

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

COMPARAÇÃO DO EFEITO DA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇOS
COM RESISTÊNCIA À TRAÇÃO ACIMA DE 1000 MPa

Diego Belato Rosado

Dissertação para obtenção do Título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2011

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

COMPARAÇÃO DO EFEITO DA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇOS
COM RESISTÊNCIA À TRAÇÃO ACIMA DE 1000 MPa

DIEGO BELATO ROSADO
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2011

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Reguly

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Fabiano Dornelles Ramos, IFRS
Prof. Dr. Márcio Levi Kramer de Macedo, LAMEF/UFRGS
Prof. Dr. Cíntia Cristiane Petry Mazzaferro, DEMEC/UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Ir. Lode Duprez pela supervisão e oportunidade única de desenvolver esta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Afonso Reguly pela orientação prestada.

Ao Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker pelo apoio e disponibilização da valiosa infraestrutura do Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS – LAMEF.

Ao meu amigo e colega de trabalho MSc. Eng. Pedro Henrique Cunha, pela recomendação junto ao centro de pesquisa OCAS, o qual proporcionou a realização desta pesquisa.

Ao Grupo de Ensaios Mecânicos - GEM do Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS pelo apoio durante a elaboração deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE EQUAÇÕES	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XIII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1.0 INTRODUÇÃO.....	1
2.0 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Aços AHSS (<i>Advanced High Strength Steels</i>).....	3
2.1.1 Aços <i>Dual Phase</i>	8
2.1.2 Aços Martensíticos.....	10
2.2 O Hidrogênio nos Aços.....	11
2.2.1 Fontes de Hidrogênio	14
2.2.2 Aprisionamento de Hidrogênio	15
2.3 Transformações de Fase Induzidas por Hidrogênio	16
2.4 Fragilização por Hidrogênio	17
2.4.1 Mecanismos de Fragilização por Hidrogênio	19
3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
3.1 Caracterização do Material	22
3.2 Análise Metalográfica.....	22
3.3 Ensaio de Dureza.....	23
3.4 Carregamento de Hidrogênio nos Aços	23
3.4.1 Conteúdo Total de Hidrogênio.....	26
3.4.2 Conteúdo de Hidrogênio Difusível	28
3.5 Ensaio de Tração Uniaxial	29
3.5.1 Ensaio de Tração Uniaxial ao Ar	32
3.5.2 Ensaio de Tração Uniaxial em Ambiente Hidrogenado.....	33
3.6 Análise da Superfície de Fratura.....	34
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35

4.1	Análise Metalográfica.....	35
4.2	Ensaio de Dureza	41
4.3	Quantificação do Conteúdo de Hidrogênio	41
4.4	Ensaio de Tração Uniaxial ao Ar.....	44
4.5	Ensaio de Tração Uniaxial em Ambiente Hidrogenado	46
4.6	Análise da Superfície de Fratura.....	49
5.0	CONCLUSÕES	61
6.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	64
7.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
	ANEXO I - SUPERFÍCIES DE FRATURA.....	71
	ANEXO II - DADOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO UNIAXIAL EM AMBIENTE HIDROGENADO.....	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama TTT para aços AHSS indicando as possíveis microestruturas resultantes (adaptado de IISI 2004).....	5
Figura 2.2	Gráfico alongamento total x resistência à tração em aços LSS, HSS e AHSS (adaptado de BLECK 2009).....	7
Figura 2.3	Desenvolvimento cronológico dos aços de alta resistência (adaptado de BLECK 2009).	7
Figura 2.4	Microestrutura de um aço Dual Phase, indicando os grãos de ferrita (escuros) e os grãos de martensita (claros) (LIEDL et al. 2002).	8
Figura 2.5	Curvas tensão-deformação de engenharia para uma série de aços DP. Espessura: DP 250/450 e DP 500/800 = 1,0 mm, para os demais aços: 1,8 – 2,0 mm (adaptado de WORLDAUTOSTEEL 2009).....	9
Figura 2.6	Microestrutura de um aço martensítico M 190 (FENG et al. 2005).	10
Figura 2.7	Curvas tensão-deformação de engenharia para uma série de aços martensíticos (MART). Espessura: 1,8 – 2,0 mm (adaptado de WORLDAUTOSTEEL 2009).....	11
Figura 2.8	Interstícios octaédricos dos sistemas: cúbico de face centrada (a) e cúbico de corpo centrado (LANDOLT 1993).	12
Figura 2.9	Representação esquemática da interação entre o hidrogênio e a microestrutura metálica: A) Solução sólida, B) Par hidrogênio-soluto, C) Atmosfera de discordância, D) Acúmulo no contorno de grão, E) Acúmulo na interface matriz-partícula, F) Hidrogênio recombinado em vazios (THOMPSON 1980).	15
Figura 2.10	Trinca induzida por hidrogênio em aço carbono em meio contendo H ₂ S: as bolhas são associadas a inclusões de MnS (adaptado de METALS HANDBOOK 1987).....	20
Figura 2.11	Trinca induzida por hidrogênio e orientada por tensão (adaptado de METALS HANDBOOK 1987).....	20
Figura 3.1	(A) Representação esquemática da célula eletrolítica; (B) Conjunto real utilizado no carregamento de hidrogênio nos ensaios da determinação da solubilidade e difusividade de H.	24
Figura 3.2	Curvas de solubilidade total de H x densidade de corrente em função de diferentes tipos de eletrólitos (adaptado de JULIN 2010).....	25

Figura 3.3	Fluxograma com as etapas para realização dos ensaios de determinação da solubilidade total e difusividade de hidrogênio.....	26
Figura 3.4	Reprodução esquemática do sistema de desgaseificação térmica total: (1) Forno, (2) Cadinho de grafite, (3) Amostra, (4) Ponte de Wheatstone (compara a condutividade térmica), (5) Entrada do gás inerte.	27
Figura 3.5	Geometria e dimensões da amostra para determinação do conteúdo total de hidrogênio.....	28
Figura 3.6	Amostra para determinação do conteúdo total de hidrogênio após preparação superficial.....	28
Figura 3.7	Geometria e dimensões da amostra para determinação de hidrogênio difusível.....	29
Figura 3.8	Amostra para determinação de hidrogênio difusível após preparação superficial.....	29
Figura 3.9	Fluxograma com as etapas para realização do ensaio de tração uniaxial ao ar e ensaio de tração com carga constante em ambiente hidrogenado.....	30
Figura 3.10	Formato e dimensões do corpo de prova de tração uniaxial.	31
Figura 3.11	Área da seção transversal do entalhe.....	31
Figura 3.12	CP pronto para realização dos ensaios de tração uniaxial.....	32
Figura 3.13	Equipamento utilizado na realização dos ensaios de tração uniaxial.....	32
Figura 3.14	(A) Representação esquemática da célula eletrolítica; (B) Conjunto real utilizado no carregamento de hidrogênio nos ensaios de tração com carga constante.....	34
Figura 4.1	Ciclo de tratamento térmico para produção da microestrutura ferrita-austenita em aços Dual Phase (adaptado de RAO 1985).	36
Figura 4.2	Representação esquemática entre processamento termomecânico e perfil térmico de resfriamento para a produção de aço DP com microestrutura ferrítica e martensítica (adaptado de KUZIAK et al. 2008).	36
Figura 4.3	Comparação entre o conteúdo total de hidrogênio (ppm) nos aços DP 1000, DP 1200 e M 190, para amostras hidrogenadas e amostras não hidrogenadas.	42
Figura 4.4	Comparação entre o conteúdo de hidrogênio difusível (ppm) no aço M 190 em função de diferentes densidades de corrente aplicadas.	43
Figura 4.5	Perfil das curvas Tensão aplicada x Deformação dos aços DP 1000, DP 1200 e M 190, obtidas a partir do ensaio de tração uniaxial ao ar.....	45
Figura 4.6	Resultados do ensaio de tração uniaxial em ambiente hidrogenado dos aços DP 1000, DP 1200 e M 190.	48

Figura 4.7	Visão geral da superfície de fratura do corpo de prova DP 1000 (A1) seguido das imagens em MEV das regiões de interesse - Ensaio de tração uniaxial ao ar.....	50
Figura 4.8	Visão geral da superfície de fratura do corpo de prova DP 1200 (B1) seguido das imagens em MEV das regiões de interesse - Ensaio de tração uniaxial ao ar.....	51
Figura 4.9	Visão geral da superfície de fratura do corpo de prova M 190 (C2) seguido das imagens em MEV das regiões de interesse - Ensaio de tração uniaxial ao ar.....	52
Figura 4.10	Visão geral da superfície de fratura do corpo de prova DP 1000 (A9) seguido das imagens em MEV das regiões de interesse - Tensão Aplicada de 550 MPa; Tempo para ruptura de 785,60 minutos.....	56
Figura 4.11	Visão geral da superfície de fratura do corpo de prova DP 1200 (B25) seguido das imagens em MEV das regiões de interesse - Tensão Aplicada de 500 MPa; Tempo para ruptura de 722,10 minutos.....	58
Figura 4.12	Visão geral da superfície de fratura do corpo de prova M 190 (C22) seguido das imagens em MEV das regiões de interesse - Tensão Aplicada de 550 MPa; Tempo para ruptura de 910,20 minutos.....	60
Figura A.1	Visão geral da superfície de fratura do corpo de prova DP 1000 (A32) seguido das imagens em MEV das regiões de interesse - Tensão Aplicada de 900 MPa; Tempo para ruptura de 2,15 minutos.....	71
Figura A.2	Visão geral da superfície de fratura do corpo de prova DP 1200 (B33) seguido das imagens em MEV das regiões de interesse - Tensão Aplicada de 1000 MPa; Tempo para ruptura de 1,79 minutos.....	72
Figura A.3	Visão geral da superfície de fratura do corpo de prova M 190 (C5) seguido das imagens em MEV das regiões de interesse - Tensão Aplicada de 850 MPa; Tempo para ruptura de 3,14 minutos.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Caracterização dos aços HSS e AHSS através da microestrutura e características (BLECK 2009).	4
Tabela 2.2	Efeito de elementos de liga nos aços AHSS (KUZIAK et al. 2008).....	6
Tabela 2.3	Coefficiente de difusão de hidrogênio em diferentes materiais a temperatura ambiente.	12
Tabela 3.1	Composição química dos aços Dual Phase (DP 1000 e DP 1200) e martensítico (M 190). Todos contêm 0,01 %Ni, 0,01 %N, 0,01 %W (% em massa).....	22
Tabela 3.2	Relação entre materiais e microestruturas definidas em projeto.....	23
Tabela 3.3	Relação entre o tipo de análise metalográfica, equipamento e o número total de amostras.	23
Tabela 3.4	Parâmetros de carregamento para determinação da solubilidade total e difusividade de hidrogênio.	25
Tabela 3.5	Relação entre o número de amostras/material de acordo com a condição de carregamento aplicada - Ensaio de determinação do conteúdo total de H.	28
Tabela 3.6	Parâmetros de carregamento para realização dos ensaios de tração com carga constante.....	33
Tabela 3.7	Número de corpos de prova/material utilizados no Ensaio de Tração Uniaxial em Ambiente Hidrogenado.	33
Tabela 4.1	Microestruturas da seção transversal dos aços DP 1000, DP 1200 e M 190. Ataque Nital 2%.	37
Tabela 4.2	Microestruturas da seção transversal e fração volumétrica das principais fases presentes nos aços DP 1000, DP 1200 e M 190. Ataque Picral 4%.....	39
Tabela 4.3	Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal dos aços DP 1000, DP 1200 e M 190. Ataque Nital 2%.....	40
Tabela 4.4	Valores dos ensaios de dureza Vickers realizados nos aços DP 1000, DP 1200 e M 190.....	41
Tabela 4.5	Resultados do ensaio de tração uniaxial ao ar dos aços DP 1000, DP 1200 e M190.	45

Tabela 4.6	Descrição das características da superfície de fratura do corpo de prova DP 1000 (A1). Ensaio de tração uniaxial ao ar.	50
Tabela 4.7	Descrição das características da superfície de fratura do corpo de prova DP 1200 (B1). Ensaio de tração uniaxial ao ar.	51
Tabela 4.8	Descrição das características da superfície de fratura do corpo de prova M 190 (C2). Ensaio de tração uniaxial ao ar.	51
Tabela 4.9	Comparação entre as superfícies de fratura do aço DP 1000 em diferentes níveis de tensão em ambiente hidrogenado.	52
Tabela 4.10	Comparação entre as superfícies de fratura do aço DP 1200 em diferentes níveis de tensão em ambiente hidrogenado.	53
Tabela 4.11	Comparação entre as superfícies de fratura do aço M 190 em diferentes níveis de tensão em ambiente hidrogenado.	53
Tabela 4.12	Descrição das características da superfície de fratura do corpo de prova DP 1000 (A9). Tensão aplicada = 550 MPa; Tempo para ruptura = 785,60 min.	55
Tabela 4.13	Descrição das características da superfície de fratura do corpo de prova DP 1200 (B25). Tensão Aplicada = 500 MPa; Tempo para ruptura = 722,10 min.	57
Tabela 4.14	Descrição das características da superfície de fratura do corpo de prova M 190 (C22). Tensão Aplicada = 550 MPa; Tempo para ruptura = 910,20 min.	59
Tabela A.1	Dados do ensaio de tração uniaxial em ambiente hidrogenado do aço DP 1000.	74
Tabela A.2	Dados do ensaio de tração uniaxial em ambiente hidrogenado do aço DP 1200.	75
Tabela A.3	Dados do ensaio de tração uniaxial em ambiente hidrogenado do aço M 190.	76

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	12
Equação 2	16
Equação 3	17
Equação 4	30

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ΔK_{Th}	Valor limite de propagação de trinca;
$^{\circ}C$	Unidade de temperatura graus Celsius;
A	Unidade de medida Ampère;
A_1	Temperatura crítica inferior de transformação austenítica;
A_3	Temperatura crítica superior de transformação austenítica;
AHSS	Advanced High Strength Steels;
atm	Unidade de pressão atmosfera;
b	Vetor de Burgers;
CCC	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado;
CE	Carbono equivalente;
CFC	Estrutura cristalina cúbica de face centrada;
cm^2	Unidade de medida centímetros quadrados;
CP	Corpo de prova;
CP	Complex Phase;
D	Coefficiente de difusão ou difusividade;
DP	Dual Phase;
E_b	Energia de ligação;
g	Unidade de medida grama;
H	Hidrogênio atômico;
H_2	Hidrogênio molecular;
HC	Estrutura cristalina hexagonal compacta;
HSS	High Strength Steels;
HV	Escala de dureza Vickers;
IS	Isotropic Steels;
J	Unidade de energia e trabalho Joule;
k	Unidade de medida padrão quilo;
LSS	Low Strength Steels;
m	Unidade de grandeza mili;
MART	Martensitic;

MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura;
M_f	Temperatura final da formação martensítica;
min.	Unidade de tempo minutos;
ml	Unidade de medida mililitro;
mm	Unidade de medida milímetro;
mol	Unidade de grandeza quantidade de matéria;
MPa	Mega Pascal;
M_s	Temperatura inicial da formação martensítica;
N	Unidade de medida de força Newton;
\varnothing	Diâmetro;
Pa	Unidade de pressão Pascal;
ppm	Medida de concentração em partes por milhão;
r	Distância entre os centros elásticos;
R_e	Tensão no final da região elástica;
r_m	Taxa de deformação plástica;
R_m	Resistência à tração na região do entalhe;
s	Unidade de tempo segundos;
T	Estrutura cristalina tetragonal;
TIH	Trinca Induzida Por Hidrogênio;
TRIP	Transformation Induced Plasticity;
UHSS	Ultra High Strength Steels;
α	Ferrita;
α'	Martensita;
α_B	Bainita;
γ_R	Austenita Retida;
σ_e	Resistência mecânica ao escoamento;
σ_r	Resistência mecânica à tração.

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo avaliar os efeitos do hidrogênio em três diferentes tipos de aços de alta resistência mecânica. São descritos os fenômenos de introdução, difusão e aprisionamento de hidrogênio (H) dentro dos metais, em conjunto com os diferentes tipos de danos provocados devido à presença do hidrogênio. Os materiais de estudo são aços da família *Advanced High Strength Steels* (AHSS): aços *Dual Phase* (DP 1000 e DP 1200) e aço Martensítico (M 190). A introdução de hidrogênio nos materiais foi realizada através de carregamento catódico, o qual é representativo para as condições industriais a que se destinam. De modo a avaliar a influência do H nas propriedades mecânicas dos aços, os seguintes ensaios foram propostos: ensaio de carregamento com H, para determinar o conteúdo total de H (saturação) e conteúdo de H difusível (susceptibilidade a fragilização); ensaio de tração ao ar, para determinar a tensão no final da região elástica e resistência à tração na região do entalhe e ensaio de tração com carga constante em ambiente hidrogenado, para avaliar os efeitos provocados pela presença do H e determinar o patamar abaixo do qual o H não apresenta efeito crítico sobre o material. Os efeitos provocados pela aplicação de diferentes densidades de correntes (0,2 – 1,0 mA/cm²) foram avaliados nos ensaios de quantificação de H difusível. Conforme os resultados obtidos todos os aços apresentaram perdas na resistência mecânica à tração quando em ambiente hidrogenado, ou seja, sofreram fragilização por H. Os aços DP 1200 e M 190 (de microestrutura predominantemente martensítica) foram fortemente afetados, conforme evidenciado pela notável queda nos valores de tensão necessários para provocar a falha. Por outro lado, o aço DP 1000, de menor resistência mecânica, demonstrou menor susceptibilidade à fragilização, o que é atribuído a menor permeabilidade do H na microestrutura austenítica.

Palavras-chave:

Fragilização por hidrogênio; Carregamento catódico; Propriedades mecânicas; AHSS; Aço Dual Phase (DP); Aço Martensítico (M).

ABSTRACT

This work aims to evaluate the effects of hydrogen in three high- strength steel grades. The phenomena of hydrogen (H) entry, transport and trapping inside the metals, together with the different types of damages due to the presence of hydrogen are presented. The study materials are a range of AHSS steel grades: Dual Phase Steel (DP 1000 and DP 1200) and Martensitic Steel (M 190). The hydrogen entry was performed by cathodic charging, which is suitable for industrial applications. In order to evaluate the influence of H on the steel mechanical properties, the following tests were done: H charging, to measure total H content (saturation point) and diffusible H content (embrittlement susceptibility); uniaxial tensile test of uncharged samples to determine notched tensile strength values and the strength levels at the end of elastic region and constant load tensile testing carried out in hydrogen environment, to determine the threshold values where hydrogen has an effect on the material. DP 1200 and M 190 were strongly affected by H pre-charging, as shown by the significant drop in stress required to break them. On the other hand, DP 1000 showed a lower embrittlement susceptibility, which is attributed to its lower mechanical strength. The current densities effects (0.2 up to 1.0 mA/cm²) were evaluated during H charging to measure diffusible H content. All steels showed a drop in the tensile strength i.e. experienced hydrogen embrittlement. Steels with higher tensile strength, as DP 1200 and M 190, showed a much bigger drop that is related to the favorable characteristics of martensitic microstructure regarding to the hydrogen permeability and diffusivity.

Keywords:

Hydrogen embrittlement, Cathodic charging, Mechanical properties, AHSS, Dual Phase (DP) Steel, Martensitic (M) Steel.

1.0 INTRODUÇÃO

O hidrogênio é considerado o combustível do futuro por ser uma fonte de energia renovável, inesgotável e não poluente. Este elemento possui maior densidade energética por unidade de massa do que a gasolina logo, mais energia pode ser armazenada e transportada pela mesma quantidade de massa. Ele pode ser obtido através da eletrólise da água ou processamento de hidrocarbonetos (metanol, etanol, metano, gás natural e outros). As formas de comercialização de hidrogênio são: gás comprimido (pressão aprox. de 70 MPa) ou líquido, resfriado a aprox. -253°C (National Renewable Energy Laboratory 2011 e WORLDAUTOSTEEL 2009).

Atualmente o armazenamento de hidrogênio representa um grande desafio no desenvolvimento e implementação de uma economia com base em combustíveis alternativos. A sua baixa densidade energética por unidade de volume é um dos principais problemas associados ao seu armazenamento a bordo de veículos, pois requer tanques (vasos de pressão) de grande capacidade que aumentam o peso do veículo e consequentemente diminuem a autonomia.

Portanto, para viabilizar o uso desta tecnologia é preciso reduzir o peso dos componentes estruturais dos veículos a fim de reduzir o consumo de combustível. A resposta a esses novos desafios foi o desenvolvimento de uma nova família de aços de alta resistência, conhecidos como *Advanced High Strength Steel* (AHSS). Esta nova classe de aço é constituída pelos aços DP (*Dual Phase*), TRIP (*Transformation Induced Plasticity*), CP (*Complex Phase*) e MART (*Martensitic*) (WORLDAUTOSTEEL 2009).

O objetivo principal destes aços multifásicos é combinar elevada resistência com ductilidade/conformabilidade além de melhorar a resistência ao impacto e o desempenho estrutural do veículo, através da sua engenharia microestrutural. Como estes aços apresentam níveis de resistência superiores aos aços convencionais é possível reduzir a espessura das chapas utilizadas na confecção dos componentes estruturais, resultando na redução do peso da carroceria sem custos adicionais (MALINA 2011 e ULSAB-AVC 2001).

Entretanto, a utilização de aços de alto desempenho exige uma caracterização detalhada da influência provocada pela presença do hidrogênio nas propriedades mecânicas do material. Em vista disso, esforços estão sendo feitos para melhorar os métodos analíticos para a determinação de hidrogênio no aço.

Os materiais de estudo são aços da classe AHSS: aços *Dual Phase* (DP 1000 e DP 1200) e aço Martensítico (M 190). A seleção destes três aços tem como fundamento estudos anteriores, os quais indicam que estes aços são adequados para a aplicação a que se destinam (JULIN 2010). Como estes materiais apresentam um custo/benefício superior em relação aos aços de carbono, seu uso tem crescido acentuadamente nos últimos anos e é previsto um avanço ainda maior no futuro (SMITH et al. 2000).

Este trabalho tem como objetivos:

- Avaliar os efeitos provocados pelo carregamento com hidrogênio nas propriedades mecânicas, tais como perdas na ductilidade e/ou na resistência mecânica, bem como determinar o patamar abaixo do qual o hidrogênio (H) não apresenta um efeito crítico sobre o material;
- Aprimorar o entendimento a respeito da metodologia aplicada no ensaio de tração uniaxial com carga constante em ambiente hidrogenado, a fim de avaliar a suscetibilidade à fragilização por hidrogênio;
- Avaliar a influência da microestrutura;
- Determinar o conteúdo total de H (saturação) e conteúdo de H difusível (suscetibilidade a fragilização);
- Analisar e comparar as superfícies de fratura de corpos de prova hidrogenados e não hidrogenados.

Este estudo foi conduzido com base em parâmetros definidos em análises anteriores (JULIN 2010), os quais contemplam os fatores acima citados. A existência dessa metodologia previamente definida é de grande valia, devido à ausência de um procedimento padronizado para avaliação da fragilização por hidrogênio, a qual reproduza as condições reais de uso.

2.0 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Aços AHSS (*Advanced High Strength Steels*)

Desde a última década uma forte concorrência entre o aço e metais de baixa densidade tem sido observada como resultado do aumento nas exigências em relação à segurança dos passageiros, economia de combustível e desempenho do veículo. A resposta da indústria siderúrgica a esses novos desafios foi o desenvolvimento de aços de maior resistência mecânica, conhecidos como aços *Advanced High Strength Steels* (AHSS) (ULSAB-AVC 2001). Atualmente as pesquisas voltadas aos aços AHSS são focadas principalmente no desenvolvimento do programa *Future Steel Vehicle* (FSV), que trata de projetos conceituais como veículos elétricos, híbridos e com hidrogênio combustível (WORLDAUTOSTEEL 2009).

Estes aços são caracterizados pela melhora na conformabilidade e resistência ao impacto quando comparados às classes convencionais de aços. Os aços *Advanced High Strength Steels* (AHSS) abrangem os seguintes aços: *Dual Phase* (DP), *Transformation Induced Plasticity* (TRIP), *Complex Phase* (CP) e *Martensitic* (MART).

Os aços AHSS podem ser diferenciados basicamente pelas suas propriedades de resistência mecânica, a saber: resistência ao escoamento (σ_e) > 300 MPa e resistência à tração (σ_r) > 700 MPa. Ao contrário dos aços *High Strength Steels* (HSS), nos quais a ductilidade diminui com a resistência, os aços AHSS combinam elevada resistência com ductilidade/conformabilidade (WORLDAUTOSTEEL 2009).

Estes aços são classificados da seguinte forma:

- Aços de alta resistência com potencial elevado de absorção de energia de impacto (aços DP e TRIP com $\sigma_r \leq 1000$ MPa) para cargas dinâmicas que ocorrem durante acidentes de carros ou colisões;

- Aços de altíssima resistência, tipicamente aços martensíticos ($\sigma_r > 1200$ MPa), proporcionando elevada rigidez, anti-intrusão e obstáculos para transferência de carga para a proteção dos passageiros.

As razões para o aumento do uso dos aços AHSS pela indústria automotiva são as seguintes:

- Redução do peso do veículo devido à utilização de chapas de aço de alta resistência com espessura mais fina, reduzindo assim o consumo de combustível;
- Aumento na segurança do passageiro devido à melhora na resistência ao impacto;
- A forte concorrência de materiais leves, tais como alumínio, ligas de magnésio e plásticos.

As propriedades mecânicas destes aços tem origem na complexa microestrutura multifase. Conforme a Tabela 2.1, as diferentes classes de aços HSS e AHSS podem ser caracterizadas pelas suas microestruturas ou seus elementos de liga (BLECK 2009).

Tabela 2.1 Caracterização dos aços HSS e AHSS através da microestrutura e características (BLECK 2009).

Aços	Microestrutura	Características
HSS	Ferrita (α)	BH (<i>Bake Hardening</i>): endurecimento adicional durante o tratamento térmico de envelhecimento controlado do carbono.
		IF-HS (<i>High Strength Interstitial Free</i>): endurecido através da adição de manganês (Mn) e fósforo (P).
		P: aços de alta resistência ligados com P.
		IS: aço de média resistência ao escoamento e escoamento isotrópico, microligado com titânio (Ti) ou nióbio (Nb).
		CMn: aços de alta resistência com maiores teores de C, Mn e Si para promover o endurecimento por solução sólida.
		HSLA: aços de alta resistência e baixa liga, endurecidos pela adição de microligantes como Ti ou Nb.
AHSS	Ferrita (α) + Martensita (α')	DP (<i>Dual Phase</i>): microestrutura constituída de ferrita e ilhas de martensita com fração volumétrica entre 5 – 30 %
	Ferrita (α) + Bainita (α_B) + Austenita retida (γ_R)	TRIP (<i>Transformation Induced Plasticity</i>): microestrutura contendo ferrita, bainita e austenita retida.
	Martensita (α')	PM: aços completamente ou parcialmente martensíticos.
	Ferrita (α) + Bainita (α_B) + Martensita (α')	CP (<i>Complex Phase Steel</i>): combinação de ferrita, bainita e martensita endurecidas.

As microestruturas resultantes para as diferentes temperaturas de resfriamento são ilustradas esquematicamente no diagrama de transformação tempo-temperatura (TTT), conforme mostra a Figura 2.1. Os aços DP são produzidos através de resfriamento controlado a partir das seguintes fases:

- Fase austenítica (para aços laminados a quente): para transformar certa quantidade de austenita em ferrita;
- Fases ferrita + austenita (para aços recozidos continuamente e revestidos por imersão a quente): para transformar a austenita residual em martensita antes do resfriamento rápido;

Os aços martensíticos (MART) são produzidos basicamente a partir do resfriamento rápido da fase austenítica para formar martensita em ripas.

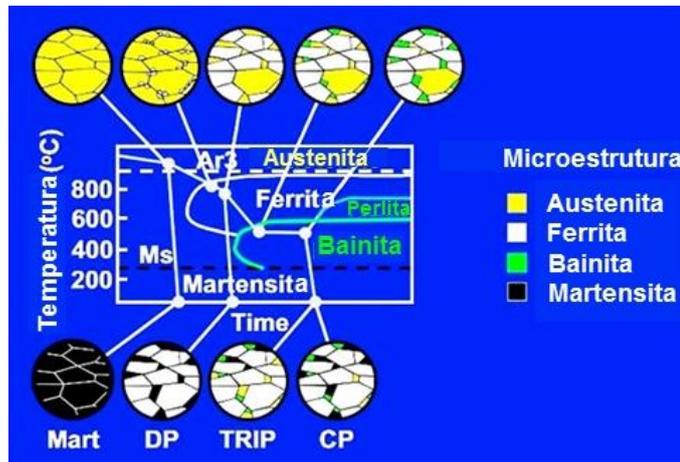


Figura 2.1 Diagrama TTT para aços AHSS indicando as possíveis microestruturas resultantes (adaptado de IISI 2004).

A Tabela 2.2 mostra a influência do carbono e de alguns elementos de liga na produção dos aços AHSS.

Tabela 2.2 Efeito de elementos de liga nos aços AHSS (KUZIAK et al. 2008).

Elementos de Liga	Efeito e/ou motivo para a adição
C (0,06 – 0,15%)	Estabilizador da austenita
	Determinar a distribuição de fases
	Reforçar a martensita
Mn (1,5 – 2,5%)	Estabilizador da austenita
	Endurecimento por solução sólida da ferrita
	Retardar a formação de ferrita
Si	Promover a transformação da ferrita
Cr, Mo (> 0,4%)	Estabilizador da austenita
	Retardar a formação de perlita e bainita
V (> 0,06%)	Estabilizador da austenita
	Endurecimento por precipitação
	Refinar a microestrutura
Nb (> 0,04%)	Estabilizador da austenita
	Diminuir a temperatura M_s
	Refinar a microestrutura e promover a transformação ferrítica a partir da austenita não recristalizada

Uma vez que estes aços são relativamente novos, a sua classificação apresenta diferenças em relação aos convencionais aços HSS, os quais foram desenvolvidos pelo consórcio *Ultra-Light Steel Automotive Body – Advanced Vehicle Concept* (ULSAB-AVC 2001). A nomenclatura prática reconhecida especifica a resistência ao escoamento (σ_e) e a resistência à tração (σ_t) da seguinte forma:

XXaaa/bbb

Onde **XX** é o tipo de aço, **aaa** é a resistência mínima ao escoamento e **bbb** a resistência mínima à tração, ambas em MPa. Por exemplo, DP 300/600 representa um aço *Dual Phase* com resistência mínima ao escoamento de 300 MPa e resistência mínima à tração de 600 MPa.

As variações nas propriedades mecânicas (alongamento x resistência à tração) destes novos aços são indicadas na Figura 2.2. De acordo com a figura, fica evidente que os aços

AHSS possuem valores de resistência mecânica superiores aos aços HSS. Além disso, a relação ductilidade/resistência dos aços AHSS também é superior em comparação aos HSS.

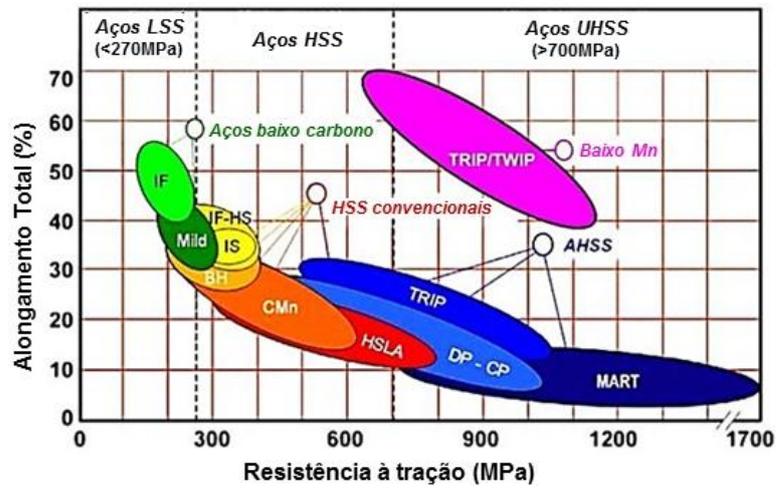


Figura 2.2 Gráfico alongamento total x resistência à tração em aços LSS, HSS e AHSS (adaptado de BLECK 2009).

A história cronológica dos aços de alta resistência produzidos em escala industrial para o mercado europeu é apresentada na Figura 2.3. Os aços *Dual Phase* foram os primeiros a serem desenvolvidos entre os AHSS, no entanto o seu uso foi limitado até 1995, quando o consórcio ULSAB avaliou as chances da aplicação destes aços no projeto de novas carrocerias automotivas.

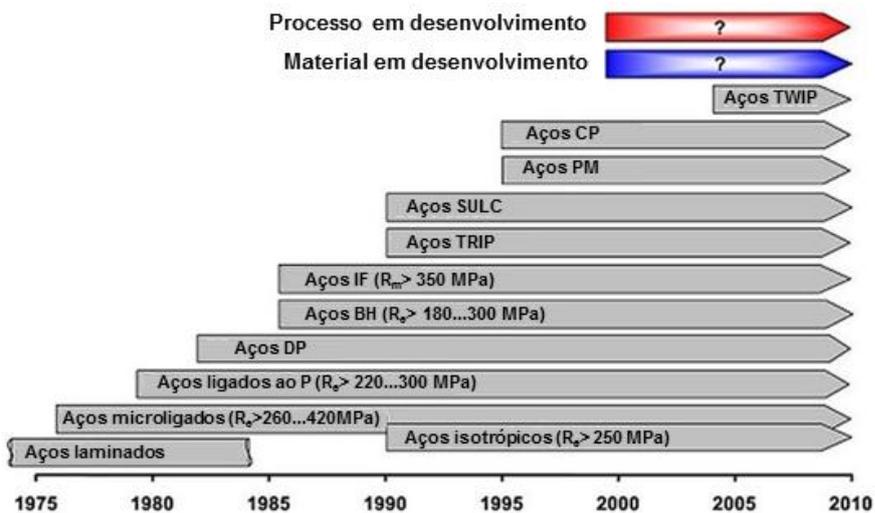


Figura 2.3 Desenvolvimento cronológico dos aços de alta resistência (adaptado de BLECK 2009).

2.1.1 Aços *Dual Phase*

Aços *Dual Phase* (DP) são basicamente aços baixo carbono que contém grande quantidade de manganês (1,0 – 2,0 % em massa) e de silício (0,05 – 0,2 % em massa), assim com pequenas quantidades de elementos microligantes, tais como vanádio, titânio, molibdênio e níquel (NAM 1999).

A microestrutura é composta por ilhas de martensita (10 - 40%) ou de martensita/austenita dispersas em uma matriz macia de ferrita (Figura 2.4). Este tipo de microestrutura permite alcançar uma resistência à tração entre 500 – 1200 MPa.

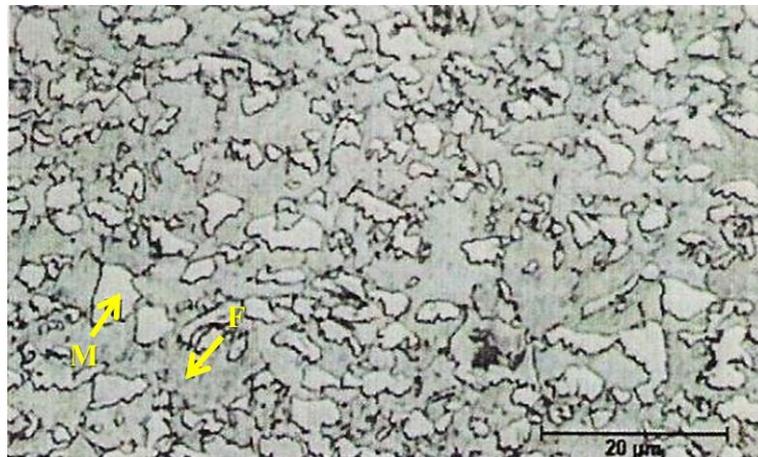


Figura 2.4 Microestrutura de um aço *Dual Phase*, indicando os grãos de ferrita (escuras) e os grãos de martensita (claros) (LIEDL et al. 2002).

Para algumas aplicações, a presença do constituinte bainita pode ser desejável na microestrutura do aço DP, a qual pode apresentar as seguintes vantagens sobre os convencionais aços de alta resistência:

- A quantidade de martensita presente na microestrutura é a responsável direta pela resistência mecânica dos aços DP, enquanto que a ductilidade é controlada pelo tamanho e distribuição da martensita;
- Estes aços não apresentam patamar de escoamento;
- Possuem baixa razão σ_r/σ_e (cerca de 0,5) e alta taxa de encruamento, especialmente no início da deformação plástica;
- Podem ser encruados através de envelhecimento e/ou deformação dinâmica ou estática (efeito *Bake Hardening*);

- As classes contendo baixo teor de carbono apresentam excelente resistência à propagação de trinca de fadiga, mesmo em taxas de propagação próximas ao valor limite de propagação de trinca (ΔK_{Th}).

A microestrutura do aço *Dual Phase* não permite que estes materiais alcancem altas taxas de deformação plástica (r_m), o que significa que estes aços não são adequados para estampagem. Entretanto, esta desvantagem pode ser eliminada através da adição de Ti que induz o endurecimento por precipitação na ferrita e assim reduz a diferença de dureza entre as duas fases. Outra opção possível é substituir a microestrutura martensita/ferrita pela fase bainítica.

Os aços *Dual Phase* podem ser soldados através dos métodos convencionais empregados pela indústria automotiva, tais como solda ponto, solda a laser e solda a arco elétrico. As características mais importantes que influenciam as propriedades mecânicas da microestrutura são a forma, tamanho, quantidade e distribuição da ferrita e martensita, o teor de carbono e a fração volumétrica de austenita retida (KUZIAK et al. 2008).

A Figura 2.5 mostra as curvas tensão-deformação de engenharia para diferentes séries de aços DP.

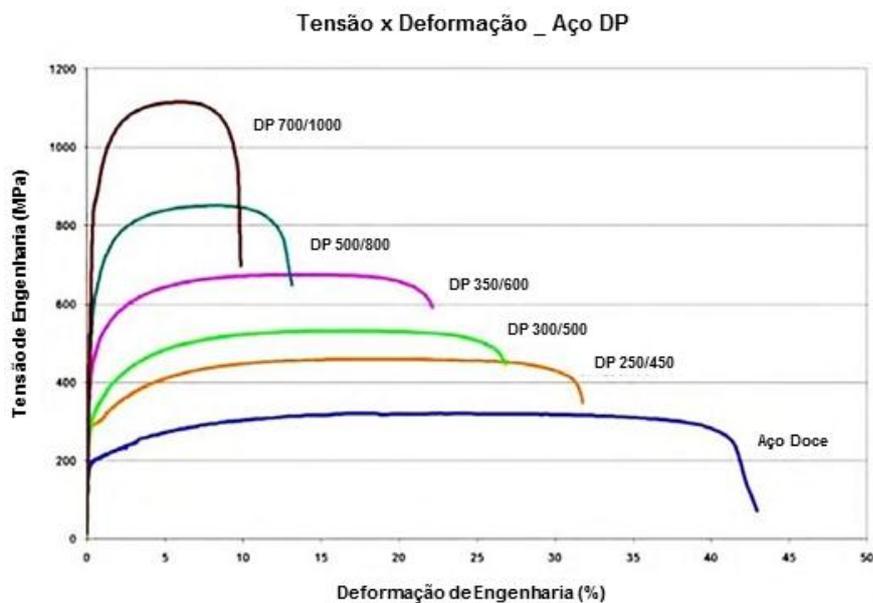


Figura 2.5 Curvas tensão-deformação de engenharia para uma série de aços DP. Espessura: DP 250/450 e DP 500/800 = 1,0 mm, para os demais aços: 1,8 – 2,0 mm (adaptado de WORLDAUTOSTEEL 2009).

2.1.2 Aços Martensíticos

Os aços martensíticos (MART) apresentam a maior resistência máxima entre os aços AHSS na condição de produto final, atingindo valores acima de 1700 MPa. Seu conceito é fundamentado em regras bem estabelecidas em relação à composição química e tecnologia de processamento. A microestrutura é caracterizada por uma matriz martensítica (em ripas) contendo pequenas quantidades de ferrita e/ou bainita, a qual é produzida pela transformação da austenita durante a têmpera realizada após a laminação a quente ou recozimento, conforme mostra a Figura 2.6. Os aços martensíticos são frequentemente revenidos após a têmpera com o objetivo de aumentar a ductilidade e proporcionar boa conformabilidade sem perdas na resistência máxima (WORLDAUTOSTEEL 2009).

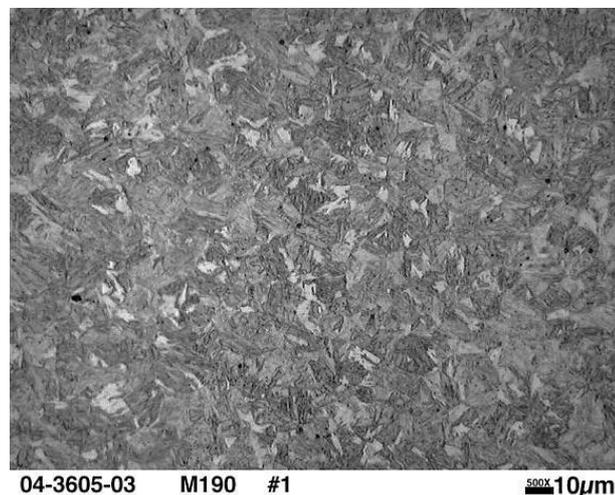


Figura 2.6 Microestrutura de um aço martensítico M 190 (FENG et al. 2005).

O conceito da composição química dos aços martensíticos é baseado no teor de carbono (0,15 – 0,30% em massa), uma vez que este elemento é responsável pelo aumento na dureza e resistência (IISI 2004). Elementos como manganês, cromo, silício, molibdênio, boro, níquel e vanádio também são usados em diversos tipos de combinações para aumentar a temperabilidade (KUZIAK et al. 2008).

Estes aços são produzidos através da realização de uma rápida têmpera a partir da fase austenítica com a finalidade de produzir uma microestrutura composta por martensita em ripas. A composição química é projetada para reduzir a formação de austenita retida e para promover a formação de precipitados finos que tornam a fase martensítica e bainítica mais resistentes. O revenimento após a têmpera também pode ser empregado para melhorar a relação ductilidade/resistência (WORLDAUTOSTEEL 2009).

A Figura 2.7 mostra as curvas tensão-deformação de engenharia para diferentes séries de aços martensíticos (MART).

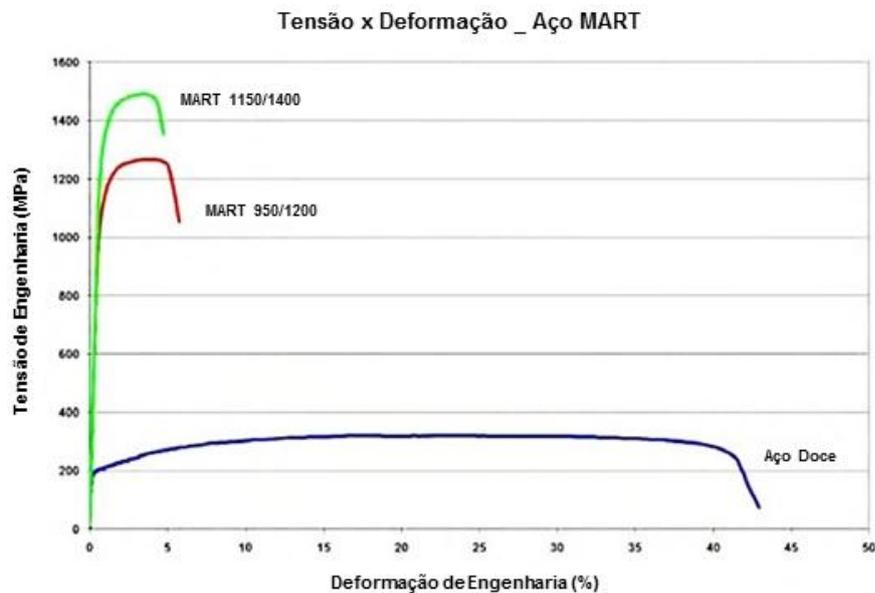


Figura 2.7 Curvas tensão-deformação de engenharia para uma série de aços martensíticos (MART). Espessura: 1,8 – 2,0 mm (adaptado de WORLDAUTOSTEEL 2009).

2.2 O Hidrogênio nos Aços

O hidrogênio é um gás não poluente, sendo caracterizado como o elemento mais abundante do universo. A eletrólise da água e os hidrocarbonetos representam uma das principais fontes de hidrogênio, tanto natural como sintético, os quais constituem uma abundante fonte de energia disponível atualmente. Portanto, a extração e o processamento de hidrogênio, assim como desenvolvimento de materiais capazes de armazenar o hidrogênio como combustível, são aspectos de grande relevância para a economia mundial.

A presença do hidrogênio nos aços pode provocar diversos fenômenos de fragilização. As principais formas nas quais o hidrogênio é observado nos aços é:

- Dissolvido intersticialmente como hidrogênio atômico (H);
- Precipitado na forma de hidrogênio molecular (H₂);
- Precipitado na forma de diferentes compostos (CH₄, H₂O, TiH₂, etc.).

A introdução de hidrogênio no aço pode ser realizada através de carregamento catódico, via solução eletrolítica ou através de atmosferas gasosas em alta pressão (BROWN et al. 1887). A evolução eletroquímica do hidrogênio atômico (H) faz parte de uma reação

catódica, onde cátions de hidrogênio hidratados (H_3O^+) são transportados por difusão/migração em direção ao cátodo, onde o cátion sofre redução passando para hidrogênio na forma atômica. A reação pode ser expressa segundo a Eq. 1:



Desta forma uma parte do hidrogênio atômico pode se recombinar na forma molecular (H_2), que então deixa a superfície metálica. A outra parte dos átomos de hidrogênio passa por uma reação de absorção que penetra na superfície do material e permanece como átomos individuais (STROE 2006).

Devido ao seu pequeno volume, o átomo de hidrogênio pode se difundir e ocupar facilmente interstícios dentro do material como, por exemplo, no ferro (Figura 2.8).

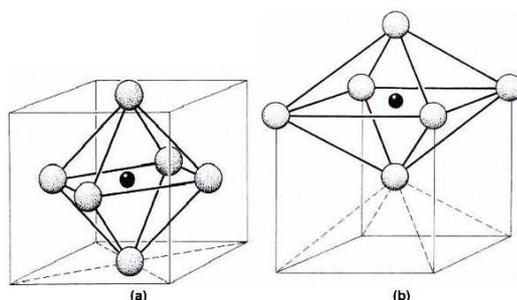


Figura 2.8 Interstícios octaédricos dos sistemas: cúbico de face centrada (a) e cúbico de corpo centrado (LANDOLT 1993).

Na estrutura CFC os interstícios octaédricos (O) tem o maior volume livre, enquanto que na estrutura CCC os interstícios tetraédricos (T) são os maiores. A Tabela 2.3 apresenta alguns valores de coeficiente de difusão do H para diferentes materiais.

Tabela 2.3 Coeficiente de difusão de hidrogênio em diferentes materiais a temperatura ambiente.

Material	D (cm ² /s)	Referência
Aço carbono	$2,5 \times 10^{-8}$	(GEORGIEV et al. 1997)
Aço inoxidável ferrítico	10^{-7}	(OLSSON et al. 1997)
Aço inoxidável austenítico	$2,15 \times 10^{-12}$	(SMITH et al. 2000)
Aço inoxidável martensítico	2×10^{-9}	(BOELLINGHAUS 2002 e LANDOLT 1993)
Aço inoxidável duplex	$10^{-9} - 10^{-10}$ f (proporção de ferrita/austenita)	(BOELLINGHAUS 2002, OLSSON et al. 1997 e HUTCHINGS et al. 1993)

O coeficiente de difusão do hidrogênio da austenita ($D = 1,05 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$) é muitas ordens de grandeza menor do que o coeficiente de difusão da ferrita ($D = 1,19 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) em uma dada temperatura (MIRANDA 1987). Como a estrutura CFC possui interstícios maiores do que a estrutura CCC, a austenita (CFC) é capaz de dissolver mais facilmente o hidrogênio do que a ferrita (CCC). Portanto, o coeficiente de solubilidade do hidrogênio na austenita é maior do que na ferrita, enquanto que o coeficiente de difusão do hidrogênio é maior na ferrita do que na austenita (ALSARRAF 2010 e TYSON 1977). Este é um dos motivos pelo qual os aços com microestrutura austenítica são mais estáveis do que aços ferríticos quanto à presença de H.

De acordo com estudos realizados por Parvathavarthini et al. (2001) sobre a permeação do hidrogênio em aços ASTM 2,25Cr - 1Mo, a microestrutura martensítica apresenta maior solubilidade e a menor difusibilidade em comparação com outras microestruturas para este mesmo aço, pois esta possui alta densidade de discordâncias que atuam como eficientes aprisionadores de hidrogênio. Além disso, a martensita em ripas possui uma grande área de contorno de grão que resulta em um grande número de sítios aprisionadores.

Em análises de determinação do conteúdo de hidrogênio nos aços, o hidrogênio atômico é classificado como total, residual e difusível. O hidrogênio difusível é considerado móvel quando em temperatura ambiente, enquanto que o hidrogênio residual permanece aprisionado no metal. Deste modo, o hidrogênio total é a combinação entre estas duas frações (SMITH II 2001).

A discriminação entre as concentrações de hidrogênio reversível (difusível) e irreversível (residual) é considerada um problema de grande complexidade, visto que as quantificações das concentrações locais de hidrogênio carecem de desenvolvimento de técnicas experimentais inovadoras (TIRIRA 1996 e BRASS et al. 1994). Uma das vantagens da técnica de permeação eletroquímica é possibilidade de determinar o conteúdo de hidrogênio difusível através do monitoramento da desgaseificação a partir de materiais previamente carregados, o qual é de suma importância na ocorrência da fragilização por hidrogênio nos aços (BRASS 2003).

De acordo com Stroe (2006), o conteúdo total de hidrogênio é dado pelo hidrogênio reticular (H localizado em posições intersticiais na matriz) e pelo hidrogênio aprisionado nos defeitos metalúrgicos (hidrogênio reversível e irreversivelmente aprisionado). Portanto, o conteúdo total de hidrogênio não depende somente das condições de carregamento, mas

também do histórico do material: por exemplo, a realização de deformação plástica provoca o aumento da densidade de discordâncias, resultando no aumento de sítios de aprisionamento no material.

2.2.1 Fontes de Hidrogênio

Existem muitas formas de hidrogênio, diversos tipos de mecanismos de fragilização e varias teorias para explicar a ocorrência dos fenômenos observados.

O hidrogênio na forma atômica, principal responsável pela ocorrência da fratura retardada, é gerado na superfície do aço (cátodo) através da dissociação da água. As três principais fontes de hidrogênio atômico residual no aço são descritos a seguir (METALS HANDBOOK 1987):

- Processo de fabricação: em consequência de carga úmida, particularmente a cal, ou por dissociação do vapor d'água no arco elétrico produzido por eletrodos de grafite;
- Durante a realização de processos termomecânicos (por exemplo, deformação plástica a frio, aplicação de revestimentos, processos de usinagem que utilizem óleos hidrocarbonetos, decapagem e soldagem);
- Em serviço: ambiente rico em hidrogênio.

Outras fontes de hidrogênio também são descritas por Silva (1999), tais como:

- Operações de soldagem que podem promover a dissolução de H na zona de fusão, devido aos seguintes fatores:
 - Umidade no revestimento dos eletrodos de solda, no gás protetor ou no fluxo utilizado no processo de soldagem em arco submerso;
 - Presença de impurezas, tais como óxidos hidratados, óleos e/ou graxas na superfície do material a ser soldado.
- H resultante da redução de H^+ no cátodo em reações eletrolíticas em meios aquosos ou ácidos.

Um aspecto importante no comportamento do hidrogênio atômico é o aumento substancial na absorção quando na presença de compostos específicos, tais como S_2^- , HS^- , H_2S , As, etc. Estes compostos, conhecidos como catalizadores, dificultam a recombinação de átomos de hidrogênio na superfície metálica e deste modo, aumentam a reação de absorção.

Mesmo pequenas quantidades destes catalizadores aumentam significativamente à absorção de hidrogênio (HUDSON et al. 1968).

2.2.2 Aprisionamento de Hidrogênio

Em situações reais, os átomos de hidrogênio não estão localizados somente nas posições intersticiais, eles também podem ser retidos por diferentes tipos de defeitos presentes no dentro do material (STROE 2006).

Segundo Dayal (2003), a rede cristalina (hidrogênio em solução sólida), contornos de grão, discordâncias, vazios e mesmo precipitados coerentes e incoerentes podem atuar como sítios aprisionadores de hidrogênio, conforme mostra a Figura 2.9. Estas regiões atraem o hidrogênio devido a maior energia de ligação entre o hidrogênio e estas armadilhas, resultando num maior tempo de permanência do hidrogênio nestes locais, quando comparado com um sítio normal de difusão (FERRIS 1988).

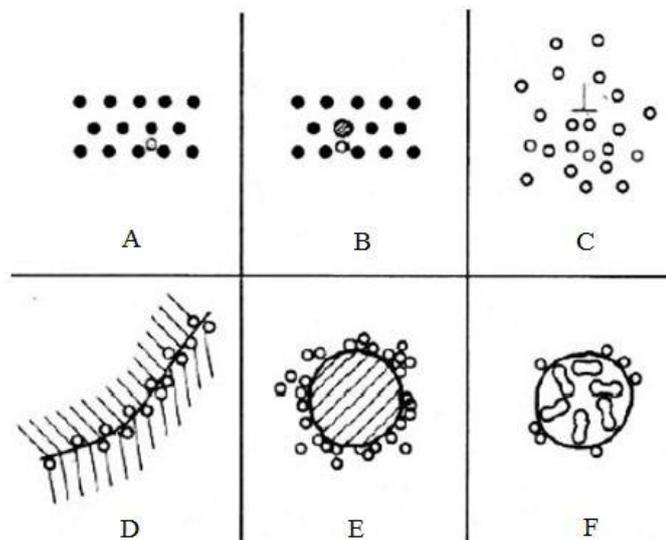


Figura 2.9 Representação esquemática da interação entre o hidrogênio e a microestrutura metálica: A) Solução sólida, B) Par hidrogênio-soluto, C) Atmosfera de discordância, D) Acúmulo no contorno de grão, E) Acúmulo na interface matriz-partícula, F) Hidrogênio recombinado em vazios (THOMPSON 1980).

Qualquer defeito metalúrgico presente no material pode atuar como armadilhas para aprisionamento de hidrogênio. Estas armadilhas são classificadas de acordo com suas energias como: reversíveis (baixa energia e onde o hidrogênio pode sair facilmente) e irreversíveis (ou

armadilhas profundas, onde é necessário mais energia para liberar o hidrogênio) (TURNBULL et al. 1997).

Os diferentes sítios aprisionadores de H são classificados de acordo com as energias de ligação (E_b) do aprisionador (ASAOKA 1979):

- Aprisionador fraco ($E_b \sim 20$ kJ/mol): discordâncias e precipitados finos na matriz; solutos como cromo e o molibdênio (VALENTINI 1994);
- Aprisionador intermediário ($E_b \sim 50$ kJ/mol): contornos de grãos austeníticos (SHAJU 1996);
- Aprisionador forte ($E_b \sim 100 - 120$ kJ/mol): precipitados, inclusões não metálicas, interfaces entre ripas de martensita e/ou contornos de grãos martensíticos com austenita retida, segregações de impurezas e precipitados finos (MABHO 2010 e PARVATHAVARTHINI et al. 2001).

Yurioka et al. (1987) constatou que a suscetibilidade ao trincamento aumenta enquanto que a difusibilidade do hidrogênio diminui com o aumento do teor de elementos de liga. Este comportamento é atribuído ao aumento da solubilidade e diminuição da difusibilidade do hidrogênio.

A relação entre os elementos de liga e a difusibilidade de hidrogênio pode ser expressa em função da Eq. 2 para determinação do carbono equivalente (CE), a fim de avaliar o efeito da suscetibilidade em zonas afetadas termicamente afetadas (Yurioka et al. 1987):

$$CE = C + \frac{Si}{24} + \frac{Mn}{6} + \frac{Cu}{15} + \frac{Ni}{12} + \frac{Cr(1-0,16\sqrt{Cr})}{8} + \frac{Mo}{4} \quad \text{Eq. 2}$$

O efeito provocado pelos aprisionadores de H nas propriedades mecânicas dos ferros e dos aços foi observado inicialmente por Johnson (1875), que constatou perdas na ductilidade e mudanças no mecanismo de fratura. Mais recentemente, diversos autores (ALSARRAF 2010, MABHO 2010, SIDDIQUI et al. 2005, ZAKROCZYMSKI et al. 2005, ROBERTSON 2001, TIWARI et al. 2000 e STRNADEL 1998) também comprovaram através de estudos a perda da ductilidade ocasionada pelo hidrogênio.

2.3 Transformações de Fase Induzidas por Hidrogênio

A transformação da austenita em martensita, quando em ambientes hidrogenados, é geralmente associada à ocorrência de fratura frágil em aços com microestrutura predominantemente austenítica (BUGAEV et al. 1997). A introdução de hidrogênio em uma

microestrutura austenítica produz a expansão da rede cristalina assim como tensões suficientes para promover a transformação. Esta transformação pode dar origem a trincas superficiais, visto que este fenômeno é restrito as regiões superficiais do material, devido à baixa difusividade do hidrogênio na austenita (JAMBO 2008, SILVA 1999 e DICK 1986).

A transformação parcial da austenita pode dar origem a duas fases martensíticas com estruturas cristalinas distintas, a saber: martensita ε (HC) nucleada durante a hidrogenação e martensita α' (CCC) nucleada durante o processo de desgaseificação, de acordo com as seguintes expressões (KUROMOTO et al. 1999):



Onde a fase α' é formada diretamente a partir da austenita (γ) e a fase ε é formada como consequência das deformações na rede cristalina provocadas pela transformação de γ para α' e devido à baixa energia de falha de empilhamento (EFE) da austenita não transformada (GAVRILJUK et al. 1997).

Outros autores (PAN et al. 2002, BUGAEV et al. 1997 e GAVRILJUK et al. 1997) adotam a seguinte expressão (Eq. 3):



Onde Y representa a fase austenítica CFC rica em hidrogênio.

Alguns autores (DELAFOSSSE 2001 e HANINEN 1980) sugerem que a presença de martensita aumenta a suscetibilidade de trincas induzidas pelo hidrogênio, pois ela atua como um facilitador do transporte/difusão de H no material. A difusão por caminhos facilitados ocorre ao longo de caminhos favoráveis, tais como contornos de grão orientados, sendo em geral desprezível em metais com rápida difusão intersticial como, por exemplo, a ferrita, porém pode desempenhar um papel importante em metais CFC como no caso dos aços austeníticos (GINGEL 1997).

2.4 Fragilização por Hidrogênio

A fragilização por hidrogênio é frequentemente classificada em três tipos:

- Fragilização por hidrogênio interna reversível: também denominada como fratura retardada ou fragilização em baixa taxa de deformação;
- Fragilização por hidrogênio associada ao ambiente;

- Fragilização pela reação do hidrogênio.

Quando a ocorrência de fragilização é observada em amostras pré-carregadas com hidrogênio durante a realização de ensaios mecânicos, diz-se que esta fragilização é causada pela fragilização interna reversível ou pela fragilização pela reação do hidrogênio (METALS HANDBOOK 1987).

Em serviço, a fragilização por hidrogênio geralmente ocorre em regiões dos componentes onde não há corrosão ou mesmo em regiões protegidas contra corrosão, como por exemplo, por proteção catódica. Isto porque a corrosão ocorre preferencialmente em regiões anódicas, enquanto que o hidrogênio na forma atômica é gerado na superfície do aço (região catódica) devido à dissociação da água. Portanto, a difusão do hidrogênio atômico para o interior do material é a causa da fragilização por hidrogênio (METALS HANDBOOK 1987).

Este fenômeno ocorre na presença de hidrogênio atômico quando sujeito a tensões residuais ou tensões aplicadas. A fragilização por hidrogênio é especialmente preocupante em aços de alta resistência ($\sigma_e > 600$ MPa), pois na presença do hidrogênio a resistência mecânica do material pode diminuir consideravelmente a valores abaixo da própria tensão de escoamento.

Para muitos aços, há um limite mínimo de tensão onde o hidrogênio não tem efeito crítico sobre o material. Entretanto, este patamar é uma função da resistência do material e do ambiente. Geralmente, quanto maior a resistência ao escoamento ou à tração, mais baixo é o patamar.

Portanto a fragilização por hidrogênio é definitivamente relacionada com a absorção de H, sendo muitas vezes necessário um tempo de incubação para realizar o carregamento e promover o transporte, resultando assim em uma fratura retardada. Na maioria das vezes a fragilização provoca trincas individuais evidentes (intergranular e transgranular), ao contrário das trincas ramificadas características na corrosão sobtensão (ALSARRAF 2010, MABHO 2010 e STROE 2006).

Conforme Parkins (2000) é possível diferenciar entre fragilização por hidrogênio e corrosão sobtensão observando o decréscimo no tempo de falha através do aumento ou redução do potencial eletroquímico: menores tempos de falha são atribuídos à corrosão sobtensão (reação anódica), enquanto que trincas em baixos potenciais são atribuídas aos efeitos do hidrogênio, possivelmente, na ausência de qualquer corrosão.

Os danos provocados pela fragilização são geralmente classificados de acordo com vários fatores, tais como:

- Forma do hidrogênio causador dos danos: hidrogênio atômico ou gasoso, outras formas gasosas (CH_4 , H_2O) e hidretos metálicos;
- Fonte de hidrogênio: hidrogenação eletromecânica (proteção catódica, galvanoplastia, corrosão, decapagem), hidrogênio atmosférico gasoso, H_2S e outros catalizadores;
- Presença ou ausência de tensões aplicadas.

É importante salientar a existência de interferências entre esses três modos de classificação. É possível que através de um melhor entendimento destes mecanismos de fragilização por hidrogênio possam contribuir para uma classificação mais lógica no futuro (STROE 2006).

2.4.1 Mecanismos de Fragilização por Hidrogênio

Ainda hoje, não existe uma teoria universalmente aceita para a fragilização por hidrogênio. As principais teorias estão descritas abaixo, exceto a teoria da formação de hidretos, visto que este tipo de falha não ocorre em materiais ferrosos (MIRANDA 1994 e METALS HANDBOOK 1987).

Teoria da Pressão

Esta teoria tem como base a recombinação do hidrogênio atômico (H) em hidrogênio molecular (H_2) em defeitos existentes no material. A presença de hidrogênio na forma gasosa dá origem a pressões internas elevadas ($>10^5$ atm) que implicam na expansão da cavidade do defeito (GINGEL 1997). A pressão interna exercida pelas moléculas de hidrogênio pode provocar a nucleação e o crescimento de microtrincas, mesmo sem a presença de tensão externa aplicada (VIYANIT 2005). Abaixo são apresentados os principais tipos de trincas produzidas pela presença de hidrogênio molecular no material:

- Trinca Induzida por Hidrogênio (TIH): tensões internas deformam o material e produzem bolhas de gases de H_2 . A presença destas bolhas responsáveis pela TIH são características em aços de baixa resistência em contato com ambientes contendo H_2S (ELBOUJDANI 2000). O hidrogênio na forma atômica é normalmente produzido por

reação catódica em ambientes contendo H_2S . Este tipo de falha é típico em aços carbono de média ou alta resistência mecânica que transportam produtos contendo H_2S . A recombinação de H para H_2 geralmente ocorre em inclusões alongadas de MnS (METALS HANDBOOK 1987), conforme mostra a Figura 2.10.

- Trincas Induzidas por Hidrogênio e Orientadas por Tensão: são uma combinação entre TIH e trincas sob tensão por sulfetos. Estas trincas se desenvolvem na presença de bolhas formadas por H_2 em conjunto com tensões residuais aplicadas. A presença mútua de H atômico e tensões são os responsáveis pela ocorrência de trincas finas que podem interconectar as trincas TIH, conforme mostra a Figura 2.11 (METALS HANDBOOK 1987).

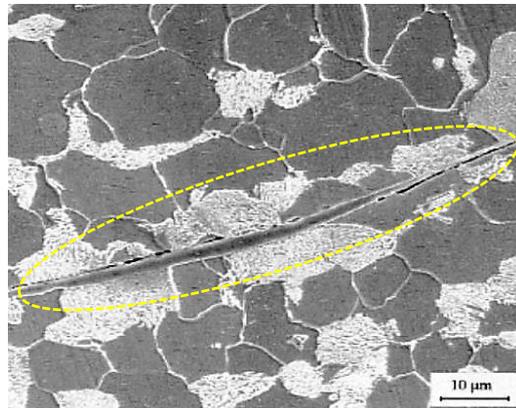


Figura 2.10 Trinca induzida por hidrogênio em aço carbono em meio contendo H_2S : as bolhas são associadas a inclusões de MnS (adaptado de METALS HANDBOOK 1987).

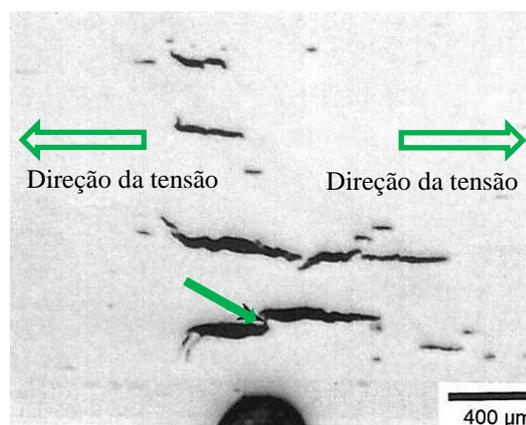


Figura 2.11 Trinca induzida por hidrogênio e orientada por tensão (adaptado de METALS HANDBOOK 1987).

Teoria da Decoesão

O mecanismo de decoesão considera a existência de uma concentração crítica de átomos de hidrogênio por onde a fratura frágil ocorre (TROIANO 1960).

Este mecanismo pode ser aplicado para fraturas intergranulares, onde elevadas concentrações de hidrogênio se concentram na região dos contornos de grão, atingindo assim a concentração crítica para ocorrência da fratura frágil. A associação entre plasticidade e fratura não é compatível com o mecanismo de decoesão. Existem poucas evidências determinantes a respeito da decoesão de hidrogênio em sistemas com baixa solubilidade de hidrogênio, como por exemplo, nos aços.

As evidências disponíveis sugerem que hidrogênio como soluto não enfraquece as ligações atômicas. As medições da constante de elasticidade (MAZZOLAI 1985 e MAGERL et al. 1975) e as curvas de dispersão de fônons (SPRINGER 1978), mostram um fortalecimento entre as ligações dos retículos ao invés de um enfraquecimento.

Teoria da Plasticidade Localizada

O mecanismo de plasticidade é bem fundamentado em respeito aos efeitos provocados pelo hidrogênio no comportamento das discordâncias, visto que a mobilidade das discordâncias aumenta na presença do hidrogênio. Atualmente há uma grande quantidade de observações através de microscopia eletrônica de transmissão que comprovam a conformidade deste mecanismo (STROE 2006).

O fato de que o efeito do hidrogênio nos movimentos de discordâncias não é dependente do tipo de discordância (cunha, helicoidal ou mista) e que se manifesta em estruturas cristalográficas diferentes, sugere que esta teoria pode ser considerada como universal. O modelo afirma que o efeito de reforço do hidrogênio decresce de acordo com a razão $1/r^2$ (onde r é a distância entre os centros elásticos), sendo significativo somente para pequenas distâncias a partir do centro da discordância. Cálculos mostraram que a tensão de cisalhamento decresce cerca de 35% a uma distância de $3b$ e somente 8% para $20b$ (onde b é o vetor de Burgers).

No entanto, tem sido verificado experimentalmente (SOFRONIS et al. 1995), que o hidrogênio pode apresentar um efeito significativo mesmo em distâncias maiores que $20b$. Contudo, estas discrepâncias ainda não foram elucidadas. Questões críticas como de que maneira o hidrogênio pode causar cisalhamento localizado ainda permanecem sem solução.

3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Caracterização do Material

A composição química (% em massa) dos aços *Dual Phase* (DP 1000 e DP 1200) e do aço martensítico (M 190) são apresentadas na Tabela 3.1. As composições foram determinadas através de um espectrômetro de emissão ótica por centelha TERMO ARL QUANTRIS, sendo realizadas três análises em cada um dos materiais, a fim de obter uma média normalizada da composição química.

Tabela 3.1 Composição química dos aços *Dual Phase* (DP 1000 e DP 1200) e martensítico (M 190). Todos contêm 0,01 %Ni, 0,01 %N, 0,01 %W (% em massa).

	Fe	C	Mn	Si	Cr	Cu	Ti	Mo	P
DP 1000	97,33	0,04	1,77	0,23	0,20	0,03	0,03	0,02	0,02
DP 1200	97,50	0,15	1,77	0,21	0,20	0,01	0,02	0,02	0,02
M190	98,73	0,21	0,46	0,22	0,02	0,01	0,05	0,01	0,01

3.2 Análise Metalográfica

A fim de avaliar as microestruturas presentes nos aços, foram realizadas análises metalográficas através de microscopia ótica (MO), empregando dois diferentes tipos de reagentes devido as suas características distintas, a saber: Nital 2% (identificar contornos de grão e determinação de fases) e Picral 4% (quantificar as fases presentes nos materiais). As análises quantitativas foram realizadas através do software ImageJ, segundo o princípio da diferença entre contraste.

Também foram obtidas imagens das microestruturas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) após ataque com Nital 2%, a qual possibilita uma visualização mais detalhada da microestrutura. Além de ser mais fácil a identificação das fases presentes, levando em consideração a forma e localização. A realização destas análises tem como

objetivo verificar se as microestruturas presentes nos materiais de estudo estão de acordo com aquelas definidas em projeto, conforme indicado na Tabela 3.2.

A Tabela 3.3 apresenta a relação entre o tipo de análise metalográfica (MO e MEV), equipamento e o número total de amostras utilizadas.

Tabela 3.2 Relação entre materiais e microestruturas definidas em projeto.

Material	Microestruturas
DP 1000	Ferrita + Austenita + Martensita
DP 1200	Ferrita + Martensita
M 190	Martensita

Tabela 3.3 Relação entre o tipo de análise metalográfica, equipamento e o número total de amostras.

Análise Metalográfica	Equipamento	Número total de amostras
MO	Microscópio óptico OLYMPUS BX-51	06
MEV	Microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6490LV	03

3.3 Ensaio de Dureza

A avaliação da dureza dos materiais de estudo foi realizada em um durômetro marca WOLPERT aplicando uma carga de 30 kgf em escala Vickers (HV) de acordo com a norma NBR NM 188-1 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS 1999).

3.4 Carregamento de Hidrogênio nos Aços

Foram realizados ensaios de carregamento catódico de hidrogênio à temperatura ambiente, semelhante ao método sugerido por Devanathan (1962), o qual consiste em carregar a amostra com hidrogênio até atingir o seu limite de saturação. Este limite é somente alcançado após o hidrogênio ter ocupado todos os espaços disponíveis para retenção, tanto reversíveis quanto irreversíveis e a concentração no retículo ter atingido o limite de solubilidade.

A aplicação do carregamento catódico no material faz com que os íons de H^+ formados durante a eletrólise da solução, sofram redução na região superficial do corpo de prova, produzindo gás H_2 precipitado na forma de bolhas. Entretanto, nem todos os íons H^+ produzidos se transformam em gás, a fração remanescente se difunde para a microestrutura do material na forma de hidrogênio atômico.

A Figura 3.1, mostra a representação esquemática da célula eletrolítica, bem como uma imagem real do conjunto utilizado no carregamento de hidrogênio nos ensaios de determinação de solubilidade total e difusividade de H.

A determinação do conteúdo de hidrogênio foi realizada através do método de desgaseificação térmica. Este método permite quantificar o conteúdo total de hidrogênio no material (desgaseificação térmica total) e também o conteúdo do hidrogênio difusível (desgaseificação térmica fracionária).

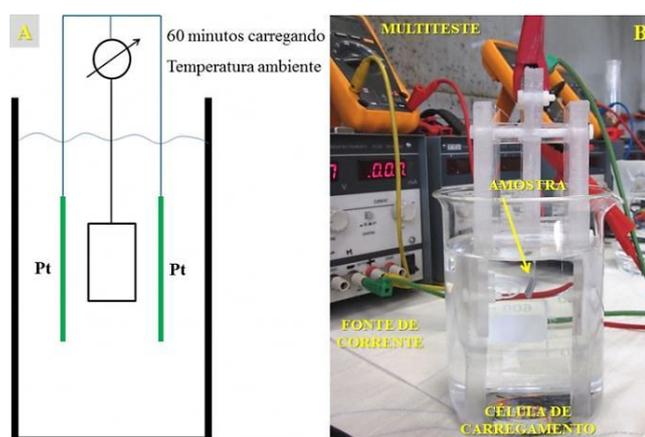


Figura 3.1 (A) Representação esquemática da célula eletrolítica; (B) Conjunto real utilizado no carregamento de hidrogênio nos ensaios da determinação da solubilidade e difusividade de H.

Com base nos resultados obtidos será possível avaliar quais destes aços são mais susceptíveis a fragilização por hidrogênio, responsável pela diminuição na ductilidade e resistência mecânica e assim auxiliar na seleção do material mais adequado para uma dada aplicação.

Alguns dos parâmetros aplicados apresentam características similares, os quais foram previamente determinados em estudos anteriores, tais como tempo de carregamento e eletrólito (JULIN 2010), conforme indicado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Parâmetros de carregamento para determinação da solubilidade total e difusividade de hidrogênio.

Densidade de Corrente	1,0 mA/cm ²
Solubilidade Total de H	
Densidade de Corrente	1,0; 0,8; 0,7; 0,5; 0,3; 0,2 mA/cm ²
Difusividade do H	
Tempo de carregamento	60 minutos
Eletrólito	1l de água desmineralizada
	27,473 ml H ₂ SO ₄
	1 g de Thiourea
Volume da célula de carregamento	0,80 l
Cátodo (-)	Corpo de Prova
Ânodo (+)	Placa de Platina

A Figura 3.2 apresenta o resultado do estudo comparativo entre os diferentes tipos de eletrólitos (JULIN 2010). O eletrólito 0,5M H₂SO₄ + 1g Thiourea (curva em vermelho) foi selecionado e utilizado em todos os ensaios com ambiente hidrogenado, pois conforme o gráfico, com este eletrólito é possível obter uma maior quantidade de ppm de H em uma mesma densidade de corrente em comparação com os outros eletrólitos.

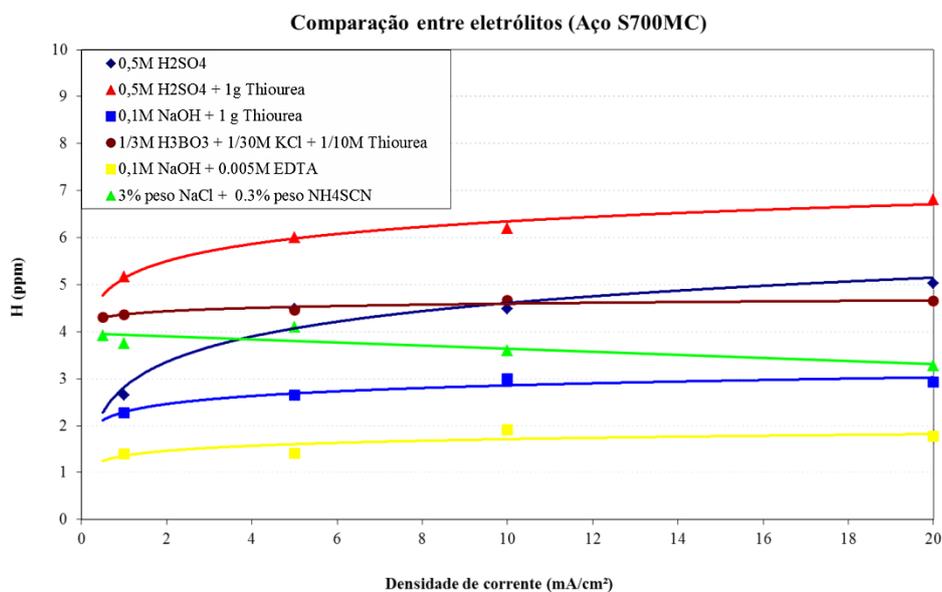


Figura 3.2 Curvas de solubilidade total de H x densidade de corrente em função de diferentes tipos de eletrólitos (adaptado de JULIN 2010).

Estes ensaios apresentam algumas características singulares quanto ao método de realização, materiais analisados e resultados finais. A Figura 3.3, apresenta um fluxograma descrevendo as principais etapas necessárias para a realização de ambos os ensaios.

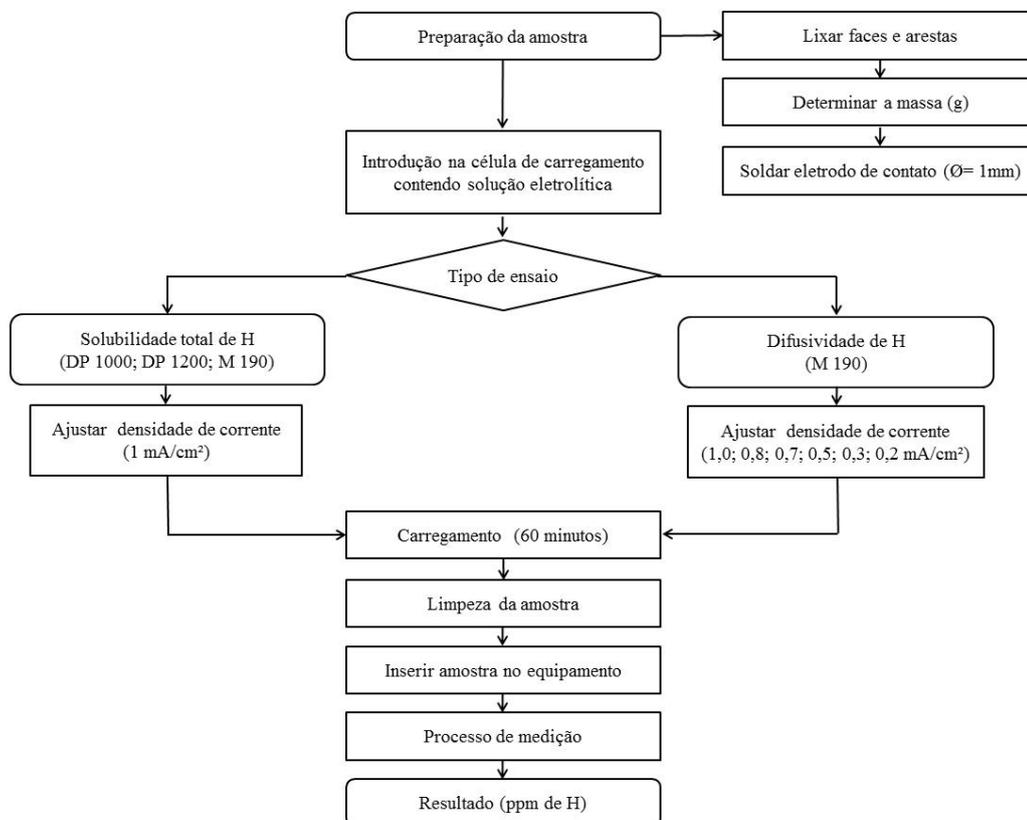


Figura 3.3 Fluxograma com as etapas para realização dos ensaios de determinação da solubilidade total e difusividade de hidrogênio.

3.4.1 Conteúdo Total de Hidrogênio

Conforme indicado no fluxograma, o ensaio que determina a solubilidade total de hidrogênio (saturação) foi realizado em todos os materiais de estudo.

O princípio deste método consiste basicamente na fusão a vácuo da amostra ($T_{\text{máx}}$ do equipamento = 2500 °C) em atmosfera inerte (gás argônio), para que todo o hidrogênio seja liberado.

Neste trabalho a desgaseificação total foi realizada tanto em amostras carregadas com H quanto em amostras não carregadas (como referência), a fim de determinar a solubilidade máxima para as condições de carregamento aplicadas. Os ensaios foram conduzidos a uma temperatura de aproximadamente 1500 °C utilizando o equipamento *High-End Melt-*

extraction Analyzer BRUKER G8 Galileo, onde o conteúdo de hidrogênio é determinado por meio de medições de condutividade térmica.

A célula de condutividade térmica é composta por dois pares de detectores de condutividade térmica, os quais formam os “braços” de uma ponte de Wheatstone (Figura 3.4). O detector de condutividade térmica referência é mantido sob pressão, temperatura e fluxo constantes. A câmara de medição é mantida praticamente sob as mesmas condições, no entanto a composição do fluxo de gás pode variar.

Os detectores de condutividade térmica são localizados em um bloco metálico, que faz parte do sistema de aquecimento com temperatura controlada.

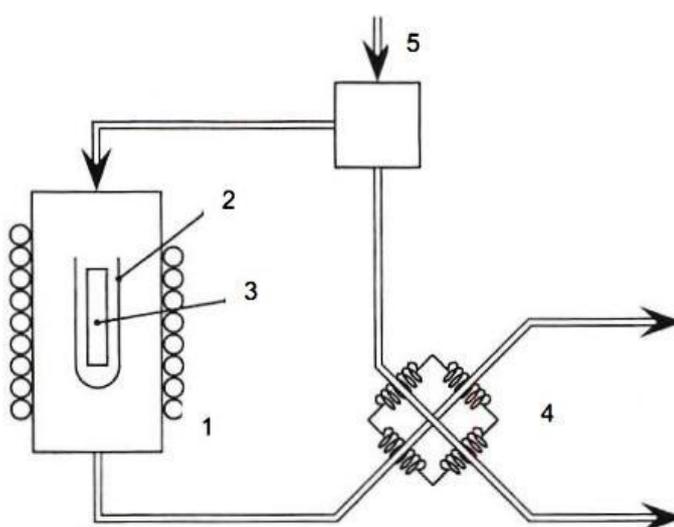


Figura 3.4 Reprodução esquemática do sistema de desgaseificação térmica total: (1) Forno, (2) Cadinho de grafite, (3) Amostra, (4) Ponte de Wheatstone (compara a condutividade térmica), (5) Entrada do gás inerte.

O hidrogênio leva a uma redução da temperatura na câmara de medição, pois sua condutividade térmica é maior do que a do argônio (Ar). Portanto a sensibilidade do sistema depende da diferença entre as condutividades térmicas de dois gases: gás de transporte (Ar) e gás medido (H₂).

O equipamento possui uma faixa de medição de 0,01 – 1000 ppm de H, que varia em função do peso da amostra. A média de peso das amostras neste ensaio varia de 0,60 – 0,70 g. A Tabela 3.5 indica o número de amostras/material de acordo com a condição de carregamento aplicada para o ensaio de determinação do conteúdo total de H.

Tabela 3.5 Relação entre o número de amostras/material de acordo com a condição de carregamento aplicada - Ensaio de determinação do conteúdo total de H.

Número de amostras/material	
Hidrogenado	Não Hidrogenado
08	04

Conforme a Figura 3.5, a amostra apresenta uma geometria retangular com uma seção transversal de 6,0 x 10 mm, espessura de 1,50 mm e área superficial de 1,70 cm². As amostras foram completamente lixadas para a remoção de óxidos e/ou outros contaminantes, os quais podem minimizar a interação interfacial entre amostra/eletrólito e por consequência reduzir a taxa de hidrogenação, Figura 3.6.

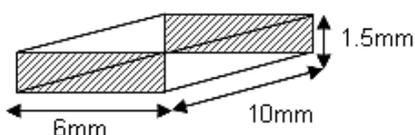


Figura 3.5 Geometria e dimensões da amostra para determinação do conteúdo total de hidrogênio.



Figura 3.6 Amostra para determinação do conteúdo total de hidrogênio após preparação superficial.

3.4.2 Conteúdo de Hidrogênio Difusível

O método empregado para estimar o conteúdo de hidrogênio difusível no aço M 190 consiste em um rápido aquecimento da amostra por radiação infravermelha em um forno tubular de quartzo, responsável pela desgaseificação térmica fracionária do material.

Os diferentes tipos de armadilhas presentes no material liberam o hidrogênio de acordo com a temperatura no interior do forno tubular, conforme a seguinte relação: quanto mais profunda a armadilha, maior a temperatura para promover a desgaseificação (MABHO 2010).

A taxa de aquecimento empregada na desgaseificação foi de 300°C/min, utilizando o mesmo equipamento para a determinação do conteúdo de hidrogênio total, a saber: *High-End Melt-extraction Analyzer BRUKER G8 Galileo*. A principal diferença é referente ao dispositivo onde são realizadas as medições. Conforme descrito anteriormente, a câmara de medição é constituída por um forno tubular de quartzo, o qual atinge uma temperatura máxima de 900 °C. O número total de amostras utilizadas neste ensaio foi de 30 corpos de prova, os quais apresentaram uma média de peso de 3,50 g.

Conforme a Figura 3.7, a amostra apresenta geometria circular de diâmetro de 20 mm, espessura de 1,50 mm e área superficial de 7,20 cm². As amostras foram completamente lixadas para a remoção de óxidos, os quais podem minimizar a interação interfacial entre amostra/eletrólito e por consequência reduzir a taxa de hidrogenação, Figura 3.8.

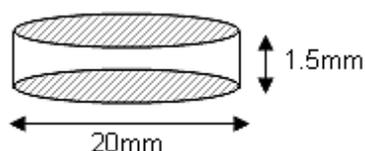


Figura 3.7 Geometria e dimensões da amostra para determinação de hidrogênio difusível.



Figura 3.8 Amostra para determinação de hidrogênio difusível após preparação superficial.

3.5 Ensaio de Tração Uniaxial

Tanto o ensaio de tração uniaxial ao ar, quanto o ensaio de tração em ambiente hidrogenado, com carga constante, apresentam algumas características em comum referentes ao método de realização, tais como a taxa de carregamento de 5,0 mm/min, geometria do corpo de prova e os materiais analisados. A Figura 3.9, apresenta um fluxograma descrevendo as principais etapas para a realização de ambos os ensaios.

A Figura 3.10 apresenta o formato e o dimensional do corpo de prova utilizado nos ensaios de tração uniaxial. É importante destacar que estes corpos de prova não seguem uma

norma técnica específica. A área superficial da região imersa no eletrólito foi calculada de acordo com a Eq. 4, o valor obtido foi de 30,25 cm²:

$$A = (L * T * 2) + ((L - l) * W * 2) + (l * w * 2) - (2 * 7,5 * 10) \quad \text{Eq. 4}$$

Onde:

A = área superficial;

L = comprimento da região imersa na solução;

T = espessura;

l = comprimento útil;

W = largura da região mais ampla do CP;

w = largura da região de comprimento útil;

$2 * 7,5 * 10$ = área triangular do CP quando este reduz a largura de 20 mm para 12,5 mm.

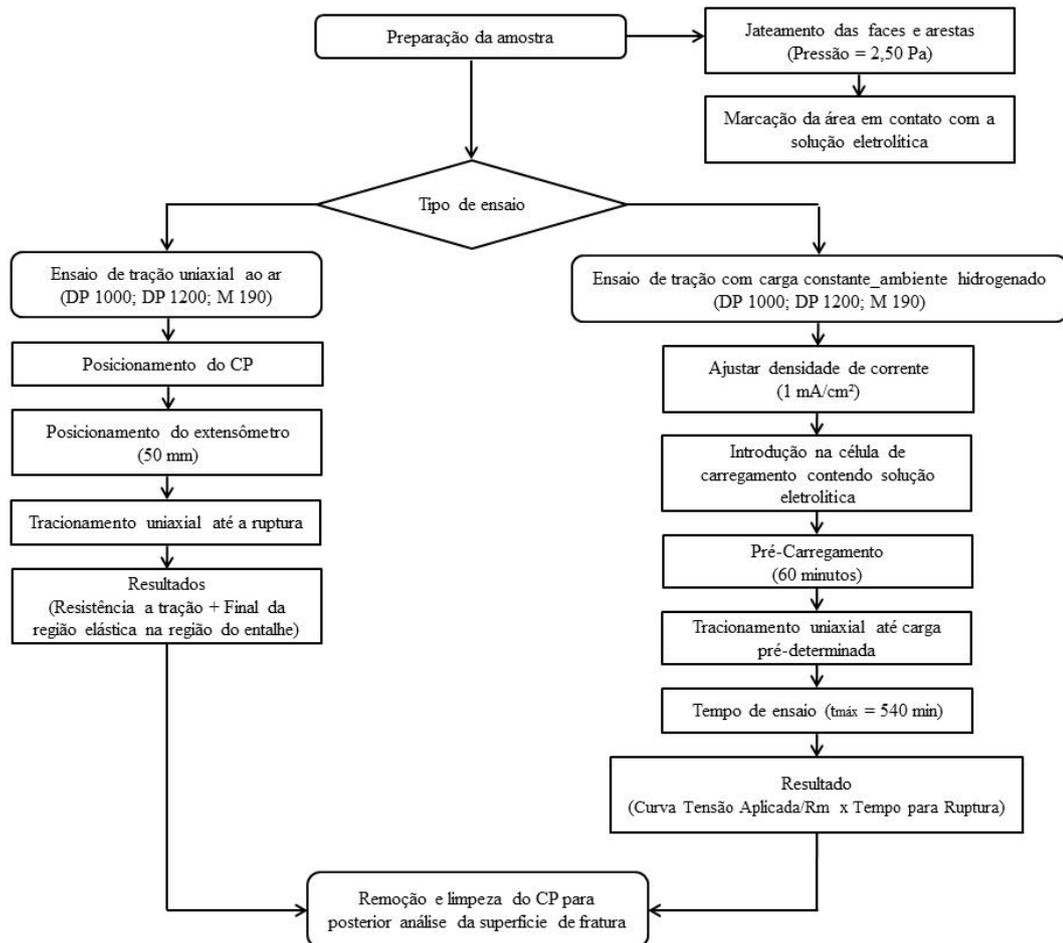


Figura 3.9 Fluxograma com as etapas para realização do ensaio de tração uniaxial ao ar e ensaio de tração com carga constante em ambiente hidrogenado.

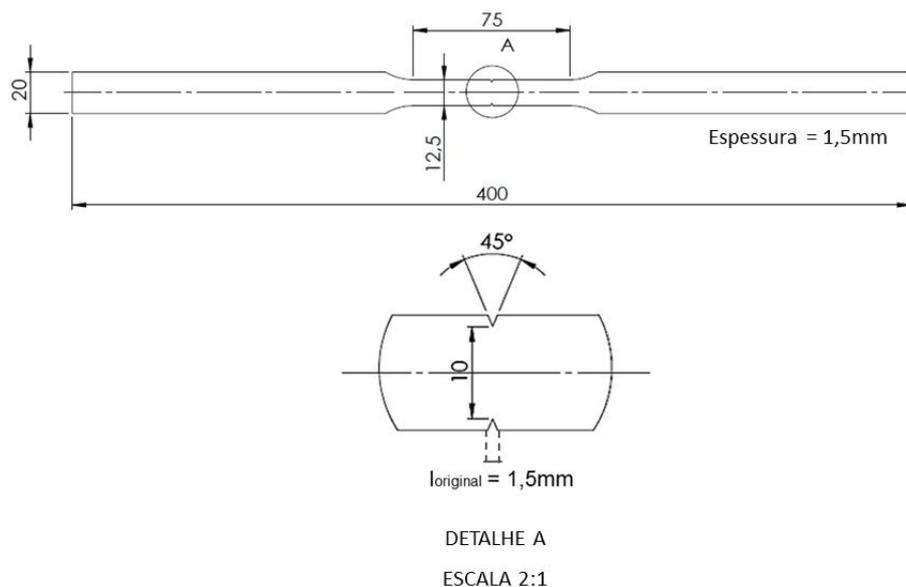


Figura 3.10 Formato e dimensões do corpo de prova de tração uniaxial.

Conforme observado na Figura 3.10, verifica-se a presença de um entalhe na região central do comprimento útil do corpo de prova. O entalhe aumenta a severidade provocada pelo H no comportamento à tração dos materiais, pois atua como um concentrador de tensões, além de assegurar que o CP irá romper na região desejada (MABHO 2010, TSAY 2007 e WANG et al. 2005).

As tensões aplicadas foram calculadas com base na região do entalhe do corpo de prova (Figura 3.11).

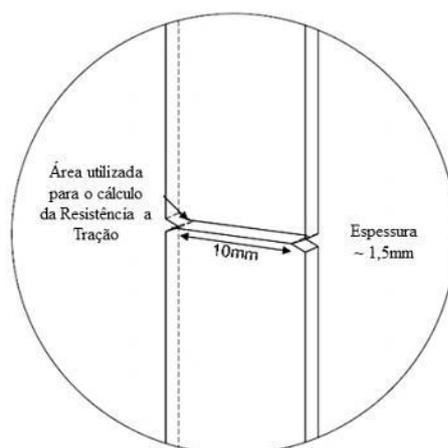


Figura 3.11 Área da seção transversal do entalhe.

Antes do início dos ensaios, os corpos de prova foram jateados com granalha (Pressão = 24,50 Pa) a fim de remover a oxidação e outras possíveis impurezas presentes na superfície. A Figura 3.12 mostra o CP pronto para a realização dos ensaios de tração.



Figura 3.12 CP pronto para realização dos ensaios de tração uniaxial.

Os testes foram feitos em uma máquina universal de ensaios da marca INSTRON modelo 5500R, com capacidade máxima de 50 kN em tração (Figura 3.13).



Figura 3.13 Equipamento utilizado na realização dos ensaios de tração uniaxial.

3.5.1 Ensaio de Tração Uniaxial ao Ar

Os ensaios de tração uniaxial ao ar foram realizados em corpos de prova não carregados com H (em média três corpos de prova/material), com o objetivo de determinar a resistência à tração e a tensão no final da região elástica dos materiais. Este ensaio consiste basicamente em fixar o corpo de prova de tração (Figura 3.12) em ambas as extremidades das garras de fixação da máquina (Figura 3.13), e submetê-lo a um aumento crescente de carga axial até a ruptura.

Neste trabalho não é possível determinar propriedades mecânicas como tensão de escoamento e resistência máxima à tração do material, isto porque o CP apresenta um entalhe (Figura 3.11). Portanto, as siglas “Re” e “Rm” serão utilizadas para descrever a tensão no final da região elástica e a resistência mecânica à tração na região do entalhe,

respectivamente. As curvas foram calculadas a partir da deformação do comprimento útil do corpo de prova, medida através de um extensômetro 50 mm da marca MTS modelo 632.25C.2050.

3.5.2 Ensaio de Tração Uniaxial em Ambiente Hidrogenado

O princípio deste método consiste em aplicar cargas constantes (MPa), em corpos de prova de tração imersos em ambiente hidrogenado. Primeiramente o CP é carregado com hidrogênio durante 60 minutos (pré-carregamento), em seguida é iniciada a tração, mantendo as condições do pré-carregamento, até atingir a carga estática determinada. Os dados referentes a este ensaio, tais como: Tensão aplicada (MPa) e Tempo para ruptura (min.) estão disponíveis no ANEXO II.

A Tabela 3.6 apresenta os parâmetros aplicados na realização dos ensaios de tração com carga constante. Parâmetros como densidade de corrente, tempo de carregamento e eletrólito foram determinados em estudos anteriores (JULIN 2010). O número de corpos de prova para cada um dos materiais de estudo estão discriminados na Tabela 3.7.

Tabela 3.6 Parâmetros de carregamento para realização dos ensaios de tração com carga constante.

Densidade de Corrente DP 1000; DP 1200; M 190	1,0 mA/cm ²
Pré-carregamento	60 minutos
Eletrólito	1l de água desmineralizada
	27,473 ml H ₂ SO ₄
	1 g de Thiourea
Volume da célula de carregamento	1,75 l
Cátodo (-)	Corpo de Prova
Ânodo (+)	Placa de Platina

Tabela 3.7 Número de corpos de prova/material utilizados no Ensaio de Tração Uniaxial em Ambiente Hidrogenado.

Número de corpos de prova		
DP 1000	DP 1200	M 190
42	38	25

A Figura 3.14 mostra a representação esquemática da célula eletrolítica, assim como uma imagem real do conjunto utilizado no carregamento de hidrogênio nos ensaios de tração com carga constante.

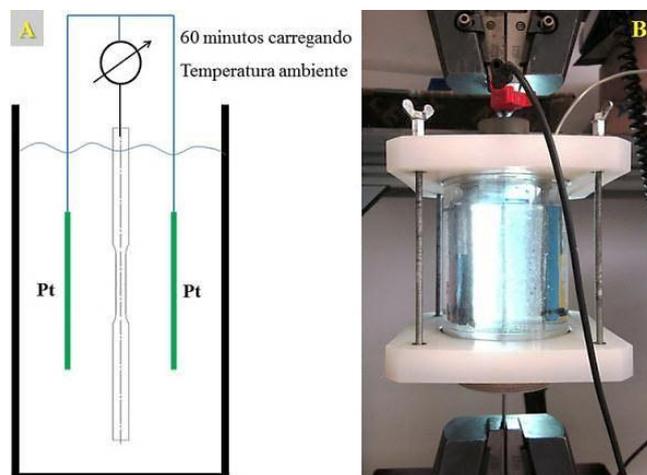


Figura 3.14 (A) Representação esquemática da célula eletrolítica; (B) Conjunto real utilizado no carregamento de hidrogênio nos ensaios de tração com carga constante.

A informação principal obtida neste ensaio é:

- Curva Tensão aplicada (MPa)/Rm (MPa) x Tempo para a ruptura (min.): a partir destes gráficos é possível determinar o patamar abaixo do qual o H não apresenta um efeito crítico sobre o material.

3.6 Análise da Superfície de Fratura

As características da superfície de fratura foram analisadas utilizando uma lupa e um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL modelo JSM-6490LV. A fim de obter uma amostragem significativa, as análises foram realizadas nas superfícies de fratura dos corpos de prova tracionados ao ar (um corpo de prova/material) e em ambiente hidrogenado (dois corpos de prova/material). Os CPs carregados com H e tracionados em baixas tensões (em média 550 MPa), receberam maior atenção pois estes permaneceram imersos por mais tempo em ambiente hidrogenado (em média 860 min.). Os dados correspondentes aos ensaios de tração uniaxial em ambiente hidrogenado, tais como: Tensão aplicada (MPa) e Tempo para ruptura (min.), estão disponíveis no ANEXO II.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Metalográfica

Microscopia Óptica (MO)

A identificação dos componentes microestruturais segue a nomenclatura e simbologia utilizada pelo sistema de classificação proposto por Bleck (2009).

A Tabela 4.1 apresenta as microestruturas da seção transversal dos aços DP 1000, DP 1200 e M 190, assim como a descrição das fases e/ou constituintes presentes. O aço DP 1000 apresenta uma microestrutura constituída por uma matriz ferrítica em conjunto com partículas aciculares de austenita retida e segunda fase martensítica, conforme a Tabela 4.1 (A). Esta microestrutura é produzida através de tratamento térmico (Figura 4.1) seguido de conformação mecânica, que compreende as seguintes etapas (RAO 1985):

- Aquecer o aço acima a temperatura crítica superior (A_3) de transformação austenítica para produzir uma microestrutura austenítica;
- Temperar para produzir martensita em ripas;
- Revenir a uma temperatura abaixo da temperatura crítica inferior (A_1) de transformação austenítica para separar o carbono e o manganês e assim formar partículas de cementita e transformar a martensita em ferrita. Desse modo produzindo uma microestrutura composta por partículas de cementita dispersas em uma matriz ferrítica;
- Reozimento a uma temperatura intercrítica para decompor a cementita e produzir partículas de austenita;
- Temperar a fim de reter as partículas de austenita na matriz ferrítica;
- Conformação mecânica (laminação) para transformar a austenita em martensita dispersa na matriz ferrítica.

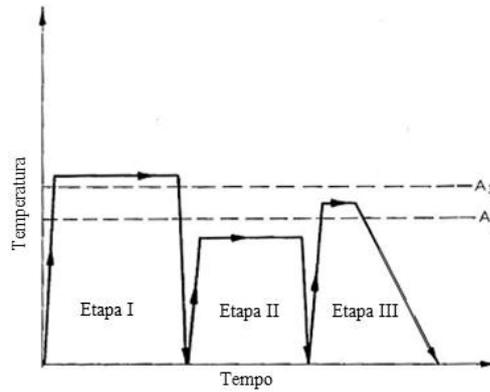


Figura 4.1 Ciclo de tratamento térmico para produção da microestrutura ferrita-austenita em aços *Dual Phase* (adaptado de RAO 1985).

De acordo com a Tabela 4.1 (B), o aço DP 1200 é composto por uma matriz ferrítica e segunda fase martensítica em ripas e/ou pacotes de martensita/bainita inferior e austenita retida (KOO 2000). Essa microestrutura é obtida através do resfriamento controlado a partir da fase austenita (em produtos laminados a quente) ou a partir das fases ferrita-austenita (para produtos laminados a frio e recozidos continuamente), a fim de transformar certa quantidade de austenita em ferrita antes do rápido resfriamento responsável pela transformação do restante de austenita em martensita (WORLDAUTOSTEEL 2009). A presença de bainita é característica em aços DP laminados a quente que requerem maior resistência ao estiramento, como por exemplo, para conformação de chapas finas empregadas pela indústria automotiva (WORLDAUTOSTEEL 2009). A Figura 4.2 mostra a representação esquemática entre processamento termomecânico e o perfil térmico de resfriamento para a produção de chapas de aço DP com microestrutura predominantemente ferrítica e martensítica (KUZIYAK et al. 2008).

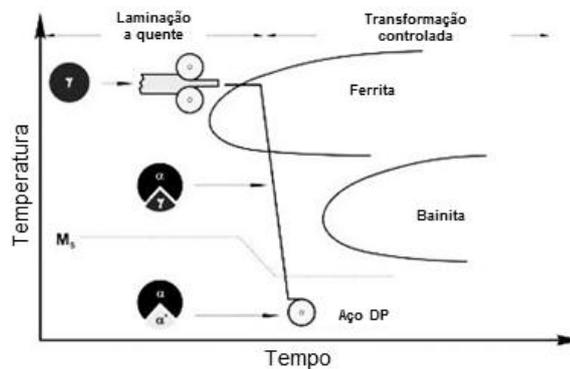
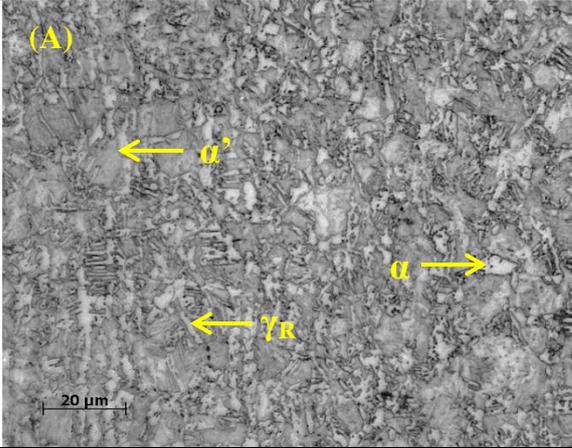
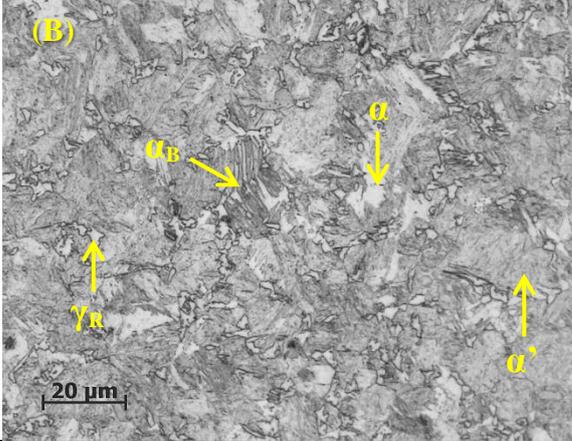
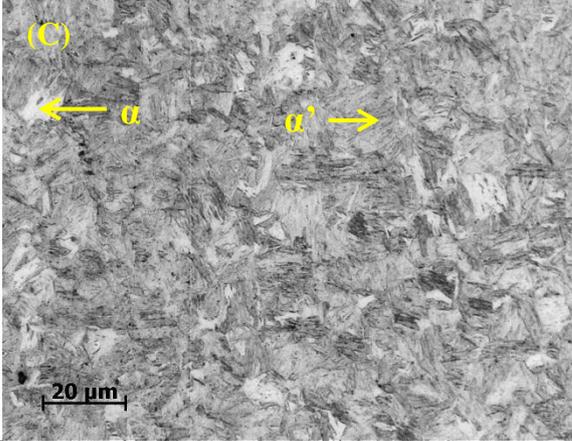


Figura 4.2 Representação esquemática entre processamento termomecânico e perfil térmico de resfriamento para a produção de aço DP com microestrutura ferrítica e martensítica (adaptado de KUZIYAK et al. 2008).

A microestrutura do aço martensítico M 190 apresenta uma matriz predominantemente martensítica em ripas, contendo também pequenas quantidades de ferrita conforme indicado na Tabela 4.1 (C). Esta microestrutura é produzida através de um rápido resfriamento a partir da fase austenita para formar martensita, seguido de processos mecânicos de conformação (IISI 2004). A Figura 2.1 mostra o perfil térmico de resfriamento para os aços martensíticos.

Tabela 4.1 Microestruturas da seção transversal dos aços DP 1000, DP 1200 e M 190. Ataque Nital 2%.

Material	Microestrutura	Descrição
DP 1000		Matriz ferrítica (α), austenita retida (γ_R) e segunda fase martensítica (α')
DP 1200		Matriz ferrítica (α), segunda fase martensítica (α') com presença de bainita (α_B) e austenita retida (γ_R)
M 190		Matriz predominantemente martensítica (α') com presença de ferrita (α)

A Tabela 4.2 mostra a relação entre material, microestrutura e fração volumétrica entre as fases (%).

O aço DP 1000 apresenta uma fração volumétrica aproximada de 40% de ferrita em conjunto com partículas aciculares de austenita retida e 60% de martensita (Tabela 4.2 (A)). Este percentual de ferrita/austenita é decorrente do tempo e temperatura de recozimento intercrítico do processo de tratamento térmico, conforme descrito anteriormente na Figura 4.1. A distribuição e morfologia são atribuídas à maneira pela qual os grãos de austenita são formados nos contornos de grão da martensita em ripa (Figura 4.1, Etapa II e III), o que implica no aumento da efetividade da austenita retida. Isto significa que, quando o material é submetido a um subsequente processo de laminação a austenita retida primeiramente aumenta a conformabilidade do aço, em parte pela redução da resistência ao escoamento e aumento da plasticidade, sendo em seguida transformada em martensita conforme verificado na Tabela 4.2 (A), o que resulta no aumento da resistência do material (RAO 1985).

O aço DP 1200 apresenta uma fração volumétrica aproximada de 10% de ferrita e 90% de martensita. Este tipo de microestrutura é característica de aços DP, que consiste em uma matriz ferrítica que varia entre 10 – 40% e de 60 – 90% de martensita em ripa (segunda fase) e/ou pacotes de martensita/bainita inferior (Tabela 4.2 (B)). Este arranjo microestrutural é baseado na combinação entre composição química e o processamento termomecânico realizado, a fim de obter endurecimento intrínseco e microestrutural para diminuir a temperatura de transição dúctil-frágil assim como aumentar a resistência em tensões elevadas. A distribuição da segunda fase atua como barreira, aumentando assim à resistência a propagação de trincas além do aumento obtido na resistência mecânica em função do maior quantidade de martensita (KOO 2000).

O aço M 190 apresenta fração volumétrica de 99% de martensita em ripas e aproximadamente 1% de ferrita (Tabela 4.2 (C)). A presença predominante de martensita assim como sua estrutura mais refinada proporciona ao material a maior resistência mecânica entre os aços avaliados (WORLD AUTOSTEEL 2009).

Tabela 4.2 Microestruturas da seção transversal e fração volumétrica das principais fases presentes nos aços DP 1000, DP 1200 e M 190. Ataque Picral 4%.

Material	Microestrutura	Fração volumétrica das fases (%)
DP 1000		<p>Ferrita (α) e Austenita retida (γ_R): ~ 40%</p> <p>Martensita (α'): ~ 60%</p>
DP 1200		<p>Ferrita (α): ~ 10%</p> <p>Martensita (α'): ~ 90%</p>
M 190		<p>Martensita (α'): ~ 99%</p> <p>Ferrita (α): < 1%</p>

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Tabela 4.3 apresenta a caracterização da microestrutura dos aços DP 1000, DP 1200 e M 190 obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), assim como a descrição das fases e/ou constituintes presentes.

Tabela 4.3 Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal dos aços DP 1000, DP 1200 e M 190. Ataque Nital 2%.

Material	Microestrutura	Descrição
DP 1000		<p><u>Ferrita (α)</u>: baixo relevo, cinza escuro;</p> <p><u>Austenita retida (γ_R)</u>: em forma de agulhas (acicular), alto relevo, cinza claro;</p> <p><u>Martensita (α')</u>:</p>
DP 1200		<p><u>Ferrita (α)</u>: baixo relevo, cinza escuro;</p> <p><u>Martensita (α')</u>: em ripas e placas, alto relevo, cinza claro;</p> <p><u>Bainita (α_B)</u>: alto relevo, cinza claro;</p> <p><u>Austenita retida (γ_R)</u>: baixo relevo, cinza claro.</p>
M 190		<p><u>Martensita (α')</u>: em ripas, alto relevo, cinza claro;</p> <p><u>Ferrita (α)</u>: baixo relevo, cinza escuro.</p>

4.2 Ensaio de Dureza

A Tabela 4.4 mostra os resultados das medições de dureza realizadas nos materiais de estudo. Para cada um dos aços foi realizado em uma média de trinta indentações ao longo da superfície transversal dos corpos de prova.

As variações nos valores de dureza são atribuídas às diferenças entre as composições químicas dos aços e aos processos termomecânicos aos quais foram submetidos, resultando assim em mudanças microestruturais. O aço DP 1000 apresenta o menor valor de dureza devido às características inerentes a sua composição microestrutural, a qual é constituída por uma fração volumétrica de 40% de fases relativamente dúcteis e macias (ferrita e austenita) quando comparado aos aços DP 1200 e M 190 de microestrutura predominantemente martensítica (METALS HANDBOOK 1987). Quanto aos aços DP 1200 e M 190, estes apresentam valores de dureza superiores e similares, no entanto a diferença existente pode ser explicada pela diferença entre o teor de carbono e a fração volumétrica de martensita presente.

Tabela 4.4 Valores dos ensaios de dureza Vickers realizados nos aços DP 1000, DP 1200 e M 190.

Material	Valor médio de dureza Vickers HV ₃₀
DP 1000	315
DP 1200	440
M 190	480

4.3 Quantificação do Conteúdo de Hidrogênio

Conteúdo Total de Hidrogênio

A Figura 4.3 apresenta a comparação entre o conteúdo total de hidrogênio (em ppm) em amostras não hidrogenadas (como referência) e amostras hidrogenadas, obtidos a partir do método de desgaseificação térmica total em observação as condições de carregamento aplicadas.

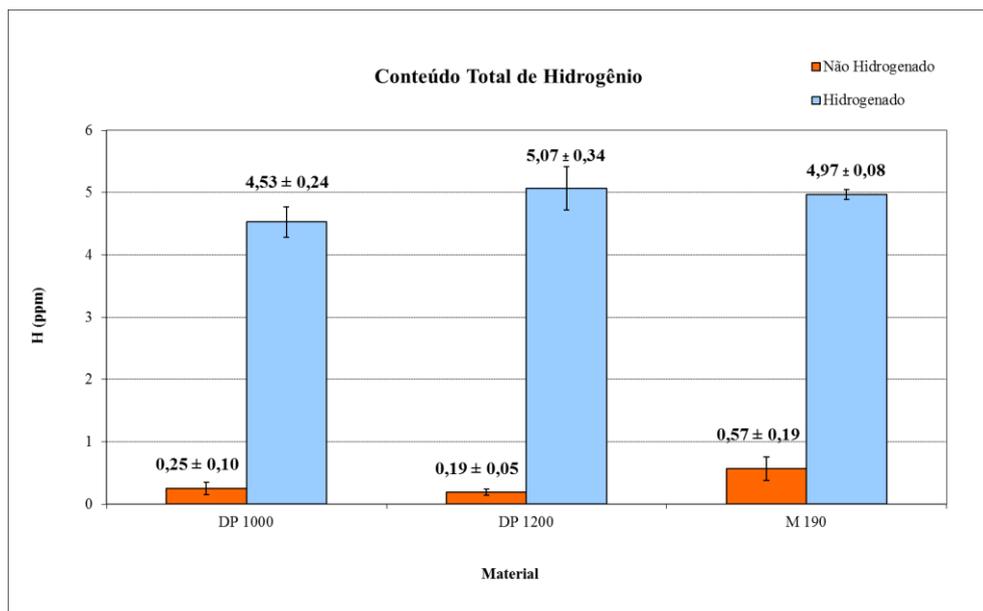


Figura 4.3 Comparação entre o conteúdo total de hidrogênio (ppm) nos aços DP 1000, DP 1200 e M 190, para amostras hidrogenadas e amostras não hidrogenadas.

Comparando os valores apresentados na Figura 4.3 observa-se que os aços com maior teor de carbono e microestrutura predominantemente martensítica, DP 1200 e M 190, apresentaram as maiores concentrações, 5,07 e 4,97 ppm de H atômico respectivamente. Estes resultados evidenciam a influência exercida pela microestrutura na permeabilidade e difusividade do hidrogênio nestes aços (ALSARRAF 2010, PAREDES et al 2004, ZAPFFE 1979 e HOLZWORTH 1969).

A microestrutura martensítica apresenta características físicas energeticamente favoráveis ao aprisionamento reversível do hidrogênio, as quais estão associadas à sua estrutura cristalina intrincada, elevada densidade de discordâncias e maior área de contato interfacial, que tendem a atrair o hidrogênio devido a maior energia de ligação entre ambos. Assim sendo, a maior saturação de hidrogênio verificada nestes dois aços pode ser conferida as características inerentes a microestrutura martensítica (ALSARRAF 2010, MABHO 2010, PARVATHAVARTHINI et al. 2001, FERRIS 1988 e BERNSTEIN 1978).

Entre os materiais avaliados, o aço DP 1000 de menor fração volumétrica de martensita e percentual aproximado de 40% de ferrita em conjunto com austenita, foi aquele que apresentou o menor conteúdo total de hidrogênio de acordo com as condições de carregamento aplicadas, a saber: 4,53 ppm de H atômico. Sabe-se que a austenita possui um comportamento diferenciado em relação à difusão de hidrogênio, caracterizado pela elevada solubilidade e um baixo coeficiente de difusão (ALSARRAF 2010 e TYSON 1977). Portanto,

o menor conteúdo de hidrogênio verificado neste material pode ser atribuído ao baixo coeficiente de difusão do hidrogênio na estrutura CFC da austenita e na consequente diminuição da permeabilidade dos átomos de hidrogênio, assim como a menor fração volumétrica de martensita (ALSARRAF 2010 e MABHO 2010).

Quanto ao conteúdo de hidrogênio observado nos aços na condição “não hidrogenado”, é provável que este tenha origem no processo de fabricação ou ainda durante a realização de processos termomecânicos posteriores, como por exemplo, deformação plástica a frio (laminação) e/ou tratamentos térmicos. Os aços DP 1000 e DP 1200 apresentaram concentrações semelhantes de hidrogênio, no entanto o aço M 190 mostra uma concentração discretamente superior, possivelmente devido a elevada densidade de discordâncias e as interfaces entre as ripas de martensita, as quais são favoráveis ao aprisionamento de hidrogênio (MABHO 2010, PARVATHAVARTHINI et al. 2001 e METALS HANDBOOK 1987).

Conteúdo de Hidrogênio Difusível

As concentrações de hidrogênio difusível em função das diferentes densidades de corrente aplicadas no aço M 190, obtidas a partir do método de desgaseificação térmica fracionária são mostrados na Figura 4.4.

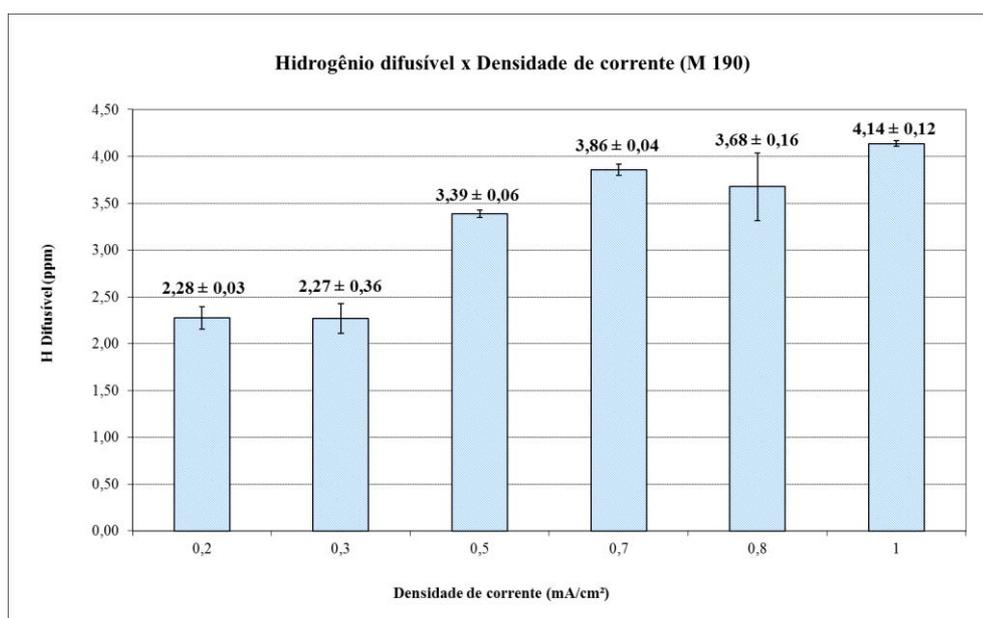


Figura 4.4 Comparação entre o conteúdo de hidrogênio difusível (ppm) no aço M 190 em função de diferentes densidades de corrente aplicadas.

De acordo com os resultados é possível observar uma tendência no aumento da concentração de H difusível com o aumento da densidade de corrente aplicada, para os mesmos tempos de carregamento (JULIN 2010).

O hidrogênio difusível é caracterizado como átomos de hidrogênio fracamente aprisionados em armadilhas reversíveis, que podem se mover por difusão através da estrutura cristalina. Esta mobilidade facilita a passagem do hidrogênio para fora do material, dando origem a tensões internas que causam as trincas induzidas por hidrogênio (TIH). Portanto, as pequenas variações observadas na concentração de hidrogênio, como por exemplo, nas densidades de corrente de 0,3 e 0,8 mA/cm², podem ser conferidas às propriedades típicas do hidrogênio difusível (BEGIĆ et al. 2011, MABHO 2010, MALINA et al. 2009, ALBERT et al. 2003 e ELBOUJDAINI 2000).

O ensaio com densidade de corrente de 1,0 mA/cm², realizado nas mesmas condições do ensaio de determinação do conteúdo total de hidrogênio, merece atenção pois permite comparar tanto a concentração de hidrogênio total quanto difusível presentes no aço M 190. De acordo com os resultados, este material possui uma proporção de 4,97 ppm de H total e 4,14 ppm de H difusível, portanto estima-se que apenas 0,80 ppm de hidrogênio residual se conservam na amostra. Este resultado valida o conceito de que a microestrutura martensítica do aço M 190 possui características favoráveis ao aprisionamento reversível do hidrogênio.

4.4 Ensaio de Tração Uniaxial ao Ar

Os ensaios de tração uniaxial ao ar foram realizados em corpos de prova com entalhe e não hidrogenados, com o objetivo de avaliar a resistência mecânica dos aços DP 1000, DP 1200 e M 190 através da determinação da resistência à tração e da tensão no final da região elástica. Posteriormente, com base nos resultados obtidos nestes ensaios será possível observar possíveis perdas nas propriedades mecânicas destes materiais, decorrentes do carregamento de hidrogênio.

É importante destacar as seguintes informações:

- As tensões aplicadas nos ensaios de tração foram calculadas com base na região do entalhe do corpo de prova (Figura 3.11);
- A tensão no final da região elástica e a resistência mecânica na região do entalhe são representadas pelas siglas Re e Rm, respectivamente;

- Todos os corpos de prova fraturaram em aproximadamente 1 minuto de ensaio.

A Tabela 4.5 apresenta os valores da tensão no final da região elástica (Re) e resistência mecânica na região do entalhe (Rm) em função do tipo de aço, obtidos através do ensaio de tração uniaxial ao ar em corpos de prova não hidrogenados.

Tabela 4.5 Resultados do ensaio de tração uniaxial ao ar dos aços DP 1000, DP 1200 e M190.

Material	Re (MPa)	Rm (MPa)
DP 1000	675	1051
DP 1200	950	1316
M 190	1075	1446

A Figura 4.5 mostra o perfil das curvas Tensão aplicada (MPa) x Deformação (%), obtidas a partir do ensaio de tração uniaxial ao ar, indicando as tensões “Re” e “Rm” para cada um dos materiais.

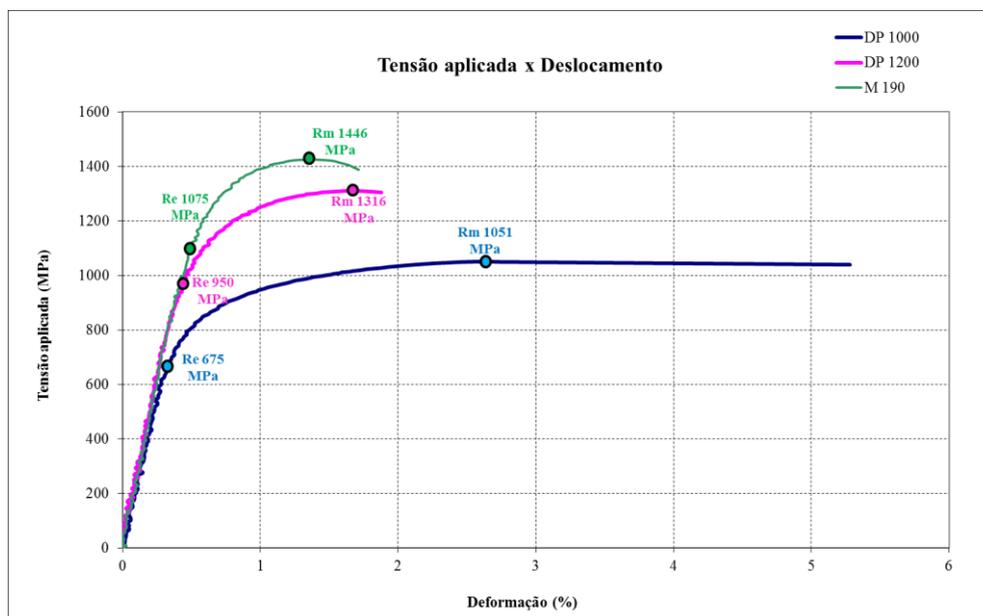


Figura 4.5 Perfil das curvas Tensão aplicada x Deformação dos aços DP 1000, DP 1200 e M 190, obtidas a partir do ensaio de tração uniaxial ao ar.

De acordo com a Tabela 4.5 e Figura 4.5, os aços DP 1200 e M 190 apresentaram valores de resistência mecânica superiores em relação ao aço DP 1000. Esta diferença está relacionada principalmente a microestrutura destes aços, em vista do tipo e fração volumétrica

das fases presentes. Conforme descrito anteriormente o aço DP 1000 possui uma microestrutura constituída por 40% de ferrita/austenita e 60% de martensita (Tabela 4.2) que conferem ao material menor resistência mecânica à tração, em comparação aos outros aços avaliados, mas por outro lado maior deformabilidade (Figura 4.5).

A diferença existente entre as resistências mecânicas dos aços DP 1200 e M 190, esta possivelmente relacionada à maior fração volumétrica e morfologia da martensita presente no aço M 190, aproximadamente 99%, que conferem maior resistência ao material. Além disso, o aço DP 1200 possui matriz ferrítica, caracterizada pela elevada ductilidade e responsável pela maior deformabilidade em comparação ao M 190, conforme verificado na Figura 4.5.

Portanto, os aços DP 1200 e M 190 são aqueles que de acordo com a literatura apresentam maior tendência à fragilização por hidrogênio, visto que estes materiais possuem maior resistência mecânica (ALSARRAF 2010, MABHO 2010, STROE 2006 e METALS HANDBOOK 1987).

4.5 Ensaio de Tração Uniaxial em Ambiente Hidrogenado

Os ensaios de tração uniaxial em ambiente hidrogenado foram realizados em corpos de prova com entalhe (Figura 3.12), os quais após pré-carregamento com H, são tracionados em diferentes níveis de carregamento mecânico com carga constante. O resultado obtido é a curva Tensão aplicada (MPa)/Rm (MPa) x Tempo para a ruptura (min.) que possibilita determinar o patamar abaixo do qual o H não apresenta efeito crítico sobre os materiais.

A Figura 4.6 mostra o resultado do ensaio de tração uniaxial em ambiente hidrogenado dos aços DP 1000, DP 1200 e M 190. Os corpos de prova que romperam após 540 minutos (9 horas), são considerados capazes de permanecer sob carregamento por tempo indeterminado, indicados no gráfico pelas flechas apontando para a direita (→). Neste mesmo gráfico também é indicada a resistência mecânica na região do entalhe (Rm) dos materiais.

Os aços DP 1200 e M 190 foram solicitados em tensões máximas de 1200 MPa, superiores a tensão máxima imposta ao aço DP 1000, aprox. 1000 MPa (vide ANEXO II). Isto porque o aço DP 1000 possui menor resistência mecânica (Tabela 4.5) e quando aplicado carregamentos acima de 1000 MPa, este material quando em ambiente hidrogenado, rompe quase que instantaneamente, ou seja sem apresentar deformação plástica aparente.

A necessidade de aplicar carregamentos inferiores às resistências mecânicas à tração originais (R_m) comprova que todos os materiais apresentaram perdas na resistência mecânica, ou seja, sofreram fragilização por hidrogênio. Os aços com maior resistência mecânica à tração, DP 1200 e M 190 (Tabela 4.5), mostraram uma queda muito maior em comparação ao aço DP 1000 de menor resistência. Este resultado está em conformidade com a literatura a respeito do efeito provocado pela fragilização por hidrogênio (BEGIĆ et al. 2011, ALSARRAF 2010, MABHO 2010, STROE 2006 e METALS HANDBOOK 1987).

Algumas considerações em relação ao efeito provocado pela presença do entalhe são necessárias, visto que o mesmo aumenta a severidade deste ensaio. Um exemplo típico deste efeito é o aumento da concentração de hidrogênio na região do entalhe. Aparentemente, a suscetibilidade a fragilização por hidrogênio aumenta na presença de um concentrador de tensões, tornando o hidrogênio mais eficaz como um agente fragilizante. Isto ocorre devido à concentração de estresse adicional que pode proporcionar uma força motriz para a difusão e concentração de hidrogênio nestas regiões (MABHO 2010, TSAY 2007, WANG et al. 2005, THOMAS et al. 2003, ZAPPE 1979 e COTTERILL 1961). Este mecanismo de fragilização é relacionado à teoria da decoesão (STROE 2006 e TROIANO 1960).

Entretanto, a explicação para a queda mais acentuada na resistência dos aços DP 1200 e M 190 tem relação com as suas microestruturas predominantemente martensíticas. Alguns autores (MABHO 2010, DELAFOSSE 2001 e HANINEN 1980) sugerem que a presença de martensita aumenta a suscetibilidade de trincas induzidas pelo hidrogênio, pois ela atua como um facilitador do transporte/difusão de H no material. A difusão por caminhos facilitados ocorre ao longo de caminhos favoráveis, tais como contornos de grão orientados.

Como esperado o aço DP 1000 foi o material menos afetado pelo carregamento de H, conforme evidenciado pelo patamar mais elevado (coeficiente aprox. de 0,54) e pelo declínio gradual da curva em azul (Figura 4.6). Este resultado pode ser associado ao menor conteúdo de hidrogênio verificado neste material (Figura 4.3), em função da menor fração volumétrica de martensita, assim como ao baixo coeficiente de difusão do hidrogênio na estrutura CFC da austenita, resultando na redução da permeabilidade dos átomos de H assim como da suscetibilidade a fragilização por hidrogênio (ALSARRAF 2010, MABHO 2010 e COUDREUSE 1992).

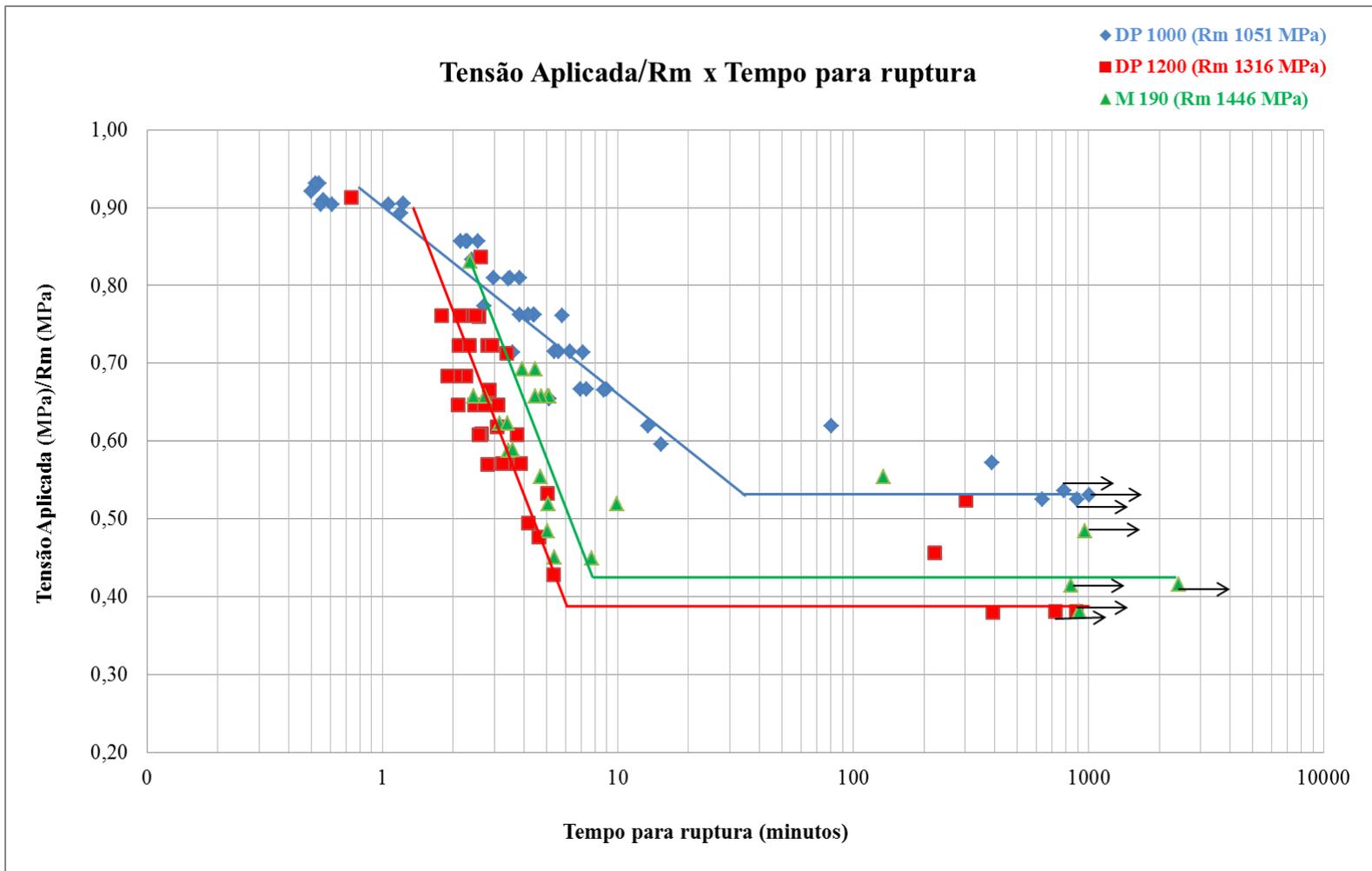


Figura 4.6 Resultados do ensaio de tração uniaxial em ambiente hidrogenado dos aços DP 1000, DP 1200 e M 190.

Confrontando as curvas dos aços DP 1200 e M 190, observa-se que ambas apresentam perfis semelhantes em relação à inclinação e aos tempos para ruptura numa mesma tensão. No entanto, o aço M190 demonstra um comportamento superior, evidenciado pelo patamar mais elevado (coeficiente aprox. de 0,43) em comparação ao do aço DP 1200, muito provavelmente devido a maior fração volumétrica e resistência mecânica da martensita.

Entre os materiais avaliados, aquele que apresentou o pior desempenho, ou seja, maior suscetibilidade a fragilização por H, foi o aço DP 1200 conforme indicado pelo patamar mais baixo (coeficiente aprox. de 0,38). Aparentemente a morfologia da microestrutura martensítica exerce maior influência na suscetibilidade a fragilização por H do que uma maior fração volumétrica desta fase. Segundo as análises metalográficas (Tabela 4.3), o aço DP 1200 possui uma microestrutura composta por grãos grosseiros, denominados como pacotes de martensita/bainita, os quais apresentam maior área de contato interfacial (ALSARRAF 2010, MABHO 2010, PARVATHAVARTHINI et al. 2001, FERRIS 1988 e BERNSTEIN 1978).

Portanto, de acordo com os resultados da quantificação total de hidrogênio (Figura 4.3) e dos ensaios de tração em ambiente hidrogenado (Figura 4.6), os quais indicam o aço DP 1200 como o mais suscetível à fragilização por hidrogênio, é possível concluir que os pacotes de martensita/bainita, que apresentam maior área de contato interfacial em comparação com a martensita em ripas (M 190), possuem maior tendência a atrair o hidrogênio.

4.6 Análise da Superfície de Fratura

Os resultados das análises das superfícies de fratura nos corpos de prova tracionados ao ar e em ambiente hidrogenado estão dispostos da seguinte forma:

- Tabela com a descrição das características das superfícies de fratura dos corpos de prova tracionados ao ar;
- Visão geral da superfície de fratura dos corpos de prova, seguido das imagens em MEV das regiões de interesse;
- Comparação entre as superfícies de fratura dos corpos de prova tracionados em ambiente hidrogenado para diferentes níveis de tensão;
- Discussão dos resultados referentes às comparações das superfícies de fratura;

- Tabela com a descrição das características das superfícies de fratura dos corpos de prova hidrogenados e tracionados em baixa tensão (em média 550 MPa);
- Visão geral da superfície de fratura dos corpos de prova hidrogenados, seguido das imagens em MEV das regiões de interesse de acordo com a tensão aplicada (MPa) e o respectivo tempo para ruptura (min.).

As Tabela 4.6 a 4.8 apresentam a descrição das principais características das superfícies de fratura dos corpos de prova tracionados ao ar: DP 1000 (A1), DP 1200 (B1) e M 190 (C2), respectivamente. A visão geral da superfície de fratura em conjunto das imagens em MEV das regiões de interesse destes corpos de prova é mostrada nas Figura 4.7 a 4.9.

Tabela 4.6 Descrição das características da superfície de fratura do corpo de prova DP 1000 (A1). Ensaio de tração uniaxial ao ar.

Referência	Características
1	Superfície fibrosa; zona cisalhada; (A) zona radial evidenciada pela área triangular; (B) estrias indicando sentido da nucleação de trinca; aspecto de fratura dúctil.
2	Superfície fibrosa; zona cisalhada; (A) zona radial sem presença de área triangular; (B) fissura provocada pela delaminação (decorrente do processo de laminação); aspecto de fratura dúctil.

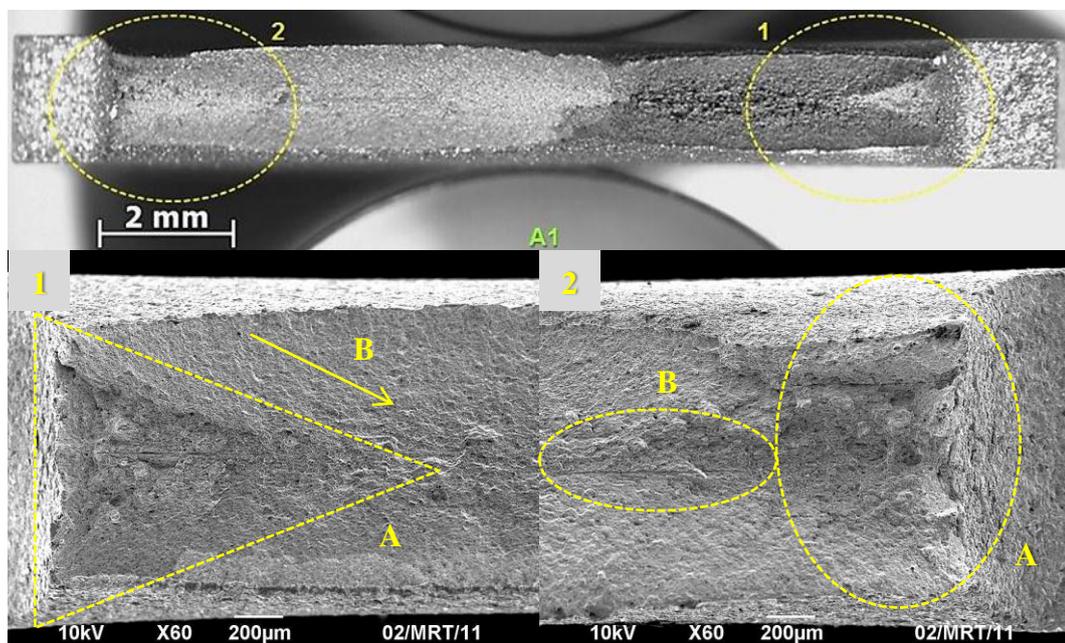


Figura 4.7 Visão geral da superfície de fratura do corpo de prova DP 1000 (A1) seguido das imagens em MEV das regiões de interesse - Ensaio de tração uniaxial ao ar.

Tabela 4.7 Descrição das características da superfície de fratura do corpo de prova DP 1200 (B1). Ensaio de tração uniaxial ao ar.

Referência	Características
1	Região do entalhe: superfície porosa; (A) zona radial evidenciada pela área triangular; (B) estrias indicando sentido da nucleação de trinca; aspecto de fratura dúctil.
2	Região do entalhe: superfície fibrosa; (A) zona radial evidenciada pela pequena área triangular; aspecto de fratura com menor ductilidade em comparação ao lado oposto do entalhe.

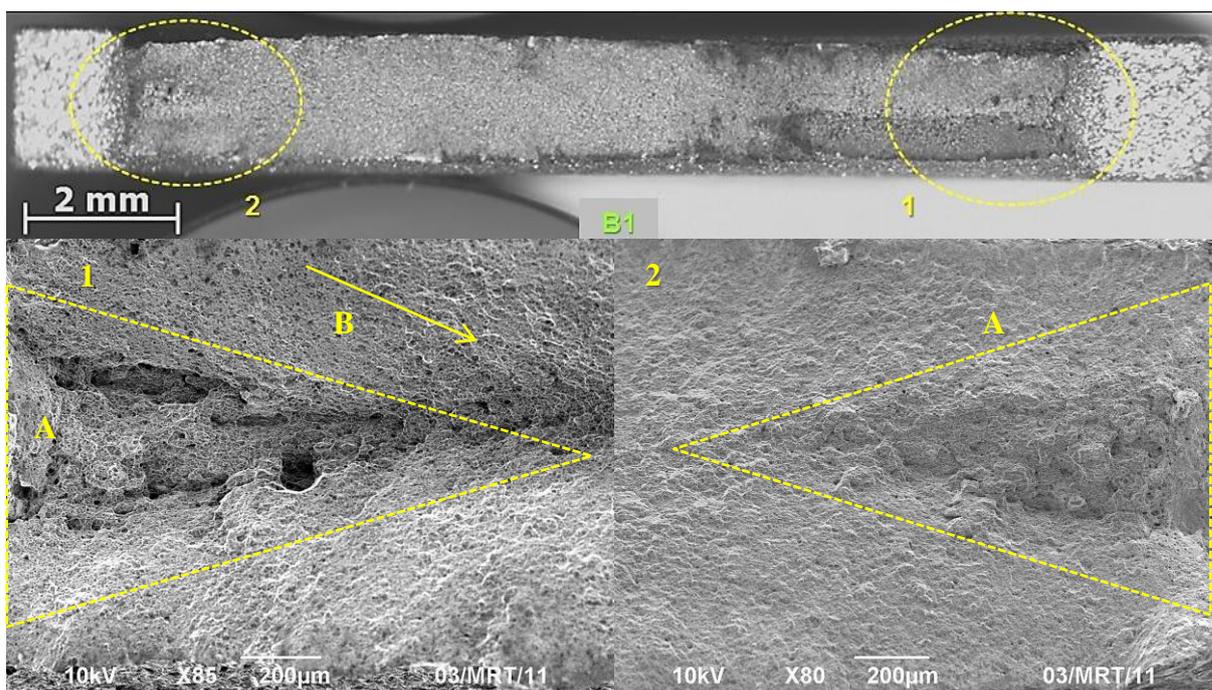


Figura 4.8 Visão geral da superfície de fratura do corpo de prova DP 1200 (B1) seguido das imagens em MEV das regiões de interesse - Ensaio de tração uniaxial ao ar.

Tabela 4.8 Descrição das características da superfície de fratura do corpo de prova M 190 (C2). Ensaio de tração uniaxial ao ar.

Referência	Características
1	Região do entalhe: zona cisalhada; (A) zona radial evidenciada pela pequena área triangular; (B) trinca transversal em diferentes planos – associada a diferentes pontos de nucleação de trinca; aspecto de fratura de baixa ductilidade.
2	Região do entalhe: zona cisalhada; aspecto de fratura de baixa ductilidade.

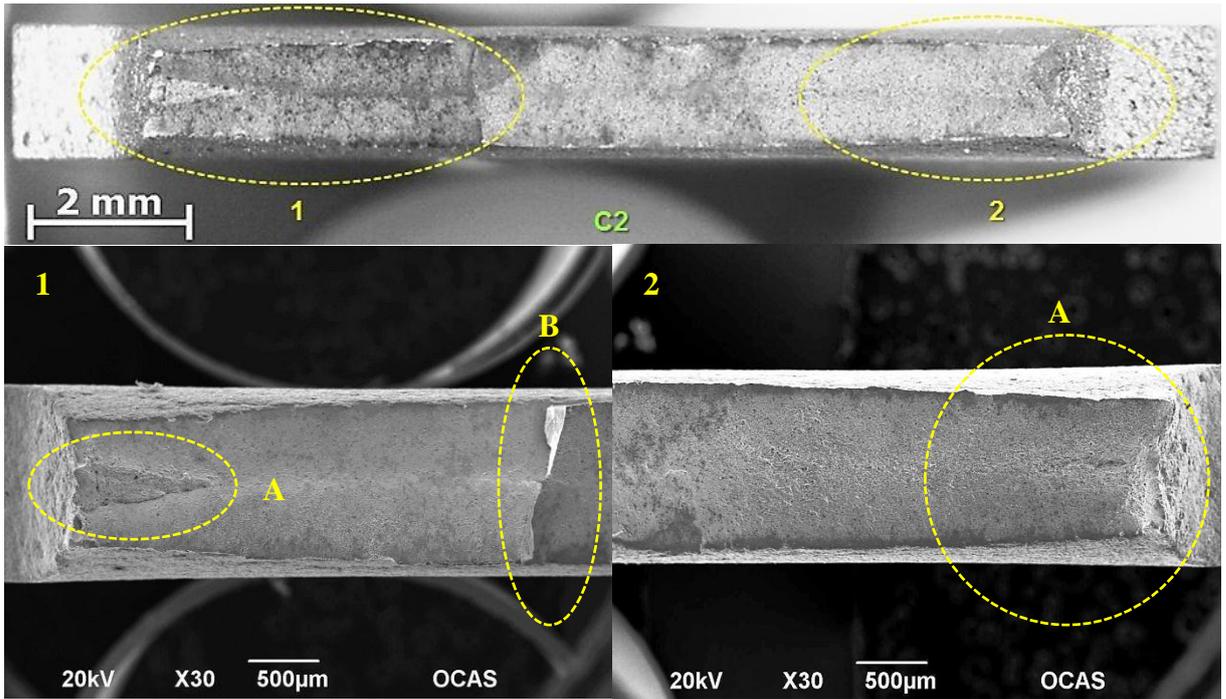


Figura 4.9 Visão geral da superfície de fratura do corpo de prova M 190 (C2) seguido das imagens em MEV das regiões de interesse - Ensaio de tração uniaxial ao ar.

As Tabela 4.9 a 4.11 mostram a comparação entre as superfícies de fratura dos corpos de prova tracionados em ambiente hidrogenado para diferentes níveis de tensão (vide ANEXO II).

Tabela 4.9 Comparação entre as superfícies de fratura do aço DP 1000 em diferentes níveis de tensão em ambiente hidrogenado.

<p>DP 1000 (A32) Tensão Aplicada = 900 MPa; Tempo para ruptura = 2,15 min.</p>		
<p>DP 1000 (A9) Tensão Aplicada = 550 MPa; Tempo para ruptura = 785,60 min.</p>		

Tabela 4.10 Comparação entre as superfícies de fratura do aço DP 1200 em diferentes níveis de tensão em ambiente hidrogenado.

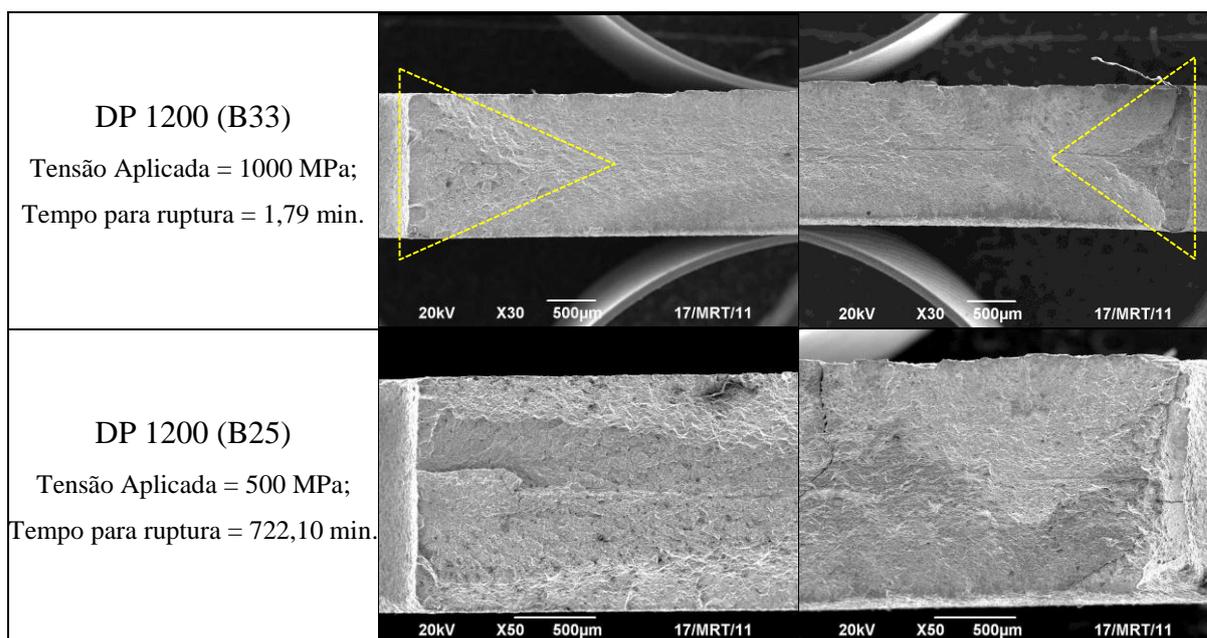
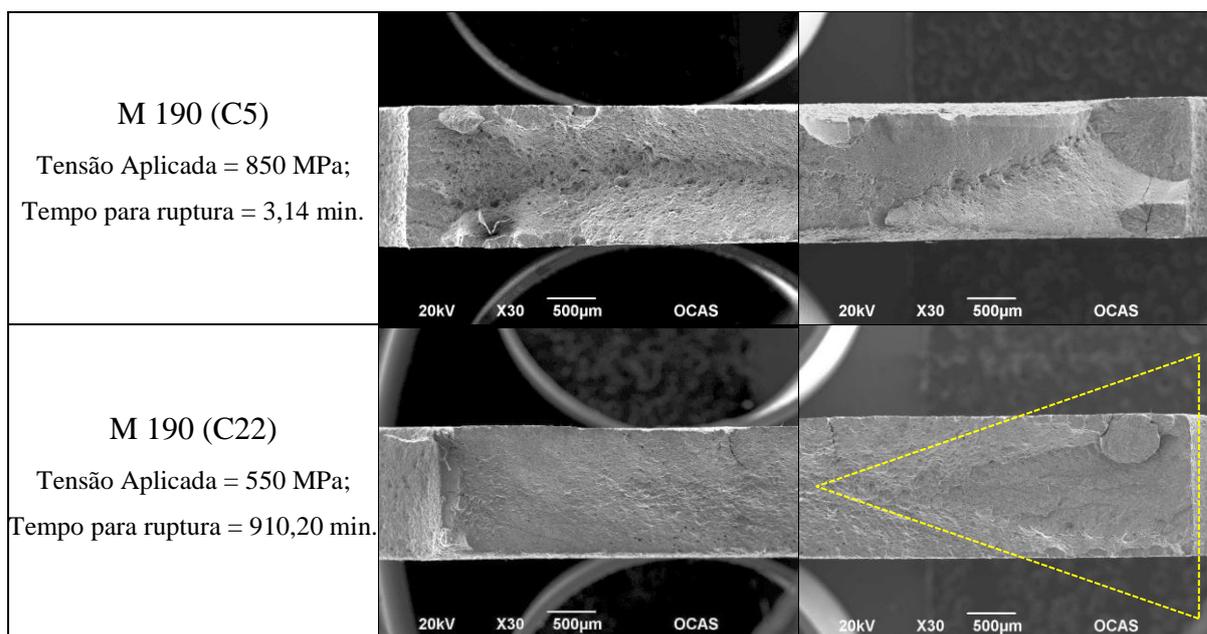


Tabela 4.11 Comparação entre as superfícies de fratura do aço M 190 em diferentes níveis de tensão em ambiente hidrogenado.



Observando as Figura 4.7 a 4.9, que correspondem às superfícies de fratura dos corpos de prova tracionados ao ar, verifica-se a formação da zona cisalhada em todos os materiais de estudo. A presença da zona cisalhada é um indicativo de que estes materiais experimentaram uma relativa deformação plástica (STROHAECKER 2007). Comparando as superfícies de fratura dos corpos de prova tracionados ao ar (Figura 4.7 a 4.9) com os CPs tracionados em ambiente hidrogenado (Tabela 4.9 a 4.11) é possível observar uma considerável redução na

zona cisalhada das amostras hidrogenadas. Esta redução está associada à perda na ductilidade destes materiais devido ao carregamento com H, caracterizando assim a fragilização por hidrogênio (ALSARRAF 2010, MABHO 2010, STROHAECKER 2007, SIDDIQUI et al. 2005, ZAKROCZYMSKI et al. 2005, ROBERTSON 2001 e TIWARI et al. 2000).

De acordo com as Tabelas 4.9 a 4.11 observa-se que as superfícies de fratura dos corpos de prova hidrogenados apresentam algumas características em comum, evidenciadas pela presença de uma zona radial (área triangular) na região do entalhe, as quais correspondem ao modo de fratura frágil. A razão para a ocorrência deste modo de fratura é devido ao aumento localizado da concentração de hidrogênio na região do entalhe, conforme justificado no item 4.5 (MABHO 2010, STROHAECKER 2007, WANG et al. 2005, THOMAS et al. 2003 e ZAPPE 1979).

Entretanto, as variações observadas quanto às dimensões desta região frágil estão possivelmente relacionadas ao nível de carregamento mecânico aplicado e ao respectivo tempo para ruptura. Os corpos de prova tracionados em tensões elevadas (em média 900 MPa), tais como o DP 1000 (A32), DP 1200 (B33) e M 190 (C5) apresentam tempos curtos de ensaio, que consequentemente resultam em menores tempos de exposição ao hidrogênio (em média 62 min.). Portanto, como a concentração de hidrogênio aprisionado é dependente do tempo, é provável que a maior parte do hidrogênio produzido não tenha difundido uniformemente para as regiões internas do CP devido ao menor tempo de exposição associado ao efeito concentrador de tensões do entalhe (SCULLY et al. 2004).

Esta mesma lógica aplica-se aos corpos de prova tracionados em baixas tensões (em média 550 MPa), DP 1000 (A9), DP 1200 (B25) e M 190 (C22) que apresentam regiões de fratura frágil consideravelmente maiores, conforme demonstrado pelas áreas triangulares mais alongadas. Estes corpos de prova permaneceram em ambiente hidrogenado por mais tempo (em média 860 min.), o que resulta em maiores tempos de exposição e tempo para que ocorra a difusão do H ao longo do CP. Normalmente estes corpos de prova apresentaram fratura frágil em apenas um lado da superfície de fratura.

As Tabelas 4.12 a 4.14 apresentam a descrição das principais características das superfícies de fratura dos corpos de prova tracionados em baixas tensões: DP 1000 (A9), DP 1200 (B25) e M 190 (C22), respectivamente. A visão geral das superfícies de fratura em conjunto das imagens em MEV das regiões de interesse destes mesmos corpos de prova são mostradas nas Figuras 4.10 a 4.12.

As figuras contendo a visão geral da superfície de fratura em conjunto das imagens em MEV das regiões de interesse dos corpos de prova: DP 1000 (A32), DP 1200 (B33) e M 190 (C5) estão disponíveis no ANEXO I, visto que estes possuem características semelhantes aos corpos de prova tracionados em baixa tensão.

Tabela 4.12 Descrição das características da superfície de fratura do corpo de prova DP 1000 (A9). Tensão aplicada = 550 MPa; Tempo para ruptura = 785,60 min.

Referência	Características
1	Região do entalhe: superfície fibrosa; (A) trinca superficial; (B) cisalhamento; aspecto de fratura dúctil.
2	(A) Coalescência de microcavidades (dimples); (B) fissura provocada pela delaminação no sentido longitudinal (decorrente do processo de laminação).
3	Superfície fibrosa; (A) trinca superficial na região do entalhe; (B) fissura de delaminação.
4	Região central: quase-clivagem; (A) trinca interna no sentido longitudinal; (B) trincas internas adjacentes.
5	Região do entalhe: (A) zona radial evidenciada pela área triangular; (B) estrias indicando sentido da nucleação de trinca; superfície com aspecto frágil.
6	Região do entalhe: fratura intergranular; (A) fissura de delaminação no sentido longitudinal; aspecto de fratura frágil.

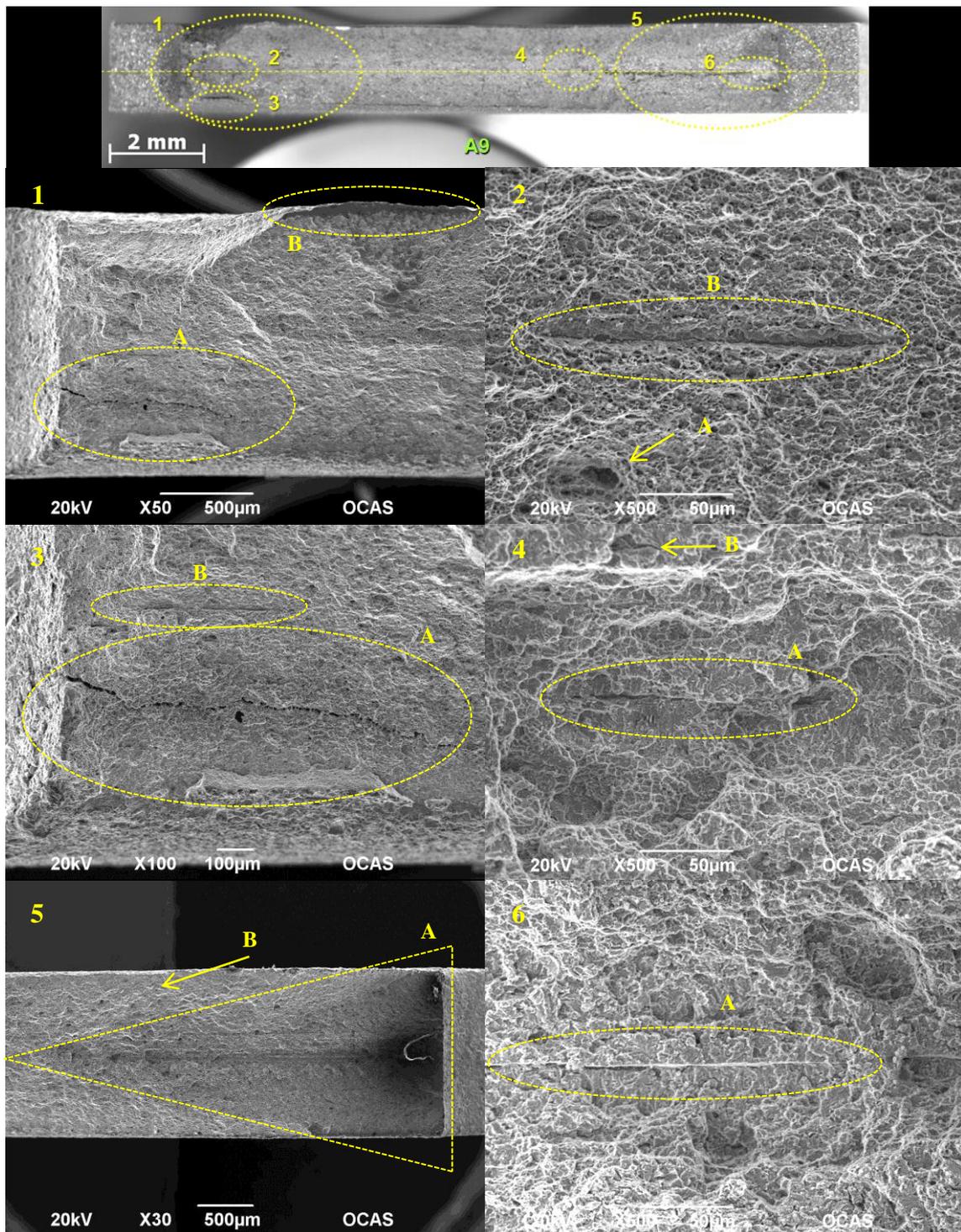


Figura 4.10 Visão geral da superfície de fratura do corpo de prova DP 1000 (A9) seguido das imagens em MEV das regiões de interesse - Tensão Aplicada de 550 MPa; Tempo para ruptura de 785,60 minutos.

Tabela 4.13 Descrição das características da superfície de fratura do corpo de prova DP 1200 (B25). Tensão Aplicada = 500 MPa; Tempo para ruptura = 722,10 min.

Referência	Características
1	Região do entalhe: superfície fibrosa com estrias; (A) trincas superficiais no sentido longitudinal; (B) trincas superficiais no sentido transversal; (C) cisalhamento; aspecto de fratura dúctil.
2	Região do entalhe: (A) Coalescência de microcavidades (dimples); (B) trincas internas; (C) inclusão; aspecto de fratura dúctil.
3	Região central: (A) predominância de coalescência de microcavidades + (B) quase-clivagem; (C) fissura de delaminação no sentido longitudinal.
4	Região do entalhe: (A) zona radial evidenciada pela área triangular; (B) estrias indicando sentido da nucleação de trinca; superfície com aspecto frágil.
5	Região junto à parede externa do entalhe: fratura intergranular; (A) superfície em diferentes planos; aspecto de fratura frágil.
6	Fratura intergranular + quase clivagem; (A) camadas produzidas pela delaminação do material; (B) trincas internas; aspecto de fratura frágil.

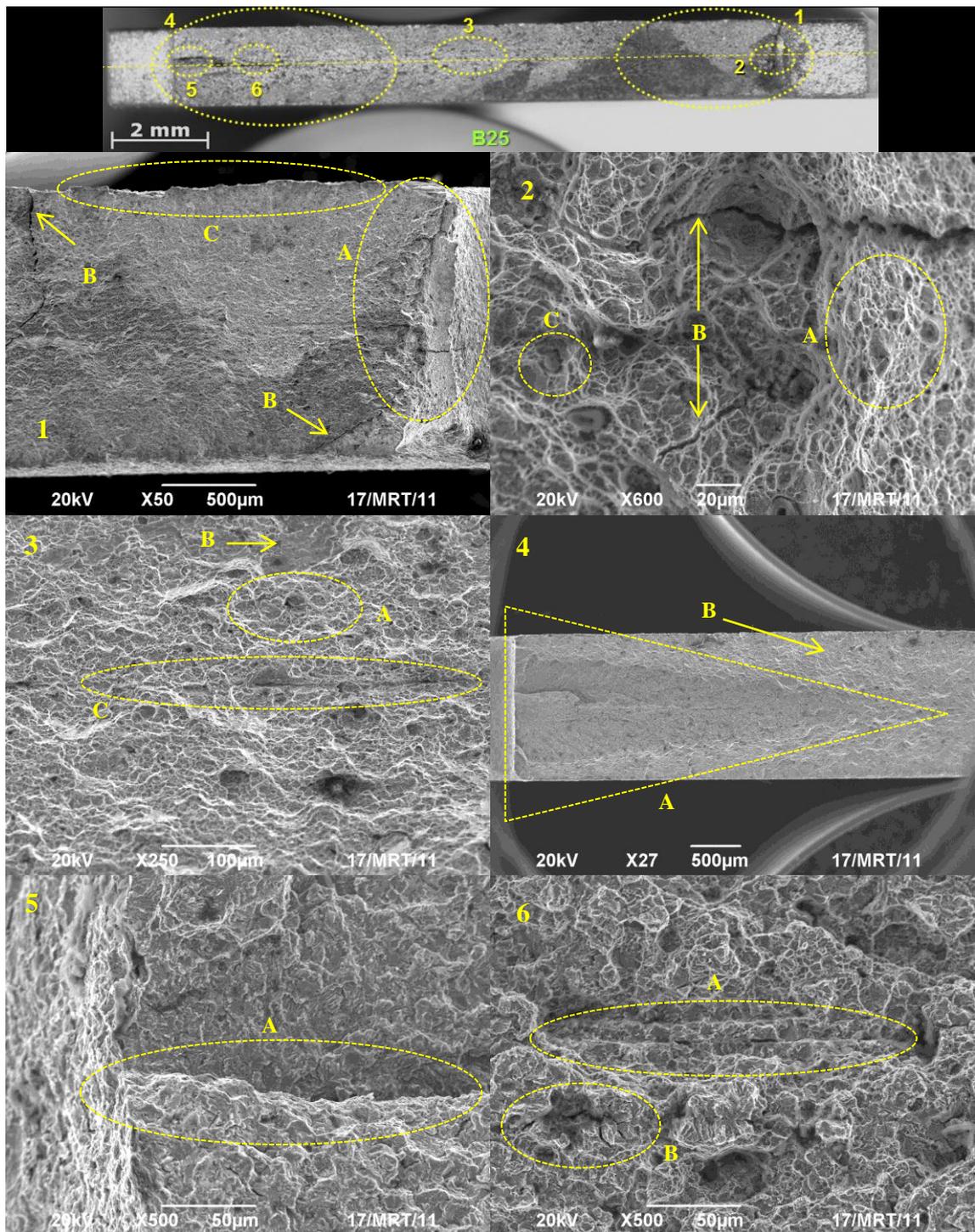


Figura 4.11 Visão geral da superfície de fratura do corpo de prova DP 1200 (B25) seguido das imagens em MEV das regiões de interesse - Tensão Aplicada de 500 MPa; Tempo para ruptura de 722,10 minutos.

Tabela 4.14 Descrição das características da superfície de fratura do corpo de prova M 190 (C22). Tensão Aplicada = 550 MPa; Tempo para ruptura = 910,20 min.

Referência	Características
1	Entalhe: (A) zona radial evidenciada pela área triangular; (B) trincas superficiais no sentido transversal; (C) estrias indicando sentido da nucleação de trinca; superfície com aspecto frágil.
2	Superfície granular dentro da zona radial; (A) fissura propagada a partir da parede externa do entalhe; aspecto de fratura frágil.
3	Superfície de fratura com aspecto frágil; (A) região com diversas trincas secundárias.
4	Região central: (A) Coalescência de microcavidades (dimples rasos); (B) inclusões; (C) quase-clivagem.
5	Entalhe: superfície fibrosa; (A) trinca superficial propagada a partir da parede externa do entalhe; (B) trincas superficiais no sentido transversal; (C) cisalhamento; aspecto de fratura dúctil.
6	Entalhe: (A) Coalescência de microcavidades; (B) inclusões; (C) trincas internas; aspecto de fratura dúctil.

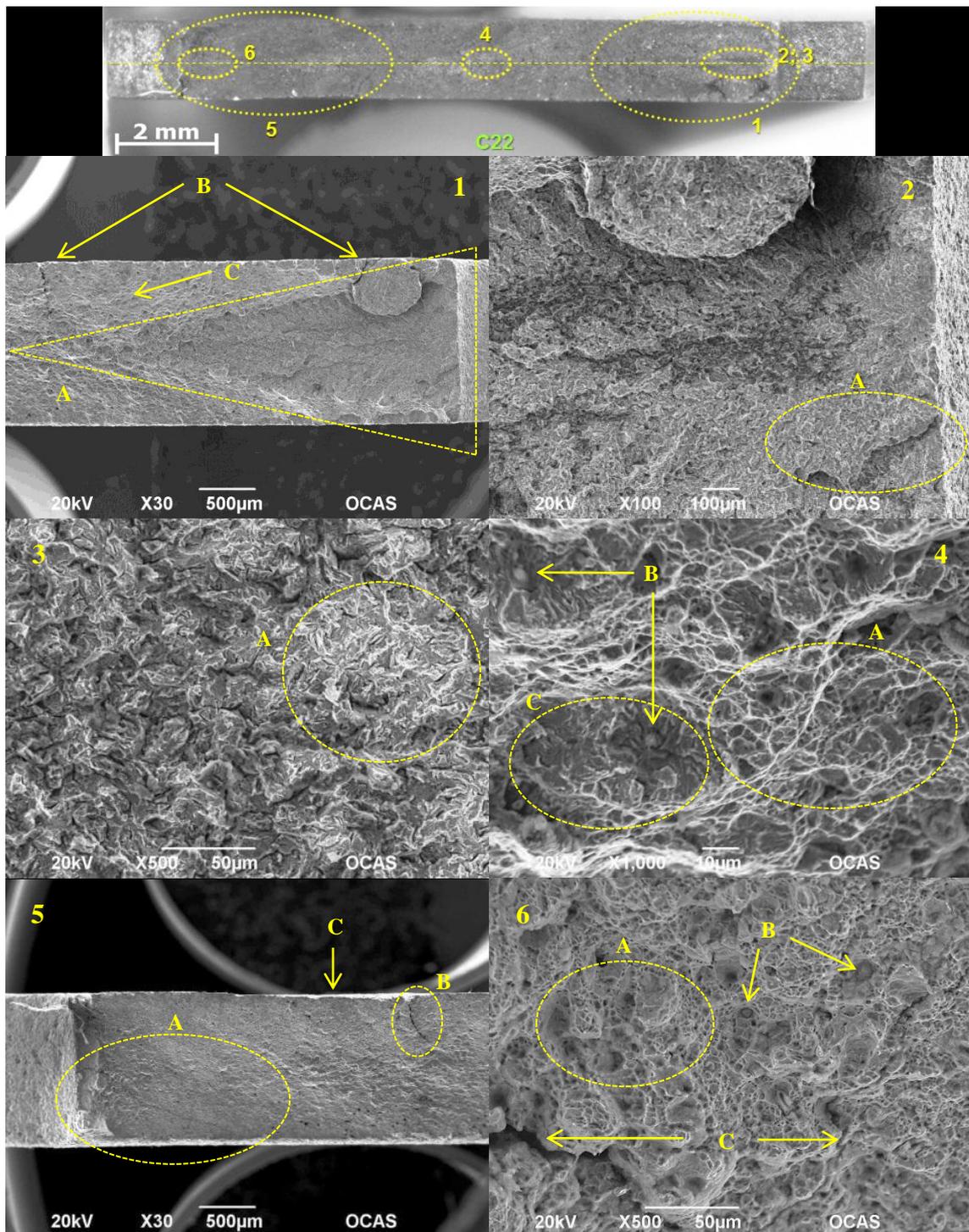


Figura 4.12 Visão geral da superfície de fratura do corpo de prova M 190 (C22) seguido das imagens em MEV das regiões de interesse - Tensão Aplicada de 550 MPa; Tempo para ruptura de 910,20 minutos.

5.0 CONCLUSÕES

Com base nas análises e resultados obtidos, as seguintes conclusões são feitas:

Referente à análise metalográfica:

- O aço DP 1000 apresenta microestrutura constituída por matriz ferrítica em conjunto com austenita retida (~ 40%) e segunda fase martensítica (~ 60%);
- O aço DP 1200 é composto por matriz ferrítica (~ 10%) e segunda fase martensítica em ripas (~ 90%) e/ou pacotes de martensita/bainita. Este arranjo microestrutural tem como finalidade diminuir a temperatura de transição dúctil-frágil e aumentar a resistência em tensões elevadas;
- O aço M 190 apresenta microestrutura predominantemente martensítica em ripas (~ 99%);
- A composição microestrutural destes aços apresenta-se em acordo com a literatura.

Referente ao ensaio de dureza:

- O menor valor de dureza do aço DP 1000 é atribuído a sua composição microestrutural constituída por fases relativamente dúcteis e macias;
- Os aços DP 1200 e M 190 apresentaram valores de dureza superiores e similares. A diferença existente é atribuída à diferença entre o teor de carbono e a fração volumétrica da fase martensita.

Referente à quantificação do conteúdo total de hidrogênio:

- As maiores concentrações de H atômico verificadas nos aços DP 1200 e M 190 são conferidas a microestrutura martensítica que apresenta características físicas energeticamente favoráveis ao aprisionamento reversível do H;
- O aço DP 1000 apresentou o menor conteúdo total de H o que pode ser atribuída a menor fração volumétrica de martensita e ao baixo coeficiente de difusão e permeabilidade do hidrogênio na estrutura CFC da austenita;

- O conteúdo de hidrogênio observado na condição “não hidrogenado” tem provável origem no processo de fabricação ou durante a realização de processos termomecânicos posteriores.

Referente à quantificação do conteúdo de hidrogênio difusível:

- Os resultados indicam uma tendência no aumento da concentração de H difusível do aço M 190 com o aumento da densidade de corrente aplicada para mesmos tempos de carregamento;
- De acordo com o ensaio de densidade de corrente 1,0 mA/cm², o aço M 190 apresentou apenas 0,80 ppm de H residual na amostra, validando o conceito de que a microestrutura martensítica possui características favoráveis ao aprisionamento reversível de hidrogênio.

Referente ao ensaio de tração uniaxial ao ar:

- O aço DP 1000 apresentou menor resistência mecânica e maior deformabilidade devido a sua microestrutura constituída por fases relativamente dúcteis e macias, ferrita e austenita;
- Os aços DP 1200 e M 190 apresentaram valores superiores de resistência mecânica possivelmente relacionada com a fração volumétrica e dispersão da microestrutura martensítica. Logo, estes aços são aqueles que apresentam maior tendência à fragilização por H.

Referente ao ensaio de tração uniaxial em ambiente hidrogenado:

- Todos os materiais apresentaram perdas na resistência mecânica à tração, ou seja, sofreram fragilização por H, conforme evidenciado pela necessidade de aplicar carregamentos inferiores às resistências mecânicas à tração originais (R_m) a fim de evitar a ruptura instantânea dos corpos de prova;
- Os aços de maior resistência mecânica à tração, DP 1200 e M 190, mostraram uma queda muito maior na resistência em comparação ao aço DP 1000, devido à microestrutura predominantemente martensítica que atua como facilitador do transporte/difusão de H no material. Este resultado está em conformidade com a literatura a respeito do efeito provocado pela fragilização por H;
- O aço DP 1000 foi o menos afetado pelo carregamento, evidenciado pelo patamar mais elevado e declínio gradual da curva. Este resultado está associado ao menor conteúdo de H verificado neste material devido ao baixo

coeficiente de difusão do H na estrutura CFC da austenita, assim como a menor fração volumétrica de martensita;

- As curvas dos aços DP 1200 e M 190 apresentaram perfis semelhantes em relação à inclinação e aos tempos para ruptura numa mesma tensão. Porém, o aço M190 demonstra comportamento superior, evidenciado pelo patamar mais elevado (coeficiente aprox. de 0,43) em comparação ao aço DP 1200 (coeficiente aprox. de 0,38), muito provavelmente devido a maior fração volumétrica e resistência mecânica da martensita;
- O aço DP 1200 apresentou o pior desempenho, conforme indicado pelo patamar mais baixo. Este resultado é atribuído a sua microestrutura composta por pacotes de martensita/bainita, os quais apresentam maior área de contato interfacial favoráveis ao aprisionamento de H;
- De acordo com os resultados, o aço DP 1200 é o mais suscetível à fragilização por H. Portanto, conclui-se que a morfologia da microestrutura martensítica exerce maior influência na suscetibilidade à fragilização do que a maior fração volumétrica desta fase.

Referente à análise da superfície de fratura:

- As superfícies de fratura dos corpos de prova tracionados ao ar apresentaram formação de uma zona cisalhada, indicando que todos os materiais de estudo experimentaram relativa deformação plástica antes da falha;
- As superfícies de fratura dos CPs hidrogenados indicaram considerável redução na zona cisalhada, a qual esta associada à perda na ductilidade devido ao carregamento com H. A presença de zona radial (área triangular) na região do entalhe é atribuída ao aumento localizado da concentração de H nesta região e corresponde ao modo de fratura frágil;
- Os CPs hidrogenados e tracionados em baixas tensões (em média 550 MPa) mostraram regiões de fratura frágil consideravelmente maiores em comparação aos CPs tracionados em tensões elevadas (em média 900 MPa), conforme demonstrado pelas áreas triangulares mais alongadas. Estes CPs permaneceram em ambiente hidrogenado por mais tempo, resultando em maiores tempos de exposição e tempo para que ocorra a difusão do H.

6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As recomendações para trabalhos futuros incluem:

- Desenvolvimento de uma metodologia para avaliação da vida em fadiga em ambiente hidrogenado;
- Realizar análises utilizando a mesma metodologia deste trabalho em componentes soldados;

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERT, S.K. et al. **Influence of Alloying on Hydrogen-Assisted Cracking and Diffusible Hydrogen Content in Cr–Mo Steel Welds**, Vol. 28, No.3-4, pp.383-393, 2003.

ALSARRAF, J. **Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Super Duplex Stainless Steels**. PhD Thesis: School of Applied Sciences, Cranfield University, 2010.

ASAOKA, T. **Proceedings of The Second JIM International Symposium on Hydrogen in Metal**. Minakami, Japan, 1979, p.161 apud PARVATHAVARTHINI et al., 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT NM 188-1: Materiais Metálicos – Dureza Vickers – Parte 1: Medição de dureza Vickers, 1999.

BEGIĆ A. et al. **The Influence of Microstructure on Hydrogen Diffusion in Dual Phase Steel**. Acta Metallurgica Slovaca, Vol. 17, No. 2, pp.129-137, 2011.

BERNSTEIN, I.M.; PRESSOUYRE, G.M. **Metallurgical Transactions A**. Vol. 9A, pp.1571, 1978.

BLECK, W.; PHIYOU-ON, K. **Effects of Microalloying in Multi Phase Steels for Car Body Manufacture**. Chapter 9. Microstructure and Texture in Steels and Other Materials. HALDAR, A. et al. Jamshedpur, India, 2009.

BOELLINGHAUS, T.; KANNENGIESSER, T. **Supermartensitic Stainless Steels 2002 Proceedings**. Brussels, Belgium, pp.71 – 76, October, 2002.

BRASS, A.M et al. **Met. Trans.** 25A, 1159, 1994.

BRASS, A.M. (Conférence Invitée). **Evaluation of the Diffusible Hydrogen Concentration in Steels with the Electrochemical Permeation Technique**. 20^{3rd} Meeting of the Electrochemical Society, International Symposium on Hydrogen Electrochemistry and Generating systems Paris, 2003.

BROWN, A.I. et al. Raw Materials in: SCNEIDER, S.I. (Ed) **Engineered Materials Handbook: Ceramic and Glasses**. ASM International, Vol.4, p.43-51, 1987.

BUGAEV, V.N. et al. **Mechanism of Hydrogen - Induced Phase Transformations in Metals and Alloys**, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 22, N° 2/3, p.213-218, 1997.

COTTERILL, P. **The Hydrogen Embrittlement of Metals**. Metals Division of the Atomic Weapons Research Establishment. Aldermaston, Berkshire, from the Atomic Energy Division of the General Electric Company, Ltd, 1961.

COUDREUSE, L. **Corrosion sous Contrainte, Phénoménologie et Mécanismes**, D. Desjardins et R Oltra, eds; Les Editions de Physique, pp.396-423, France, 1992.

DAYAL, R.K.; PARVATHAVARTHINI, N. **Hydrogen Embrittlement in Power Plant Steels**. Aqueous Corrosion and Surface Studies Section, 28, Parts 3 & 4, p.431–451, 2003.

DEVANATHAN, M.A.V.; STACHEURSKI, Z.O.J. **The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium**. Proceedings of The Royal Society. A270. London, 1962.

DELAFOSSÉ, D.; MAGNIN, T. **Hydrogen Induced Plasticity in Stress Corrosion Cracking of Engineering Systems**. Engineering Fracture Mechanics 68, p.697-729, 2001.

DICK, L.F.P. **Estudos Eletroquímicos de Permeação de Hidrogênio e Determinação de Concentrações Críticas de Hidrogênio em um Aço de Alta Dureza**. Dissertação: UFRGS, 1986.

ELBOUJDANI, M. **Uhlig's Corrosion Handbook**. WINSTON, R.R. eds., John Wiley and sons Inc., pp.205 – 220, 2000.

FENG, Z. et al. **Friction Stir Spot Welding of Advanced High-Strength Steels – A Feasibility Study**. SAE International, 2005.

FERRIS, D.H.; TURNBULL, A. **Analysis of Reversible and Irreversible Hydrogen Trapping in Metals**. Report DMA (A), 154. National Physical Laboratory, London, 1988.

GAVRILJUK, V.G. et al. **Phase Transformations and Relaxation Phenomena Induced by Hydrogen Stainless Steels**. Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 22, N° 2/3, p.269-277, 1997.

GEORGIEV, J.S. et al. **Nucl. Mater.**, vol.249, pp. 133–141, 1997.

GINGEL, A. **A Bibliographical Study of Hydrogen Trapping and Embrittlement in Line Pipe Steels**. IRSID - USINOR SACILOR, Rapport Interne, 1997.

HANINEN, H.; HAKKARAINENT, T. **Effects of Martensite in Hydrogen Embrittlement of a Cathodically Charged AISI Type 304 Austenitic Stainless Steel**. Corrosion - NACE, Vol. 36 (1), p.47-51, Jan/1980.

HOLZWORTH, M.L. **Hydrogen Embrittlement of Type 304l Stainless Steel**, Corrosion – Nace, Vol. 25 (3), pp.107-115, Mar/1969.

HUDSON, P.E. et al. **Corrosion NACE**. Vol.24, N°.7, 1968.

HUTCHINGS, R. et al. **British Corrosion Journal**. Vol.28, N°.4, p.309, 1993.

INTERNATIONAL IRON AND STEEL INSTITUTE (IISI-AutoCO). **AHSS Guidelines**. Version 1.0, 2004.

JAMBO, H.C.M.; FÓFANO, S. **Corrosão: Fundamentos, Monitoração de Controle**. Ed. Ciência Moderna, Rio de Janeiro, 2008.

JOHNSON, W.H.1875. **On Some Remarkable Changes Produced in Iron and Steel by the Action of Hydrogen and Acids**. In: Beachem CD editor. Proceedings of the Royal Society of London 1875, 23, (reproduced in “Hydrogen Damage”) American Society for Metals, Ohio, 1977 apud ROBERTSON, 2001.

JULIN, M. **Hydrogen Embrittlement Comparison of Various Steels with Tensile Strength Levels Over 1000 MPa**. Research Report ArcelorMittal Global R&D Gent, September, 2010.

KOO, J.; BANGARU, N. V. **Ultra-High Strength Dual Phase Steels With Excellent Cryogenic Temperature Toughness**. ExxonMobil Upstream Research Company (Houston, TX). United States Patent 6066212. United States, 2000.

KUROMOTO, N.K. et al. **Nanoscratching Characterization of Austenitic Stainless Steel Modified by Cathodic Hydrogenation**. Materials Science and Engineering A 269 p.83-89, 1999.

KUZIAK, R. et al. **Advanced High Strength Steels for Automotive Industry**. Archives of Civil and Mechanical Engineering. Vol.VIII, N^o.2, 2008.

LANDOLT, D. **Traité des Matériaux**. Corrosion et Chimie de Surfaces des matériaux. Vol.12. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. Lausanne, p.413–462, 1993.

LIEDL, U. et al. **An Unexpected Feature of the Stress-Strain Diagram of Dual-Phase Steel**. Computational Materials Science, Vol.25, pp.122-128, 2002.

MABHO, N. **Determination of Diffusible and Total Hydrogen Concentration in Coated and Uncoated Steel**. Dissertation Von der Fakultät – Chemie. Universität Duisburg-Essen. September 2010.

MAGERL, A. et al. **Phys. Status Solidi**. A.28, p.591, 1975.

MALINA, J. et al. **The Influence of DP Steel Microstructure on Hydrogen Diffusivity**, in: 4. Welding in Maritime Engineering, Brač, Croatian Welding Society, pp.173-182, 2009.

MAZZOLAI, F.M.; BIRNBAUM, H.K. **J. Phys. F**. Vol.15, p.525–542, 1985.

METALS HANDBOOK, 9th Edition, **Vol.13 Corrosion**, ASM International, 1987.

MIRANDA, P.E.V. **Efeitos Mecânico-Metalúrgico do Hidrogênio no Aço Inoxidável Austenítico**. Tese: Coppe/ UFRJ- RJ, 1987.

MIRANDA, P.E.V.; RODRIGUES, J.A. **Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia**. Ed. Didática e Científica Ltda., Rio de Janeiro, 1994.

NAM, W.J.; BAE, C.M. **Microstructural Evolution and Its Relation to Mechanical Properties in A Drawn Dual-Phase Steel**. Journal of Materials Science, Vol.34, 1999.

National Renewable Energy Laboratory - U.S Department of Energy. **Hydrogen and fuel cell research: Citation Guides for Electronic Documents**. <<http://www.nrel.gov/hydrogen/>>. Acesso em 25 Nov. 2011.

OLSSON, P. et al. **Duplex Stainless Steels 97, 5th World Conference Proceedings**, pp. 607–618, 1997.

PAN, C. et al. **Hydrogen Embrittlement of Weld Metal of Austenitic Stainless Steels**, Corrosion Science Vol. 44, p.1983-1993, 2002.

PAREDES, R.S.C. et al. **Fragilização por Hidrogênio em Juntas Soldadas de Aços Inoxidáveis Super Austeníticos**. Revista ABS, Mar/2004.

PARKINS, R.N. **Uhlig's Corrosion Handbook**. WINSTON, R. Review eds., John Wiley and Sons Inc., p.191–205, 2000.

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

RAO, V.; BANGARU, N. **Ferrite-Austenite Dual Phase Steel**. General Motors Corporation (Detroit, MI). United States Patent 4544422. United States, 1985.

ROBERTSON, I.M. **The Effect of Hydrogen on Dislocation Dynamics**. Engineering Fracture Mechanics 68, pp.671-692, 2001.

SCULLY, J.R. et al. **Controlling Hydrogen Embrittlement in Ultra-High Strength Steels**. Department of Materials Science and Engineering, University of Virginia. USA. 2004.

SHAJU, K.; **PhD Thesis**. IIT, Mumbai, 1996.

SIDDIQUI, R.A. et al. **Hydrogen Embrittlement in 0,31% Carbon Steel Used for Petrochemical Applications**. Journal of Materials Processing Technology 170, pp. 430-435, 2005.

SILVA, P.S.C.P. **Comportamento Mecânico e Fratura de Componentes e Estruturas Metálicas**. UFPR, p.171-173, 1999.

SMITH, L. et al. **Duplex America 2000 Conference**. Proceedings, Stainless Steel World. DA 2 – 102, p.17–29, 2000.

SMITH II, R. D. **The Determination of Hydrogen Distribution in High-Strength Steel Weldments Part 1: Laser Ablation Methods**. Welding Research. Supplement to The Welding Journal, May 2001.

SOFRONIS, P. et al. **Phys. Solids**. Vol.43, N°.1, p.49–90, 1995.

SPRINGER, T. **Hydrogen in Metals**. ALEFELD, G.; VOLKL, J. eds., Springer Verlag. Berlin, p.78, 1978.

STRNADEL, B. **Failure of Steels Caused by Hydrogen Induced Microcracking**. Engineering Fracture Mechanics 61, pp 299-310, 1998.

STROE, M.E. **Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials**. Thesis: Materials Science and Electrochemistry Group, Université Libre de Bruxelles, 2006.

STROHAECKER, T.R. **Mecânica da Fratura (Apostila)**. Gráfica UFRGS. Laboratório de Metalurgia Física, Escola de Engenharia - UFRGS, 2007.

THOMAS, R.L.S. et al. **Internal Hydrogen Embrittlement of Ultrahigh-Strength AERMET 100 Steel**. Metallurgical and Materials Transactions A Vol. 34, No 2, 327-344, 2003.

THOMPSON, A.W.; BERNSTEIN, I.M., 1980. **The Role of Metallurgical Variable in Hydrogen Assisted Environmental Fracture**". Advances in Corrosion Science and Technology (eds.) FONTANNA, M.G.; STAEHLE, R.W. (New York: Plenum), vol. 7, pp. 53-173 apud DAYAL, 2003.

TIRIRA, J. **Forward Recoil Spectrometry**, Plenum Press, 1996.

TIWARI, G.P. et al. **A Study of Internal Hydrogen Embrittlement of Steels**. Materials Science and Engineering A286, pp.269-281, 2000

TROIANO, A. R. **The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals**. Trans. AIME, v. 52, pp. 54-80, 1960.

TSAY, L.W. et al. **The Influence Of Aging Treatments On Sulfide Stress Corrosion Cracking Of PH 13-8 Mo Steel Welds**. Corrosion Science 49, 2461–2473, 2007.

TURNBULL, A. et al. **Modeling of Thermal Desorption of Hydrogen from Metals**. Materials Science and Engineering, v. A238, pp. 317-328, 1997.

TYSON, W. R. **Effects of Hydrogen on Austenitic Steels**, Report Erp/Pmrl p.77-1 (15), 30, Dec 1977.

ULTRA-LIGHT STEEL AUTOMOTIVE BODY – ADVANCED VEHICLE CONCEPT (ULSAB-AVC). **Body Structure Materials**. Technical Transfer Dispatch. N^o.6, May, 2001.

VALENTINI, R.; SOLINA, A. **Influence of Microstructure on Hydrogen Embrittlement Behavior of 2·25Cr–1 Mo Steel**. Materials Science and Technology, Volume 10, Number 10, p.908-914(7), October 1994.

VIYANIT, E. **Numerical Simulation of Hydrogen Assisted Cracking in Supermartensitic Stainless Steel Welds**. Thesis: Universität der Bundeswehr Hamburg, 2005.

WANG, M. et al. **Effect of Hydrogen and Stress Concentration on the Notch Tensile Strength of AISI 4135 Steel**. Materials Science and Engineering A 398 (37–46), 2005.

WORLDAUTOSTEEL. **Advanced High Strength Steel (AHSS) Application Guidelines.** Version 4.0, March 2009.

YURIOKA, N. et al. 1987. **Prediction of HAZ Hardness of Transformable Steels.** Metal Constr. 19:217R-223R apud ALBERT et al., 2003.

ZAKROCZYMSKI, T. et al. **Effect of Hydrogen Concentration on the Embrittlement of a Duplex Stainless Steel.** Corrosion Science 47, pp.1403-1414, 2005.

ZAPFFE, C.A.; SIMS, C.D. **Hydrogen Embrittlement, Internal Stress and Defects in Steel.** in: Beachem, C.D. (ed). Hydrogen Damage. Ohio: American Society of Metals, pp.13, 1979.

ANEXO I - SUPERFÍCIES DE FRATURA

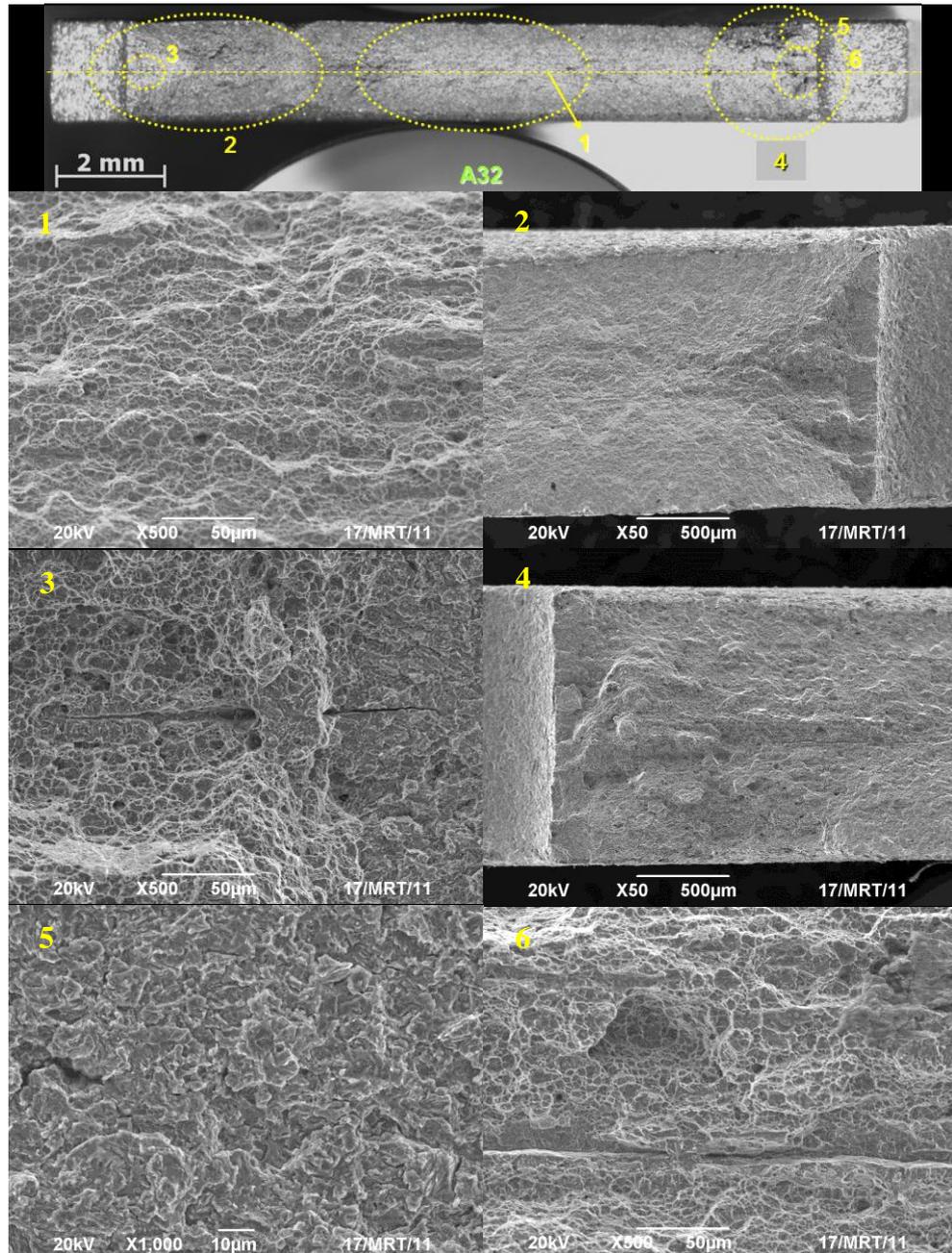


Figura A.1 Visão geral da superfície de fratura do corpo de prova DP 1000 (A32) seguido das imagens em MEV das regiões de interesse - Tensão Aplicada de 900 MPa; Tempo para ruptura de 2,15 minutos.

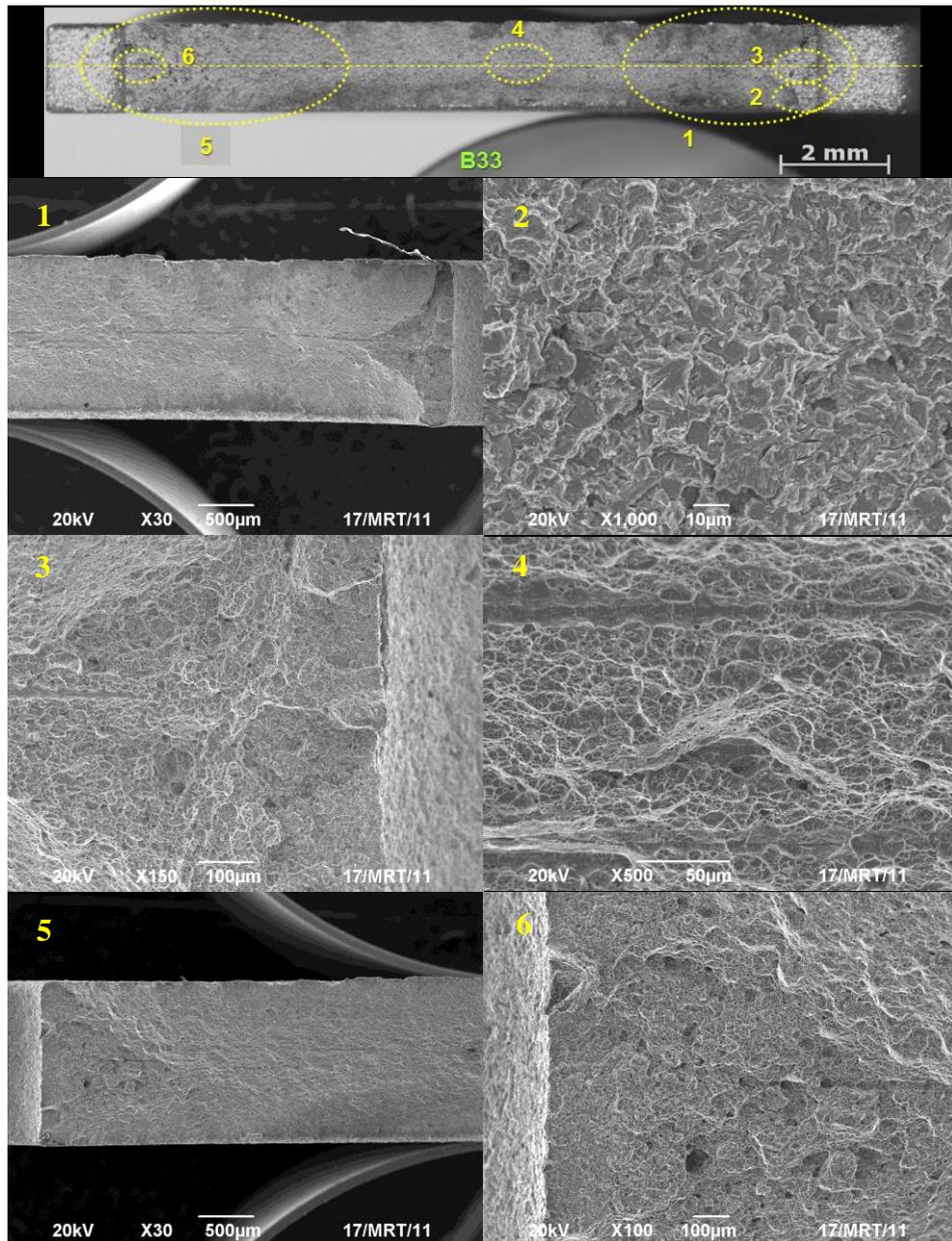


Figura A.2 Visão geral da superfície de fratura do corpo de prova DP 1200 (B33) seguido das imagens em MEV das regiões de interesse - Tensão Aplicada de 1000 MPa; Tempo para ruptura de 1,79 minutos.

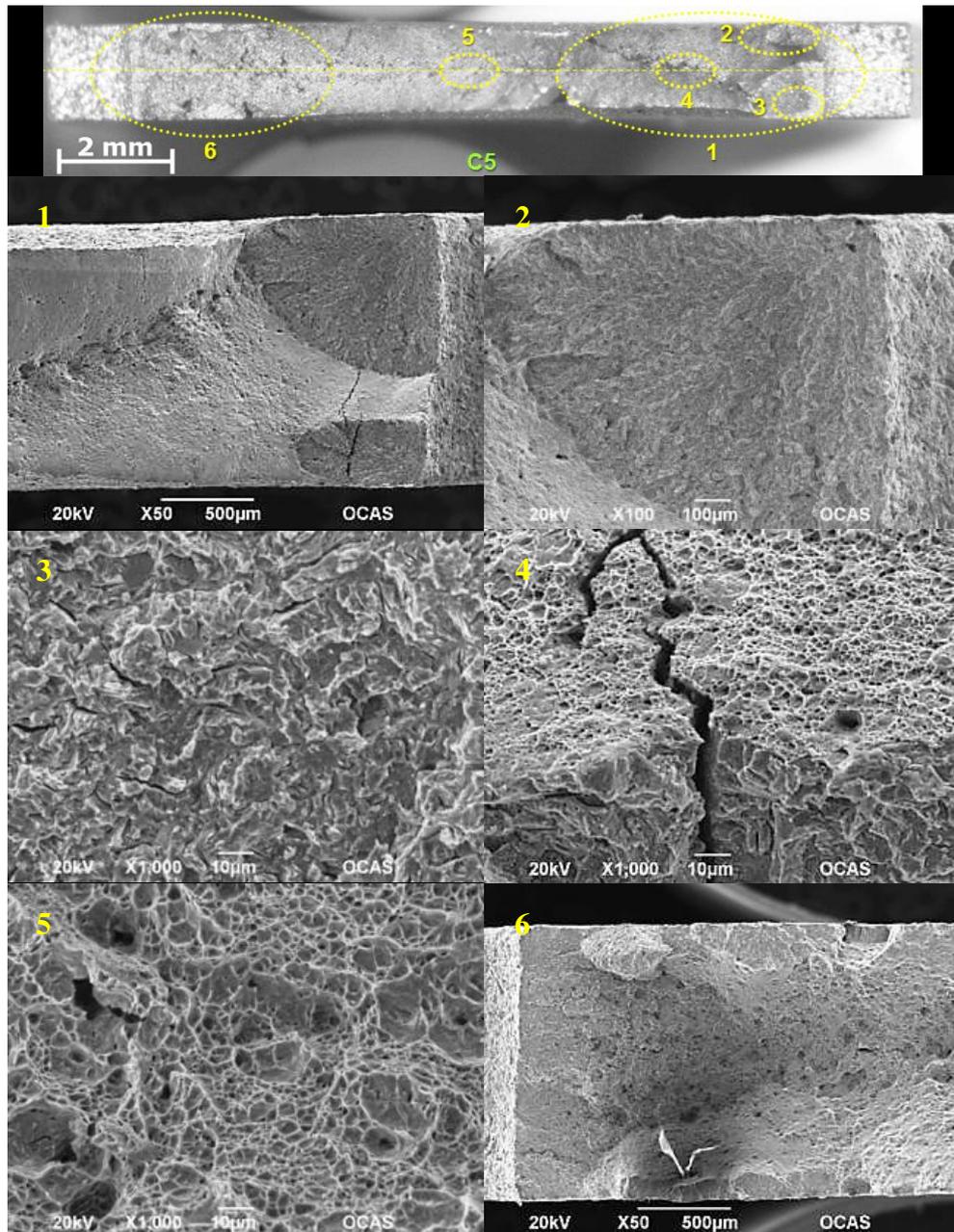


Figura A.3 Visão geral da superfície de fratura do corpo de prova M 190 (C5) seguido das imagens em MEV das regiões de interesse - Tensão Aplicada de 850 MPa; Tempo para ruptura de 3,14 minutos.

**ANEXO II - DADOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO UNIAXIAL EM AMBIENTE
HIDROGENADO**

Tabela A.1 Dados do ensaio de tração uniaxial em ambiente hidrogenado do aço DP 1000.

DP 1000			
CP	Tensão aplicada (MPa)	Tempo para ruptura (min.)	Tensão Aplicada/Rm
A10	1000	0,56	0,91
A20	1000	0,54	0,93
A40	1000	0,52	0,93
A30	1000	0,50	0,92
A11	950	0,61	0,90
A31	950	0,55	0,90
A41	950	1,06	0,90
A21	950	1,23	0,90
A12	900	2,31	0,86
A22	900	2,54	0,86
A32	900	2,15	0,86
A42	900	2,26	0,86
A13	850	3,83	0,81
A23	850	2,97	0,81
A33	850	3,50	0,81
A43	850	3,44	0,81
A2	800	4,38	0,76
A14	800	4,44	0,76
A24	800	3,82	0,76
A34	800	4,16	0,76
A44	800	5,81	0,76
A3	750	1,20	0,89
A15	750	5,4	0,71
A25	750	5,61	0,71
A35	750	6,29	0,71
A45	750	7,14	0,71
A4	700	2,41	0,83
A16	700	6,95	0,67
A26	700	7,37	0,67

A36	700	8,95	0,67
A46	700	8,71	0,67
A5	650	2,70	0,77
A17	650	81,24	0,62
A27	650	13,53	0,62
A6	600	3,59	0,71
A18	600	388,33	0,57
A7	550	5,11	0,65
A19	550	893,2	0,52
A29	550	636,9	0,52
A39	550	1010	0,53
A8	500	15,31	0,60
A9	450	785,57	0,54

Tabela A.2 Dados do ensaio de tração uniaxial em ambiente hidrogenado do aço DP 1200.

DP 1200			
CP	Tensão aplicada (MPa)	Tempo para ruptura (min.)	Tensão Aplicada/Rm
B29	1200	0,74	0,91
B28	1100	2,61	0,84
B11	1000	2,24	0,76
B22	1000	2,13	0,76
B44	1000	2,48	0,76
B33	1000	1,79	0,76
B12	950	2,81	0,72
B23	950	2,12	0,72
B34	950	2,93	0,72
B45	950	2,35	0,72
B24	900	2,27	0,68
B35	900	2,04	0,68
B46	900	1,9	0,68
B14	850	2,46	0,65
B36	850	2,7	0,65
B32	850	2,1	0,65
B47	850	3,09	0,65
B2	800	2,58	0,76
B15	800	2,63	0,61
B26	800	3,74	0,61
B37	800	2,61	0,61
B48	800	2,57	0,61
B3	750	3,37	0,71
B6	750	3,88	0,57
B16	750	3,34	0,57

B27	750	3,23	0,57
B38	750	2,81	0,57
B4	700	2,84	0,67
B17	700	5,01	0,53
B7	688	301,38	0,52
B5	650	3,08	0,62
B18	650	4,16	0,49
B8	626	4,61	0,48
B19	600	221,56	0,46
B9	563	5,35	0,43
B10	500	890,24	0,38
B25	500	722,14	0,38
B43	500	391,75	0,38

Tabela A.3 Dados do ensaio de tração uniaxial em ambiente hidrogenado do aço M 190.

M 190			
CP	Tensão aplicada (MPa)	Tempo para ruptura (min.)	Tensão Aplicada/Rm
C23	1200	2,37	0,83
C3	1000	4,47	0,69
C13	1000	3,92	0,69
C4	950	2,72	0,66
C25	950	2,45	0,66
C14	950	5,04	0,66
C26	950	5,10	0,66
C38	950	4,76	0,66
C44	950	4,48	0,66
C5	900	3,14	0,62
C15	900	3,41	0,62
C6	850	3,44	0,59
C16	850	3,59	0,59
C7	800	4,69	0,55
C17	800	134,86	0,55
C8	750	9,90	0,52
C18	750	5,09	0,52
C9	700	5,04	0,48
C19	700	968,51	0,48
C10	650	7,78	0,45
C20	650	5,40	0,45
C11	600	2408,77	0,42
C21	600	844,10	0,41
C22	550	910,19	0,38
C12	550	918,3	0,38