

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

LEONARDO SIMONI

AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E TEÓRICA DA DIFUSÃO E DO
APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO NO AÇO AISI 4330 V

Porto Alegre

2021

LEONARDO SIMONI

AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E TEÓRICA DA DIFUSÃO E DO
APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO NO AÇO AISI 4330 V

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski

Coorientador: Prof. Dr. Tiago Falcade

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões Mendes

Vice-reitora: Patricia Pranke

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretora: Carla Schwengber ten Caten

Vice-diretor: Afonso Reguly

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

Coordenador: Afonso Reguly

Vice coordenador: Andréa Moura Bernardes

Simoni, Leonardo
AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E TEÓRICA DA DIFUSÃO E DO
APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO NO AÇO AISI 4330 V /
Leonardo Simoni. -- 2021.

166 f.

Orientador: Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski.

Coorientador: Tiago Falcade.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2021.

1. Aço AISI 4330 V. 2. Aprisionamento de
hidrogênio. 3. Permeação de hidrogênio. 4. Análise de
dessorção térmica. 5. Análise numérica. I.
Kwietniewski, Carlos Eduardo Fortis, orient. II.
Falcade, Tiago, coorient. III. Título.

LEONARDO SIMONI

AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E TEÓRICA DA DIFUSÃO E DO
APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO NO AÇO AISI 4330 V

Esta tese foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de doutor em engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M.

Prof. Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski – Orientador

Prof. Dr. Tiago Falcade – Coorientador

Prof. Dr. Afonso Reguly – Coordenador do PPGE3M

Aprovada em: 01/12/2021

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Adriano Scheid – UFPR

Prof. Dr. Fabiano Dornelles Ramos – IFRS

Dra. Joseane Ortiz Breitenbach Canterle – FAURGS

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski pela orientação, incentivo e apoio ao longo da execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Tiago Falcade pela coorientação, auxílio e incentivo durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker (*in memoriam*) pelo início da orientação e pelos ensinamentos.

Ao Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF), em especial ao Grupo de Ensaios em Corrosão (GECOR) e a todos os colegas que de alguma forma contribuíram com este trabalho.

Ao IFMS pela concessão de afastamento das atividades para finalização deste trabalho de doutorado.

Ao Prof. Dr. Adriano Scheid (UFPR) pelo auxílio com os tratamentos térmicos.

À Dra. Xiaoying Li (*University of Birmingham*) pela execução e auxílio com as análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Eng. Daniel Correia Freire Ferreira (Petrobras S.A.) pelo incentivo, auxílio e viabilização de projetos de pesquisa.

A minha família, em especial aos meus pais, meu irmão e minha companheira Nicole, pelo incentivo, amor, valores e educação que sempre puderam me proporcionar.

RESUMO

O presente trabalho visa determinar a influência de diferentes níveis de dureza e condições microestruturais do aço AISI 4330 V nos fenômenos de difusão e aprisionamento de hidrogênio empregando uma abordagem experimental e teórica. O material é avaliado nas condições como temperada, temperada e revenida a 540 °C e temperada e revenida a 660 °C, permitindo que seja determinado o efeito de diferentes características microestruturais nestes fenômenos. O estudo é realizado com auxílio de caracterização microestrutural, ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio, análises de dessorção térmica e de extração a quente e por fusão. Os resultados são acoplados e interpretados com auxílio de um modelo numérico baseado na cinética de McNabb e Foster com variação na ocupação dos sítios aprisionadores de hidrogênio. Não é observado aprisionamento irreversível de hidrogênio em nenhuma das condições microestruturais avaliadas. Entretanto, existe uma diferença significativa entre as condições investigadas com relação ao aprisionamento reversível de hidrogênio. A capacidade de aprisionamento é maior para a condição temperada e revenida a 540 °C e menor para a condição temperada e revenida a 660 °C em relação à condição como temperada, as quais estão relacionadas com as características microestruturais de cada condição. Adicionalmente, as previsões obtidas a partir do modelo numérico são comparadas com abordagens analíticas usuais baseadas nas leis de Fick e no método de Choo e Lee e são criticamente discutidas. Uma diferença importante é observada no caso de maior ocupação das armadilhas, indicando que o uso de abordagens genéricas não é adequado para estes sistemas. O uso de uma abordagem mais rigorosa proporciona um melhor entendimento do fenômeno de aprisionamento e melhores estimativas de tempos de carregamento e teores de hidrogênio.

Palavras-chave: Aço AISI 4330 V. Aprisionamento de hidrogênio. Permeação de hidrogênio. Análise de dessorção térmica. Análise numérica.

ABSTRACT

This work aims to determine the influence of different hardness levels and microstructural conditions of AISI 4330 V steel on hydrogen diffusion and trapping by employing an experimental and theoretical approach. The material is evaluated in the as-quenched, quenched and tempered at 540 °C, and quenched and tempered at 660 °C conditions, which permits to determine the effect of different microstructural features on these phenomena. This study is carried out by performing microstructural characterization, electrochemical hydrogen permeation tests, thermal desorption analysis, and hot and melt extraction. The analyses are coupled and interpreted with a numerical model based on McNabb and Foster's kinetics with varying degrees of trap occupancy. Irreversible hydrogen trapping is not important for the microstructural conditions here evaluated. However, a significant difference in reversible trapping is observed. The hydrogen trapping capacity is higher for the steel quenched and tempered at 540 °C and lower for the material quenched and tempered at 660 °C in comparison with the as-quenched condition, which is related to the microstructural features of each heat treatment condition. In addition, the predictions calculated by the model are critically discussed and compared with those derived from usual approaches based on analytical solutions from Fick's laws and Choo and Lee's method. An important difference is observed in the case of high trap occupancy, indicating that the use of general analytical methods may not be adequate in this case. The use of more rigorous analysis provides a better understanding of the trapping phenomenon and improved predictions of charging times and contents.

Keywords: AISI 4330 V steel. Hydrogen trapping. Hydrogen permeation. Thermal desorption analysis. Numerical analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema das energias associadas com o processo difusional: E_{dif} é a energia de ativação para a difusão, E_b é a energia de ligação do hidrogênio com a armadilha e E_t é a energia de ativação para o aprisionamento e E_d é a energia de ativação para o desaprisionamento.	29
Figura 2: Exemplos de curvas de dessorção térmica obtidas por TDA: (a) Efeito do trabalho a frio em aços eutetóides em diferentes percentuais de redução de área (RA); (b) Efeito de diferentes taxas de aquecimento em aços martensíticos.	37
Figura 3: Fluxograma esquemático dos materiais e métodos utilizados neste trabalho.	55
Figura 4: Ilustração esquemática (fora de escala) do aparato experimental utilizado para os ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio. As setas indicam a direção do fluxo de solução. CE: Contra eletrodo, RE: Eletrodo de referência, WE: Eletrodo de trabalho, O.D.: Oxigênio dissolvido.	58
Figura 5: Ilustração esquemática das mudanças na condição de carregamento (potencial aplicado) e da curva de permeação durante os ensaios realizados. (1): 1º transiente de ascensão, (2): decaimento de -1100 mV_{ECS} para -900 mV_{ECS} , (3): decaimento de -900 mV_{ECS} para condição livre, (4): 2º transiente de ascensão, (5): decaimento de -1100 mV_{ECS} para condição livre.	61
Figura 6: Ascensão e decaimento de permeação ilustrando a obtenção dos tempos característicos t_b , t_{lag} e t_D para o cálculo do coeficiente de difusão efetivo D_{EF}	63
Figura 7: Ilustração esquemática (fora de escala) do aparato experimental utilizado para o carregamento de hidrogênio nas amostras cilíndricas: (a) em solução desaerada de NaCl 3,5% a -1100 mV_{ECS} ; (b) em solução contendo 3% de NaCl e 0,3% de NH_4SCN utilizando densidade de corrente de $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$	65
Figura 8: Ilustração esquemática das condições iniciais e de contorno para: (a) permeação eletroquímica; (b) carregamento e (c) dessorção de hidrogênio de amostras cilíndricas.	68
Figura 9: Fluxograma do algoritmo utilizado para estimar os parâmetros de aprisionamento, onde n indica o número de iterações.	71
Figura 10: Micrografias dos materiais obtidas por MEV: (a) Como temperado (As-Q); (b) Temperado e Revenido a $540 \text{ }^\circ\text{C}$ (Q&T @ 540°C); (c) Temperado e Revenido a $660 \text{ }^\circ\text{C}$ (Q&T @ 660°C). Reagente: Nital 2%.	74

Figura 11: Microestrutura observada em MEV e mapas elementares obtidos por EDS dos materiais após têmpera e (a) revenido a 540 °C; (b) revenido a 660 °C. Reagente: Ácido pícrico supersaturado seguido de leve polimento.....	75
Figura 12: Imagens obtidas em MEV de alta resolução da amostra após a preparação para observação em MET para a condição: (a) As-Q; (b,c) Q&T @ 540 °C; (d) Q&T @ 660 °C. Setas brancas indicam os carbonetos não dissolvidos. Triângulos e estrelas pretas mostram plaquetas de cementita e carbonetos grosseiros ricos em cromo, respectivamente.	76
Figura 13: Difratomogramas obtidos por DRX para a condição: (a) As-Q; (b) Q&T @ 540 °C; (c) Q&T @ 660 °C.....	77
Figura 14: Microscopia eletrônica de transmissão da condição As-Q: (a) imagem em campo claro; (b) SAED no eixo de zona [111] da estrutura CCC.....	78
Figura 15: Microscopia eletrônica de transmissão da condição Q&T @ 540 °C: (a) imagem em campo claro (setas indicam regiões com alta densidade de discordâncias); (b,c) imagem em campo claro mostra a estrutura com pequenas partículas de Fe ₃ C na matriz; (d) SAED da região destacada em (c) revela a contribuição da Fe ₃ C.....	78
Figura 16: Microscopia eletrônica de transmissão da condição Q&T @ 660 °C: (a) imagem em campo claro revela duas morfologias de carbonetos: em plaquetas (setas) e grosseiros (estrela); (b) SAED mostrando a contribuição dos carbonetos grosseiros (Cr ₇ C ₃); (c) SAED mostrando a contribuição das plaquetas de Fe ₃ C.	79
Figura 17: Primeiros e segundos transientes de ascensão da permeação eletroquímica de hidrogênio ao polarizar as amostras a -1100 mV _{ECS} : (a) escala logarítmica; (b) escala linear ¹	80
Figura 18: Curvas de decaimento da permeação eletroquímica de hidrogênio ao modificar o potencial aplicado na célula de carregamento de -1100 mV _{ECS} para -900 mV _{ECS}	81
Figura 19: Curvas de decaimento da permeação eletroquímica de hidrogênio ao interromper a polarização da superfície do eletrodo em contato com a célula de carregamento a -1100 mV _{ECS} (condição “livre”).	82
Figura 20: Teores de hidrogênio medidos em função do tempo de carregamento em solução desaerada de 3,5 % NaCl e polarização a -1100 mV _{ECS}	84
Figura 21: Teores de hidrogênio medidos em função do tempo de carregamento na solução de 3% NaCl + 0,3% NH ₄ SCN sob densidade de corrente catódica de 0,5 mA.cm ⁻²	85

Figura 22: Teores residuais de hidrogênio medidos por extração por fusão. Os símbolos preenchidos correspondem às medidas realizadas nas amostras carregadas na solução contendo 3% NaCl e 0,3% NH ₄ SCN sob densidade de corrente catódica de 0,5 mA.cm ⁻² enquanto os símbolos vazios correspondem às amostras carregadas em solução desaerada de NaCl 3,5% a -1100 mV _{ECS}	86
Figura 23: Curvas de TDA nas taxas de aquecimento de 300, 450, 600 e 750 K.min ⁻¹ para a condição (a) As-Q; (b) Q&T @ 540 °C; (c) Q&T @ 660 °C.	87
Figura 24: Representação de Kissinger para os resultados de TDA obtidos para as diferentes condições.	87
Figura 25: (a) Primeiros e segundos transientes de permeação; (b) Decaimento parcial de -1100 mV _{ECS} para -900 mV _{ECS} obtidos por permeação eletroquímica de hidrogênio. Os dados experimentais são apresentados com os marcadores, enquanto o melhor ajuste e a faixa de incerteza no ajuste são apresentadas pelas curvas sólidas e as áreas sombreadas, respectivamente.	89
Figura 26: Curvas experimentais e calculadas de TDA em diferentes taxas de aquecimento após o carregamento com hidrogênio até a saturação em solução de 3% NaCl +0,3% de NH ₄ SCN a 0,5 mA.cm ⁻² . Os marcadores correspondem aos dados experimentais, enquanto o melhor ajuste e a faixa de incerteza no ajuste correspondem às curvas sólidas e a área sombreada, respectivamente.	90
Figura 27: Difração de raios X obtidas para as diferentes condições de tratamento térmico para o: (a) plano (110); (b) plano (200); (c) plano (211).....	92
Figura 28: Comparação dos primeiros e segundos transientes de ascensão da condição As-Q obtidos experimentalmente com a previsão pela segunda lei de Fick. A área sombreada corresponde à área entre os valores extremos calculados utilizando a faixa de incerteza nos valores de D _{EF} obtidos (1,7-2,5 x 10 ⁻⁷ cm ² .s ⁻¹).....	94
Figura 29: Comparação das curvas de decaimento ao modificar o potencial aplicado na célula de carregamento de -1100 mV _{ECS} para -900 mV _{ECS} com a previsão pela segunda lei de Fick. A área sombreada corresponde à área entre os valores extremos calculados utilizando a faixa de incerteza nos valores de D _{EF} obtidos (3,7-4,1 x 10 ⁻⁷ cm ² .s ⁻¹).	95
Figura 30: Curvas de TDA nas diferentes condições de tratamento térmico com taxa de aquecimento de: (a) 300; (b) 450; (c) 600; e (d) 750 K.min ⁻¹	98
Figura 31: Teor de hidrogênio da condição Q&T @ 540 °C em função do tempo de carregamento obtido por extração a quente a 673 K após o carregamento em solução desaerada de NaCl 3,5% a -1100 mV _{ECS} . As áreas sombreadas correspondem às áreas	

entre os valores extremos calculados utilizando as faixas de incerteza dos parâmetros correspondentes.	102
Figura 32: Transiente de decaimento de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para condição “livre” obtida por permeação eletroquímica de hidrogênio em solução desaerada de NaCl 3,5%. Os dados experimentais são apresentados com os marcadores, enquanto o melhor ajuste e a faixa de incerteza no ajuste é apresentada pelas curvas sólidas e as áreas sombreadas, respectivamente.	103
Figura 33: Teor de hidrogênio em função do tempo de carregamento obtido para a condição Q&T @ $540 \text{ }^\circ\text{C}$ por extração a quente a 673 K após carregamento em solução de NaCl 3% + NH_4SCN 0,3% a $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e os valores previstos calculados pelo modelo numérico utilizando a faixa de incerteza dos parâmetros de aprisionamento determinados.	105
Figura 34: Curvas de TDA calculadas utilizando as temperaturas medidas nas diferentes taxas de aquecimento para a condição Q&T @ $540 \text{ }^\circ\text{C}$: (a) $\phi=300 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$; (b) $\phi=450 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$; (c) $\phi=600 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$; (d) $\phi=750 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. As curvas experimentais e as curvas calculadas considerando a faixa de incerteza do ajuste ao modelo correspondem aos marcadores e às áreas sombreadas, respectivamente. As inserções gráficas (Temperatura [K] vs Tempo [s]) mostram as rampas de temperatura teórica (curva sólida) e experimental (marcadores).	107
Figura 35: Curvas de TDA calculadas a $\phi=300 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ para diferentes condições de C_0 considerando dois tipos de sítios aprisionadores ($E_{d_T1}=54,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $N_{T1}=4,5 \times 10^{18} \text{ armadilhas}\cdot\text{cm}^{-3}$, $E_{d_T2}=34,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $N_{T2}=6,0 \times 10^{20} \text{ armadilhas}\cdot\text{cm}^{-3}$)	108
Figura 36: Comparação entre a energia de interação do hidrogênio com o campo de tensão ($\sigma_H \cdot V_H$) na frente da ponta de uma trinca com as energias de ligação (E_b) das armadilhas determinadas neste trabalho para o material na condição Q&T @ $540 \text{ }^\circ\text{C}$	114
Figura 37: Efeito da tensão hidrostática na (a) ocupação das armadilhas; (b) teor de hidrogênio nas armadilhas e na rede para o material na condição Q&T @ $540 \text{ }^\circ\text{C}$	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Número e tamanho dos sítios intersticiais na estrutura cristalina CCC e CFC.	28
Tabela 2: Durezas medidas após cada condição de tratamento térmico.....	73
Tabela 3: Média e desvio-padrão dos coeficientes de difusão efetivos calculados por diferentes métodos para as diferentes condições de tratamento. *média e desvio-padrão dos 2 transientes de permeação dos 3 testes.	82
Tabela 4: Valores médios de densidade de corrente de permeação no estado estacionário, concentração subsuperficial de hidrogênio na rede cristalina (C_L) e concentração efetiva de hidrogênio (C_{EF}) para todos os transientes de permeação nas diferentes condições de polarização e de tratamento.	83
Tabela 5: Efeito do valor de C_0 na ocupação e no teor de hidrogênio relacionado com cada tipo de armadilha e na energia de ativação para o desaprisionamento calculado pelo método de Choo e Lee (E_d^*).	108

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Resumo das principais armadilhas e respectivas energias de ligação com o hidrogênio para ferro e aço. Composições estão expressas em % em massa. T_p é a temperatura de pico e ϕ é a taxa de aquecimento. *energia de ativação para difusão na rede cristalina; **energia de ativação para o desaprisionamento.....	44
Quadro 2: Tratamentos térmicos realizados para a obtenção dos materiais utilizados nesse trabalho.....	56
Quadro 3: Composição química do aço AISI 4330 V utilizado neste trabalho e da liga Lescalloy 4330+V (% em massa).....	72

LISTA DE ABREVIATURA E SÍMBOLOS

AIDE: *Adsorption-Induced Dislocation Emission* (Emissão de Discordâncias Induzida por Adsorção de Hidrogênio)

AISI: *American Iron and Steel Institute*

APT: *Atom Probe Tomography*

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

C₀: Concentração subsuperficial de hidrogênio

CCC: Cúbica de corpo centrado

CE: Contra eletrodo

C_{EF}: Concentração efetiva de hidrogênio

CFC: Cúbica de face centrada

C_L: Concentração de hidrogênio na rede cristalina

C_r: Concentração de hidrogênio nas armadilhas

D: Coeficiente de difusão

D₀: Fator pré-exponencial para o coeficiente de difusão de hidrogênio na rede cristalina

D_{EF}: Coeficiente de difusão efetivo

DFT: *Density Functional Theory* (Teoria da Densidade Funcional)

D_L: Coeficiente de difusão do hidrogênio na rede cristalina

DRX: Difração de Raios X

E_a: Energia de ativação

E_b: Energia de ligação hidrogênio-armadilha

ECS: Eletrodo de Calomelano Saturado

E_d: Energia de ativação para o desaprisionamento

E_{dif}: Energia de ativação para difusão

E_t: Energia de ativação para o aprisionamento

F: Constante de Faraday (96.485 C.mol⁻¹)

FWHM: *Full Width Half Maximum* (máxima largura a meia altura)

H_{ads}: Hidrogênio adsorvido

HAR: *Hydrogen Absorption Reaction* (Reação de absorção de hidrogênio)

HEDE: *Hydrogen Enhanced Decohesion* (decoesão induzida pelo hidrogênio)

HELP: *Hydrogen Enhanced Localized Plasticity* (Plasticidade local induzida pelo hidrogênio)

HER: *Hydrogen Evolution Reaction* (Reação de evolução de hidrogênio)

HRC: Dureza Rockwell C

ISO: *International Standards Organization*

J(x): Fluxo em função da distância x

j_{ss}: Densidade de corrente do estado estacionário

J_{ss}: Fluxo de hidrogênio no estado estacionário

k: Constante cinética de aprisionamento

k⁰: Fator pré-exponencial para a constante cinética de aprisionamento

k_n: Constante cinética de aprisionamento em armadilhas do tipo n

L: Espessura da amostra

L-TDA: *Low Temperature Thermal Desorption Analysis* (Análise de dessorção térmica de baixa temperatura)

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MO: Microscopia Ótica

MS – *Mass Spectrometer* (Espectrômetro de massa)

mV_{Ag-AgCl(3 mol.L⁻¹)}: milivolt em relação ao eletrodo de prata/cloreto de prata (3 mol.L⁻¹)

mV_{ECS}: milivolt em relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado

NACE: *National Association of Corrosion Engineers*

N_L: Densidade de sítios intersticiais

N_T: Densidade de armadilhas

N_{T_n}: Densidade de armadilhas do tipo n

p: Constante cinética de desaprisionamento

p⁰: Fator pré-exponencial para a constante cinética de desaprisionamento

p_n: Constante cinética de desaprisionamento em armadilhas do tipo n

ppb: Partes por bilhão

R: Constante universal dos gases (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹)

RA: Redução em área

RE: Eletrodo de referência

SAED: *Selected Area Electron Diffraction* (Difração de elétrons em área selecionada)

t: Tempo

T: Temperatura absoluta

TCD: *Thermal Conductivity Detector* (Detector de condutividade térmica)

TDA: *Thermal Desorption Analysis* (Análise de dessorção térmica)

T_p : Temperatura de pico máximo

u: Concentração de hidrogênio na rede normalizada (C/C_0)

v: Concentração de hidrogênio em armadilhas normalizada ($N_T\theta/C_0$)

V_H : Volume parcial molar de hidrogênio

V_H : Volume parcial molar do hidrogênio

WE: Eletrodo de trabalho

wppb: Partes por bilhão em massa

wppm: Partes por milhão em massa

θ : Fração de armadilhas ocupadas pelo hidrogênio

θ_n : Fração de armadilhas do tipo n ocupadas pelo hidrogênio

λ : Taxa de aprisionamento normalizada ($N_T k L^2 / D_L$)

λ_{RX} : Comprimento de onda da fonte de raios X

μ : Taxa de desaprisionamento normalizada ($p L^2 / D_L$)

ρ : Densidade de armadilhas normalizada (C_0 / N_T)

σ_H : Tensão hidrostática

σ_Y : Tensão de escoamento

τ : Tempo normalizado ($D_L t / L^2$)

ϕ : Taxa de aquecimento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO	22
2.2	A ENTRADA DE HIDROGÊNIO NOS METAIS.....	24
2.3	A DIFUSÃO E O APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO	27
2.3.1	Técnicas experimentais para a caracterização da difusão, do aprisionamento e do teor de hidrogênio em metais	30
<i>2.3.1.1</i>	<i>Permeação eletroquímica de hidrogênio</i>	<i>31</i>
<i>2.3.1.2</i>	<i>Extração a quente e por fusão</i>	<i>33</i>
<i>2.3.1.3</i>	<i>Análise de dessorção térmica (thermal desorption analysis – TDA)</i>	<i>35</i>
2.3.2	Métodos matemáticos para a descrição da difusão e do aprisionamento de hidrogênio	37
2.4	A ENERGIA DE LIGAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM HETEROGENEIDADES MICROESTRUTURAIS PRESENTES EM AÇOS BAIXA LIGA.....	43
2.5	OS AÇOS COM ADIÇÃO DE VANÁDIO E A FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO.....	52
3	MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1	MATERIAIS E CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA	55
3.2	MÉTODOS.....	58
3.2.1	Permeação eletroquímica de hidrogênio	58
3.2.2	Extração a quente e por fusão	63
3.2.3	Análise de dessorção térmica	65
3.2.4	Modelo matemático e simulação numérica	66
4	RESULTADOS	72
4.1	CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA DOS MATERIAIS.....	72
4.2	PERMEAÇÃO ELETROQUÍMICA DE HIDROGÊNIO	79
4.3	EXTRAÇÃO A QUENTE E POR FUSÃO	83
4.4	ANÁLISE DE DESSORÇÃO TÉRMICA.....	86
4.5	MODELO MATEMÁTICO E SIMULAÇÃO NUMÉRICA	88

5	DISCUSSÃO	91
5.1	TRATAMENTOS TÉRMICOS E MICROESTRUTURA.....	91
5.2	DIFUSÃO E APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO	93
5.3	SIMULAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DA DIFUSÃO E DO APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO EM CONDIÇÕES DE ALTA OCUPAÇÃO DAS ARMADILHAS	100
5.3.1	Tempos de carregamento e quantidades de hidrogênio.....	101
5.3.2	Curvas de TDA e energias de ativação para o desaprisionamento.....	105
5.4	RELAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO E DA MICROESTRUTURA COM O APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO	109
5.5	IMPLICAÇÕES DO APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO NA FRATURA ASSISTIDA PELO HIDROGÊNIO	113
6	CONCLUSÕES	118
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	120
	REFERÊNCIAS	121
	APÊNDICE A – MAPAS DE MICRODUREZA.....	141
	APÊNDICE B – TAMANHO DE GRÃO AUSTENÍTICO PRÉVIO	142
	APÊNDICE C – IMAGENS ADICIONAIS OBTIDAS POR MO	144
	APÊNDICE D – IMAGENS ADICIONAIS OBTIDAS POR MEV E EDS.....	145
	APÊNDICE E – IMAGENS E ANÁLISES ADICIONAIS OBTIDAS POR MET E SAED	148
	APÊNDICE F – CURVAS DE PERMEAÇÃO ELETROQUÍMICA DE HIDROGÊNIO	151
	APÊNDICE G – DADOS OBTIDOS POR EXTRAÇÃO A QUENTE E POR FUSÃO.....	156
	APÊNDICE H – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DO MODELO MATEMÁTICO COM RESULTADOS DA LITERATURA	159
	ANEXO A – DATA SHEET DA LIGA LSCALLOY 4330+V	163
	ANEXO B – FICHA ICDD NÚMERO 00-006-0696 PARA O FERRO α.....	165

1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio está envolvido em diversas falhas catastróficas de estruturas metálicas durante o serviço em diferentes setores como, por exemplo, no de óleo e gás, no de energia nuclear e no aeronáutico. Mesmo que o efeito deletério do hidrogênio nas propriedades mecânicas dos aços seja um fenômeno conhecido desde o século XIX - quando Johnson relatou uma diminuição na tenacidade de aços após imersão em soluções ácidas (JOHNSON, 1874) - o fenômeno ainda não é totalmente compreendido. A analogia feita por Oriani na conferência do prêmio Whitney de 1987 ao comparar a interação entre o hidrogênio e os metais com a fábula dos homens cegos e do elefante ainda parece representar o estado da arte (ORIANI, 1987). Em outras palavras, cada pesquisador explora apenas uma parte deste fenômeno complexo, podendo estar em completo desacordo com o trabalho de outros pesquisadores. Isso, de fato, não é resultado da incompetência dos pesquisadores, mas sim reflexo da complexidade desta interação.

A fragilização pelo hidrogênio é resultado da combinação entre um material susceptível, tensão e concentração de hidrogênio (DWIVEDI; VISHWAKARMA, 2018). Dessa forma, o grande número de combinações e interações diferentes é o que torna o fenômeno complexo. Mesmo assim, a compreensão dos fenômenos envolvidos é de grande importância para a segurança das estruturas que podem ter contato com fontes de hidrogênio durante o seu ciclo de vida.

Dentre os diversos fatores envolvidos nas fraturas assistidas pelo hidrogênio, o transporte de hidrogênio tem sido reportado como um dos principais fenômenos controladores da cinética da fratura (BIRNBAUM, 1987; HIRTH, 1980; LI, D.; GANGLOFF; SCULLY, 2004; NOVAK *et al.*, 2010; TROIANO, 2016). Na realidade, a difusão de hidrogênio é fortemente influenciada pelas armadilhas de hidrogênio, isto é, sítios microestruturais que apresentam uma condição energética mais favorável à permanência do hidrogênio – discordâncias, contornos de grão e precipitados, por exemplo (PRESSOUYRE, G. M., 1979). Parte do hidrogênio presente no material irá difundir para esses sítios, os quais num primeiro momento funcionam como sumidouros de hidrogênio, mas que podem também agir como fontes dependendo das condições energéticas. Quando o aprisionamento de hidrogênio é significativo, a aplicabilidade das leis de Fick para a difusão é questionável e abordagens mais rigorosas são recomendadas.

O aço AISI 4330 V - utilizado neste trabalho – é um aço baixa liga com adição de vanádio que apresenta alta resistência mecânica e boa tenacidade. Existem relatos na literatura que a adição de vanádio na composição química de alguns aços baixa liga diminui a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio devido ao aprisionamento de hidrogênio em carbonetos de vanádio (LI *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2018; SPENCER; DUQUETTE, 1998). Já é sabido que a origem do aprisionamento nesses carbonetos pode estar relacionada tanto com a interface precipitado-matriz quanto com as vacâncias de carbono na superfície do precipitado (KIRCHHEIM, 2019; TAKAHASHI; KAWAKAMI; KOBAYASHI, 2018). Entretanto, existe uma grande faixa de energias de aprisionamento atribuídas a esses carbonetos na literatura, dependendo da coerência, tamanho e origem do aprisionamento (ASAHI; HIRAKAMI; YAMASAKI, 2003; DEPOVER; EECKHOUT; VERBEKEN, 2018; DEPOVER; VERBEKEN, 2016a; KAWAKAMI; MATSUMIYA, 2012; TAKAHASHI; KAWAKAMI; KOBAYASHI, 2018).

O material estudado neste trabalho é empregado em ferramentas, fixadores, flanges, válvulas, *blow out preventer feeders* e *manifolds* utilizados no setor de óleo e gás (EDELSTAHLWERKE, 2000), apresentando resistência ao escoamento geralmente entre 135 e 155 ksi e a dureza entre 30 e 42 HRC (LIBERTY SPECIALITY STEELS, 2019). Estes componentes são geralmente conectados a algum sistema de proteção catódica quando utilizados em aplicações submarinas e, dessa forma, estão sujeitos à entrada de hidrogênio.

Nesse sentido, a principal motivação desse trabalho é avaliar o efeito e a relação de diferentes condições microestruturais e de resistência mecânica do aço AISI 4330 V com a difusão e o aprisionamento de hidrogênio. Do ponto de vista científico e metodológico, o presente trabalho é instigado pela utilização de uma abordagem experimental e teórica integrada para a investigação do fenômeno de aprisionamento, até então pouco explorada na literatura. Da perspectiva da prática de engenharia, o conhecimento gerado poderá auxiliar na especificação de materiais, desenvolvimento de novas ligas e na previsão da quantidade e distribuição de hidrogênio em um determinado componente.

Objetivos do Trabalho:

O objetivo geral deste trabalho é determinar a influência de diferentes condições microestruturais do AISI 4330 V nos fenômenos de difusão e aprisionamento de hidrogênio empregando uma abordagem experimental e teórica.

Para tal, como objetivos específicos, destacam-se:

- Caracterizar a microestrutura do aço em diferentes condições de tratamento térmico com o auxílio de microscopia óptica, eletrônica de varredura e eletrônica de transmissão e de difração de raios X;
- Avaliar a difusão e o aprisionamento de hidrogênio com auxílio de permeação eletroquímica de hidrogênio e análises de dessorção térmica nas diferentes condições microestruturais;
- Verificar, quantitativamente, a quantidade de hidrogênio absorvida em diferentes condições de carregamento de hidrogênio por diferentes tempos com análises de extração a quente e por fusão;
- Utilizar modelos numéricos e analíticos para interpretação e previsão da difusão e do aprisionamento de hidrogênio;
- Relacionar as diferentes características de aprisionamento de hidrogênio com as condições microestruturais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão da literatura apresentada nesse capítulo é basicamente dividida em cinco subcapítulos. A primeira seção visa introduzir o fenômeno de fragilização pelo hidrogênio e descrever os principais mecanismos aceitos para a fragilização de aços baixa liga, enquanto o subcapítulo 2.2 explora as condições e os fenômenos envolvidos na entrada do hidrogênio nos materiais. A seção 2.3 apresenta inicialmente conceitos básicos de difusão e aprisionamento de hidrogênio. Em seguida, são apresentadas as principais técnicas experimentais utilizadas para a investigação da difusão e do aprisionamento de hidrogênio, bem como os modelos matemáticos existentes para a descrição destes fenômenos. O subcapítulo 2.4 discute a energia de ligação do hidrogênio com diversas heterogeneidades microestruturais presentes em aços baixa liga. Por fim, a última seção explora os aços com adição de vanádio e relaciona o efeito da adição desse elemento de liga no aprisionamento e na fragilização pelo hidrogênio de aços baixa liga.

2.1 FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO

A fragilização pelo hidrogênio é um fenômeno que leva à degradação das propriedades mecânica dos materiais, especialmente a ductilidade e a tenacidade, comprometendo a integridade estrutural de componentes e estruturas.

Em 1874, Johnson (1874) observou a perda de ductilidade de aços quando expostos a soluções ácidas e a atribuiu a um fenômeno de fragilização relacionado com a absorção de hidrogênio pelo aço. Posteriormente, diversos estudos experimentais e teóricos foram realizados para explicar e entender esse fenômeno. Mesmo após mais de um século de estudo, esse fenômeno ainda não é totalmente entendido e ainda não existe uma única teoria que o explique. Assim, a fragilização pelo hidrogênio ainda segue sendo responsável por diversas falhas catastróficas e prematuras em estruturas de aço. Diversos mecanismos já foram propostos para explicar a sua ocorrência: a teoria da pressão interna, a formação de hidretos, a decoesão induzida pelo hidrogênio (HEDE – *Hydrogen Enhanced Decohesion*), plasticidade local induzida pelo hidrogênio (HELP – *Hydrogen Enhanced Local Plasticity*), a Emissão de discordâncias induzida por adsorção de Hidrogênio (AIDE - *Adsorption-Induced Dislocation Emission*), entre outros (DWIVEDI; VISHWAKARMA, 2018; LYNCH, 2012).

Dentre todos esses mecanismos propostos para explicar o fenômeno de fragilização pelo hidrogênio, destacam-se como mais viáveis para o caso de metais não formadores de hidretos: HEDE, HELP e AIDE (LYNCH, 2012).

A teoria da decoesão induzida pelo hidrogênio é baseada na hipótese que o hidrogênio enfraquece as ligações químicas metal-metal como consequência de modificações no ambiente eletrônico dos átomos (LYNCH, 2012; TROIANO, 2016). Dessa forma, a força necessária para a separação de um cristal ao longo de um plano cristalográfico, contorno de grão ou interface partícula/matriz possa ocorrer em tensões menores do que em condições livres de hidrogênio (ORIANI, 1972; ORIANI; JOSEPHIC, 1974; TROIANO, 2016).

O mecanismo HELP explora a hipótese de que a fragilização está relacionada com a interação do hidrogênio com as discordâncias. O hidrogênio tende a formar atmosferas de Cottrell ao redor do campo de tensão trativo e/ou no núcleo das discordâncias, levando ao aumento da mobilidade destas (BEACHEM, 1972; BIRNBAUM; SOFRONIS, 1994; LYNCH, 2012; MATSUI; KIMURA; MORIYA, 1979). Além disso, a presença de hidrogênio diminui a interação entre as discordâncias, facilitando o escorregamento planar e o empilhamento de discordâncias (CHATEAU; DELAFOSSE; MAGNIN, 2002a, 2002b; FERREIRA; ROBERTSON; BIRNBAUM, 1998). Assim, uma menor tensão é necessária para promover o movimento das discordâncias e consequentemente ocorre a plasticidade localizada na região adjacente à ponta de uma trinca. Mesmo que esse processo aumente a plasticidade, a fratura resultante apresenta características frágeis em nível macroscópico. Por fim, é importante ressaltar a importância da difusão do hidrogênio para que um processo de fratura ocorra de acordo com este mecanismo, uma vez que o hidrogênio deve acompanhar o movimento das discordâncias. Além disso, o transporte de hidrogênio pelas discordâncias tem sido reportado como responsável pelo acúmulo de hidrogênio nas intersecções entre os planos de deslizamento em ligas de níquel, levando à formação de nanovazios e fratura ao longo dos planos de deslizamento (BURILLE *et al.*, 2021).

A teoria da emissão de discordâncias induzida por adsorção de hidrogênio também é baseada na interação do hidrogênio com discordâncias. Essa teoria é consistente com a HELP, mas é de certa forma diferente e mais complexa: esse mecanismo propõe que o hidrogênio adsorvido na superfície facilita a nucleação e o movimento de discordâncias a partir da ponta de trincas, fenômeno este que é bastante dificultado na ausência de hidrogênio (LYNCH, 2009). Dessa forma, com uma maior quantidade de discordâncias sendo emitidas, uma menor tensão é necessária para a coalescência de microcavidades ou de nanocavidades na região à frente da

ponta da trinca (LYNCH, 2012). Dessa forma, a plasticidade localizada é facilitada e a propagação da trinca pode ocorrer em tensões menores do que as usuais, causando a fragilização do material.

2.2 A ENTRADA DE HIDROGÊNIO NOS METAIS

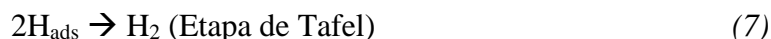
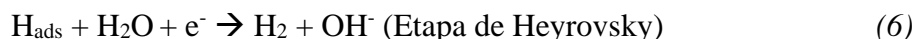
A entrada do hidrogênio pode ocorrer tanto nas etapas de fabricação e processamento do aço quanto na aplicação do material. Na siderurgia, o hidrogênio se dissolve no metal líquido e mesmo que seja realizado algum processo de desgaseificação, uma certa quantidade de hidrogênio permanecerá na composição química do aço (dentro de um limite aceitável para a aplicação do material). Na fabricação de estruturas metálicas, o processo de união por soldagem pode acarretar a absorção de hidrogênio pelo material. A utilização de tratamentos superficiais, como a decapagem química e eletroquímica, eletrodeposição e outros que envolvam a reação de redução do hidrogênio podem também favorecer a entrada do hidrogênio na estrutura cristalina do aço. Por fim, pode-se ainda ter absorção de hidrogênio durante a aplicação em serviço como consequência da exposição dos materiais à atmosfera contendo $H_{2(g)}$, de processos de corrosão ou de proteção catódica.

Em condições de aplicação em meio aquoso, a reação de redução do íon de hidrogênio hidratado (1) e a redução da água (2) apresentam papel importante na entrada de hidrogênio no material.



De fato, essas reações são complexas e envolvem diferentes etapas. Já é bem estabelecido na literatura (BOCKRIS; MAUSER, 1959; BOCKRIS; MCBREEN; NANIS, 1965; BOCKRIS; POTTER, 1952; DAFFT; BOHNENKAMP; ENGELL, 1979; GENNERO DE CHIALVO; CHIALVO, 2004; QUAINO; CHARACTERISTICS; CHIALVO, 2004) que as reações (1) e (2) ocorrem em três etapas: as etapas de Volmer (Reação (3) para a redução do íon de hidrogênio hidratado e Reação (5) para a redução da água), de Heyrovsky (Reação (4) para a redução do íon de hidrogênio hidratado e Reação (6) para a redução da água) e de Tafel (Reação (7)).





A redução de hidrogênio pode resultar tanto na evolução de hidrogênio (HER – *Hydrogen Evolution Reaction*) quanto na absorção de hidrogênio (HAR – *Hydrogen Absorption Reaction*). Na verdade, essas reações ocorrem paralelamente na superfície do eletrodo tanto em sobretensões catódicas (como no caso da proteção catódica) quanto no potencial de corrosão de metais não nobres (simultaneamente com a reação de oxidação ou de dissolução anódica do metal). Essas reações dependem de diversos fatores como temperatura, pressão, natureza do metal, histórico de processamento termomecânico, estado da superfície, eletrólito, potencial do eletrodo, entre outros. Entretanto, os fatores preponderantes nas reações catódicas do hidrogênio nos metais são a sobretensão catódica (diferença entre o potencial do eletrodo e o potencial padrão: $E - E^0$) e as condições superficiais do eletrodo (MARCUS; PROTOPOPOFF, 2002).

Cada uma dessas etapas pode ser a controladora da taxa de reação global, dependendo das diversas condições que influenciam as reações citadas anteriormente. A etapa de Volmer envolve a transferência de um elétron, logo a cinética depende da sobretensão. Já a cinética da etapa de Heyrovsky é influenciada tanto pela sobretensão quanto pela quantidade de hidrogênio adsorvido na superfície, uma vez que ele é o reagente dessa reação eletroquímica. Como o passo de Tafel não envolve a transferência de carga, a cinética dessa etapa está relacionada indiretamente com a sobretensão pela dependência entre esta e a fração de hidrogênio adsorvida na superfície (SHINAGAWA; GARCIA-ESPARZA; TAKANABE, 2015). A partir da combinação dessas etapas, a HER pode ocorrer de duas maneiras distintas:

- 1) Volmer-Tafel: eletroadsorção de hidrogênio seguida de combinação química;
- 2) Volmer-Heyrovsky: eletroadsorção de hidrogênio seguida de eletrocombinação.

Esses dois mecanismos possíveis para a HER podem ocorrer tanto de maneira isolada quanto paralelamente na superfície do eletrodo. Para o ferro, foi relatado que a eletroadsorção seguida da combinação química (Volmer-Tafel) tende a ocorrer em baixas sobretensões e seguida da eletrocombinação (Volmer-Heyrovsky) tende a ocorrer em sobretensões altas (BOCKRIS; MCBREEN; NANIS, 1965; DEVANATHAN; STACHURSKI, 1964). Por outro lado, também já foi proposto que ambos os mecanismos ocorrem paralelamente, sendo que a combinação química predomina em meio ácido mesmo em altas densidades de corrente catódica, enquanto a eletrocombinação prevalece desde baixas densidades de corrente catódica

em meio básico ou neutro (DAFFT; BOHNENKAMP; ENGELL, 1979). Dessa forma, o mecanismo não é único e parece depender da superfície do eletrodo, do eletrólito e da sobretensão. Por fim, a HER é seguida do transporte das moléculas de H₂ produzidas na superfície do eletrodo para a solução a partir de difusão ou de evolução de gás.

A superfície metálica apresenta papel muito importante na entrada do hidrogênio nos aços, uma vez que é na superfície desse eletrodo que ocorrerá a reação de redução do hidrogênio. Em geral, a existência de óxidos na superfície impede ou diminui a adsorção e a absorção de hidrogênio (BRASS; COLLET-LACOSTE, 1998). Além disso, a presença de compostos de elementos eletronegativos dissolvidos em meio aquoso, os quais são conhecidos como envenenadores da HER, aumenta de maneira significativa a entrada de hidrogênio em metais de transição. Esses envenenadores são basicamente compostos com os elementos dos grupos 15 e 16 da tabela periódica (P, As, Sb, S, Se e Te) (BERKOWITZ *et al.*, 1976; BOCKRIS; MCBREEN; NANIS, 1965; DAFFT; BOHNENKAMP; ENGELL, 1979). Além destes, adições de CN⁻, I⁻ e naftaleno ao eletrólito também aumentam a entrada de hidrogênio no aço, porém de maneira menos efetiva que os elementos anteriormente citados (BOCKRIS; MCBREEN; NANIS, 1965; MARCUS; PROTOPOPOFF, 2002). Citam-se como envenenadores frequentemente utilizados o As₂O₃ (MANOLATOS; JEROME; GALLAND, 1995; PUMPHREY, 1980), o NH₄SCN (ASAHI; HIRAKAMI; YAMASAKI, 2003; WEI; HARA; TSUZAKI, 2004) e a tiourea (DEPOVER; VERBEKEN, 2016b, 2018; OZDIRIK *et al.*, 2017, 2018).

Como existe uma grande variação entre a coordenação e a condição energética do hidrogênio adsorvido e do hidrogênio presente no volume do material, considera-se que existe um estado intermediário subsuperficial, o qual é localizado nos interstícios das primeiras camadas atômicas adjacentes à superfície (KONVALINKA; SCHOLTEN, 1977). A quantidade de hidrogênio em excesso a uma monocamada atômica é adsorvida em sítios intersticiais da superfície, sendo essa a precursora do hidrogênio absorvido pelo material (LYNCH; FLANAGAN, 1973). Esta concentração é chamada concentração subsuperficial de hidrogênio (C₀), a qual é responsável pela diferença de concentração que resulta na força motriz para a difusão. Na maioria dos casos, admite-se que a transferência do hidrogênio da superfície para o *bulk* do material ocorre em um estado de quase equilíbrio (BOCKRIS; MCBREEN; NANIS, 1965), isto é, o fluxo de hidrogênio no material estará limitado apenas pela difusão.

2.3 A DIFUSÃO E O APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO

A difusão é definida como o transporte de massa por movimento atômico. A força motriz para este fenômeno é o gradiente de potencial químico. Entretanto, para que haja movimentação atômica, o átomo deve ter energia suficiente para quebrar as ligações com seus átomos vizinhos próximos e deve existir um sítio adjacente vazio (CALLISTER, 2007).

As leis de Fick são normalmente utilizadas para a descrição da difusão. A primeira lei de Fick (Equação (8), para uma dimensão) é aplicada em condições de estado estacionário, isto é, quando a concentração não varia no tempo. Esta lei diz que o fluxo de hidrogênio ($J(x)$) é diretamente proporcional ao gradiente de concentração ($\frac{\partial C}{\partial x}$) e ao coeficiente de difusão D :

$$J(x) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (8)$$

Já a segunda lei de Fick é aplicada a estados transientes (não estacionários) em que a concentração varia no tempo. A segunda Lei diz que a concentração varia no tempo de acordo com a equação (9) para a difusão em uma dimensão.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (9)$$

A equação (9) pode ser facilmente resolvida por métodos numéricos ou ainda, dependendo das condições de contorno, algumas soluções analíticas podem ser encontradas na literatura (CRANK, 1975).

A estrutura cristalina dos metais afeta a difusão de hidrogênio. As estruturas cristalinas do ferro cúbica de faces centradas (CFC) e cúbica de corpo centrado (CCC) apresentam tamanhos e quantidades de sítios intersticiais diferentes. O número e o tamanho destes sítios para essas estruturas são apresentados na Tabela 1. O hidrogênio é levemente maior que todos esses sítios intersticiais: o raio atômico do hidrogênio é de aproximadamente 0,46 Å (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2010). Na temperatura ambiente e em metais com estrutura cristalina CCC, os interstícios tetraédricos são mais favoráveis para serem ocupados pelo hidrogênio, uma vez que o raio desse tipo de interstício é quase duas vezes maior do que o dos sítios octaédricos nessa estrutura, podendo acomodar mais facilmente os átomos (TURNBULL, 2012). A energia de dissolução nestes sítios é quase a metade da energia correspondente aos sítios octaédricos (RESTREPO *et al.*, 2019). Já para metais com estrutura CFC, os sítios preferenciais são os octaédricos. Como a estrutura CFC apresenta interstícios octaédricos maiores, tem-se uma maior solubilidade de hidrogênio nessa estrutura do que na estrutura CCC.

Entretanto, mesmo que os sítios intersticiais da estrutura CCC sejam menores, um maior número de interstícios nessa estrutura garante uma difusão mais rápida de hidrogênio na rede. De fato, metais com estrutura cristalina CCC apresentam coeficiente de difusão de hidrogênio de 4 a 5 ordens de grandeza maiores do que metais CFC na temperatura ambiente (LYNCH, 2012).

Tabela 1: Número e tamanho dos sítios intersticiais na estrutura cristalina CCC e CFC.

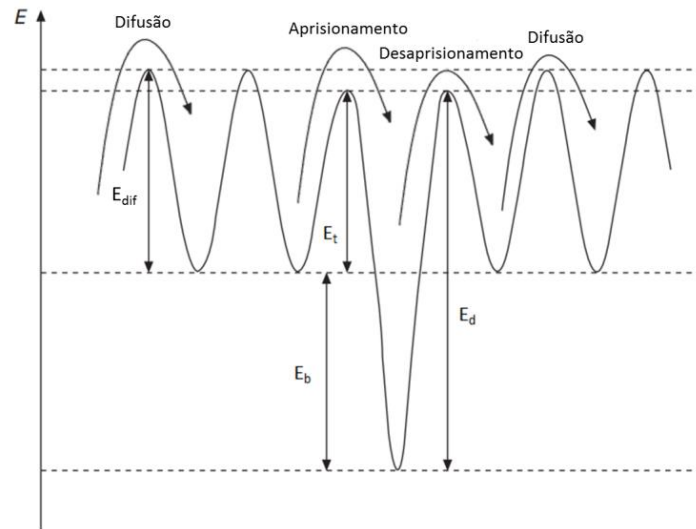
Estrutura Cristalina	Interstício Tetraédrico		Interstício octaédrico	
	Número de interstícios por átomos de ferro	Tamanho (Å)	Número de interstícios por átomos de ferro	Tamanho (Å)
Cúbica de Corpo Centrado	6	0,36	3	0,19
Cúbica de Face Centrada	2	0,28	1	0,52

Fonte: Adaptado de (CAHN; HAASEN, 1996; WEI; TSUZAKI, 2012).

A estrutura cristalina dos metais apresenta certas imperfeições que podem servir como sítios aprisionadores de hidrogênio: contornos de grão, interfaces entre matriz e precipitados, discordâncias, vacâncias, entre outros. Esses sítios são comumente chamados de armadilhas. Uma armadilha apresenta uma condição energeticamente mais favorável para a permanência de um átomo de hidrogênio em relação ao interstício da rede cristalina, uma vez que existe uma redução na energia associada. Assim, caso o hidrogênio não apresente a energia térmica e/ou cinética necessária para vencer a barreira energética e sair de uma armadilha, ele permanecerá neste sítio. Uma ilustração frequentemente utilizada para a descrição das condições de energia relacionadas ao aprisionamento de hidrogênio é apresentada na Figura 1, a partir da qual se define:

- 1) Energia de ativação para difusão (E_{dif}): é a energia necessária para um átomo de hidrogênio se mover de um interstício para outro.
- 2) Energia de ligação hidrogênio-armadilha (E_b): é a energia de ligação do átomo de hidrogênio com a armadilha.
- 3) Energia de ativação para o aprisionamento (E_t): é a energia necessária para um átomo de hidrogênio se mover de um interstício para uma armadilha.
- 4) Energia de ativação para o desaprisionamento (E_d): é a energia total de aprisionamento de um átomo de hidrogênio na armadilha, isto é, é a soma da energia de ligação hidrogênio-armadilha e da energia de ativação para o aprisionamento ($E_d = E_t + E_b$).

Figura 1: Esquema das energias associadas com o processo difusional: E_{dif} é a energia de ativação para a difusão, E_b é a energia de ligação do hidrogênio com a armadilha e E_t é a energia de ativação para o aprisionamento e E_d é a energia de ativação para o desaprisionamento.



Fonte: Adaptado de (VERBEKEN, 2012).

Pressouyre classificou as armadilhas como atrativas, físicas ou mistas (PRESSOUYRE, 1979). As primeiras são armadilhas que exercem uma força atrativa para os átomos de hidrogênio devida aos campos de tensão, deformação, campos elétricos, gradientes de temperatura e/ou gradientes de potencial químico. Assim, a condição de energia vai se tornando gradativamente mais favorável, até que o hidrogênio fique aprisionado no centro dessa armadilha, onde se tem a posição de menor energia livre. As armadilhas físicas apresentam condições energeticamente mais favoráveis para a permanência do hidrogênio devidas à presença de heterogeneidades na rede cristalina. Diferentemente das armadilhas atrativas, a condição energética mais favorável não ocorre de maneira gradativa, mas sim de maneira abrupta ao hidrogênio entrar nesse sítio. Na maior parte dos casos, as armadilhas apresentam tanto caráter atrativo quanto físico, sendo assim classificadas como armadilhas mistas (PRESSOUYRE, G. M., 1979). Uma discordância é um exemplo de uma armadilha mista, uma vez que o campo de tensões no seu entorno pode atuar como uma armadilha atrativa da mesma forma que hidrogênio pode ser aprisionado no seu núcleo (armadilha física).

Quando uma armadilha apresenta uma forte energia de ligação com o hidrogênio ela é classificada como uma armadilha irreversível, isto é, a probabilidade de desaprisionamento é quase nula a uma determinada temperatura. É importante ressaltar que uma armadilha é irreversível a uma dada temperatura, podendo tornar-se reversível em temperaturas mais altas. Além disso, dependendo da resistência mecânica do material, uma mesma armadilha pode se

comportar de maneira reversível ou irreversível, uma vez que materiais mais resistentes tendem a suportar um maior nível de tensão hidrostática, sendo essa também uma força motriz para a difusão do hidrogênio (WEI; TSUZAKI, 2012). Dessa forma, não existe uma definição única na literatura de armadilha irreversível, mas geralmente utiliza-se o critério proposto por Pressouyre e Bernstein (1978) que uma armadilha com uma energia de ligação maior do que 0,6 eV ($\sim 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$) é classificada como irreversível. Para alguns aços ao carbono e inoxidáveis, o hidrogênio presente nas armadilhas irreversíveis não tem influência no fenômeno de fragilização (TURNBULL, 2012).

As armadilhas podem ainda ser classificadas quanto à capacidade de aprisionamento, dividindo-se em dois grupos: saturáveis e insaturáveis (ALLEN-BOOTH; HEWITT, 1974; LEBLOND; DUBOIS, 1983a). As saturáveis são aquelas em que a ocupação por átomos de hidrogênio é limitada, enquanto as insaturáveis não apresentem limite de ocupação. As armadilhas saturáveis correspondem à maior parte dos sítios aprisionadores de um material, enquadrando-se nessa classificação as discordâncias, interfaces entre fases, vacâncias, entre outros. Já as armadilhas insaturáveis são aquelas que atuam como verdadeiros sumidouros de hidrogênio, podendo-se citar como exemplo os microvazios (CHEW, 1971).

Tendo em vista essas características e classificações, as armadilhas podem ser definidas a partir das seguintes características principais: densidade (número de armadilhas por unidade de volume), energia de ligação com o hidrogênio (E_b), constante cinética de aprisionamento e de desaprisionamento (k e p , respectivamente) e da ocupação (BRASS; CHÊNE; COUDREUSE, 2000). A determinação dessas características é normalmente realizada de maneira experimental ou através de cálculos de mecânica quântica (*ab-initio*, *Density Functional Theory (DFT)*, *Molecular Dynamics*, etc.).

2.3.1 Técnicas experimentais para a caracterização da difusão, do aprisionamento e do teor de hidrogênio em metais

Diversas técnicas experimentais têm sido utilizadas com sucesso para a caracterização da difusão, do aprisionamento e do teor de hidrogênio nos materiais. Entretanto, serão particularmente abordadas nas seções de 2.3.1.1 até 2.3.1.3 apenas as técnicas que serão aplicadas no desenvolvimento do presente trabalho: a permeação eletroquímica de hidrogênio, a extração a quente e por fusão e a análise de dessorção térmica (*Thermal Desorption Analysis – TDA*). Entretanto, caso o leitor queira conhecer e entender mais sobre a aplicabilidade de

outras técnicas para a caracterização do hidrogênio nos materiais é recomendada a leitura do artigo publicado por Koyama *et al.* (2017).

2.3.1.1 Permeação eletroquímica de hidrogênio

A permeação eletroquímica de hidrogênio é um método eletroquímico proposto por Devanathan e Stachurski (1962) com o objetivo inicial de avaliar a permeação de hidrogênio em membranas de paládio. Hoje em dia, esse método é amplamente utilizado para a investigação da difusão e do aprisionamento de hidrogênio em diversas ligas metálicas, incluindo aços (ASTM INTERNATIONAL, 2011; INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2013b), ligas de níquel (JEBARAJ; MORRISON; SUNI, 2014), ligas de alumínio (DANIELSON, 2002), entre outras.

Os experimentos são realizados em uma célula de dois compartimentos separados pela amostra, apresentando como princípio fundamental a permeação do hidrogênio através da amostra de uma célula para a outra: ele entra no metal através da superfície da membrana que está em contato com a chamada célula de carregamento ou de redução e difunde até a superfície oposta, entrando então em contato com a célula de oxidação ou de detecção. Na célula de carregamento, a entrada de hidrogênio ocorre geralmente em meio aquoso como consequência da aplicação de corrente ou potencial catódico ou ainda por corrosão da amostra em circuito aberto (em meio apropriado). Quando o hidrogênio chegar à célula de detecção, ele será oxidado, gerando um elétron por átomo de hidrogênio oxidado de acordo com a Reação (10). A corrente resultante da oxidação do hidrogênio pode ser medida e estará diretamente relacionada com o número de átomos de hidrogênio oxidados, ou seja, com o fluxo de hidrogênio (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2013b).



A superfície em contato com a célula de redução apresenta uma concentração subsuperficial de hidrogênio igual à C_0 (a qual é relacionada com a condição de superfície, de meio e de potencial/corrente imposta nessa célula), enquanto a superfície em contato com a célula de oxidação tem uma concentração subsuperficial idealmente igual à zero. Para que a concentração seja mantida o mais próxima possível de zero, o eletrodo é polarizado de maneira potencioestática a um potencial suficientemente anódico para que a oxidação instantânea do hidrogênio ocorra na célula de oxidação. Em geral, o meio utilizado nessa célula é NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ devido a sua estabilidade e por resultar em uma corrente passiva baixa para a maioria dos metais.

A deposição de um filme fino de paládio na superfície da amostra em contato com o lado de detecção é geralmente aconselhada (ASTM INTERNATIONAL, 2011; FALLAHMOHAMMADI; BOLZONI; LAZZARI, 2013; INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2013b; MANOLATOS; JEROME; GALLAND, 1995; MANOLATOS; JEROME, 1996; SIMONI *et al.*, 2017; ZAKROCZYMSKI, 2006). O paládio, por ser um metal nobre, praticamente não é dissolvido nas condições impostas na célula de oxidação, apresentando uma corrente resultante, chamada de corrente fundo, baixa (geralmente menor que 100 nA.cm^{-2}). Além disso, o paládio apresenta maior densidade de corrente de troca para a HER, facilitando a oxidação do hidrogênio. Assim, esse filme fino previne a passivação do aço - a qual ocorreria devido ao meio alcalino utilizado na célula de oxidação - e um fluxo maior de hidrogênio é detectado na célula de oxidação (MANOLATOS *et al.*, 1995; MANOLATOS; JEROME, 1996). A deposição de um filme fino de níquel também apresenta as mesmas vantagens e objetivos que o filme de paládio, sendo aplicada em alguns trabalhos (LI *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2018).

As características de difusão e aprisionamento do material podem ser obtidas a partir da análise do perfil dos transientes de permeação. A realização de mais de um transiente de permeação permite, por exemplo, a separação da influência de armadilhas irreversíveis (ASTM INTERNATIONAL, 2011; HUSBY *et al.*, 2018; INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2013b; TURNBULL; CARROLL; FERRISS, 1989). O primeiro transiente é influenciado pela difusão na rede cristalina, pelo aprisionamento reversível e irreversível, enquanto o segundo transiente é influenciado apenas pela difusão na rede cristalina e o aprisionamento em armadilhas reversíveis, uma vez que as armadilhas irreversíveis são ocupadas durante o primeiro transiente. Dessa forma, existe aprisionamento irreversível considerável no material se o segundo transiente for deslocado para tempos menores em relação ao primeiro transiente (ASTM INTERNATIONAL, 2011; INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2013b; TURNBULL; CARROLL; FERRISS, 1989).

A energia de ligação do hidrogênio com uma dada armadilha e a densidade de armadilhas são parâmetros importantes para a investigação do aprisionamento de hidrogênio em um determinado material. Entretanto, a determinação de tais parâmetros a partir de dados de permeação eletroquímica é geralmente complexa, uma vez que depende da utilização de modelos numéricos (os quais serão apresentados na seção 2.3.2). Na verdade, esses parâmetros podem ser determinados de maneira mais simples a partir de alguns modelos analíticos

existentes. Entretanto, as hipóteses e premissas dos modelos analíticos nem sempre são atendidas, dificultando a sua aplicação para diversos casos.

À vista disso, a maneira mais usual de se avaliar a influência das armadilhas a partir dos resultados de permeação eletroquímica é de forma indireta pelo coeficiente de difusão efetivo (D_{EF}). É importante ressaltar que o coeficiente de difusão efetivo, diferente do coeficiente de difusão do hidrogênio na rede cristalina, não é uma propriedade do material e depende das condições experimentais: uma mudança no meio ou nas condições de polarização do eletrodo afeta a concentração subsuperficial de hidrogênio na rede, C_0 , afetando conseqüentemente a taxa de ocupação das armadilhas de hidrogênio e o D_{EF} (FRAPPART *et al.*, 2010; GRIFFITHS; TURNBULL, 1995). Assim, diferentes valores de D_{EF} podem ser obtidos em função das condições experimentais, com exceção de experimentos correspondentes a baixos valores de C_0 , uma vez que nessas condições a ocupação das armadilhas é muito baixa e D_{EF} passa a ser independente de C_0 .

2.3.1.2 Extração a quente e por fusão

A extração a quente consiste na determinação da quantidade de hidrogênio dessorvida de um material aquecido, no estado sólido, a uma certa temperatura - geralmente menor que 1000 °C. A câmara de análise é mantida com uma atmosfera inerte ou em vácuo e o hidrogênio dessorvido é medido com detector de condutividade térmica, espectrômetro de massa ou outro método sensível ao hidrogênio gasoso (PADHY; RAMASUBBU; ALBERT, 2015).

Historicamente, o método de extração a quente é amplamente utilizado para quantificação do teor de hidrogênio difusível em metais de solda e juntas soldadas (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2012a; KIEFER, 1996; NOLAN; PITRUN, 2005; PADHY *et al.*, 2012, 2015; PADHY; RAMASUBBU; ALBERT, 2015). Este método é uma alternativa ao de mercúrio frequentemente utilizado para essa aplicação (PADHY; RAMASUBBU; ALBERT, 2015). Entretanto, recentemente, também tem sido aplicado para a determinação do hidrogênio difusível em pesquisas que visam o desenvolvimento de materiais mais resistentes à fragilização pelo hidrogênio (DEPOVER; VERBEKEN, 2016a, 2016c; DEPOVER; VAN DEN EECKHOUT; VERBEKEN, 2018; ESCOBAR *et al.*, 2013; PÉREZ ESCOBAR *et al.*, 2012).

Não existe um consenso nem uma definição única em relação à temperatura de extração necessária para a determinação do hidrogênio difusível, embora seja frequentemente utilizada uma temperatura na faixa de 300 a 400 °C. A norma BSI/ISO 3690:2012 (BSI; ISO, 2012)

apresenta uma ampla faixa de tempos e temperaturas que pode ser utilizada para a determinação do hidrogênio difusível por extração a quente em aços ao carbono e baixa liga, a qual varia de 45 ± 3 °C por 72 horas até 400 ± 3 °C por 0,35 hora. Trabalhos que avaliam o teor de hidrogênio difusível em juntas soldadas de aços ao carbono e baixa liga normalmente utilizam o parâmetro correspondente ao menor tempo de análise sugerido pela norma (400 ± 3 °C por 0,35 hora) (KIEFER, 1996; NOLAN; PITRUN, 2005; PADHY *et al.*, 2012, 2015; PADHY; RAMASUBBU; ALBERT, 2015). Esse mesmo parâmetro foi utilizado para determinação do hidrogênio difusível em aço inoxidável superdúplex recentemente (SANTOS, 2019).

Por outro lado, Depover, Verbeken e Van den Eeckhout definem como hidrogênio difusível a quantidade de hidrogênio dessorvida em temperaturas menores que 300 °C, utilizando essa temperatura em suas análises de extração a quente (DEPOVER; VERBEKEN, 2016a, 2016c; DEPOVER; VAN DEN EECKHOUT; VERBEKEN, 2018). Os autores atribuem essa escolha de temperatura aos trabalhos de Akiyama *et al.* (AKIYAMA *et al.*, 2010; WANG; AKIYAMA; TSUZAKI, 2007). Na verdade, nesses trabalhos, Akiyama *et al.* definem como difusível o hidrogênio correspondente ao pico de dessorção identificado em temperaturas menores que 327 °C em análises de TDA com taxa de aquecimento de 100 °C.h⁻¹ em aço AISI 4135. Essa definição é justificada pelos autores devido ao fato de que o hidrogênio correspondente a esse pico de dessorção difunde para fora da amostra caso esta seja exposta a temperatura ambiente (WANG; AKIYAMA; TSUZAKI, 2007). Utilizando a mesma justificativa, Aoki *et al.* ((AOKI *et al.*, 1994) *apud* (VERBEKEN, 2012)) definiram como difusível o hidrogênio dessorvido em temperaturas menores que 227 °C para o caso de aço baixo carbono ferrítico-perlítico.

Esse tipo de análise permite avaliar a capacidade de aprisionamento de hidrogênio de diferentes materiais. Pérez Escobar *et al.* (2013; 2012) obtiveram, a partir de análises de extração a quente, o tempo e o teor para a saturação em hidrogênio de cinco materiais distintos: ferro puro, aço ferrítico-bainítico, aço de alta resistência e baixa liga, aço *dual-phase* e aço TRIP. É importante destacar que as condições de carregamento de hidrogênio foram as mesmas para todos os materiais (H_2SO_4 $0,5$ mol.L⁻¹ contendo 1 g.L⁻¹ de tiourea com uma densidade de corrente catódica de $0,8$ mA.cm⁻²). O teor de hidrogênio para a saturação no ferro puro ($\sim 0,5$ wppm) foi menor do que nos outros aços estudados. Os aços ferrítico-bainítico, de alta resistência e baixa liga e *dual-phase* apresentaram aproximadamente 2 wppm, enquanto o aço TRIP saturou com ~ 4 wppm. Os aços apresentam uma microestrutura mais complexa do que a do ferro puro, e as diversas heterogeneidades microestruturais presentes nesses materiais podem

atuar como armadilhas para o hidrogênio, aumentando a quantidade e a solubilidade aparente de hidrogênio do material.

Outra abordagem é a extração por fusão, a qual consiste no aquecimento do metal até uma temperatura maior que a temperatura de fusão. Usualmente, uma temperatura maior do que 1500 °C é empregada. Em geral, essa técnica utiliza gás de arraste e um detector de condutividade térmica para a determinação da quantidade de hidrogênio na amostra analisada.

Quando as duas técnicas são utilizadas em conjunto, isto é, quando se realiza a extração a quente em uma determinada temperatura seguida da extração por fusão, a quantidade residual de hidrogênio medida na segunda consiste na quantidade aprisionada em armadilhas nas quais a energia necessária para o desaprisionamento não tenha sido atingida no primeiro aquecimento. Essa abordagem conjunta é interessante e permite obter a quantidade total de hidrogênio dessorvida da peça (soma da quantidade difusível e residual) e tem sido aplicada em diversos estudos (DEPOVER; VERBEKEN, 2016b, 2018; SANTOS, 2019; VENEZUELA, 2017).

Por fim, é importante frisar que embora essas análises forneçam os teores de hidrogênio no aço com bastante precisão, as concentrações locais de hidrogênio em armadilhas específicas não podem ser medidas precisamente com essas técnicas. Para tanto, uma possibilidade é a utilização da análise de dessorção térmica, abordada no capítulo a seguir.

2.3.1.3 Análise de dessorção térmica (*thermal desorption analysis – TDA*)

A Análise de Dessorção Térmica (*Thermal Desorption Analysis – TDA*) é uma técnica bastante utilizada para a avaliação da capacidade de aprisionamento de hidrogênio em diferentes materiais e/ou microestruturas (ABE *et al.*, 2011; DEPOVER; VERBEKEN, 2016b; ESCOBAR *et al.*, 2013; OHORI *et al.*, 2018; RAMJAUN *et al.*, 2018). Essa técnica permite quantificar o hidrogênio dessorvido da amostra com bastante precisão, além de possibilitar a obtenção da energia de ativação para o desaprisionamento de diferentes armadilhas presentes no material a partir da análise dos dados obtidos. Entretanto, ela não fornece a localização do hidrogênio dentro do material, isto é, a técnica não relaciona diretamente a energia obtida com um tipo específico de armadilha. Na verdade, a atribuição das energias de ativação para o desaprisionamento obtidas para as diferentes armadilhas possíveis deve ser feita com base em um conhecimento profundo da microestrutura do material e na literatura disponível. Dessa forma, caso a microestrutura do material não seja bem conhecida, podem ocorrer equívocos na atribuição das energias de ativação para o desaprisionamento a uma determinada armadilha.

O método consiste na inserção de uma amostra (previamente carregada com hidrogênio) em uma câmara de análise que é aquecida continuamente com uma determinada taxa de aquecimento constante, dando condições energéticas para que o hidrogênio seja dessorvido para fora do material. Geralmente, a câmara fica em ultra alto vácuo e o hidrogênio dessorvido é detectado por um espectrômetro de massas (VERBEKEN, 2012). Outras configurações e detectores também podem ser utilizados (ABE *et al.*, 2011; MATSUMOTO *et al.*, 2017; OHORI *et al.*, 2018; RAMJAUN *et al.*, 2018; SALMI *et al.*, 2015; TAPIA-BASTIDAS; ATRENS; GRAY, 2018) .

Como na extração a quente, o tempo entre o carregamento de hidrogênio e a análise é um fator crítico para a TDA. Pérez Escobar *et al.* (2014) avaliaram o efeito desse tempo de espera nos resultados obtidos por TDA. Os autores deixaram amostras de aço *dual-phase* por diferentes períodos dentro da câmara em ultra alto vácuo do equipamento (de 45 minutos até 64 horas). O material não apresentava armadilhas irreversíveis, isto é, não apresentava picos de dessorção em altas temperaturas, apresentando apenas picos em temperaturas menores do que 150 °C. Os resultados obtidos mostraram que quanto maior o tempo de espera para a realização da medida, menor é a quantidade de hidrogênio detectada (PÉREZ ESCOBAR *et al.*, 2014). Isso demonstra a sensibilidade do método em relação à perda de hidrogênio durante a exposição à temperatura ambiente e deixa clara a necessidade de um procedimento padronizado entre o carregamento de hidrogênio e sua medição.

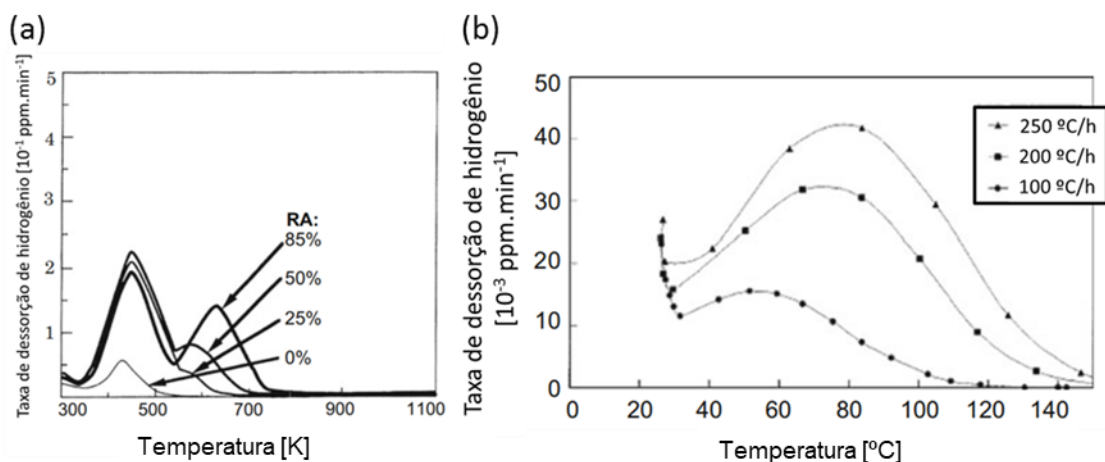
A taxa de dessorção de hidrogênio medida durante o aquecimento é controlada pelos diferentes estados de aprisionamento do hidrogênio. Normalmente, uma curva de TDA apresenta um ou mais picos de dessorção, os quais estão relacionados com armadilhas de diferentes energias de aprisionamento. A Figura 2 apresenta curvas típicas de TDA (Fluxo de dessorção de hidrogênio em função da temperatura). Evidentemente, as características microestruturais das ligas afetam essas curvas: o aumento da energia de aprisionamento de uma armadilha resulta no deslocamento do pico de dessorção para temperaturas mais altas, enquanto o aumento da densidade de armadilhas, isto é, o aumento da quantidade de hidrogênio, resulta em um aumento da área sob o pico de dessorção.

Na Figura 2 (a), o efeito do trabalho a frio (avaliado em função da redução de área ou RA) em aços eutetoides é explorado: a amostra sem trabalho a frio apresenta um único pico, enquanto as amostras deformadas apresentam dois picos evidentes. Com o aumento da redução de área, surge um segundo pico em temperaturas mais altas e as alturas dos picos observados são maiores. Consequentemente, a quantidade de hidrogênio dessorvida também é maior

(proporcional à área abaixo da curva). Segundo os autores (NAGUMO, 2016; TAKAI *et al.*, 1998), a interação do hidrogênio com as armadilhas correspondentes aos dois picos observados para a amostra com 85% de redução de área é diferente: o pico observado em baixas temperaturas é, praticamente, extinto após a amostra ser envelhecida durante 2 semanas na temperatura ambiente, enquanto o segundo, observado em mais altas temperaturas, praticamente não é afetado. Isso indica que o primeiro pico de dessorção corresponde a uma armadilha reversível, enquanto o segundo é característico de uma armadilha irreversível.

Entretanto, essas curvas não são apenas afetadas pelos fatores microestruturais do material, mas também por fatores experimentais como a taxa de aquecimento, tamanho/geometria de amostra, condições de carregamento de hidrogênio, entre outros (NAGUMO, 2016). Quanto maior a taxa de aquecimento, maior será a temperatura de pico e o fluxo de dessorção no pico (Figura 2 (b)).

Figura 2: Exemplos de curvas de dessorção térmica obtidas por TDA: (a) Efeito do trabalho a frio em aços eutetóides em diferentes percentuais de redução de área (RA); (b) Efeito de diferentes taxas de aquecimento em aços martensíticos.



Fonte: Adaptado de (a) (TAKAI *et al.*, 1998) *apud.* (NAGUMO, 2016); (b) (YAMAGUCHI; NAGUMO, 2003) *apud.* (NAGUMO, 2016).

O cálculo da energia de ativação para o desaprisionamento (E_d) pode ser realizado por diferentes métodos matemáticos baseados nos resultados obtidos por TDA, os quais são abordados na seção 2.3.2.

2.3.2 Métodos matemáticos para a descrição da difusão e do aprisionamento de hidrogênio

Diversos modelos matemáticos já foram propostos para a descrição do fenômeno de difusão e de aprisionamento de hidrogênio nos aços. Darken e Smith (1948) foram os primeiros

pesquisadores a observar que a taxa de desorção de hidrogênio de uma amostra era mais lenta do que a taxa de absorção. Além disso, os autores observaram que a quantidade de hidrogênio para a saturação era muito maior em aços trabalhados a frio. Assim, eles sugeriram que o hidrogênio poderia ficar aprisionado em discordâncias ou outras imperfeições cristalinas de forma análoga à difusão de oxigênio em ligas de cobre contendo silício (DARKEN; SMITH, 1948).

McNabb e Foster (1963) publicaram um estudo que descrevia matematicamente a difusão e o aprisionamento de hidrogênio em aços. Esse, possivelmente, é o modelo mais citado sobre difusão e aprisionamento de hidrogênio e foi usado como base para outros modelos que foram propostos posteriormente.

Este modelo considera apenas armadilhas reversíveis, isto é, armadilhas que podem absorver e/ou liberar hidrogênio. Essas armadilhas estão uniformemente distribuídas na microestrutura do material e são saturáveis, enquanto as armadilhas irreversíveis estão saturadas e não apresentam efeito no processo de difusão, não sendo consideradas no modelo. Além disso, o transporte de hidrogênio ocorre apenas por difusão nos interstícios da rede, ou seja, não há interação armadilha-armadilha que resulte no transporte de hidrogênio de uma armadilha diretamente para outra. Baseados nessas hipóteses, os autores reescreveram a segunda lei de Fick para a difusão considerando o aprisionamento e o desaprisionamento do hidrogênio (Equações (11) e (12)).

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + N_T \frac{\partial \theta}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (11)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k C_L (1 - \theta) - p \theta \quad (12)$$

Onde C_L é a concentração de hidrogênio na rede cristalina, t é o tempo, D_L é o coeficiente de difusão do hidrogênio na rede cristalina, N_T é a densidade de armadilhas, θ é a fração de armadilhas ocupadas, k é a constante cinética de aprisionamento (probabilidade de o hidrogênio migrar de um interstício normal da rede para uma armadilha) e p é a constante cinética de desaprisionamento (probabilidade da saída do hidrogênio de uma armadilha para um sítio intersticial da rede). As constantes cinéticas são dependentes da temperatura e do tipo de armadilha.

Não há solução analítica para as equações (11) e (12), uma vez que a equação (12) não é linear com relação à concentração de hidrogênio. Usualmente, cálculos numéricos são utilizados para resolução dessa equação não linear da difusão.

Oriani (1970) simplificou a descrição matemática de McNabb e Foster considerando que existe uma baixa concentração de hidrogênio na rede e baixa ocupação das armadilhas. Assim, formulou-se a hipótese de que ocorre o rápido equilíbrio local entre o hidrogênio nos interstícios da rede cristalina e o hidrogênio aprisionado.

A partir dessas hipóteses, o autor substituiu o coeficiente de difusão na rede D_L da equação (11) por um coeficiente de difusão efetivo (D_{EF}). Dessa forma, a variação da concentração de hidrogênio na rede cristalina no tempo pode ser expressa através da Equação (13) e o D_{EF} pela Equação (14).

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_{EF} \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (13)$$

$$D_{EF} = \frac{D_L}{1 + \frac{N_T}{N_L} \exp\left(\frac{E_b}{RT}\right)} \quad (14)$$

Onde C_L é a concentração de hidrogênio na rede cristalina, t é o tempo, D_L é o coeficiente de difusão do hidrogênio na rede cristalina, N_T é a densidade de armadilhas, N_L é a densidade de sítios da rede cristalina, E_b é a energia de ligação hidrogênio-armadilha, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta.

Assim, quando as hipóteses estabelecidas pelo autor são atendidas, pode-se determinar a energia de ligação e a densidade de armadilhas a partir da difusividade efetiva, de acordo com a Equação (14).

Caskey e Pillinger (1975) foram possivelmente os primeiros a resolver o modelo de difusão de McNabb e Foster através do método numérico de diferenças finitas. Sem considerar a hipótese de equilíbrio local de Oriani, eles simularam as mudanças esperadas nos transientes de permeação de hidrogênio em função da mudança nos parâmetros de aprisionamento.

Por outro lado, o modelo e as hipóteses de Oriani também têm sido bastante utilizados para a análise de resultados de permeação. Pressouyre e Bernstein (1978) analisaram os dados obtidos via permeação eletroquímica de uma liga Fe-Ti-C com as equações de Oriani. Os autores obtiveram a energia de ligação do hidrogênio com algumas armadilhas e ainda determinaram a razão entre as constantes de aprisionamento e desaprisionamento. Svoboda e Fischer (2012) também utilizaram a hipótese de equilíbrio local de Oriani em seu trabalho, abordando o problema de difusão baseado na variação da concentração de hidrogênio na rede e também baseado no potencial químico. As equações de Oriani também foram empregadas no

trabalho de Frappart *et al.* para determinação dos parâmetros de aprisionamento (densidade de armadilhas e energia de ligação) em um aço baixa liga martensítico (FRAPPART *et al.*, 2011).

Em 1982, Iino publicou um artigo para uma descrição genérica do aprisionamento de hidrogênio e outro artigo para a descrição do aprisionamento irreversível de hidrogênio (IINO, 1982b, 1982a). Esse possivelmente foi o primeiro autor a tratar do modelamento da difusão de hidrogênio levando em consideração o aprisionamento irreversível. Pouco tempo depois, em 1983, Leblond e Dubois publicam dois artigos nos quais descreveram um modelo baseado na análise estatística da equação de transporte de Boltzmann, levando em consideração a difusão com aprisionamento reversível e irreversível de maneira conjunta e o aplicam em seus experimentos (LEBLOND; DUBOIS, 1983a, 1983b).

Em 1989, Turnbull, Carroll e Ferriss publicaram um artigo sobre a difusão e o aprisionamento em aços inoxidáveis 13Cr no qual os autores aplicam um modelo para a difusão e o aprisionamento reversível e irreversível de hidrogênio para descrever os resultados experimentais obtidos (TURNBULL; CARROLL; FERRISS, 1989). Hayashi e Shu (1993), utilizando um modelo muito semelhante ao de Turnbull, Carroll e Ferriss (1989), também determinaram os parâmetros de aprisionamento de armadilhas reversíveis e irreversíveis através do ajuste dos dados experimentais do primeiro e segundo transientes para ligas contendo diferentes teores de titânio.

Sofronis e McMeeking (1989) propuseram um modelo que leva em conta a deformação elástica e plástica do material e o transporte de hidrogênio induzido pela tensão hidrostática, os quais não haviam sido abordados em outros estudos até então. Alguns anos depois, Krom, Koers e Bakker (1999) utilizaram o modelo de Sofronis e McMeeking como base para verificar o efeito da tensão hidrostática e do aprisionamento em um material deformado plasticamente. Entretanto, os autores fizeram uma pequena modificação no modelo proposto por Sofronis e McMeeking, uma vez que o balanço de massa de hidrogênio não era mantido neste modelo.

Castaño-Rivera, Ramunni e Bruzzoni (2012) aplicaram um modelo baseado na energia livre para descrição da difusão e do aprisionamento em aços API 5L X60. Os autores assumem as hipóteses de Oriani, ou seja, as hipóteses de equilíbrio local e baixa ocupação da rede e das armadilhas. Além disso, consideraram um único tipo de armadilha reversível e saturável, a qual é chamada pelos autores como armadilha forte (com energia de aprisionamento entre 35 e 70 kJ.mol⁻¹) enquanto as armadilhas fracas (com energia menor do que 35 kJ.mol⁻¹) estão intrinsicamente descritas no coeficiente de difusão efetivo. A partir de uma simplificação

semelhante àquela de Castaño-Rivera, Ramunni e Bruzzoni, Kim *et al.* (KIM, S. J. *et al.*, 2014), utilizaram uma abordagem para a avaliação do aprisionamento irreversível em aços ASTM A516 em meios contendo H₂S. Os autores também consideraram que o efeito de armadilhas reversíveis está intrinsicamente descrito no coeficiente de difusão efetivo (D_{EF}) e que as armadilhas irreversíveis são saturáveis e não estão em equilíbrio local. A partir dessa equação, os autores fizeram o ajuste com os dados experimentais e obtiveram os valores da densidade de armadilhas irreversíveis e da constante de aprisionamento irreversível, isto é, a probabilidade de um átomo ser aprisionado irreversivelmente.

Turnbull (2015) e Vecchi *et al.* (2018b, 2018a) recentemente modelaram o lado de carregamento dos experimentos permeação eletroquímica de hidrogênio, isto é, as etapas de redução e absorção de hidrogênio. Essa possibilidade também já havia sido discutida por Pumphrey (1980). Os autores utilizam uma abordagem que diminui da corrente catódica total as correntes correspondentes à redução e combinação química (Volmer-Tafel) e eletroquímica (Volmer-Heyrovski) de hidrogênio, possibilitando uma estimativa do valor da fração da superfície do eletrodo ocupada pelo hidrogênio adsorvido. Assim, os autores puderam verificar o efeito do aumento/diminuição de cada etapa da HER nos transientes de permeação. Ambos os trabalhos consideraram o modelo de McNabb e Foster para as etapas de difusão e aprisionamento, expandindo-o para o caso de duas armadilhas. Os autores demonstraram o grande impacto das etapas de adsorção e absorção de hidrogênio nos resultados experimentais e da possível ocorrência de um equilíbrio entre o hidrogênio na região subsuperficial e o hidrogênio superficial no lado de detecção. Essas observações podem indicar a ocorrência de fenômenos usualmente não considerados na interpretação dos dados obtidos com essa técnica.

Entretanto, deve-se ter cautela ao aplicar os modelos matemáticos para a obtenção de parâmetros de aprisionamento a partir do ajuste de curvas experimentais. A grande questão é que o ajuste realizado pode não ser único, mas sim mais de uma combinação de parâmetros pode resultar em um bom ajuste da curva experimental uma vez que existem muitos parâmetros que descrevem o aprisionamento de hidrogênio.

Além dos modelos matemáticos de difusão e aprisionamento expostos anteriormente, outros métodos são utilizados para interpretação dos dados obtidos nas análises de dessorção térmica de hidrogênio. A abordagem mais utilizada não faz uso dos modelos matemáticos de difusão e aprisionamento, mas sim de modelos de cinética de reação. Na verdade, esse método proposto por Choo e Lee (1982) é baseado na analogia com a proposta de Kissinger para análise dos dados de experimentos de análise térmica diferencial (KISSINGER, 1957). Neste tipo de

análise uma reação do tipo sólido \rightarrow sólido + gás é investigada a partir do aquecimento de uma amostra a uma taxa de aquecimento constante, comparando seu comportamento térmico com o de uma referência inerte. As diferenças em relação à referência são atribuídas às mudanças ocorridas nas estruturas dos materiais estudados.

Sabendo-se que a maioria das reações sólido \rightarrow sólido + gás pode ser descrita a partir de uma equação como a Equação (15); que a taxa máxima de reação ocorre na temperatura de pico (T_p) da análise térmica diferencial; e que a reação apresenta uma energia de ativação (E_a), fazendo com a posição da temperatura de pico varie com a taxa de aquecimento, Kissinger (1957) chegou à Equação (16), a partir da qual é possível deduzir a energia de ativação de determinada reação caso sejam realizadas análises em diferentes taxas de aquecimento.

$$\frac{dX}{dt} = A(1 - X)^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (15)$$

$$\frac{\partial\left(\ln\frac{\phi}{T_p^2}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{E_a}{R} \quad (16)$$

Onde $\frac{dX}{dt}$ é a taxa de reação, X é a fração que reagiu $\left(X = \frac{c}{c_{total}}\right)$, n é a ordem da reação, ϕ é a taxa de aquecimento, R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

Embora existam semelhanças com as análises realizadas por TDA, o método proposto por Kissinger não considera algumas particularidades que por vezes são importantes na dessorção térmica de hidrogênio de sólidos: os processos de difusão e de reaprisionamento de hidrogênio no material e a geometria da amostra. Além disso, apenas um processo termicamente ativado pode ser calculado por vez, logo, idealmente, esse modelo não poderia ser aplicado em materiais com mais de um tipo de armadilha. Dessa forma, existe certo criticismo (SONG; SUH; BHADSHIA, 2013; TURNBULL; HUTCHINGS; FERRISS, 1997) com relação à aplicabilidade e aos valores de energia de ativação para o desaprisionamento obtidos a partir do método proposto por Choo e Lee.

A segunda alternativa é a utilização do modelo de difusão e aprisionamento de McNabb e Foster; a abordagem original é estendida para o caso em que as constantes de aprisionamento (k) e desaprisionamento (p) são ativadas termicamente, seguindo as relações de Arrhenius apresentadas nas Equações (17) e (18).

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_b}{RT}\right) \quad (17)$$

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) = p_0 \exp\left(-\frac{E_b + E_t}{RT}\right) \quad (18)$$

Onde k_0 e p_0 são fatores pré-exponenciais de k e p , respectivamente. A razão entre k_0 e p_0 é conhecida e igual ao inverso da densidade de sítios intersticiais N_L (Equação (19) (TURNBULL; HUTCHINGS; FERRISS, 1997), E_b , E_d e E_t é a energia de ligação hidrogênio-armadilha, a energia de ativação para o desaprisionamento e o aprisionamento, respectivamente (conforme ilustrado esquematicamente na Figura 1).

$$\frac{k_0}{p_0} = \frac{1}{N_L} \quad (19)$$

Mesmo que o modelo já tenha sido resolvido numericamente por alguns autores (EBIHARA *et al.*, 2008; ENOMOTO; HIRAKAMI; TARUI, 2006; TURNBULL; HUTCHINGS; FERRISS, 1997), sua aplicação é restrita ao estudo de tendências qualitativas, não sendo comumente utilizado em comparações diretas com dados experimentais.

Com o intuito de simplificar a abordagem, Ono e Meshii (1992) utilizaram as hipóteses de Oriani (1970) para avaliar resultados de TDA obtidos para o ferro puro e obtiveram uma simulação próxima aos dados experimentais. Yamaguchi e Nagumo (2003) também utilizaram as mesmas premissas para simular as curvas de dessorção no caso de um aço martensítico. Outra abordagem semelhante foi feita por Song, Suh e Bhadeshia (2013) e aplicada em resultados obtidos para o ferro puro. Por outro lado, neste trabalho, não foi utilizada a hipótese de Oriani de baixa ocupação das armadilhas. Além disso, o modelo foi desenvolvido para duas armadilhas, sendo particularmente essas os contornos de grão e as discordâncias.

Recentemente, Raina, Deshpande e Fleck (2018) utilizaram uma abordagem com o modelo de McNabb e Foster e as hipóteses de equilíbrio local de Oriani para a construção de mapas de contorno, os quais servem como uma ferramenta gráfica para determinação da energia de aprisionamento e densidade de armadilhas a partir de dados de TDA.

2.4 A ENERGIA DE LIGAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM HETEROGENEIDADES MICROESTRUTURAS PRESENTES EM AÇOS BAIXA LIGA

O Quadro 1 apresenta de maneira compilada uma série de armadilhas de hidrogênio presentes na microestrutura do ferro puro e de alguns aços e suas respectivas energias de ligação com o hidrogênio, o qual pode servir como base para a interpretação de outros resultados experimentais. Nota-se que em alguns casos os valores apresentados não são os de energia de ligação (E_b), mas sim da energia de ativação para o desaprisionamento (E_d) e em outros a energia de ativação para difusão na rede cristalina (E_{dif}). A relação entre estas energias foi

descrita no capítulo 2.3 (Figura 1). Além disso, o quadro apresenta os métodos utilizados para a determinação da energia em questão e, no caso da determinação por TDA, mostra a taxa de aquecimento (ϕ) empregada e a temperatura de pico (T_p) observada, os quais foram discutidos em maior detalhe na seção 2.3.1.3.

Quadro 1: Resumo das principais armadilhas e respectivas energias de ligação com o hidrogênio para ferro e aço. Composições estão expressas em % em massa. T_p é a temperatura de pico e ϕ é a taxa de aquecimento. *energia de ativação para difusão na rede cristalina; **energia de ativação para o desaprisionamento.

Tipo de armadilha	Liga	Métodos de determinação	T_p [°C] (ϕ [°C/hora])	Energia de ligação [kJ.mol ⁻¹]	Fonte
Rede cristalina	Ferro puro	Permeação Eletroquímica, Arrhenius	- (-)	5,69*	(KIUCHI; MCLELLAN, 1983)
Rede cristalina	AERMET 100	TDA, Arrhenius	- (-)	10-11*	(LI, D.; GANGLOFF; SCULLY, 2004)
Vacância	Ferro puro	<i>Ab-initio</i>	- (-)	53-59	(RAMASUBRAM ANIAM; ITAKURA; CARTER, 2009)
Discordância	Ferro puro	TDA, Choo e Lee	198-311 (83-506)	19	(CHOO; LEE, 1982)
Discordância	Ferro puro (monocristal)	TDA, Ono e Meshii/Oriani	122-129 (60-120)	43-47	(ONO; MESHII, 1992)
Discordância	Aço com 0,2% C temperado e revenido	TDA, Choo e Lee	100-160 (100)	34**	(WEI; TSUZAKI, 2005)
Discordância em cunha	Ferro puro	L-TDA, Choo e Lee	- (60-420)	47**	(ABE <i>et al.</i> , 2011)
Discordância helicoidal	Ferro puro	L-TDA, Choo e Lee	- (60-420)	29**	
Discordância em cunha	Ferro puro	<i>Ab-initio</i>	- (-)	35-41	(RAMASUBRAM ANIAM; ITAKURA; CARTER, 2009)
Discordância helicoidal	Ferro puro	<i>Ab-initio</i>	- (-)	25-28	
Contorno de grão	Ferro puro	TDA, Choo e Lee	105-162 (184-491)	10	(CHOO; LEE, 1982)
Contorno de grão	Ferro puro (policristalino)	TDA, Ono e Meshii/Oriani	142-159 (60-120)	47-51	(ONO; MESHII, 1992)
Contorno de grão e discordância	Aço 0.05C-0.22Ti-2.0Ni temperado e revenido a 800 °C	TDA, Choo e Lee	100 (100)	22**	(WEI; HARA; TSUZAKI, 2004)
Contorno de grão e discordância	Aço 0.42C-0.30Ti temperado/temperado e revenido	TDA, Choo e Lee	150 (100)	32**	(WEI; HARA; TSUZAKI, 2004)
Contornos de ripas de martensita	Aços 0.1C-0.57V, 0.19C-1.09V, 0.29C-1.67V, temperados e revenidos	TDA, Choo e Lee	75-100 (200-1200)	26-28**	(DEPOVER; VERBEKEN, 2016a)

Quadro 1 (continuação): Resumo das principais armadilhas e respectivas energias de ligação com o hidrogênio para ferro e aço. Composições estão expressas em % em massa. T_p é a temperatura de pico e ϕ é a taxa de aquecimento. *energia de ativação para difusão na rede cristalina ** energia de desaprisionamento.

Tipo de armadilha	Liga	Métodos de determinação	T_p [°C] (ϕ [°C/hora])	Energia de ligação [kJ.mol ⁻¹]	Fonte
Contornos de ripas de martensita	Aços 0.1C-1.7Mo, 0.142C-2.38Mo, 0.177C-2.99Mo temperados e temperados/revenidos	TDA, Choo e Lee	50-100 (200-1200)	25-30**	(DEPOVER; VERBEKEN, 2016b)
Interface Ferrita/Fe ₃ C	Aço 0.82C-0.23Si-0.78Mn-0.01P-0.005S-0.18Cr perlítico	TDA, Choo e Lee	300 (100-300)	66**	(KIM, J. S. <i>et al.</i> , 2009)
Interface Ferrita/Fe ₃ C (Coerente)	Ferro puro	<i>Ab-initio</i>	- (-)	47	(KAWAKAMI; MATSUMIYA, 2013)
Interface Ferrita/Fe ₃ C	Aço 0.84C-0.19Si-0.76Mn-0.008P-0.008S-0.01Cu perlítico deformado a frio	TDA, Choo e Lee	370 (200-500)	65**	(TAKAI; WATANUKI, 2003)
Fe ₃ C em contorno de grão da austenita prévia	Aço 0.82C-0.23Si-0.78Mn-0.01P-0.005S-0.18Cr temperado e revenido	TDA, Choo e Lee	150 (100-300)	18**	(KIM, J. S. <i>et al.</i> , 2009)
Interface com M ₂ C (Coerente)	AERMET® 100	TDA, Choo e Lee	80-200 (60-600)	11-12	(LI, D.; GANGLOFF; SCULLY, 2004)
Interface com Mo ₂ C	Aços 0.1C-1.7Mo, 0.142C-2.38Mo, 0.177C-2.99Mo temperados e temperados/revenidos	TDA, Choo e Lee	180-400 (200-1200)	36-84**	(DEPOVER; VERBEKEN, 2016b)
Interface com W ₂ C	Aços 0.1C-2.67W, 0.19C-6.13W, 0.277C-8.70W temperados/revenidos	TDA, Choo e Lee	180-400 (200-1200)	42-49**	(DEPOVER; VERBEKEN, 2018)
Interface Ferrita/TiC (Coerente)	Aço 0.42C-0.30Ti temperado e revenido	TDA, Choo e Lee	150 (100)	47-59**	(WEI; HARA; TSUZAKI, 2004)
Interface Ferrita/TiC (Coerente)	Ferro puro	<i>Ab-initio</i>	- (-)	48	(KAWAKAMI; MATSUMIYA, 2012)
Interface Ferrita/TiC (Coerente)	Ferro puro	<i>Ab-initio</i>	- (-)	31	(DI STEFANO <i>et al.</i> , 2016)
Interface Ferrita/TiC (Semicoerente)	Aço 0.05C-0.22Ti-2.0Ni temperado e revenido a 800 °C	TDA, Choo e Lee	210 (100)	50**	(WEI; HARA; TSUZAKI, 2004)

Quadro 1 (continuação): Resumo das principais armadilhas e respectivas energias de ligação com o hidrogênio para ferro e aço. Composições estão expressas em % em massa. T_p é a temperatura de pico e ϕ é a taxa de aquecimento. *energia de ativação para difusão na rede cristalina; **energia de ativação para o desaprisionamento.

Tipo de armadilha	Liga	Método de determinação	T_p [°C] (ϕ [°C/hora])	Energia de ligação [kJ.mol ⁻¹]	Fonte
Interface Ferrita/TiC (Semicoerente)	Ferro puro	<i>Ab-initio</i>	- (-)	47	(DI STEFANO <i>et al.</i> , 2016)
Interface Ferrita/TiC (Incoerente)	Aço 0.42C-0.30Ti temperado e revenido a 600 °C	TDA, Choo e Lee	650 (100)	116**	(WEI; HARA; TSUZAKI, 2004)
Interface Ferrita/TiC (Incoerente)	Aço 0.42C-0.30Ti temperado e revenido a 500 °C	TDA, Choo e Lee	625 (100)	68**	
Interface Ferrita/TiC (Incoerente)	Aço 0.05C-0.22Ti-2.0Ni temperado e revenido a 800 °C	TDA, Choo e Lee	615 (100)	86**	
Interface Ferrita/TiC (Incoerente)	Ligas Fe-Ti-C	Permeação, McNabb e Foster	- (-)	95	(PRESSOUYRE, G.; BERNSTEIN, 1978)
Interface Ferrita/TiC	Aço 2.00Ti-0.50C, 1.50Ti-0.37C, 1.00Ti-0.24C e 0.10Ti -0.02C Recozido	TDA, Choo e Lee	718-787 (150-360)	28	(LEE, H. G.; LEE, 1984)
Vacância de carbono no TiC	Ferro puro	<i>Ab-initio</i>	- (-)	125	(KAWAKAMI; MATSUMIYA, 2012)
Vacância de carbono dentro do TiC	Ferro puro	<i>Ab-initio</i>	- (-)	105	(DI STEFANO <i>et al.</i> , 2016)
Interface Ferrita/VC (Coerente)	Aços 0.25C-0.3V e 0.25C-1V temperados e revenidos	TDA, Choo e Lee	110-150 (100)	33-35**	(ASAHI; HIRAKAMI; YAMASAKI, 2003)
Interface Ferrita/VC (Coerente)	Ferro puro	<i>Ab-initio</i>	- (-)	-6	(KAWAKAMI; MATSUMIYA, 2012)
Interface Martensita revenida/V ₄ C ₃	Aços 0.1C-0.57V, 0.19C-1.09V, 0.29C-1.67V, temperados/revenidos	TDA, Choo e Lee	75-100 (200-1200)	52-67**	(DEPOVER; VERBEKEN, 2016a)
Interface Ferrita/VC	Fe-0.060C-0.10Mn-3.0Al-0.50V-0.0014 N temperada e revenida a 610 °C por 4 horas	TDA, Choo e Lee	180 (100)	25	(TAKAHASHI; KAWAKAMI; KOBAYASHI, 2018)
Interface Ferrita/VC	Fe-0.060C-0.10Mn-3.0Al-0.50V-0.0014 N temperada e revenida a 610 °C por 16 horas		300 (100)	60	

Quadro 1 (conclusão): Resumo das principais armadilhas e respectivas energias de ligação com o hidrogênio para ferro e aço. Composições estão expressas em % em massa. T_p é a temperatura de pico e ϕ é a taxa de aquecimento. *energia de ativação para difusão na rede cristalina; **energia de ativação para o desaprisionamento.

Tipo de armadilha	Liga	Método de determinação	T_p [°C] (ϕ [°C/hora])	Energia de ligação [kJ.mol ⁻¹]	Fonte
Vacância de carbono no VC	Ferro puro	<i>Ab-initio</i>	- (-)	116	(KAWAKAMI; MATSUMIYA, 2012)
Interface Ferrita/NbC (Pequeno)	Aço 0.013C-0.0049Mn-0.0054Si-0.1Nb-0.0092Ti-0.0007N	TDA, Choo e Lee	50-250 (200-1200)	39-48**	(WALLAERT <i>et al.</i> , 2014)
Interface Ferrita/NbN (Pequeno)			50-250 (200-1200)	23-24**	
Interface Ferrita/NbC (Incoerente)			450-650 (200-1200)	63-68**	
Interface Ferrita/NbN (Incoerente)	Aço 0.0012C-0.21Mn- 0.0049Si-0.11Nb-0.0009Ti-0.0031N	TDA, Choo e Lee	450-650 (200-1200)	100-143**	
Microvazio	Ferro puro	TDA, Choo e Lee	267-379 (83-488)	28	(CHOO; LEE, 1982)

Fonte: O autor (2021).

O primeiro item do Quadro 1, a rede cristalina, não é de fato uma armadilha, porém a energia de ativação para difusão pode variar em função da liga em questão e por isso foi adicionado à tabela. O valor para o ferro puro é da ordem de 5,69 kJ.mol⁻¹ (KIUCHI; MCLELLAN, 1983), enquanto para a liga AERMET 100 é reportado um valor da ordem de 10-11 kJ.mol⁻¹ (LI, D.; GANGLOFF; SCULLY, 2004).

A vacância, mesmo sendo um dos menores e mais básicos defeitos em um cristal, apresenta uma energia de aprisionamento relativamente alta, a qual foi determinada por cálculos de DFT entre 53 e 59 kJ.mol⁻¹ para o ferro puro (RAMASUBRAMANIAM; ITAKURA; CARTER, 2009).

Choo e Lee (1982) realizaram análises de TDA em ferro puro com diferentes percentuais de deformação que os permitiram determinar a energia de ligação do hidrogênio com as discordâncias (da ordem de 19 kJ.mol⁻¹). Em condições experimentais semelhantes, Ono e Meshii (1992) determinaram valores para a energia de ligação do hidrogênio com discordâncias em ferro puro entre 43 e 47 kJ.mol⁻¹. Já Abe *et al.* reportaram que a energia de ativação para o desaprisionamento de discordâncias em cunha e helicoidais em ferro puro é de 47 e 29 kJ.mol⁻¹, respectivamente (ABE *et al.*, 2011). Esses valores estão próximos dos valores teóricos obtidos por Ramasubramaniam, Itakura e Carter por cálculos de *ab-initio*: 35 a 41 e 25 a 28 kJ.mol⁻¹,

respectivamente (RAMASUBRAMANIAM; ITAKURA; CARTER, 2009). Observa-se uma diferença considerável entre os resultados aqui citados, mesmo que todos esses correspondam ao mesmo tipo de armadilha e material (ferro puro). Vale ainda destacar que, para o caso de aços ao carbono e baixa liga, o aprisionamento pelas discordâncias depende do teor de carbono do aço, uma vez que pode ocorrer a segregação de carbono no núcleo das discordâncias (ABE *et al.*, 2011; WEI; TSUZAKI, 2005).

O efeito dos contornos de grão no aprisionamento de hidrogênio foi explorado por Choo e Lee (1982) e por Ono e Meshii (1992). Os primeiros autores realizaram análises em ferro puro com diferentes tamanhos de grão, enquanto os segundos em ferro puro monocristalino e policristalino com diferentes tamanhos de grão. Ambos os trabalhos mostram que quanto menor o tamanho de grão maior é a quantidade de hidrogênio aprisionada, evidenciando o efeito aprisionador dos contornos de grão. Por outro lado, mesmo que a abordagem utilizada em ambos os trabalhos seja coerente, observa-se uma grande diferença nos resultados obtidos: a energia de ligação hidrogênio-contorno de grão reportada por Choo e Lee (1982) foi de 10 kJ.mol^{-1} , enquanto Ono e Meshii (1992) obtiveram valores entre 47 e 51 kJ.mol^{-1} .

Wei, Hara e Tsuzaki (2004) não conseguiram isolar o efeito das discordâncias e dos contornos de grão como os autores anteriores, mas atribuíram energias de desaprisionamento calculadas entre 22 e 32 kJ.mol^{-1} a estes defeitos cristalinos em aços temperados e revenidos. Além disso, no caso de aços temperados e revenidos, o hidrogênio pode ser aprisionado nos contornos entre ripas de martensita, correspondendo a uma energia de ativação para o desaprisionamento entre 25 e 30 kJ.mol^{-1} , conforme reportado por Depover e Verbeken (2016a, 2016b).

Diferentes valores de energia de ligação hidrogênio-cementita também são encontrados na literatura. Kawakami e Matsumiya calcularam com *ab-initio* a energia de aprisionamento do hidrogênio na interface ferrita-cementita em 47 kJ.mol^{-1} (KAWAKAMI; MATSUMIYA, 2013). Os autores consideraram uma interface coerente entre a ferrita e a cementita para fins de cálculo e, portanto, este valor pode ser diferente do valor real. Kim *et al.* (2009) obtiveram uma energia de desaprisionamento da ordem de 66 kJ.mol^{-1} para um aço ferrítico-perlítico, a qual foi determinada por TDA. Takai e Watanuki (2003) reportaram uma energia de desaprisionamento de 65 kJ.mol^{-1} para a interface ferrita/cementita em um aço eutetoide com 85% de redução em área. Já a energia de desaprisionamento correspondente a pequenas partículas de cementita ($\sim 20 \text{ nm}$) nos contornos de grão da austenita prévia em aços temperados e revenidos foi de aproximadamente 18 kJ.mol^{-1} (KIM, J. S. *et al.*, 2009).

A energia de ligação do hidrogênio com carbonetos do tipo M_2C também já foi estudada, particularmente para o caso do Mo_2C e do W_2C . Depover e Verbeken (2016b, 2018) publicaram dois artigos nos quais foram investigadas essas armadilhas em ligas Fe-C-Mo e Fe-C-W temperadas e revenidas com diferentes teores de carbono e tungstênio ou molibdênio. Os autores reportaram energias de desaprisionamento da ordem de 36 a 84 e 42 a 49 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o Mo_2C e W_2C , respectivamente. Por outro lado, Li, Gangloff e Scully (2004) atribuíram aos carbonetos do tipo M_2C ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Fe}$) na liga AERMET® 100 uma baixa energia de ligação entre 11 e 12 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

O TiC é conhecido por ser um sítio aprisionador de hidrogênio de alta energia (DEPOVER; VERBEKEN, 2016c; HAYASHI; SHU, 1993; LEE, H. G.; LEE, 1984; PRESSOUYRE, G.; BERNSTEIN, 1978; WEI; TSUZAKI, 2004). Entretanto, as características deste precipitado (tamanho e coerência, por exemplo) podem influenciar bastante na sua energia de aprisionamento. Em geral, as partículas de TiC tornam-se armadilhas mais irreversíveis com a diminuição da coerência com a matriz, o que ocorre com o aumento do tamanho do precipitado (WEI; HARA; TSUZAKI, 2004). Precipitados incoerentes já foram reportados com energia de desaprisionamento da ordem de 84 a 95 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (LEE, H. G.; LEE, 1984; PRESSOUYRE, G.; BERNSTEIN, 1978; WEI; TSUZAKI, 2004) e também da ordem de 116 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (WEI; HARA; TSUZAKI, 2004), dependendo do tamanho, enquanto para precipitados semicoerentes a energia de ligação varia entre 45 e 47 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (DI STEFANO *et al.*, 2016; WEI; HARA; TSUZAKI, 2004) e para precipitados coerentes entre 31 e 53 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (DI STEFANO *et al.*, 2016; KAWAKAMI; MATSUMIYA, 2012; WEI; HARA; TSUZAKI, 2004).

Embora a energia para o desaprisionamento do TiC incoerente seja elevada, a energia de ativação para o aprisionamento é alta, sendo reportada em 53 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ por Wei e Tsuzaki (2004) e em 59 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ por Lee e Lee (1984) e, dessa forma, o TiC incoerente não é uma armadilha efetiva de hidrogênio na temperatura ambiente (WEI; TSUZAKI, 2004).

Além disso, as simulações *ab-initio* de Di Stefano *et al.* (2016) atribuem um alto valor de energia de ligação entre o hidrogênio e uma vacância de carbono dentro do TiC (109 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), semelhante ao valor encontrado por Kawakami e Matsumiya de 125 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (KAWAKAMI; MATSUMIYA, 2012). Entretanto, o aprisionamento nesses sítios também é comprometido na temperatura ambiente devido a alta energia de ativação para o aprisionamento, a qual foi estimada em 58 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (KAWAKAMI; MATSUMIYA, 2012), considerando a hipótese de vacâncias isoladas na estrutura dos carbonetos. Porém, é possível que a barreira energética seja menor caso existam vacâncias de carbono superficiais.

Da mesma forma que o TiC, o carboneto de vanádio também é conhecido por ser uma armadilha eficiente para o hidrogênio (ASAHI; HIRAKAMI; YAMASAKI, 2003; DEPOVER; VERBEKEN, 2016a; KAWAKAMI; MATSUMIYA, 2012). Asahi, Hirakami e Yamasaki determinaram a energia de desaprisionamento do hidrogênio na interface coerente entre o carboneto de vanádio e a matriz em aços temperados e revenidos com diferentes teores de vanádio entre 33 e 35 kJ.mol⁻¹ (ASAHI; HIRAKAMI; YAMASAKI, 2003). Entretanto, as análises de TDA foram realizadas somente até 400 °C e armadilhas de mais alta energia, as quais podem aparecer em temperaturas maiores que essa, podem não ter sido avaliadas nesse estudo. Por outro lado, Depover e Verbeken relataram que a energia de desaprisionamento do hidrogênio na interface entre o V₄C₃ e martensita revenida em ligas Fe-C-V é da ordem de 52 a 67 kJ.mol⁻¹ (DEPOVER; VERBEKEN, 2016a; VAN DEN EECKHOUT; DEPOVER; VERBEKEN, 2018), ou seja, quase o dobro dos valores encontrados por Asahi, Hirakami e Yamasaki.

Recentemente, Takahashi, Kawakami e Kobayashi (2018) avaliaram o efeito do tempo de revenido a 610 °C no aprisionamento de hidrogênio em aços contendo vanádio. Os resultados revelam que armadilhas mais fortes surgem a partir de 8 horas de revenido, correspondente ao pico de endurecimento secundário ocasionado pelos carbonetos de vanádio. Abaixo desse tempo, as armadilhas apresentaram uma energia de desaprisionamento da ordem de 25 kJ.mol⁻¹ e para tempos maiores que 8 horas essa energia ficou em torno de 60 kJ.mol⁻¹, as quais foram atribuídas aos carbonetos de vanádio presentes na microestrutura dos materiais. Com o objetivo de explicar a origem desta diferença, os autores realizaram análises por *Atom Probe Tomography* (APT) e observaram que os sítios de aprisionamento de hidrogênio se localizavam preferencialmente na superfície (001) dos carbonetos. A estequiometria dos carbonetos se mostrou próxima a V₄C₃ para os materiais revenidos em temperaturas próximas ao pico de endurecimento secundário. Já nas amostras revenidas em temperaturas menores não foi observada uma concentração significativa de hidrogênio ao redor dos carbonetos e a estequiometria desses precipitados era próxima de VC. Assim, os autores propuseram que as armadilhas para o hidrogênio estão relacionadas com o núcleo das discordâncias de *misfit* e com vacâncias de carbono na superfície (001) dos precipitados, sendo as últimas as mais efetivas e que estão relacionadas com uma maior energia de desaprisionamento.

Outra análise dos resultados de Takahashi, Kawakami e Kobayashi (2018) foi realizada por Kirchheim (2019) utilizando uma forma generalizada da equação de Kissinger proposta pelo autor em um artigo anterior (KIRCHHEIM, 2016). Com essa abordagem, as energias de

desaprisionamento foram determinadas em 23,5 e 42,6 kJ.mol⁻¹ para as armadilhas em amostras revenidas em tempos menores que 8 horas e tempos maiores do que 8 horas, respectivamente.

Kawakami e Matsumiya (2012) reportaram a partir de cálculos de *ab-initio* que a energia de ligação do hidrogênio com uma vacância de carbono no V₄C₃ é de 116 kJ.mol⁻¹. Porém, os autores também relataram que a barreira energética para o aprisionamento em uma vacância isolada é muito grande (222 kJ.mol⁻¹). Dessa forma, devido a alta barreira energética necessária para o aprisionamento em vacâncias isoladas, o aprisionamento nesses sítios é improvável na temperatura ambiente.

Por outro lado, segundo Di Stefano *et al.* (2016), a barreira energética para o aprisionamento em vacâncias superficiais é menor. Kirchheim (2019) relatou que apenas as vacâncias superficiais de carbono são responsáveis pela diferença na estequiometria do carboneto de vanádio e, dessa forma, caso o composto não tenha estequiometria VC vão existir vacâncias de carbono superficiais. Assim, a capacidade de aprisionamento é maior em precipitados com estequiometria V₄C₃. De fato, Takahashi, Kawakami e Kobayashi (2018) mostraram que as discordâncias de *misfit* correspondem a apenas uma pequena parcela dos sítios aprisionadores, enquanto a maior parte dos átomos de hidrogênio é aprisionada nas vacâncias de carbono superficiais.

O NbC e o NbN também apresentam características interessantes quanto ao aprisionamento de hidrogênio. Wallaert *et al.* (2014) investigaram o efeito aprisionador desses precipitados em ligas não comerciais contendo ~0,1 % em massa de nióbio e diferentes teores de carbono, nitrogênio e manganês. Os autores relatam que nitretos e carbonetos de nióbio pequenos (de 5 a 15 nm) apresentam energia de desaprisionamento da ordem de 23 a 27 e de 38 a 48 kJ.mol⁻¹, respectivamente. Já precipitados maiores e incoerentes apresentam energia de desaprisionamento entre 63 e 68 kJ.mol⁻¹ para o NbC e entre 100 e 143 kJ.mol⁻¹ para o NbN. É importante frisar que os picos de alta energia só foram evidenciados quando foi utilizado carregamento com hidrogênio gasoso em temperatura elevada, diferentemente dos picos correspondentes aos pequenos precipitados, os quais foram obtidos mesmo com carregamento na temperatura ambiente em meio eletrolítico.

Em suma, nota-se uma grande variação nos valores de energia de desaprisionamento e de ligação para as diversas armadilhas apresentadas neste capítulo. Isso não necessariamente significa que as análises e interpretações dos pesquisadores estão erradas, mas sim que a análise

do fenômeno de difusão e aprisionamento em aços baixa liga é bastante complexa e ainda necessita ser otimizada.

As diferenças entre os valores reportados podem ser parcialmente atribuídas às características particulares das armadilhas em questão como, por exemplo, no caso das discordâncias (cunha, helicoidal ou mista), dos contornos de grão (alto ou baixo ângulo), precipitados (tamanho, estequiometria e coerência), entre outros. Entretanto, estas podem também estar relacionadas com os métodos utilizados para a determinação destes valores. O efeito do método empregado é claramente exemplificado com o trabalho de Kirchheim (2019), no qual o autor utilizou uma forma generalizada da equação de Kissinger e obteve valores de energia de desaprisionamento diferentes dos originalmente publicados por Takahashi, Kawakami e Kobayashi (2018) a partir dos mesmos dados experimentais. Dessa forma, chama-se a atenção especialmente para o método de cálculo empregado para a determinação da energia de ativação para o desaprisionamento a partir de resultados experimentais de TDA, o qual normalmente consiste na abordagem proposta por Choo e Lee e que é baseado na analogia com o método clássico de Kissinger para análise térmica diferencial. Como discutido no item 2.3.2, existe certo criticismo em relação à aplicabilidade deste método em alguns casos para a determinação das energias de ativação para o desaprisionamento.

2.5 OS AÇOS COM ADIÇÃO DE VANÁDIO E A FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO

Já é de amplo conhecimento que o endurecimento secundário que ocorre no quarto estágio do revenido de alguns aços contendo vanádio é resultado da formação de carbonetos de vanádio (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017; KRAUSS, 1990; SMITH, 1966; WOODHEAD, 1979). Além disso, a presença desses carbonetos tem sido reportada como benéfica para a resistência à fragilização pelo hidrogênio (ASAHI; HIRAKAMI; YAMASAKI, 2003; DEPOVER; VERBEKEN, 2016a; KAWAKAMI; MATSUMIYA, 2012).

O carboneto de vanádio idealmente deveria ser representado por VC. Entretanto, a presença de vacâncias de carbono é comum em sua estrutura cristalina e, dessa maneira, a estequiometria deste carboneto pode variar de $VC_{0.75}$ até VC. Em aços, a composição do carboneto normalmente está próxima ao mínimo dessa faixa e conseqüentemente é comumente referido como V_4C_3 (WOODHEAD, 1979).

A estrutura cristalina do VC é CFC do tipo NaCl e tipicamente precipita na forma de plaquetas nos planos {001} dos aços (TAKAHASHI; KAWAKAMI; KOBAYASHI, 2018;

WEI; TSUZAKI, 2012). A superfície {001} das plaquetas é coerente com a matriz ferrítica e segue a relação de orientação de Baker-Nutting: $(100)_\alpha || (100)_{VC}$ e $[010]_\alpha || [011]_{VC}$ (TAKAHASHI; KAWAKAMI; KOBAYASHI, 2018), ocorrendo uma expansão do parâmetro de rede do ferro da ordem de 3% e uma contração da ordem de 0,5% para o carboneto de vanádio nessas condições (RESTREPO *et al.*, 2019).

Dessa forma, o hidrogênio pode ser inicialmente atraído pelo campo de deformações gerado na interface matriz/precipitado e então ser aprisionado fisicamente como consequência de uma forte armadilha na interface com o carboneto (núcleos das discordâncias de *misfit* ou vacâncias de carbono superficiais (KAWAKAMI; MATSUMIYA, 2012; RESTREPO *et al.*, 2019; TAKAHASHI; KAWAKAMI; KOBAYASHI, 2018). De fato, os resultados obtidos por Restrepo *et al.* (2019) mostram que a energia de dissolução do hidrogênio em um interstício do ferro na interface com o VC é menor do que no *bulk*, indicando que o hidrogênio tende a segregar na interface com o precipitado preferencialmente em relação à posição intersticial na rede do ferro (RESTREPO *et al.*, 2019). Consequentemente, a coerência e o campo de deformações associados aos precipitados afetam a capacidade de aprisionamento (YAMASAKI; BHADSHIA, 2006).

Um grupo de pesquisas da Universidade de Ghent publicou alguns estudos investigando o aprisionamento de hidrogênio nos carbonetos de vanádio (DEPOVER; VERBEKEN, 2016a; LAUREYS *et al.*, 2018; VAN DEN EECKHOUT; DEPOVER; VERBEKEN, 2018). Nesses estudos, foram avaliadas ligas Fe-C-V temperadas e revenidas com algumas variações nos teores de carbono e vanádio. A difusão e o aprisionamento de hidrogênio foram avaliados por meio de análises de permeação eletroquímica, extração a quente e por fusão e de TDA. Em comparação com outras ligas estudadas pelos autores (Fe-C-W, Fe-C-Cr e Fe-C-Ti), a liga Fe-C-V foi a que apresentou menor coeficiente de difusão efetivo ($1,16 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), maior concentração de armadilhas reversíveis e a maior quantidade de hidrogênio difusível (VAN DEN EECKHOUT; DEPOVER; VERBEKEN, 2018).

Spencer e Duquette (1998) avaliaram o efeito dos carbonetos de vanádio na diminuição da fragilização pelo hidrogênio ao comparar o comportamento da liga AISI 4340 com a liga ASTM A723 (de composição química semelhante, porém contendo 0,12% de vanádio). A liga contendo vanádio apresentou menor índice de fragilização nos ensaios realizados, ou seja, houve um aumento na resistência à fragilização pelo hidrogênio, o qual foi atribuído à presença de precipitados do tipo V_4C_3 .

Lee *et al.* (2016) estudaram o efeito de carbonetos de vanádio na resistência à fragilização pelo hidrogênio de aços baixos liga contendo diferentes teores de vanádio (0, 0,2, 0,5 e 1,0 % em massa). A adição de vanádio foi benéfica ao aprisionamento e ao aumento da resistência à fragilização em relação à liga sem vanádio. Entretanto, as ligas com 0,5 e 1,0 % de vanádio apresentaram partículas grosseiras de carbonetos que reduziram a resistência à fragilização pelo hidrogênio em comparação com a liga com adição de 0,2 %.

Li *et al.* (2018) avaliaram o efeito da adição de diferentes teores de vanádio (0,04, 0,08, 0,12 e 0,16 % em massa) na difusão e na susceptibilidade a trincas induzidas pelo hidrogênio de um aço API 5L X80. Quanto maior o teor de vanádio maior é a quantidade de precipitados observada via MET. Entretanto, o tamanho das partículas também é maior para teores acima de 0,12%. O coeficiente de difusão efetivo e a susceptibilidade a trincas induzidas pelo hidrogênio, a qual foi avaliada de acordo com a norma NACE TM0284 (NACE, 2003), diminuíram com o aumento da quantidade de vanádio, com exceção do teor de 0,16% que apresentou maior susceptibilidade às trincas induzidas pelo hidrogênio em relação a 0,12%. Dessa forma, os autores atribuem a efetividade no aprisionamento de hidrogênio e na mitigação de trincas aos carbonetos de vanádio menores do que 60 nm.

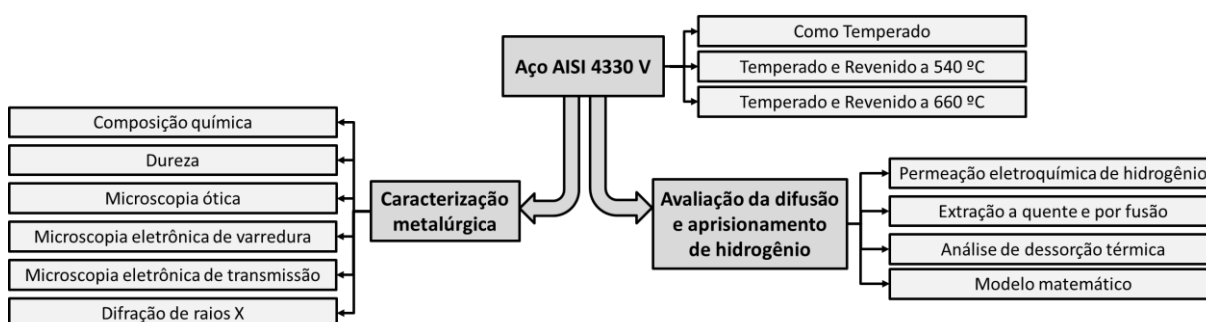
Em outro estudo semelhante dos mesmos autores (LI *et al.*, 2019), foi determinado, por ensaios de tração, que os aços com adição de 0,13% de V correspondiam ao menor índice de fragilização. Nesse estudo, entretanto, os autores não testaram o maior teor de vanádio, de 0,16%.

Ramjaun *et al.* (OOI *et al.*, 2018; RAMJAUN *et al.*, 2018) recentemente realizaram o desenvolvimento de um novo aço martensítico contendo vanádio e molibdênio, denominado HT10, com o objetivo de substituir a liga ASTM F22, amplamente utilizada em estruturas submarinas. Os autores avaliaram o efeito do tempo e da temperatura de revenido desse material na absorção de hidrogênio. A maior quantidade de hidrogênio aprisionada foi obtida com tratamentos térmicos que resultaram na dispersão de pequenos carbonetos na matriz martensítica. Tempos e/ou temperaturas muito elevados ocasionaram o coalescimento dos precipitados e conseqüentemente a capacidade de aprisionamento de hidrogênio foi menor nesses casos. Todavia, em comparação com o aço ASTM F22, o material desenvolvido apresentou maior capacidade de aprisionamento de hidrogênio e alta resistência mecânica, sem comprometer a tenacidade ao impacto.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Um fluxograma esquemático dos materiais e métodos utilizados neste trabalho é apresentado na Figura 3. Os materiais e os procedimentos utilizados para a caracterização metalúrgica são apresentados na seção 3.1. As diferentes técnicas experimentais e o modelo matemático utilizados neste trabalho são descritos na seção 3.2. Todos os ensaios foram realizados no LAMEF/UFRGS, com exceção da microscopia eletrônica de transmissão e da microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, as quais foram realizadas na *University of Birmingham*.

Figura 3: Fluxograma esquemático dos materiais e métodos utilizados neste trabalho.



Fonte: O autor (2021).

3.1 MATERIAIS E CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA

Utilizou-se neste trabalho um aço que segue a classificação AISI 4330 V, cuja composição química foi determinada por espectroscopia de emissão óptica por centelhamento com um espectrômetro Spectro da marca Spectrolab.

Esse material foi estudado em três condições distintas: como temperado (dureza aproximada de 50 HRC), temperado e revenido para um nível de dureza da ordem de 32 HRC e temperado e revenido para um nível de dureza próximo a 40 HRC. Estes valores estão dentro da faixa de dureza do aço AISI 4330 V empregado em componentes do setor de óleo e gás (entre 30 e 42 HRC (LIBERTY SPECIALITY STEELS, 2019)). Além disso, a motivação prática da escolha desses níveis de dureza está relacionada com a aplicação em fixadores submarinos: 32 HRC é a dureza máxima tolerada pela especificação técnica da Petrobras S.A. (PETROBRAS, 2010). Este limite é um pouco menor do que o aceitável pelas normas API Spec 20E (API, 2017) e ISO 13628-1:2005 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2010) de 34 e 35 HRC, respectivamente. Dessa forma, avaliou-se um material com dureza dentro e outro fora dos limites estabelecidos nestas especificações para

fixadores submarinos, mas ainda dentro da faixa de dureza empregada para aplicações no setor de óleo e gás. Além disso, essas escolhas são justificadas cientificamente por corresponder a uma condição próxima ao pico de endurecimento secundário (40 HRC) e outra em estado superenvelhecido (32 HRC), utilizando ainda a condição como temperada para fins de comparação.

Para a obtenção dos materiais nessas condições, amostras de 70 mm x 33 mm x 20 mm foram usinadas a partir de uma barra de 130 mm de diâmetro por eletroerosão a fio e então foram tratadas termicamente em um forno resistivo da marca Sanchis. Os parâmetros dos tratamentos térmicos realizados foram baseados nos parâmetros recomendados pelo *data sheet* da liga LSCALLOY® 4330+V VAR-ARC® (LATROBE SPECIALTY STEEL, 2007), o qual pode ser consultado no Anexo A. O Quadro 2 apresenta a designação e os parâmetros empregados para cada condição de tratamento.

Quadro 2: Tratamentos térmicos realizados para a obtenção dos materiais utilizados nesse trabalho.

Condição	Designação	Dureza Visada [HRC]	Tratamentos Térmicos	
Como Temperado	As-Q	50	Normalização: aquecimento a 900 °C por 15 minutos e resfriamento ao ar; Têmpera: aquecimento a 843 °C por 15 minutos e resfriamento em óleo.	Sem revenido.
Temperado e Revenido a 540 °C	Q&T @ 540 °C	40		Duplo Revenido: aquecimento a 540 °C por 2 + 2 horas.
Temperado e Revenido a 660 °C	Q&T @ 660 °C	32		Duplo Revenido: aquecimento a 660 °C por 2 + 2 horas.

Fonte: O autor (2021).

Após a realização dos tratamentos térmicos, seccionou-se cada peça com auxílio de uma cortadora metalográfica e cinco medidas de dureza foram realizadas na seção transversal na escala Rockwell C em um durômetro da marca VEB. Além disso, após a preparação metalográfica, foram realizadas medidas de microdureza Vickers com carga de 1 kgf na seção transversal dos materiais tratados termicamente (a 1 mm da borda da amostra e espaço de 2 mm entre indentações), com um durômetro modelo Duramin da marca Struers.

As características microestruturais correspondentes a cada condição de tratamento térmico foram inicialmente determinadas a partir de análises metalográficas. Os corpos de prova foram lixados com lixas de #80 até #1200, polidos em pasta de diamante 3 e 1 µm e então atacados com reagente Nital 2%. Especificamente para análise do tamanho de grão austenítico prévio, as amostras foram atacadas com uma solução supersaturada de ácido pícrico contendo

algumas gotas de ácido clorídrico concentrado e de agente tensoativo a 60 °C. Neste caso, um leve polimento foi realizado após o ataque e antes da observação em microscópio. A observação microestrutural foi realizada por microscopia ótica (MO) em um microscópio Olympus modelo BX51M e via microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Zeiss modelo EVO MA10 equipado com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) da marca Bruker modelo XFlash 6|10. O tamanho de grão austenítico prévio médio foi determinado pelo método da interseção linear de Heyn seguindo as recomendações da norma ASTM E112: foram utilizadas 6 imagens distintas em aumentos de 500x e 1000x e foram traçadas 4 retas em cada imagem (ASTM INTERNATIONAL, 2010).

Análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons em área selecionada (SAED, do inglês *Selected Area Electron Diffraction*) foram realizadas a partir de lâminas finas de cada condição de tratamento térmico. Lâminas de 0,2 mm de espessura foram inicialmente obtidas por eletroerosão a fio, a partir das quais discos de 3 mm de diâmetro foram extraídos. Esses discos passaram, então, pelo procedimento usual de preparação de lâminas finas, o qual envolve uma etapa inicial de lixamento manual seguido de polimento eletrolítico em um equipamento Tenupol 3 da marca Struers. As análises foram realizadas em um microscópio da marca Jeol modelo 2100 operando a 200 kV. Adicionalmente, as amostras preparadas para visualização em MET também foram observadas em MEV de alta resolução da marca Jeol modelo 7000F equipado com EDS.

Análises por difração de raios X (DRX) também foram realizadas em cada condição de tratamento térmico. Além da preparação por lixamento com lixas de SiC de #80 até #1200 e polimento em pasta de diamante de 3 e 1 μm , as amostras utilizadas nas análises foram eletropolidas em solução contendo 40% de H_3PO_4 , 35% de H_2SO_4 e 25% de H_2O aplicando uma diferença de potencial de 1,5 V entre a peça e um contra eletrodo de aço inoxidável por 5 minutos. As análises foram realizadas em um difratômetro da marca General Electric, modelo Seifert Charon XRD M Research Edition equipado com um tubo de raios X com ânodo de cromo operando a 30 kV e 50 mA e um detector linear modelo Meteor1D. Um filtro de vanádio foi utilizado para atenuar a incidência de radiação $\text{K}\beta$ nas amostras. As varreduras em 2θ foram realizadas de 35 a 166 ° com um passo angular de 0,01° e tempo por passo de 500 s.

Finalmente, amostras de 33 mm x 33 mm x 1 mm foram cortadas por eletroerosão a fio para os ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio e amostras de geometria cilíndrica de 3,8 mm de diâmetro por 33 mm de altura para utilização nos carregamentos de hidrogênio e análises de dessorção térmica, extração a quente e por fusão. Mesmo que o material tenha

apresentado uma microestrutura homogênea após os tratamentos térmicos, é importante frisar que as amostras foram cortadas na direção de laminação da barra, ou seja, os ensaios foram realizados de tal forma que o hidrogênio difundisse no sentido transversal à laminação.

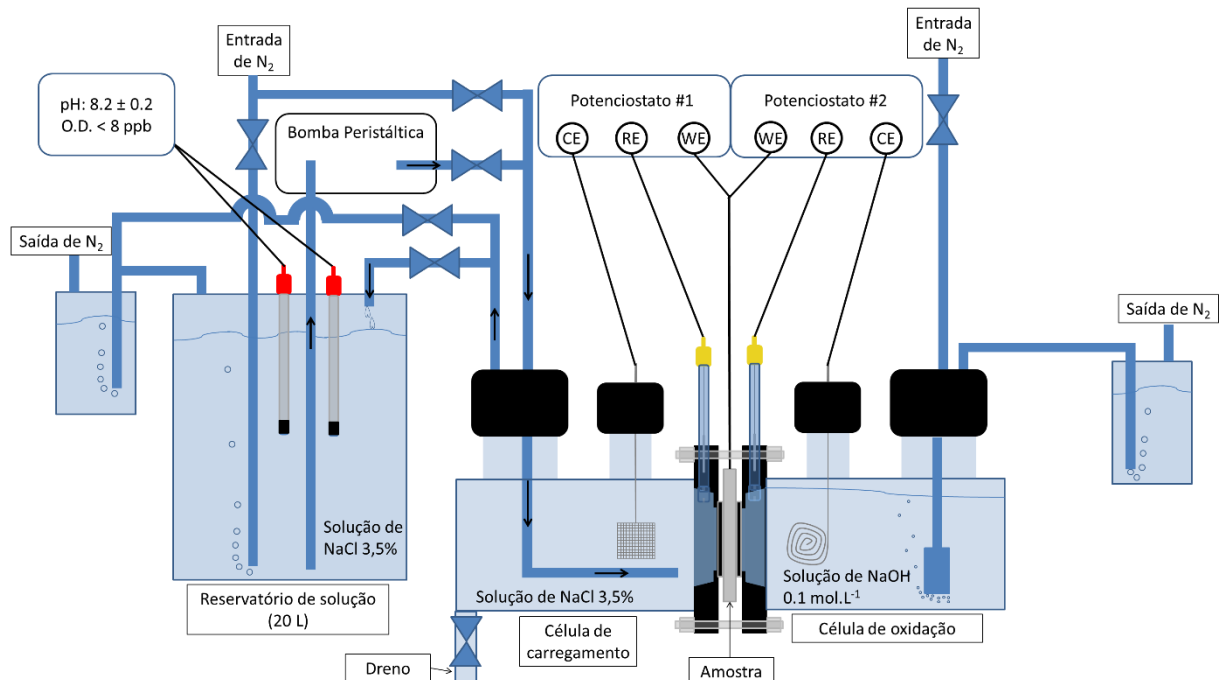
3.2 MÉTODOS

Nesta seção, os métodos utilizados neste trabalho são descritos. Inicialmente, nos subcapítulos 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3, os procedimentos experimentais utilizados para a permeação eletroquímica de hidrogênio, extração a quente e por fusão e análise de dessorção térmica são respectivamente apresentados. Por fim, o modelo matemático e a simulação numérica utilizados neste trabalho são descritos na seção 3.2.4.

3.2.1 Permeação eletroquímica de hidrogênio

Os ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio foram realizados em uma célula de Devanathan e Stachurski modificada utilizando um bi-potenciostato/galvanostato Omnimetra PG39A, como ilustrado esquematicamente na Figura 4.

Figura 4: Ilustração esquemática (fora de escala) do aparato experimental utilizado para os ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio. As setas indicam a direção do fluxo de solução. CE: Contra eletrodo, RE: Eletrodo de referência, WE: Eletrodo de trabalho, O.D.: Oxigênio dissolvido.



Fonte: Adaptado de (SIMONI *et al.*, 2021).

As membranas dos materiais estudados foram produzidas por lixamento com lixas de SiC de #80 até #1200 em ambos os lados, sendo em seguida desengraxadas e limpas com

acetona e álcool etílico. Uma máscara de fita Kapton® foi aplicada deixando livre uma área circular de aproximadamente 4,9 cm² em um dos lados da membrana onde um filme fino de paládio de aproximadamente 100 nm foi depositado. O processo de eletrodeposição foi realizado após a decapagem química em solução de HCl 12 mol.L⁻¹, utilizando uma solução de NH₄OH 28% contendo 5 g.L⁻¹ de PdCl₂ e aplicando uma densidade de corrente catódica de 2 mA.cm⁻² por 180 segundos. Antes dos ensaios de permeação eletroquímica, as amostras foram novamente desengraxadas e limpas com acetona, álcool etílico e água deionizada.

A espessura das amostras foi aferida em cinco locais distintos das amostras após a preparação com o auxílio de um paquímetro da marca Mitutoyo com resolução de 0,01 mm. O valor aferido foi registrado para tratamento de dados posterior e geralmente apresentava valores próximos a 0,88 mm. A membrana foi então fixada entre as duas células e a mesma área de exposição de 2,69 cm² para ambas as células foi limitada com a utilização de arruelas de silicone. Levando-se em consideração a espessura da amostra após a preparação e a área de exposição, a razão raio de exposição/espessura está de acordo com a relação de 10:1 sugerida pelas normas ISO 17081:2014 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2013b), ASTM G148-97 (ASTM INTERNATIONAL, 2011) e pelo relatório do National Physical Laboratory (HUTCHINGS; FERRISS; TURNBULL, 1993). Esta razão é importante para que seja garantida a difusão em apenas uma dimensão (ao longo da espessura da amostra), minimizando o erro relativo à difusão lateral (em duas dimensões).

Nessas células, foram utilizados eletrodos de Ag/AgCl (KCl 3 mol.L⁻¹) como eletrodos de referência, com impedância menor que 2 kΩ e diferença de potencial menor do que 2 mV entre eles e em relação ao eletrodo de referência padrão do laboratório, os quais foram aferidos antes de todos os ensaios. Caso algum desses parâmetros estivesse fora dos limites citados, a limpeza e a manutenção do eletrodo eram realizadas. Embora os potenciais tenham sido experimentalmente referenciados em relação ao eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3 mol.L⁻¹), os valores foram reportados neste trabalho em relação ao eletrodo de calomelano saturado para facilitar a comparação com outros trabalhos e a compreensão do leitor. A conversão foi feita de acordo com a Equação (20) (BARD; FAULKNER, 1980; HAIDER, 2004). Por fim, um fio e uma rede de platina foram utilizados como contra eletrodos, os quais foram platinizados em uma solução de H₂PtCl₆ 0,1 mol.L⁻¹ com o intuito de aumentar a área eletroquimicamente ativa destes.

$$E[mV_{ECS}] = E[mV_{Ag-AgCl(3M)}] - 37 \quad (20)$$

A célula de oxidação foi preenchida com solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ desaerada e em seguida um potencial anódico constante de +200 mV_{ECS} foi aplicado e a corrente foi monitorada. Nitrogênio de alta pureza (99,999%) foi borbulhado continuamente na solução durante todo o ensaio nesta célula.

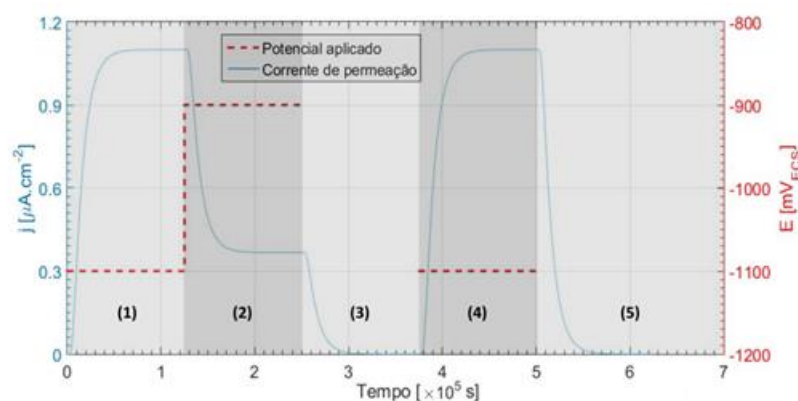
Inicialmente, nitrogênio de alta pureza também foi continuamente injetado na célula de carregamento, a qual estava sem solução, removendo todo o oxigênio presente no interior desta. Quando a corrente de fundo na célula de oxidação chegou a um valor menor do que o correspondente a uma densidade de corrente de 100 nA.cm⁻², a injeção de gás foi cessada e então a célula de carregamento foi preenchida com solução de NaCl 3,5%. A solução foi bombeada e ficou sendo circulada continuamente entre um reservatório contendo aproximadamente 20 litros de solução e a célula durante o experimento com o auxílio de uma bomba peristáltica de baixo fluxo (aproximadamente 50 mL.min⁻¹). Previamente ao ensaio, a solução foi desaerada com nitrogênio de alta pureza e o pH da solução foi ajustado para 8,20 ± 0,20 com NaOH 0,1 mol.L⁻¹. A solução no reservatório permaneceu sendo continuamente desaerada com nitrogênio durante todo o ensaio. O pH foi monitorado com um eletrodo de processo e um transmissor M300 da marca Mettler Toledo e o teor de oxigênio dissolvido foi monitorado com o auxílio de um sensor óptico e transmissor M400 da mesma marca. Não houve variação significativa no pH durante os ensaios e o teor de oxigênio se manteve em teores abaixo do limite de detecção do sensor durante todo o experimento (8 ppb). A temperatura foi mantida em 23 ± 1 °C e foi monitorada com os mesmos transmissores. Esse controle visa garantir condições constantes do meio para que as características superficiais da amostra se mantenham estáveis ao longo do ensaio, garantindo que não haja variação significativa na concentração subsuperficial de hidrogênio.

Em seguida, procedeu-se com o carregamento de hidrogênio seguindo o procedimento esquematicamente ilustrado na Figura 5. Este método possibilitou a obtenção de transientes sucessivos de permeação de hidrogênio, fornecendo informações relacionadas com a difusão e o aprisionamento de hidrogênio em diferentes condições de contorno. Inicialmente, a amostra foi polarizada a -1100 mV_{ECS} - potencial correspondente ao valor negativo máximo sugerido pela norma ISO 15589-2 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2012b) para componentes submarinos de aço baixa liga sob proteção catódica – resultando no 1º transiente de permeação (etapa (1) na Figura 5). Quando o estado estacionário do 1º transiente de permeação foi alcançado, o que ocorreu geralmente em até 24 horas, o potencial aplicado foi modificado para -900 mV_{ECS}, o qual também é encontrado na

prática da proteção catódica de estruturas submarinas. A diminuição na sobretensão catódica resulta em um decaimento na corrente de permeação (etapa (2) na Figura 5). Então, quando o estado estacionário foi novamente atingido, cessou-se a polarização da amostra e retirou-se a solução por um dreno, deixando a superfície da amostra em contato com a célula de carregamento livre - condição aqui chamada de “livre” (etapa (3) na Figura 5). Vale ressaltar que após a drenagem da solução, a superfície da amostra e a célula foram lavadas com 1 litro de água deionizada e o fluxo de gás nitrogênio foi aberto novamente, diminuindo a oxidação da superfície durante esta etapa.

Após um certo tempo, a corrente de fundo foi novamente atingida e então se cessou o fluxo de gás na célula e iniciou-se o bombeamento de solução de NaCl 3,5% e aplicou-se o potencial catódico de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ novamente, resultando no 2º transiente de permeação (etapa (4) na Figura 5). Finalmente, quando o estado estacionário foi atingido, a polarização foi encerrada, a solução foi drenada, a célula e a amostra foram lavadas com 1 litro de água deionizada e o fluxo de nitrogênio foi aberto, deixando a superfície de carregamento na condição livre novamente. Assim, o decaimento da corrente de permeação foi monitorado até que a corrente de fundo fosse atingida (etapa (5) na Figura 5).

Figura 5: Ilustração esquemática das mudanças na condição de carregamento (potencial aplicado) e da curva de permeação durante os ensaios realizados. (1): 1º transiente de ascensão, (2): decaimento de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para $-900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, (3): decaimento de $-900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para condição livre, (4): 2º transiente de ascensão, (5): decaimento de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para condição livre.



Fonte: O autor (2021).

O fluxo de hidrogênio no estado estacionário (J_{ss}) e a concentração subsuperficial de hidrogênio C_0 foram calculados a partir da Equação (21), onde j_{ss} é a densidade de corrente de permeação no estado estacionário, F é a constante de Faraday ($F=96485 \text{ C.mol}^{-1}$ (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2013b)), D é o

coeficiente de difusão de hidrogênio e L é a espessura da amostra. O valor do coeficiente de difusão utilizado para estimar a concentração efetiva de hidrogênio (C_{EF}) foi D_{EF} e para calcular C_L (a concentração subsuperficial na rede cristalina do ferro) foi o coeficiente de difusão de hidrogênio na rede do ferro CCC ($D_L=7,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (KIUCHI; MCLELLAN, 1983; TURNBULL; CARROLL; FERRISS, 1989)).

$$J_{SS} = \frac{j_{SS}}{F} = \frac{DC_0}{L} \quad (21)$$

Além disso, por conveniência e para fins comparativos, os resultados apresentados neste trabalho foram expressos em termos do fluxo normalizado (J/J_{SS}) e do tempo adimensional ($\tau=D_L \cdot t/L^2$), utilizando $D_L=7,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (KIUCHI; MCLELLAN, 1983) como coeficiente de difusão da rede.

Os coeficientes de difusão efetivos foram calculados de acordo com os métodos de *Time Breakthrough* e de *Time Lag* a partir do transiente de ascensão obtido na etapa (1) e na etapa (4). Além disso, os coeficientes também foram estimados a partir do método de *Time Decay* a partir dos decaimentos observados nas etapas (2) e (5). Estes métodos de cálculo são descritos abaixo:

1) Método do *Time lag*: é baseado no tempo decorrido para que a ascensão do fluxo de hidrogênio seja igual a 63% do fluxo no estado estacionário (J_{SS}), o chamado t_{lag} . A Figura 6 mostra de maneira esquemática a obtenção do t_{lag} a partir de um transiente de permeação. A partir desse tempo, o coeficiente de difusão efetivo é calculado com a Equação (22).

$$D_{EF} = \frac{L^2}{6t_{lag}} \quad (22)$$

Onde t_{lag} é o tempo para que $\left(\frac{J(t)}{J_{SS}}\right) = 0,63$

2) Método do *Time Breakthrough*: é baseado no tempo decorrido para que a ascensão do transiente aumente de forma linear com o tempo. Dessa forma, o tempo característico, chamado de *Time Breakthrough*, t_b , é obtido pela extrapolação da porção linear ascendente do transiente de permeação, conforme ilustrado na Figura 6. Assim, o coeficiente de difusão efetivo calculado com a Equação (23).

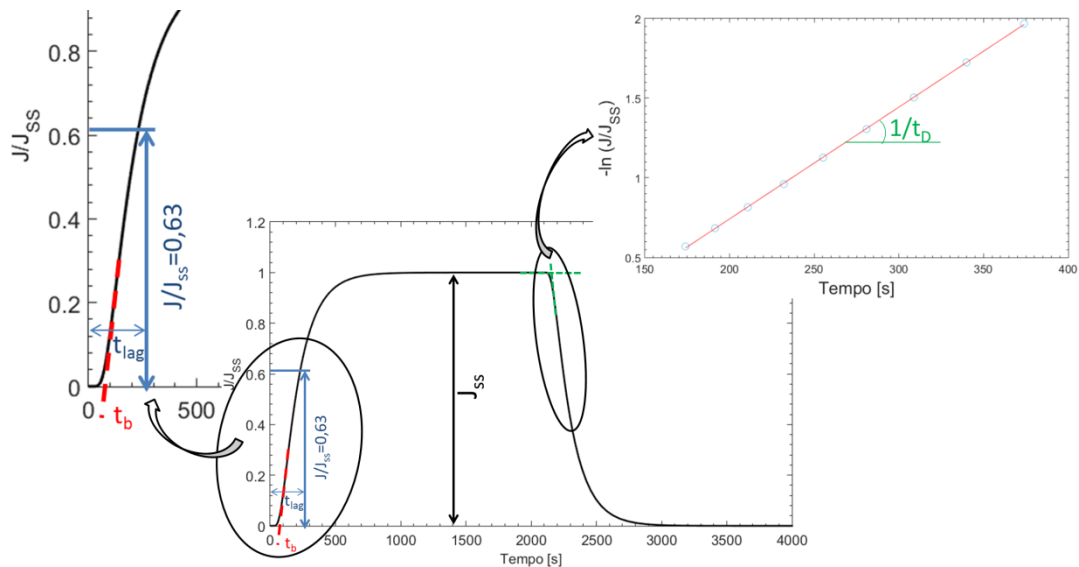
$$D_{EF} = \frac{L^2}{15,3t_b} \quad (23)$$

3) Método do *Time Decay*: mesmo não sendo abordado nas normas existentes para a permeação eletroquímica de hidrogênio, o método do *Time Decay* também é historicamente empregado (DEVANATHAN; STACHURSKI, 1962). Diferentemente dos outros métodos que são baseados na ascensão do fluxo de permeação, este calcula o coeficiente de difusão a partir do decaimento do fluxo de hidrogênio. O tempo característico do decaimento, t_D , está relacionado com o coeficiente de difusão através da Equação (24). O parâmetro t_D é obtido a partir da linearização da Equação (25), ou seja, a partir inclinação da curva $-\ln\left(\frac{J(t)}{J_{SS}}\right)$ em função do tempo, uma vez que essa é $1/t_D$, conforme ilustrado na Figura 6.

$$D_{EF} = \frac{L^2}{\pi^2 t_D} \quad (24)$$

$$J(t) = J_{SS} \exp\left(\frac{-t}{t_D}\right) \quad (25)$$

Figura 6: Ascensão e decaimento de permeação ilustrando a obtenção dos tempos característicos t_b , t_{lag} e t_D para o cálculo do coeficiente de difusão efetivo D_{EF} .



Fonte: O autor (2021).

3.2.2 Extração a quente e por fusão

As amostras de geometria cilíndrica, utilizadas na extração a quente e por fusão, foram preparadas por lixamento da área lateral com lixas SiC de #80 até #1200. O diâmetro das amostras foi medido com um paquímetro da marca Mitutoyo com resolução de 0,01 mm após o processo de lixamento para a utilização posterior nos cálculos realizados.

Antes da realização dos carregamentos de hidrogênio, os corpos de prova foram limpos e desengraxados com acetona, álcool etílico e água deionizada. Ambas as bases do cilindro

foram isoladas do contato direto com a solução a fim de garantir que a difusão ocorresse apenas no sentido radial, conforme assumido nos modelos matemáticos utilizados (a base inferior foi isolada com fita Kapton® e a base superior com a utilização de um suporte para a amostra com *o-ring* de vedação). O carregamento de hidrogênio foi realizado em uma célula convencional de três eletrodos, utilizando como eletrodo de trabalho a amostra cilíndrica, um fio de platina platinizado como contra eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3 mol.L⁻¹) como eletrodo de referência. Duas condições de carregamento de hidrogênio foram utilizadas para avaliar o efeito da concentração subsuperficial de hidrogênio no teor de hidrogênio medido:

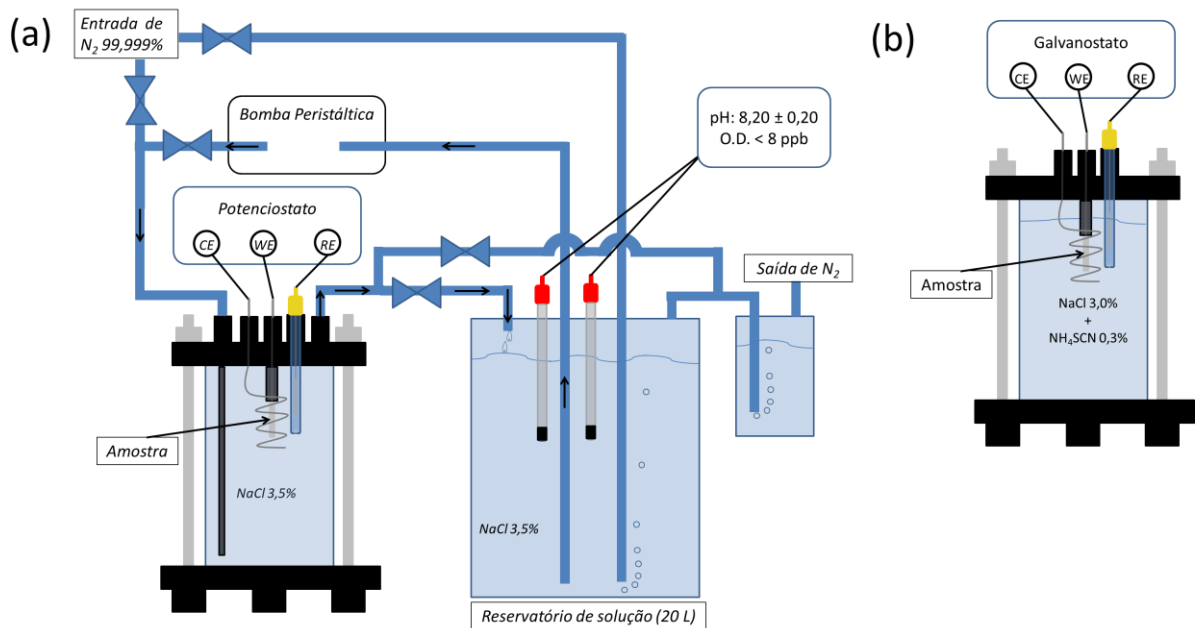
- 1) Carregamento em solução desaerada de NaCl 3,5% a -1100 mV_{ECS}. Como utilizado nos ensaios de permeação eletroquímica, a solução foi previamente desaerada e continuamente recirculada entre a célula e um reservatório contendo 20 L de solução com auxílio de uma bomba peristáltica de baixo fluxo. Um esquema do aparato utilizado para esse tipo de carregamento é apresentado na Figura 7 (a);
- 2) Carregamento em solução contendo 3% de NaCl e 0,3% de NH₄SCN utilizando uma densidade de corrente de 0,5 mA.cm⁻², a qual é frequentemente utilizada para o carregamento de amostras de TDA (CHATZIDOUROS *et al.*, 2018; MOHTADI-BONAB *et al.*, 2015; YAMAGUCHI; NAGUMO, 2003). O aparato utilizado para esse tipo de carregamento é apresentado na Figura 7 (b).

Os carregamentos foram realizados em diferentes durações de até 88 horas para a determinação do tempo necessário para a saturação das amostras com hidrogênio nessas condições. Em seguida, as amostras foram rapidamente removidas da célula, limpas com água deionizada, etanol e acetona, secas com jato de ar frio, pesadas em balança analítica e imediatamente colocadas dentro do forno para a realização da análise de extração a quente. O tempo entre o fim do carregamento de hidrogênio e o início da análise foi cronometrado e mantido constante em 140 s para todas as análises. A extração a quente foi realizada a 673 K por 21 minutos, seguindo as recomendações da norma ISO 3690 para determinação do hidrogênio difusível em aços martensíticos, bainíticos e ferríticos (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2012a). Por fim, após a realização da extração a quente, as amostras foram cortadas em seções de 10 mm de altura para a determinação do teor de hidrogênio residual, o qual foi realizado pela extração por fusão a 1823 K.

Neste trabalho, é considerado que o teor de hidrogênio difusível medido por extração a quente a 673 K corresponde a soma da concentração de hidrogênio na rede cristalina e nas

armadilhas reversíveis e que o teor de hidrogênio residual determinado por extração por fusão corresponde ao teor aprisionado irreversivelmente. Dessa forma, a combinação dessas técnicas permite analisar o efeito do aprisionamento reversível e irreversível. Ambas as análises foram realizadas em triplicatas no equipamento Bruker G8 Galileo, equipado com um forno de aquecimento infravermelho IR07.

Figura 7: Ilustração esquemática (fora de escala) do aparato experimental utilizado para o carregamento de hidrogênio nas amostras cilíndricas: (a) em solução desaerada de NaCl 3,5% a $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$; (b) em solução contendo 3% de NaCl e 0,3% de NH_4SCN utilizando densidade de corrente de $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.



Fonte: O autor (2021).

3.2.3 Análise de dessorção térmica

Amostras de mesma geometria que as utilizadas para a extração a quente e que passaram pelo mesmo processo de preparação superficial foram utilizadas nas análises de dessorção térmica. As amostras foram carregadas com hidrogênio durante 72 horas utilizando as mesmas condições e o aparato ilustrado na Figura 7 (b), isto é, em condição galvanostática aplicando uma densidade de corrente catódica de $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em solução de NaCl 3% contendo 0,3% de NH_4SCN .

Após a retirada das amostras da célula de carregamento, estas foram limpas com água deionizada, etanol e acetona, secas com um jato de ar frio, pesadas e colocadas imediatamente no forno de aquecimento infravermelho do Bruker G8 GALILEO. O tempo entre o carregamento de hidrogênio e a análise também foi mantido constante em 140 s. As análises

foram realizadas de 298 K até 898 K em quatro taxas de aquecimento distintas: 300, 450, 600 e 750 K.h⁻¹. A energia de ativação para o desaprisionamento (E_d) foi determinada de acordo com a Equação (26), baseada na abordagem cinética proposta por Choo e Lee (CHOO; LEE, 1982; LEE; LEE, 1984).

$$\frac{\partial \left(\ln \frac{\phi}{T_p^2} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T_p} \right)} = -\frac{E_d}{R} \quad (26)$$

Onde ϕ é a taxa de aquecimento, T_p é a temperatura de pico e R é a constante universal dos gases.

3.2.4 Modelo matemático e simulação numérica

Uma abordagem baseada no modelo cinético de McNabb e Foster (1963) foi utilizada neste trabalho, na qual as seguintes hipóteses são assumidas:

- 1) Nenhum fator superficial é considerado como etapa limitante no processo de difusão e aprisionamento;
- 2) As armadilhas podem absorver e/ou liberar hidrogênio;
- 3) A concentração subsuperficial de hidrogênio C_0 é constante e não varia no tempo, ou seja, assume-se que o equilíbrio na superfície é atingido rapidamente;
- 4) As armadilhas são saturáveis;
- 5) Não há transporte direto de hidrogênio entre as armadilhas.

Em geral, o processo de aprisionamento de hidrogênio é governado por um ou dois tipos de armadilha (TURNBULL, 2012). Dessa forma, as equações de McNabb e Foster foram expandidas para dois tipos de armadilha no presente trabalho de acordo com a Equação (27). Cada tipo de armadilha apresenta suas próprias características de aprisionamento de acordo com as Equações (28) e (29).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - N_{T1} \frac{\partial \theta_{T1}}{\partial t} - N_{T2} \frac{\partial \theta_{T2}}{\partial t} \quad (27)$$

$$\frac{\partial \theta_{T1}}{\partial t} = k_{T1} C (1 - \theta_{T1}) - p_{T1} \theta_{T1} \quad (28)$$

$$\frac{\partial \theta_{T2}}{\partial t} = k_{T2} C (1 - \theta_{T2}) - p_{T2} \theta_{T2} \quad (29)$$

Onde C é o número de átomos por unidade de volume, t é o tempo, D_L é o coeficiente de difusão do hidrogênio na rede cristalina, N é a densidade de armadilhas, θ é a fração ocupada das armadilhas, k é a constante cinética de aprisionamento e p é a constante cinética de desaprisionamento. Os subscritos $T1$ e $T2$ representam armadilhas do tipo #1 e #2, respectivamente. Os termos ativados termicamente são descritos através de equações do tipo Arrhenius, isto é, o coeficiente de difusão de hidrogênio na rede cristalina (Equação (30)), a constante cinética de aprisionamento (Equações (31) e (33)) e a constante cinética de desaprisionamento (Equações (32) e (34)).

$$D_L = D_0 \exp\left(-\frac{E_{dif}}{RT}\right) \quad (30)$$

$$k_{T1} = k_{T1}^0 \exp\left(-\frac{E_{t,T1}}{RT}\right) \quad (31)$$

$$p_{T1} = p_{T1}^0 \exp\left(-\frac{E_{d,T1}}{RT}\right) \quad (32)$$

$$k_{T2} = k_{T2}^0 \exp\left(-\frac{E_{t,T2}}{RT}\right) \quad (33)$$

$$p_{T2} = p_{T2}^0 \exp\left(-\frac{E_{d,T2}}{RT}\right) \quad (34)$$

Onde D_0 , k^0 and p^0 são os fatores pré-exponenciais das equações do tipo Arrhenius para o coeficiente de difusão de hidrogênio na rede cristalina, constante cinética de aprisionamento e constante cinética de desaprisionamento, respectivamente. E_{dif} , E_t e E_d corresponde a energia de ativação para difusão, a energia de ativação para o aprisionamento e a energia de ativação para o desaprisionamento, respectivamente. R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta.

Uma vez que os sítios de aprisionamento são aqui descritos pelas energias de ativação para aprisionamento e desaprisionamento, a reversibilidade das armadilhas depende do valor dessas energias, isto é, o desaprisionamento de hidrogênio de um sítio com alta energia de ativação para o desaprisionamento pode ser tão pequeno que esse sítio seja classificado como irreversível a uma determinada temperatura e escala temporal.

Ainda, para a aplicação dessas equações em análises de TDA, considera-se que a temperatura T varia no tempo de acordo com a Equação (35).

$$T = T_i + \phi t \quad (35)$$

Onde ϕ é a taxa de aquecimento em K.s^{-1} e T_i é a temperatura inicial em K .

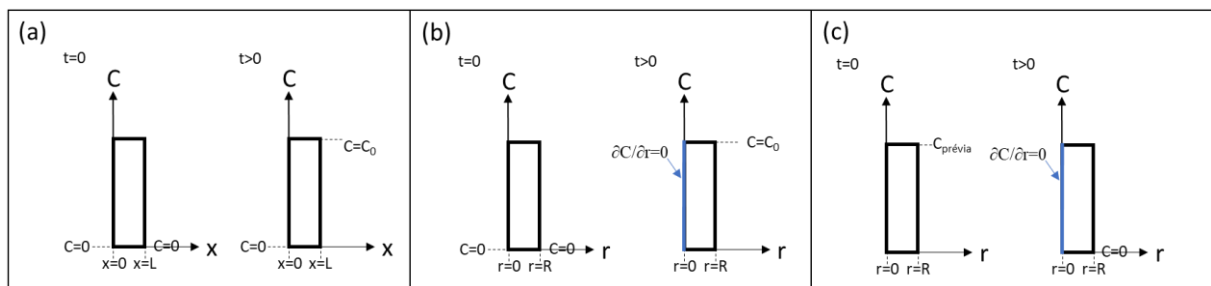
Além disso, como os corpos de prova utilizados para os ensaios de extração a quente e de TDA apresentam geometria cilíndrica, a Equação (27) foi reescrita de acordo com a Equação (36) para expressar a difusão radial.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - N_{T1} \frac{\partial \theta_{T1}}{\partial t} - N_{T2} \frac{\partial \theta_{T2}}{\partial t} \quad (36)$$

Onde C é o número de átomos por unidade de volume, t é o tempo, D_L é o coeficiente de difusão do hidrogênio na rede cristalina, N é a densidade de armadilhas e θ é a fração ocupada das armadilhas. Os subscritos T1 e T2 representam armadilhas do tipo #1 e #2, respectivamente.

Para resolver essas equações, precisa-se fornecer condições iniciais e de contorno para cada caso de interesse. Nenhuma reação superficial foi considerada como etapa limitante e a concentração subsuperficial de hidrogênio (C_0) foi assumida constante. As condições iniciais e de contorno são ilustradas esquematicamente na Figura 8 para os casos aqui estudados.

Figura 8: Ilustração esquemática das condições iniciais e de contorno para: (a) permeação eletroquímica; (b) carregamento e (c) dessorção de hidrogênio de amostras cilíndricas.



Fonte: O autor (2021).

Para os transientes de ascensão da permeação eletroquímica, assume-se que a amostra está inicialmente livre de hidrogênio, isto é, $C=0$ para todo x em $t=0$. Para tempos maiores que zero, é considerado que $C=C_0$ em $x=L$ (superfície na qual ocorre a entrada dos átomos de hidrogênio) e que $C=0$ em $x=0$ (superfície na qual o hidrogênio difunde para fora da amostra e é rapidamente oxidado). Para simular os transientes de decaimento, as condições do estado estacionário dos transientes de ascensão são considerados como a condição inicial e para tempos maiores que zero é assumido que ocorre um rápido equilíbrio na superfície de carregamento e então C em $x=L$ rapidamente é modificado para o novo valor de C_0 , enquanto $C=0$ é mantido em $x=0$.

Para o carregamento em amostra cilíndrica, é assumido que a amostra está inicialmente livre de hidrogênio, isto é, $C=0$ para todo r em $t=0$. Para tempos maiores que zero, considera-

se $C=C_0$ em $r=R$ (na superfície da amostra) e no centro do cilindro ($r=0$), é assumida uma condição de contorno de Neumann na qual o fluxo é zero (i.e., $\partial C/\partial r=0$ em $r=0$ para $t>0$), por simetria.

Para a dessorção de hidrogênio de amostras cilíndricas, a distribuição de hidrogênio em r determinada pelos cálculos prévios de carregamento é assumida como condição inicial. Para um tempo maior que zero, considera-se $C=0$ na superfície da amostra e no centro da amostra é assumido que $\partial C/\partial r=0$, por simetria.

Nas simulações de extração a quente e TDA, uma nova distribuição de hidrogênio em r foi calculada considerando o período de dessorção de 140 s, o qual corresponde ao tempo entre o carregamento de hidrogênio e as análises. Essa distribuição foi então assumida como condição inicial para estas simulações.

Para facilitar a análise numérica é conveniente expressar as Equações (27), (28), (29) e (36) de forma adimensional. Dessa forma, define-se $\tau=D_L t/L^2$, $X=x/L$, $R_r=r/R_L$, $u=C/C_0$, $v=N_T\theta/C_0$, $\lambda=N_T k L^2/D_L$, $\mu=\rho L^2/D_L$ e $\rho=C_0/N_T$, resumindo-se às Equações (37), (39) e (40) para difusão em uma dimensão em uma chapa plana e às Equações (38), (39) e (40) para difusão radial em um cilindro.

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial X^2} - \frac{\partial v_{T1}}{\partial \tau} - \frac{\partial v_{T2}}{\partial \tau} \quad (37)$$

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial R_r^2} + \frac{1}{R_r} \frac{\partial u}{\partial R_r} - \frac{\partial v_{T1}}{\partial \tau} - \frac{\partial v_{T2}}{\partial \tau} \quad (38)$$

$$\frac{\partial v_{T1}}{\partial \tau} = \lambda_{T1} u (1 - \rho_{T1} v) - \mu_{T1} v \quad (39)$$

$$\frac{\partial v_{T2}}{\partial \tau} = \lambda_{T2} u (1 - \rho_{T2} v) - \mu_{T2} v \quad (40)$$

A solução para essas equações foi obtida de forma numérica através do método de diferenças finitas de Crank-Nicolson, reduzindo as equações de u e v para uma equação não linear em u como feito por Turnbull *et al.* (FERRISS; TURNBULL, 1988; TURNBULL; CARROLL; FERRISS, 1989). O esquema de Crank-Nicolson é frequentemente utilizado para resolver problemas com equações diferenciais parciais parabólicas, particularmente para problemas de transferência de calor e massa (CRANK, 1975; FADUGBA; EDOGBANYA; ZELIBE, 2015). Trata-se de um método implícito que apresenta precisão de segunda ordem tanto no espaço quanto no tempo, uma vez que são realizadas aproximações por diferença no ponto médio do incremento no tempo (CHAPRA; CANALE, 2011; SMITH, 1985).

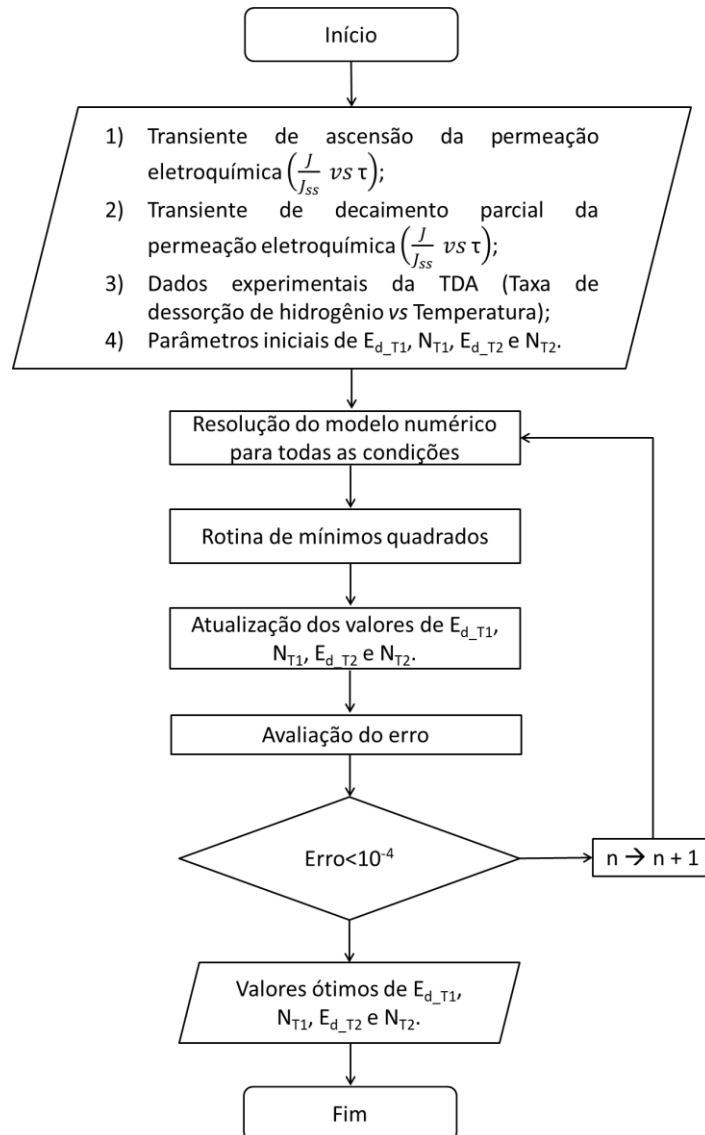
A resolução do modelo matemático foi, inicialmente, realizada utilizando os mesmos parâmetros de difusão e aprisionamento de outros artigos da literatura para a validação do método numérico aqui utilizado.

Após a ratificação do método empregado, realizou-se o ajuste do modelo matemático de forma integrada aos resultados experimentais obtidos por permeação eletroquímica de hidrogênio e TDA. Esta abordagem mais rigorosa, que ainda não havia sido reportada na literatura, permite previsões de tempos de carregamento e teores de hidrogênio mais exatas e um melhor entendimento dos fenômenos de difusão e aprisionamento de hidrogênio.

A Figura 9 mostra o algoritmo utilizado para ajuste dos parâmetros de desaprisionamento no modelo numérico. Primeiramente, os dados experimentais dos transientes de ascensão, de decaimento parcial e da taxa de desSORÇÃO de hidrogênio em função da temperatura (TDA, utilizando os dados obtidos com $\phi=300 \text{ K.h}^{-1}$) e um palpite inicial dos parâmetros de aprisionamento (baseado em análises genéricas realizadas previamente) são fornecidos. Então, o modelo numérico é resolvido utilizando os mesmos parâmetros para todas as condições, de acordo com o método descrito anteriormente. Os dados simulados são comparados com aqueles obtidos experimentalmente em uma rotina de mínimos quadrados e então os parâmetros de desaprisionamento são atualizados e modificados sistematicamente. O erro entre os novos e antigos parâmetros é avaliado e, caso seja maior que 10^{-4} , os cálculos são realizados novamente com os novos parâmetros. Caso contrário, é considerado que os parâmetros ótimos foram obtidos.

Nos cálculos realizados foram consideradas as seguintes constantes: $D_0=7,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $E_{\text{dif}}=5,69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $k^0=4,4 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $p^0=2,1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (KIUCHI; MCLELLAN, 1983; TURNBULL; HUTCHINGS; FERRISS, 1997).

Figura 9: Fluxograma do algoritmo utilizado para estimar os parâmetros de aprisionamento, onde n indica o número de iterações.



Fonte: Adaptado de (SIMONI *et al.*, 2021).

4 RESULTADOS

Os resultados obtidos neste trabalho foram agrupados em diferentes subcapítulos. A seção 4.1 trata da caracterização metalúrgica dos materiais, mostrando a composição química do material utilizado e as análises microestruturais e de dureza correspondentes a cada condição de tratamento térmico realizado. O subcapítulo 4.2 apresenta os resultados obtidos a partir da técnica de permeação eletroquímica de hidrogênio e a seção 4.3 mostra os resultados de extração a quente e por fusão. As curvas de dessorção térmica são apresentadas na seção 4.4. Por fim, a seção 4.5 apresenta a aplicação do modelo matemático para a obtenção de parâmetros de aprisionamento a partir de dados experimentais.

4.1 CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA DOS MATERIAIS

A composição química obtida por espectroscopia de emissão óptica do aço AISI 4330 V utilizado neste trabalho é apresentada no Quadro 3. Os valores medidos são bastante próximos da composição química média apresentada no *data sheet* da liga Lescalloy 4330+V (LATROBE SPECIALTY STEEL, 2007), a qual também é apresentada no mesmo quadro.

Quadro 3: Composição química do aço AISI 4330 V utilizado neste trabalho e da liga Lescalloy 4330+V (% em massa).

	Material utilizado	Lescalloy 4330+V
C	0,324	0,30
Si	0,226	0,30
Mn	0,891	0,85
P	<0,00100	-
S	<0,00100	-
Cr	0,933	0,85
Mo	0,470	0,40
Ni	1,88	1,80
Al	0,0286	-
Co	0,0150	-
Cu	0,0980	-
Nb	0,00230	-
Ti	0,00150	-
V	0,0783	0,07
W	<0,0100	-
Sn	0,00550	-
B	<0,00010	-
Fe	95,0	Restante

A Tabela 2 apresenta a média e os desvios padrão dos valores de dureza na escala Rockwell C e de microdureza Vickers obtidos após a realização dos tratamentos térmicos. Além disso, mapas de microdureza Vickers realizados na seção transversal das peças podem ser encontrados no Apêndice A. Em geral, os valores se mostraram razoavelmente próximos aos valores almejados e apresentaram um baixo desvio padrão, indicando a homogeneidade e o sucesso dos tratamentos realizados.

Tabela 2: Durezas medidas após cada condição de tratamento térmico.

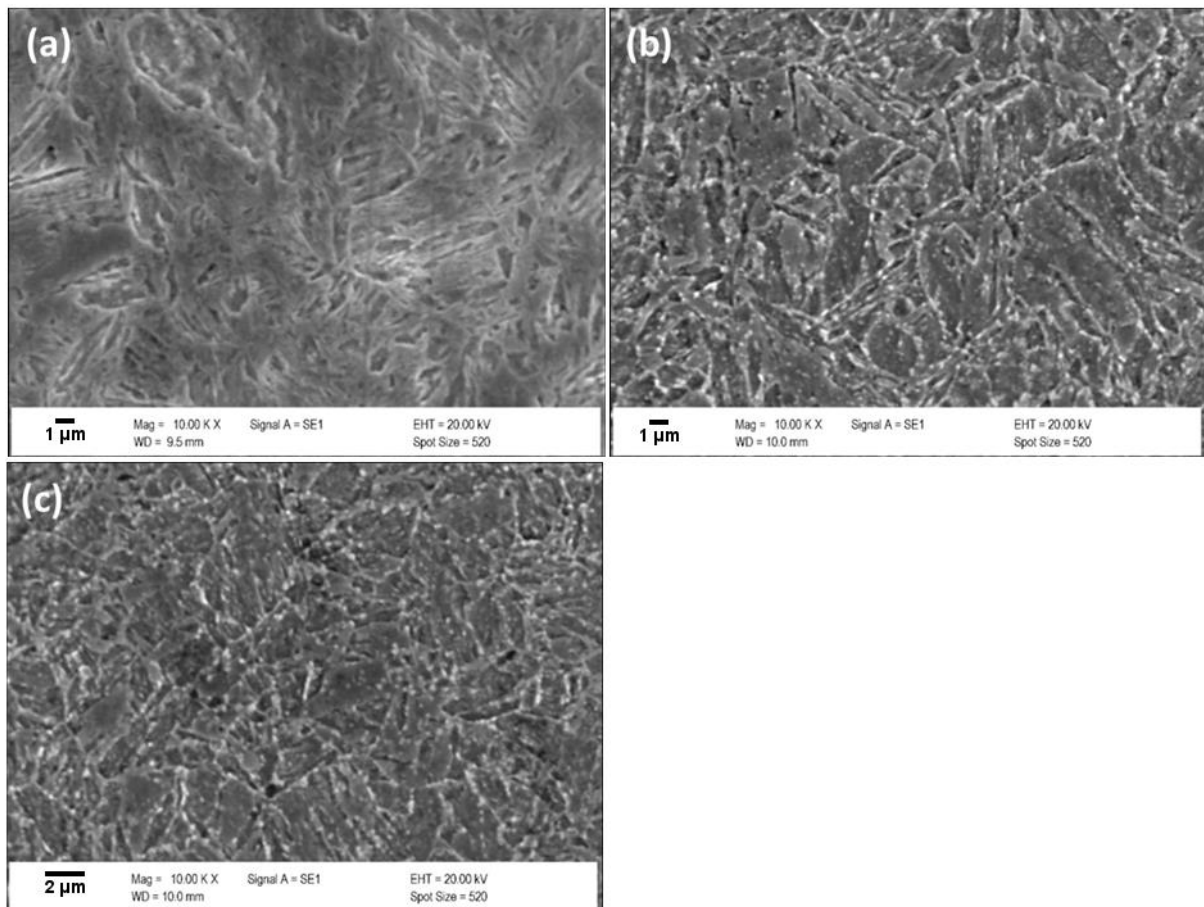
Condição	Dureza visada [HRC]	Dureza medida [HRC]	Dureza medida [HV ₁]
Como Temperado	50	51,0 ± 0,8	570 ± 19
Temperado e Revenido a 540 °C	40	41,4 ± 0,4	416 ± 10
Temperado e Revenido a 660 °C	32	30,8 ± 0,5	299 ± 6

Fonte: O autor (2021).

A Figura 10 (a) apresenta a micrografia obtida por MEV correspondente à condição como temperada (As-Q). Observa-se uma microestrutura composta por martensita em ripas, típica para aços de baixo teor de carbono temperados. O tamanho de grão austenítico prévio foi determinado em $5,7 \pm 0,6 \mu\text{m}$, equivalente ao tamanho de grão ASTM G entre 11,5 e 12,0. As imagens e dados utilizados para esta determinação podem ser consultados no Apêndice B.

A realização dos revenidos a 540 °C e a 660 °C modificou a estrutura como temperada da martensita, como ilustrado nas Figuras 10 (b) e (c). Em geral, percebe-se a diminuição no caráter acicular da martensita e a precipitação de carbonetos nas condições revenidas em comparação com a condição como temperada. De fato, essas observações são condizentes com as modificações microestruturais esperadas (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017; KRAUSS, 1990). Imagens adicionais da microestrutura dos materiais estudados obtidas por MO e por MEV podem ser encontradas nos Apêndices C e D, respectivamente.

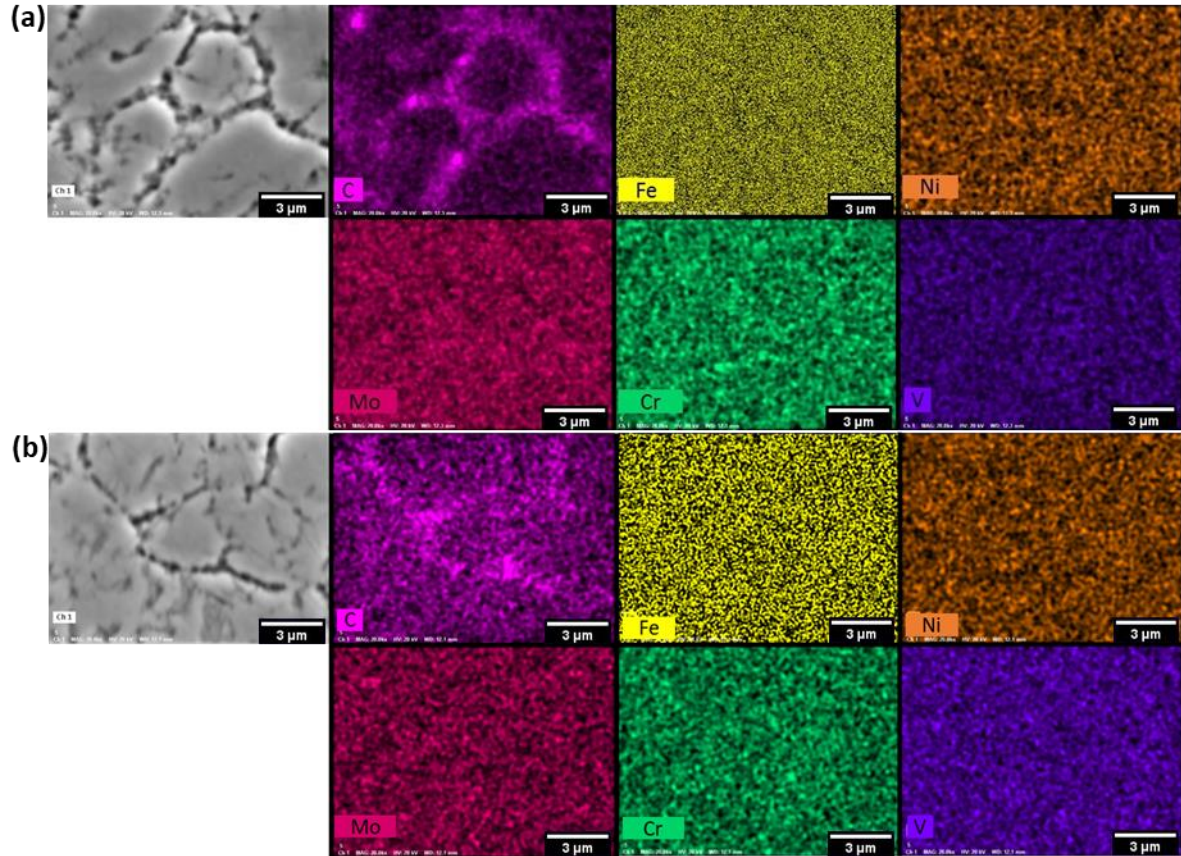
Figura 10: Micrografias dos materiais obtidas por MEV: (a) Como temperado (As-Q); (b) Temperado e Revenido a 540 °C (Q&T @ 540°C); (c) Temperado e Revenido a 660 °C (Q&T @ 660°C). Reagente: Nital 2%.



Fonte: O autor (2021).

A Figura 11 apresenta imagens da microestrutura dos materiais temperados e revenidos após ataque com ácido pícrico supersaturado seguido de leve polimento e mapas elementares obtidos por MEV e EDS (imagens adicionais nessas condições também podem ser consultadas no Apêndice D). Uma diferença significativa na distribuição de carbono é observada ao se comparar as duas condições de revenido: a distribuição de carbono no material revenido a 660 °C ocorre preferencialmente nos contornos de grão da austenita prévia enquanto a segregação de carbono nos contornos é mais branda no material revenido a 540 °C. A maior concentração de carbono está associada com a presença de carbonetos nessas regiões. Entretanto, nada se pode afirmar com relação à composição, tamanho e forma dos carbonetos a partir destes resultados, uma vez que não é possível resolver os precipitados individualmente a partir desta técnica e que não se observou diferença na distribuição de Fe, Ni, Mo, Cr e V.

Figura 11: Microestrutura observada em MEV e mapas elementares obtidos por EDS dos materiais após têmpera e (a) revenido a 540 °C; (b) revenido a 660 °C. Reagente: Ácido pícrico supersaturado seguido de leve polimento.

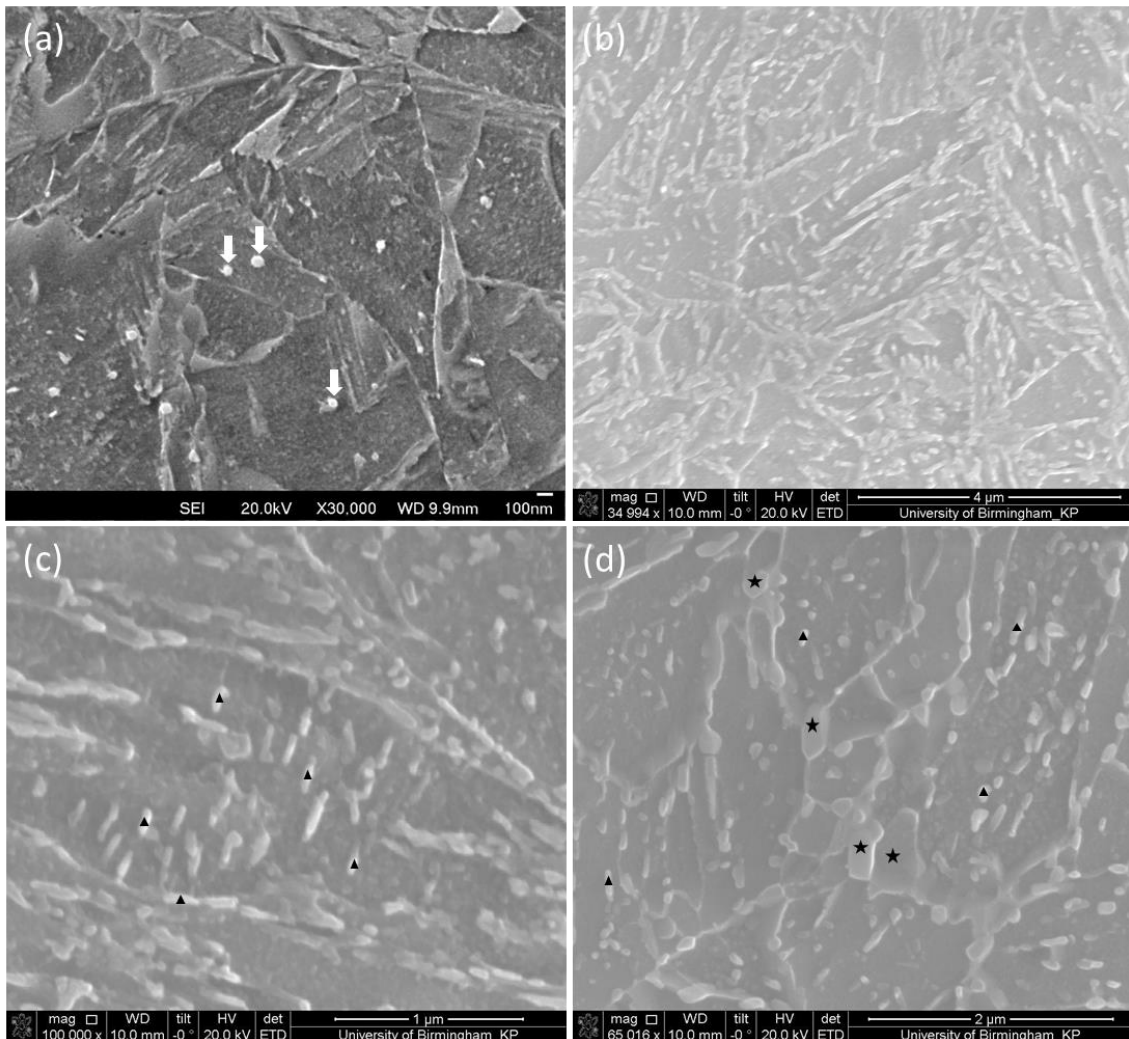


Fonte: O autor (2021).

A Figura 12 apresenta imagens em MEV de alta resolução da microestrutura dos materiais após o polimento eletrolítico. A Figura 12 (a) mostra a presença de algumas partículas não dissolvidas na estrutura como temperada. Análises de EDS pontuais (as quais podem ser consultadas no Apêndice D) revelaram que estas partículas são carbonetos não dissolvidos ricos em Cr, Mo e alguns em V. As Figuras 12 (b) e (c) evidenciam os carbonetos presentes na condição Q&T @ 540 °C. Os carbonetos apresentam forma de plaquetas e consistem basicamente em carbonetos de ferro formados durante o revenido, uma vez que não foi observada diferença significativa entre a composição química pontual nestes carbonetos e na matriz. Por fim, a Figura 12 (d) mostra duas morfologias distintas de carbonetos formados durante o revenido na microestrutura da condição Q&T @ 660 °C. As análises pontuais de EDS indicaram que os carbonetos mais grosseiros (destacados com estrelas na Figura 12) são carbonetos ricos em cromo enquanto os carbonetos na forma de plaqueta (indicados com triângulos na Figura 12) são carbonetos de ferro. As análises pontuais de EDS realizadas podem ser consultadas no Apêndice D. Por fim, é importante ressaltar que estas partículas não são os

carbonetos pequenos e ricos em V e/ou Mo que são reportados como armadilhas para o hidrogênio.

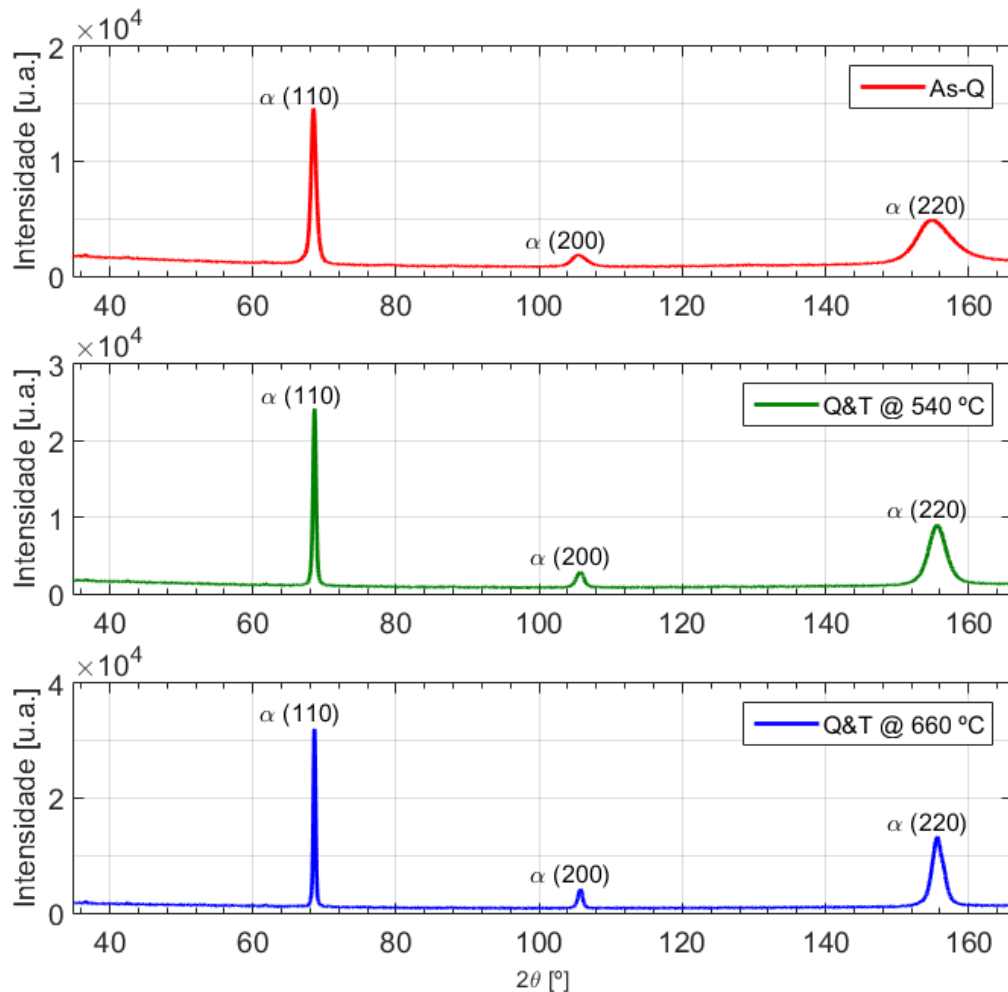
Figura 12: Imagens obtidas em MEV de alta resolução da amostra após a preparação para observação em MET para a condição: (a) As-Q; (b,c) Q&T @ 540 °C; (d) Q&T @ 660 °C. Setas brancas indicam os carbonetos não dissolvidos. Triângulos e estrelas pretas mostram as plaquetas de cementita e os carbonetos grosseiros ricos em cromo, respectivamente.



Fonte: O autor (2021).

A Figura 13 apresenta os difratogramas obtidos para as diferentes condições de tratamento térmico estudadas neste trabalho. Os picos de difração correspondentes ao ferro α (identificados com base na ficha ICDD número 00-006-0696, a qual pode ser consultada no Anexo B) são evidenciados para todas as condições. Por outro lado, nenhum pico de difração correspondente à presença de outras fases foi identificado a partir das análises realizadas.

Figura 13: Difratomogramas obtidos por DRX para a condição: (a) As-Q; (b) Q&T @ 540 °C; (c) Q&T @ 660 °C.



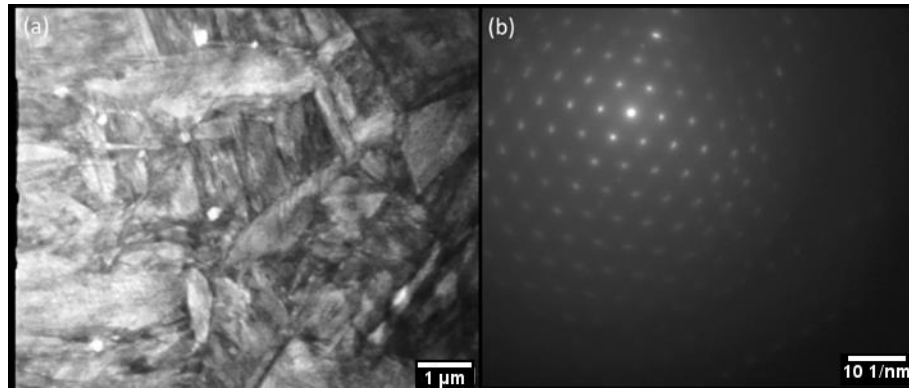
Fonte: O autor (2021).

A Figura 14 apresenta imagem e padrão de difração típico da condição como temperada obtidos por MET e SAED. A imagem em campo claro mostra a morfologia típica de martensita em ripas e os padrões de SAED realizados em diferentes grãos mostraram apenas o padrão de difração típico da martensita, como ilustrado na Figura 14 (b). Além disso, algumas partículas pequenas foram observadas, as quais foram identificadas como carbonetos não dissolvidos a partir de análises em MEV de alta resolução e EDS.

A Figura 15 apresenta as análises obtidas por MET e SAED da condição Q&T @ 540 °C. Uma estrutura com a presença de pequenos carbonetos de ferro em forma de plaquetas e alta densidade de discordâncias na matriz é observada. O padrão de SAED mostrou a contribuição dos carbonetos Fe_3C nos anéis de difração. Diversos padrões de SAED foram

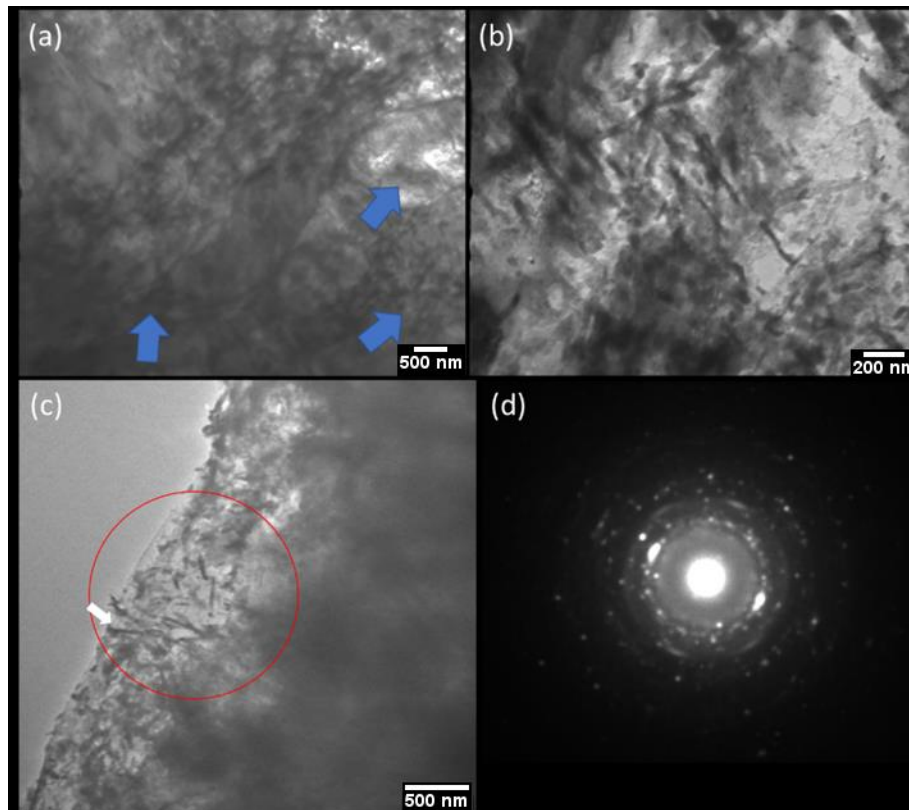
obtidos (Apêndice E), mas nenhum outro tipo de carboneto pode ser identificado nesta condição.

Figura 14: Microscopia eletrônica de transmissão da condição As-Q: (a) imagem em campo claro; (b) SAED no eixo de zona [111] da estrutura CCC



Fonte: O autor (2021).

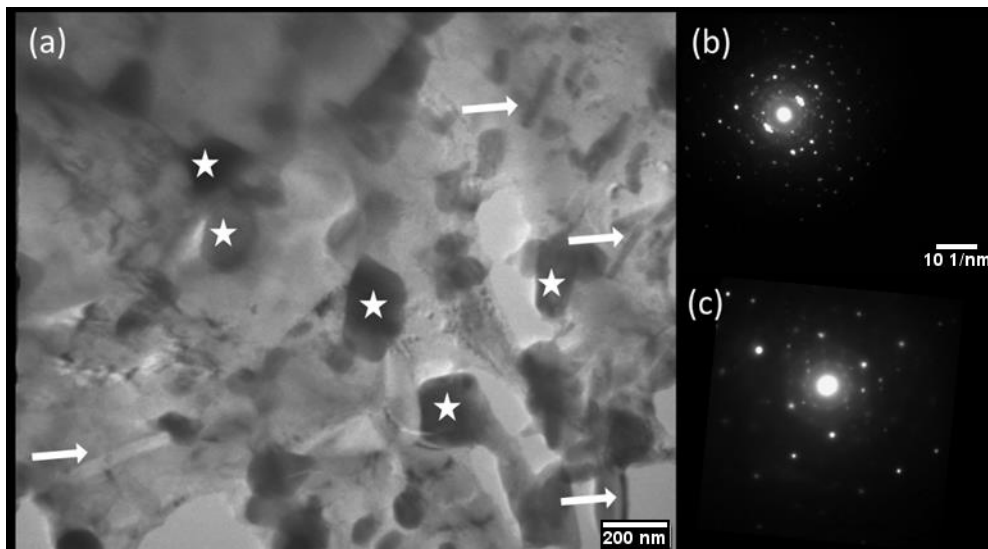
Figura 15: Microscopia eletrônica de transmissão da condição Q&T @ 540 °C: (a) imagem em campo claro (setas indicam regiões com alta densidade de discordâncias); (b,c) imagem em campo claro mostra a estrutura com pequenas partículas de Fe_3C na matriz; (d) SAED da região destacada em (c) revela a contribuição da Fe_3C .



Fonte: O autor (2021).

Por fim, a Figura 16 apresenta as análises obtidas por MET e SAED típicas da condição Q&T @ 660 °C. A imagem em campo claro revela a presença de carbonetos mais grosseiros com tamanho aproximado de 200 nm (destacados com estrelas na Figura 16) e plaquetas com aproximadamente 250 nm de comprimento (indicadas com setas na Figura 16). Os padrões de SAED ilustrados nas Figuras 16 (b) e (c) mostram a contribuição dos carbonetos grosseiros do tipo Cr_7C_3 e das plaquetas de Fe_3C , respectivamente. Análises adicionais obtidas por MET e SAED para todas as condições podem ser encontradas no Apêndice E.

Figura 16: Microscopia eletrônica de transmissão da condição Q&T @ 660 °C: (a) imagem em campo claro revela duas morfologias de carbonetos: em plaquetas (setas) e grosseiros (estrelas); (b) SAED mostrando a contribuição dos carbonetos grosseiros (Cr_7C_3); (c) SAED mostrando a contribuição das plaquetas de Fe_3C .



Fonte: O autor (2021).

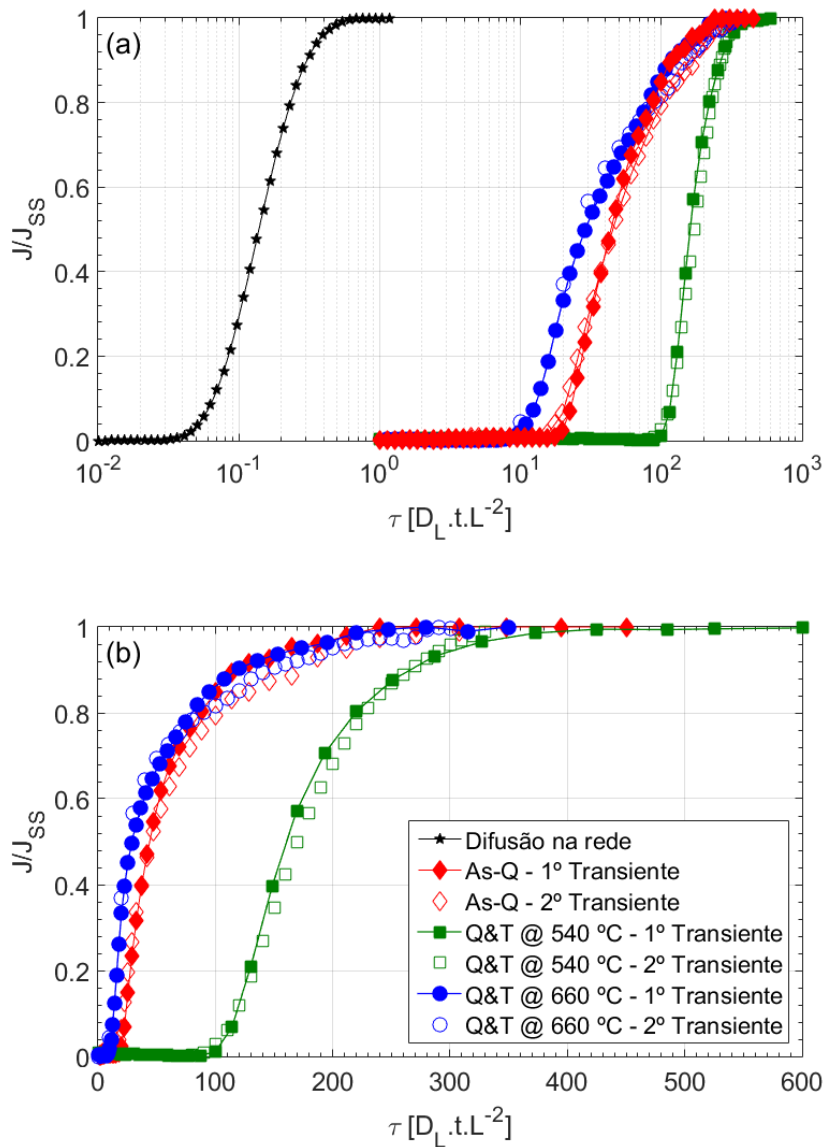
4.2 PERMEAÇÃO ELETROQUÍMICA DE HIDROGÊNIO

As médias das curvas dos primeiros e segundos transientes de permeação para as diferentes condições de tratamento térmico estão ilustrados na Figura 17. A curva prevista pela lei de Fick para difusão do hidrogênio na rede cristalina do ferro CCC também é apresentada para fins comparativos. As curvas correspondentes a cada ensaio realizado também podem ser consultadas individualmente no Apêndice F.

Todas as curvas experimentais se mostraram mais atrasadas em relação à curva prevista para difusão na rede cristalina do ferro CCC, isto é, foram deslocadas para tempos mais longos, indicando a presença de sítios aprisionadores de hidrogênio. Entretanto, não se percebe uma diferença significativa entre os dois transientes de permeação realizados em cada condição, ou

seja, não existe um efeito notório de armadilhas irreversíveis para as condições de ensaio utilizadas.

Figura 17: Primeiros e segundos transientes de ascensão da permeação eletroquímica de hidrogênio ao polarizar as amostras a $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$: (a) escala logarítmica; (b) escala linear¹.



Fonte: O autor (2021).

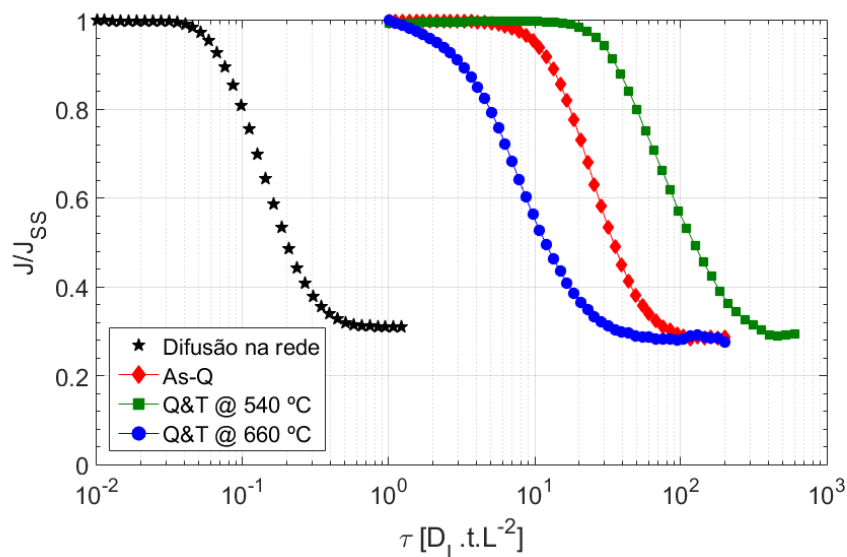
Ao se comparar a forma da curva das diferentes condições de tratamento térmico com a curva para difusão na rede cristalina do ferro prevista pela lei de Fick, percebe-se que cada condição apresenta uma característica distinta. As curvas correspondentes à condição como temperada apresentam forma bastante semelhante à prevista pela lei de Fick, enquanto as condições temperada e revenida a 540 °C e a 660 °C apresentam transientes mais e menos

¹ A curva correspondente à difusão na rede não é apresentada na escala linear pela grande diferença temporal em relação às outras curvas, dificultando sua observação nesta escala.

inclinados, respectivamente. Transientes mais inclinados indicam que a ocupação dos sítios aprisionadores de hidrogênio é significativa enquanto transientes menos inclinados normalmente estão associados com mudanças superficiais (e conseqüentemente na concentração subsuperficial C_0), mesmo que casos mais complexos de aprisionamento também podem resultar na diminuição da inclinação da curva (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2013b).

Os decaimentos correspondentes à mudança da polarização de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para $-900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para os diferentes materiais são apresentados na Figura 18 (As curvas correspondentes a cada ensaio realizado também podem ser consultadas individualmente no Apêndice F). A curva prevista pela lei de Fick para a difusão do hidrogênio na rede cristalina do ferro CCC também é apresentada para fins comparativos. Todas as curvas estão deslocadas para tempos maiores do que os previstos para a difusão na rede do ferro CCC e comportamentos distintos entre as diferentes condições de tratamento térmico podem ser observados.

Figura 18: Curvas de decaimento da permeação eletroquímica de hidrogênio ao modificar o potencial aplicado na célula de carregamento de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para $-900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

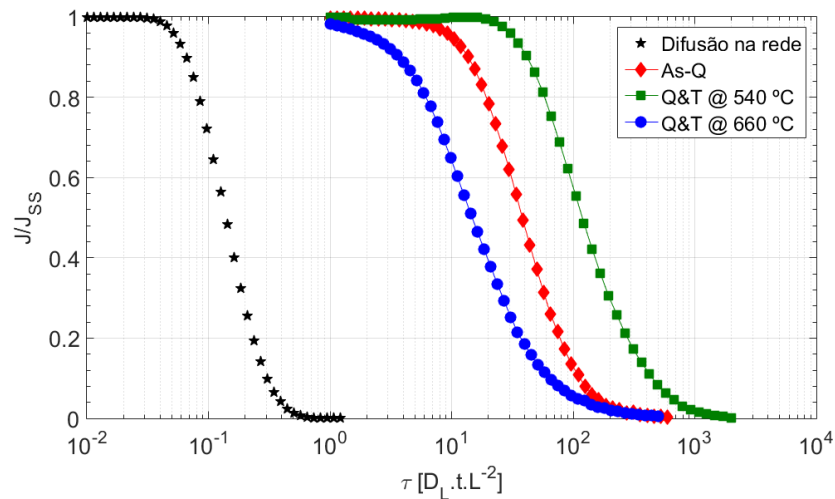


Fonte: O autor (2021).

Ao final do segundo transiente de ascensão, com a interrupção da polarização a $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e retirada do eletrólito, observou-se outro decaimento do fluxo de permeação, o qual decresceu do estado estacionário até a corrente de fundo. Os decaimentos observados para os diferentes materiais são apresentados na Figura 19 (as curvas correspondentes a cada ensaio realizado também podem ser consultadas individualmente no Apêndice F). Novamente, um

deslocamento significativo é observado em relação a difusão teórica para a rede cristalina do ferro CCC e entre as diferentes condições de tratamento térmico.

Figura 19: Curvas de decaimento da permeação eletroquímica de hidrogênio ao interromper a polarização da superfície do eletrodo em contato com a célula de carregamento a $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ (condição “livre”).



Fonte: O autor (2021).

Os coeficientes de difusão efetivos (D_{EF}) foram calculados com base nos métodos de *Time Breakthrough*, *Time Lag* e *Time Decay* e estão ilustrados na Tabela 3. A condição como temperada apresentou coeficientes efetivos bastante semelhantes para os diferentes métodos de cálculo - com exceção do coeficiente calculado para o decaimento de carregamento de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para $-900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, indicando que seu comportamento pode ser descrito com um coeficiente de difusão efetivo e pelas leis de Fick. O decaimento de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para $-900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ apresentou os maiores valores efetivos para todas as condições como era esperado, uma vez que existe apenas uma diminuição no C_0 , refletindo apenas a difusão do hidrogênio na rede e possivelmente uma diminuição na ocupação das armadilhas.

Tabela 3: Média e desvio-padrão dos coeficientes de difusão efetivos calculados por diferentes métodos para as diferentes condições de tratamento. *média e desvio-padrão dos 2 transientes de permeação dos 3 testes.

	As-Q	Q&T @ 540 °C	Q&T @ 660 °C
$D_{\text{EF}} (\text{Time Breakthrough})^* [\times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}]$	2,1±0,2	0,41±0,03	4,6±0,2
$D_{\text{EF}} (\text{Time Lag})^* [\times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}]$	2,1±0,4	0,66±0,04	2,3±0,1
$D_{\text{EF}} (\text{Time Decay}) -1100 \text{ mV} \rightarrow \text{“livre”}$ [$\times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$]	1,9±0,4	0,58±0,03	3,9±0,2
$D_{\text{EF}} (\text{Time Decay}) -1100 \text{ mV} \rightarrow -900 \text{ mV}$ [$\times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$]	3,9±0,2	0,91±0,08	7,2±0,7

Fonte: O autor (2021).

Por outro lado, as amostras temperadas e revenidas apresentaram valores diferentes de D_{EF} dependendo do método de cálculo utilizado, indicando limitações na aplicabilidade das leis de Fick, as quais serão discutidas no capítulo 5. Entretanto, estes valores podem ser utilizados para fins comparativos entre as diferentes condições de tratamento térmico.

A Tabela 4 apresenta a densidade de corrente de permeação do estado estacionário (j_{ss}), a concentração efetiva de hidrogênio (C_{EF}) e a concentração subsuperficial de hidrogênio na rede cristalina para as diferentes condições de polarização e de tratamento térmico investigadas. A densidade de corrente de permeação do estado estacionário correspondente à condição como temperada foi menor do que nas condições temperadas e revenidas, sendo essa semelhante para as duas temperaturas de revenido. Entretanto, a razão entre a densidade de corrente de permeação do estado estacionário resultante da polarização do eletrodo a -1100 mV_{ECS} e a -900 mV_{ECS} foi aproximadamente igual a 0,3 para todos os casos. A concentração efetiva de hidrogênio calculada é maior na condição temperada e revenida a $540 \text{ }^\circ\text{C}$, indicando maior capacidade de aprisionamento de hidrogênio em relação às outras condições microestruturais.

Tabela 4: Valores médios de densidade de corrente de permeação no estado estacionário, concentração subsuperficial de hidrogênio na rede cristalina (C_L) e concentração efetiva de hidrogênio (C_{EF}) para todos os transientes de permeação nas diferentes condições de polarização e de tratamento.

	As-Q	Q&T @ 540 °C	Q&T @ 660 °C
j_{ss} a -1100 mV_{ECS} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	$0,66 \pm 0,10$	$1,17 \pm 0,21$	$1,30 \pm 0,11$
j_{ss} a -900 mV_{ECS} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	$0,20 \pm 0,04$	$0,35 \pm 0,03$	$0,38 \pm 0,01$
C_L a -1100 mV_{ECS} [wppb]	$1,08 \pm 0,17$	$1,91 \pm 0,34$	$2,12 \pm 0,18$
C_L a -900 mV_{ECS} [wppb]	$0,33 \pm 0,07$	$0,57 \pm 0,08$	$0,62 \pm 0,02$
$C_{EF,b}$ a -1100 mV_{ECS} [wppm]	$0,33 \pm 0,05$	$3,30 \pm 0,50$	$0,35 \pm 0,04$
$C_{EF,lag}$ a -1100 mV_{ECS} [wppm]	$0,37 \pm 0,10$	$2,21 \pm 0,17$	$0,69 \pm 0,11$

Fonte: O autor (2021).

Os valores de C_L obtidos a -1100 mV_{ECS} foram semelhantes à média de 1,6 wppb reportada por Griffiths (1997) para permeações realizadas no aço 3.5NiCrMoV utilizando carregamento galvanostático a $-60 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ – correspondente a uma diferença de potencial da ordem de -1100 mV_{ECS} – em solução desaerada de NaCl 3,5% com pH de $8,5 \pm 0,2$.

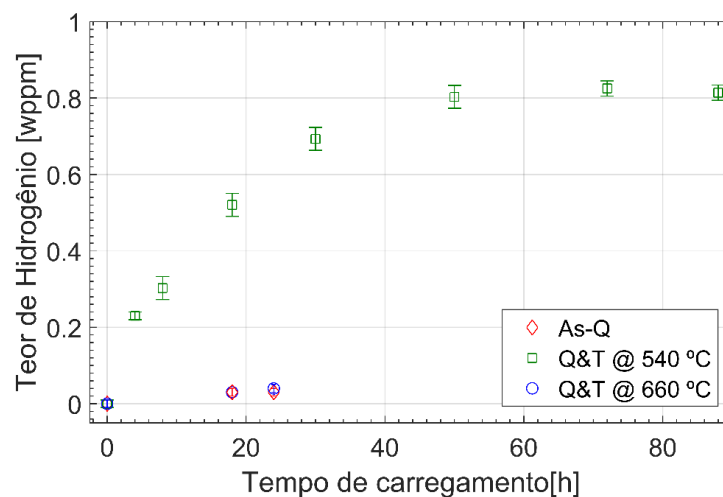
4.3 EXTRAÇÃO A QUENTE E POR FUSÃO

A Figura 20 apresenta o teor de hidrogênio (em wppm) em função do tempo de carregamento de hidrogênio em solução desaerada de NaCl 3,5% desaerada e polarizada a -1100 mV_{ECS} . As barras de erro correspondem aos desvios-padrão das três medidas realizadas.

Todos os valores medidos podem ser consultados no Apêndice G. O teor de hidrogênio obtido nas amostras da condição temperada e revenida a 540 °C foi bastante superior ao observado para as outras condições. Nessa condição, observou-se claramente a evolução do teor de hidrogênio em função do tempo de carregamento e que a saturação da amostra em hidrogênio foi atingida após aproximadamente 50 horas de carregamento, atingindo um patamar de $0,82 \pm 0,03$ wppm.

Entretanto, as medidas realizadas nas condições como temperada e temperada e revenida a 660 °C apresentaram teores muito baixos, próximos ao limite de detecção do equipamento utilizado, de $0,03 \pm 0,01$ wppm e $0,04 \pm 0,01$ wppm, respectivamente. Dessa forma, não seria possível verificar a evolução do teor de hidrogênio em função do tempo de carregamento de maneira satisfatória para essas condições nesses materiais.

Figura 20: Teores de hidrogênio medidos em função do tempo de carregamento em solução desaerada de 3,5 % NaCl e polarização a -1100 mV_{ECS}.

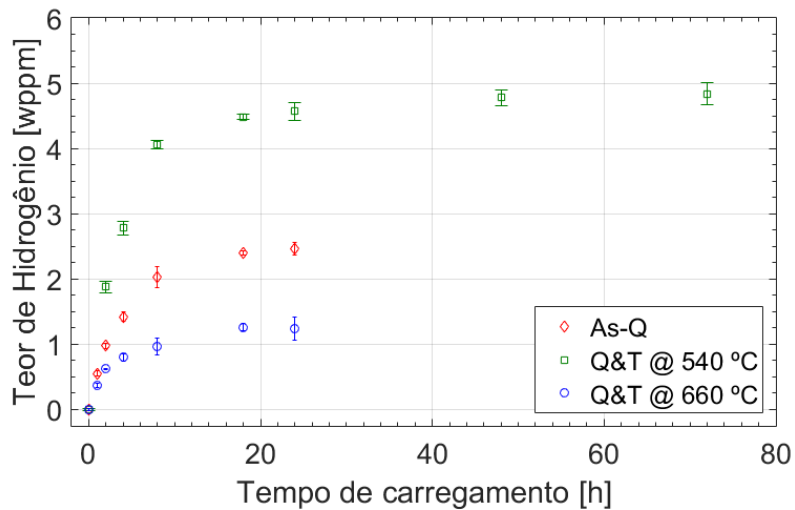


Fonte: O autor (2021).

A Figura 21 apresenta o teor médio de hidrogênio em wppm em função do tempo de carregamento em solução contendo 3% de NaCl e 0,3% NH₄SCN e densidade de corrente catódica aplicada de 0,5 mA.cm⁻². As barras de erro correspondem aos desvios-padrão das três medidas realizadas, as quais podem ser consultadas individualmente no Apêndice G. O carregamento de hidrogênio nessas condições é mais severo em relação ao carregamento realizado em solução desaerada de NaCl 3,5%, isto é, o teor de hidrogênio medido para essa condição de carregamento foi superior. Além disso, a semelhança entre os perfis de teor de hidrogênio em função do tempo de carregamento indica que existe um efeito significativo do meio na absorção de hidrogênio, isto é, a concentração C₀ pode estar variando ao longo do

tempo, em especial para tempos menores. Entretanto, para tempos mais longos, isto parece menos pronunciado, uma vez que não existe variação significativa no teor para tempos maiores que 18 horas como observado na condição temperada e revenida a 540 °C.

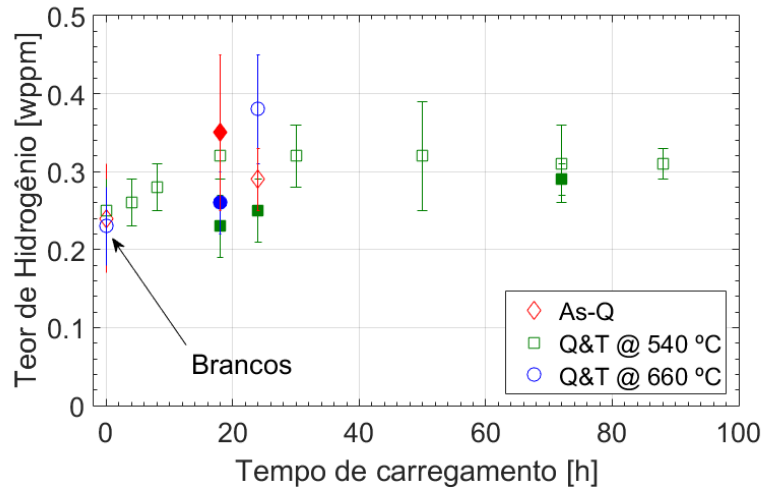
Figura 21: Teores de hidrogênio medidos em função do tempo de carregamento na solução de 3% NaCl + 0,3% NH₄SCN sob densidade de corrente catódica de 0,5 mA.cm⁻².



Fonte: O autor (2021).

A Figura 22 apresenta os teores residuais médios de hidrogênio medidos por extração por fusão, isto é, a quantidade de hidrogênio que permaneceu no material após a extração a quente a 673 K. As barras de erro correspondem aos desvios-padrão das três medidas realizadas, as quais podem ser consultadas individualmente no Apêndice G. Considerando as barras de erro, não houve diferença significativa entre os teores medidos nos diferentes materiais e nas diferentes condições de carregamento em relação às amostras controle (“brancos”), as quais não foram submetidas ao carregamento de hidrogênio.

Figura 22: Teores residuais de hidrogênio medidos por extração por fusão. Os símbolos preenchidos correspondem às medidas realizadas nas amostras carregadas na solução contendo 3% NaCl e 0,3% NH₄SCN sob densidade de corrente catódica de 0,5 mA.cm⁻² enquanto os símbolos vazios correspondem às amostras carregadas em solução desaerada de NaCl 3,5% a -1100 mV_{ECS}.



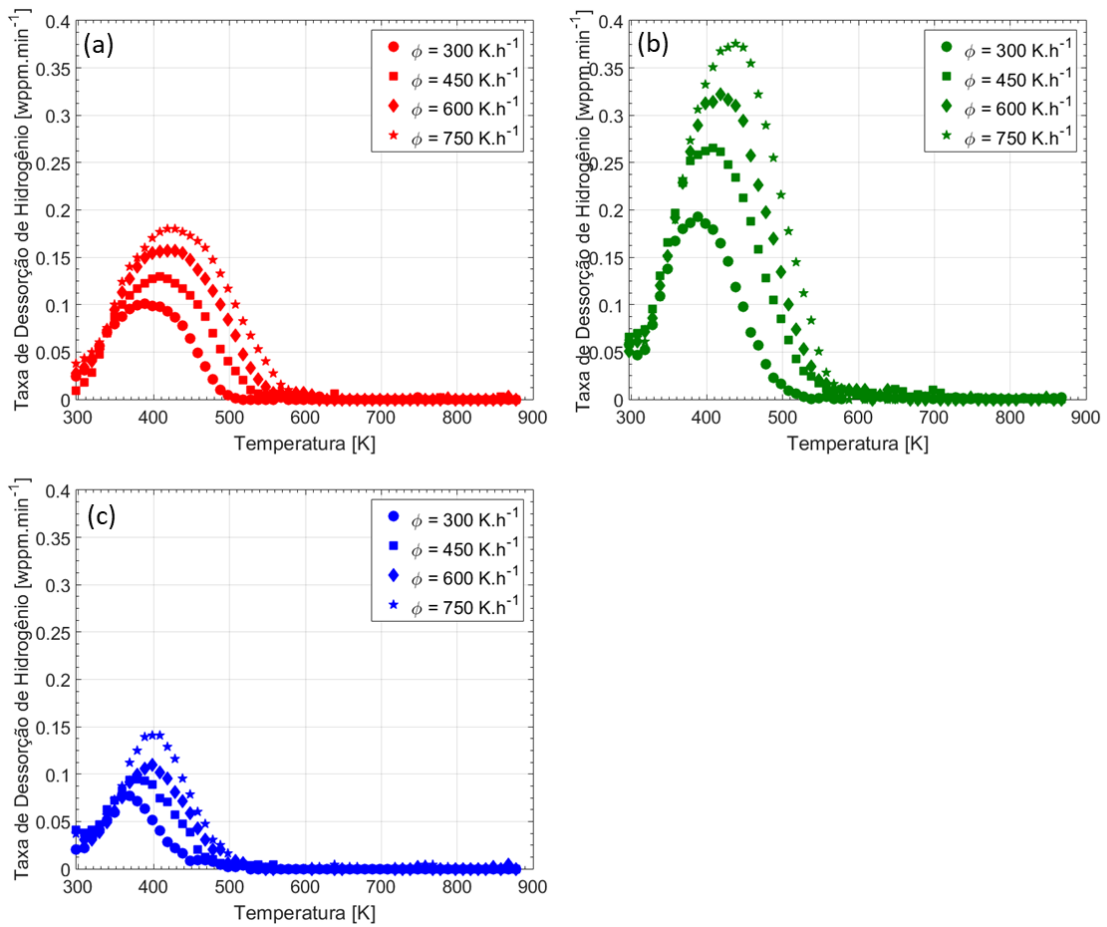
Fonte: O autor (2021).

4.4 ANÁLISE DE DESSORÇÃO TÉRMICA

As curvas de TDA obtidas em diferentes taxas de aquecimento após o carregamento de hidrogênio até a saturação em solução contendo 3% NaCl e 0,3% NH₄SCN sob densidade de corrente catódica de 0,5 mA.cm⁻² para a condição como temperada, temperada e revenida a 540 °C e temperada e revenida a 660 °C são apresentadas nas Figuras 23 (a), (b) e (c), respectivamente. Os gráficos são apresentados na mesma escala para facilitar a comparação entre as condições.

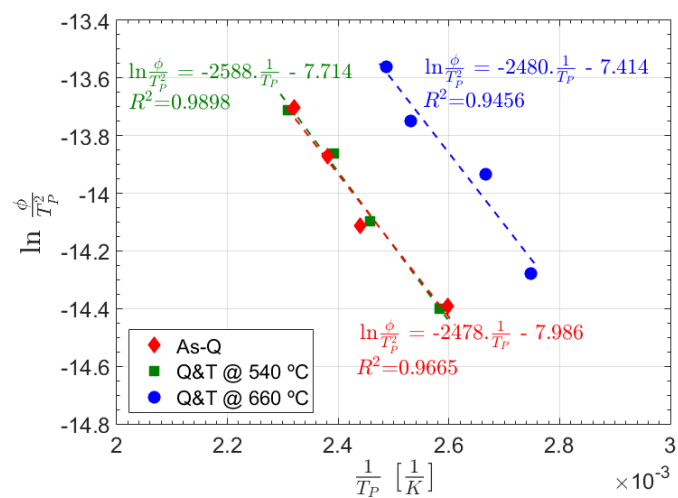
Apenas um pico é observado para cada condição de tratamento térmico e taxa de aquecimento. A energia de ativação para o desaprisionamento correspondente a cada material foi inicialmente estimada utilizando o método proposto por Choo e Lee (CHOO; LEE, 1982), no qual a E_d pode ser obtida a partir da inclinação da reta na representação de Kissinger (Figura 24, $\ln \frac{\phi}{T_p^2}$ vs $\frac{1}{T_p}$), de acordo com a Equação (26). A partir dessas retas, estima-se uma energia de ativação para o desaprisionamento de aproximadamente 20,6, 21,5 e 20,6 kJ.mol⁻¹ para as condições As-Q, Q&T @ 540 °C e Q&T @ 660 °C, respectivamente.

Figura 23: Curvas de TDA nas taxas de aquecimento de 300, 450, 600 e 750 K.min⁻¹ para a condição (a) As-Q; (b) Q&T @ 540 °C; (c) Q&T @ 660 °C.



Fonte: O autor (2021).

Figura 24: Representação de Kissinger para os resultados de TDA obtidos para as diferentes condições.



Fonte: O autor (2021).

4.5 MODELO MATEMÁTICO E SIMULAÇÃO NUMÉRICA

Para a validação do método numérico utilizado neste trabalho, realizou-se inicialmente uma comparação entre os resultados aqui obtidos com valores calculados e reportados na literatura, os quais podem ser consultados no Apêndice H. Após a validação do método numérico, procedeu-se ao ajuste dos parâmetros de aprisionamento a alguns dados experimentais obtidos neste trabalho.

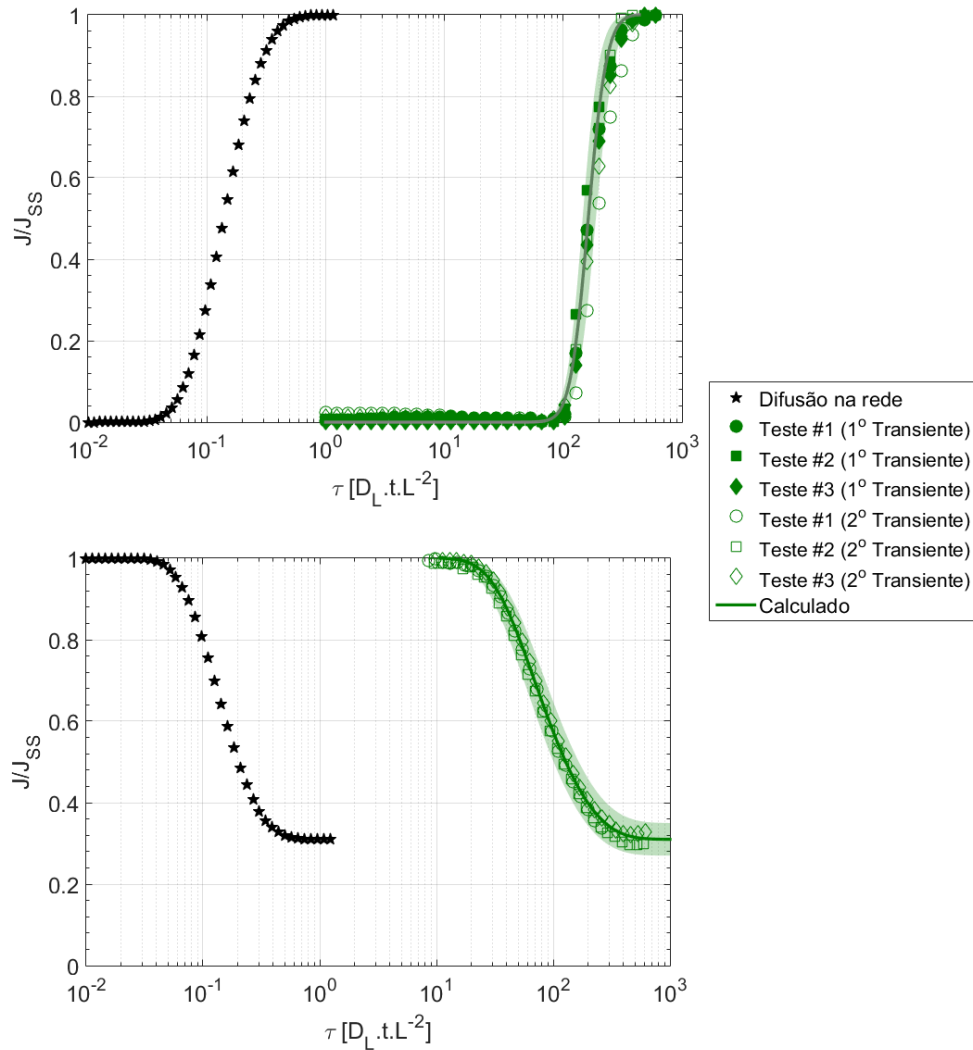
O ajuste e a utilização de um modelo matemático mais rigoroso são especialmente importantes para casos em que há evidências de alta ocupação das armadilhas de hidrogênio, o qual não é descrito de maneira adequada com a utilização do coeficiente de difusão efetivo e das leis de Fick. Essa característica foi observada nos resultados experimentais para a condição Q&T @ 540°C. Dessa forma, realizou-se o ajuste do modelo matemático e dos parâmetros de aprisionamento aos dados experimentais obtidos para essa condição de acordo com o algoritmo apresentado na Figura 9.

Para o ajuste do modelo matemático aos resultados experimentais da condição Q&T @ 540°C, considerou-se a existência de dois tipos de armadilha e que $E_{t_{T1}}=E_{t_{T2}}=E_{dif}=5,69 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (KIUCHI; MCLELLAN, 1983; TURNBULL; HUTCHINGS; FERRISS, 1997), ou seja, que a energia de ativação para o aprisionamento (E_i) das armadilhas #1 (T1) e #2 (T2) é igual a energia de ativação para a difusão do hidrogênio na rede cristalina do ferro (E_{dif}) para ambas as armadilhas. O valor de C_0 foi assumido constante e igual a 9×10^{15} átomos.cm⁻³ para o carregamento de hidrogênio em solução desaerada de NaCl 3,5% (o qual é o valor médio do C_L calculado a partir dos dados experimentais obtidos neste trabalho) e igual a $1,5 \times 10^{17}$ átomos.cm⁻³ para carregamento em solução contendo 3% de NaCl e 0,3% de NH₄SCN a 0,5 mA.cm⁻² (o qual é o valor de C_L calculado a partir dos dados obtidos em condições semelhantes de carregamento em outros estudos (AKIYAMA; LI, 2016; HARA, 2012)). Para simular o decaimento parcial na permeação eletroquímica, a razão entre o C_0 a -1100 mV_{ECS} e a -900 mV_{ECS} foi considerada 0,3 (como obtido experimentalmente). O melhor ajuste e a faixa de incerteza no ajuste correspondeu a $E_{d_{T1}}=54.5 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $N_{T1}=(4.5 \pm 0.9) \times 10^{18}$ armadilhas.cm⁻³ com a razão entre $N_{T1}.k_{T1}/p_{T1}$ entre 3800 e 3900 a 296 K para a armadilha #1 e a $E_{d_{T2}}=34.5 \pm 2.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $N_{T2}=(7.7 \pm 5.3) \times 10^{20}$ armadilhas.cm⁻³ com a razão $N_{T2}.k_{T2}/p_{T2}$ entre 140 e 150 a 296 K para a armadilha #2.

Os dados experimentais e as curvas calculadas correspondentes a faixa de parâmetros de aprisionamento ajustados para a permeação eletroquímica de hidrogênio e para a TDA para

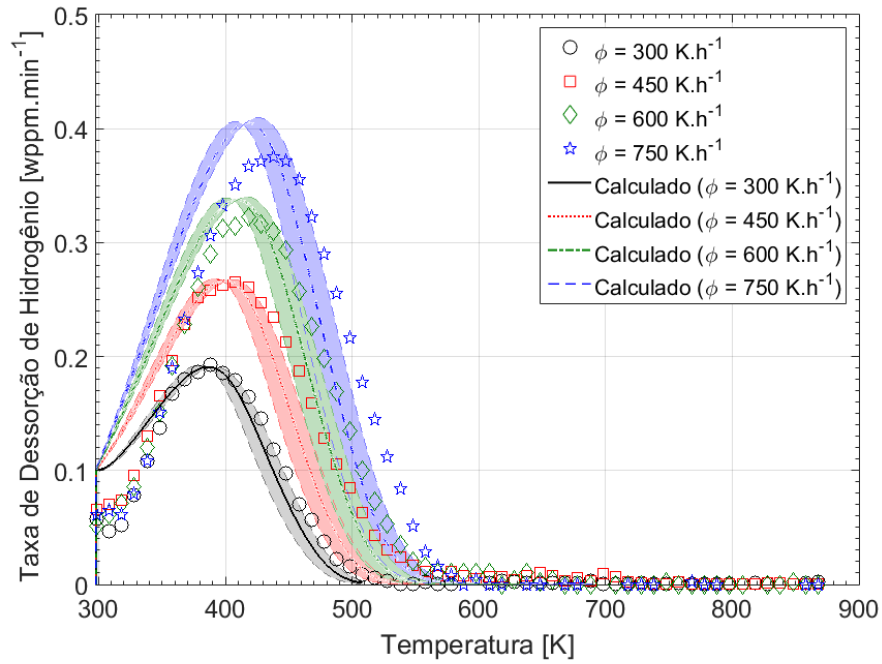
a condição Q&T @ 540 °C são apresentados nas Figuras 25 e 26, respectivamente. Em geral, as curvas calculadas são razoavelmente próximas dos valores obtidos experimentalmente.

Figura 25: (a) Primeiros e segundos transientes de permeação; (b) Decaimento parcial de -1100 mV_{ECS} para -900 mV_{ECS} obtidos por permeação eletroquímica de hidrogênio. Os dados experimentais são apresentados com os marcadores, enquanto o melhor ajuste e a faixa de incerteza no ajuste são apresentadas pelas curvas sólidas e as áreas sombreadas, respectivamente.



Fonte: Adaptado de (SIMONI *et al.*, 2021).

Figura 26: Curvas experimentais e calculadas de TDA em diferentes taxas de aquecimento após o carregamento com hidrogênio até a saturação em solução de 3% NaCl +0,3% de NH_4SCN a $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Os marcadores correspondem aos dados experimentais, enquanto o melhor ajuste e a faixa de incerteza no ajuste correspondem às curvas sólidas e à área sombreada, respectivamente.



Fonte: Adaptado de (SIMONI *et al.*, 2021).

5 DISCUSSÃO

A investigação realizada neste trabalho está essencialmente relacionada com os fenômenos de difusão e aprisionamento de hidrogênio em diferentes condições de tratamento térmico do aço AISI 4330 V. Dessa forma, inicia-se a discussão dos resultados abordando o efeito dos tratamentos térmicos na microestrutura do material. Os resultados obtidos através das técnicas utilizadas para a caracterização da difusão e do aprisionamento de hidrogênio são discutidos nas seções subsequentes, relacionando-os com as características microestruturais de cada condição de tratamento térmico.

5.1 TRATAMENTOS TÉRMICOS E MICROESTRUTURA

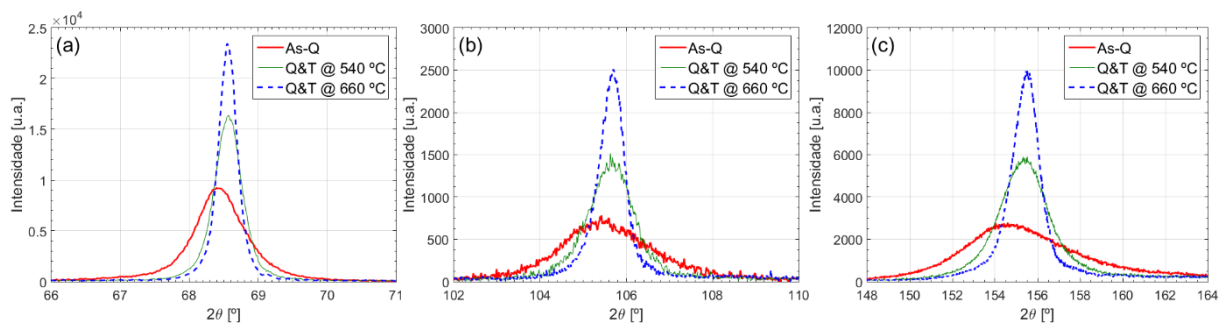
A microestrutura da condição As-Q é basicamente composta por martensita em ripas e uma pequena quantidade de carbonetos não dissolvidos ricos em Cr, Mo e alguns em V (observados via MET e MEV de alta resolução). A presença de carbonetos não dissolvidos está provavelmente associada à temperatura (843 °C) e ao tempo (15 minutos) de austenitização utilizados, os quais não devem ser suficientemente altos para garantir a solubilização de todos os carbonetos. Por outro lado, estes parâmetros são comumente utilizados e recomendados pelo *data sheet* da liga Lescalloy 4330+V (LATROBE SPECIALTY STEEL, 2007), uma vez que evitam o crescimento excessivo do grão e resultam em um tamanho de grão austenítico prévio pequeno (determinado neste trabalho em $5,7 \pm 0,6 \mu\text{m}$, equivalente ao tamanho de grão ASTM G entre 11,5 e 12,0).

Em geral, nas condições temperadas e revenidas, observou-se a diminuição do caráter acicular da martensita como temperada e a precipitação de carbonetos. De fato, Krauss (2017) relatou que a realização de revenidos na faixa de temperatura empregada neste trabalho tende a coalescer os cristais de martensita e de cementita e a diminuir a densidade de discordâncias. Considerando a composição química e a curva de revenido (Anexo A) do aço AISI 4330 V aqui investigado, também é esperado que ocorra o endurecimento secundário a partir da precipitação de carbonetos de elementos de liga. Por fim, ainda pode ocorrer a incorporação de Mn, Cr e Mo nas partículas de cementita durante os revenidos realizados (KRAUSS, 2017).

Sabe-se que a máxima largura a meia altura (FWHM, do inglês *Full Width Half Maximum*) dos picos de difração de raios X correspondentes ao ferro α é proporcional à densidade de discordâncias (HAJYAKBARY *et al.*, 2015; TAKEBAYASHI *et al.*, 2010; UNGÁR; BORBÉLY, 1996). Mesmo que não tenha sido possível determinar quantitativamente

esta densidade devido à falta de informações relacionadas com o alargamento dos picos causado por fatores instrumentais, é possível observar qualitativamente na Figura 27 que a FWHM é maior na condição As-Q do que nas condições Q&T @ 540 °C e Q&T @ 660 °C, nessa ordem. Isso é de fato esperado, uma vez que o material como temperado apresenta uma alta densidade de discordâncias oriundas da transformação martensítica, a qual pode ser tão alta quanto 10^{12} cm^{-2} (HAJYAKBARY *et al.*, 2015; KRAUSS, 2017; TAKEBAYASHI *et al.*, 2010) e que diminui com o aumento da temperatura e/ou tempo de revenido (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017; KRAUSS, 2017). Takebayashi *et al.* (2010) mostraram que a densidade de discordâncias em um aço com 0,3 % em massa de carbono diminui mais de uma ordem de grandeza ao se comparar a condição como temperada com a condição temperada e revenida a 650 °C por 90 minutos.

Figura 27: Difração de raios X obtidas para as diferentes condições de tratamento térmico para o: (a) plano (110); (b) plano (200); (c) plano (211).



Fonte: O autor (2021).

Duas morfologias distintas de carbonetos foram observadas nas amostras temperadas e revenidas a partir das imagens obtidas por MET e MEV de alta resolução. Partículas de cementita (Fe_3C) na forma de plaquetas foram identificadas para ambas as condições de revenido. Estas plaquetas apresentam distribuição mais refinada e homogênea na condição Q&T @ 540 °C. Na condição Q&T @ 660 °C, também foram identificados carbonetos do tipo Cr_7C_3 mais grosseiros e a distribuição dos carbonetos se mostrou predominante em contornos. De fato, Kaneko *et al.* (2004) mostraram que em temperaturas altas de revenido a precipitação dos carbonetos de elementos de liga pode ocorrer tanto nos contornos entre ripas quanto nos contornos de grão de austenita prévia.

Por outro lado, não foi possível identificar nenhum carboneto rico em vanádio ou em molibdênio. Na verdade, para a condição Q&T @ 540 °C (próxima ao pico de endurecimento secundário), esperava-se a formação de *clusters* ricos em vanádio próximos às discordâncias,

contornos de grão ou de ripas e/ou de carbonetos ricos em vanádio muito pequenos, como reportado no trabalho de Tanino e Nishida (1968), de Ooi *et al.* (2018) e de Si *et al.* (2019). Por outro lado, esperava-se que carbonetos de maior tamanho fossem observados na condição Q&T @ 660 °C, uma vez que essa temperatura de revenido é superior a do pico de endurecimento secundário. De fato, estes elementos podem permanecer em solução sólida na matriz, mas é mais provável que ocorra a formação de regiões ricas nestes elementos e precipitados muito pequenos e dispersos na matriz, os quais são difíceis de serem observados mesmo em MET (PADMANABHAN; WOOD, 1984; ROBERTSON, 1993). Robertson (1993) também não conseguiu resolver precipitados de vanádio e nióbio oriundos do endurecimento secundário em um aço BIS 812 e Padmanabhan e Wood (1984) não conseguiram observar este tipo de carboneto no aço 300 M com lâminas finas, obtendo resultados satisfatórios apenas com o método de extração com réplica de carbono. Dessa forma, essas características podem não ter sido observadas devido à limitação na resolução do equipamento utilizado. Essas particularidades podem ser resolvidas mais facilmente com análises em MET de alta resolução e de *Atom Probe Tomography* (APT), as quais são sugeridas como trabalhos futuros a fim de esclarecer esses pontos.

5.2 DIFUSÃO E APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO

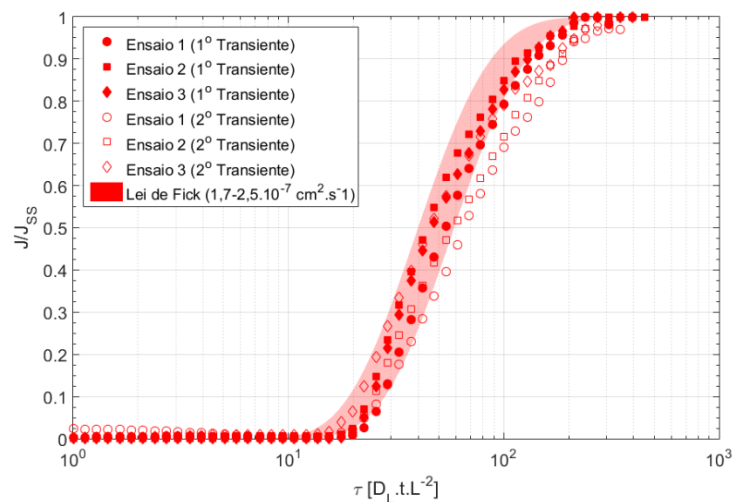
De maneira geral, todos os resultados experimentais obtidos neste trabalho indicaram o mesmo comportamento com relação à capacidade de aprisionamento de hidrogênio ao se comparar as três condições microestruturais do aço AISI 4330 V estudadas, a qual foi maior na condição Q&T @ 540 °C em relação às condições As-Q e Q&T @ 660°C, nessa ordem. Isso é evidenciado principalmente pelos maiores tempos para a difusão observados nos ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio e pelos maiores teores de hidrogênio medidos por ensaios de extração a quente e TDA.

Além disso, os resultados obtidos mostraram que o aprisionamento irreversível não é significativo para nenhuma das condições de tratamento térmico nas condições de carregamento de hidrogênio investigadas. Os primeiros e os segundos transientes de permeação foram praticamente coincidentes e não houve mudança significativa do hidrogênio residual medido por extração por fusão em relação à amostra sem carregamento de hidrogênio (“brancos”). Além disso, nenhum pico de desorção em temperaturas elevadas foi observado nas curvas de TDA, os quais são frequentemente associados aos sítios de aprisionamento irreversíveis (ESCOBAR *et al.*, 2013; GARCIA *et al.*, 2015).

Por outro lado, sítios aprisionadores reversíveis são evidenciados para todas as condições devido ao atraso nas curvas de permeação de hidrogênio em relação à curva prevista para o ferro CCC.

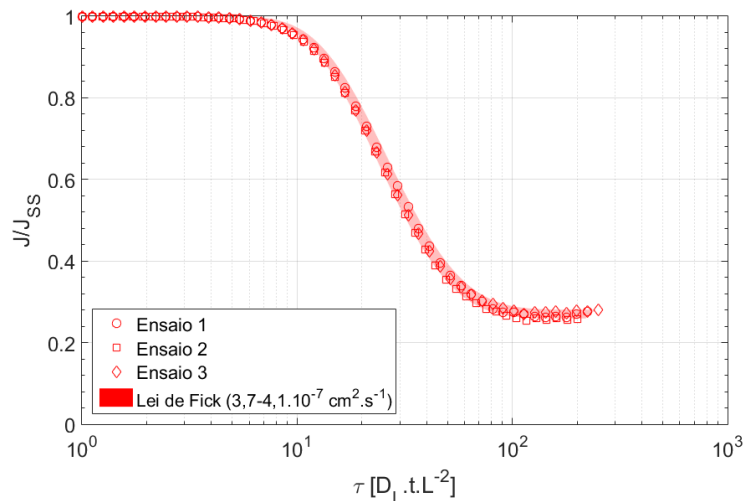
A forma semelhante da curva prevista para a difusão na rede cristalina do ferro CCC com as curvas de permeação obtidas para a condição do material como temperado e a proximidade dos coeficientes de difusão efetivos calculados pelos diferentes métodos sugerem que a difusão e o aprisionamento nessa condição podem ser descritos de maneira satisfatória pelas leis de Fick utilizando o coeficiente de difusão efetivo. De fato, as Figuras 28 e 29 mostram que as previsões realizadas a partir da segunda lei de Fick utilizando o D_{EF} são bastante próximas aos dados obtidos experimentalmente. Além disso, este comportamento indica que a ocupação das armadilhas é baixa durante o processo difusional do hidrogênio através do material nesta condição (TURNBULL, 2012).

Figura 28: Comparação dos primeiros e segundos transientes de ascensão da condição As-Q obtidos experimentalmente com a previsão pela segunda lei de Fick. A área sombreada corresponde à área entre os valores extremos calculados utilizando a faixa de incerteza nos valores de D_{EF} obtidos ($1,7-2,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).



Fonte: O autor (2021).

Figura 29: Comparação das curvas de decaimento ao modificar o potencial aplicado na célula de carregamento de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para $-900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ com a previsão pela segunda lei de Fick. A área sombreada corresponde à área entre os valores extremos calculados utilizando a faixa de incerteza nos valores de D_{EF} obtidos ($3,7\text{-}4,1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).



Fonte: O autor (2021).

Entretanto, é importante ressaltar que o valor de D_{EF} é uma combinação de metal e condição de carregamento de hidrogênio e, dessa forma, esse valor pode ser utilizado apenas para previsões que apresentem condições semelhantes de carregamento de hidrogênio (correspondendo a valores de C_0 próximos).

É interessante observar que os valores experimentais de densidade de corrente do estado estacionário obtidos neste trabalho (Tabela 4) foram aproximadamente 50% menores para a condição como temperada em relação às condições temperadas e revenidas, não havendo diferença significativa entre as duas temperaturas de revenido, para condições semelhantes de carregamento de hidrogênio. Outros estudos de permeação eletroquímica em aços com diferentes teores de carbono e em aços inoxidáveis temperados e revenidos também observaram que a densidade de corrente do estado estacionário é menor para a condição como temperada (SAKAMOTO; HANADA, 1977; SAKAMOTO; MANTANI, 1976). Isso significa que a absorção de hidrogênio é menor (isto é, C_L é menor) ou que o coeficiente de difusão na rede cristalina é menor (isto é, D_L é menor) ou ainda que é resultado da combinação desses dois fatores.

Na verdade, não é estranho esperar que esses valores sejam diferentes para a condição como temperada, uma vez que existe supersaturação em carbono da estrutura cristalina CCC do ferro, além da possível supersaturação em elementos substitucionais como Mn, Cr, Ni e Mo

(KRAUSS, 2017). De fato, Li, Gangloff e Scully (2004) reportaram que há uma diminuição no D_0 (Fator pré-exponencial para o coeficiente de difusão do hidrogênio na rede cristalina) com relação ao valor reportado para o ferro puro em função da quantidade de elementos de liga em solução sólida e, dessa forma, D_L (coeficiente de difusão do hidrogênio na rede cristalina) é menor nestas condições.

A condição Q&T @ 540 °C foi a que apresentou a maior capacidade de aprisionamento de hidrogênio, uma vez que os tempos para a difusão e as quantidades de hidrogênio medidas foram maiores em relação às outras condições. Além disso, a ocupação das armadilhas nesta condição de tratamento térmico foi significativa, uma vez que os transientes de permeação foram mais inclinados do que a curva para difusão na rede prevista pela segunda lei de Fick (GRIFFITHS, 1997; INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2013b; TURNBULL, 2012). Como a maior parte dos sítios aprisionadores está vazia no começo da permeação de hidrogênio através da amostra, a difusão é inicialmente atrasada pelo aprisionamento nas armadilhas. Entretanto, como a ocupação das armadilhas aumenta ao longo do tempo, o efeito do aprisionamento se torna menos importante, uma vez que menos sítios aprisionadores estarão livres. Dessa forma, a difusão aumenta e resulta em um transiente de permeação mais inclinado.

Mesmo que as estimativas de difusão e aprisionamento de hidrogênio baseadas no uso do D_{EF} sejam adequadas para diversos casos (como exposto anteriormente para a condição As-Q), o uso desta abordagem pode não ser satisfatório quando aplicado em casos em que ocorre alta ocupação das armadilhas, como observado na condição Q&T @ 540°C. Nesses casos, o valor de D_{EF} depende do método de cálculo utilizado, uma vez que a taxa de transporte de hidrogênio varia ao longo do transiente de permeação. De fato, o D_{EF} calculado para a condição Q&T @ 540 °C pelo método do *Time lag* foi aproximadamente 50% maior do que pelo método do *Time breakthrough*. Entretanto, essa diferença pode ser maior do que uma ordem de grandeza, dependendo do material e das condições de carregamento (TURNBULL; SAENZ DE SANTA MARIA; THOMAS, 1989). Portanto, a utilização de um D_{EF} para descrever a difusão e o aprisionamento de hidrogênio do material pode produzir previsões divergentes da realidade.

Dessa forma, uma abordagem mais rigorosa com o auxílio de um modelo matemático foi utilizada para descrever e prever a difusão e o aprisionamento de hidrogênio neste material. Os parâmetros de aprisionamento foram determinados a partir do ajuste do modelo matemático aos resultados experimentais e então se pôde descrever satisfatoriamente a difusão e o

aprisionamento de hidrogênio neste material em diferentes condições, a qual será discutida em maior detalhe no subcapítulo 5.3.

A condição Q&T @ 660 °C foi a que apresentou a menor capacidade de aprisionamento de hidrogênio dentre as condições de tratamento térmico estudadas, uma vez que os tempos para a difusão nos ensaios de permeação eletroquímica e que os teores de hidrogênio medidos foram os menores. Além disso, foi observado que os transientes de permeação eletroquímica realizados nesta condição se mostraram menos inclinados do que a curva teórica prevista pela segunda lei de Fick. Esse comportamento é geralmente associado com mudanças superficiais e na concentração subsuperficial C_0 (GRIFFITHS, 1997; INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2013b). Entretanto, isso também pode ser resultado do aprisionamento de hidrogênio em armadilhas que apresentem constantes cinéticas de aprisionamento e desaprisionamento mais elevadas, como ilustrado de maneira adimensional nas simulações preliminares realizadas neste trabalho (Apêndice H).

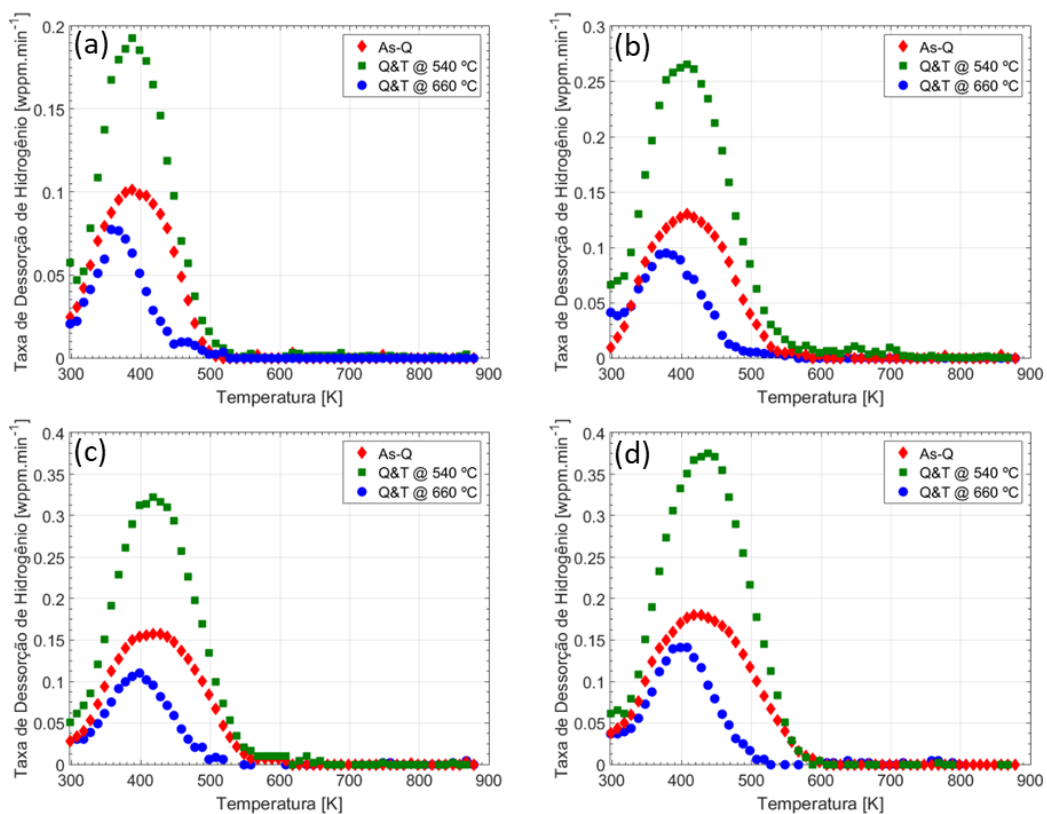
Embora o comportamento tenha sido bastante reprodutivo em todos os transientes de permeação realizados, mesmo em amostras diferentes, a influência de fatores superficiais pode ter sido exacerbada pelo fato que o tempo para a difusão do hidrogênio através da membrana é pequeno para este material nas condições experimentais utilizadas. De fato, Griffiths (1997) reportou que a menor inclinação dos transientes de permeação obtidos pelo autor para o aço BS4360 50D estava associada à redução de óxidos superficiais, os quais, para tempos curtos de carregamento de hidrogênio afetam a concentração subsuperficial de hidrogênio. A hipótese foi confirmada após a realização de experimentos em amostras de maior espessura (2, 3 e 4 mm), indicando que, para estas condições, o transiente de permeação apresentava forma semelhante ao previsto pelas leis de Fick e era independente da espessura. Entretanto, não foi possível utilizar uma abordagem semelhante com amostras de maiores espessuras neste trabalho, tanto pela limitação de tamanho das peças tratadas termicamente quanto pela configuração da célula utilizada (por exemplo, para amostras de 4 mm de espessura, o raio de exposição das amostras deve ser de pelo menos 40 mm para que a razão de raio de exposição para espessura de 10:1 seja respeitada).

Por outro lado, as outras técnicas experimentais utilizadas neste trabalho suportam o fato de que a origem da menor inclinação deve estar associada com alterações superficiais e não com casos mais complexos de aprisionamento de hidrogênio. A existência de armadilhas de hidrogênio com constantes de aprisionamento e desaprisionamento mais elevadas estaria possivelmente associada ao aparecimento de outro pico característico de dessorção nas medidas

por TDA e a uma maior quantidade de hidrogênio medida por extração a quente, os quais não foram observados.

Por fim, é interessante observar que apenas um pico de desorção foi observado para todas as condições de tratamento térmico nas análises de TDA. De fato, a presença de apenas um pico é reportada na literatura para este tipo de análise em aços baixa liga temperados e revenidos com adição de vanádio (ASAHI; HIRAKAMI; YAMASAKI, 2003; DEPOVER; VERBEKEN, 2016a; LI, Y. *et al.*, 2011; TAKAHASHI; KAWAKAMI; KOBAYASHI, 2018; ZHAO; WANG; LI, 2021). Além disso, a temperatura dos picos correspondentes a cada condição de tratamento térmico foi bastante semelhante para a mesma taxa de aquecimento (como ilustrado na Figura 30). Dessa forma, mesmo que uma diferença significativa com relação à difusão e ao aprisionamento de hidrogênio tenha sido observada a partir das análises de permeação eletroquímica de hidrogênio e extração a quente e por fusão, as energias de ativação para o desaprisionamento determinadas a partir dos resultados de TDA com o auxílio do método de Choo e Lee foram muito semelhantes (20,6; 21,5; e 20,6 kJ.mol⁻¹ para as condições As-Q, Q&T @ 540 °C e Q&T @ 660 °C, respectivamente).

Figura 30: Curvas de TDA nas diferentes condições de tratamento térmico com taxa de aquecimento de: (a) 300; (b) 450; (c) 600; e (d) 750 K.min⁻¹.



Fonte: O autor (2021).

As energias de ativação para o desaprisionamento associadas ao único pico de desorção observado em aços temperados e revenidos contendo vanádio é, em geral, baixa e da ordem de 20 a 35 kJ.mol⁻¹ (ASAHI; HIRAKAMI; YAMASAKI, 2003; LI, Y. *et al.*, 2011; ZHAO; WANG; LI, 2021).

Os resultados de TDA e as energias determinadas a partir do método de Choo e Lee foram bastante semelhantes aos valores reportados no estudo recente de Zhao *et al.* (2021) para aços baixa liga temperados e revenidos com diferentes teores de vanádio (0, 0,17 e 0,34 % em massa), utilizados em fixadores com 1400 MPa de resistência. Estes autores realizaram as análises em amostras cilíndricas com 4 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento carregadas em solução com 3% de NaCl e 0,3% de NH₄SCN a uma densidade de corrente catódica de 2 mA.cm⁻² por 72 horas, muito semelhante ao que fora utilizado neste trabalho. Assim, não é absurdo comparar diretamente estes resultados com os resultados aqui obtidos a partir do método de Choo e Lee, uma vez que as diferenças geométricas das amostras e de C₀ são muito pequenas.

Nas análises de Zhao *et al.* (2021), apenas um pico de desorção foi evidenciado e as energias de ativação para o desaprisionamento de hidrogênio calculadas pelos autores também foram bastante próximas: 16, 21 e 23 kJ.mol⁻¹ para 0, 0,17 e 0,34 % em massa de vanádio, respectivamente. Mesmo que haja pouca diferença entre os valores reportados pelos autores, é interessante observar que com o aumento do teor de vanádio houve um aumento na energia de ativação para o desaprisionamento calculada. Dessa forma, os autores argumentaram que isso é reflexo do aumento da densidade de sítios aprisionadores associados aos carbonetos de vanádio, uma vez que há um aumento na quantidade de carbonetos presentes. Como estes carbonetos apresentam uma maior energia de ligação com o hidrogênio do que discordâncias, contornos de grão e defeitos na rede (mesmo sendo armadilhas reversíveis), a energia associada ao único pico observado tende a aumentar ponderadamente.

Nesse sentido, mesmo que em menor proporção, pode-se interpretar o pequeno aumento na energia de ativação para o desaprisionamento (E_a) da condição Q&T @ 540 °C com relação às outras como resultado no aumento da densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio de maior energia para esta condição. Isto é de fato suportado pelos resultados obtidos a partir das outras técnicas empregadas neste trabalho, sendo que este ponto será discutido em maior detalhe nas seções subsequentes desta tese.

Por outro lado, mesmo que apenas um pico tenha sido claramente observado, Depover e Verbeken (2016a) realizaram a deconvolução Gaussiana das curvas de TDA em dois subpicos e calcularam uma E_d pelo método de Choo e Lee de aproximadamente 33 kJ.mol^{-1} (a qual foi associada aos contornos entre ripas de martensita) e outra E_d (entre 53 a 67 kJ.mol^{-1}) que foi relacionada aos carbonetos de vanádio presentes nas ligas Fe-C-V temperadas e revenidas.

Dessa forma, mesmo que diferenças nas características do precipitado (tamanho, coerência e estequiometria, por exemplo) possam explicar as diferenças entre os valores reportados, os diferentes métodos de obtenção e tratamento dos dados também podem influenciar nos valores de E_d determinados. Embora algumas limitações da aplicabilidade do método de Choo e Lee já tenham sido abordadas em outros trabalhos (DÍAZ *et al.*, 2020; HURLEY *et al.*, 2015; SONG; SUH; BHADESHIA, 2013; TURNBULL; HUTCHINGS; FERRISS, 1997), a seção 5.3 deste trabalho discute em detalhe o uso das principais abordagens empregadas na literatura para a simulação e a interpretação da difusão e do aprisionamento de hidrogênio.

5.3 SIMULAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DA DIFUSÃO E DO APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO EM CONDIÇÕES DE ALTA OCUPAÇÃO DAS ARMADILHAS

As simulações preliminares realizadas com os mesmos parâmetros de aprisionamento de outros trabalhos da literatura puderam ratificar a validade do método utilizado neste trabalho. Assim, uma vez que foi observado um comportamento típico de alta ocupação das armadilhas para a condição Q&T @ $540 \text{ }^\circ\text{C}$, uma abordagem mais rigorosa com auxílio do modelo matemático foi utilizada para a interpretação dos fenômenos associados a esta condição.

De fato, considerando-se os parâmetros de aprisionamento ajustados ao modelo matemático descritos na seção 4.5.2, a ocupação calculada da armadilha #1 ($E_{d_T1}=54,5 \pm 0,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) está entre $0,84$ e $0,89$ para $C_0=9 \times 10^{15} \text{ átomos.cm}^{-3}$, próximo à superfície de carregamento de hidrogênio. Esse tipo de armadilha é o principal responsável pela inclinação do transiente de permeação nas condições testadas, uma vez que a ocupação das armadilhas do tipo #2 ($E_{d_T2}=34,5 \pm 2,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$) foi calculada na faixa de $0,00089$ a $0,0045$, a qual é significativamente menor em comparação com a armadilha de tipo #1.

O decaimento parcial foi levemente menos inclinado do que a curva prevista para a difusão na rede, indicando que este não foi apenas controlado por difusão. Na verdade, a diminuição do C_0 de 9×10^{15} para $2,7 \times 10^{15} \text{ átomos.cm}^{-3}$, a qual corresponde à mudança da polarização de -1100 para $-900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ na solução desaerada de NaCl 3,5%, resultou em uma

diminuição na ocupação da armadilha #1 de 0.84-0.89 para 0.62-0.71 e de 0.00089-0.0045 para 0.00027 a 0.0013 para a armadilha #2 (próximo à superfície de carregamento), respectivamente. Dessa forma, mesmo que alguns estudos reportam o coeficiente de difusão associado a transientes de decaimentos parciais ou ascensões consecutivas como o coeficiente de difusão na rede cristalina (FALLAHMOHAMMADI *et al.*, 2014; FALLAHMOHAMMADI; BOLZONI; LAZZARI, 2013; ZAKROCZYMSKI, 2006), isso não pode ser assumido nesse caso, uma vez que foi mostrado que o decaimento foi afetado pelo desaprisionamento e diminuição na ocupação de sítios aprisionadores. Essa hipótese somente pode ser feita em condições específicas de ensaio, nas quais a permeação de hidrogênio somente será controlada por difusão (ZAKROCZYMSKI, 2006).

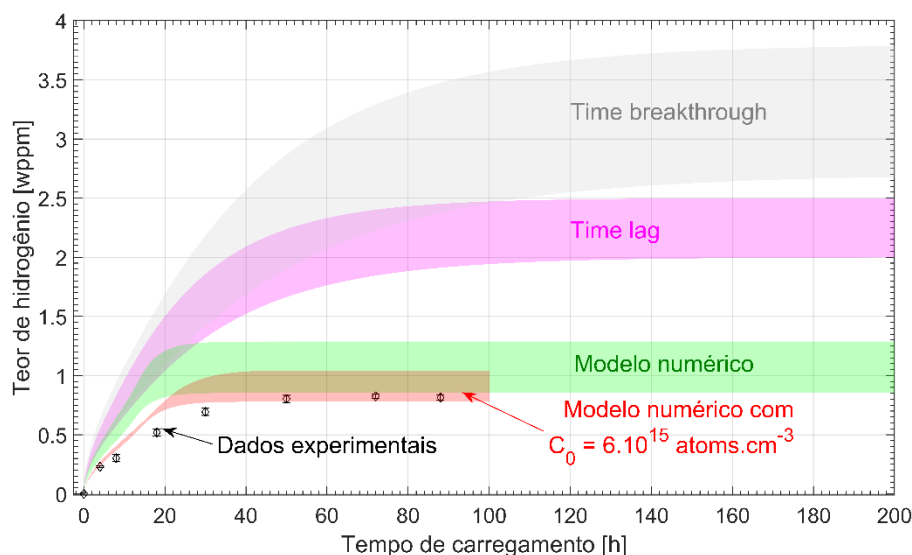
Uma discussão acerca das limitações do uso de abordagens analíticas simples para a previsão de tempos de carregamento, quantidades de hidrogênio e determinação da energia de desaprisionamento em casos mais complexos em que há alta ocupação das armadilhas é apresentada nas seções 5.3.1 e 5.3.2.

5.3.1 Tempos de carregamento e quantidades de hidrogênio

As abordagens mais comuns para a previsão de tempos de carregamento, quantidades e distribuição de hidrogênio em um metal são baseadas na utilização do coeficiente de difusão efetivo e da segunda lei de Fick (ASTM INTERNATIONAL, 2011; INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2013a, 2013b). Além disso, pode-se realizar uma abordagem mais rigorosa com a utilização de um modelo matemático que descreva adequadamente os fenômenos de difusão e aprisionamento de hidrogênio.

A Figura 31 apresenta os teores de hidrogênio em função do tempo de carregamento medidos experimentalmente e estimados por diferentes métodos. O método numérico foi resolvido utilizando os parâmetros de desaprisionamento ajustados ($E_{d_T1}=54.5 \pm 0.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $N_{T1}=(4.5 \pm 0.9) \times 10^{18} \text{ armadilhas.cm}^{-3}$ com a razão $N_{T1}.k_{T1}/p_{T1}$ entre 3800 e 3900 para a armadilha #1 e $E_{d_T2}=34.5 \pm 2.0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $N_{T2}=(7.7 \pm 5.3) \times 10^{20} \text{ armadilhas.cm}^{-3}$ com a razão $N_{T2}.k_{T2}/p_{T2}$ na faixa de 140 a 150 para a armadilha #2) e considerando $C_0=(9.0 \pm 1.5) \times 10^{15} \text{ átomos.cm}^{-3}$. Além disso, as estimativas baseadas na solução da segunda lei de Fick foi realizada utilizando os valores de D_{EF} e C_{EF} obtidos pelos métodos *Time lag* e *Time breakthrough* são apresentadas, considerando um desvio padrão de D_{EF} e C_{EF} (Tabelas 3 e 4).

Figura 31: Teor de hidrogênio da condição Q&T @ 540 °C em função do tempo de carregamento obtido por extração a quente a 673 K após o carregamento em solução desaerada de NaCl 3,5% a -1100 mV_{ECS}. As áreas sombreadas correspondem às áreas entre os valores extremos calculados utilizando as faixas de incerteza dos parâmetros correspondentes.



Fonte: Adaptado de (SIMONI *et al.*, 2021).

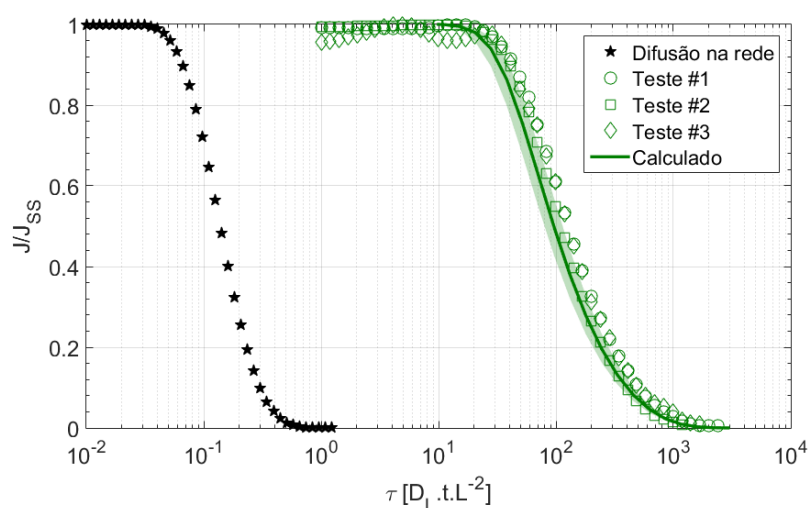
Os teores de hidrogênio calculados pela solução da segunda lei de Fick utilizando D_{EF} e C_{EF} foram de 2,5 a 5 vezes maiores do que as concentrações medidas experimentalmente. Além disso, o tempo para a saturação de hidrogênio foi estimado em aproximadamente 125 e 200 h utilizando os valores obtidos pelo método de *Time lag* e *Time breakthrough*, respectivamente, os quais são consideravelmente maiores do que o tempo observado experimentalmente (~50 h). Essas diferenças confirmam a limitação do uso dos coeficientes de difusão efetivos nos cálculos quando a ocupação das armadilhas é significativa.

Os valores medidos foram próximos aos valores calculados pelo método numérico, apesar de serem um pouco menores do que a faixa simulada (0,85 a 1,29 wppm). Entretanto, é importante observar que o aumento na concentração de hidrogênio com o tempo de carregamento foi um pouco menos inclinada do que a previsão obtida pelo método numérico. Assim, mesmo que os valores de C_0 utilizados nas simulações ($9,0 \pm 1,5 \times 10^{15} \text{ átomos.cm}^{-3}$) tenham sido obtidos pelos testes de permeação eletroquímica e que também sejam próximos ao valor médio reportado por Griffiths em condições similares de carregamento ($7,5 \times 10^{15} \text{ átomos.cm}^{-3}$) (GRIFFITHS, 1997), parece que o carregamento nas amostras cilíndricas correspondeu a um C_0 menor. Se for considerado $C_0 = 6,0 \times 10^{15} \text{ átomos.cm}^{-3}$, a curva simulada é bastante próxima aos teores medidos (curva vermelha na Figura 31). A razão para

essa diferença não está clara, mas pode estar relacionada com a geometria da amostra e o design da célula eletroquímica, uma vez que as outras condições de carregamento foram mantidas constantes.

Apesar de nenhuma condição de contorno ter sido imposta na superfície de carregamento durante o decaimento após o segundo transiente de permeação (de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para a condição “livre”, isto é, a condição na qual a célula e a superfície de carregamento foram mantidas secas sob atmosfera de nitrogênio e nenhum potencial foi aplicado para garantir a oxidação ou recombinação do hidrogênio), o decaimento observado experimentalmente mostrou-se próximo a curva simulada, considerando $C=0$ como condição de contorno na superfície de carregamento (Figura 32). Dessa forma, pode-se assumir que o hidrogênio está difundindo para fora da amostra através de ambas as superfícies, mesmo que nenhum potencial anódico tenha sido aplicado na superfície de carregamento. Uma hipótese similar também foi assumida como verdadeira no estudo de Namboodhiri and Nanis (GOVINDAN NAMBOODHIRI; NANIS, 1973).

Figura 32: Transiente de decaimento de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para condição “livre” obtida por permeação eletroquímica de hidrogênio em solução des aerada de NaCl 3,5%. Os dados experimentais são apresentados com os marcadores, enquanto o melhor ajuste e a faixa de incerteza no ajuste é apresentada pelas curvas sólidas e as áreas sombreadas, respectivamente.



Fonte: Adaptado de (SIMONI *et al.*, 2021).

Quando o hidrogênio difunde para fora através de ambas as superfícies, foi mostrado que $1/3$ do hidrogênio total é desorvido através da superfície em contato com a célula de oxidação (GOVINDAN NAMBOODHIRI; NANIS, 1973; NANIS; GOVINDAN

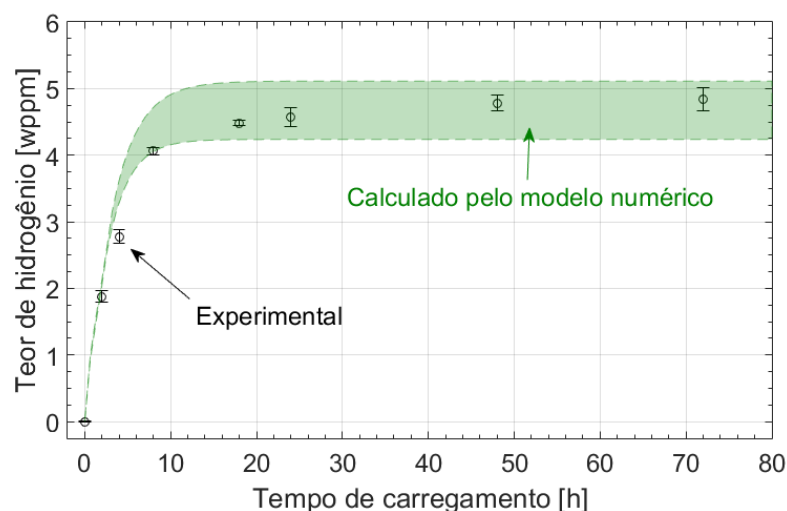
NAMBOODHIRI, 1972; ZAKROCZYMSKI, 2006). Assim, o teor médio de hidrogênio na amostra pode ser estimado como três vezes a quantidade de hidrogênio dessorvida na célula de oxidação. O teor de hidrogênio calculado a partir dos dados experimentais utilizando esse método foi estimado em aproximadamente $1,13 \pm 0,12$ wppm.

Se essa abordagem for também aplicada para as condições As-Q e Q&T @ 660 °C, obtém-se um teor de hidrogênio estimado em aproximadamente $0,19 \pm 0,03$ wppm e $0,17 \pm 0,03$ wppm, respectivamente. Embora esses valores sejam consideravelmente maiores em termos relativos que os valores medidos por extração a quente para essas condições ($0,03 \pm 0,01$ wppm e $0,04 \pm 0,01$ wppm, respectivamente), em termos absolutos esses valores são razoavelmente comparáveis, uma vez que foi observada uma diferença da ordem de 0,1 a 0,2 wppm aproximadamente, inclusive para a condição Q&T @ 540°C. Na verdade, essas diferenças podem estar relacionadas tanto com a diferença no design da célula eletroquímica e geometria da amostra quanto pela limitação das técnicas e do método utilizado. Por outro lado, é interessante notar que os teores determinados pelas duas técnicas mostraram a mesma tendência qualitativa, isto é, que o teor de hidrogênio da condição As-Q é aproximadamente igual da condição Q&T @ 660 °C que são muito menores do que o teor da condição Q&T @ 540 °C.

A curva de decaimento para a condição “livre” (Figura 32) também é menos inclinada do que a curva prevista pela lei de Fick, uma vez que ocorre o desaprisionamento das armadilhas #1 e #2. Para valores de τ (tempo normalizado) maiores do que ~ 2000 não é mais observado um fluxo de dessorção de hidrogênio da amostra, correspondendo ao tempo no qual todo o hidrogênio já foi dessorvido da amostra e os sítios aprisionadores estão vazios (a ocupação calculada para ambas as armadilhas é próximo de zero).

A maioria dos estudos utiliza condições de carregamento de hidrogênio um pouco severas antes da realização de TDA, como o uso de envenenadores da HER e altas correntes catódicas ou potenciais (VERBEKEN, 2012). Dessa forma, a evolução do teor de hidrogênio em função do tempo de carregamento na condição Q&T @ 540 °C também foi determinada para um meio comumente utilizado antes de análises de dessorção térmica (solução contendo 3% NaCl e 0,3% NH₄SCN e densidade de corrente catódica aplicada de $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ (CHATZIDOUROS *et al.*, 2018; MOHTADI-BONAB *et al.*, 2015; YAMAGUCHI; NAGUMO, 2003)). As concentrações simuladas, considerando $C_0 = 1.5 \times 10^{17}$ átomos.cm⁻³, foram bastante semelhantes aos valores obtidos experimentalmente (Figura 33).

Figura 33: Teor de hidrogênio em função do tempo de carregamento obtido para a condição Q&T @ 540 °C por extração a quente a 673 K após carregamento em solução de NaCl 3% + NH₄SCN 0,3% a 0,5 mA.cm⁻² e os valores previstos calculados pelo modelo numérico utilizando a faixa de incerteza dos parâmetros de aprisionamento determinados.



Fonte: Adaptado de (SIMONI *et al.*, 2021).

O tempo para alcançar o *plateau* de saturação foi menor e o teor de hidrogênio foi maior em comparação com o carregamento de hidrogênio na solução desaerada de NaCl 3,5% a -1100 mV_{ECS}. De fato, isso era esperado uma vez que o C₀ nessa condição de carregamento é maior (aproximadamente 16 vezes maior). Entretanto, um pequeno aumento na quantidade de hidrogênio ainda pode ser observado para tempos mais longos de carregamento. Além disso, o desvio padrão das medidas para tempos mais longos também foi maior. Esse comportamento pode estar relacionado com dois fatores principais: mudanças na superfície da amostra, como sugerido por Hara (HARA, 2012) depois de realizar testes de permeação eletroquímica em condições semelhantes, e formação de vazios, os quais podem ocorrer em alguns materiais em condições mais severas de carregamento. Na verdade, as curvas de permeação realizadas por Hara mostraram algumas variações na permeabilidade de hidrogênio ao longo dos testes e um pico nos tempos iniciais, os quais podem ser de fato associados a ambos os fenômenos (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2013b).

5.3.2 Curvas de TDA e energias de ativação para o desaprisionamento

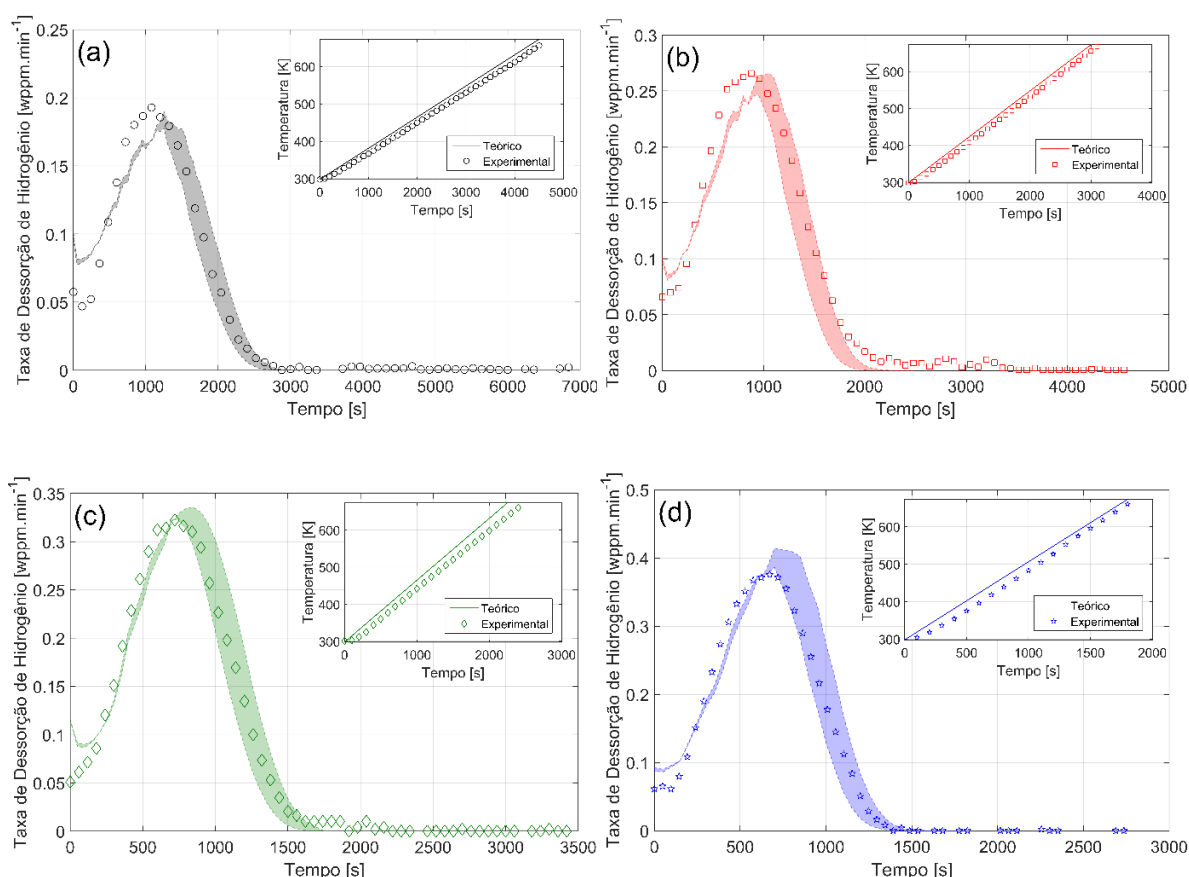
A energia de ativação para o desaprisionamento determinada a partir do método proposto por Choo e Lee (21,5 kJ.mol⁻¹ para a condição Q&T @ 540 °C) é consideravelmente diferente das energias estimadas pelo ajuste do modelo matemático aos dados experimentais (34,5 ± 2,0 e 54,5 ± 0,5 kJ.mol⁻¹, considerando 2 tipos de armadilhas). Entretanto, sítios com

uma energia de ativação para o desaprisionamento tão baixa ($21,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) não apresentariam alta ocupação, como foi observado experimentalmente nas curvas de permeação eletroquímica. Mesmo que a determinação desse valor também tenha sido afetada pelo comportamento não perfeitamente linear da rampa de aquecimento, já foi reportado por Turnbull, Hutchings e Ferriss (1997) que a abordagem de Choo e Lee só pode ser utilizada quando a concentração de hidrogênio na rede e nas armadilhas é muito baixa. Entretanto, a ocupação das armadilhas em materiais com alta E_d pode não ser baixa, especialmente quando se utiliza uma condição mais severa de carregamento de hidrogênio.

Mesmo sendo observado apenas um pico de desorção nas curvas de TDA, Depover e Verbeken (2016a) realizaram a deconvolução Gaussiana das curvas obtidas para ligas Fe-C-V com diferentes teores de C e V em dois subpicos. Os autores então determinaram a energia de desaprisionamento de hidrogênio correspondente a cada subpico utilizando o método de Choo e Lee. Um dos picos foi atribuído ao aprisionamento nos contornos entre ripas de martensita (com E_d de aproximadamente $33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) enquanto o outro foi relacionado com os carbonetos de carbonetos de vanádio (E_d entre 53 e $67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). É interessante notar que mesmo que a deconvolução Gaussiana da curva de TDA não forneça um resultado confiável para este caso (DREXLER *et al.*, 2021), a abordagem realizada forneceu valores de energia próximos ao determinado pelo método numérico aqui empregado.

Além disso, algumas diferenças entre as curvas de TDA calculadas e experimentais são observadas na Figura 26, especialmente em altas taxas de aquecimento. Hurley *et al.* (2015) relataram que o comportamento não perfeitamente linear da rampa de temperatura nos ensaios de TDA pode afetar os resultados. Para esclarecer esse ponto, a temperatura experimental foi medida no centro de uma amostra *dummy* com o auxílio de um termopar de tipo K e cálculos adicionais (utilizando os mesmos parâmetros de aprisionamento da Figura 26) foram realizados considerando as temperaturas reais medidas. As rampas de temperatura reais e as curvas de TDA calculadas utilizando estes valores estão ilustradas na Figura 34. De fato, um desvio dos valores de temperatura ideais é observado, especialmente em baixas temperaturas e altas taxas de aquecimento e, conseqüentemente, as curvas de TDA calculadas utilizando as temperaturas medidas se mostraram ainda mais próxima das curvas experimentais.

Figura 34: Curvas de TDA calculadas utilizando as temperaturas medidas nas diferentes taxas de aquecimento para a condição Q&T @ 540 °C: (a) $\phi=300 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$; (b) $\phi=450 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$; (c) $\phi=600 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$; (d) $\phi=750 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. As curvas experimentais e as curvas calculadas considerando a faixa de incerteza do ajuste ao modelo correspondem aos marcadores e às áreas sombreadas, respectivamente. As inserções gráficas (Temperatura [K] vs Tempo [s]) mostram as rampas de temperatura teórica (curva sólida) e experimental (marcadores).



Fonte: Adaptado de (SIMONI *et al.*, 2021).

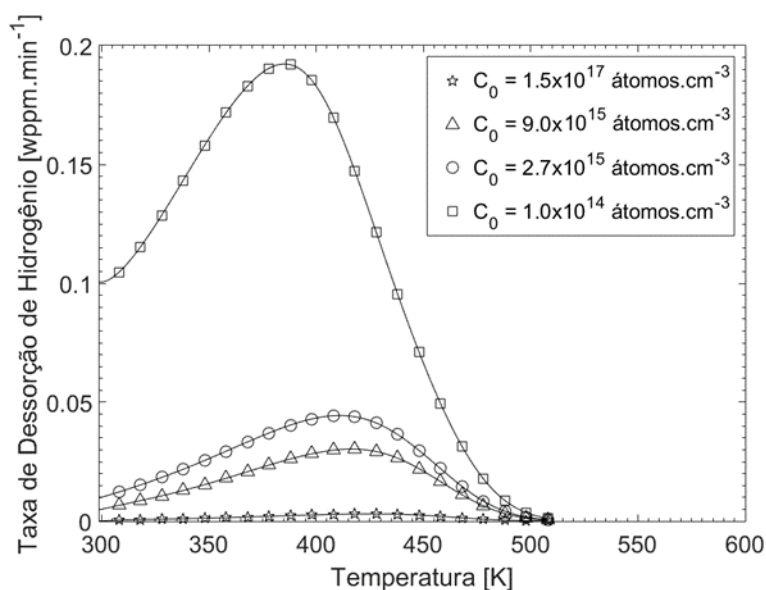
Simulações adicionais da dessorção térmica utilizando os parâmetros de aprisionamento previamente determinados e diferentes valores de C_0 foram realizadas para entender melhor o uso do método de Choo e Lee no caso em questão. A Tabela 5 mostra a ocupação das armadilhas, o teor de hidrogênio associado a cada tipo de armadilha e a energia de ativação para o desaprisionamento determinada pelo método de Choo e Lee para diferentes condições de C_0 . Em todas as simulações, apenas um pico de dessorção é claramente observado (Figura 35) e então apenas uma energia de ativação para o desaprisionamento foi calculada.

Tabela 5: Efeito do valor de C_0 na ocupação e no teor de hidrogênio relacionado com cada tipo de armadilha e na energia de ativação para o desaprisionamento calculado pelo método de Choo e Lee (E_d^*).

C_0 [átomos.cm ⁻³]	Armadilha	E_d [kJ.mol ⁻¹]	$N_T \times 10^{18}$ [átomos.cm ⁻³]	θ	Teor de hidrogênio [wppm]	E_d^* [kJ.mol ⁻¹]
1×10^{14}	#1	54,5	4,5	0,068	0,065	50,7
	#2	34,5	600	$2,2 \times 10^{-5}$	0,0028	
$2,7 \times 10^{15}$	#1	54,5	4,5	0,66	0,63	45,6
	#2	34,5	600	$6,0 \times 10^{-4}$	0,074	
9×10^{15}	#1	54,5	4,5	0,87	0,82	42,5
	#2	34,5	600	0,0020	0,24	
$1,5 \times 10^{17}$	#1	54,5	4,5	0,99	0,94	33,2
	#2	34,5	600	0,032	3,88	

Fonte: Adaptado de (SIMONI *et al.*, 2021).

Figura 35: Curvas de TDA calculadas a $\phi=300 \text{ K.min}^{-1}$ para diferentes condições de C_0 considerando dois tipos de sítios aprisionadores ($E_{d_T1}=54,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $N_{T1}=4,5 \times 10^{18} \text{ armadilhas.cm}^{-3}$, $E_{d_T2}=34,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $N_{T2}=6,0 \times 10^{20} \text{ armadilhas.cm}^{-3}$)



Fonte: Adaptado de (SIMONI *et al.*, 2021).

Como a condição energética para a armadilha #1 é mais favorável para o hidrogênio, a ocupação desta é maior do que para a armadilha #2 para todas as condições de C_0 . Entretanto, apesar da maior parte do teor de hidrogênio presente estar relacionado com a armadilha #1 para valores baixos de C_0 , em condições mais severas de carregamento ($C_0=1,5 \times 10^{17} \text{ átomos.cm}^{-3}$) o efeito da armadilha #2 torna-se mais importante. Para valores altos de C_0 a ocupação da armadilha #1 torna-se bastante alta e o teor de hidrogênio aprisionado tende à densidade de armadilhas de tipo #1 ($4,5 \times 10^{18} \text{ átomos.cm}^{-3}$ ou 0,96 wppm). Por outro lado, o hidrogênio pode continuar sendo aprisionado em sítios de tipo #2, resultando no aumento da ocupação

desses sítios e no teor de hidrogênio, o qual é exacerbado devido à alta densidade de armadilhas de tipo #2.

Uma mudança significativa na energia de ativação para o desaprisionamento calculada pelo método de Choo e Lee é observada, dependendo do valor de C_0 . Observações similares foram feitas no estudo realizado por Díaz *et al.* (2020) no qual os autores reportaram que as energias de desaprisionamento determinadas pelo método de Choo e Lee dependiam do valor de C_0 . Como apenas um pico de desdessorção foi claramente observado nas curvas de TDA simuladas, a energia de ativação para o desaprisionamento calculada (E_d^*) tende ao valor da energia da armadilha #1 para baixos valores de C_0 , enquanto para valores altos de C_0 ela é próxima do valor da armadilha #2. Assim, a aplicabilidade deste método para calcular a energia de ativação para o desaprisionamento em casos mais complexos como este parece ser de fato comprometida.

Por fim, vale mencionar que só foi possível obter as características de dois tipos de armadilhas reversíveis porque esta investigação foi realizada utilizando diferentes técnicas e condições de carregamento. Apenas um tipo de armadilha não descreveria adequadamente a alta ocupação das armadilhas observada nos transientes de permeação e as curvas de TDA.

A obtenção e o uso da difusividade e dos parâmetros de aprisionamento para prever a difusão e o aprisionamento de hidrogênio não é uma tarefa simples em materiais onde a ocupação das armadilhas é alta. Apesar da facilidade do uso, os métodos analíticos usuais não proporcionam parâmetros quantitativos confiáveis em tais casos. Embora a complexidade seja maior, o uso de um modelo mais rigoroso e diferentes técnicas experimentais são recomendadas para o estudo do aprisionamento de hidrogênio em materiais com microestruturas mais complexas, caso parâmetros quantitativos sejam necessários. A utilização dessa abordagem proporciona cálculos mais exatos de tempos de carregamento e um melhor entendimento das interações entre o hidrogênio e a microestrutura.

5.4 RELAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO E DA MICROESTRUTURA COM O APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO

A origem dos diferentes comportamentos com relação à difusão e ao aprisionamento de hidrogênio nas diferentes condições microestruturais do aço AISI 4330 V aqui investigadas está principalmente relacionada com os tratamentos térmicos realizados e com as características microestruturais de cada condição.

A condição temperada e revenida a 540 °C foi a que apresentou a maior capacidade de aprisionamento dentre as condições estudadas. A partir de uma análise mais rigorosa com auxílio de um modelo matemático, foi possível verificar que dois tipos de armadilha principais podem descrever satisfatoriamente o aprisionamento nesta liga (um com $E_{d_T1}=54,5 \pm 0,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e outro com $E_{d_T1}=34,5 \pm 2,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Se a energia de ativação para o aprisionamento é assumida como sendo igual à energia de ativação para a difusão, isto é, $E_{dif}=E_{t_T1}=E_{t_T2}=5.69 \text{ kJ.mol}^{-1}$, a energia de ligação hidrogênio-armadilha (E_b) pode ser obtida, uma vez que $E_b=E_d-E_t$ (LI, D.; GANGLOFF; SCULLY, 2004; TURNBULL; HUTCHINGS; FERRISS, 1997).

A armadilha mais forte (E_b aproximadamente entre 48.3 e 49.3 kJ.mol^{-1}) deve estar associada ao aprisionamento em alguma heterogeneidade microestrutural oriunda das transformações relacionadas com o endurecimento secundário, como regiões ou carbonetos ricos em elementos de liga. Salienta-se que nas outras condições de tratamento térmico aqui estudadas, não foi evidenciada a presença de uma armadilha com alta ocupação de hidrogênio (como a armadilha do tipo #1), o que sugere que a origem desta armadilha está relacionada diretamente com o fenômeno de endurecimento secundário. Entretanto, como o aço utilizado neste trabalho é um material de engenharia que foi tratado termicamente de acordo com procedimentos tipicamente empregados (LATROBE SPECIALTY STEEL, 2007), diversos carbonetos podem ser formados durante o revenido (LEE, W. S.; SU, 1999). Dessa forma, o aprisionamento de hidrogênio não pode ser exclusivamente atribuído a um ou outro tipo de carboneto ou elemento de liga imediatamente, mas algumas observações podem ser feitas.

Comparativamente, o coeficiente de difusão efetivo obtido neste trabalho para a condição Q&T @ 540 °C é de 2 a 4 vezes menor do que o D_{EF} reportado na literatura para o aço AISI 4340 temperado e revenido ($D_{EF}=0,9-1,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (GRIFFITHS, 1997; HUTCHINGS; TURNBULL, 1993; INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2013a)) e é próximo do coeficiente reportado para o aço 3.5NiCrMoV temperado e revenido ($D_{EF}=3,0-5,3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (GRIFFITHS, 1997; INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2013a)). Vale ressaltar que os valores de D_{EF} citados foram obtidos nas mesmas condições de carregamento de hidrogênio que as empregadas neste trabalho, isto é, com polarização a -1100 mV_{ECS} em solução de NaCl 3,5%. Além disso, a forma dos transientes de permeação indica que não houve alta ocupação das armadilhas no aço AISI 4340 ((HUTCHINGS; TURNBULL, 1993) *apud* (GRIFFITHS, 1997)), enquanto o

aço 3.5NiCrMoV apresentou uma ocupação significativa das armadilhas (GRIFFITHS, 1997), semelhante ao que foi observado neste trabalho.

Assim, como o aço AISI 4340 apresenta menor teor de Mo e não tem V em sua composição química em comparação com os aços AISI 4330 V e 3.5NiCrMoV, o aprisionamento mais efetivo observado nesta condição deve estar especialmente relacionado com regiões ou carbonetos de tamanho pequeno ricos em vanádio e molibdênio oriundos do endurecimento secundário, os quais já foram reportados como armadilhas eficientes para o hidrogênio (DEPOVER; EECKHOUT; VERBEKEN, 2018; DEPOVER; VERBEKEN, 2016a, 2016b; RAMJAUN *et al.*, 2018; TAKAHASHI; KAWAKAMI; KOBAYASHI, 2018).

Por outro lado, o maior D_{EF} e a menor quantidade de hidrogênio medidos estavam relacionados com a condição Q&T @ 660°C, mesmo ao se comparar com a condição como temperada. Uma menor quantidade de hidrogênio aprisionada também foi observada para um aço equivalente ao AISI 4140 com adição de Nb e V revenido a 700 °C em relação à condição como temperada no trabalho de Li *et al.* (2011). Assim, além da presença de carbonetos grosseiros e pouco efetivos para o aprisionamento de hidrogênio, outras mudanças microestruturais também apresentaram influência na capacidade de aprisionamento de hidrogênio.

A condição como temperada apresenta alta densidade de discordâncias oriunda da transformação martensítica a qual tende a diminuir devido aos fenômenos de recuperação e recristalização para temperaturas de revenido elevadas (KRAUSS, 1990; SMITH, E., 1966). Takebayashi *et al.* (2010) reportaram que a densidade de discordâncias de um aço com 0,3% de carbono diminui de $6,3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ na condição como temperada para $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ no material temperado e revenido a 650 °C. De fato, isso pôde ser observado qualitativamente através das análises de DRX realizadas, a partir das quais se observou uma tendência de diminuição na densidade de discordâncias com o aumento da temperatura de revenido ao se comparar os picos de difração do ferro α correspondentes as diferentes condições de tratamento térmico aqui estudadas.

Dessa forma, a diferença no aprisionamento de hidrogênio entre essas condições deve estar principalmente associada com a diferença na densidade de discordâncias, embora outros defeitos cristalinos na rede do ferro, como contornos entre ripas de martensita, também possam ter sido modificados durante o revenido (KRAUSS, 2017). Wei e Tsuzaki (2005) relataram que a diminuição no aprisionamento de hidrogênio com o aumento da temperatura de revenido em

aço carbono temperado e revenido em temperaturas entre 300 e 700 °C foi causada pela diminuição na densidade de discordâncias presentes na estrutura martensítica. Além disso, Dull e Nobe (1982) observaram que o D_{EF} para o aço AISI 4340 aumenta com o aumento da temperatura de revenido (200, 430 e 650 °C). A mesma tendência foi reportada por Kim e Loginow (1968) ao avaliar as temperaturas de revenido de 557, 585, 671 e 704 °C para o aço 3%NiCrMo.

A armadilha #2 com E_b de aproximadamente 26,8 a 30,8 kJ.mol⁻¹, determinada para a condição Q&T @ 540 °C, deve também estar relacionada com esses tipos de defeitos cristalinos (discordâncias, contornos entre ripas de martensita e contornos de grão). De fato, esse valor é próximo dos valores reportados para esses defeitos microestruturais a partir de diferentes métodos de determinação: 25 a 41 kJ.mol⁻¹ para discordâncias (dependendo de suas características) (KHOLTOBINA *et al.*, 2020; RAMASUBRAMANIAM; ITAKURA; CARTER, 2009), 10 a 51 kJ.mol⁻¹ para contornos de grão (CHOO; LEE, 1982; ONO; MESHII, 1992; SONG; SUH; BHADSHIA, 2013), bem como a energia de ativação para o desaprisionamento de 25 a 30 kJ.mol⁻¹ foi atribuída aos contornos entre ripas de martensita (DEPOVER; VERBEKEN, 2016a, 2016b), e de 22 a 32 kJ.mol⁻¹ para contornos de grãos e discordâncias (WEI; HARA; TSUZAKI, 2004).

Por outro lado, se a densidade de discordâncias está diretamente relacionada com armadilhas do tipo #2 e esta é maior na condição As-Q, a quantidade de hidrogênio medida na condição As-Q deveria ser maior do que nas outras condições para carregamento de hidrogênio mais severos, o que não foi observado nos carregamentos em solução contendo 3% de NaCl e 0,3% de NH₄SCN e densidade de corrente catódica de 0,5 mA.cm⁻². Na verdade, se apenas essa variável fosse considerada este seria o comportamento esperado. Entretanto, existem outras mudanças microestruturais que também afetam a entrada e o aprisionamento de hidrogênio.

Como discutido anteriormente na seção 5.2, a absorção de hidrogênio e o coeficiente de difusão na rede cristalina são menores na condição As-Q em relação às condições temperadas e revenidas (isto é, C_L e D_L são menores), os quais devem estar principalmente relacionados com a supersaturação da estrutura cristalina CCC do ferro em elementos como C, Mn, Cr, Ni e Mo. Krauss (2017) relata que além da ocupação de alguns sítios intersticiais octaédricos da estrutura CCC do ferro, o carbono tende a segregar para os núcleos das discordâncias, especialmente em aços com baixo teor de carbono e com temperaturas de início da transformação martensítica mais elevadas. O autor cita o trabalho de Speich, no qual foi determinado que quase 90% do carbono é segregado para as discordâncias e contornos entre

ripas de martensita em aços com menos de 0,2% de carbono durante a têmpera ((SPEICH, 1969) *apud* (KRAUSS, 2017)). Dessa forma, mesmo que exista uma maior densidade de discordâncias na estrutura como temperada, esta não apresentará necessariamente uma maior capacidade de aprisionamento de hidrogênio devido às outras características microestruturais particulares oriundas da têmpera.

5.5 IMPLICAÇÕES DO APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO NA FRATURA ASSISTIDA PELO HIDROGÊNIO

O aprisionamento de hidrogênio em armadilhas reversíveis é um assunto bastante delicado e controverso. Em geral, deseja-se ter armadilhas irreversíveis ou com uma forte energia de ligação com o hidrogênio para que este não seja desaprisionado e atraído para um campo de maior tensão hidrostática como, por exemplo, em regiões próximas à ponta de trincas.

Dessa forma, baseando-se no método utilizado por Li, Gangloff e Scully (2004) e nos parâmetros de aprisionamento de hidrogênio determinados e discutidos anteriormente neste trabalho, uma análise é feita para avaliar o efeito potencial do hidrogênio de ser desaprisionado e atraído para uma região de maior tensão hidrostática σ_H . A análise é feita para a condição Q&T @ 540 °C, na qual se observou um comportamento mais complexo e efetivo para o aprisionamento de hidrogênio, mas pode ser estendido para outras abordagens.

A concentração de hidrogênio na rede afetada por um campo de tensão aumenta exponencialmente com a tensão hidrostática, de acordo com a Equação (41) ((ORIANI, 1969) *apud* (LI, D.; GANGLOFF; SCULLY, 2004)).

$$C_{H\sigma} = C_L \exp\left(\frac{\sigma_H V_H}{RT}\right) \quad (41)$$

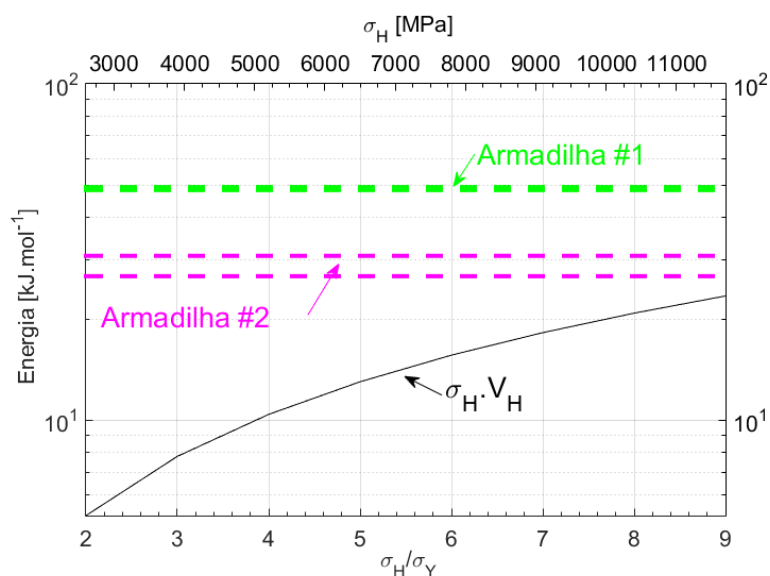
Onde $C_{H\sigma}$ é a concentração de hidrogênio na rede afetada pela tensão hidrostática σ_H e V_H é o volume parcial molar do hidrogênio ($2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ na temperatura ambiente (HIRTH, 1980)). Assume-se que o efeito do hidrogênio dissolvido nas constantes elásticas do material é negligenciável e que não há desvio da proporcionalidade logarítmica entre $C_{H\sigma}$ e σ_H (LI, D.; GANGLOFF; SCULLY, 2004).

De acordo com a norma ASTM A370 (ASTM, 2014), a resistência à tração de um aço baixa liga com dureza de 41 HRC é aproximadamente igual a 1300 MPa, semelhante ao valor de 1310 MPa reportado no *datasheet* da West Yorkshire Steel para a liga AISI 4330 V na dureza de 39 HRC (WEST YORKSHIRE STEEL, 2020). A tensão de escoamento reportada neste *datasheet* para essa especificação é de 1240 MPa. Dessa forma, é razoável e conservador

assumir que a tensão de escoamento da condição Q&T @ 540°C é de aproximadamente 1300 MPa para avaliar o efeito da tensão hidrostática na concentração de hidrogênio.

A Figura 36 compara a energia de interação do hidrogênio com o campo de tensão ($\sigma_H \cdot V_H$) na frente da ponta de uma trinca com as energias de ligação (E_b) das armadilhas determinadas neste trabalho para o material na condição Q&T @ 540 °C. Para essa abordagem, assumiu-se $\sigma_Y=1300$ MPa e avaliou-se o comportamento em uma faixa de σ_H/σ_Y de 2,5 a 8, a qual compreende a faixa prevista pela teoria clássica da mecânica da fratura e pelas teorias baseadas em gradientes de deformação e deslocamento da ponta da trinca (ANDERSON, 2005; LI, D.; GANGLOFF; SCULLY, 2004). O hidrogênio pode ser desaprisionado de uma armadilha reversível e difundir para uma região um pouco à frente da ponta de uma trinca se a energia associada ao campo de tensão ($\sigma_H \cdot V_H$) for maior do que a energia de ligação (E_b) com a armadilha em questão. Dessa forma, não deve ocorrer o desaprisionamento de hidrogênio nestas condições, considerando as energias de ligação para as armadilhas de tipo #1 e #2 e os níveis de tensão hidrostática avaliados.

Figura 36: Comparação entre a energia de interação do hidrogênio com o campo de tensão ($\sigma_H \cdot V_H$) na frente da ponta de uma trinca com as energias de ligação (E_b) das armadilhas determinadas neste trabalho para o material na condição Q&T @ 540 °C.



Fonte: O autor (2021).

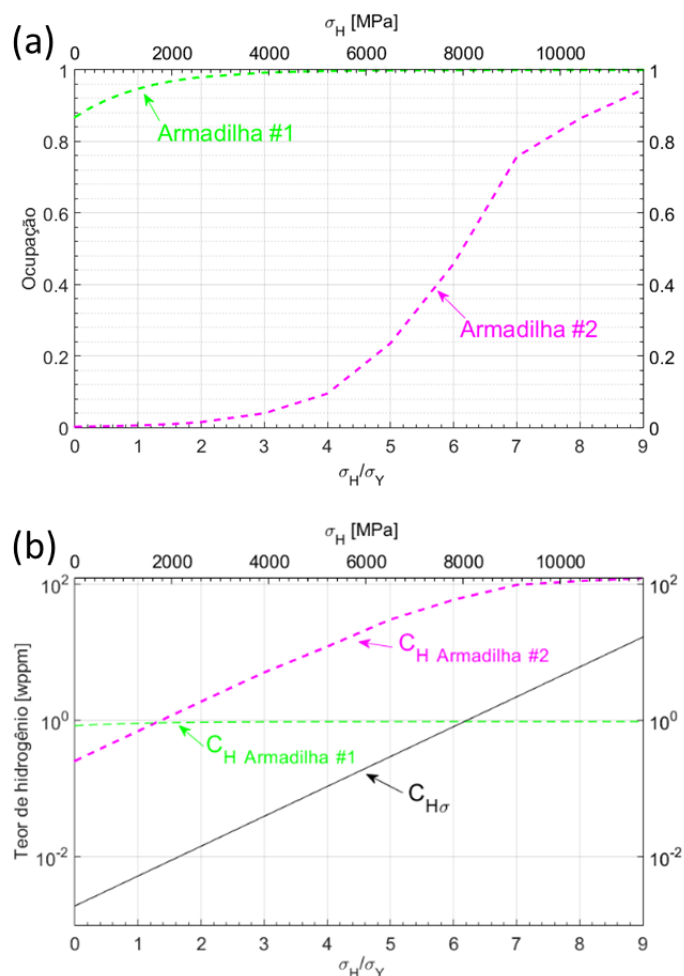
Uma limitação desta abordagem é a falta de informações para separar a contribuição de cada armadilha de hidrogênio isoladamente, isto é, um valor de energia de ligação para os contornos de grão, outro para discordâncias, outro para contornos entre ripas de martensita, etc.

Na verdade, dada a complexidade microestrutural do material e das condições experimentais, é inviável realizar uma separação de cada contribuição de forma confiável. Dessa forma, ao assumir que a armadilha do tipo #2 representa um comportamento médio dessas heterogeneidades microestruturais, pode-se estar ignorando uma armadilha de baixa energia a qual poderia funcionar como fonte de hidrogênio quando o material for submetido a um alto nível de carregamento. No entanto, é importante observar que o hidrogênio presente na armadilha do tipo #1, a qual apresentou alta ocupação e que foi associada à presença de pequenos carbonetos de vanádio, não deve ser desaprisionado nestes níveis de tensão hidrostática.

Considerando que a concentração de hidrogênio na rede seja igual a C_{H_0} e assumindo $C_L = 9 \times 10^{15}$ átomos.cm⁻³ (valor médio de C_L calculado a partir dos dados experimentais obtidos neste trabalho para o carregamento de hidrogênio a -1100 mV_{ECS} em solução des aerada de NaCl 3,5%), pode-se estimar a variação da ocupação e do teor de hidrogênio associado a cada tipo de armadilha em função da tensão hidrostática. A Figura 37 mostra essa avaliação de $\sigma_H/\sigma_Y=0$ (sem efeito de campo de tensões, isto é, $C_{H_0}=C_L$) até $\sigma_H/\sigma_Y=9$. É importante notar que esta abordagem não considera a criação de novas armadilhas nem a modificação das energias de aprisionamento.

A armadilha do tipo #1 apresenta alta ocupação mesmo quando $\sigma_H=0$ (da ordem de 0,86, como reportado nas seções anteriores), porém ainda consegue aprisionar certa quantidade de hidrogênio até ficar totalmente saturada quando σ_H for maior do que aproximadamente $3\sigma_Y$. Para tensões hidrostáticas maiores que aproximadamente $1,25\sigma_Y$ a maior quantidade de hidrogênio passa a estar relacionada com a armadilha do tipo #2, a qual pode ser tão elevada quanto 100 wppm para $\sigma_H/\sigma_Y=9$. Na verdade, para tensões hidrostáticas maiores que $6\sigma_Y$, a quantidade de hidrogênio na rede cristalina também passa a ser maior do que a quantidade de hidrogênio aprisionada. Entretanto, é importante ressaltar que apenas em uma pequena região próxima à ponta de uma trinca se pode atingir um nível tão alto de tensão hidrostática que corresponderá a quantidades tão elevadas de hidrogênio. De fato, considerando $\sigma_Y = 1300$ MPa e um limiar de propagação de trincas de $22 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (determinado para o aço AISI 4340 polarizado a -1100 mV_{SCE} em solução contendo 3,5% de NaCl (GRIFFITHS; HUTCHINGS; TURNBULL, 1993)), o raio da região plástica na ponta de uma trinca é da ordem de 50 μm .

Figura 37: Efeito da tensão hidrostática na (a) ocupação das armadilhas; (b) teor de hidrogênio nas armadilhas e na rede para o material na condição Q&T @ 540 °C.



Fonte: O autor (2021).

Dessa forma, o caminho para difusão do hidrogênio da ponta da trinca até a região plástica é pequeno, considerando a entrada do hidrogênio como consequência das reações que ocorrem na ponta da trinca (ATEYA; PICKERING, 1975; CHATEAU; DELAFOSSE; MAGNIN, 2002b; GANGLOFF, R. P., 1988). Além disso, a concentração de hidrogênio na rede afetada pelo campo de tensões é bastante elevada para altos níveis de tensão hidrostática. Portanto, para aplicações em que há exposição ininterrupta a fontes de hidrogênio e considerando a entrada de hidrogênio através da ponta da trinca, é provável que a utilização de aços de alta resistência com maior capacidade de aprisionamento de hidrogênio não apresente efeito notório para mitigação de fraturas assistidas pelo hidrogênio. Por outro lado, essa abordagem pode levar a uma diminuição na susceptibilidade à fratura assistida pelo hidrogênio em casos de materiais com alta densidade de armadilhas utilizados em meios que resultam em uma quantidade de hidrogênio absorvida muito pequena ou em situações nas quais a exposição

a fontes de hidrogênio é anterior ao serviço ou intermitente. Entretanto, mais estudos precisam ser realizados para avaliar a validade dessas previsões.

6 CONCLUSÕES

A difusão e o aprisionamento de hidrogênio em três condições de tratamento térmico do aço AISI 4330 V foram avaliados com auxílio de diversas técnicas e métodos de análise experimentais e teóricos. As seguintes conclusões podem ser apresentadas:

1. A difusão e o aprisionamento de hidrogênio no aço AISI 4330 V são afetados de maneira significativa pelo tratamento térmico e microestrutura;
2. O aprisionamento irreversível de hidrogênio não foi significativo em nenhuma das condições de tratamento térmico e de carregamento de hidrogênio estudadas neste trabalho;
3. A capacidade de aprisionamento de hidrogênio foi maior na condição temperada e revenida a 540 °C e menor na condição temperada e revenida a 660 °C. A condição como temperada apresentou comportamento intermediário entre estas duas;
4. A maior capacidade de aprisionamento na condição temperada e revenida a 540 °C está relacionada com transformações microestruturais oriundas do revenido em temperatura próxima a do pico de endurecimento secundário;
5. A ocupação das armadilhas na condição temperada e revenida a 540 °C é significativa e o uso do coeficiente de difusão efetivo superestima as quantidades e os tempos de carregamento de hidrogênio nesta condição por um fator de 2,5 a 5;
6. O modelo numérico descreveu razoavelmente os processos de difusão e aprisionamento na condição temperada e revenida a 540 °C para todas as condições testadas ao considerar dois tipos de armadilhas reversíveis: armadilha de tipo #1 com energia de ativação para o desaprisionamento de $54.5 \pm 0.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e densidade de $(4.5 \pm 0.9) \times 10^{18} \text{ armadilhas.cm}^{-3}$ com uma razão $N_{T1}.k_{T1}/p_{T1}$ entre 3800 e 3900 a 296 K e armadilha #2 com energia de ativação para o desaprisionamento de $34.5 \pm 2.0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e densidade de $(7.7 \pm 5.3) \times 10^{20} \text{ armadilhas.cm}^{-3}$ com razão $N_{T2}.k_{T2}/p_{T2}$ entre 140 e 150 a 296 K;
7. O uso da abordagem de Choo e Lee subestimou os valores das energias de ativação para o desaprisionamento. Mostrou-se que o valor de E_d pode variar com o valor de C_0 e então as limitações da aplicabilidade desse método devem ser consideradas para evitar erros de interpretação;
8. O uso da análise numérica baseada no modelo cinético de McNabb e Foster considerando a variação na ocupação das armadilhas proporcionou uma boa relação

entre os dados obtidos experimentalmente a partir das diferentes técnicas e condições de carregamento. O uso dessa abordagem é recomendado para análises mais confiáveis da difusão e aprisionamento de hidrogênio, especialmente em casos em que a interação hidrogênio-microestrutura é mais complexa e quando a aplicabilidade dos métodos analíticos é limitada;

9. É improvável que o hidrogênio seja desaprisionado das armadilhas do tipo #1 e #2 e difunda para regiões de maior tensão hidrostática;

10. O campo de tensão na frente da ponta de uma trinca promove um aumento exacerbado na quantidade local de hidrogênio, podendo comprometer a efetividade das armadilhas de hidrogênio em aços baixa liga de alta resistência quando há exposição ininterrupta a fontes de hidrogênio.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Caracterização em MET de alta resolução ou em *Atom Probe Tomography* (APT) para verificação mais detalhada da presença de regiões ou precipitados ricos em V e/ou em Mo;
- 2) Avaliação experimental do comportamento mecânico após carregamento de hidrogênio dos materiais avaliados neste trabalho;
- 3) Avaliação do efeito do teor de vanádio e da densidade de carbonetos de tamanho e coerência semelhantes na difusão e no aprisionamento de hidrogênio;
- 4) Avaliação da tenacidade à fratura de aços com adição de vanádio pré-carregados com hidrogênio e carregados simultaneamente aos ensaios;
- 5) Desenvolvimento de modelos de solicitações mecânicas e de falha acoplados com a difusão e o aprisionamento de hidrogênio;
- 6) Desenvolvimento de modelos de difusão e o aprisionamento de hidrogênio acoplados com modelos eletroquímicos que descrevam os efeitos superficiais da entrada de hidrogênio.

REFERÊNCIAS

ABE, N *et al.* Identification of Hydrogen Trapping Sites, Binding Energies, and Occupation Ratios at Vacancies, Dislocations and Grain Boundaries in Iron of Varying Carbon Content. **Materials Science and Technology**, [s. l.], v. Environmen, p. 1277–1284, 2011.

AKIYAMA, Eiji *et al.* Evaluation of hydrogen entry into high strength steel under atmospheric corrosion. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 52, n. 9, p. 2758–2765, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.11.046>

AKIYAMA, Eiji; LI, Songjie. Electrochemical hydrogen permeation tests under galvanostatic hydrogen charging conditions conventionally used for hydrogen embrittlement study. **Corrosion Reviews**, [s. l.], v. 34, n. 1–2, p. 103–112, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/correv-2015-0049>

ALLEN-BOOTH, D.M.; HEWITT, J. A Mathematical Model Describing the Effects of Microvoids Upon the Diffusion of Hydrogen in Iron and Steel. **Acta Metallurgica**, [s. l.], v. 22, p. 171–175, 1974.

ANDERSON, T L. **Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications, Third Edition**. [S. l.]: Taylor & Francis, 2005.

AOKI, M *et al.* Deformation Microstructures of a Low Carbon Steel Characterized by Tritium Autoradiography and Thermal Desorption Spectroscopy. **J. Japan Inst. Metals**, [s. l.], v. 58, n. 10, p. 1141–1148, 1994.

API. API Spec 20E - Alloy and Carbon Steel Bolting for Use in the Petroleum and Natural Gas Industries. [s. l.], n. Addendum 2-2019, p. 1–23, 2017.

ASAHI, Hitoshi; HIRAKAMI, Daisuke; YAMASAKI, Shingo. Hydrogen Trapping Behavior in Vanadium-added Steel. **ISIJ International**, [s. l.], v. 43, n. 4, p. 527–533, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.43.527>

ASKELAND, Donald R.; FULAY, Pradeep P.; WRIGHT, Wendelin J. **The Science and Engineering of Materials**. 6a. ed. USA: Cengage Learning, 2010. ISSN 09215107. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(92\)90012-X](https://doi.org/10.1016/0921-5107(92)90012-X)

ASTM. ASTM A370: Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products. **ASTM International**, [s. l.], p. 1–50, 2014. Disponível em:

<https://doi.org/10.1520/A0370-19E01.2>

ASTM INTERNATIONAL. ASTM E112-10: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. **ASTM E112-10**, [s. l.], p. 1–26, 2010.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM G148-97: Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake , Permeation , and Transport in Metals by an Electrochemical Technique. [s. l.], n. Reapproved, p. 1–10, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/G0148-97R11>

ATEYA, B. G.; PICKERING, H. W. On the Nature of Electrochemical Reactions at a Crack Tip during Hydrogen Charging of a Metal. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 122, n. 8, p. 1018–1026, 1975. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.2134388>

BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications**. 1st. ed. USA: [s. n.], 1980. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9>

BEACHEM, C. D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”). **Metallurgical Transactions**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 441–455, 1972. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02642048>

BERKOWITZ, B. J. *et al.* Hydrogen Dissociation Poisons and Hydrogen Embrittlement. **Scripta Metallurgica**, [s. l.], v. 10, p. 871–873, 1976.

BHADESHIA, H. K.D.H.; HONEYCOMBE, R.W.K. **Steels: Microstructure and Properties**. Fourth Edied. [S. l.]: Butterworth-Heinemann, 2017.

BIRNBAUM, H. K. On the Mechanisms of Hydrogen Related Fracture in Metals. *In:* , 1987, Washington. **Proceedings of the Office of Naval Research Workshop on Environment Sensitive Fracture of Metals**. Washington: [s. n.], 1987. p. 105–113.

BIRNBAUM, H. K.; SOFRONIS, P. Hydrogen-enhanced localized plasticity-a mechanism for hydrogen-related fracture. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 176, n. 1–2, p. 191–202, 1994. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90975-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90975-X)

BOCKRIS, J.O’M.; MAUSER, H. The Kinetics of the Evolution and Dissolution of Hydrogen at Electrodes. **Canadian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 37, p. 475–488, 1959.

BOCKRIS, J.O’M.; MCBREEN, J.; NANIS, L. The Hydrogen Evolution Kinetics and Hydrogen Entry into alpha-Iron. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 112, n. 10,

p. 1025–1031, 1965.

BOCKRIS, J.O'M.; POTTER, E.C. The Mechanism of the Cathodic Hydrogen Evolution Reaction. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], p. 169–186, 1952.

BRASS, A.M.; CHÊNE, J.; COUDREUSE, L. Fragilisation des aciers par l'hydrogène : mécanismes. **Techniques de l'ingénieur**, [s. l.], v. Réf. M176, p. 1–12, 2000.

BRASS, A.M.; COLLET-LACOSTE, J.R. On The Mechanism of Hydrogen Permeation in Iron in Alkaline Medium. **Acta Metallurgica**, [s. l.], v. 46, n. 3, p. 869–879, 1998.

BURILLE, Airton *et al.* Hydrogen embrittlement of single-phase strain-hardened nickel-based UNS N08830 alloy. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 803, n. August 2020, p. 140486, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140486>

CAHN, Robert W.; HAASEN, Peter. Physical Metallurgy - vol 2. **Physical Metallurgy**, [s. l.], v. 2, p. 944, 1996.

CALLISTER, W D. **Materials Science And Engineering: An Introduction**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2007.

CASKEY, George R.; PILLINGER, William L. Effect of trapping on hydrogen permeation. **Metallurgical Transactions A**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 467–476, 1975. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02658404>

CASTAÑO-RIVERA, Patricia; RAMUNNI, Viviana P.; BRUZZONI, Pablo. Numerical Study of Hydrogen Trapping: Application to an API 5L X60 Steel. **ISRN Materials Science**, [s. l.], v. 2012, p. 1–14, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.5402/2012/945235>

CASTAÑO RIVERA, P.; RAMUNNI, V. P.; BRUZZONI, P. Hydrogen trapping in an API 5L X60 steel. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 54, n. 1, p. 106–118, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.09.008>

CHAPRA, Steven C; CANALE, Raymond P. **Métodos Numéricos para Engenharia**. 5ªed. Porto Alegre: McGraw-Hill, 2011.

CHATEAU, J P; DELAFOSSE, D; MAGNIN, T. Numerical simulations of hydrogen – dislocation interactions in fcc stainless steels . Part I: hydrogen – dislocation interactions in bulk crystals. [s. l.], v. 50, p. 1507–1522, 2002a.

CHATEAU, J P; DELAFOSSE, D; MAGNIN, T. Numerical simulations of hydrogen –

dislocation interactions in fcc stainless steels . Part II : hydrogen effects on crack tip plasticity at a stress corrosion crack. [*s. l.*], v. 50, p. 1523–1538, 2002b.

CHATZIDOUROS, E V *et al.* Effect of hydrogen on fracture toughness properties of a pipeline steel under simulated sour service conditions. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 43, n. 11, p. 5747–5759, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.186>

CHEW, B. A Void Model for Hydrogen Diffusion in Steel. **Metal Science Journal**, [*s. l.*], v. 5, n. 1, p. 195–200, 1971. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/030634571790439531>

CHOO, W.Y.; LEE, J.Y. Thermal Analysis of Trapped Hydrogen in Pure Iron. **Metallurgical Transactions A**, [*s. l.*], v. 13, n. A, p. 135–140, 1982.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. 2^a ed.ed. Bristol, England: [*s. n.*], 1975. ISSN 15288943. Disponível em: <https://doi.org/10.1115/1.3245200>

DAFFT, E G; BOHNENKAMP, K; ENGELL, H J. Investigations of the Hydrogen Evolution Kinetics and Hydrogen Absorption by Iron Electrodes During Cathodic Polarization. **Corrosion Science**, [*s. l.*], v. 19, p. 591–612, 1979.

DANIELSON, Mike J. Use of the Devanathan - Stachurski cell to measure hydrogen permeation in aluminum alloys. **Corrosion Science**, [*s. l.*], v. 44, p. 829–840, 2002.

DEPOVER, T.; EECKHOUT, E. Van Den; VERBEKEN, K. The hydrogen trapping ability of TiC and V4C3 by thermal desorption spectroscopy and permeation experiments. **Procedia Structural Integrity**, [*s. l.*], v. 13, p. 1414–1420, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2018.12.294>

DEPOVER, T; VAN DEN EECKHOUT, E; VERBEKEN, K. Hydrogen induced mechanical degradation in tungsten alloyed steels. **Materials Characterization**, [*s. l.*], v. 136, n. December 2017, p. 84–93, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.12.017>

DEPOVER, T.; VERBEKEN, K. Evaluation of the effect of V4C3 precipitates on the hydrogen induced mechanical degradation in Fe-C-V alloys. **Materials Science and Engineering A**, [*s. l.*], v. 675, p. 299–313, 2016a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.08.053>

DEPOVER, T; VERBEKEN, K. Evaluation of the role of Mo2C in hydrogen induced ductility loss in Q&T F-C-Mo alloys. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 41, p. 14310–14329, 2016b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.176>

DEPOVER, T; VERBEKEN, K. The effect of TiC on the hydrogen induced ductility loss and trapping behavior of Fe-C-Ti alloys. **Corrosion Science**, [s. l.], v. in press, 2016c. Disponível em: <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.07.013>

DEPOVER, T; VERBEKEN, K. Thermal desorption spectroscopy study of the hydrogen trapping ability of W based precipitates in a Q&T matrix. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 43, n. 11, p. 5760–5769, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.184>

DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. **Proceedings of the Royal Society of London**, [s. l.], p. 90–102, 1962.

DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z. The Mechanism of Hydrogen Evolution on Iron in Acid Solutions by Determination of Permeation Rates. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 111, n. 5, p. 619–623, 1964.

DI STEFANO, Davide *et al.* First-principles investigation of hydrogen interaction with TiC precipitates in α -Fe. **Physical Review B**, [s. l.], v. 93, n. 18, p. 1–14, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.184108>

DÍAZ, A. *et al.* Influence of charging conditions on simulated temperature-programmed desorption for hydrogen in metals. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 45, n. 43, p. 23704–23720, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.192>

DREXLER, Andreas *et al.* Critical verification of the Kissinger theory to evaluate thermal desorption spectra. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], n. xxxx, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.171>

DULL, D. L.; NOBE, Ken. Hydrogen trapping in Ferrovac E-iron, mild steel and 4340 steel. **Materials and Corrosion**, [s. l.], v. 33, n. 8, p. 439–448, 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/maco.19820330802>

DWIVEDI, Sandeep Kumar; VISHWAKARMA, Manish. Hydrogen embrittlement in different materials: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 43, n. 46, p. 21603–21616, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.201>

EBIHARA, Ken Ichi *et al.* Modeling of hydrogen thermal desorption profile of pure iron and eutectoid steel. **Tetsu-To-Hagane/Journal of the Iron and Steel Institute of Japan**, [s. l.], v. 94, n. 11, p. 522–531, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.94.522>

EDELSTAHLWERKE, Deutsche. Steels for Oil- and Gas- Exploration Providing special steel solutions. **Company Literature**, [s. l.], 2000.

ENOMOTO, Masato; HIRAKAMI, Daisuke; TARUI, Toshimi. Modeling thermal desorption analysis of hydrogen in steel. **ISIJ International**, [s. l.], v. 46, n. 9, p. 1381–1387, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.46.1381>

ESCOBAR, D Pérez *et al.* Thermal Desorption Spectroscopy Study of the Interaction of Hydrogen with TiC Precipitates. **Metals and Materials International**, [s. l.], v. 19, n. 4, p. 741–748, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12540-013-4013-7>

FADUGBA, S.E.; EDOGBANYA, O.H.; ZELIBE, S.C. Crank Nicolson Method for Solving Parabolic Partial Differential Equations. **International Journal of Applied Mathematics and Modeling**, [s. l.], v. 1, n. 3, p. 8–23, 2015.

FALLAHMOHAMMADI, E. *et al.* Hydrogen diffusion into three metallurgical microstructures of a C-Mn X65 and low alloy F22 sour service steel pipelines. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 39, n. 25, p. 13300–13313, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.122>

FALLAHMOHAMMADI, E.; BOLZONI, F.; LAZZARI, L. Measurement of lattice and apparent diffusion coefficient of hydrogen in X65 and F22 pipeline steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 38, n. 5, p. 2531–2543, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.059>

FERREIRA, P.J.; ROBERTSON, I M; BIRNBAUM, H K. Hydrogen Effects on the Interaction Between Dislocations. **Acta Metallurgica**, [s. l.], v. 46, n. 5, p. 1749–1757, 1998.

FERRISS, D. H.; TURNBULL, A. Analysis of reversible and irreversible hydrogen trapping in metals. **NPL Report DMA(A)154**, [s. l.], p. 1–11, 1988.

FRAPPART, S. *et al.* Hydrogen trapping in martensitic steel investigated using electrochemical permeation and thermal desorption spectroscopy. **Scripta Materialia**, [s. l.], v. 65, n. 10, p. 859–862, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.07.042>

FRAPPART, S *et al.* Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe – C – Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test. **Journal of Physical and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 71, n. 10, p. 1467–1479, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2010.07.017>

GANGLOFF, Richard P. Crack Tip Modeling of Hydrogen Environment Embrittlement: Application to Fracture Mechanics Life Prediction. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 103, p. 157–166, 1988.

GARCIA, D. C.S. *et al.* Influence of microstructure in the hydrogen permeation in martensitic-ferritic stainless steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 40, n. 47, p. 17102–17109, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.102>

GENNERO DE CHIALVO, M.R.; CHIALVO, A.C. Hydrogen diffusion effects on the kinetics of the hydrogen electrode reaction. Part I. Theoretical aspects. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 6, p. 4009–4017, 2004.

GOVINDAN NAMBOODHIRI, T. K.; NANIS, Leonard. Concentration dependence of hydrogen diffusion in Armco iron. **Acta Metallurgica**, [s. l.], v. 21, n. 5, p. 663–672, 1973. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90075-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90075-8)

GRIFFITHS, A. J. Implications of Hydrogen Uptake and Transport for Corrosion Fatigue Crack Growth. **PhD Thesis, University of London - Imperial College/National Physical Laboratory**, [s. l.], p. 1–197, 1997.

GRIFFITHS, A. J.; HUTCHINGS, R. B.; TURNBULL, A. Validation of the role of bulk charging of hydrogen in the corrosion fatigue cracking of a low alloy steel. **Scripta Metallurgica et Materiala**, [s. l.], v. 29, n. 5, p. 623–626, 1993. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(93\)90407-J](https://doi.org/10.1016/0956-716X(93)90407-J)

GRIFFITHS, A. J.; TURNBULL, A. On the Effective Diffusivity of Hydrogen in Low Alloy Steels. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 37, n. 11, p. 1879–1881, 1995.

HAIDER, Christian. Electrodes in Potentiometry. **Metrohm**, [s. l.], p. 1–28, 2004.

HAYYAKBARY, Farideh *et al.* An improved X-ray diffraction analysis method to characterize dislocation density in lath martensitic structures. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 639, p. 208–218, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.05.003>

HARA, Takuya. Stable charging conditions for low hydrogen concentrations in steels. **ISIJ International**, [s. l.], v. 52, n. 2, p. 286–291, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.286>

HAYASHI, Y.; SHU, W.M. Hydrogen Trapping in Fe-Ti Alloys. **Materials Transactions, JIM**, [s. l.], v. 34, n. 6, p. 483–488, 1993.

HIRTH, John P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. **Metallurgical Transactions A**, [s. l.], v. 11, n. 6, p. 861–890, 1980. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02654700>

HURLEY, Caitlin *et al.* Numerical modeling of thermal desorption mass spectroscopy (TDS) for the study of hydrogen diffusion and trapping interactions in metals. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 40, n. 8, p. 3402–3414, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.001>

HUSBY, Hans *et al.* Effect of nickel on hydrogen permeation in ferritic/pearlitic low alloy steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 43, n. 7, p. 3845–3861, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.174>

HUTCHINGS, R. B.; FERRISS, D. H.; TURNBULL, A. Ratio of Specimen Thickness to Detection Area for Reliable Hydrogen Permeation Measurement. **National Physical Laboratory**, [s. l.], p. 1–7, 1993.

HUTCHINGS, R.B.; TURNBULL, A. Effect of charging environment on hydrogen permeation in low alloy steels. *In:* , 1993. **Anais [...]**. [S. l.: s. n.], 1993. p. 1552.

IINO, M. A more generalized analysis of hydrogen trapping. **Acta Metallurgica**, [s. l.], v. 30, n. 2, p. 367–375, 1982a. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(82\)90216-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(82)90216-4)

IINO, M. Analysis of irreversible hydrogen trapping. **Acta Metallurgica**, [s. l.], v. 30, n. 2, p. 377–383, 1982b. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(82\)90217-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(82)90217-6)

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. BS EN ISO 13628-1:2005 - Petroleum and natural gas industries - Design and operation of subsea production systems Part 1: General requirements and recommendations. [s. l.], v. 3, n. A1:2010, 2010.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. BS EN ISO 3690:2012 - Welding and allied processes - Determination of hydrogen content in arc weld metal. [s. l.], p. 1–32, 2012a.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. BS ISO 7539-11:2013 - Corrosion of metals and alloys. Stress corrosion testing. Part 11: guidelines for testing the resistance of metals and alloys to hydrogen embrittlement and hydrogen-assisted cracking. [s. l.], 2013a.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 15589:2012 -

Petroleum , petrochemical and natural gas industries - Cathodic protection of pipeline transportation systems - Part 2: Offshore pipelines. [s. l.], p. 1–66, 2012b.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 17081:2013 - Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique. [s. l.], p. 1–20, 2013b.

JEBARAJ, Josiah J M; MORRISON, David J; SUNI, Ian I. Hydrogen diffusion coefficients through Inconel 718 in different metallurgical conditions. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 80, p. 517–522, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.002>

JOHNSON, William H. On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids. **Proceedings of the Royal Society of London**, [s. l.], v. 23, p. 168–179, 1874. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rspl.1874.0024>

KANEKO, K. *et al.* Characterization of carbides at different boundaries of 9Cr-steel. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 374, n. 1–2, p. 82–89, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.12.065>

KAWAKAMI, Kazuto; MATSUMIYA, Tooru. Ab-initio Investigation of Hydrogen Trap State by Cementite in bcc-Fe. **ISIJ International**, [s. l.], v. 53, n. 4, p. 709–713, 2013.

KAWAKAMI, Kazuto; MATSUMIYA, Tooru. Numerical Analysis of Hydrogen Trap State by TiC and V₄C₃ in bcc-Fe. [s. l.], v. 52, n. 9, p. 1693–1697, 2012.

KHOLTOBINA, Anastasiia S *et al.* Hydrogen Trapping in bcc Iron. **Materials**, [s. l.], v. 13, n. 2288, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13102288>

KIEFER, J. H. Effects of moisture contamination and welding parameters on diffusible hydrogen. **Welding Journal (Miami, Fla)**, [s. l.], v. 75, n. 5, p. 155-s, 1996.

KIM, J.S. *et al.* Microstructural influences on hydrogen delayed fracture of high strength steels. **Materials Science & Engineering A**, [s. l.], v. 505, p. 105–110, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.11.040>

KIM, C D.; LOGINOW, A. W. **Techniques for Investigating Hydrogen-Induced Cracking of Steels With High Yield Strength**. [S. l.: s. n.], 1968. Disponível em: <https://doi.org/10.5006/0010-9312-24.10.313>

KIM, S. J. *et al.* Determination of Hydrogen Diffusion Parameters of Ferritic Steel from

Electrochemical Permeation Measurement under Tensile Loads. **Journal of the Electrochemical Society**, [s. l.], v. 161, n. 12, p. E173–E181, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/2.1021412jes>

KIRCHHEIM, Reiner. Bulk Diffusion-Controlled Thermal Desorption Spectroscopy with Examples for Hydrogen in Iron. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, [s. l.], v. 47, n. 2, p. 672–696, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11661-015-3236-2>

KIRCHHEIM, Reiner. Changing the interfacial composition of carbide precipitates in metals and its effect on hydrogen trapping. **Scripta Materialia**, [s. l.], v. 160, p. 62–65, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.09.043>

KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in Differential Thermal Analysis. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 29, n. 11, p. 1702–1706, 1957.

KIUCHI, K.; MCLELLAN, R. B. The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron. **Acta Metallurgica**, [s. l.], v. 31, n. 7, p. 961–984, 1983. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(83\)90192-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(83)90192-X)

KONVALINKA, J.A.; SCHOLTEN, J.J.F. Sorption and Temperature-Programmed Desorption of Hydrogen from Palladium and from Palladium on Activated Carbon. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 48, p. 374–385, 1977.

KOYAMA, Motomichi *et al.* Recent progress in microstructural hydrogen mapping in steels : quantification , kinetic analysis , and multi-scale characterisation. [s. l.], v. 33, n. 13, p. 1481–1496, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/02670836.2017.1299276>

KRAUSS, G. **Steels: heat treatment and processing principles**. [S. l.]: ASM International, 1990.

KRAUSS, G. Tempering of Lath Martensite in Low and Medium Carbon Steels: Assessment and Challenges. **Steel Research International**, [s. l.], v. 88, n. 10, p. 1–18, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/srin.201700038>

KROM, A.H.M.; KOERS, R.W.J.; BAKKER, A. Hydrogen transport near a blunting crack tip. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, [s. l.], v. 47, n. 4, p. 971–992, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(98\)00064-7](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(98)00064-7)

L.S. DARKEN R.P. SMITH. Behaviour of Hydrogen in Steel During and After Immersion in

Acid. **Corrosion**, [s. l.], v. 5, p. 1–16, 1948. Disponível em: <https://doi.org/10.5006/0010-9312-5.1.1>

LATROBE SPECIALTY STEEL, Co. LESCALLOY® 4330+V VAC-ARC® Data Sheet. **Company Literature**, [s. l.], 2007.

LAUREYS, A. *et al.* The role of titanium and vanadium based precipitates on hydrogen induced degradation of ferritic materials. **Materials Characterization**, [s. l.], v. 144, n. June, p. 22–34, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.06.030>

LEBLOND, J. B.; DUBOIS, D. A general mathematical description of hydrogen diffusion in steels-I. Derivation of diffusion equations from boltzmann-type transport equations. **Acta Metallurgica**, [s. l.], v. 31, n. 10, p. 1459–1469, 1983a. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(83\)90142-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(83)90142-6)

LEBLOND, J. B.; DUBOIS, D. A general mathematical description of hydrogen diffusion in steels-II. Numerical study of permeation and determination of trapping parameters. **Acta Metallurgica**, [s. l.], v. 31, n. 10, p. 1471–1478, 1983b. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(83\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(83)90143-8)

LEE, H G; LEE, J.Y. Hydrogen Trapping by TiC Particles in Iron. **Acta Metallurgica**, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 131–136, 1984.

LEE, Junmo *et al.* Effects of vanadium carbides on hydrogen embrittlement of tempered martensitic steel. **Metals and Materials International**, [s. l.], v. 22, n. 3, p. 364–372, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12540-016-5631-7>

LEE, Woei Shyan; SU, Tzay Tian. Mechanical properties and microstructural features of AISI 4340 high-strength alloy steel under quenched and tempered conditions. **Journal of Materials Processing Technology**, [s. l.], v. 87, n. 1–3, p. 198–206, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(98\)00351-3](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(98)00351-3)

LI, Daoming; GANGLOFF, Richard P; SCULLY, John R. Hydrogen Trap States in Ultrahigh-Strength AERMET 100 Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, [s. l.], v. 35, n. A, p. 849–864, 2004.

LI, L. *et al.* Effect of vanadium content on hydrogen diffusion behaviors and hydrogen induced ductility loss of X80 pipeline steel. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 742, n. September 2018, p. 712–721, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.09.048>

- LI, Longfei *et al.* Effects of vanadium precipitates on hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking resistance in X80 pipeline steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 43, n. 36, p. 17353–17363, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.110>
- LI, Yang *et al.* Hydrogen absorption behavior of 1500 MPa-grade high strength steel 42CrMoVNb. **Jinshu Xuebao/Acta Metallurgica Sinica**, [s. l.], v. 47, n. 4, p. 423–428, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.3724/SP.J.1037.2010.00537>
- LIBERTY SPECIALITY STEELS, Inc. Oil & Gas - Engineered for extreme environments. **Company Literature**, [s. l.], p. 1–15, 2019.
- LYNCH, J.F.; FLANAGAN, T.B. An Investigation of the Dynamic Equilibrium between Chemisorbed and Absorbed Hydrogen in the Palladium/Hydrogen System. **The Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 77, n. 22, p. 2628–2634, 1973.
- LYNCH, S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. **Corrosion Reviews**, [s. l.], v. 30, p. 105–123, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/correv-2012-0502>
- LYNCH, S P. Comments on “ A unified model of environment-assisted cracking ”. **Scripta Materialia**, [s. l.], v. 61, n. 3, p. 331–334, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.02.031>
- LYNCH, S P. Metallographic Contributions to Understanding Mechanisms of Environmentally Assisted Cracking. **Metallography**, [s. l.], v. 23, p. 147–171, 1989.
- MANOLATOS, P. *et al.* The Electrochemical Permeation of Hydrogen in Steels Without Palladium Coating. Part I: Interpretation Difficulties. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 37, n. 11, p. 1773–1783, 1995.
- MANOLATOS, P; JEROME, M. A Thin Palladium Coating on Iron for Hydrogen Permeation Studies. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 41, n. 3, p. 359–365, 1996.
- MANOLATOS, P.; JEROME, M.; GALLAND, J. Necessity of a Palladium Coating to Ensure Hydrogen Oxidation During Electrochemical Permeation Measurements on Iron. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 40, n. 7, p. 867–871, 1995.
- MARCUS, P.; PROTOPOPOFF, E. Surface Effects on Hydrogen Entry into Metals. *In: CORROSION MECHANISMS IN THEORY AND PRACTICE*. 1a. ed. USA: [s. n.], 2002. p. 53–96.

MATSUI, H; KIMURA, H; MORIYA, S. The Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of High Purity Iron I . Softening and Hardening of High Purity Iron b y Hydrogen Charging during Tensile Deformation. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 40, p. 207–216, 1979.

MATSUMOTO, Y. *et al.* Hydrogen Embrittlement and Hydrogen-Enhanced Strain-Induced Vacancies in α -Iron. *In:* , 2017. **TMS 2017 146th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings**. [S. l.: s. n.], 2017. p. 297–303. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-51493-2>

MCNABB, A.; FOSTER, P.K. A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels. **Trans. Met. Soc. AIME**, [s. l.], v. 227, p. 618–627, 1963.

MOHTADI-BONAB, M. A. *et al.* The mechanism of failure by hydrogen induced cracking in an acidic environment for API 5L X70 pipeline steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 40, n. 2, p. 1096–1107, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.057>

NACE. Standard Test Method Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking. **NACE TM0284-2003**, [s. l.], n. 21215, p. 1–12, 2003.

NAGUMO, Michihiko. **Fundamentals of hydrogen embrittlement**. [S. l.]: Springer, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-981-10-0161-1>

NANIS, Leonard; GOVINDAN NAMBOODHIRI, T. K. Mathematics of the Electrochemical Extraction of Hydrogen from Iron. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 119, n. 6, p. 691, 1972. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.2404296>

NOLAN, D.; PITRUN, M. Diffusible hydrogen testing in Australia. **Welding Research Abroad**, [s. l.], v. 51, n. 2, p. 45–51, 2005.

NOVAK, P. *et al.* A statistical, physical-based, micro-mechanical model of hydrogen-induced intergranular fracture in steel. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, [s. l.], v. 58, n. 2, p. 206–226, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2009.10.005>

OHORI, M. *et al.* Changes in the substructure of tempered martensitic steel during the application of cyclic elastic stress in the presence of hydrogen. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 461, n. 1, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/461/1/012062>

ONO, K; MESHII, M. Hydrogen Detrapping from Grain Boundaries and Dislocations in High Purity Iron. **Acta Metallurgica**, [s. l.], v. 40, n. 6, p. 1357–1364, 1992.

OOI, S. W. *et al.* Designing steel to resist hydrogen embrittlement Part 2—precipitate characterisation. **Materials Science and Technology (United Kingdom)**, [s. l.], v. 34, n. 14, p. 1747–1758, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/02670836.2018.1496536>

ORIANI, R A. A Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels. **Berichtc der Bunsen-Gesellschaft**, [s. l.], v. 76, n. 8, p. 848–857, 1972.

ORIANI, R. A. **Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking**. Houston, Texas: [s. n.], 1969.

ORIANI, R. A. Hydrogen - the Versatile Embrittler. **Corrosion**, [s. l.], v. 43, n. 7, p. 390–397, 1987.

ORIANI, R A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. **Acta Metallurgica**, [s. l.], v. 18, p. 147–157, 1970.

ORIANI, R A; JOSEPHIC, P H. Equilibrium Aspects of Hydrogen-Induced Cracking of Steels. **Acta Metallurgica**, [s. l.], v. 22, p. 1065–1074, 1974.

OZDIRIK, Berk *et al.* Comparison of electrochemical and thermal evaluation of hydrogen uptake in steel alloys having different microstructures. **Journal of the Electrochemical Society**, [s. l.], v. 165, n. 11, p. C787–C793, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/2.0891811jes>

OZDIRIK, Berk *et al.* Development of an Electrochemical Procedure for Monitoring Hydrogen Sorption/Desorption in Steel. **Journal of the Electrochemical Society**, [s. l.], v. 164, n. 13, p. C747–C757, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/2.0521713jes>

PADHY, G. K. *et al.* Effect of preheat and post-heating on diffusible hydrogen content of welds. **Science and Technology of Welding and Joining**, [s. l.], v. 17, n. 5, p. 408–413, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/1362171812Y.0000000023>

PADHY, G. K. *et al.* Influence of temperature and alloying on the apparent diffusivity of hydrogen in high strength steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 40, n. 20, p. 6714–6725, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.153>

PADHY, G. K.; RAMASUBBU, V.; ALBERT, S. K. Rapid Determination of Diffusible

Hydrogen in Steel Welds Using a Modified Gas Chromatography Facility. **Journal of Testing and Evaluation**, [s. l.], v. 43, n. 1, p. 20130077, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/jte20130077>

PADMANABHAN, R.; WOOD, W. E. Microstructural analysis of a multistage heat-treated ultrahigh strength low alloy steel. **Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 66, n. 2, p. 125–143, 1984. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(84\)90175-7](https://doi.org/10.1016/0025-5416(84)90175-7)

PÉREZ ESCOBAR, D. *et al.* Evaluation of Hydrogen Trapping in High Strength Steels by Thermal Desorption Spectroscopy. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. A 551, p. 50–58, 2012.

PÉREZ ESCOBAR, D *et al.* Influence of experimental parameters on thermal desorption spectroscopy measurements during evaluation of hydrogen trapping. **Journal of Nuclear Materials**, [s. l.], v. 450, n. 450, p. 32–41, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.006>

PETROBRAS, S.A. Especificação técnica ET-3000.00-1500-251-PAZ-001: Fixadores em Aço de Alta Resistência para Utilização Submarina. **Company Literature**, [s. l.], v. Rev. A, p. 1–11, 2010.

PRESSOUYRE, Gm; BERNSTEIN, Im. A quantitative analysis of hydrogen trapping. **Metallurgical transactions A**, [s. l.], v. 9A, n. November, p. 1571–1580, 1978. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02661939>

PRESSOUYRE, G M. A Classification of Hydrogen Traps in Steel. **Metallurgical Transactions A**, [s. l.], v. 10, n. A, p. 1571–1573, 1979.

PUMPHREY, P.H. On the Bouyndary Conditions for Hydrogen Permeation Through Cathodically Charged Iron and Mild Steel. **Scripta Metallurgica**, [s. l.], v. 14, p. 695–701, 1980.

QUAINO, P. M.; CHARACTERISTICS, A General; CHIALVO, A.C. Hydrogen diffusion effects on the kinetics of the hydrogen electrode reaction. Part II. Evaluation of kinetic parameters. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 6, p. 4450–4455, 2004.

RAINA, A.; DESHPANDE, V. S.; FLECK, N. A. Analysis of thermal desorption of hydrogen in metallic alloys. **Acta Materialia**, [s. l.], v. 144, p. 777–785, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.011>

RAMASUBRAMANIAM, A.; ITAKURA, M.; CARTER, E.A. Interatomic potentials for hydrogen in alpha-iron based on density functional theory. **Physical Review B**, [s. l.], v. 79, n. 174101, p. 1–13, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.174101>

RAMJAUN, T. I. *et al.* Designing steel to resist hydrogen embrittlement: Part 1–trapping capacity. **Materials Science and Technology (United Kingdom)**, [s. l.], v. 34, n. 14, p. 1737–1746, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/02670836.2018.1475919>

RESTREPO, Sebastián Echeverri *et al.* Density functional theory calculations of iron - vanadium carbide interfaces and the effect of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 45, p. 2382–2389, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.102>

ROBERTSON, I. M. Electron Microscope Study of the Microstructure of BIS 812 EMA Submarine Hull Steel. **MRL Technical Report**, [s. l.], v. MRL-TR-91-, p. 1–52, 1993.

SAKAMOTO, Yoshiichi; HANADA, U-ichi. Effect of Heat Treated Structure on Diffusion of Hydrogen in Martensitic Type 403 Stainless Steel. **Trans Jpn Inst Met**, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 466–470, 1977.

SAKAMOTO, Yoshiichi; MANTANI, Tadashi. Effect of Quenching and Tempering on Diffusion of Hydrogen in Carbon Steel. **Trans Jpn Inst Met**, [s. l.], v. 17, n. 11, p. 743–748, 1976. Disponível em: <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.17.743>

SALMI, S *et al.* Hydrogen determination in 22MnB5 steel grade by use of carrier gas hot extraction technique. **Weld World**, [s. l.], v. 59, p. 137–144, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40194-014-0186-z>

SANTOS, Jhuly Gleice Nascimento dos. **Efeito da deformação elástica na absorção de hidrogênio dos aços inoxidáveis superdúplex sob proteção catódica**. 182 f. 2019. - Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul., [s. l.], 2019.

SHINAGAWA, Tatsuya; GARCIA-ESPARZA, Angel T; TAKANABE, Kazuhiro. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. **Nature Publishing Group**, [s. l.], n. May, p. 1–21, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep13801>

SI, Tingzhi *et al.* Effect of microstructure on hydrogen permeation in EA4T and 30CrNiMoV12 railway axle steels. **Metals**, [s. l.], v. 9, n. 2, 2019. Disponível em:

<https://doi.org/10.3390/met9020164>

SIMONI, L. *et al.* An integrated experimental and modeling approach to determine hydrogen diffusion and trapping in a high-strength steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 46, n. 50, p. 25738–25751, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.079>

SIMONI, L. *et al.* The influence of calcareous deposits on hydrogen uptake and embrittlement of API 5CT P110 steel. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 118, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.02.007>

SMITH, E. An Investigation of Secondary Hardening of a 1% Vanadium - 0.2% Carbon Steel. **Acta Metallurgica**, [s. l.], v. 14, p. 583–593, 1966.

SMITH, G.D. **Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods**. 3^aed. USA: Clarendon Press - Oxford, 1985.

SOFRONIS, Petros; MCMEEKING, R M. Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, [s. l.], v. 37, n. 3, p. 317–350, 1989. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(89\)90002-1](https://doi.org/10.1016/0022-5096(89)90002-1)

SONG, Eun Ju; SUH, Dong Woo; BHADSHIA, H. K.D.H. Theory for hydrogen desorption in ferritic steel. **Computational Materials Science**, [s. l.], v. 79, p. 36–44, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.06.008>

SPEICH, G.R. Tempering of low carbon martensite. **Trans. Met. Soc. AIME**, [s. l.], v. 245, p. 2553, 1969.

SPENCER, G L; DUQUETTE, D J. The Role of Vanadium Carbide Traps in Reducing the Hydrogen Embrittlement Susceptibility of High Strength Alloy Steels. **US Army Armament Research**, [s. l.], p. 1–17, 1998.

SVOBODA, J.; FISCHER, F. D. Modelling for hydrogen diffusion in metals with traps revisited. **Acta Materialia**, [s. l.], v. 60, n. 3, p. 1211–1220, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.11.025>

TAKAHASHI, Jun; KAWAKAMI, Kazuto; KOBAYASHI, Yukiko. Origin of hydrogen trapping site in vanadium carbide precipitation strengthening steel. **Acta Materialia**, [s. l.], v. 153, p. 193–204, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.05.003>

TAKAI, Kenichi *et al.* **Hydrogen trapping characteristics of cold-drawn pure iron and eutectoid steel evaluated by thermal desorption spectrometry.** [*S. l.: s. n.*], 1998. Disponível em: https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.62.3_267

TAKAI, Kenichi; WATANUKI, Ryu. Hydrogen in Trapping States Innocuous to Environmental Degradation of High-strength Steels. **ISIJ International**, [*s. l.*], v. 43, n. 4, p. 520–526, 2003.

TAKEBAYASHI, Shigeto *et al.* Comparison of the Dislocation Density in Martensitic Steels Evaluated by Some X-ray Diffraction Methods. [*s. l.*], v. 50, n. 6, p. 875–882, 2010.

TANINO, M.; NISHIDA, T. On the Secondary Hardening on Tempering in Vanadium Steels. **Trans Jpn Inst Met**, [*s. l.*], v. 9, p. 103–110, 1968.

TAPIA-BASTIDAS, C. V.; ATRENS, A.; GRAY, E. Mac A. Thermal desorption spectrometer for measuring ppm concentrations of trapped hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 43, n. 15, p. 7600–7617, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.161>

TROIANO, Alexander R. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals: (1959 Edward De Mille Campbell Memorial Lecture). **Metallography, Microstructure, and Analysis**, [*s. l.*], v. 5, n. 6, p. 557–569, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13632-016-0319-4>

TURNBULL, A. Hydrogen diffusion and trapping in metals. *In*: GANGLOFF, RP; SOMERDAY, BP (org.). **Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies**. [*S. l.*]: Woodhead Publishing, 2012.

TURNBULL, A. Perspectives on hydrogen uptake, diffusion and trapping. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 40, n. 47, p. 16961–16970, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.147>

TURNBULL, A.; CARROLL, M. W.; FERRISS, D. H. Analysis of hydrogen diffusion and trapping in a 13% chromium martensitic stainless steel. **Acta Metallurgica**, [*s. l.*], v. 37, n. 7, p. 2039–2046, 1989. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90089-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90089-8)

TURNBULL, A.; HUTCHINGS, R. B.; FERRISS, D. H. Modelling of thermal desorption of hydrogen from metals. **Materials Science and Engineering A**, [*s. l.*], v. 238, n. 2, p. 317–328, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00426-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00426-7)

TURNBULL, A.; SAENZ DE SANTA MARIA, M.; THOMAS, N. D. The effect of H₂S concentration and pH on hydrogen permeation in AISI 410 stainless steel in 5% NaCl. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 29, n. 1, p. 89–104, 1989.

UNGÁR, T.; BORBÉLY, A. The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 69, n. 21, p. 3173–3175, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.117951>

VAN DEN EECKHOUT, E.; DEPOVER, T.; VERBEKEN, K. The effect of microstructural characteristics on the hydrogen permeation transient in quenched and tempered martensitic alloys. **Metals**, [s. l.], v. 8, n. 10, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/met8100779>

VECCHI, Lorenzo *et al.* Modelling of hydrogen permeation experiments in iron alloys: Characterization of the accessible parameters - Part I - The entry side. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 262, p. 57–65, 2018a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.172>

VECCHI, Lorenzo *et al.* Modelling of hydrogen permeation experiments in iron alloys: Characterization of the accessible parameters - Part II - The exit side. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 262, p. 153–161, 2018b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.173>

VENEZUELA, Jeffrey. **The Influence of Hydrogen on MS980 , MS1180 , MS1300 and MS1500 Martensitic Advanced High Strength Steels Used for Automotive Applications**. 373 f. 2017. - Tese de Doutorado - The University of Queensland, [s. l.], 2017.

VERBEKEN, K. Analysing hydrogen in metals: bulk thermal desorption spectroscopy (TDS) methods. *In*: GASEOUS HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF MATERIALS IN ENERGY TECHNOLOGIES. [S. l.: s. n.], 2012. p. 27–55.

WALLAERT, E *et al.* Thermal Desorption Spectroscopy Evaluation of the Hydrogen- Trapping Capacity of NbC and NbN Precipitates. **Metallurgical and Materials Transactions A**, [s. l.], v. 45A, p. 2412–2420, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11661-013-2181-1>

WANG, Maoqiu; AKIYAMA, Eiji; TSUZAKI, Kaneaki. Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 49, n. 11, p. 4081–4097, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.038>

WEI, F. G.; HARA, T.; TSUZAKI, K. Precise determination of the activation energy for desorption of hydrogen in two Ti-added steels by a single thermal-desorption spectrum. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials**

Processing Science, [s. l.], v. 35, n. 3, p. 587–597, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11663-004-0057-x>

WEI, F G; TSUZAKI, K. Hydrogen Absorption of Incoherent TiC Particles in Iron from Environment at High Temperatures. **Metallurgical and Materials Transactions A**, [s. l.], v. 35, n. A, p. 3155–3163, 2004.

WEI, F.G.; TSUZAKI, K. Hydrogen trapping phenomena in martensitic steels. **Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies**, [s. l.], p. 493–525, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9780857093899.3.493>. Acesso em: 13 maio 2019.

WEI, F. G.; TSUZAKI, K. Response of hydrogen trapping capability to microstructural change in tempered Fe-0.2C martensite. **Scripta Materialia**, [s. l.], v. 52, n. 6, p. 467–472, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.11.008>

WEST YORKSHIRE STEEL. AISI 4330V Alloy Steel datasheet. **West Yorkshire Steel**, [s. l.], 2020.

WOODHEAD, J. H. The Physical Metallurgy of Vanadium Steels. [s. l.], p. 3–10, 1979.

YAMAGUCHI, Tamaki; NAGUMO, Michihiko. Simulation of hydrogen thermal desorption under reversible trapping by lattice defects. **ISIJ International**, [s. l.], v. 43, n. 4, p. 514–519, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.43.514>

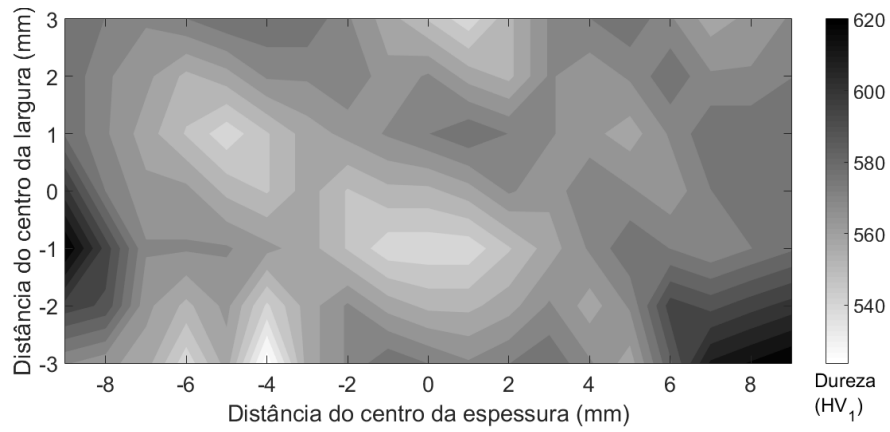
YAMASAKI, S.; BHADESHIA, H. K.D.H. M₄C₃ precipitation in Fe-C-Mo-V steels and relationship to hydrogen trapping. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, [s. l.], v. 462, n. 2072, p. 2315–2330, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rspa.2006.1688>

ZAKROCZYMSKI, T. Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 51, n. 11, p. 2261–2266, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.151>

ZHAO, Haoyang; WANG, Pei; LI, Jinxu. Effect of vanadium content on hydrogen embrittlement of 1400 MPa grade high strength bolt steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.060>

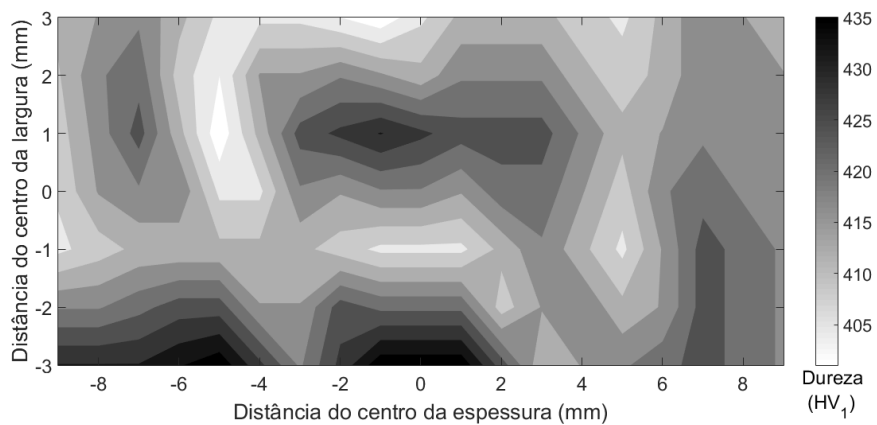
APÊNDICE A – MAPAS DE MICRODUREZA

Figura A.1: Mapa de microdureza para a condição As-Q.



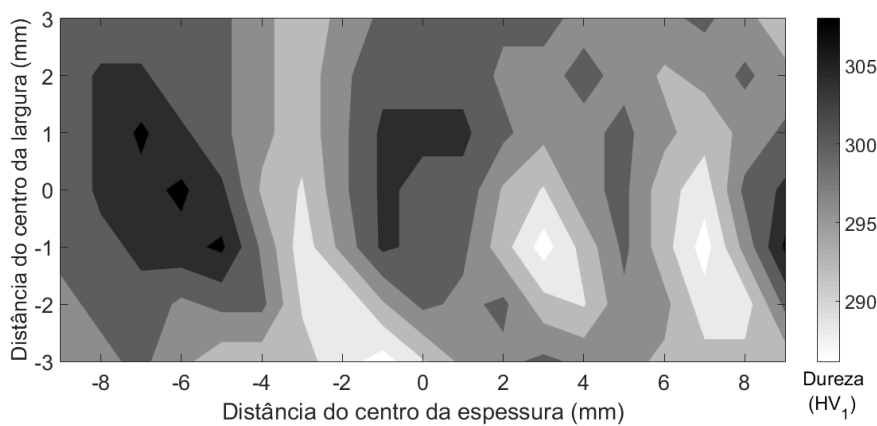
Fonte: O autor (2021).

Figura A.2: Mapa de microdureza para a condição Q&T @ 540 °C.



Fonte: O autor (2021).

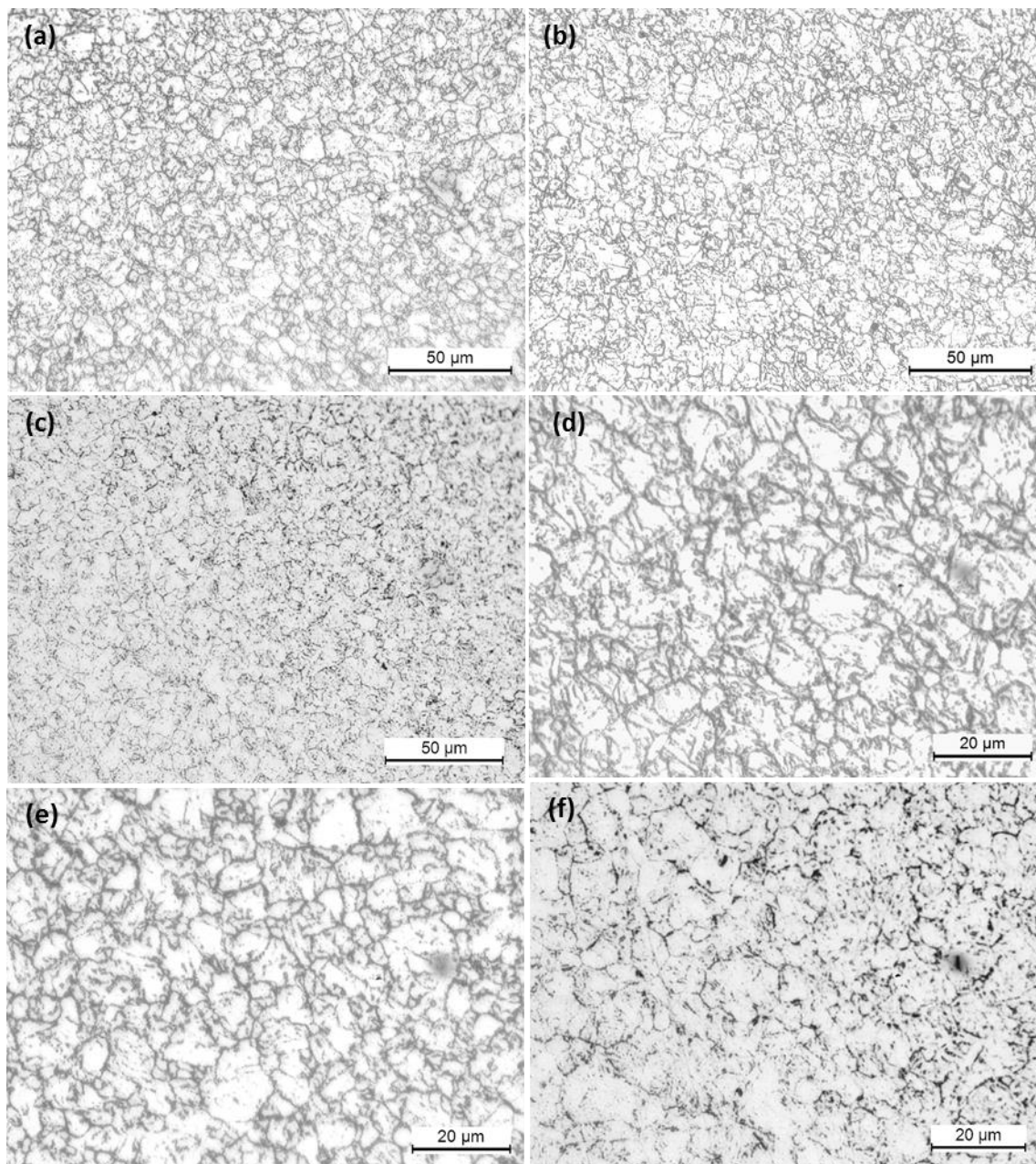
Figura A.3: Mapa de microdureza para a condição Q&T @ 660 °C.



Fonte: O autor (2021).

APÊNDICE B – TAMANHO DE GRÃO AUSTENÍTICO PRÉVIO

Figura B.1: Imagens utilizadas para determinação do tamanho de grão austenítico prévio: (a,b,c) Aumento nominal de 500x; (d,e,f) Aumento nominal de 1000x.



Fonte: O autor (2021).

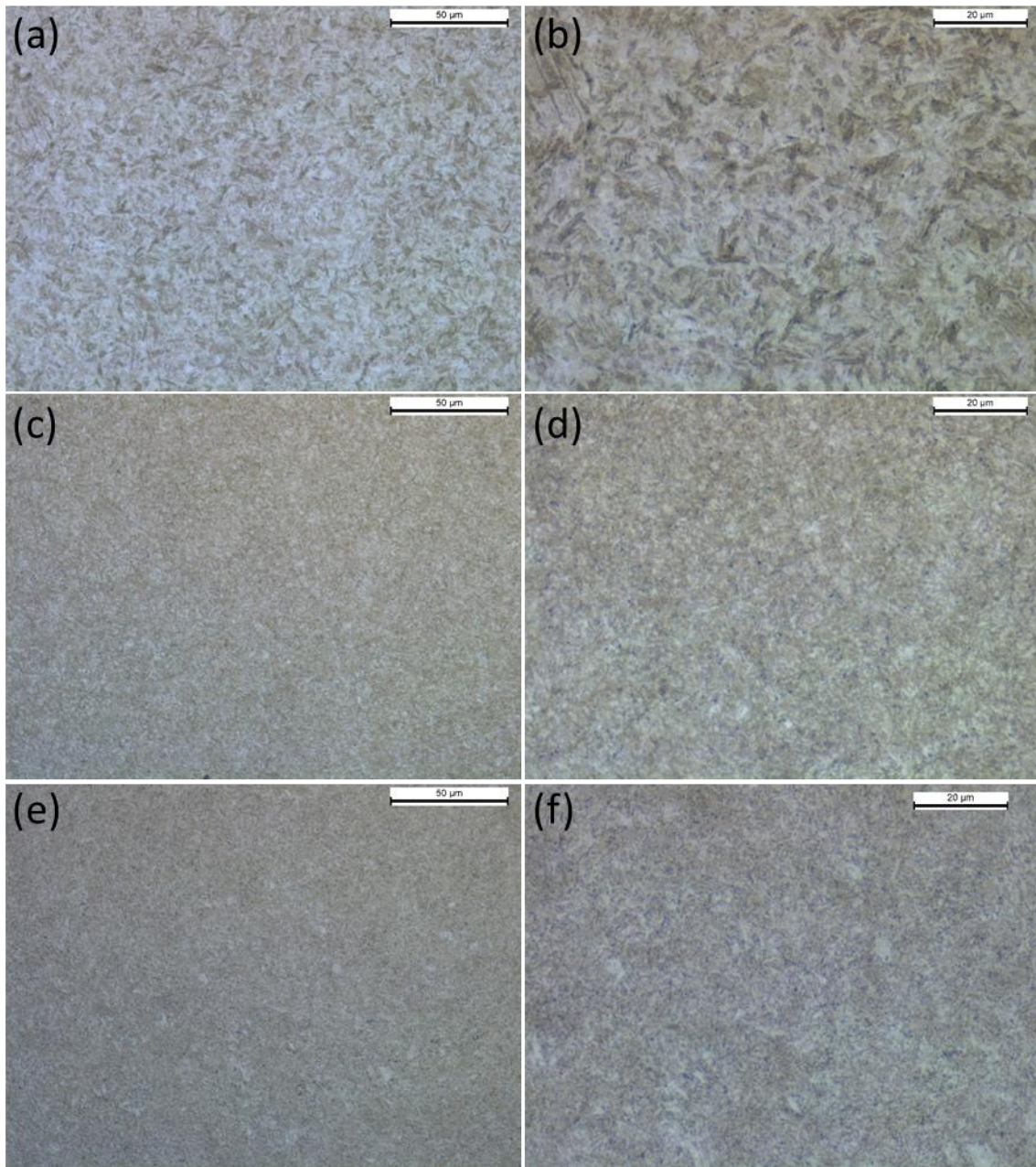
Tabela B.1: Dados obtidos a partir das imagens da Figura B.1 para cálculo do tamanho de grão austenítico prévio.

Comprimento da reta [μm]	Nº Interceptos	Nº Cordas	Soma dos Comprimentos [μm]	Soma das Cordas	Tamanho médio [μm]	ASTM G
115,05	22	21				
110,24	26	25				
98,56	23	22	406,74	82	4,96	12,02
82,88	15	14				
100,58	19	18				
109,12	24	23	391,23	71	5,51	11,72
85,27	17	16				
96,26	15	14				
117,78	24	23				
94,34	24	23	482,17	97	4,97	12,02
95,49	21	20				
174,56	32	31				
190,13	34	33				
171,25	30	29	764,35	123	6,21	11,37
195,25	29	28				
207,72	34	33				
200,37	29	28				
172,74	30	29	682,07	111	6,14	11,40
129,76	22	21				
179,20	34	33				
170,54	32	31				
192,52	30	29	735,33	118	6,23	11,36
191,14	31	30				
181,13	29	28				
Média					5,7	11,7
Desvio Padrão					0,6	0,3

Fonte: O autor (2021).

APÊNDICE C – IMAGENS ADICIONAIS OBTIDAS POR MO

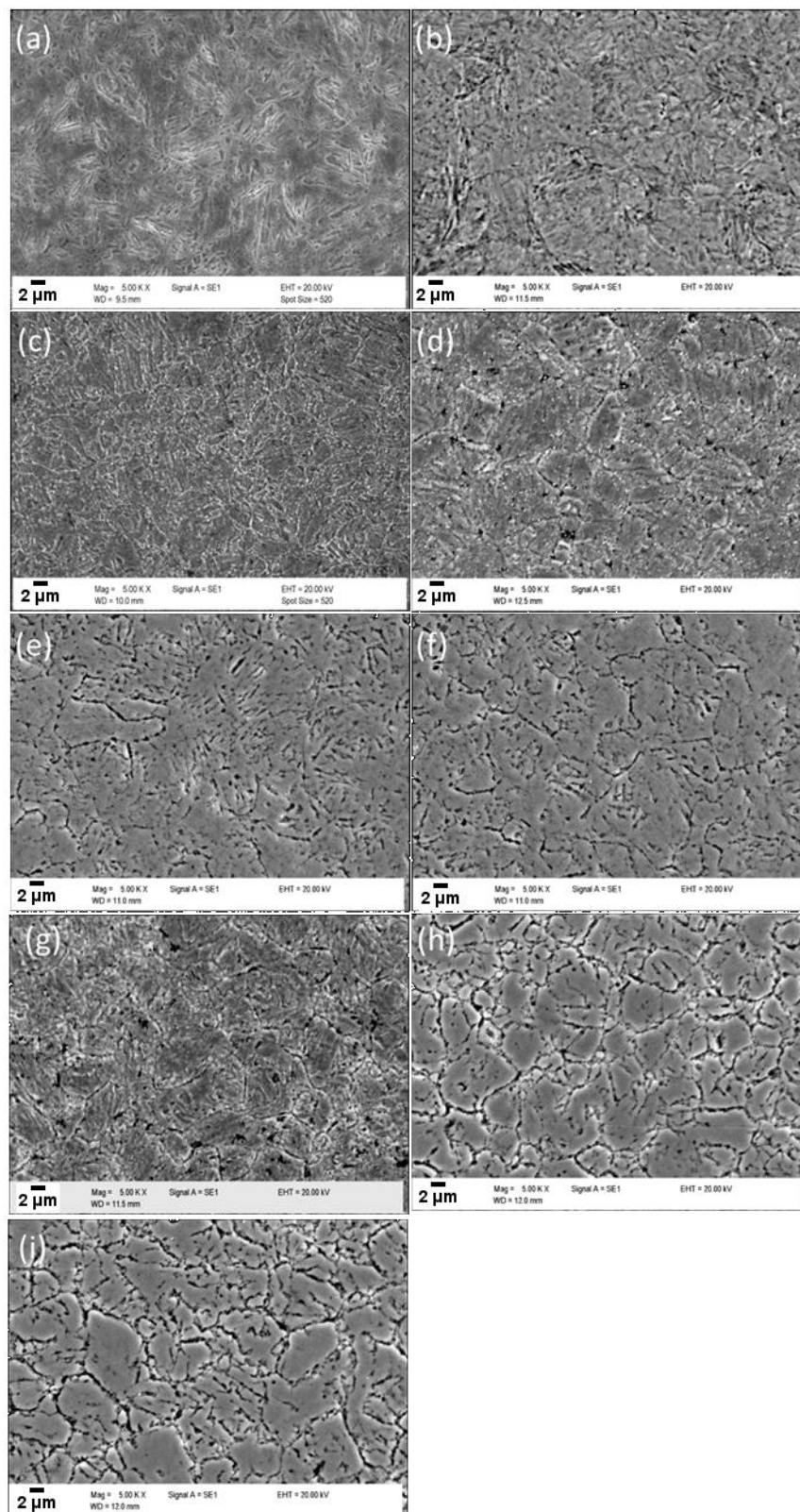
Figura C.1: Imagens adicionais obtidas por MO para a condição: (a,b) As-Q;
(c,d) Q&T @ 540 °C; (e,f) Q&T @ 660°C.



Fonte: O autor (2021).

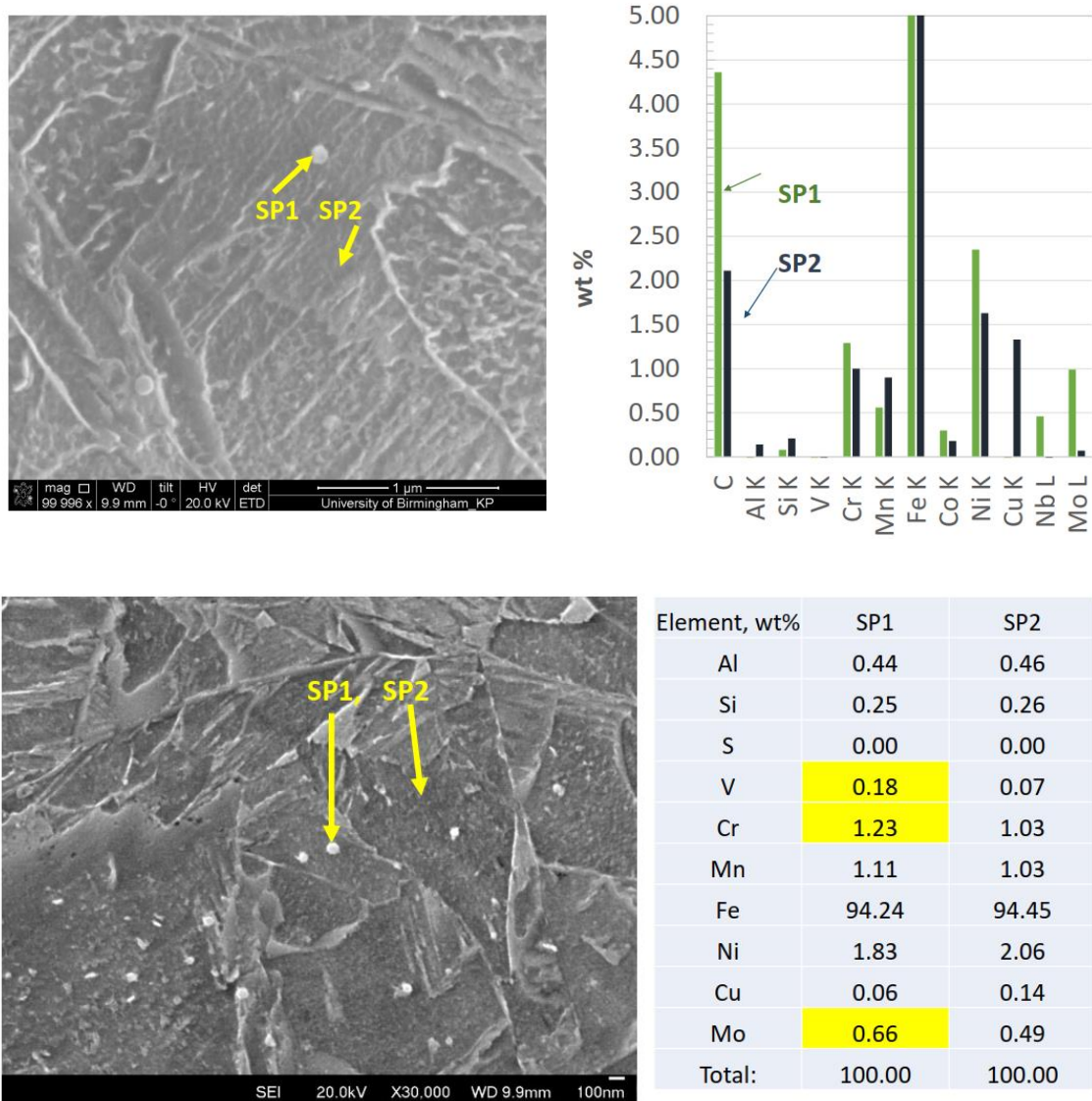
APÊNDICE D – IMAGENS ADICIONAIS OBTIDAS POR MEV E EDS

Figura D.1: Microestrutura em MEV para a condição (a,b) As-Q; (c-f) Q&T @ 540 °C; (g-i) Q&T @ 660 °C. Reativo: (a,c) Nital 2%; (b,d,g) Ácido pícrico supersaturado (e,f,h,i) Ácido pícrico supersaturado seguido de leve polimento.



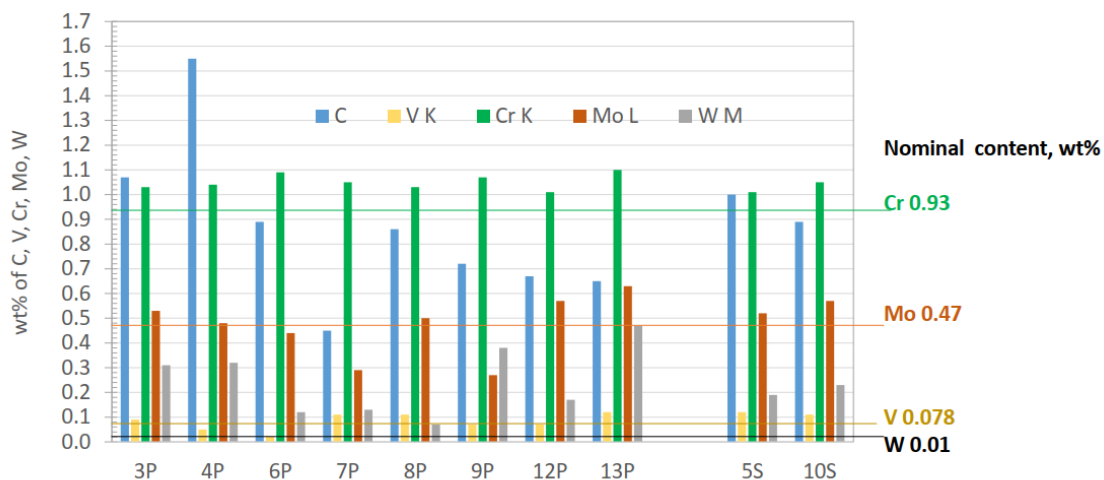
Fonte: O autor (2021).

Figura D.2: Análises de MEV de alta resolução e EDS da amostra As-Q após preparação para MET, indicando que os carbonetos não dissolvidos são ricos em Cr, Mo e alguns em V.



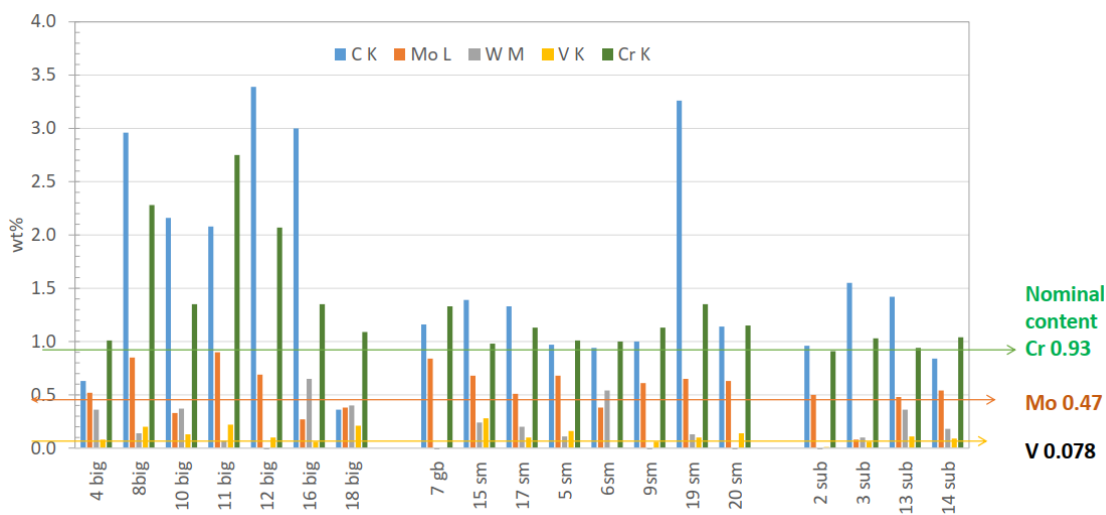
Fonte: O autor (2021).

Figura D.3: Análises pontuais de EDS da amostra Q&T @ 540°C em MEV de alta resolução, indicando que há diferença de composição química significativa entre os carbonetos e a matriz. P indica que as análises pontuais foram realizadas nos carbonetos e S que foram realizadas na matriz.



Fonte: O autor (2021).

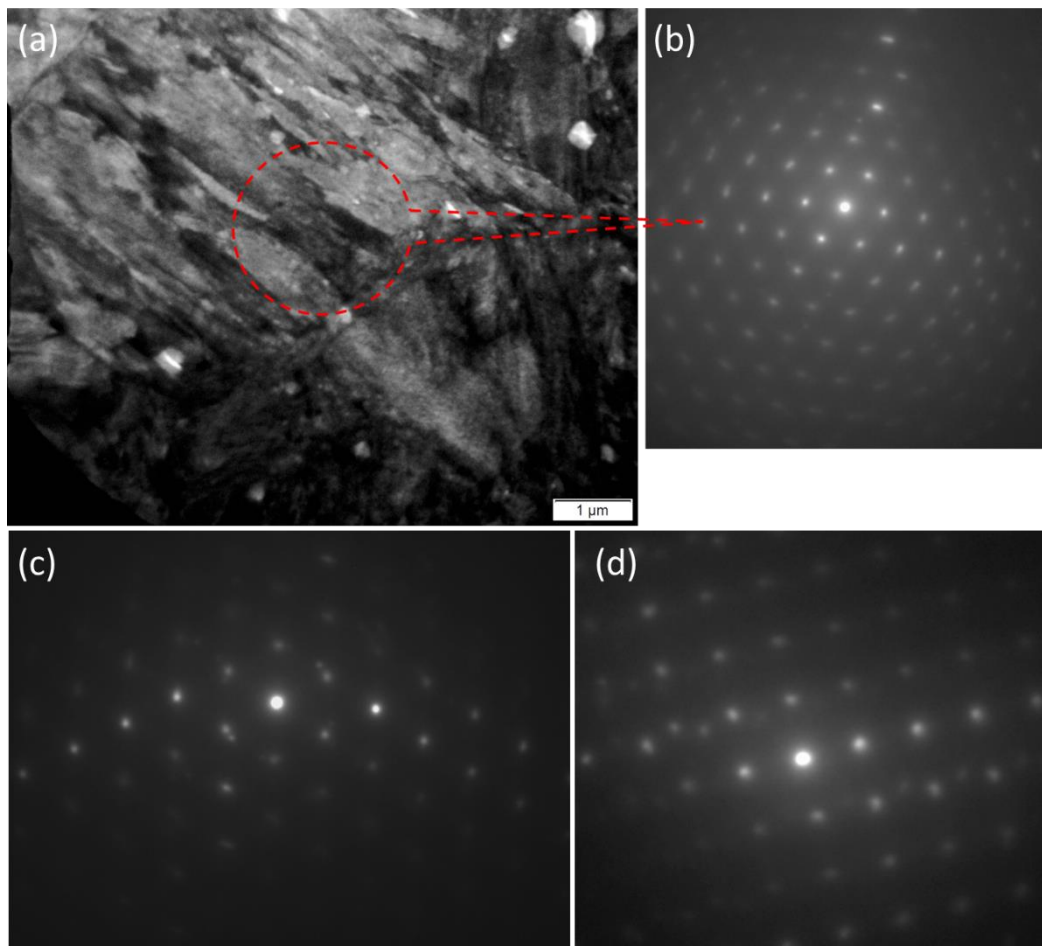
Figura D.4: Análises pontuais de EDS da amostra Q&T @ 660°C em MEV de alta resolução, indicando que há diferença de composição química significativa entre os carbonetos e a matriz. big indica que as análises pontuais foram realizadas nos carbonetos grosseiros, sm que foram realizadas nos carbonetos pequenos e sub que foram realizadas na matriz.



Fonte: O autor (2021).

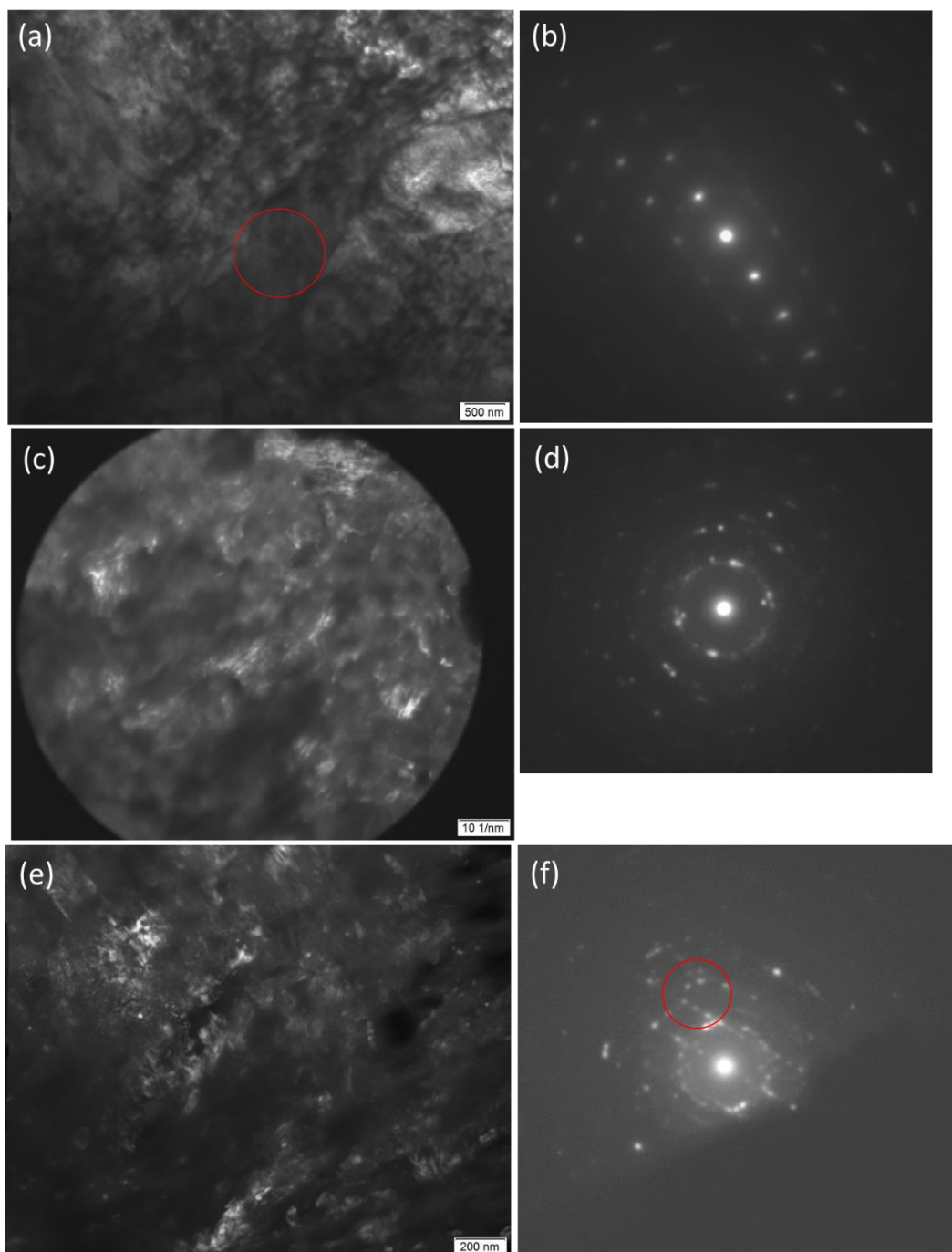
**APÊNDICE E – IMAGENS E ANÁLISES ADICIONAIS OBTIDAS POR
MET E SAED**

Figura E.1: Análise em MET da condição As-Q: (a) imagem e (b) SAED no eixo de zona [111] da estrutura CCC da região destacada; (c) SAED no eixo de zona [111] da estrutura CCC e (d) no eixo de zona [001] da estrutura CCC realizados em outros grãos.



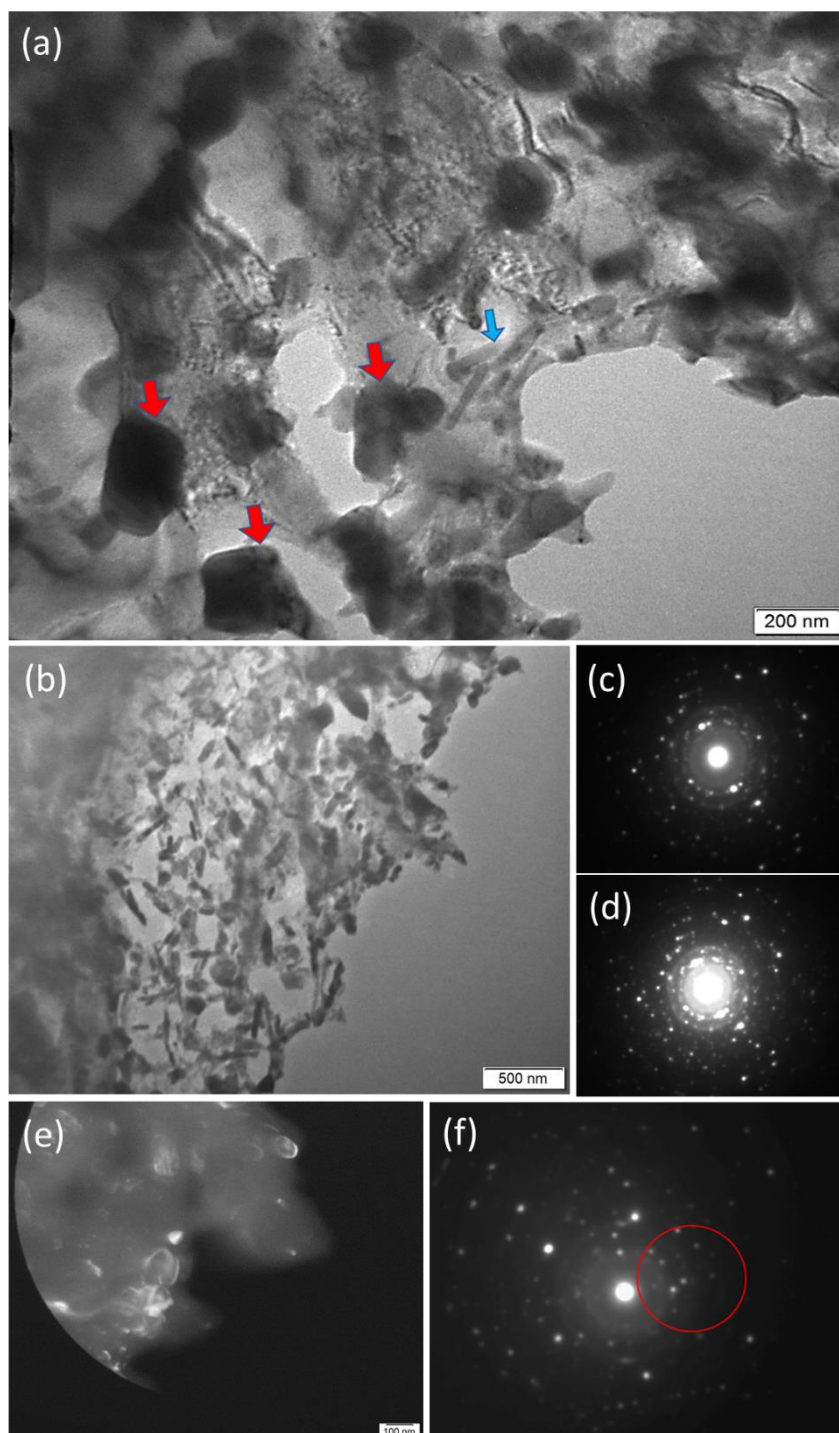
Fonte: O autor (2021).

Figura E.2: Análise em MET da condição Q&T @ 540 °C: (a) imagem e (b) SAED no eixo de zona [111] da estrutura CCC da região destacada; (c) imagem em campo escuro e (d) SAED; (e) imagem em campo escuro e (f) SAED mostrando contribuição de Fe_3C aos anéis de difração.



Fonte: O autor (2021).

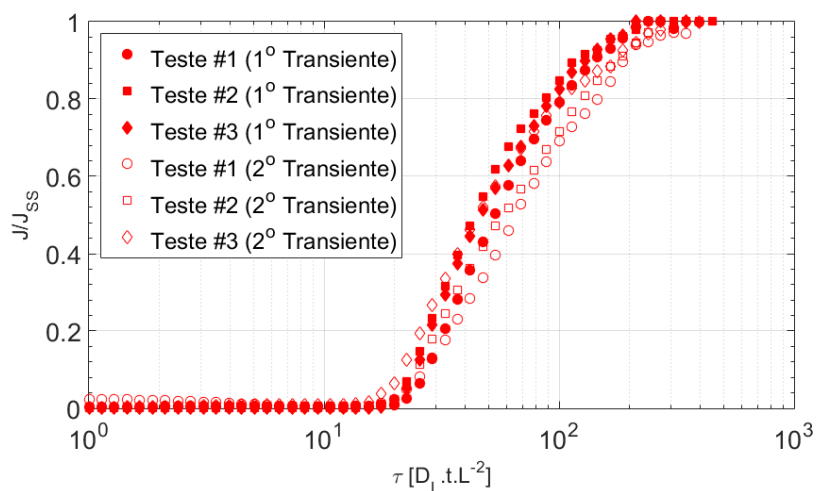
Figura E.3: Análise em MET da condição Q&T @ 660 °C: (a) imagem indicando a presença de dois carbonetos distintos (flechas vermelhas e azuis); (b) imagem e (c,d) SAED em diferentes regiões; (c) imagem em campo escuro e (d) SAED mostrando a contribuição de partículas de Fe₃C.



Fonte: O autor (2021).

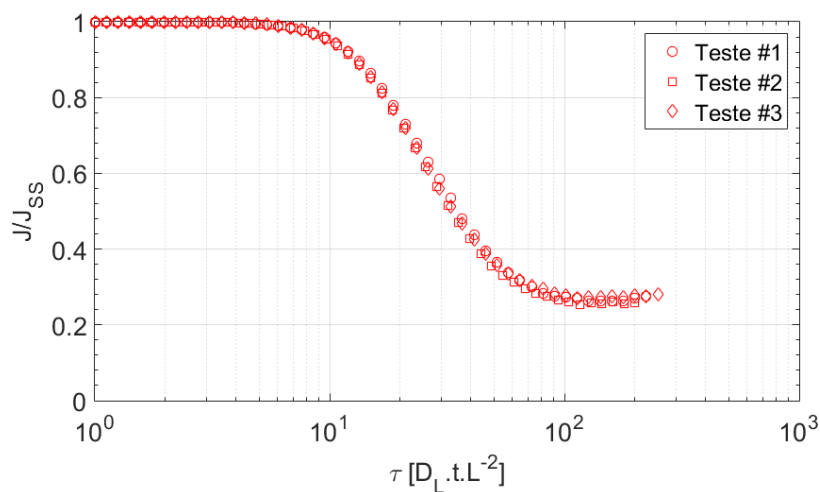
APÊNDICE F – CURVAS DE PERMEAÇÃO ELETROQUÍMICA DE HIDROGÊNIO

Figura F.1 Primeiros e segundos transientes de permeação de hidrogênio correspondentes aos três ensaios de realizados para a condição As-Q.



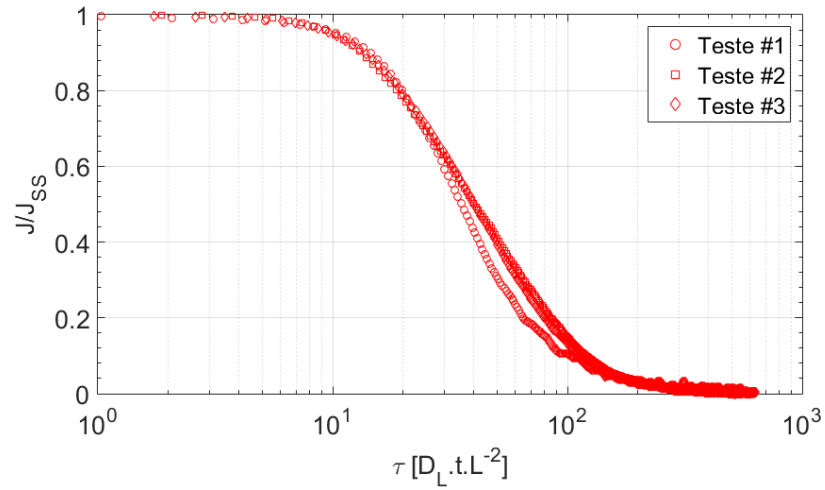
Fonte: O autor (2021).

Figura F.2 Curvas de decaimento da permeação eletroquímica de hidrogênio ao modificar o potencial aplicado na célula de carregamento de -1100 mV_{ECS} para -900 mV_{ECS} correspondentes aos três ensaios de realizados para a condição As-Q.



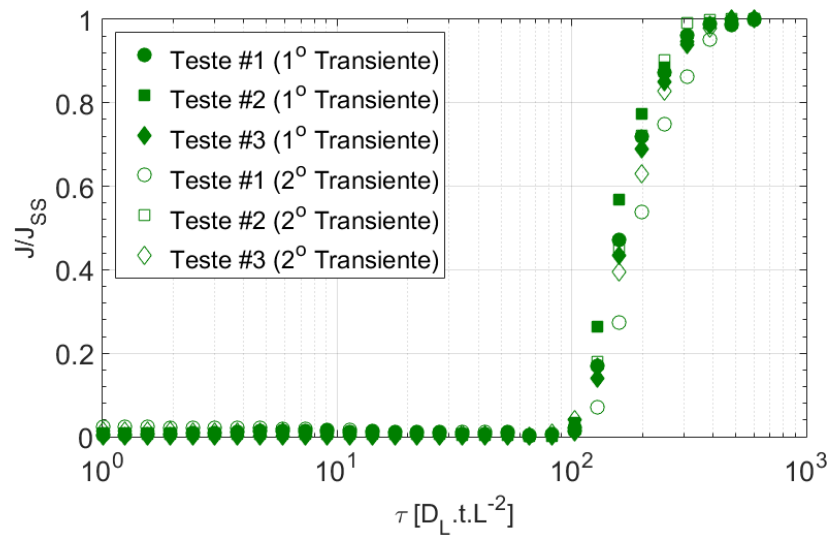
Fonte: O autor (2021).

Figura F.3 Curvas de decaimento da permeação eletroquímica de hidrogênio ao interromper a polarização da superfície do eletrodo em contato com a célula de carregamento a $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ (condição “livre”) correspondentes aos três ensaios de realizados para a condição As-Q.



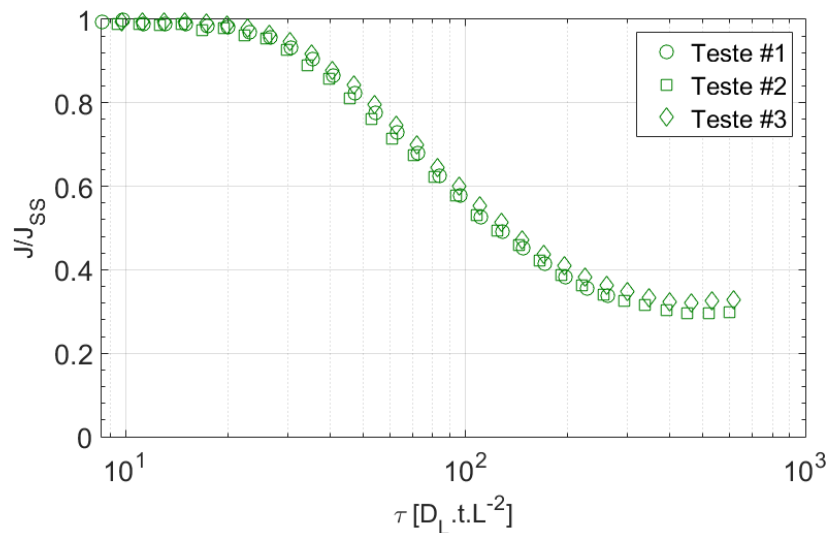
Fonte: O autor (2021).

Figura F.4 Primeiros e segundos transientes de permeação de hidrogênio correspondentes aos três ensaios de realizados para a condição Q&T @ 540°C .



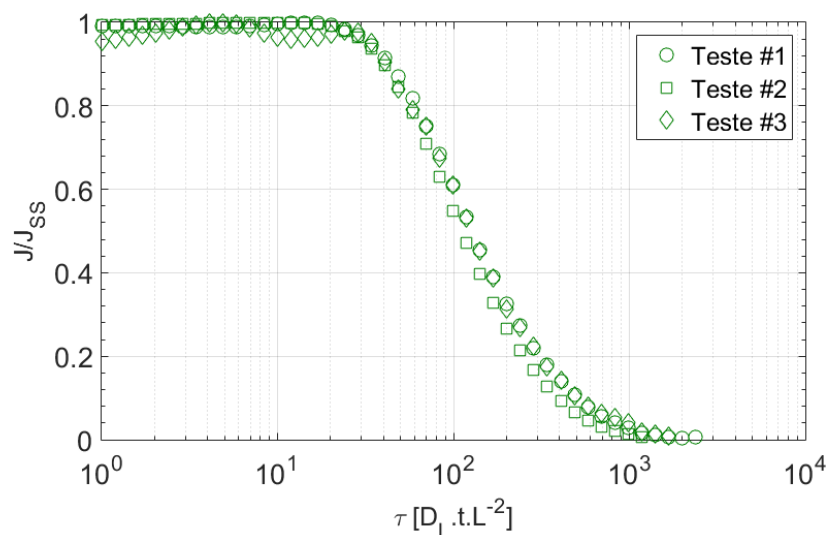
Fonte: O autor (2021).

Figura F.5 Curvas de decaimento da permeação eletroquímica de hidrogênio ao modificar o potencial aplicado na célula de carregamento de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para $-900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ correspondentes aos três ensaios de realizados para a condição Q&T @ 540°C .



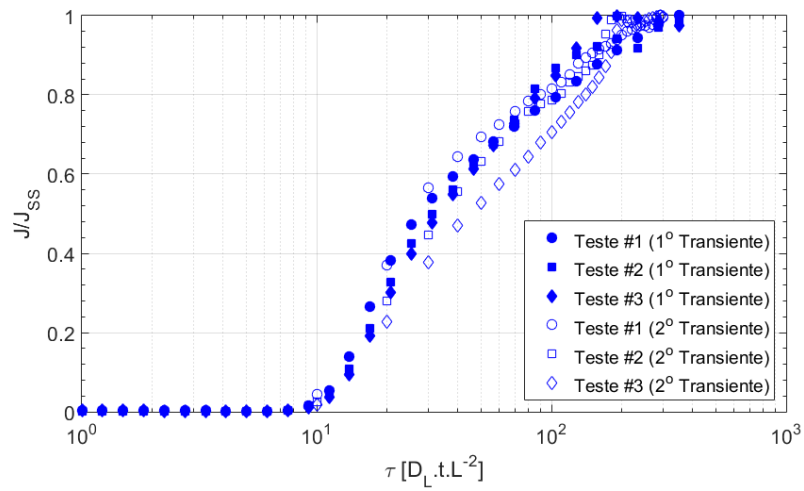
Fonte: O autor (2021).

Figura F.6 Curvas de decaimento da permeação eletroquímica de hidrogênio ao interromper a polarização da superfície do eletrodo em contato com a célula de carregamento a $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ (condição “livre”) correspondentes aos três ensaios de realizados para a condição Q&T @ 540°C .



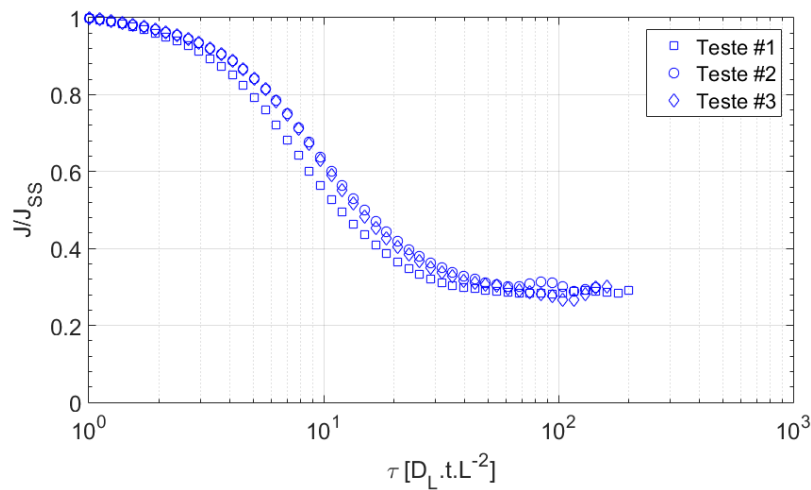
Fonte: O autor (2021).

Figura G.7 Primeiros e segundos transientes de permeação de hidrogênio correspondentes aos três ensaios de realizados para a condição Q&T @ 660°C.



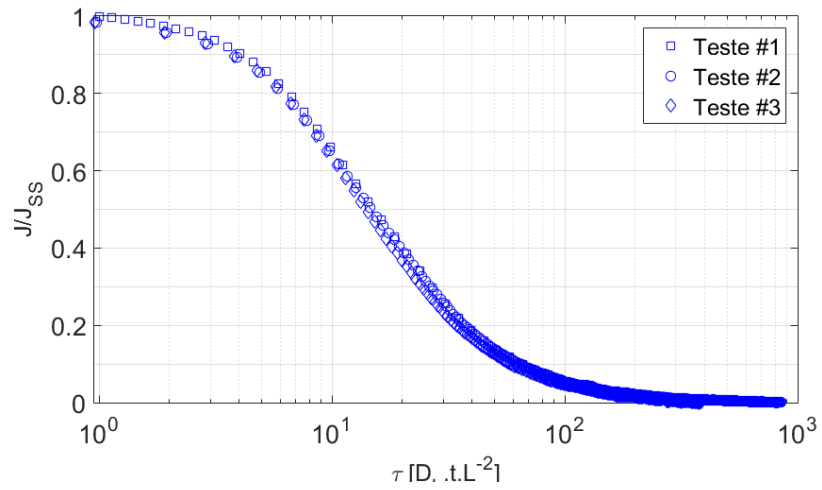
Fonte: O autor (2021).

Figura F.8 Curvas de decaimento da permeação eletroquímica de hidrogênio ao modificar o potencial aplicado na célula de carregamento de -1100 mV_{ECS} para -900 mV_{ECS} correspondentes aos três ensaios de realizados para a condição Q&T @ 660°C.



Fonte: O autor (2021).

Figura F.9 Curvas de decaimento da permeação eletroquímica de hidrogênio ao interromper a polarização da superfície do eletrodo em contato com a célula de carregamento a $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ (condição “livre”) correspondentes aos três ensaios de realizados para a condição Q&T @ 660°C .



Fonte: O autor (2021).

**APÊNDICE G – DADOS OBTIDOS POR EXTRAÇÃO A QUENTE E
POR FUSÃO**

Tabela G.1: Teores de hidrogênio medidos por extração a quente após carregamento de hidrogênio em solução des aerada de 3,5 % NaCl e polarização a $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Condição	Tempo [h]	Medida [wppm]				Média [wppm]	Desvio-padrão [wppm]
		#1	#2	#3	#4		
As-Q	0	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01
	18	0.03	0.02	0.03		0.03	0.01
	24	0.02	0.03	0.03		0.03	0.01
Q&T @ 540 °C	0	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01
	4	0.24	0.22	0.22		0.23	0.01
	8	0.32	0.3	0.27		0.30	0.03
	18	0.49	0.53	0.51	0.56	0.52	0.03
	30	0.72	0.67	0.69		0.69	0.03
	50	0.83	0.77	0.80		0.80	0.03
	72	0.80	0.84	0.83		0.82	0.02
	88	0.84	0.80	0.83		0.82	0.02
Q&T @ 660 °C	0	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01
	18	0.03	0.04	0.02		0.03	0.01
	24	0.04	0.04	0.03		0.04	0.01

Fonte: O autor (2021).

Tabela G.1: Teores de hidrogênio medidos por extração a quente após carregamento de hidrogênio em solução de 3% NaCl + 0,3% NH₄SCN a 0,5 mA.cm⁻².

Condição	Tempo [h]	Medida [wppm]				Média [wppm]	Desvio-padrão [wppm]
		#1	#2	#3	#4		
As-Q	0	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01
	1	0.58	0.5	0.56		0.55	0.04
	2	0.93	1.01	0.99		0.98	0.04
	4	1.49	1.40	1.36		1.42	0.07
	8	1.87	2.18	2.05		2.03	0.16
	18	2.39	2.37	2.44		2.40	0.04
	24	2.55	2.47	2.35		2.46	0.10
Q&T @ 540 °C	0	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01
	2	1.96	1.79	1.88		1.88	0.09
	4	2.75	2.69	2.9		2.78	0.11
	8	4.12	4.01	4.06		4.06	0.06
	18	4.45	4.52	4.47		4.48	0.04
	24	4.71	4.43	4.56		4.57	0.14
	48	4.75	4.68	4.91		4.78	0.12
	72	4.68	4.71	4.91	5.04	4.84	0.17
Q&T @ 660 °C	0	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01
	1	0.38	0.39	0.34		0.37	0.03
	2	0.62	0.61			0.62	0.01
	4	0.84	0.76			0.80	0.06
	8	0.81	1.03	1.05		0.96	0.13
	18	1.26	1.32	1.21		1.26	0.06
	24	1.05	1.32	1.36		1.24	0.17

Fonte: O autor (2021).

Tabela G.3: Teores de hidrogênio medidos por extração por fusão. *indica corresponde às análises realizadas após carregamento em solução de 3% NaCl + 0,3% NH₄SCN a 0,5 mA.cm⁻², enquanto as demais correspondem as análises após carregamento em solução desaerada de 3,5 % NaCl e polarização a -1100 mV_{ECS}.

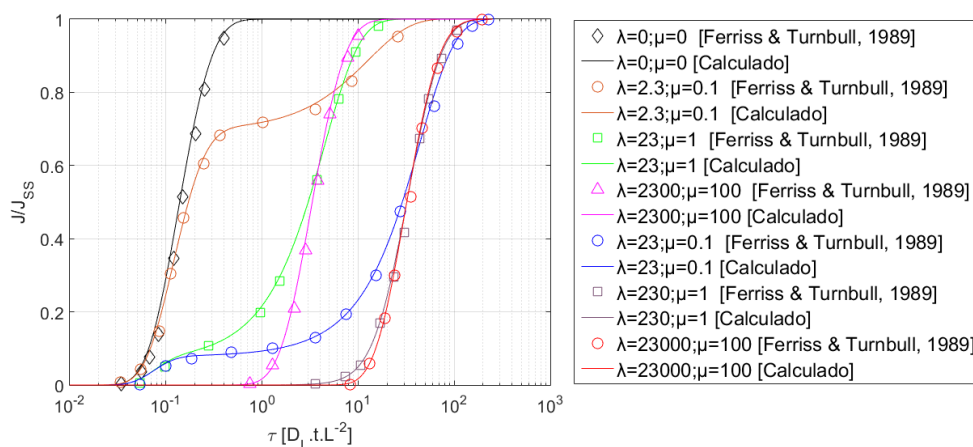
Condição	Tempo [h]	Medida [wppm]			Média [wppm]	Desvio-padrão [wppm]
		#1	#2	#3		
As-Q	0	0.3	0.25	0.17	0.24	0.07
	18*	0.33	0.45	0.26	0.35	0.10
	24	0.3	0.32	0.25	0.29	0.04
Q&T @ 540 °C	0	0.29	0.24	0.21	0.25	0.04
	4	0.25	0.29	0.24	0.26	0.03
	8	0.31	0.26	0.27	0.28	0.03
	18	0.3	0.34		0.32	0.03
	18*	0.25	0.28	0.2	0.24	0.04
	24*	0.28	0.2	0.27	0.25	0.04
	30	0.34	0.34	0.27	0.32	0.04
	50	0.37	0.24	0.36	0.32	0.07
	72	0.26	0.31	0.35	0.31	0.05
	72*	0.27	0.3		0.29	0.02
Q&T @ 660 °C	0	0.21	0.23	0.27	0.24	0.03
	18*	0.2	0.23	0.27	0.23	0.04
	24	0.38	0.31	0.45	0.38	0.07

Fonte: O autor (2021).

APÊNDICE H – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DO MODELO MATEMÁTICO COM RESULTADOS DA LITERATURA

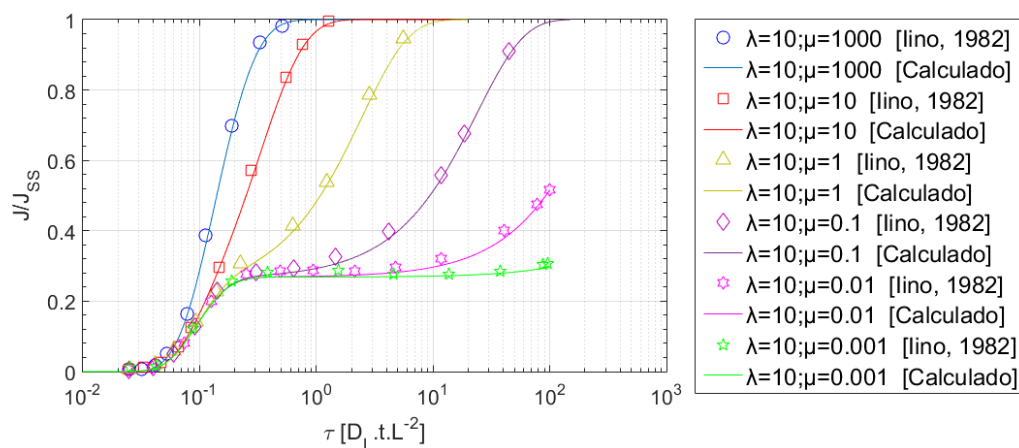
A resolução do modelo matemático foi realizada utilizando os mesmos parâmetros de difusão e aprisionamento de outros artigos da literatura (FERRISS; TURNBULL, 1988; HURLEY *et al.*, 2015; IINO, 1982a, 1982b; SONG; SUH; BHADESHIA, 2013; TURNBULL; HUTCHINGS; FERRISS, 1997). As figuras apresentadas neste apêndice mostram os resultados calculados por outros autores na forma de marcadores e os valores aqui calculados na forma de linhas contínuas.

Figura G.1 O efeito dos parâmetros λ ($N_T k L^2 / D_L$) e μ ($p L^2 / D_L$) no perfil dos transientes de permeação: comparação com resultados publicados por Turnbull e Ferriss (1988).



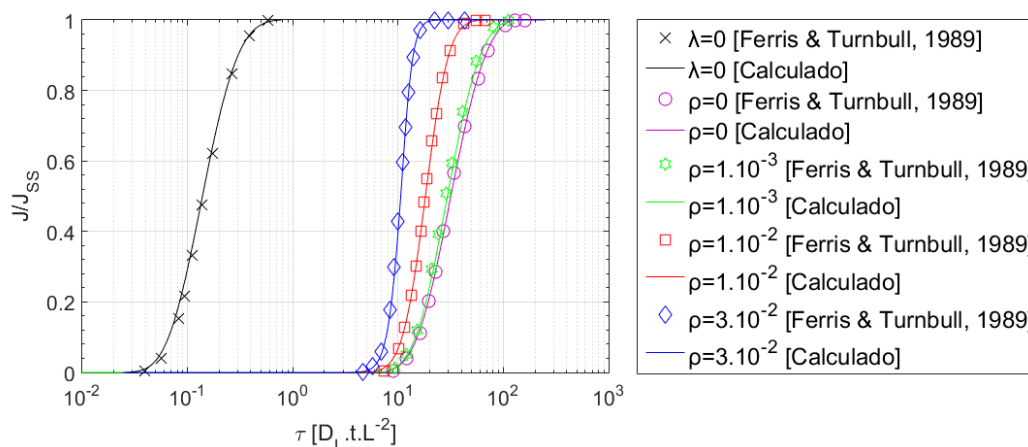
Fonte: O autor (2021).

Figura G.2 O efeito dos parâmetros λ ($N_T k L^2 / D_L$) e μ ($p L^2 / D_L$) no perfil dos transientes de permeação: comparação com resultados publicados por Iino (1982a).



Fonte: O autor (2021).

Figura G.3 O efeito do parâmetro ρ (C_0/N_T) no perfil dos transientes de permeação: comparação com resultados publicados por Turnbull e Ferriss (1988)



Fonte: O autor (2021).

Tabela G.1 Efeito da C_0 na ocupação das armadilhas, na temperatura (T_p) e no fluxo no pico de desorção nos resultados de TDA, considerando uma amostra plana com espessura de 2 mm, contendo 2.10^{18} armadilhas. cm^{-3} com $E_d=53,69$ kJ.mol^{-1} e $\phi=2$ K.min^{-1} . Comparação com os resultados publicados por Turnbull, Hutchings e Ferriss (1997).

C_0 [át.cm ⁻³]	θ		T_p [K]		Fluxo no pico $\times 10^{-12}$ [át.cm ⁻² .s ⁻¹]		Integral calculada [át.cm ⁻³]
	Turnbull <i>et al.</i>	Calculado	Turnbull <i>et al.</i>	Calculado	Turnbull <i>et al.</i>	Calculado	
2.10^{12}	0,0012	0,0012	376	375	0,02	0,24	$4,8.10^{14}$
2.10^{14}	0,11	0,11	374	373	2,2	21,0	$4,3.10^{16}$
2.10^{15}	0,55	0,55	364	362	10,0	99,4	$2,2.10^{17}$
2.10^{16}	0,92	0,92	351	350	14,5	144,0	$3,7.10^{17}$
2.10^{17}	0,99	0,99	348	348	14,9	147,0	$4,3.10^{17}$

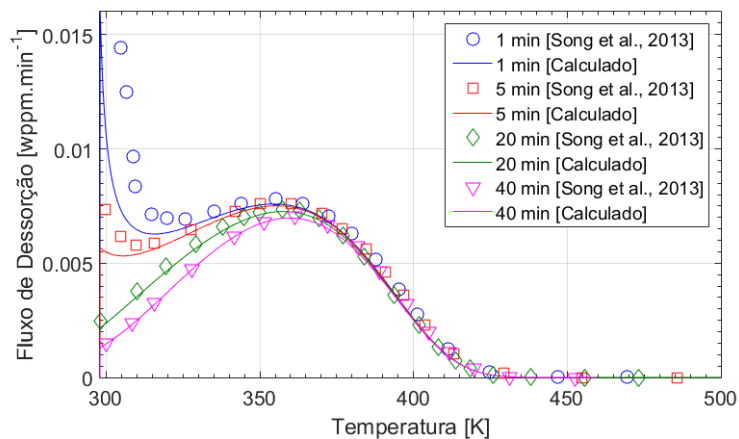
Fonte: O autor (2021).

Tabela G.2 Efeito da taxa de aquecimento ϕ na temperatura (T_p) e no fluxo do pico de desorção nos resultados de TDA, considerando amostra plana com espessura de 2 mm, contendo 2.10^{18} armadilhas. cm^{-3} com $E_d=53,69$ kJ.mol^{-1} e $C_0=2.10^{12}$ átomos. cm^{-3} . Comparação com os resultados publicados por Turnbull, Hutchings e Ferriss (1997).

ϕ [K.min ⁻¹]	T_p [K]		Fluxo no pico [átomos.cm ⁻² .s ⁻¹] $\times 10^{-10}$	
	Turnbull <i>et al.</i>	Calculado	Turnbull <i>et al.</i>	Calculado
2	376	375	2.5	24
4	390	389	4.5	43
10	410	410	9.7	94
20	427	426	16.8	164
200	491	490	77.5	761

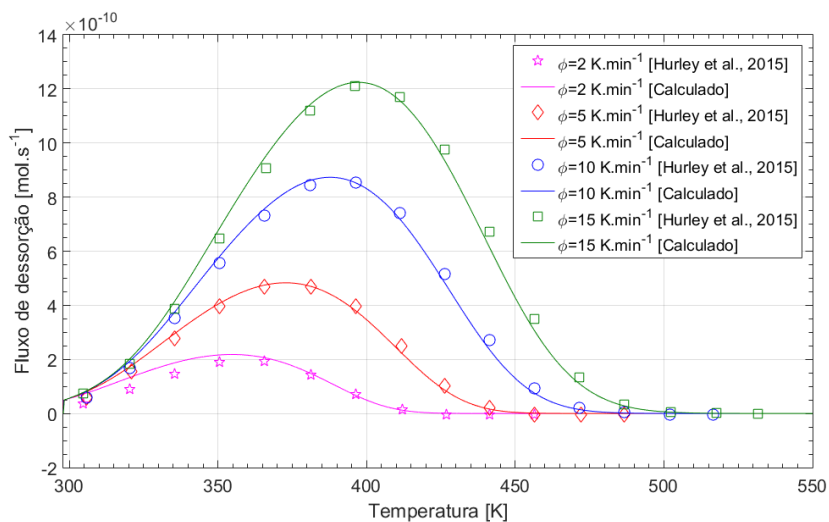
Fonte: O autor (2021).

Figura G.4 Efeito do tempo de envelhecimento a 298 K nas curvas de TDA considerando amostra plana com espessura de 2 mm, $D_0=5,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $E_{\text{dif}}=4,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\phi=100 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$, $2 \cdot 10^{18} \text{ armadilhas} \cdot \text{cm}^{-3}$ com $E_d=54,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $C_0=1,41 \cdot 10^{17} \text{ átomos} \cdot \text{cm}^{-3}$: comparação com resultados publicados por Song, Suh e Bhadeshia (2013).



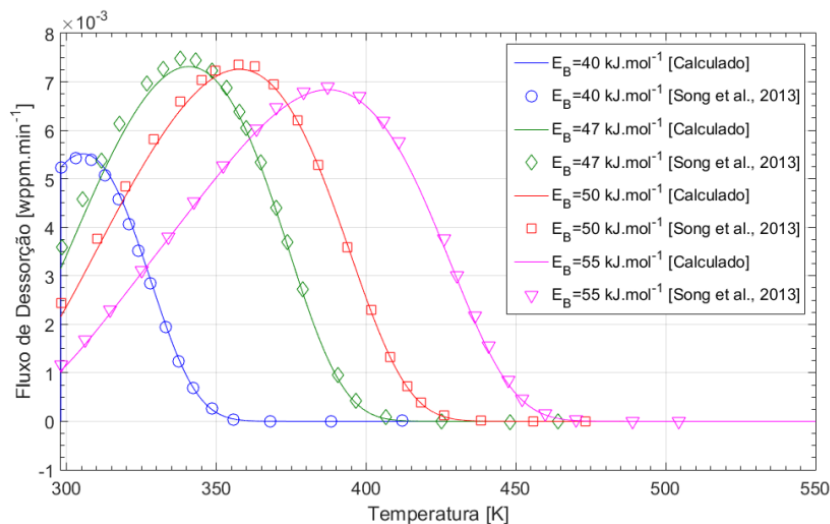
Fonte: O autor (2021).

Figura G.5 Efeito da taxa de aquecimento ϕ na temperatura e fluxo de pico nas curvas de TDA após 30 minutos de envelhecimento a 298 K, considerando uma amostra plana com espessura de 2 mm, $2 \cdot 10^{18} \text{ armadilhas} \cdot \text{cm}^{-3}$ com $E_d=53,69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $C_0=8,9 \cdot 10^{16} \text{ átomos} \cdot \text{cm}^{-3}$. Comparação com os resultados publicados por Hurley *et al.* (2015).



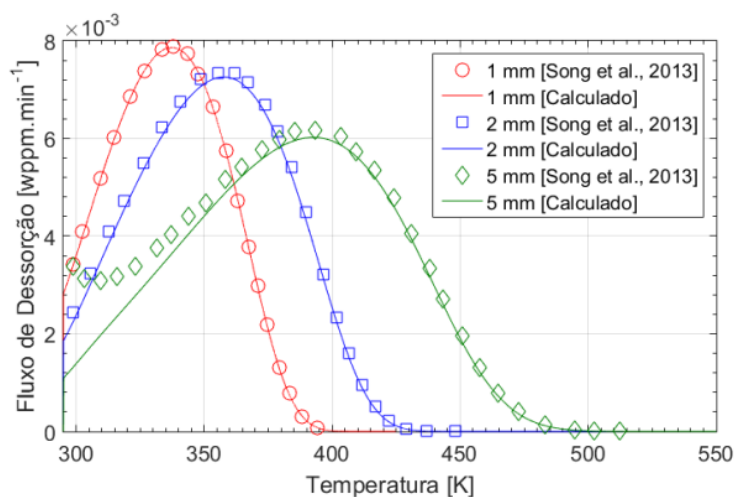
Fonte: O autor (2021).

Figura G.6 Efeito da energia de ligação hidrogênio-armadilha (E_B) nas curvas de TDA após 20 minutos de envelhecimento a 298 K, considerando uma amostra plana com espessura de 2 mm, $D_0=5,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$, $E_{\text{dif}}=4,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\phi=100 \text{ K.h}^{-1}$, $2 \cdot 10^{18} \text{ armadilhas.cm}^{-3}$ e $C_0=1,41 \cdot 10^{17} \text{ átomos.cm}^{-3}$. Comparação com os resultados publicados por Song, Suh e Bhadeshia (2013).



Fonte: O autor (2021).

Figura G.7 Efeito da espessura da amostra nas curvas de TDA após 20 minutos de envelhecimento a 298 K, considerando uma amostra plana com espessura de 2 mm, $D_0=5,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$, $E_{\text{dif}}=4,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\phi=100 \text{ K.h}^{-1}$, $2 \cdot 10^{18} \text{ armadilhas.cm}^{-3}$ com $E_d=54,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $C_0=1,41 \cdot 10^{17} \text{ átomos.cm}^{-3}$. Comparação com os resultados publicados por Song, Suh e Bhadeshia (2013).



Fonte: O autor (2021).

ANEXO A – DATA SHEET DA LIGA LESCALLOY 4330+V

DATA SHEET


**LATROBE SPECIALTY
STEEL COMPANY**

Latrobe, PA 15650-0031 USA

LESCALLOY® 4330+V VAC-ARC®
 HIGH STRENGTH ALLOY STEEL

Typical Composition	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V
	0.30	0.85	0.30	0.85	1.80	0.40	0.07

GENERAL CHARACTERISTICS

LESCALLOY 4330+V VAC-ARC steel is a modification of 4330 steel with hardenability and other properties improved by the addition of vanadium. It is a low alloy steel capable of being heat treated to high strength levels. The alloy is primarily used in the 220 to 240 ksi (1517-1655 MPa) strength range. The comparatively low carbon content of the alloy makes it particularly useful in applications involving shock loading or stress concentration.

LESCALLOY 4330+V VAC-ARC steel is produced by the vacuum consumable electrode melting process to provide optimum cleanliness and preferred ingot structure.

PHYSICAL PROPERTIES

Density: 0.283 lb/in³ (7.84 g/cm³)
 Specific Heat: 0.16 Btu/lb./°F (0.16 cal/g/°C)

HEAT TREATMENT

Normalize: 1600-1700°F (871-927°C), air cool.
Austenitize: 1550-1600°F (843-871°C), 15 minutes per inch of thickness, oil quench.
Temper: 500-1100°F (260-593°C), depending on desired strength. Temper between 500-700°F (260-371°C) to obtain tensile strengths of 220-240 ksi (1517-1655 MPa).

WORKABILITY

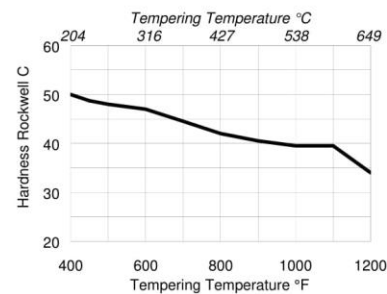
Forging: Forge between 1950 and 2250°F (1066-1232°C). Because of the high hardening capability of the material, preheating and furnace cooling or cooling in ash or lime after forging is recommended.

Machining: Normalize and temper at 1250°F (677°C) maximum prior to rough machining. This steel may also be machined at maximum strength, but machining must then be followed with a stress relieving at approximately 400F (204°C).

Weldability: The steel has good welding characteristics and can be welded by resistance flash welding.

TEMPERING CURVE

Austenitized 1550°F (843°C) - Oil Quenched
 Tempered Twice - 2 + 2 Hours



LESCALLOY[®] 4330+V VAC-ARC[®]

MECHANICAL PROPERTIES

TYPICAL TRANSVERSE MECHANICAL PROPERTIES DATA

Tempering Temperature	U.T.S ksi MPa	0.2% Y.S.		Elong. %	R.A. %	Hardness HRC	Notched UTS K ₇	
		ksi	MPa				ksi	MPa
540°F 282°C	235 1621	195	1345	11.0	47.0	50	302	2083
600°F 316°C	225 1552	193	1331	11.0	47.0	47	297	2048

These data were obtained by averaging the tensile results obtained during an extended program that produced large block sizes of 4330+V steel. Testing was at mid-radius in the transverse direction. The samples were austenitized at 1600°F (871°C) for 1 hour and oil quenched prior to tempering at the above temperatures.

ACTUAL ROOM TEMPERATURE TENSILE AND CHARPY V IMPACT DATA

Direction	U.T.S		0.2% Y.S.		Elong. %	R.A. %	Impact Energy*		Range of Impact Energy*	
	ksi	MPa	ksi	MPa			ft-lbs	J	ft-lbs	J
Long.	226	1559	188	1297	13.0	58.3	26	35	24-29	33-39
Trans.	222	1531	185	1276	11.5	51.0	17	23	10-25	14-34

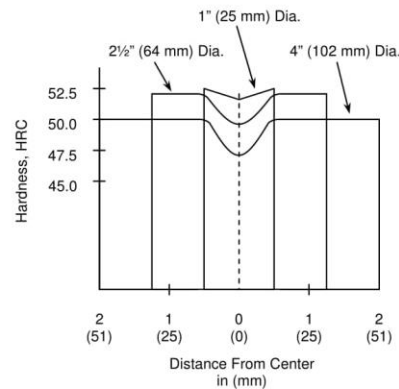
* Average of 8 samples

Samples were obtained from a mid-radius location and heat treated to 45 HRC as follows:

1700°F (927°C) - ½ hour - air cool
1600°F (871°C) - ¼ hour - oil quench
600°F (316°C) - 2 hours

HARDENABILITY

This set of curves relates to the general hardening characteristics of the alloy throughout the cross sections of various size bars. This information covers material austenitized at 1550°F (843°C) and then oil quenched.



SPECIFICATIONS

The following list of popular industry specifications is a general reference. This should not be considered a complete listing.

AMS 6411	BMS 7-27 (Boeing)
AMS 6427	FMS 1012 (General Dynamics)
CE-0906 (Bendix)	EMS 96242 (Honeywell)
BMS 7-122 (Boeing)	



**LATROBE SPECIALTY
STEEL COMPANY**

Latrobe, Pennsylvania 15650-0031 U.S.A.
Phone: (724) 537-7711 Fax: (724) 532-6316
www.latrobesteel.com

ANEXO B – FICHA ICDD NÚMERO 00-006-0696 PARA O FERRO A

Name and formula

Reference code:	00-006-0696
Mineral name:	Iron, syn
Compound name:	Iron
Common name:	ferrite
PDF index name:	Iron
Empirical formula:	Fe
Chemical formula:	Fe

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Im-3m
Space group number:	229
a (Å):	2,8664
b (Å):	2,8664
c (Å):	2,8664
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	7,87
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	23,55
Z:	2,00
RIR:	-

Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Common Phase Educational pattern Forensic Inorganic Mineral NBS pattern
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	Gray, light gray metallic
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
Color:	Gray, light gray metallic. Total impurities of sample <0.0013% each metals and non-metals
Temperature of Data Collection:	Pattern taken at 25 C
Sample Preparation:	The iron used was an exceptionally pure rolled sheet prepared at the NBS, Gaithersburg, Maryland, USA., [Moore, G., <i>J. Met.</i> , 5 1443 (1953)]. It was annealed in an H ₂ atmosphere for 3 days at 1100 C and slowly cooled in a He atmosphere. g-Fe (fcc)=(1390 C) d-Fe (bcc)

Opaque mineral optical data on specimen from Meteorite: $RR_2R_e = 57.7$, Disp.=16, VHN=158 (mean at 100, 200, 300), Color values=.311, .316, 57.9, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Additional Patterns: See ICSD 64795 (PDF 85-1410).

References

Primary reference: Swanson et al., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539*, **IV**, 3, (1955)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	2,02680	68,787	100,0
2	2	0	0	1,43320	106,037	20,0
3	2	1	1	1,17020	156,119	30,0
4	2	2	0	1,01340		10,0
5	3	1	0	0,90640		12,0
6	2	2	2	0,82750		6,0

Stick Pattern

