

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DOS MATERIAIS - PPGEMM

Estudos eletroquímicos de permeação de hidrogênio e
determinação de concentrações críticas de hidrogênio
em um aço de alta dureza

por

LUÍS FREDERICO PINHEIRO DICK

Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM e no Lehrstuhl für Korrosion und Oberflächentechnik, Institut für Werkstoffwissenschaften, Erlangen.

PORTO ALEGRE

1986

Estudos eletroquímicos de permeação de hidrogênio e
determinação de concentrações críticas de hidrogênio
em um aço de alta dureza

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Meta-
lúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos requisitos
para obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA

AREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA DOS MATERIAIS

por

LUÍS FREDERICO PINHEIRO DICK
Engenheiro Metalúrgico

1986

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração de Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Profª Drª Iduvirges Lourdes Müller
UFRGS

Coorientador: Prof. Dr. Helmut Kaesche
Universidade de Erlangen, Deptª de Corrosão e
Técnicas Superficiais

Banca Examinadora: 1. Ivan Guerra Machado
Doutor em Engenharia
UFRGS

2. Adão Mautone
Doutor por Livre Docência
UFRGS

3. Rogério Livi
Doutor em Física
UFRGS

Ivan Guerra Machado
Doutor em Engenharia
Coordenador do PPGEMM

A G R A D E C I M E N T O S

Aos meus pais e irmãs pela amizade, estímulo e apoio.

À Prof^a Dr^a Iduvirges Lourdes Müller pela orientação, amizade e apoio.

Aos colegas do LAPEC pela amizade e estímulo.

Aos funcionários do DEMET pelo auxílio e amizade.

À Biblioteca da Escola de Engenharia da UFRGS pelo auxílio prestado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq Pró-Nuclear) pelo suporte financeiro.

À Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) e ao Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico (DAAD) pela concessão da bolsa de estudos na República Federal da Alemanha.

Aos professores, funcionários e colegas do PPGEMM pelo auxílio e amizade.

Ao Prof. Dr. Helmut Kaesche pela orientação, oportunidade concedida e apoio.

Aos professores, funcionários e colegas do Lehrstuhl für Korrosion und Oberflächentechnik, Erlangen-Nürnberg Universität, em especial a Wolfgang Popp pela orientação e amizade.

A Vera Atz pelo carinho, amizade e constante apoio.

S U M Á R I O

ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABELAS	XII
SIMBOLOGIA	XIII
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVIII
1 INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 A FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO	21
2.2 TEORIAS DE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO	
2.2.1 Transformação Martensítica da Austenita Induzida	22
2.2.2 Formação de Hidretos	22
2.2.3 Teoria das Pressões Internas	23
2.2.4 Teoria da Decoesão	24
2.2.5 Outras Teorias	25
2.3 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO E CORROSÃO SOB TENSÃO	26
2.4 O CONCEITO DE CONCENTRAÇÃO CRÍTICA DE HIDROGÊNIO	27
2.5 A PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO	29
2.5.1 Teste Eletroquímico de Permeação	29
2.5.2 Aspectos Cinéticos da Hidrogenação	30
2.5.3 Variáveis Que Influenciam o Grau de Recobrimento de Hidrogênio	31
2.5.4 Mecanismos de Difusão	34
2.6 ASPECTOS FRACTOMÉCANICOS	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1 MATERIAIS	43
3.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA	
3.2.1 Corpos-de-Prova Para os Testes de Permeação	45
3.2.2 Corpos-de-Prova Para Testes Fractomecânicos	47
3.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	
3.3.1 Teste de Permeação de Hidrogênio	48

3.3.2	Teste Fractomecânico com Carregamento de Hidro- gênio	53
3.4	TRATAMENTOS MATEMÁTICOS	
3.4.1	Difusão de Hidrogênio no Teste de Permeação	55
3.4.2	Difusão de Hidrogênio no Corpo-de-Prova CT	58
4	RESULTADOS	
4.1	ASPECTOS DO TRATAMENTO TÉRMICO	61
4.2	CURVAS DE POLARIZAÇÃO EM 0,1N NaOH	64
4.3	TESTES DE PERMEAÇÃO	66
4.4	TESTES FRACTOMECÂNICOS	
4.4.1	Análise Fractográfica	95
4.4.2	Influência da Dureza e da Intensidade de Tensão na Fratura Induzida por Hidrogênio	104
4.4.3	Determinação de Concentrações Críticas de Hidrogênio	105
5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	
5.1	PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO	
5.1.1	Análise do Comportamento Genérico das Curvas de Permeação	108
5.1.2	Influência do Trabalho a Frio na Permeação em Ferro	118
5.1.3	Influência da Microestrutura na Permeação no Aço 90MnV8	120
5.1.4	Influência da Temperatura na Permeação no Aço 90MnV8	122
5.2	TESTES FRACTOMECÂNICOS COM HIDROGENAÇÃO SIMULTÂ- NEA	
5.2.1	Mecanismos de Fratura	124
5.2.2	Influência de Erros Advindos de Aproximações Feitas no Cálculo de Concentrações Críticas de Hidrogênio	132
6	CONCLUSÕES	134

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	137
8 APÊNDICE I	138
BIBLIOGRAFIA	141

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: Definição das coordenadas do campo de tensões	38
FIGURA 2: Geometria e definição dos parâmetros do corpo- -de-prova CT	42
FIGURA 3: Micrografia do aço 90MnV8 como recebido	44
FIGURA 4: Película depositada de paládio	47
FIGURA 5: Corpo-de-prova CT com entalhes laterais	48
FIGURA 6: Representação esquemática da dupla célula eletro- lítica	51
FIGURA 7: Esquema da seqüência experimental do teste de per- meação	52
FIGURA 8: Fotografia da célula e aparelhagem para o teste de permeação	53
FIGURA 9: Representação esquemática da célula eletrolíti- ca acoplada ao corpo-de-prova CT	54
FIGURA 10: Máquina de tração a carga constante usada nos testes fractomecânicos	54
FIGURA 11: Concentrações de hidrogênio na membrana de permeação	56
FIGURA 12: Variações da concentração de hidrogênio no tes- te fractomecânico	59
FIGURA 13: Relação entre a dureza do aço 90MnV8 e a tempe- ratura de 1 hora de revenimento	61
FIGURA 14: Trincas de tratamento térmico	62
FIGURA 15: Microestrutura do aço 90MnV8 com dureza final 65RC	63
FIGURA 16: Microestrutura do aço 90MnV8 com dureza final 55RC	64
FIGURA 17: Curva de polarização do ferro em 0,1N NaOH, com velocidade de varrimento de 83,3 μ V/seg	65
FIGURA 18: Curva de polarização do aço 90MnV8 em 0,1N NaOH, com velocidade de varrimento de 83,3 μ V/seg	66

FIGURA 19: Curvas de permeação de ascensão e de decaimento medidas no ferro recozido e curva teórica calculada para $D = 3.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$	67
FIGURA 20: Curvas de permeação no ferro recozido e no ferro com 50% de trabalho a frio	69
FIGURA 21: Determinação gráfica de coeficientes de difusão no ferro recozido e com 50% de trabalho a frio; porção inicial da permeação	70
FIGURA 22: Determinação gráfica de coeficientes de difusão no ferro recozido e no ferro com 50% de trabalho a frio; porção média da permeação	71
FIGURA 23: Curvas de permeação no aço 90MnV8 recozido e neste aço temperado e revenido com 55RC	73
FIGURA 24: Curvas de permeação no aço 90MnV8 martensítico revenido com diferentes durezas	74
FIGURA 25: Determinação gráfica de coeficientes de difusão no aço 90MnV8; porção inicial de permeação	75
FIGURA 26: Determinação gráfica de coeficientes de difusão no aço 90MnV8; porção média de permeação	76
FIGURA 27: Determinação gráfica de coeficientes de difusão no aço 90MnV8; porção inicial de ascensão ...	77
FIGURA 28: Determinação gráfica de coeficientes de difusão no aço 90MnV8; porção média de ascensão	78
FIGURA 29: Determinação gráfica de coeficiente de difusão no aço 90MnV8; porção inicial do decaimento	79
FIGURA 30: Determinação gráfica de coeficientes de difusão no aço 90MnV8; porção média do decaimento ...	80
FIGURA 31: Curvas de permeação a diferentes temperaturas no aço 90MnV8 com 55RC	82

FIGURA 32: Curvas de permeação a diferentes temperaturas no aço 90MnV8 esferoidizado	83
FIGURA 33: Determinação gráfica dos coeficientes de difusão no aço 90MnV8 com 55RC a diferentes temperaturas; porção inicial da ascensão	84
FIGURA 34: Determinação gráfica dos coeficientes de difusão no aço 90MnV8 com 55RC a diferentes temperaturas; porção média da ascensão	85
FIGURA 35: Determinação gráfica dos coeficientes de difusão no aço 90MnV8 com 55RC a diferentes temperaturas; porção inicial do decaimento	86
FIGURA 36: Determinação gráfica dos coeficientes de difusão no aço 90MnV8 com 55RC a diferentes temperaturas; porção média do decaimento	87
FIGURA 37: Determinação gráfica dos coeficientes de difusão no aço 90MnV8 esferoidizado a diferentes temperaturas; porção inicial da ascensão	88
FIGURA 38: Determinação gráfica dos coeficientes de difusão no aço 90MnV8 esferoidizado a diferentes temperaturas; porção média da ascensão	89
FIGURA 39: Determinação gráfica dos coeficientes de difusão no aço 90MnV8 esferoidizado a diferentes temperaturas; porção inicial do decaimento	90
FIGURA 40: Determinação gráfica dos coeficientes de difusão no aço 90MnV8 esferoidizado a diferentes temperaturas; porção média do decaimento	91
FIGURA 41: Dependência térmica dos coeficientes de difusão no aço 90MnV8 com 55RC	92
FIGURA 42: Dependência térmica dos coeficientes de difusão no aço 90MnV8 esferoidizado	93
FIGURA 43: Superfície de fratura do corpo-de-prova CT mostrando as frentes de trinca convexas	95

FIGURA 44: Superfície de fratura do aço 90MnV8-50RC, $K_I=9,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, parte inicial da trinca	97
FIGURA 45: Superfície de fratura do aço 90MnV8-50RC, $K_I=9,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, parte final da trinca	98
FIGURA 46: Superfície de fratura do aço 90MnV8-50RC, $K_I=15,8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	99
FIGURA 47: Fronteira entre eletroerosão e pré-trinca de fadiga	100
FIGURA 48: Fronteira entre pré-trinca de fadiga e fragilização por hidrogênio	100
FIGURA 49: Trincas secundárias na zona de fadiga	101
FIGURA 50: Superfície de fratura do aço 90MnV8-55RC, $K_I=9,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e $K_I=15,8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	102
FIGURA 51: Superfície de fratura do aço 90MnV8-65RC, $K_I=9,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	103
FIGURA 52: Concentrações relativas de hidrogênio no vértice da trinca do aço 90MnV8 com dife- rentes durezas	106
FIGURA 53: Comparação esquemática entre curvas de as- censão e de decaimento teóricas e medidas experimentalmente	112
FIGURA 54: Variação dos coeficientes médios de difu- são com a temperatura de revenimento no aço 90MnV8 e em um aço com 1% de carbono (segundo referência 78)	120
FIGURA 55: Variação esquemática de D com $1/T$ no ferro com e sem armadilhas	124
FIGURA 56: Influência da dureza no comportamento a corrosão sob tensão em 0,5N NaCl do aço 90MnV8 sujeito ao potencial de corrosão (segundo referência 14)	127
FIGURA 57: Concentrações críticas de hidrogênio em função da dureza do aço 90MnV8; $K_I=9,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e $K_I=15,8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	130

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: Composição química dos materiais utilizados em percentual peso	44
TABELA 2: Propriedades mecânicas do aço 90MnV8 com diferentes durezas	45
TABELA 3: Coeficientes de difusão medidos a várias temperaturas no ferro e no aço 90MnV8 com diferentes durezas	94
TABELA 4: Tempo de hidrogenação até o início de propagação da pré-trinca, $K_I = 9,5 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ e $K_I = 15,8 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$..	104
TABELA 5: Concentrações críticas de hidrogênio e concentrações na superfície de entrada no aço 90MnV8 com diferentes durezas	107
TABELA 6: Relação entre os K_I aplicados nos testes fractomecânicos com hidrogenação simultânea e os parâmetros K_{IC} e K_{ICST} do aço 90MnV8 com diferentes durezas	128

SIMBOLOGIA

- T - Temperatura
- FH - Fragilização por hidrogênio
- FHI - Fragilização por hidrogênio interna
- FHE - Fragilização por hidrogênio externa
- θ_H - Grau de recobrimento de hidrogênio atômico
- H_{ad} - Hidrogênio adsorvido
- H_{ab} - Hidrogênio absorvido
- D - Coeficiente de difusão de hidrogênio
- D_i - Coeficiente de difusão intersticial de hidrogênio
- D_{ap} - Coeficiente aparente de difusão de hidrogênio
- k - Constante de captura de um átomo de hidrogênio por uma armadilha
- p - Constante de liberação de um átomo de hidrogênio por uma armadilha
- N_a - Densidade de armadilhas reversíveis
- n - Fração de armadilhas ocupadas por um átomo de hidrogênio
- t - Tempo
- C - Concentração de hidrogênio intersticial
- K_I - Coeficiente de intensidade de tensão no modo de abertura
- EPT - Estado plano de tensões
- EPD - Estado plano de deformações
- σ - Tensão normal
- ρ - Raio de curvatura do vértice da trinca
- τ - Tensão de cisalhamento

r, θ	- Coordenadas polares
ν	- Módulo de Poisson
σ_e	- Tensão de escoamento
K_c	- Resistência à fratura
K_{IC}	- Resistência à fratura no estado plano de deformações e no modo de abertura
F	- Carga Mecânica
l	- Comprimento de trinca
l_{ef}	- Comprimento efetivo de trinca
d	- Espessura do corpo-de-prova
B	- Comprimento útil do corpo-de-prova
CP	- Corpo-de-prova
CT	- Corpo-de-prova compact tension
ω	- Diâmetro da zona plástica
d_n	- Espessura da secção entalhada do corpo-de-prova
E	- Módulo de elasticidade
G	- Módulo de cisalhamento
E_A	- Potencial anódico
E_H	- Potencial do eletrodo padrão de hidrogênio
I_p	- Corrente de permeação
\bar{I}_p	- Corrente normalizada de permeação
J	- Fluxo de hidrogênio
A	- Área da membrana de permeação
C_a	- Concentração de hidrogênio preso a armadilhas reversíveis
Q	- Quantidade de hidrogênio preso a armadilhas reversíveis

C_H - Concentração crítica de hidrogênio

CST - Corrosão sob tensão

K_{ICST} - Coeficiente de intensidade de tensão abaixo do qual não ocorre corrosão sob tensão

RESUMO

Estudou-se, através do método eletroquímico de permeação, a difusão de hidrogênio no ferro puro e no aço DIN 90MnV8.

Observou-se nestes materiais, que o coeficiente aparente de difusão de hidrogênio diminui no decorrer dos transientes de permeação, tendo-se interpretado este comportamento como causado pela presença de armadilhas reversíveis.

Deduziu-se, para transientes de permeação obtidos entre dois estados estacionários de difusão, que a variação da concentração de hidrogênio preso a armadilhas reversíveis é dada por:

$$\Delta C_a = N_a \cdot \ln \left[\frac{(1 + \alpha)^{1/2}}{(1 + \beta)^{1/2}} \right] \quad , \alpha = k \cdot C_0 / p$$
$$\beta = k \cdot C_1 / p$$

sendo N_a a densidade de armadilhas; k e p , os parâmetros de captura e de liberação de uma armadilha e C_0 e C_1 , a concentração inicial e final de H.

Mediu-se, no ferro recozido, um coeficiente médio de difusão de hidrogênio de $6,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. A deformação com 50% de trabalho a frio no ferro reduz este valor em aproximadamente uma ordem de grandeza.

Verificou-se no aço DIN 90MnV8 que o coeficiente de difusão de hidrogênio aumenta com o aumento da temperatura de revenimento após a têmpera, atingindo o valor máximo de $7,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ no aço esferoidizado.

A dependência térmica do coeficiente de difusão no aço DIN 90MnV8 esferoidizado pode ser expressa por:

$$D = 1,95 \left(\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 0,49 \right) \exp (-30,43 \text{ kJ/mol} \cdot \text{R.T.}) \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

e neste mesmo aço temperado e revenido com 55RC de dureza por:

$$D = 0,29 \left(\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 0,05 \right) \exp (-28,47 \text{ kJ/mol} \cdot \text{R.T.}) \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

Uma nova metodologia fractomecânica foi introduzida, a qual permite a determinação da concentração crítica de hidrogênio necessária para provocar o avanço de uma trinca estacionária. Observou-se no aço DIN 90MnV8, que a concentração crítica de hidrogênio diminui com o aumento da dureza do aço e é menor quando um valor maior de K_I é aplicado. O modo de fratura apresentado por este aço revelou ser independente da concentração de hidrogênio e do valor de K_I , sendo função unicamente de sua dureza.

allows the determination of the critical hydrogen concentration necessary to propagate a stationary crack. For DIN 90MnV8 steel, this critical hydrogen concentration decreases as the steel hardness increases, being lower as a greater value of K_I is applied. The fracture mode of this steel was found to be independent on the applied value of K_I , being a function only of its hardness.

1 INTRODUÇÃO

Materiais metálicos sujeitos a cargas mecânicas elevadas e a meios contendo hidrogênio podem ter, por absorção deste hidrogênio, sua resistência mecânica drasticamente diminuída, recebendo este fenômeno a denominação de fragilização por hidrogênio (F.H.).

Com a crescente solicitação industrial de materiais de alta resistência mecânica, um grande volume de trabalho tem sido realizado no campo da F.H. de aços, tanto em atmosferas gasosas de hidrogênio, como em soluções aquosas, onde aquele gás é produzido a partir de reações eletroquímicas. São importantes na elucidação deste fenômeno, a identificação dos parâmetros determinantes da sua cinética e dos mecanismos pelos quais ele ocorre. Entre os parâmetros cinéticos assume papel relevante a difusibilidade do hidrogênio. Para o estudo dos mecanismos de fragilização, é também necessário o conhecimento da distribuição do hidrogênio e do campo de tensões mecânicas no material onde ocorre a fratura.

Neste trabalho, determinou-se, através do teste eletroquímico de permeação de hidrogênio, a influência da microestrutura e da temperatura no coeficiente de difusão de hidrogênio e no comportamento de permeação em um aço de alta resistência mecânica. Paralelamente, estudou-se também a influência do trabalho a frio na permeação de hidrogênio no ferro puro.

Em uma segunda etapa, desenvolveu-se o teste fractomecânico com hidrogenação simultânea, o qual permitiu a medida em condições de intensidade de tensão conhecida, das concentrações críticas de hidrogênio que provocam o avanço de uma trinca estacionária. Através desta técnica experimental e de coeficientes de difusão de hidrogênio obtidos em testes de permeação, estudou-se a influência da intensidade de tensão e da dureza do aço no valor da concentração crítica de hidrogênio.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

Em presença de hidrogênio, vários metais e ligas podem apresentar degradação de suas propriedades mecânicas, resultando em uma menor energia necessária à fratura. Experimentalmente, verifica-se o decréscimo de ductilidade na tração de corpos lisos e, em ensaios fractomecânicos, na redução da intensidade de tensão crítica para propagação de trinca em um corpo entalhado.

Identificado em 1817 por Daniels e reconhecido em 1880 pela comunidade científica¹, este fenômeno, atualmente referido como fragilização por hidrogênio, tem sido estudado nas últimas décadas intensivamente. Sua ocorrência não é exclusiva em aços de alta dureza, tendo sido verificada e analisada também em materiais metálicos de baixa dureza, como aços de baixo teor de carbono e ferro puro^{2,3,4}, ligas de alumínio⁵, etc.

Distinguem-se, quanto à absorção de hidrogênio, dois tipos de fragilização: FHE, fragilização por hidrogênio externa e FHI, fragilização por hidrogênio interna. Na FHE, o hidrogênio é absorvido durante a utilização do material, havendo um gradiente de concentração desde a superfície. Na FHI, o hidrogênio se encontra homogeneamente disperso, tendo sido introduzido no material durante sua fabricação.

Em alguns materiais, o mecanismo de fragilização já se encontra razoavelmente elucidado, como em aços austeníticos e metais com forte tendência à formação de hidretos. Não se tratando de um material metálico com estas características, várias teorias são propostas para explicar a FH, não havendo uma única aceita como geral para todos os casos. Vários mecanismos poderiam atuar simultaneamente, predominando um ou outro, dependendo das condições microestruturais e de ensaio do material.

Uma forma de degradação por hidrogênio, que não é de-

finida como fragilização, é a fluência de aços a altas temperaturas. Neste caso, o efeito direto do hidrogênio é pequeno, sendo a causa do aumento de fluência a descarbonetação e formação de bolhas de metano causadas por atmosferas de hidrogênio a temperaturas maiores do que 400°C ².

2.2 TEORIAS DE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

2.2.1 Transformação Martensítica da Austenita Induzida

Sob hidrogenação catódica, aços austeníticos do tipo AISI 304 e 306, sem tensão mecânica externa aplicada, apresentam o surgimento de plaquetas de martensita α' e grande número de microtrincas superficiais associadas^{6,7}. A introdução de hidrogênio na austenita produz expansão da rede cristalina e tensões internas suficientes para que parte da austenita se transforme em martensita ϵ , de estrutura hexagonal compacta⁸. Durante a degaseificação posterior do material acontece ainda a formação de martensita α' , de estrutura cúbica de corpo centrado, a partir da martensita ϵ ⁸. O surgimento de tensões internas, formação de martensita e conseqüente nucleação de microtrincas se restringe a zonas superficiais, pois a difusibilidade do hidrogênio na austenita é baixa.

2.2.2 Formação de Hidretos

Os metais paládio, nióbio, tântalo, zircônio e titânio tem forte tendência à formação de hidretos. As ligas à base de zircônio devido ao uso em reatores nucleares e as de titânio, com uso na aviação, são as mais intensamente estudadas. Keys⁹ verificou forte dependência entre a degradação ao hidrogênio destas ligas e sua microestrutura. Tanto o zircônio como o titânio possuem duas formas alotrópicas: alfa, estável a temperaturas mais baixas e beta, a temperaturas mais altas. A solubilidade do hidrogênio em alfa é baixa, bastando pequenas concentrações para haver precipitação de hidreto, o que em beta, com maior solubilidade, só ocorre a concentrações elevadas de hidrogênio. Tensões

mecânicas favorecem a formação de hidretos. A região adjacente à ponta de uma trinca é fortemente tensionada e portanto um local preferencial para a nucleação de hidretos. A fratura por clivagem dos hidretos facilita a progressão de trincas. As ligas duplex, contendo as fases alfa e beta, são as mais susceptíveis à FH, pois os hidretos se formam na interface entre alfa e beta. O material fratura intergranularmente por clivagem do filme de hidretos entre grãos alfa e beta⁹.

Westlake¹⁰ propôs que, em aços, a fratura também poderia ocorrer por formação e rompimento de hidretos na região em frente à ponta da trinca. Porém, sendo o hidreto de ferro extremamente instável, este modelo não tem sido considerado como viável para o aço².

2.2.3 Teoria das Pressões internas

Sob o nome inicial de "teoria da pressão molecular", foi proposta por Zapffe e Sims^{11,12} em 1940, para explicar a diminuição de plasticidade de aços contendo concentrações de hidrogênio muito maiores do que a solubilidade de equilíbrio do hidrogênio neste material à temperatura ambiente. Estas concentrações de supersaturação seriam atingidas em processos envolvendo o resfriamento de aço, pois a solubilidade do hidrogênio diminui com abaixamento de temperatura¹, ou então na redução catódica do hidrogênio, onde altas concentrações superficiais podem ser atingidas¹³.

Segundo Zapffe e Sims, o hidrogênio atômico em excesso na rede cristalina precipitaria, sob a forma molecular, em defeitos internos, tais como microporosidades, desenvolvendo pressões internas suficientes para o alargamento dos poros e conseqüente formação de microtrincas.

Essa teoria, a primeira proposta entre todas as outras sobre a FH, foi inspirada provavelmente no aparecimento de bolhas superficiais (blisters) no aço contendo concentrações eleva

das de hidrogênio, e explica somente variações irreversíveis de suas propriedades.

Trabalhos posteriores^{15,16,17,18} mostraram que a teoria das pressões internas não pode explicar a existência de FH em pressões reduzidas de hidrogênio, a reversibilidade da FH após desgaseificação e a dependência de FH da taxa de deformação e da temperatura, sendo porém um mecanismo válido para a nucleação de trincas em altas concentrações de hidrogênio.

2.2.4 Teoria da Decoção

Este modelo foi proposto em 1958 por Troiano¹⁹, recebendo, após, contribuições importantes de Oriani²⁰. Sua idéia básica é que o hidrogênio atômico absorvido pelo material diminui a força de coesão entre os átomos da rede cristalina. Devemos imaginar o hidrogênio dissolvido intersticialmente como um próton que cedeu seu elétron para a nuvem eletrônica do metal. O aumento da densidade de elétrons "d" dos metais de transição aumenta a força repulsiva diminuindo a força da ligação metálica entre os átomos. Troiano introduziu o conceito de concentração crítica de hidrogênio, um valor dependente da força de coesão atômica do material e da intensidade de tensão atuando no local de fratura.

Outro fator importante é o relacionado com as tensões que diminuem o potencial químico do hidrogênio dissolvido e portanto aumentam sua solubilidade²¹. Em um corpo tracionado contendo uma trinca, as máximas tensões de tração se localizarão logo à frente da vértice da trinca, afluindo para ali o hidrogênio dissolvido no metal. Segundo Oriani²⁰, estas concentrações elevadas de hidrogênio em locais de máxima tensão de tração provocariam a fratura em regime totalmente elástico. Isto contradiz conceitos básicos da fractomecânica, mas independente de haver ou não deformação plástica antes da fratura, os conceitos básicos da "decoção" continuam válidos¹³.

A fractomecânica afirma que o local de máximas tensões se situa no seio da zona plástica, um pouco mais interiormente do que o fundo da trinca⁶². Segundo a teoria da "decoesão", o avanço da trinca não se daria a partir da ponta desta, mas sim por nucleação constante de microtrincas no seio da zona plástica e por união destas com a trinca principal.

A teoria da decoesão é um modelo válido para explicar a FH a baixas concentrações de hidrogênio, casos de reversibilidade de FH com a desgaseificação, assim como o avanço de trincas estacionárias provocadas por aumento de pressão de H₂ a uma carga constante²².

2.2.5 Outras Teorias

Petch²³ sugeriu que a adsorção de hidrogênio diminui a energia superficial da superfície gerada na propagação da trinca, portanto reduzindo o trabalho de fratura e promovendo o avanço da trinca. São argumentos² contra este modelo: o fato dele subestimar o trabalho de fratura; o de que não se enquadra com a propagação descontínua verificada através de emissões sônicas e principalmente o fato de o oxigênio, com um maior calor de adsorção sobre o ferro, não promover o avanço de trinca e sim bloqueá-lo, provavelmente por adsorção competitiva impedindo a entrada de hidrogênio²⁴.

Beachem²⁵ a partir da observação de superfícies de fratura ao hidrogênio de um aço SAE 1020 propôs que o efeito do hidrogênio é o de aumentar a mobilidade de discordâncias em regiões de máximas tensões e concentrações de hidrogênio. A fratura microdútil apresentada pelo SAE 1020, não é, contudo, necessariamente uma evidência de ser a mobilidade aumentada de discordâncias a causa principal de FH. Por outro lado, a fratura totalmente intergranular de aços de alta dureza não pode ser convincentemente explicada pelo modelo de Beachem.

Pressouyre e Bernstein^{26,30} desenvolveram uma teoria

de FH (teoria do aprisionamento) baseada na ação de defeitos cristalinos aprisionadores de hidrogênio (ver ítem 2.5.4) que interferem na disponibilidade deste elemento para a nucleação e avanço de uma trinca. O modelo descreve a diferente susceptibilidade de materiais à FHI e à FHE, causada por defeitos cristalinos, ora benéficos, ora prejudiciais às propriedades do material.

Sendo o hidrogênio proveniente de uma fonte externa (FHE), os defeitos, ou "armadilhas" uniformemente dispersas no material, aprisionam o hidrogênio, impedindo que concentrações altas sejam atingidas em locais favoráveis à nucleação de uma trinca. Havendo menor disponibilidade de hidrogênio, a nucleação e avanço da trinca são retardados, ou mesmo evitados, diminuindo a susceptibilidade à FH.

Na FHI o hidrogênio estaria previamente aprisionado nas armadilhas em concentrações mais altas do que nos interstícios da rede cristalina. Com a aplicação de tensões de tração, as armadilhas atuariam como fonte, liberando o hidrogênio que flui para locais onde sua solubilidade aumentou, como nas regiões fortemente tensionadas junto à ponta de uma trinca. Neste caso, uma maior densidade de armadilhas aumenta a disponibilidade de hidrogênio, provocando maior susceptibilidade à FH.

As idéias apresentadas por Pressouyre e Bernstein foram constatadas experimentalmente³⁰, mas não constituem propriamente uma teoria de FH. Seu modelo explica a contribuição de fatores estruturais à cinética do processo de FH, mas não interpreta as causas diretas da nucleação e avanço da trinca.

2.3 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO E CORROSÃO SOB TENSÃO

Paralelamente à dissolução anódica, a FH tem sido proposta freqüentemente como mecanismo importante na corrosão sob tensão^{22,25,31}. Isto se deve às seguintes constatações:

- a hidrólise dos produtos de dissolução anódica resulta em acidificação no interior da trinca, independente do pH da solução (pH 3 em aços ao carbono e ligas de Al; pH 1 em ligas de Ti e aço inox)^{32,33,34};

- a queda de potencial no interior da trinca junto com a acidificação localizada possibilitam a deposição de hidrogênio também em potenciais anódicos aplicados. Em testes de permeação de hidrogênio, verificou-se a deposição do hidrogênio em potenciais catódicos, de corrosão e também anódicos quando associada à presença de pites na membrana de aço^{31,35}.

Para determinar se está atuando preferencialmente a dissolução anódica, ou a FH, como principal mecanismo Marichev²² introduziu o conceito de velocidade crítica de propagação. Em velocidades baixas, a dissolução anódica seria o único mecanismo atuante. O hidrogênio não seria produzido em quantidades suficientes, ou não conseguiria penetrar através da barreira de óxidos que recobrem a superfície da trinca para provocar FH. Estando o metal inicialmente em seu potencial de corrosão, nestas velocidades de propagação, uma polarização catódica repentina inibiria a propagação da trinca. Marichev verificou que a partir de certa velocidade de propagação, à qual denominou velocidade crítica de propagação, a aplicação de potenciais catódicos aceleram a propagação da trinca. Atingida esta velocidade, o hidrogênio produzido pode ser absorvido em maior quantidade pela superfície gerada ainda não recoberta por óxidos, provocando FH.

2.4 O CONCEITO DE CONCENTRAÇÃO CRÍTICA DE HIDROGÊNIO

Entende-se por concentração crítica de hidrogênio a concentração que, ao ser atingida, provoca a progressão de uma trinca estacionária em um material com determinada estrutura e sob um determinado estado de tensões mecânicas atuando localmente. Troiano¹⁹ já havia formulado este conceito em sua teoria de decoesão, contudo, ele é aplicável a qualquer teoria de FH.

Outrossim, no modelo de corrosão sob tensão proposto por Marichev²², à velocidade crítica de propagação de trinca corresponde uma concentração crítica de hidrogênio.

A introdução de hidrogênio na rede cristalina dos metais provoca deformações na rede, que podem ser constatadas através de testes dilatométricos³⁶ ou difração de raio-x³⁷. Bockris et alii³⁸ calcularam a concentração de hidrogênio que provoca deformações irreversíveis no ferro, isto é, concentrações que induzem tensões acima da tensão de escoamento. O valor teórico encontrado por Bockris para $T = 27^{\circ}\text{C}$ foi de $2,2 \times 10^{-7}$ moles de H/cm^3 (1,5 ppm).

Oriani e Josephic³⁹ tentaram encontrar uma relação entre a pressão de H_2 externa que provoca o avanço da trinca estacionária no aço e a intensidade de tensão, porém obtiveram resultados adversos.

Ratke e Gruhl⁴⁰ realizaram em uma liga de Al, Zn e Mg o seguinte experimento. Em um tubo desta liga contendo entalhe circunferencial externo colocaram solução eletrolítica apenas no interior do tubo sujeito à tração. Em potenciais anódicos, após o surgimento de pites no interior do tubo, verificaram a progressão de uma trinca a partir do entalhe externo. Este fato é explicado pela difusão de hidrogênio gerado no interior do pite através da espessura do tubo até o entalhe, provocando FH. Através deste experimento, porém, determinações quantitativas da concentração crítica de hidrogênio não são possíveis.

Sendo o hidrogênio gerado longe da trinca, para chegar-se ao valor de concentrações críticas de hidrogênio dois fatores são necessários:

- conhecimento da difusibilidade de hidrogênio, podendo-se assim determinar a concentração local de hidrogênio no momento em que se inicia o avanço da trinca (ver item 2.5);

- conhecimento, através da fractomecânica, da intensidade de tensão atuando na região adjacente ao vértice da trinca (ver ítem 2.6).

2.5 A PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO

2.5.1 Teste Eletroquímico de Permeação

Este método foi desenvolvido em 1962 por Devanathan e Stachurski⁴¹ para determinar coeficientes de difusão de hidrogênio em membranas metálicas. A aplicabilidade de equações matemáticas de difusão ao método foi verificada inicialmente em membranas de paládio⁴¹, tendo posteriormente os dois autores realizado medidas de permeação em ferro ARMC0⁴². Desde então, o método tem sido utilizado por vários pesquisadores^{46 a 49}.

O método de permeação de hidrogênio se baseia na medida instantânea do fluxo de hidrogênio que abandona a superfície de uma membrana metálica em função do tempo, a partir do momento em que se inicia a introdução de hidrogênio na superfície oposta da membrana. Diferentemente dos métodos gasosovolumétricos, na permeação eletroquímica o carregamento e a extração de hidrogênio se dão através de reações eletroquímicas. A membrana metálica sujeita à permeação de hidrogênio atua como eletrodo bipolar separando os eletrólitos de dois compartimentos isolados de uma dupla célula eletroquímica. Em um dos compartimentos, chamado compartimento catódico, ocorre a descarga de hidrogênio, que após permear pela membrana, é extraído no compartimento chamado anódico.

Boes e Züchner⁴³ apresentam uma descrição de diferentes variantes do método surgidas após o desenvolvimento inicial deste por Devanathan e Stachursky. Em todas as modalidades do processo opera-se entre dois estados estacionários de difusão. Partindo-se de um estado estacionário inicial modifica-se a concentração de hidrogênio no lado de entrada acompanhando-se a evolução da corrente de permeação com o tempo até ser atingido um

novo estado estacionário. Os coeficientes de difusão são obtidos pela solução da 2ª equação de Fick aplicada às condições de contorno específicas do teste, utilizando-se os dados de corrente de permeação e tempo medidos.

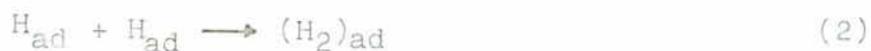
Para a aplicação das equações de difusão (ver item 3.4. Tratamentos matemáticos) o grau de recobrimento de hidrogênio atômico θ_H sobre o eletrodo de ferro deve ser mantido constante na superfície de entrada e nulo na superfície de extração. Estas condições podem ser preenchidas através de polarização galvanostática catódica a uma corrente constante no lado de entrada e polarização potencioestática anódica no lado de extração. O potencial anódico aplicado deve ser suficientemente positivo de maneira a oxidar totalmente as quantidades de hidrogênio atômico que difundem até a superfície de extração. A corrente anódica de extração do hidrogênio permite o monitoramento direto e preciso da corrente de permeação e, através da Lei de Faraday, da taxa de permeação de hidrogênio. A isto e à possibilidade de controle acurado da concentração de hidrogênio na superfície de entrada se deve a sensibilidade do método.

2.5.2 Aspectos Cinéticos da Hidrogenação

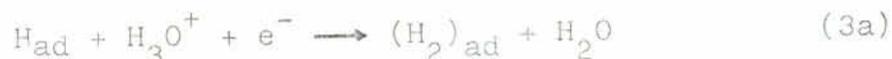
O hidrogênio atômico adsorvido H_{ad} é produzido sobre a superfície do eletrodo de ferro (membrana) polarizado catodicamente pela redução eletroquímica de íons hidrônio hidratados ou de moléculas d'água^{44,45}:



O H_{ad} , depositado por estas reações de Volmer poderá, em seguida, recombinar-se ao hidrogênio molecular adsorvido pela reação química de Tafel:



ou por reações eletroquímicas de Heyrovsky:



ou ainda, poderá o H_{ad} ser absorvido pelo metal:



Em soluções alcalinas as reações eletroquímicas de Volmer e de Heyrovsky ocorrem preferencialmente a partir de moléculas d'água⁴⁵, predominando assim a reação (1b) sobre a (1a) e a (3b) sobre a (3a).

Engell et alii⁴⁶ estudaram através de eletropermeação os mecanismos de deposição de hidrogênio sobre o ferro em diferentes valores de pH. Verificaram que em H_2SO_4 0,1N a deposição de hidrogênio se dá quase totalmente por reações de descarga-recombinação química (mecanismo Volmer-Tafel), sendo a recombinação eletroquímica (Heyrovsky) perceptível somente em altas densidades de corrente e sobrepotenciais catódicos. Já em NaOH 0,1N, o mecanismo envolve o caso limite de reações de descarga-recombinação eletroquímica (mecanismo Volmer-Heyrovsky) surgindo alguma recombinação química de hidrogênio apenas a baixas densidades de corrente catódica. Segundo Bockris et alii⁴⁷ porém, em soluções alcalinas as duas formas de recombinação aparecem de forma significativa em potenciais catódicos, sendo que a recombinação eletroquímica substitui a recombinação química a potenciais mais negativos que -1,02V. Engell et alii⁴⁶ demonstraram ainda, que promotores de hidrogenação (SeO_2 , As_2O_3 e Na_2S) atuam por inibir as reações de recombinação de hidrogênio em grau muito maior do que inibem as reações de Volmer.

2.5.3 Variáveis Que Influenciam o Grau de Recobrimento de Hidrogênio

A concentração superficial do hidrogênio atômico sobre

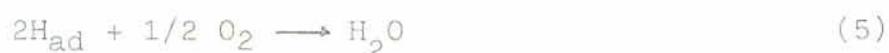
o ferro pode ser expressa em mol/cm^2 , ou, então, como fração da superfície ocupada por uma camada monoatômica de hidrogênio, denominada θ_H , grau de recobrimento de hidrogênio. θ_H é determinado pelas densidades de corrente parciais das reações de Volmer e Heyrovsky e pela velocidade da reação de Tafel. Outro fator importante é a presença de íons ou moléculas que competem com o hidrogênio na adsorção sobre o ferro. Estabelecido o equilíbrio entre as três reações parciais e na adsorção competitiva entre as espécies presentes no eletrólito, tem-se para um determinado potencial e densidade de corrente, um θ_H característico, desde que mantidas as demais condições. Outras variáveis que também influem em θ_H são: a composição do eletrólito, a intensidade de agitação, a pressão parcial de hidrogênio atuando sobre o eletrólito e a temperatura.

A adsorção do hidrogênio sobre o ferro tanto em NaOH 0,1N, como em H_2SO_4 0,1N e ainda em soluções neutras é, segundo vários autores^{46,47,48} de natureza langmuirana, com espécies não interagentes e baixo grau de recobrimento ($\theta_H < 0,1$), sendo θ_H em soluções de H_2SO_4 maiores que em soluções de NaOH. Contudo, Blundy e Schreier⁴⁹ observaram em H_2SO_4 , que o fluxo de permeação cresce linearmente com o logarítmo da corrente de deposição de hidrogênio, o que caracteriza uma adsorção do tipo Temkin com alto θ_H . Para uma adsorção de Langmuir, o fluxo de hidrogênio que permeia a membrana cresceria linearmente com a raiz quadrada da corrente de hidrogenação ou, da pressão parcial de hidrogênio atuando sobre o eletrólito⁴⁸. Diferentes θ_H em H_2SO_4 e NaOH a uma mesma densidade de corrente seriam devidos aos diferentes mecanismos de recombinação⁴⁶, ou ao fato que em NaOH os sítios disponíveis para a adsorção de hidrogênio sofrerem também competição por dipolos H_2O e íons OH^- e Na^+ ⁴⁹.

Karpenko e Vasilenko⁵⁰ mencionam que a presença de cloretos diminui a absorção de hidrogênio pelo ferro. Saito et alii⁵¹ observaram na hidrogenação a partir de soluções de H_2SO_4 ,

que a influência de halogenetos na diminuição da deposição e penetração de hidrogênio se dá na ordem $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Verificaram porém, que H_2S borbulhado na solução cataliza a deposição e penetração de hidrogênio, sendo a penetração de hidrogênio muito dependente da concentração de H_2S . O efeito dos halogenetos seria devido a sua força de adsorção no ferro (na ordem $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$) que é maior que a dos íons SO_4^{-2} e HSO_4^- . Observaram ainda que a fração de hidrogênio depositado que chega a ser absorvida pelo ferro é maior na polarização anódica, onde uma nova superfície é gerada continuamente, do que na polarização catódica.

Gases dissolvidos no eletrólito também podem influenciar a adsorção de hidrogênio. Riecke⁵² verificou que o borbulhamento de CO_2 aumenta θ_{H} e o de O_2 diminui-o, provavelmente devido à reação:



porém a simples adsorção do oxigênio sobre o ferro, que possui uma energia de adsorção da ordem da deformação do óxido⁵⁸, poderia diminuir θ_{H} por bloqueamento dos sítios disponíveis para a adsorção de hidrogênio⁵³.

O aumento na intensidade de agitação do eletrólito diminui θ_{H} por diminuir a concentração de H_2 nas vizinhanças do eletrodo, favorecendo a reação de Tafel no sentido⁵²:



e o aumento da pressão parcial de H_2 atuando sobre o eletrólito aumenta θ_{H} por inibir a reação de Tafel⁴⁹. As duas variáveis atuando conjuntamente podem se neutralizar. Isto ocorre quando um aumento da pressão hidrostática aumenta p_{H_2} sobre o ferro, mas é contrabalanceado pela remoção do H_2 gasoso da superfície pela agitação, dissolvendo-se no eletrólito⁴⁹.

A importância do conhecimento das variáveis que gover-

nam θ_H é que, por estar θ_H em equilíbrio com a atividade de hidrogênio logo abaixo da superfície do metal, será este o fator determinante da corrente de permeação de hidrogênio após atingido um estado estacionário de difusão na membrana.

2.5.4 Mecanismos de Difusão

Os coeficientes de difusão de hidrogênio medidos à temperatura ambiente citados pela bibliografia apresentam uma grande discrepância entre si⁵⁴, havendo inclusive relatos freqüentes de D variando com a concentração de hidrogênio^{55,56,57,58}. Por outro lado, valores de D medidos para temperaturas altas ($T > 250^\circ\text{C}$) quando extrapolados para a temperatura ambiente, são superiores aos valores obtidos experimentalmente³⁴. Estas anomalias são normalmente explicadas pela presença de "armadilhas" no material, que aprisionam o hidrogênio em concentrações superiores às existentes na rede cristalina. São exemplos de armadilhas defeitos cristalinos tais como contornos de grão, discordâncias, interfaces entre matriz e inclusões e outros locais onde a energia de interação com o hidrogênio é maior do que entre o hidrogênio e os espaços intersticiais da rede cristalina.

Costuma-se diferenciar o coeficiente de difusão intersticial D_i , do coeficiente de difusão aparente D_{ap} , que engloba o efeito das armadilhas do material. Mc'Nabb e Foster⁵⁹ desenvolveram em 1963 as seguintes equações relacionando D_i e D_{ap} e envolvendo as reações de hidrogênio com armadilhas:

$$\frac{D_i}{D_{ap}} = 1 + \frac{k}{p} \cdot N_a \quad (6)$$

$$\frac{dn}{dt} = kp \cdot C(1-n) - p \cdot n$$

onde: k e p são as taxas de captura e liberação de hidrogênio das armadilhas, N_a , a densidade de armadilhas, n , a fração de armadilhas ocupadas por hidrogênio no tempo t e C , a concentra-

ção de hidrogênio na rede cristalina. O desenvolvimento de Mc'Nabb-Foster é somente aplicável a um sistema contendo armadilhas com uma única energia de interação característica (i.e., p e k sendo constantes aplicáveis a todas as armadilhas existentes no material). Cabe observar, que com o aumento de temperatura, a energia de interação das armadilhas com o hidrogênio tende a tornar-se desprezível comparada à energia cinética disponível na rede cristalina, desaparecendo o efeito das armadilhas.

Em um sistema contendo diferentes tipos de armadilhas pode-se classificá-las, quanto a sua energia de interação, da seguinte forma²⁶:

- armadilhas reversíveis; são aquelas nas quais o hidrogênio tem curto tempo de residência na temperatura de interesse e equivalente baixa energia de interação;

- armadilhas irreversíveis; são aquelas com ínfima taxa de liberação de hidrogênio e alta energia de interação.

A energia de interação com o hidrogênio e a natureza de algumas armadilhas já foram calculadas ou determinadas experimentalmente. Pressouyre²⁸ apresenta uma relação de armadilhas cujas energias de interação foram determinadas por outros autores. Segundo esta relação são exemplos de armadilhas irreversíveis no ferro as interfaces entre matriz e partículas de carbonetos e de sulfetos (0,8 - 0,98 eV) e elementos dissolvidos neste metal como o oxigênio, estrôncio, cálcio e potássio (0,71 - 1,34 eV). São reversíveis: as discordâncias (0,25 - 0,31 eV), contornos de grão (0,27 eV) e átomos substitucionais como o níquel (0,083eV), cromo (0,10 eV), manganês (0,09 eV), vanádio (0,16 eV) e titânio (0,27 eV). Os valores entre parênteses se referem a energias de interação com hidrogênio e, mesmo sendo aproximados, bastam para definir a natureza da armadilha.

Iino^{60,61} simulou matematicamente a difusão através de uma membrana contendo armadilhas com diferentes energias de inte

ração, chegando às seguintes conclusões quanto à corrente de permeação em função do tempo:

- em um sistema contendo apenas um tipo de armadilhas, quanto mais irreversíveis forem estas, tanto maior será a tendência a haver platôs intermediários na corrente de permeação, com D_{ap} diminuindo durante a sequência de permeação;

- em concentrações de hidrogênio altas ou pequenas densidades de armadilhas irreversíveis à difusão se comporta como se não houvessem armadilhas;

- em um material contendo armadilhas reversíveis e irreversíveis, ou com valores intermediários de concentração de hidrogênio e energia de interação, D_{ap} diminui durante a permeação, podendo haver platôs intermediários na permeação em função do tempo.

Comparando curvas experimentais de permeação com as simulações de Iino podemos obter um perfil do tipo de armadilhas existentes no material.

2.6 ASPECTOS FRACTOMECÂNICOS

A característica mais exigida em materiais sujeitos a fortes solicitações mecânicas é sua resistência à fratura. Pode-se dividir os processos que ocasionam a fratura em duas partes: a, o surgimento e b, o crescimento de uma trinca⁶². O uso de corpos-de-prova pré-trincados em ensaios fractomecânicos elimina as incertezas quanto às tensões necessárias à nucleação da trinca, a qual depende muito de heterogeneidades do material, e possibilita uma análise das tensões atuantes na região por onde avança a trinca⁶².

As formas de solicitação mecânica aplicadas a um espécime trincado podem ser classificadas em três tipos básicos quanto ao modo de deformação no vértice da trinca:

- a) Modo I, de abertura
- b) Modo II, de cisalhamento
- c) Modo III, de torção,

sendo K_I , K_{II} e K_{III} os respectivos fatores de intensidade de tensão^{62,63,64,65}. O parâmetro K (I, II e III) descreve a intensificação do campo de tensões na zona próxima ao vértice de uma trinca e é função da taxa de liberação de energia de deformação G por incremento na extensão da trinca^{62,65}.

Cumprе também definir os conceitos de Estado Plano de Tensões EPT e Estado Plano de Deformações EPD (estado biaxial e triaxial de tensões respectivamente), aos quais pode estar sujeita a região fortemente tensionada do vértice da trinca. No EPT não existe limitação ao escoamento de material na direção z da espessura do corpo-de-prova e a tensão nesta direção σ_z será portanto nula. No EPD todavia, devido a um impedimento espacial das deformações na direção da espessura do CP, surge σ_z , além das outras duas tensões normais, σ_y , perpendicular ao plano da trinca e σ_x , paralela ao plano da trinca^{62,65} (figura 1).

Para um corpo trincado carregado segundo o modo de abertura, o campo de tensões nas vizinhanças do vértice de uma trinca com raio de curvatura $\rho = 0$ é descrito analiticamente através das equações de Sneddon ou Irwin-Williams^{62,64,65}:

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \begin{bmatrix} 1 - \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{3}{2} \theta \\ 1 + \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{3}{2} \theta \\ \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \cos \frac{3}{2} \theta \end{bmatrix} \quad (8a)$$

sendo σ_x e σ_y as tensões normais nas direções x e y , τ_{xy} a tensão de cisalhamento no plano perpendicular a x na direção y e r e θ as coordenadas polares do volume elementar onde atuam as tensões. Para o EPD ocorre ainda a componente:

$$\sigma_z = \nu(\sigma_x + \sigma_y), \nu = \text{módulo de Poisson} \quad (8b)$$

No plano da trinca, também chamado ligamento, a equação (8a) se reduz a:

$$\sigma_x = \sigma_y = K_I / \sqrt{2\pi r} \quad (8c)$$

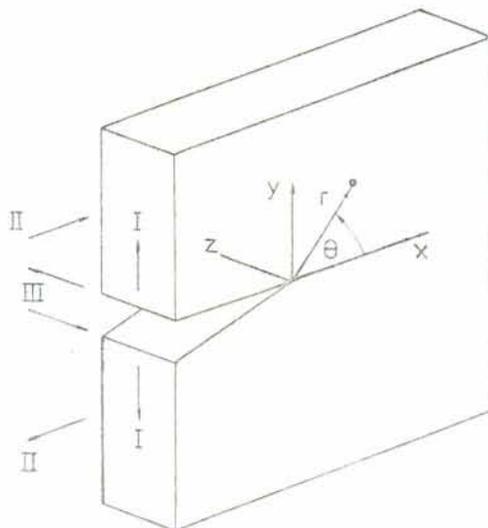


FIGURA 1: Definição das coordenadas do campo de tensões

A equação de Sneddon é quantitativamente exata apenas nas regiões tensionadas elasticamente. Para valores pequenos de r , isto é, para locais muito próximos ao vértice da trinca, devido ao escoamento de material em função das fortes tensões ali existentes, ocorre a formação de uma zona plástica; adquirindo também o vértice da trinca um raio de curvatura ρ maior do que zero^{62,64,65}. As tensões serão, portanto, no interior da zona plástica, inferiores aos valores preditos pela equação (8). Em EPT, caso o material não possua alto grau de encruamento, as tensões não excederão em muito a tensão de escoamento do material σ_e . Atuando porém um EPD as tensões normais atingirão o valor máximo no interior da zona plástica de aproximadamente $3,5\sigma_e$. Para valores maiores de r as tensões seguirão novamente as equações de Sneddon⁶⁶.

O estado de tensões atuante no vértice da trinca é função da espessura do CP, da carga aplicada e de σ_e Tensão de Escoramento do material, mais precisamente, da relação tamanho da zona plástica/espessura do CP.

Schwalbe⁶² classifica as condições da trinca quanto ao estado de tensões da seguinte forma: no Modo B atua ao longo de toda a espessura um EPT, caracterizando-se por uma maior zona plástica e por resultar em fratura cisalhante a $\pm 45^\circ$ com a direção da carga aplicada. Nestas condições de ensaio, a resistência à fratura, K_C , é maior do que nos estados descritos a seguir, pois, mais energia é gasta na deformação para que haja a fratura. Aumentando-se a espessura do CP atuará um Modo Misto, encontrando-se o interior do CP em EPD e regiões próximas à superfície ainda em EPT. Neste modo, a fratura resultante é plana e perpendicular à carga atuante no interior, porém, apresenta porções dúteis evidenciadas pela presença de bordas de cisalhamento (em inglês *shear lips*) junto à superfície. A penetração a partir da superfície da zona em EPT e as bordas cisalhantes tornam-se menores com o incremento da espessura do CP. Da mesma forma, diminui K_C . No Modo A, o CP encontra-se predominantemente em EPD, atingindo K_C um valor mínimo independente da espessura e característico do material, K_{Ic} (em inglês "plane strain fracture toughness"). Por falta de nomenclatura adequada na língua portuguesa, se entenderá em citações posteriores K_{Ic} como Resistência à Fratura.

Em ensaios fractomecânicos é extremamente desejável que a pré-trinca, normalmente feita por fadiga, e a subsequente trinca sob as condições de ensaio permaneçam no plano mediano do CP, também chamado ligamento. Desta forma, ficam facilitadas as medições de velocidade de avanço e K_I . Segundo Gilman⁶⁷ em espécimes monocristalinos existe um gradiente orientado de energia superficial que mantém a trinca em um plano de clivagem. Contudo em materiais isotrópicos e na maioria dos materiais policristali

nos as trincas tendem a propagar-se perpendicularmente à direção de máxima tensão, abandonando o plano do ligamento e rompendo os braços do corpo-de-prova (em inglês "arm breakoff").

Este desvio da trinca ocorre principalmente em corpos-de-prova longos, nos quais, devido à rigidez do ligamento, a flexão dos braços do CP ocasionam um forte aumento em σ_x , tornando-se esta muito maior do que a tensão perpendicular ao plano do ligamento, σ_y , conforme demonstrado por Ripling et alii⁶⁸.

Berry em 1963⁶⁹, estudando energias superficiais em cristais, introduziu o uso de CPs com entalhes laterais (side grooves, em inglês). A presença de entalhes laterais aumenta a relação σ_y/σ_x favorecendo a propagação da trinca na direção longitudinal (direção x) do CP⁶⁸. A profundidade mínima dos entalhes necessária à manutenção da trinca no plano desejado é função da anisotropia do material e geometria do CP. O entalhamento lateral também promove o EPD no ligamento, reduzindo-se, assim, as dimensões da zona plástica⁶⁸.

O corpo-de-prova CT (do inglês "compact tension probe") cuja geometria é apresentada na figura 2, foi desenvolvido em 1964 por Manjoine⁷⁰. Neste corpo fractomecânico, K_I é descrito a través da seguinte equação:

$$K_I = \frac{F \cdot \sqrt{l}}{d \cdot B} \left[29,6 - 185,5 \left(\frac{l}{B} \right) + 655,7 \left(\frac{l}{B} \right)^2 - 1017 \left(\frac{l}{B} \right)^3 + 638,9 \left(\frac{l}{B} \right)^4 \right]$$

(9)

apresentando uma incerteza de $\pm 0,5\%$ em K_I para o intervalo $0,2 \leq l/B \leq 1$ ⁶². Na equação (9) deve-se utilizar para "l" o valor efetivo do tamanho de trinca, " l_{ef} ". Caso o tamanho de trinca se ja medido em seu valor real, "l", como por exemplo, através de observação ótica, deverá ser este então corrigido com o diâmetro da zona plástica, " ω "⁶². Segundo Schwalbe⁶², " ω " pode ser aproximadamente calculado em condições de EPD através de:

$$\omega = \left(\frac{K_I}{\sigma_e} \right)^2 \frac{(1 - 2\nu)^2}{\pi} \quad (10)$$

e o tamanho efetivo de trinca por:

$$\ell_{ef} = \ell + \frac{\omega}{2}, \text{ ou } \ell_{ef} = \ell + \left(\frac{K_I}{\sigma_e} \right)^2 \frac{(1 - 2\nu)^2}{2\pi} \quad (11)$$

A norma americana ASTM E399-78⁷¹ recomenda para a determinação de K_{Ic} em uma geometria genérica de CP, que a seguinte equação seja obedecida:

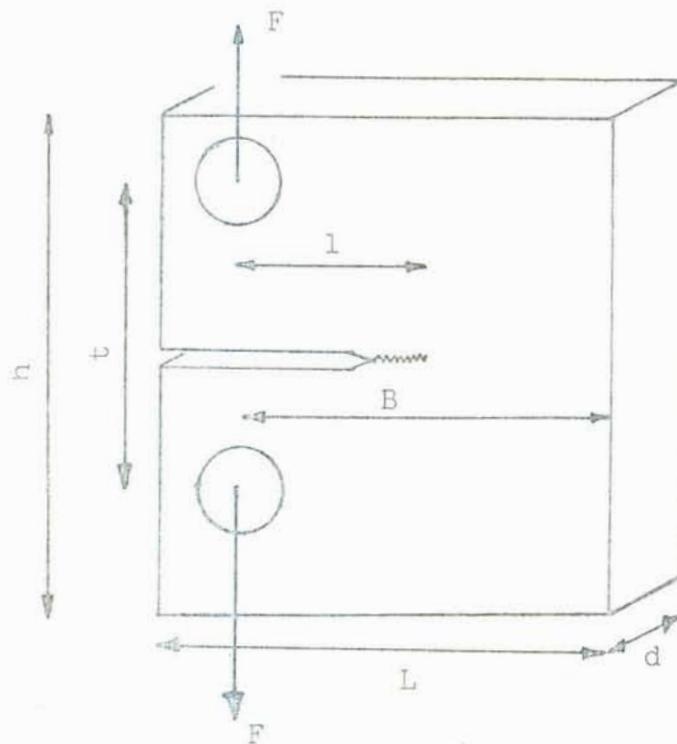
$$d \geq 2,5 \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_e} \right)^2 \quad (12)$$

de forma a se estabelecer um estado predominantemente plano de deformações e comportamento linear elástico do CP. Schwalbe⁶² ainda recomenda para a geometria específica do CT as seguintes dimensões mínimas do espécime:

$$B - \ell \geq \frac{4}{\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_e} \right) \quad (13)$$

Com a introdução de entalhes laterais a equação (9) deve ser multiplicada pelo fator de correção $\sqrt{d/d_n}$ ⁷², sendo d_n a espessura da secção entalhada. É obtida assim a seguinte expressão final de K_I :

$$K_I = \frac{F}{\sqrt{G \cdot W_n \cdot B}} \left[29,5 \left(\frac{\ell}{B} \right)^{0,5} - 185,5 \left(\frac{\ell}{B} \right)^{1,5} + 655,7 \left(\frac{\ell}{B} \right)^{2,5} \dots \right. \\ \left. - 1017 \left(\frac{\ell}{B} \right)^{3,5} + 638,9 \left(\frac{\ell}{B} \right)^{4,5} \right] \quad (14)$$



Relação entre as dimen-
sões:

$$d \geq 2,5C$$

$$B \geq 5C$$

$$h \geq 6C$$

$$t \geq 2,75C$$

$$L/\sigma_e \geq 0,58C^2$$

$$C = \left(\frac{K_I}{\sigma_e} \right)$$

FIGURA 2: Geometria e definição dos
parâmetros do corpo-de-
-prova CT de Manjoine

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Como material de estudo foi escolhido o aço de baixa liga "90MnV8" descrito pela norma alemã DIN 17006 como material de nº 1.2842, adquirido em barras de secção 15 x 70mm.

Este aço é usado na indústria principalmente em ferramentas de corte e possui qualidades compatíveis com as necessárias ao presente trabalho:

- sensibilidade à fragilização por hidrogênio;
- excelente usinabilidade (no estado recozido);
- baixo preço, pois para testes de orientação fracto-mecânica é necessária grande quantidade de material.

No estado temperado apresenta valores de dureza superiores a 65RC com excelente penetração, havendo inclusive relato de endurecimento uniforme em peças de espessuras superiores a 40mm⁷³.

A composição química do "90MnV8", assim como suas propriedades mecânicas determinadas em trabalho anterior a este⁷⁴, são apresentadas nas tabelas 1 e 2 respectivamente. Em seu estado de recebimento o aço se apresenta recozido e esferoidizado (figura 3) com carbonetos globulares uniformemente dispersos em matriz ferrítica. O tamanho do grão ferrítico se situa em torno de 15µm.

O material foi submetido ao seguinte tratamento térmico: austenitização por 1 hora de aquecimento, em forno de mufla a 820°C; têmpera em água ou em óleo aquecido a 200°C e revenimento por 1 hora em forno de mufla em temperaturas entre 200°C e 400°C, dependendo da dureza final desejada.

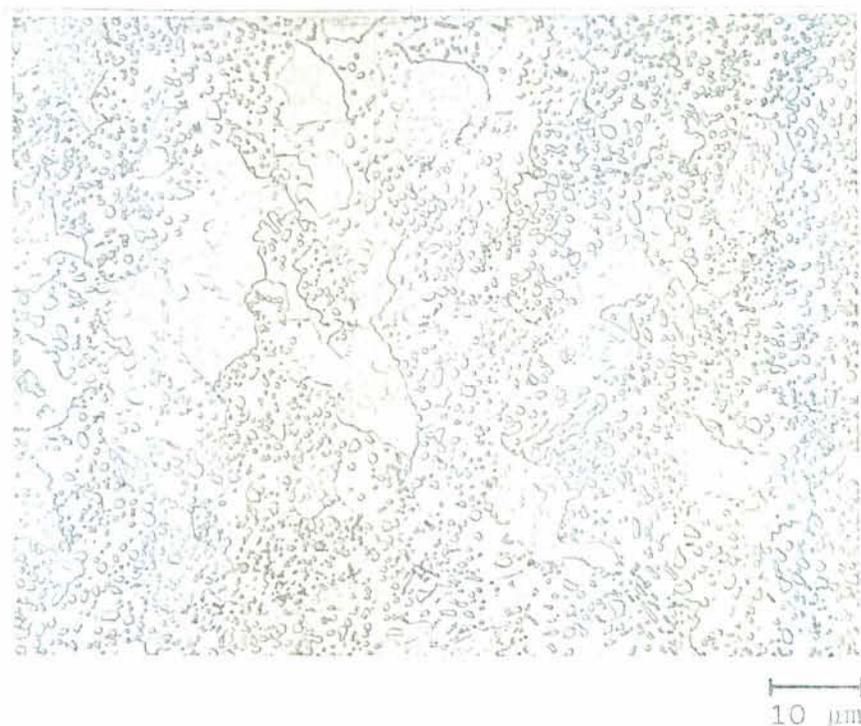


FIGURA 3: Micrografia do aço 90MnV8 como recebido
Ataque: nital 2%

TABELA 1: Composição química dos materiais utilizados
(expressas em percentual peso)

	C	Mn	Cr	Si	V	P	S	Fe
90MnV8	0,89	2,06	0,32	0,24	0,08	0,014	0,008	Restante
ferro ARHCO	0,001	0,002	-	0,020	-	0,050	0,022	Restante

TABELA 2: Propriedades mecânicas do aço "90MnV8" para diferentes durezas

Dureza Rockwell	Limite de Escoamento (MPa)	Resistência à Fratura (MPa.m ^{1/2})
50	1.530	27
60	1.890	21
65	2.450	19

Módulo de Elasticidade (Young) $E = 200,3 \pm 2,0 \text{ GPa}$

Módulo de Cizalhamento $G = 78,4 \pm 0,06 \text{ GPa}$

Número de Poisson $\nu = 0,28 \pm 0,01$

Para fins de comparação, os testes de permeação também foram realizados em ferro ARMCO, cuja composição química é apresentada na tabela 1. O material foi estudado em dois estados: recozido 1 hora a 800°C e trabalhado a frio com 50% de redução de espessura.

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica da marca Merck, com exceção do diamino-dinitrito de paládio II, empregado na paladinização das amostras, o qual foi da marca Vetron. O nitrogênio gasoso empregado foi ultrapuro (99,99% N₂).

3.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

3.2.1 Corpos-de-Prova Para os Testes de Permeação

As amostras foram cortadas nas dimensões 60 x 20 x 1mm e, após tratadas termicamente (ver item 3.1), foram lixadas até a lixa de granulometria 1200 mesh, polidas com alumina 1µm e desengraxadas com acetona em banho de ultra-som. A espessura final da amostra foi então medida para o cálculo posterior dos coeficientes de difusão, situando-se entre 0,96 e 0,98mm.

Finalmente, uma fina camada de paládio de aproximadamente 0,6µm foi depositada eletroliticamente em um lado das amostras. Para isto foi utilizada uma solução de diamino-dinitrito

de paládio II segundo Hedrich e Raub⁷⁵. A aplicação deste método galvânico está muito bem descrita por Driver⁷⁶. O banho de eletrodeposição constitui-se da seguinte solução em água destilada:



com adição de amônia para ajuste do pH entre 8 e 10. A recomendação de Driver de uma ativação anódica em 0,5M H_2SO_4 a 5mA/cm^2 não foi seguida, pois resultou em depósitos não aderentes no aço "90MnV8". Ao invés disso, imediatamente após o polimento com alumina, procedeu-se à eletrodeposição com densidade de corrente inicial de 20mA/cm^2 por 30seg, reduzindo-se então, a corrente linearmente de $0,5\text{mA/cm}^2$.seg até 5mA/cm^2 , com subsequente deposição por mais 18min neste valor de corrente. A deposição foi feita à temperatura ambiente.

A ausência de poros na camada de paládio pode então ser verificada submergindo-se a amostra numa solução aquosa 0,2M em $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e 0,0025M em KCl. Se houvesse ferro exposto este seria atacado, revelando a presença de poros pela formação de pontos azuis resultantes da reação entre íons ferrosos e ferrocianeto⁷⁶.

A secção da amostra com a película depositada, evidenciada por mapeamento do paládio através de microsonda é mostrada na micrografia em microscópio eletrônico de varredura da figura 4.

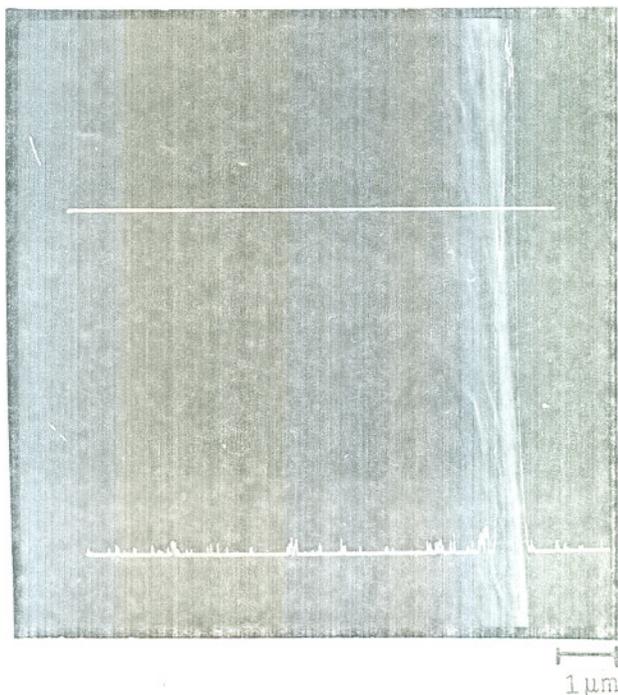


FIGURA 4: Película depositada de paládio

3.2.2 Corpos-de-Prova Para Testes Fractomecânicos

Para os testes fractomecânicos foram utilizados corpos-de-prova CT ("compact tension"), cuja geometria é mostrada na figura 5. A fim de evitar trincas de tratamento térmico, optou-se por têmpera em óleo aquecido a 200°C. Com o mesmo objetivo, resolveu-se prolongar a pré-trinca até o valor final desejado somente após o tratamento térmico, diminuindo-se desta forma, o fator de entalhe.

A pré-trinca foi iniciada cortando-se 2mm do ligamento por eletroerosão e posteriormente por fadiga em uma máquina de teste de fadiga, da firma Rumul, até o valor final $l = 27\text{mm}$. Para um material de alta dureza, o intervalo de amplitudes do fator de intensidade de tensão ΔK_I , para velocidades de crescimento de trinca por fadiga a níveis controláveis, é muito estreito. Na preparação da pré-trinca de fadiga, verificou-se que esses valores de amplitude situam-se, para o "90MnV8" tratado termicamente em torno de $\Delta K_I = 3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. O tamanho da trinca foi observado através de uma lupa montada na máquina de fadiga.

A superfície oposta à pré-trinca, a qual sofreu posteriormente hidrogenação, foi lixada até a lixa de granulometria 1200 mesh, polida com alumina $1\mu\text{m}$ e desengraxada com acetona em banho de ultra-som.

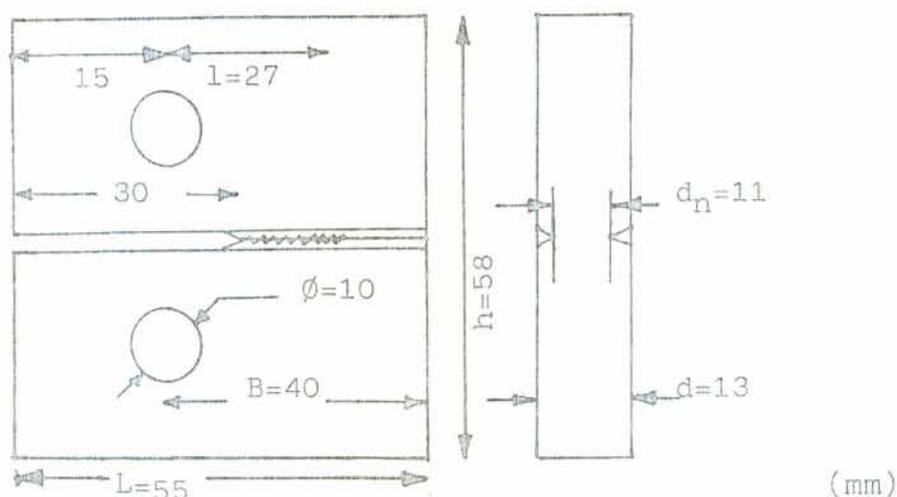


FIGURA 5: Corpo-de-Prova CT com entalhes laterais

3.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.3.1 Teste de Permeação de Hidrogênio

Para os estudos de permeação foi utilizada uma dupla célula eletrolítica de vidro, a qual é apresentada esquematicamente na figura 6. A célula possuía dois compartimentos, um catódico para a produção de hidrogênio e outro anódico, para sua extração. Uma membrana metálica, na qual se queria estudar a difusão de hidrogênio, separava ambos os lados da célula, sendo a superfície ativa desta membrana em contato com cada compartimento da célula, de $5,2\text{cm}^2$. A conexão dos compartimentos entre si e com a membrana era feita através de duas peças de Teflon com vedações "o-ring" e apertadas por quatro parafusos exteriores.

A membrana metálica atuou como eletrodo bipolar (ver ítem 2.5.1) sofrendo polarização potencioestática anódica em um lado e polarização galvanostática catódica no lado oposto, estando ainda a membrana ligada ao terra.

Para o circuito catódico utilizou-se um galvanostato-potenciostato marca Jaissle, modelo 1000 tdo com década de resistências acoplada e, para o circuito potenciostático anódico, um potenciostato Wenking LB75. O eletrodo de referência empregado neste último circuito foi o de sulfato de mercúrio II (Hg_2SO_4), com um potencial de equilíbrio de +650mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio; como ponte salina usou-se uma solução saturada de K_2SO_4 . Tanto o eletrodo de referência como os contra-eletrodos de platina estavam separados dos dois compartimentos de eletrólito através de diafragmas de vidro sinterizado.

O volume total da célula era de 1,5 litros. Como eletrólito atuou em ambos os compartimentos da célula uma solução aquosa 0,1N de NaOH, que foi mantida livre de oxigênio através de borbulhamento constante de nitrogênio na fase inicial do teste (descrita a seguir) e também em seu prosseguimento.

O método seguido neste trabalho é semelhante ao descrito por Riecke^{55,56}. Permanecendo o compartimento catódico vazio, era preenchido o anódico com eletrólito e o lado de extração da membrana, recoberto com paládio, sofria polarização potenciostática anódica com $E_A = +200\text{mV}$ (E_H). Desta maneira, procurou-se extrair o hidrogênio da amostra absorvido durante seu tratamento térmico e paladinização. Tal extração foi procedida até o estabelecimento de densidades de corrente inferiores a $0,1\mu\text{A}/\text{cm}^2$, o que geralmente era alcançado após 20h de polarização. O não atingimento de densidades de corrente desta ordem após 24h de polarização, evidenciava a presença de imperfeições na camada protetora de paládio sendo a amostra então, repaladinizada. A corrente final atingida na extração denominou-se de I_P , corrente de fundo.

Na figura 7 são apresentadas as diversas fases do processo experimental. É presumível, que o lado catódico não paladinizado da membrana, em contato com o eletrólito alcalino tenha apresentado a formação espontânea de filmes passivos. Com o obje

tivo de eliminar possíveis camadas de óxido na superfície metálica, as quais mascarariam as medições de difusão, e para atingir um equilíbrio dinâmico entre o hidrogênio preso a defeitos cristalinos do material e o dissolvido em interstícios⁵⁶, procedeu-se, em seqüência ao preenchimento do compartimento catódico com eletrólito, a uma polarização galvanostática catódica do lado de entrada do hidrogênio com uma densidade de corrente constante $i_c(0) = -3\text{mA/cm}^2$. Esta polarização catódica inicial denominou-se Curva Zero. Após um intervalo de tempo não inferior a 10 horas, estabeleceu-se um estado estacionário de difusão, atingindo, portanto, a corrente anódica de permeação medida um valor constante I_p . Nesta fase inicial do teste (Extração e Curva Zero), houve tempo suficiente para a eliminação do oxigênio dissolvido no eletrólito através do borbulhamento de nitrogênio de alta pureza.

A corrente anódica de permeação I_p foi grafada versus o tempo em um registrador Linseis Compensograph. Após atingir I_p o valor I_{p0} , relativo ao primeiro estado estacionário, a densidade de corrente catódica era elevada repentinamente ao valor $i_c(1) = -6\text{mA/cm}^2$ registrando-se a curva ascendente 1. Após atingido um novo estado estacionário de difusão ($I_p = I_p^\infty$), a densidade de corrente catódica era decrescida repentinamente ao valor $i_c(0)$, registrando-se, então, a curva de decaimento 1.

As curvas de ascensão e de decaimento foram repetidas várias vezes no mesmo corpo-de-prova. Os testes foram procedidos a 22°C, 40°C e 60°C, estando para isto a célula envolvida externamente por resistência elétrica de aquecimento, ligada a termostato que permite fixar a temperatura com flutuação inferior a 0,5°C. Para o controle de temperatura, foi introduzido na célula um termopar revestido com resina de silicone e ligado ao termostato.

Uma fotografia da célula e aparelhagem utilizadas no

teste de permeação pode ser vista na figura 8.

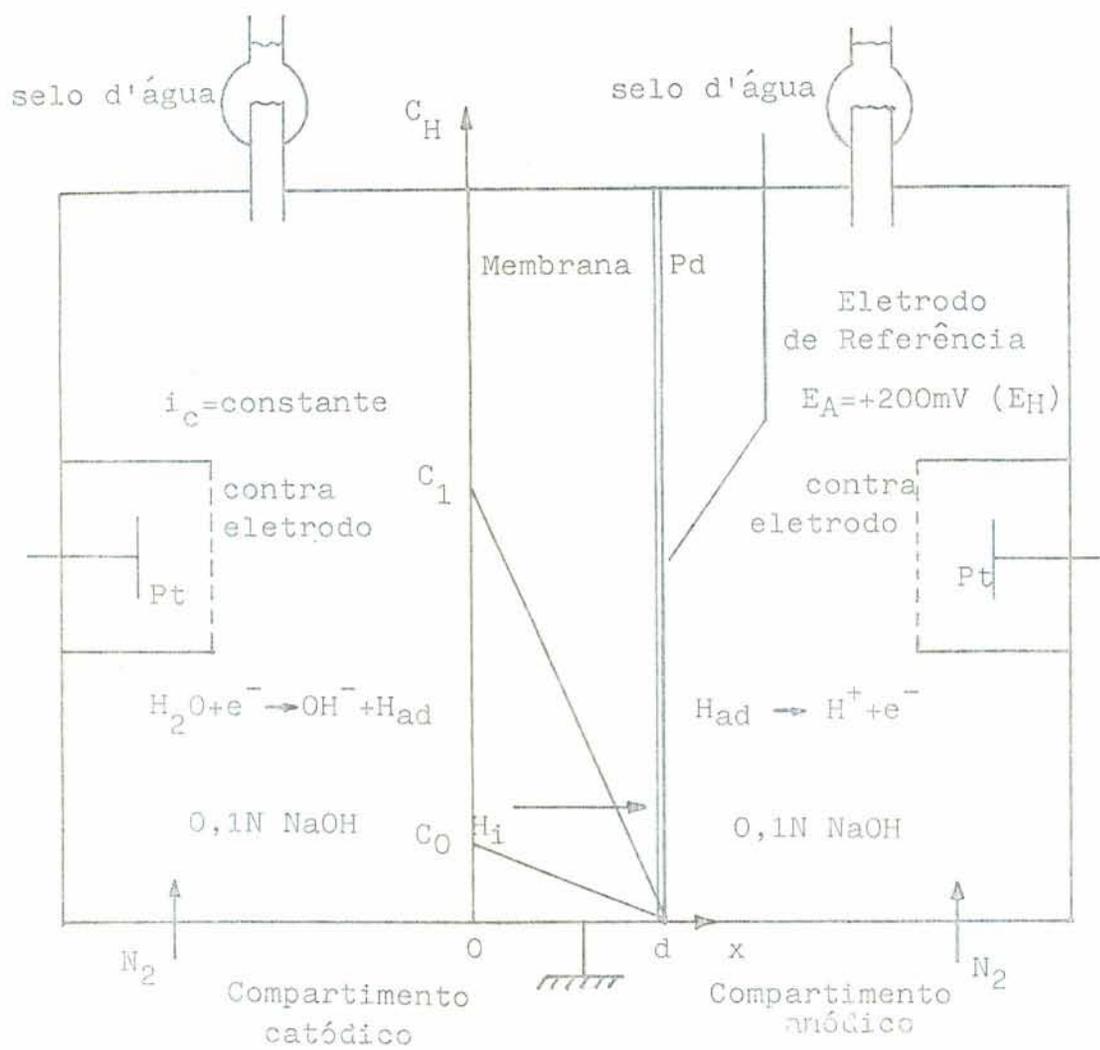


FIGURA 6: Representação esquemática da dupla célula eletrolítica

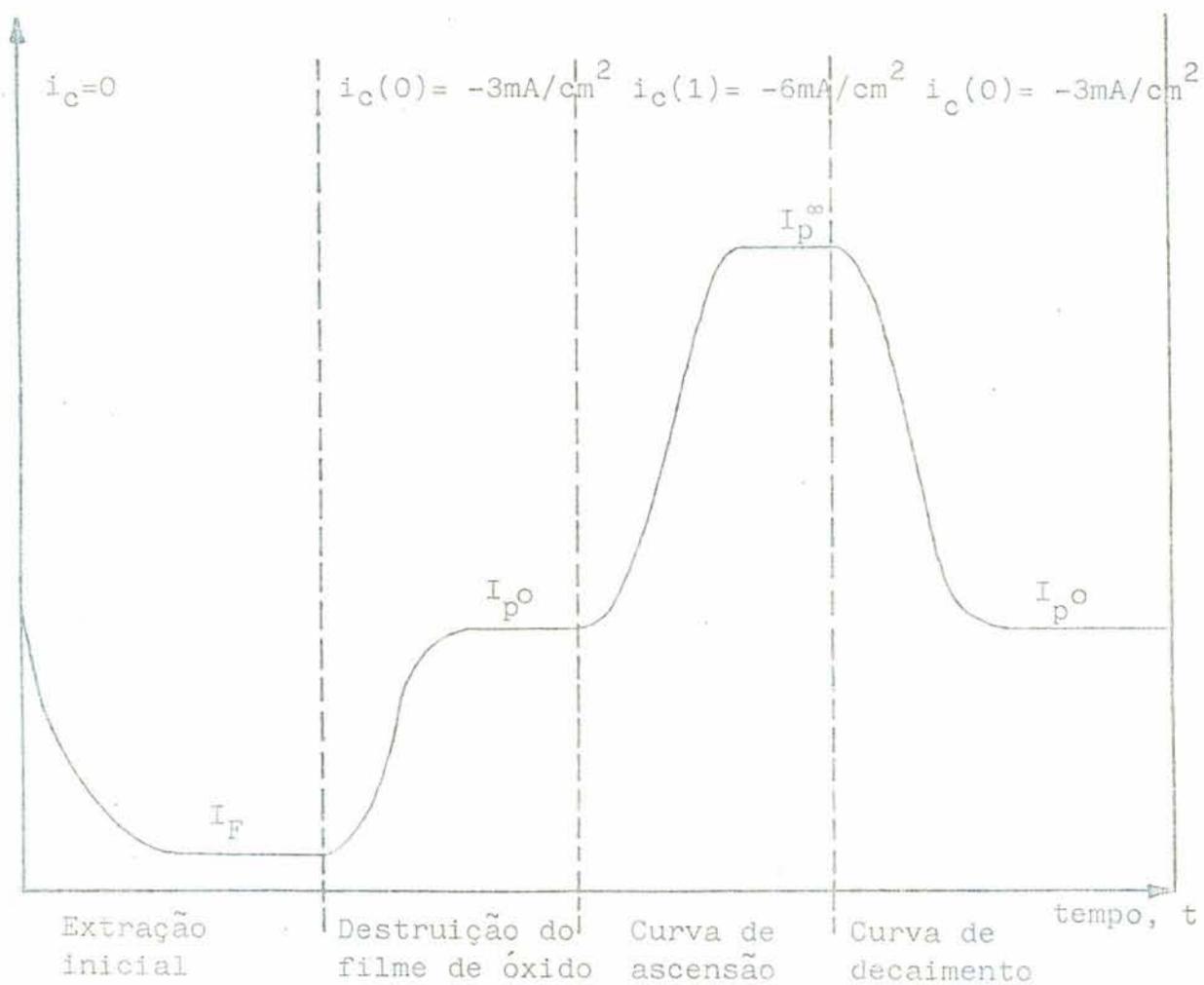


FIGURA 7: Esquema da seqüência experimental do Teste de Permeação

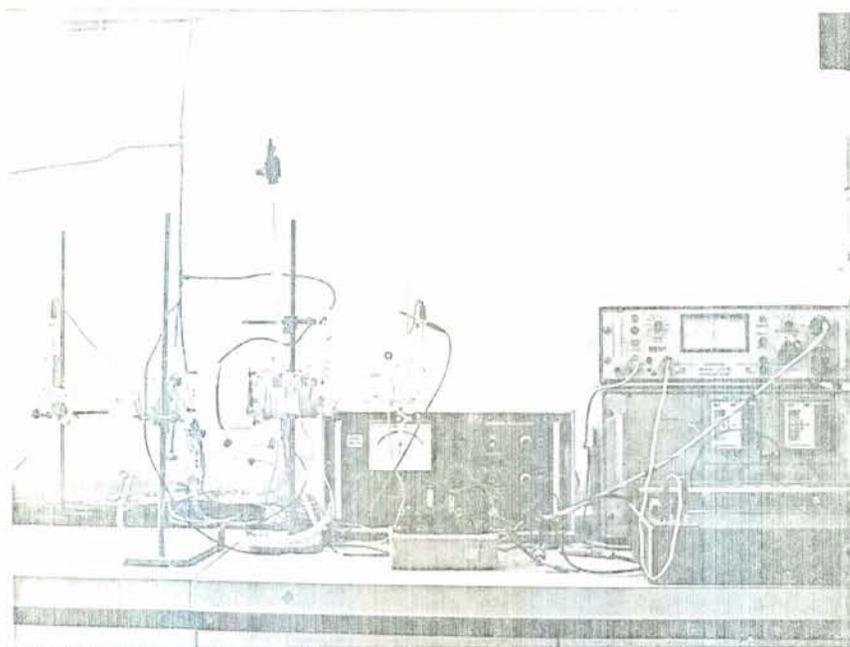


FIGURA 8: Fotografia da célula e aparelhagem para o Teste de Permeação

3.3.2 Teste Fractomecânico com Carregamento de Hidrogênio

Neste procedimento experimental um corpo-de-prova CT (geometria figura 5) foi solicitado mecanicamente por tração a carga constante e sofreu simultaneamente carregamento com hidrogênio produzido na superfície oposta à pré-trinca de fadiga.

Estando a pré-trinca livre de hidrogenação, tem-se a possibilidade de acompanhar matematicamente, através de equações de difusão, a concentração de hidrogênio dissolvido no aço que, tendo difundido através do corpo-de-prova, chega à região do vértice da pré-trinca.

No lado oposto à pré-trinca, foi adaptada com cola de silicone uma pequena célula eletrolítica. A célula foi confeccionada a partir de placas de acrílico de 3mm de espessura cortadas e coladas com clorofórmio. O volume da célula era de aproximadamente 100ml e sua montagem no corpo-de-prova é mostrada esquematicamente na figura 9.

O corpo-de-prova com a célula adaptada foi então monta

do numa máquina de tração por pesos, cuja fotografia é apresentada na figura 10. Um medidor indutivo de deslocamento foi adaptado entre o braço móvel superior e o corpo da máquina. A deformação do corpo-de-prova assim medida representa o avanço da trinca e foi acompanhada através de um registrador Linseis Compensograph.

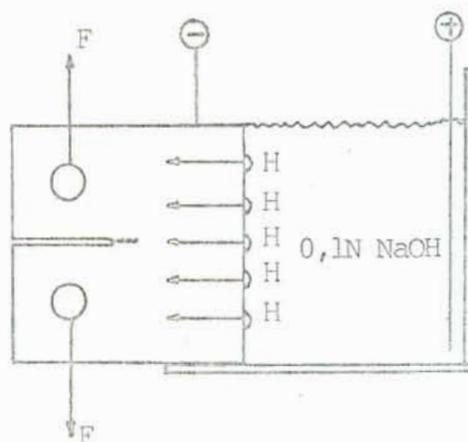


FIGURA 9: Representação esquemática da célula eletrolítica acoplada ao corpo-de-prova CT

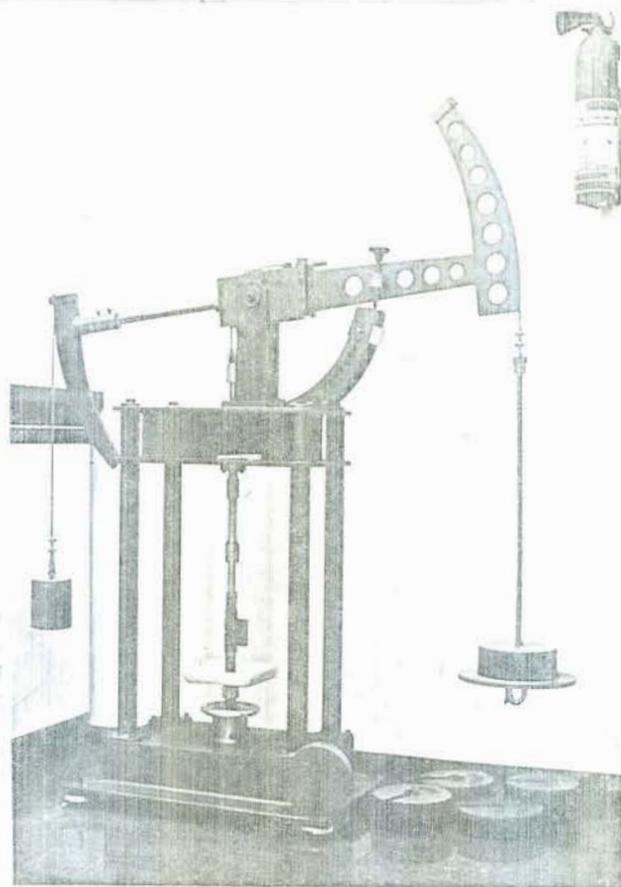


FIGURA 10: Máquina de tração a carga constante usada nos testes fractomecânicos

Os corpos-de-prova após montagem na máquina de tração eram solicitados mecanicamente sem a produção de hidrogênio, por 48h. Não se verificando neste período qualquer prolongamento da pré-trinca, introduzia-se na célula eletrolítica um contra-eletrodo de platina e solução 0,1N de NaOH. O corpo-de-prova era então polarizado catodicamente a temperatura ambiente por uma fonte de corrente com $i_c = -6\text{mA/cm}^2$, iniciando-se assim a hidrogenação. O tempo até haver prolongamento da pré-trinca era registrado e utilizado posteriormente para o cálculo de concentrações críticas de hidrogênio que, sob determinadas condições de tensão e dureza, causam o avanço de uma trinca.

Os testes foram feitos com o aço "90MnV8" nos estados de dureza 50RC, 55RC, 60RC e 65RC com cargas de tração, F, de 1200N e 2000N. Para diminuir o tempo de teste usou-se um tamanho grande de pré-trinca $l=27\text{mm}$. Desta forma, a distância a ser percorrida pelo hidrogênio até o vértice da trinca ($B - l$) era de 13mm.

A equação (14) aplicada à geometria do CT utilizado se reduz a: $K_I = 7.900.F$. Os dois valores de carga F empregados no teste representam, para um tamanho de trinca $l=27\text{mm}$, respectivamente, valores de K_I de $9,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e de $K_I = 15,8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. O tamanho de trinca l não foi corrigido com o raio da zona plástica $w/2$ pois este valor, segundo a equação (11), atinge nas condições de ensaio no máximo $3,2\mu\text{m}$.

3.4 TRATAMENTOS MATEMÁTICOS

3.4.1 Difusão de Hidrogênio no Teste de Permeação

Partindo-se da hipótese de que o coeficiente de difusão efetivo de hidrogênio D_{ap} (cm^2/s) permanece constante durante todo o prosseguimento do teste, a variação da concentração de hidrogênio "C" com o tempo "t" através de uma membrana de espessura "d" é descrita através da 2ª Lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad D \equiv D_i \quad (15)$$

onde x é a distância até a superfície de entrada do hidrogênio.

Valem, para o teste, as seguintes condições de contorno (figura 11):

$$t = 0 : 0 \leq x \leq d, \quad C = C_0 - \frac{C_0}{d} \cdot x \quad (16)$$

$$t > 0 : x = 0, C = C_1$$

$$x = d, C = 0$$

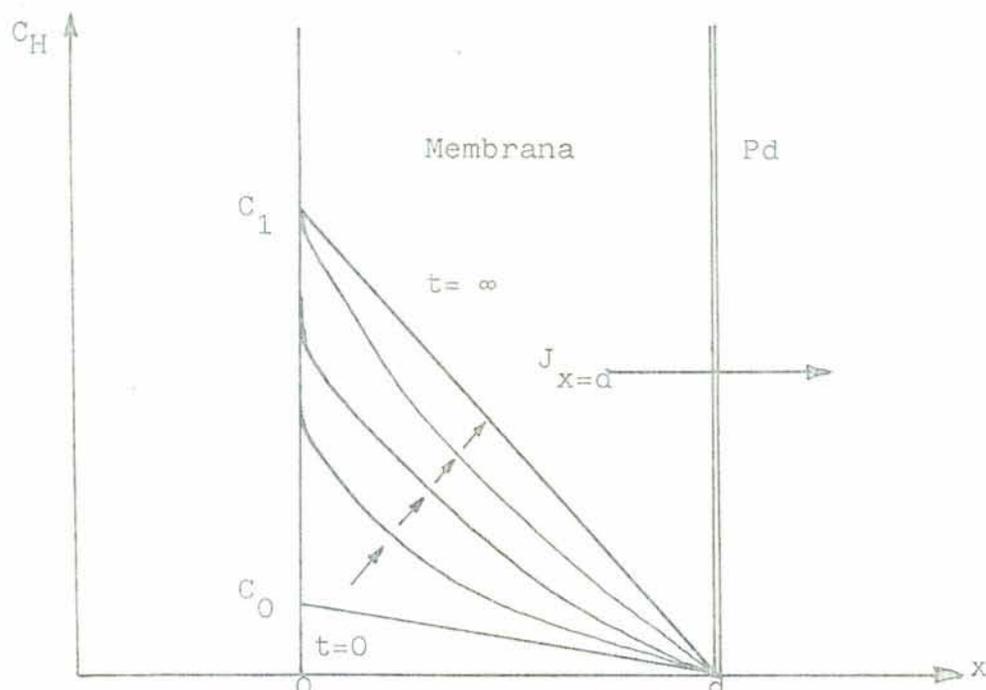


FIGURA 11: Concentração de hidrogênio na membrana

A solução da equação (15) sob as condições de contorno (16) fornece, combinada com a 1ª Lei de Fick, a seguinte equação⁷⁷:

$$J_{x=d} = -D \frac{dC}{dx} = \frac{DC_0}{d} + \frac{2D(C_1 - C_0)}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \cdot d^2}{4 \cdot D \cdot t} \right] \quad (17)$$

onde $J_{x=d}$ é o fluxo de hidrogênio que abandona a membrana. A va-

riação do fluxo será dada então por:

$$\Delta J_{x=d} = J_{\frac{t}{x=d}} - J_{\frac{o}{x=d}} = J_{\frac{t}{x=d}} - \frac{DC_o}{d} = \left[J_{\infty} - J_o \right] \frac{2 \cdot d}{\sqrt{\pi D t}}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[- \frac{(2n+1)^2 d^2}{4 \cdot D \cdot t} \right] \quad (18)$$

e a corrente de permeação normalizada \bar{I}_p

$$\bar{I}_p = \frac{I_p(t) - I_{p^o}}{I_{p^{\infty}} - I_{p^o}} = \frac{J(t) - J_o}{J_{\infty} - J_o} = \frac{2d}{\sqrt{\pi D \cdot t}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[- \frac{(2n+1) \cdot d^2}{4 \cdot D \cdot t} \right] \quad (19)$$

Uma boa aproximação é obtida interrompendo-se a série no 1º termo, resultando a seguinte equação⁵⁶:

$$\bar{I}_p = \frac{2 \cdot d}{\sqrt{\pi D t}} \cdot \exp(-d^2 / 4Dt) \quad (20)$$

O coeficiente de difusão pode ser obtido da representação gráfica da forma logarítmica da equação (20)⁷⁸:

$$\log \left[\bar{I}_p \cdot \sqrt{t} \right] = \frac{-d^2}{9,21 \cdot D \cdot t} + \text{constante} \quad (21)$$

A inclinação "m" desta reta fornece D:

$$m = -d^2 / 9,21 \cdot D \quad (22)$$

Em estado estacionário de difusão, a densidade de corrente de permeação i_p será descrita por:

$$i_p = \frac{I_p}{A} = F \cdot D \cdot \frac{C_o}{d} \quad (23)$$

onde A é a superfície da membrana e F, a constante de Faraday.

A atividade do hidrogênio dissolvido no material da membrana é definido por:

$$a_H = \frac{C_o}{C_{eq.}} \quad (24)$$

sendo $C_{eq.}$ (mol/cm^3) a concentração de hidrogênio na temperatura do teste em equilíbrio com 1 bar de H_2 e a atividade de hidrogênio será então⁵²:

$$a_H = \frac{d \cdot i_p}{C_{eq.} \cdot D \cdot F} \quad (25)$$

O cálculo de $C_{eq.}$ pode ser feito através da seguinte relação⁷⁹:

$$C_{eq.} (\text{mol/cm}^3) = 3,23 \cdot 10^{-4} \exp(-6,25/RT) \quad (26)$$

sendo aqui R a constante universal dos gases (kcal/mol.K) e T , a temperatura absoluta (K) em que é feito o teste de permeação.

3.4.2 Difusão de Hidrogênio no Corpo-de-Prova CT

No teste fractomecânico com carregamento simultâneo de hidrogênio a taxa de recobrimento de hidrogênio θ_H é mantida constante pela aplicação de uma densidade de corrente catódica $i_c = -6\text{mA/cm}^2$. Admitindo-se que nenhuma quantidade significativa de hidrogênio abandone o corpo-de-prova para o meio ambiente, difundindo através da camada de óxido de tratamento térmico, valem as seguintes condições de contorno (figura 12)⁴³:

$$t = 0 \quad , \quad 0 \leq x \leq L \quad : \quad C = C_o$$

$$t > 0 \quad , \quad x = 0 \quad : \quad C = C_1$$

$$x = L \quad : \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0$$

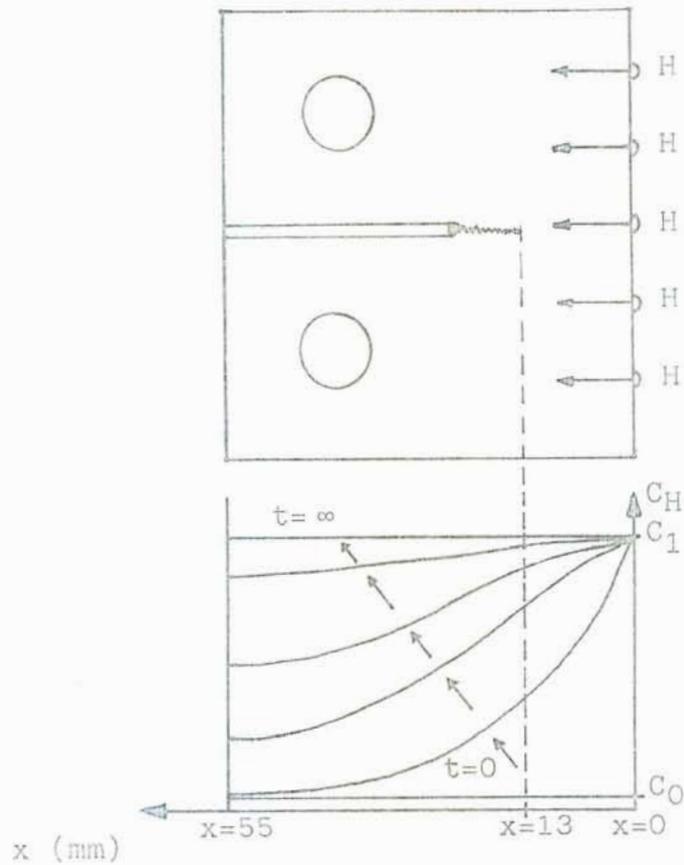


FIGURA 12: Variaco da concentrao de hidrogênio CH no teste fractomecnico

Nestas condioes de contorno, a concentrao de hidrogênio ser aproximada através da seguinte equao⁴³:

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \operatorname{sen} \left[\frac{(2n+1)\pi x}{2L} \right] \cdot \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D \cdot t}{4L^2} \right] \quad (28)$$

onde " C_0 " representa a concentrao inicial de hidrogênio no corpo-de-prova, absorvida possivelmente durante o tratamento térmico.

A concentrao de hidrogênio na superfície de entrada C_1 pode ser determinada através de medidas de permeao realiza-

das nas mesmas condições de temperatura e densidade de corrente catódica por equação semelhante à equação (25):

$$C_1 = \frac{d.i_p}{D.F} \quad (29)$$

Admitindo-se que a concentração inicial no corpo-de-prova CT " C_0 " é muito menor que $C(x,t)$ no tempo em que inicia o avanço da trinca, reduz-se o 1º termo da equação (28) a " $C(x,t) / C_1$ ", tornando-se possível através desta equação, o cálculo de concentrações de hidrogênio no vértice da trinca ($x = 13\text{mm}$).

Cabe ressaltar, que para os cálculos acima apresentados, não foi considerada a dependência da solubilidade de hidrogênio do campo de tensões mecânicas atuantes no corpo-de-prova CT durante os testes.

4 RESULTADOS

4.1 ASPECTOS DO TRATAMENTO TÉRMICO

No gráfico da figura 13 é apresentada a dependência da dureza final obtida em função da temperatura de 1h de revenimento após ter sido o "90MnV8" temperado em óleo aquecido a 200°C . A dureza, se plotada em valores de dureza Vickers 300g, cai quase linearmente com a temperatura de revenido. Não se verificou nenhuma diferença de dureza entre a superfície e o seio do corpo-de-prova CT de 13mm de espessura tratado termicamente.

Corpos-de-prova CT temperados em água apresentaram trincas de tratamento térmico conforme mostrado na figura 14. O mesmo não foi observado em corpos-de-prova temperados em óleo aquecido a 200°C .

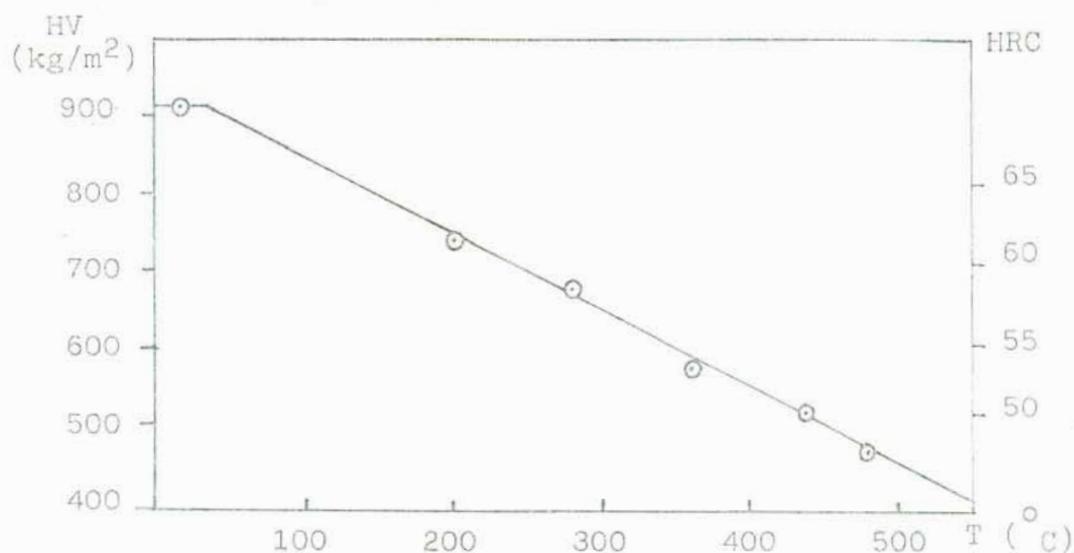


FIGURA 13: Relação entre a dureza final e a temperatura de 1 hora de revenimento, 90MnV8 - 1h200°C - têmpera em óleo 200°C

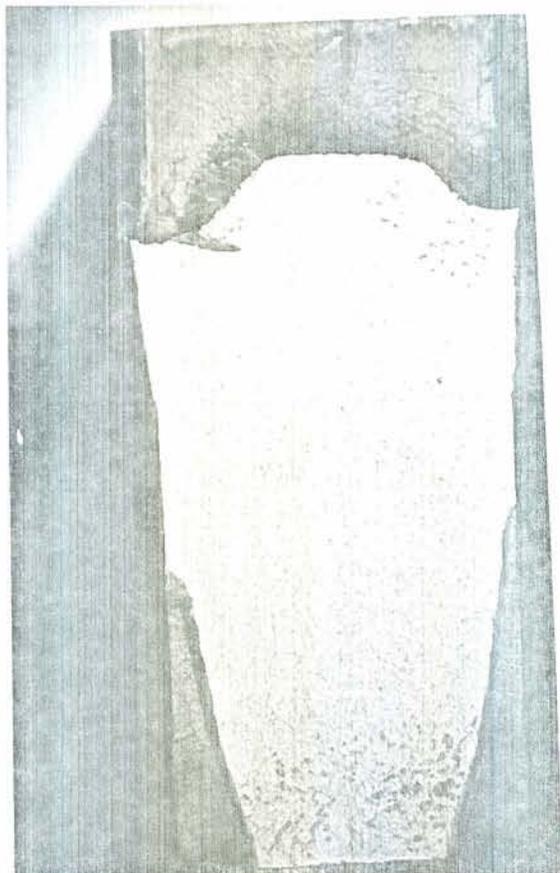


FIGURA 14-a

Aumento: 4,2x



trinca oxidada de
tratamento térmico

fraturado por
tração

FIGURA 14-b

Aumento: 12,5x

FIGURA 14: Trincas de tratamento térmico

Na figura 15 é mostrada a estrutura do aço 90MnV8 renido a baixa temperatura com a dureza final 65RC. Tanto nesta estrutura grosseira como na estrutura fina do aço revenido a mais alta temperatura com 55RC (figura 16) aparecem ainda carbonetos globulares que não foram totalmente dissolvidos pela austenitização a 820°C.



FIGURA 15: Microestrutura do aço "90MnV8" com dureza fina listra 65RC

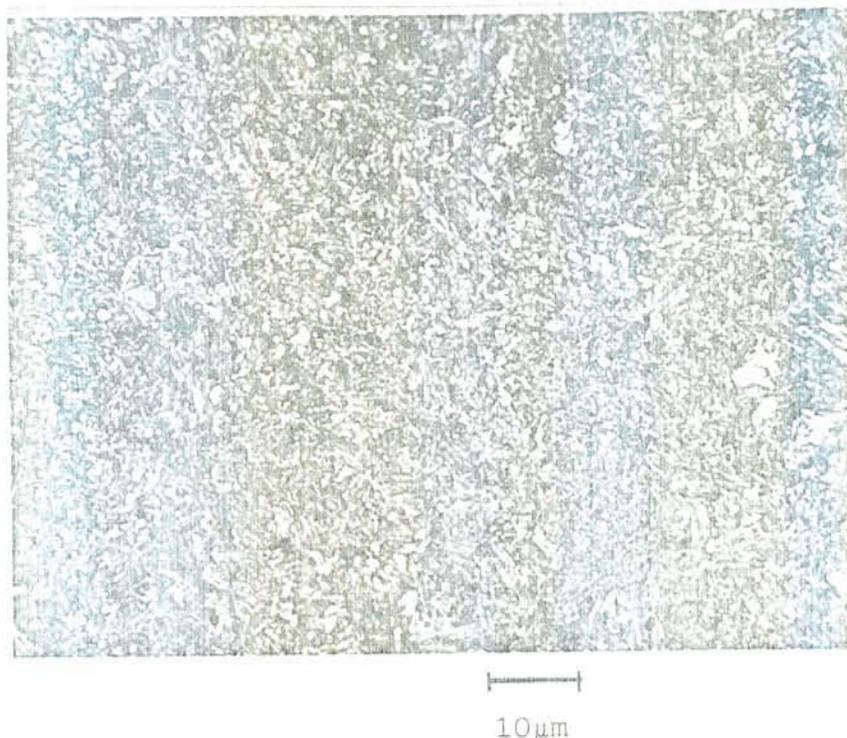


FIGURA 16: Microestrutura do aço "90MnV8" com dureza final 55RC

4.2 CURVAS DE POLARIZAÇÃO EM 0,1N NaOH

Para verificar o comportamento eletroquímico dos materiais de estudo nas condições do teste de eletropermeação, procederam-se primeiramente curvas de polarização quase potencioestáticas em solução eletrolítica 0,1N em NaOH, à temperatura ambiente. A curva obtida para o ferro pode ser vista na figura 17 e para o aço 90MnV8 recozido na figura 18. Partindo-se de um potencial catódico de -1500mV , o intervalo de potenciais foi varrido com uma velocidade de $83,3\mu\text{V/s}$ até um potencial anódico de $+800\text{mV}$, retornando-se então ao valor inicial (-1500mV). Observa-se nas curvas da figura 17 e 18, que, no intervalo de densidades de corrente a serem futuramente utilizadas nos testes de permeação ($-3\text{mA/cm}^2 \leq i \leq -6\text{mA/cm}^2$), as curvas obtidas no sentido catódico-anódico e as obtidas no sentido anódico-catódico praticamente se sobrepõe. Isto indica que camadas passivas formadas na região anódica são sensivelmente diminuídas pela aplicação prolongada de densidades de corrente no intervalo $-3\text{mA/cm}^2 \leq i \leq -6\text{mA/cm}^2$. Não se espera, portanto, encontrar na superfície polari

zada catodicamente das membranas de permeação, camadas de óxido, que venham influir nos coeficientes de difusão a serem medidos (ver ítem 3.3.1).

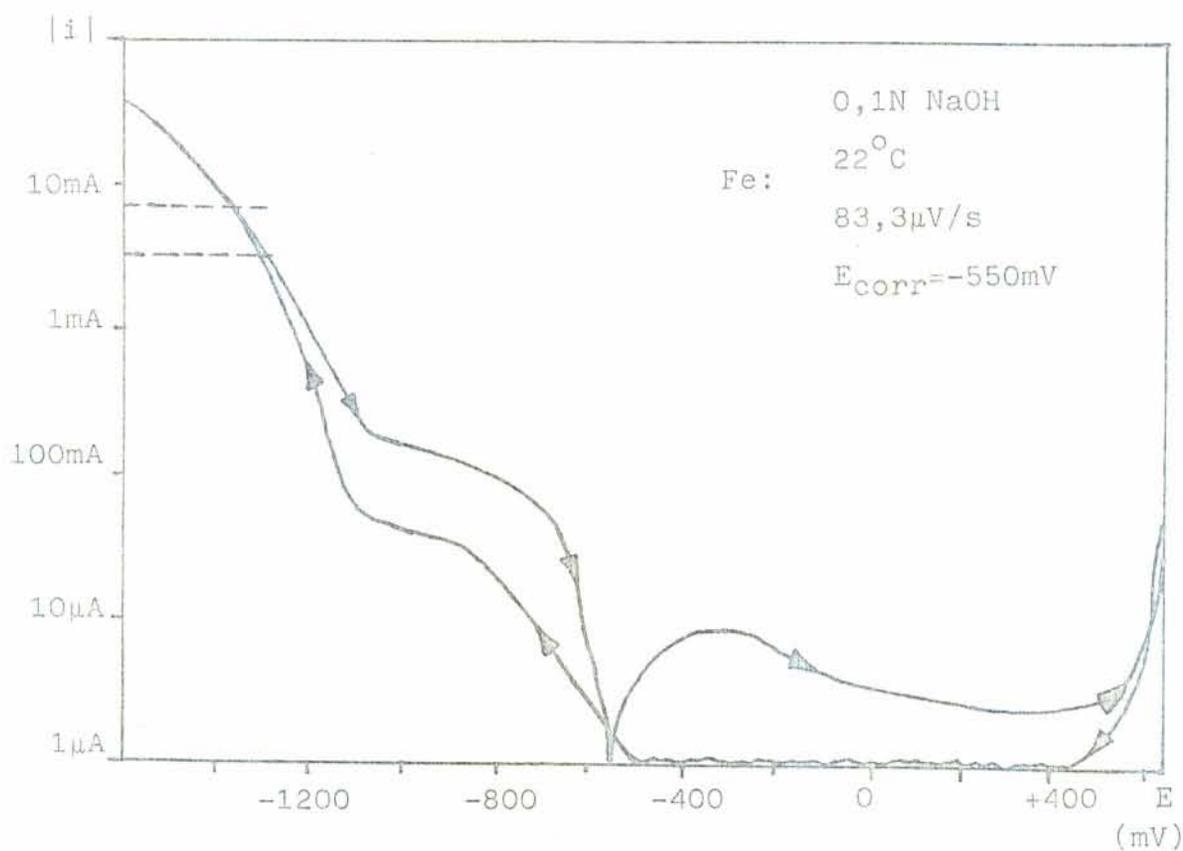


FIGURA 17: Curva de polarização do ferro em 0,1N NaOH, com velocidade de varrimento de 83,3µV/s

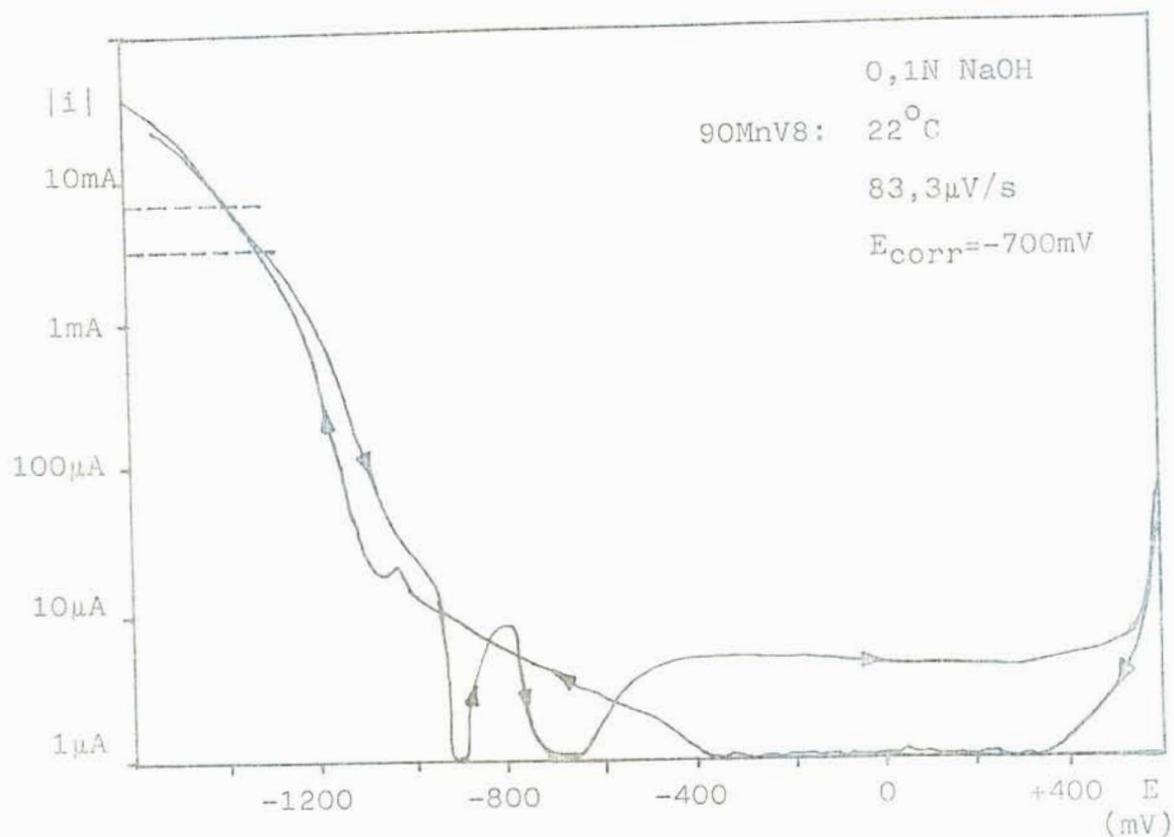


FIGURA 18: Curva de polarização do aço 90MnV8 em 0,1N NaOH, com velocidade de varrimento de 83,3µV/s

4.3 TESTES DE PERMEAÇÃO

A figura 19 mostra curvas de ascensão e de decaimento de corrente de permeação realizadas no ferro recozido. Nestas curvas, assim como noutras a serem apresentadas no seguimento deste trabalho, a corrente de permeação aparece na sua forma normalizada \bar{I}_p , plotada versus o logaritmo do tempo decorrido a partir de uma variação instantânea na corrente catódica de hidrogenação I_c . A curva auxiliar traçada em linha cheia representa o comportamento teórico da permeação, conforme descrito pela equação 20, para um coeficiente de difusão constante de $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ e para uma mesma espessura que a da membrana de ferro de

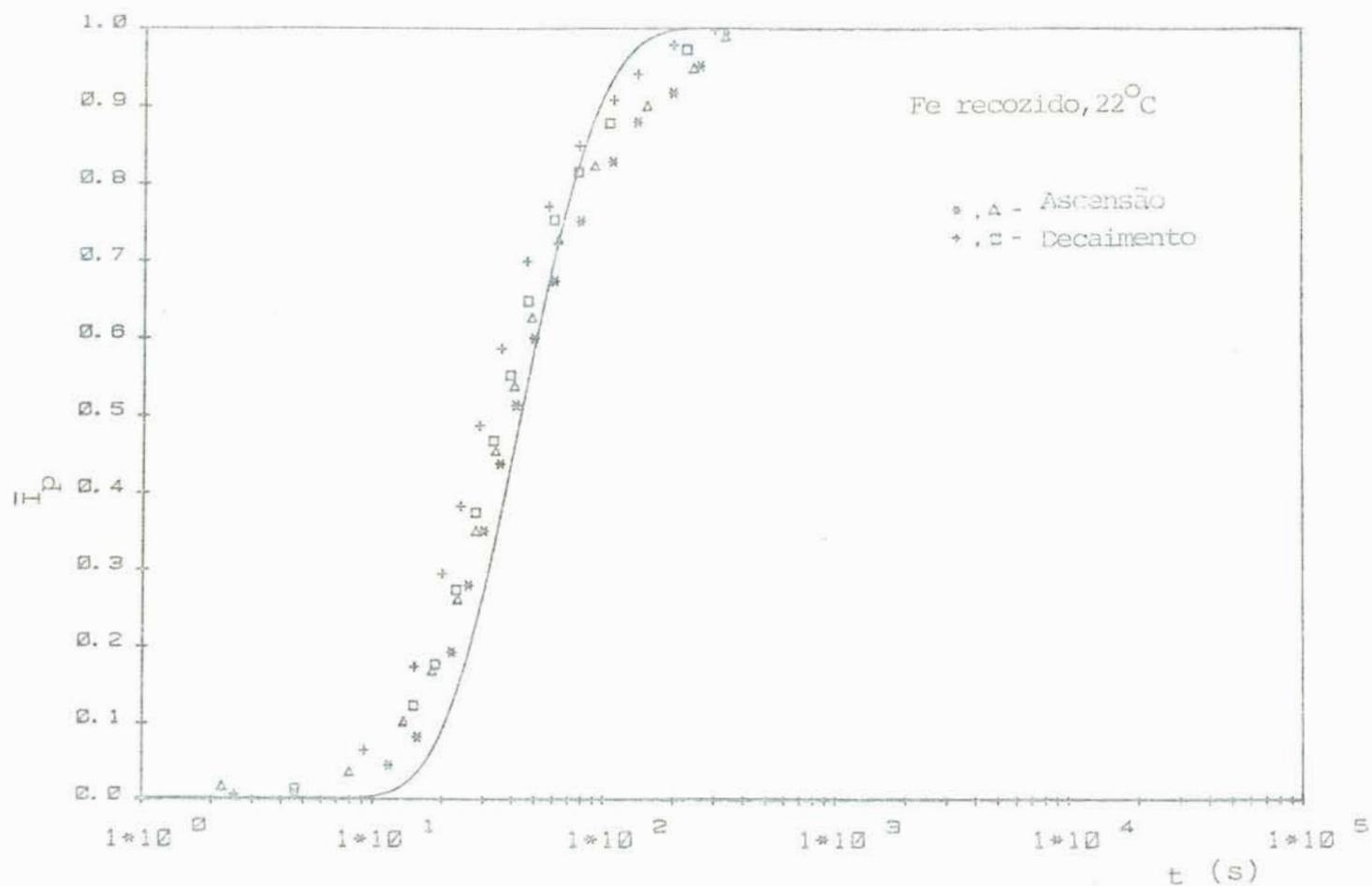


FIGURA 19: Curvas normalizadas de permeação de ascensão e de decaimento medidas no ferro recozido e curva teórica calculada para $D=3 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$

0,97mm. As curvas de permeação medidas estão, comparativamente à curva teórica, na região que representa maiores concentrações de hidrogênio, levemente deslocadas para tempos maiores. Este desvio na inclinação da curva de permeação foi também observado nos outros materiais estudados neste trabalho, apresentando contudo, o ferro recozido os menores desvios. As curvas de ascensão e de decaimento repetidas no ferro recozido se apresentam muito próximas, mas também, como freqüentemente observado no aço 90MnV8, alcançam as curvas de decaimento, por pequena diferença de tempo, mais rapidamente o novo estado estacionário de difusão, quando comparadas às respectivas curvas de ascensão.

Na permeação no ferro com 50% de trabalho a frio observou-se um desvio acentuado do comportamento teórico, conforme mostrado na figura 20. A inclinação desta curva é inferior à da curva teórica e a permeação não pode ser descrita através de um coeficiente de difusão constante. Foi por isso adotado o seguinte procedimento para todas as curvas de permeação: calcularam-se coeficientes de difusão através da equação 21 para a porção inicial e para a porção média da curva de permeação separadamente. Como porção inicial foi tomado o intervalo $0 < \bar{I}_p < 0,35$ e como porção média o intervalo $0,35 < \bar{I}_p < 0,7$. A porção final das curvas $\bar{I}_p > 0,7$ foi desprezada, pois as curvas neste intervalo são pouco repetitivas e desviam fortemente do comportamento teórico. Como coeficiente efetivo de difusão foi tomado o valor médio entre os coeficientes calculados para a porção inicial e média de curvas de ascensão e de decaimento.

A figura 21 mostra a representação gráfica da equação 21 empregada para a determinação de coeficientes de difusão da porção inicial das curvas no ferro recozido e no ferro com 50% de trabalho a frio e a figura 22 as respectivas porções médias das curvas. As retas em linha cheia foram calculadas por regressão linear e de suas inclinações foram determinados os coeficientes de difusão.

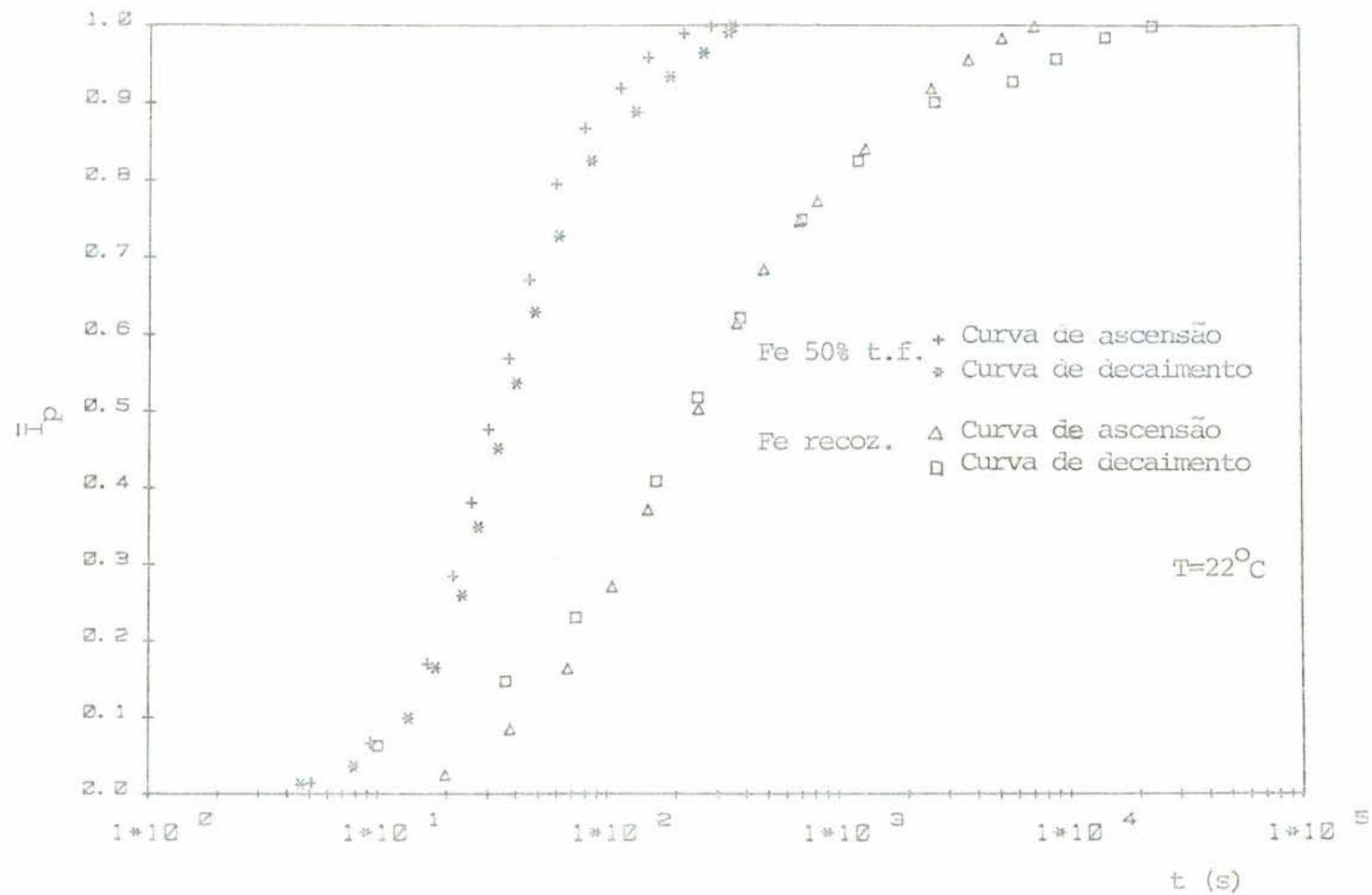


FIGURA 20: Curvas de permeação no ferro recozido e no ferro com 50% de trabalho a frio

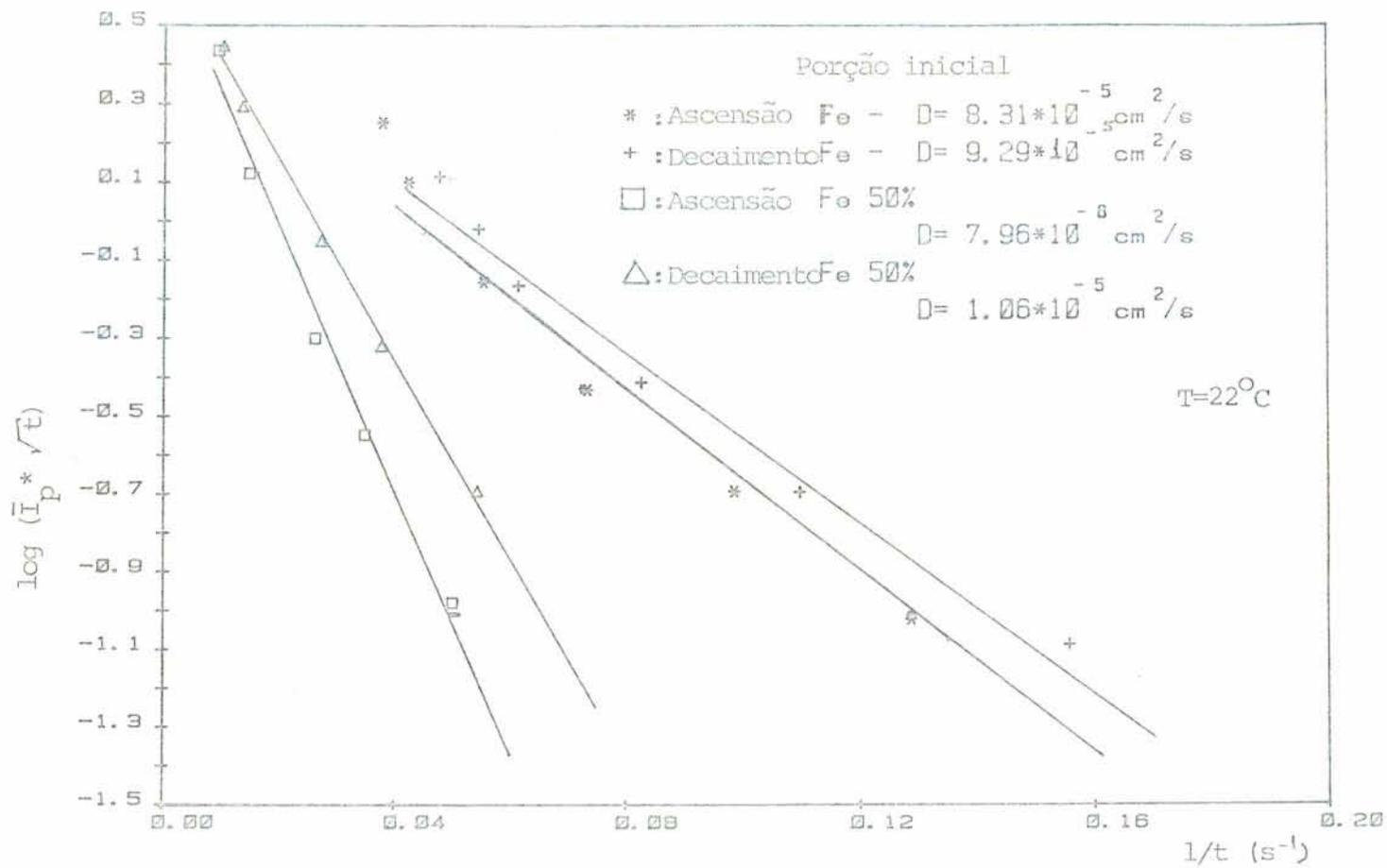


FIGURA 21: Determinação gráfica de coeficientes de difusão no Fe-recozido e Fe-50% trab. a frio. Porção inicial de permeação

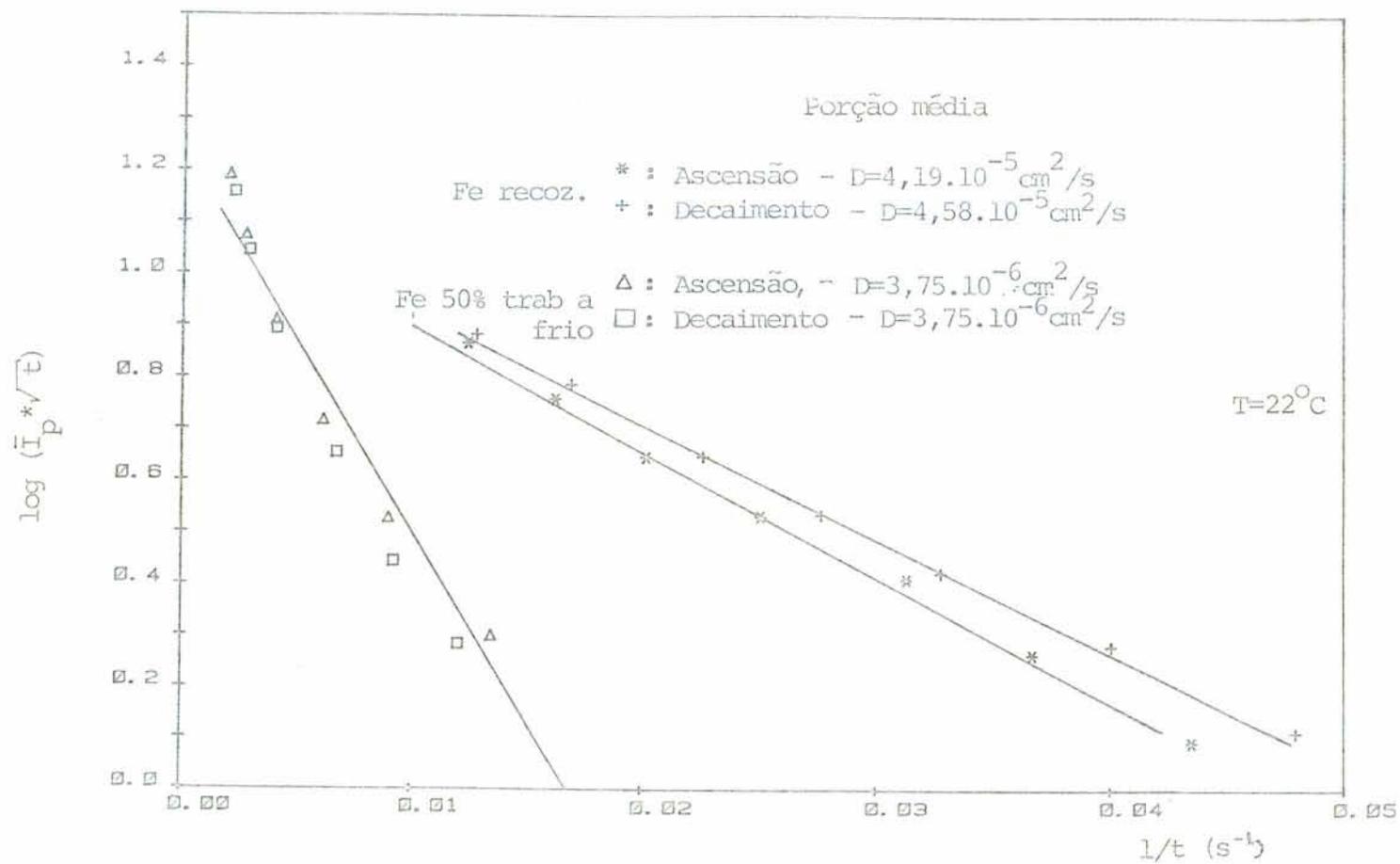


FIGURA 22: Determinação gráfica de coeficientes de difusão no Fe-recozido e Fe-50% trab. a frio. Porção média da permeação

A partir das curvas apresentadas nas figuras 21 e 22 foi calculado um coeficiente médio de difusão para o ferro recozido $D = 6,60 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Para o ferro com 50% de trabalho a frio encontrou-se um valor uma ordem de grandeza menor: $D = 6,62 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Nestas curvas, assim como em curvas seguintes, fornecem as porções iniciais de curvas de permeação valores maiores de D que as porções médias.

Nas figuras 23 e 24 são apresentadas curvas de permeação no aço "90MnV8" em diferentes estados de dureza. O tempo para que seja atingida uma mesma porção da curva de permeação aumenta com a dureza do material, sendo os menores tempos observados para o aço em seu estado recozido esferoidizado. O desvio do comportamento teórico das curvas no 90MnV8 em geral não se verificou ser tão acentuado quanto no ferro com 50% de trabalho a frio, porém é maior do que no ferro recozido. Com exceção das curvas no aço recozido, atingem as curvas de decaimento os mesmos valores de corrente em tempos pouco menores que as respectivas curvas de ascensão. A representação gráfica para a determinação dos respectivos coeficientes de difusão é apresentada nas figuras 25 à 30. Para o 90MnV8 recozido foram medidos os maiores valores de D , com um valor médio de $D = 6,96 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. As estruturas martensíticas revenidas a mais altas temperaturas fornecem maiores coeficientes de difusão. Os valores médios calculados se situam num intervalo que se estende de $D = 2,05 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ para o aço com 65RC, até $D = 2,79 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, correspondente ao aço com 50RC de dureza.

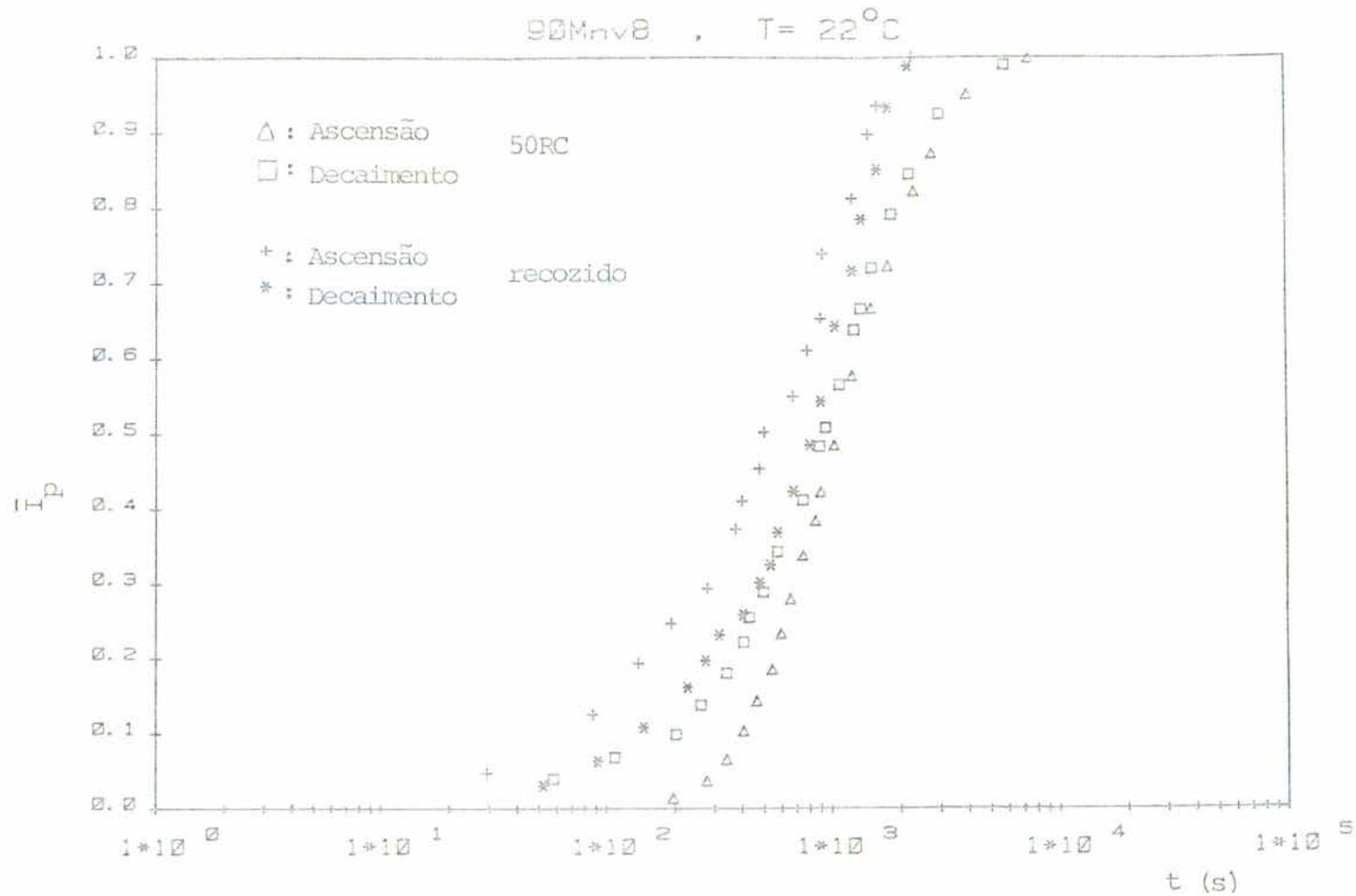


FIGURA 23: Curvas de permeação no 90MnV8 recozido e no temperado revenido com 50RC

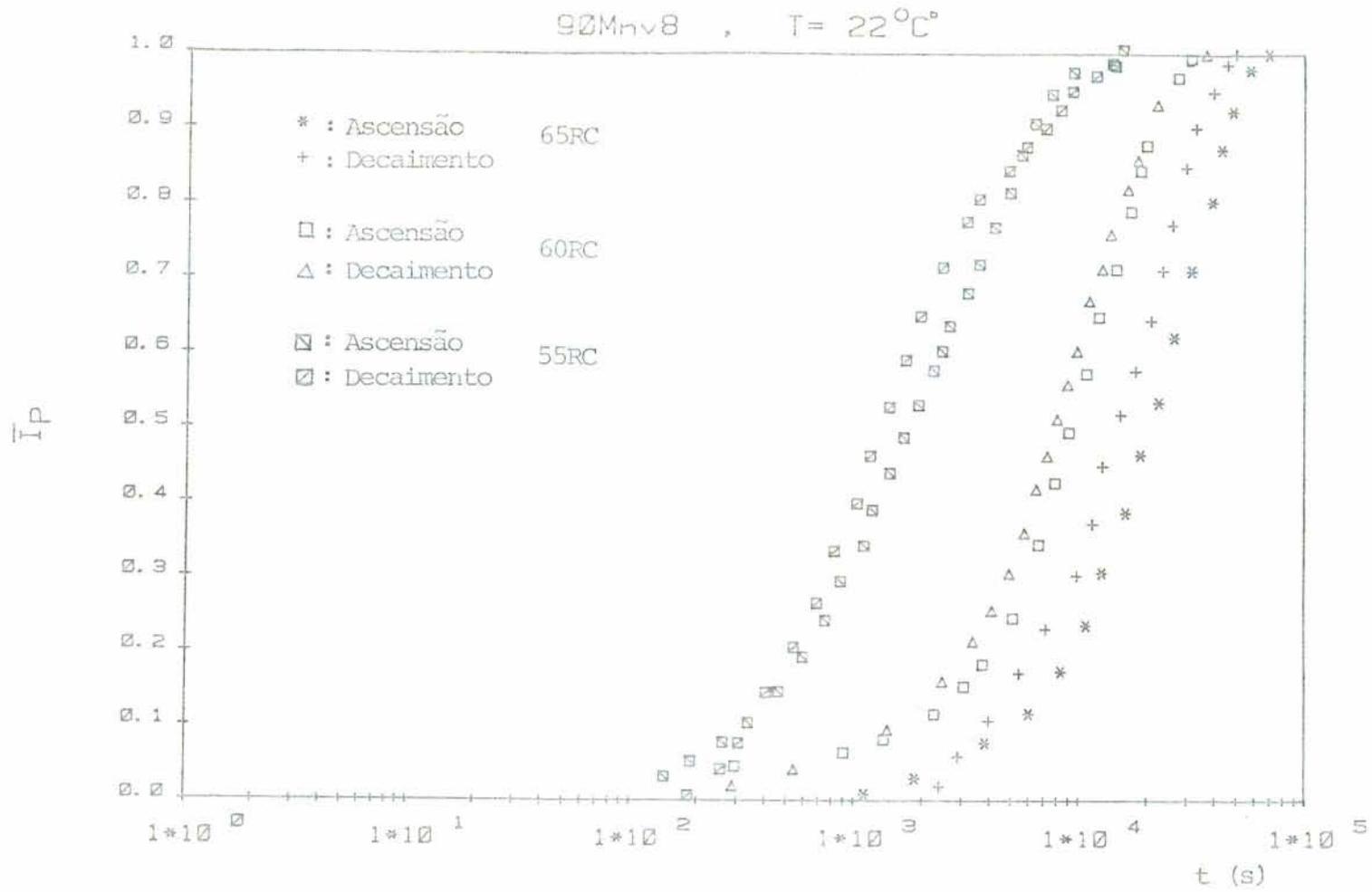


FIGURA 24: Curvas de permeação no 90MnV8 martensítico revenido com diferentes durezas

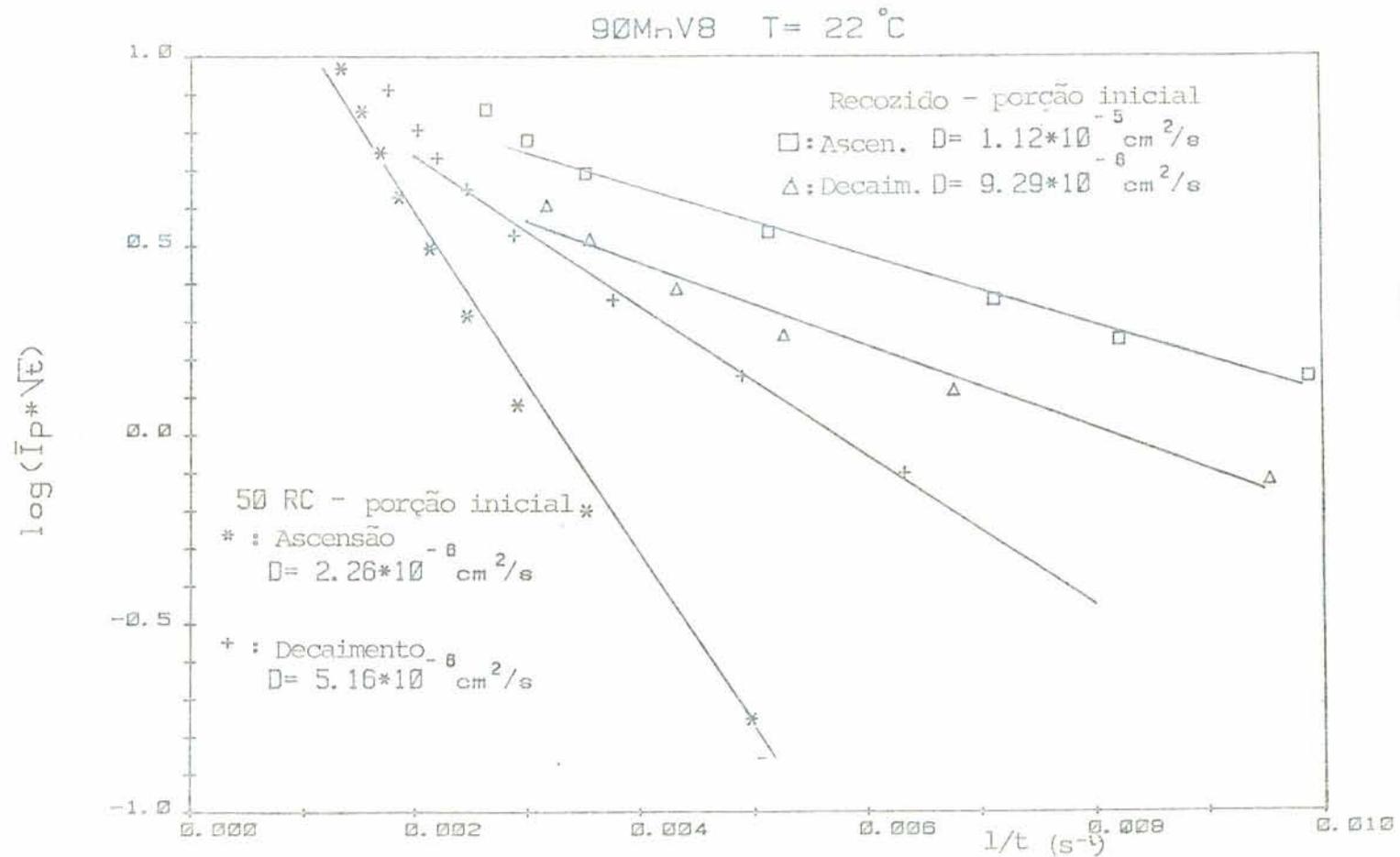


FIGURA 25: Determinação gráfica de coeficientes de difusão no 90MnV8; porção inicial das curvas de permeação

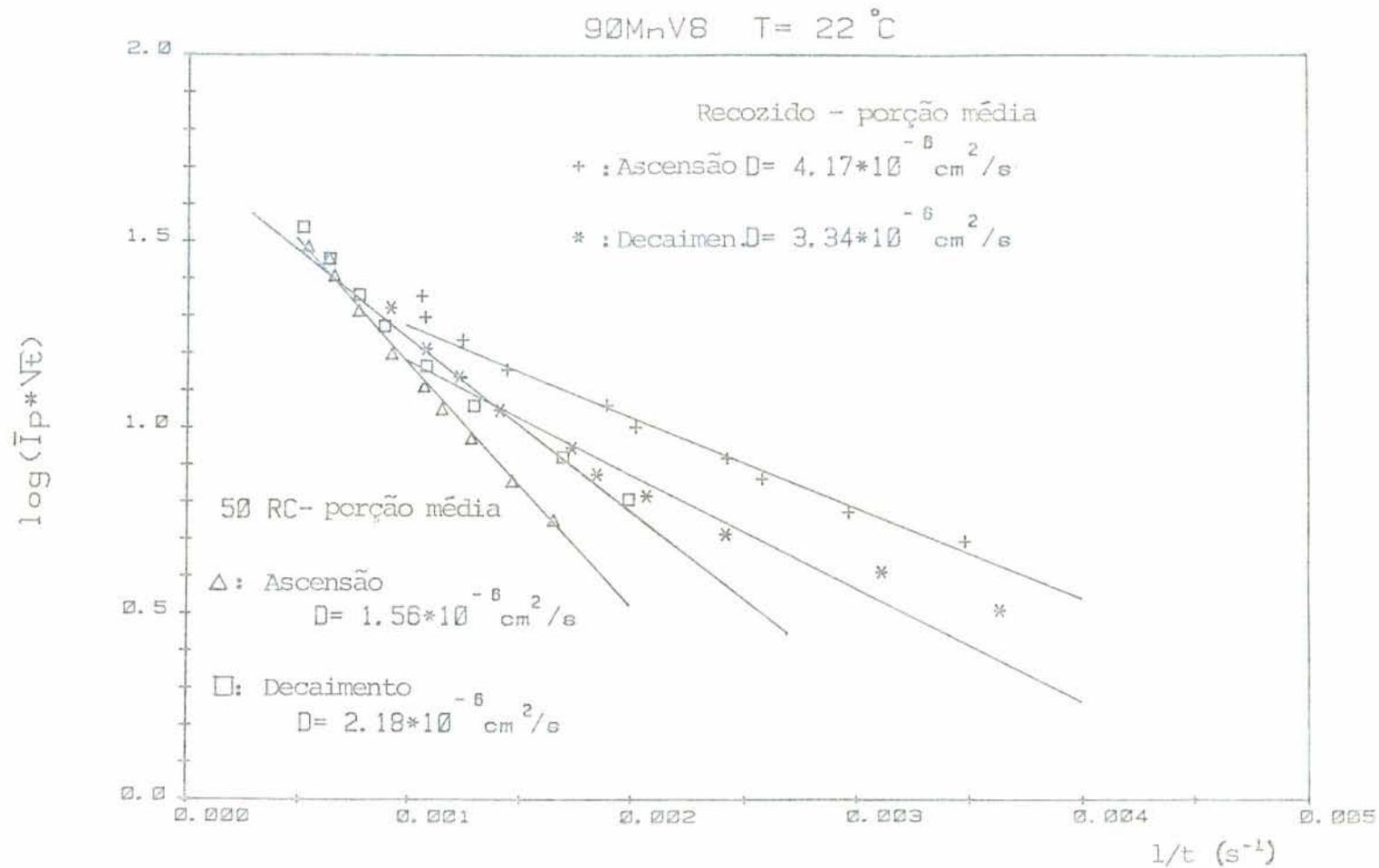


FIGURA 26: Determinação gráfica de coeficientes de difusão no 90MnV8; porção média das curvas de permeação

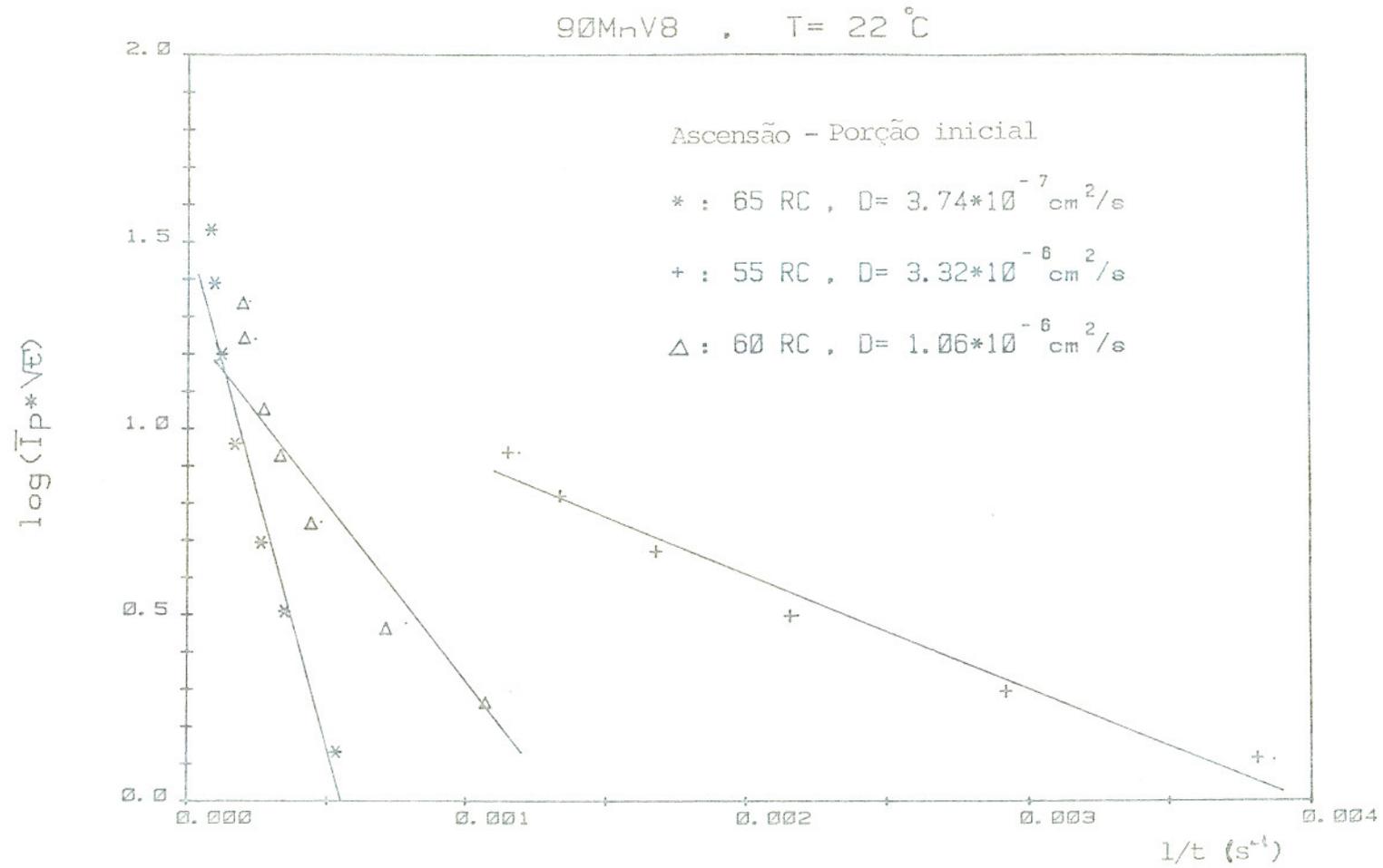


FIGURA 27: Determinação gráfica de coeficientes de difusão no 90MnV8; porção inicial das curvas de permeação de ascensão

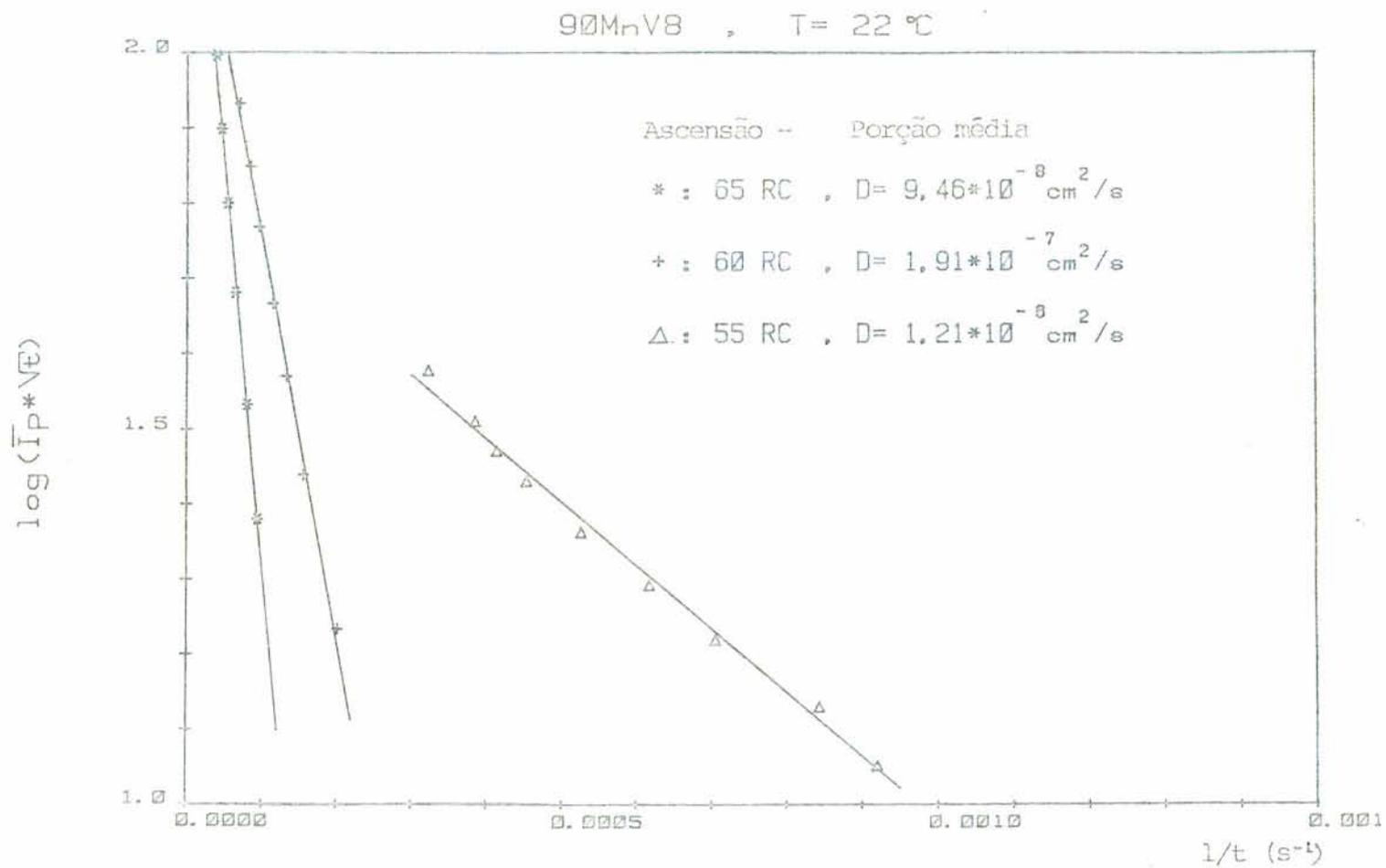


FIGURA 28: Determinação gráfica de coeficientes de difusão no 90MnV8; porção média das curvas de permeação de ascensão

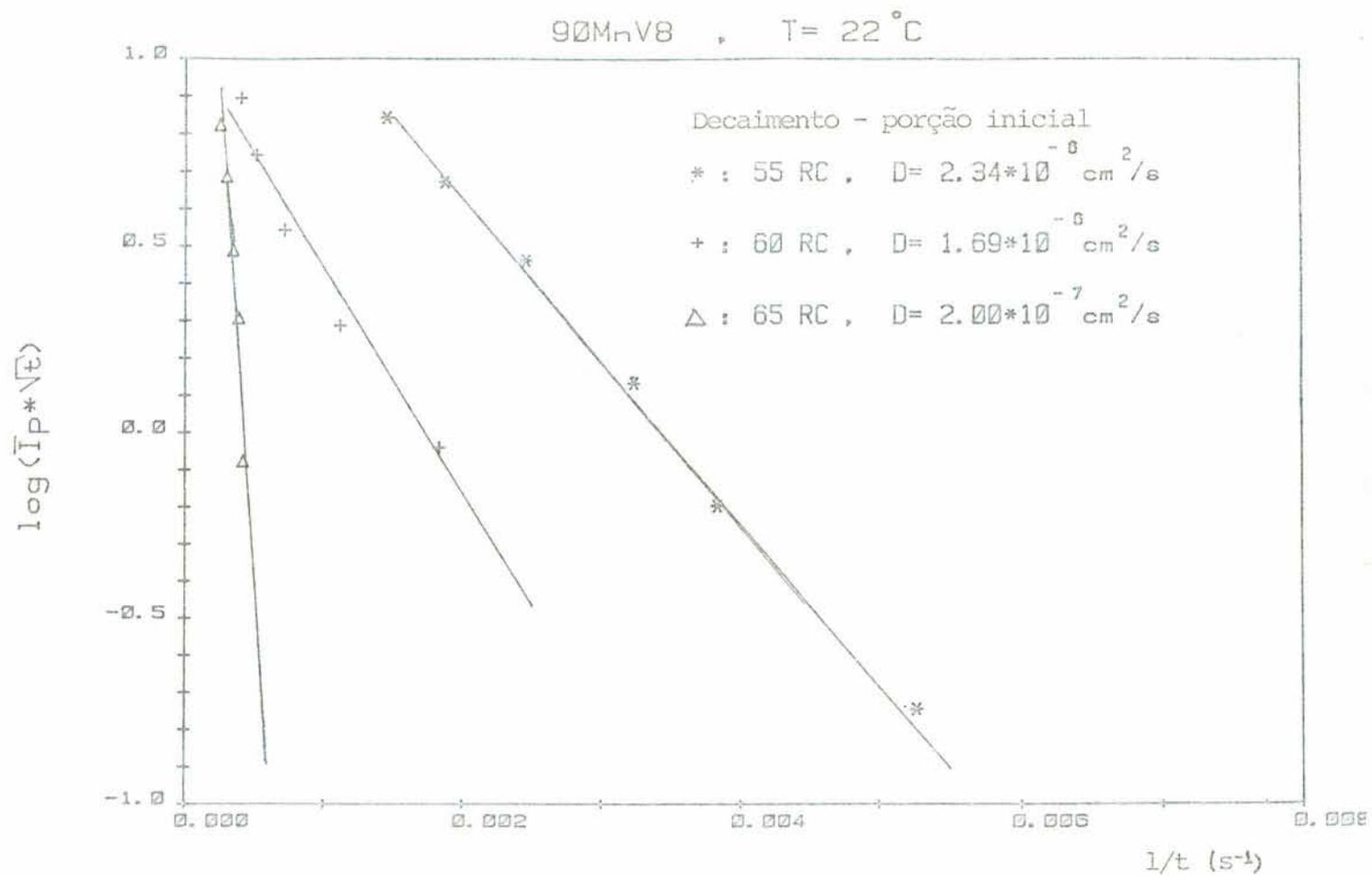


FIGURA 29: Determinação gráfica de coeficientes de difusão no 90MnV8; porção inicial das curvas de permeação de decaimento

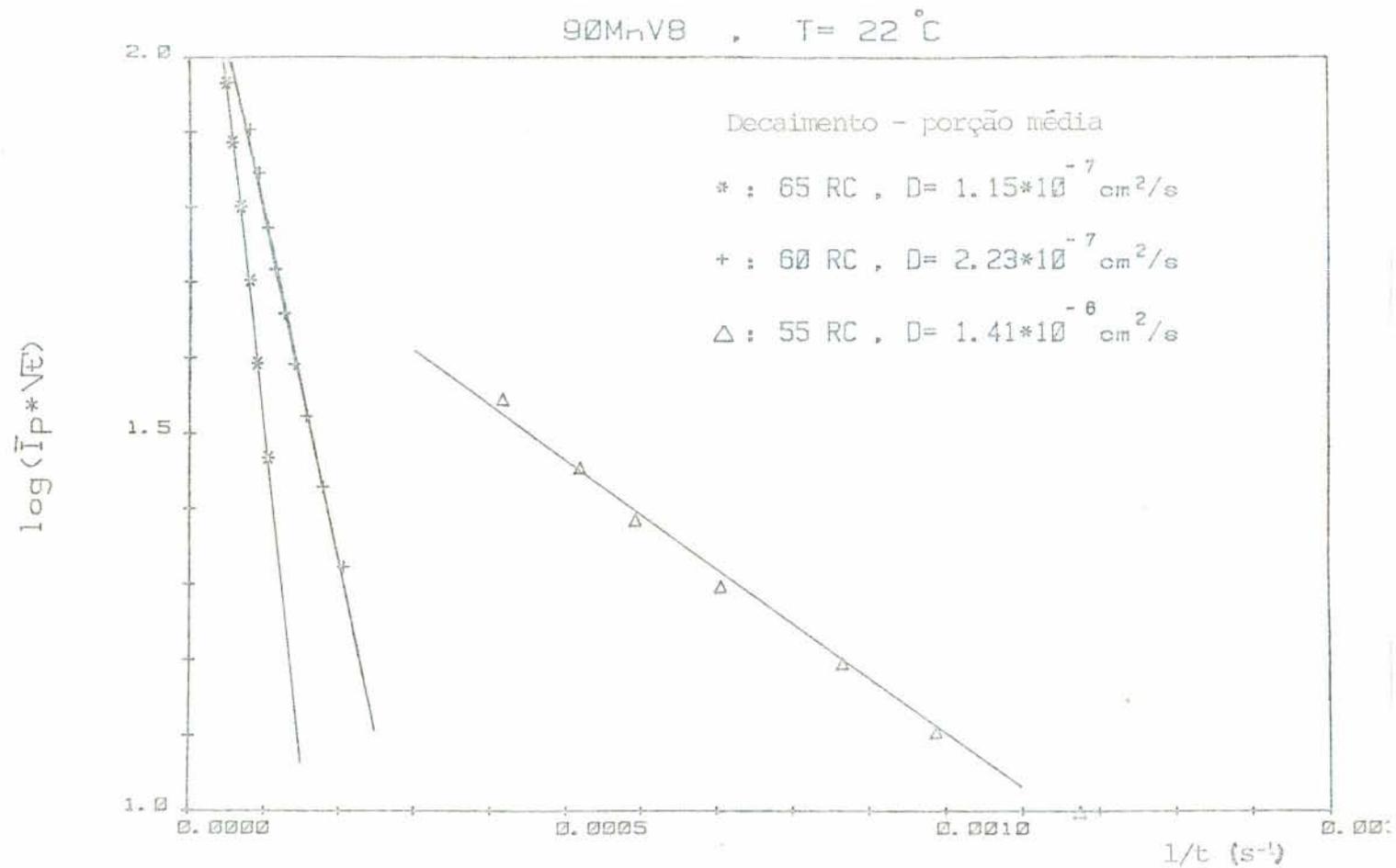


FIGURA 30: Determinação gráfica de coeficientes de difusão no 90MnV8; porção média das curvas de permeação de decaimento

A influência da temperatura na permeação de hidrogênio foi estudada no aço com estrutura esferoidizada (recozido) e de martensita revenida à dureza 55RC. As curvas no aço 90MnV8-55RC (figura 31) se apresentam mais uniformes. Conforme esperado, as curvas realizadas em maiores temperaturas alcançam o estado estacionário em tempos menores. Para temperaturas maiores ocorre uma tendência à sobreposição entre as curvas de ascensão e de decaimento. Já para o "90MnV8" recozido (figura 32) ocorre o entrecruzamento de algumas curvas, sendo mesmo assim observado um nítido deslocamento para tempos menores das curvas correspondentes a temperaturas maiores. A determinação de D para estes dois estados do material em função das temperaturas do teste é mostrada nas figuras 33 à 40. Através da representação gráfica dos valores médios de D na forma logarítmica versus a recíproca da temperatura absoluta (figuras 41 e 42) é possível determinar as energias de ativação de Arrhenius do processo de difusão nos dois estados do material. Os extremos das linhas verticais nos dois gráficos correspondem aos máximos e mínimos valores de D medidos e os pontos médios, aos valores médios calculados entre todos os D medidos a uma mesma temperatura. Para o 90MnV8-55RC (figura 41) foi determinada uma energia de ativação de 28,5kJ/mol e para o 90MnV8 recozido (figura 42) um valor muito próximo, na ordem de 30,4kJ/mol. A dependência térmica de D nos dois estados do material é descrita então pelas seguintes equações do tipo Arrhenius:

$$90\text{MnV8-55RC} : D = 0,29(\pm 0,05)\exp(-28,5/RT) \text{ (cm}^2/\text{s)} \quad (30)$$

$$90\text{MnV8-recozido} : D = 1,95(\pm 0,49)\exp(-30,4/RT) \text{ (cm}^2/\text{s)} \quad (31)$$

sendo R a constante universal dos gases em kJ/mol.K e T a temperatura absoluta em K.

Os coeficientes de difusão de hidrogênio determinados neste trabalho e seus respectivos valores médios estão enumerados na tabela 3.

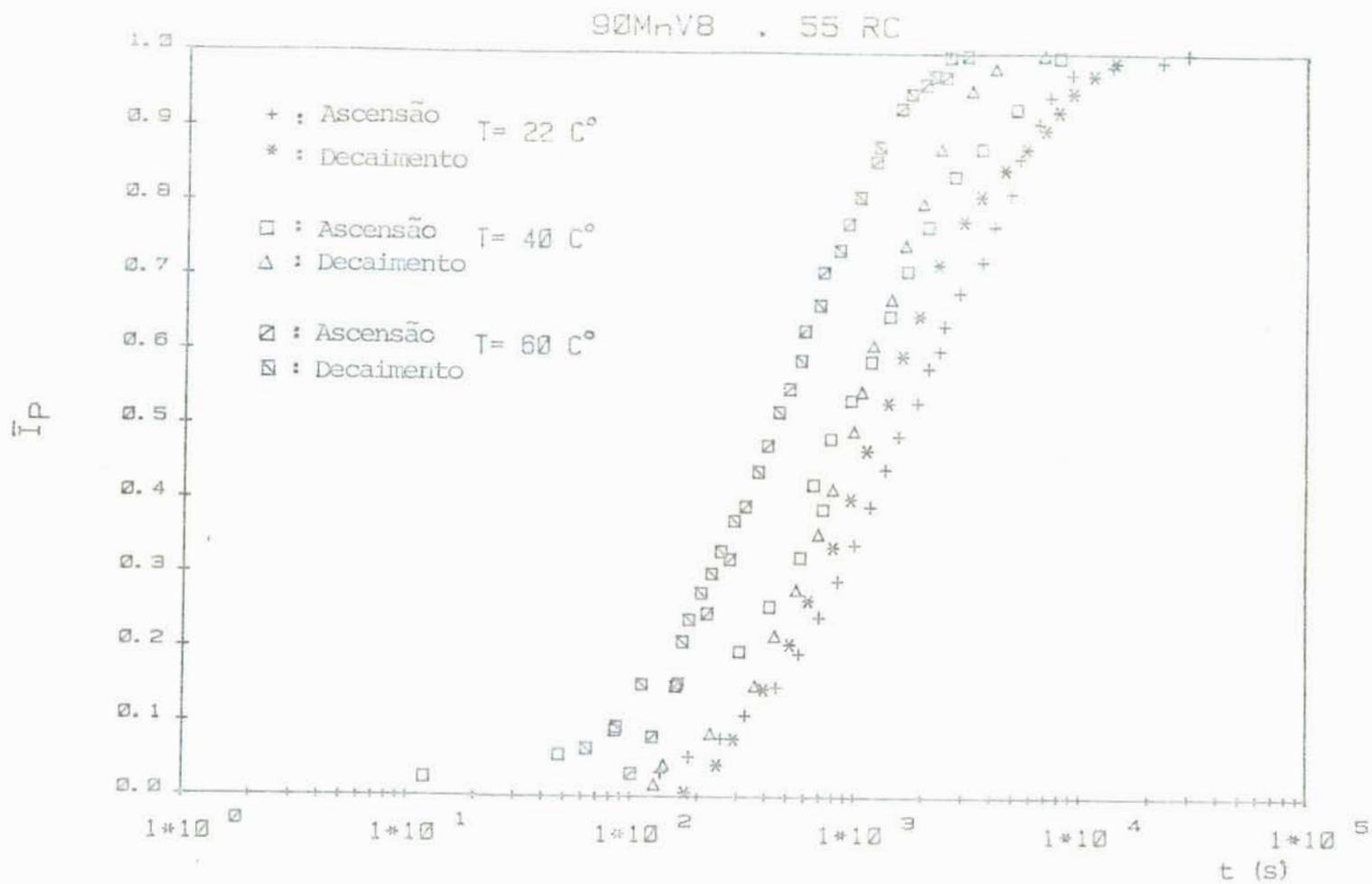


FIGURA 31: Curvas de permeação a diferentes temperaturas no 90MnV8 com 55RC

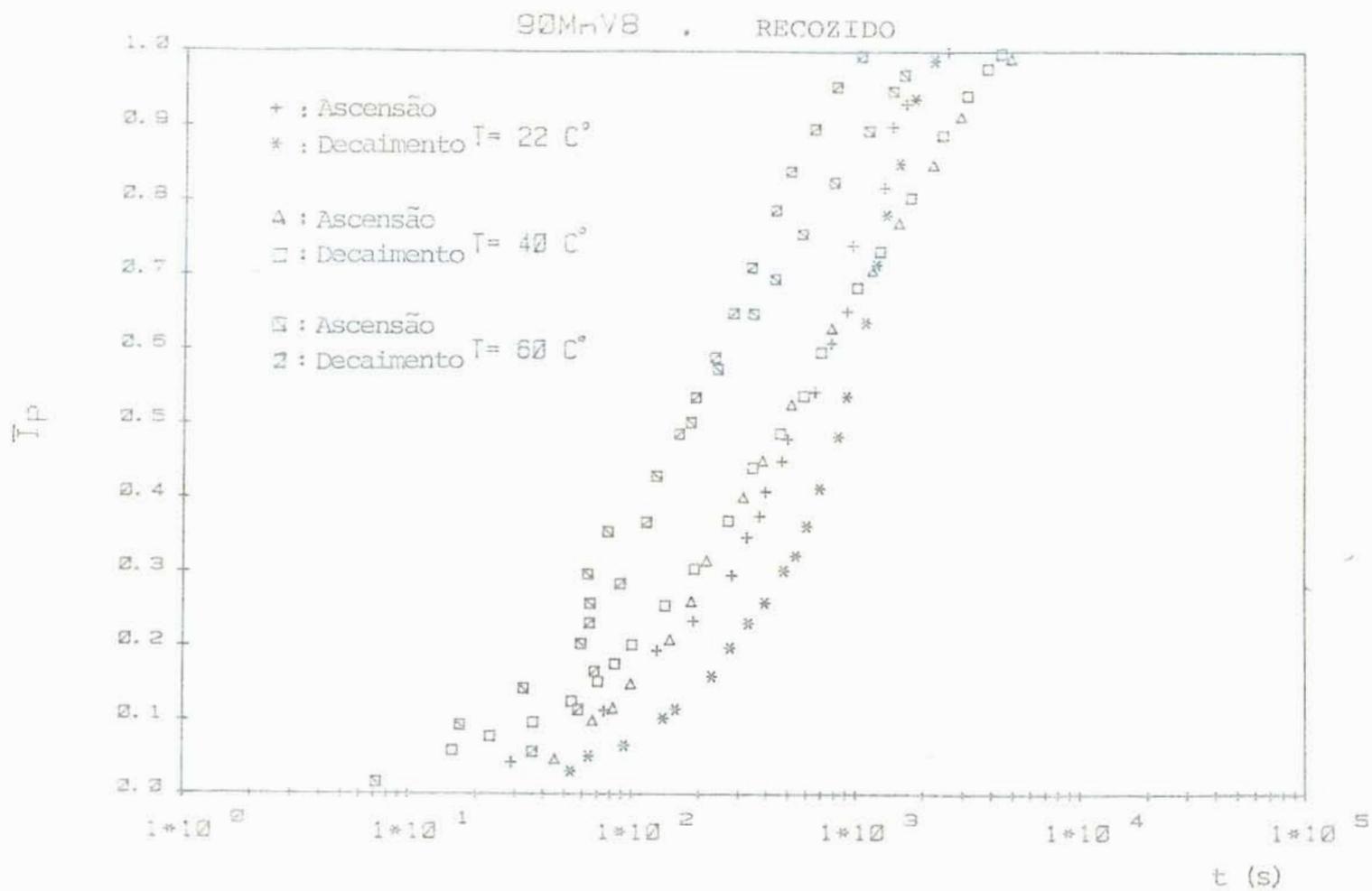


FIGURA 32: Curvas de permeação a diferentes temperaturas no 90MnV8 esferoidizado (recozido)

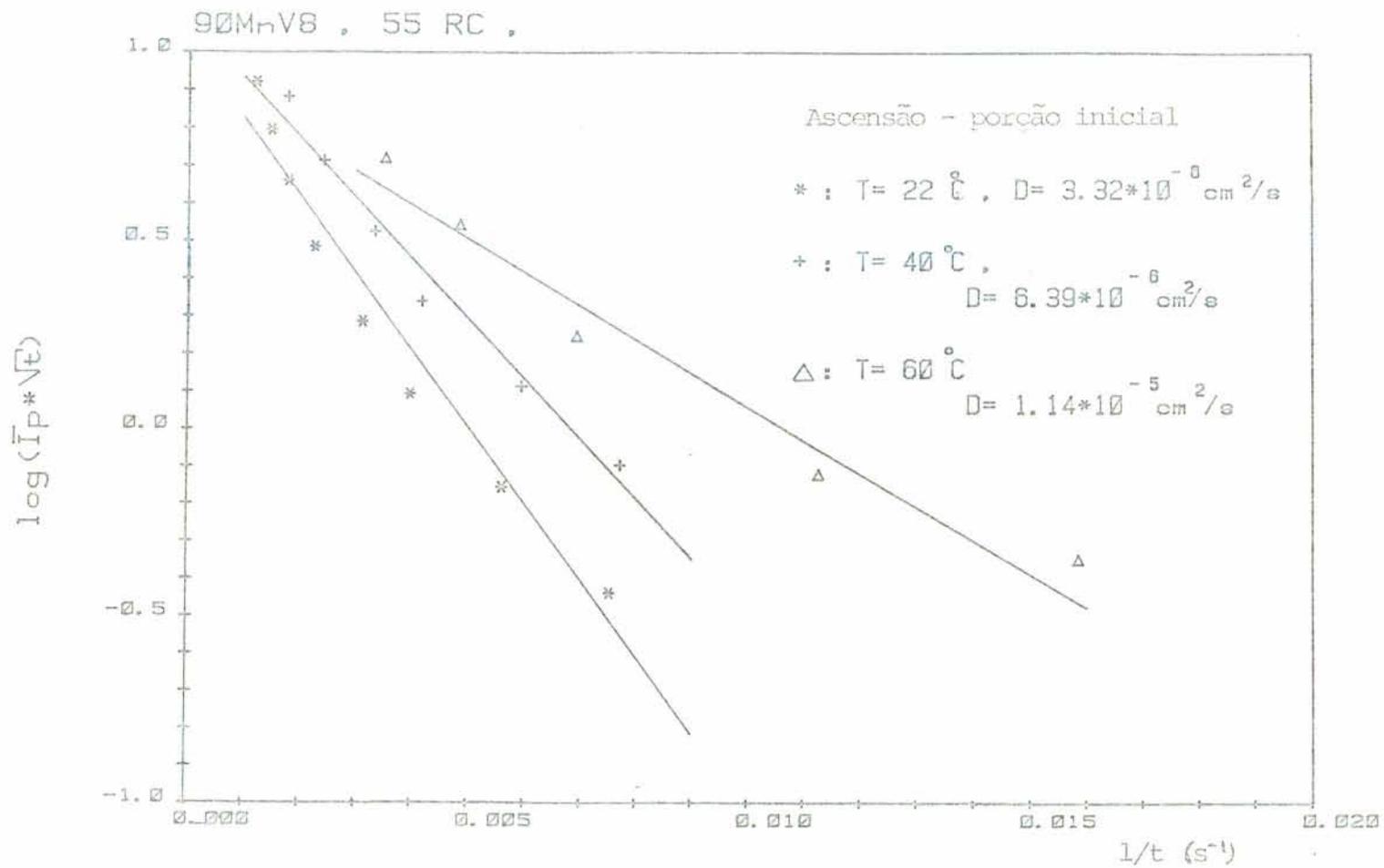


FIGURA 33: Determinação gráfica dos coeficientes de difusão no 90MnV8 com 55RC a diferentes temperaturas; porção inicial das curvas de permeação de ascensão

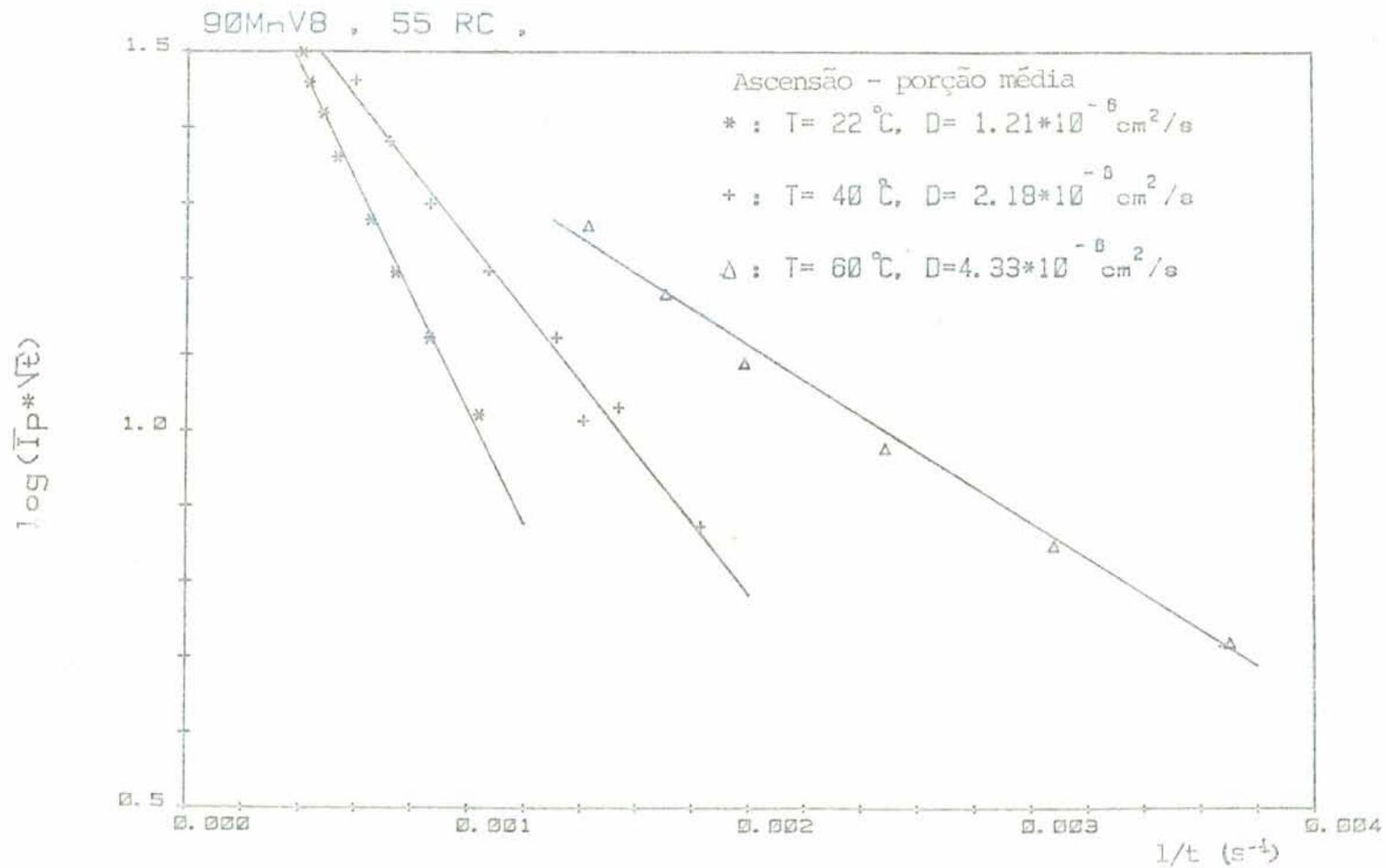


FIGURA 34: Determinação gráfica dos coeficientes de difusão no 90MnV8 com 55RC a diferentes temperaturas; porção média das curvas de permeação de ascensão

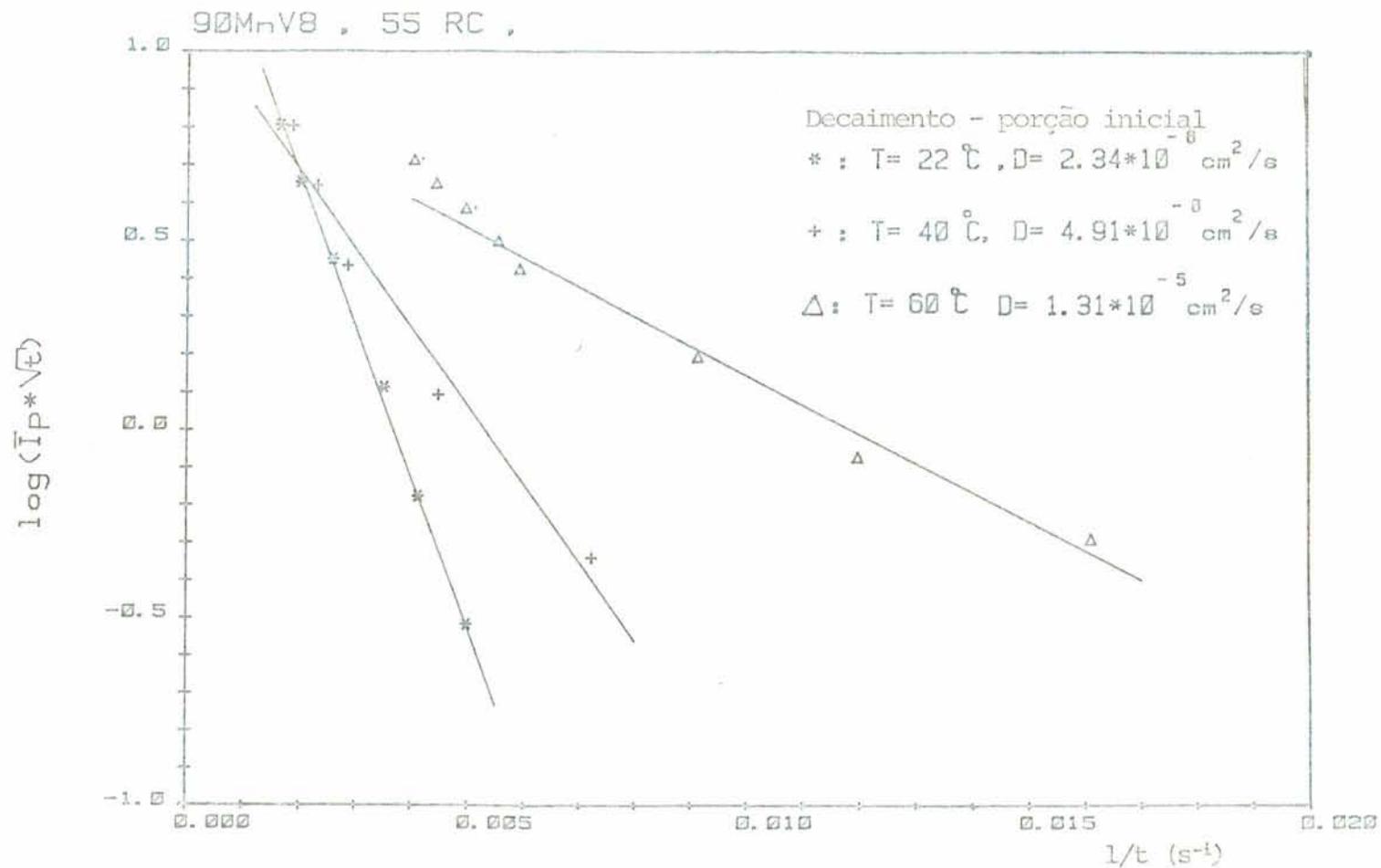


FIGURA 35: Determinação gráfica dos coeficientes de difusão no 90MnV8 com 55RC a diferentes temperaturas; porção inicial das curvas de permeação de decaimento

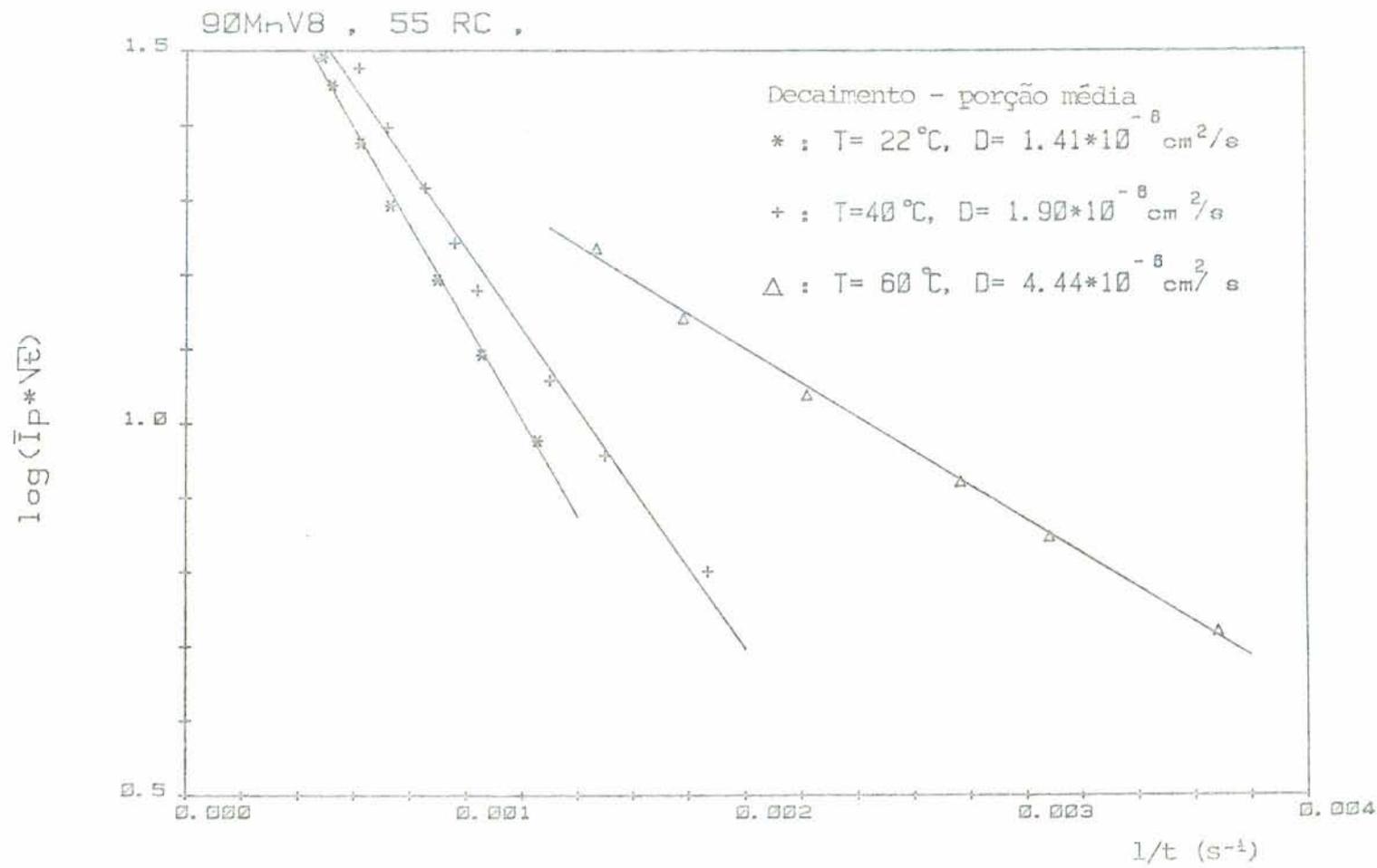


FIGURA 36: Determinação gráfica de coeficientes de difusão no 90MnV8 com 55RC a diferentes temperaturas; porção média das curvas de permeação de decaimento

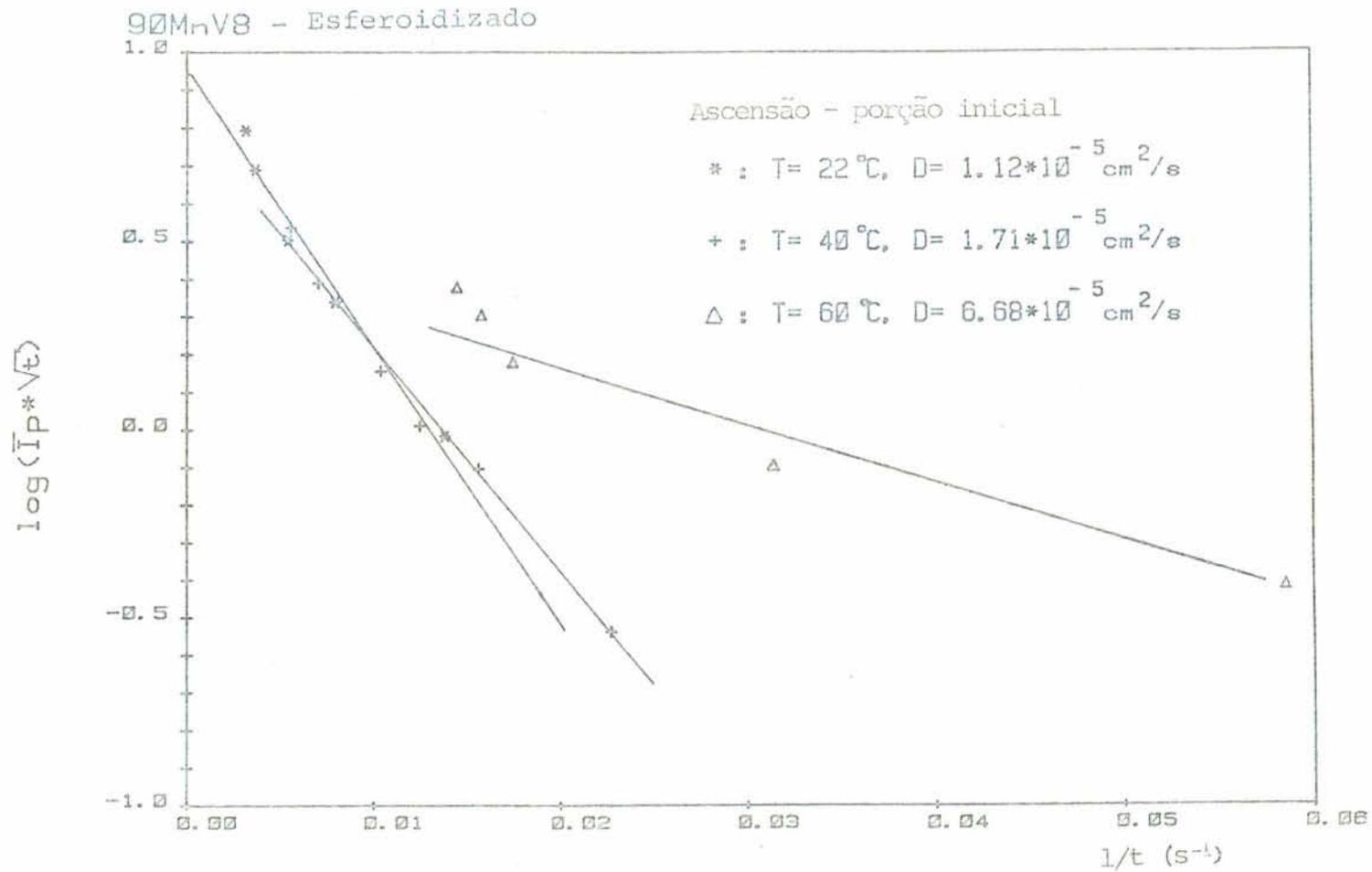


FIGURA 37: Determinação gráfica de coeficientes de difusão no 90MnV8 esferoidizado a diferentes temperaturas; porção inicial das curvas de permeação de ascensão

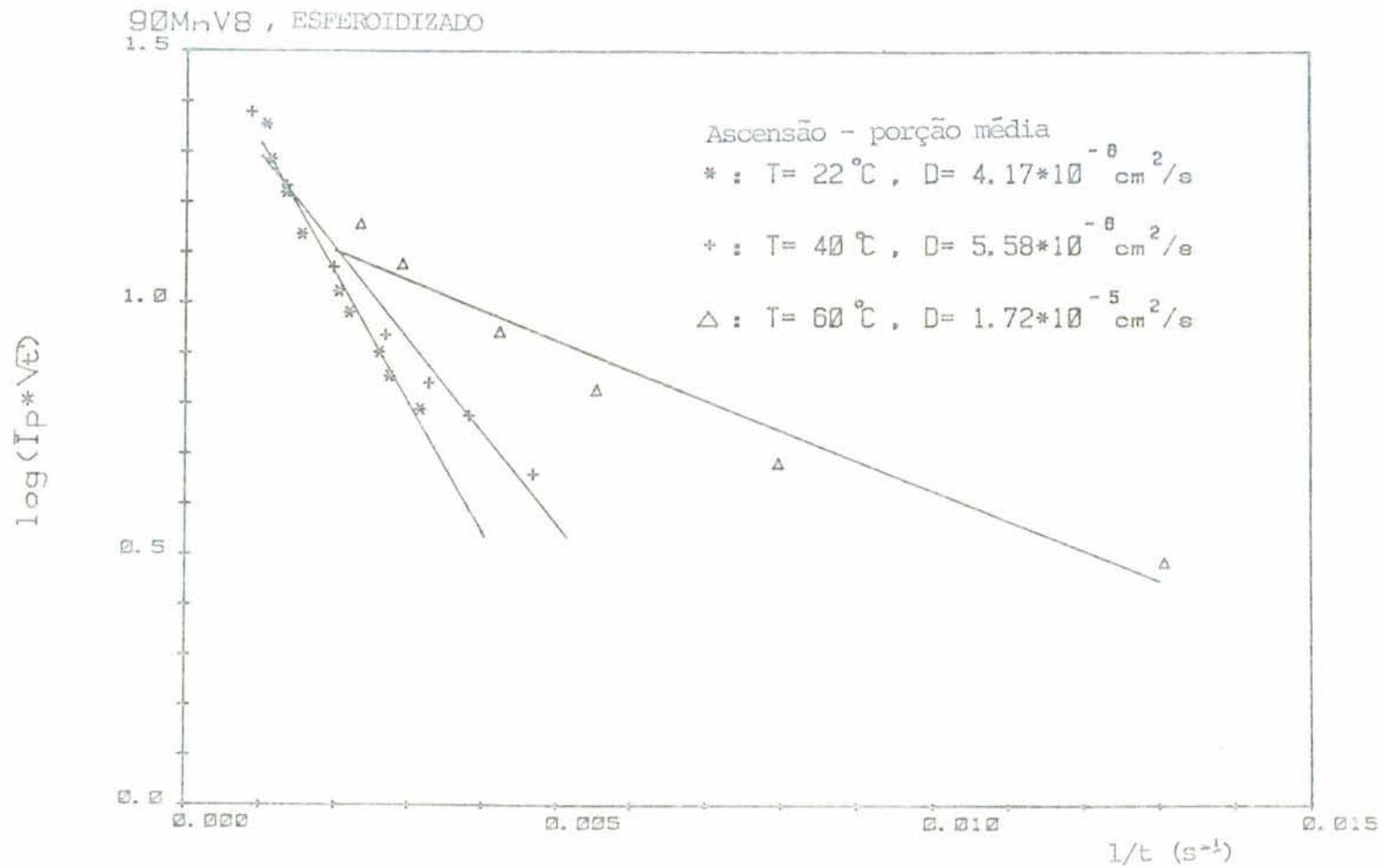


FIGURA 38: Determinação gráfica de coeficientes de difusão no 90MnV8 esferoidizado a diferentes temperaturas; porção média das curvas de permeação de ascensão

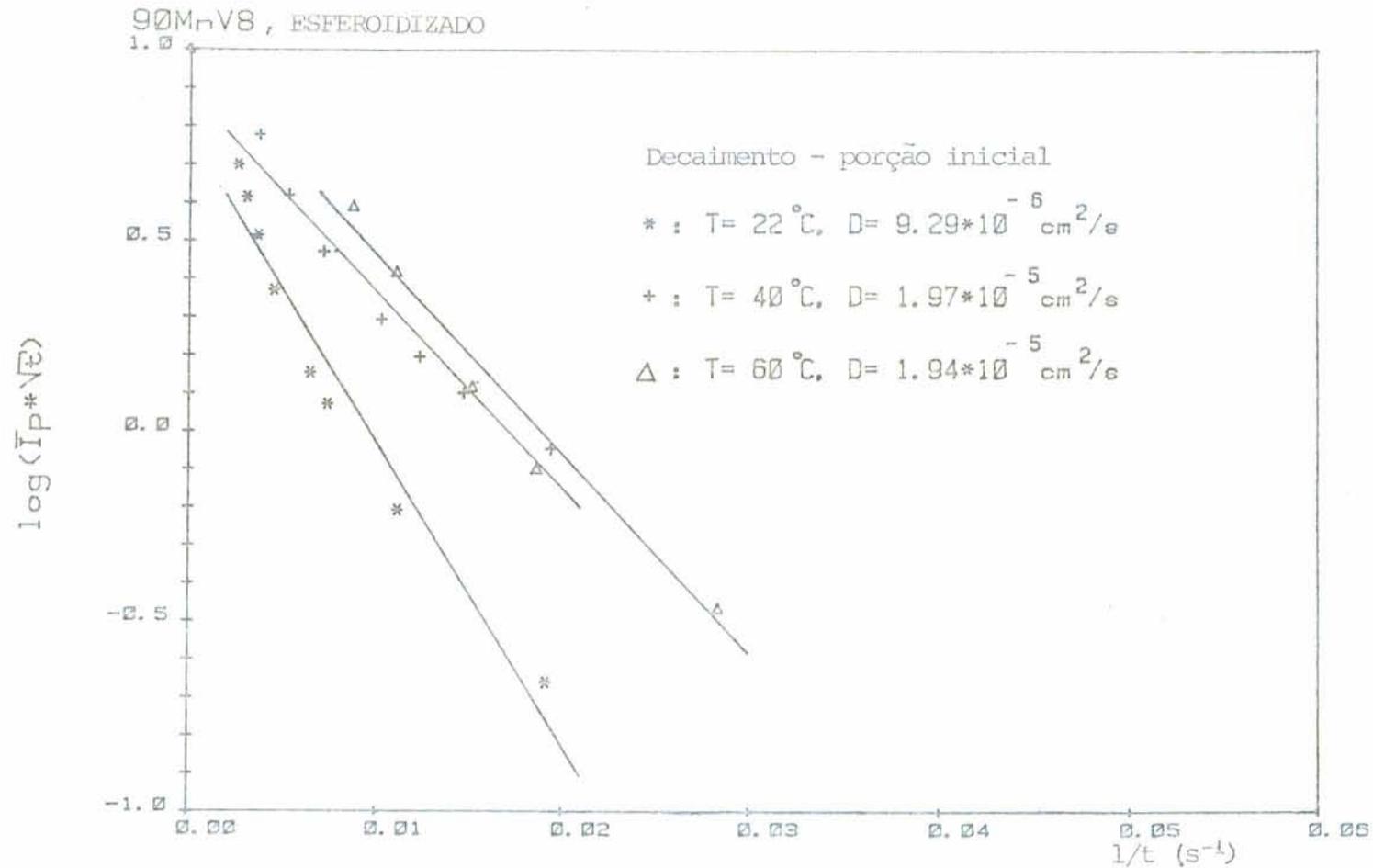


FIGURA 39: Determinação gráfica de coeficientes de difusão no 90MnV8 esferoidizado a diferentes temperaturas; porção inicial das curvas de permeação de decaimento

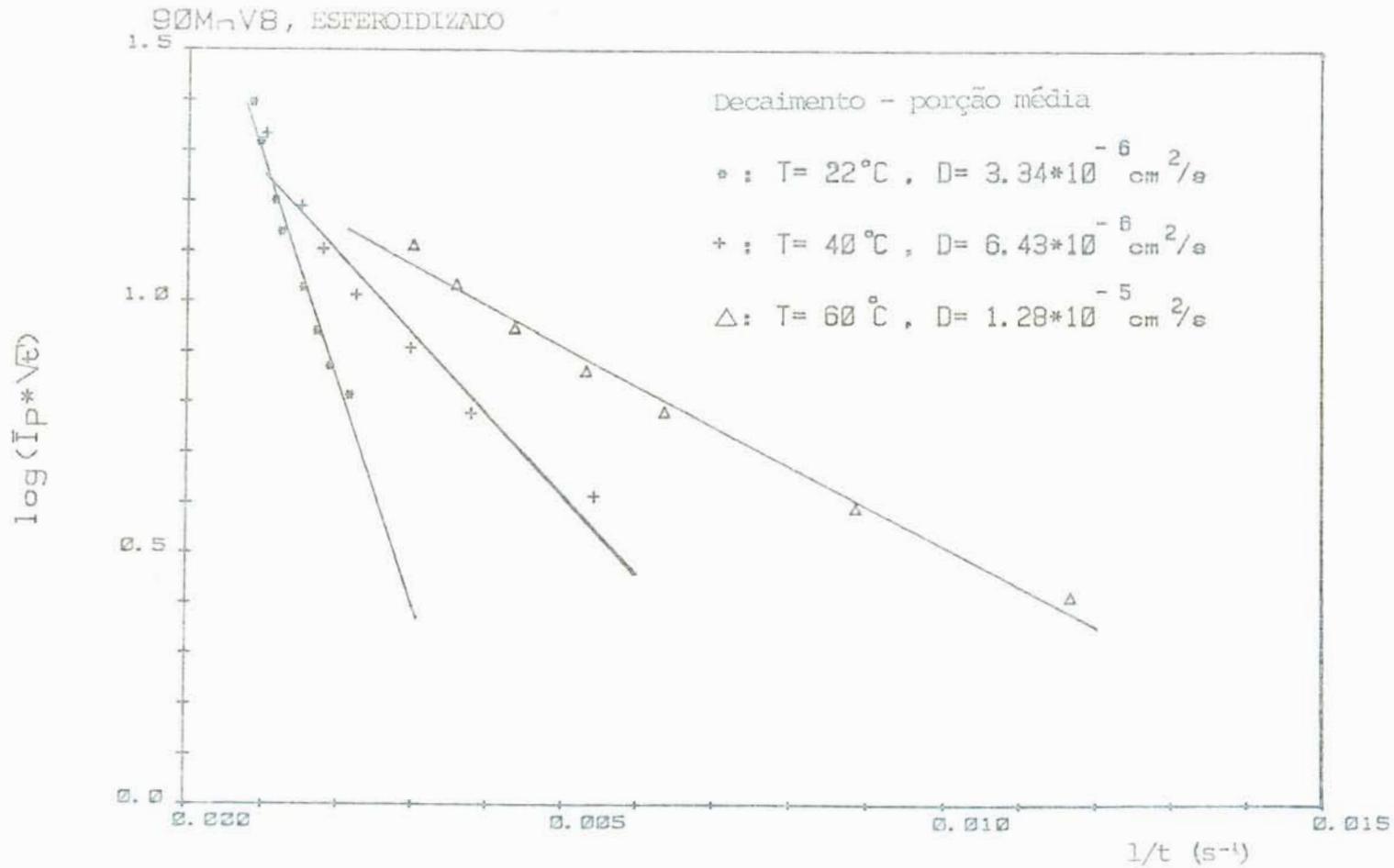


FIGURA 40: Determinação gráfica de coeficientes de difusão no 90MnV8 esferoidizado a diferentes temperaturas; porção média das curvas de permeação de decaimento

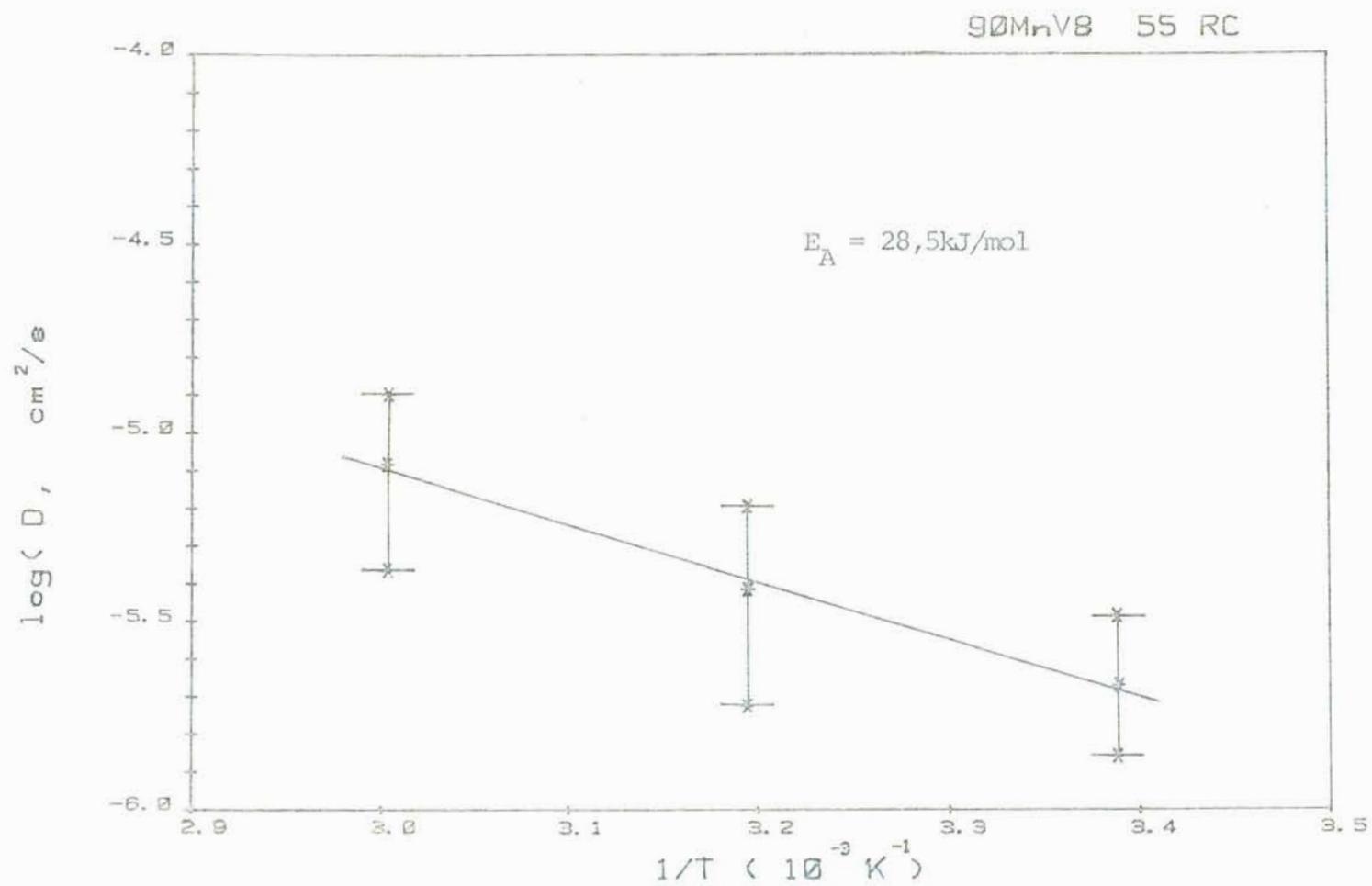


FIGURA 41: Dependência térmica dos coeficientes de difusão no 90MnV8 com 55RC

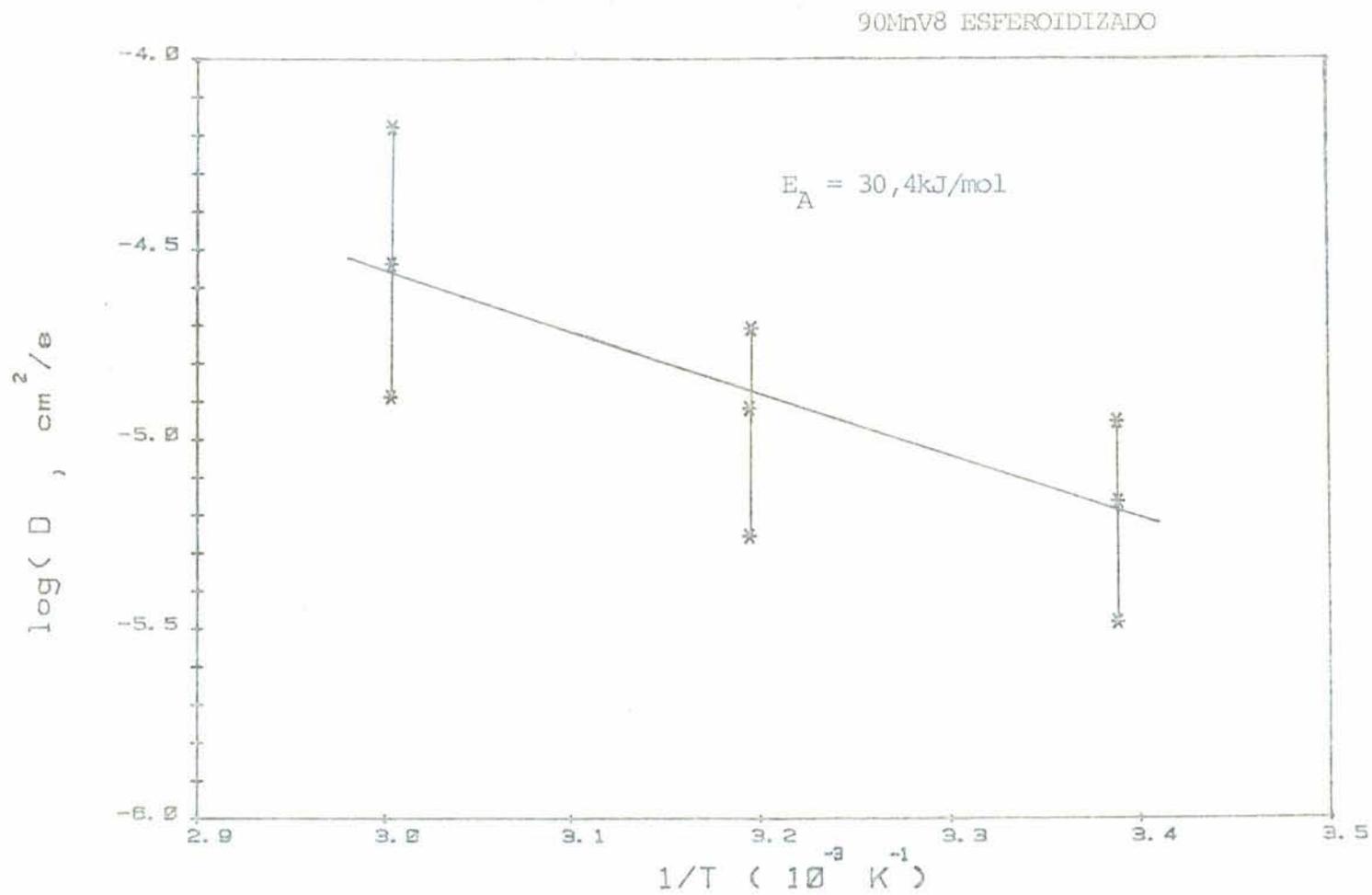


FIGURA 42: Dependência térmica dos coeficientes de difusão no 90MnV8 esferoidizado

TABELA 3: Coeficientes de difusão medidos a várias temperaturas no ferro e no aço 90MnV8 com diferentes estruturas, em cm^2/s

T = 22°C

Região da Curva	Ferro		90MnV8				
	recozido	50% t.f.	recozido	50RC	55RC	60RC	65RC
Ascensão:							
porção inicial	$8,31 \times 10^{-5}$	$7,96 \times 10^{-6}$	$1,12 \times 10^{-5}$	$2,26 \times 10^{-6}$	$3,32 \times 10^{-6}$	$1,06 \times 10^{-6}$	$3,74 \times 10^{-7}$
porção média	$4,19 \times 10^{-5}$	$3,75 \times 10^{-6}$	$4,17 \times 10^{-6}$	$1,56 \times 10^{-6}$	$1,21 \times 10^{-6}$	$1,91 \times 10^{-7}$	$9,46 \times 10^{-8}$
Decaimento:							
porção inicial	$9,29 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-5}$	$9,29 \times 10^{-6}$	$5,16 \times 10^{-6}$	$2,34 \times 10^{-6}$	$1,69 \times 10^{-6}$	$2,00 \times 10^{-7}$
porção média	$4,58 \times 10^{-5}$	$3,75 \times 10^{-6}$	$3,34 \times 10^{-6}$	$2,18 \times 10^{-6}$	$1,41 \times 10^{-6}$	$2,23 \times 10^{-7}$	$1,15 \times 10^{-7}$
valor médio	$6,60 \times 10^{-5}$	$6,52 \times 10^{-6}$	$7,00 \times 10^{-6}$	$2,79 \times 10^{-6}$	$2,19 \times 10^{-6}$	$7,92 \times 10^{-7}$	$2,05 \times 10^{-7}$

T (°C) →	90MnV8 recozido			90MnV8 - 55RC		
	22	40	60	22	40	60
Ascensão:						
porção inicial	$1,12 \times 10^{-5}$	$1,71 \times 10^{-5}$	$6,68 \times 10^{-5}$	$3,32 \times 10^{-6}$	$6,39 \times 10^{-6}$	$1,14 \times 10^{-5}$
porção média	$4,17 \times 10^{-6}$	$5,58 \times 10^{-6}$	$1,72 \times 10^{-5}$	$1,21 \times 10^{-6}$	$2,18 \times 10^{-6}$	$4,33 \times 10^{-6}$
Decaimento:						
porção inicial	$9,29 \times 10^{-6}$	$1,97 \times 10^{-5}$	$1,94 \times 10^{-5}$	$2,34 \times 10^{-6}$	$4,91 \times 10^{-6}$	$1,31 \times 10^{-5}$
porção média	$3,34 \times 10^{-6}$	$6,43 \times 10^{-6}$	$1,28 \times 10^{-5}$	$1,41 \times 10^{-6}$	$1,90 \times 10^{-6}$	$4,44 \times 10^{-6}$
valor médio	$7,00 \times 10^{-6}$	$1,22 \times 10^{-5}$	$2,91 \times 10^{-5}$	$2,19 \times 10^{-6}$	$3,85 \times 10^{-6}$	$8,32 \times 10^{-6}$

4.4 TESTES FRACTOMECÂNICOS

4.4.1 Análise Fractográfica

A figura 43 apresenta uma superfície típica de fratura encontrada nos corpos-de-prova CT. As linhas na parte inicial da superfície de fratura correspondem a diferentes frentes de trinca por fadiga, surgidas na preparação da pré-trinca. A parte final da fratura, onde não há estrias, é devida ao avanço da pré-trinca causado pela ação do hidrogênio no teste fractomecânico. A frente final da pré-trinca, assim como as frentes da trinca de fadiga atingidas em momentos anteriores são convexas. No caso específico do CP mostrado na figura 43, tendo a trinca de fadiga se iniciado em apenas um dos lados junto à superfície contendo o entalhe lateral, propagou-se de forma a atingir uma frente de trinca final simétrica em relação à direção de propagação (direção x).

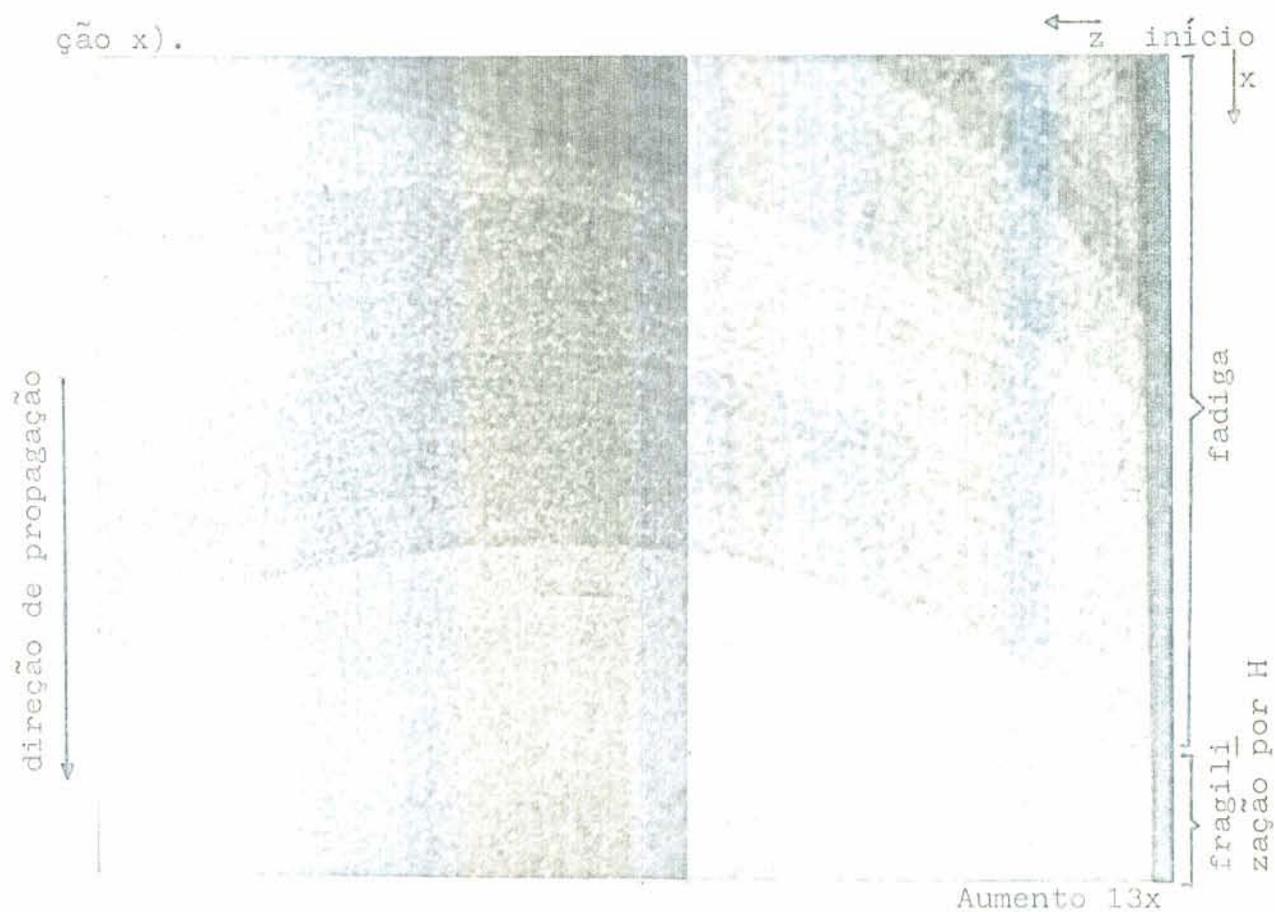


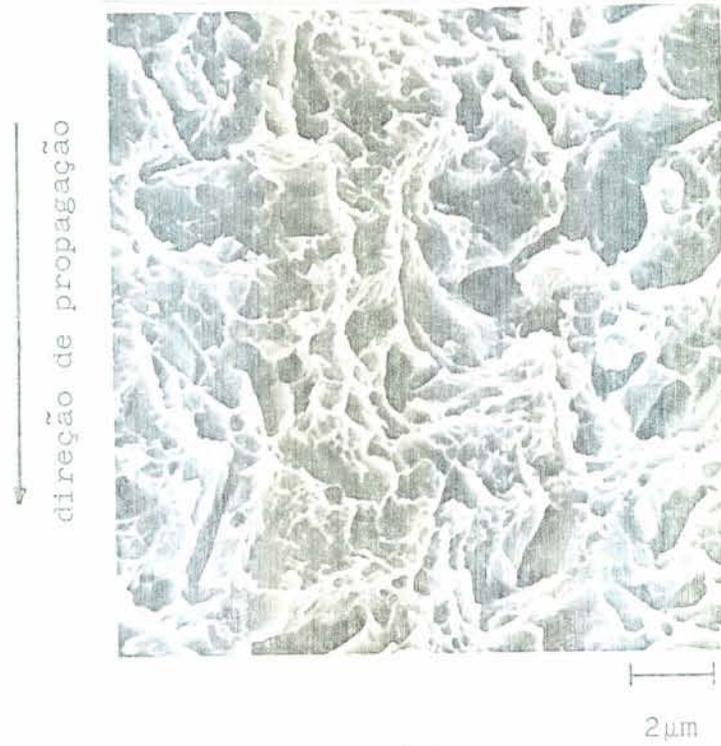
FIGURA 43: Superfície de fratura do corpo-de-prova CT mostrando as frentes de trinca convexas

No intervalo de durezas estudado de 50 até 65RC, estão presentes nas superfícies de fratura dos corpos-de-prova CT observadas ao microscópio eletrônico de varredura, diferentes frações de fratura transcristalina. As fractografias apresentadas a seguir, caso não especificado, correspondem ao início da trinca de fragilização por hidrogênio, onde atua o K_I inicial aplicado.

No aço com 50RC sujeito a $K_I = 9,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ a superfície de fratura é quase totalmente transcristalina e microdútil, conforme é visto na figura 44. A figura 45 corresponde à porção final desta trinca, onde atuam valores muito maiores de K_I e velocidades crescentes de avanço, observando-se forte escoamento de material antes da ruptura total do corpo-de-prova. A aplicação neste mesmo material de uma carga mecânica apreciavelmente maior, com $K_I = 15,8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, modifica pouco o aspecto da fratura. Nesta condição de tensão, como também sob $K_I = 9,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, a superfície de fratura se apresenta transcristalina e microdútil (figura 46-b), porém a um maior aumento (figura 46-a) podem-se reconhecer pequenas regiões de fratura intercrystalina.

Não ocorrem trincas secundárias na fratura de fragilização por hidrogênio em nenhum dos estados de dureza estudados, todavia aparecem na superfície da pré-trinca de fadiga dos aços com dureza 50 e 55RC (figura 49).

Na figura 47 é mostrada a fronteira entre a pré-trinca de eletroerosão e a pré-trinca de fadiga e na figura 48, a fronteira entre esta última e a trinca de fragilização por hidrogênio no aço com 55RC. Para esta e para outras durezas, o início da fragilização por hidrogênio é evidenciado pela presença de um degrau entre as duas superfícies de fratura (fadiga e fragilização). Com menor aumento (figura 48), as trincas secundárias na fadiga aparecem como pequenos traços brancos paralelos a direção de propagação da trinca.



(a)



(b)

FIGURA 44: Superfície de fratura do 90InV8-50RC, $K_{Ic} = 9,5 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, parte inicial da trinca

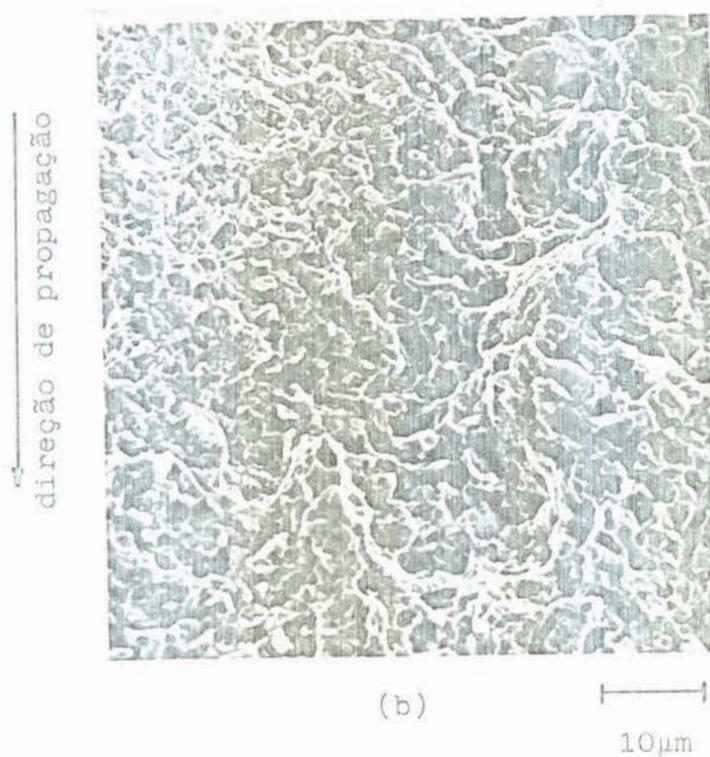
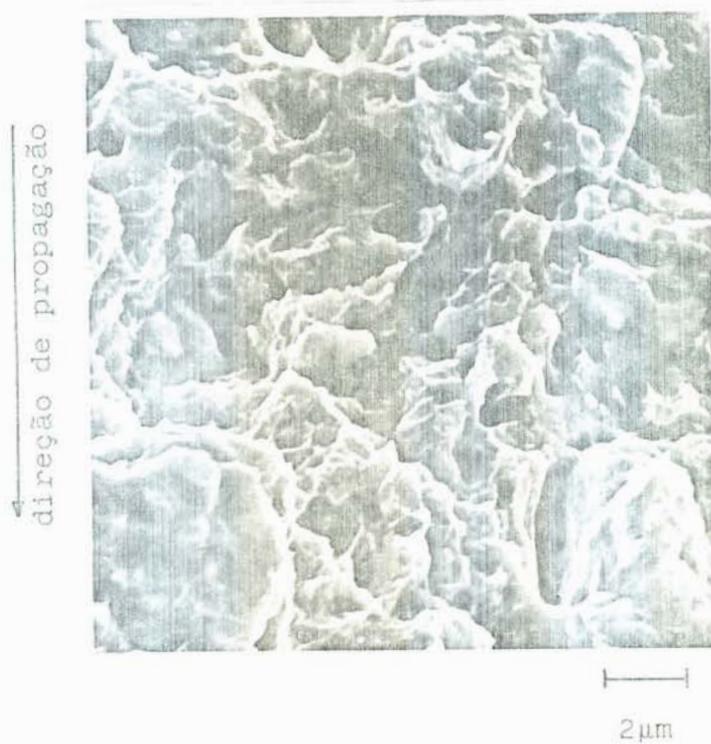
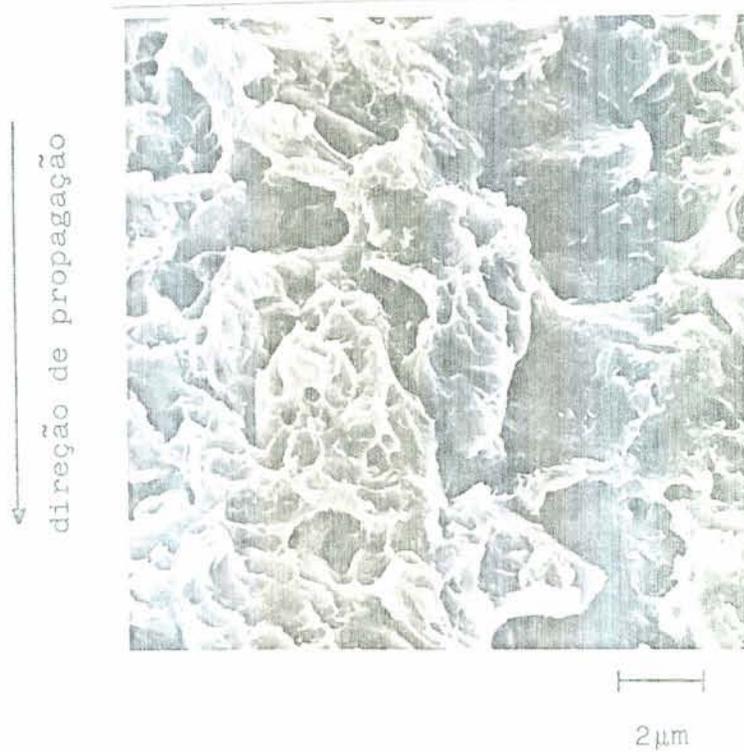
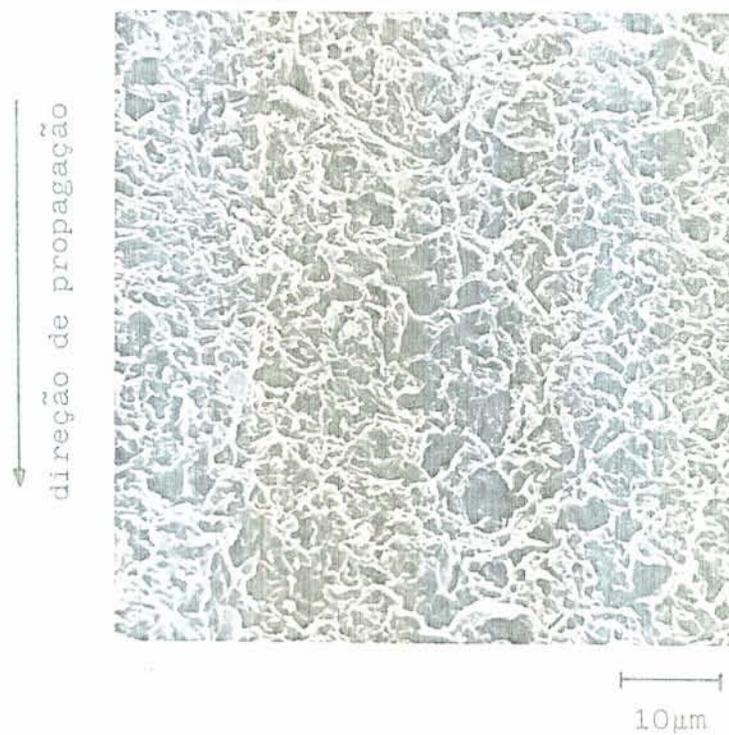


FIGURA 45: Superfície de fratura do 90MnV8-50RC, $K_I=9,5\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, parte final da trinca



(a)



(b)

FIGURA 46: Superfície de fratura do 90MnV8-50RC , $K_I = 15,8 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.



FIGURA 47: Fronteira entre eletroerosão e pré-trinca de fadiga (90MnV8-50RC, $K_I=15,8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)

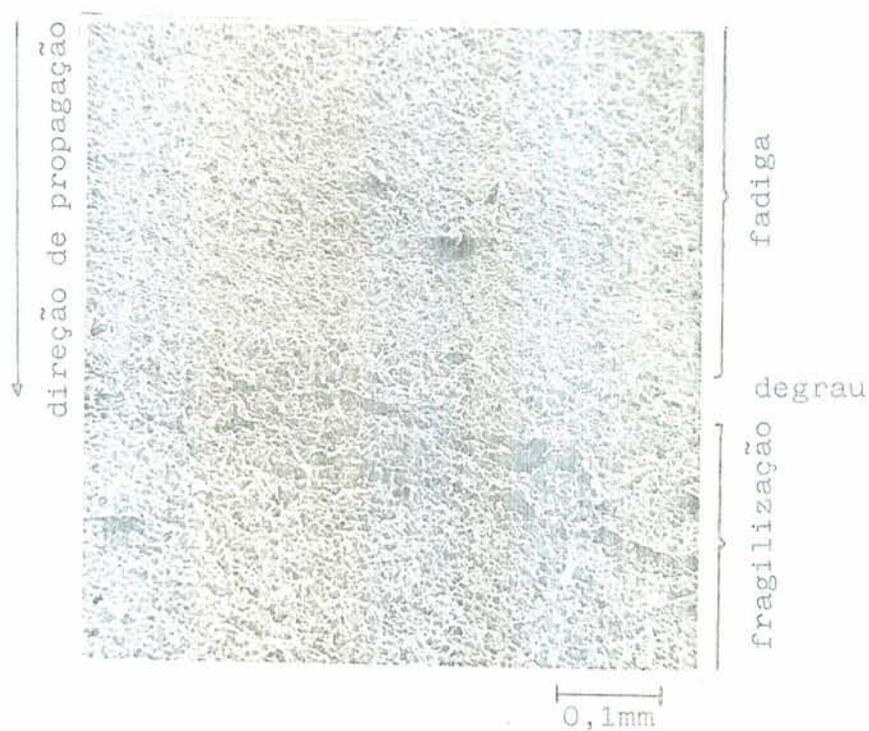


FIGURA 48: Fronteira entre a pré-trinca de fadiga e fragilização por hidrogênio (mesmo CP que figura 47)

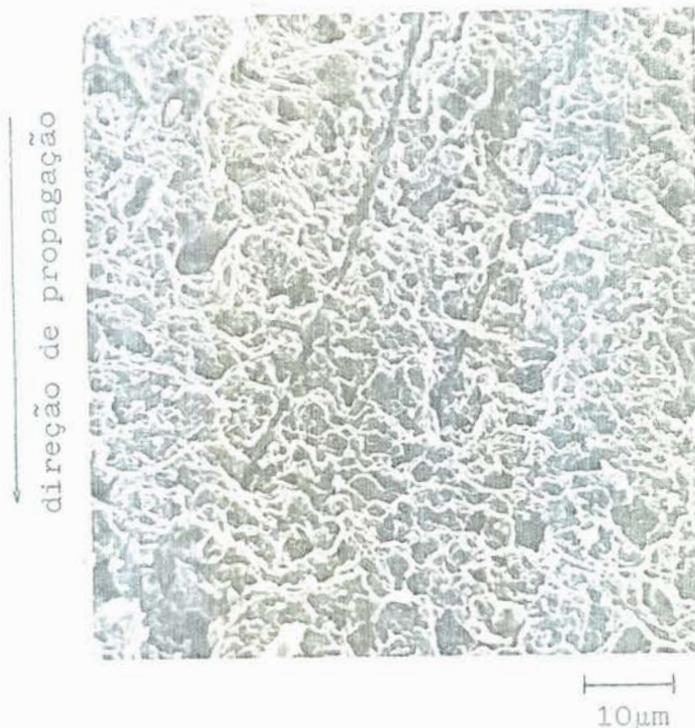


FIGURA 49: Trincas secundárias na zona de fadiga (mesmo CP que figura 47)

Em corpos-de-prova de dureza maior não é possível identificar a influência da tensão mecânica no aspecto da fratura, como pode ser visto nas figuras 50 a e b, correspondentes ao aço com 55RC. A fração intercrystalina aumenta com o aumento da dureza, acompanhando as superfícies dos grãos prévios austeníticos, porém mesmo na dureza 65RC (figura 51-a), ainda ocorrem zonas de microdutilidade. Carbonetos globulares não dissolvidos no tratamento térmico e seus espaços vazios na superfície de fratura podem ser melhor observados a um maior aumento (figura 51-b).

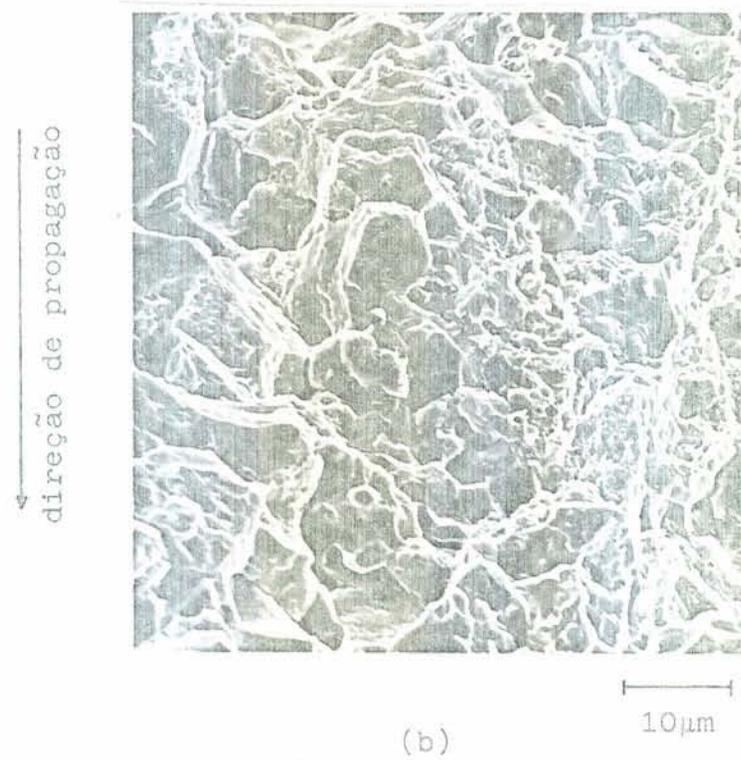
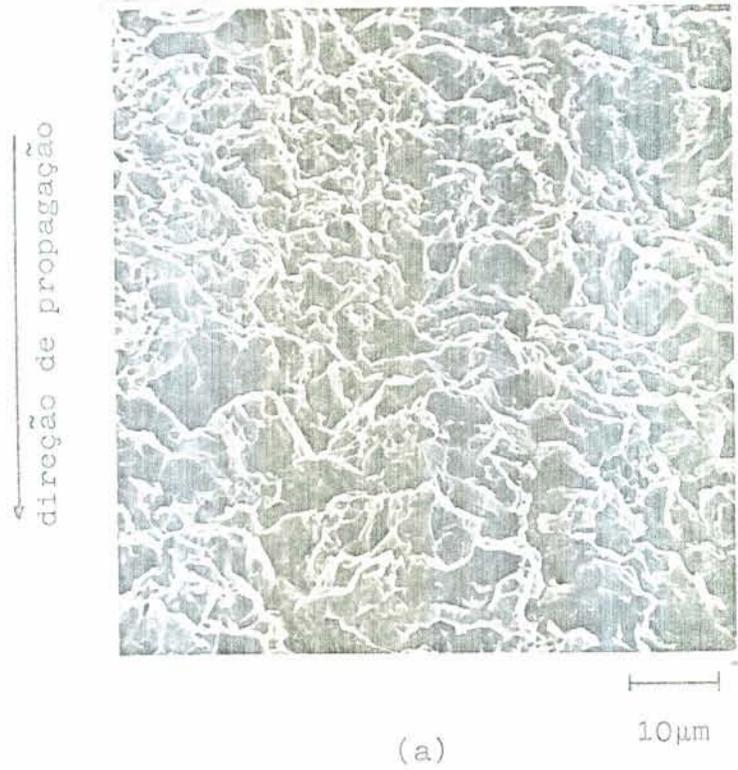
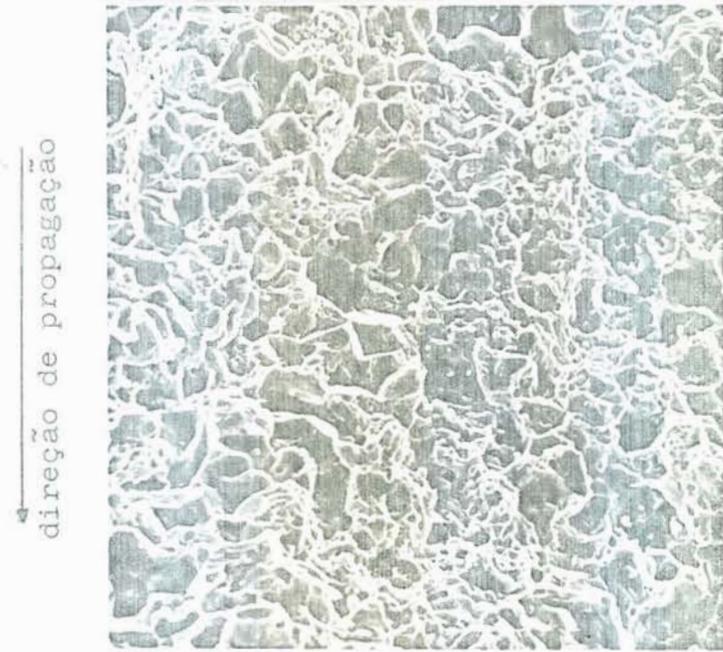


FIGURA 50: Superfície de fratura do 90MnV8 com 55RC testado com:

(a): $K_I = 9,5 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

(b): $K_I = 15,8 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$



(a)



(b)

FIGURA 51: Superfície de fratura do 90MnV8-65RC testado com $K_I=9,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$

4.4.2 Influência da Dureza e da Intensidade de Tensão na Fratura Induzida por Hidrogênio

As trincas nos corpos-de-prova sujeitos à hidrogenação propagam-se com velocidades crescentes, situando-se o tempo entre o início de avanço da trinca estacionária e a ruptura total dos corpos-de-prova em geral em torno de 15 min. No início da propagação, quando as velocidades ainda são baixas, é possível observar intermitências no avanço da trinca.

A tabela 4 apresenta os tempos de hidrogenação necessários para que a pré-trinca estacionária avance. Os resultados se referem a um experimento para cada condição de dureza do aço, sob: (a) $K_I = 9,5 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ e (b) $K_I = 15,8 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Os tempos são menores para o valor maior de K_I em corpos-de-prova de mesma dureza e diminuem em geral com o aumento de dureza do aço. O aço com 65RC sujeito a $K_I = 15,8 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ rompe sem hidrogenação. Nestas condições a pré-trinca avança desde o início da aplicação da carga mecânica na parte inicial do teste, antes de se iniciar a hidrogenação. A propagação se dá de forma muito mais intermitente que nos outros casos e com velocidades muito menores, sendo o tempo necessário para ruptura total de uma ordem 40 vezes maior que nos corpos-de-prova rompidos por hidrogenação.

TABELA 4: Tempo de hidrogenação até início de propagação da pré-trinca

a) Teste com $K_I = 9,5 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

Dureza (RC)	Tempo ($\text{s} \cdot 10^5$)
50	26,50
55	5,69
65	6,12

b) teste com $K_{I}=15,8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$

Dureza (RC)	Tempo (s. 10^5)
50	6,88
55	1,79
60	4,63
65	Rompeu sem hidrogenação após $0,34\cdot 10^5$ s

4.4.3 Determinação das Concentrações Críticas de Hidrogênio

Através da equação 28 calculou-se a relação entre a concentração de hidrogênio no vértice da trinca ($x=1,3\text{cm}$) no momento de início da propagação e a concentração na superfície de entrada do hidrogênio ($x=0$), $C_{x=1,3}/C_{x=0}$, a qual é apresentada na figura 52 em função da dureza. Para isto utilizaram-se os diferentes coeficientes de difusão correspondentes a cada estado de dureza, obtidos nos testes de permeação e os tempos para início de propagação da trinca da tabela 4.

Os extremos dos traços verticais no gráfico (figura 52) correspondem às concentrações relativas calculadas com os máximos e mínimos coeficientes de difusão medidos e os pontos intermediários, às concentrações relativas calculadas com os valores médios de D.

Aplicando-se a equação 29 nos testes de permeação, obtiveram-se as concentrações de hidrogênio que se estabelecem na superfície de entrada do hidrogênio para a densidade de corrente catódica $i_c=-6\text{mA}/\text{cm}^2$ em cada estado de dureza do material. Estas concentrações e as concentrações críticas de hidrogênio que ocasionam o avanço da trinca em cada um dos dois estados de tensão estudados são apresentadas na tabela 5. Para uma mesma dureza o valor mais alto de K_I resulta em menores concentrações críticas.

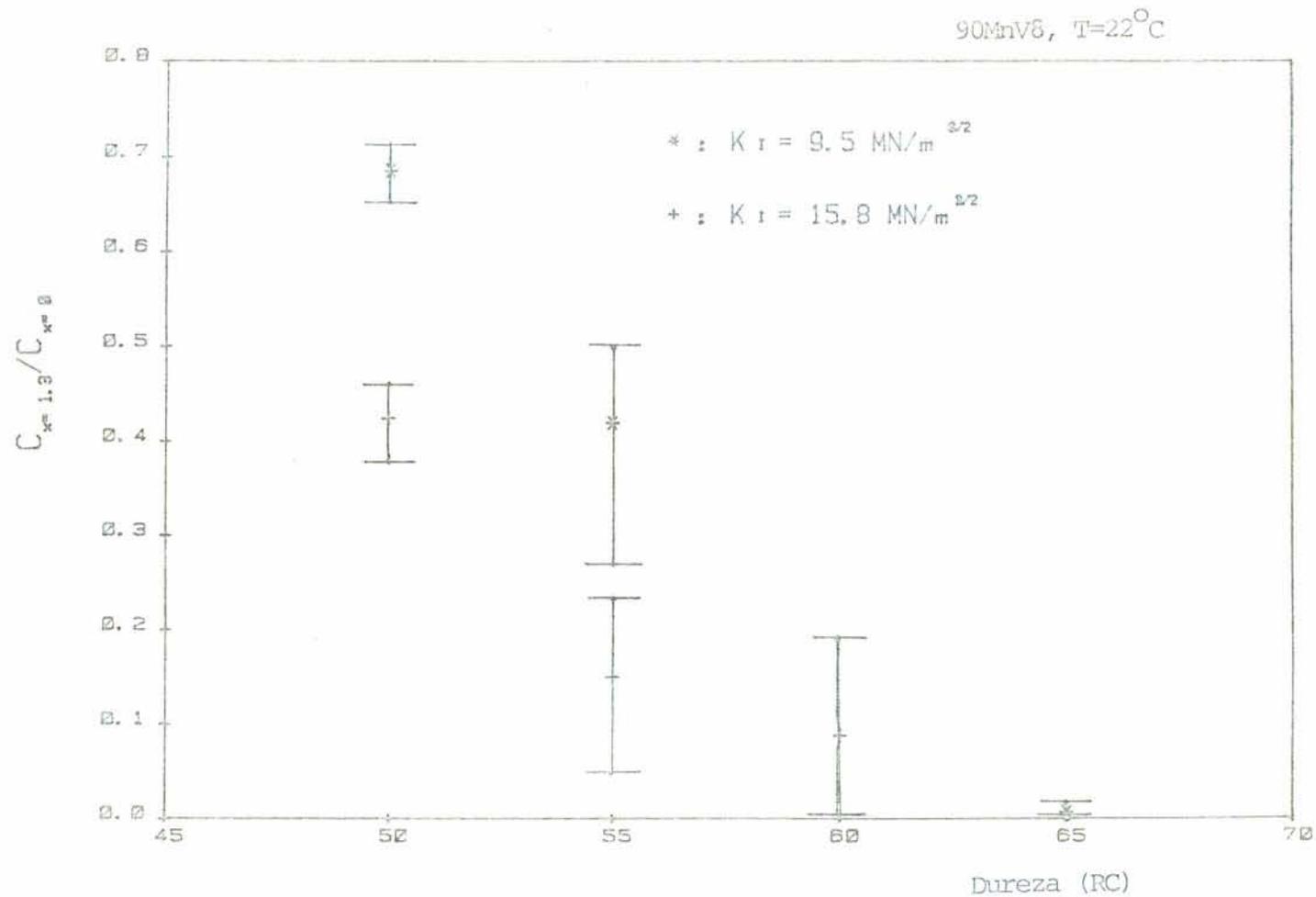


FIGURA 52: Concentrações relativas de hidrogênio no vértice da trinca do aço 90MnV8 com diferentes durezas

TABELA 5: Concentrações críticas de hidrogênio e na superfície de entrada no aço 90MnV8 para diferentes durezas, $T=22^{\circ}\text{C}$

Dureza (RC)	CH, superf. de entrada (mois/cm ³)	CH, vértice da trinca (mois/cm ³)	
		$K_I=9,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	$K_I=15,8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
50	$4,85\cdot 10^{-6}$	$3,62\cdot 10^{-6}$	$2,46\cdot 10^{-6}$
55	$6,71\cdot 10^{-6}$	$2,67\cdot 10^{-6}$	$8,86\cdot 10^{-7}$
60	$1,70\cdot 10^{-5}$	-	$2,18\cdot 10^{-6}$
65	$6,60\cdot 10^{-5}$	$6,24\cdot 10^{-7}$	Rompeu sem hidrogenação

Excluindo-se o aço com 60RC sujeito a $K_I=15,8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, apresentaram-se as concentrações críticas uma pequena redução em seus valores à medida que aumenta a dureza do aço.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO

5.1.1 Análise do Comportamento das Curvas de Permeação

As curvas de permeação medidas neste estudo apresentam duas características comuns independentes do material sujeito à difusão, as quais são descritas a seguir.

A corrente de permeação normalizada \bar{I}_p plotada versus o logaritmo do tempo, tanto na ascensão como no decaimento, não obedece ao comportamento teórico previsto para uma difusibilidade constante. A inclinação de curvas obtidas experimentalmente depende do material de que é feita a membrana, porém, é sempre menor do que a inclinação de curvas calculadas matematicamente pela equação 20 para D constante e uma mesma espessura de membrana. Assim sendo, os coeficientes de difusão obtidos da porção inicial das curvas ($0 < \bar{I}_p < 3,5$), quando as concentrações de H ao longo da membrana são próximos à distribuição inicial $C=C_0(1-x/d)$ na ascensão e $C=C_1(1-x/d)$ no decaimento, são maiores do que os obtidos em regiões posteriores das curvas. A este desvio do comportamento com uma difusibilidade constante ao longo do teste resolveu-se chamar "desvio teórico".

A segunda característica observada é que, mais frequentemente, as curvas de decaimento, comparadas às suas respectivas curvas de ascensão, estão deslocadas para tempos levemente menores. À temperatura ambiente, esta característica só não é apresentada pelas curvas no aço 90MnV8 recozido (toda extensão da curva) e pelas porções iniciais da permeação neste aço revenido a 55RC e a 65RC de dureza.

Mesmo sendo o desvio teórico semelhante, na maioria das vezes, os D provenientes do decaimento são levemente superiores aos D obtidos da ascensão. Na forma de representação gráfica utilizada, as curvas de decaimento aparecem invertidas, para me-

lhor comparação com as de ascensão. Este arranjo é obtido tomando-se para o cálculo de \bar{I}_p o valor final da corrente de ascensão como I_p^0 do decaimento, sendo a mesma troca de valores aplicada a I_p^∞ . Logo, na porção inicial da ascensão atuam as concentrações mais baixas, determinadas por $i_{c0} = -3\text{mA/cm}^2$ e na mesma porção do decaimento atuam concentrações mais altas, referentes a $i_{c1} = -6\text{mA/cm}^2$. Conclui-se, então, que coeficientes aparentes de difusão medidos em condições de concentrações decrescentes de hidrogênio são, em média, levemente superiores aos obtidos em concentrações crescentes no decorrer da permeação.

O método empregado na determinação da difusibilidade permite observar estas variações nos valores de D num mesmo material. Em métodos como o do "break-through time" e o do "time-lag"⁴³ nos quais é medido o tempo necessário para que certa região característica da curva de permeação seja atingida, sendo D calculado a partir destes tempos, tais variações não seriam detectadas.

Em continuação, proceder-se-á à análise do comportamento observado das curvas de permeação, considerando a influência de armadilhas reversíveis e, posteriormente, de irreversíveis.

Segundo o modelo de Mc'Nabb e Foster⁵⁹ a difusibilidade aparente D_{ap} é diminuída pela presença de defeitos cristalinos denominados armadilhas, que tem o poder de reter o hidrogênio em concentrações maiores do que a concentração intersticial C (ver ítem 2.5.4). O coeficiente aparente de difusão será sempre inferior ao coeficiente real (ou intersticial) de difusão D_i . Caso D_{ap} seja obtido pelo método do time-lag, vale segundo Mc'Nabb e Foster a seguinte relação⁵⁹,

$$D_{ap} = D_i \left(1 + \frac{k}{p} \cdot Na \right) \quad (6)$$

onde k e p são as constantes da reação de captura e de liberação de H por uma armadilha reversível ($p > 0$) e Na , a densidade de ar

madilhas reversíveis. Esta relação só é aplicável ao ponto da curva de permeação onde $\bar{I}_p=0,63$, isto é, o ponto característico a partir do qual é obtido D_{ap} pelo método do time-lag⁵⁸.

Admitindo-se somente a existência de armadilhas reversíveis, a difusão é descrita por uma forma mais genérica da 2ª equação de Fick⁵⁹:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial Ca}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (32)$$

sendo Ca a concentração de H retido em armadilhas. A variação de Ca ao longo da permeação é expressa por⁵⁹:

$$\frac{\partial Ca}{\partial t} = N_a \cdot \frac{\partial n}{\partial t} = N_a \cdot k \cdot C (1-n) - p \cdot Ca \quad (33)$$

onde n é a fração de armadilhas ocupadas por um átomo de hidrogênio, tendo todas as armadilhas a mesma energia de interação com o hidrogênio (p e k constantes). A difusibilidade aparente em determinado instante depende da quantidade de H que é aprisionada ou liberada, sendo menor, quanto maior for o módulo de $\partial Ca / \partial t$. Segundo a equação 33, $\partial Ca / \partial t$ aumenta com o aumento da concentração intersticial de H e diminui à medida que as armadilhas reversíveis forem sendo ocupadas e a concentração de H ligado a elas aumentar.

O desvio teórico observado é apresentado esquematicamente na figura 53. No estado estacionário inferior ($I_{Co} = -3mA/cm^2$), a fração de armadilhas ocupadas é constante ($\partial n / \partial t = 0$), pois o H aprisionado se encontra em equilíbrio dinâmico com o H intersticial. Neste estado, a fração ocupada de armadilhas tem seu valor mínimo em cada região da membrana segundo as equações:

$$n = \frac{k \cdot C / p}{1 + kC/p} \quad (34)$$

$$C = C_o (1-x/d) \quad (35)$$

Durante a ascensão, a concentração aumenta em cada ponto da membrana no decorrer do tempo, assim como também aumenta a população de H aprisionado ($\partial C_a / \partial t > 0$). A área sob cada curva de permeação é proporcional à quantidade de hidrogênio que, tendo difundido, abandona a membrana pela superfície de extração. Conclui-se, portanto, que a diferença entre as áreas sob a curva teórica para D constante e sob a curva de ascensão medida é proporcional ao aumento da concentração de H em armadilhas, ΔC_a . Da mesma forma, no decaimento, a diferença entre as áreas sob a curva medida e sob a curva teórica é proporcional às concentrações de hidrogênio liberado pelas armadilhas ($\partial C_a / \partial t < 0$).

Percebe-se ainda na figura 53, que na ascensão uma maior quantidade de hidrogênio é aprisionada na porção final da curva, onde atuam concentrações intersticiais mais elevadas, sendo os D obtidos nesta região inferiores aos obtidos na porção inicial. No decaimento, a fração de hidrogênio liberada é maior no final da curva, onde C é menor, retardando o estabelecimento de um novo estado estacionário e proporcionando menores D do que na parte inicial da curva. Estas constatações significam que a variação da população aprisionada de hidrogênio é mais dependente da concentração intersticial do que da fração de armadilhas ocupadas, devendo ser $n \ll 1$, mesmo no estado estacionário superior ($i_{c1} = -6 \text{ mA/cm}^2$), onde a fração de armadilhas ocupadas n é dada pela equação 34, sendo:

$$C = C_1 (1 - x/d) \quad (36)$$

Realizando-se um ciclo completo de permeação, a mesma quantidade de hidrogênio retido na ascensão deve ser liberada no decaimento, igualando-se as diferenças entre as áreas sob a curva teórica e a medida na ascensão e no decaimento. Porém, sendo os D provenientes do decaimento em média levemente superiores aos D obtidos na ascensão, a quantidade de hidrogênio aprisionada na ascensão excede à liberada no decaimento. As curvas de po-

larização (figuras 17 e 18) indicam que nas condições em que é feita a hidrogenação catódica é extremamente improvável a ocorrência de camadas de óxidos que possam influir na concentração de hidrogênio na superfície de entrada. Admitindo-se que os parâmetros de captura, k , e de liberação, p , se mantenham constantes, isto é, que a natureza das armadilhas não se altere na permeação, é necessário que sua densidade, N_a , se altere durante o experimento. Outra possibilidade seria o escape parcial de hidrogênio através da superfície lateral da membrana, mas a quantidade perdida seria a mesma na ascensão e no decaimento e sua ocorrência, mesmo se existisse, não seria percebida.

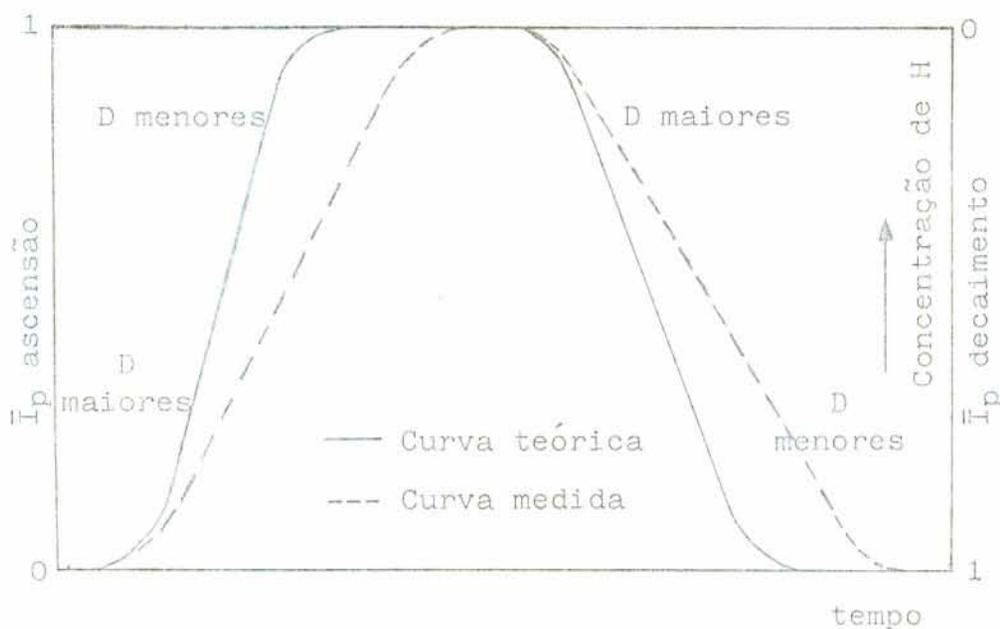


FIGURA 53: Comparação esquemática entre curvas de permeação teóricas e medidas experimentalmente, de ascensão e de decaimento

A quantidade total de hidrogênio aprisionado, Q , em toda a membrana ($0 \leq x \leq d$) pode ser calculada, no estado estacionário inferior, através da integração das equações 34 e 35 no volume da membrana ($A \cdot d$):

$$Q_0 = N_a \cdot A \cdot \int_0^d \frac{k \cdot C_0 / p(1-x/d)}{1 + k \cdot C_0 / p(1-x/d)} \cdot dx \quad (37)$$

Cálculo semelhante pode ser aplicado ao estado estacionário superior utilizando-se, então, as equações 34 e 36. Completada uma curva de ascensão, a variação da concentração de H em armadilhas, ΔC_a , é definida por:

$$\Delta C_a = \frac{\Delta Q}{A \cdot d} = \frac{N_a}{d} \cdot \int_0^d \frac{k \cdot C_1 / p(1-x/d)}{1+kC_1/p(1-x/d)} \cdot dx - \frac{N_a}{d} \cdot \int_0^d \frac{k \cdot C_0 / p(1-x/d)}{1+kC_0/p(1-x/d)} \cdot dx \quad (38)$$

A solução desta integração é demonstrada no apêndice 1, sendo o resultado obtido:

$$\Delta C_a = N_a \cdot \ln \left[\frac{(1+\alpha)^{1/\alpha}}{(1+\beta)^{1/\beta}} \right], \text{ sendo } \alpha = kC_0/p \text{ e } \beta = kC_1/p \quad (39)$$

Esta equação está de acordo com a afirmação anterior de que mantida a natureza das armadilhas, o módulo de ΔC_a só poderá ser maior na ascensão do que no decaimento se a densidade de armadilhas for maior no primeiro processo.

Bockris et alii³⁸ verificaram experimentalmente, que em concentrações de H superiores a $1,5 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ a permeação no ferro puro deixa de obedecer ao comportamento teórico. Determinaram³⁸ também, através de cálculo teórico, a concentração crítica de $2,2 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$, acima da qual as tensões provocadas pela dissolução de H no ferro excedem sua tensão de escoamento causando deformação plástica. Podemos supor então, que na parte final da ascensão, esta concentração crítica é atingida em regiões próximas à superfície de entrada, gerando discordâncias e microporos, isto é, armadilhas. A geração de armadilhas prossegue de forma a aliviar as tensões mecânicas, até ser estabelecido o equilíbrio entre as tensões residuais e deformações provocadas.

As novas armadilhas geradas entram em equilíbrio com o hidrogênio intersticial, sendo uma fração, n , destas ocupada. No decaimento não ocorre a geração de armadilhas, pois, as tensões são decrescentes. O acima exposto pode ser descrito matematicamente da seguinte forma:

$$\Delta Ca \text{ (ascensão)} = (Na + \Delta Na)n_1 - Na.n_0 \quad (40)$$

$$\Delta Ca \text{ (decaimento)} = (Na + \Delta Na)n_1 - (Na + \Delta Na)n_0 \quad (41)$$

$$\Delta Ca \text{ (ascensão)} = \Delta Ca \text{ (decaimento)} + \Delta Na.n_0 \quad (42)$$

Fica demonstrado através da equação 42 que se a concentração de hidrogênio atingir um valor suficientemente alto para gerar armadilhas, o efeito observado será o de uma maior quantidade de hidrogênio capturado na ascensão do que a liberada no decaimento, proporcionando coeficientes de difusão maiores no decaimento. Portanto, quanto maior for a corrente de hidrogenação referente ao estado estacionário superior, mais armadilhas serão geradas e maior será a diferença observada entre coeficientes de difusão no decaimento e na ascensão.

Conforme dito anteriormente, a diferença entre as áreas sob uma curva teórica e sob uma curva experimental de permeação é proporcional ao valor de ΔCa . A partir desta diferença de áreas, pode-se calcular através da equação 39 a relação entre os parâmetros p e k desde que a densidade de armadilhas seja conhecida.

São raros os relatos de comparações entre curvas de ascensão e de decaimento, porém Chaudhary e Riecke⁵⁶ citam um decaimento mais rápido do que a ascensão nas estruturas de martensita revenida a altas temperaturas e de perlita com 0% a 70% de trabalho a frio. No ferro recozido e com 80% de trabalho a frio observaram uma diferença menor, estando esta totalmente ausente na martensita não revenida e na bainita. Estas duas últimas estruturas entre as estudadas pelos autores⁵⁶, são as que pos-

suem as maiores tensões de escoamento e, portanto, a menor tendência à geração de armadilhas quando sujeitas a uma mesma concentração de hidrogênio. Isto permitiria inferir que uma geração de armadilhas estaria afetando as curvas de permeação; contudo, o fato de o ferro, mesmo sendo o material mais mole, ter apresentado as menores diferenças entre a ascensão e o decaimento, contradiz em parte esta hipótese. Os autores⁵⁶ sugeriram que a existência de armadilhas de fraca energia de interação com o H possibilitaria a captura lenta na ascensão e a liberação rápida no decaimento, provocando a diferença observada entre as curvas. No entanto, conforme o modelo desenvolvido neste trabalho, curvas de decaimento com áreas menores do que as de ascensão implicam necessariamente no enriquecimento em hidrogênio da membrana durante o processo. Chaudhary e Riecke realizaram suas permeações em NaOH 0,1N entre estados estacionários com densidades de corrente $i_{CO} = -0,12\text{mA/cm}$ e $i_{C1} = -6,5\text{mA/cm}^2$, portanto, com curvas de ascensão partindo de concentrações baixas de H. Logo, a interpretação mais correta de seus resultados seria a de que, em face das baixas concentrações iniciais, estaria ocorrendo a saturação de armadilhas irreversíveis na ascensão, as quais não liberam o hidrogênio no decaimento, caracterizando então, um enriquecimento em hidrogênio da membrana.

Iino^{60,61} verificou através de simulações matemáticas, que a concentrações altas de H e relativa baixa densidade de armadilhas irreversíveis, o efeito destas na difusão pode ser desprezado, pois estando saturadas, não capturam mais H e, devido a sua condição de irreversibilidade, tampouco o liberam. Nas permeações realizadas neste trabalho, quando curvas de ascensão e decaimento foram repetidas, não se observaram diferenças apreciáveis entre curvas consecutivas (figura 19). Conclui-se, que uma densidade de corrente de hidrogenação $i_{CO} = -3\text{mA/cm}^2$ é suficiente para saturar as armadilhas irreversíveis, suprimindo seu efeito nos tempos de permeação. (referências posteriores às correntes

de hidrogenação serão feitas segundo os seus valores em módulo).

Segundo o modelo de Iino^{60,61}, a concentrações médias de hidrogênio comparativamente à densidade de armadilhas irreversíveis, ocorrem patamares intermediários nas curvas de ascensão, indicativos de uma saturação total deste tipo de armadilha, completando-se durante o transiente de permeação. A concentrações baixas de hidrogênio, desaparecem os patamares intermediários. O efeito do aumento da densidade de armadilhas, tanto reversíveis como irreversíveis, a concentrações quaisquer, é o de um menor fluxo máximo de hidrogênio atingível e um maior desvio teórico^{60,61}.

Pressouyre e Bernstein³⁸ mediram, no ferro puro e com diferentes porcentagens de titânio, transientes de ascensão mais rápidos numa segunda hidrogenação do que na primeira, atribuindo este efeito à presença de armadilhas irreversíveis (não saturadas) na primeira curva de ascensão. Estas permeações foram realizadas em NaOH 0,1N entre correntes de hidrogenação $i_{c0} = 0$ e $i_{c1} = 0,8 \text{ mA/cm}^2$, às quais correspondem baixas concentrações de hidrogênio. Os coeficientes de difusão obtidos da segunda ascensão diminuem com o aumento da porcentagem de titânio, tendo, por isto, Pressouyre e Bernstein concluído que este elemento proporciona armadilhas reversíveis no ferro. Contudo, suas segundas curvas de ascensão apresentam pequenos patamares e inflexões, que não aparecem nas primeiras ascensões. Conforme o modelo de Iino^{60,61}, armadilhas irreversíveis estariam presentes nas duas ascensões consecutivas, sendo completamente saturadas somente no decorrer da segunda curva de ascensão.

A não consideração do efeito de armadilhas irreversíveis na difusibilidade do hidrogênio, a baixas concentrações de hidrogênio, pode resultar em interpretações errôneas. Namboodhiri e Nanis⁸⁰ relatam um aumento do coeficiente de difusão no ferro com o aumento da concentração de hidrogênio, o que está em total

contradição com a teoria das armadilhas⁵⁹. Nestes experimentos, vários transientes de ascensão foram obtidos a partir de uma corrente inicial i_{c0} sempre nula e correntes finais, i_{c1} , com densidades variando entre $0,2\text{mA/cm}^2$ e $4,3\text{mA/cm}^2$, sendo a solução catódica ora NaOH 0,2N, ora H_2SO_4 0,1N. As correntes de hidrogenação i_{c1} , menores do que 1mA/cm^2 , isto é, a baixas concentrações, o coeficiente de difusão cresce com o aumento da densidade de corrente catódica. No entanto, entre as correntes 2mA/cm^2 e $4,3\text{mA/cm}^2$ os coeficientes de difusão não variam com a corrente, tanto em NaOH 0,2N como em H_2SO_4 0,1N. Presume-se, que abaixo de 1mA/cm^2 esteja ocorrendo a gradativa saturação de armadilhas irreversíveis, cujo efeito de diminuir os coeficientes de difusão desaparece totalmente a concentrações superiores às determinadas pela densidade de corrente $i_{c1} = 2\text{mA/cm}^2$.

Choo⁵⁸ verificou também no ferro com 40% de trabalho a frio hidrogenado em NaOH 0,1N, que o coeficiente de difusão cresce com o aumento da densidade de corrente de hidrogenação. Seus transientes de ascensão foram obtidos entre uma corrente de hidrogenação inicial, i_{c0} , nula e uma corrente final, i_{c1} , variando de $10\mu\text{A/cm}^2$ a $2,3\text{mA/cm}^2$. No intervalo $10\mu\text{A/cm}^2 \leq i_{c1} \leq 1\text{mA/cm}^2$ os coeficientes de difusão, obtidos pelo método do "time-lag", crescem linearmente com a densidade de corrente de hidrogenação. Entretanto, no intervalo $1\text{mA/cm}^2 \leq i_{c1} \leq 2,3\text{mA/cm}^2$ a variação total do coeficiente de difusão é em torno de apenas 10%. Choo⁵⁹ apresenta inclusive uma fórmula matemática para descrever a dependência do coeficiente de difusão com a densidade de corrente de hidrogenação i_{c1} . A representação gráfica dos resultados de Choo (D versus i_{c1}), se assemelha, porém, a uma curva de saturação, neste caso, à saturação de armadilhas irreversíveis, a qual deve ocorrer em torno de 2mA/cm^2 .

A análise de resultados citados na literatura^{38, 56, 58, 59} e dos obtidos neste trabalho permite deduzir um valor limite de

2mA/cm^2 (em módulo) da densidade de corrente de hidrogenação em NaOH 0,1N, acima do qual armadilhas irreversíveis não influem na permeação devido a sua saturação. Este valor será, certamente, um pouco maior ou menor, dependendo do material de que é feita a membrana.

5.1.2 Influência do Trabalho a Frio na Permeação em Ferro

O trabalho a frio introduz uma série de defeitos cristalinos no ferro, tendo-se como efeito o surgimento de campos de tensão e de microporos, assim como o aumento da interface entre grãos e da densidade de discordâncias. Estes defeitos tem baixa energia de interação com o hidrogênio, na ordem de 0,3eV, e constituem, portanto, armadilhas de natureza reversível²⁸.

A equação 39 prevê que um aumento na densidade de armadilhas reversíveis resulta necessariamente em um maior desvio teórico nos transientes de permeação. De fato, o ferro com 50% de trabalho a frio apresenta curvas de permeação com inclinação bem menor do que a das curvas obtidas no ferro recozido.

Mediu-se no ferro com 50% de trabalho a frio, um coeficiente médio de difusão de hidrogênio de $6,4 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$, portanto, uma ordem de grandeza menor do que o valor $6,6 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, determinado no ferro recozido. Kiuchi e Mc'Lellan⁵⁴ atribuem o decréscimo de difusibilidade no ferro deformado, principalmente, à alta densidade de discordâncias, as quais podem reter grande quantidade de hidrogênio no seu núcleo e no campo de tensão associado a estas (atmosfera Cottrell).

Riecke⁵⁵ mediu no ferro com 60% de trabalho a frio uma difusibilidade de $7,8 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$, e Choo⁵⁸ obteve no ferro com 40% de trabalho a frio um valor de $2,3 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$. Estes valores são aproximadamente uma ordem de grandeza inferior ao coeficiente de difusão medido neste trabalho, apesar de se referirem a taxas de deformação semelhantes à do ferro com 50% de trabalho a frio. As permeações de Riecke e de Choo foram realizadas em

NaOH 0,1N, entre uma densidade de corrente inicial nula e final de $1\text{mA}/\text{cm}^2$, portanto a concentrações mais baixas do que as utilizados neste trabalho, sendo possível que seus transientes de permeação estejam afetados não apenas pela alta densidade de discordâncias, mas também por armadilhas de natureza irreversível.

No estado estacionário, o fluxo de permeação não é influenciado por armadilhas de qualquer natureza, pois existe o equilíbrio dinâmico entre o hidrogênio intersticial e o ligado a armadilhas. Riecke⁸¹ calculou, através do fluxo de permeação no estado estacionário, um coeficiente de difusão para o ferro recozido na ordem de $8,8 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, valor este que deve ser próximo ao coeficiente de difusão intersticial de hidrogênio, D_i . O valor obtido neste trabalho para o ferro puro ($D=6,6 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$) indica ser muito pequena a densidade de armadilhas reversíveis contidas na amostra utilizada, pois é muito próximo ao coeficiente obtido por Riecke no estado estacionário.

Kiuchi e Mc'Lellan⁵⁴ sugerem que as discordâncias apresentam dois efeitos concorrentes sobre o valor de D_{ap} . Por um lado, devido ao aprisionamento de hidrogênio, causariam um decréscimo em D_{ap} , o que seria em parte contrabalanceado por um possível efeito túnel das discordâncias, ou seja, as discordâncias facilitariam a permeação transportando hidrogênio no interior do seu núcleo na direção do seu eixo. Riecke⁸¹ verificou que em condições estacionárias, o ferro recozido e o com 80% de trabalho a frio apresentam o mesmo coeficiente de difusão. O transporte por discordâncias através de efeito túnel, se existe, é muito pequeno e não é comprovado pelos resultados de Riecke. Para tanto, no estado estacionário, o ferro com 80% de trabalho a frio deveria apresentar coeficientes de difusão superiores aos do ferro recozido, pois neste caso o efeito de aprisionamento de hidrogênio por discordâncias não é atuante.

5.1.3 Influência da Microestrutura na Permeação no Aço 90MnV8

Conforme observou-se neste trabalho, os tempos de permeação no aço 90MnV8 diminuem com o aumento da temperatura de revenimento; os transientes mais rápidos são os obtidos no aço com a estrutura de carbonetos esferoidizados em matriz ferrítica (figuras 23 e 24). Os coeficientes médios de difusão, à temperatura de 22°C são apresentados no gráfico da figura 54 versus a temperatura de revenimento, estando também representada a difusibilidade média da estrutura esferoidizada. A partir destes, infere-se que a difusibilidade aumenta com o aumento da temperatura de revenimento, sendo a máxima difusibilidade a apresentada pela estrutura esferoidizada.

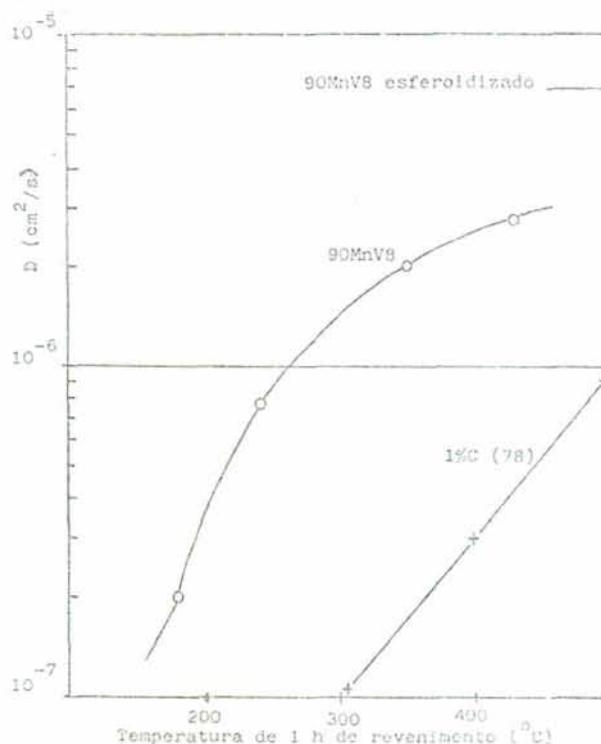


FIGURA 54: Variação dos coeficientes médios de difusão com a temperatura de revenimento no aço 90MnV8 e em aço com 1%C (ref. 78)

A estrutura esferoidizada apresenta uma alta densidade de armadilhas irreversíveis, constituídas pela interface de carbonetos globulares e de eventuais inclusões com a matriz ferrítica. As armadilhas reversíveis, nesta estrutura, tem baixa

densidade e são semelhantes às existentes no ferro recozido, sendo representadas por discordâncias, microporos e contornos de grãos ferríticos. A transformação martensítica introduz, através do processo de clivagem, uma série de imperfeições no retículo cristalino, tais como discordâncias, contornos de subgrãos, vacâncias, microporosidades e campos de tensão, resultando num aumento da densidade de armadilhas reversíveis. A estrutura martensítica possui, no entanto, uma menor densidade de armadilhas irreversíveis devido à dissolução parcial de carbonetos globulares na austenitização. No revenimento, ocorre o desaparecimento gradual das armadilhas reversíveis decorrentes da transformação martensítica; também, a temperaturas mais baixas observa-se o aumento da densidade de armadilhas irreversíveis, como consequência da precipitação de carbonetos finos, dispersos entre as plaquetas de martensita e, principalmente, nos contornos dos grãos prévios austeníticos. A temperaturas mais altas de revenimento, os carbonetos finos se aglomeram, diminuindo sua área interfacial com a ferrita, assim como a densidade de armadilhas irreversíveis.

Conforme o modelo proposto neste trabalho, a difusão de hidrogênio, nas estruturas acima citadas, enfrenta não apenas diferentes densidades de armadilhas, mas também se dá através de estruturas com hábitos cristalinos distintos: cúbico de corpo centrado na esferoidizada e tetragonal com diferentes porcentagens de cúbico de corpo centrado, na martensítica revenida a diferentes temperaturas. Tais considerações são em parte confirmadas pelos resultados de Robertson e Thompson⁸², que verificaram através de estudos de permeação, que o aço SAE 1045 no estado martensítico revenido (300°C, 1h) possui, aproximadamente, 2,6 vezes mais armadilhas por cm³, independente de sua natureza, comparado ao mesmo aço no estado esferoidizado.

No processo de permeação utilizado neste trabalho, atuam concentrações altas de hidrogênio, conforme exposto anterior

mente. Portanto, as armadilhas irreversíveis tais como a interface entre carbonetos e a matriz, não influem nos transientes de permeação por estarem saturadas. Assim sendo, o aumento do coeficiente de difusão de uma ordem de grandeza ($2.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ para $3.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$), quando a temperatura de revenimento varia de 180°C a 430°C , deve ser atribuído unicamente ao decréscimo da densidade de armadilhas reversíveis e gradual transformação de martensita em ferrita com o aumento da temperatura de revenimento. Sakamoto e Mantani⁷⁸ realizaram a permeação a concentrações de hidrogênio mais baixas ($i_{\text{CO}}=0$; $i_{\text{C1}}=1\text{mA}/\text{cm}^2$), portanto com armadilhas irreversíveis ainda atuantes, verificando, em aço com 1% de carbono, também um aumento de uma ordem de grandeza em D ($5.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ para $6.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) no mesmo intervalo de temperatura de revenimento. Comparando-se os resultados de Sakamoto e Mantani com os obtidos neste trabalho (figura 54), percebe-se que seus coeficientes de difusão estão deslocados para valores mais baixos, provavelmente como consequência da presença de armadilhas irreversíveis não saturadas. Conclui-se também, que o efeito da precipitação de carbonetos finos no revenimento é sobrepujado pelo desaparecimento de defeitos cristalinos, resultando na diminuição da densidade total de armadilhas. É possível então, afirmar que se obtém maiores coeficientes de difusão em estruturas revenidas a temperaturas mais altas, independentemente das concentrações de hidrogênio atuantes na permeação.

5.1.4 Influência da Temperatura na Permeação no Aço 90MnV8

A variação dos coeficientes médios de difusão no intervalo de temperatura de 22°C a 60°C é descrita matematicamente, para o aço 90MnV8 com estrutura esferoidizada, pela equação:

$$D = 1,95(\pm 0,49). \exp (E_a / R.T) \quad (\text{cm}^2 / \text{s}) \quad (31)$$

sendo a energia de ativação $E_a=30,43\text{kJ}/\text{mol}$ e, para o mesmo material revenido a 350°C com uma dureza de 55RC, pela equação:

$$D = 0,29(\pm 0,05) \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (30)$$

com $E_a=28,47\text{kJ/mol H}$.

As energias de ativação do processo de difusão, no aço 90MnV8 esferoidizado e no revenido a 350°C , tem valores muito próximos, mesmo se tratando de microestruturas diferentes. Os valores de E_a calculados correspondem ao efeito de dois fenômenos ocorrendo simultaneamente, quais sejam, o salto de átomos de hidrogênio entre dois interstícios adjacentes da rede cúbica de corpo centrado (c.c.c) com uma barreira energética pequena e o salto de átomos do interior de armadilhas reversíveis à posição intersticial com uma barreira energética equivalente à energia de interação destas armadilhas com o hidrogênio. Por este motivo, as E_a determinadas são sensivelmente maiores à citada por Kiuchi e Mc'Lellan⁵⁴ de $5,66\text{kJ/mol}$ para o ferro puro recristalizado no intervalo $-40^\circ\text{C} < T < 80^\circ\text{C}$, onde E_a corresponde quase unicamente ao salto atômico intersticial. A temperaturas baixas, o hidrogênio ocupa apenas sítios tetraédricos na célula c.c.c., porém, a temperaturas mais altas, passa a ocupar também sítios octaédricos de maior energia⁵⁴. Para o intervalo $50^\circ\text{C} < T < 550^\circ\text{C}$, Kiuchi e Mc'Lellan calcularam uma energia de ativação variando entre $6,70\text{kJ/mol}$ e $7,71\text{kJ/mol}$. Estes valores mais altos de E_a se referem, portanto, a saltos intersticiais tetraédricos e octaédricos⁵⁴.

A dependência esperada de D com a recíproca da temperatura em materiais de diferentes tipos é representada esquematicamente na figura 55. A temperaturas baixas ($T < 200^\circ\text{C}$), armadilhas reversíveis e irreversíveis causam um abaixamento sensível em D . À medida que T cresce, a influência de armadilhas reversíveis e irreversíveis desaparece, pois a energia cinética disponível é muito alta em comparação com as energias de interação de armadilhas com o hidrogênio e D tende a assumir o valor referente à

difusão intersticial de hidrogênio, D_i .

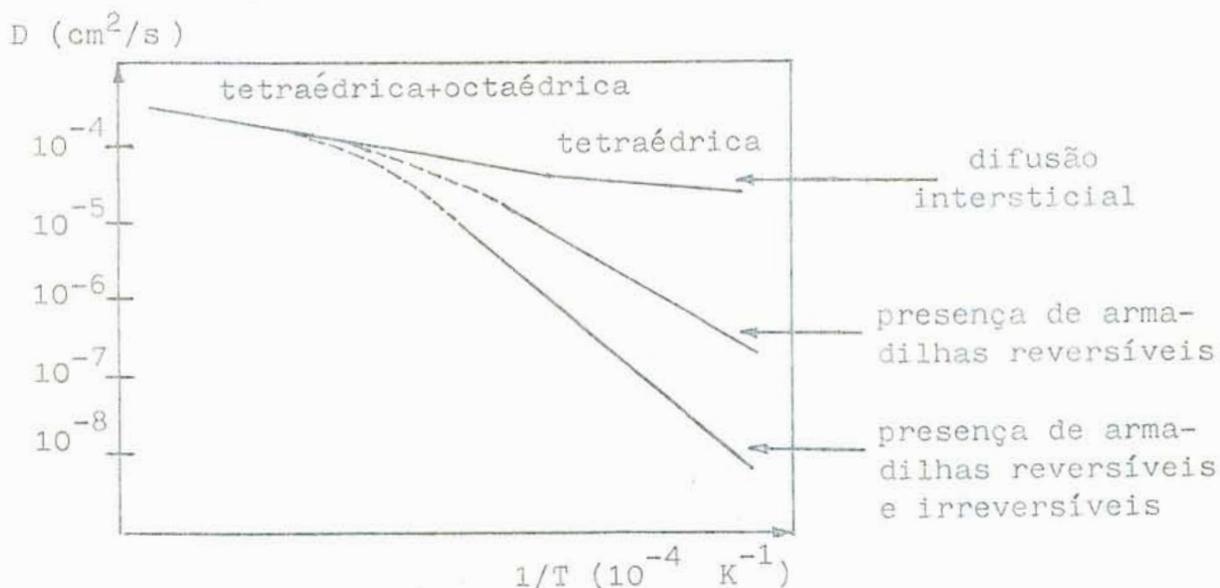


FIGURA 55: Variação de D com $1/T$ em ferro sem e com armadilhas, representação esquemática

5.2 TESTES FRACTOMECÂNICOS COM HIDROGENAÇÃO SIMULTÂNEA

5.2.1 Mecanismos de Fratura

Em todos os corpos-de-prova CT testados, as frentes de trinca têm a forma convexa (figura 43), pois, na região próxima aos entalhes laterais, K_I é levemente superior, provocando uma velocidade de propagação um pouco maior nas bordas externas da trinca do que no seio do corpo-de-prova. As fraturas ao hidrogênio no aço 90MnV8 se apresentam macroscopicamente frágeis, com a ausência de bordas de cisalhamento, o que evidencia um estado plano de deformações atuando em toda a espessura do CP.

A pré-trinca de fadiga dos aços com 50RC e 55RC de dureza apresentam pequenas trincas secundárias numa direção aproximadamente perpendicular à direção principal de propagação (figura 49). Trincas secundárias não ocorrem na região fraturada pela ação do hidrogênio para estas duas durezas; tampouco se verificam

em toda a extensão da fratura do aço com maiores durezas. A ocorrência de tal fenômeno foi verificada anteriormente⁴⁵ no aço 90MnV8 com 50RC de dureza, porém em testes de corrosão sob tensão em 0,5N NaCl, na superfície de fratura referente a valores altos de K_I . Não é possível estabelecer a causa exata de trincas secundárias neste aço, constata-se, no entanto, que ela está associada a fraturas com alto trabalho de deformação, como a fratura de fadiga sem hidrogenação no aço com baixa dureza, ou a fratura, neste material, de corrosão sob tensão com K_I alto.

Dois modos de fratura são apresentados pelo aço 90MnV8 hidrogenado: transcristalina microdútil, produzida, provavelmente, pela coalescência de microporos logo a frente do fundo da trinca e intercristalina ao longo dos contornos dos grãos prévios austeníticos, estando a fratura por clivagem totalmente ausente. Observou-se neste estudo, que o modo de fratura é função unicamente da microestrutura do aço, não sofrendo influência perceptível da concentração de hidrogênio ou do K_I atuante. O modo de fratura é quase totalmente microdútil no aço com 50RC de dureza, aumentando a fração intercristalina com o aumento de dureza. No aço com 65RC de dureza, que tem uma microestrutura martensítica pouco afetada pelo revenimento, a fração intercristalina atinge o valor máximo, estando este em torno de 50% da superfície de fratura. Beachem²⁵ propôs um modelo de fragilização por hidrogênio, segundo o qual o hidrogênio promoveria a plasticidade do aço, facilitando qualquer tipo de deformação possível na zona plástica adjacente ao vértice da trinca. A concentrações baixas de hidrogênio, ou sob K_I baixos, a trinca avançaria por fratura intergranular, envolvendo um trabalho de fratura pequeno⁴⁶. A concentrações de hidrogênio ou K_I intermediários, a energia disponível para deformação plástica é maior e a fratura ocorreria por clivagem. A concentrações altas de hidrogênio ou valores de K_I logo abaixo de K_{Ic} , a trinca avançaria pelo crescimento e coalescência de microporos, consumindo, neste processo

de fratura, uma maior energia que nas situações anteriores⁴⁶. Havendo energia disponível suficiente, a fratura ocorreria pelo processo envolvendo o maior consumo de energia por incremento de tamanho de trinca. Segundo Beachem, em ensaios com carga constante aplicada, iniciando-se a trinca sob um valor baixo de K_I em relação a K_{IC} , o modo inicial de fratura seria intergranular passando a clivagem e posteriormente a microdútil, à medida que K_I assumisse valores maiores com a progressão de trinca. A mesma variação no modo de fratura seria observada em se aumentando a concentração de hidrogênio sob K_I constante no decorrer do teste.

O modelo de Beachem foi proposto a partir da análise da fratura de corrosão sob tensão, no potencial de corrosão e com hidrogenação catódica, de aços contendo baixos teores de carbono ($\%C < 0,3$; $K_{IC} \approx 12,2 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$). O modelo não se aplica a aços com alto teor de carbono como o 90MnV8 ($\%C = 0,9$; $19 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2} \leq K_{IC} \leq 27 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$), conforme é exposto a seguir.

Na metodologia empregada neste trabalho, a fratura se inicia quando uma concentração mínima de hidrogênio é atingida, necessária para a progressão da pré-trinca estacionária sob o K_I inicial atuante. A trinca avança sob K_I e concentrações de hidrogênio crescentes. Independentemente do K_I inicial aplicado, o modo de fratura apresentado pelo aço 90MnV8 é função de sua microestrutura e não se altera com a progressão da trinca, contrariando as observações de Beachem⁴⁶.

A influência da dureza do aço 90MnV8 sobre seu comportamento à corrosão sob tensão em solução 0,5N em NaCl é apresentada no gráfico da figura 56, conforme foi determinada por Stellwag e Kaesche¹⁴. Os dois valores de K_I empregados no presente trabalho, de $9,5 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ e de $15,8 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, estão assinalados na figura 56 por linhas verticais. A relação entre os K_I aplicados em testes fractomecânicos com hidrogenação simultânea e os parâmetros K_{IC} e K_{ICST} (abaixo do qual não ocorre corrosão

sob tensão) do aço com diferentes durezas, é também apresentada na tabela 6. Utilizou-se nesta tabela, para o valor esperado de K_{ICST} do aço com 65RC de dureza, o K_{ICST} determinado por Stellwag e Kaesche¹⁴ para a dureza 64RC do aço, incorrendo-se assim em um pequeno erro, pois a diferença de dureza também é pequena.

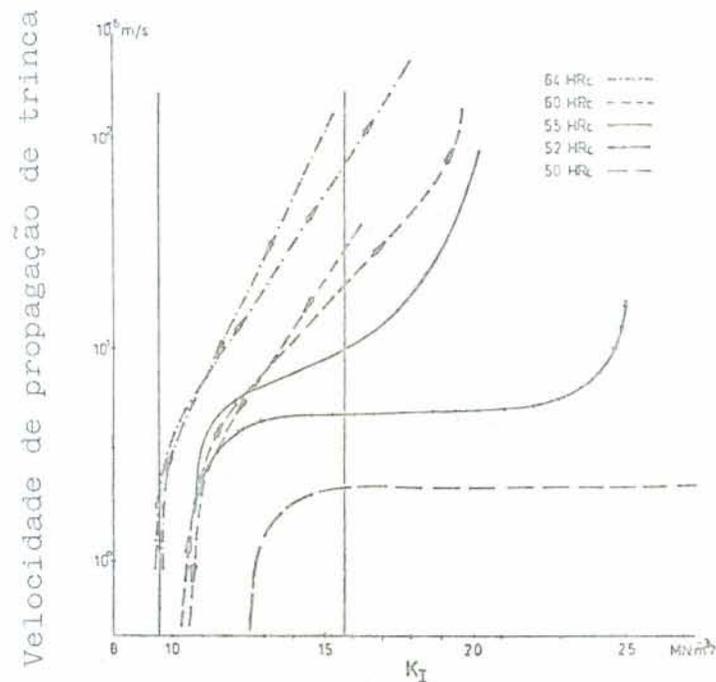


FIGURA 56: Influência da dureza no comportamento à corrosão sob tensão em 0,5N NaCl do aço 90MnV8 sujeito ao potencial de corrosão, segundo Stellwag & Kaesche¹⁴

Na corrosão sob tensão (CST) a absorção de hidrogênio é consequência dos processos: dissolução anódica do ferro, acidificação da solução na região do vértice da trinca devido à hidrólise de íons Fe^{+2} e deposição catódica de H nas paredes da trinca⁴⁴. Segundo Marichev²², existe uma velocidade crítica de avanço de trinca, a partir da qual a repassivação das paredes da trinca ocorre a níveis insuficientes para impedir a absorção do hidrogênio necessário à fragilização do material.

TABELA 6: Relação entre os K_I aplicados nos testes fracto-
mecânicos com hidrogenação simultânea e os parâ-
metros K_{IC} e K_{ICST} do aço 90MnV8 com durezas en-
tre 50RC e 65RC

Dureza (RC)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	K_{ICST} (MPa.m ^{1/2})	$K_I = 9,5\text{MPa.m}^{1/2}$		$K_I = 15,8\text{MPa.m}^{1/2}$	
			K_I/K_{IC}	K_I/K_{ICST}	K_I/K_{IC}	K_I/K_{ICST}
50	27	12,5	0,35	0,76	0,59	1,26
55	24	10,5	0,40	0,90	0,66	1,50
60	21	10,5	-	-	0,75	1,50
65	19	9,5	0,50	1,00	0,83	1,66

A partir desta velocidade crítica, a fragilização por hidrogênio (FH) passa a ser o mecanismo principal de fratura, em substituição à dissolução anódica²². Em aços de alta dureza como o 90MnV8, a concentração necessária para provocar FH é muito pequena, aceitando-se^{13,14} que, logo no início da fratura de CST, tal concentração seja atingida.

Verificou-se que sob $K_I=9,5\text{MPa.m}^{1/2}$, o aço 90MnV8 com durezas inferiores a 65RC é susceptível à FH, mesmo sendo imune à CST, isto é, $K_I/K_{ICST} < 1$. Conclui-se que na CST em 0,5N NaCl deste aço com durezas inferiores a 65RC, os processos envolvidos na produção e absorção de hidrogênio não ocorrem a taxas suficientemente altas para gerar as concentrações de hidrogênio necessárias para a FH destes materiais sob $K_I=9,5\text{MPa.m}^{1/2}$. As concentrações críticas do hidrogênio, que provocam a fratura do aço 90MnV8 sob $K_I=9,5\text{MPa.m}^{1/2}$ e $K_I=15,8\text{MPa.m}^{1/2}$, são apresentadas em função da dureza do aço na figura 57, conforme determinado no presente estudo. Antes de analisar os resultados expressos na figura 57, cabe revisar alguns conceitos de fractomecânica e fragilização por hidrogênio.

Segundo a teoria da decoesão^{19,20}, o hidrogênio dissolvido na zona plástica adjacente ao vértice da trinca produz um abaixamento na força coesiva entre os átomos de ferro. Estando a pré-trinca de fadiga estacionária, a máxima tensão mecânica decorrente do K_I aplicado é insuficiente para provocar microtrincas no seio da zona plástica e sua união com a trinca principal⁶². A tensão máxima ocorre no seio da zona plástica, a uma distância do vértice da trinca de quatro vezes o raio de curvatura da trinca e atinge um valor três vezes maior que a tensão de escoamento, caso não haja encroamento do material⁶². A tensão máxima atingida é função, portanto, da tensão de escoamento do aço e não do K_I aplicado. A influência de K_I no desencadeamento da fratura pode ser descrita da seguinte forma: quanto maior for o valor de K_I , maior será o diâmetro da zona plástica e um maior volume de material estará sujeito à tensões acima de um valor determinado (entre σ_e e $3.\sigma_e$)⁶². Assim sendo, quanto maior for o valor de K_I , maior será a região fraturada no seio da zona plástica para uma mesma concentração de hidrogênio. Se esta região fraturada, ou o conjunto de microtrincas, exceder um certo comprimento, ocorrerá a união repentina com a pré-trinca estacionária, observando-se a progressão da trinca principal. Logo, para haver avanço da pré-trinca de fadiga, uma concentração maior de hidrogênio é necessária a K_I baixos do que a K_I altos.

O acima exposto explica a razão pela qual menores concentrações críticas de hidrogênio foram determinadas para $K_I = 15,8MP_a.m^{1/2}$, conforme é apresentado na figura 57. A diminuição da concentração crítica de hidrogênio com o aumento da dureza do aço é consequência da maior tensão de escoamento. A maiores durezas do aço e, portanto, a maiores tensões de escoamento, maior é a tensão máxima atingida no seio da zona plástica e uma menor concentração de hidrogênio é necessária para que a tensão máxima supere a força coesiva entre átomos de ferro.

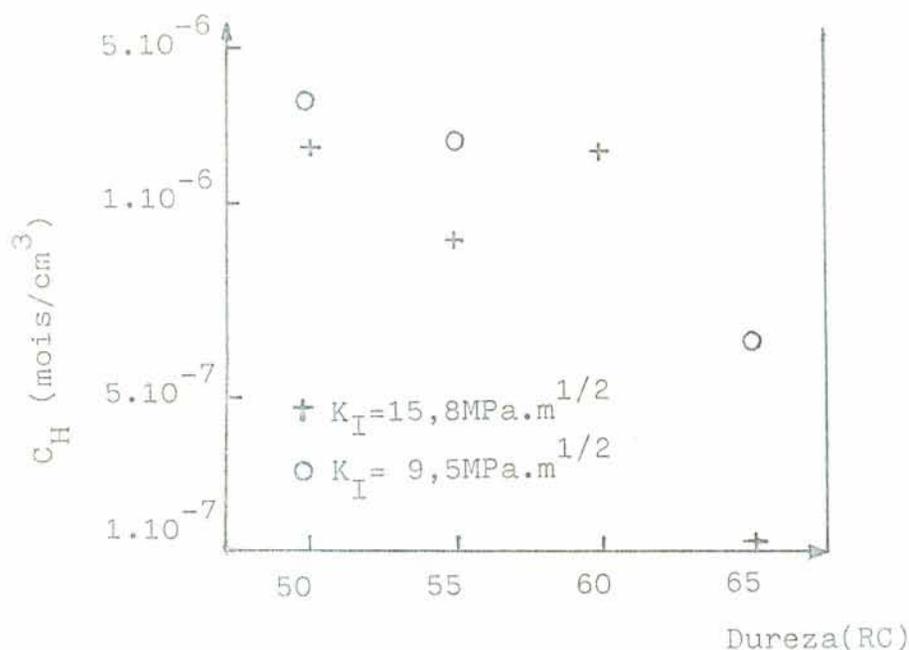


FIGURA 57: Concentrações críticas de hidrogênio em função da dureza do aço 90MnV8
 $K_I = 9,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e
 $K_I = 15,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$

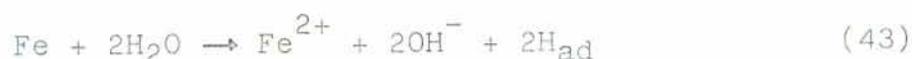
As concentrações críticas de hidrogênio medidas neste trabalho situam-se no intervalo de 6.10^{-7} moles H/cm³ a 4.10^{-5} moles H/cm³. Segundo a equação 26 pode-se calcular a concentração intersticial de hidrogênio no ferro puro em equilíbrio com uma pressão parcial de H₂ de uma atmosfera a 22°C, sendo esta $7,6.10^{-9}$ moles H/cm³. Através da equação 24 obtém-se as atividades de hidrogênio, a_H , correspondentes às concentrações críticas medidas, situando-se estas no intervalo de 79 a 529. Em princípio, sendo $a_H > 1$, existe a possibilidade do desenvolvimento de pressões superiores a uma atmosfera no interior de microporosidades

pela deposição de hidrogênio gasoso. Logo, pode-se aceitar tanto a teoria das pressões internas, como a da decoesão como mecanismo desencadeador da fratura. No entanto, sendo a solubilidade de H no aço superior à do ferro⁷⁸ e considerando-se que parte do H dissolvido está ligado a armadilhas, aH assumirá valores inferiores aos calculados acima. Não se pode, portanto, a partir destes resultados identificar o mecanismo de fratura.

A variação no modo de fratura com o aumento da dureza do aço explica-se, provavelmente, com a diferente localização do hidrogênio com a alteração da microestrutura. No aço revenido a temperaturas mais altas, isto é, com menor dureza, o hidrogênio é aprisionado por armadilhas irreversíveis constituídas pelos carbonetos finos precipitados no revenimento. Nestes aços, a fratura se inicia pela formação de microcavidades em torno dos carbonetos e posterior coalescimento destas, produzindo um modo de fratura microdútil. Nos aços com maior dureza, a estrutura martensítica sofreu pouca alteração no revenimento. Neste caso, o hidrogênio é aprisionado em maior quantidade nos contornos dos grãos prévios austeníticos, pois este é um local de grande perturbação no retículo, favorecendo o modo intergranular de fratura. A região fraturada intergranularmente no seio da zona plástica une-se, então, ao vértice da trinca principal pela coalescência de microporos em torno de inclusões e de carbonetos globulares não totalmente dissolvidos na austenitização. Assim sendo, para os aços com maiores durezas, obtém-se um modo misto de fratura intergranular e microdútil.

A intermitência verificada no avanço da trinca se deve à repetida nucleação da fratura na zona plástica e sua união com a trinca principal, a cada incremento no tamanho da trinca. Tal intermitência é observada de forma mais nítida no aço com 65RC de dureza sob $K_I=15,8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, o qual rompe sem hidrogenação catódica. Neste caso, a trinca sofre aceleração somente pelo au-

mento de K_I , pois a concentração de hidrogênio não sofre incremento durante o avanço da trinca. Assim, a velocidades mais baixas, o fenômeno da intermitência de avanço é mais facilmente observado. Nestas condições de teste (dureza=65RC, $K_I=15,8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) o aço está sujeito a um K_I com 83% do valor de sua resistência à fratura ($K_I/K_{IC}=0,83$), sendo pequenas concentrações de hidrogênio suficientes para provocar a fratura. O hidrogênio é provavelmente obtido da umidade do ar, através da reação:



Bockris et alii³⁸, através de considerações teóricas, calcularam uma concentração crítica de hidrogênio de $2,2 \cdot 10^{-7}$ moles H/cm^3 , que se situa abaixo dos valores determinados neste trabalho. A concentração crítica calculada por Bockris et alii se refere ao valor mínimo necessário para produzir deformação plástica do ferro puro devido à dilatação da rede cristalina pela introdução de hidrogênio. No entanto, na fratura do aço em testes fractomecânicos com hidrogenação simultânea, deve-se considerar o efeito do K_I aplicado, da diminuição da força coesiva do ferro pela absorção de hidrogênio e também que o surgimento de deformações plásticas não determina o rompimento do material. Não existe, portanto, uma relação direta entre as concentrações críticas calculadas por Bockris et alii e as determinadas neste trabalho.

5.2.2 Influência de Erros Advindos de Aproximações Feitas no Cálculo de Concentrações Críticas de Hidrogênio

No cálculo de concentrações críticas (ver ítem 3.4.2), não foi considerada a dependência da solubilidade de hidrogênio do campo de tensões mecânicas atuantes no corpo-de-prova CT durante os testes fractomecânicos com hidrogenação simultânea. Segundo Bockris et alii³⁸, o coeficiente de difusão de hidrogênio não sofre influência do campo de tensões atuante, porém o poten-

cial químico do hidrogênio se altera³⁸. Pode-se calcular a solubilidade do hidrogênio no ferro sujeito a tensões mecânicas, C_{oh} através da seguinte relação³⁸:

$$C_{\sigma h} = C_{\sigma 0} \cdot \exp(\bar{V} \cdot \sigma h / RT) \quad (44)$$

sendo $C_{\sigma 0}$ a solubilidade de H na ausência de tensões mecânicas, σh , a tensão hidrostática correspondente à tensão mecânica aplicada e \bar{V} , o volume molar parcial de H na temperatura de interesse. Considerando-se a equação 44 maiores concentrações de hidrogênio correspondem às concentrações críticas determinadas, pois as tensões mecânicas variam no interior do corpo fractomecânico, atingindo o máximo valor no seio da zona plástica.

Por outro lado, a formação da zona plástica acarreta um aumento na densidade de discordâncias e, portanto, uma maior densidade de armadilhas reversíveis nesta região. Logo, as concentrações críticas de H serão na realidade maiores ainda que o valor corrigido através da equação 44. Para um cálculo exato, deve-se considerar isoladamente a microestrutura do material de cada corpo-de-prova, pois o tamanho da zona plástica, assim como as tensões máximas nela atuantes são funções não apenas do K_I aplicado, mas também da tensão de escoamento do material. Tais considerações serão desenvolvidas em um trabalho posterior a este.

6 CONCLUSÕES

As curvas de permeação de hidrogênio, obtidas entre dois estados estacionários de difusão, nos diversos materiais testados, não seguem o comportamento teórico de uma difusibilidade constante. Os coeficientes aparentes de difusão de hidrogênio, D_{ap} , diminuem no decorrer dos transientes de permeação, tanto em curvas de ascensão como em de decaimento. A variação observada em D_{ap} é causada pela presença de armadilhas reversíveis, cuja taxa de captura de hidrogênio é mais intensa no final de curvas de ascensão. Analogamente, em curvas de decaimento a taxa de liberação é mais intensa na porção final destas curvas. Não tem influência neste processo a presença de armadilhas irreversíveis, que, em face das altas concentrações de hidrogênio, já se encontram saturadas no estado estacionário inferior.

Demonstrou-se que a diferença entre as áreas sob uma curva de permeação teórica com D constante e sob uma curva obtida experimentalmente é proporcional à variação da concentração de hidrogênio preso a armadilhas reversíveis, ΔC_a , no decorrer do transiente. Para transientes de permeação obtidos entre dois estados estacionários de difusão, deduziu-se a seguinte expressão para o valor de ΔC_a :

$$\Delta C_a = N_a \cdot \ln \left[\frac{(1 + \alpha)^{1/\alpha}}{(1 + \beta)^{1/\beta}} \right], \quad \alpha = kC_o/p \quad (39)$$

$\beta = kC_l/p$

tendo sido as variáveis desta equação definidas anteriormente no texto.

Coefficientes de difusão obtidos de curvas de decaimento foram, em média, superiores aos obtidos de curvas de ascensão. Tal diferença é devida provavelmente à geração de armadilhas durante a curva de ascensão, como resultado do alívio de tensões mecânicas introduzidas pela presença de hidrogênio na rede cris-

talina do ferro. Concluiu-se que, havendo geração de armadilhas no processo de permeação, a quantidade de hidrogênio aprisionada na ascensão deve ser superior à liberada no decaimento, tendo-se obtido a seguinte equação para a descrição deste fenômeno:

$$\Delta Ca \text{ (ascensão)} = \Delta Ca \text{ (decaimento)} + \Delta Na.no \quad (42)$$

O trabalho a frio, com 50% de redução de espessura, produziu uma diminuição de uma ordem de grandeza no coeficiente médio de difusão no ferro ($6,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ para $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) e também um aumento no desvio teórico em curvas de ascensão e de decaimento. Tais modificações se explicam pelo aumento da densidade de discordâncias e, portanto, na densidade de armadilhas reversíveis, acarretando um maior valor de ΔCa nos transientes de permeação no material deformado a frio.

Para a dependência do coeficiente de difusão de hidrogênio com a temperatura no intervalo $22^\circ\text{C} < T < 60^\circ\text{C}$, obteve-se no aço 90MnV8 esferoidizado a expressão:

$$D = 1,95 \text{ } (^{\pm}0,49) \exp(-30,43\text{kJ/mol.R.T.}) \text{ (cm}^2/\text{s}) \quad (30)$$

e para este aço temperado e revenido com dureza 55RC:

$$D = 0,29 \text{ } (^{\pm}0,05) \exp(-28,47\text{kJ/mol.R.T.}) \text{ (cm}^2/\text{s}) \quad (31)$$

Verificou-se que amostras do aço 90MnV8 revenidas a mais altas temperaturas fornecem coeficientes de difusão de hidrogênio maiores. Interpretou-se esta influência da temperatura de revenimento, como sendo o resultado do desaparecimento de armadilhas reversíveis e da transformação gradativa da estrutura martensítica em ferrítica, com o aumento da temperatura.

O modo de fratura de fragilização por hidrogênio no aço 90MnV8 independe do K_I aplicado, sendo, porém, função da dureza do aço. O aço com 50RC de dureza apresentou uma fratura quase totalmente transgranular microdútil, aumentando a fração in-

tergranular com o aumento da dureza. O aço com 65RC de dureza, com estrutura martensítica pouco modificada no revenimento, apresentou o máximo de fração intergranular, sendo este valor em torno de 50% da superfície total de fratura.

O teste fractomecânico com hidrogenação simultânea, desenvolvido neste trabalho, permitiu a determinação das concentrações críticas de hidrogênio que provocam o avanço de uma trinca estacionária sob um determinado K_I aplicado. As concentrações críticas, C_H , medidas no aço 90MnV8 com diferentes durezas, situam-se entre 6.10^{-7} mois H/cm^3 e 4.10^{-6} mois H/cm^3 . A estes valores de C_H corresponde um intervalo de atividades de hidrogênio de 79 a 529. Portanto, pode-se aceitar tanto a teoria da decoesão como a das pressões internas, como possíveis mecanismos desencadeadores de fratura no aço 90MnV8 nas condições de ensaio.

Observou-se que C_H diminui com o aumento de dureza do aço 90MnV8 e é menor para o aço sujeito a um valor maior de K_I . Para o aço com 65RC de dureza sob $K_I/K_{IC}=0,83$, o hidrogênio obtido presumivelmente de reações com a umidade do ar é suficiente para iniciar a fratura.

O teste fractomecânico com hidrogenação simultânea fornece valores aproximados de C_H . Considerando-se a influência na solubilidade de H do campo de tensões e de uma maior densidade de armadilhas no interior da zona plástica, poder-se-iam esperar maiores valores de C_H do que os aqui determinados. Mesmo com resultados aproximados, a metodologia desenvolvida neste trabalho parece ser, até a presente data, a única a fornecer valores quantitativos de concentrações críticas de hidrogênio.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Realizar testes de permeação de hidrogênio em materiais com diferentes densidades conhecidas de armadilhas de mesma natureza. Determinar neste materiais, através da equação 39 desenvolvida e de resultados experimentais, a relação entre os parâmetros de captura e de liberação das reações de armadilhas com o hidrogênio.

Verificar em testes de permeação a relação entre a diferença do valor de ΔC_a na ascensão e no decaimento com a tensão de escoamento e a densidade inicial de discordâncias do material. Observar se o ferro sujeito a concentrações mais altas de hidrogênio, anteriormente ao teste de permeação, apresenta curvas de permeação com desvio teórico maior, com o objetivo de comprovar a possível geração de armadilhas reversíveis no decorrer do teste de permeação.

Utilizar, no teste fractomecânico com hidrogenação simultânea, corpos-de-prova com dimensões reduzidas, para diminuir a duração do teste e tornar viável a obtenção de um maior volume de dados sobre C_H em tempos menores. Empregar, neste método experimental, equações de difusão corrigidas quanto à influência do campo de tensões e da densidade de discordâncias no interior da zona plástica na solubilidade do hidrogênio.

Obter experimentalmente a relação matemática entre a concentração crítica de hidrogênio e o K_I aplicado, assim como com as tensões máximas resultantes no seio da zona plástica. Comparar estas informações com o esperado segundo a teoria da decoesão e o das pressões internas, para assim concluir qual o mecanismo que melhor explica a fragilização de hidrogênio sob condições determinadas de K_I , concentrações de hidrogênio e microestruturais do material.

APÊNDICE I

A variação da fração de armadilhas ocupadas é dada por:

$$\partial n / \partial t = k.C.(1-n) - p.n \quad (A.1)$$

No estado estacionário de difusão $\partial n / \partial t = 0$ e portanto:

$$n = \frac{k.C/p}{1+k.C/p} \quad (34) = (A.2)$$

A quantidade total de hidrogênio preso a armadilhas, Q , é obtida pela integração de $N_a.n$ no volume da membrana, $A.d$, admitindo-se que cada armadilha seja ocupada por apenas um átomo de hidrogênio. No estado estacionário inferior, determinado por $C=C_0 (1-x/d)$, a quantidade total de hidrogênio preso a armadilhas, Q_0 , é expressa por:

$$Q_0 = N_a \cdot \int_0^d \frac{\frac{k.C_0}{p} (1-x/d)}{1 + \frac{k.C_0}{p} (1-x/d)} \cdot A \cdot dx \quad (A.3)$$

Cálculo semelhante pode ser feito para o estado estacionário superior, onde a variação da concentração é determinada por $C = C_1 (1-x/d)$, obtendo-se uma equação semelhante à A.3. O aumento da quantidade de hidrogênio preso a armadilhas no final de uma curva de ascensão é dado pela diferença entre as quantidades aprisionadas no estado estacionário superior e no inferior, isto é

$$\Delta Q = Q_1 - Q_0 = N_a \cdot \int_0^d \frac{\frac{k.C_1}{p} (1-x/d).A \cdot dx}{1 + \frac{k.C_1}{p} (1-x/d)} - N_a \cdot \int_0^d \frac{\frac{k.C_0}{p} (1-x/d).A \cdot dx}{1 + \frac{k.C_0}{p} (1-x/d)} \quad (A.4)$$

A equação A.3 pode ser resolvida através da seguinte troca de variáveis:

$$y = 1 + \frac{k \cdot C_0}{p} (1-x/d) \quad \therefore (1-x/d) = \frac{p}{k \cdot C_0} (y-1)$$

$$x = d - \frac{d \cdot p}{k \cdot C_0} (y-1) \quad , \quad x = 0 \quad \therefore y = 1 + \frac{k \cdot C_0}{p} \quad (\text{A.5})$$

$$dx = - \frac{d \cdot p}{k \cdot C_0} \cdot dy \quad , \quad x = d \quad \therefore y = 1$$

Obtém-se para a equação A.3 através da troca de variáveis A.5 a seguinte expressão:

$$Q_0 = Na \cdot \int_{\frac{1+k \cdot C_0}{p}}^1 - \frac{\frac{k \cdot C_0}{p} \cdot \frac{p}{k \cdot C_0} \cdot (y-1) \cdot A \cdot \frac{d \cdot p}{k \cdot C_0} \cdot dy}{y} = \frac{Na \cdot A \cdot d \cdot p}{k \cdot C_0} \int_1^{1+k \cdot C_0/p} \frac{(y-1) dy}{y} \quad (\text{A.6})$$

$$Q_0 = \frac{Na \cdot A \cdot d \cdot p}{k \cdot C_0} \int_1^{1+k \cdot C_0/p} dy - \int_1^{1+k \cdot C_0/p} \frac{dy}{y} \quad (\text{A.7})$$

$$Q_0 = \frac{Na \cdot A \cdot d \cdot p}{k \cdot C_0} \left[\left(1 + \frac{k \cdot C_0}{p}\right) - 1 - (\ln(1+k \cdot C_0/p) - \ln 1) \right] \quad (\text{A.8})$$

$$Q_0 = \frac{Na \cdot A \cdot d \cdot p}{k \cdot C_0} \left[\frac{k \cdot C_0}{p} - \ln(1+k \cdot C_0/p) \right] \quad (\text{A.9})$$

Equação semelhante à A.9 pode ser encontrada para Q_1 , substituindo a constante C_0 por C_1 nesta equação. Logo, a variação da quantidade aprisionada em uma curva de ascensão será:

$$\Delta Q = \frac{Na \cdot A \cdot d \cdot p}{k \cdot C_1} \left[\frac{k \cdot C_1}{p} - \ln(1+k \cdot C_1/p) \right] - \frac{Na \cdot A \cdot d \cdot p}{k \cdot C_0} \left[\frac{k \cdot C_0}{p} - \ln(1+k \cdot C_0/p) \right] \quad (\text{A.10})$$

$$\Delta Q = \frac{Na \cdot A \cdot d \cdot p}{k} \left[\frac{k}{p} - \frac{\ln(1+k \cdot C_1/p)}{C_1} - \frac{k}{p} + \frac{\ln(1+k \cdot C_0/p)}{C_0} \right] \quad (\text{A.11})$$

$$\Delta Q = \frac{Na \cdot A \cdot d \cdot p}{k} [\ln(1+k \cdot C_0/p)^{1/C_0} - \ln(1+k \cdot C_1/p)^{1/C_1}] \quad (A.12)$$

$$\Delta Q = \frac{Na \cdot A \cdot d \cdot p}{k} \cdot \ln \left[\frac{(1+k \cdot C_0/p)^{1/C_0}}{(1+k \cdot C_1/p)^{1/C_1}} \right] \quad (A.13)$$

A variação da concentração de hidrogênio aprisionado é finalmente expressa por:

$$\Delta Ca = \frac{\Delta Q}{A \cdot d} = \frac{Na \cdot p}{k} \cdot \ln \left[\frac{(1+k \cdot C_0/p)^{1/C_0}}{(1+k \cdot C_1/p)^{1/C_1}} \right] \quad (A.14)$$

ou por:

$$\Delta Ca = Na \cdot \ln \left[\frac{(1+\alpha)^{1/\alpha}}{(1+\beta)^{1/\beta}} \right], \text{ sendo } \alpha = kC_0/p \quad (A.15)$$

$$\text{e } \beta = kC_1/p$$

BIBLIOGRAFIA

1. SZCZEPANSKI, M. The brittleness of steel. New York, John Wiley, 1964.
2. HIRTH, J.P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. Metall.Trans. A, 11(6):861-90, 1980.
3. GARBER, R.; BERNSTEIN, I.M.; THOMPSON, A.W. Hydrogen assisted ductile fracture of spheroidized carbon steels. Metall.Trans. A, 12(2):225-34, 1981.
4. WANG, Y.B.; CHU, W.Y.; HSIAO, C.M. Hydrogen induced slow crack growth in mild steel and pure iron. Corrosion, 41(7): 427-9, 1985.
5. GEST, R.J. & TROINO, A.R. Stress corrosion and hydrogen embrittlement in an aluminium alloy. Corrosion, 30(8):274-9, 1974.
6. MIRANDA, P.E.V. Fenomenologia da fratura retardada e das transformações de fases na austenita hidrogenada. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, VI, Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro, PUC, 1984, p.62-7.
7. LELÉ, M.V. & MIRANDA, P.E.V. Propriedades mecânicas de aço inoxidável austenítico hidrogenado. In: INTER-AMERICAN CONFERENCE ON MATERIALS TECHNOLOGY, VIII, San Juan, Puerto Rico, 1984, p.26-13.
8. HOLZWORTH, M.L. & LOUTHAN, Jr. M.R. Hydrogen induced phase transformation in type 304L stainless steels. Corrosion, 24(4):110-24, 1968.
9. KEYS, L.H. The effects of hydrogen on the mechanical behaviour of metals. Metals Forum, 2(3):164-73, 1979.
10. WESTLAKE, D.G. Generalized model for hydrogen embrittlement Trans.ASM, 62:1000-6, 1969.
11. ZAPFFE, C.A. & SIMS, C.E. Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel. Trans.AIME, 145:225-61, 1941.

12. ZAPFFE, C.A. & SIMS, C.E. Hydrogen flakes and schatter cracks. Metals and Alloys, 11(5):145-51, (6):177-84; 12(1):44-51, (2):145-51, 1940.
13. STELLWAG, B. & KAESCHE, H. Kinetic der wasserstoff-induzierten spannungsrissskorrosion, Teil 1: Wesentliche einflussgrößen des bruchvorgangs in hinblick auf hochfeste stähle. Werk.Korr., 33:274-80, 1982.
14. STELLWAG, B. & KAESCHE, H. Teil 2: Messergebnisse an einem hochfesten stahl und diskussion. Werk.Korr., 33: 323-33, 1982.
15. HIRTH, J.P. & JOHNSON, H.H. Hydrogen problems in energy related technology. Corrosion, 32(1):3-25, 1976.
16. VAN LEEUWEN, H.P. Plateau velocity of stress corrosion cracking in highstrength steel. A quantitative treatment. Corrosion, 31(2):156-62, 1975.
17. BARTH, C.F. & STEIGERWALD, E.A. Evaluation of hydrogen--embrittlement mechanisms. Metall.Trans. A, 1(12):3451-4, 1970.
18. VAN LEEUWEN, H.P. A quantitative model of hydrogen induced grain boundary cracking. Corrosion, 29(5):197-204, 1973.
19. MORLET, J.G.; JOHNSON, H.H.; TROIANO, A.R. Hydrogen crack initiation and delayed failure in steel. Trans.AIME, 212: 528-35, 1958.
20. ORIANI, R.A. A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels. Berichte der Bunsen Gesellschaft, 76(8):848-57, 1972.
21. ORIANI, R.A. On the partial molar volume of hydrogen in alpha iron. Trans.AIME, 236:1368-9, 1966.
22. MARICHEV, V.A. Hydrogen embrittlement of construction materials. Werk.Korr., 33:1-14, 1982.
23. PETCH, N.J. Phil.Mag., 1:331-7, 1956. Apud:2. HIRTH, J.P.
24. SIMMONS, G.W.; PAO, P.S.; WEI, R.P. Fracture mechanics and surface chemistry studies of subcritical crack growth in AISI 4340. Metall.Trans.A, 9(8):1147-58, 1978.

25. BEACHEM, C.D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen-embrittlement). Metall.Trans.A, 3(2):437-51, 1972.
26. PRESSOUYRE, G.M. & BERNSTEIN, I.M. A quantitative analysis of hydrogen trapping. Metall.Trans.A, 9(11):1571-80, 1980.
27. PRESSOUYRE, G.M. & BERNSTEIN, I.M. A kinetic trapping model for hydrogen-induced cracking. Acta Metall, 27:89-100, 1979.
28. PRESSOUYRE, G.M. A classification of hydrogen traps in steel. Metall.Trans.A, 10(10):1571-3, 1979.
29. PRESSOUYRE, G.M. Trap theory of hydrogen embrittlement. Acta Metall, 28:895-911, 1980.
30. PRESSOUYRE, G.M. & BERNSTEIN, I.M. An example of effect of hydrogen trapping on hydrogen embrittlement. Metall.Trans. A, 12(5):835-44, 1981.
31. BARTH, C.F. & TROIANO, A.R. Cathodic protection and hydrogen in stress corrosion cracking. Corrosion, 28(7):259-63, 1972.
32. BROWN, B.F.; FUJII, C.T.; DAHLBERG, E.P. Methods for studying the solution chemistry within stress corrosion cracks. J. Electrochem. Soc., 116:218-9, 1969.
33. SMITH, A.J.; PETERSON, M.H.; BROWN, B.F. Electrochemical conditions at the tip of an advancing stress corrosion crack in AISI 4340 steel. Corrosion, 26(12):539-42, 1970.
34. SEDRIKS, A.J.; GREEN, A.J.; NOVAK, D.L. On the chemistry of the solution at tips of stress corrosion cracks in Al alloys. Corrosion, 27(5):198-202, 1971.
35. BARTH, C.F.; STEIGERWALD, E.A.; TROIANO, A.R. Hydrogen permeability and delayed failure of polarized martensitic steels. Corrosion, 25(9):353-8, 1969.
36. NAKAMURA, K. & DAN, T. Dilatometric measurement of hydrogen absorption in Pd-coated Nb and Ta and some problems related to stress generation. Trans.National Research Institute for Metals, Tokyo, 27(1):1-9, 1985.

37. ARMACANQUI, M.E. & ORIANI, R.A. Anomalies accompanying the cathodic charging of some bcc. metals. Corrosion, 41(5): 287-9, 1985.
38. BOCKRIS, J.O'M.; BECK, W.; GENSHAW, M.A.; SUBRAMANYAN, P.K.; WILLIAMS, F.S. The effect of stress on the chemical potential of hydrogen in iron and steel. Acta Metall., 19: 1209-18, 1971.
39. ORIANI, R.A. & JOSEPHIC, P.H. Hydrogen-assisted crack initiation in a high-strength steel. Acta Metall., 25:979-88, 1977.
40. RATKE, L. & GRUHL, W. Modellversuch zum mechanismus der spannungsrisskorrosion von Al-Zn-Mg-Legierungen. Werk.Korr. 31:768-73, 1980.
41. DEVANATHAN, M.A.V. & STACHURSKI, Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. Proc.R. Soc.London, 270A:90-102, 1962.
42. DEVANATHAN, M.A.V. & STACHURSKI, Z. The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determination of permeation rates. J.Electrochem.Soc., 111(5):619-23, 1964.
43. BOES, N. & ZUCHNER, H. Electrochemical methods for studying diffusion permeation and solubility of hydrogen in metals. J.Less Com.Metals, 49:223-40, 1976.
44. KAESCHE, H. Die korrosion der metalle. Berlin, Springer, 1979.
45. VETTER, K.J. Elektrochemische kinetik. Berlin, Springer, 1961.
46. DAFT, E.G.; BOHNENKAMP, K.; ENGELL, H.J. Investigations of the hydrogen evolution kinetics and hydrogen absorption by iron electrodes during cathodic polarization. Corrosion Science, 19:591-612, 1979.
47. BOCKRIS, J.O'M; Mc'BREEN, J.; NANIS, L. The hydrogen evolution kinetics and hydrogen entry into α -iron, J. Electrochem.Soc., 112: 1025-31, 1965.

48. BERNSTEIN, I.M. & THOMPSON, A.W. The use of the electrochemical permeation technique to study hydrogen transport and trapping in iron. Office of Naval Research, Carnegie-Mellon University, Report n° 036-099-15, fev., 1982.
49. BLUNDY, R.F. & SHEREIR, L.L. The effect of pressure on the permeation of Hydrogen trough steel. Corrosion Science, 17:509-27, 1977.
50. KARPENKO, G.V. & VASILENKO, I.I. Stress corrosion cracking of steels. Zürich, Freund, 1977.
51. NOBE, K.; PEARSON, I.M.; SAITO, Y. Hydrogen penetration rates of iron. Effect of halide ions, hydrogen sulphide and hexynol. Werk.Korr, 31:763-8, 1980.
52. RIECKE, E. Die wasserstoffaufnahme von eisen bei der korrosion. Werk.Korr, 29:106-12, 1978.
53. KONIG, H.J. & LANGE, K.W. Modellvorstellung zum wasserstofftransport aus eisen unter berücksichtigung der wechselwirkung von gasen mit metalloberflächen. Arch. Eisenhüttenwes., 46(4):237-43, 1975.
54. KIUCHI, K. & Mc'LELLAN, R.B. The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron. Acta Metall. 31(7)-961-84, 1983.
55. RIECKE, E. Einfluss der kaltverformung auf die wasserstoffdiffusion in α -Eisen. Arch. Eisenhüttenwes., 47(3):247-52, 1976.
56. RIECKE, E. & CHAUDHARY, R.S. Untersuchungen zum einfluss des stahlgefüges auf die instationäre wasserstoffpermeation. Werk.Korr, 32:73-8, 1981.
57. RIECKE, E. & BOHNENKAMP, K. Über den einfluss von gitterstörstellen in eisen auf die wasserstoffdiffusion. Z. Metallkunde, 75:76-81, 1984.
58. CHOO, W.Y. Effect of cathodic charging current density on the apparent hydrogen diffusivity trough pure iron. J.Mat. Science, 19:2633-8, 1984.

59. Mc'NABB, A. & FOSTER, P.K. A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels. Trans.AIME, 227: 618-27, 1963.
60. IINO, M. A more generalized analysis of hydrogen trapping. Acta Metall., 30:367-75, 1982.
61. IINO, M. Analysis of irreversible hydrogen trapping. Acta Metall., 30:377-83, 1982.
62. SCHWALBE, K.H. Bruchmechanik metallischer werkstoffe. München, Hanser, 1980.
63. SMITH, H.R. & PIPER, D.E. Stress corrosion testing with procracked specimens. Seattle, Boeing Comercial Airplane Group, Advanced Research, Projects Agency, orden nº 878, 1970.
64. PARKER, A.P. The mechanics of fracture and fatigue. London, E. & F.N.Spon, 1981.
65. ESCHELBY, J.D. Stress analysis: fracture mechanics. In: Fracture toughness. London, the Iron and Steel Institute, 1968.
66. MACHERAUCH, E. Bruchmechanik. In: Grundlagen des festigkeits- und bruchverhaltens. Düsseldorf, Dahl, W., Stahleisen, 1974.
67. GILLIS, P.P. & GILMAN, J.J. Double contilever cleavage mode of crack propagation. J. Applied Physics, 35(3):647-58, 1964.
68. MOSTOVOY, S.; GROSLEY, P.B.; RIPLING, E.J. Use of crack-line-loaded specimens for measuring plane strain fracture toughness. J. Materials, 2(3):661-81, 1967.
69. BERRY, J.P. Determination of fracture surface energies by the cleavage techniques. J. Applied Physics, 34(1):62-8, 1963.
70. MANJOINE, M.J. Biaxial brittle fracture tests. ASME, paper 64-MAT-3, 1964.

71. Standard Test Method for Plane Strain Fracture Toughness Testing of Metallic Materials, ASTM E-399-78a, 1979 Annual Book of ASTM Standards, Part 10, 1979.
72. BEUGREEN, J. Die anwendung der prinzipien der bruchmechanik zur prüfung der empfindlichkeit von werkstoffen gegen spannungsrisskorrosion. Werk.Korr., 21:840-5, 1976.
73. GREULICH, E. Arch.Eisenhüttenwesen, 33:185, 1962. Apud: 74 STELLWAG, B.
74. STELLWAG, B. Kinetik der wasserstoffinduzierten spannungsrisskorrosion eines hochfesten stahles. Erlang a. Tese de Doutoramento, Universidade de Erlangen-Nürnberg, 1980.
75. HEDRICH, H;D. & RAUB, C.J. Metalloberfläche, 31:513, 1977. Apud:76. DRIVER, R.
76. DRIVER, R. Electrodeposition of palladium on iron and steel for electrochemical hydrogen permeation studies. J. Electrochem.Soc., 128(11):2367-8, 1981.
77. CRANK, J. The mathematics of diffusion. London, Clarendon, 1975.
78. SAKAMOTO, Y. & MANTANI, T. Effect of quenching and tempering on diffusion of hydrogen in carbon steel. Trans JIM, 17:743-8, 1976.
79. HEUMANN, T, & DOMKE, E. In: International Meeting on hydrogen in metals. Jülich, 1972. v.11, p.492. Apud:52. RIECKE, E.
80. NARBOODHIRT, T.K.G. & NANIS, L. Concentration dependence of hydrogen diffusion in armco iron. Acta Metall., 21:663-72, 1973.
81. RIECKE, E. Untersuchungen zum einfluss des stahlgefüges auf die stationäre wasserstoff permeation. Werk.Korr., 32:66-72, 1981.
82. ROBERTSON, W.M. & THOMSON, A.W. Permeation measurement of hydrogen trapping in 1045 steel. Metall.Trans.A, 31(A):57-7, 1980.