675\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- 4) Resfriamento rápido a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  até  $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para supersaturação do carbono intersticial.
- 5) Superenvelhecimento por 40 s para precipitação do carbono intersticial.
- 6) Resfriamento até  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após o tratamento térmico, o aço *IF* adquire microestrutura ferrítica com excelente estampabilidade<sup>(56)</sup>.

### 3.12 Célula de polarização eletroquímica

Em célula eletroquímica, a polarização ocorre, por exemplo, quando um potencial eletroquímico externo é aplicado ao eletrodo de trabalho, gerando o desvio do equilíbrio do sistema e produção de corrente contínua. Num arranjo com três eletrodos para a polarização eletroquímica, mostrado na figura 3.13, tem-se o eletrodo de trabalho (local onde ocorre a reação de oxidação) e o contra-eletrodo (local onde ocorre a reação de redução). O eletrodo de referência é preciso para medir a diferença de potencial aplicada, provocando a passagem de correntes elétricas entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Tais eletrodos mencionados podem ser conectados ao potenciostato, aparelho que controla esse potencial aplicado, ao mesmo tempo em que mede a corrente gerada e registra os dados em curvas de polarização experimentais<sup>(4)</sup>. Nesse estudo, foi usado um sistema de células eletroquímicas com carregamento catódico eletroquímico (modo galvanostático), para a permeação de hidrogênio nos corpos-de-prova, que gerou um meio severo capaz de promover fragilização por hidrogênio durante a polarização<sup>(47,49)</sup>.



**Figura 3.13 – Arranjo para polarização eletroquímica<sup>(4)</sup>.**  
ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra-eletrodo.

### 3.13 Célula de Devanathan-Stachurski

Em 1962, Devanathan e Stachurski desenvolveram uma montagem eletroquímica provida de um registrador instantâneo da taxa de permeação de hidrogênio através de chapas metálicas, segundo mostra a figura 3.14<sup>(8)</sup>. Essa técnica define as condições de contorno nas superfícies do corpo-de-prova por controle galvanostático e/ou potenciostático, e cuja a instabilidade da corrente elétrica ou do potencial químico indica mudança do estado superficial.

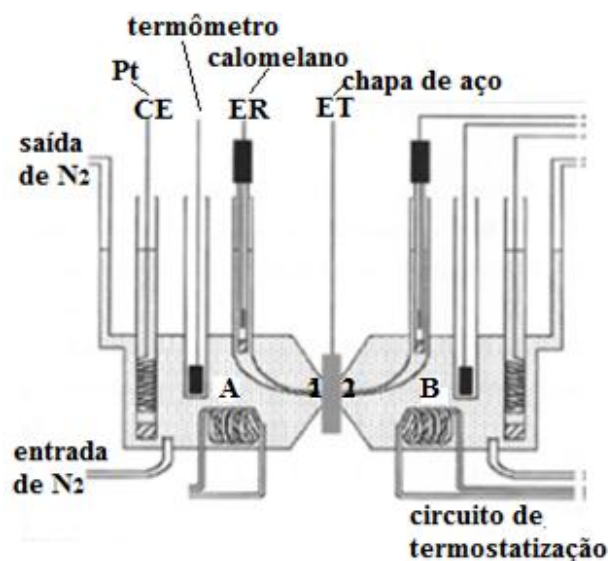


Figura 3.14 – Célula de Devanathan-Stachurski para permeação de hidrogênio com desaeramento por N<sub>2</sub> e controle de temperatura<sup>(16)</sup>.

Ilustrado pela figura 3.14, o experimento consiste na geração de hidrogênio atômico na interface metal/solução ácida, por exemplo, a partir de uma corrente de fonte contínua no compartimento catódico 'A'. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em solução ou H<sub>2</sub>S gasoso são, em geral, usados como fontes de hidrogênio em meio controlado, de maneira que a superfície metálica fique passivada e imune à corrosão. E a adição eventual de inibidor da recombinação entre hidrogênios atômicos estimula a permeação. A permeação da espécie acontece a partir da superfície de entrada 1 até que passe pela saída 2 do compartimento anódico 'B', cada lado composto pelos eletrodo de referência, contra-eletródo e termômetro alternativo. O compartimento 'B' é preenchido por uma solução básica, disposto por potencial anódico suficientemente positivo para oxidar totalmente o hidrogênio permeado a H<sup>+</sup>, tipicamente + 300 mV<sub>(EHS)</sub> em metais de baixa liga expostos a 0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaOH. Isso resulta em um gradiente de concentração de hidrogênio,  $\Delta C_H$ , na espessura L do corpo-de-prova, devido à concentração aproximadamente constante na entrada e nula na saída. Essa corrente de oxidação registrada no compartimento 'B' é monitorada até alcançar o regime permanente, sendo que cada elétron gerado corresponde a um átomo de hidrogênio que atravessa o metal<sup>(6, 9, 28, 66-69)</sup>.



É interessante o desaeramento das soluções eletrolíticas, ou seja, remoção de oxigênio dissolvido por borbulhamento de gases inertes para que sejam eliminadas interferências de supostas reações secundárias que mascaram os resultados das permeações<sup>(31, 66,67)</sup>. Em alguns procedimentos essas soluções são preparadas com até doze horas de antecedência, mantidas desaeradas por nitrogênio ou argônio durante toda a permeação<sup>(7, 30, 31, 34, 36, 39, 42, 68)</sup>. Devido ao meio agressivo, é possível a corrosão do componente, com a formação de óxidos (e sulfetos, no caso de fonte H<sub>2</sub>S) que atuam como barreira à passagem de hidrogênio, e este é um ponto crítico para os resultados<sup>(47)</sup>.

Um resultado importante para os testes de permeação é a curva I(t) com o aspecto sigmoidal, que permite estimar valores para o coeficiente de difusão aparente (D<sub>ap</sub>). A determinação deste D<sub>ap</sub> é função do tempo necessário para a passagem do hidrogênio pela espessura da amostra. Ao longo do estado transiente, D<sub>ap</sub> é previsto para três tempos decorridos, como indica uma curva típica da figura 3.15: o *time-lag* (t<sub>L</sub>) equivale à progressão de 63% do fluxo estacionário, o tempo médio (t<sub>b</sub>) corresponde a 50% do fluxo estacionário, o tempo de inflexão (t<sub>i</sub>) mostra o ponto de inflexão da curva de permeação. A proximidade das condições experimentais ideais permite um ajuste de curvas práticas às expressões matemáticas que descrevem a permeação (citadas pelas equações 3 e 4, para os modos potencioestático e galvanostático), e daí a 2ª lei de Fick torna-se devidamente aplicável e justaposta sobre os pontos plotados<sup>(7-9)</sup>. Na tabela 3.2, estão apresentadas as equações para o cálculo de D<sub>ap</sub>, segundo os t<sub>i</sub>, t<sub>b</sub> e t<sub>L</sub><sup>(7-9, 16, 42, 50, 66,67)</sup>.

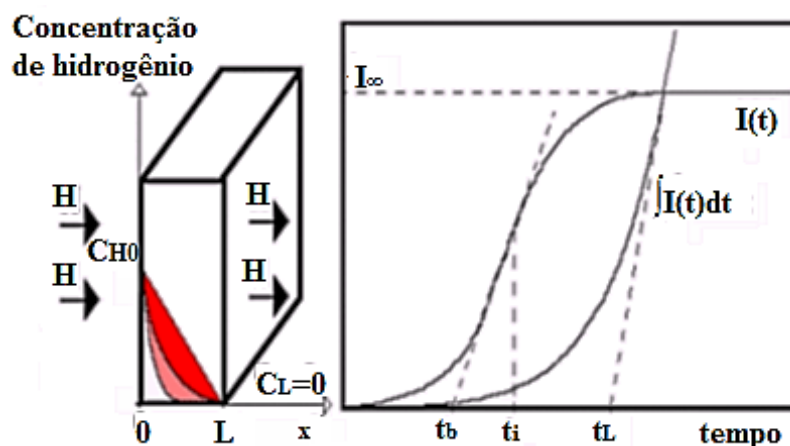


Figura 3.15 – Perfil de concentração do hidrogênio e aspecto da corrente anódica<sup>(7)</sup>.

Tabela 3.2 – Equações para cálculo de D<sub>ap</sub> conforme o modo da polarização.

Duplo-potencioestático	$t_i = \frac{\ln 16}{3} \frac{L^2}{\pi^2 D_{ap}}$	$t_b = 0,5 \frac{L^2}{\pi^2 D_{ap}}$	$t_L = \frac{1}{6} \frac{L^2}{D_{ap}}$
Galvanostático-potencioestático	$t_i = 0,17 \frac{L^2}{D_{ap}}$	$t_b = 0,14 \frac{L^2}{D_{ap}}$	$t_L = \frac{1}{2} \frac{L^2}{D_{ap}}$

De maneira mais simples,  $D_{ap}$  pode ser também estimado a partir do tempo de difusão necessário para se alcançar o fluxo permanente  $J_{\infty}$ , usando a equação 25<sup>(8, 16, 25)</sup>, em que  $\kappa$  médio encontrado entre as diversas referências bibliográficas é igual a 0,4. Outras relações do fluxo  $J_{\infty}$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) descritas na equação 26<sup>(6, 7, 9, 42, 43, 50, 66-68)</sup> são complementares, mas inadequadas para membrana metálica de alta liga e multifásicos, segundo os autores<sup>(66,67)</sup>.

$$D_{ap} = \kappa \frac{L^2}{t} \quad [ 25 ]$$

$$J_{\infty} = \frac{I_{\infty}}{z \times F \times A} = \frac{D_{ap} S}{L} = \frac{p}{L} \quad [ 26 ]$$

Para identificar os aprisionadores, a corrente catódica é interrompida após permeação completa. O hidrogênio nos sítios intersticiais ou reversíveis tende a ser extraído com o tempo, e um teste de permeação sucessivo conduzido na mesma amostra identifica diferenças como inclinação das curvas e corrente passante. Uma queda dessas variáveis pode, por exemplo, revelar presença dos sítios irreversíveis, assim como alterações superficiais<sup>(6, 66,67)</sup>.

É interessante que a quantidade de hidrogênio absorvida pela amostra metálica seja avaliada, por exemplo, pela técnica de dessorção térmica no sólido em câmara a vácuo com gás de arraste. Em Escobar<sup>(47)</sup>, a extração do hidrogênio por fusão do componente à temperatura acima de 1600 °C e em forno de atmosfera de nitrogênio, gerou um fluxo de  $\text{N}_2$  com  $\text{H}_2$  extraído. Essa mistura teve a condutividade térmica determinada, e o *software* acoplado avaliou a concentração de hidrogênio fundamentada nessa medição. Já nos estudos de Capelle et. alii<sup>(48)</sup>, as equações 27 e 28 foram o recurso matemático para estimativa da eficiência de permeação.

$$H_{abs} = \int_0^{t_{dis}} [I_a(t) - I_{ref}(t)] dt \quad [ 27 ]$$

$$k = \frac{H_{abs}}{H_{disp}} \quad [ 28 ]$$

Onde:

$I_a$  \_ corrente anódica;

$I_{ref}(t)$  \_ corrente referencial de polarização anódica para o metal sem hidrogênio;

$t_{dis}$  \_ tempo necessário para descarregamento do hidrogênio;

$H_{disp}$  – quantidade de hidrogênio disponível sobre a superfície metálica (mA.s);

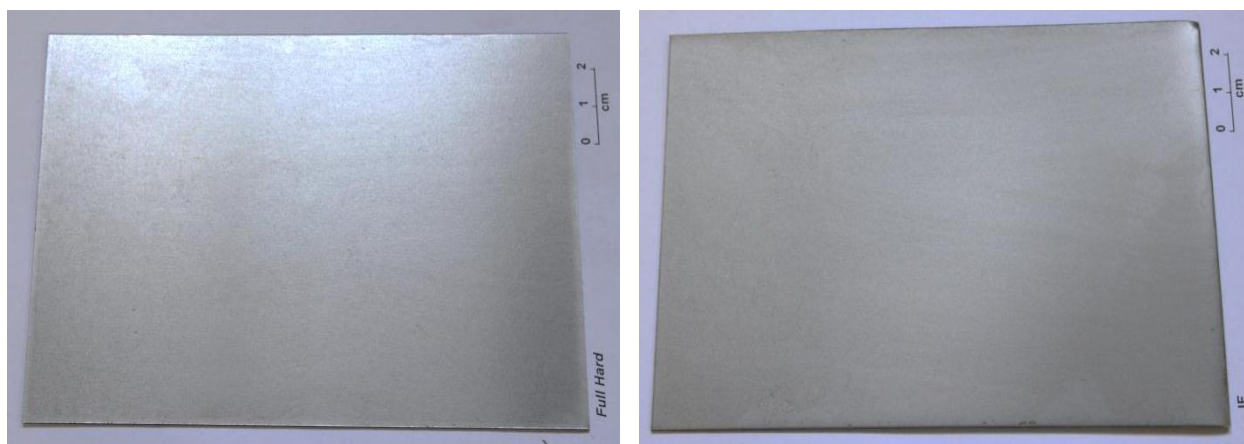
$k$  \_ coeficiente de eficiência de permeação no metal.

## 4. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

Neste capítulo segue a descrição dos procedimentos experimentais adotados na pesquisa, sendo todas as atividades desenvolvidas no Centro de Tecnologia Usiminas.

### 4.1 Amostras de aço

Neste trabalho foi utilizado o aço ultrabaixo carbono livre de elementos intersticiais microligado ao titânio, material produzido em escala industrial nas instalações da usina Intendente Câmara de Ipatinga, pertencente às Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais S.A. – Usiminas. As chapas foram procedentes da linha de laminação a frio, cortadas nas dimensões 100,0 mm x 150,0 mm, e com espessura média  $0,815 \text{ mm} \pm 0,002 \text{ mm}$ . Duas condições iniciais foram utilizadas: *full hard*, que caracteriza um material encruado sem passagem pela linha de recozimento contínuo, e *IF* que é o mesmo aço após processamento térmico industrial completo, conforme ciclo visto na figura 3.12, o qual adquire então a estampabilidade adequada à indústria automobilística. A figura 4.1 mostra fotografias das duas condições amostrais e não se identificam diferenças visuais entre elas, como esperado, uma vez que as diferenças são microestruturais resultantes da etapa de recozimento.



**Figura 4.1 – Fotografias dos aços *full hard* (FH) e *IF* de tratamento térmico completo.**

Espera-se que os resultados dos testes de permeação de hidrogênio nesse aço ultrabaixo carbono *IF* (*interstitial free*) ferrítico sirvam de alicerce para promover o desenvolvimento tecnológico de outros aços constituídos por microestruturas mais complexas, geralmente usados em tubulações e equipamentos em contato com fluidos contendo  $\text{H}_2\text{S}$ . O  $\text{H}_2\text{S}$  é uma substância crítica na indústria petroquímica, embora quaisquer compostos que tenham hidrogênio possam liberar esse elemento e levar o aço à fragilização.

## 4.2 Composição química

Foram identificados, no Laboratório de Química Analítica do Centro de Tecnologia Usiminas, os teores dos elementos C, S, N, Mn, P, Si, Mo, Ti, Nb, Al, B, Cu, Cr, Ni, Sb e V constituintes, para as duas condições amostrais citadas *FH* e *IF*. O carbono e o enxofre foram analisados por técnica de combustão direta por detectores infravermelho, utilizando o analisador modelo CS-444 LS da Leco Corporation; o alumínio por espectrometria de emissão óptica em plasma com acoplamento indutivo, com o *SpectroFlame Modula* da Spectro, no qual a amostra é nebulizada sob altíssima temperatura para vaporizar, excitar e ionizar átomos. Os demais elementos foram analisados por difração de raios-X, com o *Sequential X-Ray Spectrometer SRS-3000* da Siemens.

## 4.3 Tratamento térmico

Parte das amostras na condição *full hard* foi submetida a tratamento térmico de recozimento, em escala piloto, utilizando equipamento *Hot Dip Process Simulator – HDPS IWATANI SURTEC*, no Laboratório de Galvanização da Usiminas. O ciclo estabelecido corresponde à reprodução das etapas da figura 3.12 realizadas na operação industrial, com única modificação da temperatura de encharque para 700 °C, valor inferior ao processamento térmico completo, a fim de se obter uma recristalização parcial.

A temperatura em 700 °C foi definida a partir de testes preliminares, por meio de uma sequência de tratamentos térmicos no dilatômetro BÄHR-Thermoanalyse GmbH modelo DIL-805, que fica situado no Laboratório de Metalurgia Física da Usiminas. Foram realizadas observações sobre as amostras cortadas nos tamanhos 10 mm x 4 mm e embutidas em resina, utilizando o microscópio óptico AXIO Imager A.1m da marca Carl Zeiss, com aumento de 200X. O interesse em se obter uma microestrutura intermediária dentre o *FH* e o *IF* está na possibilidade de vincular diferentes características metalográficas, resultantes das diversas temperaturas aplicadas, aos efeitos sobre a permeação do hidrogênio no metal. Cada amostra do aço *FH* ficou submetida às temperaturas de encharque de 660 °C a 720 °C, faixa condizente com os estudos de Meira<sup>(56)</sup> e Alvarez et. alii<sup>(64)</sup>.

Após fixar temperatura de encharque intermediária, amostras individuais de aços na dimensão de 10 cm x 15 cm foram recozidas na câmara do *HDPS* com atmosferas de N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, simulador visto na figura 4.2. A programação computacional permitiu controlar o ciclo térmico definido, sendo o resfriamento realizado por fluxos de nitrogênio em ambas as faces expostas dos corpos-de-prova.

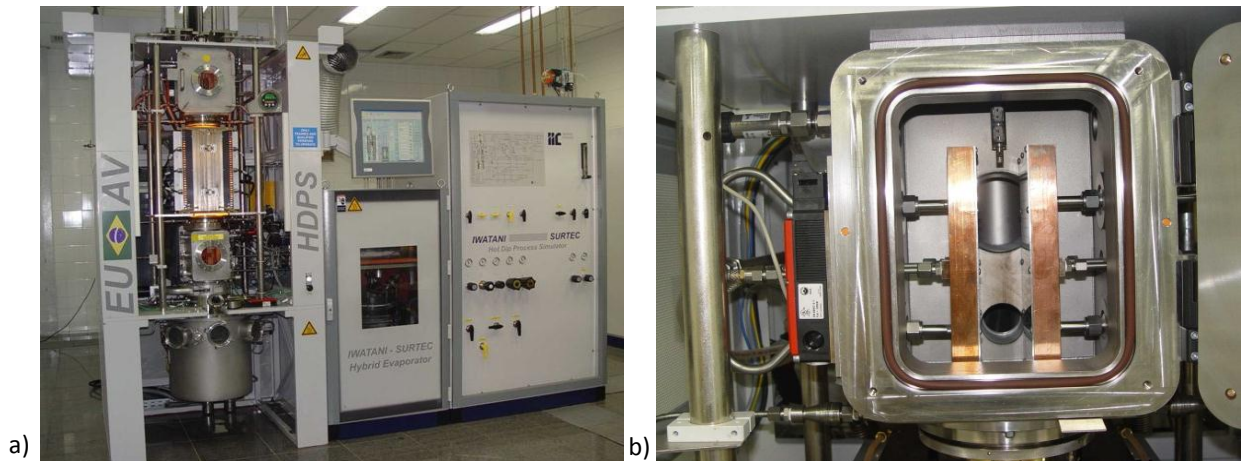


Figura 4.2 – Simulador *HDPS* para tratamento térmico: a) vista geral e b) câmara.

#### 4.4 Análises metalográficas

##### 4.4.1 Microestrutura

As amostras de aço *full hard*, recozido a 700 °C e *IF* foram submetidas a análises metalográficas, no Laboratório de Metalurgia Física da Usiminas. A preparação dessas peças, com dimensões de 10 mm x 4 mm, consistiu no embutimento em resina a quente, seguido pelo lixamento utilizando lixas de gramatura sequencial # 100, # 320, # 800 e # 1200 e ainda polimento final com pasta de diamante 4 µm e DP-spray 1 µm. A fim de que os aspectos microestruturais fossem revelados foi feito o ataque ácido com peróxido de hidrogênio + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (solução aquosa 5%), por imersão das amostras, bem como foram feitos ataques químicos para a revelação da microestrutura. A fração recristalizada e o tamanho dos grãos são características que podem influenciar na difusão, já que seus contornos são caminhos energéticos preferenciais para elevada solubilidade do hidrogênio. As análises foram realizadas utilizando microscópio óptico AXIO Imager A.1m Carl Zeiss, para determinação de: tipo, classificação e distribuição de inclusões, segundo carta-padrão I da norma ASTM E-45; microestruturas e tamanhos de grãos para o único constituinte ferrítico, pela norma ASTM E-112; e fração de fase recristalizada. Essas análises, ao longo das seções longitudinais à direção de laminação e no centro da espessura das amostras, resultaram em fotomicrografias com aumento de 200X e 500X.

##### 4.4.2 Dureza

O teste de dureza *Vickers* foi realizado de acordo com a norma NBR NM 6507-1:2008, usando o equipamento *Vickers Hardness Tester* série FV-100 da Future-Tech, e equipado com penetrador de diamante piramidal. A carga aplicada foi de 10 gf, sempre ao longo da espessura, onde foram

tomadas medidas com dez pontos equidistantes em 0,045 mm, e estimados valores médios para a dureza de cada condição amostral. A quantidade de impressões e a distância entre elas em linha reta estão vinculadas à carga imposta e ao tipo de metal analisado. O número *Vickers* é calculado pela razão entre a magnitude da carga (kgf) e a área de impressão (mm<sup>2</sup>), sendo que esta última é determinada pelas diagonais do losango impresso, conforme a equação 29. A finalidade do teste de dureza foi tentar relacionar essa propriedade com a formação de possíveis trincas.

$$A = \left( \frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 \quad [ 29 ]$$

#### 4.5 Tratamento de superfície

O aço *IF* de tratamento térmico completo foi submetido a tratamento superficial a fim de se obter valor de rugosidade diferente do original e, assim, saber a influência dos mecanismos de reações superficiais na permeabilidade do hidrogênio. Foram propostas duas condições de superfície para avaliação do parâmetro: como recebida e lixada manualmente, com papel abrasivo # 150 na face de entrada do hidrogênio. A seguir, as amostras lixadas passaram por água corrente, secagem por N<sub>2</sub>, e estocagem em dessecador Sanplatec Dry Keeper, a fim de se evitar a possível oxidação dos corpos-de-prova. A avaliação da topografia superficial foi desenvolvida pelo perfilômetro Série Talysurf CLI 1000 e composto pelo sensor CLA 300 μm. A varredura ocorreu ao longo de áreas 5 mm x 5 mm, em velocidade 0,5 mm.s<sup>-1</sup>, a partir da qual se obtiveram parâmetros de rugosidade bidimensionais (18 medições) e também tridimensionais (3 medições). Tal técnica mede a altura dos vales e picos sobre a superfície, e a rugosidade é calculada como uma altura intermediária.

#### 4.6 Testes de permeação de hidrogênio

Ao todo foram originadas quatro condições amostrais a serem utilizadas nos testes de permeação de hidrogênio, sendo uma delas lixada, e estão listadas na tabela 4.1.

**Tabela 4.1 – Relação das condições amostrais para o teste de permeação de hidrogênio.**

TIPO DE AÇO	CONDIÇÃO	TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE
Ultraabaixo Carbono	<i>full hard (FH)</i>	nenhum
	tratamento térmico completo ( <i>IF</i> )	nenhum
		Lixado # 150
	tratamento térmico intermediário a 700 °C	nenhum

O teste de permeação de hidrogênio foi executado no Laboratório de Corrosão e Tratamentos de Superfície da Usiminas segundo procedimento interno da Usiminas adaptado, baseado na norma EN 10209<sup>(70)</sup>. As condições amostrais da tabela 4.1 foram submetidas ao carregamento catódico, no mínimo em triplicata, para verificação da reprodutibilidade dos resultados. Todas as amostras como recebidas da laminação foram desengraxadas antes dos testes de permeação, pois possuíam superfícies consideravelmente encobertas por óleo lubrificante. Tal limpeza foi com fricção com pincel e desengraxante alcalino 2% p/v, aquecido a 60 °C, seguido por imersão em água destilada e secagem com nitrogênio comprimido. A finalidade da limpeza é minimizar as barreiras físicas à permeação e ter o mínimo de teor de resíduo carbonoso remanescente na superfície.

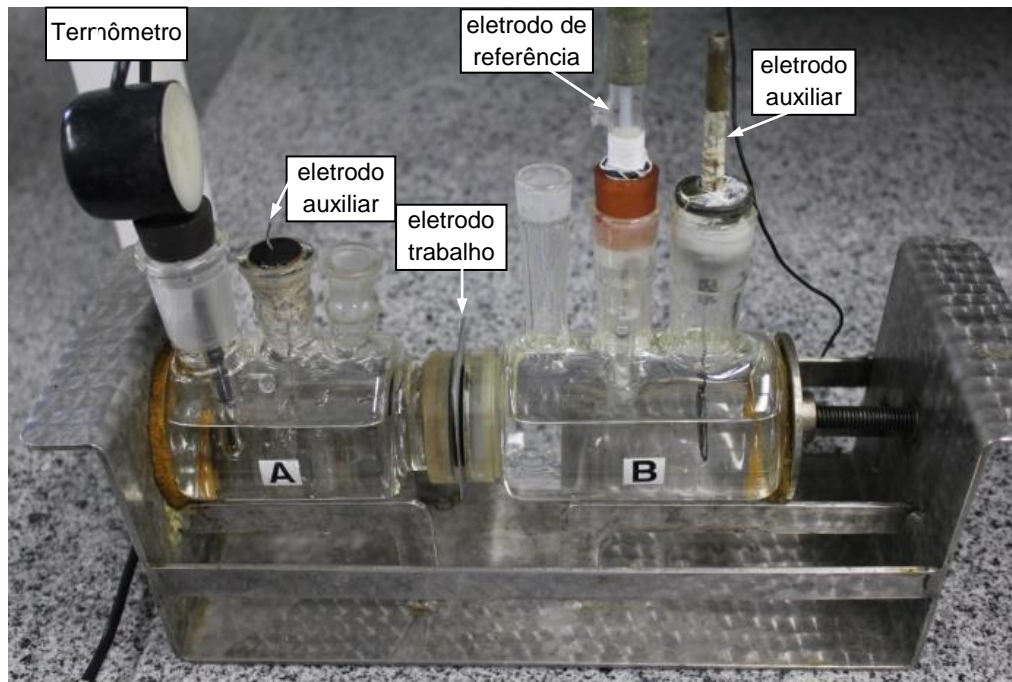
Para os testes de permeação do hidrogênio, foi utilizada uma célula de Devanathan e Stachursky constituída por dois compartimentos de vidro conectados com anel de borracha, e pressionados por suporte externo, na qual a amostra se posicionou interposta entre eles (figura 4.3). A amostra metálica atuou como eletrodo bipolar ao sofrer polarização galvanostática catódica pelo lado A, fonte de hidrogênio, e polarização potencioestática pelo lado B, detector de hidrogênio, ambos os compartimentos contendo seu próprio contra-eletrodo auxiliar de Pt. A permeação de hidrogênio ocorreu na temperatura ambiente, sobre a área exposta de 7 cm<sup>2</sup>, e foi estimulada pela densidade de corrente de -0,5 mA.cm<sup>-2</sup> na entrada, gerada pelo potencioestado modelo PG-05 da Omnimetra Instrumentos, e pelo potencial mantido constante na saída ( $E_{SCE/H_2(25\text{ }^\circ\text{C})} = +0,300\text{ V}$ ) com o uso do potencioestado Metrohm Autolab 128N acoplado ao programa computacional NOVA 1.6 para aquisição dos dados. As soluções que foram utilizadas como eletrólitos são descritas a seguir, e os valores de pH foram medidos com o condutivímetro DM-32 da Digimed.

- Célula A: solução aquosa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N + As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 5H<sub>2</sub>O 0,2% p/p, com pH= 1,1;
- Célula B: solução aquosa NaOH 1 N, com pH= 13,0.

Na figura 4.3 apresenta-se a montagem da célula de Devanathan-Stachurski usada neste estudo e seus componentes. O processo inicial para remoção do hidrogênio presente no aço, até alcançar o equilíbrio químico do sistema, foi feito pela polarização do lado B e, após no mínimo 15 minutos em contato com a solução básica, aconteceu uma estabilização da corrente detectada próximo de 1 μA.cm<sup>-2</sup>. Apenas em seguida, foi realizado o preenchimento do compartimento catódico A com eletrólito ácido e a corrente elétrica aplicada foi acionada para início da permeação. Nesse ponto, a reação de oxidação dominante durante o tempo de detecção da corrente permeada no lado B foi considerada correspondente à formação de hidrogênio atômico que conseguiu se difundir através



das amostras metálicas. Como resultado, curvas de corrente detectada em função do tempo foram registradas, com intervalo entre pontos de 5 ou 10 segundos. Após cada teste, os corpos-de-prova foram lavados com água corrente para retirada de impurezas e do contato ácido direto, secas com nitrogênio comprimido e estocadas em dessecador, medidas requeridas para manter a integridade das amostras para futuras análises metalográficas.



**Figura 4.3 – Célula de Devanathan-Stachurski usada nos testes de permeação de hidrogênio.**

As curvas experimentais foram ajustadas à equação 4 do método galvanostático (apresentada no item 3.1) que representa o fenômeno de difusão matematicamente para este método experimental e permitiu uma estimativa do coeficiente de difusão “D” para as distintas condições amostrais da tabela 4.1. A variável D também pôde ser comparada ao coeficiente de difusão aparente segundo a equação 25. A partir de valores de D, S e P obtidos a partir da equação 26, os parâmetros foram correlacionados às diferentes características de cada condição amostral, tanto do ponto de vista microestrutural quanto em relação à sua rugosidade superficial.

A fim de se identificar a presença e a influência dos sítios aprisionadores nos aços *full hard* e *IF*, que representam as condições microestruturais extremas, foram feitas permeações consecutivas. Depois da primeira permeação completa, o fornecimento da corrente catódica foi interrompido e, como consequência, houve início ao descarregamento do hidrogênio até que a corrente registrada se estabilizasse para um valor mínimo. Somente após esta estabilização a fonte de hidrogênio foi novamente acionada, dando reinício à segunda permeação sobre o mesmo corpo-se-prova.



#### 4.7 Caracterização das amostras pós permeação

Após os testes de permeação de hidrogênio, as amostras foram reavaliadas para caracterização da superfície quanto à composição, utilizando o sistema MEV/EDS, e sendo possível a identificação de possíveis filmes óxidos formados. Procedeu-se também às observações metalográficas com o microscópio óptico AXIO Imager A1m da marca Carl Zeiss, que evidenciou o empolamento e se a permeação de hidrogênio foi suficiente para formar trincas, tal como o seu comprimento médio e o sentido de propagação dessas trincas. A dureza foi reavaliada na tentativa de estabelecer uma conexão entre as danificações superficiais e o parâmetro *Vickers*; também foram identificados os precipitados e seu posicionamento para saber sua possível relação com os trincamentos.

#### 4.8 Estudo estatístico

A análise estatística *ANOVA (Analysis of Variance)* foi a ferramenta utilizada para comprovação das tendências numéricas observadas, por exemplo, para a dureza e os parâmetros de permeação. O estudo estatístico permitiu detectar os efeitos individuais de ambos os parâmetros pesquisados, rugosidade e fração recristalizada, na permeação do hidrogênio nas diversas condições amostrais do aço *Interstitial Free*. Dessa maneira, é possível verificar qual fator é mais significativo sobre a permeabilidade de hidrogênio e, também, quais condições amostrais influenciam mais, a partir de valores do coeficiente de difusão resultantes.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados e discutidos os resultados obtidos nesta pesquisa.

### 5.1 Composição química

A composição química do aço *Interstitial Free* estudado é apresentada na tabela 5.1 e está dentro da especificação esperada para um típico material ultrabaixo carbono estabilizado ao titânio. Pela equação 24, que considera a combinação de titânio com os elementos C, S, N, existe próximo de 1,35 vezes de titânio excedente além do mínimo estequiométrico.

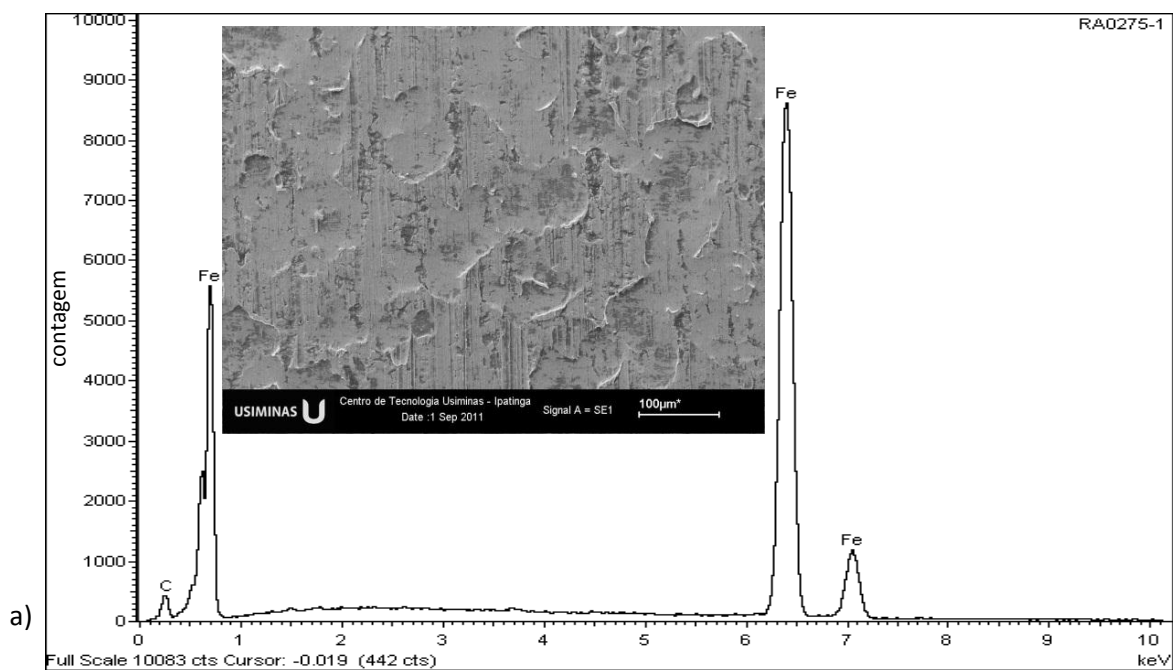
Tabela 5.1 – Composição química (% em peso) para amostras *FH* e *IF*.

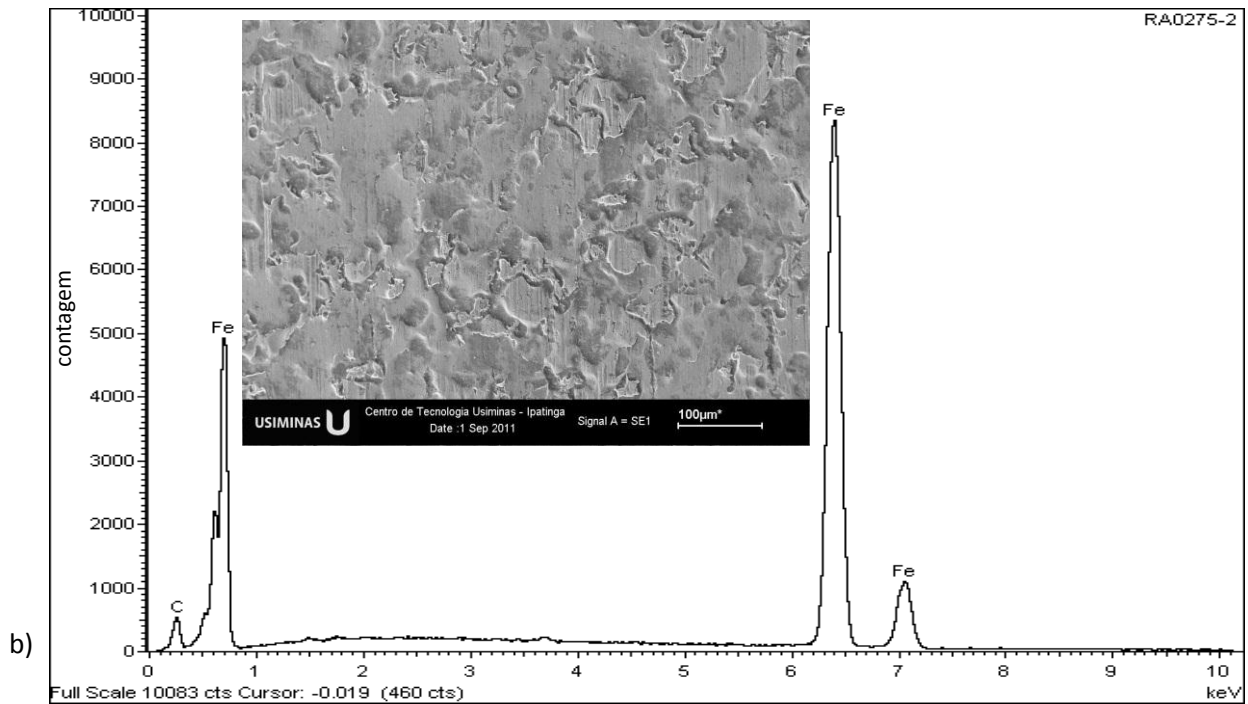
Amostras	Elementos químicos						
	C	S	N	Mn	P	Si	Ti
Especificação*	0,02	0,020	NE	0,35	0,020	NE	0,300
<i>Full Hard</i>	0,0023	0,0064	0,0021	0,110	0,009	0,006	0,061
<i>IF</i> **	0,0026	0,0087	0,0019	0,089	0,100	0,010	0,068
	Al (sol.)	B	Cu	Cr	Ni	Mo, Nb, Al (insol.), Sb, V	
Especificação*	0,010	NE	NE	NE	NE	NE	
<i>Full Hard</i>	0,044	0,0006	0,009	0,013	0,009	<0,005 para cada	
<i>IF</i> **	0,059	0,0006	0,009	0,021	0,010	<0,005 para cada	

\* Valores limite, mínimo para o Al e máximo para os demais elementos. NE= Não Especificado.

\*\* O termo *IF* é referido como o aço *Interstitial Free* de tratamento térmico completo.

Os espectros de *EDS* da figura 5.1 evidenciam os elementos químicos na superfície desses aços.





**Figura 5.1 – Análise da composição superficial do aço e imagens 500X a) FH e b) IF.**

Essa análise foi capaz de detectar os elevados teores de ferro da composição básica dos aços e as evidências de carbono residual proveniente do óleo protetivo. As imagens correspondem às áreas analisadas, com marcas de laminação na vertical mais aparentes no aço *full hard*, que contribuem possivelmente para a rugosidade superior dessa condição amostral, como discutido no item 5.7.

## 5.2 Tratamento térmico e dureza

### 5.2.1. Definição da temperatura intermediária de recozimento de 700 °C.

A escolha da temperatura de encharque para uma recristalização parcial do aço foi o resultado de micrografias de amostras tratadas no dilatômetro entre 660 °C e 720 °C, ao comparar as imagens com as condições extremas dos aços *FH* e *IF* (referenciadas na seção 5.5). A figura 5.2 mostra as transformações da microestrutura de acordo com as temperaturas de recozimento testadas. Pode-se perceber que já existem alguns grãos recristalizados à temperatura de 680 °C, porém o aspecto microestrutural ainda lembra majoritariamente o aço *full hard*. A partir de 700 °C um aumento da fração de grãos recristalizados, com maior tendência ao desaparecimento da estrutura deformada, foi o motivo de se estabelecer esta condição como estado intermediário. A fração volumétrica da fase recristalizada estimada por microscopia óptica correspondeu a 52,1%, com base em amostra *IF* deformada a 80%, porcentagem que está de acordo com essas imagens reveladas e representa bem uma microestrutura intermediária para esta pesquisa.

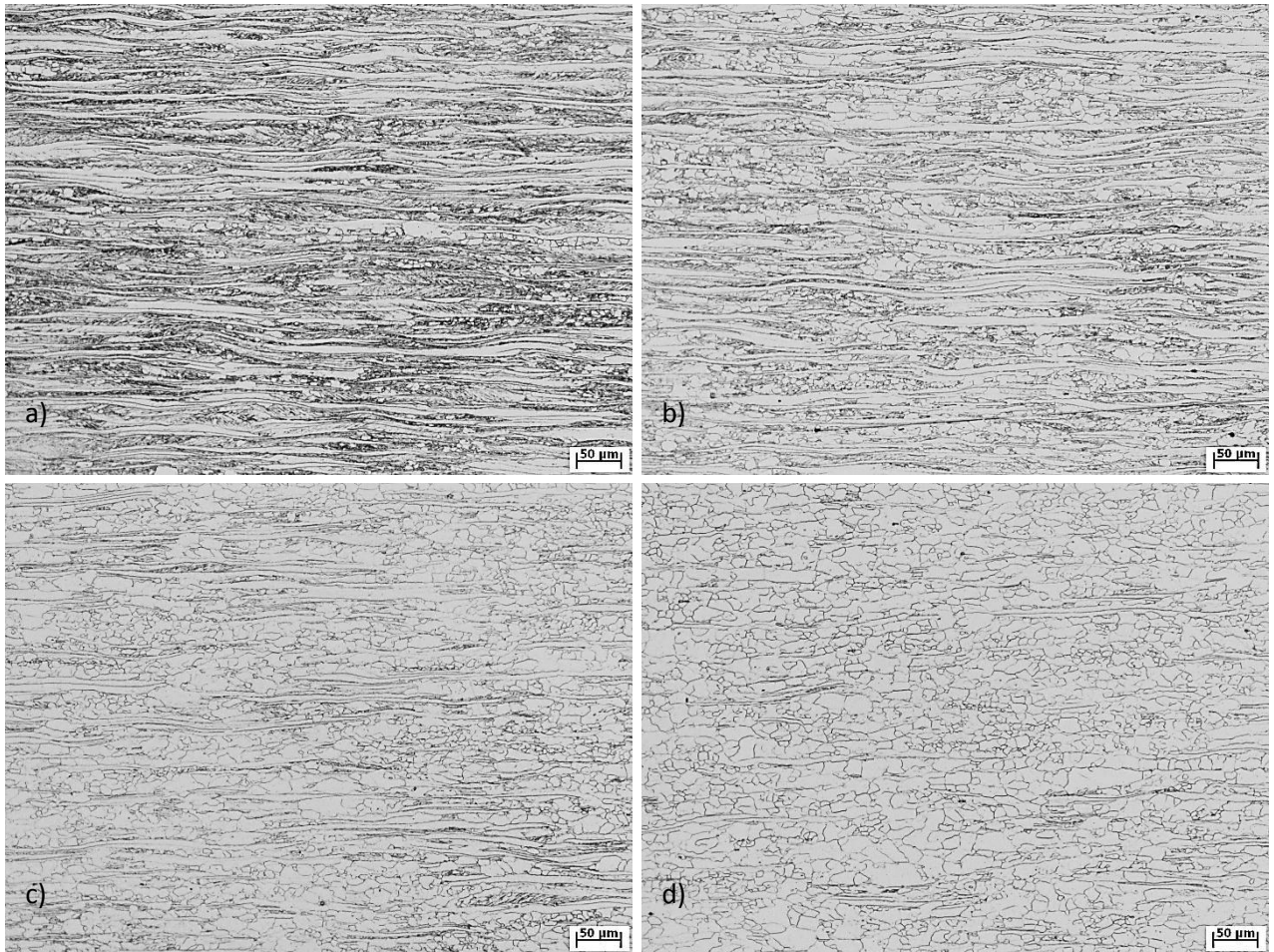


Figura 5.2 – Microestrutura do aço tratado termicamente a) 680 °C, b) 690 °C, c) 700 °C e d) 710 °C (200X).

O gráfico da figura 5.3 correlaciona as modificações da dureza *Vickers* com a temperatura, uma evidência de que houve recristalização ao longo do recozimento.

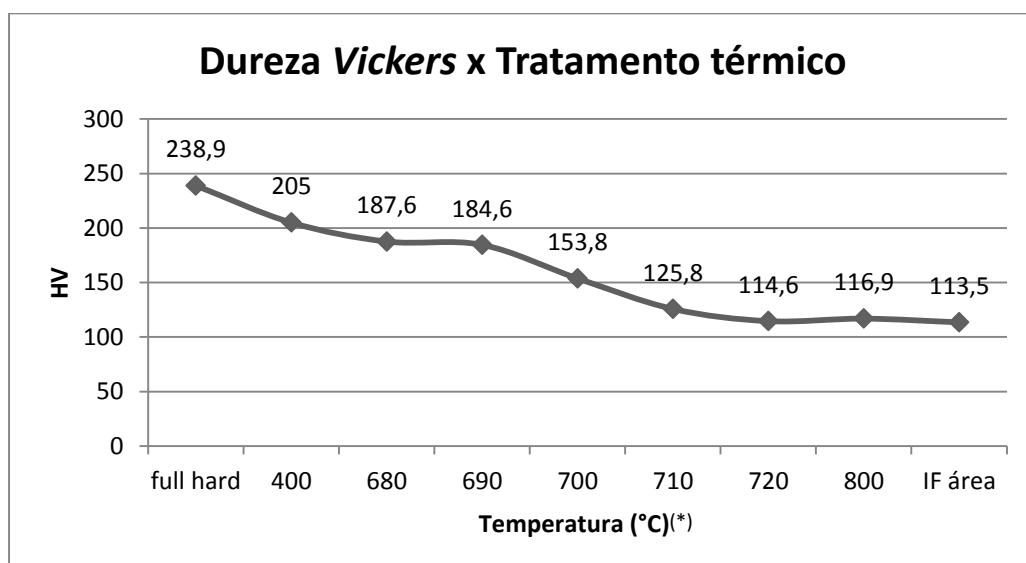


Figura 5.3 – Dureza do aço *Interstitial Free* em função do tratamento térmico submetido.

(\*) dados para 400 °C, 720 °C e 800 °C foram obtidos em testes preliminares.

Na figura 5.3 são indicados valores médios da dureza *Vickers* para cada tratamento térmico. Não importa a temperatura de encharque definida para o recozimento, mas o simples fato dessa etapa de tratamento térmico estar presente induz ao amaciamento do aço até atingir aproximadamente 114 HV, grau no qual a recristalização foi considerada completa. O tratamento térmico aliviou as tensões provenientes do aço *full hard* encruado, reduziu a densidade de discordâncias e provável de parte das armadilhas que podem impactar na permeação do hidrogênio.

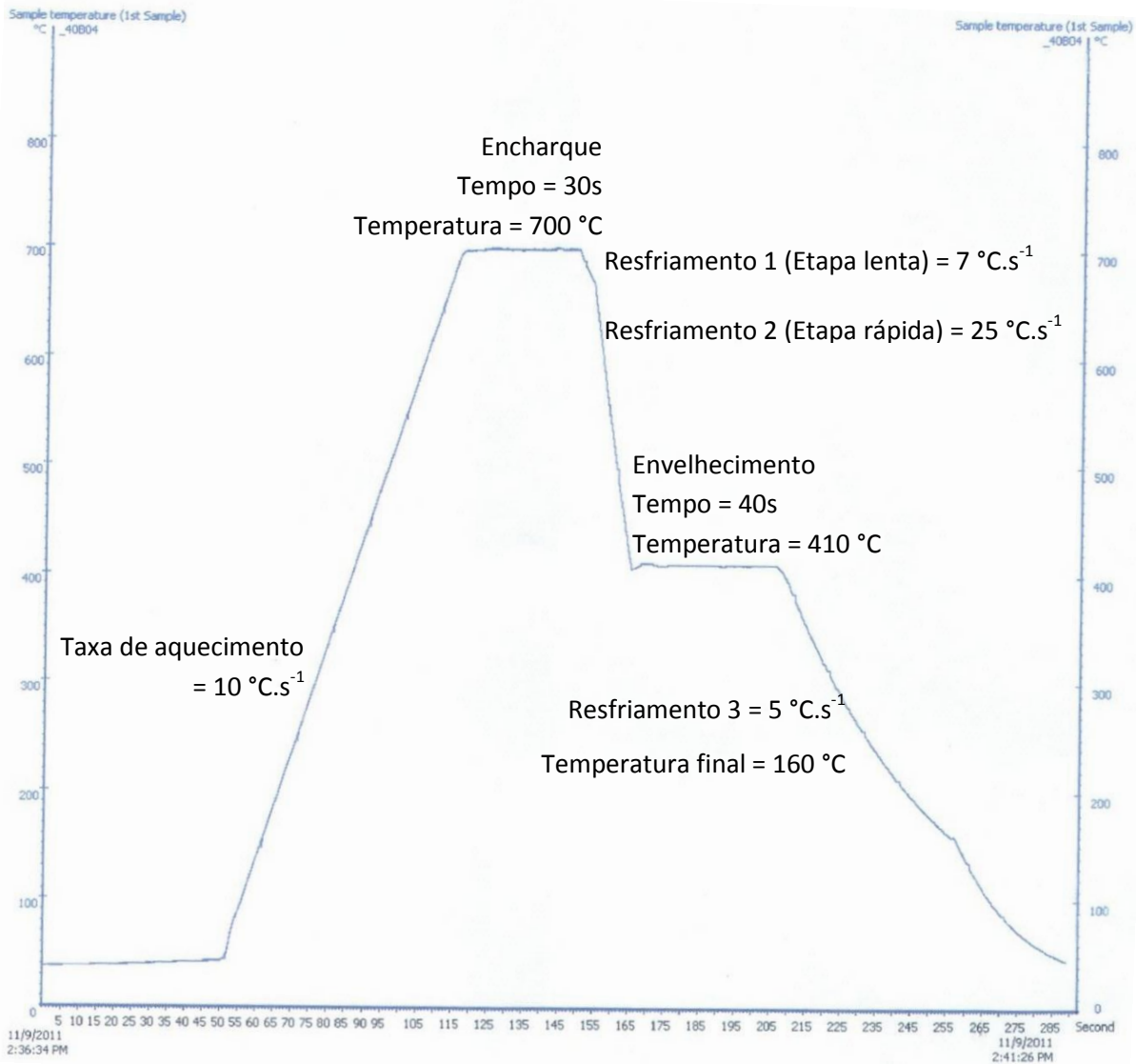
Na tabela 5.2 estão os valores de dureza por pontos medidos ao longo da espessura das amostras nas variadas condições de recozimento, ou seja, temperaturas de encharque. Não foi identificada uma predominância de regiões preferenciais mais endurecidas do metal, seja no plano central da chapa ou nas extremidades que sofrem atrito direto com os cilindros de laminação. Os efeitos de laminação foram bem distribuídos, talvez, pela espessura fina de 1 mm da chapa e pela presença do óleo lubrificante utilizado no processo de produção.

**Tabela 5.2 – Dureza *Vickers* do aço ao longo da espessura, para 10 perfurações.**

<b>Amostra</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b><i>Full Hard</i></b>	236,19	234,04	219,70	238,42	231,94	257,10	242,90	245,16	240,62	242,87
<b>400 °C</b>	217,81	212,10	199,72	201,41	194,70	191,53	217,74	214,00	196,38	-
<b>680 °C</b>	186,66	180,69	196,19	192,93	157,06	183,64	192,93	189,76	196,19	199,53
<b>690 °C</b>	196,19	199,53	192,93	196,19	196,19	159,45	169,57	157,06	206,47	172,25
<b>700 °C</b>	154,72	121,85	157,06	143,79	150,21	196,19	143,79	123,48	150,21	196,19
<b>710 °C</b>	128,57	115,64	125,14	111,29	125,14	112,71	139,74	117,15	120,25	161,89
<b>720 °C</b>	114,27	112,83	109,32	111,40	118,79	115,01	112,11	115,75	119,57	116,49
<b>800 °C</b>	117,26	119,59	122,78	115,01	116,51	114,27	118,02	115,74	116,49	113,55
<b><i>IF</i></b>	118,02	99,71	101,54	118,80	111,40	116,50	114,27	112,82	121,16	120,36

### 5.2.2. Tratamento térmico a 700 °C.

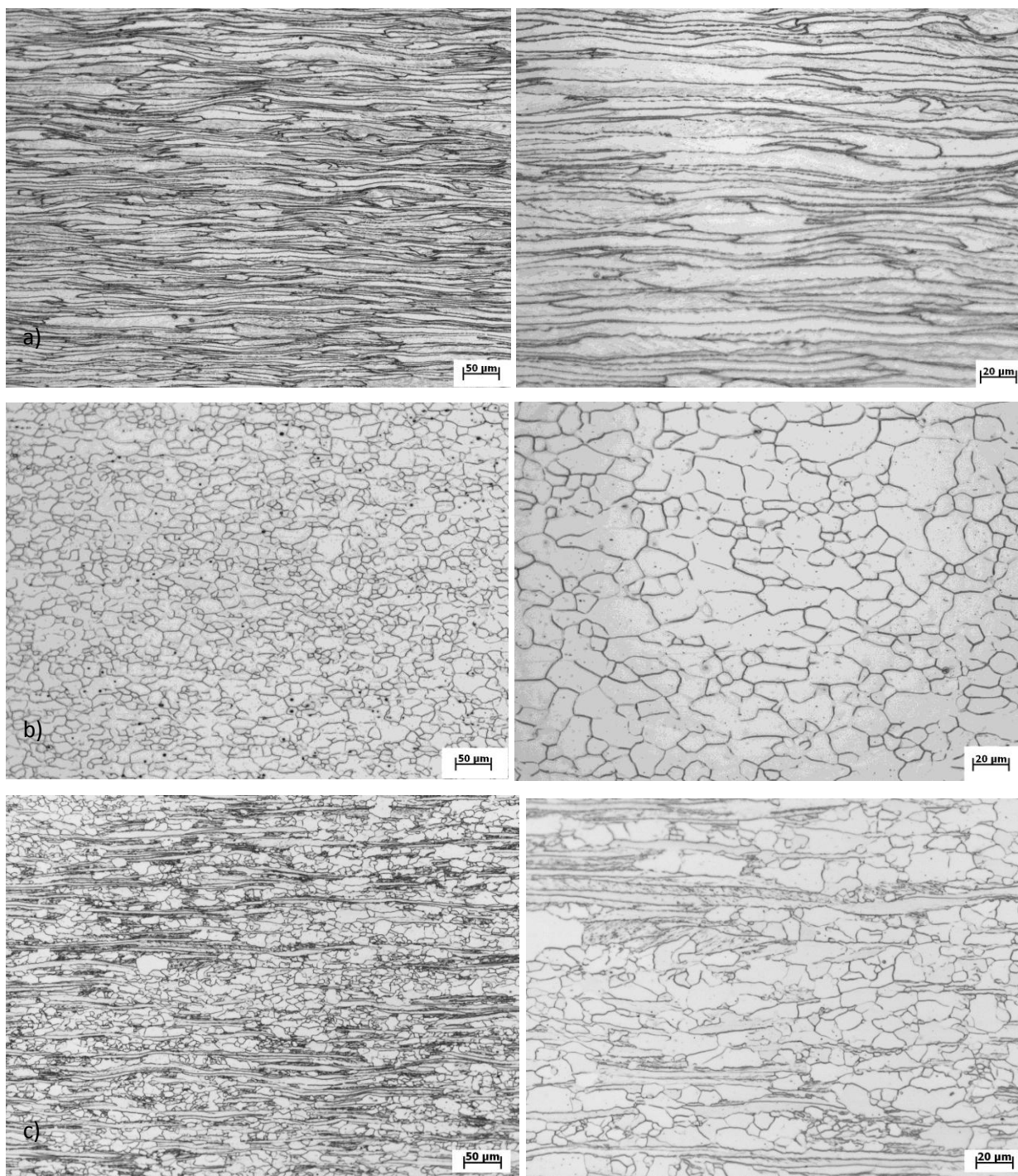
O recozimento no equipamento *HDPS* simulador de galvanização a quente gerou a figura 5.4 que permitiu o acompanhamento do tratamento térmico, a partir de um termostato em contato com a amostra. Na programação computacional, o fluxo de gás necessário para se alcançar determinada taxa de resfriamento foi estimado empiricamente. Os parâmetros estabelecidos estão incluídos no gráfico a seguir; neste, a taxa de resfriamento rápido resultou da máxima vazão disponível de N<sub>2</sub>, próximo de 500 l.min<sup>-1</sup>.



**Figura 5.4 – Ciclo de tratamento térmico a 700 °C.**

### 5.3 Microestrutura

As análises metalográficas permitem maior compreensão das características microestruturais das três condições amostrais e também dos resultados relativos à dureza. Na figura 5.5 são mostradas microfotografias obtidas pelo microscópio óptico, com detalhes da morfologia dos grãos. Nessas imagens são vistas estruturas totalmente ferríticas, com única fase primária, que são inicialmente alongadas e encruadas devido à laminação a frio e, conforme o aço passa por tratamento térmico, os grãos recristalizados adquirem formato equiaxial. É importante notar que, para o recozimento parcial a 700 °C, há uma distribuição heterogênea da microestrutura, com granulação mista, pois essa recristalização não ocorre de maneira totalmente simultânea e regular. Estão apresentadas as ampliações de 200X e 500X registradas.

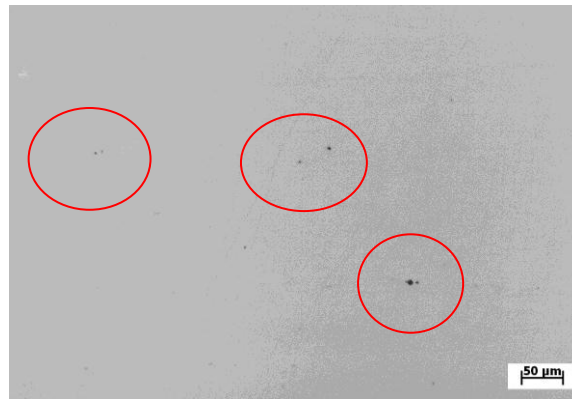


**Figura 5.5 – Aspecto microestrutural dos aço após ataque a) *full hard*, b) *IF*, c) recozido a 700 °C. Menor aumento 200X (esquerda) e maior aumento 500X (direita) por microscópio óptico.**

Com relação à presença das inclusões na matriz metálica, elas foram identificadas em baixíssima incidência devido à alta limpidez do aço. A figura 5.6 mostra tais inclusões como pontos escuros e, para devida classificação, as imagens foram comparadas à carta padrão da norma ASTM E-45 segundo os tipos A, B, C, D que correspondem a sulfeto, alumina, silicato e óxido globular, nesta ordem. Foram identificados apenas alguns traços esparsos de B e D, cuja classificação respectiva foi descrita como 0,5 F e 1,0 F de acordo com as imagens da referida carta padrão que ilustram o

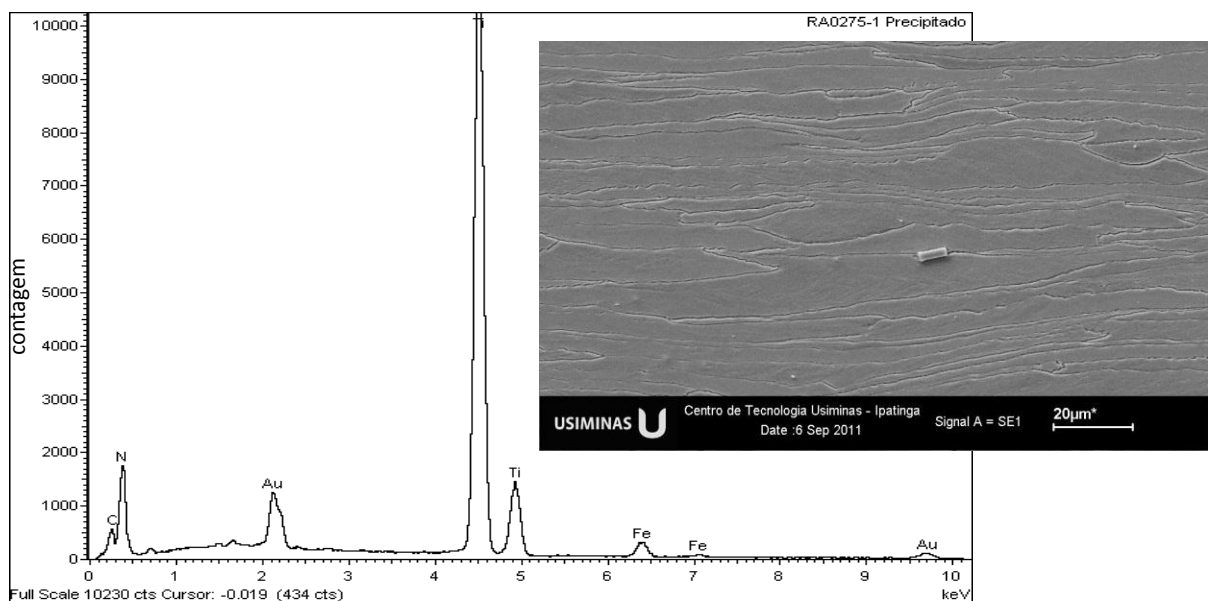


tipo, forma, tamanho, quantidade e distribuição das inclusões. Nas definições, a letra “F” designa inclusões refinadas, e os números “0,5” e “1,0”, que a densidade de ocorrência é muito reduzida. Como as três espécies amostrais foram originárias de mesma corrida industrial, os efeitos dessas inclusões sobre a permeação do hidrogênio devem ser mínimos e similares em todas as amostras.



**Figura 5.6 – Inclusões escuras, em forma de pontos esparsos, no aço 700 °C sem ataque (200X).**

A presença de precipitados de titânio também foi constatada por microscopia óptica e seguiu-se uma análise mais detalhada por *EDS*. A partícula retangular mostrada na figura 5.7 é identificada como TiN pelo respectivo espectro de composição. Nesse espectro, o carbono residual é oriundo de óleo protetivo, e o ouro é resultante da metalização superficial da amostra que é procedimento padrão para a análise. Ghosh e Ray<sup>(62)</sup> afirmaram que partículas de TiN são os precipitados mais comuns no aço, visto que a solubilidade desses cristais é muito baixa no ferro podendo se formar inclusive na fase líquida. Aparecem em formato cúbico próximo a regiões energéticas, tais como contornos de grãos, com evidência de ser uma potencial fonte de trincas.



**Figura 5.7 – Análise do precipitado encontrado no aço full hard.**



A análise de tamanho de grãos foi realizada considerando o método do intercepto linear de grade de três círculos, a partir de seis regiões com ampliação de 500X, similares à figura 5.8. Apenas o aço *IF* foi submetido a essa avaliação, porque apresentou os grãos completamente recristalizados para aplicação da técnica de forma recomendável e padrão. O número do tamanho dos grãos pela norma ASTM E-112 foi de  $9,5G \pm 0,176$ , e corresponde a grãos refinados com diâmetro  $13,0 \mu\text{m}$  (nível de confiança 95% = 0,185; RA = 1,94%). O tamanho de grãos é de importância no estudo da permeação de hidrogênio, uma vez que seus contornos são caminhos energéticos preferenciais em potencial e tendem a reter espécies difusivas.

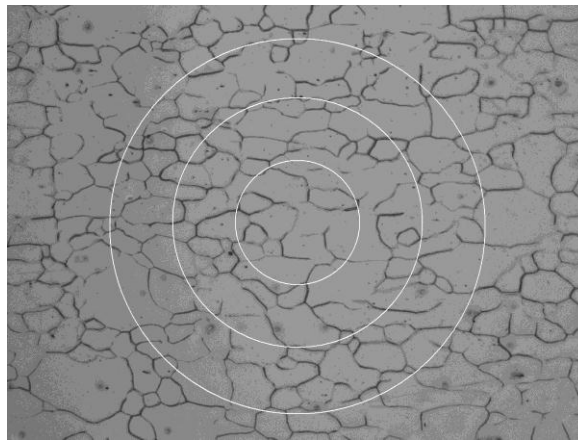


Figura 5.8 – Área para cálculo do tamanho de grão do aço *IF* (500X).

#### 5.4 Rugosidade

A análise da rugosidade média é fundamental para saber a influência superficial sobre as reações de evolução do hidrogênio. A figura 5.9 apresenta o perfil bidimensional para amostras *full hard* e *IF*, imagens obtidas por perfilômetro, com escala que mostra nítida topografia diferenciada.

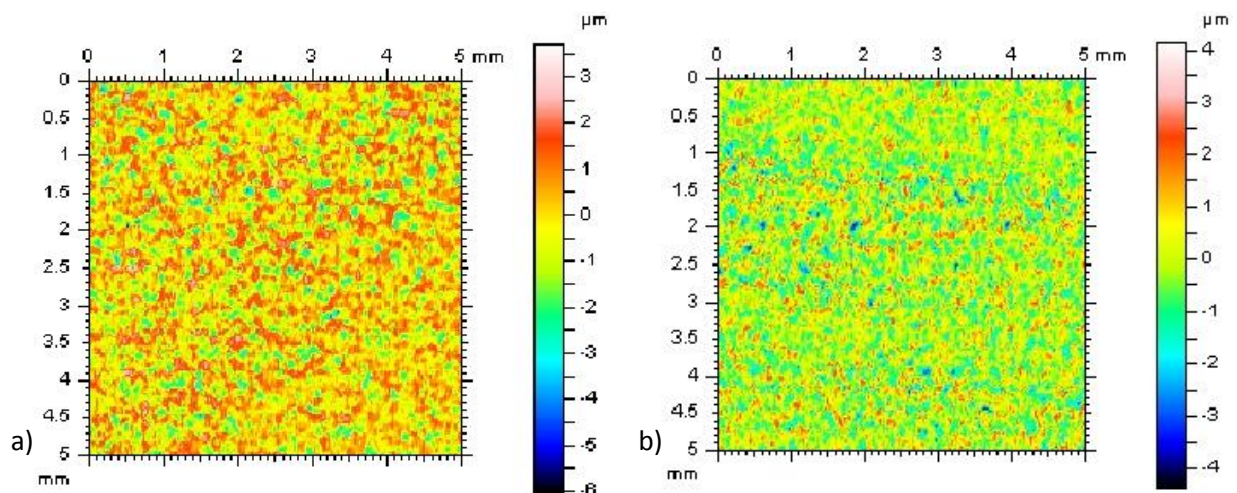


Figura 5.9 – Perfil bidimensional avaliado. a) *full hard* e b) *IF*.

A tabela 5.3 descreve esses perfis de rugosidade bidimensional das amostras *full hard* e *IF*, como recebidas. Os respectivos valores mensurados para a rugosidade média 0,85  $\mu\text{m}$  e 0,78  $\mu\text{m}$  foram considerados diferentes por comprovação estatística ao nível de significância de 95% (tabela 5.4) com amostras aleatórias de tamanho  $n=18$  e desvio da média  $= \sigma/\sqrt{n}$ . A assimetria da superfície é próxima de zero e indica distribuição simétrica da rugosidade. Há maior densidade de picos na superfície da condição do aço *IF*, bem como o espaçamento entre eles é reduzido, possivelmente pelo fato do cilindro de laminação após o recozimento possuir esse perfil.

**Tabela 5.3 – Parâmetros de rugosidade bidimensional das amostras como recebidas.**

Amostra	Parâmetro	Média	Desv. padrão ( $\sigma$ )
<i>Full Hard</i>	Rugosidade média	0,85 $\mu\text{m}$	0,007
	Assimetria da superfície ( <i>Skewness</i> )	-0,25	0,048
	Espaçamento médio entre picos	0,13 mm	0,008
	Densidade de picos	4,06 picos. $\text{mm}^{-1}$	0,252
<i>IF</i>	Rugosidade média	0,78 $\mu\text{m}$	0,011
	Assimetria da superfície ( <i>Skewness</i> )	-0,02	0,062
	Espaçamento médio entre picos	0,10 mm	0,009
	Densidade de picos	5,18 picos. $\text{mm}^{-1}$	0,370

**Tabela 5.4 – Teste de hipótese para as amostras *FH* e *IF*.**

Amostra	Média	Hipótese	Lim. Inferior	Lim. superior	Conclusão	p-valor
<i>Full Hard</i>	0,85	$H_0: \mu=0,78$ $H_1: \mu \neq 0,78$	0,775	0,785	Rejeita-se $H_0$	0
<i>IF</i>	0,78	$H_0: \mu=0,85$ $H_1: \mu \neq 0,85$	0,847	0,853	Rejeita-se $H_0$	0

Após o tratamento térmico intermediário de algumas amostras *full hard* à temperatura de 700 °C, as três condições amostrais encaminhadas à permeação de hidrogênio passaram por avaliação da rugosidade tridimensional, e esses dados constam na tabela 5.5. Era esperado que as amostras de aço *FH* e recozido a 700 °C apresentassem rugosidades semelhantes, uma vez que são condições procedentes da mesma corrida industrial, porém não foi esse o resultado. Como a única diferença instituída entre elas é o tratamento térmico, uma possibilidade não descartada é que a etapa tenha influenciado na rugosidade superficial, já que um fenômeno análogo foi relatado por Kahraman e Sagbas<sup>(71)</sup>, no qual registrou-se aplainamento superficial de 37% a 45% para as amostras tratadas termicamente. Esse conceito é discutível, partindo-se do princípio que a temperatura não deveria alterar as características superficiais, mas o que realmente interessa nesse estudo é conhecer qual dos parâmetros (fração recristalizada e rugosidade) então predominaria nos testes de permeação.

**Tabela 5.5 – Rugosidade tridimensional das amostras como recebidas.**

Condição amostral	Rugosidade média	Desv. padrão ( $\sigma$ )	Assimetria da superfície
<i>Full Hard</i>	0,88 $\mu\text{m}$	0,006	-0,29
Recozido a 700 °C	0,99 $\mu\text{m}$	0,035	-0,04
<i>IF</i>	0,76 $\mu\text{m}$	0,007	0,06

A variação da rugosidade inerente ao material pode ou não ser suficiente para provocar impactos sobre as permeações, porém tais efeitos ficam mascarados por microestruturas também variadas, daí a importância do tratamento superficial sobre uma determinada condição amostral que, então, é comparada à condição inicial como recebida. Na ocasião, o aço *IF* foi elegido como referência. A rugosidade média tridimensional do aço *IF* submetido ao lixamento com papel gramatura #150 foi de 0,65  $\mu\text{m}$ , desvio padrão de 0,031, assimetria da superfície de -0,20. Como o procedimento manual pode provocar baixa reprodutibilidade e grande variabilidade da rugosidade média final, foi calculada a média para três amostras lixadas com perfis superficiais analisados bem similares, considerando uma série de dez amostras lixadas. Esse valor de rugosidade média foi considerado diferente da amostra como recebida, segundo o teste de hipótese da tabela 5.6 utilizando nível de significância de 95%, para amostra aleatória de tamanho  $n=3$  e desvio da média =  $\sigma/\sqrt{n}$ .

**Tabela 5.6 – Teste de hipótese para amostras *IF* antes e após lixamento.**

Lixa	Média	Hipótese	Lim. Inferior	Lim. superior	Conclusão	p-valor
# 150	0,76	$H_0: \mu=0,65$ $H_1: \mu \neq 0,65$	0,615	0,685	Rejeita-se $H_0$	$7,9 \times 10^{-10}$

### 5.5 Permeação de hidrogênio

No teste de permeação de hidrogênio, a densidade de corrente catódica atribuída de 0,5 mA.cm<sup>-2</sup> foi definida por testes preliminares. O método inicial descrevia uma corrente de 12 mA.cm<sup>-2</sup>, que formou curvas de permeação estáveis, mas uma vez que foi observada uma evolução intensa de pequenas bolhas no contra-eletrodo (oxidação da água em O<sub>2</sub>), contribuintes para o movimento convectivo da solução, foi sugerida a aplicação de uma corrente elétrica menor para minimizar a instabilidade do sistema. A corrente de 0,5 mA.cm<sup>-2</sup> foi proposta com referência ao trabalho de Park et. alii<sup>(42)</sup>, que foi suficiente para difusão de hidrogênio em aço API X65 de microestruturas mais complexas. A redução da corrente foi considerada adequada às condições experimentais ao gerar curvas de mesmo aspecto inicial, somente com uma queda da quantidade permeada devido à menor disponibilidade de hidrogênio atômico na solução aquosa.

A solução aquosa ácida  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N, de  $\text{pH} = 1,1$ , é corrosiva e pode oxidar a superfície da chapa metálica durante o carregamento de hidrogênio, ao produzir compostos que atuam como barreira física à entrada da espécie na matriz. Então, o potencial químico foi medido durante o teste, para controle, a partir do instante em que a corrente catódica foi ligada. O valor para estabilização foi próximo de  $-505 \text{ mV}_{(\text{SCE})} = -746 \text{ mV}_{(\text{SHE})}$  (figura 5.10), região em que considera-se o ferro imune à corrosão em consulta ao diagrama de Pourbaix da figura 5.11. O controle do potencial, aliado ao acréscimo da solução ácida somente após estabilização da corrente detectada em  $\approx 1 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ , foi o nível de segurança estabelecido para se evitar a corrosão superficial.

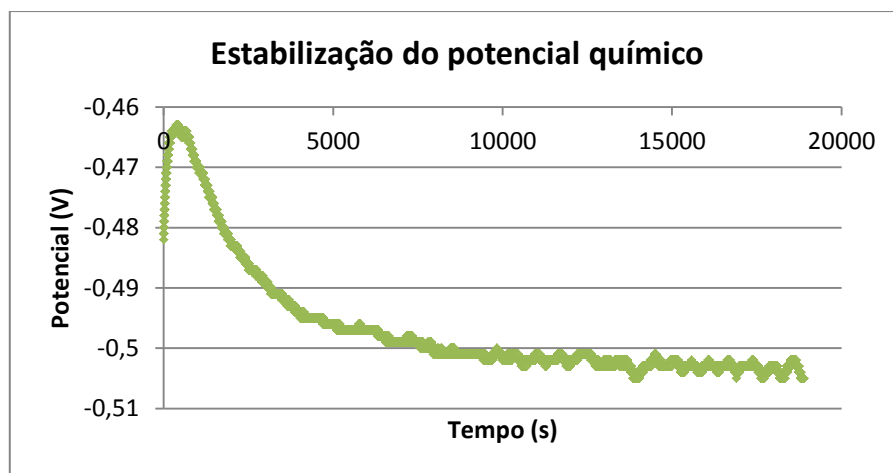


Figura 5.10 – Potencial químico do aço *Interstitial Free* na célula de carregamento durante a permeação.

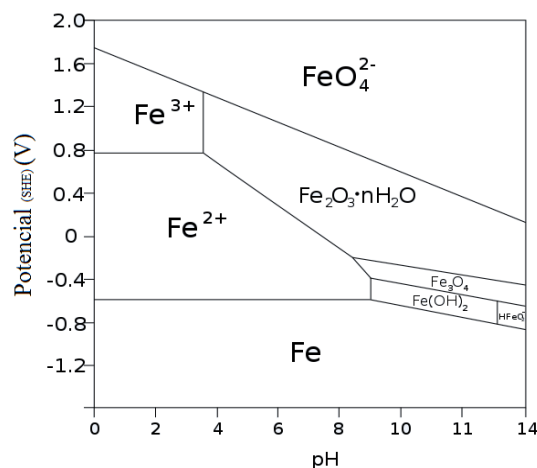


Figura 5.11 – Diagrama de Pourbaix do ferro. SCE em relação a SHE = +0,2415 V.

Na figura 5.12 são mostrados aspectos superficiais das três condições amostrais observados após a permeação. Apesar de não terem sido visualizados produtos de corrosão sobre a face de entrada imediatamente ao término das permeações, o contato com o ar causou o escurecimento acelerado da superfície. Então, foi importante que as análises das superfícies das amostras por MEV fossem realizadas logo após os testes de permeação, para evitar possíveis reações e danos.

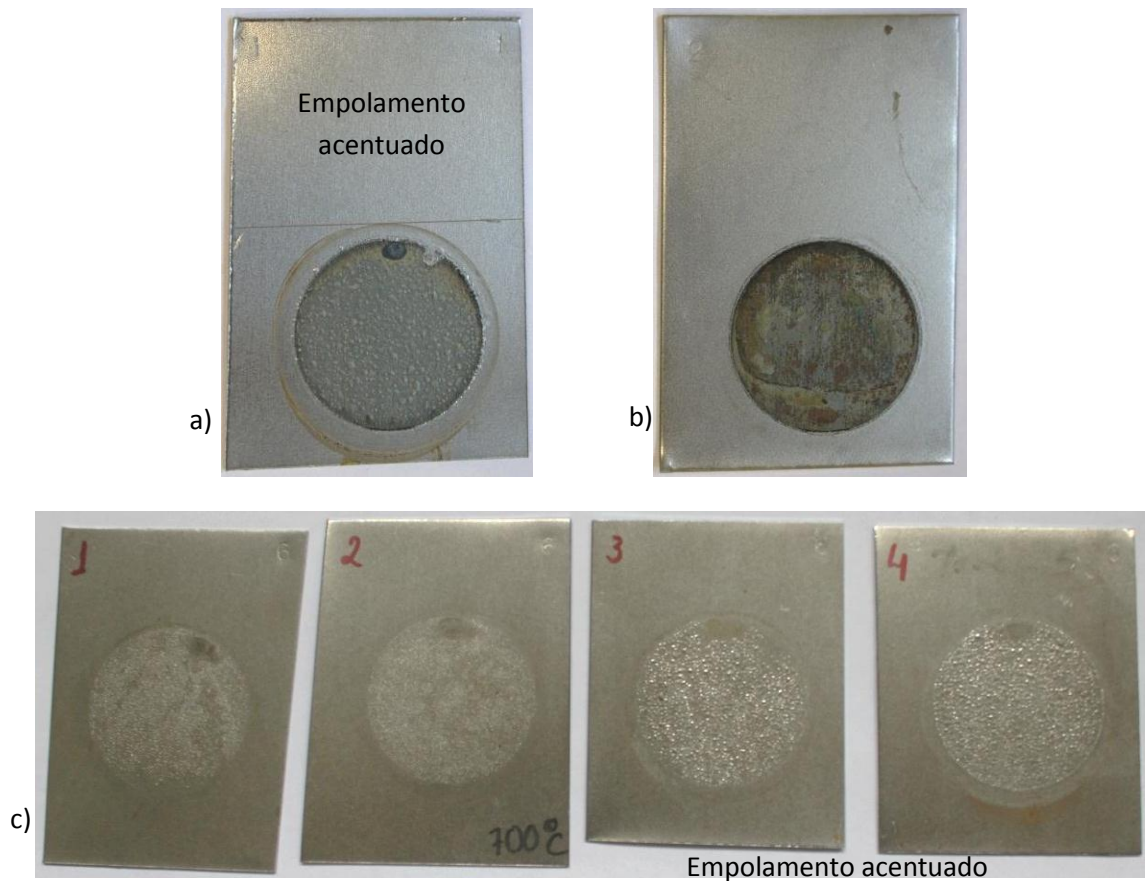
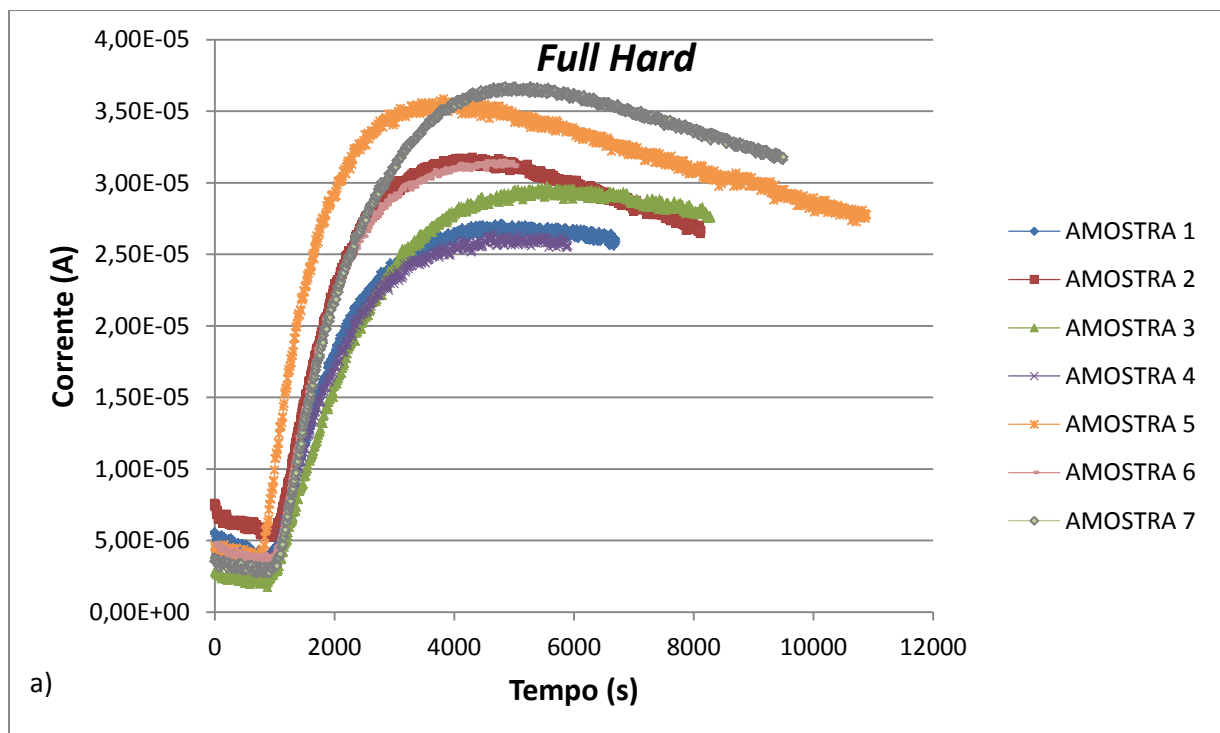


Figura 5.12 – Superfícies após testes de permeação: a) *full hard*, b) *IF* e c) recozido a 700 °C, amostras 1 a 4.

A seguir são mostrados na figura 5.13 os gráficos de permeação para as três condições amostrais como recebidas: *full hard*, *IF* e tratado termicamente a 700 °C.



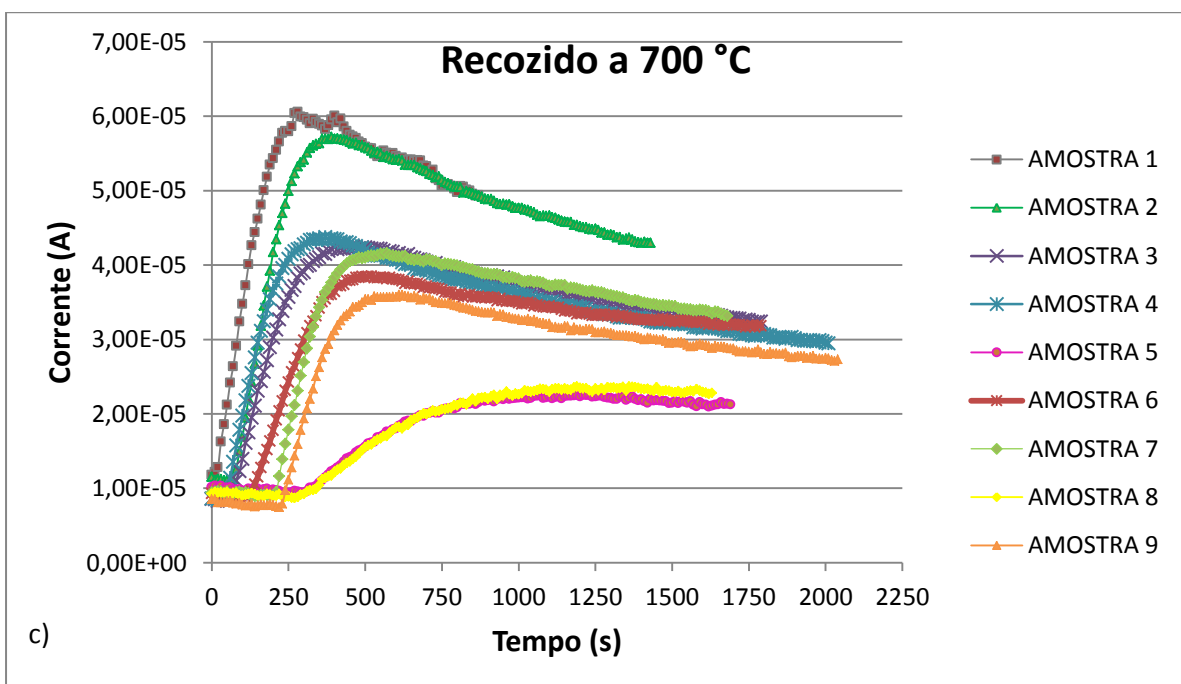
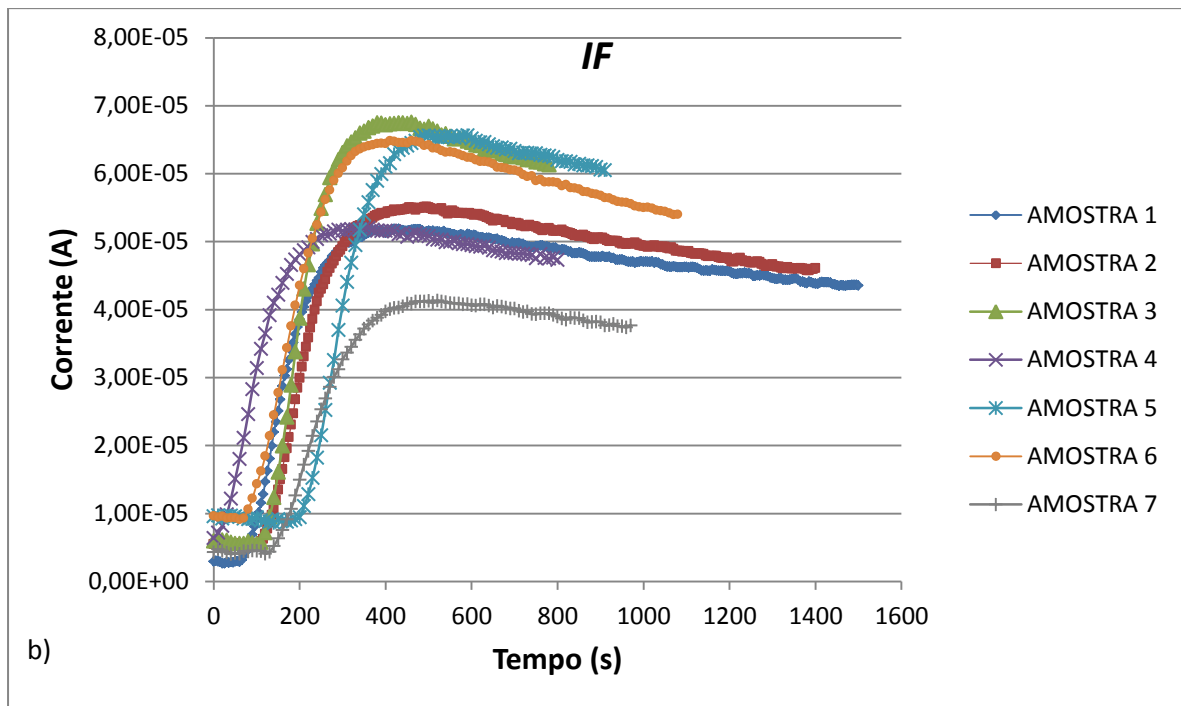
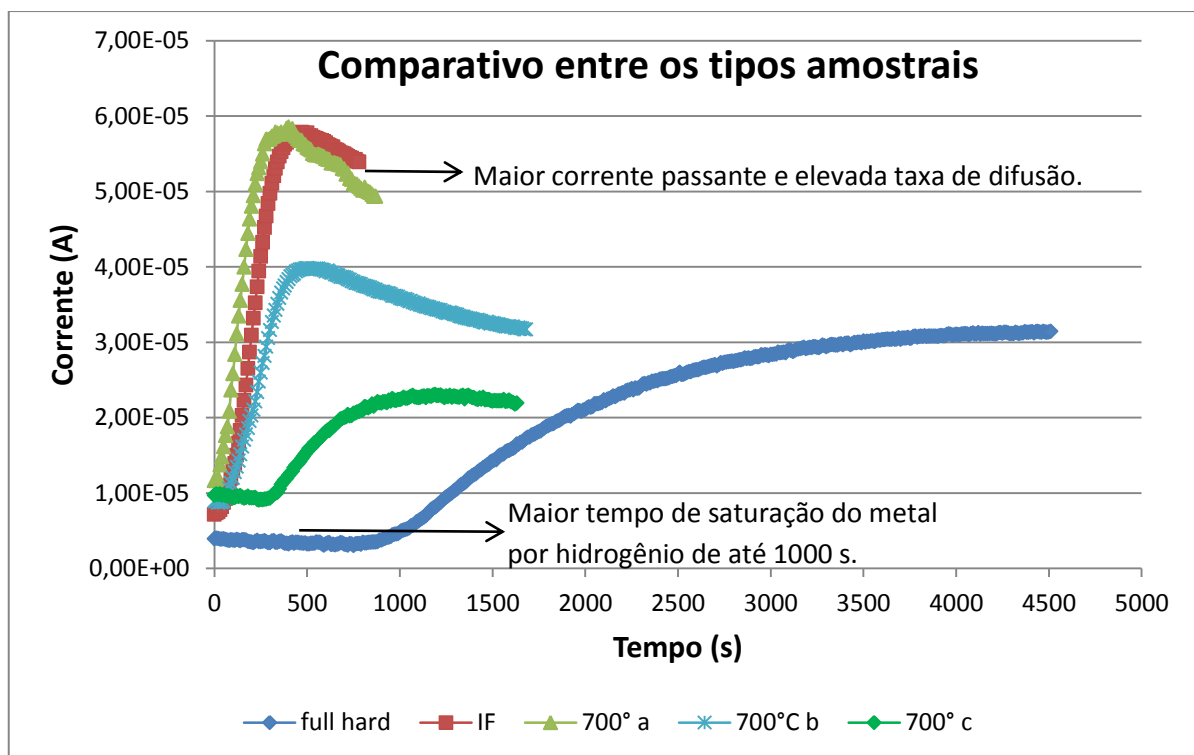


Figura 5.13 – Curvas de permeação de hidrogênio para os aços a) *full hard*, b) *IF* e c) recozido a 700 °C.

Em aspectos gerais, percebe-se que as escalas para tempo são diferentes, indicando que a difusão de hidrogênio em aço *full hard* é consideravelmente mais lenta. Para todos os gráficos, a corrente de permeação atinge um valor máximo e o início da formação das bolhas superficiais, visíveis na figura 5.12, leva ao decréscimo da corrente pela retenção interna da espécie<sup>(34)</sup>. Foi definida uma sequência de sete testes para cada condição amostral, mas devido à variabilidade significativa de curvas do aço recozido a 700 °C, mais quatro experimentos foram feitos para este caso particular (dois deles invalidados em razão da não obtenção de curvas características).

Para comparações, foram plotadas as curvas de cada aço simultaneamente na figura 5.14, a partir da média dos valores de corrente detectada no tempo. Por causa do comportamento destoante das curvas de permeação do aço recozido a 700 °C, e principalmente dos vários aspectos superficiais observados após permeações (figura 5.12c), foram apresentadas três curvas nessa condição. Cada curva dessas foi obtida considerando as seguintes amostras do aço parcialmente recozido:

- amostras 1 e 2, que apresentaram curvas e aspecto visual de *IF*;
- amostras 3, 4, 6, 7 e 9, que apresentaram curvas próximas ao *IF* e aspecto visual de *FH*;
- amostras 5 e 8, que apresentaram curvas e aspecto visual de *FH*.



**Figura 5.14 – Gráfico comparativo entre as três condições amostrais.**

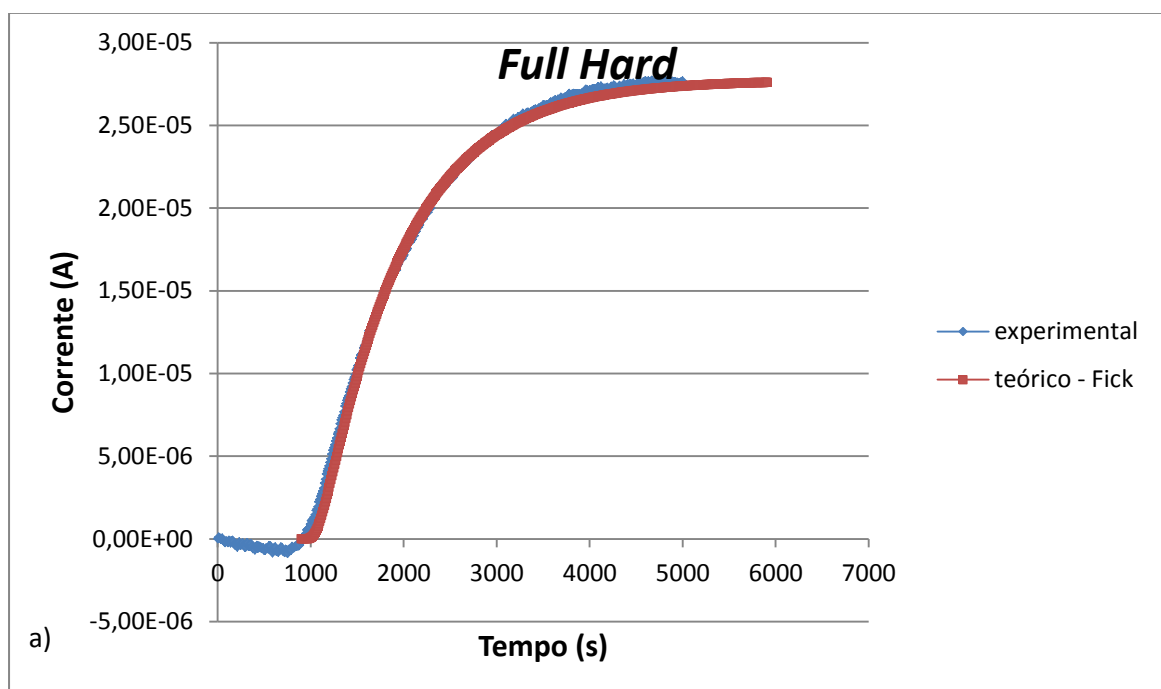
Na figura 5.14, a corrente inicial entre 5  $\mu\text{A}$  e 10  $\mu\text{A}$  que precede ao carregamento catódico tende ao equilíbrio químico com a diferença de potencial aplicada de 300 mV, e o início da permeação é controlado pelo tempo de saturação do aço, quando o hidrogênio preenche os sítios disponíveis da matriz. Esse intervalo de saturação inicia em  $t=0$ , com o acionamento da fonte de hidrogênio, até a detecção da corrente anódica correspondente ao hidrogênio permeado. É um efeito de sítios aprisionadores e discordâncias e, por isso, mais evidente no aço tipo *full hard* que possui maior fração de defeitos em sua microestrutura encruada.

O comportamento geral das curvas obtidas pode ser justificado pelas diferenças microestruturais, considerando as três condições amostrais. A variabilidade de inclinações, sendo elas diretamente



proporcionais aos respectivos coeficientes de difusão, comprovou efeitos importantes da etapa de tratamento térmico sobre as microestruturas e, em consequência, sobre os testes de permeação. O aço *full hard* demanda um maior período para a permeação completa em razão das deformações provenientes da laminação, ao contrário do aço *IF*, que atinge uma rápida difusão do hidrogênio e maior corrente permeada após a redução da fração de armadilhas, associada à minimização dos defeitos que ocorre devido ao recozimento. O aço recozido a 700 °C apresentou curvas que estão entre as condições *full hard* e *IF*, além de uma nítida diferença entre as próprias taxas de difusão. Isso pode ser reflexo da microestrutura intermediária e da distribuição dos grãos heterogêneos na chapa, características do encruamento e da recristalização parcial que sobressaem aleatoriamente diante de regiões específicas da amostra. Outra possibilidade é a de que cada corpo-de-prova seja diferente por si só, porque foram submetidos a um tratamento térmico incompleto e individual.

Na figura 5.15, as curvas experimentais para cada condição amostral foram confrontadas com os comportamentos teóricos previstos, e a partir delas foram determinados os respectivos  $D$  e  $D_{ap}$ . A curva experimental representa a média global dos valores de corrente no tempo para cada caso, e foi transladada verticalmente no eixo  $y$ , porque na teoria a corrente inicial é nula. A curva teórica foi derivada da Lei de Fick, a partir da equação 4 para o controle galvanostático na superfície de entrada, e foi traçada considerando-se o melhor ajuste de pontos sobre a curva experimental. Tais curvas apresentaram boa sobreposição – fato estimulado pela microestrutura ferrítica simples que permite permeação com mínima interferência de inclusões e interface entre fases – assumindo-se um coeficiente de difusão constante ao longo do processo de permeação.





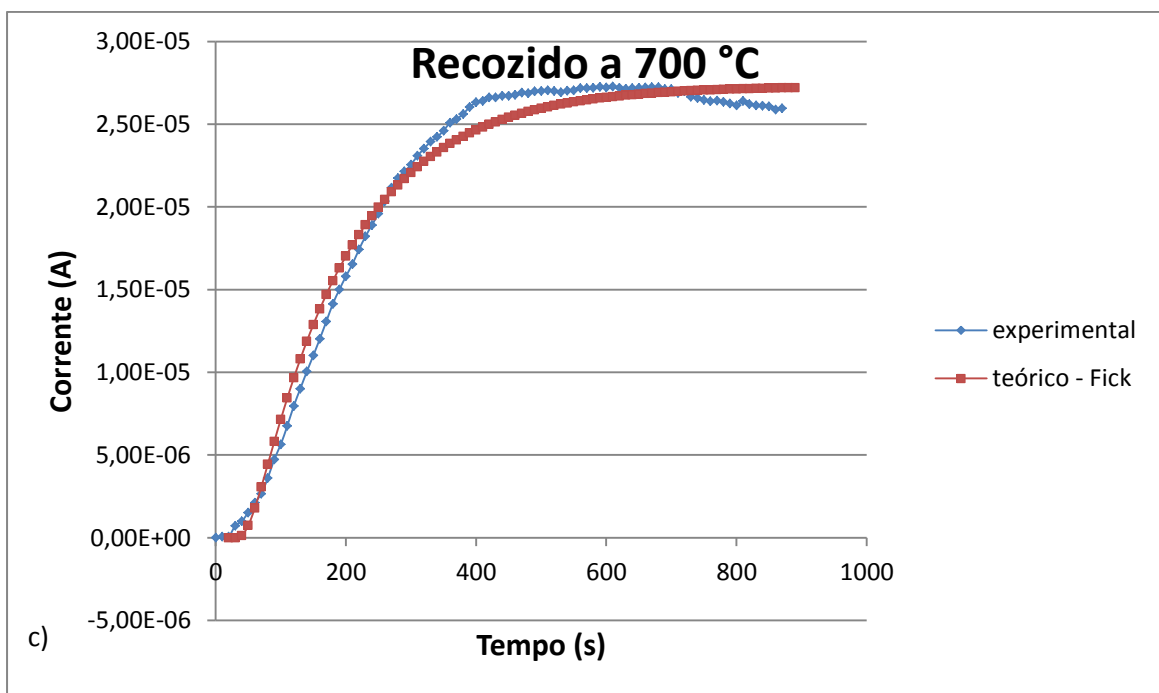
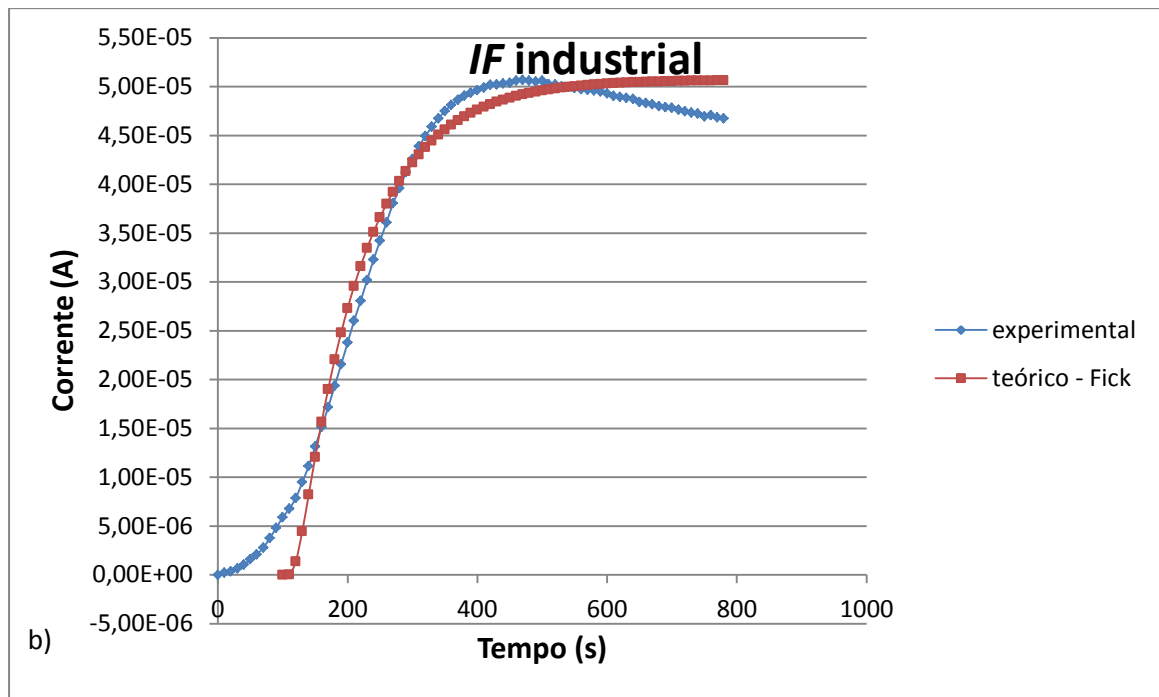


Figura 5.15 – Comparação das curvas experimental e teórica a) *full hard*, b) *IF* e c) recozido a 700 °C.

A melhor sobreposição de curvas correspondeu ao aço *full hard*, principalmente porque a taxa de permeação experimental se ajustou bem à teórica. Pode-se prever que a maior rugosidade do aço *FH* tenha favorecido o estágio inicial de adsorção da espécie, ao promover maior área superficial disponível para a entrada do hidrogênio e facilitar o ajuste inicial crítico; pelo contrário, o aço *IF* menos rugoso seria desprivilegiado nesse início de permeação. A correlação entre o acabamento superficial e a facilidade de penetração do hidrogênio fica mais consistente quando comparada a experimentos posteriores com o aço *IF* lixado, com a análise individual da variável rugosidade.

Os coeficientes de difusão teórico (D) e aparente ( $D_{ap}$ ) estão mostrados na tabela 5.7. Os valores comprovam o comportamento das curvas de permeação com menor difusibilidade do hidrogênio no aço *full hard* e maior para o aço *IF*, esse último sendo, pelo menos, uma ordem de magnitude inferior ao D obtido para o Fe- $\alpha$  puro e não deformado<sup>(6)</sup>. Foi observado um maior desvio padrão para o aço recozido a 700 °C, o qual apresenta microestrutura heterogênea e grande variabilidade de inclinações das curvas, e resultou também em um coeficiente de difusão intermediário. Os  $D_{ap}$  foram definidos pela equação 25 para o estado permanente, usando o valor médio  $\kappa=0,4$ , em que  $D_{ap}$  sempre é inferior, pois algumas condições aplicadas à Lei de Fick não são válidas na prática.

**Tabela 5.7 – D teórico e experimental das três condições amostrais.**

D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	<i>Full Hard</i>	<i>IF</i>	Recozido a 700 °C
D teórico de Fick	$(3,00 \pm 0,48) \times 10^{-6}$	$(2,60 \pm 0,24) \times 10^{-5}$	$(1,18 \pm 1,22) \times 10^{-5}$
$D_{ap}$ experimental	$(5,70 \pm 0,66) \times 10^{-7}$	$(5,58 \pm 0,85) \times 10^{-6}$	$(4,30 \pm 2,36) \times 10^{-6}$

Apesar da sobreposição dos pontos e dos formatos semelhantes entre as curvas experimental e de Fick, há diferenças significativas entre os D e  $D_{ap}$ , como demonstrado na tabela 5.8. Inclusive os valores dos coeficientes de difusão comparados entre as três condições amostrais não são iguais, conforme comprovado pelos testes estatísticos da tabela 5.9.

**Tabela 5.8 – Testes de hipótese entre D teórico e  $D_{ap}$  das três condições amostrais.**

Amostra	D teórico	Hipótese	Lim. Inferior	Lim. superior	Conclusão	p-valor
<i>full hard</i>	$3,00 \times 10^{-6}$	$H_0: \mu = 5,70 \times 10^{-7}$ $H_1: \mu \neq 5,70 \times 10^{-7}$	$5,12 \times 10^{-7}$	$6,28 \times 10^{-7}$	Rejeita-se $H_0$	0
<i>IF</i>	$2,60 \times 10^{-5}$	$H_0: \mu = 5,58 \times 10^{-6}$ $H_1: \mu \neq 5,58 \times 10^{-6}$	$4,83 \times 10^{-6}$	$6,32 \times 10^{-6}$	Rejeita-se $H_0$	0
700 °C	$1,18 \times 10^{-5}$	$H_0: \mu = 4,30 \times 10^{-6}$ $H_1: \mu \neq 4,30 \times 10^{-6}$	$2,76 \times 10^{-6}$	$5,84 \times 10^{-6}$	Rejeita-se $H_0$	0

**Tabela 5.9 – Testes de hipótese entre D teóricos das três condições amostrais.**

D teórico	Hipótese	Lim. Inferior	Lim. superior	Conclusão	p-valor
$2,60 \times 10^{-5}$	$H_0: \mu = 3,00 \times 10^{-6}$ $H_1: \mu \neq 3,00 \times 10^{-6}$	$2,58 \times 10^{-6}$	$3,42 \times 10^{-6}$	Rejeita-se $H_0$	0
$1,18 \times 10^{-5}$					0
$3,00 \times 10^{-6}$	$H_0: \mu = 2,60 \times 10^{-5}$ $H_1: \mu \neq 2,60 \times 10^{-5}$	$2,39 \times 10^{-5}$	$2,81 \times 10^{-5}$	Rejeita-se $H_0$	0
$1,18 \times 10^{-5}$					$5,88 \times 10^{-40}$
$3,00 \times 10^{-6}$	$H_0: \mu = 1,18 \times 10^{-5}$ $H_1: \mu \neq 1,18 \times 10^{-5}$	$3,83 \times 10^{-6}$	$1,98 \times 10^{-5}$	Rejeita-se $H_0$	$3,00 \times 10^{-2}$
$2,60 \times 10^{-5}$					$4,80 \times 10^{-4}$

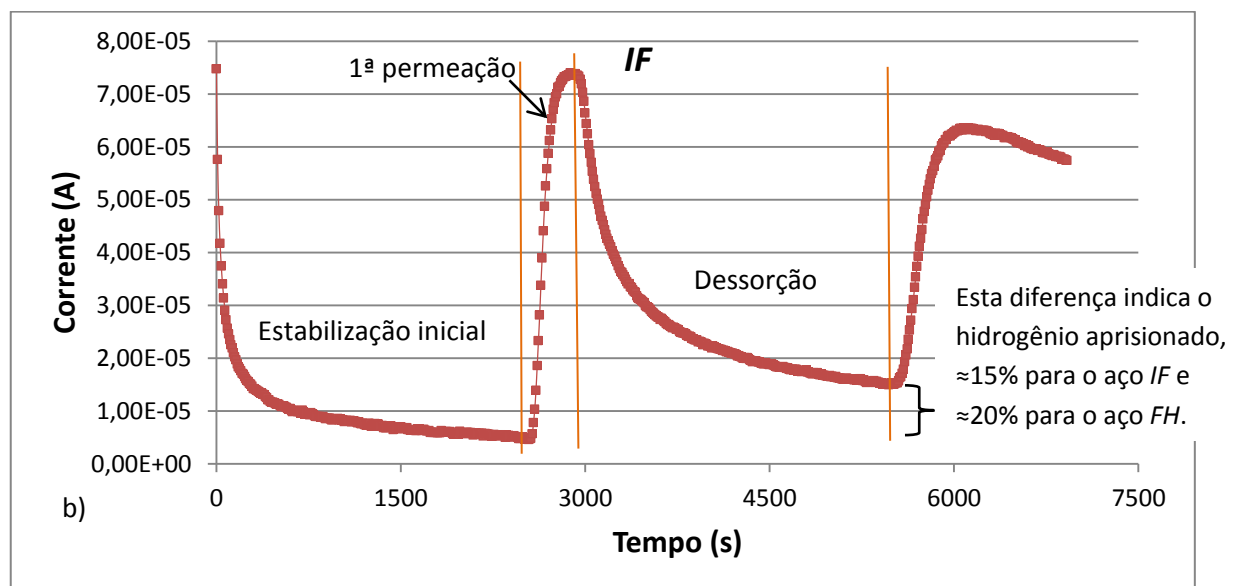
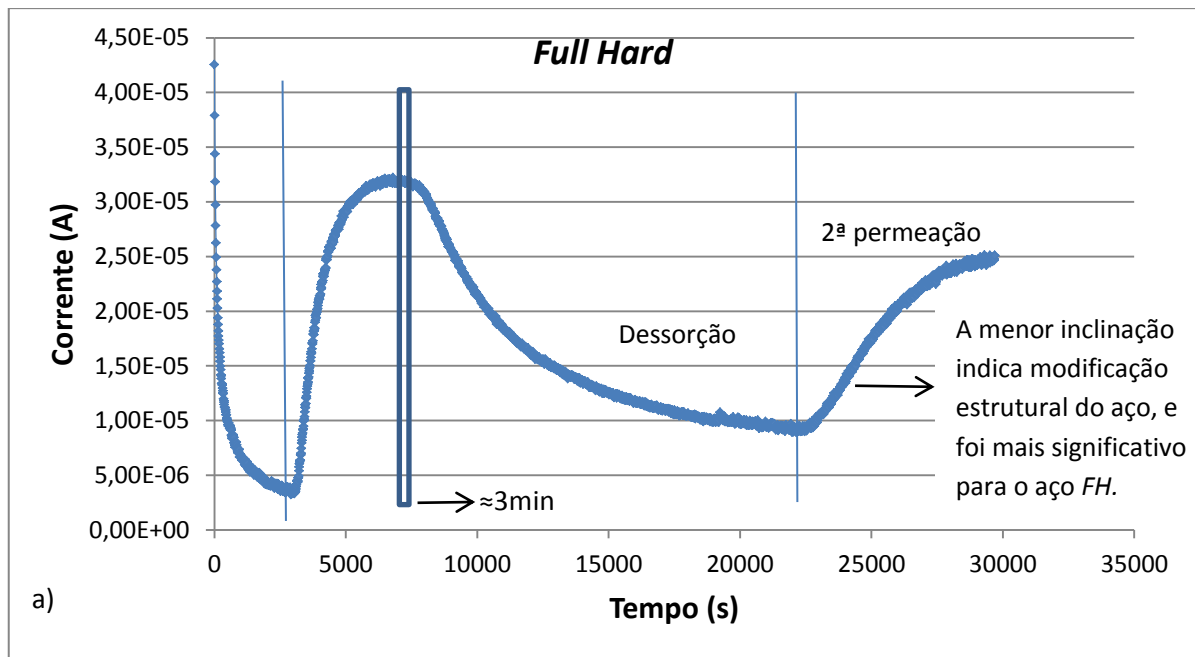
A tabela 5.10 mostra alguns parâmetros de difusão estimados por uso da equação 26, tendo como referência uma corrente inicial corrigida igual a zero.

**Tabela 5.10 – Parâmetros de difusão obtidos a partir dos testes de permeação.**

Parâmetros	<i>Full Hard</i>	<i>IF</i>	Recozido a 700 °C
$I_{\infty}$ (A)	$2,77 \times 10^{-5}$	$5,07 \times 10^{-5}$	$2,73 \times 10^{-5}$
$J_{\infty}$ (mol.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$4,10 \times 10^{-11}$	$7,5 \times 10^{-11}$	$4,04 \times 10^{-11}$
S (mol.cm <sup>-3</sup> )	$5,83 \times 10^{-6}$	$1,09 \times 10^{-6}$	$7,61 \times 10^{-7}$
p (mol.cm <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$3,32 \times 10^{-12}$	$6,08 \times 10^{-12}$	$3,27 \times 10^{-12}$

A corrente permanente ( $I_{\infty}$ ) foi diretamente obtida dos dados de permeação da figura 5.15. Então, foi estimado o fluxo permanente ( $J_{\infty}$ ) calculado sobre uma área exposta constante e igual a 7 cm<sup>2</sup>. Visto que a espessura dos corpos-de-prova também é invariável, os maiores valores relativos a  $I_{\infty}$  e  $J_{\infty}$  determinaram uma permeabilidade (p) para hidrogênio em aço *IF* quase duas vezes superior aos demais aços, devido à sua microestrutura completamente recozida, com um mínimo de sítios aprisionadores. Esse resultado é compatível com o maior coeficiente de difusão estimado para tal condição amostral. A partir da solubilidade fica evidente a maior tendência ao aprisionamento de hidrogênio no aço *full hard* encruado, resultado já previsto diante de um empolamento acentuado visto na figura 5.12. As quantidades de hidrogênio aprisionado podem ser superiores à calculada quando existem variáveis desconsideradas, como bolhas e trincas. Por exemplo, Tiwari et. alii<sup>(25)</sup> demonstraram que é possível um componente metálico reter até cinco vezes mais hidrogênio do que seu limite de solubilidade (1 ppm) em matriz ferrítica, na condição ambiente.

As permeações consecutivas representadas na figura 5.16 permitem algumas observações iniciais relativas aos aprisionamentos do hidrogênio comparando-se as duas condições extremas dos aços *full hard* e *IF*. Para ambos os experimentos, após a primeira permeação seguida da suspensão da fonte de corrente catódica, a corrente registrada se manteve estável por até três minutos, antes da etapa de dessorção, pois ainda havia hidrogênio na superfície suficiente para um fluxo constante. A segunda permeação iniciou-se após estabilização da corrente de dessorção e mostrou menores taxa de difusão e corrente máxima, fato vinculado aos sítios irreversíveis e a alterações amostrais como bolhas que formam barreira à difusão. Trincas também têm potencial para reter hidrogênio difusor e foram analisadas na seção 5.7. Addach et. alii<sup>(68)</sup> monitoraram a evolução do potencial da superfície catódica durante permeações consecutivas como forma de identificar modificações estruturais ou na solução vicinal. Inclusive a camada passiva formada na superfície de saída agiu como interferência à permeação do hidrogênio, ao se considerar longas horas de teste.



**Figura 5.16 – Permeações consecutivas para a) full hard e b) IF.**

Os efeitos da alteração superficial sobre a permeação foram verificados no aço *IF*. A figura 5.17 mostra as curvas de permeação obtidas após o tratamento de superfície por lixamento manual em gramatura #150, adquirindo-se uma rugosidade média das amostras de  $0,65 \mu\text{m} \pm 0,031 \mu\text{m}$ . Tais curvas são referentes às três amostras de maior similaridade, por análise perfilométrica, dentre as dez amostras submetidas ao lixamento. Os comportamentos das curvas são bastante semelhantes ao do aço como recebido, ou seja, o formato clássico e aumento da densidade de corrente durante o período inicial até que finalmente se alcança o estado estacionário se mantém, como esperado, pois a microestrutura é a mesma. Porém, a condição superficial pode influenciar diretamente na taxa de transporte da espécie ao atuar na quantidade de hidrogênio adsorvido/absorvido<sup>(40, 41, 69)</sup>.

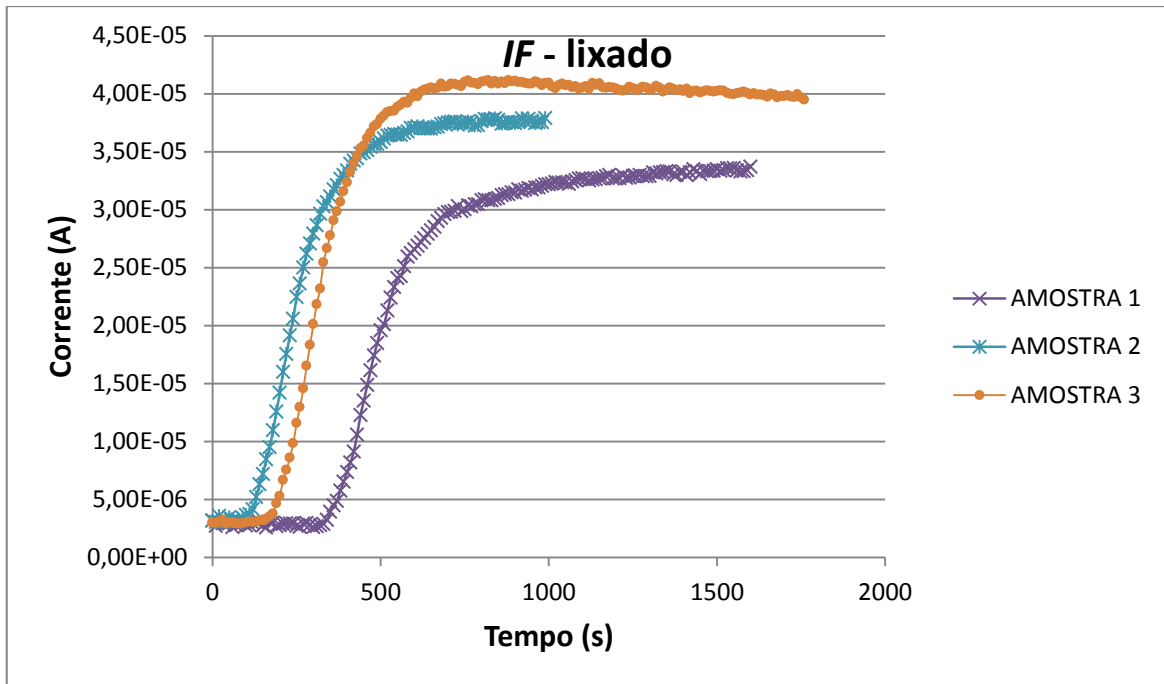


Figura 5.17 – Curvas de permeação de hidrogênio para o IF lixado.

Os resultados seguintes são um indício da importância da morfologia de superfície no fenômeno de difusão. Na figura 5.18, a comparação entre curvas médias do aço IF antes e após acabamento superficial indicou que a espessura fina de 1 mm da chapa de aço tornou a resistência superficial uma etapa limitante, suficiente para significativa contribuição das reações interfaciais na cinética difusiva. Portanto, as diferenças existentes dentre as duas condições superficiais são relacionadas às alterações superficiais produzidas no metal por processo mecânico.

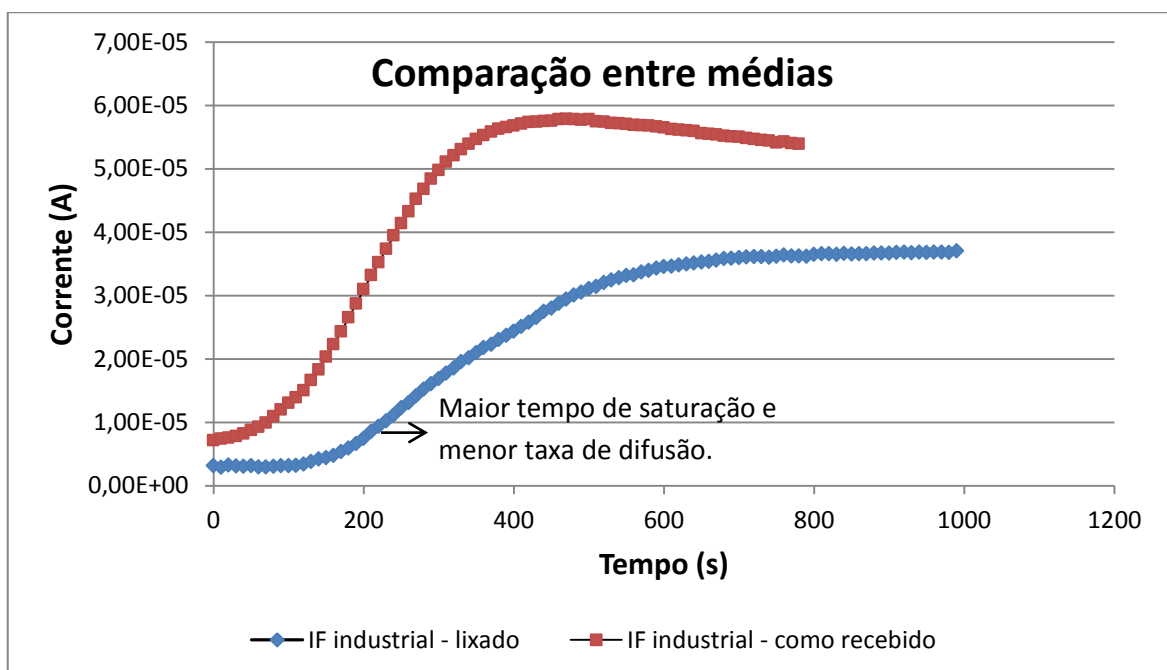


Figura 5.18 – Gráfico comparativo entre curvas médias do IF como recebido e lixado.

De forma geral, a mudança na rugosidade de 0,76  $\mu\text{m}$  para 0,65  $\mu\text{m}$  em decorrência do lixamento levou a um aumento do tempo de saturação do metal precedente à permeação e a uma maior taxa de difusão. Outra importante ocorrência foi um decréscimo de até  $\approx 36\%$  da corrente permanente. A menor área superficial efetiva disponível para a incorporação do hidrogênio no metal devido à rugosidade inferior provocou acréscimo do potencial catódico de polarização, que está associado à redução da quantidade de espécie adsorvida em superfície, e esse efeito é refletido em menores fluxo de corrente catódica através das amostras. Para Amey<sup>(69)</sup>, não há diferenças entre áreas dos acabamentos, mas sim no número e na distribuição de ranhuras, que afetam a cinética de reações superficiais e a segregação de bolhas. Assim, muitos picos na superfície favoreceriam o aumento de corrente local, da fugacidade e da absorção do hidrogênio.

O comportamento experimental foi comparado ao comportamento teórico na figura 5.19, a partir da qual foram determinados os respectivos coeficientes de difusão teórico e aparente. Da mesma maneira aos testes com as três condições amostrais anteriores, os coeficientes de difusão  $D$  e  $D_{ap}$  vistos na tabela 5.11 apresentaram diferenças em torno de uma ordem de grandeza, desigualdade significativa de acordo com o teste de hipótese da tabela 5.12. Os valores demonstraram a menor difusibilidade da espécie para o  $IF$  lixado, que reflete também em menores parâmetros de difusão descritos na tabela 5.13. Ao contrário do que foi registrado por Réquiz, Vera e Camero<sup>(41)</sup>, houve redução de 20% sobre o coeficiente de difusão experimental e de 30% sobre a corrente permeada que resultaram numa permeabilidade também desfavorecida.

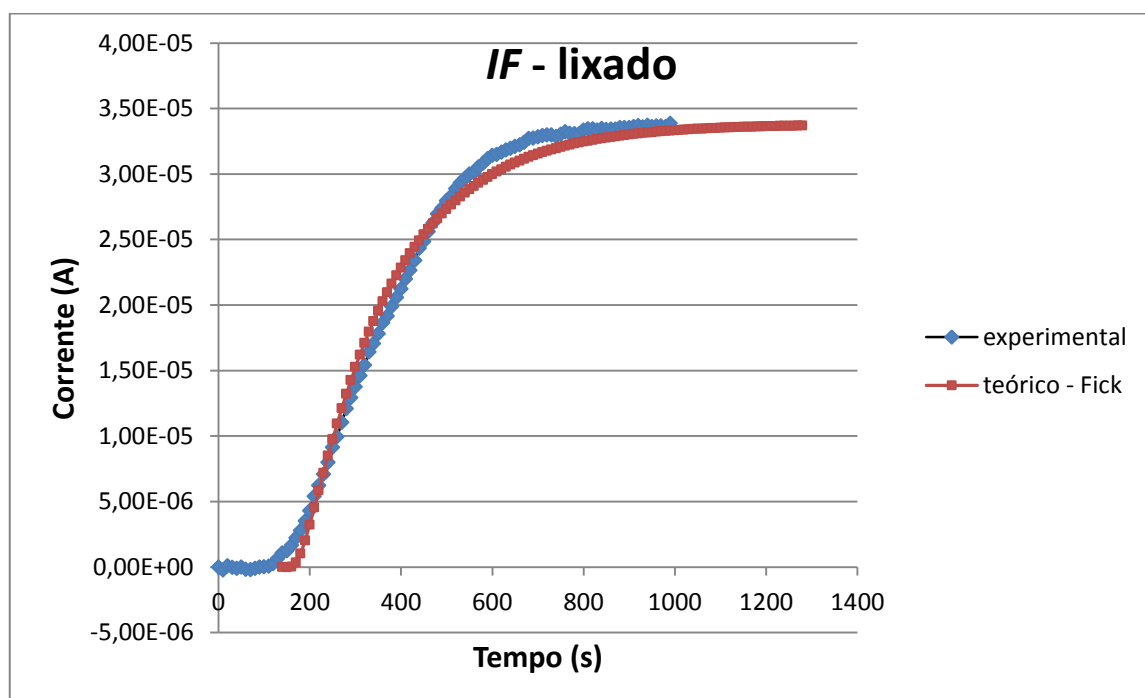


Figura 5.19 – Comparação entre curvas experimental e teórica para o  $IF$  lixado.

**Tabela 5.11 – D e D<sub>ap</sub> do IF como recebido e após lixamento.**

D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	IF como recebido	IF lixado
D teórico de Fick	(2,60 ± 0,24) x10 <sup>-5</sup>	(1,40 ± 0,31) x10 <sup>-5</sup>
D <sub>ap</sub> experimental	(5,58 ± 0,85) x10 <sup>-6</sup>	(4,43 ± 1,36) x10 <sup>-6</sup>

**Tabela 5.12 – Teste de hipótese entre D teórico e D<sub>ap</sub> do IF após lixamento.**

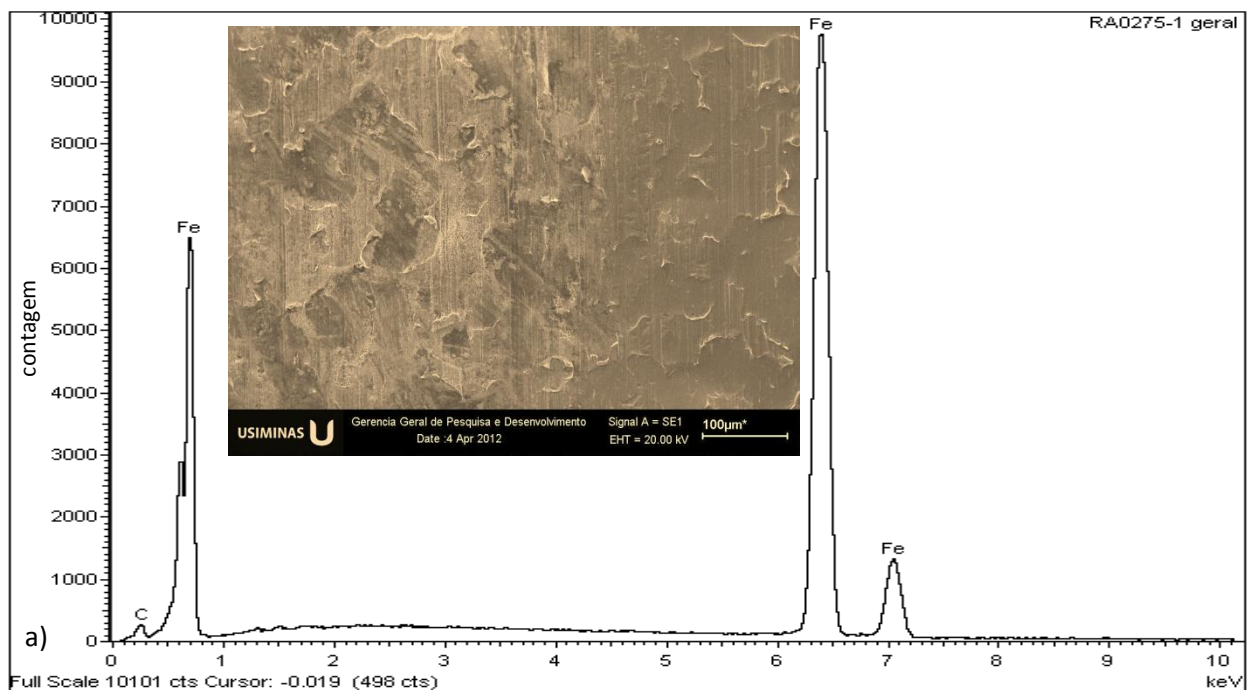
Amostra	D teórico	Hipótese	Lim. Inferior	Lim. superior	Conclusão	p-valor
IF lixado	2,60x10 <sup>-5</sup>	H <sub>0</sub> : μ= 1,40x10 <sup>-5</sup> H <sub>1</sub> : μ≠ 1,40x10 <sup>-5</sup>	1,05x10 <sup>-5</sup>	1,75x10 <sup>-5</sup>	Rejeita-se H <sub>0</sub>	2,02x10 <sup>-11</sup>

**Tabela 5.13 – Parâmetros de difusão para comparação entre IF como recebido e após lixamento.**

Amostras	I <sub>∞</sub> (A)	J <sub>∞</sub> (mol.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	S (mol.cm <sup>-3</sup> )	p (mol.cm <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
IF recebido	5,07x10 <sup>-5</sup>	7,50x10 <sup>-11</sup>	1,09x10 <sup>-6</sup>	6,08x10 <sup>-12</sup>
IF lixado	3,39x10 <sup>-5</sup>	5,02x10 <sup>-11</sup>	9,18x10 <sup>-7</sup>	4,07x10 <sup>-12</sup>

### 5.6 Efeitos da permeação sobre o aço

Após a permeação de hidrogênio sobre o aço, uma preocupação foi de que os resultados tivessem sido dissimulados pela formação intensa de óxidos e trincas na superfície das amostras. De forma geral, na figura 5.20, a análise por EDS não evidenciou modificações dos elementos de superfície quando comparado à figura 5.1 inicial, resultado conveniente que tende a aproximar os dados de permeação experimentais daqueles esperados em teoria.



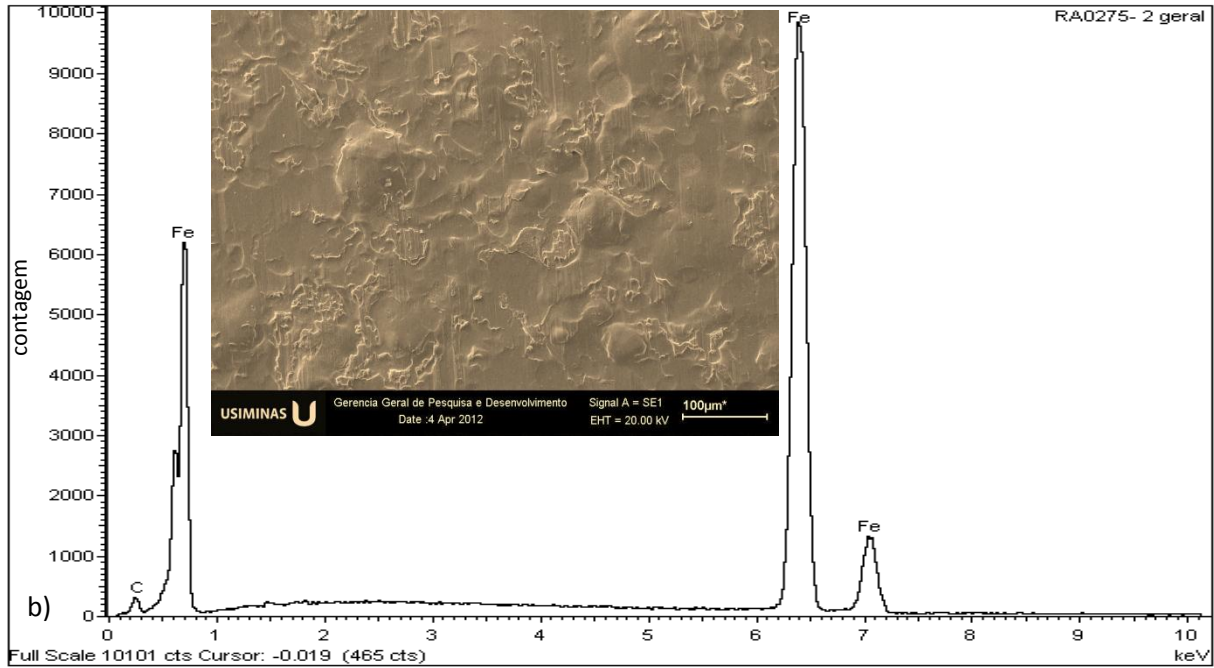
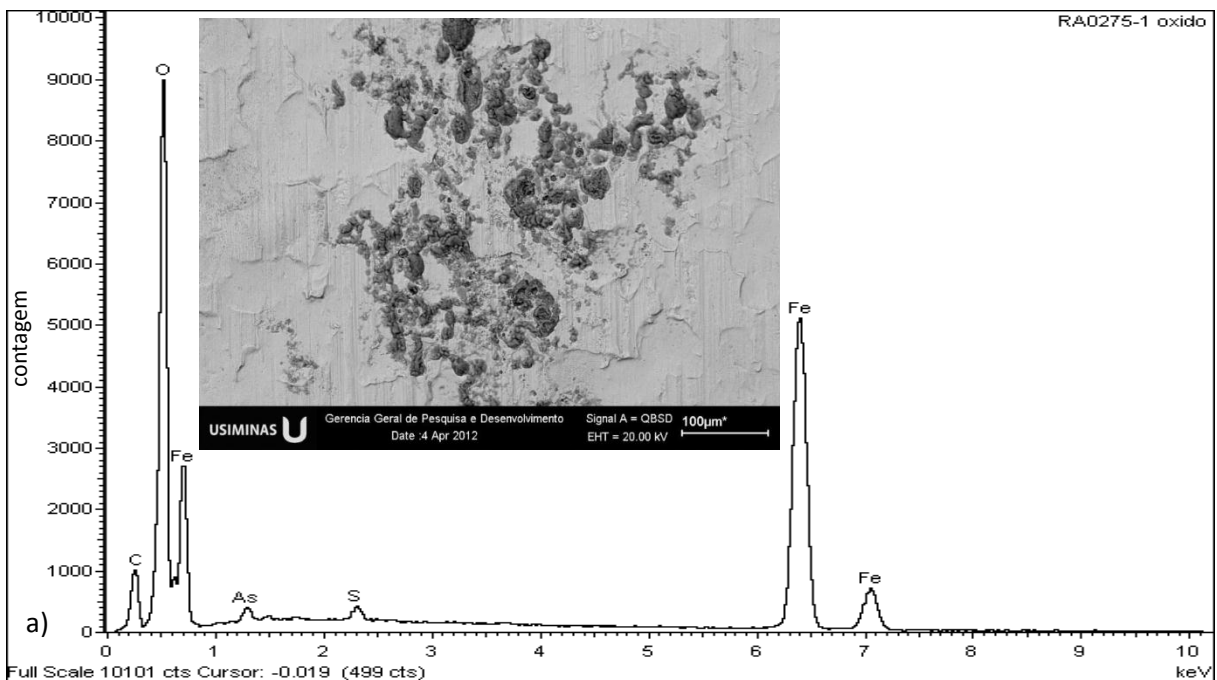


Figura 5.20 – Análise geral da composição superficial do aço e imagens 500X a) *FH* e b) *IF*.

Entretanto, foram visualmente identificadas regiões pontuais de oxidação em amostras eventuais de aço *FH* e recozido a 700 °C. Essas áreas foram submetidas às análises por MEV e *EDS*, vistas na figura 5.21. Há indícios da presença de óxidos pelo pico de O identificado e vestígios de As e S provenientes da solução aquosa ‘ $H_2SO_4$  e  $As_2O_3$ ’, em que esses últimos foram energeticamente atraídos por possíveis falhas superficiais resultantes dos testes de permeação. A corrosão pontual não perturbou os comportamentos característicos das curvas de permeação, embora tal fenômeno da oxidação não seja ideal.





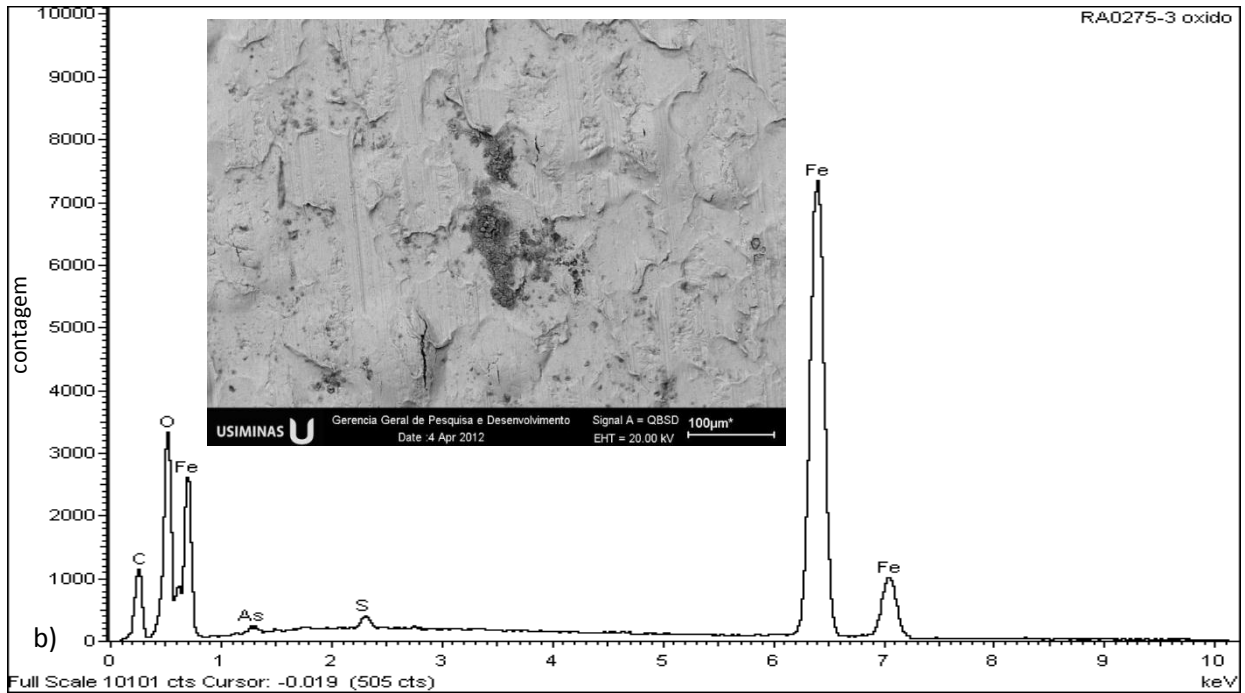


Figura 5.21 – Análise pontual da composição superficial do aço e imagens 500X a) FH e b) recozido a 700 °C.

A presença local das áreas oxidadas é provocada, possivelmente, por trincas superficiais como as identificadas na imagem detalhada da figura 5.22 para o aço recozido a 700 °C. Essas trincas não são apenas coincidentes sobre as bolhas, as quais são circulares e distribuídas uniformemente na superfície, mas as tensões internas resultantes do empolamento por alta pressão de H<sub>2</sub> favorecem trincas nessas áreas. Segundo Tiwari et. alii<sup>(25)</sup>, as bolhas podem evitar trincamento ao remover o hidrogênio intersticial e minimizar o endurecimento do metal, quando o H<sub>2</sub> gera baixas pressões. Ainda que algumas trincas micrométricas tenham sido identificadas, as permeações apresentaram comportamento padrão, assim como em Park et. alii<sup>(42)</sup> e Huang et. alii<sup>(50)</sup>. Imagens semelhantes aos da figura 5.22 foram observadas para o ferro puro em Escobar et. alii<sup>(47)</sup>.

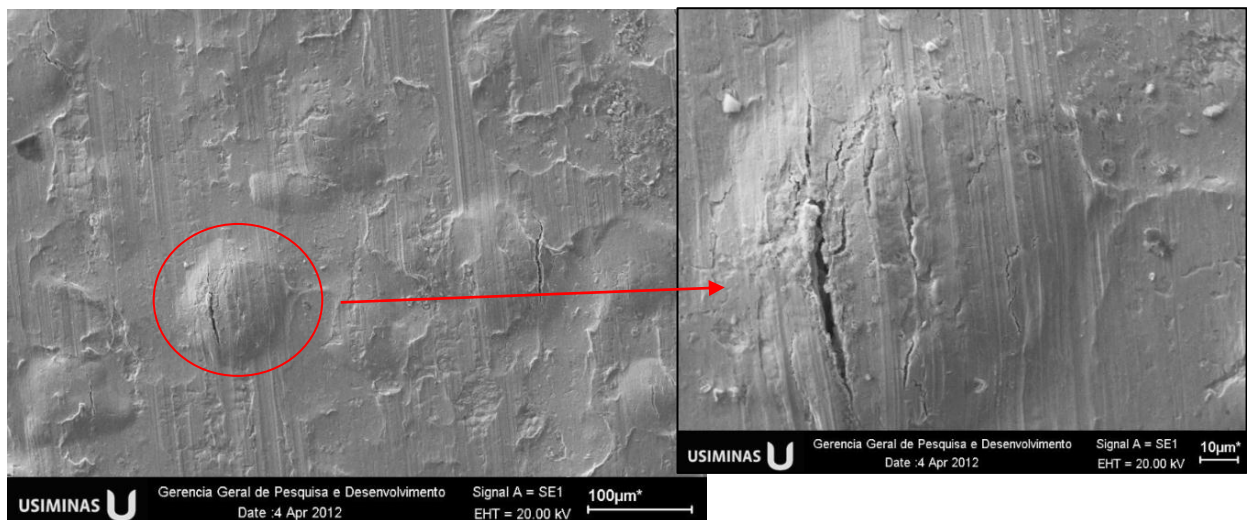


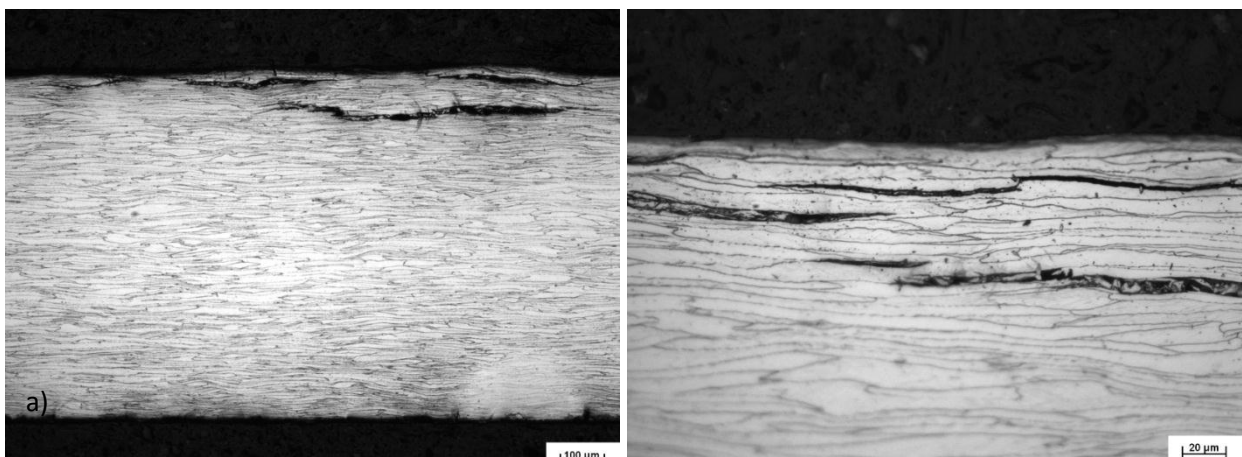
Figura 5.22 – Imagem detalhada da trinca superficial do aço recozido a 700 °C (500X e 2000X).

As trincas e fissuras podem estar diretamente associadas à dureza do metal, assim, tal parâmetro foi comparado antes e após as permeações de hidrogênio pela tabela 5.14. Não foi verificado um endurecimento próximo da superfície do aço, o qual justificaria a preferência ao aparecimento de trincas exclusivamente superficiais. Portanto, a distribuição irregular da dureza deixa, em teoria, toda a espessura susceptível ao trincamento e, por isso, as chapas foram posteriormente avaliadas ao longo das espessuras. Para propósito de maior representabilidade dos dados e correlação entre a dureza e as trincas, pode-se repetir os testes com carga superior, por exemplo 50 kgf, e analisar os resultados recorrentes.

**Tabela 5.14 – Dureza *Vickers* dos aços ao longo da espessura, antes e após as permeações de hidrogênio.**

Antes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>FH</i>	236,19	234,04	219,70	238,42	231,94	257,10	242,90	245,16	240,62	242,87
<i>IF</i>	118,02	99,71	101,54	118,80	111,40	116,50	114,27	112,82	121,16	120,36
700 °C	154,72	121,85	157,06	143,79	150,21	196,19	143,79	123,48	150,21	196,19
Depois	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>FH</i>	242,66	213,77	247,26	217,58	225,49	233,84	229,60	221,48	242,66	238,19
<i>IF</i>	104,57	112,71	121,85	120,25	120,25	125,14	118,68	121,85	118,68	121,85
700 °C	148,02	128,57	130,33	120,25	123,48	126,84	123,48	125,14	123,48	130,33

O interior das três amostras de aço foi avaliado em análise por MEV, considerando toda seção ao longo da espessura, para verificação dos prováveis danos microestruturais internos (figura 5.23). Trincas foram identificadas para todas as condições amostrais, indicando que a ductilidade não é fator determinante para presença de trincas. A geração de trincas *HIC* é estimulada por condições eletroquímicas severas – solução ácida e corrente aplicada, que aceleraram a permeação – e pela própria pressão interna nos sítios aprisionadores, conforme já discutido.



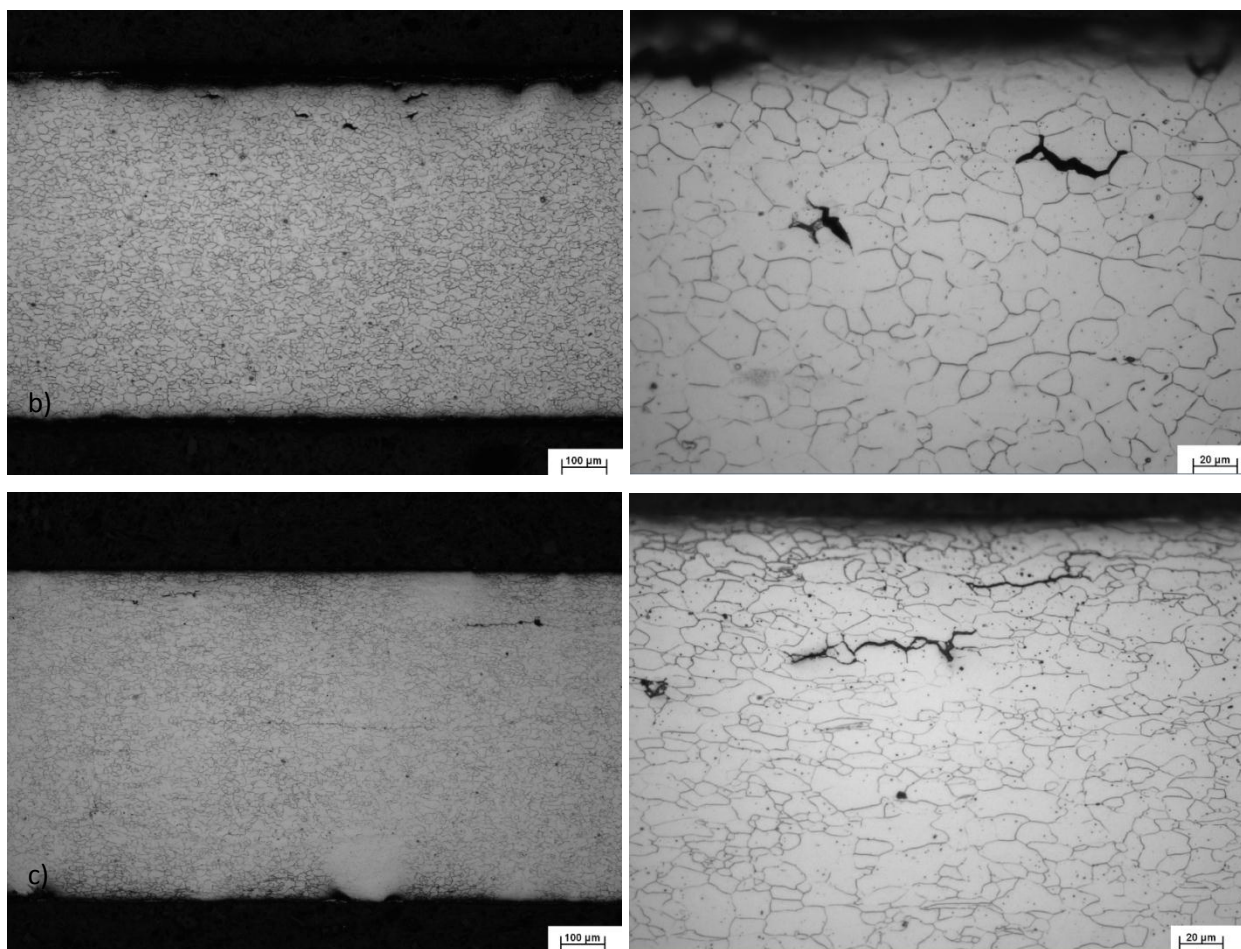
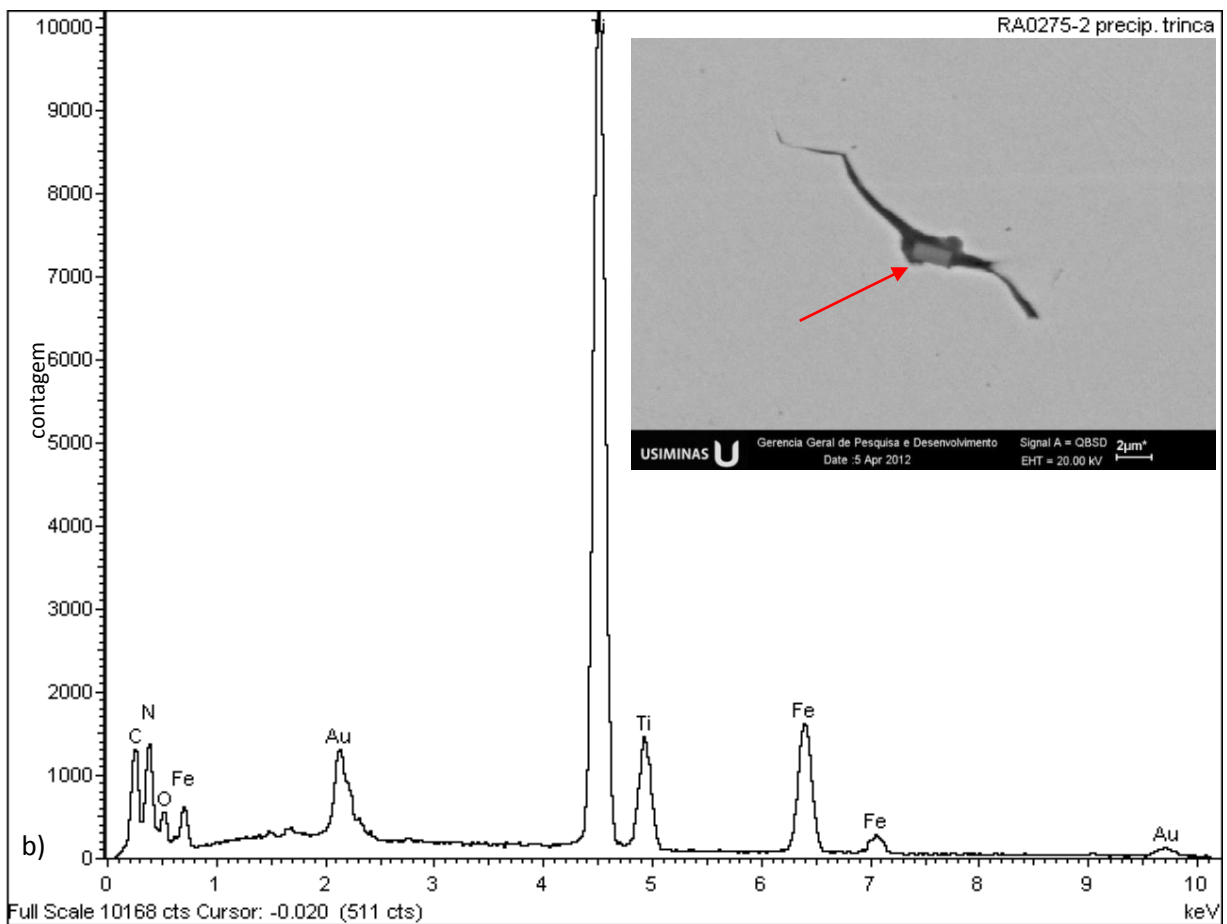
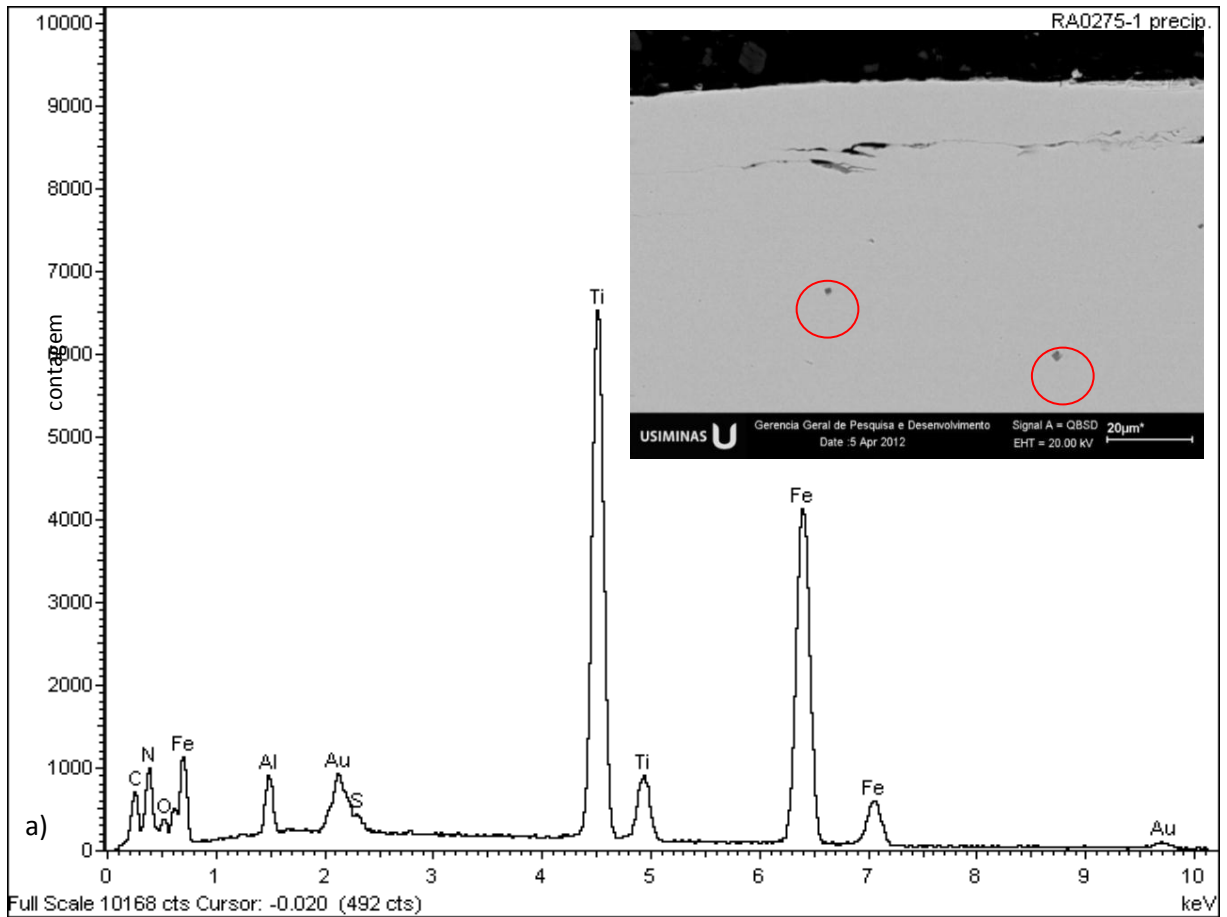


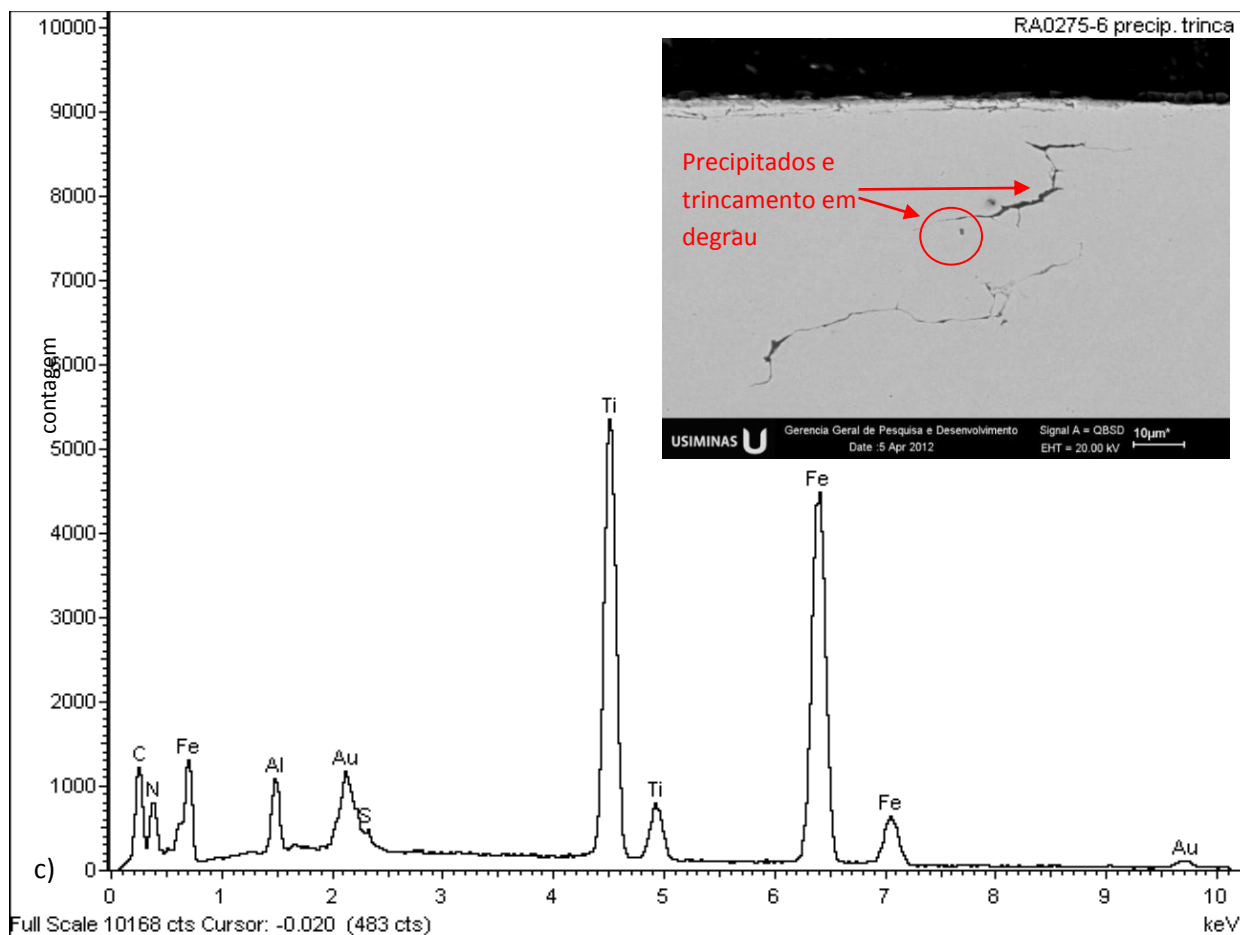
Figura 5.23 – Imagens por MEV das trincas para a) *full hard*, b) *IF* e c) recozido a 700 °C. Espessura (esq. 100X); Detalhe (dir. 500X).

A principal extensão afetada pelo *HIC* foi a  $\frac{1}{4}$  da espessura, próximo da superfície de entrada do hidrogênio, com tendência à propagação preferencial das trincas paralela à direção de laminação do aço, fenômeno também relatado por outros autores<sup>(30, 31, 42, 47)</sup>. Esses resultados sugerem que a ocorrência de danos superficiais visíveis pode estar vinculada à formação das trincas internas. A respeito, Oliveira e Miranda<sup>(39)</sup> relataram que ao alcançar a concentração limite do hidrogênio, as fissuras crescem com possibilidade de se desenvolver  $H_2$  nos espaços criados, e esta sequência se repete até a fratura macroscópica quando as trincas atingem a superfície. O trajeto de propagação das trincas se localizou principalmente nos contornos dos grãos, visto que a iniciação das trincas acontece primeiramente nos aprisionadores e na direção dos planos de máximo cisalhamento, os quais seriam coincidentes com os contornos disponíveis na microestrutura<sup>(16, 30, 59)</sup>. Mesmo sem a solicitação de forças externas, tensões internas puderam contribuir tanto para a junção de trincas quanto para sua extensão ao longo dos contornos adjacentes.

A figura 5.24 mostra precipitados encontrados, e as análises para composição química pelo *EDS* mostram a presença predominante de titânio, possivelmente em forma de carbeto e/ou nitreto.







**Figura 5.24 – Análise da composição dos precipitados e imagens.  
a) *FH* (2500X), b) *IF* (1000X), c) recozido a 700 °C (3000X).**

Um exemplo de precipitado é visto no interior da trinca do aço *IF* (b) assim como o fenômeno de trincamento em degraus é identificado em (c). O *HIC* usualmente inicia-se próximo de inclusões no metal, sendo com frequência formado por decoesão na interface entre as inclusões e a matriz, segundo a literatura<sup>(16, 25)</sup>.

## 6 CONCLUSÕES

Os efeitos do hidrogênio no aço *Interstitial Free*, composto por diferentes frações recristalizadas e rugosidades, foram determinados em relação à permeabilidade e aos danos por empolamento e *HIC*. As permeações de hidrogênio para as quatro condições amostrais desse aço *Interstitial Free* (*full hard*, recozido a 700 °C, *IF* e *IF* lixado) demonstraram que:

- Quanto menor a fração recristalizada, maior será a difusibilidade do hidrogênio.
- O aço *FH* leva mais tempo para permeação completa pela alta densidade de armadilhas e discordâncias, e o aço *IF* atinge rápida difusão do hidrogênio após o tratamento térmico. O aço recozido a 700 °C apresenta taxas de difusão com tendências entre *IF* e *FH*, devido à microestrutura intermediária e à distribuição dos grãos heterogêneos. As permeações no aço lixado mostraram importância da morfologia de superfície na cinética difusiva, já que a espessura fina da chapa tornou a resistência superficial uma etapa limitante.
- O menor coeficiente de difusão aparente foi para o *FH* de valor igual a  $5,70 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , e o maior para o *IF* de valor igual a  $5,58 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Já a redução da rugosidade do *IF* de 0,76  $\mu\text{m}$  para 0,65  $\mu\text{m}$  levou a um coeficiente de difusão igual a  $4,43 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , com redução de 36% da corrente permanente.
- O fluxo permanente  $J_{\infty}$  é proporcional à corrente  $I_{\infty}$  e determinou uma permeabilidade de hidrogênio no aço *IF* quase o dobro das demais amostras. A alta solubilidade da espécie no *FH* refletem o empolamento mais acentuado identificado.
- A melhor sobreposição entre curvas teórica e experimental foi para o aço *FH*, cuja maior rugosidade pode ter favorecido o estágio de adsorção do hidrogênio, ao promover maior área superficial disponível e facilitar o ajuste inicial entre as curvas.
- Permeações consecutivas descrevem menores taxa de difusão e corrente estacionária para a segunda permeação, fenômeno vinculado aos aprisionadores irreversíveis e a alterações estruturais que constituem barreira à difusão, tais como bolhas e trincas.
- Trincas foram identificadas em todas as condições amostrais, indicando que a ductilidade não é fator determinante para presença de trincas. O caminho para propagação das trincas foi principalmente nos contornos de grãos, e as tensões geradas contribuíram tanto para a junção das trincas quanto para sua extensão pelos contornos adjacentes. O *HIC* iniciou-se próximo de inclusões, com indício de trincamento em degraus e precipitados no interior das trincas.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Obter outros acabamentos superficiais para maior fundamentação das tendências entre os coeficientes de difusão e as diversas rugosidades;
- Realizar as permeações até o ponto em que ocorrem trincas/empolamento e conhecer este tempo mínimo de exposição, para atingir a concentração crítica de hidrogênio e verificar se as falhas interferem significativamente no coeficiente de difusão;
- Imediatamente após a permeação, fazer medições da quantidade de hidrogênio absorvido, por exemplo, por meio da dessorção térmica. Comparar com modelos matemáticos e relacionar com a possibilidade de danos microestruturais;
- Fazer testes também com o método potenciostático, para identificar se as curvas de permeação experimental e teórica se ajustam de forma a obter coeficientes de difusão com a mesma ordem de grandeza;
- Realizar análises metalográficas detalhadas por MEV após as permeações para a identificação de possíveis trincas intergranulares;
- Determinar se as trincas formadas são frágeis ou dúcteis;
- Executar experimentos com solução H<sub>2</sub>S e testes de permeação com aço para tubulação de petróleo, que sofre diretamente com essa fonte de hidrogênio.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 GENTIL, Vicente. Corrosão associada a solicitações mecânicas. In: **Corrosão**. 3a ed. rev. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 341 p.
- 2 THE FASTENER ENGINEERING AND RESEARCH ASSOCIATION. **Hydrogen embrittlement: An Overview from a Mechanical Fastenings Aspect**. Solihull: [200-?].
- 3 CUSSLER, E. L. Diffusion in dilute solutions. In: **Diffusion: Mass transfer in fluid systems**. 2.ed. Londres: Cambridge University Press, 1997. 525 p.
- 4 WOLYNEC, Stephan. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003. 162 p.
- 5 SHEWMON, Paul. High diffusivity paths. In: **Diffusion in solids**. 2a ed. Warrendale: TMS, 1989. 246 p.
- 6 GRABKE, Hans Jürgen; RIECKE, Ernst. **Absorption and diffusion of hydrogen in steels**. *Mater. Tehnol (Materiali in Tehnologije)*, v.34, st. 6, 2000.
- 7 VIANNA, Cristia dos Santos. **Comportamento mecânico do aço API 5L X-60 com e sem hidrogênio**. 2005. 98f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- 8 MAMANI, Samuel Charca. **Study of hydrogen permeation and diffusion in steels: predictive model for determination of desorbed hydrogen concentration**. 2005. 87f. Thesis (Master of Science in Mechanical Engineering). University of Puerto Rico, Mayagues, 2005.
- 9 VELASCO, Javier A. C. **Interação do hidrogênio com filmes passivos na célula eletroquímica de permeação**. 2007. 92f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- 10 SILVA, H. R.; FERRARESI, V. A. Estudo dos métodos de determinação da sensibilidade ao trincamento à frio em juntas soldadas. In: PÓSMEC. SIMPÓSIO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA, 16, 2006. **Anais...** Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2006. 10 p.
- 11 OLIVEIRA, Angela Maria de. **Fragilização por hidrogênio em aços inoxidáveis austeníticos AISI 304L revestidos com alumínio**. Relatório. Curitiba: [UFPR], 2006.
- 12 DEMAKIS, John. MoldMaking Technology. **Hydrogen Embrittlement: How Small Details Can Have Large Effects**. Wauconda: MMT, 2009. Article.
- 13 GEMELLI, Enori. Corrosão sob solicitações mecânicas. In: **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001. p. 66-68; 89.



14 THE HENDRIX GROUP. MATERIALS & CORROSION ENGINEERS. **Corrosion Images; Glossary of Corrosion Related Terms**. Houston: online, [199-?]. Disponível em: <<http://www.hghouston.com/photoset.html>>. Acesso em: 27/12/10.

15 DAYAL, R. K.; PARVATHAVARTHINI, N. **Hydrogen embrittlement in power plant steels**. *Sadhana*, v. 28, partes 3 & 4, p. 431-451, 2003.

16 SIQUARA, Paula Cristina. **Influência da microestrutura nas propriedades físicas e mecânicas de aços 2,25Cr-1Mo usados em ambientes ricos em hidrogênio**. 2006. 122f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

17 SMIRNOV. A. N. et. alii **Effect of Hydrogen on the Frequency of Breaks in a Metal during Continuous Casting of Steel**. *Russian Metallurgy*, v. 2009, n. 7, p. 612-614, 2009.

18 DIAS, Gabriel Pieta. **Avaliação da tenacidade à fratura de um aço inoxidável supermartensítico submetido a proteção catódica em água do mar**. 2009. 103f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

19 SISSON, Richard D.; FULLER, George. **Hydrogen Embrittlement of Spring Steel**. Worcester: Worcester Polytechnic Institute (WPI), 2007. Article.

20 PETCH, N. J.; STABLES, P. **Delayed Fracture of Metals under Static Load**. *Nature*, v.169, p. 842-843, 1952. Apud Vianna<sup>(7)</sup>.

21 TROIANO, A. R. **The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals**. *Trans. AIME*, v.52, p. 54-80, 1960. Apud Vianna (2005)<sup>(7)</sup>.

22 CARTER, T. J.; CORNISH, L. A. **Hydrogen in metals**. *Engineering Failure Analysis*, v. 8, p. 113-121, (2001).

23 ICAMS. INTERDISCIPLINARY CENTRE FOR ADVANCED MATERIALS SIMULATION. **Projects: Light elements and Deformation Mechanisms**. Bochum: Ruhr-Universität Bochum. Disponível em: <[http://www.icams.de/content/icams\\_start.html](http://www.icams.de/content/icams_start.html)>. Acesso em: 30/07/2011.

24 JAMBO, Hermano C. M. **Processo eletroquímico para conversão de compostos de enxofre em águas residuais de refinaria**. 2005. 196f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

25 TIWARI, G. P. et al. **A study of internal hydrogen embrittlement of steels**. *Materials Science and Engineering*, v. 286, p. 269-281, (2000).

26 RAYMOND, Louis & Associates. Evaluation of hydrogen embrittlement. In: **Metals Handbook**. vol. 3 – Corrosion. 9 ed. Metals Park, Ohio. ASM International, 1987, 1415 p.

27 CROLET, J. L. **Réinterprétation des mesures de perméation d'hydrogène.** *La Revue de Métallurgie-CIT/ Science et Génie des Matériaux*, 2001.

28 DICK, Luis Frederico Pinheiro. **Estudos eletroquímicos de permeação de hidrogênio e determinação de concentrações críticas de hidrogênio em um aço de alta dureza.** 1986. 147f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1986.

29 PANG, Xin. **Electrochemical characterization of hydrogen effects on the passivity of carbon steel and micro-alloyed steel.** 2003. 99f. Thesis (Master of Science in Materials Engineering). University of Alberta, Edmonton, 2003.

30 BEIDOKHTI, B.; DOLATI, A.; KOUKABI, A.H. **Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking.** *Materials Science and Engineering A*, v. 507, p. 167-173, (2009).

31 AL-MANSOUR. M.; ALFANTAZI, A.M.; EL-BOUJDANI, M. **Sulfide stress cracking resistance of API-X100 high strength low alloy steel.** *Materials and Design*, v. 30, p. 4088-4094, (2009).

32 NOÇKA, Enkela; KAÇANI, Jorgaq; GACE, Zana. **The study of hydrogen permeation in carbon steel and inhibitors impact.** Tirana: Polytechnic University of Tirana, 2008.

33 KORINKO, Paul; ADAMS, Thad; CREECH Gregory. **Hydrogen Permeation Resistant Coatings.** Pittsburg: Materials Science & Technology, 2005.

34 VADWANA, Naimesh M. **Hydrogen Behavior in Three Grades of Pipeline Steel.** 2004. 149f. Thesis (Master of Science in Chemical and Materials Engineering). University of Alberta, Edmonton, 2004.

35 XIE, Wenbo et. alii. **Hydrogen hardening effect in heavily deformed single crystal  $\alpha$ -Fe.** *Computational Materials Science*, v.50, p. 3397-3402, (2011).

36 PARVATHAVARTHINI, N. et. alii. **Studies on Hydrogen Permeability of 2,25%Cr-1%Mo Ferritic Steel:Correlation with Microstructure.** *Journal of Nuclear Materials*, v. 288, p. 187-196, (2001).

37 M.A. Lucio-Garcia et. alii **Effect of heat treatment on H<sub>2</sub>S corrosion of a micro-alloyed C-Mn steel.** *Corrosion Science*, v.51, n.10, p. 2380-2386, 2009.

38 LUNARSKA, E.; OSOSKOV, Y.; JAGODZINSKYT, Y. **Correlation between critical hydrogen concentration and hydrogen damage of pipeline steel.** *International Association for Hydrogen Energy*, v. 22, n. 2/3, p. 279-284, (1997).

- 39 OLIVEIRA, S. P; MIRANDA, P. E. V. **Concentração crítica de hidrogênio para a fragilização pelo hidrogênio em aços.** Rio de Janeiro: Coppe/UFRJ, [2000].
- 40 CARREÑO, J. A.; URIBE, I.; CARRILLO, J. C. **Modelling of roughness effect on hydrogen permeation in a low carbon steel.** *Revista de Metalurgia (Madrid)*, v. Extr, p. 213-218, (2003).
- 41 RÉQUIZ, R.; VERA, N.; CAMERO, S. **Influencia del acabado superficial en la permeación de hidrógeno del acero API 5L-X52.** *Revista de Metalurgia Madrid*, v. 40, p. 30-38, (2004).
- 42 PARK, Gyu Tae. et. alii. **Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel.** *Corrosion Science*, v. 50, p. 1865-1871, (2008).
- 43 KITTEL, Jean. et. alii **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, p. 1386-1392, (2010).
- 44 CARRANZA, Ricardo M.; COLLET, Juan R.; WELTI, Erica M. Influencia de la rugosidad superficial en la superficie de entrada sobre el mecanismo de descarga y permeación de hidrógeno en paladio por EIS. In: CONGRESO CONAMET/SAM, 4, 2004. **Anais...** La Serena: CNEA, 2004. 4 p.
- 45 CÓRDOBA-TORRES, P.; NOGUEIRA, R. P.; FAIRÉN, V. **Forecasting interface roughness from kinetic parameters of corrosion mechanisms.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.529, p. 109-123, (2002).
- 46 CHIALVO, M. R; CHIALVO, A.C. **The resolution of the Volmer-Heyrovsky-Tafel mechanism with a normal distribution of the standard Gibbs energy of adsorption.** *Journal of Brazilian Chemical Society*, v.5, n.3, p. 137-143, 1994.
- 47 ESCOBAR, D. Pérez. et. alii. **Internal and surface damage of multiphase steels and pure iron after electrochemical hydrogen charging.** *Corrosion Science*, v.53, p. 3166-3176, (2011).
- 48 CAPELLE, J. et. alii. **Sensitivity of pipelines with steel API X52 to hydrogen embrittlement.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v.33, n.24, p. 7630-7641, (2008).
- 49 KIM, Wan Keun et. alii. **Relationship between hydrogen-induced cracking and type I sulfide stress cracking of high-strength linepipe steel.** *Scripta Materialia*, v. 62, p. 195-198, (2010).
- 50 HUANG, F. et. alii. **Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel.** *Materials Science and Engineering*, v. 527, p. 6997-7001, (2010).

- 51 PONTE, Haroldo de Araújo. **Fundamentos da corrosão.** Disciplina eletroquímica aplicada e corrosão TQ-417. Curitiba: UFPR, [20--?]. 112 p.
- 52 MACHADO, Izabel F. **Introdução à manufatura mecânica: Tratamentos térmicos e de superfície.** [São Paulo]: Arquivos Poli-USP, [200-].
- 53 SPECTRU INSTRUMENTAL CIENTÍFICO LTDA. **Tratamento térmico dos aços: recozimento, normalização, têmpera e revenido.** Rio Comprido: Spectru, [20--?]. 26 p.
- 54 USIMINAS. **Catálogo USI-IF: estampagem crítica.** Edição: Gerência de Comunicação Social. PGC. 2000.
- 55 STORCH, Breno. **Effect of Ti and Nb additions on the formation of craters for IF steel galvaneal coatings.** 2009. 110 f. Thesis (Master of Science in Materials Engineering). Federal University of Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.
- 56 MEIRA, Rodrigo Rocha de. **Efeito das Condições de Encharque do Material IF Processado no Recozimento Contínuo da USIMINAS Sobre suas Propriedades Mecânicas.** 2006. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.
- 57 GORNI, A. A; SILVEIRA, J. H. D.; FILHO, C. A. Efeito do processo de laminação a quente sobre as propriedades mecânicas de chapas finas de aço IF laminadas a frio. In: SEMINÁRIO DE LAMINAÇÃO – PROCESSOS E PRODUTOS LAMINADOS E REVESTIDOS, 39, 2002. **Anais...** Ouro Preto: [COSIPA], 2002. 10 p.
- 58 SILVA, Marcos Roberto et. alii Evolução da laminação de aços IF no laminador de tiras a quente da COSIPA. In: SEMINÁRIO DE LAMINAÇÃO – PROCESSOS E PRODUTOS LAMINADOS E REVESTIDOS, 43, 2006. **Anais...** Curitiba: [COSIPA], 2006. 9 p.
- 59 NARASIAH, N. et. alii. **Fatigue Crack Initiation in an Interstitial Free Steel.** *ISIJ International*, v.45, p. 127-132, (2005).
- 60 TSUNOYAMA, K. **Metallurgy of Ultra-Low-C Interstitial-Free Sheet Steel for Automobile Applications.** *Physica Status Solidi (phys. stat. sol. (a))*, 167, 427 (1998).
- 61 TSUNOYAMA, K. et. alii. **Development of Extra-deep Drawing Cold-Rolled Sheet Steels for Integrated Automotive Parts.** *Kawasaki Steel Giho*, v. 22, n. 3, p. 177-182, 1991.
- 62 GHOSH, P.; GHOSH, C; RAY, R. K. **Precipitation in Interstitial Free High Strength Steels.** *ISIJ International*, v. 49, n. 7, p. 1080-1086, 2009.
- 63 SILVA, André; AVILLEZ, Roberto. **Um banco de dados termodinâmicos para aços IF.** *Revista ABM*, v. 1, n. 1, p. 64-68, 2004.

64 ALVAREZ, M.A. et. alii. **Effect of processing conditions on mechanical properties of a Ti interstitial free steel.** Materials technology – Low carbon steels. *Steel research international*, v. 75, n. 6, p. 411-418, 2004.

65 SHI, J.; WANG, X. **Comparison of Precipitate Behaviors in Ultra-Low Carbon, Titanium-Stabilized Interstitial Free Steel Sheets under Different Annealing Processes.** *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 8, n.6, p. 641-648, 1999.

66 ASTM INTERNATIONAL. **Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique: G 148.** West Conshohocken, 1997. p. 648-657. 10 p.

67 INTERNATIONAL STANDARD. **Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique: ISO 17081.** First edition. Switzerland, 2004. 22 p.

68 ADDACH, H. et. alii. **Study of the electrochemical permeation of hydrogen in iron.** *Corrosion Science*, v. 51, p. 263-267, (2009).

69 AMEY, Stephen Leonard. **The determination control of hydrogen behavior in low carbon steel as a function of surface treatment.** 1993. 268f. Thesis (Doctor of Philosophy in Materials Science and Engineering). Case Western Reserve University, Cleveland, 1993.

70 Norma EN 10209 – **Cold rolled low carbon steel flat products for vitreous enamelling. Technical delivery conditions,** 1996.

71 KAHRAMAN, F.; SAGBAS, A. **An investigation of the effect of heat treatment on surface roughness in machining by using statistical analysis.** *Iranian Journal of Science & Technology*, v. 34, n.B5, p. 591-595, 2010.