

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DE MINAS,
METALURGIA E DE MATERIAIS PPGE3M.

**EFEITO DA DEFORMAÇÃO ELÁSTICA NA ABSORÇÃO
DE HIDROGÊNIO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS
SUPERDÚPLEX SOB PROTEÇÃO CATÓDICA**

Jhuly Gleice Nascimento dos Santos

Tese para a obtenção do título de Doutorado em Engenharia

Porto Alegre – RS

2019

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica, e de Materiais

PPGE3M

Efeito da deformação elástica na absorção de hidrogênio dos aços inoxidáveis superdúplex
sob proteção catódica

Jhuly Gleice Nascimento dos Santos

Mestre em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

Trabalho desenvolvido no departamento de metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre – RS

2019

Jhuly Gleice Nascimento dos Santos

EFEITO DA DEFORMAÇÃO ELÁSTICA NA ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO DOS
AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERDÚPLEX SOB PROTEÇÃO CATÓDICA

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutora em Engenharia, área de concentração ciência e tecnologia dos materiais e avaliada em sua forma final, pelo orientador e pela banca examinadora do programa de pós-graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski

Banca examinadora:

Prof. Dra. Silvia Margonei Mesquita Tamborim - UFRGS

Prof. Dr. Tiago Falcade – UFRGS

Prof. Dr. Adriano Scheid – UFPR

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre – RS

Dedico esta tese a minha família, pelo incentivo, apoio e amor durante todos esses anos, assim como a todos que me ajudaram e apoiaram ao longo dessa trajetória.

AGRADECIMENTOS

Ao Grupo de ensaios em corrosão (GECOR), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realizar o meu doutorado.

Ao Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) pela concessão da bolsa durante o desenvolvimento do trabalho de pesquisa para o doutorado.

Ao Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker pela oportunidade concedida de orientação, experiência e paciência para realização deste trabalho, estendendo-se ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski pela continuidade da orientação.

Ao Prof. Dr. Tiago Falcade pela orientação no doutorado, experiência, dedicação, paciência e amizade.

Agradecimento especial à família pelo incentivo, carinho e amparo em todos os momentos.

Aos colegas do GECOR e todos os demais colegas do LAMEF, pelo auxílio a este trabalho e pelos momentos de descontração e estudo.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	- 1 -
1.1. CONTEXTO HISTÓRICO	- 1 -
1.2. MOTIVAÇÃO	- 1 -
1.3. OBJETIVO DESTE TRABALHO	- 2 -
1.3.1- Objetivos Específicos:	- 2 -
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	- 4 -
2.1- HISTÓRICO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX E SUPERDÚPLEX	- 4 -
2.1.1- Evolução Histórica (1930-1960)	- 4 -
2.1.2- Desenvolvimento Moderno (1960-2000)	- 4 -
2.1.3- Desenvolvimento atual dos aços inoxidáveis Dúplex	- 5 -
2.1.4- Aplicações de aços inoxidáveis Dúplex	- 6 -
2.2- MICROESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA	- 7 -
2.3- PROPRIEDADES FÍSICAS	- 12 -
2.4- PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	- 13 -
2.5- RESISTÊNCIA À CORROSÃO.....	- 15 -
2.5.1- Corrosão generalizada	- 15 -
2.5.2- Corrosão localizada	- 15 -

2.5.3- Corrosão sob tensão (CST).....	- 17 -
2.6- PROTEÇÃO CATÓDICA	- 19 -
2.6.1- Tipos de proteção catódica	- 23 -
2.7- Fragilização por hidrogênio.....	- 25 -
2.7.1- Evolução e entrada de hidrogênio no aço.....	- 26 -
2.7.2- Mecanismo de fragilização por hidrogênio	- 28 -
2.7.3- Hidrogênio em aços.....	- 36 -
2.7.4- Efeito das armadilhas na difusão de hidrogênio.....	- 44 -
2.7.5- Efeito das armadilhas sobre a fragilização por hidrogênio	- 46 -
2.7.6- Hidrogenação do aço sob deformação elástica.....	- 46 -
3. MATERIAIS E MÉTODOS	- 50 -
3.1. MATERIAIS.....	- 50 -
3.1.1- Composição química e microestrutura	- 50 -
3.1.2- Espaçamento interaustenítico	- 52 -
3.1.3- Percentual de ferrita e austenita.....	- 53 -
3.1.4- Caracterização de microdureza	- 53 -
3.1.5 - Polarização potenciodinâmica catódica.....	- 53 -
3.1.6- Ensaio de cronopotenciometria	- 54 -
3.1.7- Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	- 55 -

3.1.8- Determinação das fases e filmes presentes por Difração de raio X (DRX) de ângulo rasante.....	- 56 -
3.1.9- Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS).....	- 56 -
3.1.10- Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	- 57 -
3.1.11- Ensaios mecânicos.....	- 57 -
3.1.12- Teor de hidrogênio por dessorção térmica.....	- 60 -
3.1.13- Análise fractográfica.....	- 62 -
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	- 63 -
4.1- CARACTERIZAÇÃO DO AISD.....	- 63 -
4.1.1- Espaçamento interaustenítico.....	- 63 -
4.1.2- Percentual de fases ferrita e austenita.....	- 64 -
4.1.3- Caracterização de dureza.....	- 65 -
4.2- POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA CATÓDICA.....	- 65 -
4.3- PRÉ-HIDROGENAÇÃO.....	- 67 -
4.3.1- Pré-hidrogenação sem carregamento mecânico.....	- 68 -
4.3.2- Pré-hidrogenação com 70% da tensão de escoamento do AISD.....	- 71 -
4.3.3- Pré-hidrogenação com 90% da tensão de escoamento do AISD.....	- 73 -
4.3.4- Análise da partícula de platina depositada na superfície do AISD.....	- 75 -
4.4- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).....	- 78 -

4.5- TESTE MECÂNICO.....	- 86 -
4.5.1- Ensaio de tração de BTM sem pré-hidrogenação.....	- 86 -
4.5.2- Ensaio de tração de BTM com pré-hidrogenação	- 96 -
4.5.3- Análise de hidrogênio.....	- 139 -
5. CONCLUSÕES.....	- 144 -
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	- 146 -
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	- 147 -

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1- Microestrutura bifásica típica do aço inoxidável dúplex, a fase azul é composta de ferrita (α) e a fase amarela de austenita (γ).- 8 -
- Figura 2- Efeito dos elementos de liga no deslocamento dos pontos de interesse em uma curva de polarização anódica esquemática do aço inoxidável.- 10 -
- Figura 3- Influência do Ni na microestrutura dos aços inoxidáveis.- 12 -
- Figura 4- Comparação das propriedades mecânicas entre os tipos de aços inoxidáveis ..- 14 -
- Figura 5- Esquema da interação dos três principais fatores que influenciam a CST nos metais.- 18 -
- Figura 6- Esquema das três etapas para ocorrer CST.- 19 -
- Figura 7- Reações eletroquímicas entre regiões anódica e catódica sobre a corrosão submetida na superfície do aço.- 20 -
- Figura 8 -Diagrama potencial-pH simplificado para o sistema Fe-H₂O.- 21 -
- Figura 9 - Diagrama de polarização mostrando o ponto de corrosão C e o ponto de proteção P do metal em uma solução ácida redutora.- 22 -
- Figura 10- Etapas dos mecanismos envolvidos durante a reação de desprendimento de hidrogênio.- 27 -
- Figura 11- Sequência esquemática das possíveis reações de superfície do hidrogênio na formação de hidrogênio absorvido ou hidrogênio gasoso.- 27 -
- Figura 12- Exemplificação da formação de blister em ferro puro submetido à ambiente rico em hidrogênio, por 1h, na (a) superfície e (b) secção transversal do metal.- 29 -

Figura 13-Modelo esquemático proposto por Troiano. (a) Migração do hidrogênio para regiões de alta triaxialidade de tensão e (b) propagação da trinca como efeito da redução da força atômica da região.....	- 30 -
Figura 14- Esquema do modelo de Oriani. (a) modelo atômico da trinca em relação à deformação, (b) concentração de hidrogênio vs deformação e (c) força de coesão vs deformação.	- 32 -
Figura 15- Ilustração esquemática do modelo de adsorção. O modelo requer que um íon específico a partir do ambiente, H, interaja e reduza a força de coesão da ligação tensionada Fe-Fe na ponta da trinca frágil.....	- 33 -
Figura 16-Trinca aguda em um campo de deslocamentos não homogêneos.....	- 34 -
Figura 17- Esquema dos tipos de fraturas com: a) K alto (CMV), b) K intermediário (QV), c) K baixo (IG) e d) trincamento assistido devido a pressão exercida pelo hidrogênio (IG).-	35
-	
Figura 18-Estrutura atômica para dissolução de hidrogênio em: (a) ferrita, com sítio octaédrico, (b) ferrita, com sítio tetraédrico, (c) austenita, com sítio octaédrico e (d) austenita, com sítio tetraédrico.	- 37 -
Figura 19-Solubilidade do hidrogênio no ferro em função da temperatura, com as fases indicadas.	- 38 -
Figura 20 - Esquema ilustrativo mostrando a trajetória, comprimento e largura na ferrita para difusão de átomos de hidrogênio através da estrutura das duas fases.	- 40 -
Figura 21- Coeficiente de difusão de hidrogênio na ferrita (F) e Austenita (A) respectivamente.	- 41 -
Figura 22 - Níveis de energia mediante a estrutura cristalina. (E_n = energia de ativação do hidrogênio no sítio normal da estrutura, E_S = Energia do ponto de acomodação do hidrogênio	

em torno da armadilha, E_L = Energia de ativação da armadilha e E_b = Poço de potencial do sitio na armadilha).	- 43 -
Figura 23- Organograma das técnicas experimentais utilizadas.....	- 50 -
Figura 24- Microestrutura do aço inoxidável superdúplex a) Representação esquemática da secção do tubo para retirada da amostra; b) Disposição das Fases ferrita (α) e austenita (γ) ao longo da direção longitudinal do tubo.	- 52 -
Figura 25- Esquema da configuração da polarização catódica por cronopotenciometria.-	55 -
Figura 26 – (a) Localização de retirada da amostra do tubo; (b) Dimensões do corpo de prova para ensaio de tração BTD segundo a norma NACE TM 0111.	- 59 -
Figura 27- Setup experimental utilizado para a realização dos ensaios de tração em meio corrosivo com proteção catódica.	- 60 -
Figura 28- Fluxograma esquemático do princípio de funcionamento do analisador de gás. ...	60 -
Figura 29 - Dimensões da amostra para análise de hidrogênio difusível por dessorção térmica.	- 61 -
Figura 30 - Exemplo de imagens utilizadas durante o cálculo do espaçamento interaustenítico do superdúplex, sendo apresentadas em a) micrografia em preto e branco; b) imagem com linhas pretas perpendiculares à direção de laminação; c) trechos das linhas pretas que cortam as lamelas de ferrita, cujos comprimentos fornecem o espaçamento médio interaustenítico na micrografia.....	- 63 -
Figura 31- Polarizações potenciodinâmicas catódicas do aço inoxidável superdúplex em meio NaCl 3,5% tamponado sob condições aerado e desaerado.....	- 66 -
Figura 32- Pré-hidrogenação por cronopotenciometria sem tensão mecânica: a) 2 dias; b) 7 dias e c) 15 dias.....	- 69 -

Figura 33- Pré-hidrogenação por Cronopotenciometria com 70 % da tensão de escoamento do AISD aplicada:(a) 2 dias (b) 7 dias e (c) 15 dias.	- 71 -
Figura 34- Pré-hidrogenação por Cronopotenciometria com 90 % da tensão de escoamento do AISD aplicada:(a) 2 dias (b) 7 dias e (c) 15 dias.	- 74 -
Figura 35- EDS da superfície do AISD após polarização catódica por 15 dias, o eixo y representa o número de contagens por segundo, ou seja o sinal para cada elemento, enquanto que o eixo x representa o nível de energia para cada contagem.	- 76 -
Figura 36- DRX de ângulo rasante do AISD polarizado catódicamente.	- 77 -
Figura 37- Espectro RBS das partículas depositadas no AISD polarizado galvanostaticamente por 15 dias.	- 78 -
Figura 38- Diagramas de Nyquist para o AISD polarizado catodicamente sob potencial de -1300 mV _{ECS} em solução de NaCl3,5% tamponado com pH de 5,6 em diferentes tempos de imersão.	- 80 -
Figura 39- Diagrama de Bode para o AISD polarizado catodicamente a -1300 mV _{ECS} em solução de NaCl3,5% tamponado com pH de 5,6 em diferentes tempos de imersão.	- 83 -
Figura 40- Circuito equivalente para o AISD nas condições de pré-hidrogenação: (a) 0 dias; (b) após 2 dias; (c) após 7 dias e (d) após 15 dias.	- 84 -
Figura 41- Mecanismo de deposição de partículas de platina no AISD polarizado catódicamente.	- 86 -
Figura 42- Curva de tração de BTD para ensaios realizados ao ar e no meio sem pré-hidrogenação.	- 87 -
Figura 43- Média e desvio-padrão da deformação e tempo de ruptura do AISD.	- 88 -
Figura 44- Metalografia da fratura do AISD tracionado continuamente no meio.	- 90 -

Figura 45- Imagens da superfície de fratura do AISD testado ao ar : (a) Macrografia da fratura; (b) zona periférica com coalescência de microvazios (<i>dimples</i>) e (c) zona central com sobrecarga.	- 91 -
Figura 46- Imagens da superfície de fratura do AISD com HISC em diferentes magnificações com uma mistura de modos de fratura e trincas secundárias: (a) macrografia com fratura dúctil e frágil; (b) <i>dimples</i> ; (c) Zona de transição dúctil-frágil; (d) zona frágil com clivagem e trincas secundárias	- 94 -
Figura 47- Curva de BTD após 2 dias de pré-hidrogenação.	- 99 -
Figura 48- Média e desvio-padrão da deformação e tempo de ruptura do AISD após pré-hidrogenação por 2 dias.	- 99 -
Figura 49- Evolução de bolhas de hidrogênio na superfície do AISD nos testes polarizado catodicamente.	- 101 -
Figura 50- Perfil da fratura do AISD pré-hidrogenado por 2 dias e pré-tensionado com: (a) 0% e (b) 90%.	- 102 -
Figura 51- Imagens da fratura do AISD pré-hidrogenado por 2 dias sem tensão: (a) Macrografia da fratura; (b) fratura dúctil-frágil; (c) fratura frágil e (d) Micromecanismo do modo de fratura frágil, trincamento intergranular e clivagem.	- 103 -
Figura 52- Imagens da fratura do AISD pré-hidrogenado por 2 dias com 70% de tensão: a) Macrografia da fratura; (b) Interface da fratura dúctil-frágil; (c) fratura frágil; (d) Maior magnificação da fratura frágil com grãos facetados e (e) <i>ridges</i> característico de fratura transgrnular.	- 106 -
Figura 53- Imagens da fratura do AISD pré-hidrogenado por 2 dias com 90% de tensão: a) Macrografia da fratura; (b) Região central com fratura dúctil caracterizada pela presença de <i>dimples</i> ; (c) Região de borda com fratura dúctil e frágil caracterizada pela presença de zonas com <i>dimples</i> , quase-clivagem, clivagem e trincas secundárias, (d) Zona de fratura frágil com maior aumento e (e) Fratura frágil com trinca.	- 109 -

Figura 54- Curva de BTD após 7 dias de pré-hidrogenação.	112 -
Figura 55- Média e desvio-padrão da deformação e tempo de ruptura do AISD após pré-hidrogenação por 7 dias.	113 -
Figura 56-Perfil da fratura do AISD pré-hidrogenado por 7 dias e pré-tensionado com: (a) 0%; (b) 70% e (c) 90%	114 -
Figura 57- Imagens da fratura do AISD pré-hidrogenado por 7 dias sem tensão: (a) Macrografia da fratura; (b) região central do CP na Interface da fratura dúctil-frágil; (c) Região próxima a borda do CP com fratura frágil caracterizada pela presença de trincas secundárias e (d) Zona de fratura frágil com maior aumento das trincas e zonas clivadas.	115 -
Figura 58- Imagens da fratura do AISD pré-hidrogenado por 7 dias com 70% de tensão: (a) Macrografia da fratura; (b) Região central com fratura dúctil caracterizada pela presença de <i>dimples</i> ; (c) Região de borda com fratura frágil caracterizada pela presença de zonas com clivagem e (d) Zona de fratura frágil com maior aumento apresentando trincas secundárias...	117 -
Figura 59- Imagens da fratura do AISD pré-hidrogenado por 7 dias com 90% de tensão: a) Macrografia da fratura; (b) Região com fratura dúctil-frágil; (c) Região com fratura frágil caracterizada pela presença de trincas; (d) Zona de fratura frágil com maior aumento apresentando trincas secundárias e (e) grãos facetados caracterizando fratura por clivagem transgranular indicados pelas setas.	121 -
Figura 60- Curva de BTD após 15 dias de pré-hidrogenação.	124 -
Figura 61- Média e desvio-padrão da deformação e tempo de ruptura do AISD após pré-hidrogenação por 15 dias.	125 -
Figura 62- Metalografia da fratura do AISD pré-hidrogenado por 15 dias com 90% de tensão com trinca passante na fase austenita.	126 -

Figura 63- Perfil da fratura com trincas secundárias na superfície nas condições: (a) sem tensão; (b) com 70% (c) com 90%.	127 -
Figura 64- Imagens da fratura do AISD pré-hidrogenado por 15 dias sem tensão: a) Macrografia da fratura; (b) Fratura frágil apresentando superfície irregulas e arrancamento; (c) Zona de fratura dúctil-frágil com microvazios e clivagem e (d) Região de borda com trincas secundária.....	129 -
Figura 65- Imagens da fratura do AISD pré-hidrogenado por 15 dias com 70 % de tensão: (a) Macrografia da fratura; (b) Zona de fratura dúctil-frágil com microvazios e clivagem; (c) Região de borda com trincas secundária; (d) Maior aumento na zona frágil e presença de trincas secundária, grão clivados na fase ferrita indicando o sentido local de propagação da fratura e deformação na austenita e (e) <i>river patterns</i>	132 -
Figura 66- Imagens da fratura do AISD pré-hidrogenado por 15 dias com 90 % de tensão: (a) Macrografia da fratura; (b) Zona de fratura dúctil-frágil; (c) Região de borda com trincas secundária; (d) Maior aumento na zona frágil e presença de trincas secundária e trincas em degraus; (e) mecanismo de propagação de trincas transgranular e (f) trincas secundárias e facetas de trincamento por clivagem.	134 -
Figura 67- indicador de fragilização por hidrogênio para todas as tensões aplicadas durante a pré-hidrogenação do AISD.	138 -
Figura 68- Medida de pH da solução NaCl 3,5% tamponada.	139 -
Figura 69- Concentração de hidrogênio difusível.	140 -
Figura 70- Concentração de hidrogênio residual.....	141 -
Figura 71- Concentração de hidrogênio total.	143 -

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais aplicações dos aços inoxidáveis Dúplex.....	- 7 -
Tabela 2-Propriedades físicas de diversas classes de aços inoxidáveis.....	- 13 -
Tabela 3- Potenciais limite e de proteção aplicados em estruturas no ambiente marinho... -	24 -
Tabela 4- Energia de ligação de vários sítios de aprisionamento de hidrogênio.....	- 44 -
Tabela 5- Composição químicas dos materiais.	- 51 -
Tabela 6- Dados para cálculo do Intervalo de Confiança de 95% (IC95%).....	- 53 -
Tabela 7- Tempos de pré-hidrogenação versus percentual de carga mecânica.	- 59 -
Tabela 8- Espaçamento interaustenítico do superdúplex.....	- 64 -
Tabela 9- Percentual de fase ferrita e austenita no aço superdúplex.	- 64 -
Tabela 10- Dureza do material estudado.	- 65 -
Tabela 11- Média e desvio padrão dos potenciais obtidos na cronopotenciometria sem carregamento mecânico durante o período de pré-hidrogenação.	- 70 -
Tabela 12- Média e desvio padrão dos potenciais obtidos na cronopotenciometria com 70% da tensão de escoamento do AISD.	- 72 -
Tabela 13- Média e desvio padrão dos potenciais obtidos na cronopotenciometria.	- 74 -
Tabela 14- Frequências do máximo de ângulo de fase associadas ao perfil do semicírculo do diagrama de Nyquist em diferentes tempos de imersão.	- 80 -
Tabela 15- Parâmetros de impedância eletroquímica do AISD com e sem carga de hidrogênio.	- 84 -

Tabela 16- Principais valores médio e desvio padrão do teste BTB ao ar e no meio sem pré-hidrogenação.....	- 88 -
Tabela 17- Principais valores médio e desvio padrão do teste BTB após 2 dias de pré-hidrogenação.....	- 100 -
Tabela 18- Principais valores médio e desvio padrão do teste BTB após 7 dias de pré-hidrogenação.....	- 113 -
Tabela 19- Principais valores médio e desvio padrão do teste BTB após 15 dias de pré-hidrogenação.....	- 125 -
Tabela 20- Medida da concentração de hidrogênio no AISD.....	- 143 -

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\frac{\partial c}{\partial x}$ – Gradiente de concentração

ΔE - Força eletromotriz padrão

ΔG - Energia livre de Gibbs

AIA- Aço inoxidável austenítico

AID- Aço inoxidável dúplex

AIF- Aço Inoxidável ferrítico

AISD- Aço inoxidável superdúplex

AOD- *Argon Oxygen decarburization* (Argônio descarbonetação de oxigênio)

BTD- Baixa taxa de deformação

CC- Corrente contínua

CCC- Estrutura cúbica de corpo centrado

CFC- Estrutura cúbica de face centrada

CMV- Coalescência de micro-vazios

CRA- *Corrosion resistant alloys* (Liga de alta resistência a corrosão)

Cr_{eq} - Cromo equivalente

CST- corrosão sob tensão

D- Coeficiente de difusão

D_A - Difusividade aparente

D_E - Difusividade ideal da estrutura

E - potencial

E_a - potencial anódico

$E_{aplicada}$ - Potencial aplicado

E_{corr} - Potencial de corrosão

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

E_d - Energia de ativação para dessorção do hidrogênio

E_L - Energia de ligação

E_n - Energia de ativação para difusão do hidrogênio nos interstícios

E_{\emptyset} - Potencial de equilíbrio

E_{pp} - Potencial de passivação

E_s - Energia de ativação para o hidrogênio saltar para uma armadilha

E_T - Energia de ativação da armadilha

FH- Fragilização por hidrogênio

HISC- Trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio

I_a - Corrente anódica

I_{corr} - Corrente de corrosão

IG- Fratura intergranular

XX

$i_{\text{máx}}$ - densidade de corrente máxima

i_{pass} - Densidade de corrente de passivação

J- Fluxo de hidrogênio

K- Fator de intensidade de tensão

LAMEF- Laboratório de Metalurgia Física

MET- Microscopia de transmissão eletrônica

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

MO- Microscopia óptica

Ni_{eq} - Niquel equivalente

PC- Proteção catódica

PRE- Resistência equivalente ao pite (*Pitting corrosion equivalent*)

QV- Quase-clivagem

RAH- Reação de absorção do hidrogênio

RDH- Reação de desprendimento do hidrogênio

TAH- Trincamento assistido pelo hidrogênio

TCP- Temperatura crítica de pite

TG- Fratura transgranular

VOD- Vacuum Oxygen decarburization

α - Ferrita

γ - Austenita

σ_e - Tensão de escoamento

σ_{LRT} - Limite de resistência a tração

η - Sobrepotencial

RESUMO

Um dos maiores desafios da indústria de óleo e gás diz respeito aos problemas associados à corrosão e, em especial, quando estes são agravados pela presença de carregamento mecânico, estático ou cíclico. Com isso, medidas de proteção contra a corrosão devem ser tomadas visando minimizar os efeitos deletérios. Neste contexto, a proteção catódica é um dos métodos mais utilizados, que pode produzir hidrogênio atômico na superfície dos materiais sujeitos à proteção. O hidrogênio, por sua vez, pode ser absorvido pelo material e transportado para determinados sítios, onde fica aprisionado, tornando o material susceptível a fragilização. Portanto, faz-se necessário compreender os mecanismos de difusão e aprisionamento do hidrogênio no aço. Para isso, foram realizados testes de tração em baixa taxa de deformação ($2,54 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) do aço inoxidável UNS S32750, polarizados catodicamente a densidade de corrente de 1 mA/cm^2 em diferentes tempos de pré-hidrogenação, sem e com aplicação de carga constante de 70 % e 90 % da tensão de escoamento do material. O aumento da concentração de hidrogênio e a presença de trincas secundárias no material confirmam a ocorrência do *HISC* (trincamento induzido pelo hidrogênio) como o mecanismo predominante de fragilização. A difusividade e solubilidade do hidrogênio no AISD (Aço inoxidável superdúplex) foi investigada através da análise de concentração de hidrogênio pelo método de dessorção térmica, após o processo de pré-hidrogenação. O comportamento eletroquímico do aço foi investigado pela técnica não destrutiva de espectroscopia de impedância eletroquímica. A passividade e o depósito de platina detectados na superfície do AISD foram analisadas por DRX, RBS e EDS após diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5% tamponado com CH_3COONa (acetato de sódio) e CH_3COOH (ácido acético) desaerado bem como a influência nos fenômenos envolvidos. Os testes de BTD (Baixa taxa de deformação) foram conduzidos por tração e os valores de deformação, redução de área e tempo de falha foram reduzidos conforme o aumento da carga aplicada, comprovando o efeito deletério da presença do hidrogênio, como evidenciam os índices de fragilização 57%, 67% e 73% na hidrogenação por 15 dias.

Palavras-chave: Aço inoxidável superdúplex. Fragilização pelo Hidrogênio. Proteção catódica. Pré-hidrogenação. Análise de hidrogênio. BTD.

ABSTRACT

One of the major challenges in the oil and gas industry is about the problems associated to corrosion, especially when these are aggravated by the presence of static or cyclic mechanical loading. Therefore, corrosion protective measures must be taken to minimize the deleterious effects. In this context the cathodic protection is one of the most used methods, being capable of producing atomic hydrogen in the surface of the material to be protected. The Hydrogen can be also absorbed by the material and be transported to the specific sites where it is trapped, and depending on the hydrogen trapping energy it becomes a susceptible material to embrittlement. Therefore, it is necessary to understand the mechanisms of diffusion and hydrogen entrapment in the microstructure of steels. Thereupon, tensile tests were performed under slow strain rate ($2.54 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) for stainless steel UNS S32750, cathodic polarized to a current density of 1 mA/cm^2 in different pre-charging times, with and without an application of a constant load about 70 % and 90% of the material yield strength. The Hydrogen diffusivity and solubility on the SDSS (Super Duplex Stainless Steels) was investigated through hydrogen concentration analysis by the thermal desorption method after the pre-hydrogenation process. The electrochemical behavior of steel was investigated by the non destructive technique of electrochemical impedance spectroscopy. Passivity and platinum deposition detected on the SDSS surface were analyzed by XRD, RBS and EDS after different immersion times in CH_3COONa (sodium acetate) and CH_3COOH (acetic acid) buffered NaCl 3.5% deaerated, as well as the influences of the phenomenon involved. The increasing hydrogen concentration and the presence of secondary cracks in the material confirm the occurrence of HISC (hydrogen induced stress cracking) as the predominant mechanism. The SSRT (Slow Strain Rate Testing) tests were conducted by traction and the deformation values, area reduction and failure time were reduced according to the increased applied load, proving the deleterious effect of hydrogen presence as evidenced by the embrittlement rates 57%, 67% and 73% on hydrogenation for 15 days.

Key words: Super Duplex Stainless Steels. Hydrogen embrittlement. Cathodic protection. Pre-charging. Hydrogen analysis. BTd.

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONTEXTO HISTÓRICO

Os aços inoxidáveis Superdúplex (AISD) com estrutura bifásica austenita-ferrita, são materiais de uma categoria relativamente nova e de custo moderadamente baixo que reúnem excelente combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Em virtude destas características, o material tornou-se favorável para diversas aplicações na indústria submarina, como é o caso de equipamentos utilizados nas plataformas “*offshore*” (CHARLES, 2007; MARTINS; CASTELETTI). No entanto, a exposição de componentes produzidos a partir deste material à ambiente marinho na presença do processo de proteção catódica (PC), que atua como fonte externa de hidrogênio, ocasiona sua degradação. O hidrogênio produzido diminui a resistência mecânica e ductilidade dos materiais e os tornam propensos à fratura frágil quando submetidos a altas cargas. O processo descrito é conhecido como trincamento sob tensão induzida pelo hidrogênio (*HISC- Hydrogen Induced Stress Cracking*). Este tipo de interação carga/tensão e fragilização por hidrogênio têm sido relatados nas falhas em estruturas de plataformas submarinas como a BP Amaco e Shell do Mar do Norte (ALSARRAF, 2010; TAYLOR; PENDLINGTON; BIRD, 1999). A principal causa para ocorrer este tipo de falha está na aplicação da técnica de PC utilizada para proteger as estruturas submarinas contra a corrosão que se torna uma fonte geradora de hidrogênio, promovendo a sua adsorção na superfície metálica (ANDERSEN, 2013).

1.2. MOTIVAÇÃO

Materiais do tipo AISD são susceptíveis a fragilização por hidrogênio, que é influenciada por vários aspectos relacionados tanto ao meio contendo hidrogênio como a microestrutura favorável do material. Nos últimos anos, com a descoberta de poços cada vez mais profundos, como por exemplo as reservas de petróleo encontradas na camada pré-sal do litoral brasileiro, impulsionou a utilização de ligas resistentes à corrosão (*CRAs- Corrosion resistant Alloys*) (CUNHA, 2007). Entretanto, os aços inoxidáveis da família Dúplex quando expostos a um meio agressivo utilizam, em alguns casos, proteção catódica na forma de garantir a integridade da estrutura. Em conjunto com as solicitações mecânicas e microestrutura desfavorável, sendo esta última inerente ao processo de produção do material, pode vir a

apresentar o fenômeno HISC (JOHNSEN; NYHUS; WÄSTBERG, 2009; RAPHAEL ARAGONÊS LEITE, 2009).

Aliado à nova demanda da indústria petrolífera de exploração de poços cada vez mais profundos, presume-se que o aumento da pressão hidrostática influenciará na fragilização por hidrogênio do material pela sinergia da aplicação da proteção catódica e seu estado de tensão, com a possibilidade de difusão do hidrogênio para componentes da estrutura. A pressão hidrostática da água aumenta 1 bar (0,1 MPa) para cada 10 m (MIKKELSEN et al., 2006). Com este aumento na profundidade da lâmina de água é necessário a aplicação de maior densidade de corrente para realizar uma proteção efetiva contra a corrosão (FAIRHURST, 2003; MIKKELSEN et al., 2006). Como consequência haverá o aumento na quantidade de hidrogênio gerado na superfície dos componentes (MIKKELSEN et al., 2006).

Os aços inoxidáveis Dúplex, por terem sua resistência mecânica afetada quando expostos a um meio agressivo com PC. O surgimento de trincas em estruturas fabricadas com ligas de alta resistência mecânica submetidas a estas condições pode ser inevitável. Então, se torna evidente a importância da avaliação da resistência dos materiais à propagação de trincas em meios suscetíveis a hidrólise de soluções aquosas, tendo em vista que esta pode acarretar a formação de hidrogênio na superfície do metal. A estimativa de uma concentração crítica de hidrogênio presente na microestrutura do material poderá determinar o tempo de vida útil dos equipamentos, bem como as condições de segurança na operação destes (RAPHAEL ARAGONÊS LEITE, 2009).

1.3. OBJETIVO DESTE TRABALHO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da tensão trativa em regime elástico sobre a fragilização por hidrogênio do aço inoxidável superdúplex UNS S32750, através de ensaios de baixa taxa de deformação sob proteção catódica em meio NaCl 3,5% tamponado para diferentes períodos de tempo de pré-hidrogenação.

1.3.1- Objetivos Específicos:

i. Determinar o efeito da magnitude da tensão em regime elástico sobre a entrada de hidrogênio no aço UNS S32750;

- ii. Identificar as condições de tempo de pré-hidrogenação e tensão em regime elástico que resultam em saturação do material;
- iii. Quantificar o teor de hidrogênio difusível e solubilizado no material pelo método de dessorção térmica;
- iv. Determinar o efeito do tempo e da tensão de pré-hidrogenação sobre o índice de fragilização por hidrogênio do material sob proteção catódica por meio de ensaio de baixa taxa de deformação;
- v. Avaliar a formação de filmes ou depósitos de partículas na superfície das amostras por meio do método não destrutivo de impedância eletroquímica sob potencial catódico.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1- HISTÓRICO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX E SUPERDÚPLEX

Nesta seção, uma breve revisão da história e da evolução de alguns tipos de aços inoxidáveis Dúplex é apresentada e dividida em três etapas principais; Evolução Histórica (1930- 1960), desenvolvimento moderno (1960-2000), e os recentes desenvolvimentos dos atuais tipos de aços inoxidáveis Dúplex (COBB, 2010).

2.1.1- Evolução Histórica (1930-1960)

A descoberta de uma microestrutura de aço inoxidável dúplex (AID) foi primeiramente descrita por Bain e Griffiths em 1927, quando relataram em suas pesquisas a existência de um campo bifásico no sistema Fe-Cr-Ni composto de ferrita (δ) e austenita (γ) como reportado por diversos autores (ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2013; COBB, 2010; DAVIS, 1994). Em 1930, na Suécia, foram produzidos os primeiros AIDs para serem empregados na indústria de celulose e papel sendo especialmente desenvolvidos para reduzir problemas de corrosão intergranular, que afetam os aços inoxidáveis austeníticos (AIAs) com maiores teores de carbono. Quando os AIDs foram comparados aos aços austeníticos, surgiram inúmeras vantagens perceptíveis, como maior resistência mecânica, superioridade quanto à resistência à corrosão e baixo custo devido a menores teores de níquel (Ni) (COBB, 2010).

No início dos anos 50 a escassez de níquel, devido a guerra da Coreia, incentivou o desenvolvimento dos aços inoxidáveis com teores mais baixos deste elemento, contribuindo assim para o aperfeiçoamento dos AIDs em relação a conformabilidade a quente, soldabilidade e resistência à corrosão (ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2013). No entanto, os produtos desenvolvidos nessa época não apresentaram boa tenacidade.

2.1.2- Desenvolvimento Moderno (1960-2000)

Entre os anos 60 e 70, um novo cenário de escassez do Ni no mercado fez com que se iniciasse uma nova etapa de pesquisas nos AIDs, como a aplicação de processos de refino de elementos residuais tais como *Argon Oxygen Decarburization* (AOD) e *Vacuum Oxygen Decarburization* (VOD), que complementaram o desenvolvimento destes aços (ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2013; COBB, 2010). Os trabalhos de aperfeiçoamento de

novas ligas se baseavam no crescimento da indústria *offshore* que demandava aços inoxidáveis para operar em ambientes agressivos (GUNN, 1997).

No período de 1960 a 2000 essas novas técnicas de refino foram desenvolvidas, e com isso, foi possível obter gradualmente um menor teor de carbono no material. Melhorando, portanto, o controle químico do produto, temperatura e por meio da redução dos níveis de impureza foi possível o aumento da qualidade do produto disponibilizado ao mercado. O importante progresso da metalurgia dos AIDs se deu com o aço UNS S31803 ou SAF 2205, desenvolvido na Alemanha. A partir do balanço na composição química (razão Cr/Ni) e da adição de nitrogênio, foi possível obter melhor resistência à corrosão intergranular, fazendo que este aço ocupasse cerca de 70 % do mercado de AIDs (JEAN-CHRISTOPHE GAGNEPAIN; ARCELORMITTAL INDUSTRIAL, 2008).

A partir das boas propriedades da liga SAF 2205, foram desenvolvidos os aços inoxidáveis superdúplex (AISDs). Estes possuem o teor de N entre 0,20% e 0,30%, que é superior ao teor do AIDs, o que os faz adequados ao uso em ambientes mais agressivos, no intervalo de temperaturas de aproximadamente 50 °C a 300 °C. O nitrogênio se concentra principalmente na austenita e exerce um efeito benéfico em termos de resistência mecânica e à corrosão. Os AISDs se distinguem por possuírem índice equivalente de resistência ao pite, *Pitting Resistance Equivalent (PRE)* superior a 40, e elevada temperatura crítica de pite (CPT - Critical Pitting Temperature), quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316 (COBB, 2010; SEITOVIRTA, 2013 e BASSIOUNI, 2012). O cálculo do PRE, determinado a partir da composição química intrínseca da liga, é dado pelas equações 1 e 2, sendo que esta última considera o teor de tungstênio (DAVIS, 1994; GUNN, 1997), (JOÃO MARCOS ALCOFORADO REBELLO et al., [s.d.]; SEITOVIRTA, 2013).

$$PRE = \%Cr + 3,3. (\%Mo) + 16. (\%N) \quad (1)$$

$$PRE_w = \%Cr + 3,3. (\%Mo + 0,5\%W) + 16. (\%N) \quad (2)$$

2.1.3- Desenvolvimento atual dos aços inoxidáveis Dúplex

O elevado custo de produção da liga SAF 2205, resultante dos valores associados aos elementos de liga, limita suas aplicações e seu uso como alternativa aos graus comerciais de aços inoxidáveis austeníticos, tais como AISI 304, AISI 316, e AISI 317, especialmente quando

os requisitos de sua aplicação ultrapassam a alta resistência mecânica e à corrosão dos materiais tradicionais. Desta forma, foi necessário o fornecimento de novos graus de AIDs com boa soldabilidade e maior resistência à corrosão comparados aos frequentemente utilizados e aos AIAs, com menor custo de produção do que a liga SAF 2205. Essas novas classes de AIDs foram introduzidas no mercado baseadas nos benefícios econômicos, facilidade de fabricação: soldagem, fundição e usinagem; melhoria das propriedades de *design* e o aumento da disponibilidade (BASSIOUNI, 2012; JEAN-CHRISTOPHE GAGNEPAIN; ARCELORMITTAL INDUSTRIAL, 2008).

2.1.4- Aplicações de aços inoxidáveis Dúplex

Os AIDs são aplicados em uma série de equipamentos, como: tubulações; reatores; trocadores de calor; em diversos setores industriais em especial da indústria química, petroquímica e de energia como mostra a tabela 1 (GUNN, 1997).

Um setor de grande importância na utilização de AIDs é a indústria de óleo e gás. Tendo em vista as condições corrosivas encontradas, como em água do mar, os aços carbono são muitas vezes descartados, levando à seleção dos aços inoxidáveis. Eles são aplicados em equipamentos que operam no fundo e topo do poço de escoamento de petróleo em linhas de fluxo, umbilicais, tubulações de processo, vasos e componentes mecânicos, tais como peças de bombas, compressores e válvulas.

Em particular, devido à sua elevada resistência mecânica e boa resistência à corrosão, eles tornaram-se cada vez mais usados em sistemas de alta pressão, equipamentos de *topside* e tubulações. Assim, para instalações *offshore*, espessuras de até 100 mm levam a uma redução no peso das tubulações de ligas Dúplex, que podem operar com temperaturas até -50 °C.

Tabela 1- Principais aplicações dos aços inoxidáveis Dúplex.

Setor	23Cr-4Ni-0,1Mo	22Cr-5Ni-3Mo	25Cr-Dúplex	25Cr
Industrial	PRE _N = 25	PRE _N = 30-36	PRE _N = 32-40	Superdúplex PRE _N > 40
Química	Tubulações Instrumentação	Serpentinas para fusão de enxofre, tanques, trocadores de calor	Separadores de uréia, trocadores de calor, vasos de pressão	Tubulações para evaporação de sal e resfriamento - água do mar
Petroquímica	Reatores com carcaça de aço carbono	Unidades de dessalinização, dessulfuração	Equipamento de de dessulfuração, carcaça de bombas	Tubulações para ambientes contendo Cl ⁻ e HCl
Energia nuclear	Aquecedores de água de alimentação, Reaquecedores	Tubulações de injeção em fontes geotérmicas	-	Trocadores de calor, fontes geotérmicas, salinas marinhas
Óleo e gás	Resfriadores, tubulações, sistemas de tensão, instrumentação	Estrutura, cabos, tubulações de gás natural, vasos de pressão	Campanas de mergulho, tubulações de gás	Tubulações contra incêndio, vasos de pressão, válvulas, perfuração marinha

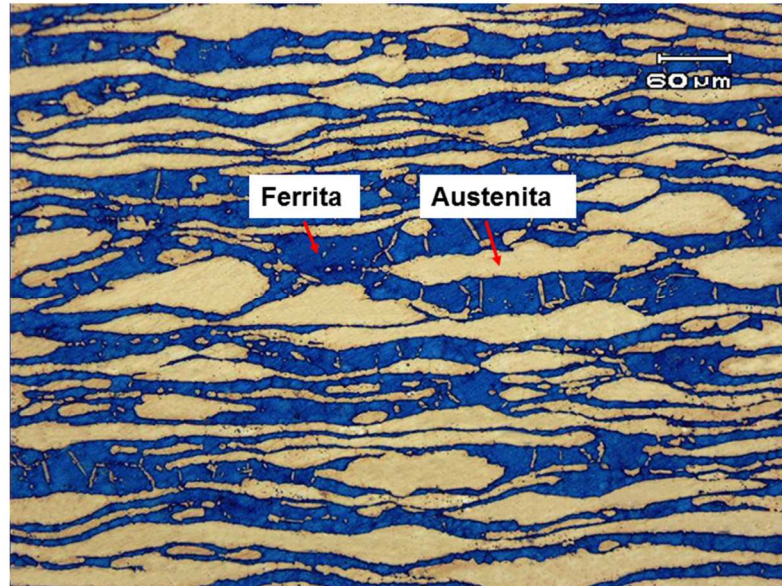
Fonte: adaptado de (GUNN, 1997).

2.2- MICROESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A microestrutura dos AIDs é constituída de uma matriz ferrítica, contendo ilhas de austenita que estão orientadas em relação à direção de laminação através de uma relação tipo *Kurjumov-Sachs* (K-S) como mostra a **Error! Reference source not found.** (PATRICK; COX, 2015). O balanço de fases (alfa/gama) pode ser alcançado por meio de temperaturas entre 1050 °C e 1200 °C, porém sendo difícil de prever, devido ao grande número de elementos de liga

presentes, participação entre as fases e a difusividade lenta de elementos não intersticiais (HUMPHREYS, 1997).

Figura 1- Microestrutura bifásica típica do aço inoxidável dúplex, a fase azul é composta de ferrita (α) e a fase amarela de austenita (γ).



Elementos de ligas são adicionados para alterar propriedades dos AIDs, tais como a resistência à corrosão, propriedades mecânicas, conformabilidade, soldabilidade e estabilidade para o tratamento térmico. No entanto, o efeito de adições de liga deve ser cuidadosamente analisado, pois estes também podem ter um efeito negativo sobre o comportamento de resistência à corrosão do material. A seguir será detalhado o efeito dos mais importantes elementos de liga nas propriedades mecânicas, físicas e químicas dos AISDs (HUMPHREYS, 1997; INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009; PATRICK; COX, 2015).

Cromo (Cr): Um teor mínimo de 10,5% deste elemento é necessário para a formação de um filme estável que garante a proteção dos aços contra ações corrosivas do meio. A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis aumenta conforme o teor de Cr na liga aumenta (INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009). Em termos eletroquímicos, conforme apresentado na Fonte: Adaptado de , o Cr aumenta o intervalo de potencial de passivação ($E_p - E_{pp}$), diminuindo o valor de densidade de corrente passiva nesse intervalo (i_{pass}), além de proporcionar um menor valor de densidade de corrente máxima na região ativa ($i_{máx}$)

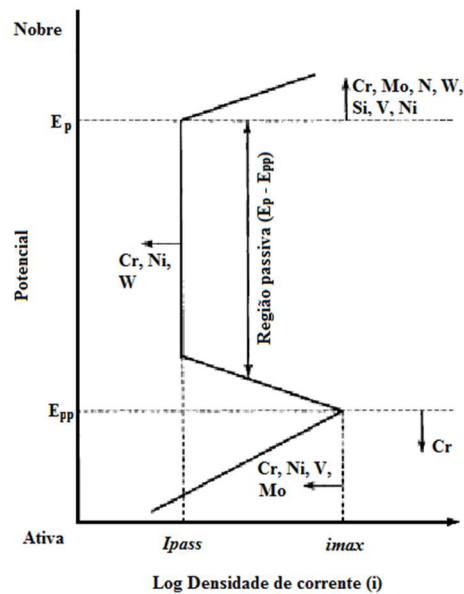
(GUNN, 1997), parâmetros estes que evidenciam o aumento da resistência à corrosão. Este elemento é um forte formador de ferrita (δ) e estabilizador da ferrita (α), favorecendo a formação de uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) no aço. Diante de um alto conteúdo de Cr, o maior teor de Ni será necessário para formar grãos de austenita (γ) na microestrutura bifásica dos aços AISDs. Altos teores deste elemento podem promover a formação de fases intermetálicas, tal como a fase sigma (σ) que, notadamente, compromete a resistência à corrosão do material (GUNN, 1997; HUMPHREYS, 1997; INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009).

Molibdênio (Mo): A presença deste elemento concede uma maior resistência à corrosão por frestas (*crevice corrosion*) em meios contendo cloretos (GUNN, 1997; INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009). Eletroquimicamente, conforme a figura Fonte: Adaptado de , sua influência é similar ao do Cr, aumentando o intervalo de passivação da liga e reduzindo o valor de densidade de corrente na região ativa (GUNN, 1997). Quando o conteúdo de Cr é de pelo menos 18%, as adições de Mo são aproximadamente três vezes mais efetivas que adições subsequentes de Cr, na resistência a corrosão por pite em meios corrosivos, este fato é mostrado nas equações 1 e 2, respectivamente. Assim como o Cr, o Mo é um forte estabilizador de ferrita (α) de estrutura CCC, aumentando também a tendência à precipitação de compostos intermetálicos na estrutura dos AISDs (GUNN, 1997; INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009). Para serviços em altas temperaturas em meio marinho, a adição de pelo menos 3% de Mo é recomendada para prevenir a corrosão por fresta. Entretanto, a adição deste elemento está limitada em cerca de 4% devido à grande tendência de formação de compostos intermetálicos, tal como a fase sigma (σ), durante as operações de processamento destes aços em temperaturas elevadas (GUNN, 1997; HUMPHREYS, 1997; INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009) .

Conforme mencionado, o Mo e o Cr são estabilizadores de fase ferrita (α), Schaeffler, propôs uma equação empírica para calcular o cromo equivalente, equação 3 (SCHAEFFLER A. L., 1949), levando em conta não somente o Cr e Mo, como também outros elementos estabilizadores de ferrita.

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \times \%Si + 0,5 \times \%Nb \quad (3)$$

Figura 2- Efeito dos elementos de liga no deslocamento dos pontos de interesse em uma curva de polarização anódica esquemática do aço inoxidável.



Fonte: Adaptado de (GUNN, 1997).

Nitrogênio (N): Possui diversos efeitos benéficos nos aços inoxidáveis, tais como, o aumento da resistência à corrosão por pites, a precipitação de austenita (γ) e o aumento da resistência da liga devido ao mecanismo de endurecimento por solução sólida. A prevenção contra a precipitação de fases intermetálicas, tais como sigma (σ) e chi (χ), é outra das ações preponderantes deste elemento nos AIDs (GUNN, 1997; INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009). (GUNN, 1997), relatou que o aumento do teor de N na liga reduz o risco de formação de nitretos, devido ao aumento da austenita precipitada, dando lugar à redução da distância entre as ilhas de austenita na microestrutura.

A adição de C nos aços inoxidáveis pode promover a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão. Este fenômeno é conhecido como sensitização e provoca principalmente a perda substancial da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Por este fato, visando limitar a precipitação de carbonetos de Cr, o teor do mesmo é compensado pela adição de nitrogênio que também é o principal elemento empregado para o aumento da resistência mecânica da liga (GUNN, 1997).

O nitrogênio é um forte estabilizador de austenita (γ) e pode substituir, em pequenas proporções, o Ni em aços inoxidáveis austeníticos. Em AIDs, o N é comumente adicionado até quase o seu limite de solubilidade e a quantidade de Ni é ajustada para atingir o balanço de fases desejado. Os estabilizadores de ferrita (α) tais como, Cr e Mo, são balanceados pelos formadores de austenita (γ), Ni e N, para obter a microestrutura Dúplex (INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009; SEITOVIRTA, 2013).

No que diz respeito à resistência à corrosão é interessante mencionar que a presença de N pode aumentar o potencial de pite (E_p), ocasionando o aumento da região passiva da liga, como apresentado na figura Fonte: Adaptado de . A combinação de N com o Mo resulta em uma ação sinérgica benéfica em termos de resistência à corrosão (GUNN, 1997).

Níquel (Ni): Como mencionado, este elemento é um forte estabilizador da austenita (γ) de estrutura cúbica de face centrada (CFC) (GUNN, 1997; INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009). Assim como existe para os estabilizadores de ferrita, os elementos estabilizadores de austenita podem ser agrupados pelas equações 4, 5 e 6 como níquel equivalente (Ni_{eq}). Porém, alguns autores (EVANGELISTA et al., 2004; GUNN, 1997; SEITOVIRTA, 2013) apresentam pequenas variações em relação a influência de certos elementos estabilizadores, conforme mostrado a seguir:

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,25.\%Cu + 35.\%C + 20.\%N \quad (4) \quad (\text{GUNN, 1997})$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5.\%Mn + 30.\%C + 25.\%N \quad (5) \quad (\text{SEITOVIRTA, 2013})$$

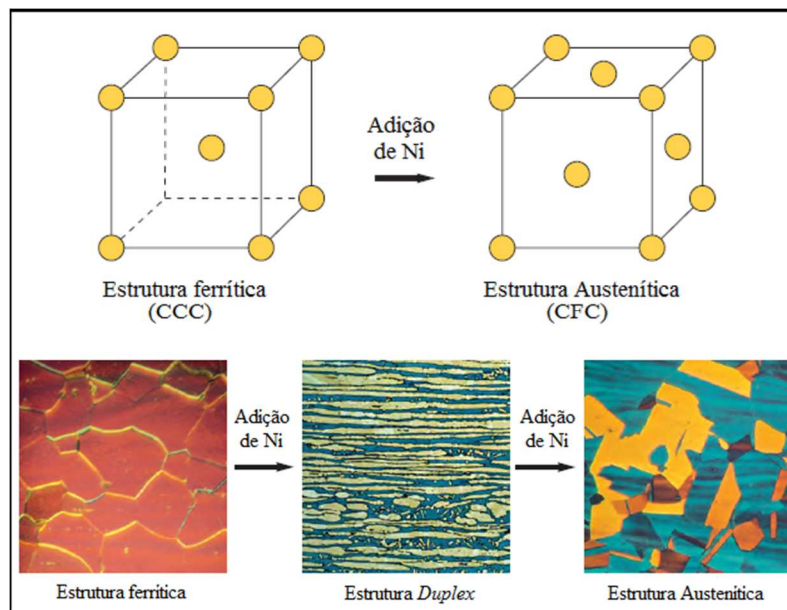
$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5.\%Mn + 30.\%C + 30.\%N \quad (6) \quad (\text{EVANGELISTA et al., 2004})$$

O teor de Ni adicionado aos AIDs e AISDs deve ser proporcional ao conteúdo de Cr na liga, de maneira a manter as fases em proporções semelhantes (GUNN, 1997). A adição de Ni retarda a formação de compostos intermetálicos em AIAs, mas sua ação é menos efetiva que a do N em AIDs (INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009). Entretanto, um excessivo teor de Ni pode aumentar, a níveis elevados, a quantidade precipitada de γ na liga, produzindo um enriquecimento de Cr e Mo na fase ferrítica (α) e conduzindo à precipitação, muito mais intensa, de compostos intermetálicos no intervalo de temperatura entre 650 °C e 950 °C. Segundo Gunn (GUNN, 1997), o Ni acelera a formação de precipitados α' na ferrita, que acarretam na fragilização da liga. A figura Fonte: Adaptado de ilustra a influência do Ni na

microestrutura dos aços inoxidáveis (INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009).

Além de proporcionar o balanço de fases nos AIDs e AISDs, uma das principais atribuições do Ni é conferir um aumento substancial da tenacidade dos aços inoxidáveis, conforme aumenta o teor de γ precipitada.

Figura 3- Influência do Ni na microestrutura dos aços inoxidáveis.



Fonte: Adaptado de (INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009).

Em termos de resistência à corrosão, o Ni tem algum efeito, mas não tão significativo quanto o Cr (GUNN, 1997). Conforme apresentado na Figura 2, a adição de Ni desloca o valor de potencial de pite (E_p) para valores mais nobres e reduz o valor de densidade de corrente na região passiva (i_{pass}).

2.3- PROPRIEDADES FÍSICAS

Segundo Gunn (GUNN, 1997), os AIDs e AISDs apresentam menores coeficientes de expansão térmica quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos, estando próximos em valor ao do aço carbono. Devido a este fato há uma diminuição da necessidade de aplicação de juntas de dilatação no emprego destas ligas, tornando-as adequadas para aplicações em condições de ciclos térmicos. Além disso, a condutividade térmica dos aços inoxidáveis dúplex,

sendo maior do que nos aços austeníticos, e combinada com a maior resistência mecânica da liga permite uma redução de massa nos componentes, fazendo com que este tipo de aço possa ser indicado para diversas aplicações, tais como vasos de pressão e tubulações com paredes mais finas (GUNN, 1997; INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009). Outra característica dos aços inoxidáveis dúplex se deve à presença de 50 % de fase ferrita, que confere certo grau de magnetismo, mas sendo insuficiente para promover a fixação mecânica durante a sua usinagem e inspeção (GUNN, 1997).

A tabela 2 apresenta as principais propriedades físicas do aço inoxidável dúplex. Nesta tabela é estabelecido um comparativo entre os aços inoxidáveis do tipo dúplex, superdúplex, austeníticos e ferríticos.

Tabela 2-Propriedades físicas de diversas classes de aços inoxidáveis.

Material	UNS	Calor Específico (J/Kg°C)			Condutibilidade (W/m°C)			Térmica	Módulo de Young (GPa)
		20 °C	200 °C	400 °C	20 °C	200 °C	400 °C		
Ferrítico	S43000	460	540	580	17	22	23	205	
Austenítico	S30400	480	510	540	14	17	20	205	
Dúplex	S31803	480	530	590	17	17	20	200	
Superdúplex	S32750	480	530	580	17	17	20	200	

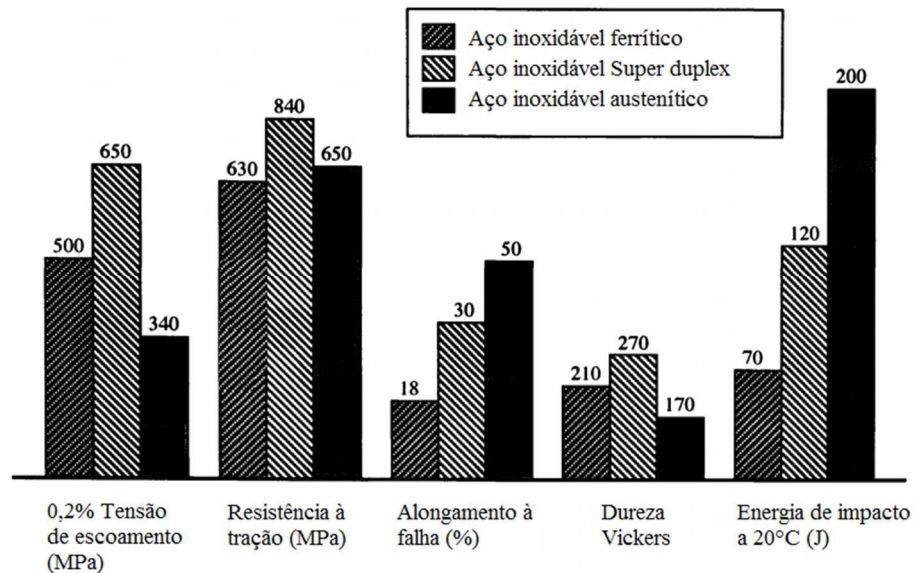
Fonte: Adaptado de (GUNN, 1997).

2.4- PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os AIDs e o AISDs apresentam resistência mecânica superior à dos aços inoxidáveis austeníticos (AIAs) e ferríticos (AIFs), principalmente devido ao efeito da estrutura bifásica de grãos refinados e ao endurecimento por solução sólida produzido essencialmente pela presença do N. A principal característica dos AIDs e AISDs é a elevada resistência à temperatura ambiente, com valores de tensão de escoamento (σ_{YS}) maiores que os dos AIAs. Os AIFs, em comparação aos AIAs e AISDs apresentam menores valores de limite de resistência à tração (σ_{UTS}) e de alongamento, como mostrado na figura Figura 4. A combinação destas propriedades torna os AIDs e AISDs altamente empregáveis em equipamentos de processo, pois

proporcionam menor espessura de parede em comparação a utilização de outras classe de aços inoxidáveis o que conduz a uma excelente economia de peso e capital investido (GUNN, 1997; HUMPHREYS, 1997; SEITOVIRTA, 2013).

Figura 4- Comparação das propriedades mecânicas entre os tipos de aços inoxidáveis



Fonte: adaptado de (HUMPHREYS, 1997).

A tenacidade dos AIDs é superior à dos AIFs, pois, além das colônias de austenita serem intrinsecamente resistentes, estas também atuam para retardar a fratura por clivagem da fase de ferrita. No entanto, a matriz de ferrita altamente ligada é propensa à fragilização a partir da formação de ferrita α' , bem como a presença de elementos intersticiais, especialmente oxigênio e hidrogênio. No contorno de grão ocorre a precipitação das fases sigma, chi e $M_{23}C_6$, que também podem resultar em uma redução drástica na tenacidade da liga. O comportamento de fratura destes materiais será discutido detalhadamente no próximo capítulo (HUMPHREYS, 1997).

A resistência à fadiga dos AIDs é geralmente superior à dos AIAs e está diretamente relacionada com a tensão de escoamento. A deformação a frio melhora ainda mais as propriedades, com a redução do limiar de crescimento de trinca. No entanto, a taxa de crescimento de trinca pode ser acelerada se a matriz de ferrita é fragilizada pelo envelhecimento térmico, ou fragilização por hidrogênio (HUMPHREYS, 1997).

2.5- RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Os AIDs e AISDs possuem propriedades mecânicas atraentes e uma alta resistência à corrosão em diversos meios, em relação às outras famílias de aços inoxidáveis. Porém, dependendo das condições de temperatura e tempo de exposição, o fato de possuírem alto conteúdo de elementos de liga propicia uma maior tendência à formação de precipitados, comprometendo as ótimas propriedades das ligas. Nesta seção serão abordados brevemente os principais tipos de corrosão que afetam a resistência à corrosão dos AID e AISD em meios agressivos (GUNN, 1997).

2.5.1- Corrosão generalizada

Nos metais e ligas não passiváveis, a corrosão generalizada é o tipo mais comum de corrosão observada, mas raramente ocorrendo em ligas de passivação. Este comportamento pode ser explicado devido a uma ativação total da superfície que ocorre em materiais com pouca resistência à corrosão expostos a meios extremamente agressivos. A ocorrência de corrosão generalizada é pouco comum em aços inoxidáveis, justamente pela presença de um filme protetor passivo na superfície (GUNN, 1997).

A corrosão generalizada em aços inoxidáveis é eventualmente encontrada em meios muito ácidos ou muito alcalinos. A corrosão generalizada, ao contrário dos outros tipos, é caracterizada por ocorrerem ambas as reações anódica e catódica na superfície do material. Isto significa que toda a superfície é ativada, sendo corroída uniformemente (GUNN, 1997).

2.5.2- Corrosão localizada

A corrosão localizada é caracterizada comumente por produzir um dano localizado, que pode ser por pites ou por frestas, diferente da corrosão generalizada que ocorre uniformemente na superfície do metal exposto (GARVERICK, 1994). Nessa forma de corrosão é mais difícil estimar a degradação do material do que nos casos onde é observado corrosão generalizada onde ocorrem perda lenta e relativamente uniforme da espessura do metal. Na corrosão localizada ocorrem elevadas taxas de perda de material somente em locais específicos, enquanto o restante da superfície do metal não é afetado.

O ataque de forma localizada geralmente é de difícil detecção, pois a maior parte do dano ocorre devido a corrosão do metal na região imediata a pequena abertura sobre a superfície do material. A corrosão localizada, por ter penetração rápida e muita perda de massa podem levar a uma falha prematura da estrutura sem indicação prévia de falha, proporcionando prejuízos econômicos importantes e danos no sentido de segurança e de meio ambiente (GARVERICK, 1994).

2.5.2.1- Corrosão por pites ou puntiforme

Na corrosão por pites ou puntiforme ocorre a formação de cavidades de pequena extensão e razoável profundidade, geralmente de fundo anguloso e profundidade maior do que seu diâmetro (GENTIL, V., 2003). É o tipo de corrosão característica dos materiais metálicos formadores de películas protetoras passivas e, de modo geral, resulta da atuação de ilhas ativas-passivas nos pontos aos quais a camada passiva é rompida. Outro aspecto importante é o mecanismo de formação dos pites já que a falha se inicia em pontos de fragilidade da película passiva, como defeitos de formação e se propaga com substancial diminuição do pH no interior dos pites, o que dificulta a restituição da passivação inicial e tornando a corrosão auto-catalítica. Como resultado a pequena área ativa formada diante de uma grande área catódica provoca a corrosão intensa e localizada (GARVERICK, 1994; GUNN, 1997; PATRICK; COX, 2015).

A resistência à corrosão por pites de aços inoxidáveis em ambientes contendo cloretos é essencialmente controlada pela composição química do material, especialmente em relação aos teores de Cr, Mo e N presente na liga. Esta concentração é determinada pelo PRE (índice equivalente de resistência ao pite) que está descrito anteriormente nas equações 1 e 2 (HUMPHREYS, 1997).

2.5.2.2- Corrosão por frestas

Como o próprio nome indica, este tipo de corrosão pode ocorrer em fendas e espaços confinados. Frestas podem ser causadas, por componentes de articulações, tais como flanges, uniões rosqueadas e/ou por infiltrações sob filmes depositados na superfície durante o serviço. À medida que o teor de oxigênio é limitado dentro de uma fresta estanque a camada passiva é enfraquecida e a presença dos íons metálicos dissolvidos na fresta contribuirá para diminuir o pH e permitir que íons cloreto migrem para a fenda, assim como dentro dos pites.

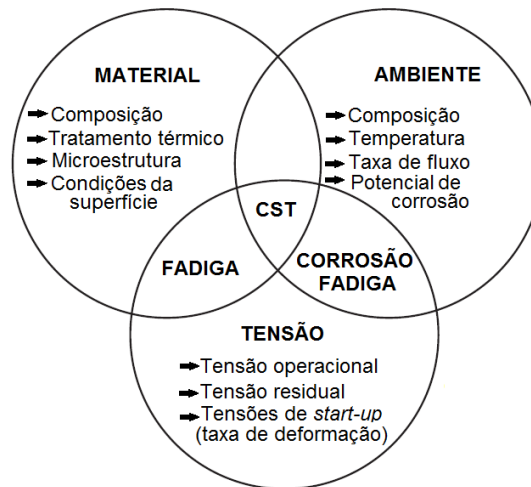
Eventualmente, a camada passiva se rompe e o ambiente agressivo facilita o ataque da corrosão (SEITOVIRTA, 2013).

2.5.3- Corrosão sob tensão (CST)

A corrosão sob tensão (CST) é um tipo de falha mecânica que ocorre quando um componente de um material susceptível é solicitado mecanicamente em um meio agressivo. No caso dos AIDs e AISDs, soluções contendo cloretos são agressivas, principalmente em temperaturas acima de 50 °C. A resistência à corrosão sob tensão dos aços bifásicos AIDs e AISDs é considerada como intermediária aos aços monofásicos, sendo maior que a resistência à corrosão sob tensão dos AIAs e menor que a dos AIFs. A fase ferrita, por ser mais resistente a esse tipo de corrosão do que a austenita, confere aos aços um melhor desempenho, principalmente em meios contendo cloretos (GUNN, 1997; RAJA; SHOJI, 2011a; SEITOVIRTA, 2013).

Os três grupos contendo os principais fatores que afetam a susceptibilidade a CST estão representados esquematicamente na figura : . As propriedades intrínsecas do material, tais como fases presentes e dureza, são de extrema importância para a determinação da resistência à CST. Diferentes tipos de composição podem ser encontrados em uma mesma classe de liga, acarretando diferentes comportamentos frente à CST. As variações nas condições da superfície não podem alterar o comportamento CST, porém o tempo de iniciação que precede a propagação de trincas pode ser afetado significativamente por esse fator material (PEREZ, 2007; RAJA; SHOJI, 2011a; YANG, 2008).

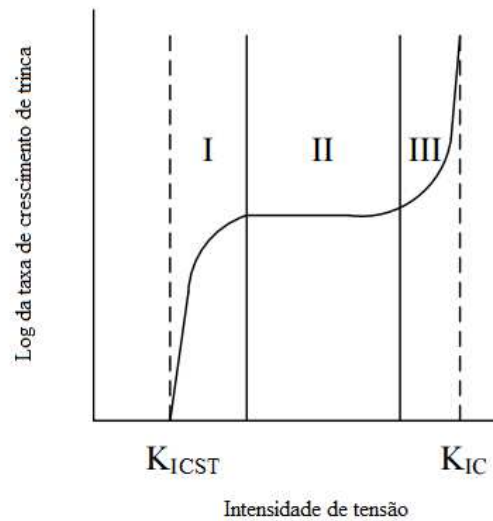
Figura 5- Esquema da interação dos três principais fatores que influenciam a CST nos metais.



Fonte: Adaptado de (YANG, 2008).

A tensão é outro fator importante para ocorrer a CST como as tensões residuais e resultantes do processo de fabricação do material (figura Figura 5). O surgimento de trincas no material tensionado ocorre em três etapas: a) iniciação e crescimento da trinca, b) estado estacionário do crescimento da trinca e c) crescimento da trinca e falha catastrófica. A figura Fonte: Adaptado de apresenta esquematicamente a evolução do crescimento da trinca com o aumento da intensidade de tensão por CST (K_{ICST}). O valor crítico para K_{ICST} é alcançado quando inicia a CST, em determinado ponto do material, que dependem da exposição ao ambiente em serviço e das características intrínsecas do material, como por exemplo as inclusões e fases intermetálicas (RAJA; SHOJI, 2011a; SEGUIN, 2013; YANG, 2008).

Figura 6- Esquema das três etapas para ocorrer CST.



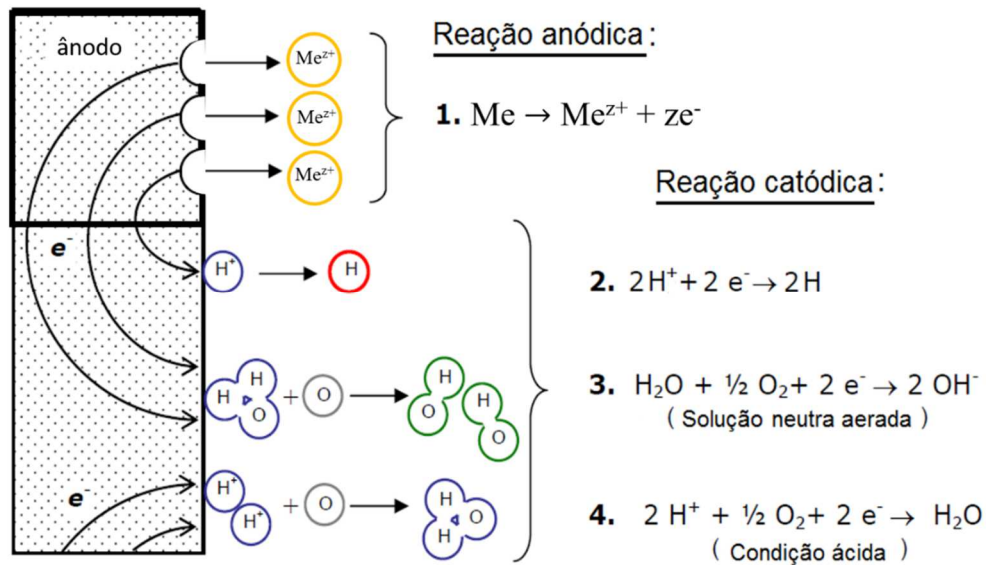
Fonte: Adaptado de (SEGUIN, 2013).

O terceiro fator que influencia a CST está relacionado com as propriedades do meio, como composição química da solução (espécies iônicas e sua concentração, pH, teor de oxigênio dissolvido, entre outros). Além disso, temperatura e potencial do eletrodo são parâmetros fundamentais para a resistência à CST. A existência de múltiplas espécies químicas em um ambiente pode originar dissolução anódica preferencial, o que pode acarretar a CST em determinados aços. Em alguns casos, mesmo baixas concentrações de íons presentes na solução podem gerar grandes efeitos deletérios sobre a resistência à CST, como é o caso dos aços inoxidáveis austeníticos com o aumento da concentração de íons cloretos (ppm) (RAJA; SHOJI, 2011a; SEGUIN, 2013).

2.6- PROTEÇÃO CATÓDICA

A proteção catódica (PC) é um método de controle de corrosão especialmente desenvolvido para a proteção de estruturas metálicas subterrâneas ou submarinas, tais como oleodutos e gasodutos. A PC é geralmente utilizada na proteção de plataformas de perfuração de poços de petróleo, estaleiros, navios, submarinos, tubulações do condensador em trocadores de calor, aeronaves civis entre outras (AZLAN BUJANG MASLI, 2011; FRANCIS, 2007; SHREIR, 2013a). A concepção de sistemas de proteção catódica é bastante complexa. No entanto, ela é baseada em um simples princípio eletroquímico, onde a corrente de corrosão flui entre ânodo e cátodo, devido à existência de uma diferença de potencial entre os dois, tal como demonstrado na figura Fonte: (AZLAN BUJANG MASLI, 2011; YANG, 2008).

Figura 7- Reações eletroquímicas entre regiões anódica e catódica sobre a corrosão submetida na superfície do aço.



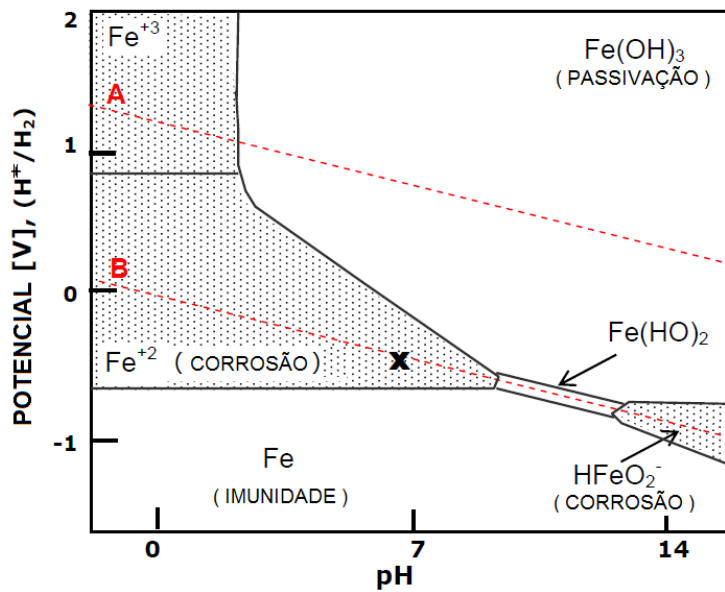
Fonte: Adaptado de (ALSARRAF, 2010; FIGUEROA-GORDON, 2005).

Como mostrado na figura 7, os elétrons são liberados na reação anódica e consumidos na reação catódica (FIGUEROA-GORDON, 2005). Caso sejam fornecidos elétrons adicionais a uma estrutura metálica, mais elétrons estariam disponíveis para a reação catódica, ocasionando um aumento da velocidade da reação catódica e uma diminuição da reação anódica, o que reduziria ou eliminaria o processo de corrosão na superfície do aço (AZLAN BUJANG MASLI, 2011; BAECKMANN; SCHWENK; PRINZ, 1997). Este é o princípio da proteção catódica, com a intenção de basicamente diminuir o processo de corrosão. Os elétrons adicionais são fornecidos pela corrente elétrica contínua. Se a corrente contínua é aplicada de modo que a diferença de potencial de corrosão entre o ânodo e o cátodo é eliminada, então a corrosão é finalmente cessada (AZLAN BUJANG MASLI, 2011).

A figura 8 apresenta como a proteção catódica funciona em termos de diagrama Potencial (E)-pH. No sistema de proteção catódica um potencial negativo, abaixo do potencial de circuito aberto, é aplicado à estrutura de modo a levá-la para sua região de imunidade do Fe, de acordo com o diagrama de *Pourbaix* (AZLAN BUJANG MASLI, 2011; BAECKMANN; SCHWENK; PRINZ, 1997; PEREZ, 2007). Este diagrama de equilíbrio apresenta as regiões de imunidade, passivação, corrosão do metal e a região de estabilidade da água. Porém, ao

mesmo tempo em que a proteção catódica desloca o potencial do metal e deixa-o na região de imunidade. Frequentemente, o metal imune também se apresenta abaixo da linha de estabilidade do hidrogênio atômico. Nestas condições o hidrogênio pode entrar no material, proporcionando a sua fragilização (PEDEFERRI, 1996). Este fenômeno é conhecido como fragilização por hidrogênio e será apresentado na próxima seção. A figura 8 apresenta o diagrama simplificado para o sistema Fe-H₂O (FRANCIS, 2007; PEDEFERRI, 1996; SHREIR, 2013b).

Figura 8 -Diagrama potencial-pH simplificado para o sistema Fe-H₂O.

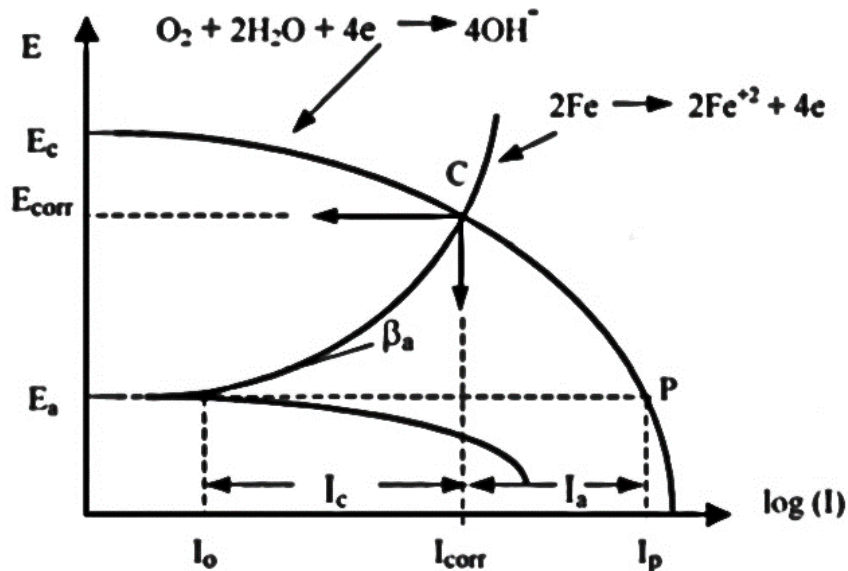


Fonte: Adaptado de (BAECKMANN; SCHWENK; PRINZ, 1997; PEDEFERRI, 1996; SHREIR, 2013b).

As regiões onde ocorrem as reações de equilíbrio de redução do oxigênio e do hidrogênio estão representadas pelas linhas tracejadas A e B, respectivamente. Por conseguinte, a região de estabilidade da água situa-se entre estas duas linhas. Do mesmo modo, as regiões de estabilidade para diferentes compostos de ferro estão representadas também nesta figura. Em geral, as regiões onde a corrosão é favorecida são apresentadas na figura com as áreas hachuradas, enquanto as regiões em branco representam condições de imunidade ou de passividade (AZLAN BUJANG MASLI, 2011; JAVAHERDASHTI; NWAHOHA; TAN, 2013; ROBERGE, 2000); (GARVERICK, 1994). O ponto X no diagrama de *Pourbaix* acima, representa as condições encontradas dos aços livre de corrosão quando são expostos à ambientes marinhos.

Além de informações termodinâmicas, como energia livre de *Gibbs* (ΔG) e força eletromotriz padrão (ΔE^0) dadas pelo diagrama E-pH, as informações cinéticas sobre as reações de corrosão envolvidas no sistema são dadas pelo diagrama de *Evans*, como na figura 9 (CHANDLER, 2014a; SEGUIN, 2013; V. ASHWORTH, 2010). Neste diagrama, pode-se observar uma curva de polarização onde ocorrem as mudanças no potencial do eletrodo quando a carga elétrica passa através do eletrodo de trabalhado. Como exemplo, as curvas de polarização para a corrosão de um metal em uma solução ácida redutora são ilustradas na figura 9 (FRANCIS, 2007; KUTZ, 2005; PEREZ, 2007; YANG, 2008).

Figura 9 - Diagrama de polarização mostrando o ponto de corrosão C e o ponto de proteção P do metal em uma solução ácida redutora.



Fonte: adaptada de (AZLAN BUJANG MASLI, 2011).

Observa-se na figura 9, que a dissolução do metal é possível ao longo da curva E_a -C (KUTZ, 2005; PEREZ, 2007; YANG, 2008), quando o potencial (E) é maior que o potencial anódico (E_a) e a corrente (I) é maior que a corrente anódica (I_a). O fornecimento externo de elétrons ao sistema é realizado para reduzir a dissolução do metal caso o potencial aplicado esteja entre E_a e E_{corr} e a corrente entre I_a e I_{corr} . A proteção catódica ideal é alcançada se o potencial aplicado é o potencial do circuito aberto do metal ($E \leq E_a$) e a corrente aplicada é puramente catódica ($I \leq I_p$). Quando o potencial aplicado é menor do que E_a , o metal também é protegido com uma corrente mais elevada, mas a evolução de hidrogênio pode levar a defeitos

de revestimento ou a fragilização por hidrogênio (KUTZ, 2005; PEREZ, 2007; POURBAIX, 1974).

O princípio anteriormente explicado é aplicado na prática, essencialmente através de dois métodos: Um método envolve o fornecimento de corrente ao metal a ser protegido, utilizando um metal de sacrifício que é galvanicamente mais ativo e é denominado ânodo de sacrifício; o outro método envolve fornecimento de uma fonte de corrente contínua externa (CC), sendo este denominado método de corrente impressa (CHANDLER, 2014b; ROBERGE, 2000; SEGUIN, 2013).

2.6.1- Tipos de proteção catódica

2.6.1.1- Proteção catódica por ânodo de sacrifício

O sistema de proteção catódica por ânodo de sacrifício recebe esse nome devido ao fato do ânodo ser consumido, ou seja, este sofre corrosão para que o cátodo (estrutura) não se corra (AZLAN BUJANG MASLI, 2011; SEGUIN, 2013; V. ASHWORTH, 2010). O método consiste em ligar a estrutura ao ânodo, através de um arame isolante, estando todos dentro do mesmo eletrólito, como por exemplo, a água do mar. Sendo assim, a estrutura por ser mais nobre, será o cátodo e, portanto, não sofrerá oxidação, enquanto o ânodo (geralmente de magnésio, de zinco, de alumínio ou de ligas destes metais) irá se corroer. O método de proteção catódica por ânodo de sacrifício é utilizado, principalmente, em casos onde se requer baixas correntes (AZLAN BUJANG MASLI, 2011; P.E, 1996; PEREZ, 2007; SHREIR, 2013c), de modo que a taxa de corrosão do ânodo seja lenta.

O método possui vantagens relevantes como, por exemplo: não precisar de fonte externa, não precisar de manutenção, pouca chance de ser influenciado por corrente de interferência e ser de fácil instalação. Porém este método apresenta algumas desvantagens como: limitações da corrente imposta à estrutura, necessidade de um bom revestimento e necessidade de um isolamento elétrico da estrutura a ser protegida (AZLAN BUJANG MASLI, 2011; SEGUIN, 2013; SHREIR, 2013c).

2.6.1.2- Proteção catódica por corrente impressa

O sistema de proteção catódica por corrente impressa consiste em proteger uma estrutura (cátodo), através da presença de um ânodo, sendo ambos conectados a um gerador ou retificador que aplica uma corrente contínua ao sistema. Deste modo, o ânodo é polarizado para valores de potenciais mais positivos em relação ao valor de potencial ao qual se estabiliza o cátodo.

A proteção catódica por corrente impressa possui um vasto campo de aplicação, principalmente em casos onde a corrente necessária para proteção é muito elevada (SHREIR, 2013a). Este fato faz com que a instalação deste tipo de sistema possa proteger uma grande área de estrutura metálica, podendo ser concebidos com uma voltagem e amperagem reserva para atender à exigência do aumento de corrente devido à deterioração do revestimento (SHREIR, 2013a). Algumas vantagens desse processo são: imposição de corrente elevada, aplicação em estruturas não isoladas e baixo custo na troca dos ânodos gastos. E algumas das principais desvantagens são: necessidade de maior manutenção e inspeção, instalação do equipamento mais complexa, possibilidade de corrente de interferência (AZLAN BUJANG MASLI, 2011; SEGUIN, 2013; SHREIR, 2013c).

2.6.1.3- Proteção catódica de estruturas em ambiente marinho

As estruturas marinhas experimentam cada vez mais graves problema de corrosão, devido ao fato de os materiais ou revestimentos utilizados no ambiente marinho deteriorarem-se, fazendo com que a proteção catódica seja obrigatória para tais estruturas. Os potenciais de proteção catódica são determinados por normas que avaliam vários fatores, sendo um dos principais o modo de carregamento sob o qual a estruturas está submetida, de acordo com o meio. A tabela 3 mostra a faixa de potenciais (E) utilizados sob carga dinâmica para proteção catódica (DE FARIAS, 2013; FIGUEROA-GORDON, 2005).

Tabela 3- Potenciais limite e de proteção aplicados em estruturas no ambiente marinho.

Ambiente marinho	E de proteção (mV vs ECS)	E limite (mV vs ECS)
Condições aeróbicas	-850	-1100
Condições anaeróbicas	-950	-1100

Fonte: Adaptado de (DE FARIAS, 2013).

A proteção catódica para a prevenção contra a corrosão de superfícies de instalações expostas à água do mar ocorre nos potenciais de proteção supracitados (tabela 3) com evolução de hidrogênio na superfície do aço. Caso a evolução seja muito intensa (potenciais próximos ao potencial limite) a absorção do hidrogênio na rede atômica do material pode acarretar a fragilização da sua estrutura.

2.7- Fragilização por hidrogênio

A fragilização por hidrogênio é definida como a perda de ductilidade do material, causada pela absorção de hidrogênio durante a aplicação de carga mecânica (DEPOVER, 2011). Neste processo, o material manifesta um modo de fratura não dúctil ou perda de ductilidade, por algumas vezes em conjunto com a redução da resistência à tração, devido ao hidrogênio preso na sua microestrutura (DE FARIAS, 2013; DEPOVER, 2011; RAJA; SHOJI, 2011b; SOMERDAY; SOFRONIS; JONES, 2009). A susceptibilidade de aços à fragilização por hidrogênio geralmente aumenta à medida que a força de tração aumenta. Portanto, componentes de aço de alta resistência mecânica são particularmente susceptíveis a este fenômeno levando a falha prematuramente e de forma abrupta com consequências graves para os componentes (DE FARIAS, 2013; ELIAZ et al., 2002; SHREIR, 2013d; WOODTLI; KIESELBACH, 2000).

Antes do hidrogênio produzir qualquer fragilização no aço, após o seu processo de adsorção na superfície metálica, este se desloca para a região próxima à superfície denominada de subcamada, em seguida, é absorvido e finalmente é transportado pelo processo de difusão para a massa do aço. Esta evolução e entrada de hidrogênio no metal é a fase preliminar do processo de fragilização por hidrogênio (CHALAFTRIS, 2003; GANGLOFF; SOMERDAY, 2012).

Dois mecanismos estão associados à entrada de hidrogênio no metal: eletroquímico e quimissorção. O mecanismo eletroquímico ocorre com a molécula de hidrogênio diatômica, que por ser demasiadamente grande para entrar na superfície de um metal sólido, necessita do processo de quimissorção para que esta molécula possa ser dissociada em átomos individuais e assim capaz de se difundir na estrutura atômica do aço (CARTER; CORNISH, 2001; CHALAFTRIS, 2003; NAGUMO, 2016).

2.7.1- Evolução e entrada de hidrogênio no aço

O processo de evolução e entrada de hidrogênio é promovido pelo acontecimento de uma sequência de reações de interação do meio com o material. A figura 10 apresenta as etapas em que elas ocorrem de maneira contínua até atingir o equilíbrio químico das reações. Estudos relataram a sequência de reações de desprendimento do hidrogênio (RDH), conforme segue (BOCKRIS; MCBREEN; NANIS, 1965; CŹWIEK, 2009):

1. **Reação de transporte dos prótons hidratados** ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$) para a dupla camada elétrica que existe na interface aço-eletrólito;
2. **Reação de dessolvatação** ($\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}\uparrow$), onde ocorre a liberação da molécula de água do próton hidratado próximo à dupla camada;
3. **Reação de Volmer** ($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ads}}$), para adsorção do próton na superfície do aço;
4. **Reação de Volmer**, para a descarga do próton (H^+) no átomo de hidrogênio adsorvido;
5. **Reação de Heyrovsky** ($\text{H}^+ + \text{H}_{\text{ads}} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$), para a formação de hidrogênio molecular (H_2) através da combinação química entre átomos de hidrogênio adjacentes/adsorvidos e entre os íons (próton descarregado) e átomos.
6. **Reação de Tafel** ($\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$), para a dessorção de H_2 , sob forma de bolhas, que ocorre na reação de desprendimento do hidrogênio (RDH) e entrada do hidrogênio atômico por absorção (RAH);
7. **Reação de evolução e difusão** ($\text{MH}_{\text{ads}} \rightarrow \text{MH}_{\text{abs}} + \text{H}_2$), Desprendimento de H_2 e difusão do hidrogênio atômico para o restante da estrutura do metal.

A etapa 5, que envolve descarga seguida por combinação química ou eletroquímica, é considerada a mais importante para RDH e pode ser determinada em qualquer fase da reação ou pode proceder como reações de descarga e recombinação associadas.

Apenas uma fração de hidrogênio que evolui se difunde para a estrutura do metal e permanece na maior parte da liga, como é mostrado na etapa 7. Tendo em vista essa observação, que irá contribuir para o surgimento do problema de fragilização por hidrogênio, é crucial a determinação da quantidade de hidrogênio absorvido pelo aço. Sobre este tema muitos pesquisadores têm tentado estabelecer uma correlação entre a evolução de hidrogênio na superfície e a absorção de hidrogênio na subcamada do aço (BARNOUSH, 2008; CŹWIEK, 2009; R.D., 1973; STROE, 2006).

Este mecanismo demonstra que após o hidrogênio ser absorvido sobre a superfície do metal, duas outras reações possíveis podem atuar (CARTER; CORNISH, 2001; IYER, 1989). A primeira reação ocorre posteriormente à adsorção de hidrogênio abaixo da superfície do metal ou subcamada, que pode ser um processo reversível. Na segunda reação, o hidrogênio atômico adsorvido adicional gera o hidrogênio molecular que escapa a partir da superfície do metal (CHALAFTRIS, 2003; GANGLOFF; SOMERDAY, 2012; PERNG; WU, 2003; SHREIR, 2013d; THOMPSON; MOODY, 2013).

2.7.2- Mecanismo de fragilização por hidrogênio

A fragilização por hidrogênio e os fenômenos de trincamento relacionados ao hidrogênio dependem de diferentes fatores, que incluem: variáveis ambientais que definem fontes de hidrogênio, temperatura, carregamento e deformação variáveis do material como o tipo de microestrutura e o teor de elementos de liga; e, finalmente, o mecanismo de fragilização por hidrogênio em si (DE FARIAS, 2013; LIU et al., 2014).

Várias teorias e mecanismos têm sido propostos para explicar a fragilização por hidrogênio em aços (CHALAFTRIS, 2003). Os mecanismos que foram postulados são:

- Teoria da pressão interna (ALSARRAF, 2010; CHENG, 2013);
- Redução da força de coesão da estrutura (mecanismo de decoesão) (OLDEN et al., 2008; ORIANI; JOSEPHIC, 1972; RAJA; SHOJI, 2011b; TROIANO; GIBALA; HEHEMANN, 1984);
- Redução na energia de superfície (mecanismo de adsorção) (STROE, 2006);
- Trincamento induzido por hidretos (BARNOUSH, 2011);
- Fragilização na ponta da trinca (ANDERSEN, 2013; BARNOUSH, 2008, 2011);
- Modelo de deslizamento localizado (KIVISÄKK, 2010; OLDEN et al., 2008).

No entanto, devido à complexidade dos processos e da variabilidade de fatores envolvidos, é um pensamento simplório assumir que um único mecanismo pode definir e descrever o processo de fragilização por hidrogênio para todas as condições. Pelo contrário, pode haver mecanismos simultâneos atuando em uma liga ou material específico, em determinadas condições ambientais e operacionais (DEPOVER, 2011; MCMAHON, 2001).

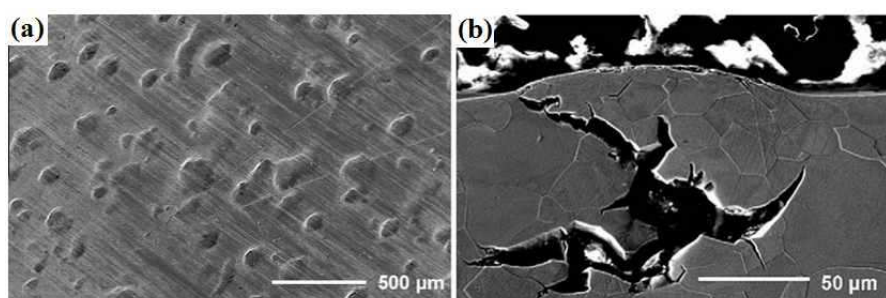
Em geral, na base destas teorias podem ser identificados dois principais efeitos de hidrogênio: a) o hidrogênio pode reduzir a resistência mecânica do material causando a diminuição da tenacidade e conseqüentemente a ruptura frágil (o modelo de decoesão e energia da superfície são baseados nessa premissa) ou b) o hidrogênio pode aumentar emissão de discordâncias a partir da tensão na ponta da trinca, tornando a fratura dúctil mais difícil (RAJA; SHOJI, 2011a). Uma breve descrição dos mecanismos mencionados acima é dada a seguir.

2.7.2.1- Teoria da pressão interna

A teoria da pressão interna é uma das teorias mais antigas da fragilização por hidrogênio. De acordo com essa teoria, a fragilização por hidrogênio se deve à difusão do hidrogênio atômico dentro da rede cristalina do metal até sua acumulação em algum vazio ou qualquer outra superfície interna no interior do metal (BARNOUSH, 2008; CHENG, 2013).

Depois disso o hidrogênio atômico acumulado nos vazios e superfícies no interior do metal se combina para formar hidrogênio molecular. Isso faz com que haja um aumento das pressões internas do metal que favorece o crescimento desses vazios ou pode iniciar alguma trinca (TROIANO; GIBALA; HEHEMANN, 1984). Este fenômeno ocorre através de formação de bolhas (*blister*) durante a exposição do metal à um ambiente rico em hidrogênio, como o exemplo mostrado na figura 12 (RYU, 2012).

Figura 12- Exemplificação da formação de blister em ferro puro submetido à ambiente rico em hidrogênio, por 1h, na (a) superfície e (b) secção transversal do metal.



Fonte: Adaptado de (RYU, 2012).

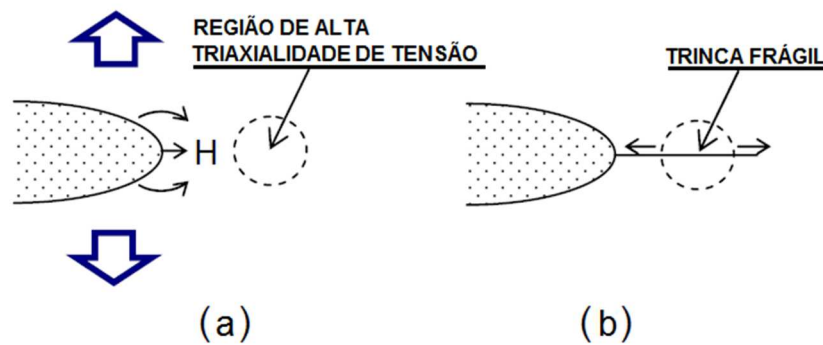
Contudo apesar desta teoria ser uma das mais antigas e usadas na literatura, ela não serve para explicar o fenômeno de falha por corrosão sob tensão e também em casos onde há uma trinca na superfície do metal.

2.7.2.2- Teoria da decoesão

É sugerido (CHENG, 2013; RYU, 2012) que elementos intersticiais se difundem para regiões de alta triaxialidade de tensões à frente das pontas das trincas, levando a uma elevada concentração de hidrogênio, figura 13a. Como consequência é atingindo o limite de solubilidade da região, reduzindo as forças de ligação que podem resultar na nucleação de uma trinca frágil, figura 13b, assim, esta se propaga de forma descontínua devido ao efeito barreira da deformação plástica.

Troiano (TROIANO, 1960) propôs que o orbital $3d$ incompleto do átomo de ferro seja preenchido pelos elétrons do átomo de hidrogênio. Como consequência disso ocorre o aumento da densidade de elétrons aumentando o espaço interatômico, e reduzindo a força de coesão da estrutura cristalina do material. Este modelo requer uma concentração de tensões, cerca de três vezes o limite de escoamento, para produzir acumulação de hidrogênio à frente da ponta da trinca.

Figura 13-Modelo esquemático proposto por Troiano. (a) Migração do hidrogênio para regiões de alta triaxialidade de tensão e (b) propagação da trinca como efeito da redução da força atômica da região.



Fonte: Adaptado de (ALSARRAF, 2010; RYU, 2012).

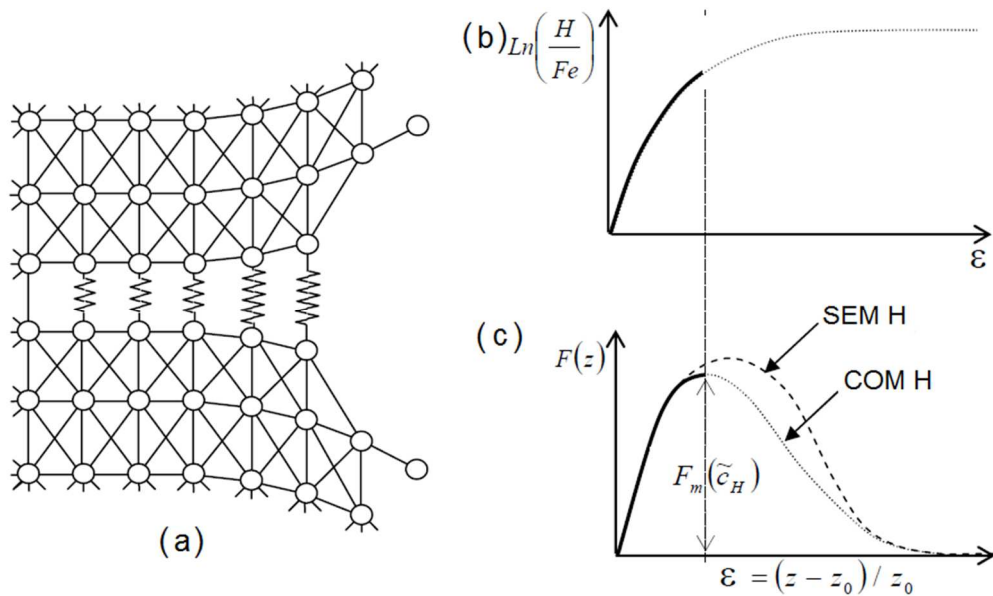
Entretanto, foi sugerido por Oriani (ORIANI; JOSEPHIC, 1972) que o valor da concentração de tensão na ponta da trinca não é suficiente para promover a fragilização por hidrogênio. Oriani (ORIANI, 1972; TROIANO, 1960; TROIANO; GIBALA; HEHEMANN, 1984) propôs que o valor da tensão elástica necessária para acarretar concentrações de hidrogênio suficientes à nucleação de sítios de trincas pode se dar pelo acúmulo de hidrogênio

neste local. Esta proposta foi contestada por *Pugh et al* (PUGH, 1977), quando aplicada em materiais dúcteis, nos quais estes níveis de tensão são eliminados pela deformação plástica sofrida pelo material (TROIANO; GIBALA; HEHEMANN, 1984).

Nesta teoria da decoesão, tensões localizadas permitem o equilíbrio da força de coesão máxima por unidade de área da ponta da trinca. Dessa forma, a trinca se propaga de modo frágil. A figura 14a, apresenta esse processo em nível atômico, onde as ligações alongadas são representadas por linhas retas na região linear da tensão-deformação e a região não-linear é representada por linhas em “zigzague” (BOCKRIS; MCBREEN; NANIS, 1965; DEPOVER, 2011; RAJA; SHOJI, 2011b).

A teoria de Oriani (ORIANI, 1972) foi baseada, considerando duas principais hipóteses: 1) Primeiramente ocorre o rápido aumento da concentração de hidrogênio com as taxas de deformação elástica, levando a um valor limite como apresenta o gráfico da figura 14b; 2) Em seguida, elevadas concentrações de hidrogênio dissolvido no material reduzem a força de coesão (F_z) entre os átomos de Fe na rede cristalina (figura 14c). Este modelo difere da proposta de Troiano (TROIANO; GIBALA; HEHEMANN, 1984), relatada anteriormente, no que diz respeito aos sítios de fragilização por hidrogênio e a propagação de trinca. O primeiro está relacionado ao acúmulo de hidrogênio ao invés de ocupar sítios com pequenas distâncias atômicas da ponta da trinca e o segundo, proposto por Troiano, está baseada na propagação contínua da trinca determinada pela taxa de concentração e transporte de hidrogênio.

Figura 14- Esquema do modelo de Oriani. (a) modelo atômico da trinca em relação à deformação, (b) concentração de hidrogênio vs deformação e (c) força de coesão vs deformação.

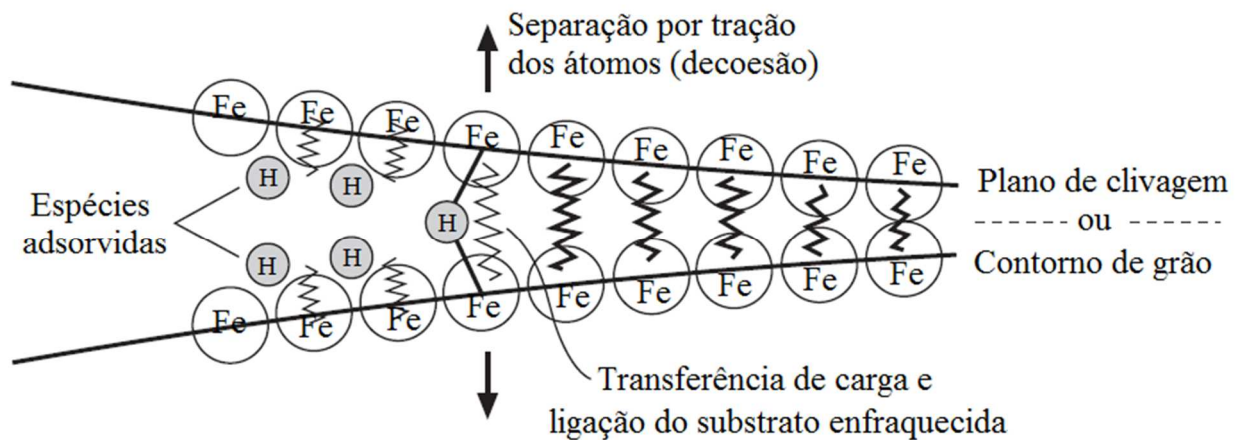


Fonte: Adaptado de (PUGH, 1977; TROIANO, 1960; TROIANO; GIBALA; HEHEMANN, 1984).

2.7.2.3- Energia de superfície/ modelo de adsorção

Outro mecanismo relatado na literatura se baseia na hipótese da diminuição da energia de superfície. Este modelo, inicialmente proposto por Petch *et al.* (PETCH, 1954), sugere que a energia de superfície é termodinamicamente diminuída pela adsorção de hidrogênio nas interfaces metálicas o que conduz a uma redução de energia necessária para a propagação de uma trinca de forma frágil, na figura 15 este mecanismo pode ser observado esquematicamente. Tal modelo se difere dos demais, pois considera que a adsorção do hidrogênio na interface é responsável pela diminuição das forças de ligação dos átomos de Fe e não pelo aumento da concentração causada pela deformação plástica (DEPOVER, 2011; PETCH, 1954; RAJA; SHOJI, 2011b).

Figura 15- Ilustração esquemática do modelo de adsorção. O modelo requer que um íon específico a partir do ambiente, H, interaja e reduza a força de coesão da ligação tensionada Fe-Fe na ponta da trinca frágil.



Fonte: Adaptada de RAJA; SHOJI, 2011.

Recentemente foi observado por Hadam *et al.* (HADAM; ZAKROCZYMSKI, 2009) que o aumento da deformação plástica causa um acréscimo na solubilidade do hidrogênio, mas este acréscimo é situado nos sítios de aprisionadores irreversíveis como interfaces onde é atuante o mecanismo de energia de superfície proposto.

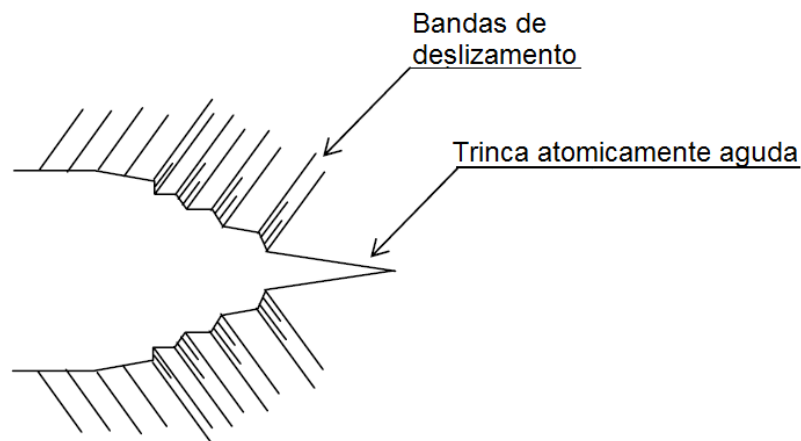
2.7.2.4- Teoria da ponta da trinca frágil

Thompson *et al.* (THOMSON, 1978) sugeriram que, na presença de hidrogênio, a energia de superfície do ferro é suficientemente reduzida tornando uma trinca pontiaguda estável contra a formação do embotamento espontâneo e o deslocamento na ponta da trinca. Além disso, a densidade de discordâncias na vizinhança da ponta da trinca tende a ser significativamente menor do que o deslocamento por átomo, a fim de promover uma configuração atômica aguda. Sob estas condições, a zona plástica em torno da ponta da trinca pode agir de forma a proteger a propagação da trinca frágil em materiais dúcteis, como os aços de elevada resistência. A configuração de trinca para este modelo é esquematicamente representada na figura 16.

Neste modelo assume-se que a densidade de deslocamento perto da ponta da trinca é limitada por encruamento que é o deslizamento das discordâncias. Além disso, Gilman *et al.*

(GILMAN, 1977) propuseram que a forte quimissorção tenderia a evitar a emissão de deslocamentos na ponta da trinca, favorecendo uma trinca frágil. No entanto, mais estudos ainda precisam ser feitos para estimar o efeito real do hidrogênio na estrutura de barreira de aprisionamento.

Figura 16-Trinca aguda em um campo de deslocamentos não homogêneos.



Fonte: Adaptado de (THOMSON, 1978).

2.7.2.5- Modelo do deslizamento localizado

No mecanismo do tipo plasticidade localizada assistida pelo hidrogênio (*Hydrogen Enhanced Localized Plasticity - HELP*) as barreiras ao movimento das discordâncias se enfraquecem na presença do hidrogênio, isto porque quando é aplicado uma força no material a distribuição de hidrogênio pode ocorrer de maneira não uniforme e, assim se intensifica a ocorrência de deformações localizadas em regiões adjacentes à superfície de fratura do metal. O princípio do mecanismo HELP é impedir as interações elásticas entre discordâncias e obstáculos causados pelo hidrogênio, reduzindo a energia das áreas com tensão elástica resultando no aumento da mobilidade de discordâncias (CARTER; CORNISH, 2001; MCMAHON, 2001). Este modelo de deslizamento localizado proposto por Beachem *et.al.* (BEACHEM, 1972) é baseado na hipótese de que a fragilização por hidrogênio dos aços está associada ao aumento da plasticidade na ponta da trinca.

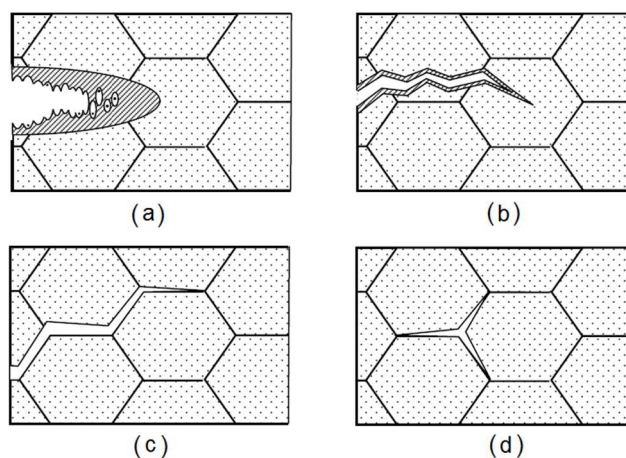
Com base em observações experimentais em aços de alta resistência, três modos de fratura foram apresentados durante o trincamento assistido pelo hidrogênio (TAH):

coalescência de micro-vazios (CMV), quase-clivagem (QV) e fratura intergranular (IG) como mostra a figura 17 (CARTER; CORNISH, 2001; MCMAHON, 2001).

Quando o tamanho da região plástica absorve as inclusões que atuam como nucleação de vazios, o modo de fratura exibido é CMV. Porém quando a região plástica é pequena, o modo de fratura observado é QV. Em trincas longas, a deformação plástica em ambos os modos de fratura CMV e QV não acontecem, apenas ocorre o modo IG. O modo de fratura transgranular (TG) apresenta clivagem frágil, ou seja separação ao longo de planos cristalográficos específicos, enquanto que a fratura do modo IG apresenta separação de interface, dependendo da intensidade relativa ao contorno do grão (BEACHEM, 1977; KIVISÄKK, 2010; MCLELLAN; HARKINS, 1975a).

O modelo parte do princípio que os modos de fratura são produzidos de acordo com o mecanismo do fluxo plástico sub-microscópico promovido pela influência do hidrogênio (RICE, 1975). O fator de intensidade de tensões (K), e a concentração de hidrogênio na ponta da trinca determina o modo de trincamento. Ao diminuir gradualmente o valor de K há uma diminuição da plasticidade microscópica que acarretam em modos de fraturas CMV, QV e IG. Para altos níveis de K a fratura prossegue pela iniciação e CMV similares (figura 17a), aos resultantes de sobrecarga de tensão rápida. Em valores de K intermediário, a fratura é do modo QV (figura 17b), enquanto para valores baixos de K a fratura percorre um caminho intergranular ao longo do contorno de grão (figura 17c e d) (BEACHEM, 1972).

Figura 17- Esquema dos tipos de fraturas com: a) K alto (CMV), b) K intermediário (QV), c) K baixo (IG) e d) trincamento assistido devido a pressão exercida pelo hidrogênio (IG).



Fonte: Adaptado de (JIANG; CARTER, 2004; MCMAHON, 2001).

Além disso, o hidrogênio só interfere no modo de fratura onde a microestrutura do metal é favorável à entrada de hidrogênio e a sua concentração na região da ponta da trinca. Portanto, para ocorrer os modos de fratura descrito acima a quantidade de hidrogênio presente no material tem que ser suficientemente alta (BEACHEM, 1972; CHENG, 2013; GANGLOFF; SOMERDAY, 2012; GILMAN, 1977; KIVISÄKK, 2010).

Por outro lado, há evidências (DADFARNIA et al., 2015; RICE, 1975; ROBERTSON, 2001) que sustentam a ideia de que o hidrogênio aumenta a mobilidade das discordâncias por meio do mecanismo de efeito de blindagem do hidrogênio. Estudos realizados *in-situ*, através de um microscópio eletrônico de transmissão, mostraram que o hidrogênio aumenta a movimentação das discordâncias, aumentando assim, velocidade de propagação da trinca em aços inoxidáveis.

2.7.3- Hidrogênio em aços

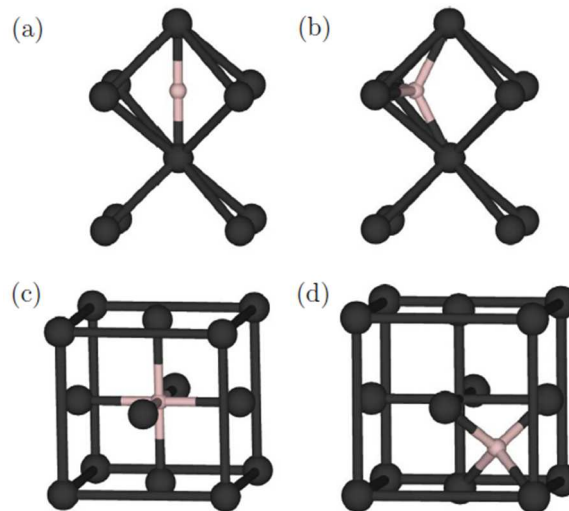
O hidrogênio pode ocupar de inúmeras maneiras a rede cristalina do metal, como por exemplo, espaços vazios e defeitos presentes no material onde os átomos de hidrogênio não são móveis, à temperatura ambiente (MCLELLAN; HARKINS, 1975b). Além disso, há evidências (CHENG, 2013; DEPOVER, 2011) de que nem todo o hidrogênio presente dentro dos metais ocasiona danos por fragilização por hidrogênio. A atribuição ao efeito do hidrogênio em aços é determinada principalmente pela sua particularidade microestrutural, onde se determina a solubilidade de hidrogênio, transporte e aprisionamento característicos na liga. Estes três modelos serão explanados a seguir (SMIALOWSKI, 2014; TALBOT, 2004).

2.7.3.1- Difusividade e solubilidade do hidrogênio no aço

No nível atômico, o hidrogênio se dissolve intersticialmente em praticamente todos os metais. Assim, a capacidade que o hidrogênio tem de se movimentar através da rede cristalina está relacionado diretamente com a maneira de como os átomos se ordenam no espaço. Por sua vez, o tamanho dos interstícios e defeitos depende do tipo de arranjo dos átomos, ou seja do tipo de estrutura cristalina (GANGLOFF; SOMERDAY, 2012; NAGUMO, 2016).

Em se tratando do ferro, os tipos de estruturas cristalinas apresentadas no estado sólido são a ferrita, (CCC) e a austenita (CFC). A figura 18 ilustra as posições intersticiais, octaédrica e tetraédrica, presentes nestas duas estruturas, indicando o espaço ocupado por outros átomos, como o hidrogênio, para cada caso (SONG; BHADESHIA; SUH, 2013).

Figura 18-Estrutura atômica para dissolução de hidrogênio em: (a) ferrita, com sítio octaédrico, (b) ferrita, com sítio tetraédrico, (c) austenita, com sítio octaédrico e (d) austenita, com sítio tetraédrico.

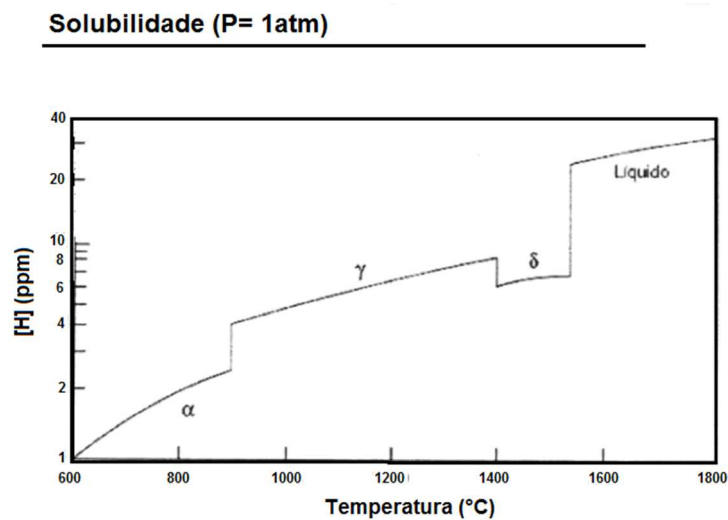


Fonte: Adaptado de (SONG; BHADESHIA; SUH, 2013).

De acordo com a figura 18, pode se observar que o interstício octaédrico da estrutura CCC está no centro da face entre as duas células unitárias (figura 18 (a)), no espaço que comporta uma esfera de apenas 0,014 nm de diâmetro. Por outro lado, fica claro que o interstício octaédrico da estrutura CFC (figura 18 (c)) comporta uma esfera de maior tamanho, que pode apresentar um diâmetro de até 0,052 nm, quase quatro vezes maior do que na ferrita CCC (COBB, 2010). O fato do interstício octaédrico da austenita CFC estar no centro da célula unitária explica este aumento de espaço disponível (PADMANABHAN; WOOD, 1985; SONG; BHADESHIA; SUH, 2013). Estes valores ajudam a compreender as consequências da presença do hidrogênio na rede cristalina. Uma constatação importante resulta deste fato, visto que, se o raio do hidrogênio é da ordem de 0,1 nm, sua presença acaba gerando um tensionamento elástico na rede cristalina, em quaisquer que sejam os casos ilustrados na figura 18 (GANGLOFF; SOMERDAY, 2012; PERNG; WU, 2003; PUGH, 1977).

Em termos de solubilidade do hidrogênio, esta é mais elevada na fase austenita (γ), já que sua estrutura CFC consegue comportar de maneira mais eficiente átomos em seus interstícios octaédricos, resultando em menor tensionamento elástico, em comparação com a estrutura CCC da fase ferrita (α). Esta é, portanto, a razão que explica a maior solubilidade do hidrogênio na austenita. A figura 19 mostra o gráfico da solubilidade do hidrogênio no ferro em função da temperatura, em pressão de 1 atm (CARTER; CORNISH, 2001; DE FARIAS, 2013).

Figura 19-Solubilidade do hidrogênio no ferro em função da temperatura, com as fases indicadas.



Fonte: Adaptado de (DEPOVER, 2011).

O gráfico demonstra o efeito das fases, com suas respectivas estruturas cristalinas, na solubilidade do hidrogênio no ferro. De forma geral, se observa que a solubilidade aumenta com a temperatura, o que é esperado devido ao aumento da agitação térmica dos átomos (FUKAI, 2006). O que se destaca, ainda, são os saltos nos valores de solubilidade, acompanhados tanto por aumentos quanto por decréscimos abruptos, que acontecem sempre que ocorrem transformação de fases: $\alpha \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \delta$ ou $\delta \rightarrow$ líquido. A transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ desencadeia um aumento no valor da solubilidade do hidrogênio, o que pode facilmente ser entendido, já que a austenita dispõe de espaços intersticiais maiores, podendo acomodar os átomos com mais facilidade. Por outro lado, a transformação $\gamma \rightarrow \delta$ implica em uma pequena queda da solubilidade do hidrogênio, associada ao retorno da estrutura à fase ferrítica, cujos espaços intersticiais são menores. Neste último caso, há uma grande dificuldade de acomodação

dos átomos de hidrogênio na rede cristalina do metal, mesmo em temperaturas elevadas (FUKAI, 2006; TURKDOGAN, 2010).

O comportamento da solubilidade do hidrogênio nas fases pode ser explicado pelo grau de empacotamento das suas respectivas estruturas cristalinas. Sabe-se que a estrutura CCC, com fator de empacotamento de aproximadamente 0,68 é menos compacta que a CFC, com fator de empacotamento em torno de 0,74 (CALLISTER, 2007), entretanto os interstícios são maiores no sistema CFC que no CCC, permitindo que um número maior de átomos de hidrogênio consiga se acomodar com maior facilidade nesta estrutura, em virtude do maior espaço livre no interior do interstício (HOPE, 2015). Assim, dois comportamentos essenciais foram constatados:

a) A solubilidade do hidrogênio é maior na austenita (CFC), pois os interstícios são maiores onde os átomos ficam menos compactados, para fragilização por hidrogênio, dependendo da aplicação, isto é benéfico para o aumento de tempo de serviço do material retardando a chegada do hidrogênio a um possível promotor de falha;

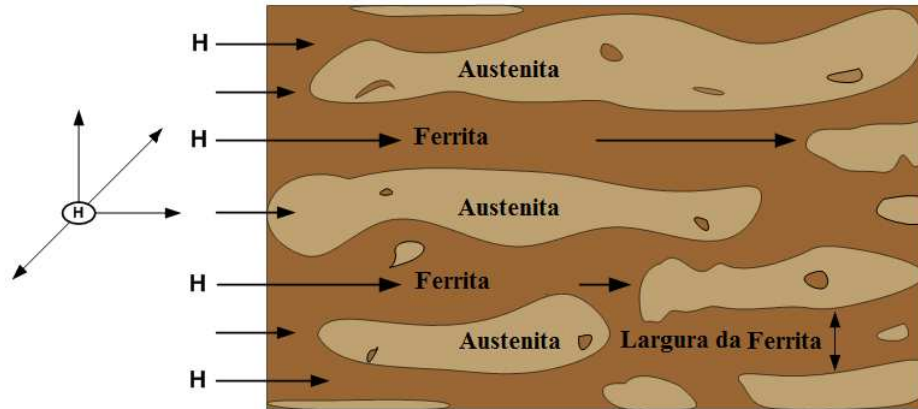
b) A difusividade do hidrogênio é maior na ferrita (CCC), pois os interstícios são menores onde os átomos ficam mais compactados, para fragilização por hidrogênio isto é prejudicial por que diminui o tempo de serviço do material acelerando a chegada do hidrogênio a um possível promotor de falha.

Em aços bifásicos, como os AISDs, o comportamento simultâneo nas duas fases deve ser compreendido. Na figura 20 observa-se a trajetória do hidrogênio neste tipo de aço, nota-se uma redução da mobilidade do hidrogênio quando este encontra ilhas de austenita, que bloqueiam a trajetória em função de sua baixa difusividade. Os contornos de grão mais refinados são sítios de armadilhas irreversíveis com alto nível de energia para o hidrogênio, diminuindo a sua permeação no material e que pode, com isto, aumentar o tempo de falha em testes de baixa taxa de deformação (BTD).

O hidrogênio em sua forma atômica pode difundir-se em quaisquer direções no material até alcançar o limite de fases ferrita-austenita. A figura 20 ilustra uma curta trajetória que o hidrogênio pode difundir na fase ferrita (área mais escura) e solubilizar na fase austenita (área mais clara). A geometria das fases presentes no material é um fator que está diretamente

relacionado ao valor de coeficiente de difusão, pois ela dita o quão maior ou menor a chance do átomo permear ou ficar preso na austenita.

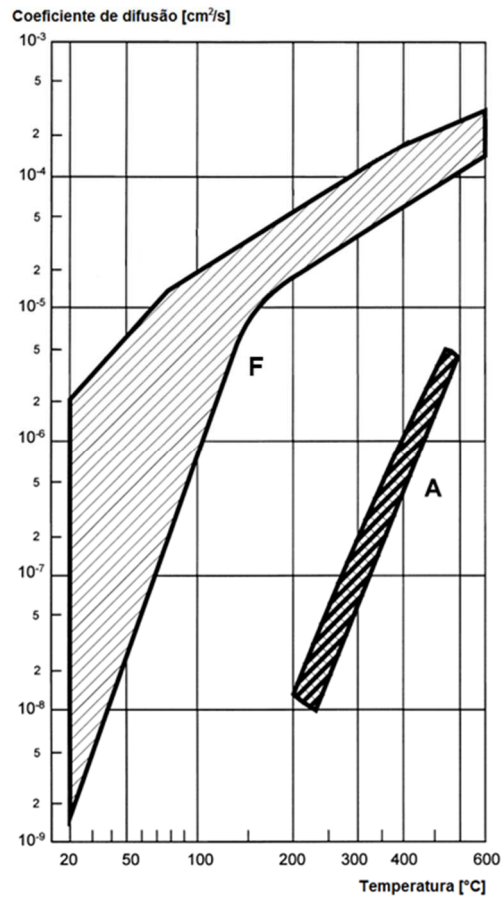
Figura 20 - Esquema ilustrativo mostrando a trajetória, comprimento e largura na ferrita para difusão de átomos de hidrogênio através da estrutura das duas fases.



Fonte: Adaptado de (ALSARRAF, 2010).

Para a difusividade pode ser observada a mesma tendência da solubilidade, em relação à temperatura. A taxa de difusão varia de acordo com as fases ferrita F e austenita A, como mostrado na figura 21 (DE FARIAS, 2013; SOMERDAY; SOFRONIS; JONES, 2009).

Figura 21- Coeficiente de difusão de hidrogênio na ferrita (F) e Austenita (A) respectivamente.



Fonte: Adaptado de (DE FARIAS, 2013; SOMERDAY; SOFRONIS; JONES, 2009).

2.7.3.2- Interação do hidrogênio com os defeitos da estrutura do aço

Durante a difusão do átomo de hidrogênio através da estrutura do aço, este pode ficar preso, ligando-se ao metal e apresentando pouca mobilidade (CALLISTER, 2007; NAGUMO, 2016). Tipicamente o hidrogênio pode ficar preso nos interstícios ou imperfeições microestruturais tais como: vacâncias, átomos intersticiais ou substitucionais, discordâncias, contornos de grão, limites de fases e precipitados (DE FARIAS, 2013; HOPE, 2015; TURNBULL, 2012). Estes defeitos de rede criam regiões onde o átomo de hidrogênio pode ser dissolvido em níveis de energia mais baixo do que nas posições intersticiais normais. Os defeitos formam uma lacuna potencial de átomos de hidrogênio. A energia de ligação do hidrogênio com as imperfeições microestruturais é mais elevada, e conseqüentemente, aumenta o tempo de residência do átomo de hidrogênio nestas posições, reduzindo a sua difusividade no

material. Esses locais são chamados de armadilhas de hidrogênio que apresentam energia de ligação representando seu nível de aprisionamento (KROM; BAKKER, 2000; ORIANI, 1970).

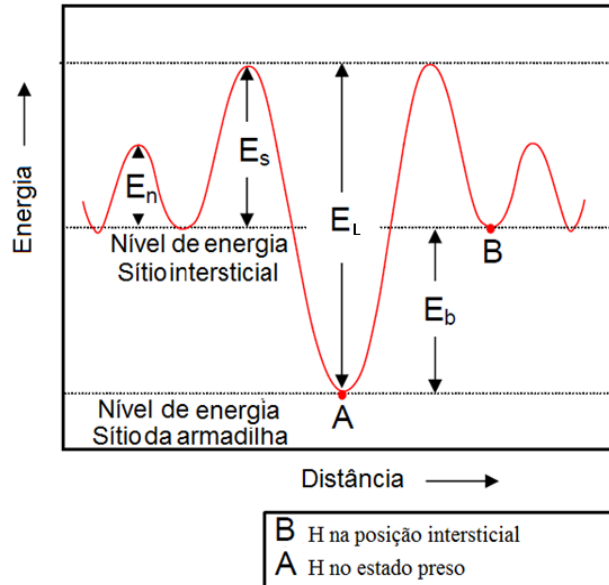
Vacâncias, discordâncias, fronteiras, contornos de grão, carbonetos e inclusões são eventuais armadilhas de hidrogênio, sendo estes dois últimos cruciais para a fragilização dos aços (PRESSOUYRE, 1980). Oriani (ORIANI, 1970) em seu estudo, relatou a grande susceptibilidade de impurezas insolúveis presente na estrutura atraírem o hidrogênio. Ele (ORIANI, 1972) também relatou que o hidrogênio ocasiona o aumento da nucleação de vazios e assim desenvolveu o modelo que considera uma armadilha como um poço de potencial com energia de ativação maior do que nas posições intersticiais como mostrado na figura 22.

O grau de aprisionamento é caracterizado pela concentração de hidrogênio que varia dependendo do tipo de defeito e/ou das fases do material. Existem dois tipos diferentes de armadilhas, quanto ao grau de aprisionamento: as armadilhas reversíveis e irreversíveis (BOCQUET; BREBEC; LIMOGE, 1996; CALLISTER, 2007; HOPE, 2015):

Armadilha Reversível - O hidrogênio preso reversivelmente apresenta um tempo de residência limitado dentro da armadilha. Em uma temperatura específica, caracterizada pela baixa energia de interação, o hidrogênio escapa facilmente. Defeitos como vacâncias, átomos substitucionais, discordâncias e contornos de grão são sítios reversíveis de aprisionamento de hidrogênio (TURNBULL, 2012).

Armadilha Irreversível - O hidrogênio preso irreversivelmente apresenta um tempo de residência permanente que depende de uma temperatura específica nos locais de aprisionamento com energia de ativação elevada. Alguns exemplos de armadilhas são TiC, austenita retida, NbC, Fe₃C e MnS (TURNBULL, 2012).

Figura 22 - Níveis de energia mediante a estrutura cristalina. (E_n = energia de ativação do hidrogênio no sítio normal da estrutura, E_s = Energia do ponto de acomodação do hidrogênio em torno da armadilha, E_L = Energia de ativação da armadilha e E_b = Poço de potencial do sitio na armadilha).



Fonte: Adaptado de (BEACHEM, 1972; ORIANI, 1970; SHREIR, 2013b).

A força que uma armadilha exerce no átomo depende da energia do ponto de acomodação do hidrogênio em torno da armadilha E_s , ou seja, a energia necessária para o hidrogênio entrar na armadilha e do poço de potencial do sitio na armadilha. O somatório destas energias gera a energia de ligação na armadilha, ou seja, a energia de ativação necessária para o hidrogênio escapar da armadilha, como é exemplificado na figura 22. A tabela 4 mostra valores desta energia para diferentes tipos de armadilhas presentes nos aços. Esta energia pode ser cedida às armadilhas, por exemplo, pela elevação da temperatura (BEACHEM, 1972; DEPOVER, 2011; TURNBULL, 2012).

O local de aprisionamento é caracterizado pela probabilidade do átomo de hidrogênio escapar da armadilha que é dada pela equação 7 a seguir (KELLY VAN LIEROP, 2006):

$$P_d = B \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \quad (7)$$

Onde: P_d é a Probabilidade do átomo de hidrogênio escapar da armadilha; B uma constante; E_A é a energia de ativação da armadilha e R é igual a $8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Tabela 4- Energia de ligação de vários sítios de aprisionamento de hidrogênio.

Caracterização da armadilha	Sítios aprisionadores	E_A (KJ.mol ⁻¹)	Referências
Reversível	Contorno de grão	9,6	(CHOO; LEE, 1982)
	Discordâncias no campo de tensão elástica	20	(HIRTH, 1980)
	Vacância	46	(TROIANO; GIBALA; HEHEMANN, 1984)
	Núcleo de discordâncias	59	(KUMNICK; JOHNSON, 1980)
Irreversível	Interface ferrita-AlN	65	(PODGURSKI; ORIANI, 1972)
	Interface ferrita-Fe ₃ C	84	(TROIANO; GIBALA; HEHEMANN, 1984)
	Interface ferrita-Al ₂ O ₃	79	(LEE; LEE, 1986)
	Interface ferrita-TiC	87	(LEE; LEE, 1984)
	Interface ferrita-MnS	72	(LEE; LEE, 1983)

2.7.4- Efeito das armadilhas na difusão de hidrogênio

Foi definido que a difusão do hidrogênio na ausência de armadilhas é descrita como a difusividade ideal da estrutura (D_E), que é governada pela energia de deslocamento na estrutura (E_n), entre os sítios intersticiais do material. No caso da existência de armadilhas, a difusividade diminui pois parte do hidrogênio fica preso nas mesmas, esta difusividade é chamada de difusividade aparente (D_A), e é até três ordens de grandeza inferior à D_E , dependendo da natureza e extensão das armadilhas (THOMAS et al., 2002). Ambos os parâmetros podem ser relacionados pela equação 8:

$$\frac{D_E}{D_A} = 1 + \frac{N k}{p} \quad (8)$$

Onde:

D_A é a difusividade aparente;

D_E é a difusividade ideal da estrutura;

N representa o número de armadilhas por unidade de volume;

k é um parâmetro relacionado à natureza de armadilha;

p corresponde à velocidade de liberação do hidrogênio, que depende da natureza da armadilha.

O hidrogênio preso deve adquirir um nível de energia substancialmente maior do que a energia de deslocamento na estrutura para escapar da armadilha, como já mostrado na figura 22. Portanto, o tempo de residência médio de um átomo de hidrogênio difundido é consideravelmente mais longo do que na armadilha da estrutura tornando a D_A menor do que a D_E (KROM; BAKKER, 2000).

No entanto, várias modificações do modelo anteriormente proposto por Mc. Nabb *et al.* (A. MCNABB; P. K. FOSTER, 1963) foram desenvolvidas tendo em conta o efeito de parâmetros, tais como concentrações de hidrogênio e sua interação com as armadilhas do tipo reversível e irreversível em diversos níveis de ocupação (ORIANI, 1970). Considerando que a estrutura apresente uma única armadilha irreversível, que pode ser saturada, a difusividade diminui para valores de D_A durante o carregamento de hidrogênio até atingir o preenchimento de todas as armadilhas (CALLISTER, 2007; THOMAS *et al.*, 2002).

Uma vez preenchidas as armadilhas idealmente irreversíveis, estas não interagem com o hidrogênio dissolvido na rede e, conseqüentemente, a difusividade aumenta retornando aos valores de D_E . O contrário ocorre com o hidrogênio presentes em armadilhas reversíveis, sendo que estes entram em equilíbrio dinâmico com o hidrogênio dissolvido na rede e pode até interromper um novo transporte de hidrogênio. Conseqüentemente, os valores de D_A em uma estrutura com armadilhas reversíveis são sempre inferiores a D_E (THOMAS *et al.*, 2002).

2.7.5- Efeito das armadilhas sobre a fragilização por hidrogênio

Diversos autores (A. MCNABB; P. K. FOSTER, 1963; ANDERSEN, 2013; LEE; LEE, 1986; TURNBULL; CARROLL; FERRISS, 1989) sugeriram que as armadilhas reversíveis, que apresentam baixa energia de ligação, proporcionam um reservatório de hidrogênio de alta mobilidade que se difunde para áreas de menor potencial químico de hidrogênio, tais como regiões tensionadas por tração axial a frente da ponta da trinca durante a aplicação de carga. No caso do hidrogênio difusível, foi proposto (LUPPO; OVEJERO-GARCIA, 1991) que este ocasiona a fragilização dos aços de baixa liga, porém o hidrogênio fortemente preso não acarreta este fenômeno.

Na verdade, têm sido sugeridas inúmeras teorias quanto ao transporte preferencial de hidrogênio para regiões de alta triaxialidade de tensão, que resulta no trincamento induzido pela ação do hidrogênio (TIEN et al., 1976). Além disso, estas teorias mostram que as armadilhas de baixa energia agravam o processo de fragilização por hidrogênio, por que com o aumento das concentrações de hidrogênio em aços de alta resistência há uma diminuição do limite de tensão do escoamento (LEE; LEE, 1986; OLDEN et al., 2007).

Outro fator se deve à fragilização por hidrogênio que ocorre após a concentração de hidrogênio exceder o valor crítico suficiente para atingir uma certa pressão que supera a força de coesão dos átomos da estrutura cristalina (GANGLOFF; SOMERDAY, 2012). Além disso, é considerado que uma concentração de tensão crítica nos sítios de armadilhas pode também ser necessária para induzir a fragilização por hidrogênio (TIWARI et al., 2000).

2.7.6- Hidrogenação do aço sob deformação elástica

É constatado que a presença do hidrogênio na estrutura do material é um pré-requisito para a ocorrência do fenômeno de HISC, determinado por testes relacionados a estudo de fragilização por hidrogênio, que envolvam formas de garantir um perfil de concentração de hidrogênio na superfície da amostra (DE MACENA REZENDE, 2014). No entanto, a obtenção da concentração de hidrogênio na estrutura material depende de vários fatores intrínsecos e extrínsecos ao material, como por exemplo o meio aplicado, tempo de exposição, geometria e tipo de material bem como as condições de superfície (TURNBULL, 2012).

A distinção entre o hidrogênio difusível e o preso na estrutura do material é importante se este está sujeito a tensões aplicadas em serviço. Estas podem desencadear deformações

plásticas e conseqüentemente um aumento no número de deslocamentos, que se originam de defeitos pré-existentes ou de outros defeitos estruturais. As discordâncias desempenham um duplo papel, tais como: influenciam no comportamento mecânico do metal e são armadilhas reversíveis de hidrogênio. A interação do hidrogênio com as discordâncias é considerada um fator importante na compreensão da fragilização por hidrogênio (BEACHEM, 1972; FRAPPART et al., 2012; TARZIMOGHADAM et al., 2017).

O esforço mecânico também influenciam os defeitos estruturais. Assim, é necessária a caracterização do hidrogênio no metal deformado, incluindo a distinção do hidrogênio absorvido como difusível ou solubilizado (HADAM; ZAKROCZYMSKI, 2009). Muitas investigações sobre a dissolução na rede e a captura microestrutural de hidrogênio nos metais, especialmente no ferro e suas ligas, foram realizadas através da técnicas de análise de hidrogênio como a dessorção térmica (CHOO; LEE, 1982; KELLY VAN LIEROP, 2006; POUND, 1998; STEPPAN et al., 2017). Essa técnica de dessorção, com base na extração a quente de gás para detecção de hidrogênio, é precisa quanto a obtenção da concentração de hidrogênio no material fragilizado caracterizando sua redução de ductilidade, e também fornece informações de armadilhas reversíveis e irreversíveis através de níveis de energia de ligação do hidrogênio com a estrutura do material (BAR et al., 2011; CASTRO; MEYER, 2002; PÉREZ ESCOBAR et al., 2012).

A aplicação de uma tensão no aço em meio salino protegido catodicamente desencadeia a princípio o aumento da concentração do hidrogênio, devido ao surgimento de espaços na rede deformada que acomodam o átomo de hidrogênio reduzido na superfície do metal (N. S. BORISOVA, 1973). Posteriormente surgem as discordâncias que influenciam no transporte de hidrogênio através dos metais se tornando um aspecto importante a ser observado, uma vez que o movimento das discordâncias podem fazer o papel de transportador de hidrogênio como apontam estudos de alguns autores (FLAVIEN VUCKO, 2013; FRAPPART et al., 2012; HUANG et al., 2003; OUDRISS et al., 2014; TARZIMOGHADAM et al., 2017).

Recentemente, foi muito discutido o efeito do hidrogênio sobre o comportamento dos metais no que concerne aos fenômenos de difusão e captura (OLDEN et al., 2009). No entanto, a fragilização por hidrogênio continua a ser um fenômeno imprevisível e é, conseqüentemente, não totalmente compreendido. O interesse neste assunto se inicia com a obtenção da

concentração crítica de hidrogênio durante a proteção catódica contra a corrosão, que pode ocasionar falhas em dutos e acessórios submarinos de aço inoxidável superdúplex, mesmo este sendo tradicionalmente considerado seguro devido à sinergia de sua estrutura bifásica.

Estudos recentes foram realizados para avaliar o efeito do estado de tensões na etapa de absorção e as consequências da entrada do hidrogênio nos metais. As interações entre o mecanismo de difusão e armadilhas de hidrogênio são importantes para compreender possíveis danos do material (ALAMI; FEAUGAS, 2006; EL ALAMI; CREUS; FEAUGAS, 2007). O efeito da aplicação de tensão mecânica no regime elástico, é pouco estudado comparado aos outros parâmetros, como a plasticidade. Estes últimos trabalhos destacam que o coeficiente de difusão permanece constante e a concentração de hidrogênio aumenta com a tensão mecânica no regime elástico (HADAM; ZAKROCZYMSKI, 2009).

A influência do campo de tensões mecânicas no potencial químico vem sendo amplamente discutida em diferentes situações tais como na difusão, metalurgia ou corrosão (EL ALAMI; CREUS; FEAUGAS, 2007). Na estrutura termodinâmica, a tensão mecânica modifica o potencial químico dos solutos intersticiais representado pelo hidrogênio no presente trabalho, através da relação da equação 9 (BECK et al., 1966; FRAPPART et al., 2012):

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(C_{H0}) - \sigma_m \bar{V}_H \quad (9)$$

Onde σ_m é a tensão hidrostática, \bar{V}_H é o volume molar parcial do hidrogênio, C_{H0} e μ_0 são concentração de hidrogênio e potencial químico inicial sem tensão, respectivamente. O interesse em trabalhar com aços de alta resistência é atingir maiores pressões hidrostáticas próximas de 300 MPa no regime elástico. De acordo com o processo de fabricação, uma grande quantidade de discordâncias residual e vacâncias permanecem no aço. Sua influência sobre a difusividade, solubilidade e armadilhas de hidrogênio devem ser discutidas no domínio elástico (FRAPPART et al., 2010; SCHAFLENER et al., 1997).

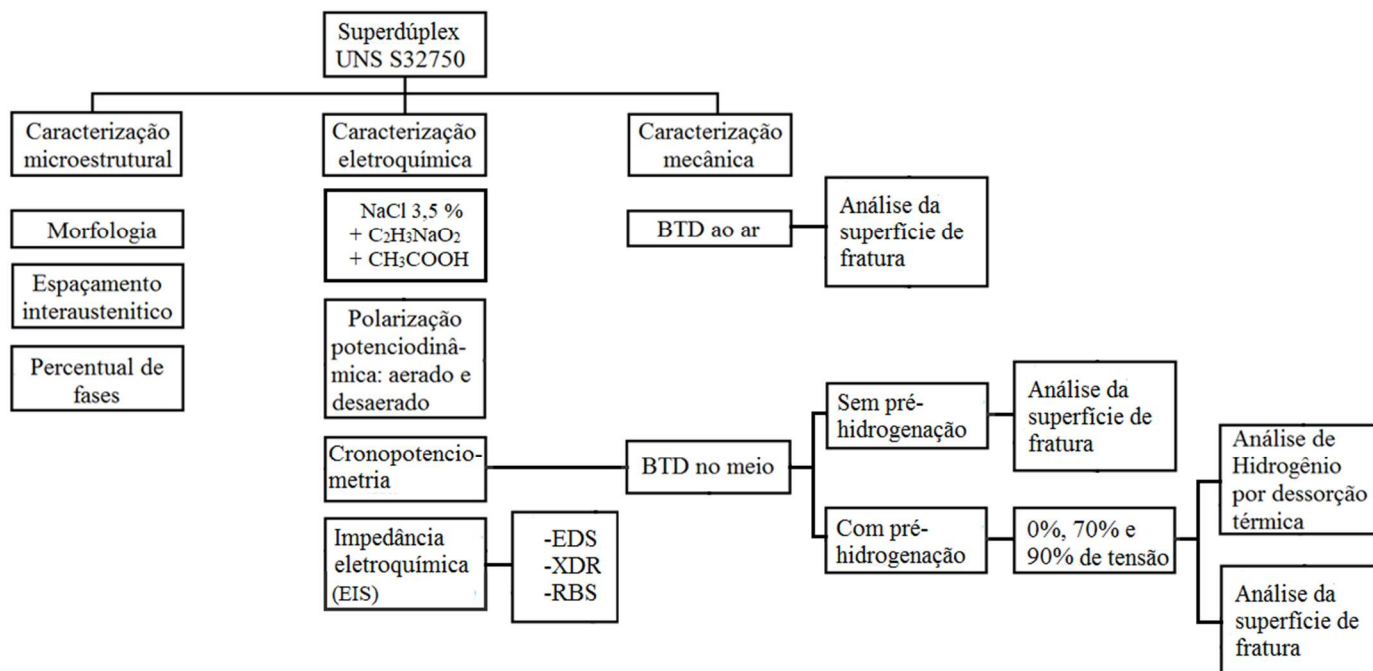
Em estudos já realizados (FRAPPART et al., 2012; TALBOT, 2004), foi possível avaliar a influência do hidrogênio nas propriedades mecânicas do aço inoxidável superdúplex. Consequentemente, surgiu a primeira proposta de estudo do comportamento mecânico do material supracitado no domínio elástico da engenharia, com o objetivo de fornecer informações sobre a absorção reversível de hidrogênio no aço pré-tensionado, carregado

eletroliticamente por um determinado período de tempo. E por conseguinte, obter uma melhor compreensão da relação deformação *versus* difusão do hidrogênio na estrutura do material, bem como o efeito do estado mecânico sobre a difusividade, solubilidade e armadilhas frente a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio do aço.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A figura 23 apresenta o organograma das técnicas experimentais utilizadas no desenvolvimento do trabalho de pesquisa.

Figura 23- Organograma das técnicas experimentais utilizadas.



3.1. MATERIAIS

Nesta seção, será descrito o aço inoxidável superdúplex de classificação UNS S32750 estudado no presente projeto de pesquisa. O foco principal do trabalho em questão é o estudo do efeito da proteção catódica sob tensão mecânica na fragilização por hidrogênio do AISD submetido à baixa taxa de deformação. Será apresentada a composição química, microestrutura, avaliação mecânica e técnicas de caracterizações e avaliações utilizadas para o estudo deste material.

3.1.1- Composição química e microestrutura

A composição química do aço estudado no presente trabalho está apresentada na tabela 5. A análise de composição foi medida por Espectrometria de Emissão Óptica no equipamento

Spectro Spectrolab, no LAMEF/UFRGS. Na tabela 5 pode ser observado, como esperado, que o aço superdúplex apresenta um alto teor de Cr, Ni e Mo.

Tabela 5- Composição químicas dos materiais.

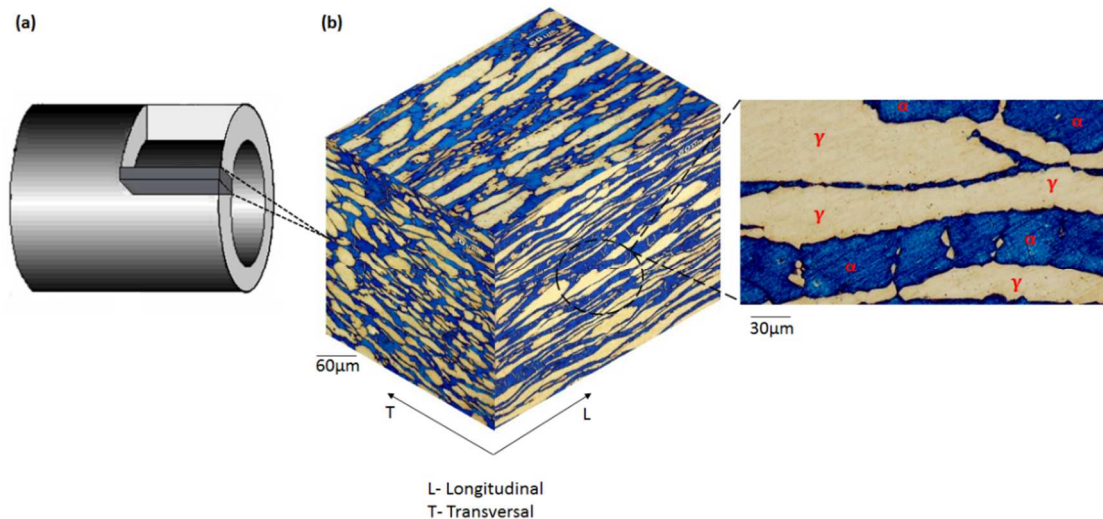
Elementos químico	UNS S32750
C	0,005
Si	0,267
Mn	0,446
P	0,019
S	0,0010
Cr	26,45
Mo	2,640
Ni	6,229
Al	0,050
Co	0,047
Cu	0,128
Nb	0,020
Ti	0,0033
V	0,064
W	0,0010
Ta	0,262
N	0,0010
Fe	63,36

A preparação superficial das amostras de AISD para a análise metalográfica foi realizada com as seguintes etapas: lixamento com lixas de SiC granulometria #200 a #1200, polimento com alumina 1 μm e ataque químico, com finalidade de identificar e caracterizar a morfologia e a distribuição das fases presentes no material.

A microestrutura desta amostra foi revelada pelo ataque químico *behera* modificado, o qual consiste na imersão da amostra em solução contendo 80 mL de água destilada (H_2O), 20 mL de ácido clorídrico (HCl), 1 g de metabissulfito de potássio (KHSO_3) e 2 g de bifluoreto de amônio ($(\text{NH}_4)\text{HF}_2$), por tempos de, no máximo 10s, segundo o *ASM Metals Handbook* (RICHARD D. ZIPP, 1987). Seguido da observação em seções transversais e longitudinais, como mostrado na figura 24. As imagens foram obtidas através de Microscopia Óptica no microscópio Olympus BX51M, com câmera DSC-H50 acoplada para aquisição de imagens, que foram analisadas e tratadas no *software ImageJ*TM. Nas imagens podemos visualizar a

disposição das fases no material superdúplex, bifásico, com respeito à posição de retirada das amostras de uma seção de tubo.

Figura 24- Microestrutura do aço inoxidável superdúplex a) Representação esquemática da secção do tubo para retirada da amostra; b) Disposição das Fases ferrita (α) e austenita (γ) ao longo da direção longitudinal do tubo.



3.1.2- Espaçamento interaustenítico

Os valores do espaçamento interaustenítico foram obtidos através da análise de imagem microestrutural das amostras de superdúplex, sendo estas as mesmas preparadas para realização das micrografias. O procedimento e os cálculos realizados foram baseados nas normas ASTM E112-96 (ASTM INTERNATIONAL, 2014) e DNV-RP-F112 (VERITAS, 2008).

Foram feitas três micrografias com o aumento de 200 vezes de magnitude. Com o auxílio do *software ImageJ*TM, e obtidas micrografias binárias em preto e branco combinadas com a imagem contendo linhas pretas, conforme será visto na figura 30, após a medida, foi calculada a média pela equação 10 e o resultado está apresentado no capítulo 4.

$$\bar{X} = \sum x_i / n \quad (10)$$

Onde x representa o valor da medida individual e n o número de medidas realizadas. Já para calcular o desvio padrão das medidas foi aplicada a seguinte equação 11:

$$S = \left[\frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{n-1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Onde \bar{X} é o valor médio medido.

Para calcular o intervalo de confiança (IC) de 95%, tem-se a equação 12:

$$95\%IC = \frac{t.s}{\sqrt{n}} \quad (12)$$

Onde t é em função de n que é o número de campos medidos, como apresentado na tabela 6 a seguir:

Tabela 6- Dados para cálculo do Intervalo de Confiança de 95% (IC95%).

Nº de campos	T
5	2,776

Fonte:(ASTM INTERNATIONAL, 2014)

Como o número de campos utilizados no presente trabalho foi de 5, o valor de t correspondente exposto na tabela 6 utilizado no cálculo do IC95% é de 2,776. A acurácia relativa (AR), percentual de erro em cada medida, é calculada pela equação 13:

$$\%AR = \frac{95\%.IC}{\bar{X}} .100 \quad (13)$$

3.1.3- Percentual de ferrita e austenita

A técnica de análise de imagens permite verificar a fração volumétrica das fases presentes no material segundo a norma ASTM E562-08 (ASTM INTERNATIONAL, 2011). As imagens utilizadas nesta análise foram às mesmas aplicadas para o cálculo do espaçamento interaustenítico realizada em triplicata.

3.1.4- Caracterização de microdureza

Para esta análise foi utilizado um microdurômetro Wilson Instruments, modelo TUKON-2100B, conforme procedimento baseado na norma ABNT NBR ISO 6507-1 (ISO 6507-1, 1997). Foram executadas 10 medidas na direção longitudinal da amostra.

3.1.5 - Polarização potenciodinâmica catódica

A amostra foi avaliada em uma célula eletroquímica padrão de três eletrodos contendo eletrólito de NaCl 3,5% tamponado com solução de ácido acético 0,2 M e acetato de sódio 0,2 M, à temperatura ambiente. O aço inoxidável foi utilizado como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra eletrodo e um eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi usado como referência. As polarizações foram realizadas em triplicata e iniciadas após o monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{OCP}) por 7200 segundos, partindo deste valor até -1300 mV_{ECS} , com uma taxa de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Todos os ensaios foram conduzidos em potenciostato AUTOLAB 302N, com desaeração da solução com nitrogênio por 2 horas; ensaios aerados também foram conduzidos com o intuito de avaliar a influência da corrente limite de oxigênio no comportamento catódico do material.

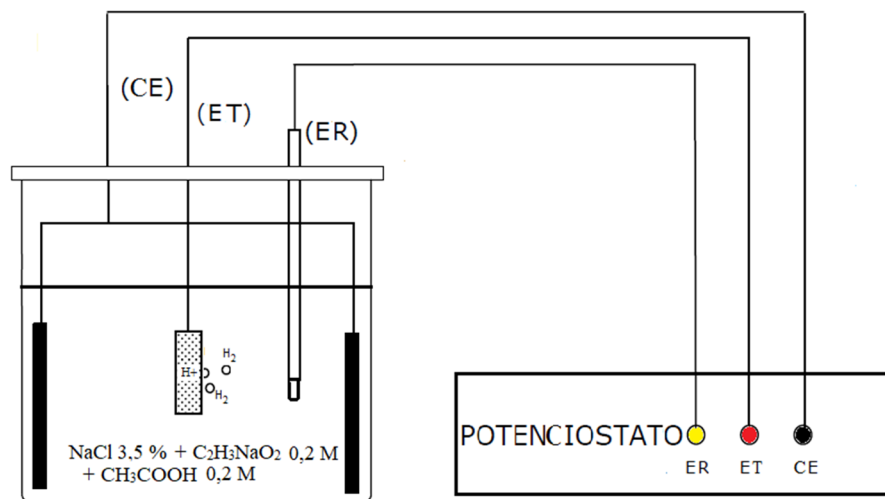
3.1.6- Ensaio de cronopotenciometria

O objetivo dos ensaios de cronopotenciometria é monitorar a evolução do potencial com o tempo quando se aplica uma corrente constante. Esses ensaios foram realizados no LAMEF-UFRGS utilizando um potenciostato/galvanostato/ZRA GAMRY INSTRUMENTS modelo Reference 600™ em uma célula de três eletrodos. A área da amostra exposta à solução foi de $2,88 \text{ cm}^2$ e o volume de solução utilizado era de aproximadamente 250 mL. Os ensaios foram conduzidos em meio não agitado, desaerado e a temperatura ambiente ($23 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$) em solução de NaCl 3,5% tamponada, com solução de acetato de sódio 0,2 M e ácido acético 0,2 M, mantendo o pH de 5,6 constante, conforme esquema mostrado na figura 25. Antes da realização dos ensaios, o OCP foi monitorado por 4 horas durante a desaeração alcançando sua estabilidade. Em seguida aplicou-se uma corrente catódica fixa de -4 mA , correspondendo ao potencial médio de $-1100 \text{ mV}_{ECS} \pm 150 \text{ mV}_{ECS}$, que foi monitorado pelo método de cronopotenciometria.

Do total de hidrogênio gerado na superfície do material, parte difunde para o interior sob a forma atômica, o restante se divide em o que fica adsorvido na superfície e o que se recombina formando uma molécula gasosa se desprendendo do material. Esse processo associado ao esforço mecânico foi usado para promover a entrada do hidrogênio no material, ou seja, o preenchimento de todas as armadilhas e interstícios com hidrogênio. Para tal, será realizado o carregamento catódico da amostra com e sem tensão aplicada no material por diferentes períodos de tempo (2, 7 e 15 dias). Dessa forma, espera-se obter uma tendência à

saturação em hidrogênio no aço correlata ao carregamento mecânico e tempo de exposição no meio.

Figura 25- Esquema da configuração da polarização catódica por cronopotenciometria.



Nesse sistema de pré-hidrogenação, foi observada a formação de partículas na superfície das amostras ao longo do tempo de exposição no meio com proteção catódica. Tal partículas foram caracterizadas pelos métodos espectroscopia por dispersão em energia (EDS), difração de raio X de ângulo rasante (DRX) e Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS).

3.1.7- Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é um método de analisar a composição química de amostras por meio de sinais de raios X provenientes de energias detectáveis. O EDS pode ser usado de diferentes maneiras e a função relevante para o projeto atual é analisar qualitativamente a área superficial da amostra para as espécies químicas presentes (ANDERSEN, 2013). Para os resultados qualitativos, um local homogêneo e plano foi analisado. O equipamento de análise utilizado é o EVO/MA50-ZEISS no laboratório de Metalurgia física (LAMEF) na UFRGS.

3.1.8- Determinação das fases e filmes presentes por Difração de raio X (DRX) de ângulo rasante.

Para caracterizar as fases e filmes presentes na superfície do AISD foram realizadas análises quantitativas de difração de raio X (DRX) na geometria de ângulo rasante, onde o ângulo do feixe incidente sob a superfície da amostra é pequeno e permanece fixo durante a análise. Esse método é conhecido como difração de raios X de feixe rasante (*grazing incidence X-ray diffraction* (GIXRD)). Um pequeno ângulo de incidência faz com que a trajetória percorrida pelos raios X, através do filme fino, seja incrementada significativamente, fazendo com que sejam extraídas as informações estruturais via difratograma do filme e não do substrato. A obtenção do difratograma por GIXRD é realizada mantendo o feixe de incidência constante enquanto o detetor é movimentado ao redor da amostra, diferente do DRX onde o ângulo de entrada muda constantemente (BRACCO; HOLST, 2013).

O equipamento utilizado para a medida foi um difratômetro de raio X D8 Advance da BRUKER, do laboratório de conformação nanométrica (LCN) do instituto de física na UFRGS, em uma configuração 2θ . Foi aplicada uma fonte de radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$) e comprimento de onda de $1,54060 \text{ \AA}$, uma fonte de 40 KV e 40 mA, a temperatura ambiente ($\sim 24^\circ\text{C}$). A ótica utilizada foi de feixe paralelo de alta intensidade e geometria de incidência rasante sensível à superfície (GID) comumente utilizada para análise de filmes finos. As principais fases presentes foram identificadas pela indexação dos picos no programa EVA utilizando-se o banco de dados de padrões de difração fornecido pelo PDF Maint.

3.1.9- Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

O método de análise por RBS é parte de um conjunto maior de métodos nucleares-espectroscópicos denominados de análise de materiais por feixes iônicos (IBA - *Ion Beam Analysis*). A partir das análises destes métodos podemos determinar a composição ou perfil elementar em profundidade de um material ou filme fino (de algumas centenas de nanômetros). Este método normalmente usa feixes de He^+ ou He^{++} monoenergéticos com energias de alguns MeV e correntes da ordem de nA que incidem sobre a amostra. A energia dos íons de alguns MeV limita a profundidade analisada em alguns micrômetros, tornando possível a análise de filmes finos (NALWA, 2002).

A energia das partículas alfa (He^+) foi de 1000 keV. Os componentes de um sistema de RBS são: uma fonte acoplada a um acelerador que gera um feixe de íons de He^+ colimados e monoenergéticos, com energia E_0 . Quando o feixe incide na amostra submetida a estudo, uma fração pequena desses íons é retroespalhada. Uma fração ainda menor chega no detector com diversos valores de energia E , produzindo pulsos de amplitude proporcional a E . Estes pulsos são processados por um analisador multicanal que os classifica conforme as suas amplitudes (energias). Cada partícula é então contada num determinado canal associado à energia com a qual chegou até o detector. O espectro de RBS mostra o número de eventos contados por número de canal, e como a relação entre o número de canal e a energia dos íons detectados é linear, um espectro de RBS representa o número de partículas α retroespalhadas como função da energia. A partir do espectro de RBS são obtidos os parâmetros de interesse, como os elementos presentes no material e suas respectivas concentrações. Os espectros foram obtidos no laboratório de implantação iônica do Instituto de Física da UFRGS.

3.1.10- Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Nos ensaios de EIE, foi avaliada a influência do depósito de partículas durante a hidrogenação nas reações de evolução de hidrogênio na superfície do AISD. As medidas de EIE foram realizadas nas amostras em intervalos de tempo de 0, 2, 7, 15 dias de polarização catódica, sem serem retiradas da solução. O pH da solução foi monitorado antes e após os testes mantendo-se constante em 5,6. Antes de cada um dos quatro ensaios correspondentes a um ciclo de ensaios de impedância, aguardou-se o sistema atingir o estado estacionário medindo-se o OCP em relação ao tempo.

Foram obtidos diagramas de Nyquist e de Bode por meio de uma varredura de frequências com um total de 50 pontos distribuídos logaritmicamente iniciando em 100 KHz e finalizando em 0,01 Hz com amplitude da senóide de 10 mV (rms). Os ensaios de EIE foram realizados no Laboratório LAMEF/UFRGS, utilizando uma célula eletroquímica e o potenciostato AUTOLAB PGSTAT100N.

3.1.11- Ensaios mecânicos

Visando caracterizar a influência do hidrogênio nas propriedades mecânicas do material, foram executados ensaios de tração a baixa taxa de deformação (BTD) conforme a norma

ASTM G 129-00 (STANDARD ASTM G 129-00, 2013). Neste teste um corpo de prova (CP) é continuamente tracionado por uma força trativa uniaxial a uma taxa de deformação lenta e constante. Assim, obtém-se dados de força e alongamento que são utilizados para a construção da curva tensão vs deformação. A utilização de uma taxa de deformação adequada é essencial em testes que visam a avaliação dos mecanismos de fragilização pelo hidrogênio. A fragilização pelo hidrogênio pode ocorrer tanto em altas e baixas taxas de deformação, desde que seja dado o tempo necessário para o hidrogênio penetrar em concentração suficiente na estrutura cristalina do material (GANGLOFF; SOMERDAY, 2012). Entretanto, usualmente se utiliza uma baixa taxa de deformação (da ordem de 10^{-6} s^{-1}) a qual desencadeia em um maior efeito fragilizante do hidrogênio absorvido (NAGUMO, 2016).

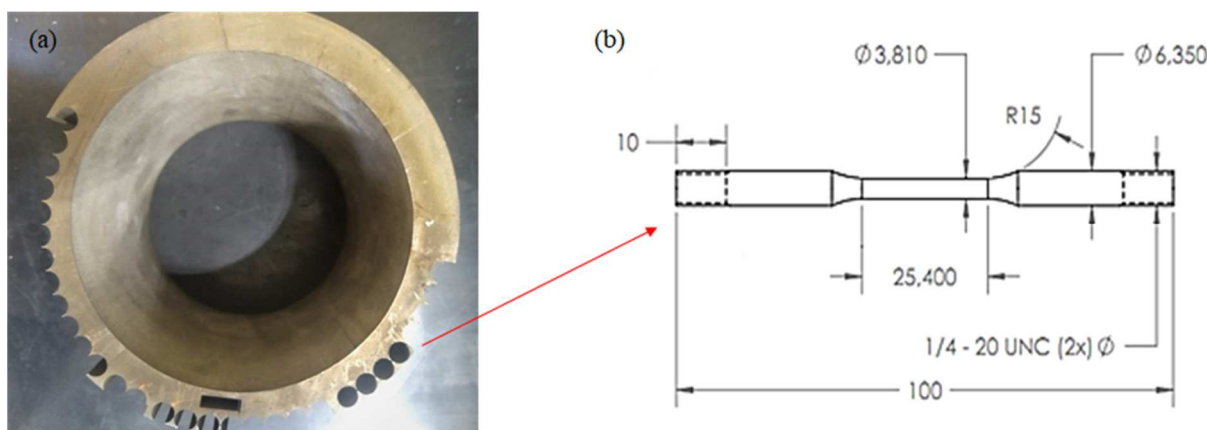
Portanto, com o objetivo de fornecer tempo necessário para a difusão e absorção do hidrogênio no material, foram realizados ensaios de BTM empregando taxa de deformação de 10^{-6} s^{-1} ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mm.s}^{-1}$). Os ensaios foram realizados no LAMEF-UFRGS utilizando uma máquina de tração EMIC modelo DL 3000 com sistema de aquisição de dados Tesc. Foram realizados testes ao ar, a fim de conhecer o comportamento do material sem a presença de meio corrosivo e de potencial catódico e testes realizados em meio corrosivo com potencial catódico aplicado. Nestes últimos, foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro e teflon com configuração de três eletrodos onde o CP foi polarizado com a utilização de um Bipotenciostato/galvanostato/ZRA GAMRY INSTRUMENTS modelo Reference 600™. A corrente catódica aplicada durante a realização do ensaio foi de -4 mA, como descrito em 3.1.6. Os ensaios foram conduzidos em meio não agitado, desaerado e a temperatura ambiente ($22 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$) em solução de NaCl 3,5% tamponada, com solução de ácido acético 0,2 M e acetato de sódio 0,2 M, mantendo o pH constante.

Os CPs do tipo BTM, foram usinados conforme mostra a figura 26, sua superfície foi lixada até a lixa granulometria #600, somente na região de redução do hidrogênio, na área útil do material. Os testes mecânicos, foram realizados sem tempo de pré-hidrogenação, a fim de avaliar o comportamento do material no meio sem dar tempo para a absorção do hidrogênio. Também, foram realizados testes com tempo de pré-hidrogenação, para avaliar o mecanismo de fragilização pelo hidrogênio, em alguns percentuais de carga em relação a tensão de escoamento do material, de acordo com a tabela 7.

Tabela 7- Tempos de pré-hidrogenação versus percentual de carga mecânica.

tempo (dia)	Percentual de carga da tensão de escoamento (%) (HADAM; ZAKROCZYMSKI, 2009)	Corrente catódica (mA)
0	Sem carga	- 4
2	Sem carga, 70 e 90	- 4
7	Sem carga, 70 e 90	- 4
15	Sem carga, 70 e 90	- 4

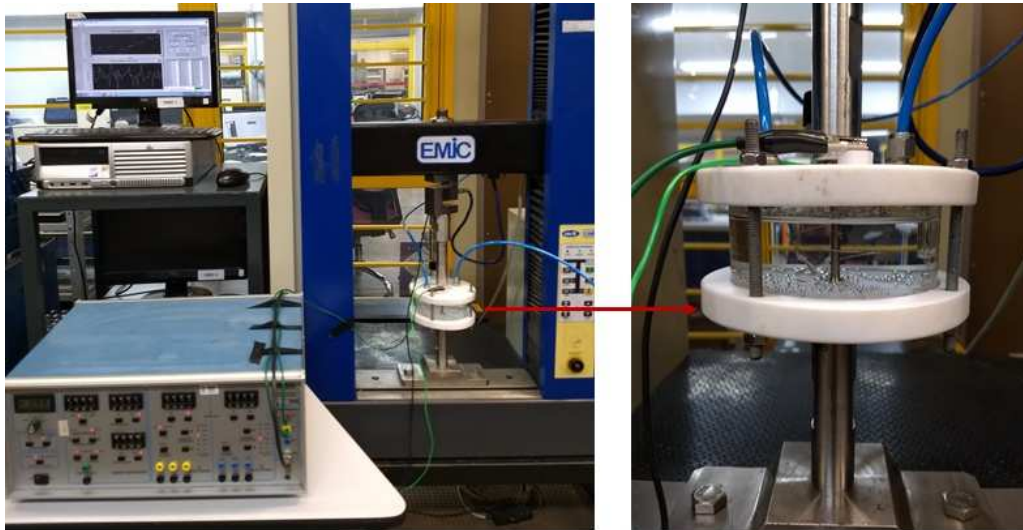
Figura 26 – (a) Localização de retirada da amostra do tubo; (b) Dimensões do corpo de prova para ensaio de tração BTB segundo a norma NACE TM 0111.



(NACE STANDARD TM0111, 2011).

Visando avaliar o teor de hidrogênio que difunde para o material durante o carregamento mecânico as amostras foram preservadas em nitrogênio líquido e a quantidade de hidrogênio foi medida por dessorção isotérmica seguindo os parâmetros citados posteriormente no item 3.1.12, foram obtidos os teores de hidrogênio difusível e total carregado no material durante a sua pré-hidrogenação, para isto foram ensaiados dois CP um para análise de hidrogênio e outro para obter a resistência à deformação do material nas mesmas condições. A figura 27 apresenta a disposição dos equipamentos dos testes de tração com a célula eletroquímica fixada juntamente com os sistemas de aplicação dos parâmetros e aquisição de dados utilizados para a realização desses ensaios.

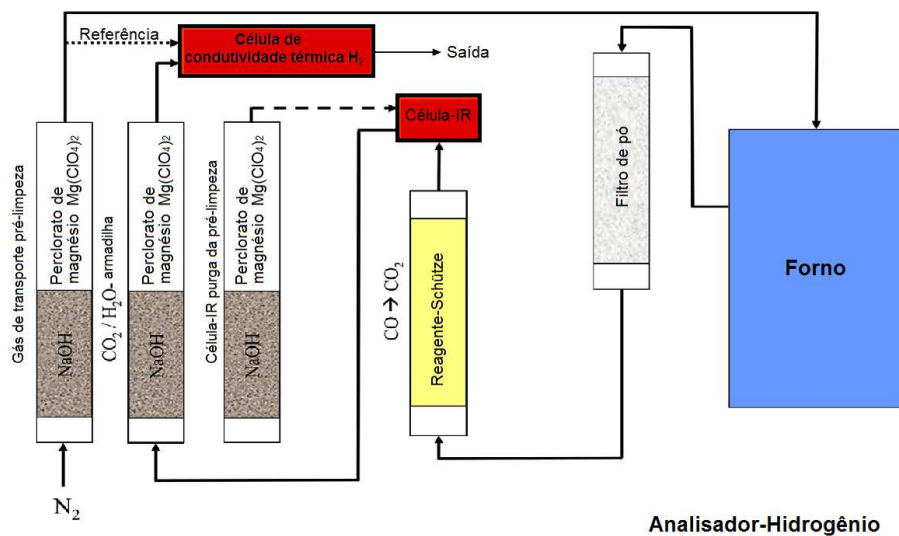
Figura 27- Setup experimental utilizado para a realização dos ensaios de tração em meio corrosivo com proteção catódica.



3.1.12- Teor de hidrogênio por dessorção térmica

Todas as medições foram realizadas utilizando um analisador de gases G8 GALILEO ON/H com um forno externo acoplado IR07 da BRUKER (figura 28), ambos utilizam um detector de condutividade térmica (DCT) para a análise da concentração (ppm) de hidrogênio total e difusível.

Figura 28- Fluxograma esquemático do princípio de funcionamento do analisador de gás.



Fonte: Adaptado de (MERZLIKIN et al., 2014).

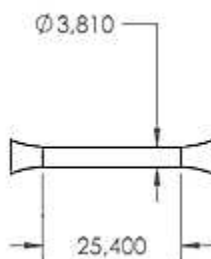
O esquema apresentado na figura 28 ilustra o fluxo percorrido pelo gás no equipamento quando uma amostra é aquecida no forno liberando o gás a ser analisado que é arrastado pelo gás transportador inerte (N₂) até o DCT onde é determinado o seu conteúdo baseado na diferença de condutividade térmica entre os gases.

Desta maneira, o hidrogênio difusível (HD) foi determinado pelo método de dessorção isotérmica conforme apresentado por S. Brauser (BRAUSER; KANNENGIESSER, 2010), após o carregamento da amostra com hidrogênio a partir da polarização catódica. A análise por dessorção térmica foi feita de acordo com os parâmetros avaliados neste trabalho descrito na seção 3.1.6. As amostras têm dimensões conforme figura 29, estas foram limpas com acetona sob vibração ultrasônica em seguida lavada com água destilada, álcool e secas com jato de ar. Após isto foram posicionadas na câmara de tubo de quartzo e analisadas isotermicamente a 400 °C por 1260 segundos, conforme a norma ISO 3690:2012 (ISO 3690, 2012). Pela integração do pico de dessorção térmica aplicando no fator de calibração do equipamento é possível obter o teor de hidrogênio difusível, conforme é calculada para cada amostra através do software de análises de acordo com a equação 14.

$$H \left[\frac{\mu g}{g} \right] = I \times F \times M \quad (14)$$

Onde I é a integração da área abaixo do pico correspondente ao sinal do detector em volts vs. tempo, F é o fator de calibração em amperes por micrograma (A/μg) e M é a massa da amostra em gramas (g).

Figura 29 - Dimensões da amostra para análise de hidrogênio difusível por dessorção térmica.



Após a retirada do hidrogênio difusível foi determinado o teor de hidrogênio residual nas amostras, seguindo a equação 15 (DEPOVER, 2011). A amostra foi fundida (~1600°C) em um cadinho de grafite e extraído o elemento a ser quantificado por volume de material. A análise

foi realizada sequencialmente após a medida do hidrogênio difusível a fim de verificar o resíduo do elemento na amostra que possivelmente está preso em armadilhas de alta energia.

$$H_T = H_R + H_D \quad (15)$$

Onde:

H_T é o hidrogênio total;

H_R é o hidrogênio residual;

H_D é o hidrogênio difusível.

3.1.13- Análise fractográfica

Após os ensaios de tração, os CPs rompidos foram lavados com álcool, secos com jato de ar frio, embalados e armazenados em um dessecador com sílica-gel até a sua observação. A avaliação da superfície de fratura dos CPs submetidos aos ensaios de tração nos diversos meios foi feita através de microscopia eletrônica de varredura, utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo Zeiss EVO MA10 no LAMEF-UFRGS. A partir desta análise visou-se obter informações sobre o modo de fratura e sobre os micromecanismos envolvidos na fratura do material nas diferentes condições. Também foi realizada a técnica espectroscopia de energia dispersiva (EDS), como complementar ao DRX na análise das partículas depositadas na superfície dos CPs ao longo do tempo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- CARACTERIZAÇÃO DO AISD

Nesta seção são apresentadas as informações do aço inoxidável superdúplex, tais como espaçamento interaustenítico, percentual de fases presente e dureza do material.

4.1.1- Espaçamento interaustenítico

A figura 30 apresenta imagens micrograficas das regiões utilizadas para medidas do espaçamento interaustenítico dos aços inoxidáveis ferrítico-austeníticos superdúplex a difusividade do hidrogênio e o grau de fragilização dependem do teor, volume e tamanho dos grãos da austenita. O espaçamento da austenita pode desempenhar um papel importante, pois esta fase atua como uma armadilha eficaz para o hidrogênio nos metais (DEPOVER, 2011).

Figura 30 - Exemplo de imagens utilizadas durante o cálculo do espaçamento interaustenítico do superdúplex, sendo apresentadas em a) micrografia em preto e branco; b) imagem com linhas pretas perpendiculares à direção de laminação; c) trechos das linhas pretas que cortam as lamelas de ferrita, cujos comprimentos fornecem o espaçamento médio interaustenítico na micrografia.



Foram realizadas medições do espaçamento interaustenítico e determinado o valor médio dentro de um intervalo de confiança de 95%, representado por $\bar{X} \pm IC95\%$, e determinação da acurácia relativa (% AR), que indica o erro das medidas, para que fosse possível analisar a distribuição das fases α e γ na microestrutura. A tabela 8 apresenta o valor médio obtido para cada região medida do espaçamento interaustenítico no AISD.

Tabela 8- Espaçamento interaustenítico do superdúplex.

Amostra	Média (\bar{X}) e desvio padrão (S) do espaçamento interaustenítico (μm)	%AR
UNS S32750	10,18 \pm 1,69	20,63

O aço inoxidável superdúplex apresenta um espaçamento interaustenítico médio de 10,18 μm , estando dentro do limite máximo de 30 μm estabelecido pela prática DNV-RP-F112 (VERITAS, 2008). Considerando que na resistência à fratura, o espaçamento interaustenítico menor preferencial, uma vez que as ilhas são capazes de bloquear o avanço da trinca de clivagem durante a propagação de fratura, dependendo do tamanho de trinca e nível de tensão. É favorável que se tenha uma menor trajetória livre para a propagação da fratura, representada pela fase ferrita, no material. De acordo com a norma DNV-RP-F112 (VERITAS, 2008), quanto mais curto o espaçamento entre fases maior a resistência ao HISC.

O resultado do espaçamento interaustenítico apresentou elevada acurácia relativa de 20,63%, estando superior ao máximo estipulado pela norma DNV-RP-F112 (VERITAS, 2008), que deve ser menor que 10%, mostra que existe uma heterogeneidade microestrutural do material observada na distribuição de γ , diferentes morfologias e tamanhos, como pode ser observado na micrografia do aço inoxidável superdúplex, figura 24.

4.1.2- Percentual de fases ferrita e austenita

A tabela 9 apresenta os percentuais e os desvios encontrados no aço inoxidável superdúplex estudado neste trabalho.

Tabela 9- Percentual de fase ferrita e austenita no aço superdúplex.

Fases	Fração de fase (%)
Ferrita (α)	53,8 \pm 1,5
Austenita (γ)	46,2 \pm 1,8

A microestrutura apresentada pelo AISD apresentou um equilíbrio entre as fases austenita (46,2 %) e ferrita (53,8 %), sendo a austenita disposta na forma de ilhas alternadas em matriz ferrítica. A quantificação das fases presentes no material desempenha um papel importante na compreensão do comportamento em ambientes contendo hidrogênio quanto maior o teor de ferrita, mais acentuada é a fragilização por hidrogênio, sendo necessário o controle da fração volumétrica entre as fases principalmente durante os processos de soldagem. Este efeito é evidenciado com a propagação preferencial de trincas na fase ferrita e retida no limite de fases ferrita-austenita (região mais dúctil), com o aumento da concentração de hidrogênio a fase austenita tem uma redução da sua resistência a propagação da trinca (ELHOUD; RENTON; DEANS, 2010).

4.1.3- Caracterização de dureza

Os ensaios de dureza foram realizados em escala Vickers com carga 0,2 Kgf em corpo de prova com superfície polida. A tabela 10, apresenta o valor médio e seu respectivo desvio para 10 medidas no material bifásico, avaliado ao longo da sua superfície transversal do corpo de prova do AISD. Em termos gerais, a suscetibilidade ao trincamento induzido pelo hidrogênio de uma microestrutura aumenta com o aumento da dureza (ou resistência) do material (DAVIDSON et al., 1997).

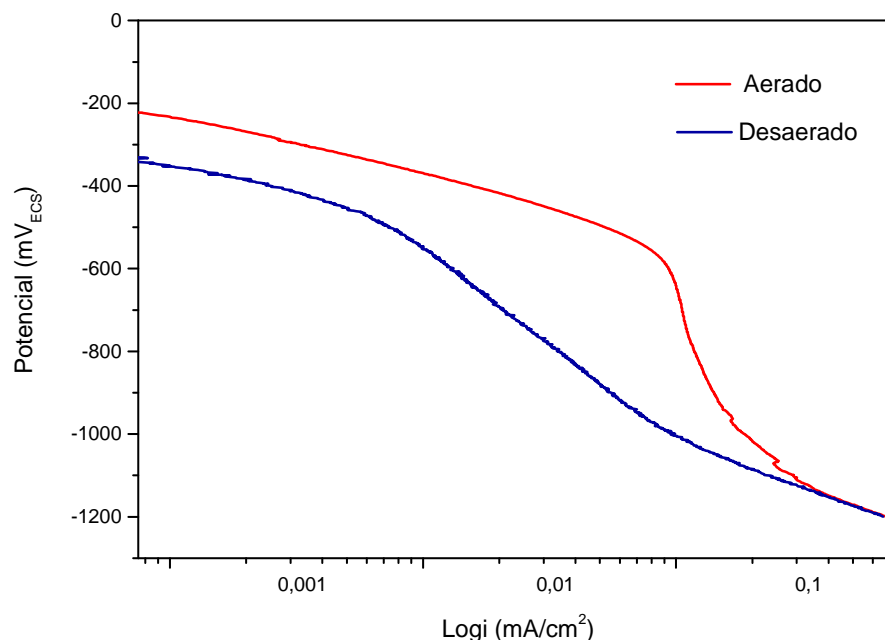
Tabela 10- Dureza do material estudado.

Material	Dureza Vickers (VH 0,2)
UNS S32750	285,7 ± 6,70

4.2- POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA CATÓDICA

A técnica de polarização potenciodinâmica catódica tem como objetivo medir a corrente resultante da variação de potencial. A aquisição de corrente fornece o perfil da curva de polarização influenciada pelo potencial catódico aplicado e as variáveis do eletrólito (NaCl 3,5% tamponada com ácido acético 0,2 M e acetato de sódio 0,2M) com e sem presença de oxigênio à temperatura ambiente, como se pode verificar na figura 31.

Figura 31- Polarizações potenciodinâmicas catódicas do aço inoxidável superdúplex em meio NaCl 3,5% tamponado sob condições aerado e desaerado.



A partir da figura 31, observa-se uma diminuição do potencial de circuito aberto de - 220 mV vs ECS para - 320 mV vs ECS quando a condição do eletrólito muda de aerado para desaerado. Este comportamento é esperado, pelo fato de não existir a reação catódica de redução do oxigênio existente no ar atmosférico, diminuindo a corrente catódica total, o que conseqüentemente leva a diminuição do E_{corr}/OCP . Tendo em vista também, que a redução do teor de oxigênio dissolvido no eletrólito durante a desaeração leva a uma menor estabilidade do filme passivo no aço o que reflete um decaimento do potencial de circuito aberto.

Além disso, as diferenças significativas nas curvas demonstram a forte influência do oxigênio no comportamento do material em regime catódico. O sistema aerado apresentou uma região típica de controle por transferência de massa na faixa de potenciais entre - 550 mV e - 1000 mV, caracterizado pela presença de uma corrente limite de oxigênio. Por outro lado, quando o eletrólito encontra-se na condição desaerada, não observam-se sobrepotenciais de difusão no sistema, e sim um comportamento linear de polarização por ativação. É possível, contudo, observar uma mudança de inclinação não esperada para potenciais em torno de - 1000 mV, possivelmente associada a oxigênio residual obtidos pela reação da água ($2 H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2 OH^-$) e a instabilidade do filme passivo do aço.

Ao se aplicar a proteção catódica durante os ensaios de hidrogenação, a energia de ativação necessária para que a reação de redução de hidrogênio ocorra na superfície do aço inoxidável superdúplex se manifesta na forma de um sobrepotencial. Observa-se que, em função do sobrepotencial por difusão adicional originado do controle por transferência de massa no sistema aerado, para sobrepotenciais na faixa daqueles aplicados em proteção catódica a magnitude da corrente catódica é muito maior. Na solução aerada, portanto, a reação de redução de oxigênio tem um papel muito importante no balanço das reações redox, levando a uma inibição da reação de redução do hidrogênio e, conseqüentemente, diminuindo a probabilidade de absorção de hidrogênio pelo material. Barth e Troiano (BARTH; TROIANO, 1972) mostraram que, em um aço 1045 sob sobrepotencial catódico de 500 mV, a permeabilidade de hidrogênio sob regime desaerado foi uma ordem de grandeza maior que o mesmo sistema em solução aerada. Ainda, a redução do sobrepotencial aplicado levou a permeabilidade cair a próximo de zero no sistema aerado enquanto, no sistema livre de oxigênio, observou-se certo nível de permeação mesmo sob sobrepotenciais levemente catódicos.

Para valores muito elevados de sobrepotencial, a cinética da reação de redução de hidrogênio é muito maior que a de oxigênio, reduzindo a influência deste último no comportamento catódico do material, o que acarreta em uma diminuição da diferença entre as correntes desenvolvidas no sistema aerado e desaerado, contudo, para estes sobrepotenciais ($\eta_c > -1000$ mV) o material entra em regime de superproteção, sendo conhecido o efeito deletério do hidrogênio.

4.3- PRÉ-HIDROGENAÇÃO

A presença do hidrogênio no material é um pré-requisito fundamental para ocorrer o HISC (GANGLOFF; SOMERDAY, 2012). Assim, para uma estimativa da difusividade e solubilidade do hidrogênio no AISD estudado neste trabalho, foi realizado o método proposto por Devanathan e Stachurski (DEVANATHAN; STACHURSKI, 1964). A técnica consiste em realizar o carregamento eletrolítico catódico, induzindo a ocorrência das reações de hidrogênio na superfície do corpo de prova (CP) sob tensão estática no regime elástico até o seu limite de saturação que ocorre quando o hidrogênio ocupa todos os sítios disponíveis das armadilhas reversíveis e irreversíveis e a concentração na rede alcança o seu limite de solubilidade. O método de carregamento eletrolítico com hidrogênio utilizado foi galvanostático e o potencial

catódico foi medido até atingir a saturação dos CPs, a densidade de corrente constante foi de -1 mA/cm^2 . O potencial resultante da corrente aplicada, segundo alguns autores, refere-se a atividade do hidrogênio na interface eletrolito/metálico (FIGUEROA; ROBINSON, 2010). Dessa forma, o efeito da pré-hidrogenação aplicada foi avaliada através de testes de resistência mecânica dos CPs e o índice de fragilização foi obtido para cada condição testada no material.

4.3.1- Pré-hidrogenação sem carregamento mecânico

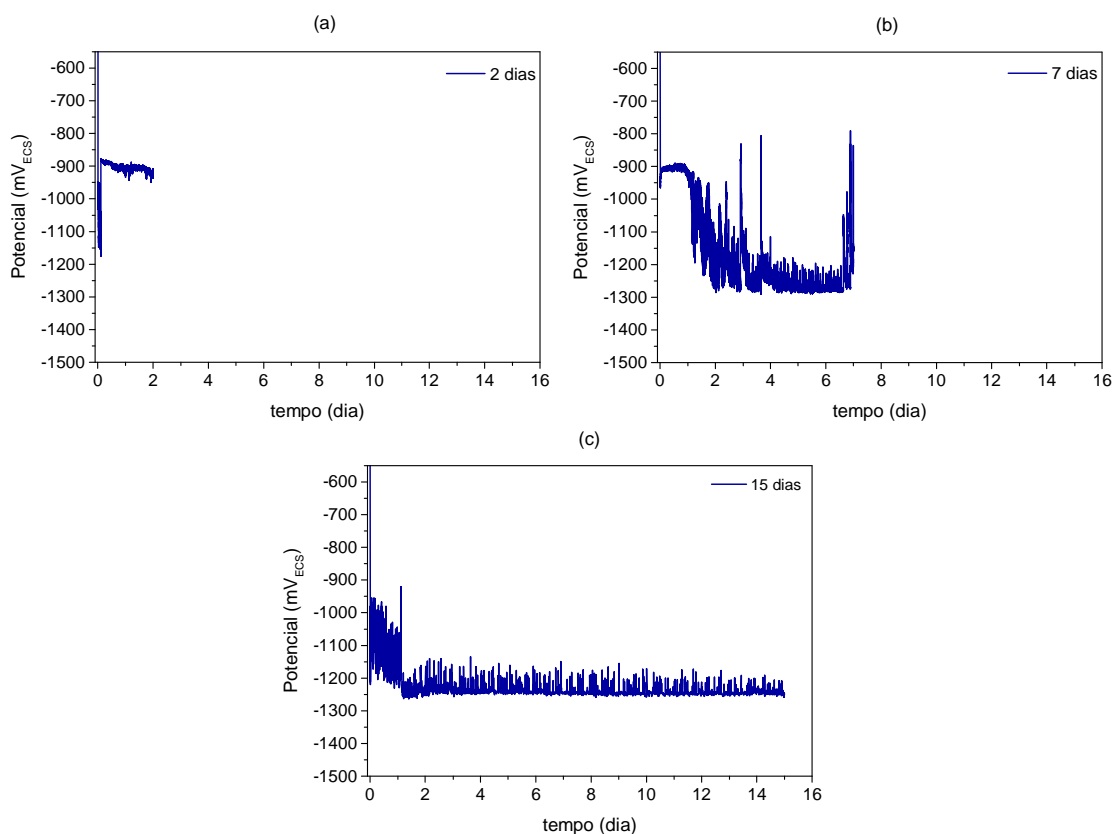
O AISD foi pré-hidrogenado sem carregamento mecânico durante os períodos de 2, 7 e 15 dias, sob densidade de corrente catódica constante de -1 mA/cm^2 . Para o efeito comparativo foi avaliado o CP sem pré-hidrogenação para evidenciar o efeito desse processo na fragilização do aço. Os resultados das cronopotenciometrias medidas durante o carregamento com hidrogênio seguido da tração em BTD do material para diferentes tempos estão apresentados na figura 32, onde podemos observar o comportamento do potencial catódico ao longo do tempo de pré-hidrogenação do AISD na densidade de corrente constante. O potencial se move do OCP (*open circuit potential*) de aproximadamente -300 mV para potenciais mais negativos até estabilizar de modo que varia conforme muda a relação de concentração de H/H^+ na superfície do eletrodo de trabalho. O potencial é dependente do tempo e está relacionado ao gradiente de concentração de hidrogênio na interface eletrodo-eletrólito descrito pela segunda lei de difusão de Fick (FIGUEROA-GORDON, 2005).

Neste caso, é possível comparar as características de transporte de hidrogênio em diferentes períodos de proteção catódica usando uma técnica eletroquímica comum. Consequentemente, a figura 32 foi considerada para visualizar as diferenças na resposta do AISD ao método de carga de hidrogênio galvanostático, onde mudanças no potencial com o tempo são representadas.

Primeiramente, pode ser observado que o potencial de redução (E_{H/H^+}) é muito mais negativo para tempos maiores de pré-hidrogenação (figura 32 b e c) do que para tempos menores (figura 32 a) sob condições equivalentes de densidade de carga de hidrogênio. Considerando que a aplicação de um fluxo de corrente constante produz a passagem de um fluxo constante de hidrogênio móvel através da interface eletrólito-aço, (WEN et al., 1981) acredita-se que os diferentes potenciais encontrados nos tempos estimados estão associados

com a condição da superfície do eletrodo de trabalho e o tempo de equilíbrio das reações na superfície do aço.

Figura 32- Pré-hidrogenação por cronopotenciometria sem tensão mecânica: a) 2 dias; b) 7 dias e c) 15 dias.



Inicialmente, a resposta potencial com o tempo mostra uma relação de decréscimo, a qual depende de maneira notável dos diferentes fatores da difusividade do hidrogênio no aço, representada na equação 16.

$$C_s - C_0 = \frac{2I}{zFS} \left(\frac{t}{\pi D} \right)^{1/2}; \text{ se } t \ll L^2/D \quad (16)$$

Onde, z é a carga do elemento de difusão, I é a corrente aplicada, t é o tempo, F é a constante de Faraday, S e L são a área superficial e espessura da amostra, respectivamente, D é o coeficiente de difusão do material.

A tabela 11 apresenta os potenciais, média e desvio padrão, densidade de corrente e tempo de pré-hidrogenação, obtidos na cronopotenciometria.

Tabela 11- Média e desvio padrão dos potenciais obtidos na cronopotenciometria sem carregamento mecânico durante o período de pré-hidrogenação.

Tempo de pré-hidrogenação	Potencial (mV)	Densidade de corrente (mA/cm²)
2	-909 ± 37,52	-1
7	-1.166 ± 137,87	-1
15	-1233 ± 44,92	-1

Observa-se que, ao longo do tempo, há um aumento do potencial médio (tabela 11), e da mesma maneira, inicialmente no segmento do gráfico é visualizado um profundo decaimento de potencial como resposta da aplicação da corrente catódica, que se torna evidente para maiores tempos de pré-hidrogenação (7 e 15 dias, figura 32). É plausível considerar este efeito, uma vez que a difusividade do hidrogênio (taxa de reações catódicas) diminui ao longo dos períodos de carregamento catódico nas condições estudadas no trabalho. Se valores menores de difusão de hidrogênio forem substituídos na equação 16, maiores mudanças no potencial devem ser produzidas na célula eletroquímica, conforme mostra a figura 32 b e c.

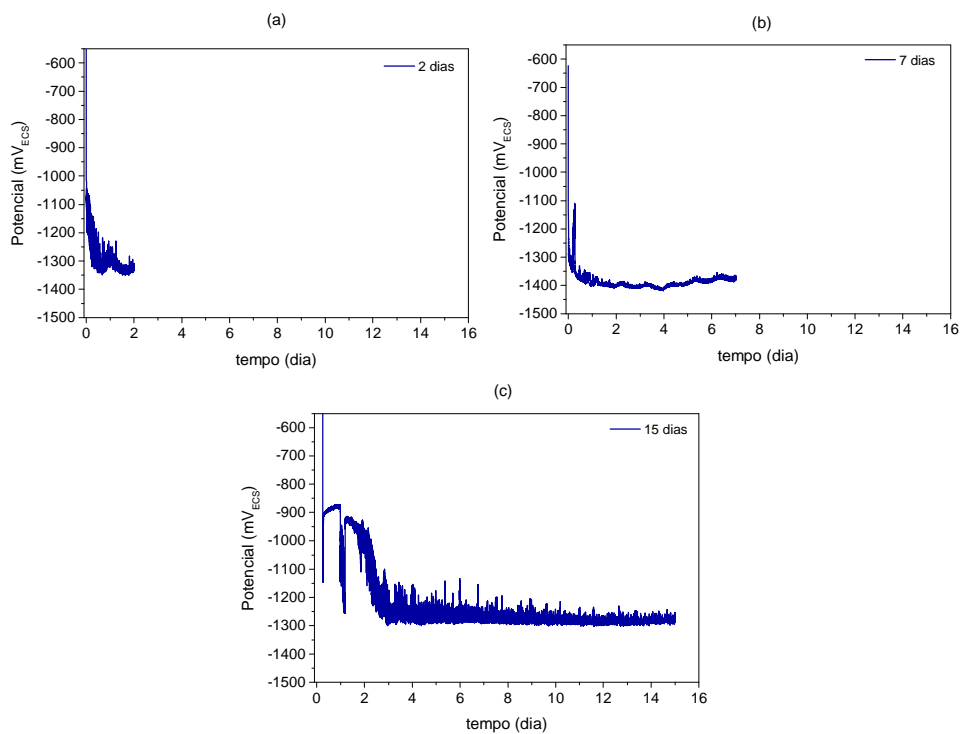
Nos períodos de 7 e 15 dias, a tendência registrada está associada a mudanças no potencial do eletrodo de trabalho à medida que a concentração de hidrogênio aumenta dentro do material (SUNDARAM et al., 2000; WEN et al., 1981). Para 2 dias, observou-se menor alterações no potencial (tabela 11). Esta diferença é provavelmente o resultado de pouco hidrogênio ter sido absorvido pelo período de 2 dias de pré-hidrogenação do que no período de 7 e 15 dias durante o carregamento galvanostático.

A implicação prática da característica de baixo transporte de hidrogênio no período de 2 dias é evidente em relação aos períodos de 7 e 15 dias de pré-hidrogenação. Consideravelmente, menor taxa de permeação de hidrogênio no AISD, e isto pode contribuir para os seus menores níveis de fragilização por hidrogênio que serão visualizados nos testes BTM posteriormente. Portanto, foi observado que algumas condições de superfície como formação de bolhas adsorvidas por longo tempo e/ou partículas depositadas na superfície do CP, além da baixa cinética das reações de redução na superfície, restringiriam o transporte de hidrogênio através do material, reduzindo sua suscetibilidade a falhas retardadas devido ao hidrogênio que não é absorvido pelo material.

4.3.2- Pré-hidrogenação com 70% da tensão de escoamento do AISD.

Este estudo foi realizado no domínio elástico, onde o volume parcial molar do hidrogênio aparente pode ser afetado pela tensão hidrostática. Comumente, os metais são usados sob o domínio elástico ($< 0,2\%$) no maior número de aplicações industriais. Conseqüentemente, este estudo relata a ação de um estado de tensão na solubilidade, difusão e aprisionamento de hidrogênio nos comportamentos mecânicos relacionados à elasticidade e micro-plasticidade do aço (FRAPPART et al., 2010). Com o intuito de avaliar essa característica dos materiais relacionados a aplicações sob proteção catódica, o AISD foi polarizado catodicamente em diferentes tempos sob carregamento mecânico estático de 70% (420 MPa) da tensão de escoamento do material, com isto se obteve os gráficos de cronopotenciometria para cada período apresentados na figura 33.

Figura 33- Pré-hidrogenação por Cronopotenciometria com 70 % da tensão de escoamento do AISD aplicada:(a) 2 dias (b) 7 dias e (c) 15 dias.



A tabela 12 apresenta os valores de potenciais, média e desvio padrão, densidade de corrente e tempo de pré-hidrogenação obtidos na cronopotenciometria com amostra submetida a 70% da tensão de escoamento do AISD.

Tabela 12- Média e desvio padrão dos potenciais obtidos na cronopotenciometria com 70% da tensão de escoamento do AISD.

Tempo de pré-hidrogenação	Potencial (mV)vs ECS	Densidade de corrente (mA/cm²)
2	-1279 ± 50,22	-1
7	-1370 ± 45,27	-1
15	-1218 ± 160,88	-1

Tensões elásticas aplicadas influenciam a magnitude da concentração e permeação de hidrogênio na rede cristalina do material. Quando o metal é submetido a uma tensão elástica, pode acomodar mais hidrogênio intersticial devido à estrutura elasticamente expandida afetando a solubilidade de hidrogênio no aço (FRAPPART et al., 2012).

Portanto, foi realizado o processo de proteção catódica do AISD sob carregamento mecânico estático na região elástica da sua curva tensão *vs.* deformação, para verificar a existência do aumento da concentração de hidrogênio na rede cristalográfica do material, e também avaliar seus efeitos frente à redução de ductilidade do aço comparado ao mesmo processo sem carregamento mecânico. O resultado da cronopotenciometria com aplicação de 70% da tensão do escoamento do AISD, está apresentado na figura 33, onde se verifica o comportamento do potencial nos diferentes tempos de carregamento com hidrogênio, sob densidade de corrente constante. Inicialmente o potencial se comporta da mesma forma que os testes sem carregamento mecânico, conforme descrito no item 4.3.1.

Neste caso, pode ser observado que o potencial de redução (E_{H/H^+}) é mais negativo para todos os tempos de pré-hidrogenação (figura 33), diferente do o que foi observado no carregamento sem tensão mecânica (figura 32) sob a mesma densidade de carga de hidrogênio. No período de 15 dias de pré-hidrogenação foi verificado um aumento no desvio do potencial (-1218 ± 160,88, tabela 12), o que pode estar associado às condições de superfície da amostra criando uma certa resistência a passagem do hidrogênio pela diminuição de sítios ativos através de depósitos de partículas de platina contidas na solução oriundas do contra-eletrodo, como também foi observado nos valores de potenciais em 7 dias sem carga mecânica.

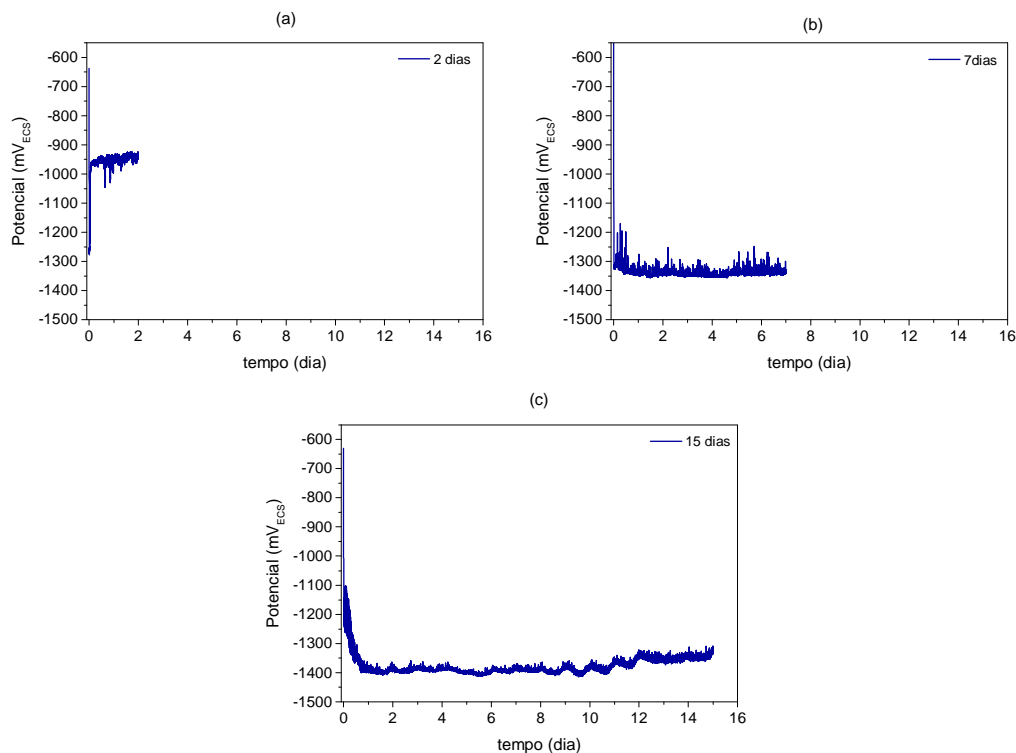
Portanto, com a aplicação da carga mecânica estática no processo de pré-hidrogenação do CP, houve um aumento no potencial no período de 2 dias mantendo os demais dias no mesmo

patamar considerando potencial médio e desvio. Tendo em vista isto, pode-se concluir que a aplicação de 70 % da tensão do escoamento do material na polarização catódica não aumentou a absorção de hidrogênio se comparado aos testes sem carga mecânica.

4.3.3- Pré-hidrogenação com 90% da tensão de escoamento do AISD.

A pré-hidrogenação com carregamento mecânico estático em 90 % (540 MPa) da tensão de escoamento do AISD, foi monitorada através da cronopotenciometria nos diversos tempos propostos. Certamente, os valores obtidos a partir desta técnica de corrente constante são mais propensos a explicar as diferenças na distribuição do hidrogênio no material (FIGUEROA-GORDON, 2005). Estes resultados suportam a visão de que a maior suscetibilidade à fragilização por hidrogênio do AISD para tempos e cargas maiores na pré-hidrogenação está fortemente relacionada à sua alta taxa de transporte de hidrogênio, que foi confirmada como sendo três ordens de magnitude maior do que em tempos e cargas menores, como pode ser visto nas medidas da concentração de hidrogênio. Neste ponto, é possível comparar as características do transporte de hidrogênio na ordem crescente de tempo em cada carga constante usando uma técnica eletroquímica comum. Consequentemente, a figura 34 foi considerada para visualizar as diferenças na resposta do aço ao método de carregamento de hidrogênio galvanostático com 90% (540 MPa) de tensão constante, onde as mudanças do potencial com tempo são representadas nas curvas.

Figura 34- Pré-hidrogenação por Cronopotenciometria com 90 % da tensão de escoamento do AISD aplicada:(a) 2 dias (b) 7 dias e (c) 15 dias.



A tabela 13 apresenta os potenciais, média e desvio padrão, densidade de corrente e tempo de pré-hidrogenação, resultantes da medida de cronopotenciometria com 90% da tensão de escoamento do AISD.

Tabela 13- Média e desvio padrão dos potenciais obtidos na cronopotenciometria.

Tempo de pré-hidrogenação	Potencial (mV)	Densidade de corrente (mA/cm²)
2	-959 ± 46,75	-1
7	-1328 ± 31,84	-1
15	-1369 ± 38,43	-1

É observado na tabela 13 e figura 34, que existe um aumento do potencial (em módulo) ao longo do tempo com menor desvio entre os diferentes tempos de pré-hidrogenação, onde é estabelecida a influência de carga mecânica ao longo dos tempos de pré-hidrogenação, como agente facilitador da absorção do hidrogênio no CP.

Na figura 34, pode ser visualizado uma redução expressiva da variação de potencial ao longo do tempo. O decaimento inicial até o potencial mais negativo como resposta da aplicação da corrente catódica, fica mais evidente na pré-hidrogenação por 15 dias, com um segmento de tempo de aproximadamente 24h , figura 34 c, após isto, a carga de hidrogênio entra no estado estacionário. Já nos dias de pré-hidrogenação restante decaem e estabilizam quase que instantaneamente a aplicação da corrente catódica. Tal decaimento está relacionado aos diferentes fatores da difusividade, segundo a equação 15.

O potencial de redução (E_{H/H^+}) é mais negativo para 7 e 15 dias de pré-hidrogenação ($-1328 \pm 31,84$ e $-1369 \pm 38,43$, tabela 13), enquanto que para 2 dias de pré-hidrogenação sofreu um aumento com o aumento do percentual de carga mecânica aplicada na amostra ($-959 \pm 46,75$). Com isto, uma maior absorção de hidrogênio nos maiores períodos de carregamento catódico com hidrogênio, caracterizando o alto transporte de hidrogênio nos períodos de 7 e 15 dias aumentando a sua taxa de permeação e intensificando a fragilização do aço se comparado a pré-hidrogenação nessas condições por 2 dias.

Portanto, o que se verifica com as cronopotenciometrias nos tempos de pré-hidrogenação é um aumento progressivo do potencial de equilíbrio da reação de redução com o tempo e carga mecânica aplicada. O aumento da variação no desvio-padrão entre os tempos de 7 dias sem carga mecânica e 15 dias com 70 % de carga mecânica pode estar relacionado com a adsorção de partículas na superfície do material visualizada durante os testes realizados nestes períodos.

4.3.4- Análise da partícula de platina depositada na superfície do AISD

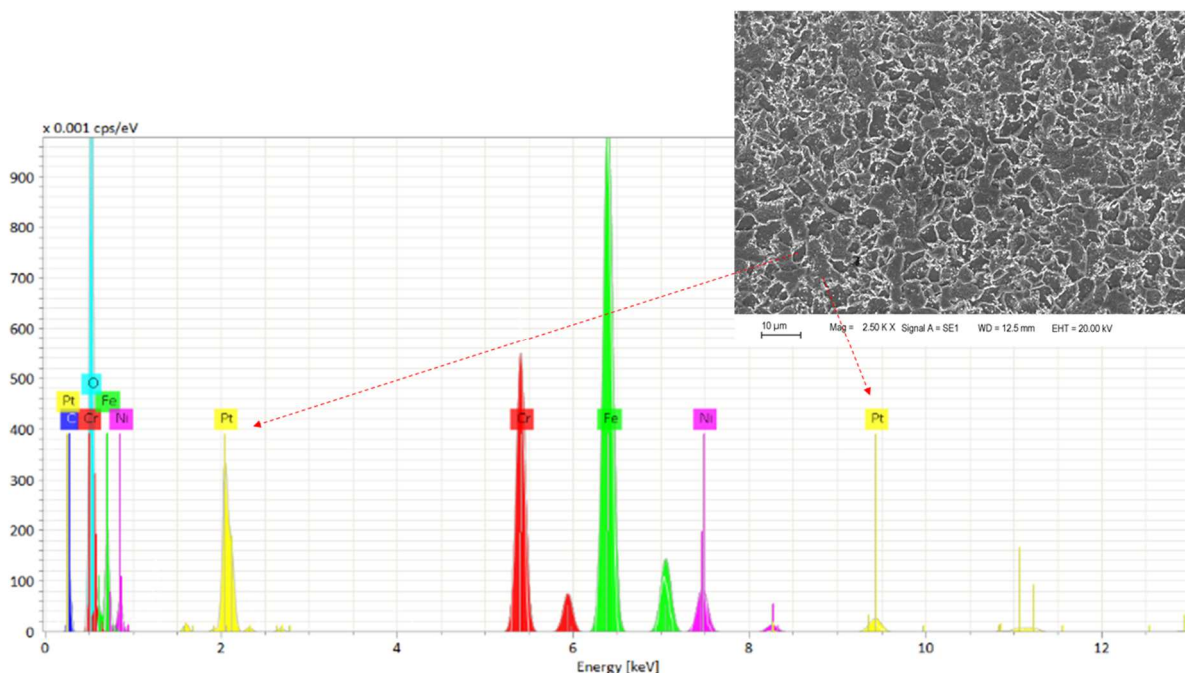
Ao longo da cronopotenciometria foram visualizados depósitos de partículas na superfície da amostra as quais foram caracterizadas através de alguns métodos analíticos que serão apresentados nessa seção.

4.3.4.1- Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Os resultados de varredura do EDS mostraram a presença de Platina (Pt) presente no espectro do EDS do AISD conforme mostra a figura 35, Figura 35 onde a platina é observada

em picos expressivos com relação aos demais elementos, que estão presentes na composição química do material como visto na tabela 5 de análise química.

Figura 35- EDS da superfície do AISD após polarização catódica por 15 dias, o eixo y representa o número de contagens por segundo, ou seja o sinal para cada elemento, enquanto que o eixo x representa o nível de energia para cada contagem.



A análise do EDS foi realizada com uma voltagem de aceleração de 20 kV, a composição original do material foi comparada com a composição da superfície, então os elementos diferentes identificados foram a Platina e o ferro. Os teores de oxigênio e carbono que aparecem no espectro podem indicar uma camada de óxido e contaminação orgânica, respectivamente, sendo que a amostra não estava protegida do oxigênio antes da análise e nem limpa o suficiente de qualquer contaminação, como forma de evitar a perda da camada formada.

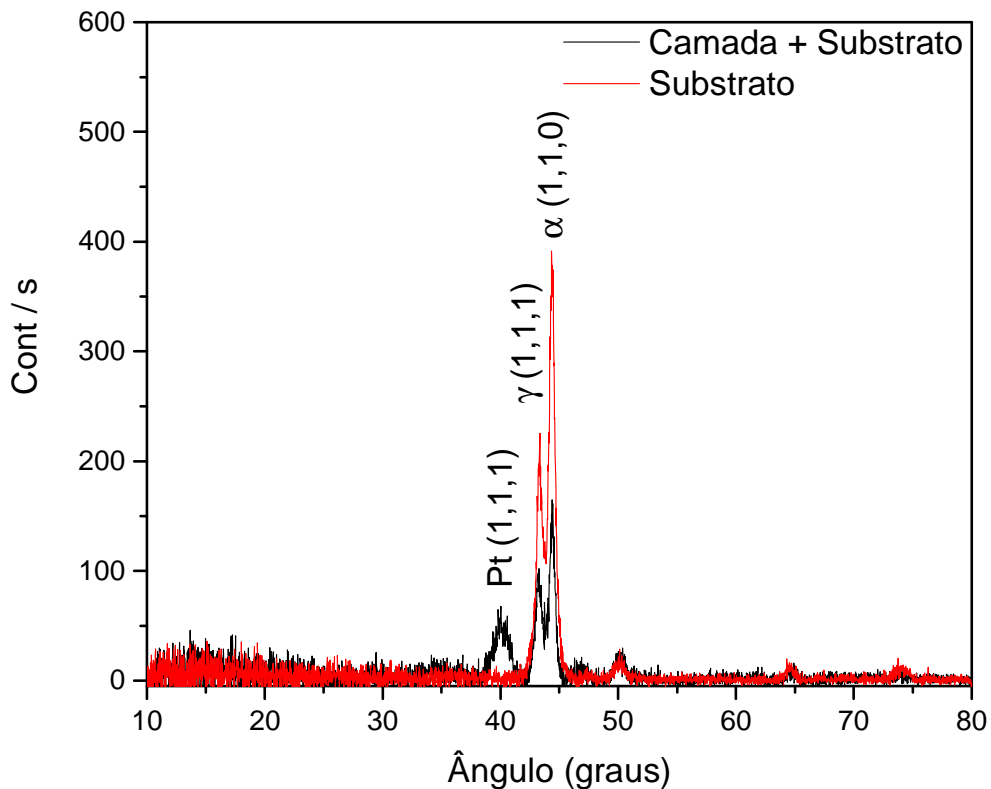
4.3.4.2- Difração de Raio X de ângulo rasante (DRX)

A figura 36 apresenta o difratograma de DRX para o AISD (substrato) antes e após sua polarização catódica (camada + substrato). Nesta figura, estão representados os planos que apresentaram os picos de difração mais intensos, sendo (111) para a fase γ e (110) para a fase α . No espectro do substrato com camada depositada pode ser visualizado o pico (1,1,1) correspondente a platina (Pt) e ferro (Fe), além de dois picos característicos correspondentes

à reflexão dos planos atômicos pertencentes às fases presentes no material ferrita e austenita mas com menor intensidade.

Os resultados comparativos de Raio X entre as amostras de AISD sem e com a camada de platina, estão apresentados na figura 36. A amostra que foi polarizada catodicamente resultou em mudança estrutural significativa. Pode-se observar as reflexões de fases γ exibem uma diminuição na intensidade e um aumento no parâmetro da rede. A reflexão adicional observada pode ser atribuída a Fe-Pt, que surge durante a polarização catódica do AISD, que também é visualizada nos picos do espectro de EDS. Para realização do processo de polarização catódica é usualmente utilizado como contra-eletródo a Pt, que tem como função realizar a troca de corrente elétrica com o eletrodo de trabalho mantendo o sistema estável (POPOV, 2015; ROBERGE, 2000; SHREIR, 2013), a qual foi aplicada no estudo. No entanto, a Pt pode dissolver a um potencial suficientemente oxidante como é relatado na literatura (VENEZUELA et al., 2017a, 2018).

Figura 36- DRX de ângulo rasante do AISD polarizado catódicamente.

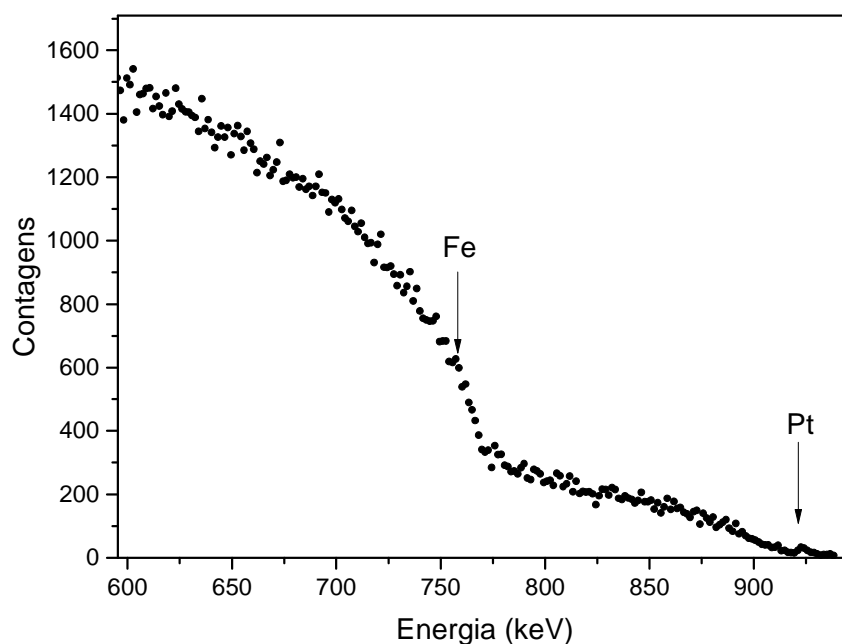


4.3.4.3- Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

Para determinação do elemento que compõe a partícula depositada nas amostras carregadas galvanostaticamente, foi realizada a análise de RBS para comparação dos resultados das análises anteriormente feitas. A figura 37 apresenta o espectro RBS das partículas depositadas na superfície da amostra.

Na figura 37, nota-se um pequeno pico próximo de 900 keV, logo após o decaimento da banda de Fe. Este pico corresponde a Platina (Pt) presente nas partículas depositadas no substrato, AISD. A alta dispersão observada no espectro, está atribuída as condições de superfície da amostra como rugosidade e ao depósito heterogêneo das partículas no substrato.

Figura 37- Espectro RBS das partículas depositadas no AISD polarizado galvanostaticamente por 15 dias.



4.4- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

A EIE foi realizada para investigar o comportamento das reações de interação do hidrogênio com a superfície do AISD no potencial catódico. Esse estudo foi motivado pela necessidade de uma melhor compreensão do mecanismo das reações catódicas na inserção do hidrogênio no metal. O fenômeno de fragilização por hidrogênio, que é induzida pelo processo

de proteção catódica dos aços submersos em meio marinho, produz defeitos ou trincas que pode levar ao rompimento da estrutura metálica. Então, como primeiro passo, a fim de entender os efeitos da superfície do AISD frente à redução do hidrogênio, foi estudada a interação entre o aço e hidrogênio produzido pelo processo de proteção catódica e caracterizado o comportamento das reações de evolução de hidrogênio através das medidas de impedância (LASIA, 2002).

O processo de medida da impedância polarizada catodicamente, ocorreu em uma célula padrão composta de três eletrodos em posição fixa: o de trabalho (AISD), contra-eletrodo de Pt e referência, que ficaram submerso em solução de NaCl 3,5% tamponada com acetato de sódio 0,2 M e ácido acético 0,2 M, com pH constante de 5,6. O AISD em contato com a solução é submetido ao potencial catódico de -1300 mV constante, e assim a reação de Volmer ocorre reduzindo um proton H^+ que é adsorvido na superfície do metal (M_{ad}). Nesse caso, duas reações ocorrem: a recombinação de dois átomos de hidrogênio adsorvidos formando o hidrogênio molecular que ao se acumular na superfície do aço surgem como bolhas escapando do metal ($Fe-H_{ads} + Fe-H_{ads} \longrightarrow 2Fe + H_2$) ou a descarga de um proton H^+ na superfície do aço formando um átomo de hidrogênio adsorvido ($H^+ + e^- + Fe \rightarrow Fe-H_{ads}$), conhecida por reação de Tafel, ou o hidrogênio entra no metal e se difunde pelas primeira e segunda leis de Fick. Assim, a inserção de hidrogênio e a evolução de hidrogênio como bolhas, coexistem na faixa de potencial catódico investigado (LASIA, 2014; SOMERDAY; SOFRONIS; JONES, 2009).

As curvas de Nyquist para cada intervalo de tempo estão apresentadas na figura 38. O perfil semelhante sugere que o mecanismo do processo eletroquímico em questão não muda com o tempo de imersão. Todos os diagramas de Nyquist mostram perfis achatados para o intervalo de frequência analisado como pode ser observado na figura 38. Tal comportamento se baseia em um arco capacitivo na região das mais altas frequências, segundo a tabela 14 em 71,96 Hz para 0, 2 e 7 dias, e em 37,27 Hz para 15 dias, que possivelmente está relacionado ao carregamento da dupla camada elétrica da camada mais barreira na superfície do eletrodo, e um segundo arco capacitivo associado a processos difusionais na interface metal/eletrólito (em 1,38 Hz para 0, 2 e 15 dias, em 0,01 Hz para 7 dias segundo tabela 14), os quais apresentam mudanças nos diferentes tempos que o AISD permaneceu sob proteção catódica a -1300 mV_{ECS}.

Figura 38- Diagramas de Nyquist para o AISD polarizado catodicamente sob potencial de -1300 mV_{ECS} em solução de NaCl3,5% tamponado com pH de 5,6 em diferentes tempos de imersão.

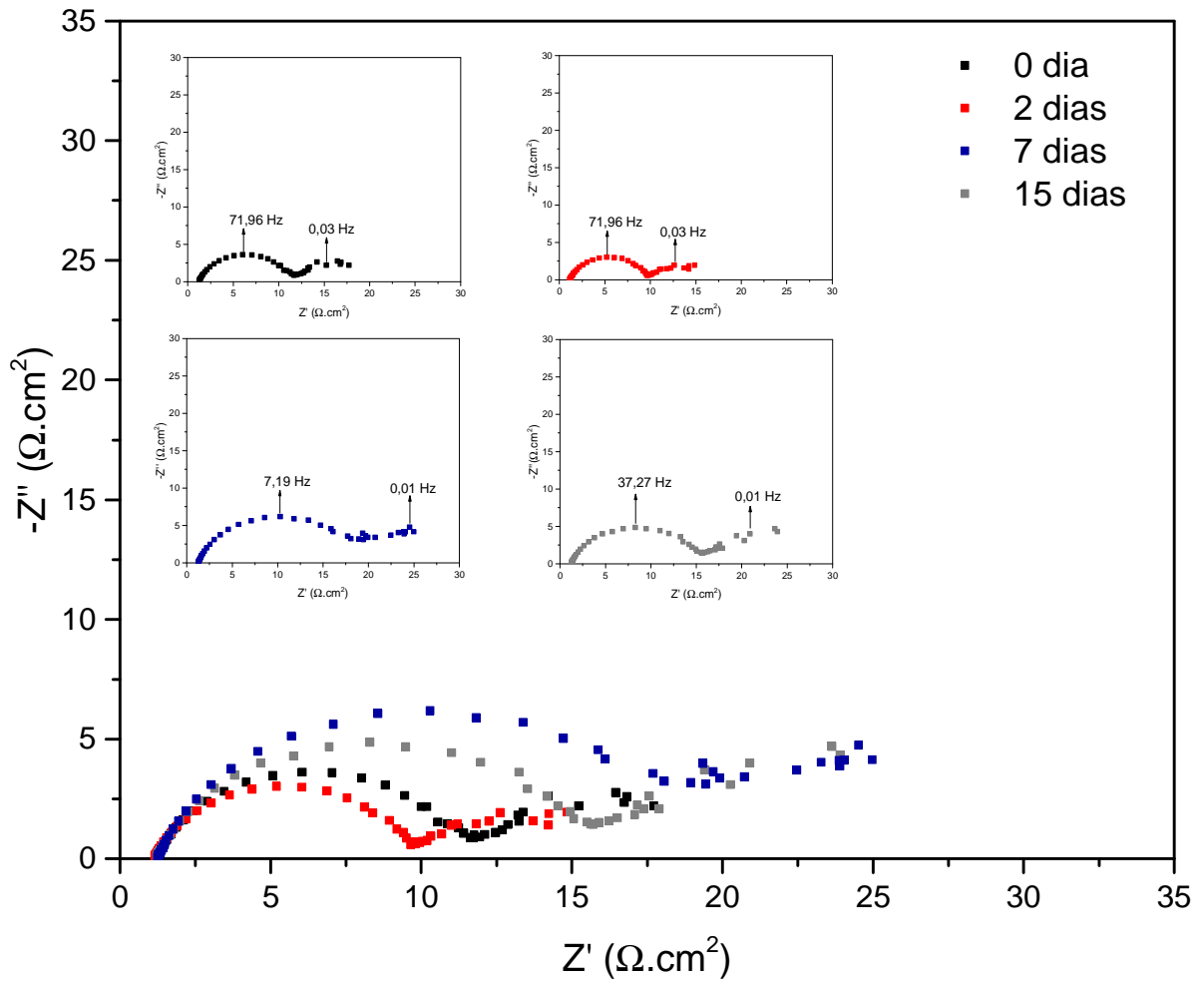
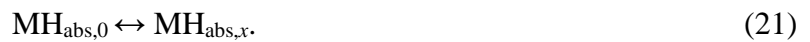
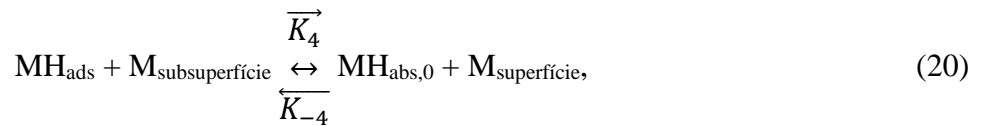
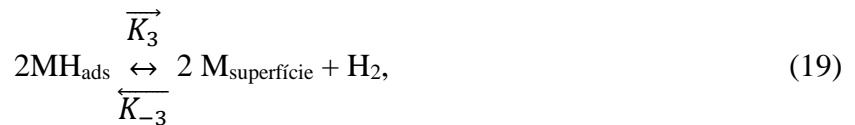
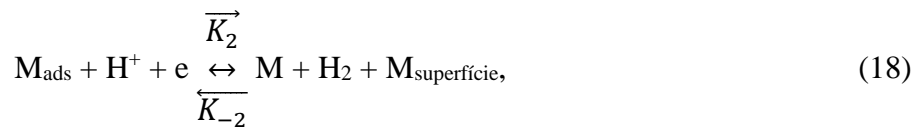
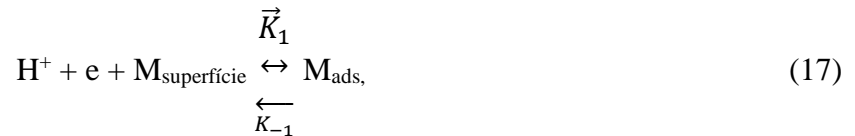


Tabela 14- Frequências do máximo de ângulo de fase associadas ao perfil do semicírculo do diagrama de Nyquist em diferentes tempos de imersão.

Tempo de pré-hidrogenação (dias)	Frequência associada a constante de tempo das altas frequências (Hz)	Frequência associada a constante de tempo das baixas frequências (Hz)
0	71,96	1,38
2	71,96	1,38
7	7,19	0,01
15	37,27	1,38

É comum o arco capacitivo na região das mais altas frequências seguido de um processo difusional relativamente resistivo aparecerem em sistemas com reações de evolução de hidrogênio na superfície do metal (BARD; FAULKNER, 2001; LASIA, 2014). O aspecto achatado com uma diminuição do máximo da pseudocapacitância pode ser o reflexo de um aumento na repulsão entre os átomos de H. É evidente que quanto mais negativo o valor do potencial menor é a resistência à transferência de carga (R_{tc}), no caso foi usado -1300 mV_{ECS} , que nos remete a um potencial suficientemente catódico para obter a saturação da superfície da amostra com hidrogênio, o qual está relacionado à evolução clássica de hidrogênio, e formação do hidrogênio molecular (H_2) na solução ao redor do eletrodo de trabalho. O estado estacionário é atingido quando a superfície coberta por hidrogênio adsorvido está na condição em que as taxas de adsorção e dessorção são iguais, que seguem de acordo com o mecanismo de reações de adsorção-absorção de hidrogênio durante a evolução de hidrogênio, conforme equações abaixo (LASIA, 2014).



Onde $\text{M}_{\text{superfície}}$ e $\text{M}_{\text{subsuperfície}}$ são os sitios vazios da superfície e subsuperfície. O hidrogênio absorvido se difunde para dentro do material.

A figura 39 apresenta os diagramas de Bode e fase obtidos nas medidas de impedância do AISD correspondente aos diversos tempos de polarização catódica. Os diagramas de Bode sugerem a presença de uma constante de tempo, um segundo máximo identificado na curva de

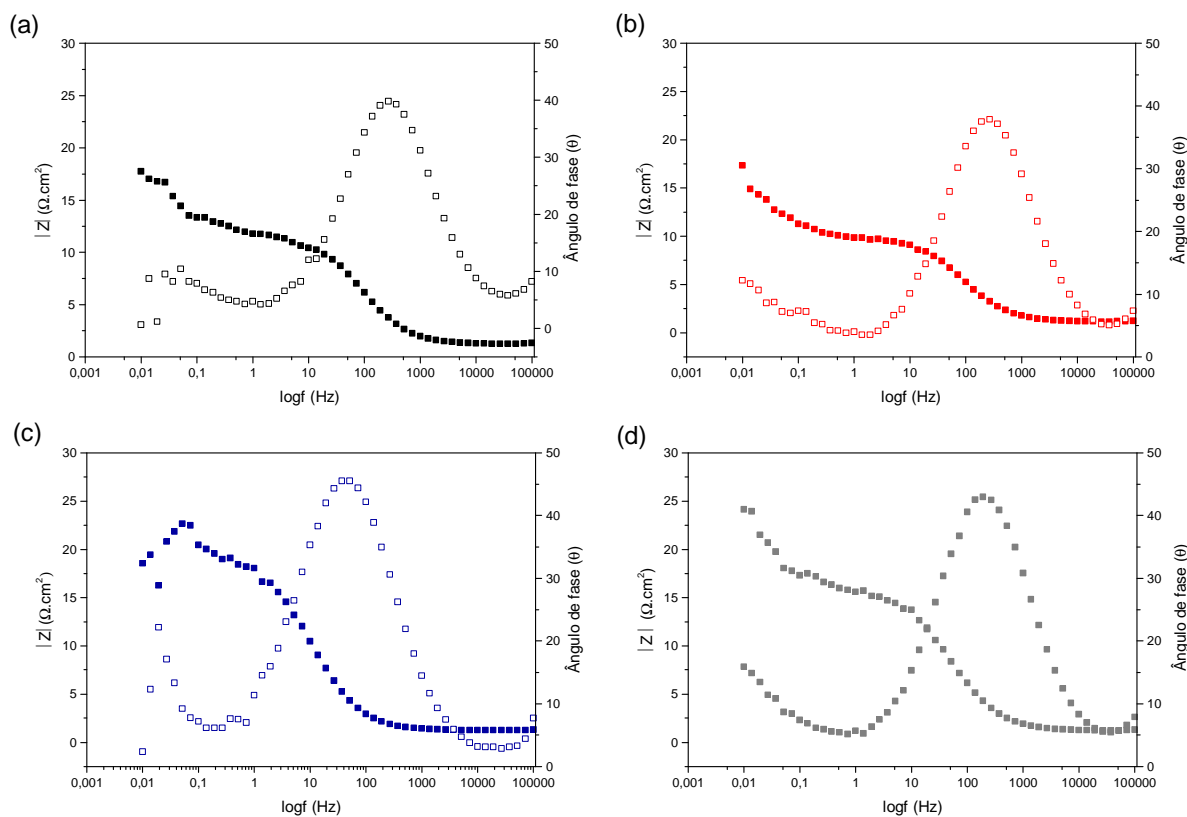
Bode do AISD para 7 dias de pré-hidrogenação (Figura 39 c) ocorreu em baixas frequências (entre 0,1- 0,01 Hz) e que não está associado ao processo de corrosão, pois está submetido a um potencial catódico, e possivelmente seja influência das partículas de Pt na superfície do aço.

Apenas para os períodos de 0 e 2 dias de pré-hidrogenação do AISD não é observado nenhuma distinção no processo nas regiões de altas e baixas frequências. Já para os períodos de 7 e 15 dias de pré-hidrogenação, na região das altas frequências, há um considerável deslocamento da frequência associada ao máximo do ângulo de fase, que se encontra em 7,19 Hz (7 dias) e 37,27 Hz (15 dias) enquanto que na região das mais baixas frequências percebe-se que a frequência associada ao máximo de ângulo de fase se mantém constante. Tal comportamento pode ser atribuído ao início da formação de Pt na superfície do AISD, como já relatado em pesquisas (VENEZUELA et al., 2017b, 2018).

Em 7 dias de hidrogenação é observado um comportamento diferente dos demais dias, o perfil dos arcos capacitivos apresenta um aumento dos diâmetros o que está associado com o aumento da resistência na interface metal/solução. Possivelmente, existe um espessamento da camada na superfície do eletrodo de trabalho, que está relacionado com o depósito de partículas de platina no AISD, configurando em bloqueio de sítios ativos na superfície do aço de diferentes topografias. O carregamento da camada barreira na região das altas frequências sofre um retardo de cerca de 10 vezes (71 Hz-2dias, 7 Hz-7dias) o que configura a presença de uma camada bastante heterogênea na superfície do eletrodo e conseqüentemente maiores tempo de relaxação das espécies tais como óxidos, platina e o hidrogênio (BARD; FAULKNER, 2001).

A modificação dos três valores de frequência associado aos máximos dos ângulos de fase para 7 dias de imersão, configuram uma mudança na cinética do processo de hidrogenação em relação aos tempos anteriores o que colabora com o que foi visualizado experimentalmente, compatível com o espessamento da camada de platina para este tempo de hidrogenação. Esta camada tornou-se já visível após cerca de 42 h no catódico com o avanço do tempo de polarização catódica houve um crescimento da camada tornando-se cada vez mais escura. O MEV da amostra (Figura 35) revelou uma estrutura porosa e dispersa. E não foram constatadas mudança da difusividade do hidrogênio, para tempos prolongados de pré-hidrogenação, indicando a falta de aprisionamento de hidrogênio e/ou *blister*, na camada formada.

Figura 39- Diagrama de Bode para o AISD polarizado catodicamente a $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em solução de $\text{NaCl } 3,5\%$ tamponado com pH de 5,6 em diferentes tempos de imersão.



Os Modelos de circuito equivalente que melhor descrevem as modificações eletroquímicas na interface metal/eletrólito durante o processo de pré-hidrogenação consistem em $[R_{\text{sol}}(R_{\text{AF}}CPE_{\text{AF}})]$ (sem pré-hidrogenação), $[R_{\text{sol}}(CPE_{\text{AF}}R_{\text{AF}})(CPE_{\text{BF}}R_{\text{BF}})]$ (2 dias de pré-hidrogenação), $[R_{\text{sol}}(CPE_{\text{AF}}R_{\text{AF}})(CPE_{\text{BF}}R_{\text{BF}})]$ (7 dias de pré-hidrogenação) e $[R_{\text{sol}}(R_{\text{AF}}CPE_{\text{AF}})]$ (15 dias de pré-hidrogenação), os quais estão representado na figura 40. O circuito consiste em R_{sol} que representa a resistência da solução para todos os tempos de pré-hidrogenação (0, 2, 7 e 15 dias). A R_{AF} representa a resistência associada a região das mais altas frequências, a qual esta associada a camada mais barreira na superfície do eletrodo que se modifica ao longo do tempo de pré-hidrogenação. Para 0 dias de imersão R_{AF} equivale a resistência da camada de óxido que recobre o metal e para 2, 7 e 15 dias de imersão equivale a camada de platina. A CPE_{AF} representa o elemento constante de fase associada as regiões das mais altas frequência que substitui a capacitância quando “n” é diferente de 0,9 (WALTER, 1986). Para 0 dias de imersão CPE_{AF} equivale ao elemento constante de fase da camada de óxido que recobre o metal e para 2, 7 e 15 dias de imersão equivale a camada de platina. A R_{BF} representa a resistência

associada a região das mais baixas frequências, a qual está associada a camada mais interna na superfície do eletrodo, geralmente relacionada a presença de porosidade e heterogeneidades e/ou descontinuidades da camada barreira. Para 2 e 7 dias de imersão R_{BF} equivale a resistência da camada de óxido que recobre o metal. CPE_{BF} representa ao elemento constante de fase associada as regiões das mais baixas frequências e representa a camada de óxido que recobre o metal para 2 e 7 dias de imersão.

Figura 40- Circuito equivalente para o AISD nas condições de pré-hidrogenação: (a) 0 dias; (b) após 2 dias; (c) após 7 dias e (d) após 15 dias.

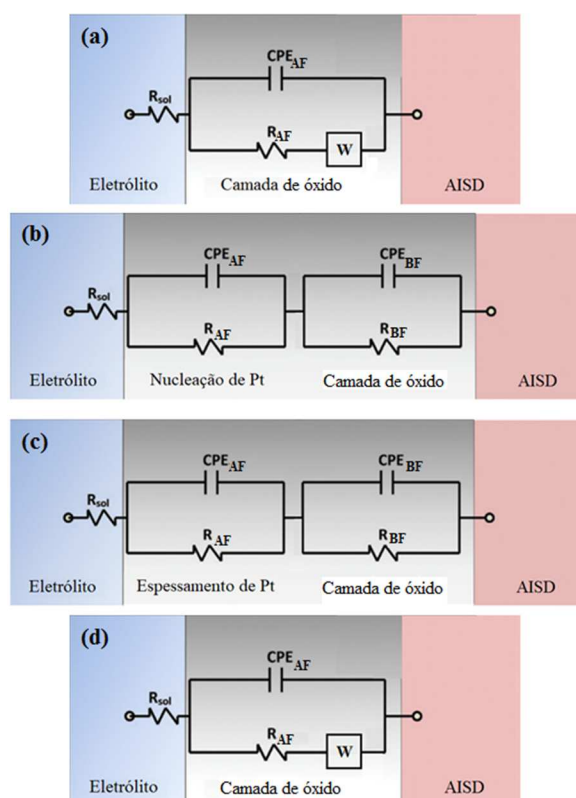
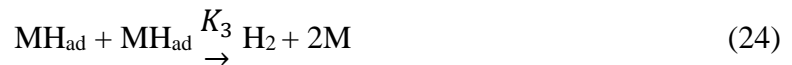
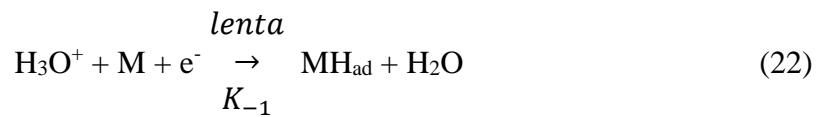


Tabela 15- Parâmetros de impedância eletroquímica do AISD com e sem carga de hidrogênio.

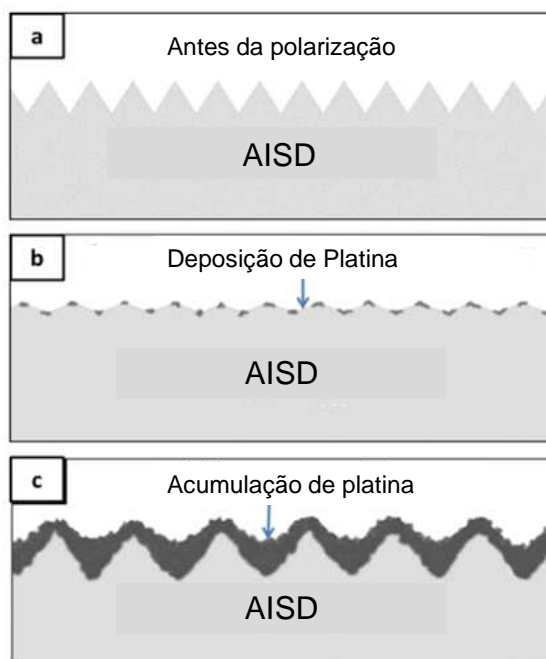
Tempo de pré-hidrogenação (dia)	CPE_{AF}					W ($Mho^{-1}.cm^{-2}.s^n$)	CPE_{BF}				
	R_{sol} ($\Omega.cm^2$)	($Mho^{-1}.cm^{-2}.s^n$)	n	R_{AF} ($\Omega.cm^2$)	σ_{AF}		($Mho^{-1}.cm^{-2}.s^n$)	n	R_{BF} ($\Omega.cm^2$)	σ_{BF}	
0	1,54	$7,8 \times 10^{-4}$	0,76	13,68	$1,07 \times 10^{-2}$	0,52	-	-	-	-	
2	1,45	$8,5 \times 10^{-4}$	0,77	11,13	$9,46 \times 10^{-3}$	-	0,40	0,79	7,56	3,024	
7	1,53	0,33	0,72	16,42	5,42	-	$8,5 \times 10^{-4}$	0,76	18,39	0,015	
15	1,56	$6,7 \times 10^{-4}$	0,78	12,75	$8,54 \times 10^{-3}$	0,35	-	-	-	-	

O modelo do circuito equivalente apresenta duas constantes a partir de 2 dias de polarização catódica. Resistência do eletrólito e resistência de transferência de carga em função do potencial aplicado (-1300 mV_{ECS}) que estão apresentados na figura 40 b e c. Inicialmente, a baixa resistência de transferência de carga poderia ser explicado pela ocorrência de duas reações, a oxidação do aço e a redução de hidrogênio. Em tempos mais longos, a resistência de transferência de carga diminuiu devido à redução de espécies de óxidos e prótons hidratados, de acordo com a sequência das reações em eletrólito ácido na superfície catódica (LASIA, 2002, 2014).



O mecanismo de nucleação e crescimento de partículas de Pt na superfície do AISD é sustentado durante a polarização de 2 para 7 dias. Inicialmente ocorre a nucleação com uma taxa baixa e substancialmente influenciada por efeitos da polarização preferencial de sítios ativos. Seguindo na etapa de nucleação, ocorre o início do crescimento das primeiras partículas formadas, simultaneamente com a deposição de novas partículas nos interstícios. Quando toda a superfície está recoberta por uma camada formada por partículas de Pt, esta começa a crescer através da espessura. Promovendo a formação de uma camada contínua formada por aglomerados ou grãos relativamente grosseiros e com aumento da rugosidade (FALCADE, 2014). A figura Figura 41 pode se verificar as etapas de deposição das partículas de Platina durante a polarização catódica do AISD.

Figura 41- Mecanismo de deposição de partículas de platina no AISD polarizado catodicamente.



4.5- TESTE MECÂNICO

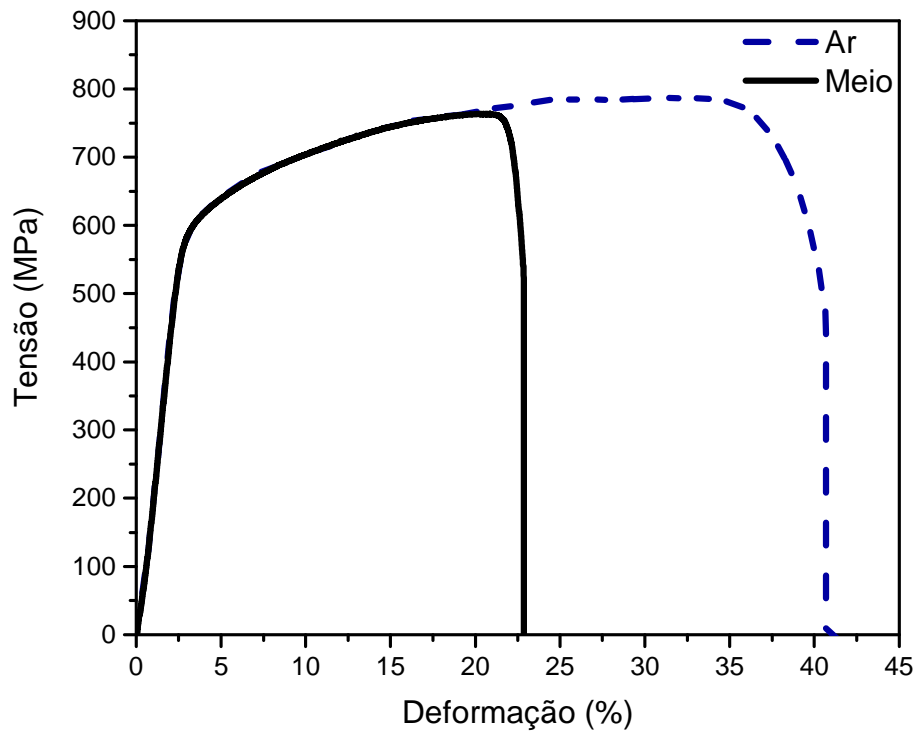
Esta seção apresenta-se dividida em dois conjuntos de análises, que inclui: avaliação mecânica do aço inoxidável superdúplex em testes de BTD e as análises fractográficas das amostras fragilizadas pelo hidrogênio. Os testes BTD foram divididos de acordo com o tempo de pré-hidrogenação que foram de 2, 7 e 15 dias em percentuais de carga mecânica estática aplicada no AISD durante o carregamento eletrolítico com hidrogênio, que ocorreu da seguinte maneira: sem carga, com 70 % e 90 % da tensão de escoamento do AISD.

4.5.1- Ensaios de tração de BTD sem pré-hidrogenação

Os ensaios de baixa taxa de deformação (BTD), para esta condição ocorreram ao ar e em solução de NaCl 3,5% tamponado, com acetado de sódio 0,2 M e ácido acético 0,2 M. A partir disso obteve-se as curvas correspondente ao teste realizado ao ar, onde pode-se verificar que as propriedades mecânicas especificadas por Gunn e Seitovirta (GUNN, 1997; SEITOVIRTA, 2013) (conforme descrito no item 2.4) para o aço inoxidável superdúplex UNS S32750 estão de acordo com o estabelecido na literatura. Já nos testes realizados em meio aquoso, com corrente catódica de -4 mA aplicada, é perceptível certa fragilização, isto é,

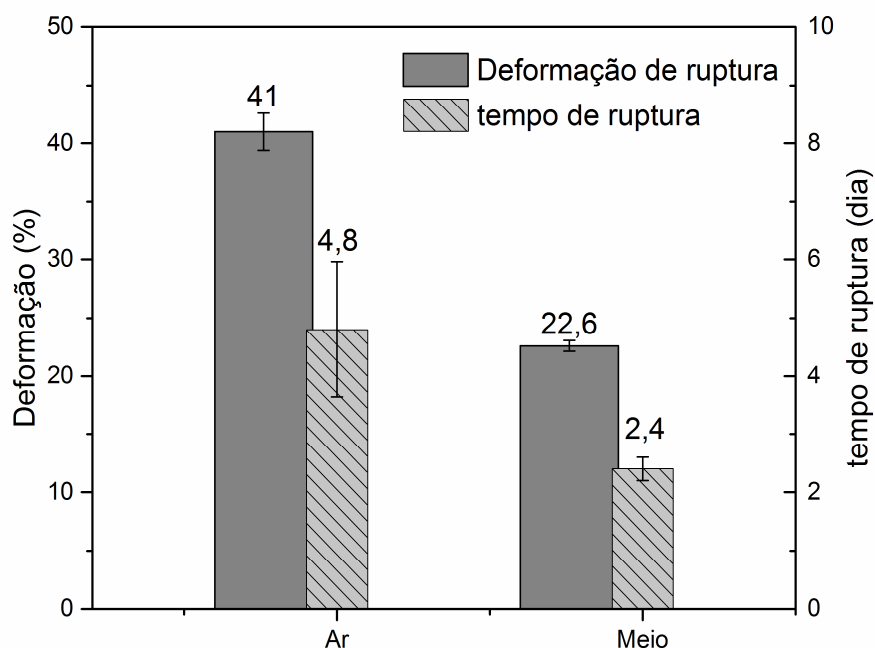
diminuição no alongamento em relação aos testes realizados ao ar, como pode ser observado nas curvas apresentadas na figura 42. Essa diminuição na ductilidade do material é ocasionada pelo efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas do material.

Figura 42- Curva de tração de BTD para ensaios realizados ao ar e no meio sem pré-hidrogenação.



Na figura 43 podemos verificar a média e desvio da deformação e tempo de ruptura do AISD para essas condições de teste. Nota-se a redução de quase pela metade da deformação e tempo de ruptura do material quando submetido instantaneamente a uma taxa de deformação lenta no meio polarizado catódicamente.

Figura 43- Média e desvio-padrão da deformação e tempo de ruptura do AISD.



Os valores de tensão, deformação, tempo de ruptura e redução de área média e desvio-padrão do teste BTB estão mostrados na tabela 16.

Tabela 16- Principais valores médio e desvio padrão do teste BTB ao ar e no meio sem pré-hidrogenação.

Condição	Tensão de escoamento (Mpa)	Limite de resistência (MPa)	Deformação de ruptura (%)	Deformação no limite de resistência (%)	Tempo de ruptura (dia)	Redução de área (%)
Ar	600 ± 2,67	792 ± 2,98	41,2 ± 1,60	31,4 ± 1,26	4,8 ± 1,16	58,6 ± 1,20
Meio	585 ± 1,80	763 ± 8,54	22,8 ± 0,47	20,2 ± 1,41	2,4 ± 0,20	33,7 ± 1,50

A tabela 16 explicita os principais valores encontrados nas curvas. Para o cálculo de redução de área (RA) foi utilizada a seguinte expressão:

$$RA = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100\% \quad (25)$$

Onde A_0 é a área da seção transversal inicial, A_f é a área da seção transversal após a ruptura. A perda de ductilidade pode ser também avaliada pela redução de área (RA). Dentre as duas

amostras, testadas ao ar e no meio com proteção catódica, a que obteve o menor RA foi a amostra hidrogenada (33,7 %), o que demonstra a maior perda de ductilidade quando comparado à amostra com propriedades padrão do AISD sem hidrogênio (RA igual a 58,6 %). Valores próximos foram encontrados para um AISD (LAUVSTAD et al., 2010).

Os valores médios de limite de resistência e deformação de ruptura mostram uma redução de acordo com as curvas obtidas no teste ao ar e no meio, tabela 16. Os valores médios do limite de resistência a tração máxima que no caso é inferior para a condição no meio com proteção catódica (763 MPa) em comparação ao ar (792 MPa), devido a redução de ductilidade do material para tais condições de teste, mas a mesma tensão seria atingida caso a amostra testada no meio atingisse um alongamento máximo médio é de 10,4 mm, que corresponde em média 44 % de deformação do material, obtido ao ar. Contudo, um cálculo indicador é utilizado para avaliar o impacto da fragilização por hidrogênio nos diferentes graus de ductilidade do material na condição carregada e testada ao ar.

$$I = \text{Alongamento Ar} - \text{Alongamento carregada} / \text{Alongamento Ar} \quad (26)$$

$$I = \frac{10,4 \text{ mm} - 5,8 \text{ mm}}{10,4 \text{ mm}} = 0,44$$

O indicador I é 0,44 que significa uma queda da ductilidade de 44% quando a amostra é polarizada catodicamente. Este indicador é bastante relevante, especialmente pois mostra a susceptibilidade da microestrutura do aço inoxidável superdúplex estudado à presença de hidrogênio. As características microestruturais do AISD são favoráveis à difusão e solubilidade (armadilhas) do hidrogênio nas duas fases ferrita e austenita, respectivamente. Além disso, as propriedades intrínsecas do material como: presença de inclusões e disposição das fases na geometria da amostra, se transversal ou longitudinal, também contribui para uma maior ou menor eficiência da permeação do hidrogênio através do material (ALSARRAF, 2010), no caso das amostras analisadas neste trabalho, as fases ferrita e austenita encontravam-se na direção longitudinal do duto como podemos verificar na figura 24. Tal disposição faz com que trincas se propaguem na direção perpendicular ao carregamento mecânico uniaxial passando pela fase ferrita, característica da difusão de hidrogênio, e parando sua propagação na fronteira da fase austenita, nas amostras polarizadas catodicamente (ALSARRAF, 2010), como se observa na imagem metalográfica da fratura do AISD testado no meio, figura 43.

Figura 44- Metalografia da fratura do AISD tracionado continuamente no meio.



Nesta condição testada foi avaliada a influência do hidrogênio no comportamento dúctil/frágil do AISD nos ensaios de tração contínua também realizados em amostras ao ar. A amostra fraturada é observada na imagem da figura 44, que apresenta trincas secundárias próximas à superfície da amostra se propagando preferencialmente na fase ferrita (α) e é bloqueada na fase austenita (γ) como mostra a região indicada na imagem acima. Isto reforça que para os testes com taxa de deformação lenta (10^{-6} s^{-1}) a ductilidade do AISD reduz na presença de hidrogênio para esta primeira condição avaliada e ratificada através das curvas obtidas de tração.

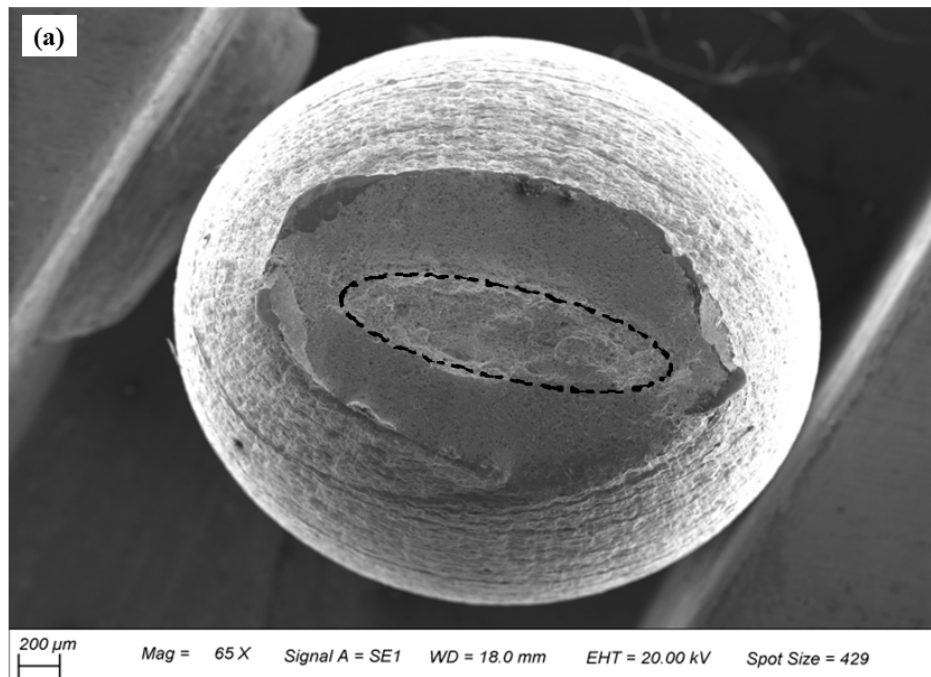
A duração dos testes foi cerca de 2 dias até a ruptura, e apresentou deformação de 22,6%, figura 43. Esse período que ocorreu o teste foi considerado pequeno para atingir uma concentração crítica de hidrogênio suficientemente alta para saturar o aço e ocorrer uma perda mais significativa da ductilidade do material, haja vista que o fenômeno de fragilização por hidrogênio é mais evidente nos materiais pré-hidrogenados (STROE, 2006) que serão discutidos nas próximas seções.

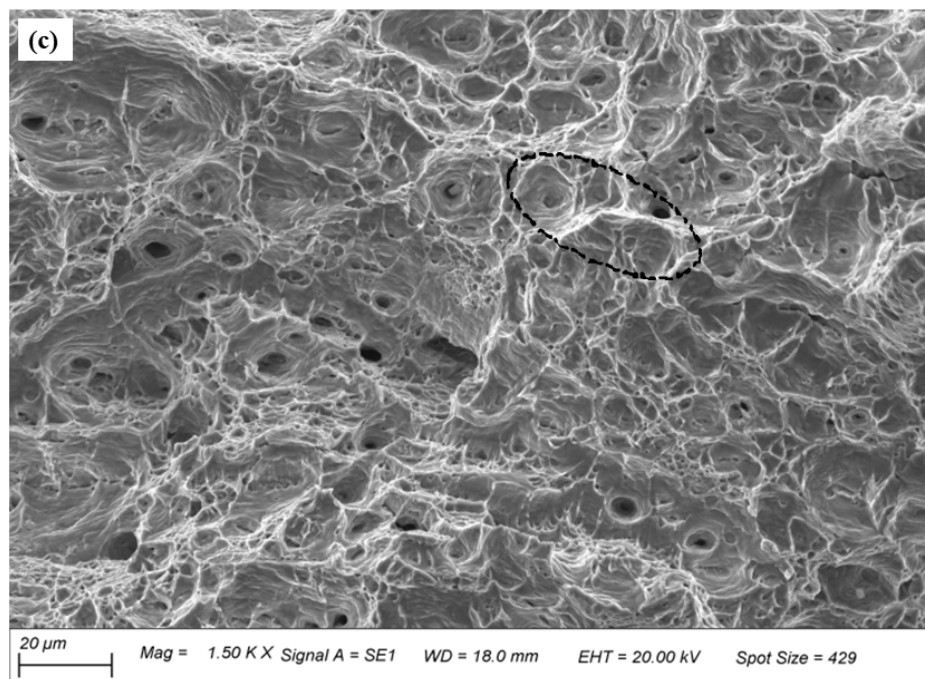
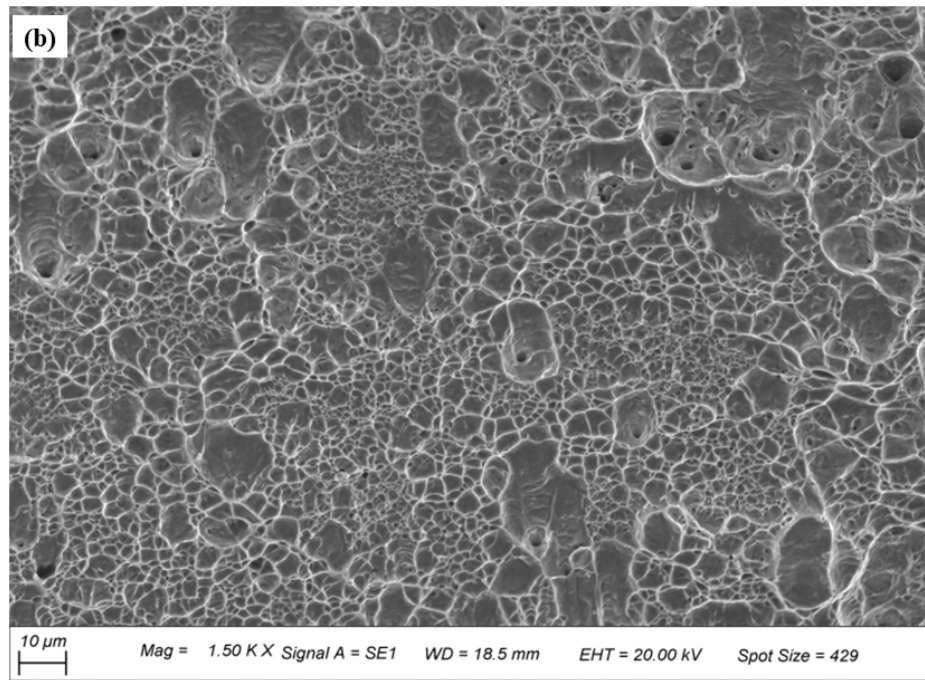
A análise fractografia do AISD foi feita através das imagens de MEV, que envolve a caracterização dos micromecanismos que desencadearam a falha, com o auxílio da visualização topográfica e do perfil da fratura em diversas magnificações. Primeiramente, são fornecidas as imagens de avaliação da superfície de fratura por intermédio da visualização da macro e regiões pontuais relacionados ao tipo de falha. Na figura 45, pode ser observada a macrografia da

superfície de fratura do AISD com coalescência de microvazios (CMV) em diferentes magnificações presente na região central e extremidade da amostra testado ao ar.

Na figura 45 (a) é perceptível a extensa deformação plástica da amostra antes da fratura, ou seja a trinca se propaga lentamente. Isto pode ser visualizado pela presença de *dimple* ou microcavidades (espaços em formato de covinhas) próximo a superfície e fratura com aspecto de “taça e cone”, evidenciando uma fratura dúctil, o que caracteriza a alta tenacidade do AISD (figura 45 (b)). Isto advém de inclusões ou partículas de segundas fases agem como sítios e nucleação de microvazios que se expandem para criar trincas perpendiculares à aplicação da tensão (ANDERSON, 2005; SEITOVIRTA, 2013). No centro é observada a região de sobrecarga ou arracamento, em destaque pelo elipse tracejada na macrografia, decorrente da ruptura de trincas internas por cisalhamento normal (45°), observada nas cavidades da microestrutura da superfície de fratura dúctil, figura 45 (c).

Figura 45- Imagens da superfície de fratura do AISD testado ao ar : (a) Macrografia da fratura; (b) zona periférica com coalescência de microvazios (*dimples*) e (c) zona central com sobrecarga.





A superfície de fratura do AISD polarizado catódicamente está apresentada na figura 46, a partir de alguns pontos da macrografia (figura 46 (a)) de diferentes magnificações, podem ser visualizadas as seguintes regiões da superfície de fratura: (a) e (c) o centro com perfil dúctil e presença de *dimples*, respectivamente; (c) entre o centro e a extremidade a transição dúctil-frágil e (d) na extremidade com perfil frágil.

Comparando as imagens da superfície de fratura em menor magnificação (macrografia) da figura 45 (a) com a figura 46 (a), podemos verificar a susceptibilidade do AISD a presença do hidrogênio como relatam alguns autores (ANDERSEN, 2013; ELHOUD; RENTON; DEANS, 2010; TROIANO; GIBALA; HEHEMANN, 1984). O AISD UNS S32750 apresentou uma acentuada fragilização por hidrogênio nas camadas superficiais, devido a distribuição não homogênea do hidrogênio na amostra, ocasionado pelo acúmulo da sua concentração nesta região, causando a ruptura antes que o hidrogênio se difundisse para camadas mais internas do material (ALSARRAF, 2010; TROIANO; GIBALA; HEHEMANN, 1984).

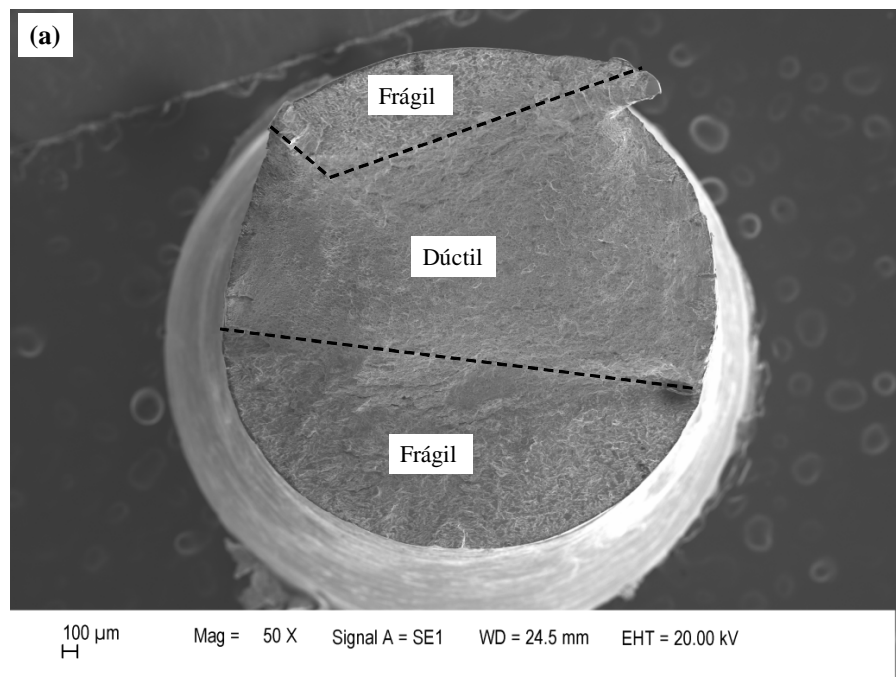
A redução da ductilidade do material é perceptível através da análise do micromecanismo que se forma em diferentes áreas da superfície de fratura. Na figura 45 (b) e figura 46 (b), é caracterizada como dúctil pela presença de *dimple* ou microvazios, embora a extensão dessa fratura seja acentuadamente reduzida pela presença do hidrogênio, se comparadas as superfícies de fraturas dúctil obtidas ao ar e frágil carregada com hidrogênio, apresentando diferentes tamanhos e formas de microvazios. Na amostra carregada com hidrogênio se verifica um alongamento maior dos vazios mostrados na figura 46 (b), indicando a presença do hidrogênio no material, assim também constatado na literatura (SOMERDAY; SOFRONIS; JONES, 2009).

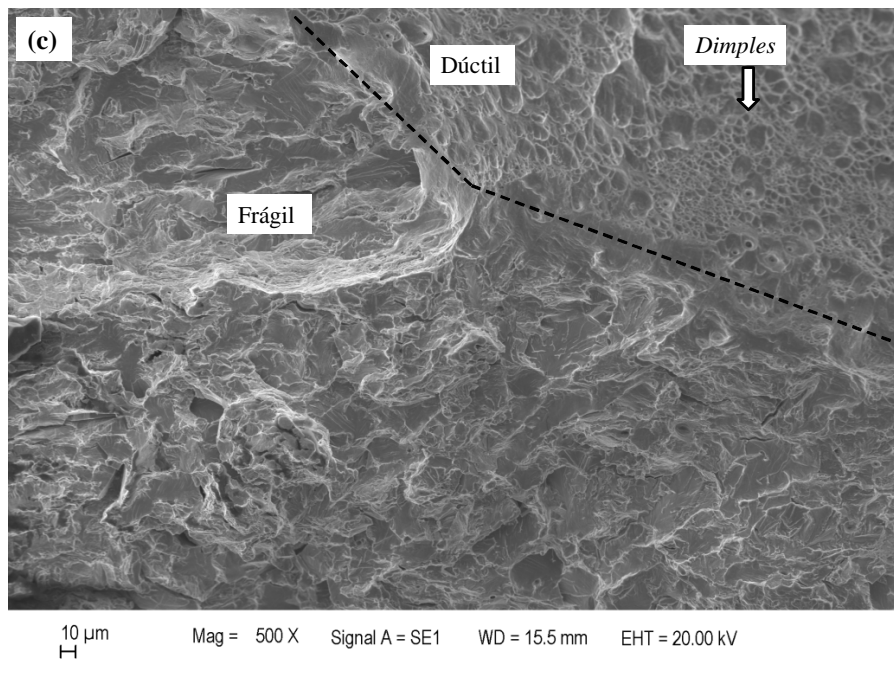
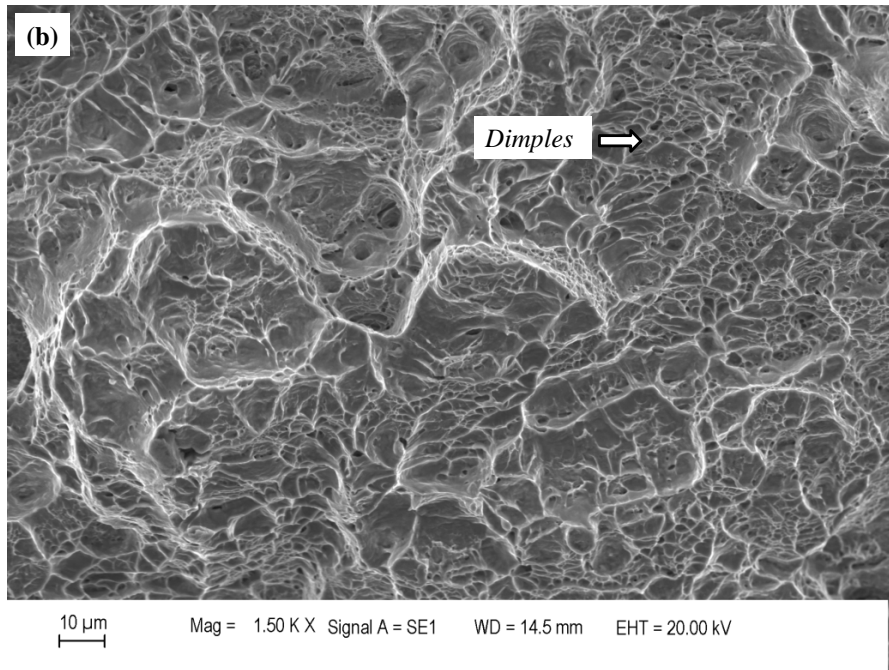
Na figura 46 (c), está presente a transição dúctil-frágil, área interna e externa da amostra, respectivamente separadas pela linha tracejada. Na zona dúctil pode ser visto os alveolos característicos de resistência a deformação e a zona frágil com clivagem está presente nas extremidades da amostra, destacada com uma linha tracejada na figura 46 (c), e também foi observada a propagação de algumas trincas secundárias, figura 46 (d). A fratura apresenta características variáveis de ductilidade comum em materiais de alta resistência mecânica (ANDERSEN, 2013).

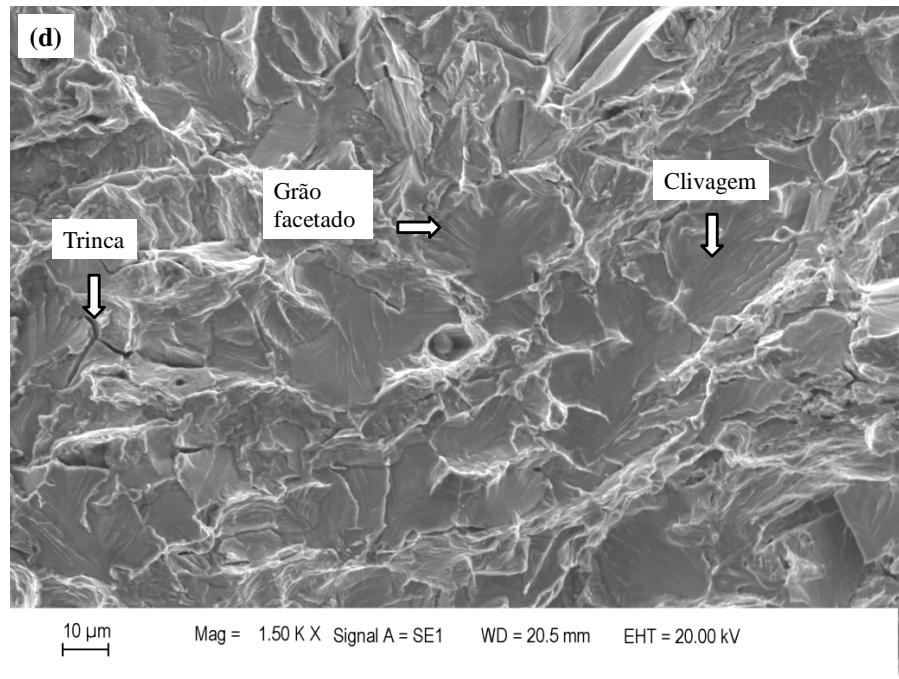
Na figura 46, a imagem mostra uma fratura frágil com vários grãos clivados como indicado por setas na figura 46 (d). A fratura por clivagem é uma propagação de trincas associadas a pouca deformação plástica e ocorre na direção cristalográfica ao longo do plano com baixo índice e alta densidade atômica, no caso a estrutura cubico de corpo centrado (CCC), caracterizado pela alta difusividade do hidrogênio que é presente na fase ferrita (CCC) do AISD, ao longo de planos $\{100\}$, que está associado a materiais com pouco carbono, nitrogênio

e oxigênio (ORIANI, 1972; TAHA; SOFRONIS, 2001). Na ferrita (CCC) a difusão do hidrogênio é facilitada devido os interstícios menores onde os átomos ficam mais compactados, para fragilização por hidrogênio isto é maléfico por que diminui o tempo de serviço do material acelerando a chegada do hidrogênio a um possível promotor de falha (SOFRONIS, 2006). Uma vez que, na rede metálica, o próton de hidrogênio é transportado para áreas de alta triaxilidade de tensões e, além disso, há uma variação no movimento de cisalhamento das discordâncias, resultando em falhas precoces e uma superfície de fratura com aparência "frágil". Esses mecanismos são os principais argumentos do modelo de plasticidade localizada induzida pelo hidrogênio (HELP) (GANGLOFF; SOMERDAY, 2012).

Figura 46- Imagens da superfície de fratura do AISD com HISC em diferentes magnificações com uma mistura de modos de fratura e trincas secundárias: (a) macrografia com fratura dúctil e frágil; (b) *dimples*; (c) Zona de transição ductil-frágil; (d) zona frágil com clivagem e trincas secundárias .







A primeira análise verificou que há uma diferença no desempenho do AISD entre os meios aplicados, ar e solução NaCl 3,5% tamponada com proteção catódica. Nessa conjuntura foi ratificada a fragilização por hidrogênio do AISD sob proteção catódica nos parâmetros investigados. Isto é evidenciado através do surgimento de área clivada mostrando a fragilização nas bordas da superfície da fratura, indicando que hidrogênio difundiu subsuperficialmente na amostra, necessitando de maior tempo de exposição para o hidrogênio ocupar todas as armadilhas reversíveis e irreversíveis do AISD. Com isto, alguns autores (ALSARRAF, 2010; FIGUEROA-GORDON, 2005; STROE, 2006) relatam que o processo de pré-hidrogenação é importante para atingir a saturação de hidrogênio no material, que será avaliada nas próximas seções.

4.5.2- Ensaios de tração de BTB com pré-hidrogenação

Nesta seção serão discutidos os testes de BTB realizados após a pré-hidrogenação por diferentes tempos e carga mecânica estática aplicada no AISD. O meio utilizado nos testes foi NaCl 3,5% tamponada com solução de acetato de sódio 0,2 M e ácido acético 0,2 M, para manter o pH constante e mantida sob o fluxo de gás nitrogênio para a retirada do oxigênio do sistema, já discutido no item 4.1. A taxa de deformação foi de 10^{-6} s^{-1} , suficientemente lenta para permitir o transporte de hidrogênio através do movimento das discordâncias até difundir à

regiões concentradoras de tensão mecânica como a ponta de uma trinca, resultando em uma área mais frágil e, assim, promover a sua propagação (DEPOVER, 2011; STROE, 2006).

4.5.2.1- Ensaio de tração BTM após 2 dias de pré-hidrogenação

O processo de pré-carregamento com hidrogênio antes da aplicação de carga trativa em BTM, é necessário devido a baixa difusividade do hidrogênio no AISD. Portanto, foram avaliadas amostras com e sem pré-hidrogenação, está última sendo carregada com hidrogênio durante o carregamento mecânico, já discutida anteriormente, e será apresentada como efeito comparativo. Nessas condições a variável tempo associada a aplicação de carga mecânica estática durante a pré-hidrogenação do AISD, serão parâmetros utilizados para alcançar a saturação de hidrogênio no material.

O transporte do hidrogênio é facilitado quando a estrutura cristalina do aço é tensionada (HADAM; ZAKROCZYMSKI, 2009; NAGUMO, 2016). Assim, foram aplicadas cargas mecânicas estáticas em diferentes percentuais, a partir da tensão de escoamento do AISD, no sistema de polarização catódica galvanostática durante diferentes períodos. As curvas tensão vs. deformação para o AISD pré-hidrogenado por 2 dias nos diferentes percentuais (0%, 70% e 90%) de carga mecânica estão apresentadas na figura 47, os valores da média e desvio-padrão da deformação e tempo de ruptura são mostrados na figura 48 e na tabela 17 estão os principais parâmetros obtidos no teste de tração. Para todas as condições estudadas, podemos verificar uma certa redução da deformação à ruptura com a aplicação do sistema de pré-hidrogenação nos testes.

A degradação das propriedades mecânicas do AISD foi aumentada devido ao pré-esforço na presença do hidrogênio, que se tornou mais pronunciado na aplicação do percentual de 90% de carga mecânica, reduzindo de maneira mais acentuada a deformação do material, contudo observa-se pouca diferença com relação aos 70%, como pode ser verificado na figura 48. O dano causado pelo hidrogênio ao introduzir o pré-esforço torna a amostra mais fragilizada devido ao aumento do fluxo de hidrogênio, alterando a sua difusibilidade e permeabilidade na microestrutura do aço, de uma forma que alcance mais rapidamente o estado estacionário. Isto indica que a degradação é favorecida por vacâncias ou espaços criados durante o carregamento estático sem formar armadilhas irreversíveis (vazios, discordâncias e contornos de grãos) ou trincas (NAGUMO, 2016).

A tabela 17 resume o efeito da aplicação da proteção catódica no AISD em condições pré-carregada com hidrogênio. Como pode ser visto, para o AISD pré-hidrogenado sem tensão, com 70% e 90% a relação de deformação de fratura é diminuída de 20,3 %, 18,9 % e 17,5%, respectivamente. No entanto, se considerar o desvio percebemos que há uma diferença, para esta condição aplicada, entre os testes sem e com tensão, o que não é observado de maneira considerável entre os percentuais de tensão testados. No caso da relação entre com e sem tensão, a deformação de ruptura sofre uma redução de cerca de 2 %, já entre os com tensão cerca de 1%, fato que é confirmado pelo resultado da redução de área (RA) da superfície de fraturar que vai 14,6 %, sem tensão, a 9,7 %, com tensão, que se mantém em ambos os percentuais de carga.

Como se pode observar nas figura 47 e tabela17, além do evidente impacto na ductilidade medida pela deformação à ruptura, aplicar a proteção catódica tem pouco efeito sobre a tensão de escoamento do material (~600 MPa). Enquanto a resistência à tração é aproximadamente a mesma para todos os casos (sem carga, 746 MPa e 70%, 749 MPa), exceto em 90% onde ocorreu um aumento (770 MPa) onde a amostra de teste falhou com valor de deformação mais baixos. Com a devida consideração da dispersão nos dados experimentais, representada no desvio-padrão, os resultados na figura 47 e tabela 17 podem indicar que a aplicação da tensão durante 2 dias de pré-hidrogenação não causou um efeito evidente na saturação com hidrogênio no AISD.

Figura 47- Curva de BTD após 2 dias de pré-hidrogenação.

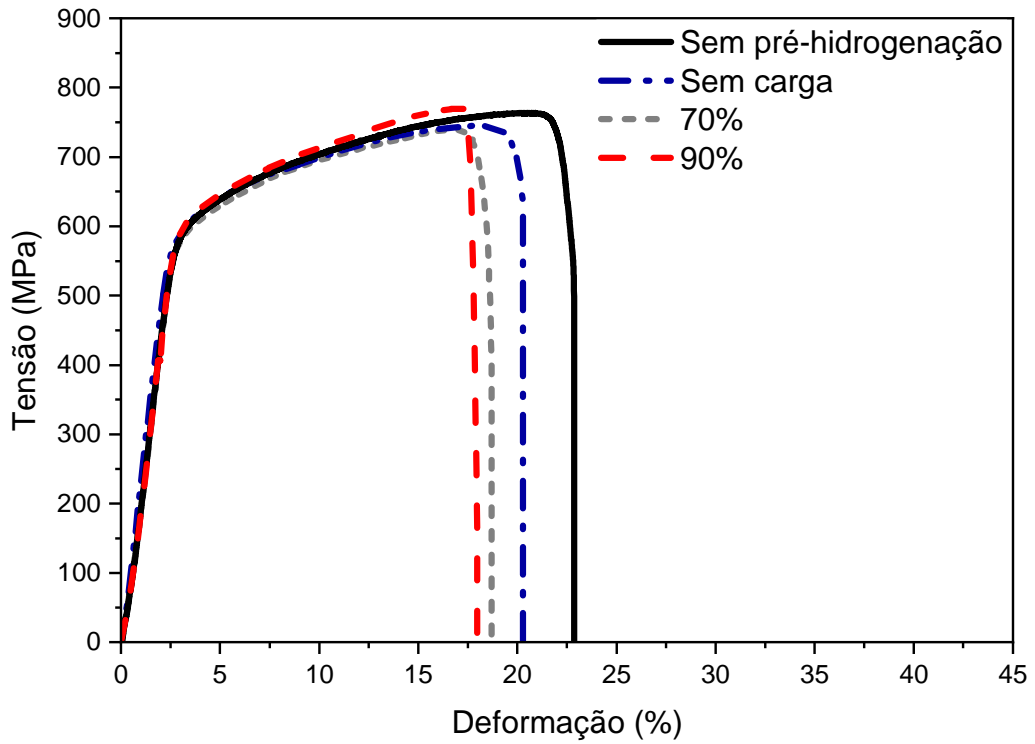


Figura 48- Média e desvio-padrão da deformação e tempo de ruptura do AISD após pré-hidrogenação por 2 dias.

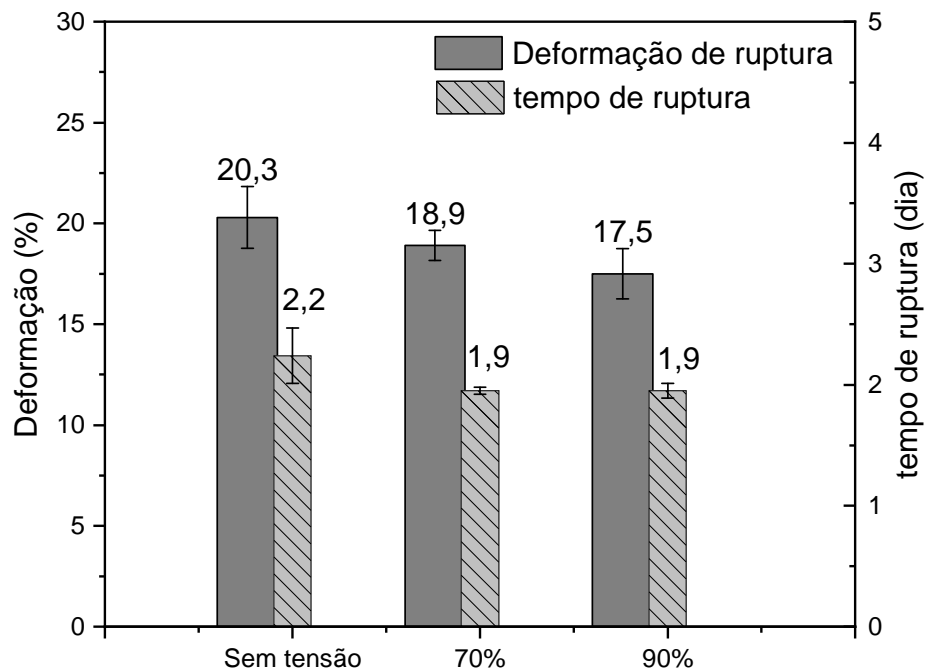
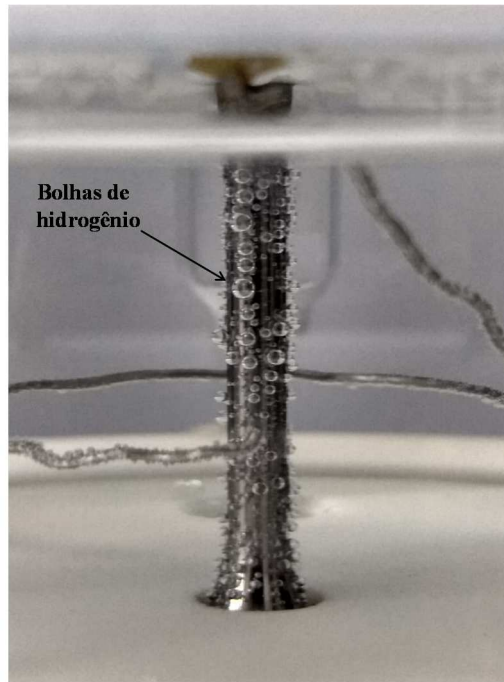


Tabela 17- Principais valores médio e desvio padrão do teste BTB após 2 dias de pré-hidrogenação.

Condição	Limite de resistência (MPa)	Deformação de ruptura (%)	Deformação no limite de resistência (%)	Tempo de ruptura (dia)	Redução de área (%)
Sem tensão	746 ± 8	20,3 ± 1,53	18,1 ± 1,41	2,2 ± 0,23	14,6 ± 0,75
70%	739 ± 6	18,9 ± 0,75	17,6 ± 1,02	1,9 ± 0,03	9,7 ± 1,05
90%	770 ± 9	17,5 ± 1,25	16,9 ± 0,52	1,9 ± 0,06	9,7 ± 0,95

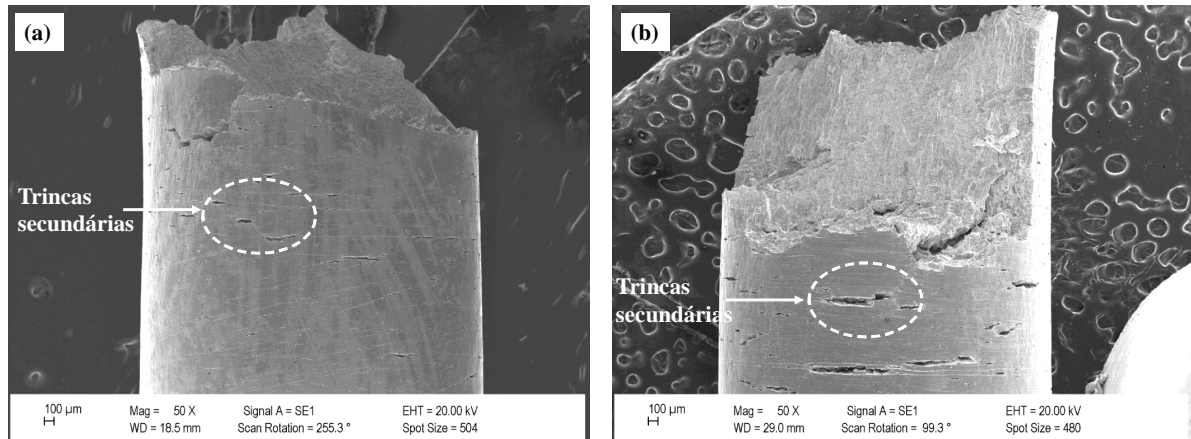
A análise fractográfica foi investigada para todas as amostras do teste de tração e a morfologia da superfície de fratura foi investigada para identificar os micromecanismos que exibe o caminho de propagação de trinca causada pela fragilização por hidrogênio. Sabe-se que os mecanismos de fratura que ocorrem ao longo da superfície da fratura dependem do fator de intensidade de tensão e da concentração do hidrogênio na ponta da trinca (BEACHEM, 1972; ORIANI, 1972). As reações de hidrogênio ocorrem na superfície do material, onde os danos são induzidos pela alta fugacidade de hidrogênio que eventualmente induz ao surgimento de trincas secundárias na superfície da amostra carregada com hidrogênio, que experimentalmente é visualizada como algumas bolhas que aparecem na superfície (NAGUMO, 2016), como pode ser observado na figura 49. A evolução de hidrogênio na superfície da amostra ocorreu instantaneamente quando a corrente foi aplicada alterando o potencial para valores mais negativos da região catódica, cerca de -1300 mV, onde ocorre a reação de redução de hidrogênio (reação de Tafel), como foi visto nas medidas de cronopotenciometria anteriormente.

Figura 49- Evolução de bolhas de hidrogênio na superfície do AISD nos testes polarizado catodicamente.



Na análise da amostra após a fratura final foram observadas trincas secundárias ao longo da sua superfície não somente no ponto de fratura, que estão destacadas na figura 50. Na imagem é visualizado o perfil da fratura da condição menos crítica (sem tensão, figura 50a) para a mais crítica (com 90% de tensão, figura 50b) há um aumento das trincas secundárias na superfície. Essa evidência nos revela uma interação dinâmica entre o hidrogênio e o deslocamento na microestrutura do aço especificamente na fase ferrita (CCC), que têm como característica a alta difusividade do hidrogênio, favorecida pelo posicionamento do sítio octaédrico na estrutura CCC gerando um alto fator de empacotamento adequado para o deslocamento dos átomos de hidrogênio que apresenta raio atômico de 0,1 nm (GANGLOFF; SOMERDAY, 2012).

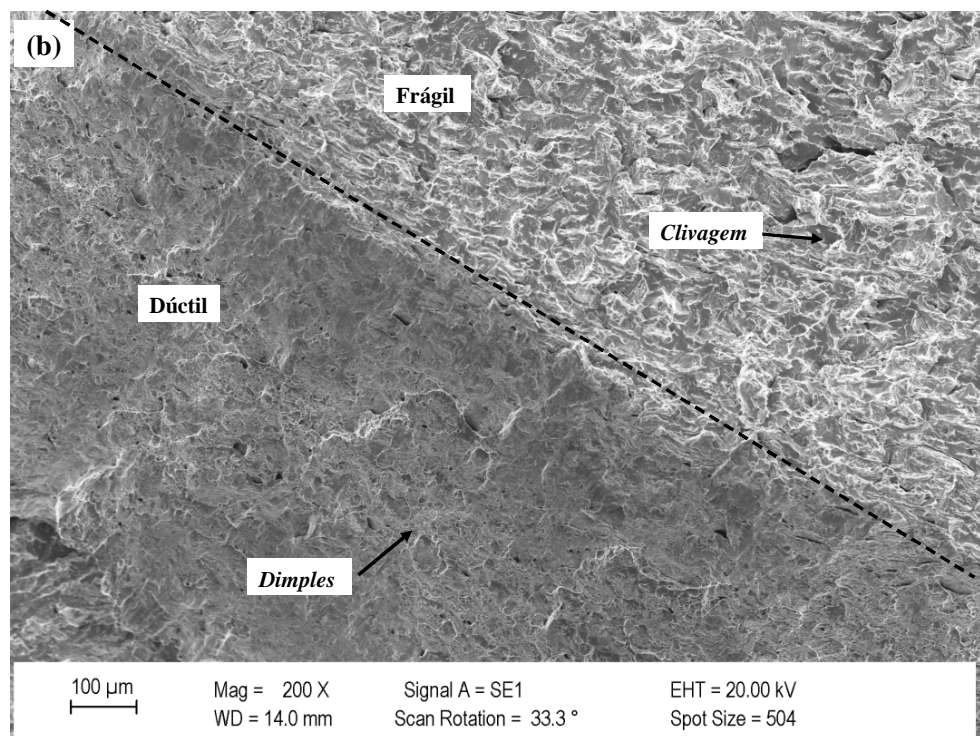
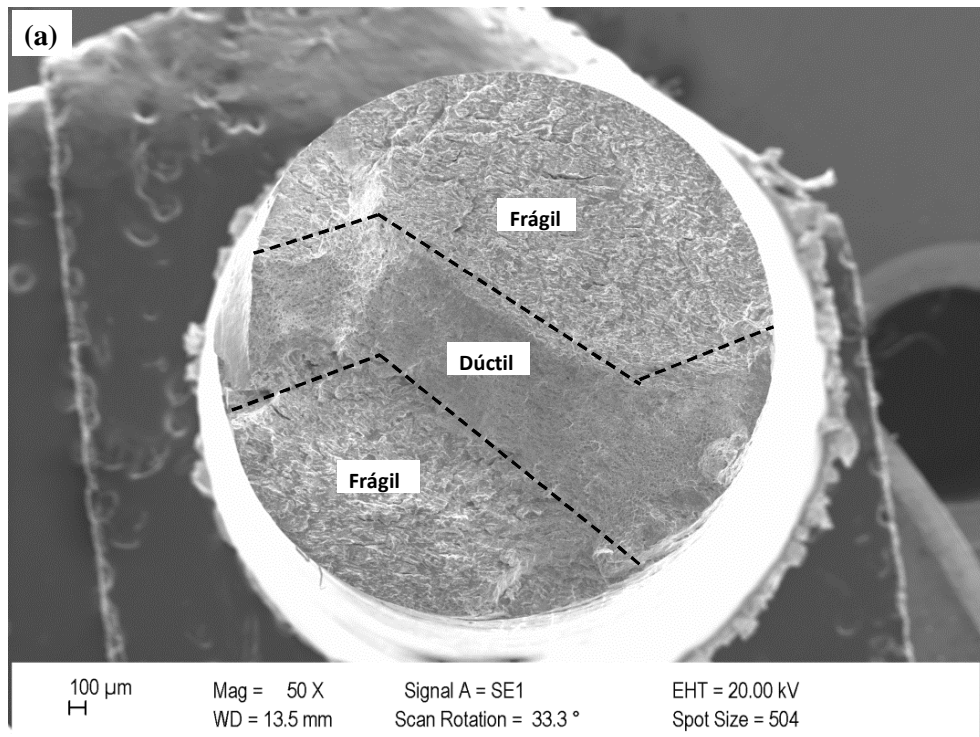
Figura 50- Perfil da fratura do AISD pré-hidrogenado por 2 dias e pré-tensionado com: (a) 0% e (b) 90%.

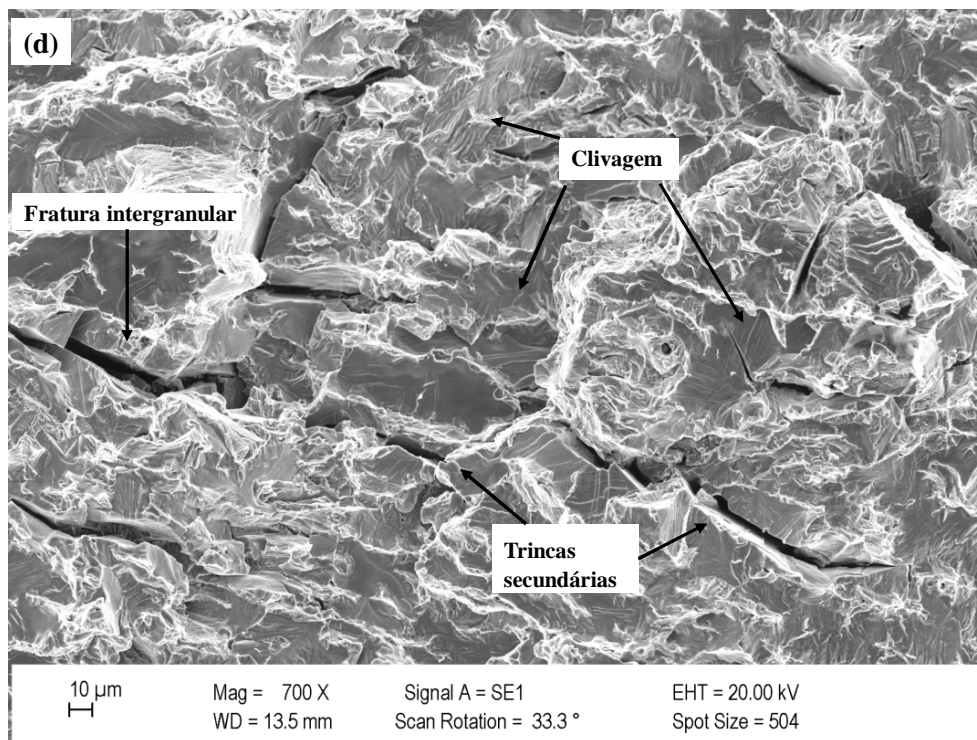
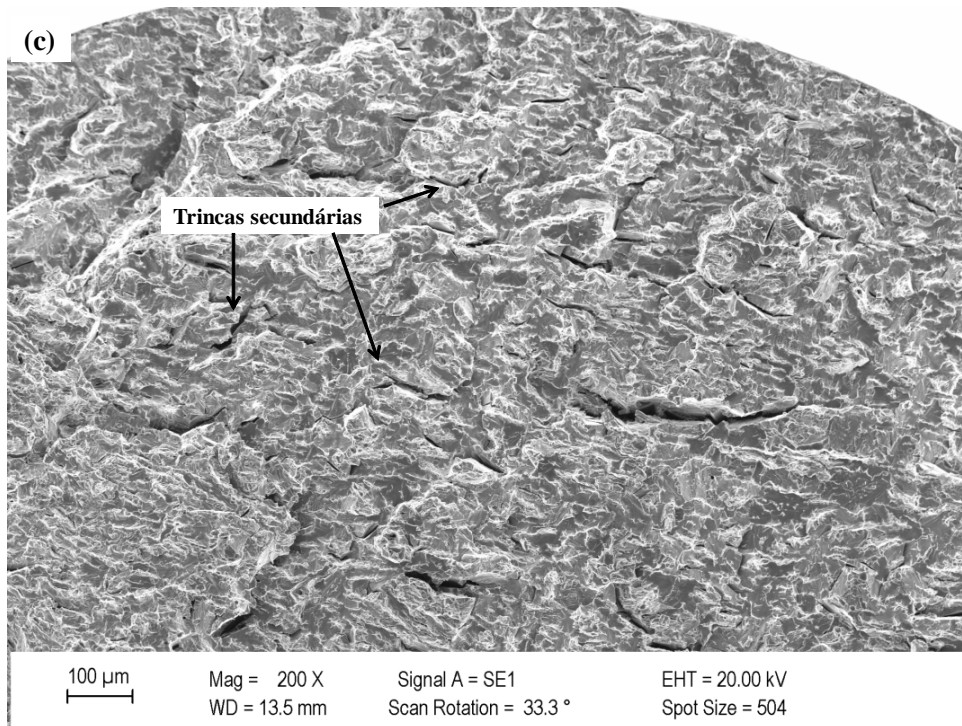


A análise fractográfica do AISD com pré-hidrogenação por 2 dias sem tensão, 70% e 90% da tensão de escoamento do material, exibidas nas figuras 51, 52 e 53, revelaram zonas de fraturas de modo dúctil e frágil em diferentes proporções na superfície da fratura, conforme observa-se nas regiões indicadas por linhas tracejadas nas imagens macrográficas para todas as condições avaliadas.

A figura 51 revela a superfície de fratura da amostra que foi exposta ao hidrogênio por 2 dias e sem tensão mecânica aplicada, com presença de trincas secundárias que se concentram nas regiões próximas às bordas laterais do CP correspondendo à área afetada pelo hidrogênio conforme região circulada na figura 51 (c). Na região dúctil-frágil é visualizado uma mistura de mecanismos de separação como *dimples* e clivagem, indicados na figura 51 (b). Considerando um quadrante da circunferência fraturada em uma maior magnificação é possível caracterizar um plano de clivagem, apresentando trincas secundárias induzidas pelo hidrogênio (figura 51 (c)). Em aumento maior das trincas com aspecto facetado revela uma fratura intergranular, figura 51 (d). Observações microestruturais mostram que este tipo de falha na presença de hidrogênio apresenta trincas que se propagam ao longo da fase ferrita no interior do grão (ELHOUD; RENTON; DEANS, 2010).

Figura 51- Imagens da fratura do AISD pré-hidrogenado por 2 dias sem tensão: (a) Macrografia da fratura; (b) fratura dúctil-frágil; (c) fratura frágil e (d) Micromecanismo do modo de fratura frágil, trincamento intergranular e clivagem.





Na imagem da figura 52 está apresentada a fratura da amostra com 70% de pré-tensão aplicada em diferentes magnificações. Com o aumento da tensão aplicada na regime elástico há uma maior expansão da rede, energia responsável pelo aumento da solubilidade do hidrogênio em armadilhas reversíveis, e com isto uma maior zona frágil é observada na análise

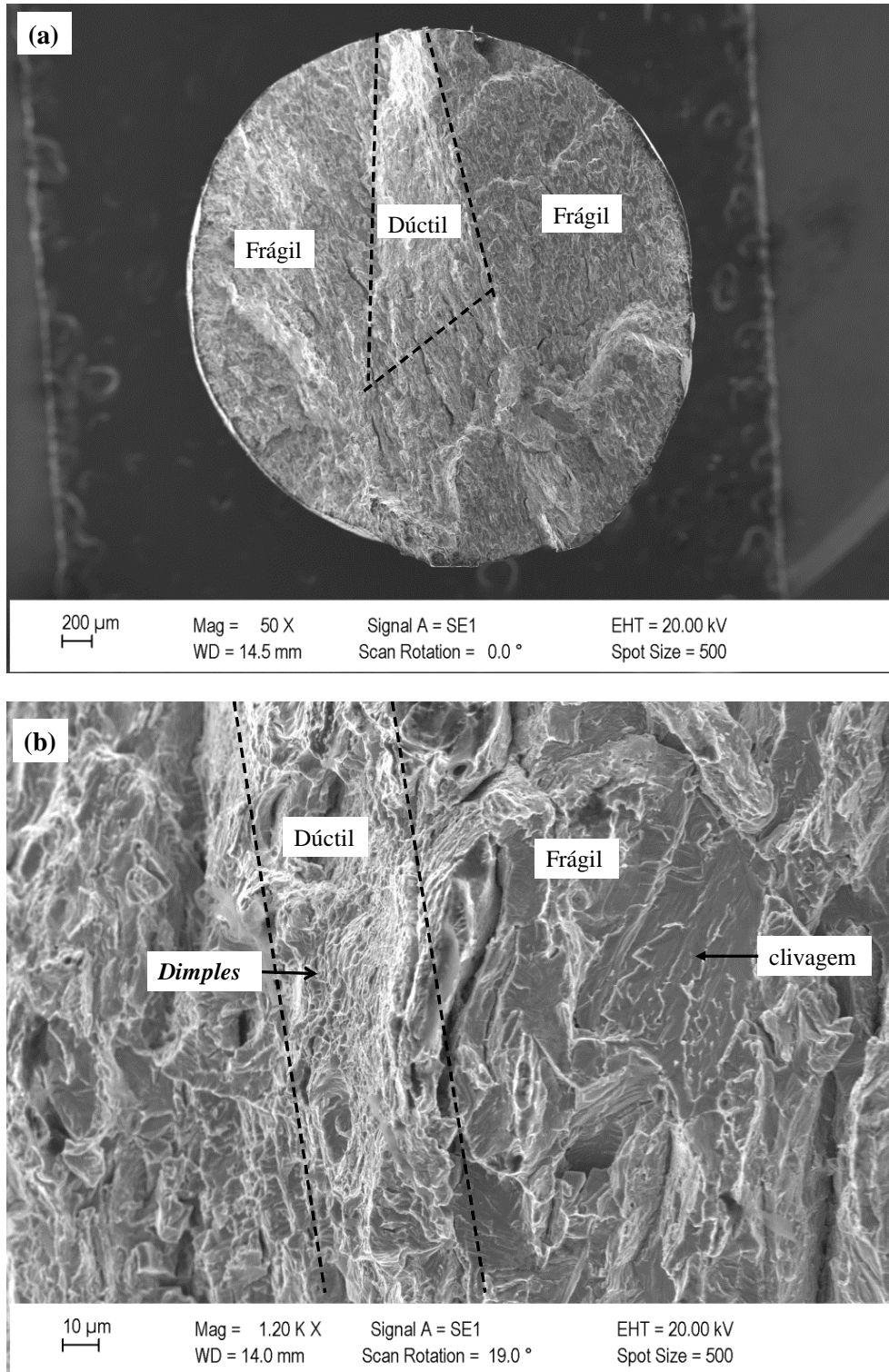
104

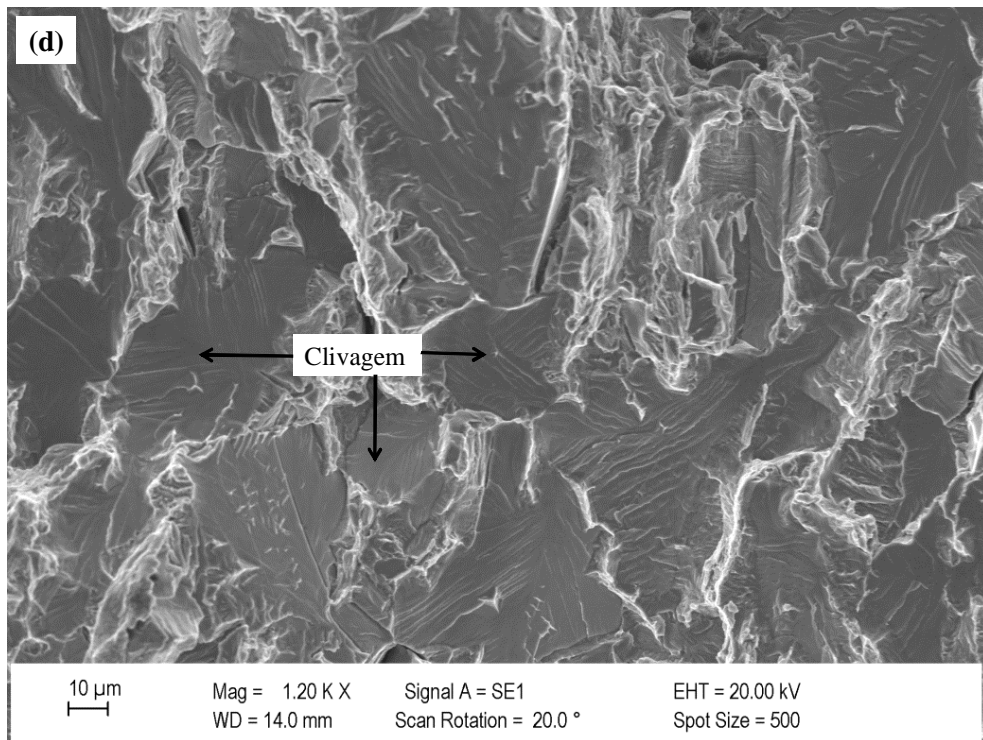
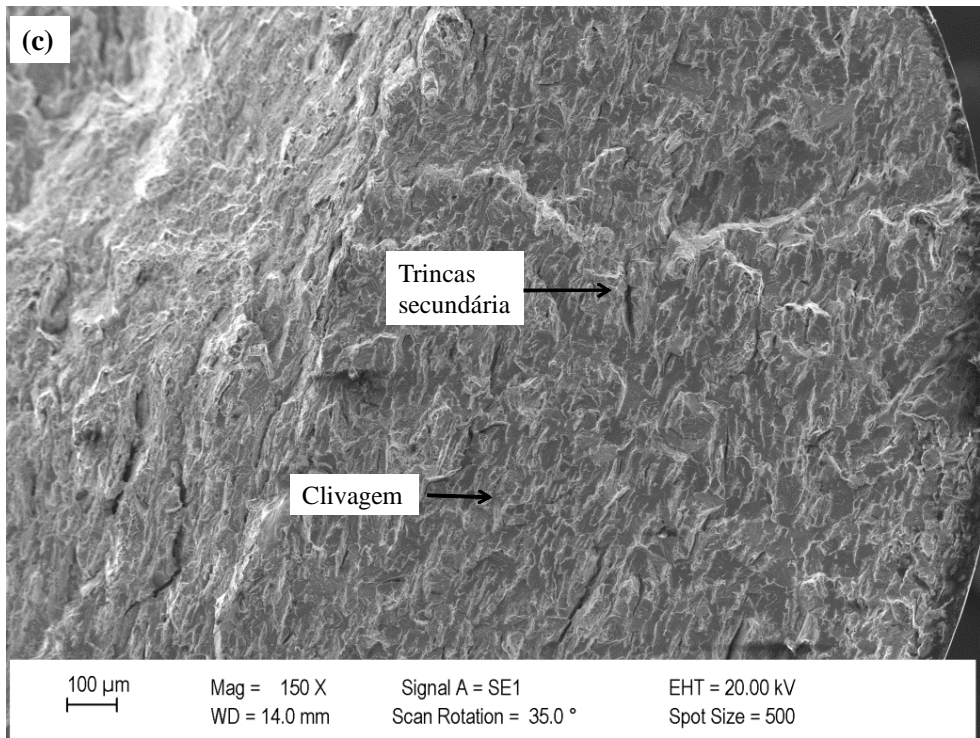
fractografica apresentada na figura 52 (a). Na análise da fratura foi verificada uma mistura de micromecanismos envolvidos com interfaces de zonas dúcteis oferecendo uma certa resistência ao rompimento caracterizada por dimples com geometria simétrica e alongados e zonas frágeis indicado por planos clivados onde a sua separação foi facilitada pela presença do hidrogênio, aspectos que podem ser vistos na figura 52 (b), que foi vislumbrado em outros estudos nessas condições (BOUKHAROUBA; ELBOUJDAINI; PLUVINAGE, 2009).

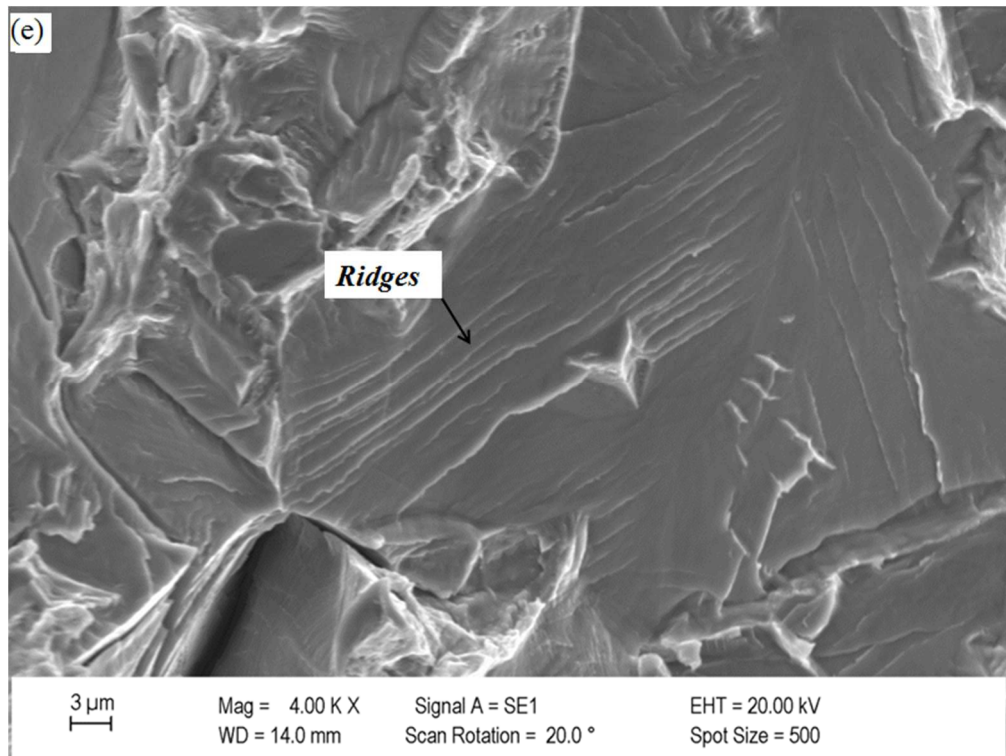
Na figura 52 (c), é observada a borda da amostra com vários planos de clivagem e trincas secundárias, que percorrem perpendicularmente à direção de carregamento localizadas próximo da extremidade do CP. Nesta região fragilizada em maior magnificação apresentada na figura 52 (d), é verificado grãos facetados resultante da fratura por clivagem que ocorre na fase ferrita do material onde estão concentradas as armadilhas reversíveis alcançada mais facilmente pelo estado de tensão que o material se encontra durante a fase de pré-hidrogenação.

Na figura 52 (e) é verificada a formação de “*ridges*”, que é o aspecto em forma de dente de serra na superfície de fratura, resultante da deformação plástica localizada devido ao acúmulo de discordâncias. Isto é observado por que a distribuição de hidrogênio é heterogênea na microestrutura do material. Este tipo de fratura ocorre pelo processo de plasticidade localizada ao invés de clivagem. Além disso, é uma indicação do alargamento e crescimento de vazios ao longo das linhas de deslizamento que se cruzam no início da trinca (TARZIMOGHADAM et al., 2017).

Figura 52- Imagens da fratura do AISD pré-hidrogenado por 2 dias com 70% de tensão: a) Macrografia da fratura; (b) Interface da fratura dúctil-frágil; (c) fratura frágil; (d) Maior magnificação da fratura frágil com grãos facetados e (e) *ridges* característico de fratura transgranular.



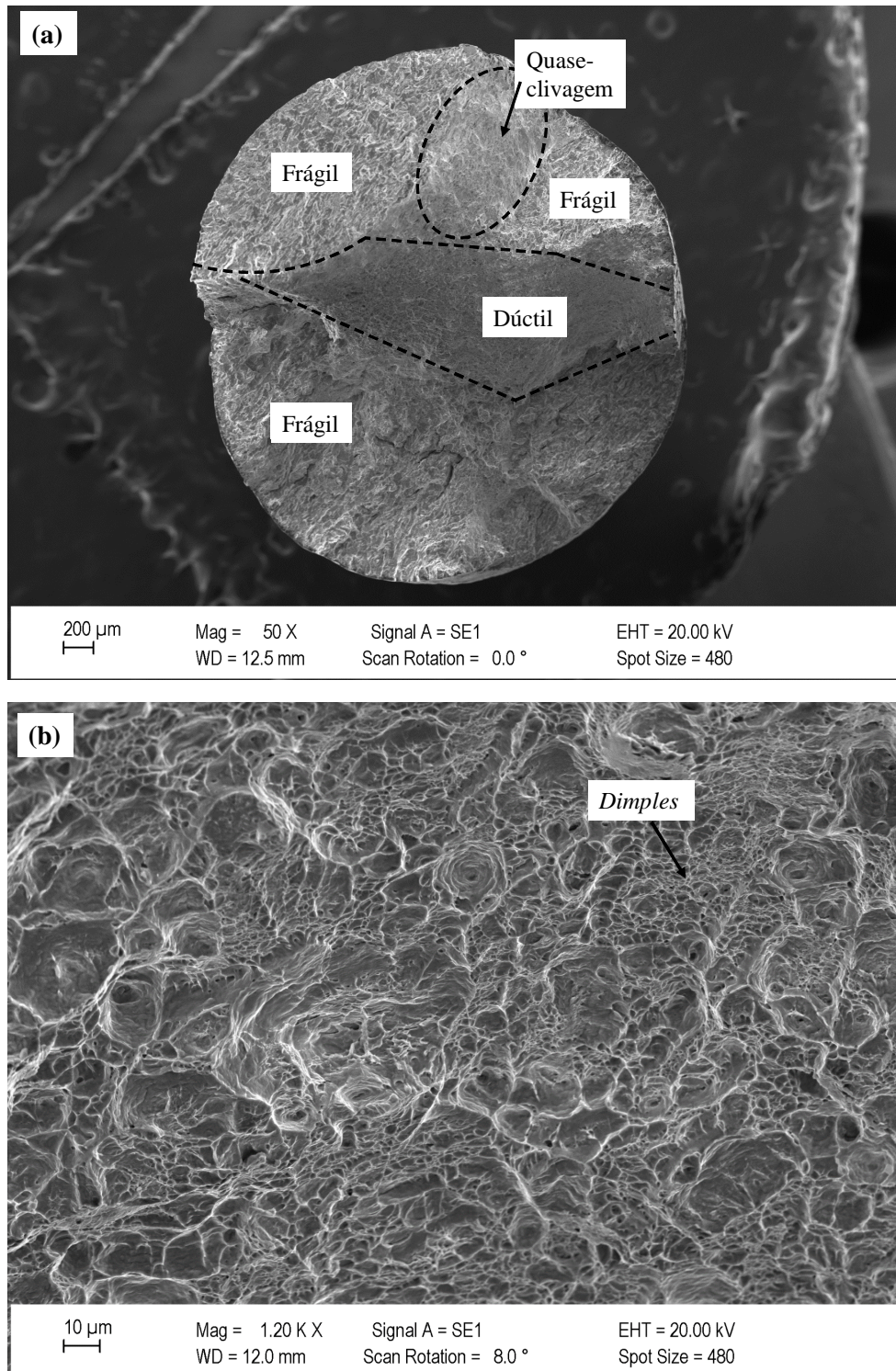


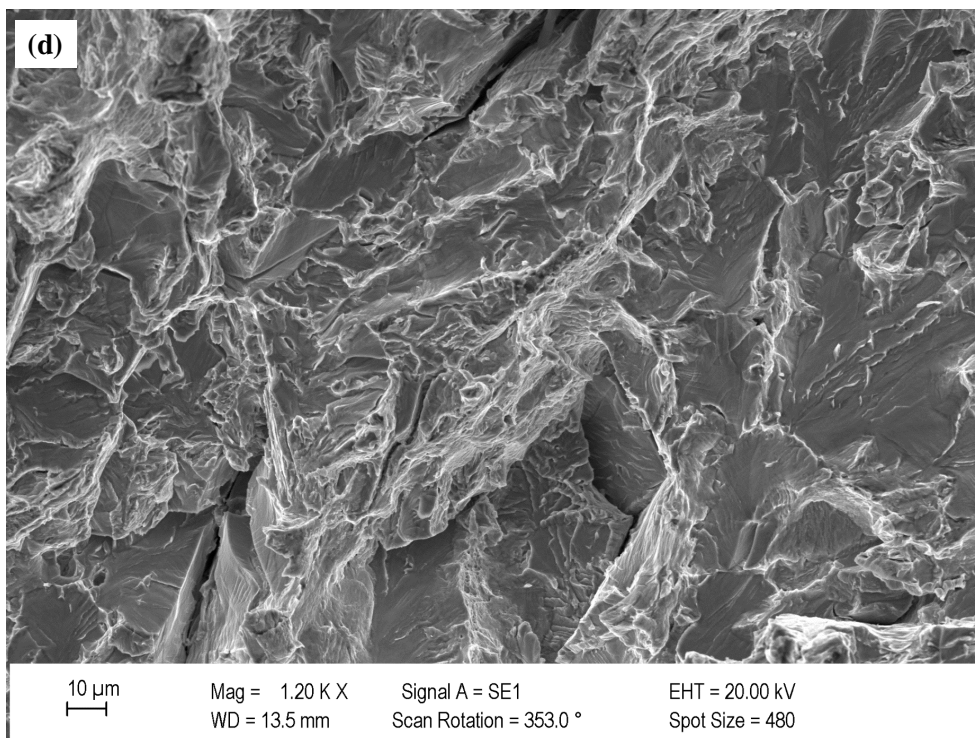
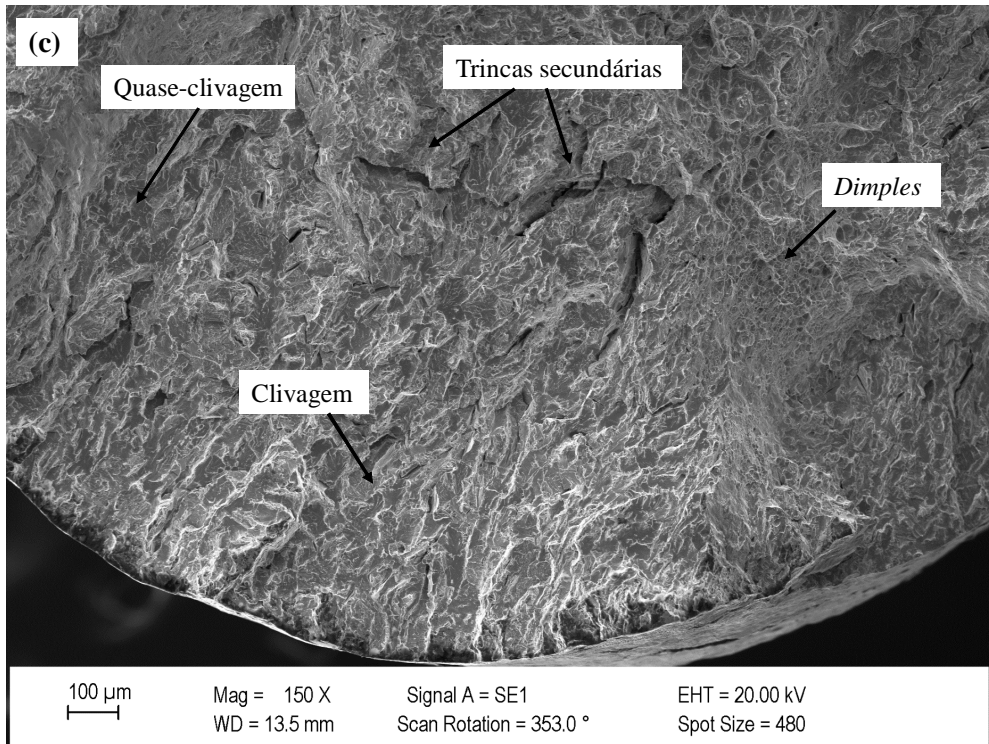


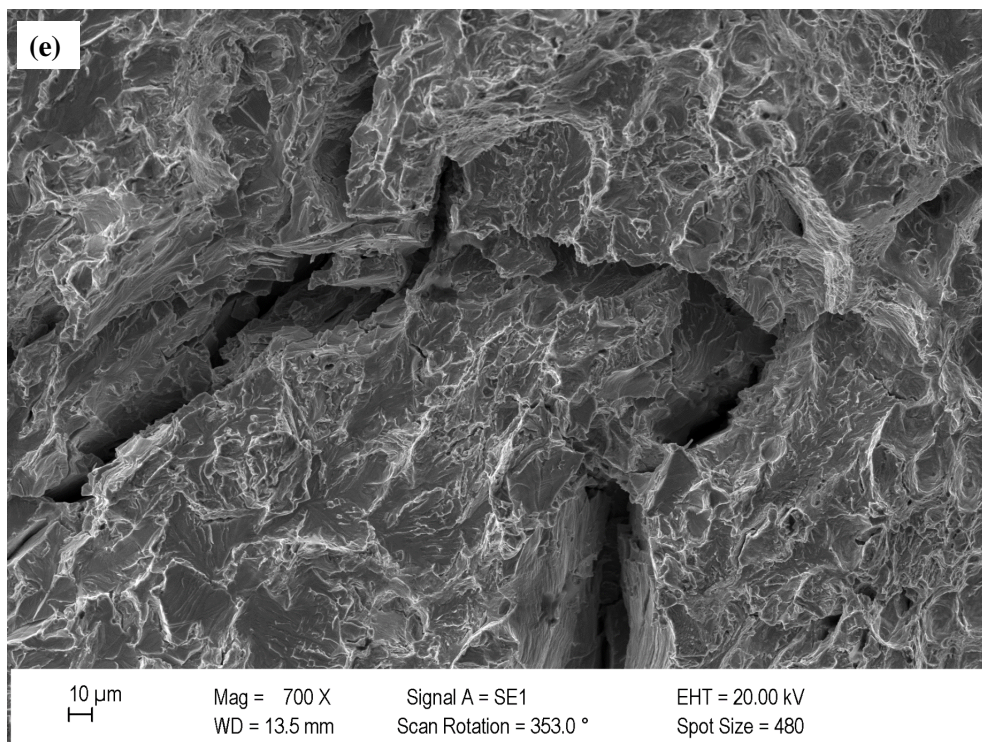
Na figura 53, podem ser observadas as imagens das amostras pré-hidrogenadas com 90% de tensão. Nesta conjuntura se mantém a ocorrência dos mecanismos de fratura dúctil-frágil já explicados nos sistemas de pré-carga com hidrogênio anteriores, com fratura característica do HISC em AISD como: clivagem, quase-clivagem (figura 53 (c)) e *dimples* (figura 53 (b)), além das trincas induzidas pelo hidrogênio fragilizando o material com o surgimento de fraturas frágeis, como observadas nas figuras 53 (d) e (e).

Ao fazer a comparação das imagens macrográficas das fraturas que constam nas figuras 51 (a), 52 (a) e 53 (a), é perceptível, de modo qualitativo, a pouca diferença quanto a difusão do hidrogênio para regiões mais internas do aço com o aumento dos percentuais de tensão aplicada durante a pré-hidrogenação. Este fato está associado aos fatores limitante da evolução de hidrogênio como o efeito de superfície do AISD nas etapas das reações de adsorção e dessorção do hidrogênio durante a polarização catódica, dentre os efeitos está a deposição de partículas de Pt já discutido nas seções 4.2 e 4.3, e o tempo de carregamento com hidrogênio das amostras por 2 dias ser insuficiente para o átomo se difundir, e assim ocupar todas as armadilhas do AISD. Com isto, o tempo de pré-hidrogenação foi maior nas próximas etapas deste estudo, com objetivo de aumentar o preenchimento das armadilhas reversíveis do AISD e assim obter um mecanismo de fratura totalmente fragilizado.

Figura 53- Imagens da fratura do AISD pré-hidrogenado por 2 dias com 90% de tensão: a) Macrografia da fratura; (b) Região central com fratura dúctil caracterizada pela presença de *dimples*; (c) Região de borda com fratura dúctil e frágil caracterizada pela presença de zonas com *dimples*, quase-clivagem, clivagem e trincas secundárias, (d) Zona de fratura frágil com maior aumento e (e) Fratura frágil com trinca.







4.5.2.2- Ensaio de tração BTD após 7 dias de pré-hidrogenação

Na figura 54, podemos verificar que a deformação não muda com o aumento da carga aplicada durante a pré-hidrogenação, ficando evidente somente o efeito da variável tempo de pré-hidrogenação nas amostras, tornando a perda de ductilidade do material nessas condições mais evidente nas amostras sem carga, permanecendo a deformação entre 15% e 20% nas amostras com carga aplicada, como podemos ver ao comparar as curvas das figuras 47 e 54.

Uma outra observação nessa condição de teste estudada a ser considerada é a consequência do depósito de partícula de platina na superfície da amostra. Alguns estudos mostraram que a formação dessa camada acaba funcionando como barreira para evolução de hidrogênio na superfície da amostra (VENEZUELA et al., 2017a, 2018). Isto pode ter causado o impedimento da sinergia do hidrogênio com a superfície metálica do AISD, reduzindo o seu transporte na rede e acomodação nos interstícios da rede expandida elasticamente em função da carga aplicada.

O tempo de ruptura e a deformação podem ser vistos na figura 55, onde não se percebe diferença entre os parâmetros variados. Na tabela 18, estão os valores dos principais resultados

extraídos da curva tensão-deformação, sem qualquer mudança considerável entre si que possa acusar uma tendência à fragilização por hidrogênio de maneira intensificada. A redução de área, considerando os desvios, se manteve inalterada para todas as condições de carregamento mecânico durante a pré-hidrogenação.

Figura 54- Curva de BTB após 7 dias de pré-hidrogenação.

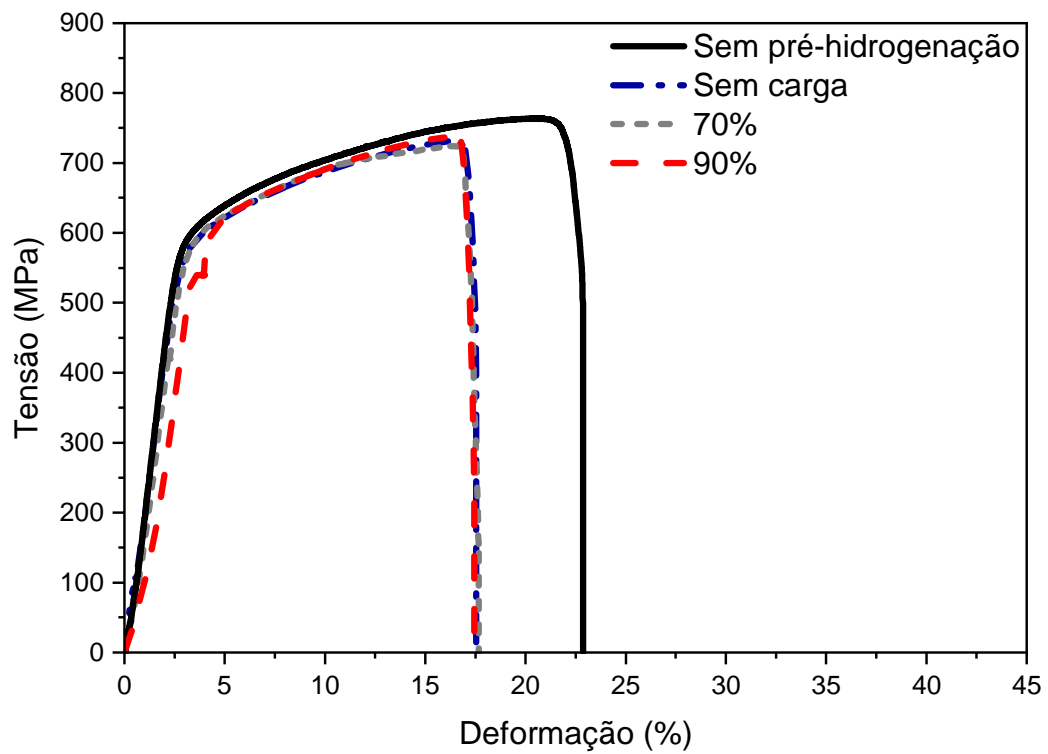


Figura 55- Média e desvio-padrão da deformação e tempo de ruptura do AISD após pré-hidrogenação por 7 dias.

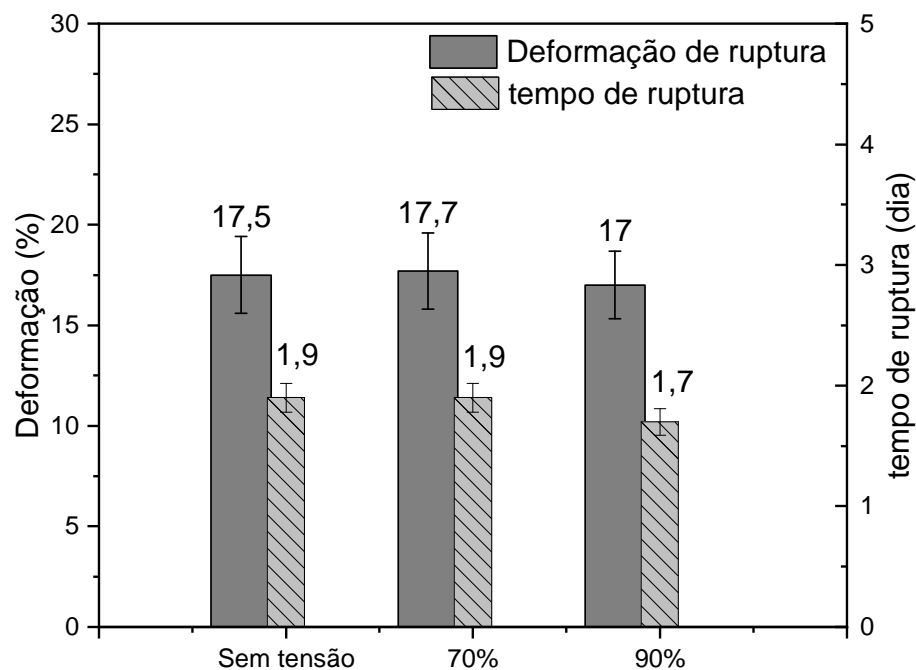
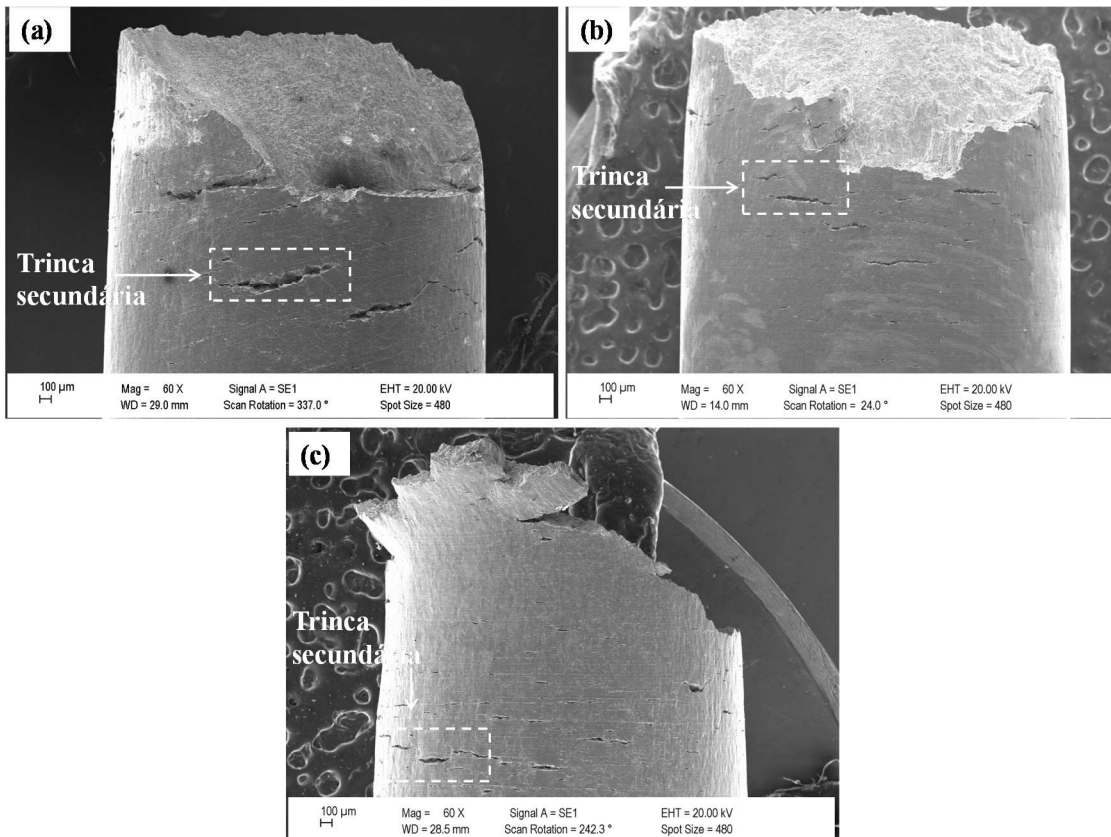


Tabela 18- Principais valores médio e desvio padrão do teste BTB após 7 dias de pré-hidrogenação

Condição	Limite de resistência (MPa)	Deformação de ruptura (%)	Deformação no limite de resistência (%)	Tempo de ruptura (dia)	Redução de área (%)
Sem tensão	731 ± 4	17,5 ± 0,71	16,5 ± 0,56	1,9 ± 0,12	10,7 ± 0,25
70%	724 ± 7	17,7 ± 0,35	16,0 ± 0,47	1,9 ± 0,12	9,7 ± 1,00
90%	738 ± 7	17,0 ± 0,34	16,5 ± 0,45	1,7 ± 0,11	9,6 ± 0,95

A morfologia da fratura do AISD apresentou fragilização por hidrogênio de maneira semelhante para todas as condições estudadas. O perfil das amostras rompidas estão demonstradas na figura 56, onde estão em destaques trincas secundárias na superfície. Em todos os corpos de prova foi observada característica frágil nas bordas e dúcteis na zona central.

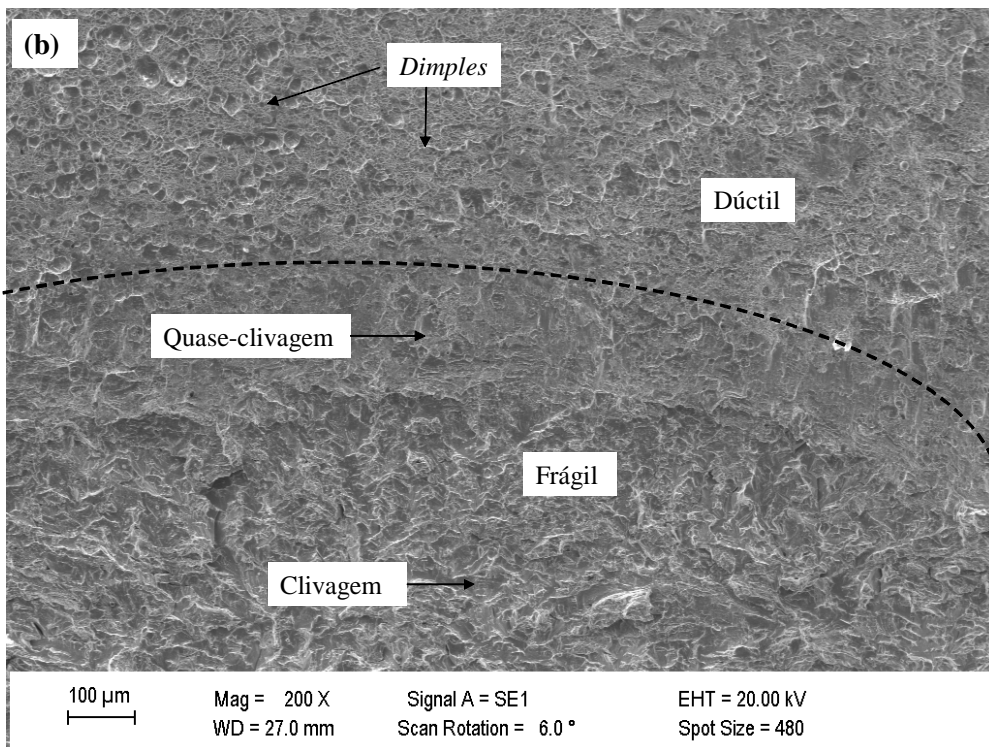
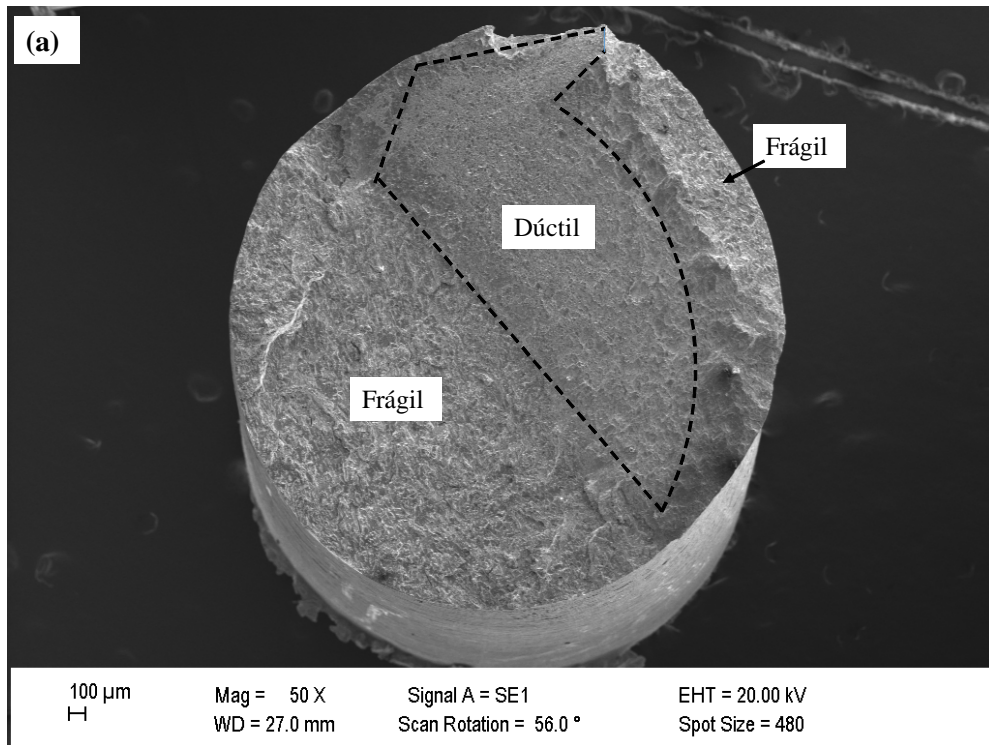
Figura 56-Perfil da fratura do AISD pré-hidrogenado por 7 dias e pré-tensionado com: (a) 0%; (b) 70% e (c) 90%

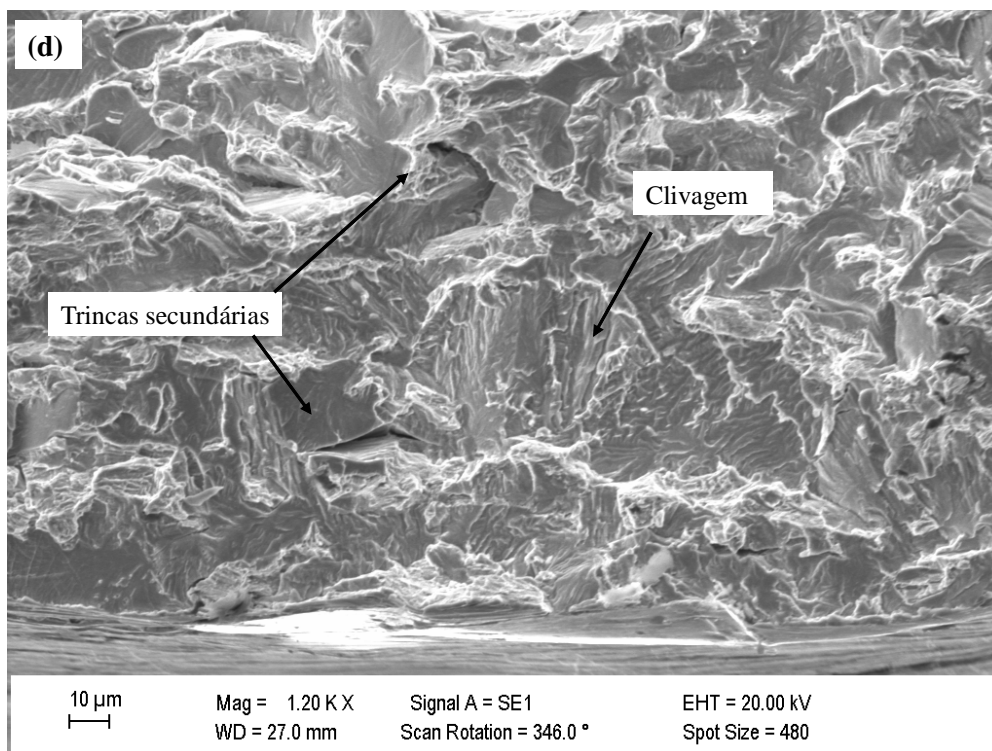
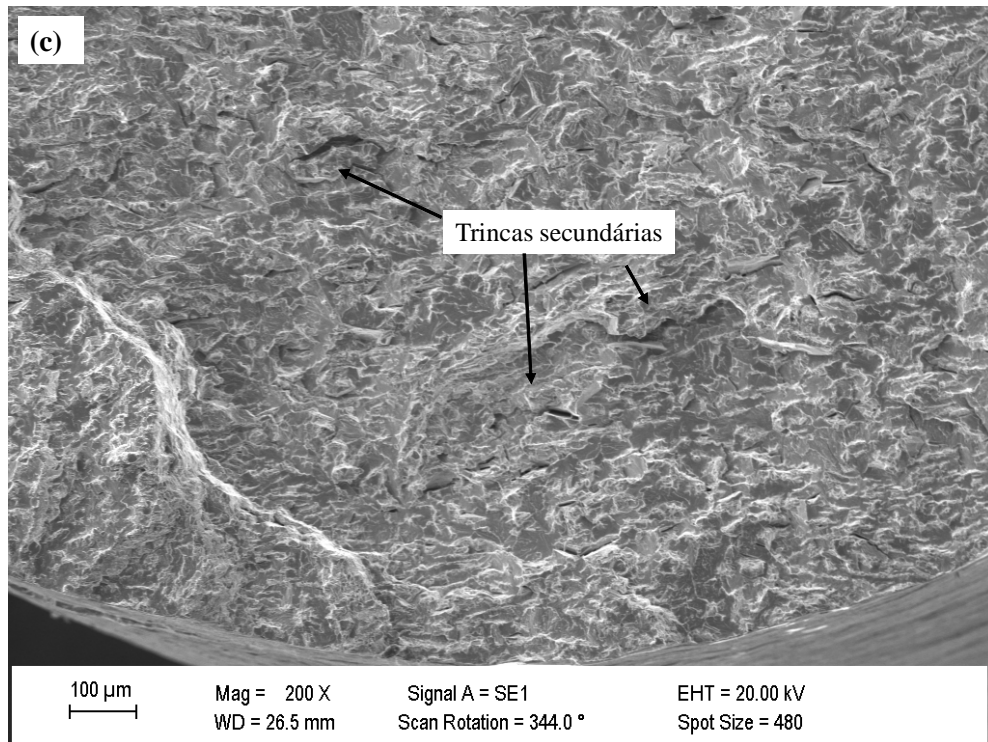


Sabe-se que os mecanismos de fratura que ocorrem ao longo da superfície da fratura dependem do fator de intensidade de tensão e da concentração do hidrogênio na ponta da trinca (FIGUEROA; ROBINSON, 2010). A superfície de fratura do AISD polarizada por 7 dias e após isto tracionada apresentou-se fragilizada exibindo modos de rompimento dúctil-frágil presentes na imagem da figura 57 (a). O mecanismo de fratura com coalescência micro-vazio correspondeu a zona dúctil na amostra observada na figura 57 (b). As regiões de transição dúctil a frágil que geralmente exibem fraturas do tipo quase-clivagem e clivagem estão indicadas nas imagens da figura 57 (b) e separadas através de uma linha tracejada.

A interação do hidrogênio com o material leva ao surgimento de mecanismo de fratura frágil transgranular. Os diferentes modos de fratura presentes nas amostras pré-hidrogenadas estão mostrados nas figuras 57 (c) e (d). A ocorrência de fratura transgranular em zonas frágeis encontradas nas regiões próximas da borda da amostra, como mostra a figura 57 (d), seguida de fratura por clivagem.

Figura 57- Imagens da fratura do AISD pré-hidrogenado por 7 dias sem tensão: a) Macrografia da fratura; (b) região central do CP na Interface da fratura dúctil-frágil; (c) Região próxima a borda do CP com fratura frágil caracterizada pela presença de trincas secundárias e (d) Zona de fratura frágil com maior aumento das trincas e zonas clivadas.



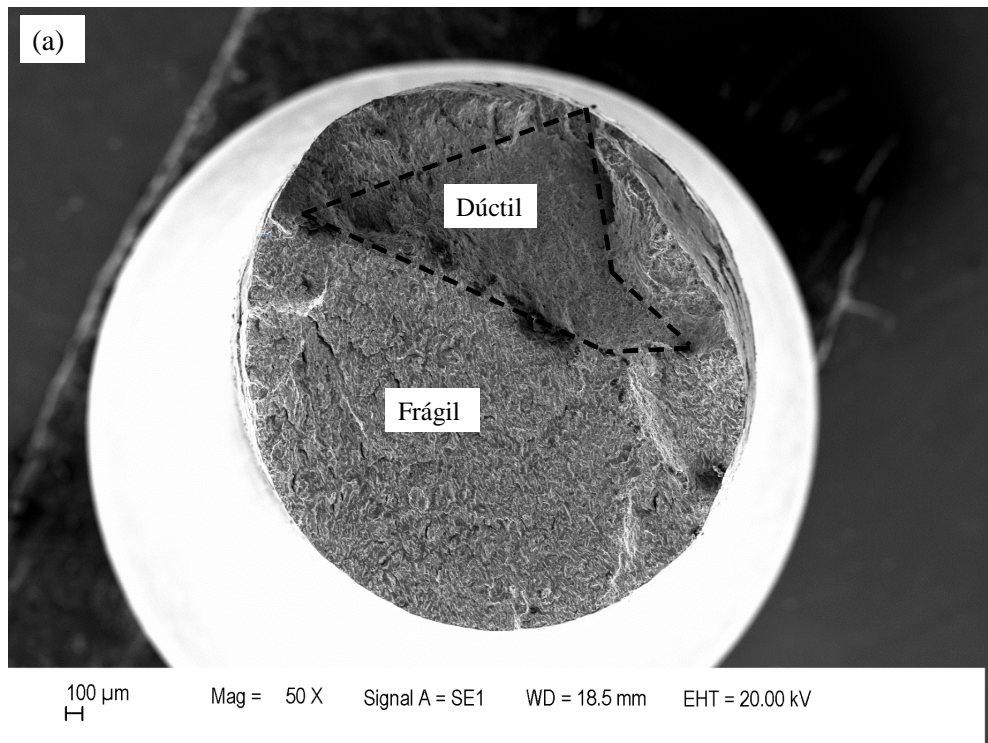


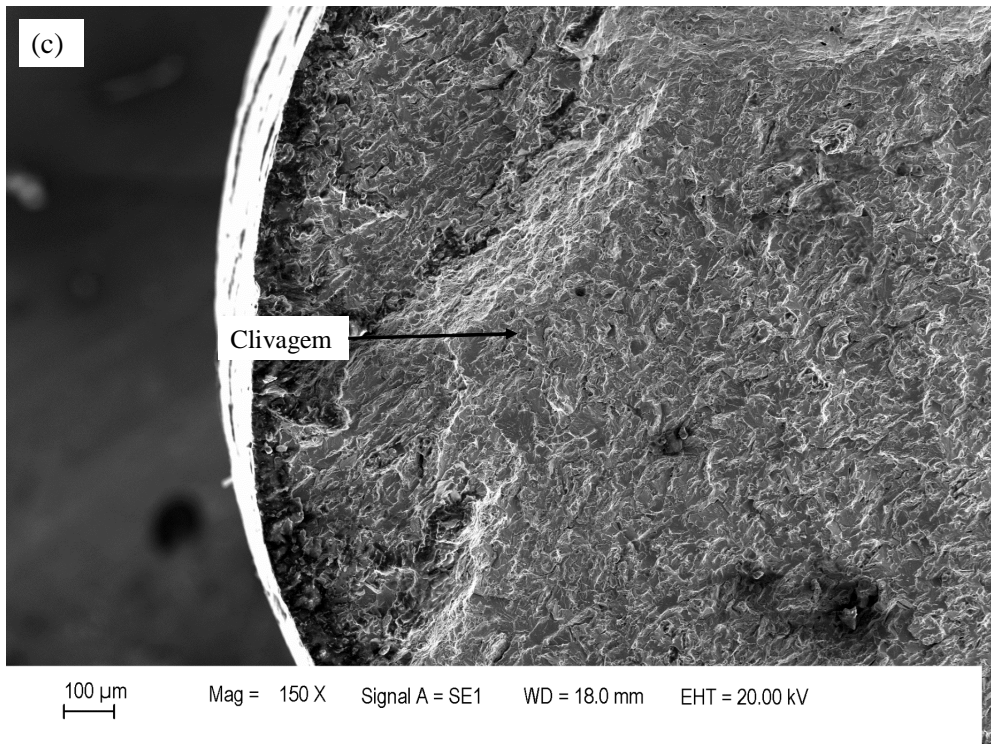
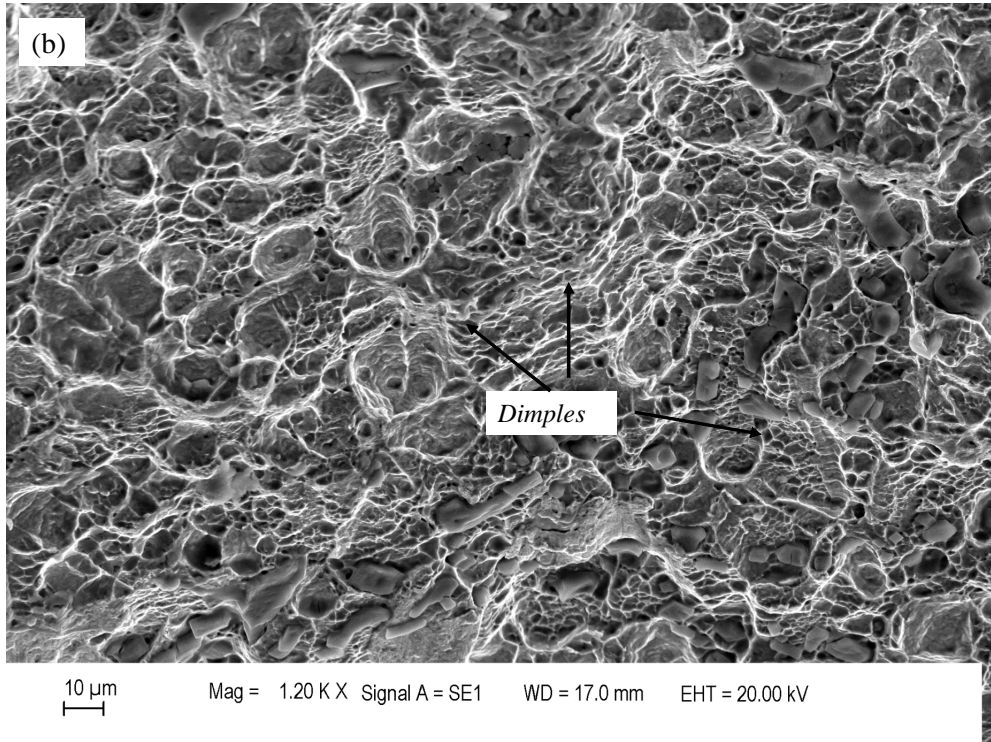
Ao tensionar elasticamente a rede cria-se espaços dentro do material aumentando a difusão do hidrogênio, e ao polarizar galvanostática por um período de 7 dias se obtém modos de fratura em diferentes proporções como podem ser observados através da macrografia apresentada na figura 58 (a). Observa-se uma zona dúctil, caracterizada pela presença dos

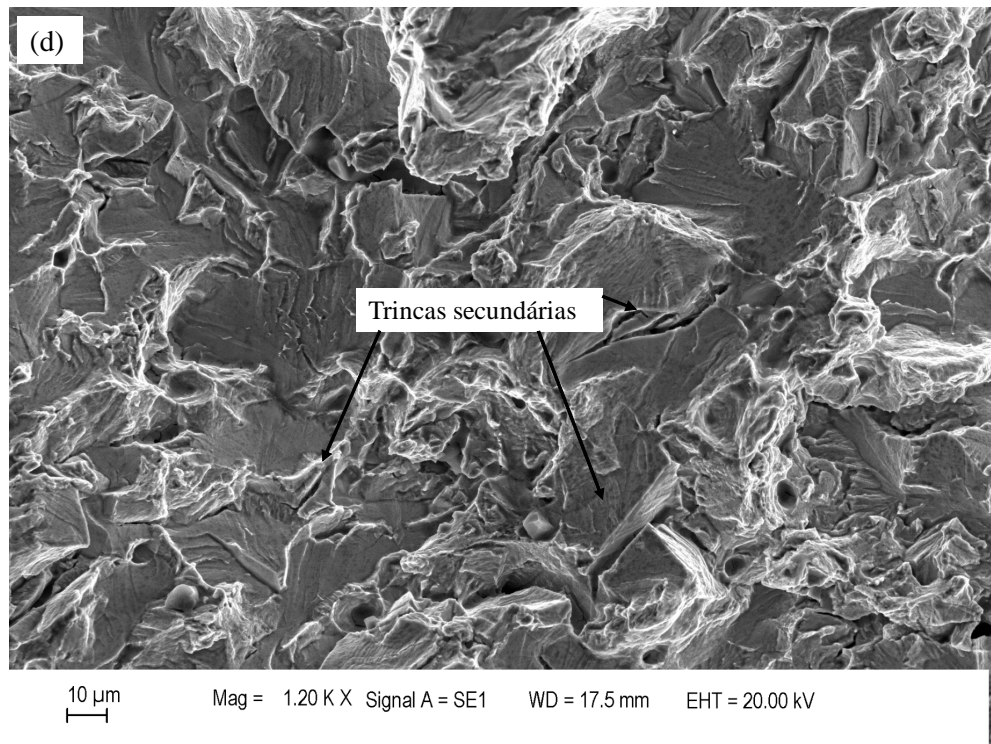
116

dimples (figura 58 (b)), e uma zona frágil, definida pelo surgimento de clivagem (figura 58 (c)). Na figura 58 (d), podemos visualizar em maior magnificação a região que sofreu fragilização por hidrogênio apresentando propagação de trincas secundárias através dos grãos facetados, indicando trincas do tipo transgranulares e consequentemente o rompimento por clivagem.

Figura 58- Imagens da fratura do AISD pré-hidrogenado por 7 dias com 70% de tensão: (a) Macrografia da fratura; (b) Região central com fratura dúctil caracterizada pela presença de *dimples*; (c) Região de borda com fratura frágil caracterizada pela presença de zonas com clivagem e (d) Zona de fratura frágil com maior aumento apresentando trincas secundárias.







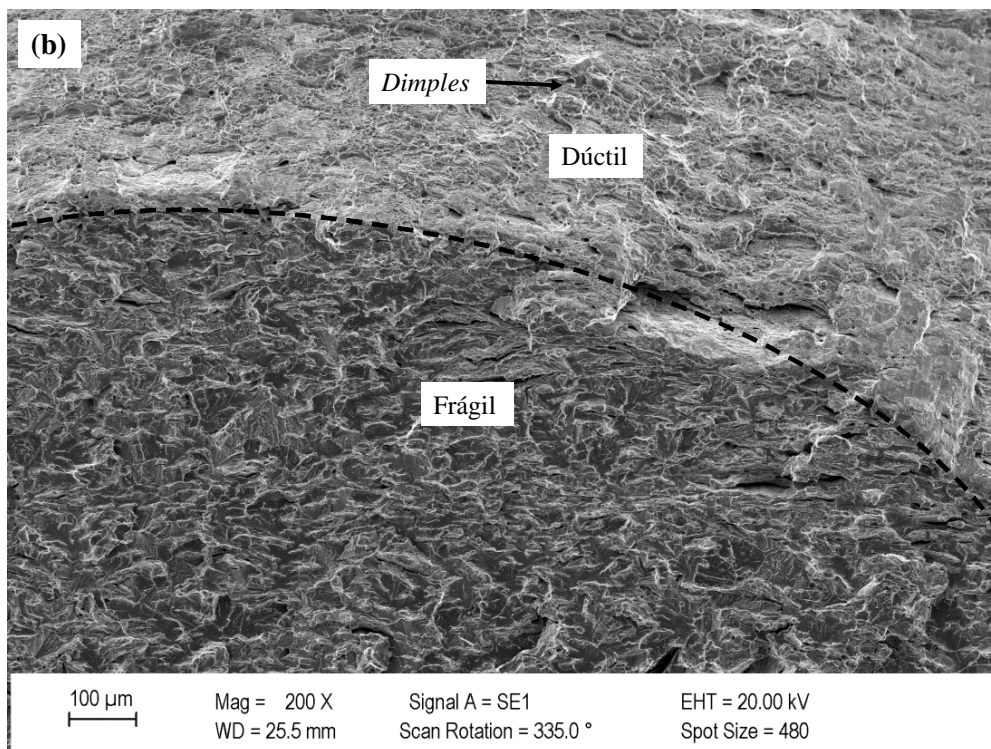
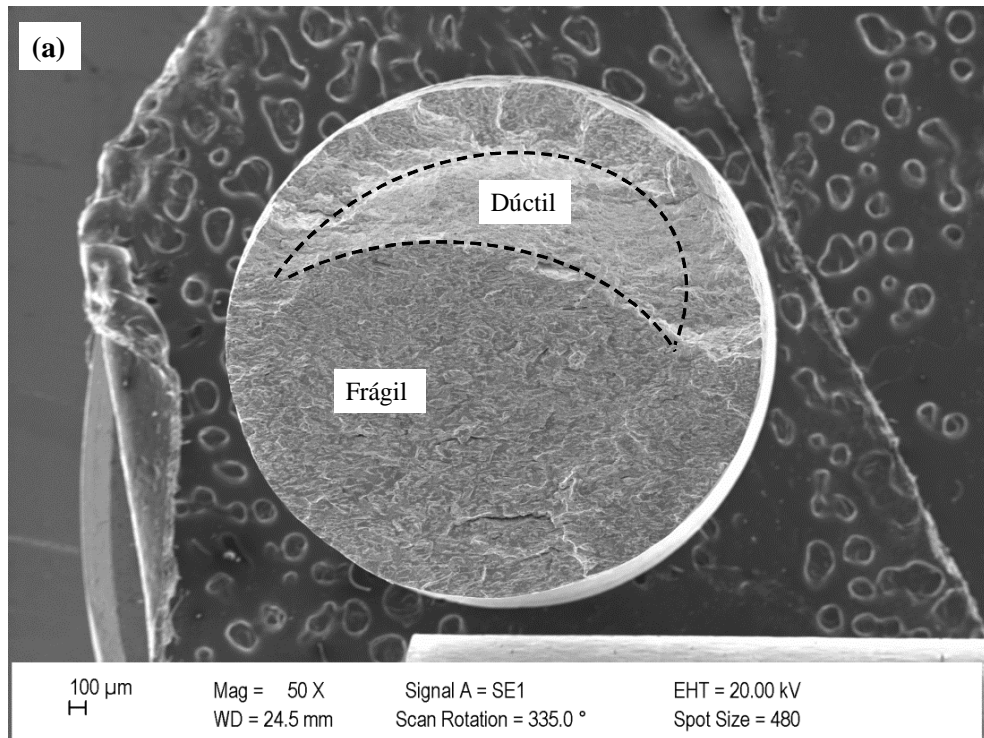
Com o aumento da fragilização por hidrogênio do AISD em maior tempo e tensão na pré-hidrogenação para alcançar a saturação do aço em hidrogênio utilizou-se percentuais maiores de carga. No entanto, ao avaliar as curvas de tração é observado que não há alteração da deformação de ruptura para todas as tensões testadas no AISD para 7 dias de hidrogenação. Isto pode ser explicado pela formação da camada barreira de platina, que reduz as reações de evolução de hidrogênio na superfície do AISD. As análises de impedâncias eletroquímicas demonstraram que em 7 dias ocorre o espessamento da camada diminuído a superfície de contato do aço com o hidrogênio. Mas antes desse espessamento se formar a amostra pode ter absorvido uma certa concentração de átomos de hidrogênio localizados na subsuperfície do aço, que necessitou desse tempo para se difundir para o centro do material, de modo que quanto mais aberta a malha da rede a sua difusão aumenta para dentro do aço, considerando que a aplicação de tensões elásticas promovem o aumentam a difusão do hidrogênio favorecendo o deslocamento do átomo para os interstícios vazios (BOUKHAROUBA; ELBOUJDAINI; PLUVINAGE, 2009; ROBERTSON, 2001). Isto pode ser uma explicação para os diferentes tamanhos das zonas dúctil e frágil, observadas nas figuras 57 (a), 58 (a) e 59 (a).

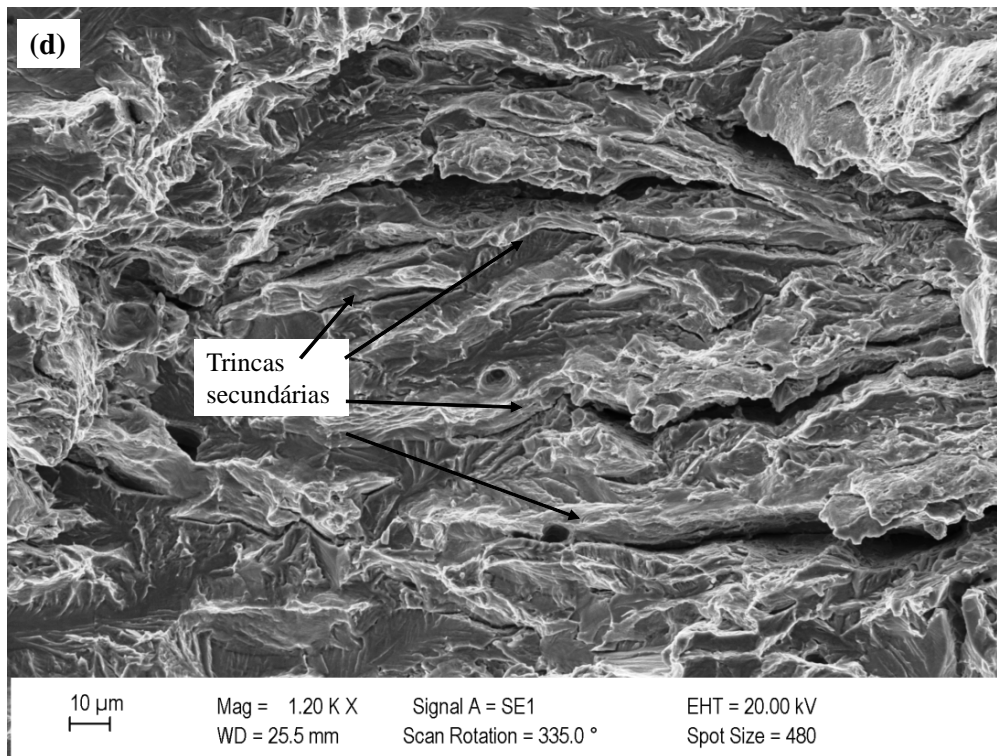
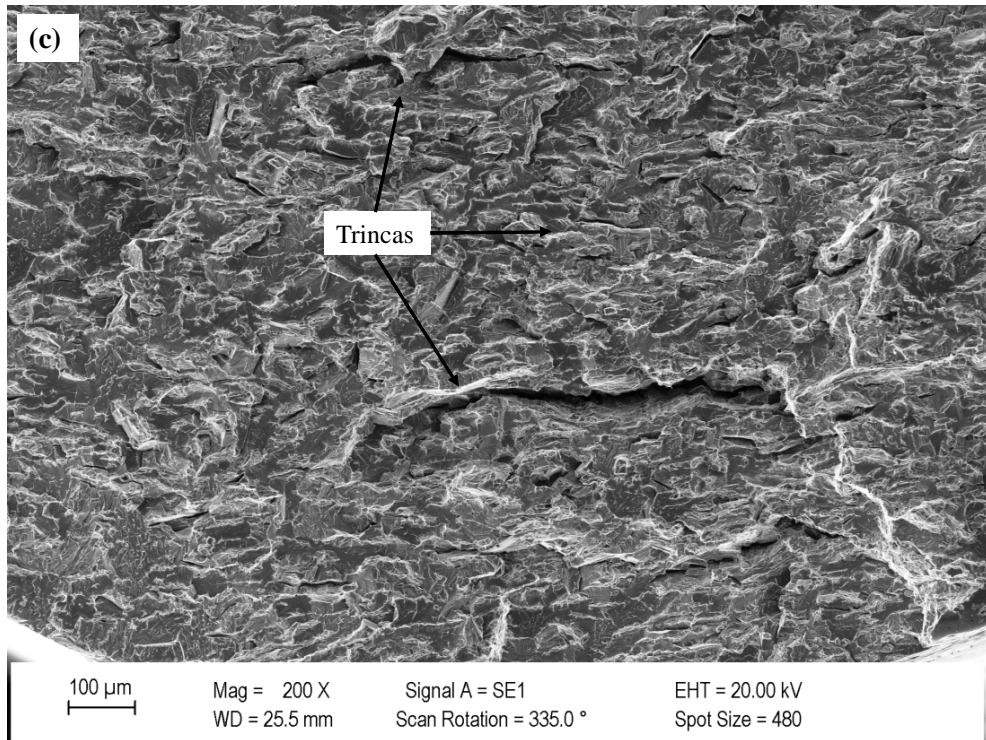
A morfologia da fratura em todos os níveis de pré-tensão no processo de hidrogenação confirmou que o AISD foi afetado pelo hidrogênio de maneira mais severa ao longo do tempo,

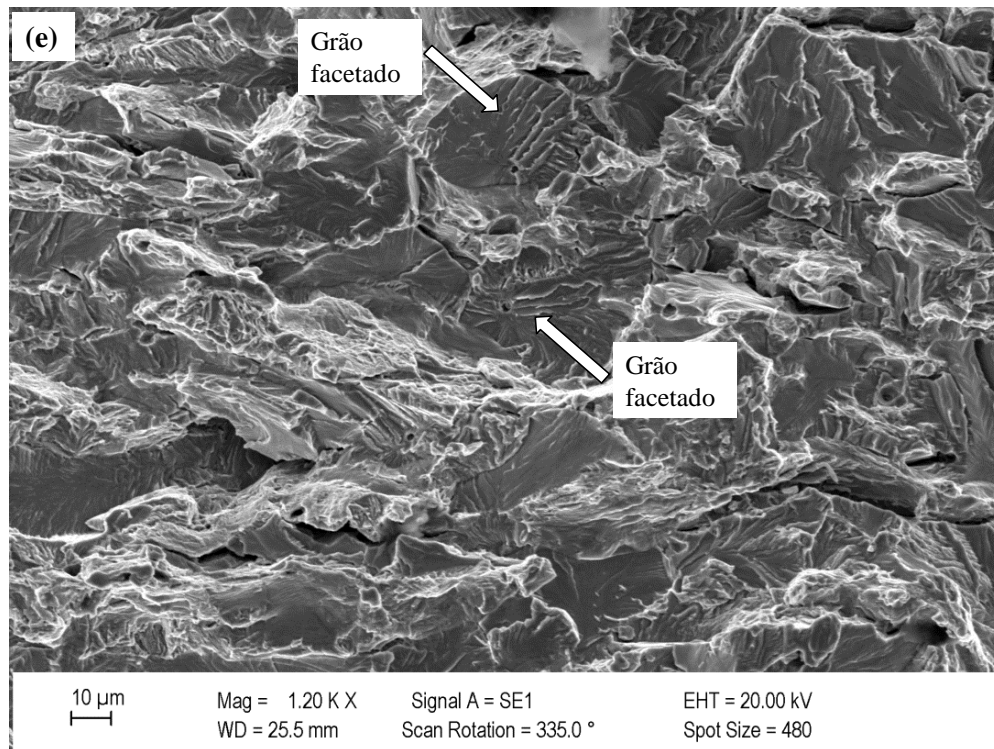
alcançando maiores raios em direção ao centro da amostra, conforme visto na figura 59 (a). A região de interface das fraturas dúctil-frágil é apresentada na figura 59 (b), mantendo os micromecanismos que ocorre no material em todas as condições até aqui realizada.

As imagens da investigação morfológica revelam regiões frágeis a partir da superfície externa e subsuperfície da amostra com surgimento de trincas e clivagem, figura 59 (c). O aumento da pré-tensão levou ao surgimento de trincas secundárias e transgranulares profundas na amostra, observadas na figura 59 (c) e (d) , reduzindo a ductilidade do material. A maior concentração de armadilhas reversíveis está na fase ferrita, que ao ser submetida a deformações elásticas facilita o transporte do hidrogênio na sua microestrutura atuando como um caminho preferencial para a propagação de trincas. Na figura 59 (e) é exibida uma típica superfície de fratura frágil com facetas clivadas com marcas de rio, indicadas por setas, mostrando um aumento da concentração de hidrogênio nas armadilhas reversíveis como observados nas condições anteriores sem mudanças consideráveis no avanço do hidrogênio na espessura do material quanto ao aumento de tempo e carga.

Figura 59- Imagens da fratura do AISD pré-hidrogenado por 7 dias com 90% de tensão: a) Macrografia da fratura; (b) Região com fratura dúctil-frágil; (c) Região com fratura frágil caracterizada pela presença de trincas; (d) Zona de fratura frágil com maior aumento apresentando trincas secundárias e (e) grãos facetados caracterizando fratura por clivagem transgranular indicados pelas setas.







4.5.2.3- Ensaio de tração BTM após 15 dias de pré-hidrogenação

Nas figuras 60 e 61, estão os resultados obtidos no teste de tração BTM para tempo e carga maiores aplicados na pré-hidrogenação do AISD. Nos obtidos é possível observar o efeito do aumento dos parâmetros tempo e carga na redução da ductilidade do aço. Nas curvas tensão-deformação da figura 60, está o efeito da carga constante no regime elástico durante o processo de carregamento com hidrogênio na amostra por 15 dias. Esta influência já relatada por diversos autores (BECK et al., 1966; FRAPPART et al., 2012; HUANG et al., 2003; LIU et al., 2014) ocorre de forma sinérgica com o tempo. Quando o teste mecânico é realizado sob fluxo de hidrogênio nós observamos claramente uma perda de ductilidade. Além disso, a baixa taxa de deformação sofrida pela amostra, promove a solubilidade do hidrogênio aparente para todas as condições. Consequentemente, podemos inferir que o hidrogênio difusível, ou seja de menor energia, é capaz de promover a fragilização por hidrogênio do AISD de forma mais acentuada do que o hidrogênio aprisionado de maior energia.

A figura 61 apresenta o gráfico com a deformação e tempo de ruptura da amostra que acontece de forma decrescente saindo de 17% sem carga para 13% com carga crítica, com o tempo sofrendo a mesma tendência de redução. A tabela 19 apresenta os principais valores

extraídos da curva obtida, como limite de resistência que não é alterado de maneira considerável, apresentando valores similares considerando os seus desvios. A deformação ($5,6\% \pm 0,50$) e o tempo ($1,1 \text{ dia} \pm 0,14$) diminuem, caracterizando uma queda brusca da ductilidade do material em 90% de tensão aplicada. Além da redução de área que diminui conforme a concentração crítica de hidrogênio é atingida, fragilizando o aço e levando a falha precoce em detrimento das condições discutidas anteriormente.

Figura 60- Curva de BTD após 15 dias de pré-hidrogenação.

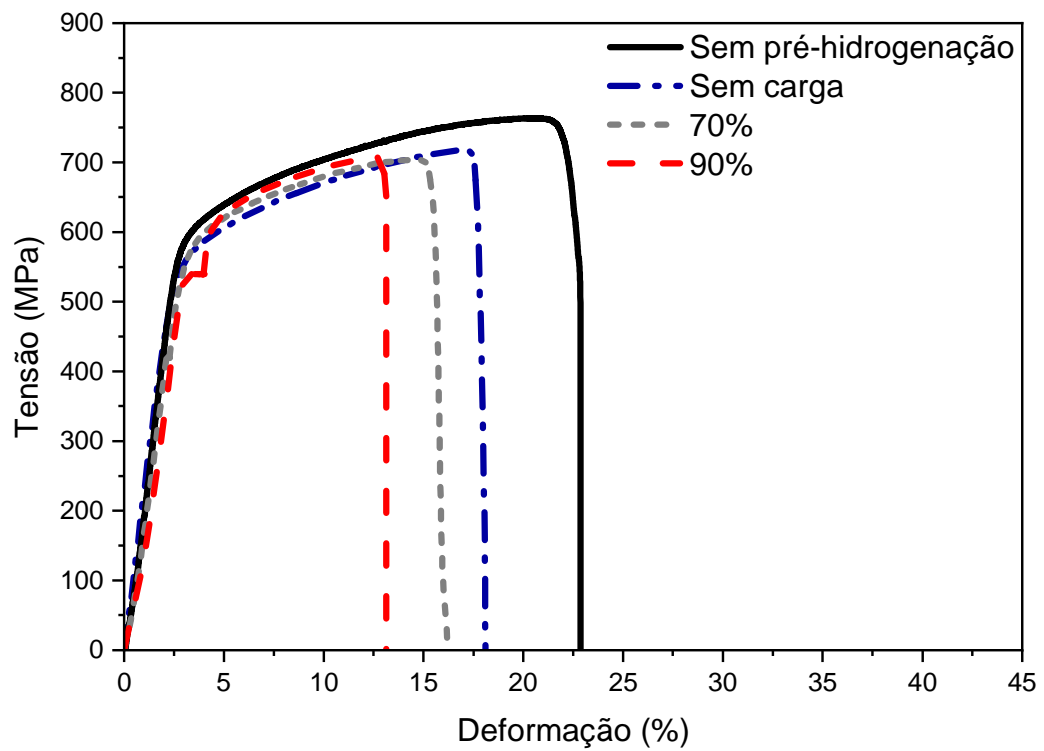


Figura 61- Média e desvio-padrão da deformação e tempo de ruptura do AISD após pré-hidrogenação por 15 dias.

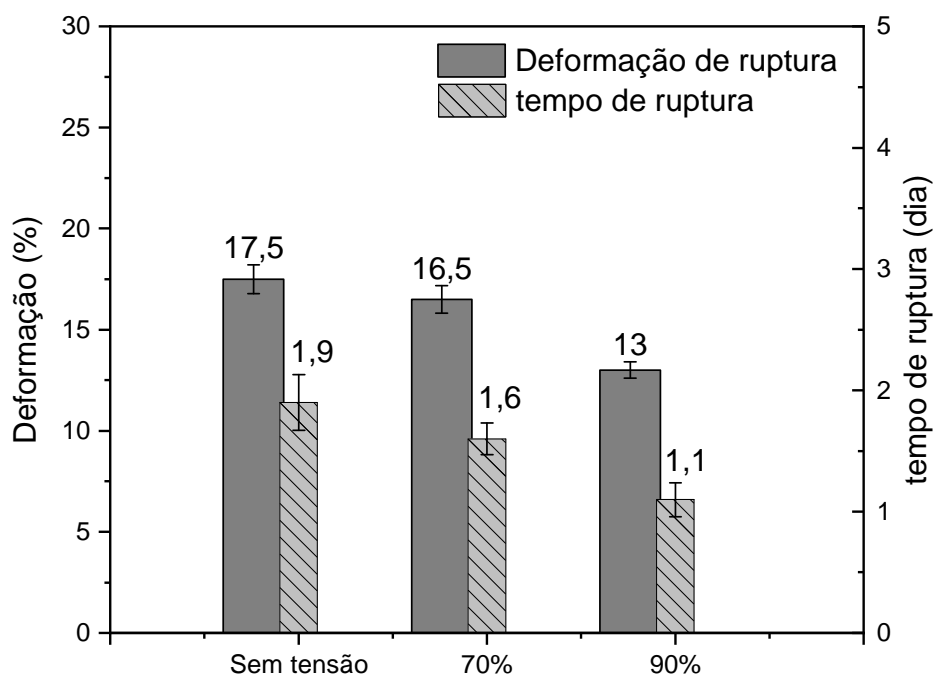


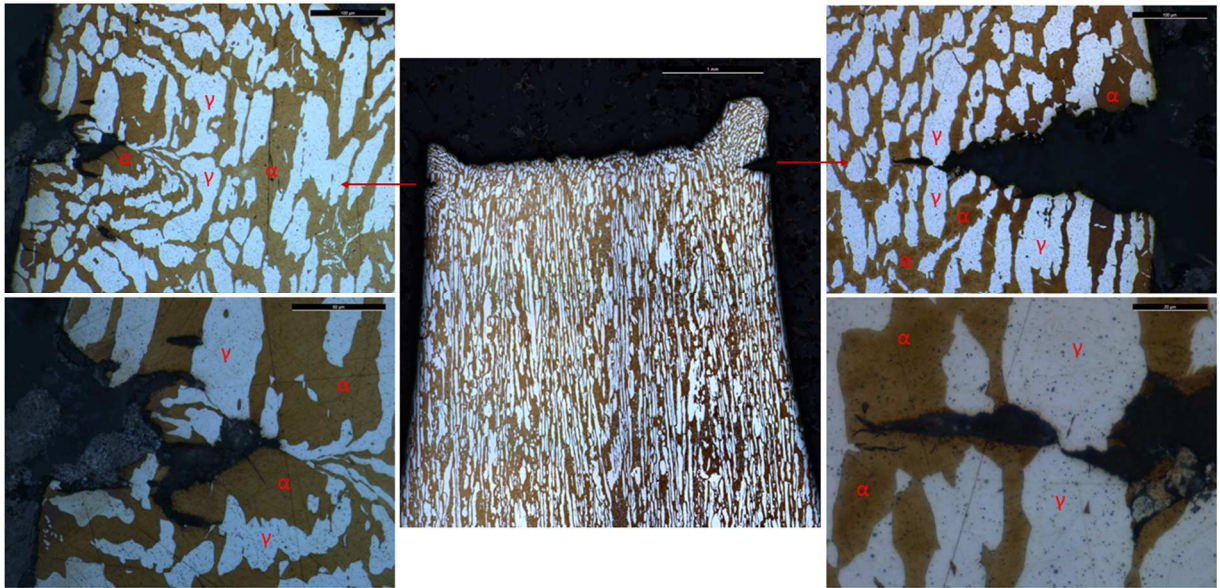
Tabela 19- Principais valores médio e desvio padrão do teste BTD após 15 dias de pré-hidrogenação

Condição	Limite de resistência (MPa)	Deformação de ruptura (%)	Deformação no limite de resistência (%)	Tempo de ruptura (dia)	Redução de área (%)
Sem tensão	717 ± 5	17,5 ± 0,71	17,0 ± 0,65	1,9 ± 0,23	11,0 ± 0,45
70%	704 ± 21	16,5 ± 0,68	14,6 ± 1,22	1,6 ± 0,13	9,7 ± 0,25
90%	707 ± 14	13,0 ± 0,40	12,7 ± 0,25	1,1 ± 0,14	5,6 ± 0,50

A interação do hidrogênio com qualquer campo de tensão anisotrópico, ou seja propriedades que diferem com a direção considerada, é similar a sua interação com as discordâncias. De acordo como hidrogênio é redistribuído na rede cristalina sob influência da tensão. Esta constatação foi verificada experimentalmente de acordo com as curvas na figura 60. O coeficiente de difusão efetivo do hidrogênio é reduzido significativamente e sua solubilidade aumenta ao carregar o metal em um intervalo macro-elástico (abaixo do limite do escoamento). Assim, as tensões promovem a nucleação de novas armadilhas reversíveis de hidrogênio, desaparecendo após eliminação de tensões externa. Sítios similares surgem ao redor

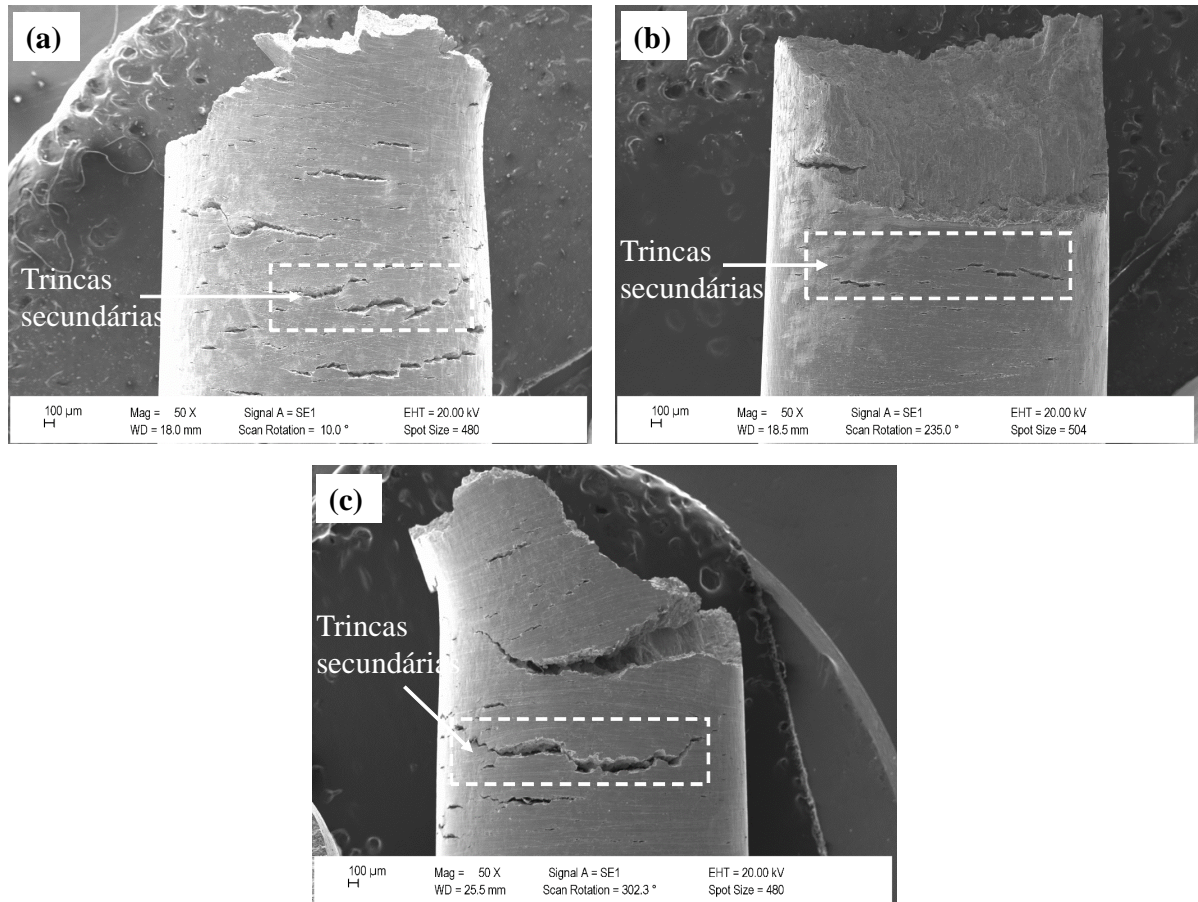
da ponta da trinca em regiões de triaxialidade de tensão, onde o hidrogênio dissolvido na rede se difunde e a sua concentração no aço entra em equilíbrio (TOTTEN; HOWES; INOUE, 2002). Esse aumento da solubilidade pode ser visto pela propagação das trincas que percorrem facilmente pela fase ferrita (α) e atingem a fase austenita (γ) conforme a figura 62.

Figura 62- Metalografia da fratura do AISD pré-hidrogenado por 15 dias com 90% de tensão com trinca passante na fase austenita.



Na figura 63, estão as imagens do perfil da fratura com várias trincas secundárias em sua superfície que se manifestaram de maneira severa na fragilização pelo hidrogênio no material, se apresentando de maneira mais profundas na falha com 90% de tensão figura 63 (c).

Figura 63- Perfil da fratura com trincas secundárias na superfície nas condições: (a) sem tensão; (b) com 70% (c) com 90%.



A análise fractográfica foi realizada através das imagens de MEV das amostras nos diferentes níveis de carga, e observada a mudança nas características da superfície da fratura ao longo da seção transversal. Na primeira avaliação foi constatada que todas as amostras polarizadas exibem características de fratura dúctil e frágil em diferentes áreas da superfície e proporção, com as características frágeis mais frequentemente próximas à borda da superfície da fratura, como evidencia as figuras 64 (a) e (d) , 65 (a) e (c) e 66 (a) e (c). As áreas dúcteis podem ser encontradas tanto próximas do centro da superfície da fratura, que podem ser visualizadas nas imagens macrográficas das figuras 64 (a), 65(a) e 66 (a).

As topografias das superfícies de fratura para cada percentual de tensão aplicada são visualizadas em algumas magnificações nas figuras 64, 65 e 66, que apresenta diferentes micromecanismos de fratura tais como: presença de trincas secundárias, superfície irregular com ondulações, arrancamentos, coalescimento de microcavidades (MCV) e clivagem. A falha

ocorreu por sobrecarga dúctil, devido a presença de *dimples* na região central da amostra separada pela linha tranceda, figuras 64 (c) e 65 (b). Já na figura 66 (b) é observada uma mínima zona dúctil com *dimples* bem alongados e quase-clivados, mostrando uma redução de resistência a ruptura.

Na zona de transição entre as áreas frágeis e dúcteis, as características da superfície se mostrou heterogênea quanto aos modos de falha. Para as amostras mencionadas anteriormente, quase toda a superfície da fratura exibe características mistas. Uma hipótese é que, para essas áreas, a fase de austenita é fraturada através de um mecanismo dúctil e, portanto, exibe uma superfície de fratura com microvazios (STENERUD, 2014). Por outro lado, a ferrita fratura através de um modo frágil, vistas através de planos clivados com trincas secundárias figuras 64 (d) , 65 (c), (d) e (e) e 66 (c), (d),(e) e (f).

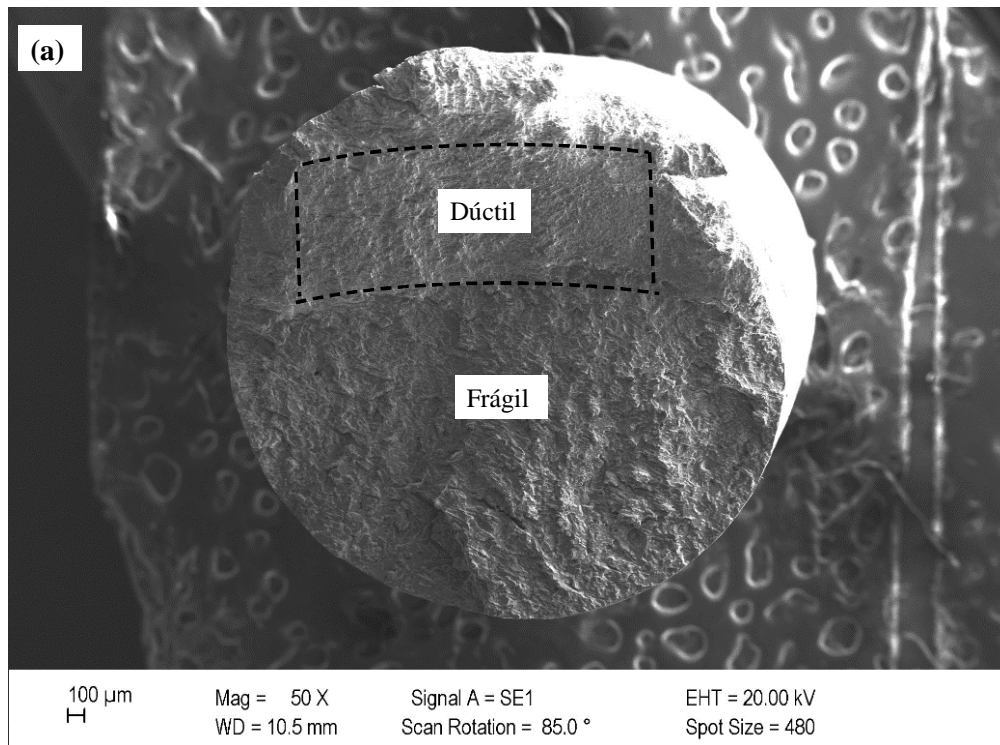
O pré-carregamento com hidrogênio das amostras por tempos maiores, no caso 15 dias, sob 90 % tensão no domínio elástico, contribui de maneira significamente alta para o aumento da difusão do hidrogênio no AISD em maior profundidade, em concordância com autores (FRAPPART et al., 2012; HADAM; ZAKROCZYMSKI, 2009; ORIANI, 1970). Isto pode ser verificado na figura 66 (a), através da extensa região frágil que se estende por quase toda a topografia da fratura com presença de planos clivados. O mecanismo de fratura para a condição mais crítica aqui avaliada foi caracterizado como transgranular ao longo de grãos clivados visto na figura 66 (e).

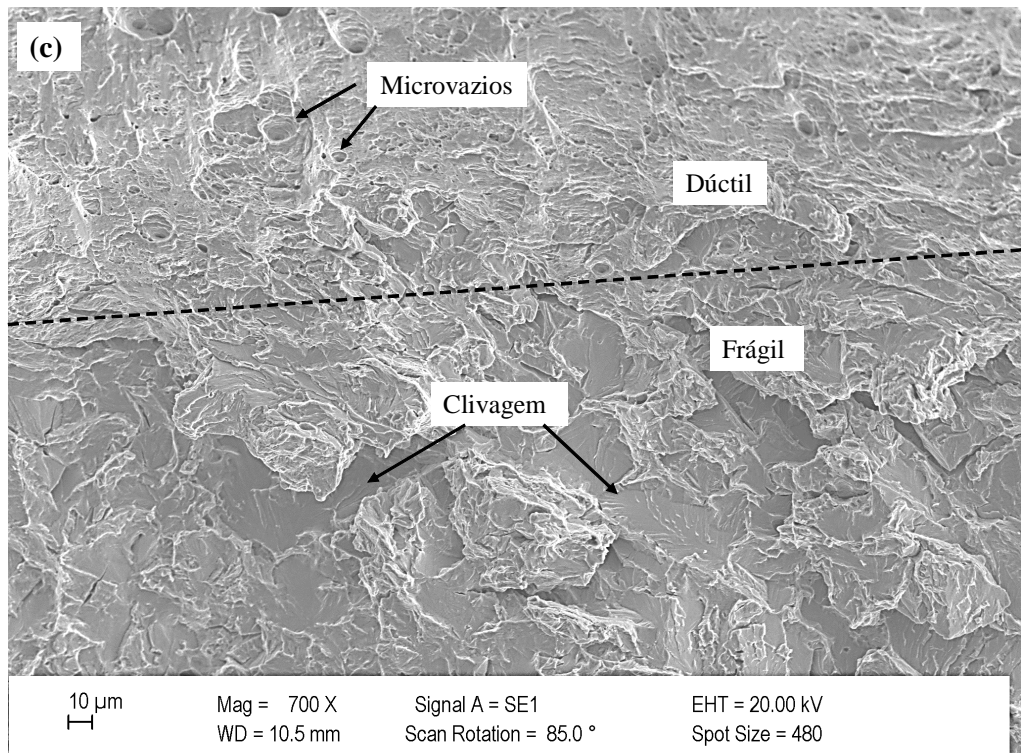
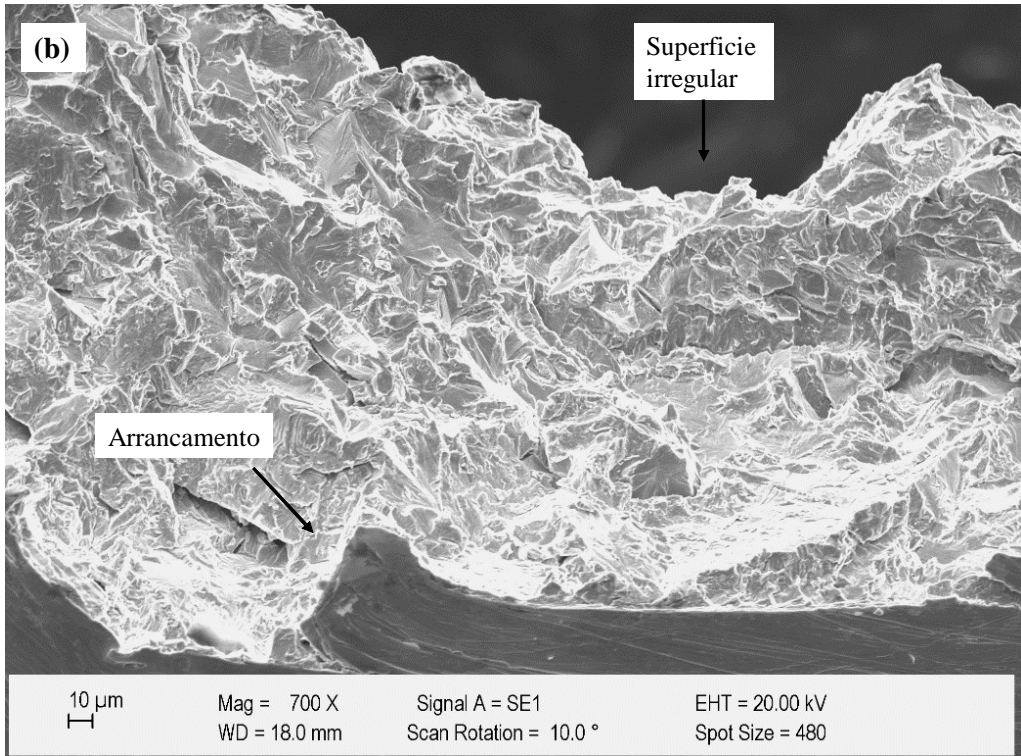
Tanto a fratura por clivagem, onde a trinca se propaga através dos grãos, quanto a fratura intergranular são tipos de fratura frágil trinca segue a direção da orientação mais favorável no grão e troca a direção sempre que um limite de grão é ultrapassado. Esse tipo de fratura é normalmente observado em trincas HISC com clivagem na fase de ferrita. A fratura é reconhecida por uma superfície multifacetada, onde cada faceta corresponde a um grão. Além disso, as denominadas "marcas de rio" ("river patterns") são comumente observados em cada faceta, indicando o ponto de origem da fratura no grão. Ambas as características são observadas na figura 65 (e), onde essas marcar de rio são resultante do crescimento de trincas em dois ou mais planos cristalográficos paralelos formando degraus.

Comparando morfologicamente as macrografias das fraturas de todos os sistemas testados, as zonas dúctil e frágil variam de acordo com o aumento da pré-tensão aplicada.

Dentre esta variação é perceptível que o estado de tensão da microestrutura do AISD à 90 % durante a pré-hidrogenação, apresentou uma menor região dúctil, como mostra a figura 66 (a). Isto corrobora com o que alguns estudos relatam sobre o efeito da tensão no regime elástico dos aços martensíticos e ferro (FRAPPART et al., 2012; HUANG et al., 2003; NAGUMO, 2016).

Figura 64- Imagens da fratura do AISD pré-hidrogenado por 15 dias sem tensão: a) Macrografia da fratura; (b) Fratura frágil apresentando superfície irregular e arrancamento; (c) Zona de fratura dúctil-frágil com microvazios e clivagem e (d) Região de borda com trincas secundária.





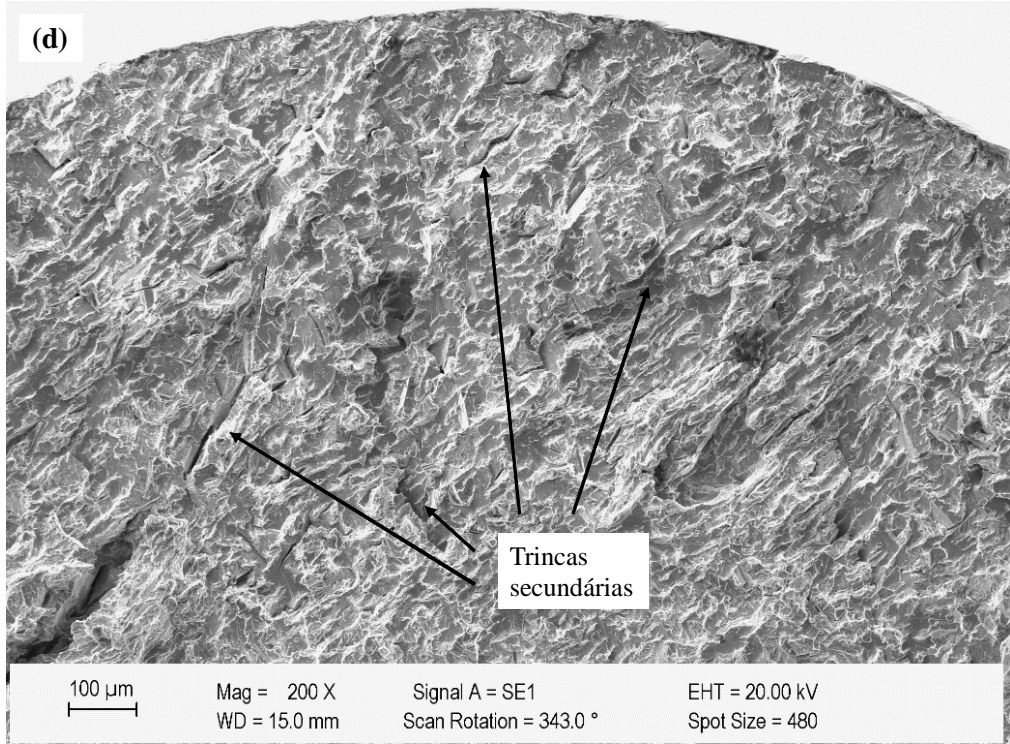
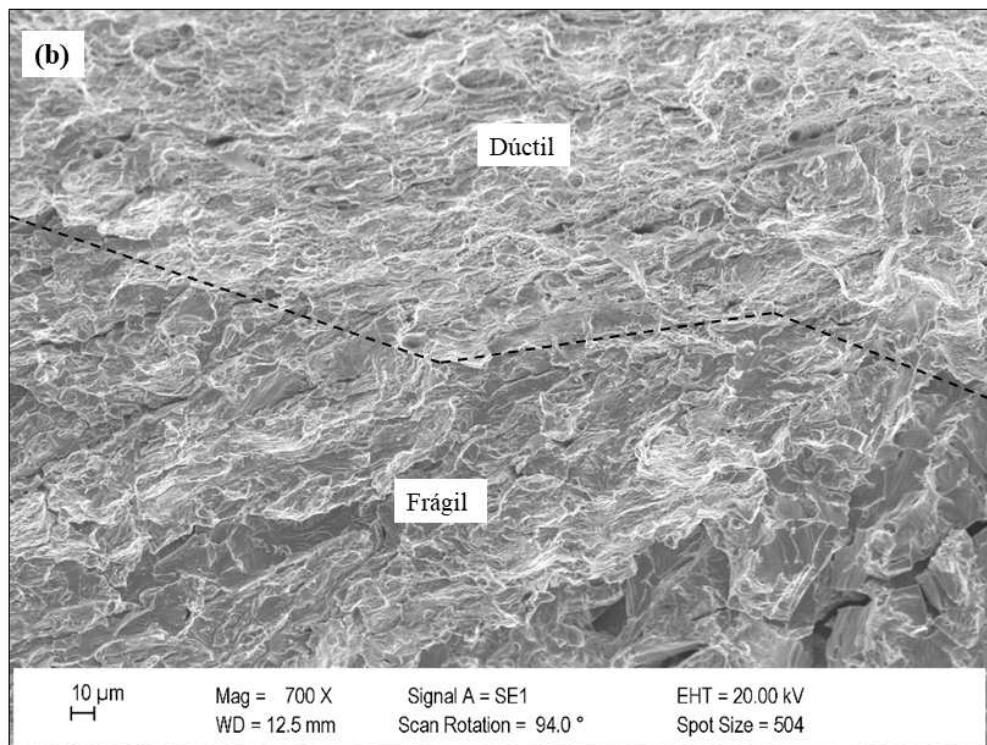
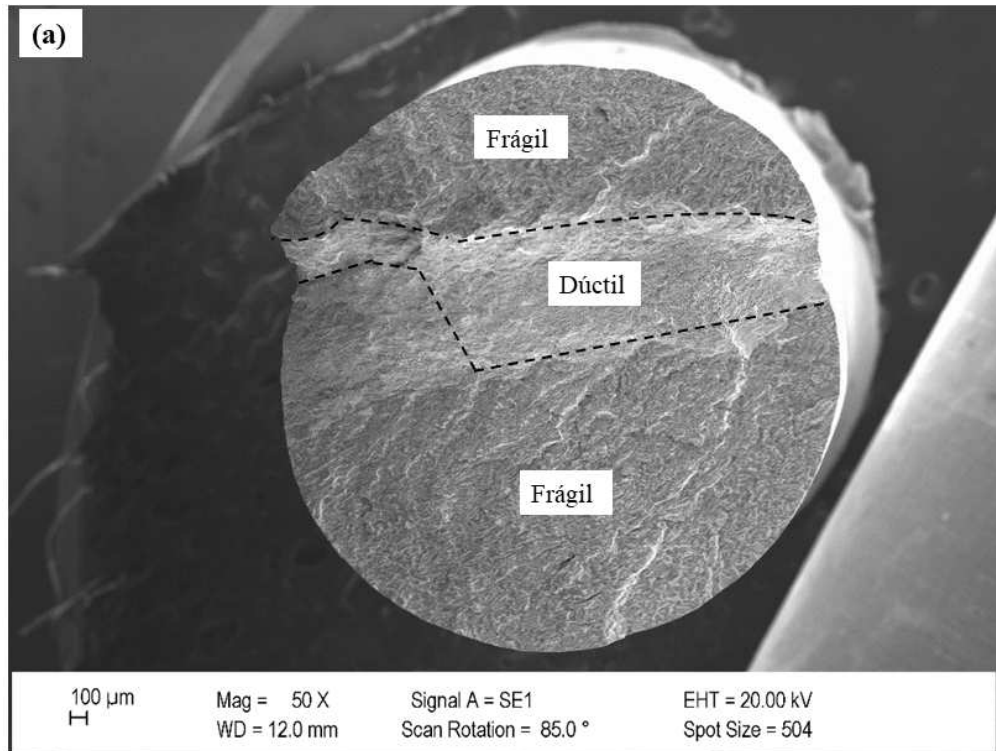
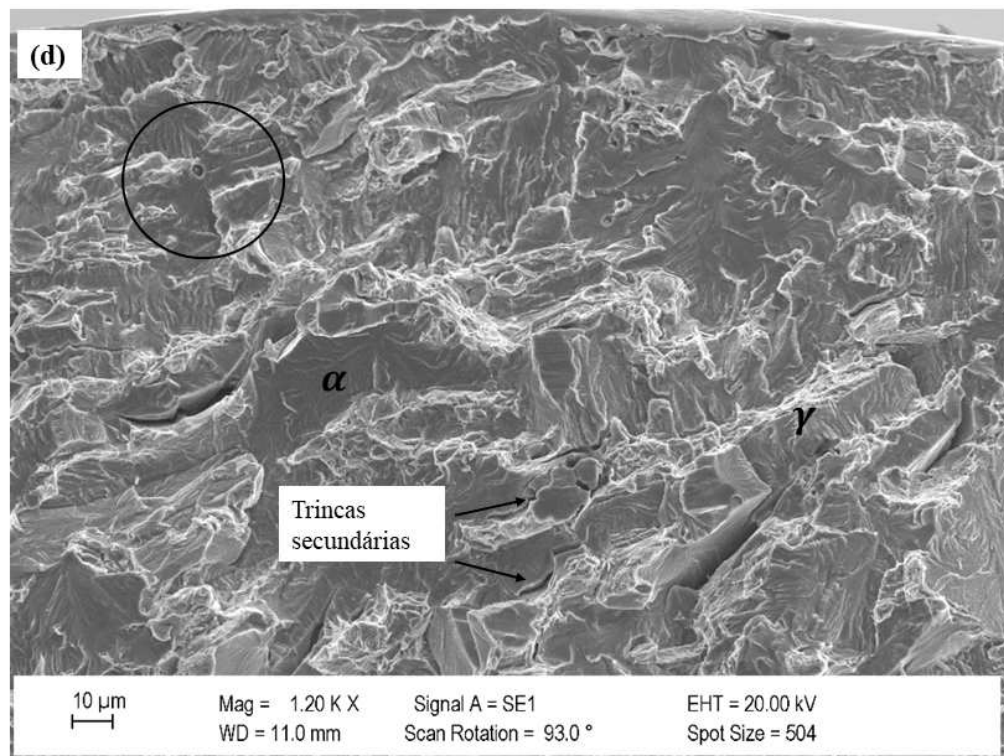
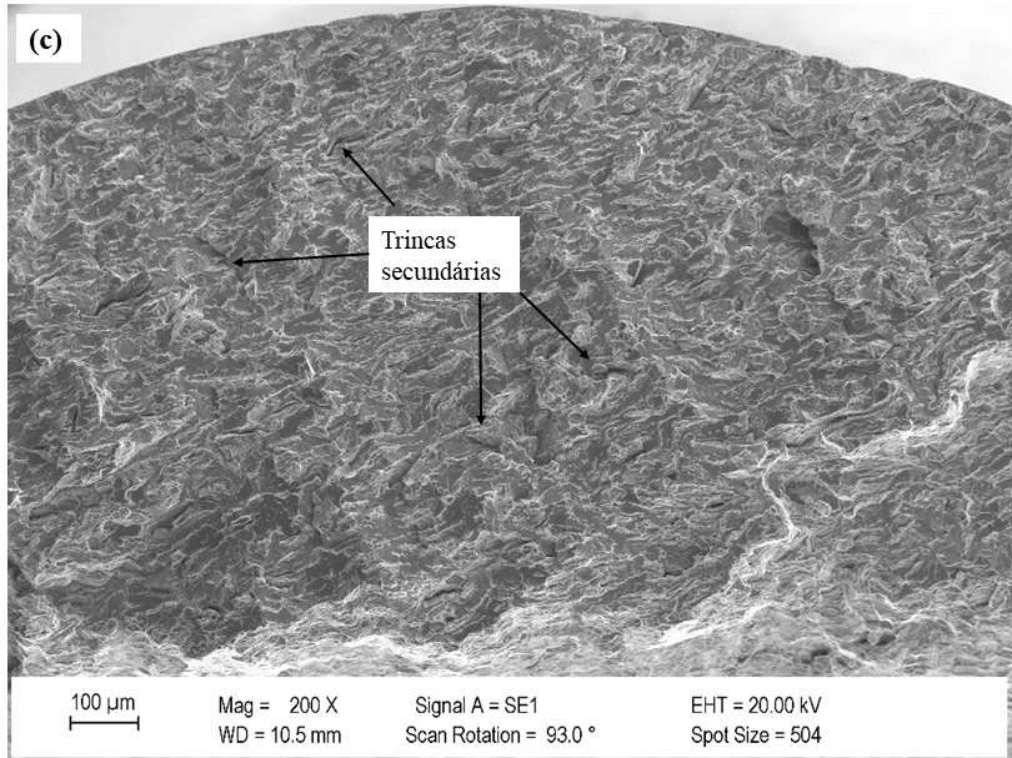


Figura 65- Imagens da fratura do AISD pré-hidrogenado por 15 dias com 70 % de tensão: (a) Macrografia da fratura; (b) Zona de fratura dúctil-frágil com microvazios e clivagem; (c) Região de borda com trincas secundária; (d) Maior aumento na zona frágil e presença de trincas secundária, grão clivados na fase ferrita indicando o sentido local de propagação da fratura e deformação na austenita e (e) *river patterns*.





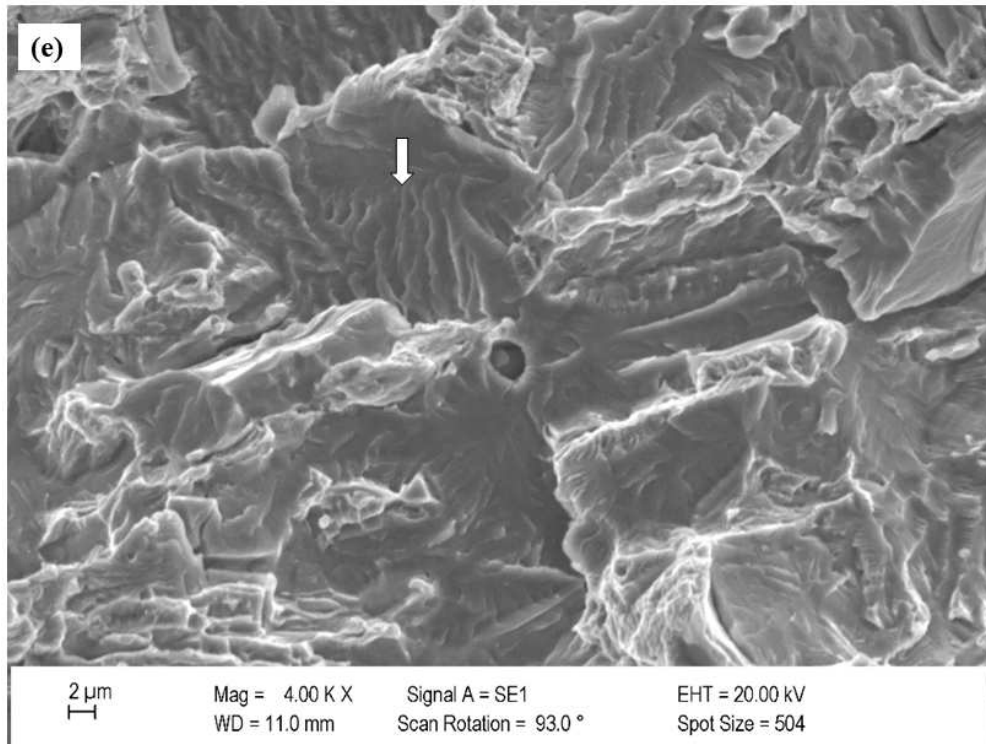
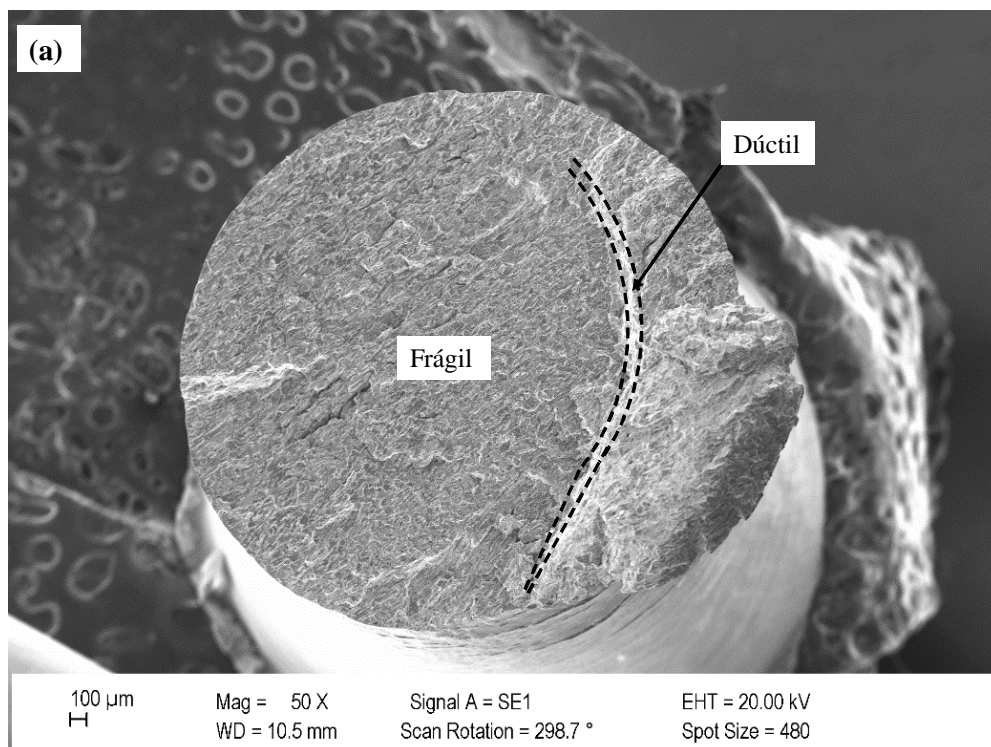
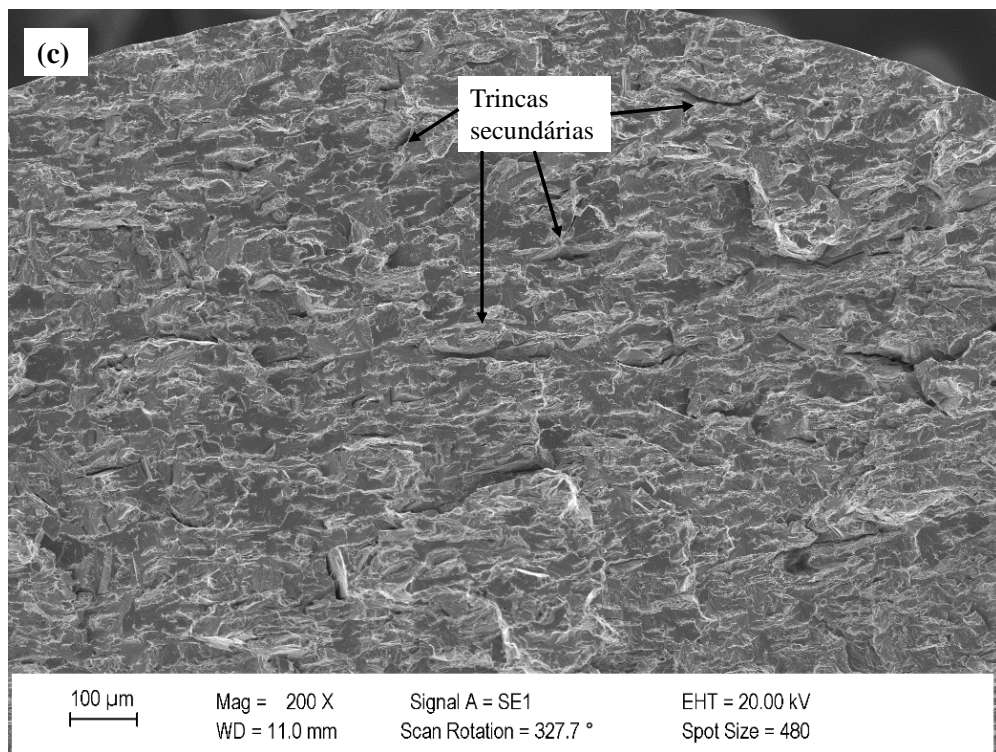
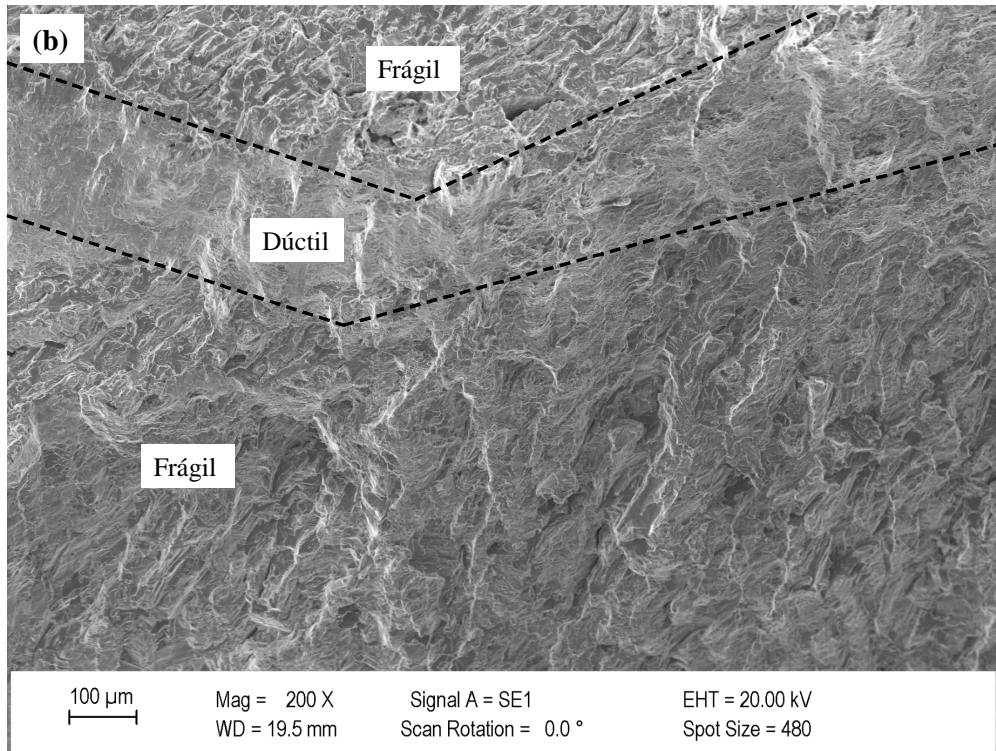
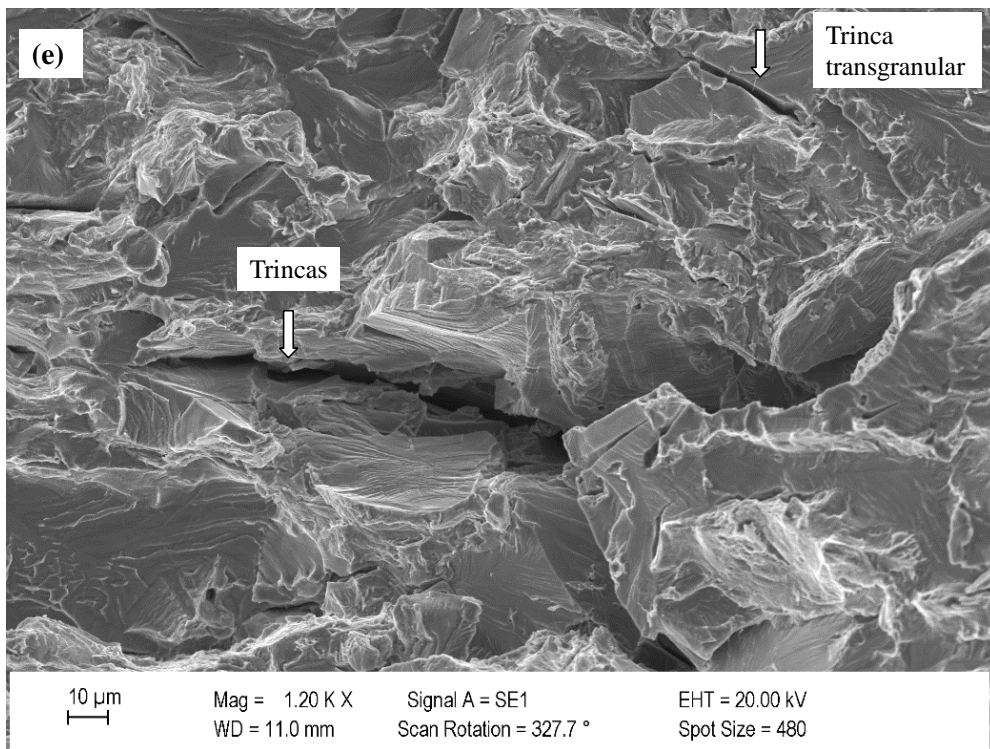
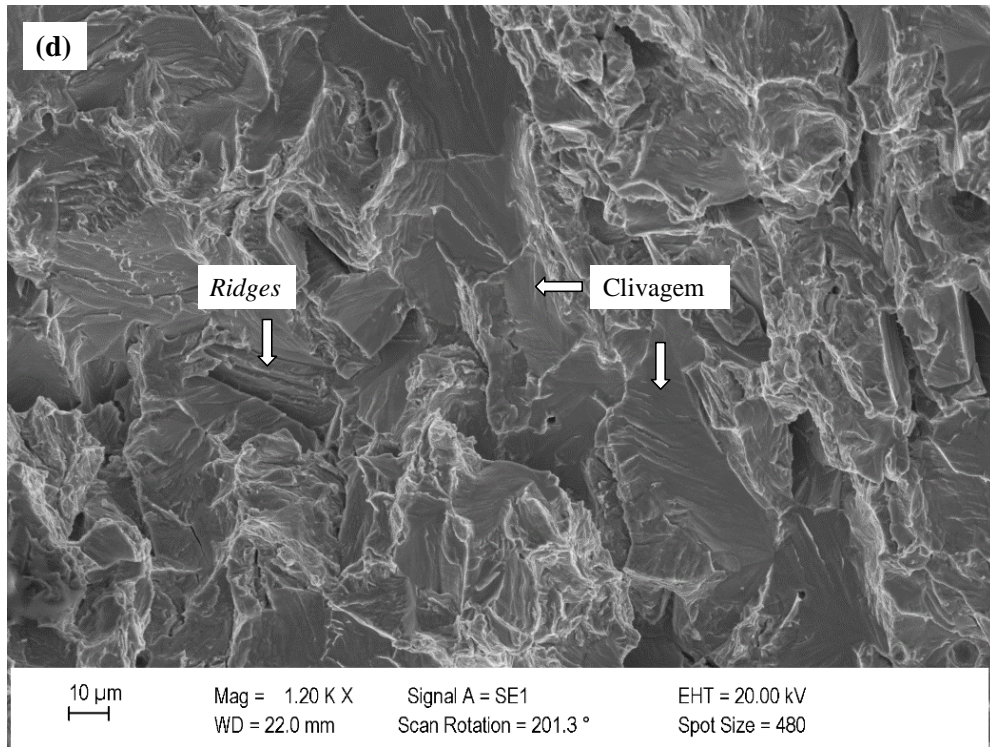
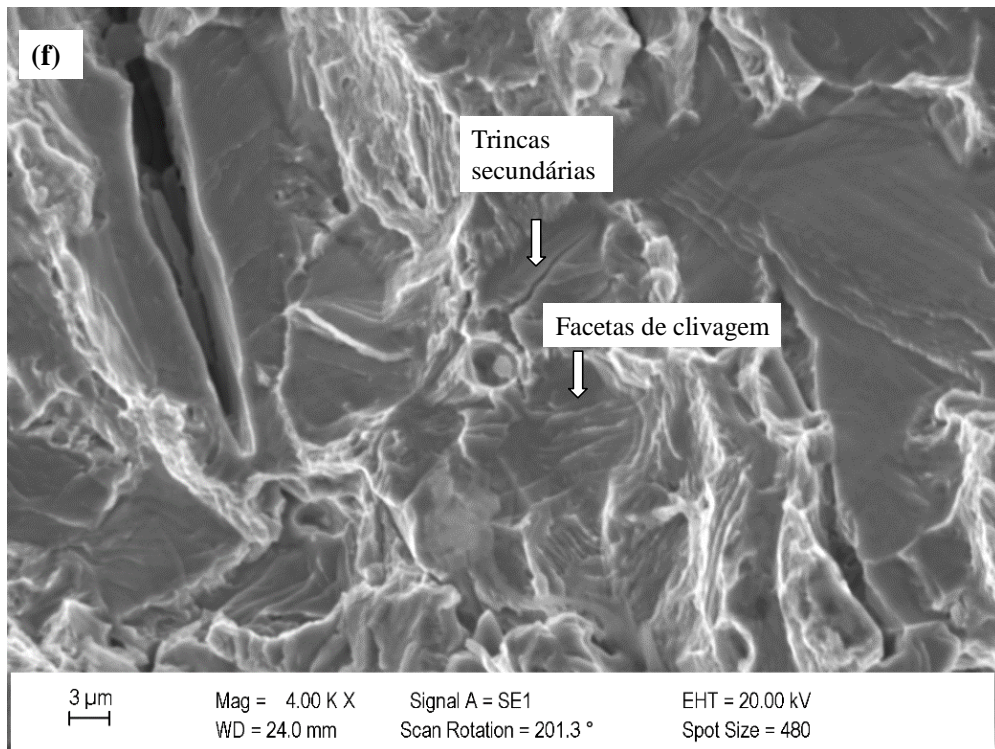


Figura 66- Imagens da fratura do AISD pré-hidrogenado por 15 dias com 90 % de tensão: (a) Macrografia da fratura; (b) Zona de fratura dúctil-frágil; (c) Região de borda com trincas secundária; (d) Maior aumento na zona frágil e presença de trincas secundária e trincas em degraus; (e) mecanismo de propagação de trincas transgranular e (f) trincas secundárias e facetas de trincamento por clivagem.



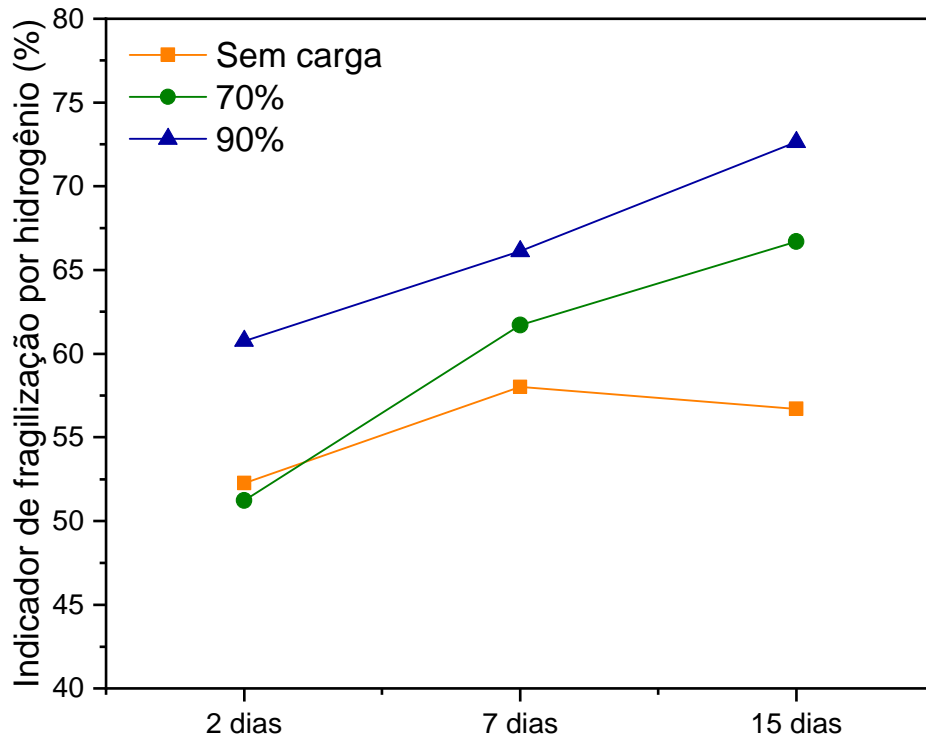






A pré-hidrogenação pode permitir que mais hidrogênio se difunda na fase ferrita e na fase austenita do AISD. Consequentemente, o perfil global de difusão do hidrogênio no material se estende ao longo de sua microestrutura de modo a alcançar sua saturação, reduzindo o tempo necessário para a absorção de hidrogênio durante o teste de tração. Também se presume que, para tempos de exposição mais longos, a maior solubilidade da austenita forneceria acúmulo de hidrogênio difusível, levando à fratura. A quantidade de austenita pode ser considerada como um reservatório de hidrogênio, sendo o hidrogênio liberado por deslocamentos para a interface com a ferrita durante o estiramento, resultando em trincas induzidas por hidrogênio. Tal fragilidade foi medida para todos os níveis de tensão aplicada na pré-hidrogenação por intermédio do indicador de fragilização por hidrogênio que está no gráfico da figura 67.

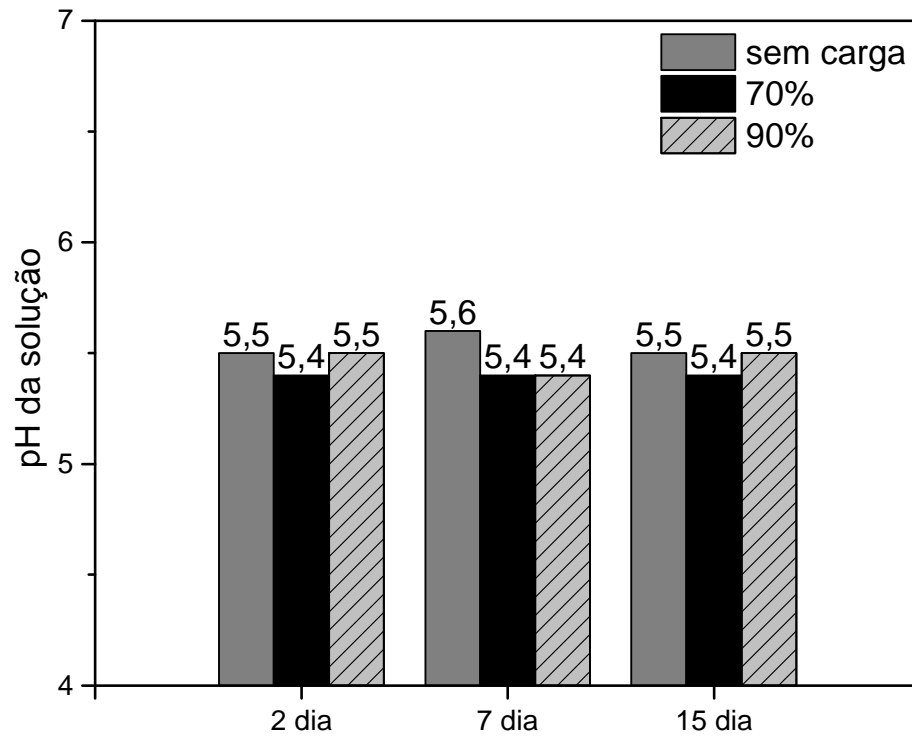
Figura 67- indicador de fragilização por hidrogênio para todas as tensões aplicadas durante a pré-hidrogenação do AISD.



O indicador de fragilização por hidrogênio é medido através da equação 26, como resultado foi obtido uma queda da ductilidade do material com o aumento da tensão e tempo durante a pré-hidrogenação em diferentes graus de agressividade para todas as amostras até 7 dias. A partir deste período é observado uma leve queda tendendo a manter constante em amostras sem carga em períodos maiores de exposição a polarização catódica. No entanto, com a aplicação de tensão nos percentuais de 70% e 90%, são observados uma maior queda da ductilidade do material com o aumento do tempo de exposição, essa influência também foi obtida por (FRAPPART et al., 2012; HADAM; ZAKROCZYMSKI, 2009) em aços martensíticos e alto carbono. Isto corrobora com as curvas de tensão-deformação obtidas e as análises da morfologia da fratura.

Todas as amostras foram ensaiadas em meio NaCl 3,5% tamponada conforme já descrito anteriormente, e monitoradas através de medidas antes e após todos os testes conduzidos no trabalho apresentando como resultado uma mínima variação de acordo com a figura 68, estabelecendo a eficiência do tamponamento.

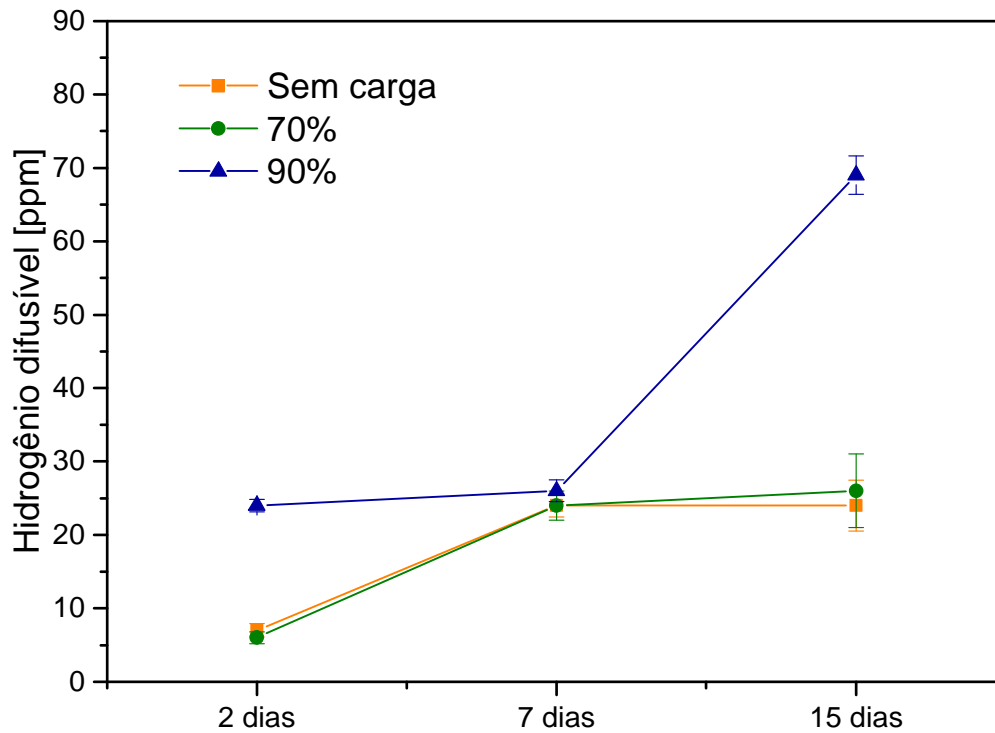
Figura 68- Medida de pH da solução NaCl 3,5% tamponada.



4.5.3- Análise de hidrogênio

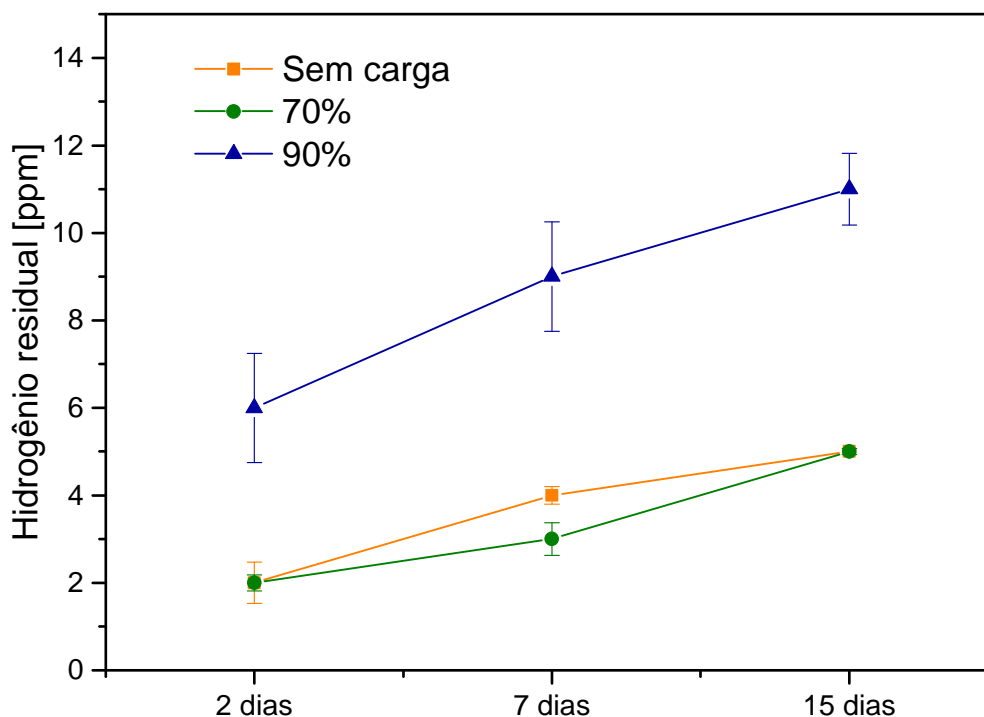
Os valores da concentração de hidrogênio difusível podem ser vistos na figura 69, podemos notar que existe uma consistente diferença entre as amostra tensionadas a 90% das demais, sem carga e 70%. Amostras de AISD foram medidas antes de serem submetidas a polarização catódica e a concentração média de hidrogênio difusível encontrada foi de $0,74 \pm 0,10$ ppm, estando de acordo com os requerimentos no DNV-RP-F112 (VERITAS, 2008). Todas as amostras polarizadas catodicamente, sofreram um aumento da sua concentração do hidrogênio difusível com o passar do tempo em contato com o eletrólito, a partir do sétimo dia existe uma aumento abrupto para a maior tensão aplicada, 90% por 15 dias, resultando em uma concentração de hidrogênio difusível igual a $69 \pm 2,62$ ppm.

Figura 69- Concentração de hidrogênio difusível.



Para as amostras pré-hidrogenadas por 15 dias sem carga e com 70%, foram encontradas as concentrações de $24 \pm 3,44$ ppm e $26 \pm 4,99$ ppm, respectivamente. Valores próximos ao encontrado neste estudo foram obtidos em trabalhos (ALSARRAF, 2010; GJELSENG, 2017). A concentração de hidrogênio fracamente (armadilhas reversíveis) e fortemente preso (armadilhas irreversíveis) nas fases ferrita e austenita, respectivamente do AISD foi medida, seguindo a ordem de extração por dessorção térmica crescente de energia, ou seja, primeiramente foi medido o hidrogênio difusível (menor energia) e posteriormente o residual (maior energia). A concentração do hidrogênio residual encontrada na amostra sem carga de hidrogênio (branco) foi de $1,94 \pm 0,17$ ppm e nas pré-hidrogenadas os resultados estão apresentados na figura 70.

Figura 70- Concentração de hidrogênio residual.



Ao observar a figura 70, fica claro que o hidrogênio residual é absorvido pelo AISD em menor proporção em relação ao hidrogênio difusível (figura 68). Também é constatado o efeito do maior percentual de pré-tensão (90%) aplicada no material durante a pré-hidrogenação obtendo alta concentração tanto do hidrogênio residual como do difusível que evoluíram ao longo do tempo, como podemos verificar seus valores médio e desvio na tabela 20. Conforme a equação 14 é obtida a concentração de hidrogênio total contida no AISD, ratificando o efeito da pré-tensão no regime elástico para a otimização do processo de saturação do material com átomos de hidrogênio, através da aplicação de 90 %, enquanto que sem carga e com 70% não há diferenciação na sua aplicação para adquirir concentrações maiores de hidrogênio com o tempo, conforme a figura 71.

Os resultados obtidos na figura 71 são decorrentes das tensões aplicadas no domínio elástico influenciarem a magnitude da difusibilidade de hidrogênio, e portanto na sua concentração na rede no AISD. O metal submetido a tensões elásticas pode acomodar hidrogênio nos seus interstícios devido a rede expandida sugerindo uma correlação entre a concentração de vacâncias e o maior valor obtido nas concentrações de hidrogênio por dessorção térmica. Com isto, quanto maior o tempo (15 dias) pelo qual o AISD permanece

submetido a percentuais de carga maior (90%), criam-se mais vacâncias, induzindo a uma distorção da rede. Isto afeta o volume dos sítios octaédricos e tetraédricos e, por conseguinte, a solubilidade (concentração na rede, H_R) e o hidrogênio retido reversivelmente (H_D). A concentração de hidrogênio capturado reversivelmente aumenta expressivamente com a tensão aplicada (figura 69), sugerindo uma relação com o surgimento de um gradiente de concentrações de tensão hidrostática após a carga mecânica, revelando um papel relevante na aceleração da difusão de hidrogênio na amostra, aumentando a concentração limite. (DEPOVER; HERTELÉ; VERBEKEN, 2019; TORIBIO, 1993).

Foi observado que a concentração de hidrogênio total aumenta com o carregamento mecânico estático. No entanto, nas amostras sem e com 70 % de carga não houve diferença na concentração de hidrogênio medida para o mesmo tempo de pré-hidrogenação. Podemos observar no gráfico da figura 71 que estas duas condições atingiram a sua saturação de maneira similar não promovendo efeito na difusão do hidrogênio ao aplicar 70 % de carga durante o carregamento estático do AISD ao longo do tempo. Isto pode ser atribuído pela pouca abertura da malha levando a um estado de distribuição de tensão na rede que não permite maiores acumulos de átomos de hidrogênio em seus interstícios, e assim reduzindo a densidade de fluxo do hidrogênio no material em comparação à tensão aplicada de 90%.

Figura 71- Concentração de hidrogênio total.

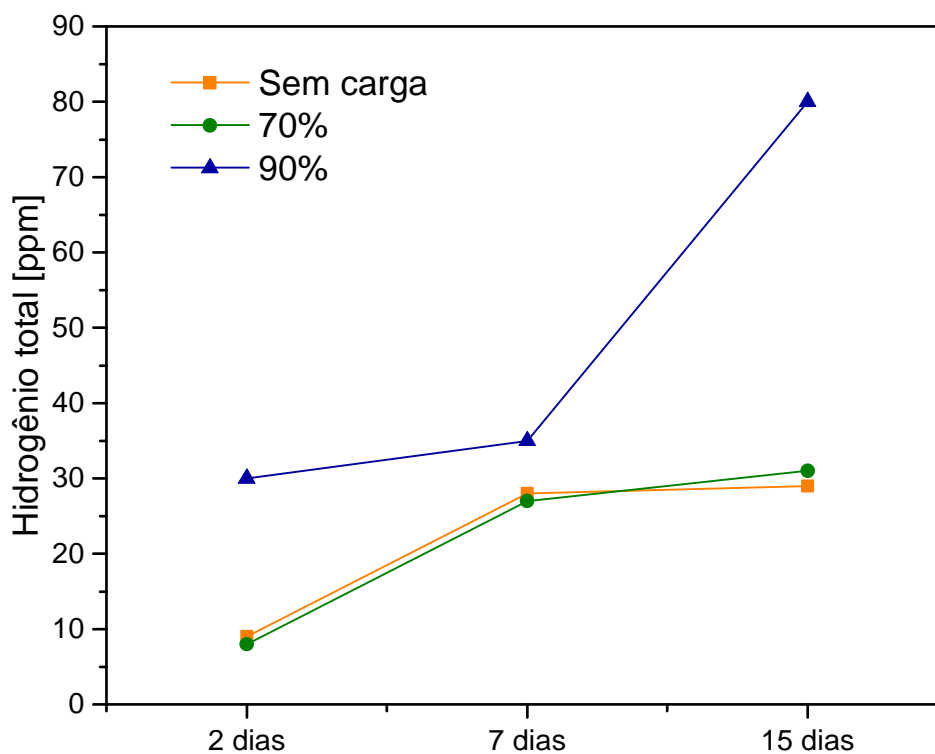


Tabela 20- Medida da concentração de hidrogênio no AISD.

Tempo (dia)	Hidrogênio difusível (ppm)			Hidrogênio residual (ppm)			Hidrogênio total (ppm)		
	0%	70%	90%	0%	70%	90%	0%	70%	90%
Branco		0,74 ± 0,10			1,94 ± 0,17		2,68		
2	7 ± 0,93	6 ± 0,83	24 ± 0,82	2 ± 0,47	2 ± 0,18	6 ± 1,25	9	8	30
7	24 ± 1,60	24 ± 1,99	26 ± 1,48	4 ± 0,20	3 ± 0,36	9 ± 1,25	28	27	35
15	24 ± 3,44	26 ± 7,99	69 ± 2,62	5 ± 0,06	5 ± 0,07	11 ± 0,82	29	31	80

5. CONCLUSÕES

As conclusões obtidas no desenvolvimento deste trabalho foram:

- As cronopotenciometrias foram medidas durante a polarização catódica galvanostática dos AISD. Com os resultados foi avaliado o comportamento dos potenciais ao longo do tempo na densidade de corrente de 1 mA/cm^2 . A avaliação do efeito do tempo e tensão aplicados na pré-hidrogenação do aço AISD mostrou que para amostras sem tensão e com 70% de tensão até o período de 7 dias de pré-hidrogenação possuem maior resistência à absorção de hidrogênio. Isto se deve ao depósito de platina, proveniente do contra-eletródo e detectado pelas técnicas de DRX de ângulo rasante, EDS e RBS, na superfície da amostra criando uma certa resistência a passagem do hidrogênio para o interior do material nesse período de exposição. O AISD submetido a carga de 90% da sua tensão de escoamento é o mais sensível ao carregamento de hidrogênio nas condições de teste atribuídas. A tensão aplicada, que equivale ao esforço submetido ao material em serviço, ou seja dentro do regime elástico, acelera significativamente o carregamento de hidrogênio dos aços. Para o AISD a diferença da concentração de hidrogênio total na microestrutura com aplicação de tensão chega a três vezes mais se compararmos os testes sem tensão, ambos no maior tempo de exposição.
- A polarização catódica do AISD durante os períodos avaliados em solução de NaCl 3,5% tamponada, causou uma modificação considerável da superfície do eletródo de trabalho. Esta mudança consistiu provavelmente aos sucessivos processos de redução que ocorrerem na área ativa do AISD como remoções de filmes de óxido, formação e crescimento de uma camada composta de partículas de platina (Pt) e ferro (Fe). A remoção do filme de óxido, especialmente a dessorção da Pt, tornou a superfície do AISD com mais sítios ativos para a entrada do hidrogênio após o sétimo dia de exposição, enquanto antes disso o espessamento da camada de Pt e sua reação com o eletrólito impediram a entrada do hidrogênio. As mudanças na taxa de permeação de hidrogênio foram associadas com mudanças significativas nos parâmetros eletroquímicos, tais como potencial do eletródo, resistência a transferência de carga e capacitância da dupla camada elétrica. A análise dos circuitos equivalentes simulados em diferentes tempos de polarização catódica mostraram um processo difusional com baixo controle por transferência de massa, conforme indicam os baixos valores de resistência de Warburg (R_w) de $0,52 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ no início da polarização catódica e $0,35 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ após 15 dias de polarização catódica.

- A fragilização do AISD foi investigada após a polarização catódica sob influência da pré-tensão mecânica. Os resultados demonstraram que a exposição ao hidrogênio causou uma redução significativa na ductilidade e deformação do material até a falha. Esse fato se deu devido a atuação da deformação elástica sofrida pelo AISD durante a pré-hidrogenação produzindo uma espécie de reservatório de hidrogênio que se concentrou de maneira heterogênea nas fases presentes. Uma investigação detalhada da superfície de fratura permitiu estabelecer uma relação entre a profundidade fragilizada com o percentual de pré-tensão aplicada. Realizando uma análise mais incrementada da topografia da fratura, percebemos o volume de trincas secundárias que se propagaram preferencialmente pela fase ferrita. A amostra que apresentou maior susceptibilidade a falha precoce foi pré-hidrogenada por 15 dias com pré-tensão estática de 90% no regime elástico, o que está de acordo com o resultado do indicador de fragilização de 73% e a concentração de hidrogênio difusível (69 ppm) e total (80 ppm), sendo estes cerca de três vezes maior da concentração de Hidrogênio difusível e quatro vezes maior da concentração de hidrogênio total para a análise das amostras sem e com 70% de carga. Os resultados do teste de tração em BTD baseados na redução da deformação, estão em boa concordância com a concentração de hidrogênio extraído na análise por dessorção térmica. Esta técnica foi importante na distinção dos sítios de armadilhas reversíveis e irreversíveis contidos no material, através dos diferentes níveis de energia aplicados na extração, como um importante fator para a interpretação do comportamento do hidrogênio no metal.
- O modo de fratura ao ar foi totalmente de coalescência de microvazios, em contraste ao modo de falha no AISD carregado com hidrogênio que envolveu trincas em planos de clivagem da fase ferrita e fratura dúctil ao longo de planos oblíquos na fase austenita. O modo de fratura transgranular foi semelhante para todas amostras tracionadas nos testes mecânicos. A amostra mais afetada apresentou um plano quase que totalmente clivado mostrando a eficiência dos parâmetros aplicados para atingir a saturação do AISD.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As recomendações para trabalhos futuros incluem:

- O efeito da pré-tensão estática no regime elástico do AISD, mostrou ser eficiente no alcance da saturação do material com hidrogênio, porém percebe-se que para maiores tempo ($t > 15$ dias) na carga de 90% poderia ser obtido a fragilização total da amostra com teores maiores de hidrogênio nas armadilhas e obtenção de uma macrografia da fratura totalmente clivada.
- Devido a formação de uma camada barreira de platina oriunda do contra-eletrodo, durante o carregamento da amostra com hidrogênio pelo método eletrolítico galvanostático. Sugere-se a realização do parâmetro mais crítico no estudo encontrado com aplicação de outros tipos de contra-eletrodo, como por exemplo o de carbono, ou ainda modificar o método eletrolítico de carregamento para potenciostático, que aplica um potencial constante e monitora a corrente resultante das reações de superfície, este processo pode garantir uma estabilidade melhor do sistema.
- Realizar as análises de hidrogênio em diferentes temperaturas de extração isotérmicas e correlacionar aos níveis de energia de cada armadilha, visto que a difusividade do material é uma função da temperatura dada pela relação de Arrhenius ($D_H = D_0 \exp(-E_d/RT)$), como um estudo para melhor compreensão da difusão e solubilidade do hidrogênio no material.
- Como foi concluído neste trabalho que o carregamento mecânico no regime elástico estático durante a pré-hidrogenação otimiza o processo de difusão de hidrogênio no AISD. A investigação deste método no com carregamento mecânico no regime plástico seria conveniente para comparar os diferentes micromecanismos de falha, teor de absorção de hidrogênio, bem como a forma de ocupação de diferentes armadilhas. No caso deste trabalho foi visto que as armadilhas reversíveis são preenchidas mais facilmente do que as irreversíveis.
- Neste trabalho foi utilizado solução tamponada para manter o pH da solução, uma outra alternativa para isto e que não envolve outros elementos químicos no sistema é aplicação da recirculação do eletrólito a uma taxa que mantenha o pH e o equilíbrio das reações de hidrogênio na superfície do aço constante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. MCNABB; P. K. FOSTER. A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 227, p. 618–627, 1963.

ALAMI, H. E.; FEAUGAS, X. Influence of the plastic strain on the hydrogen evolution reaction on polycrystalline nickel electrodes in H₂S₀₄. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 22, p. 4716–4727, jun. 2006.

ALSARRAF, J. Hydrogen embrittlement susceptibility of super duplex stainless steels. 2010.

ALVAREZ-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREUIL, S. **Duplex Stainless Steels**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2013.

ANDERSEN, K. HISC in Super Duplex Stainless Steels: A study of the relation between microstructure and susceptibility to hydrogen induced stress cracking. 2013.

ANDERSON, T. L. **Fracture mechanics: fundamentals and applications**. [s.l.: s.n.].

ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count1. **West Conshohocken : Copyright © ASTM International**, 2011.

ASTM INTERNATIONAL. E 112-96 - Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. **West Conshohocken : Copyright © ASTM International**, 2014.

AZLAN BUJANG MASLI. **INTERACTION BETWEEN CATHODIC PROTECTION AND MICROBIALLY INFLUENCED CORROSION**. thesis—[s.l.] University of Manchester, 2011.

BAECKMANN, W. VON; SCHWENK, W.; PRINZ, W. (EDS.). **Handbook of cathodic corrosion protection: theory and practice of electrochemical protection processes**. 3. ed ed. Houston, Tex: Gulf Publ. Co, 1997.

BAR, R. et al. The Influence of Hydrogen on Thermal Desorption Processes in Structural Materials. **Procedia Engineering**, 11th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials (ICM11). v. 10, p. 3668–3676, 2011.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2nd ed ed. New York: Wiley, 2001.

BARNOUSH, A. Hydrogen embrittlement, revisited by in situ electrochemical nanoindentation. 2008.

BARNOUSH, A. **Hydrogen embrittlement**. [s.l.] Saarland University, 2011.

BARTH, C. F.; TROIANO, A. R. Cathodic Protection and Hydrogen in Stress Corrosion Cracking. **CORROSION**, v. 28, n. 7, p. 259–263, jul. 1972.

BASSIOUNI, M. I. M. **Evaluation of the microstructure and localized corrosion behaviour of AISI 2507 super duplex stainless steel welds.** [s.l.] RMIT University, 2012.

BEACHEM, C. D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”). **Metallurgical Transactions**, v. 3, n. 2, p. 441–455, fev. 1972.

BEACHEM, C. D. **STRESS CORROSION CRACKING and HYDROGEN EMBRITTLEMENT of IRON BASE ALLOYS.** Electron Fractographic Support for a New Model for Hydrogen-Assisted Cracking. **Anais...** In: UNIEUX-FIRMINY. France: R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. Mc.Cright and J.E. Slater, 12 jun. 1977

BECK, W. et al. Hydrogen Permeation in Metals as a Function of Stress, Temperature and Dissolved Hydrogen Concentration. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 290, n. 1421, p. 220–235, 22 fev. 1966.

BOCKRIS, J.; MCBREEN, J.; NANIS, L. The Hydrogen Evolution Kinetics and Hydrogen Entry into a-Iron. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 112, n. 10, p. 1025–1031, 1965.

BOCQUET, J. L.; BREBEC, G.; LIMOGE, Y. DIFFUSION IN METALS AND ALLOYS. In: **Physical Metallurgy.** [s.l.] Elsevier, 1996. p. 535–668.

BOUKHAROUBA, T.; ELBOUJDAINI, M.; PLUVINAGE, G. (EDS.). **Damage and fracture mechanics: failure analysis of engineering materials and structures.** Dordrecht, The Netherlands: Springer Verlag, 2009.

BRACCO, G.; HOLST, B. (EDS.). **Surface Science Techniques.** Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. v. 51

BRAUSER, S.; KANNENGIESSER, TH. Hydrogen absorption of different welded duplex steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 9, p. 4368–4374, maio 2010.

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction.** 7th ed ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.

CARTER, T. J.; CORNISH, L. A. Hydrogen in metals. **Engineering Failure Analysis**, v. 8, n. 2, p. 113–121, abr. 2001.

CASTRO, F. J.; MEYER, G. Thermal desorption spectroscopy (TDS) method for hydrogen desorption characterization (I): theoretical aspects. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 330–332, p. 59–63, jan. 2002.

CHALAFTRIS, G. Evaluation of aluminium-based coatings for cadmium replacement. 2003.

CHANDLER, K. A. **Marine and Offshore Corrosion: Marine Engineering Series.** [s.l.] Elsevier, 2014a.

CHANDLER, K. A. **Marine and Offshore Corrosion: Marine Engineering Series.** [s.l.] Elsevier, 2014b.

CHARLES, J. **Past, present and future of duplex stainless steels**. Duplex Conference, Grado, Italy. **Anais...**2007Disponível em: <<http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/Pastpresentandfutureoftheduplexstainlesssteels.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2015

CHENG, Y. F. **Stress Corrosion Cracking of Pipelines**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2013.

CHOO, W. Y.; LEE, J. Y. Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron. **Metallurgical Transactions A**, v. 13, n. 1, p. 135–140, jan. 1982.

COBB, H. M. **The History of Stainless Steel**. [s.l.] ASM International, 2010.

CUNHA, C. **Desafios na Seleção de Materiais na Indústria do Petróleo**. . In: IX SEMINÁRIO BRASILEIRO DO AÇO INOXIDÁVEL. Brasil, Petrobras /Cenps: 2007

ĆWIEK, J. Hydrogen degradation of high-strength steels. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 37, n. 2, p. 193–212, 2009.

DADFARNIA, M. et al. Modeling hydrogen transport by dislocations. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 78, p. 511–525, maio 2015.

DAVIDSON, J. L. et al. (EDS.). **Hydrogen management in steel weldments: joint seminar, Melbourne, Australia, 23rd October 1996: proceedings of the seminar**. Melbourne: Published by the Organising Committee of the Joint Seminar on behalf of Defence Science and Technology Association and Welding Technology Institute of Australia, 1997.

DAVIS, J. R. **Stainless Steels**. [s.l.] ASM International, 1994.

DE FARIAS, J. M. **Efeitos do Hidrogênio em Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex Utilizados na Indústria de Petróleo**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, 2013.

DE MACENA REZENDE, D. **ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO NO AÇO SUPER 13Cr MODIFICADO**. [s.l.] Doctoral dissertation, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

DEPOVER, T. **Evaluation of hydrogen embrittlement by mechanical**. [s.l.] Universiteit Gent, 2011.

DEPOVER, T.; HERTELÉ, S.; VERBEKEN, K. The effect of hydrostatic stress on the hydrogen induced mechanical degradation of dual phase steel: A combined experimental and numerical approach. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 221, p. 106704, nov. 2019.

DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z. The Mechanism of Hydrogen Evolution on Iron in Acid Solutions by Determination of Permeation Rates. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 111, n. 5, p. 619, 1964.

EL ALAMI, H.; CREUS, J.; FEAUGAS, X. Thermodynamic parameters evolution versus plastic strain during HER on nickel in sulphuric acid. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 12, p. 4004–4014, mar. 2007.

ELHOUD, A. M.; RENTON, N. C.; DEANS, W. F. Hydrogen embrittlement of super duplex stainless steel in acid solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 12, p. 6455–6464, jun. 2010.

ELIAZ, N. et al. Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels. **Engineering Failure Analysis**, v. 9, n. 2, p. 167–184, abr. 2002.

EVANGELISTA, E. et al. HOT WORKABILITY OF 2304 AND 2205 DUPLEX STAINLESS STEELS. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 43, n. 3, p. 339–353, 1 jan. 2004.

FAIRHURST, D. Offshore Cathodic Protection. What We Have Learnt? **J. Corros. Sci. Eng.**, v. 4, n. 6, p. 1–17, 2003.

FALCADE, T. **Eletrodeposição de filmes de carbono sobre a liga de titânio Ti6Al4V: influência de adição do líquido iônico prótico lactato de 2 hidroxietanolamina ao eletrólito de N,N-Dimetilformamida.** [s.l.] UFRGS, 12 out. 2014.

FIGUEROA, D.; ROBINSON, M. J. Hydrogen transport and embrittlement in 300M and AerMet100 ultra high strength steels. **Corrosion Science**, v. 52, n. 5, p. 1593–1602, maio 2010.

FIGUEROA-GORDON, D. J. Hydrogen re-embrittlement susceptibility of ultra high strength steels. 2005.

FLAVIEN VUCKO, D. D. **Mobility and trapping of hydrogen in high-strength steel.** . In: EUROPEAN FEDERATION OF CORROSION. EUROCORR 2013. Portugal: 2013

FRANCIS, P. E. Cathodic Protection. **National Physical Laboratory, disponível em: http://www.npl.co.uk/lmm/corrosion_control, acessado em Abril de, 2007.**

FRAPPART, S. et al. Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe–C–Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 10, p. 1467–1479, out. 2010.

FRAPPART, S. et al. Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe–C–Cr martensitic steel under various mechanical stress states. **Materials Science and Engineering: A**, v. 534, p. 384–393, fev. 2012.

FUKAI, Y. **The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties.** [s.l.] Springer Science & Business Media, 2006.

GANGLOFF, R. P.; SOMERDAY, B. P. **Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies: Mechanisms, Modelling and Future Developments.** [s.l.] Elsevier, 2012.

GARVERICK, L. **Corrosion in the Petrochemical Industry**. [s.l.] ASM International, 1994.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro-Brasil: LTC, 2003.

GILMAN, J. J. **STRESS CORROSION CRACKING and HYDROGEN EMBRITTLEMENT of IRON BASE ALLOYS**. The Role of Surface Hydrides in Stress Corrosion Cracking. **Anais...** In: UNIEUX-FIRMINY. France: R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. Mc.Cright and J.E. Slater, 12 jun. 1977

GJELSENG, L. C. **Susceptibility to Hydrogen Induced Stress Cracking of centrifugal cast 25Cr Duplex Stainless Steel**. Noruega: Norwegian University of Science and Technology (NTNU), 2017.

GUNN, R. **Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications**. [s.l.] Elsevier, 1997.

HADAM, U.; ZAKROCZYMSKI, T. Absorption of hydrogen in tensile strained iron and high-carbon steel studied by electrochemical permeation and desorption techniques. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 5, p. 2449–2459, mar. 2009.

HIRTH, J. P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 11, n. 6, p. 861–890, jun. 1980.

HOPE, M. S. B. Effect of Plastic Deformation and Microstructure on Hydrogen Diffusion in Steel. 2015.

HUANG, Y. et al. Effect of mechanical deformation on permeation of hydrogen in iron. **ISIJ international**, v. 43, n. 4, p. 548–554, 2003.

HUMPHREYS, A. O. **The low temperature fracture behaviour of the super duplex stainless steel Zeron 100**. [s.l.] Faculty of Engineering of the University of Birmingham for the degree of DOCTOR OF PHILOSOPHY IRC in Materials for High Performance Applications, School of Metallurgy and Materials, The University of Birmingham, 1997.

INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION (ED.). **Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels**. 2.ed ed. London: IMO, 2009.

ISO 6507-1. **Metallic materials — Vickers hardness test — Part 1: Test method**. 2^oed. ed. Suíça: [s.n.].

IYER, R. N. Analysis of Hydrogen Evolution and Entry into Metals for the Discharge-Recombination Process. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 136, n. 9, p. 2463, 1989.

JAVAHERDASHTI, R.; NWAHOA, C.; TAN, H. **Corrosion and Materials in the Oil and Gas Industries**. [s.l.] CRC Press, 2013.

JEAN-CHRISTOPHE GAGNEPAIN; ARCELORMITTAL INDUSTEEL. **duplex stainless steels: success story and growth perspectives**. . In: STAINLESS STEEL WORLD AMERICA 2008 CONFERENCE & EXPO. France: dez. 2008

JIANG, D. E.; CARTER, E. A. First principles assessment of ideal fracture energies of materials with mobile impurities: implications for hydrogen embrittlement of metals. **Acta Materialia**, v. 52, n. 16, p. 4801–4807, 20 set. 2004.

JOÃO MARCOS ALCOFORADO REBELLO et al. **Aços duplex e Super duplex**. [s.l.: s.n.].

JOHNSEN, R.; NYHUS, B.; WÄSTBERG, S. **Hydrogen induced stress cracking (HISC) of stainless steels under cathodic protection in seawater–Presentation of a new test method**. ASME 2009 28th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering. **Anais...**American Society of Mechanical Engineers, 2009Disponível em: <<http://proceedings.asmedigitalcollection.asme.org/pdfaccess.ashx?ResourceID=5306629&PDFSource=13>>. Acesso em: 20 maio. 2015

KELLY VAN LIEROP. **Experimental determination of the behaviour of H in steel by means of thermal desorption spectroscopy**. [s.l.: s.n.].

KIVISÄKK, U. **Influence of hydrogen on corrosion and stress induced cracking of stainless steel**. Stockholm: Skolan för kemivetenskap, Kungliga Tekniska högskolan, 2010.

KROM, A. H. M.; BAKKER, A. Hydrogen trapping models in steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 31, n. 6, p. 1475–1482, dez. 2000.

KUMNICK, A. J.; JOHNSON, H. H. Deep trapping states for hydrogen in deformed iron. **Acta Metallurgica**, v. 28, n. 1, p. 33–39, jan. 1980.

KUTZ, M. **Handbook of Environmental Degradation of Materials**. [s.l.] William Andrew, 2005.

LASIA, A. Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Hydrogen Adsorption, Evolution and Absorption into Metals. In: CONWAY, B. E.; WHITE, R. E. (Eds.). . **Modern Aspects of Electrochemistry**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002. v. 35p. 1–49.

LASIA, A. **Electrochemical impedance spectroscopy and its applications**. New York: Springer, 2014.

LAUVSTAD, G. et al. Resistance Toward Hydrogen-Induced Stress Cracking of Hot Isostatically Pressed Duplex Stainless Steels Under Cathodic Protection. **CORROSION**, v. 66, n. 11, p. 115004-115004–13, nov. 2010.

LEE, H. G.; LEE, J.-Y. Hydrogen trapping by TiC particles in iron. **Acta Metallurgica**, v. 32, n. 1, p. 131–136, jan. 1984.

LEE, J. L.; LEE, J. Y. Hydrogen trapping in AISI 4340 steel. **Metal Science**, v. 17, n. 9, p. 426–432, set. 1983.

LEE, J.-L.; LEE, J.-Y. The interaction of hydrogen with the interface of Al₂O₃ particles in iron. **Metallurgical Transactions A**, v. 17, n. 12, p. 2183–2186, dez. 1986.

LIU, Q. et al. Determination of the hydrogen fugacity during electrolytic charging of steel. **Corrosion Science**, v. 87, p. 239–258, out. 2014.

LUPPO, M. I.; OVEJERO-GARCIA, J. The influence of microstructure on the trapping and diffusion of hydrogen in a low carbon steel. **Corrosion Science**, v. 32, n. 10, p. 1125–1136, jan. 1991.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. **Aços inoxidáveis duplex e super duplex-Obtenção e caracterização**, [s.d.].

MCLELLAN, R. B.; HARKINS, C. G. Hydrogen interactions with metals. **Materials Science and Engineering**, v. 18, n. 1, p. 5–35, mar. 1975a.

MCLELLAN, R. B.; HARKINS, C. G. Hydrogen interactions with metals. **Materials Science and Engineering**, v. 18, n. 1, p. 5–35, mar. 1975b.

MCMAHON, C. J. Hydrogen-induced intergranular fracture of steels. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 68, n. 6, p. 773–788, 2001.

MERZLIKIN, S. V. et al. An electrochemical calibration unit for hydrogen analysers. **Talanta**, v. 125, p. 257–264, jul. 2014.

MIKKELSEN, A. et al. **Influence of ambient pressure on Hydrogen Induced Stress Cracking (HISC) of Duplex Stainless Steels under Cathodic Protection**. . In: CORROSION NACEEXPO. 2006

N. S. BORISOVA, V. M. S. EFFECT OF DEFORMATION AND STRESS ON THE DIFFUSION CHARACTERISTICS OF HYDROGEN IN METALS. v. 9, p. 14–19, 1973.

NACE STANDARD TM0111. Slow Strain Rate Test Method for Evaluation of Ethanol Stress Corrosion Cracking in Carbon Steels. **NACE**, 2011.

NAGUMO, M. **Fundamentals of Hydrogen Embrittlement**. [s.l.] Springer, 2016.

NALWA, H. S. (ED.). **Handbook of thin film materials**. San Diego: Academic Press, 2002.

OLDEN, V. et al. Cohesive zone modeling of hydrogen-induced stress cracking in 25% Cr duplex stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 57, n. 7, p. 615–618, out. 2007.

OLDEN, V. et al. Application of hydrogen influenced cohesive laws in the prediction of hydrogen induced stress cracking in 25%Cr duplex stainless steel. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 75, n. 8, p. 2333–2351, maio 2008.

OLDEN, V. et al. Influence of hydrogen from cathodic protection on the fracture susceptibility of 25%Cr duplex stainless steel – Constant load SENT testing and FE-modelling using

hydrogen influenced cohesive zone elements. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 76, n. 7, p. 827–844, maio 2009.

ORIANI, R. A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. **Acta Metallurgica**, v. 18, n. 1, p. 147–157, jan. 1970.

ORIANI, R. A. A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 76, n. 8, p. 848–857, 1972.

ORIANI, R. A.; JOSEPHIC, P. H. Testing of the decohesion theory of hydrogen-induced crack propagation. **Scripta Metallurgica**, v. 6, n. 8, p. 681–688, ago. 1972.

OUDRISS, A. et al. Consequence of the diffusive hydrogen contents on tensile properties of martensitic steel during the desorption at room temperature. **Materials Science and Engineering: A**, v. 598, p. 420–428, mar. 2014.

PADMANABHAN, R.; WOOD, W. E. Stress Corrosion Cracking Behavior of 300M Steel under Different Heat Treated Conditions. **Corrosion**, v. 41, n. 12, p. 688–699, dez. 1985.

PATRICK, C. W.; COX, M. A. CHALLENGES WELDING DUPLEX AND SUPER DUPLEX STAINLESS STEEL. 2015.

P.E, P. A. S. **Corrosion Engineering Handbook, Second Edition - 3 Volume Set**. [s.l.] CRC Press, 1996.

PEDEFERRI, P. Cathodic protection and cathodic prevention. **Construction and Building Materials**, v. 10, n. 5, p. 391–402, jul. 1996.

PÉREZ ESCOBAR, D. et al. Study of the Hydrogen Traps in a High Strength TRIP Steel by Thermal Desorption Spectroscopy. **Materials Science Forum**, v. 706–709, p. 2253–2258, jan. 2012.

PEREZ, N. **Electrochemistry and Corrosion Science**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2007.

PERNG, T. P.; WU, J. K. A brief review note on mechanisms of hydrogen entry into metals. **Materials Letters**, v. 57, n. 22–23, p. 3437–3438, jul. 2003.

PETCH, N. J. The fracture of metals. **Progress in Metal Physics**, v. 5, p. 1–52, jan. 1954.

PODGURSKI, H. H.; ORIANI, R. A. Nitrogenation of Fe-Al alloys. III: Absorption of hydrogen in nitrogenated Fe-Al alloys. **Metallurgical Transactions**, v. 3, n. 8, p. 2055–2063, ago. 1972.

POPOV, B. N. **Corrosion Engineering**. [s.l.] Elsevier Science, 2015.

POUND, B. G. Hydrogen trapping in high-strength steels. **Acta Materialia**, v. 46, n. 16, p. 5733–5743, out. 1998.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.** [Place of publication not identified]: Nat'L Assoc. Of Corrosion, 1974.

PRESSOUYRE, G. M. Trap theory of Hydrogen embrittlement. **Acta Metallurgica**, v. 28, n. 7, p. 895–911, jul. 1980.

PUGH, E. N. **A Post Conference Evaluation of our Understanding of the Failure Mechanisms.** . In: STRESS CORROSION CRACKING AND HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF IRON BASE ALLOYS. R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. Mc.Cright and J.E. Slater, 1977

RAJA, V. S.; SHOJI, T. **Stress Corrosion Cracking: Theory and Practice.** [s.l.] Elsevier, 2011a.

RAJA, V. S.; SHOJI, T. **Stress Corrosion Cracking: Theory and Practice.** [s.l.] Elsevier, 2011b.

RAPHAEL ARAGONÊS LEITE. **Avaliação da tenacidade à fratura de uma junta soldada de um aço inoxidável super duplex com a utilização de proteção catódica.** Tese de M.Sc.— [s.l.] Departamento de engenharia metalurgica e de materiais, PPGEM/UFRGS., 2009.

R.D., MC. C. **STRESS CORROSION CRACKING and HYDROGEN EMBRITTLEMENT of IRON BASE ALLOYS.** Effect of Environmental Species and Metallurgical Structure on the Hydrogen Entry into Steel. **Anais...** In: UNIEUX-FIRMINY. France: R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. Mc.Cright and J.E. Slater, 12 jun. 1973

RICE, J. R. **Hydrogen and interfacial cohesion.** [s.l.] Division of Engineering, Brown University, 1975.

RICHARD D. ZIPP, D. L. B. **Metals handbook.** 9th ed ed. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1987.

ROBERGE, P. R. **Handbook of corrosion engineering.** New York: McGraw-Hill, 2000.

ROBERTSON, I. M. The effect of hydrogen on dislocation dynamics. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 68, n. 6, p. 671–692, abr. 2001.

RYU, J. H. Hydrogen embrittlement in TRIP and TWIP steels. **Ph. D. Thesis**, 2012.

SCHAEFFLER A. L. **Constitution diagram for stainless steel weld metal.** [s.l: s.n.]. v. 56

SCHAFLER, E. et al. Dislocation densities and internal stresses in large strain cold worked pure iron. **Materials Science and Engineering: A**, v. 234–236, p. 445–448, ago. 1997.

SEGUIN, D. J. Intergranular corrosion and stress corrosion cracking of extruded AA6005A. 2013.

SEITOVIRTA, M. **Handbook of Stainless Steel.** [s.l: s.n.].

- SHREIR, L. L. **Corrosion: Corrosion Control**. [s.l.] Newnes, 2013a.
- SHREIR, L. L. **Corrosion: Corrosion Control**. [s.l.] Newnes, 2013b.
- SHREIR, L. L. **Corrosion: Corrosion Control**. [s.l.] Newnes, 2013c.
- SHREIR, L. L. **Corrosion: Metal/Environment Reactions**. [s.l.] Newnes, 2013d.
- SMIALOWSKI, M. **Hydrogen in Steel: Effect of Hydrogen on Iron and Steel During Production, Fabrication, and Use**. [s.l.] Elsevier, 2014.
- SOFRONIS, P. **Viable Mechanisms of Hydrogen Embrittlement—A Review**. AIP, 2006Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/proceeding/aipcp/10.1063/1.2213060>>. Acesso em: 2 maio. 2016
- SOMERDAY, B.; SOFRONIS, P.; JONES, R. H. **Effects of Hydrogen on Materials: Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference, September 7-10, 2008, Jackson Lake Lodge, Grand Teton National Park, Wyoming, USA**. [s.l.] ASM International, 2009.
- SONG, E. J.; BHADESHIA, H. K. D. H.; SUH, D.-W. Effect of hydrogen on the surface energy of ferrite and austenite. **Corrosion Science**, v. 77, p. 379–384, dez. 2013.
- STANDARD ASTM G 129-00. Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking. **ASTM**, 2013.
- STENERUD, G. **The Susceptibility to Hydrogen Induced Stress Cracking for Alloy 718 and Alloy 725**. Noruega: Norwegian University of Science and Technology, 2014.
- STEPPAN, E. et al. Thermal desorption analysis for hydrogen trapping in microalloyed high-strength steels. **Welding in the World**, v. 61, n. 4, p. 637–648, jun. 2017.
- STROE, M. E. Hydrogen embrittlement of ferrous materials. **Université Libre de Bruxelles**, 2006.
- SUNDARAM, P. A. et al. Determination of the diffusion coefficient of hydrogen in gamma titanium aluminides during electrolytic charging. **Acta Materialia**, v. 48, n. 5, p. 1005–1019, mar. 2000.
- TAHA, A.; SOFRONIS, P. A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 68, n. 6, p. 803–837, abr. 2001.
- TALBOT, D. **The effects of hydrogen in aluminium and its alloys**. Leeds: Maney for the Insitute of Materials, Minerals and Mining, 2004.

TARZIMOGHADAM, Z. et al. Hydrogen-assisted failure in Ni-based superalloy 718 studied under in situ hydrogen charging: The role of localized deformation in crack propagation. **Acta Materialia**, v. 128, p. 365–374, abr. 2017.

TAYLOR, T. S.; PENDLINGTON, T.; BIRD, R. **Foinaven Super Duplex Materials Cracking Investigation**. Offshore Technology Conference, 1999Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.4043/10965-MS>>. Acesso em: 19 jul. 2016

THOMAS, R. L. S. et al. Trap-governed hydrogen diffusivity and uptake capacity in ultrahigh-strength AERMET 100 steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, n. 7, p. 1991–2004, jul. 2002.

THOMPSON, A. W.; MOODY, N. R. **Hydrogen Effects in Materials**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2013.

THOMSON, R. Brittle fracture in a ductile material with application to hydrogen embrittlement. **Journal of Materials Science**, v. 13, n. 1, p. 128–142, jan. 1978.

TIEN, J. et al. Hydrogen transport by dislocations. **Metallurgical Transactions A**, v. 7, n. 6, p. 821–829, jun. 1976.

TIWARI, G. P. et al. A study of internal hydrogen embrittlement of steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 286, n. 2, p. 269–281, jul. 2000.

TORIBIO, J. Role of hydrostatic stress in hydrogen diffusion in pearlitic steel. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 9, p. 2289–2298, Maio 1993.

TOTTEN, G. E.; HOWES, M. A. H.; INOUE, T. (EDS.). **Handbook of residual stress and deformation of steel**. Materials Park, Ohio: ASM International, 2002.

TROIANO, A. R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behaviour of metals. In: **Transactions of ASM**. [s.l.: s.n.]. v. 52p. 54–80.

TROIANO, A. R.; GIBALA, R.; HEHEMANN, R. F. **Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking: A Troiano Festschrift**. [s.l.] ASM International, 1984.

TURKDOGAN, E. T. **Fundamentals of steelmaking**. [s.l.] Maney Pub., 2010.

TURNBULL, A. Hydrogen diffusion and trapping in metals. In: **Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies**. [s.l.] Elsevier, 2012. p. 89–128.

TURNBULL, A.; CARROLL, M. W.; FERRISS, D. H. Analysis of hydrogen diffusion and trapping in a 13% chromium martensitic stainless steel. **Acta Metallurgica**, v. 37, n. 7, p. 2039–2046, jul. 1989.

V. ASHWORTH. Principles of Cathodic Protection. v. volume 2, p. pp 10:3–10:28, 2010.

VENEZUELA, J. et al. Equivalent hydrogen fugacity during electrochemical charging of some martensitic advanced high-strength steels. **Corrosion Science**, v. 127, p. 45–58, out. 2017a.

VENEZUELA, J. et al. Equivalent hydrogen fugacity during electrochemical charging of some martensitic advanced high-strength steels. **Corrosion Science**, v. 127, p. 45–58, out. 2017b.

VENEZUELA, J. et al. Hydrogen Trapping in Some Automotive Martensitic Advanced High-Strength Steels. **Advanced Engineering Materials**, v. 20, n. 1, p. 1700468, jan. 2018.

VERITAS, D. N. Design of duplex stainless steel subsea equipment exposed to cathodic protection. **Recommended Practice DNV-RP-F112**, 2008.

WALTER, G. W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. **Corrosion Science**, v. 26, n. 9, p. 681–703, jan. 1986.

WEN, C. J. et al. Use of electrochemical methods to determine chemical-diffusion coefficients in alloys: application to ‘LiAl’. **International Metals Reviews**, v. 26, n. 1, p. 253–268, jan. 1981.

WOODTLI, J.; KIESELBACH, R. Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. **Engineering Failure Analysis**, v. 7, n. 6, p. 427–450, 1 dez. 2000.

YANG, L. **Techniques for Corrosion Monitoring**. [s.l.] Elsevier, 2008.