
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Bruno Gitti Bertocco

**Adsorção, absorção, dessorção e difusão de hidrogênio
nascente no aço AISI 4340**

02/2011

Campinas 2010

Bruno Gitti Bertocco

Adsorção, absorção, dessorção e difusão de hidrogênio nascente no aço AISI 4340

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Materiais e processos de fabricação

Orientador: Célia Marina de Alvarenga Freire

Campinas

2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

B462a Bertocco, Bruno Gitti
Adsorção, absorção, dessorção e difusão de
hidrogênio nascente no aço AISI 4340 / Bruno Gitti
Bertocco. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientadores: Célia Marina de Alvarenga Freire,
Margarita Balester Santos.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Aço. 2. Hidrogênio. 3. Eletroquímica. I. Freire,
Célia Marina de Alvarenga. II. Santos, Margarita
Balester. III. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Adsorption, absorption, desorption, and diffusion of nascent
hydrogen on AISI 4340 steel

Palavras-chave em Inglês: Steel, Hydrogen, Electrochemistry

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Maria Aparecida Pinto, Itamar Ferreira

Data da defesa: 10/12/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Adsorção, absorção, dessorção e difusão de hidrogênio
nascente no aço AISI 4340**

Autor: Bruno Gitti Bertocco

Orientador: Célia Marina de Alvarenga Freire

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Célia Marina de Alvarenga Freire

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Maria Aparecida Pinto

Instituição: Universidade Federal de Ouro Preto- Escola de Minas



Prof. Dr. Itamar Ferreira

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica

Campinas, 10 de dezembro de 2010

Dedico este trabalho a todos que contribuíram para sua produção e forneceram um ambiente de ensinamentos e crescimento profissional e pessoal.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem: minhas orientadoras que sempre ofereceram um local de desenvolvimento pessoal e intelectual, meus colegas de laboratório que sempre acompanharam e auxiliaram no desenvolvimento do projeto, agradeço também a Villares Metals S.A. empresa fornecedora do material ensaiado, aos meus familiares que apoiaram e motivaram esta busca, à Faculdade de Engenharia Mecânica que disponibilizou seus recursos e por fim a Deus, pois todas as glórias provêm dele.

“Sábio é aquele que transfere o que sabe
e aprende o que ensina.”

Cora Coralina

RESUMO

Bertocco, Bruno Gitti, *Adsorção, absorção, dessorção e difusão de hidrogênio nascente no aço AISI 4340*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2010. 68 p. Dissertação (mestrado).

A fragilização de aços por Hidrogênio é um problema ainda não resolvido nas indústrias petrolíferas e petroquímicas. O Hidrogênio proveniente de reações químicas e eletroquímicas, tais como, corrosão, proteção catódica e reações de processo, é absorvido pelo aço e retido nos defeitos da rede cristalina podendo causar a fragilização do aço e a propagação de trincas e fraturas. O presente trabalho visa analisar o comportamento do aço AISI 4340 na presença de hidrogênio nascente, através de curvas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. O aço AISI 4340 foi analisado conforme recebido sob duas condições distintas de processamento: fundido em forno elétrico a vácuo, laminado e recozido e fundido e refundido a arco sob vácuo (VAR), laminado e recozido. Os resultados obtidos mostram uma dependência da resposta em relação a processos de adsorção e dessorção do hidrogênio nas superfícies e a microestrutura desses materiais.

Palavras-chave: aço AISI 4340, hidrogênio, eletroquímica.

ABSTRACT

Bertocco, Bruno Gitti: *Adsorption, absorption, desorption, and diffusion of nascent hydrogen on AISI 4340 steel*, Campinas: College of Mechanical Engineering, University of Campinas, 2010. 68 p. Masters dissertation.

The hydrogen steel embrittlement is a problem not solved in the petroleum and petrochemical industry. The hydrogen resulting from chemical reactions such as corrosion, cathodic processes and process reactions is absorbed and trapped by the net crystal lattice defects which may cause the steel embrittlement, crack propagation and material fracture. The present research analyze the behavior of AISI 4340 steel in relation to the presence of nascent hydrogen, through cyclic voltametric curves and electrochemical impedance spectroscopy. The AISI 4340 steel was produced under two process conditions: melted in vacuum electric oven, laminate and annealed and melted and remelted under vacuum arc (VAR), laminate and annealed. The results obtained showed a link between the response related to de adsorption and desorption of the hydrogen on the surface and microstructure of these materials.

Key words: Steel AISI 4340, hydrogen, electrochemistry.

LISTA DE FIGURAS

.Figura 2.1: Esquema dos parâmetros utilizados na determinação do coeficiente de difusão. [Boes, 1976].	10
Figura 2.2: Esquema da dupla camada [Wolyneec, 2003].....	15
Figura 2.3: Esquema de um gráfico log da densidade de corrente vs Potencial relacionando fator limitante com perfil de corrente [adaptado de Pletcher, 1991].....	17
Figura 2.4: Difusão do hidrogênio via reticulado. [Bockris, 1977].....	21
Figura 3.1 Amostras do Aço AISI 4340 (aço 1 esquerda e aço 2 direita).....	28
Figura 3.2: Micrografia do aço 1 (MEV).	29
Figura 3.3: Micrografia do aço 2 (MEV)	29
Figura 3.4: Foto do Potenciostato/Galvanostato-273A.	30
Figura 3.5: Montagem da célula eletroquímica.....	31
Figura 3.6 : Variação de corrente anódica com o tempo(pontos) e tangente (tracejado) para cálculo do coeficiente de difusão.....	33
Figura 3.7: Fluxograma do procedimento adotado no trabalho.	36
Figura 4.1: Curvas de voltametria cíclica obtidas para as amostras do aço 1.	38
Figura 4.2: Curvas de voltametria cíclica obtidas para as amostras do aço 2.	39
Figura 4.3: Curvas de voltametria cíclica obtidas para as amostra do aço 1 e 2 para potencial de volta igual a - 1,1V.....	40
Figura 4.4: Gráfico demonstrativo da variação de potencial vs log I para avaliação da formação de filme.	41
Figura 4.5: Curva E – log I para o aço 1	42
Figura 4.6: Curva E – log I para o aço 2.	42
Figura 4.7: Curvas E Vs log I comparativas dos aços 1 e 2.....	44
Figura 4.9: Gráfico representativo i VS t para o cálculo do coeficiente de difusão do aço 2.	47
Figura 4.10: Gráfico ângulo de fase – frequência para o aço 1 exposto a soda e exposto a soda e hidrogenação em 1h30min.	49
Figura 4.11: Gráfico ângulo de fase – frequência para aço 1 exposto a soda, e exposto a soda e hidrogenação em 2h30min.	50
Figura 4.13: Gráfico ângulo de fase – frequência para aço 1 exposto a soda e hidrogenação.	51

Figura 4.14: Gráfico ângulo de fase – frequência para aço 2 exposto a soda, e exposto a soda e hidrogenação em 1h30min.	52
Figura 4.15: Gráfico ângulo de fase – frequência para aço 2 exposto a soda, e exposto a soda e hidrogenação em 2h30min.	52
Figura 4.16: Gráfico ângulo de fase – frequência para aço 2 exposto a soda, e exposto a soda e hidrogenação em 3h30min.	53
Figura 4.17: Gráfico ângulo de fase – frequência para aço 2 exposto a soda e hidrogenação.	54
Figura 4.18: Gráfico ângulo de fase – frequência comparativa dos aços, meio soda, sem hidrogênio	55
Figura 4.19: Gráfico ângulo de fase – frequência comparativa dos aços, meio soda, 1h30min de hidrogenação.	55
Figura 4.20: Curva ângulo de fase – frequência comparativa dos aços, meio soda, 2h30min de hidrogenação.	56
Figura 4.21: Curva ângulo de fase – frequência comparativa dos aços, meio soda, 3h30min de hidrogenação	56
Figura 4.22: Curva ângulo de fase – frequência para o aço 1 exposto a soda em diferentes tempos.....	57
Figura 4. 23: Curva ângulo de fase – frequência para o aço 2 exposto a soda em diferentes tempos.....	58
Figura 4.24: Variação do ângulo de fase em função do tempo provocado pela adição do ácido para o aço 1	60
Figura 4.25: Variação do ângulo de fase em função do tempo provocado pela adição do ácido para o aço 2	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Composição química do aço 1.....	27
Tabela 3.2: Composição química do aço 2.....	27
Tabela 4.1: Resultados obtidos em termos de ΔE para ambos os aços	43
Tabela 4.2. Resultados relacionando espessura com o tempo de hidrogenação e coeficiente de difusão para o aço 1,	46
Tabela 4.3. – Comparação entre a resposta do ângulo de fase na frequência de 0,01 Hz para os aços 1 e 2 para os diferentes meios.	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Letras Latinas

T – Tempo

X – Espessura [mm]

F – Fase [°]

D – Difusão.[cm²/s]

.....

Letras Gregas

μ - viscosidade

.....

Abreviações

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

DEMA – Departamento de Engenharia de Materiais

Siglas

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

VAR – Refusão a arco sob vácuo.

.....

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo	3
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Técnicas para a determinação do hidrogênio em metais	5
2.2 Sensores Amperométricos e Potenciométricos.....	5
2.3 Determinação da permeabilidade e coeficiente de difusão	6
2.4 Técnica de determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio via eletroquímica.....	8
2.5 Polarização cíclica.	11
2.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	12
2.7 Comportamento do Hidrogênio em Metais	14
2.8 Adsorção do Hidrogênio.....	16
2.9 Estruturas cristalinas e a difusão do hidrogênio	20
2.10 A estrutura e a adsorção.....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1 Material.....	24
3.2 Caracterizações das amostras	26
3.3- Preparação das amostras para ensaios eletroquímicos.	27
3.4 Análise Metalográfica.....	28
3.5 Análises Eletroquímicas	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Análises das curvas de voltametria cíclica.	37
4.2- Análise dos ensaios eletroquímicos para determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio.	44
4.3-Análise das curvas de espectroscopias de impedância eletroquímica (EIE).....	48
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	62
5.1 Sugestões para trabalhos futuros.	64
REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

Atualmente voltam-se as atenções para a problemática do hidrogênio, seja o proveniente do processo produtivo quanto ao oriundo de processos externos, pois uma vez que o hidrogênio se aloja no material é uma tarefa muito difícil retirá-lo [Eliaz, 2002]

Em regimes normais de uso o material estudado fica exposto a hidrogênio atômico ($H\bullet$) gerado em reações diversas conforme o meio ao qual fica exposto. Nesta situação o hidrogênio atômico pode combinar-se com outro para formar hidrogênio molecular na superfície interna do aço, penetrar no aço e atravessá-lo completamente, formando o hidrogênio molecular na parede externa do material ou, numa situação mais crítica, percorrer a estrutura do aço até se alojar em algum defeito da rede. Neste último caso, o hidrogênio retido pode provocar sérios danos que podem ser classificados em quatro grupos distintos: fragilização pelo hidrogênio, empoamento pelo hidrogênio, descarbonetação e ataque pelo hidrogênio [Fontana, 1987].

A fragilização pelo hidrogênio está bastante presente em refinarias de petróleo e no caso de aços, causa, principalmente, a redução da tenacidade à fratura. Em casos extremos provoca a completa destruição do material [Fontana, 1987].

O empoamento ocorre quando o hidrogênio atômico se difunde pela estrutura do aço e encontra espaços vazios na rede cristalina; este hidrogênio pode se combinar com outro hidrogênio e este fato conduz à formação de gás hidrogênio, o que pode gerar uma pressão no interior do material e se esta pressão for superior ao limite de escoamento do metal ocorrerá a deformação plástica na forma de um abaulamento no material [Fontana, 1987].

A descarbonetação é mais pronunciada em meios contendo hidrogênio em elevadas temperaturas, resultando na diminuição do limite de resistência a tração pela remoção do carbono do aço [Fontana, 1987].

O ataque pelo hidrogênio refere-se à retirada de um elemento de liga, em temperaturas elevadas, pela interação entre o hidrogênio e o componente da liga [Fontana, 1987].

As fontes de hidrogênio que causam os danos relatados anteriormente são encontradas na fabricação do aço, em processos de soldagem, no armazenamento de gás hidrogênio e quando o hidrogênio é um contaminante do meio como em processos de corrosão e em processos de eletrodeposição. Também está presente em processos de decapagem, galvanização e outros.

A ação do hidrogênio depende de fatores metalúrgicos tais como microestrutura, inclusões não metálicas, agressividade do meio, pH, temperatura e pressão.

Conforme Tae Park, *et al.*, 2008 a microestrutura do material tem relação direta com a difusão e o aprisionamento do hidrogênio. Como o hidrogênio tem, em seu primeiro momento, a fase de adsorção seguida de absorção esta é a fase que pode ser associada à difusão; esta difusão pode ser explicada através de difusão via retículo cristalino do material, sendo que uma fração deste hidrogênio pode ocupar uma posição intersticial de menor energia na estrutura cristalina [Proença, 1998].

A retenção do hidrogênio pode ocorrer em vazios distintos, macroscópico ou microscópico.

Quanto ao mecanismo microscópico, este ainda não está bem definido. Para Kotake, *et al.*, 2008 os átomos de hidrogênio são absorvidos no material até que se atinja um patamar de concentração de hidrogênio; quando o patamar de concentração é superado o hidrogênio passa a se difundir e o faz via reticular.

A susceptibilidade do material ao hidrogênio é função de alguns fatores como: contornos de grão, discordância e impurezas como oxigênio, nitrogênio e carbono intersticial em metais com estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) que apresentam maiores afinidades para acúmulo de hidrogênio [Wert, 1978].

De acordo com Lee, *et al.*, 2004, a concentração do hidrogênio é função direta da microestrutura sendo que diferentes microestruturas conduzem a diferentes concentrações de hidrogênio que esta pode acomodar

Melhorias na resistência podem ser obtidas, quanto à suscetibilidade ao hidrogênio, através de controle de composição e microestrutura, apesar de que se controlando estes parâmetros ainda assim a fragilização por hidrogênio é um fato [Chão, 2005].

A engenharia enfrenta um dilema: os materiais de alta resistência mecânica são altamente suscetíveis a falhas atreladas à operação.

Logo, encontrar materiais que não são suscetíveis a falhas é fundamental e, para tanto, métodos de análises que avaliem o desempenho do material são imprescindíveis [Shipilov, 2007].

Como o hidrogênio pode ser introduzido no metal durante o processo de fabricação ou uso [Kossoy,*et al.*, 2008], desenvolveu-se este trabalho com o objetivo de caracterizar eletroquimicamente o comportamento do hidrogênio no aço AISI 4340 produzido de formas distintas (descritos em Materiais e Métodos), sendo a difusão o alicerce para esta análise, a fim de elucidar o efeito de distintos processos de obtenção quando o material é exposto a situação a qual conduza à hidrogenação.

1.1 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo caracterizar eletroquimicamente o aço AISI 4340 obtidos a partir de dois processos produtivos distintos, por meio dos seguintes procedimentos comparativos;

- Comparar as energias dos processos de adsorção e desorção.
- Verificar a formação de filmes protetores.

- Verificar o tempo de hidrogenação e coeficiente de difusão.
- Usando-se técnicas mais sensíveis (EIE), analisar os processos de adsorção e desorção.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Técnicas para a determinação do hidrogênio em metais

Para compreender o problema do hidrogênio em materiais devemos obter informações sobre o comportamento eletroquímico do hidrogênio que se difunde nos materiais. Existem dois processos distintos de entrada do hidrogênio: o hidrogênio proveniente de processos de fabricação ou o hidrogênio oriundo de reações associadas ao uso do material.

A compreensão da difusão do hidrogênio associada ao uso do material envolve estudo da evolução do hidrogênio na superfície interna dos aços onde ocorre a hidrogenação (face de entrada) e a superfície externa onde ocorre a detecção (face de saída); para detectar esta difusão podem ser aplicadas técnicas distintas, sendo que neste trabalho foi utilizada duas técnicas, uma que envolve a medida de uma corrente passando em um circuito de um eletrodo de detecção (método amperométrico) e outra que envolve a medida do potencial do eletrodo de detecção (método potenciométrico).

2.2 Sensores Amperométricos e Potenciométricos

Sensores amperométricos medem o fluxo equivalente de hidrogênio atômico através do material que se deseja estimar a concentração de hidrogênio.

Nesta técnica é produzido hidrogênio em uma das faces do material à concentração constante e, então, são estabelecidas condições tais que a concentração de hidrogênio atômico, que flui através do material é imediatamente oxidada para íon hidrogênio ao chegar à face oposta.

A densidade de corrente medida é considerada equivalente ao fluxo de átomos de hidrogênio através do metal [Morris, *et al.*, 1994].

Já os métodos potenciométricos possibilitam o cálculo da pressão equivalente de hidrogênio, através da aplicação da equação de Nernst, seguindo o esquema:

H, M / Meio Ionizável / Referência.

Neste esquema a parcela H, M representa, um metal hidrogenável em equilíbrio com o hidrogênio na forma de gás puro ou em solução sólida; o “meio ionizável” é um meio que pode ser carregado de íons hidrogênio, o que resultaria em uma mudança registrada pelos instrumentos de um painel de controle de medidas de potencial, “Referência” é um eletrodo de referência que pode conter uma mistura de gás hidrogênio de composição conhecida. No método potenciométrico desenvolvido por Fray e Morris [Morris, *et al.*, 1994] o metal M hidrogenável é a platina, o meio ionizável é um ácido sólido de perfluorsulfônico chamado de Nafion, e a referência é o sulfato hidratado de ferro (II) ou ferro (III).

2.3 Determinação da permeabilidade e coeficiente de difusão

Experimentos eletroquímicos de permeação do hidrogênio têm sido usados para medir o fluxo de hidrogênio em aços expostos a meios corrosivos [Wilhel *et al.*, 1994]. Podemos obter através desses experimentos o coeficiente de difusão, a permeabilidade e a concentração do hidrogênio em amostras ensaiadas, caso de suma relevância para o atual estudo, pois existe uma relação direta entre a difusão do hidrogênio e a extensão dos danos provocados pelo hidrogênio [Hillier e Robinson, 2005].

O coeficiente de difusão do hidrogênio pode ser obtido a partir da segunda lei de Fick, aplicando a seguinte função:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.1)$$

Sendo que o primeiro termo $(\partial C / \partial t)$ representa o gradiente de concentração da espécie em questão em função do tempo e o segundo termo $(\partial^2 C / \partial x^2)$ representa o gradiente de concentração em função da espessura da amostra e D o coeficiente de difusão na amostra. [Bockris and Flitt, proceedings Jimis-2].

Considerando que o gradiente de concentração da espécie em questão, no caso estudado o hidrogênio, é linear e considerando a camada limite (próxima ao metal), pode-se assumir que a permeabilidade do hidrogênio através da amostra pode ser descrita como:

$$P = F * dx \quad (2.2)$$

onde F é o fluxo de hidrogênio e dx é a variação de espessura da amostra,

$$F = \frac{i}{AF^*} \quad (2.3)$$

sendo (A) a área superficial exposta da amostra e F* a constante de Faraday.

A Permeabilidade do hidrogênio(P), em uma amostra de espessura x, pode ser relacionada com o coeficiente de difusão do hidrogênio (D) e a concentração de hidrogênio na amostra, por [Bockris and Flitt, Proceedings JIMIS-2]:

$$P = D * \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.4)$$

Onde, na superfície da amostra $(\partial C / \partial x = C_0, H)$:

$$(C_o, H) = \frac{P}{D} \quad (2.5)$$

2.4 Técnica de determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio via eletroquímica

A técnica de determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio via eletroquímica, desenvolvido por Devanathan e Starchurski no ano de 1962, aprimorado por Boes e Züchner em 1976, foi chamada de método potencioestático do período de inércia de um estado não estacionário (*non-steady-state potentiostatic time-lag method*). Essa técnica é comum a várias técnicas eletroquímicas, como a determinação da difusão, permeação e solubilidade de hidrogênio no material [ASTM G – 96], [ASTM G 148-97], [Devanathan, 1963]. Para estudos que envolvem difusão do hidrogênio, de acordo com Addach, *et al.*, 2008, é importante ser monitorado o hidrogênio, pois a difusão reticular do hidrogênio aumenta a suscetibilidade do material à fragilização.

Tal técnica utiliza uma célula eletroquímica dupla (célula do tipo Devanathan), onde uma amostra de espessura “1” é interposta entre dois compartimentos, permitindo a passagem somente de íons dos eletrólitos de um compartimento ao outro da célula, ou seja, atuando como uma membrana. A célula apresenta duas metades que representam uma célula eletrolítica de três eletrodos e é provida com um eletrodo de referência, um contra eletrodo usualmente de platina, e tendo a amostra como o eletrodo de trabalho [Proença, 1998], [Arrantes, 1992], [Boes, 1976].

Em um lado da amostra o hidrogênio é oxidado, enquanto no outro é reduzido. Na superfície onde está ocorrendo o processo corrosivo, é estabelecido um equilíbrio entre o hidrogênio atômico adsorvido na superfície e o hidrogênio atômico absorvido por ela. Tal equilíbrio é a concentração de hidrogênio atômico à superfície amostral e é representada por um patamar em uma curva da variação da corrente anódica com o tempo (Figura 2.1).

A segunda lei de Fick descreve a uniformização da concentração do hidrogênio em um metal em função do tempo. Essa lei é apresentada pela equação 2.1.

De acordo com este método, um fluxo de hidrogênio constante, iniciado em $t = 0$, é estabelecido na face de entrada da amostra por uma corrente catódica constante, enquanto que no lado de detecção (face de saída), é registrada a variação da corrente anódica com o tempo, mantendo-se nula a concentração de hidrogênio nessa face.

Um esquema mostrando os parâmetros utilizados na determinação do coeficiente de difusão de hidrogênio a tempos sucessivos, e a variação típica da corrente anódica, configurando uma curva em formato de “s”, é mostrado na Figura 2.1, onde t_i é o tempo de inflexão.

$$t_i = \frac{3 \ln 3}{2} * \frac{s^2}{D \pi^2} \quad (2.6)$$

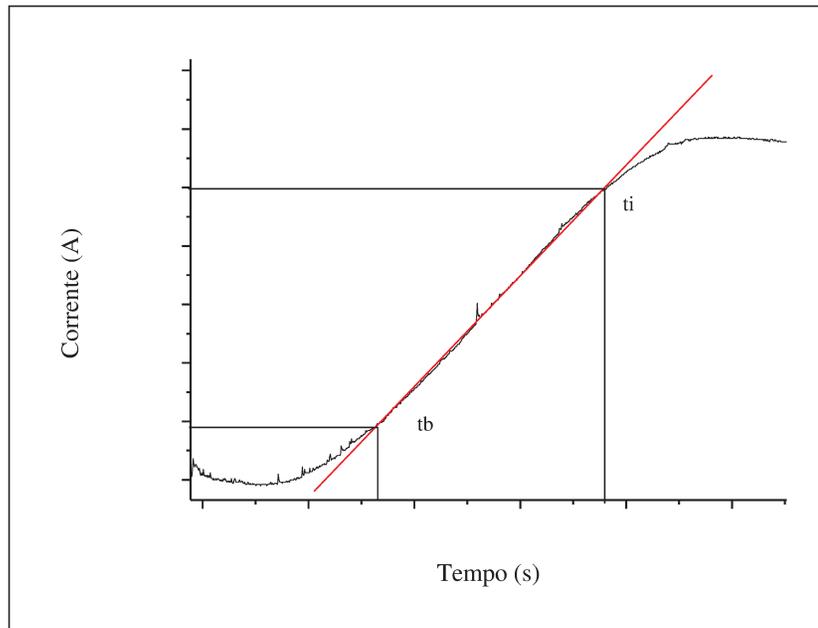
t_b é o tempo de irrupção (break-through time)

$$t_b = 0,76 * \frac{s^2}{D \pi^2} \quad (2.7)$$

e t_l tempo de inércia:

$$t_l = 0,5 * \frac{s^2}{D} \quad (2.8)$$

de onde o coeficiente de difusão pode ser obtido:



.Figura 2.1: Esquema dos parâmetros utilizados na determinação do coeficiente de difusão.
[Boes, 1976].

Para se obter o coeficiente de difusão a partir da Figura 2.1, deve-se relacionar um par de pontos antes do tempo de inflexão (ver figura 2.1) e relacionar esses pontos com a equação 2.9 [Arantes, 1992].

$$D = \frac{l^2 * (\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2})}{4 \ln (\frac{i_1}{i_2} * \sqrt{\frac{t_2}{t_1}})} \quad (2.9)$$

Aumentos no coeficiente de difusão especificamente a taxa (inclinação da tangente) podem ser relacionados ao aumento de hidrogênio aprisionado no material [Lunarska e Nikiforov, 2007].

2.5 Polarização cíclica.

A técnica eletroquímica de polarização cíclica é uma ferramenta muito utilizada para análise de potenciais de proteção em especial de aços inoxidáveis. Podem ser obtidas informações quanto à energia de adsorção e dessorção de espécies como hidrogênio a técnica ainda pode ser relacionada, conforme Ramírez, , *et al.*, 2008, com a difusão do hidrogênio.

Esta técnica tem como princípio promover, na área de varredura anódica de uma curva de polarização, a elevação do potencial até um ponto onde se atinja o valor crítico onde se dá o início do processo corrosivo.

Estudos de formação de película sobre a superfície de metais, através de monitoramento das variações de corrente, podem ser relacionados à presença e evolução de películas. Durante os ensaios nota-se que após atingir o ponto pré-determinado, o qual é ajustado para cada condição experimental, seguido de inversão no sentido da varredura, por meio da diminuição do potencial, se não houver película os caminhos percorridos (na ida e na volta) pela curva se sobreporão.

Quanto à estabilidade da película, deve-se analisar as diferenças entre os resultados nos potenciais de corrosão obtidos quando se realiza um ciclo completo, sendo que, quanto maiores as diferenças mais estáveis estarão as películas; compreender formações de películas é importante, pois a presença de películas pode afetar a cinética eletroquímica o que conduziria a conclusões imprecisas. Sabe-se que, ao se formarem filmes após tempos prolongados de exposição do eletrodo de trabalho a soluções, pode-se dificultar as leituras de corrente e potencial [Flis-Kabulska, Flis e Zakroczymski, 2007].

A formação de filmes pode impedir a absorção do hidrogênio [Flis-Kabulska, Flis e Zakroczymski, 2007]. A absorção do hidrogênio depende de uma prévia adsorção que ocorre através de uma reação eletroquímica entre o íon hidrogênio e um sítio ativo disponível. Todavia, se este sítio estiver ocupado por um filme passivo esta adsorção fica impedida. De acordo com Addacht, *et al.*, 2005, o hidrogênio se adsorve, dissocia, difunde-se, recombina-se e se dessorve.

Reações que envolvem espécies adsorvidas produzem voltametrias que estão vinculadas e podem ser determinadas pelos números de sítios ativos na superfície do eletrodo de trabalho [Pletcher, 1991].

A ocorrência de picos, os quais podem estar relacionados com etapas de adsorção, ocorre em potenciais mais positivos, implicando que deve-se ter na superfície do eletrodo de trabalho espécies adsorvidas e, portanto, esta etapa de adsorção fica vinculada a etapas de potencial mais negativo. De acordo com HU, *et al.*, 1998 picos catódicos estão associados à absorção do hidrogênio.

2.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica relativamente nova e bastante eficaz para se caracterizar muitas das propriedades dos materiais e de interface entre os eletrólitos e eletrodos condutores. Por esta técnica podem ser caracterizadas, por exemplo, etapas de uma reação de corrosão de um metal. Segundo Castro e Milocco, 2004 pode-se, através de comparações das respostas de frequência, relacionar aos processos de adsorção e dessorção.

Castaneda, Sosa e Espinosa-Medina, 2009 utilizam a técnica EIE para quantificar e medir a evolução e processos de transportes do hidrogênio e sua permeação . Esta técnica tem como teoria básica uma adaptação, para sistemas de corrente alternada, da definição da resistência pela lei de Ohm [OG&G, 1989]. Os ensaios têm como fundamento a perturbação do sistema com um potencial (E) a uma frequência (f) e mede-se a variação de corrente (I) como resultado desta perturbação. Caso a reação que se queira observar seja muito rápida, perturba-se o sistema e mede-se a variação de potencial [Domingues, 1994].

Em uma célula eletroquímica, eletrodos de cinética lenta, fases de reações químicas lentas e difusão podem ser considerados análogos a resistores e indutores. A posição combinada às perturbações geradas por estes elementos é denominada impedância do sistema [Proença, 1998].

Capacitores e indutores afetam não somente a amplitude de corrente, mas também sua característica relativa ao tempo, ou seja, a sua fase [Rodrigues, 2004].

Os resultados obtidos pelos ensaios de impedância a uma determinada frequência (baixa) pode ser relacionada a perturbações na dupla camada.

Como a detecção nos primeiros estágios das perdas nas propriedades assistida por hidrogênio é muito difícil [Scheider, Pfuff e Dietzel, 2007], a EIE é uma técnica muito confiável e capaz de avaliar condições de superfície onde a perturbação do sistema é baixa. Esta é a grande vantagem desta técnica: ser baseada em perturbações de pequena amplitude, as quais permitem que o equilíbrio do sistema não seja alterado, obtendo-se, desta forma, resultados confiáveis, ou seja, muito próximos da situação de trabalho [Lasia, 2002].

A técnica de EIE, segundo Castro e Milocco, 2004, é uma ferramenta poderosa para investigar processos eletroquímicos os quais envolvam transferência de carga, adsorção, dessorção de espécies eletroativas e transporte de massa.

De acordo com Castaneda, Sosa e Espinosa-Medina, 2009, pode-se observar a estabilidade de filmes que se formam devido ao contato com o eletrólito e, assim, verificar qual a influência que cada fator (formação de filme e difusão do hidrogênio) tem quanto à resposta no ângulo de fase.

2.7 Comportamento do Hidrogênio em Metais

A fim de analisar o comportamento do hidrogênio em metais (permeação e retenção do mesmo na estrutura), este trabalho baseou-se no princípio tradicional da célula dupla do método Devanathan, [Devanathan et al cobrtec 1991, Nace 1995] onde de um lado da amostra o hidrogênio é reduzido e no outro é oxidado.

Analisando o primeiro compartimento da célula eletroquímica, onde o hidrogênio é produzido, considera-se que quando um metal é imerso em uma solução aquosa inicia-se a reação 2.10, com formação de íons na solução e com a permanência de elétrons dentro do metal. Estes elétrons carregam eletricamente o metal e criam um campo elétrico dentro da solução, que faz com que os íons, que estão carregados positivamente, tendam a ficar retidos na vizinhança da interface metal solução. Após um determinado tempo, não muito longo, estabelece-se a situação de equilíbrio ou estado estacionário, caracterizado pela formação da dupla camada, conforme mostra a Figura 2.2. [Wolyneec, 2003]

Na superfície do lado onde está havendo a hidrogenação da amostra um equilíbrio é estabelecido entre o hidrogênio atômico adsorvido na superfície da amostra e o hidrogênio catiônico, ou seja, ocorre equilíbrio entre a forma oxidada e a reduzida. Fora deste equilíbrio nos deparamos com condições eletroquímicas bem definidas [Pletcher, 91] podendo-se, então, construir um gráfico de corrente por potencial. Este gráfico apresentará um perfil de curva que se assemelha a um “s”, e que pode ser compreendido como se estivesse subdividido, ver figura 2.3; uma região onde existe um patamar, indicando que o processo atinge o limite da reação, ou seja, a corrente limite. Nesta região o processo passa a ser regido por transporte de massa (do seio da solução até a camada difusional do composto de interesse no caso o hidrogênio) ou que o eletrodo de trabalho tem todos seus sítios ativos envolvidos nos processos reacionais implicando que ampliações de potencial não acarretaram em aumento de corrente.

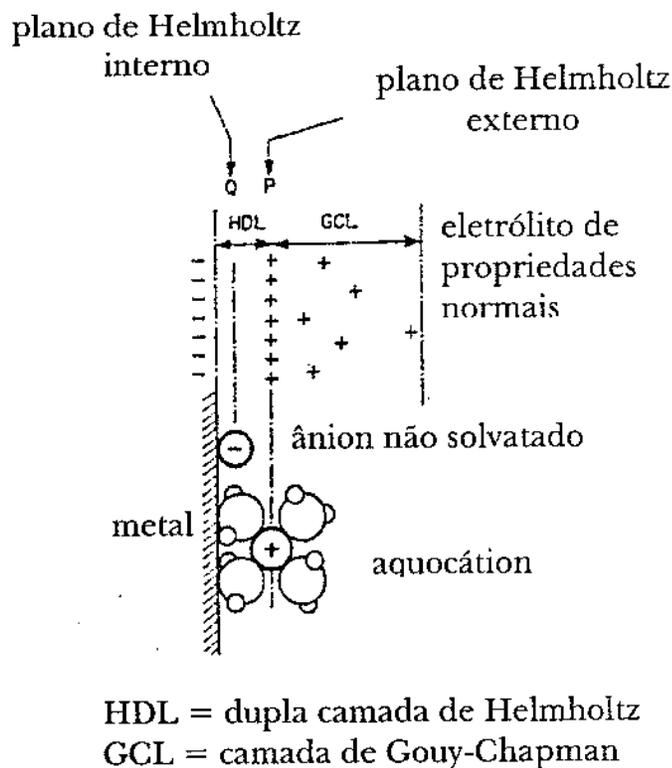


Figura 2.2: Esquema da dupla camada [Wolyneç, 2003]

Nota-se nessa configuração (Figura 2.2) a presença da dupla camada de Helmholtz, a qual se assemelha a um condensador elétrico, e de uma camada difusa, conhecida como camada de Gouy-Chapman, na qual os íons se espalham por uma distância de aproximadamente um μm [Wolyneç, 2003]. O plano P, saturado com íons metálicos, é chamado de plano de Helmholtz externo, enquanto o plano Q, que forma a região em que os íons não solvatados ou parcialmente solvatados podem ser especificamente adsorvidos, constitui o plano interno de Helmholtz. O metal que forma a dupla camada é designado como eletrodo.

O exame da dupla camada mostra claramente que na interface metal solução há distribuição de cargas elétricas tal que uma diferença de potencial se estabelece entre o metal e a solução, sendo esta diferença de potencial função do sistema em questão.

Processos que envolvem eletrodos são uma classe de reações químicas que envolvem transferência de carga, normalmente elétrons, entre uma interface sólida (eletrodo) e outra líquida.

Considerando uma reação simples que envolve a transferência de elétron entre um metal inerte e um íon ou molécula em solução, tem-se no anodo a passagem do elétron do metal para o íon/molécula onde as espécies eletroativas são reduzidas, e no catodo o elétron passa para posição oposta e a espécie na solução é reduzida, representadas pelas equações 2.11 (reação anódica) e 2.12 (reação catódica).



Esta transferência de elétrons somente será possível quando as espécies eletroativas estiverem dentro de distâncias moleculares da superfície do eletrodo (sendo necessária, inclusive, uma ligação entre o eletrodo e a espécie a ser reduzida). Portanto, pode-se notar que a conversão do reagente em produto requer um suprimento de reagente e uma renovação dos produtos de forma que os passos de conversão de oxidado (O) e reduzido (R) são:

Espécie oxidada do seio da solução para o eletrodo (transporte de massa), espécie oxidada no eletrodo para espécie reduzida no eletrodo (transferência de elétrons) e espécie reduzida no eletrodo para espécie reduzida no seio da solução (transporte de massa) [Pletcher, 1991]

2.8 Adsorção do Hidrogênio.

Saber como o hidrogênio em solução se relaciona com o eletrodo de trabalho (metal) é essencial para a continuidade deste estudo e inclui etapas sucessivas adsorção, dissociação, difusão, recombinação e desorção [Addach, *et al.*, 2005].

Inicialmente a espécie oxidada (O) é conduzida do seio da solução para o eletrodo (processo controlado por transporte de massa); em seguida a espécie oxidada recebe o elétron (processo passa a ser regido por transporte de elétrons) e passa para uma forma reduzida (R), a qual fica adsorvida na parede do eletrodo, devendo ser reconduzida à solução, processo que volta a ser regido por transporte de massa.

A partir de observação do gráfico I vs E, apresentado na Figura 2.3, observa-se a ocorrência de perfis bem definidos que permitem relacionar regiões onde o processo é regido pelas etapas acima descritas.

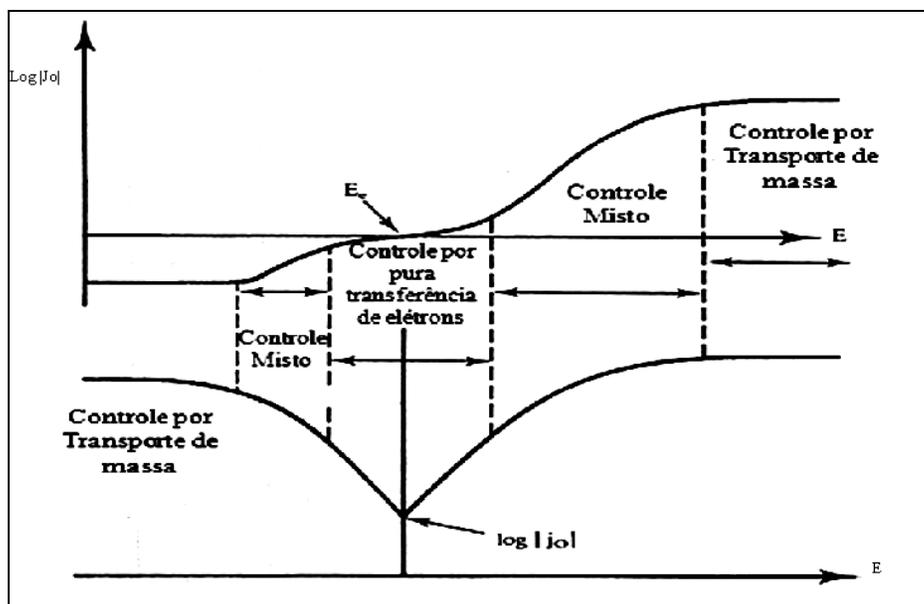


Figura 2.3: Esquema de um gráfico log da densidade de corrente vs Potencial relacionando fator limitante com perfil de corrente [adaptado de Pletcher, 1991].

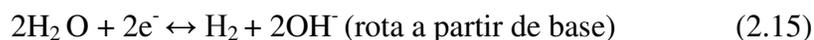
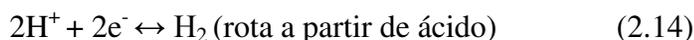
Considerando que a solução passe por todas as etapas elucidadas na Figura 2.3, ou seja, o cátion H^+ está dissolvido em solução, é transportado até o eletrodo. Atingindo esta etapa ocorrerá sua redução. Esta interação é dita como adsorção, podendo ocorrer vários tipos: orgânicas e

inorgânicas. Todavia, a de interesse é a realizada pelo hidrogênio e, neste caso, esta interação tem natureza covalente, a mais intensa dentre todas possíveis, [Pletcher,1991].



Além desta interação existem forças eletrostáticas a serem consideradas.

A solução pode ser básica ou ácida, levando ambas à produção de hidrogênio, todavia por rotas distintas:

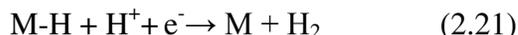


Seja qual for o meio no qual o hidrogênio é produzido (via ácida ou básica) este hidrogênio ficará adsorvido na interface do eletrodo de trabalho, que está em contato com a solução. Este processo de adsorção é regido por variação de energia livre do sistema, sendo que o processo em questão é a redução do próton. As variações de energia livre podem ser associadas à espontaneidade da reação, portanto, esta espontaneidade pode ser mensurada por uma variação no potencial; ainda é importante ressaltar que cada material apresenta uma energia livre vinculada ao processo (redução do hidrogênio) e, portanto fornece uma resposta de potencial de acordo com esta energia livre.

O hidrogênio adsorvido pode ter seu comportamento descrito de acordo com as reações 2.16 e 2.17, sendo que ao decorrer conforme a reação 2.16 acarreta alterações sensíveis nas propriedades mecânicas do eletrodo de trabalho.



Fica claro que ocorrerá competição entre os dois processos descritos nas reações acima sendo que o processo mais rápido será aquele que governará a reação. As reações 2.16 e 2.17 podem ser descritas em etapas, reações 2.18 a 2.21.



A reação (2.21) depende das colisões entre o hidrogênio adsorvido e outro hidrogênio iônico.

Para reduzir o risco de danos por hidrogênio é necessário obter informações sobre o processo de difusão e não apenas focar nos danos causados. A presença de compostos como H_2S , é sabido, aumenta a quantidade de hidrogênio adsorvido, provavelmente devido à presença de HS^- na superfície. Um aumento de concentração certamente proporciona um aumento da disponibilidade de hidrogênio, levando a uma elevação na adsorção do hidrogênio na interface conforme reação 2.18.

Estes mecanismos eletroquímicos permitem relacionar a dissolução do metal devido ao surgimento de microcélulas eletroquímicas que conduzem à corrosão, mas não se pode entender as regiões internas do metal como isoladas e estáveis. De acordo com Tsay, *et al.*, 2005 o material apresenta armadilhas as quais podem interagir com o hidrogênio.

Considera-se que em um metal sendo corroído e sujeito a evolução de hidrogênio ocorre a formação de átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície do eletrodo. Como este processo envolve uma série de etapas, um gradiente de concentração resultante deste processo faz com que ocorra um gradiente de concentração diferente entre a superfície onde o hidrogênio encontra-se

adsorvido e o interior do metal. Esta diferença de concentração faz com que o hidrogênio difunda-se no metal e esta difusão pode se dar facilmente em metais via intersticial[Addach, *et al.*, 2008].

Relações quantitativas podem ser feitas, entre a corrente de permeação, o coeficiente de difusão e o fluxo de hidrogênio através do metal, ficando na forma: [Bockris, 1977].

$$\frac{I_D}{F} = J_P \quad (2.22)$$

Onde I_d é a densidade de corrente e J_p é o fluxo de hidrogênio.

Fazendo uma correlação entre Equação 2.22 e a lei de Fick para o estado estacionário de permeação obtém se:

$$\frac{I_D}{F} = J_P = D \frac{(C_{entrada} - C_{saída})}{x} \quad (2.23)$$

Onde $C_{entrada}$ e $C_{saída}$ são a concentração de entrada e saída do hidrogênio adsorvido.

Aumentos na taxa de difusão provocam aumentos na $C_{saída}$ [Hörnlund, *et al.*, 2006], ainda este incremento provoca elevação de corrente a qual segundo Hillier e Robinson, 2005 está vinculada a aumentos da difusão do hidrogênio.

2.9 Estruturas cristalinas e a difusão do hidrogênio

O hidrogênio difunde-se através da estrutura cristalina do metal, podendo ocupar uma posição intersticial, levando a um deslocamento na estrutura, sendo que a quantidade de

hidrogênio solubilizada na estrutura é inerente a cada estrutura e material. Armadilhas que se apresentam na forma de inclusões e segundas fases também estão intimamente atreladas a susceptibilidade do material ao hidrogênio [Torres-Islas, *et al.*, 2008].

Quanto maior o retículo, ou falha na rede cristalina maior a solubilidade do hidrogênio, como exemplificado a Figura 2.4 a seguir; todas estas imperfeições no reticulado cristalino são regiões favoráveis ao acúmulo de hidrogênio, e segundo Toribio e Kharin, 2006 o transporte do hidrogênio é aleatório e ocorre via difusão reticular.

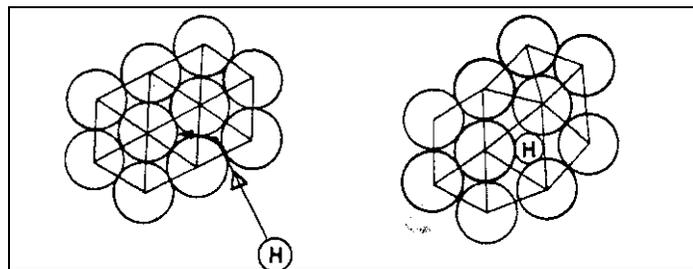


Figura 2.4: Difusão do hidrogênio via reticulado. [Bockris, 1977].

O hidrogênio retido nestas regiões pode formar gás hidrogênio que é mais favorável termodinamicamente, causando uma expansão, e cuja pressão supera o limite elástico do material, podendo formar uma bolha, acarretando, caso ela rompa, uma trinca por onde o gás sairá.

O hidrogênio pode ficar retido na estrutura do material, em cavidades pequenas, e o acúmulo deste hidrogênio pode acarretar em perda de resistência mecânica do material deixando-o quebradiço. A susceptibilidade do material ao hidrogênio é função da microestrutura [Hardie, *et al.*, 2004].

O ferro pode se apresentar de uma forma geral, na forma cúbica de corpo centrado e cúbico de faces centradas. Estas alterações quanto à estrutura provocam efeitos diretos na difusão [Matsumoto, Inoue e Taketom, 2008].

O comportamento do hidrogênio, de acordo com Glowacka e Swiatnicki, 2003, é função da microestrutura. Nas estruturas (CFC) o hidrogênio apresenta maior solubilidade, mas menor difusividade se comparado as estruturas (CCC), sendo o fator de empacotamento (FEA) para estruturas CFC igual 0,74, e para estruturas CCC, 0,68.

A estrutura cristalina não é ideal e apresenta imperfeições, as quais se apresentam na forma de uma lacuna (nada mais é do que a ausência de um átomo), ou um auto-intersticial (um átomo que se encontra comprimido em um sitio intersticial) acarretando em grandes distorções. Materiais comercialmente puros também apresentam impurezas as quais conduzem a alterações na estrutura cristalina, que de acordo com Kim, *et al.*, 2008 são locais preferenciais para acúmulo de hidrogênio.

Impurezas, imperfeições conduzem a discordâncias e defeitos no retículo cristalino, e é sugerido que estes fatores e outros fatores estruturais sejam os pontos de aprisionamento do hidrogênio [Tiwari, Bose, *et al.*, 2000].

Todos estes fatores descritos sejam estes defeitos microscópicos ou subestruturais facilitam a difusão e acúmulo de espécies como o hidrogênio, que levam a deterioração das propriedades físicas e mecânicas do material [Hadam e Zakroczymski, 2009].

2.10 A estrutura e a adsorção

Em metais os elétrons fluem livremente devido à baixa energia associada à transição entre a banda de valência e a banda de condução (nível de Fermi). Logo a transferência de elétrons não

limita a velocidade da reação. Segundo Liao e P. Wie, 1999 um dos fatores que podem limitar a reação é o tamanho de grão e a densidade de corrente.

Por outro lado na adsorção de espécies deve-se observar a estrutura superficial do metal, pois esta determina a posição relativa e a separação entre os núcleos ativos, limitando assim, a reação [Pletcher,1991].

Metais possuem estrutura policristalina, com distribuição aleatória ao longo do material de sítios ativos. e ,conseqüentemente, diferentes taxas de reação [Pletcher,1991].

A adsorção pode ser alterada por defeitos reticulares, contornos de grão, impurezas e presença de óxidos na superfície, portanto, a preparação da amostra é fundamental para a velocidade reacional, [Tae Park, *et al.*, 2008].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho tem como objetivo estudar a resposta do aço AISI 4340, fabricado em duas diferentes condições de processamento, em relação à exposição ao hidrogênio oriundo de reações de corrosão em meio ácido. Para a realização dos ensaios foram fornecidos pela Villares Metals S/A, aços do tipo AISI 4340. As amostras foram submetidas a ensaios metalográficos com objetivo de caracterizar sua microestrutura. Foram realizados ensaios de voltametria cíclica a fim de caracterizar as duas amostras para a etapa subsequente de determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio, e, por fim, utilizou-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica relacionando seus resultados com os demais ensaios realizados.

3.1 Material

Os aços AISI 4340 utilizados neste trabalho foram obtidos conforme as normas AMS6414 e AMS6415, fornecidos pela VILLARES METALS. Esses aços são utilizados na fabricação de componentes para indústria aeronáutica tais como eixos, engrenagens, trens de aterrissagem e peças diversas de segurança. As composições químicas podem ser observadas nas Tabelas 3.1 e 3.2 que compreendem as faixas aceitas pela norma ASTM E 350 para os dois aços, composições fornecidas pela VILLARES e um ensaio realizado pelo LABTESTE Análises e Ensaios de Materiais Metálicos Ltda.

O processamento do aço, que será designado aço 1, seguiu a norma AMS6415 e pode ser resumido pelas etapas abaixo.

Etapa 1: Partindo-se do metal fundido em um faixa de temperatura entre 1550 °C -1560°C, com composição química em conformidade com a norma, o material foi solidificado até temperatura ambiente na forma de lingotes de seção transversal quadrada de 440mm de lado.

Etapa 2: Aquecimento do lingote na faixa de temperatura de 1260°C-1280°C por um tempo mínimo de 6 horas para se obter uma boa homogeneização da estrutura.

Etapa 3: A partir desta temperatura, o material passou por um processo de laminação até obter-se um diâmetro final de aproximadamente 58mm com final de laminação entre 800°C a 850°C.

Etapa 4: Recozimento das barras obtidas na etapa 3 na temperatura de 660-680 °C por 5 horas seguido de resfriamento ao ar.

Etapa 5: Usinagem por descascamento para a bitola final.

Etapa 6: Amostragem e exame de qualidade.

O processo de fabricação, do que será designado aço 2, seguiu a norma ASM6414, e pode ser resumido conforme as seguintes etapas.

Etapa 1: Partindo-se do metal fundido em um faixa de temperatura entre 1550°C-1560°C, com composição química em conformidade com norma, o material foi solidificado ate temperatura ambiente na forma de lingotes (eletrodos) de seção redonda de 580mm de diâmetro.

Etapa 2: O eletrodo é submetido ao processo VAR (refusão a arco sob vácuo) que consiste em aplicar uma tensão que formará um arco elétrico, entre o eletrodo a ser refundido e o lingote refinado em atmosfera controlada (vácuo), de maneira que conduz à redução de impurezas no material, obtendo-se um lingote de 650mm de diâmetro.

Etapa 3: Aquecimento do lingote na faixa de temperatura de 1260°C-1280°C por um tempo mínimo de 10 horas de forma a se obter uma boa homogeneização da estrutura.

Etapa 4: A partir desta temperatura, o material passou por um processo de forjamento para um tarugo de seção transversal retangular de 300 x 400mm com final de forjamento entre 800°C a 850°C.

Etapa 5: Reaquecimento do tarugo 300mm x 400mm na temperatura de 1260°C-1280°C por um tempo de 5 horas seguido de laminação até o diâmetro aproximado de 50mm com final de laminação entre 800°C a 850°C.

Etapa 6: Recozimento das barras obtidas na etapa 5 na temperatura de 660°C -680°C por 5 horas seguido de resfriamento ao ar.

Etapa 7: Usinagem por descascamento para a bitola final.

Etapa 8: Amostragem e exame de qualidade.

3.2 Caracterizações das amostras

As amostras foram caracterizadas com relação à composição química pela LABTEST, estes resultados estão apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2 que contêm informações sobre as composições apresentadas pela Villares Metals S/A e as suas respectivas faixas de composição exigidas pelas normas:

Tabela 3.1: Composição química do aço 1

Espectrometria de emissão ótica									
C (Carbono) %	Si (Silício) %	Mn (Manganês) %	P (Fósforo) %	S (Enxofre) %	Cr (Cromo) %	Mo (Molibdênio) %	Ni (Níquel) %	Cu (Cobre) %	Fe (Ferro) %
0,38	0,27	0,73	0,006	0,003	0,74	0,23	1,60	0,024	balanço
Composição Villares Metals S/A									
C (Carbono) %	Si (Silício) %	Mn (Manganês) %	P (Fósforo) %	S (Enxofre) %	Cr (Cromo) %	Mo (Molibdênio) %	Ni (Níquel) %	Cu (Cobre) %	Fe (Ferro) %
0,39	0,29	0,76	0,006	0,001	0,75	0,23	1,65	0,02	balanço
Composição Norma MAS 6415S (mim-máx)									
C (Carbono) %	Si (Silício) %	Mn (Manganês) %	P (Fósforo) %	S (Enxofre) %	Cr (Cromo) %	Mo (Molibdênio) %	Ni (Níquel) %	Cu (Cobre) %	Fe (Ferro) %
0,38-0,43	0,15-0,35	0,65-0,85	0,025	0,025	0,7-0,9	0,2-0,3	1,56-2,0	0,35	balanço

Tabela 3.2: Composição química do aço 2.

Espectrometria de emissão ótica									
C (Carbono) %	Si (Silício) %	Mn (Manganês) %	P (Fósforo) %	S (Enxofre) %	Cr (Cromo) %	Mo (Molibdênio) %	Ni (Níquel) %	Cu (Cobre) %	Fe (Ferro) %
0,38	0,27	0,73	0,006	0,003	0,74	0,23	1,60	0,024	balanço
Composição Villares Metals S/A									
C (Carbono) %	Si (Silício) %	Mn (Manganês) %	P (Fósforo) %	S (Enxofre) %	Cr (Cromo) %	Mo (Molibdênio) %	Ni (Níquel) %	Cu (Cobre) %	Fe (Ferro) %
0,42	0,31	0,78	< 0,005	-	0,87	0,27	1,81	0,02	balanço
Composição Norma MAS 6415S (mim-máx)									
C (Carbono) %	Si (Silício) %	Mn (Manganês) %	P (Fósforo) %	S (Enxofre) %	Cr (Cromo) %	Mo (Molibdênio) %	Ni (Níquel) %	Cu (Cobre) %	Fe (Ferro) %
0,38-0,43	0,15-0,35	0,65-0,9	0,001	0,001	0,7-0,9	0,2-0,3	1,65-2	0,35	balanço

3.3- Preparação das amostras para ensaios eletroquímicos.

As amostras foram retiradas a partir de duas barras de aço, preparadas conforme descrito no item 3.1, as quais foram cortadas em cilindros com dimensões variadas de 2,0mm até 4,0mm de espessura. Após cortadas, as amostras foram lixadas até lixa de SiC 1200 mesh, lavadas em álcool e secadas com ar quente e lavadas posteriormente em ultras-som. A Figura 3.1 apresenta uma foto das amostras.



Figura 3.1 Amostras do Aço AISI 4340 (aço 1 esquerda e aço 2 direita)

3.4 Análise Metalográfica

As amostras do aço AISI 4340 foram preparadas usando-se o procedimento metalográfico convencional. Assim, as amostras foram retiradas das barras usando um disco de corte abrasivo (carbeto de silício) assistido por refrigeração para evitar alterações microestruturais. A seguir, as amostras foram embutidas em baquelite e lixadas até lixa de SiC 1200 mesh. Em seguida foram polidas com pasta diamante de $1\mu\text{m}$ a $\frac{1}{4}\mu\text{m}$.

Para observar as microestruturas das amostras dos aços foi feito um ataque com nital 2%. As amostras foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo JXA-840A da JEOL. As Figuras 3.2 e 3.3 apresentam as imagens obtidas para ambos os materiais.

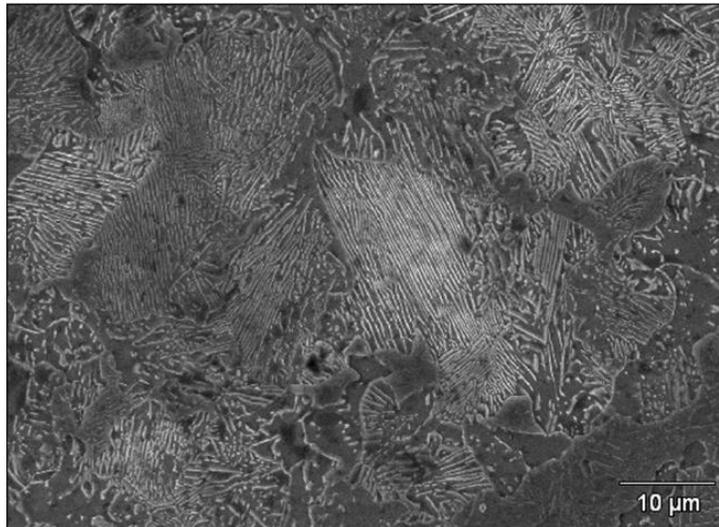


Figura 3.2: Micrografia do aço 1 (MEV).

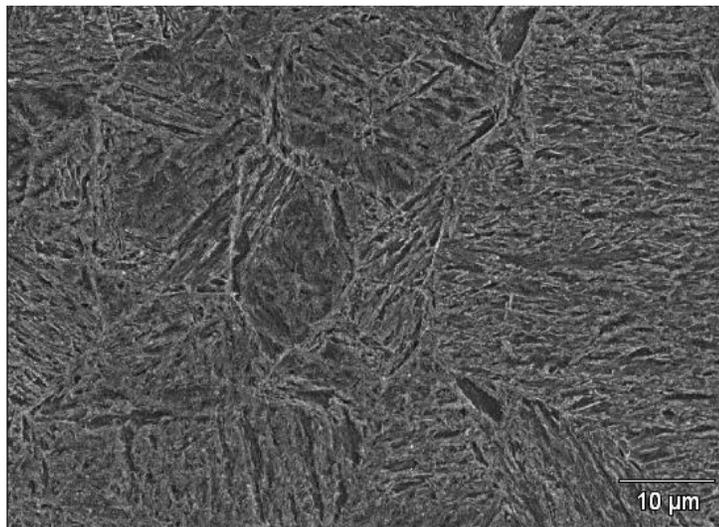


Figura 3.3: Micrografia do aço 2 (MEV)

A partir da Figuras 3.2 e 3.3 podemos observar ferrita e perlita, sendo a parte lamelar composta pela perlita que é constituída pelas fases ferrita e cementita e a parte escura a ferrita pró eutetóide.

Ao analisar as duas imagens pode-se observar que para o aço 2 a fase perlita encontra-se mais compactada comparada ao aço 1 fator que poderá alterar a cinética das reações químicas de adsorção do hidrogênio.

3.5 Análises Eletroquímicas

a) Avaliação das condições de superfície: análise por voltametria cíclica

Para obter as primeiras informações eletroquímicas sobre os aços fornecidos (Potenciais relacionados à oxidação e redução da espécie de interesse, vinculando esta resposta à facilidade da mesma estar adsorvida na superfície do material analisado), ensaios de voltametria cíclica foram realizados usando-se uma célula eletroquímica simples constituída de três eletrodos: a amostra sendo o eletrodo de trabalho, a platina (Pt) o contra eletrodo e o eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado (ECS);

Para os ensaios utilizou-se um potenciostato/galvanostato modelo 273-A da EG&G Princeton Applied Research acoplados a um PC periférico. Os resultados foram obtidos utilizando-se o “software” PowerSuite. A Figura 3.4 apresenta o equipamento usado nos ensaios.



Figura 3.4: Foto do Potenciostato/Galvanostato-273A.

Para a realização dos ensaios as amostras do aço AISI 4340 foram analisadas utilizando-se as seguintes condições:

1) Para o aço 1 o potencial de início de varredura foi fixado em $-0,3V$. O potencial de retorno foi varrido de $-0,6V$ até $-1,1V$ (incremento de $-0,1V$) e a taxa de varredura fixada em $5mV/s$, sendo que ensaio foi realizado em solução de hidróxido de sódio $0,1N$ à temperatura ambiente. A área exposta foi de $3cm^2$.

2) Para o aço 2 o potencial de retorno foi varrido de $-0,6V$ até $-1,1V$ (incremento de $-0,1V$). A taxa de varredura e o potencial de início foram fixados para ambos em $5mV/s$ e $-0,3V$ respectivamente. Os ensaios foram realizados em solução de hidróxido de sódio ($0,1N$) à temperatura ambiente. A área exposta foi de $3cm^2$.

A Figura 3.5 apresenta a imagem da montagem eletroquímica realizada



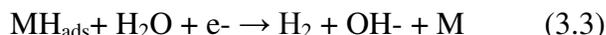
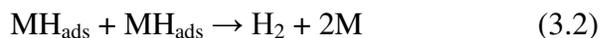
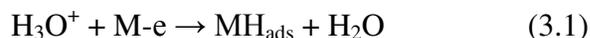
Figura 3.5: Montagem da célula eletroquímica.

b) Avaliação do coeficiente de difusão do hidrogênio

Os ensaios de permeação de hidrogênio nas amostras foram feitos em célula eletroquímica dupla do tipo Devanatham. O controle e aquisição dos potenciais e correntes de permeação dos testes foram obtidos através do uso de um potenciostato/galvanostato modelo 273-A da EG&G Princeton Applied Research.

Para a realização dos ensaios de permeação do hidrogênio, discos metálicos dos aços em estudo com diferentes espessuras, foram submetidos a ensaios eletroquímicos de permeação à temperatura ambiente (26°C). No lado da célula onde é gerado o hidrogênio utilizou-se uma solução 0,05M de ácido sulfúrico. No lado da célula onde se detecta o hidrogênio difundido utilizou-se solução eletroquímica de hidróxido de sódio 0,1N. A amostra foi interposta entre os dois compartimentos, sendo que em um destes compartimentos será gerado o hidrogênio e no outro detectado o hidrogênio.

Cada metade da célula é uma célula eletroquímica, sendo que uma é constituída por eletrodo de referência (neste caso calomelano saturado), um contra eletrodo de platina e o meio hidróxido de sódio 0,1N, onde ocorre a reação 3.1 no sentido inverso. Separando as metades da célula a amostra (eletrodo de trabalho). Na outra metade do sistema é produzido o hidrogênio por meio ácido (ácido sulfúrico 0,05N), reação 3.1. O hidrogênio tem seu comportamento descrito conforme as reações:



O hidrogênio catiônico em contato com a amostra sofre redução e fica adsorvido na superfície podendo se difundir pela amostra, conforme proposto por Fick, e ser reoxidado para forma catiônica no outro compartimento da cela eletroquímica, efetuando, então, as medidas que são apresentadas na forma de gráficos da corrente (I) em função do tempo (t), a partir dos quais foram obtidos os coeficientes de difusão e tempo de estabilização associados aos processos de

hidrogenação. Esses tempos foram utilizados como referência para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (E.I.E).

Este método foi desenvolvido por Devanathan e Starchurki em 1982 e aprimorado por Boes e Züchner em 1976, denominado por estes de método potenciostático do período de inércia de um estado não estacionário, técnica amplamente difundida quanto à determinação da permeação, difusão e solubilidade do hidrogênio no material [Devanathan, 1983].

O coeficiente de difusão do hidrogênio para as amostras, foi calculado a partir da inclinação da reta (tangente) da curva de variação de corrente anódica função do tempo, tomando-se dois pares de pontos 1 e 2, conforme representado na Figura 3.6.[Arantes,1992].

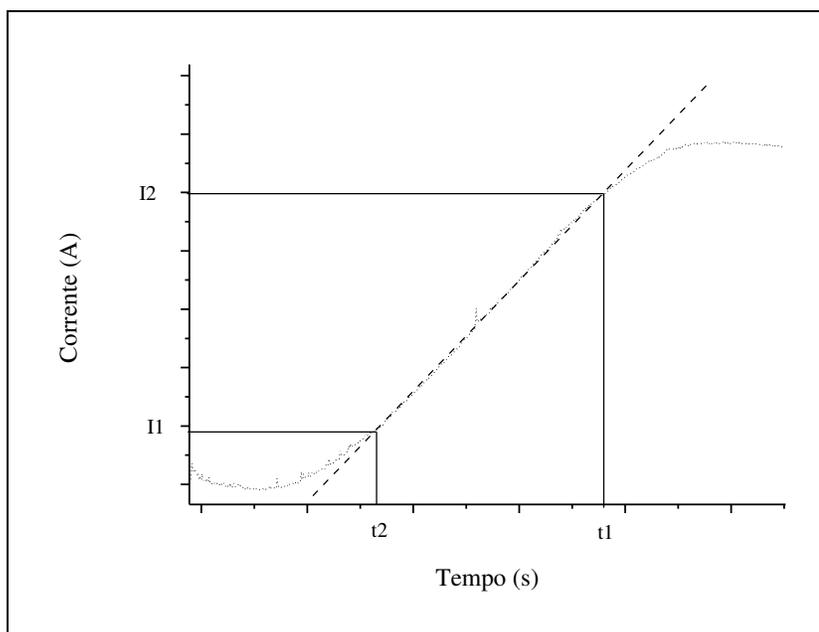


Figura 3.6 :. Variação de corrente anódica com o tempo(pontos) e tangente (tracejado) para cálculo do coeficiente de difusão

Observa-se na Figura 3.6, a variação de corrente anódica em função do tempo, sendo que os parâmetros utilizados na determinação do coeficiente de difusão i_1 , i_2 , t_1 e t_2 , são descritos no primeiro conjunto de pontos i_1, t_2 e no segundo i_2, t_1 . (considerando da esquerda para direita).

Após a obtenção dos valores i_1 , i_2 , t_1 e t_2 , utiliza-se a equação 3.5 [Arantes,1992] para obtenção do coeficiente de difusão

$$D = \frac{i_2^2 * \left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2}\right)}{4 \ln \left(\frac{i_1}{i_2} * \sqrt{\frac{t_2}{t_1}}\right)} \quad (3.5)$$

c-) Avaliação da superfície de saída das amostras hydrogenadas.

Usando-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (E.I.E) avaliou-se a face de saída de amostras hydrogenadas em diferentes tempos, utilizando-se como tempo inicial o tempo de 30 minutos (estabilização do eletrodo de trabalho com o meio). Após a estabilização fez-se a análise para um tempo de 1h30min (obtidos como tempo para detecção do hidrogênio no aço 1 nos ensaios de controle de difusão). Em seguida, outros dois tempos 2h30min e 3h30min, em relação ao tempo inicial, foram utilizados. Uma célula eletroquímica dupla do tipo Devanatham foi utilizada na montagem dos experimentos.

Esse procedimento foi realizado em duas condições distintas:

A. Análise da superfície de saída na condição sem hydrogenação, com o objetivo de se verificar a resposta da superfície em relação à exposição à solução de NaOH 0,1M.

B. Análise da superfície de saída na condição de hydrogenação e posterior difusão de hidrogênio, com o objetivo de se avaliar a influência da presença de hidrogênio na superfície de saída.

O controle e aquisição dos dados dos ensaios foram obtidos por meio do uso de um potenciostato/galvanostato modelo 273-A da EG&G Princeton Applied Research acoplados ao Lock In modelo 5210 e os dados obtidos pelo “software” PowerSuite.

Um dos compartimentos da célula foi preenchido com hidróxido de sódio (0,1N); neste lado da célula foi feita a medida de EIE. A amostra ficou disposta entre células, sendo que o outro compartimento continha ácido sulfúrico (0,05N) que é o compartimento de hidrogenação (situação B). Em contato com as soluções havia uma área exposta de 3cm^2 da amostra. A determinação das curvas de EIE foi feita na condição de potencial de circuito aberto, -0,3V e -0,5V, para os aços 2 e 1, respectivamente. Estes valores foram utilizados devido à diferença do potencial de equilíbrio dos aços.

Conforme ocorre a hidrogenação, é esperada uma modificação no ângulo de fase [Proença, 1998], [Rodrigues, 2004], o qual pode ser relacionado com a formação de um filme resultante do contato com o hidróxido de sódio e a presença do hidrogênio difundido pela amostra, que nesta etapa encontra-se adsorvido na superfície de saída.

Os ensaios foram realizados conforme fluxograma da figura 3.7:

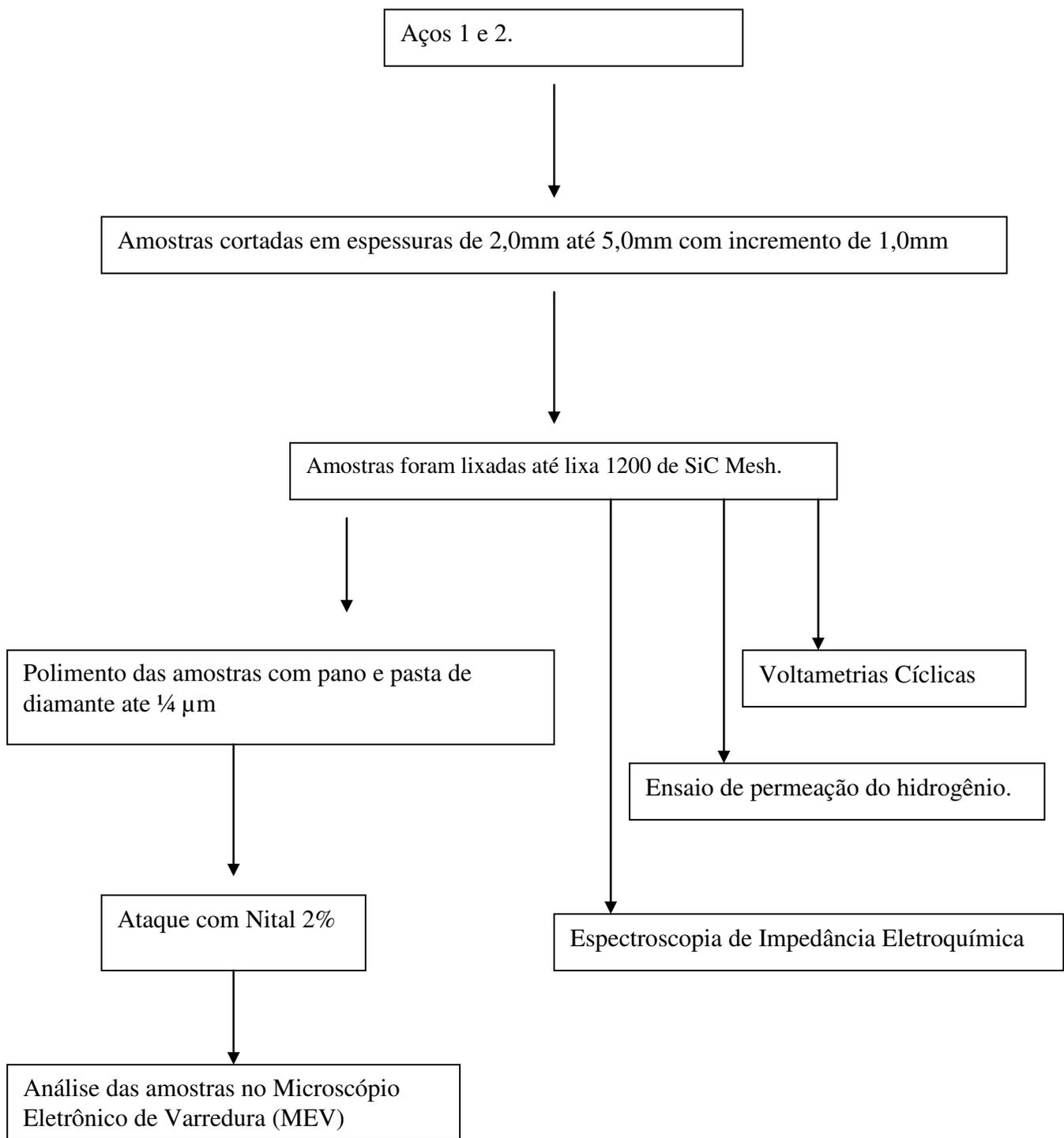


Figura 3.7: Fluxograma do procedimento adotado no trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos durante o trabalho são apresentados e discutidos neste capítulo, sendo eles análise das voltametrias cíclicas, das curvas de determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio e análise dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica (diagrama de Bode Fase e Bode $|Z|$) para os aços 1 e 2.

4.1 Análises das curvas de voltametria cíclica.

Com o objetivo de avaliar os aços AISI 4340 (1) e (2), as amostras foram submetidas, nesta etapa, a ensaios de voltametria cíclica conforme descrito no capítulo anterior. Nas curvas obtidas (potencial-corrente) os picos catódicos e anódicos podem ser relacionados com as seguintes reações de adsorção e dessorção da espécie de interesse (hidrogênio):

Reações:[Pletcher, 1991]

Pico anódico



Pico catódico:



As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam as curvas de voltametria cíclica para os aços 4340 1 e 2, respectivamente.

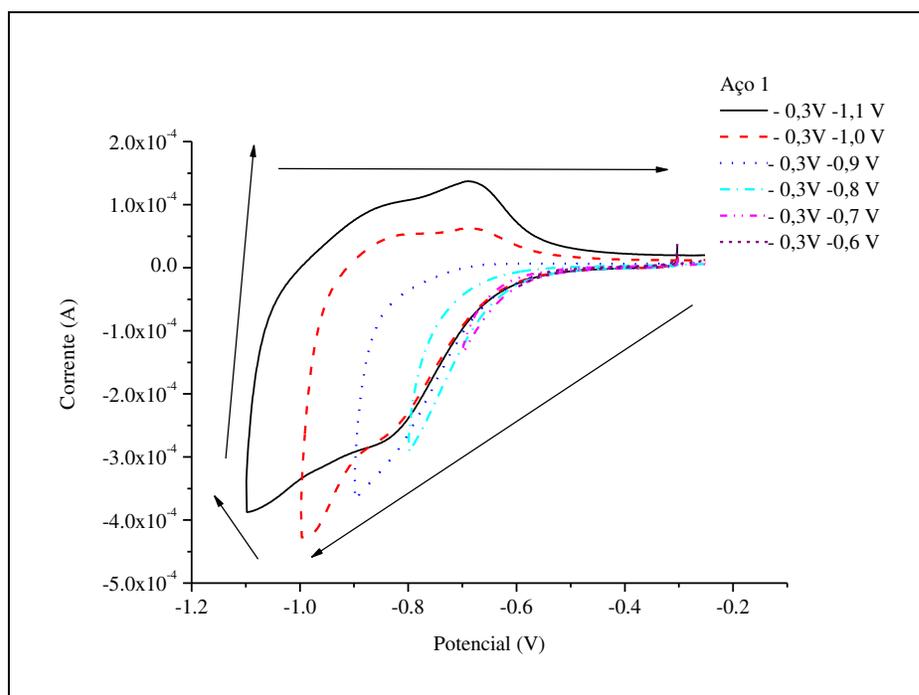


Figura 4.1: Curvas de voltametria cíclica obtidas para as amostras do aço 1.

Na Figura 4.1, pode-se observar um aumento do valor da corrente no ponto de volta conforme o potencial de volta é aumentado de -0,4V a -1,1V.

Este perfil é alterado conforme o potencial atinge -1,1V, onde se observa que a resposta de corrente apresentada é inferior se comparada à resposta de corrente obtida quando o potencial de volta está fixado em -1,0V, indicando que possivelmente a reação está limitada conforme os processos descritos na revisão bibliográfica. Quanto aos picos que podem ser relacionados com a formação de espécies adsorvidas e dessorvidas, dependendo da região analisada, estes se apresentam mais visíveis quando o potencial está ajustado para valores a partir de -1,0V conforme podemos observar na Figura 4.1.

Na Figura, 4.2, pode-se observar também um aumento de corrente de retorno conforme o potencial de retorno é aumentado, porém diferentemente do aço 1, onde a reação passa a ser limitada por volta de $-1,0\text{V}$. No caso do aço 2 pode-se perceber que atinge-se a estabilidade em valores de corrente menores, ou seja, a partir do potencial de retorno de $-0,9\text{V}$. De acordo com a curva da figura 4.2, percebe-se que a corrente varia muito pouco e forma-se um patamar de corrente a partir de $-0,9\text{V}$.

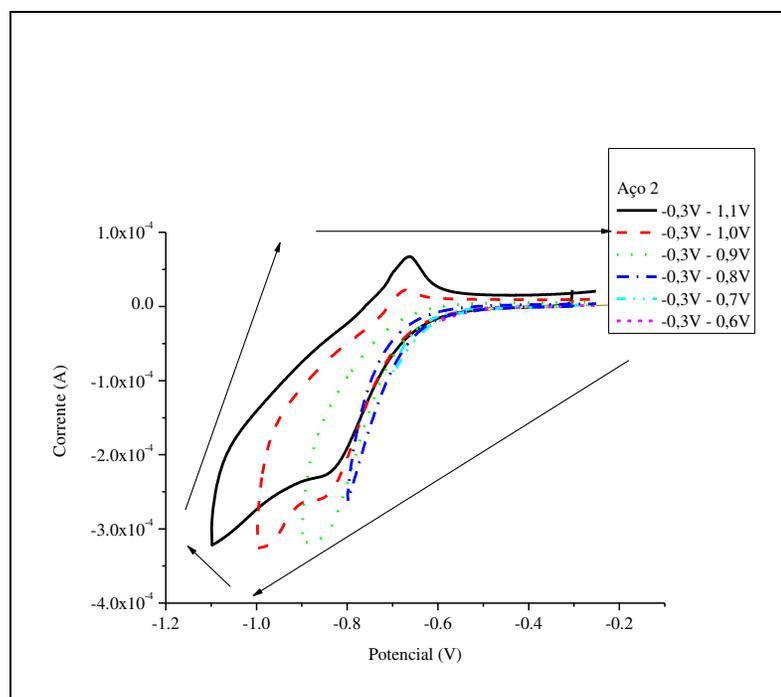


Figura 4.2: Curvas de voltametria cíclica obtidas para as amostras do aço 2.

Esta diferença pode, quanto ao fato limitante da corrente nos dois aços, residir em situações distintas: reação limitada por quantidade de reagentes disponíveis ou limitada por disponibilidade de sítios ativos na superfície do eletrodo de trabalho. O perfil dos gráficos indica que a estabilidade das respostas de correntes observadas quando os potenciais para o aço 2 são superiores a $-0,9\text{V}$ indica que seus sítios são menos ativos, seja por motivos de formação de película passivante ou por energias livres associadas às reações.

Os picos de potencial que envolvem formação de espécies adsorvidas também, como no aço 1, tornam-se mais visíveis em potenciais maiores que -1,0V.

As curvas representadas nas Figuras 4.1 e .4.2 apresentam o mesmo perfil de picos catódicos e anódicos quando impomos potencial de retorno de - 1,0V, porém tornam-se mais característicos quando o potencial é de - 1,1V, sendo que ambos respondem com aumento de corrente conforme aumenta-se o potencial de retorno. Pode-se perceber ainda que o aço 1 apresenta maiores repostas de aumento da corrente quando submetido ao mesmo potencial de volta do aço 2. A Figura 4.3 apresenta uma comparação entre as curvas de voltametria cíclica para os dois aços quando o potencial de volta é igual a -1,1V.

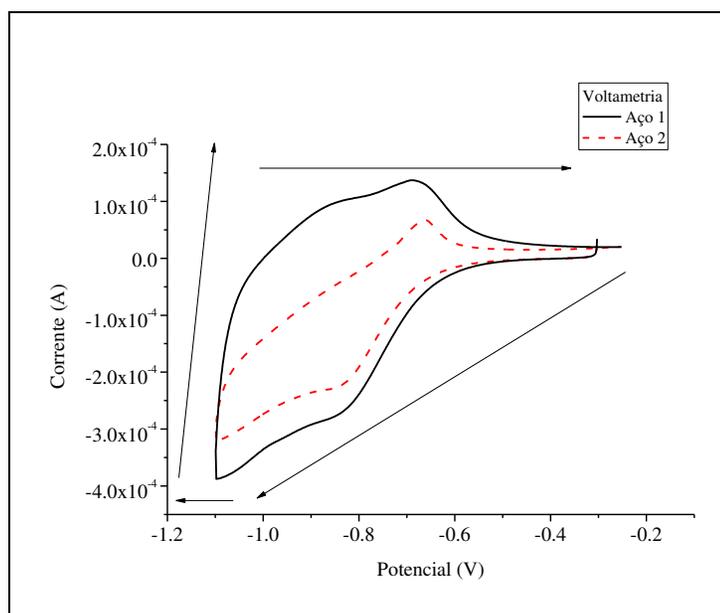


Figura 4.3: Curvas de voltametria cíclica obtidas para as amostra do aço 1 e 2 para potencial de volta igual a - 1,1V

Ao se comparar as curvas dos dois aços pode-se observar, na figura 4.3, um pequeno deslocamento, na região catódica, quanto às repostas de corrente, implicando que a produção do

hidrogênio é ligeiramente superior no aço 1, devido à resposta de corrente superior quando se analisa o trecho onde o pico catódico é formado. Quando se analisa a região de potenciais anódicos, percebe-se que o aço 1 tende a potenciais anódicos com uma taxa superior à do aço 2, implicando que o aço 2 tem uma maior tendência (a taxa de formação do filme é superior ao se comparar os dois aços) pela formação de um filme. O pico anódico do aço 1 apresenta respostas de correntes mais elevadas que as do aço 2, implicando que existe mais espécies que serão dessorvidas na solução, fato consistente com os dados obtidos nos ensaios de difusão. No caso do aço 1 as espécies dessorvidas se apresentam em um número tal que pode-se calcular o coeficiente de difusão, fato que não acontece para o aço 2.

As curvas de voltametria cíclica podem ser apresentadas na forma E por log I, pois tornam mais fácil uma análise comparativa para os aços em relação à susceptibilidade à formação de uma película [Proença, 98]; a forma esquemática dessas curvas está representada na figura 4.4.

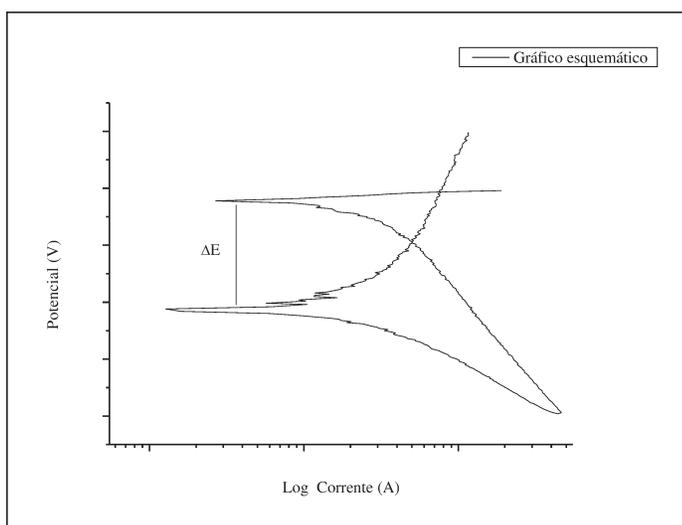


Figura 4.4: Gráfico demonstrativo da variação de potencial vs log I para avaliação da formação de filme.

As figuras 4.5 e 4.6 apresentam as curvas E por log I para os aço 1 e 2, respectivamente.

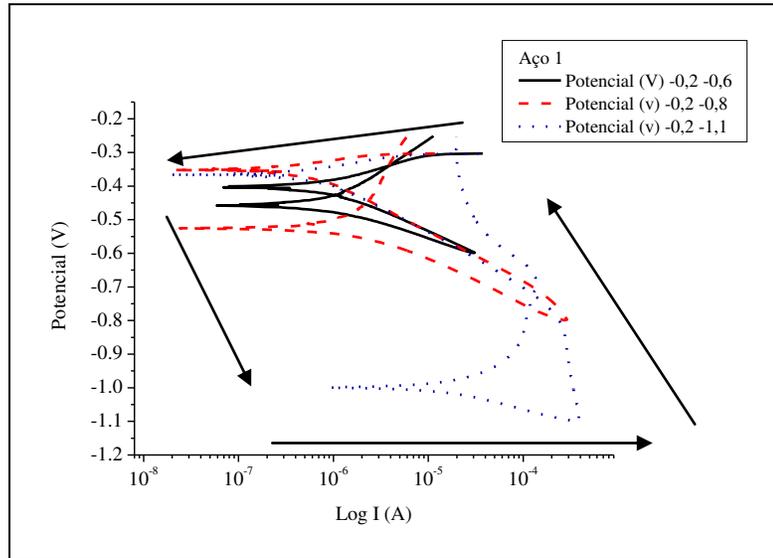


Figura 4.5: Curva E – log I para o aço 1

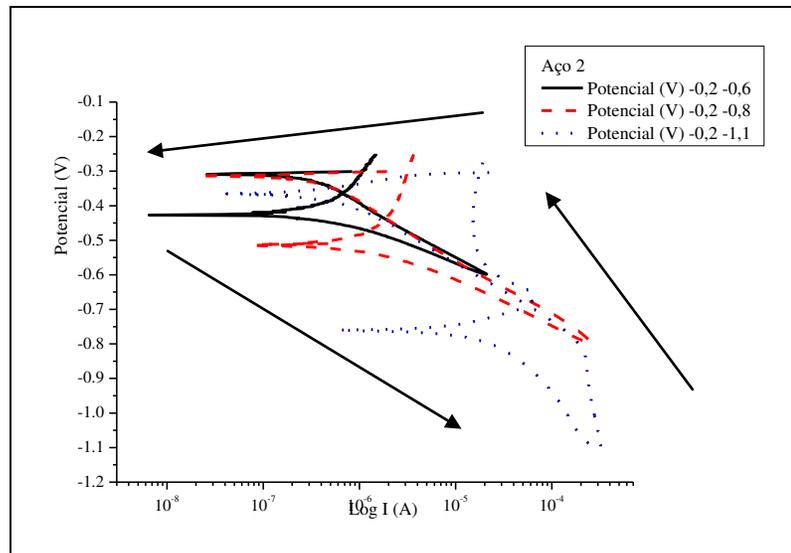


Figura 4.6: Curva E – log I para o aço 2.

A partir destas curvas pode-se observar a alteração que ocorre na superfície do metal devido à polarização imposta aos sistemas, que neste caso tem o objetivo de gerar hidrogênio. Para tanto a varredura de potencial segue inicialmente no sentido catódico, com o intuito de

produzir hidrogênio sobre a superfície e, quando se inverte o sentido da varredura (sentido anódico), é possível observar o deslocamento que ocorre no eixo de potencial. Essa diferença, ou ΔE , observada pode ser relacionada à formação de película sobre a superfície, bem como à associação da formação de filme e adsorção de hidrogênio. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resultados obtidos em termos de ΔE para ambos os aços

Potencial de Retorno	ΔE (Aço 2)	ΔE (Aço 1)
(-0.6) V	-0.118	-0.054
(-0,8 V)	-0.202	-0.173
(-1,1 V)	-0.404	-0.634

Pode-se perceber (Tabela 4.1) que o aço 2 apresenta uma maior reposta em termos de ΔE em um primeiro momento, pois as variações de potenciais nestes instantes são maiores, fato que se inverte no final, para o potencial de retorno de -1,1V. A figura 4.7 mostra essa diferença através da comparação das curvas dos dois aços para o potencial de retorno de -1,1 V.

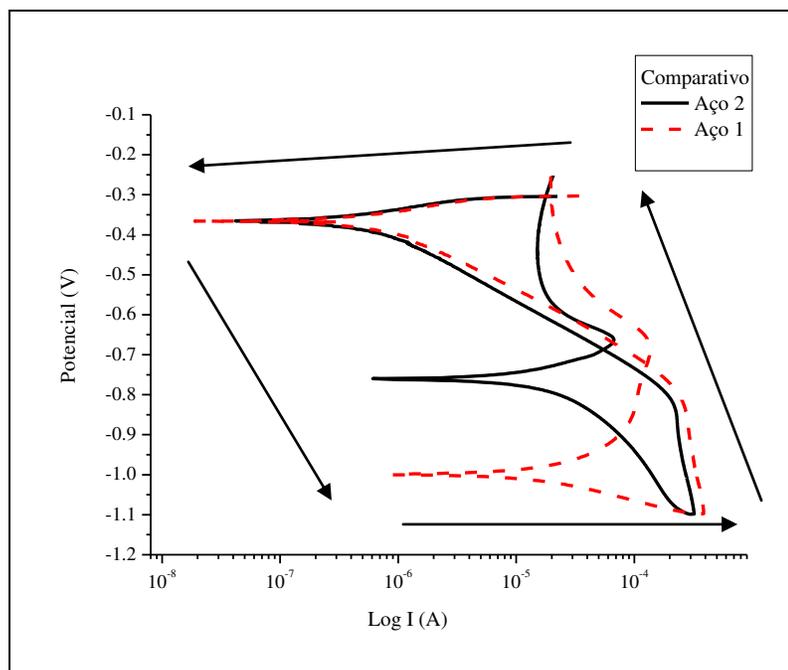


Figura 4.7: Curvas E Vs log I comparativas dos aços 1 e 2.

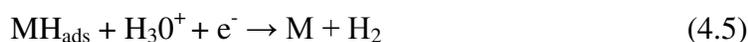
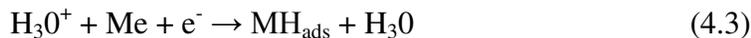
4.2- Análise dos ensaios eletroquímicos para determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio.

Com o objetivo de verificar os coeficientes de difusão dos dois aços, foram retiradas amostras de três centímetros de raio e com diferentes espessuras. Estas foram cortadas variando-se a espessura entre 2,0mm e 5,0mm.

As amostras foram colocadas em uma célula eletroquímica dupla do tipo Devanatham, sendo que 3cm² de amostra estão em contato com as soluções de trabalho, sendo, que em um dos compartimentos o hidrogênio foi gerado via solução de ácido sulfúrico 0,05N e no outro compartimento o hidrogênio foi detectado utilizando-se solução de hidróxido de sódio 0,1N. Um potencial de -0,1V foi aplicado para as amostras de aço (1 e 2), com a finalidade de oxidar o hidrogênio adsorvido para forma catiônica (H⁺).

No compartimento com hidróxido de sódio, a célula está constituída por três eletrodos: eletrodo de referência de calomelano saturado, contra eletrodo (platina) e o eletrodo de trabalho (a amostra). As reações, a seguir, representam as transformações seguidas pelo hidrogênio.

No compartimento onde as amostras estão expostas ao ácido sulfúrico as reações são:



O hidrogênio absorvido pode se difundir no metal e atingir o compartimento anódico, ficando na condição adsorvida na superfície de saída (contato com hidróxido de sódio), podendo sofrer oxidação em função do potencial anódico aplicado, retornando, assim, para forma a iônica (H_3O^+). Realizaram-se as medições cujos resultados são apresentadas em gráficos de corrente (I) em função do tempo (t). A partir destas curvas foram obtidos os coeficientes de difusão, o tempo de estabilização da soda com o metal e, ainda, tempos de início de detecção do hidrogênio. Os resultados obtidos para o aço 1 são apresentados na Figura 4.8 e na Tabela 4.2.

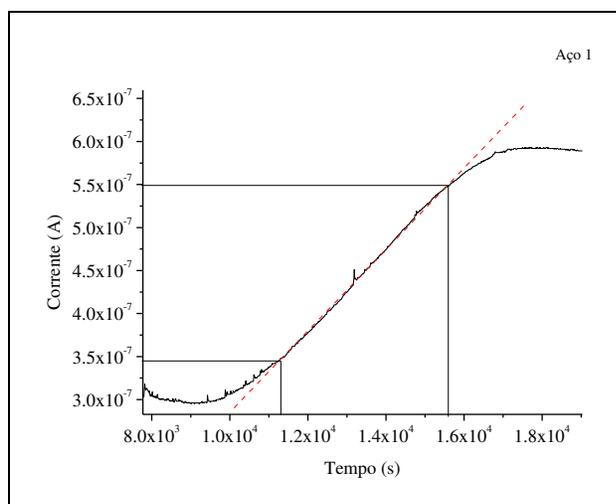


Figura 4.8: Gráfico representativo i vs t para o cálculo do coeficiente de difusão do aço 1

Conforme descrito, no capítulo de Materiais e Métodos, o coeficiente de difusão é obtido partindo-se dos tempos e corrente fornecidos pela tangente (linha tracejada) à curva i vs t apresentada na Figura 4.8. O tempo para início da detecção do hidrogênio pode ser monitorado, sendo que, a primeira parcela do tempo está relacionada com a estabilização da amostra com o hidróxido de sódio. Marcando-se o tempo de adição do ácido, teremos informação do tempo mínimo necessário em função da espessura para início da detecção do hidrogênio. Os resultados obtidos para diferentes espessuras são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Resultados relacionando espessura com o tempo de hidrogenação e coeficiente de difusão para o aço 1,

Amostra (espessura) mm	1.9	2	2.1	2.1	2.9	3.50	4.50	4.8
t(s) Hidrogênio	50.5	83.7	95.4	98.3	80	86	55.8	60.65
Coeficiente de difusão m^2/s	9.37E-11	5.7E-11	2.6E-11	6.7E-10	1.4E-11	4.4E-11	2.8E-9	2.44E-9

Os gráficos foram obtidos conforme descritos no capítulo de Materiais e Métodos, tendo como base a norma ASTM G 148-97.

Os tempos de hidrogenação foram obtidos anotando-se o tempo de adição do ácido e tempo de início da variação da corrente, visto que antes da adição do ácido a corrente era praticamente constante (resultado do contato soda/eletrodo de trabalho). A diferença entre estes dois tempos forneceu informações quanto ao tempo de percepção do hidrogênio.

Para o aço 2 foi realizado o mesmo procedimento que para o aço 1, ou seja, variou-se as espessuras das amostras na mesma faixa, seguido de monitoramento da etapa de estabilização da corrente de resposta da soda com o eletrodo de trabalho, em seguida foi feita a adição do ácido (anotou-se o tempo). Todavia o aço 2 não apresentou variação significativa de corrente, visto que

a variação de corrente está relacionada com a variação de hidrogênio que se difundiu pelo eletrodo de trabalho. Pode-se notar, pelas curvas, Figura 4.9, que a taxa de difusão do hidrogênio não foi significativa e suficiente para ser detectada por esta técnica, pois a corrente é praticamente constante.

Este resultado conduz a duas hipóteses: o hidrogênio, por motivos energéticos vinculados a etapas de reações de superfície, não é tão suscetível às reações de adsorção, logo a taxa de difusão fica comprometida, ou as reações de adsorção, indiferente das suas discrepâncias (aço 1 e 2), ocorrem, todavia a difusão não é percebida, pois o aço pode apresentar um maior número de poços de energia que aprisionariam o átomo de hidrogênio afetando, assim, sua detecção

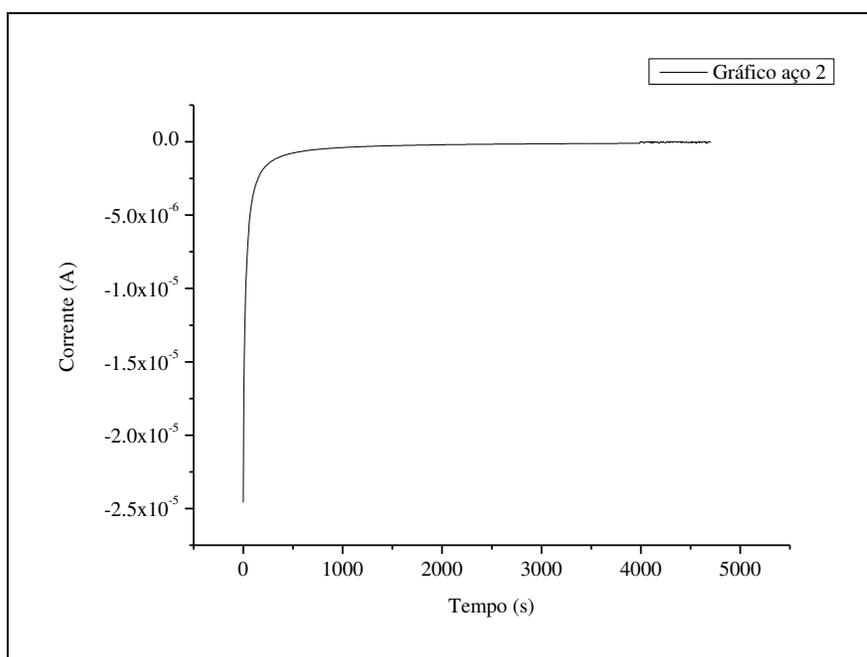


Figura 4.9: Gráfico representativo i VS t para o cálculo do coeficiente de difusão do aço 2.

Mesmo estes valores que não foram capazes de ser detectados por esta técnica, para o caso do aço 2, podem fornecer informações com técnicas mais sensíveis pois, segundo Wang, et al,

2007 mesmo as menores quantidades de hidrogênio que se difundem são suficientes para se causar danos no material (2 ppm) .

4.3-Análise das curvas de espectroscopias de impedância eletroquímica (EIE)

A utilização da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica teve por objetivo avaliar a resposta, na superfície de saída, do hidrogênio através da análise das curvas de ângulo de fase em função da frequência. Este procedimento foi utilizado nos trabalhos de Rodrigues [RODRIGUES, 2000] e Proença [PROENÇA, 1998], que foram adotados como referência.

As amostras de aço AISI 4340 foram preparadas com espessuras de 2mm e analisadas em uma faixa de frequência de 1kHz até 10 mHz, sendo os ensaios realizados em temperatura ambiente. A amplitude de sinal foi de 5mV em torno do potencial de circuito aberto.

Com o objetivo de verificar a possibilidade de monitorar a formação de filme (provocado pelo contato entre amostra e hidróxido de sódio) ao invés de detectar o hidrogênio na face de saída, foram realizados ensaios nas mesmas condições para as amostras hidrogenadas com adição do ácido e sem adição de ácido, ou seja, sem produção de hidrogênio na face de entrada.

Para ambas as condições (com hidrogenação e sem hidrogenação) as amostras foram ensaiadas com 30min de contato com a soda (tempo de estabilização da superfície do eletrodo de trabalho com hidróxido de sódio) e, em seguida, foi adicionado o ácido. Após 1h30min desta adição foi realizado outro ensaio. Posteriormente, foram realizados outros dois ensaios, com intervalos de 1 hora de espera em relação à última medida, a fim de se verificar uma variação no ângulo de fase que poderia estar relacionado a uma variação na quantidade de espécie adsorvida na superfície do eletrodo de trabalho na superfície de saída. O tempo, segundo Yen, 1999 está ligado à formação de filmes de diferentes espessuras e, portanto, resistências, contudo sua padronização é imprescindível.

As Figuras 4.10 a 4.23 apresentam os resultados para os aços 1 e 2, comparando-se os resultados obtidos nos ensaios para as condições de contato com soda apenas e soda e hidrogenação combinados.

As Figuras 4.10 a 4.13 apresentam os gráficos de EIE para o aço 1.

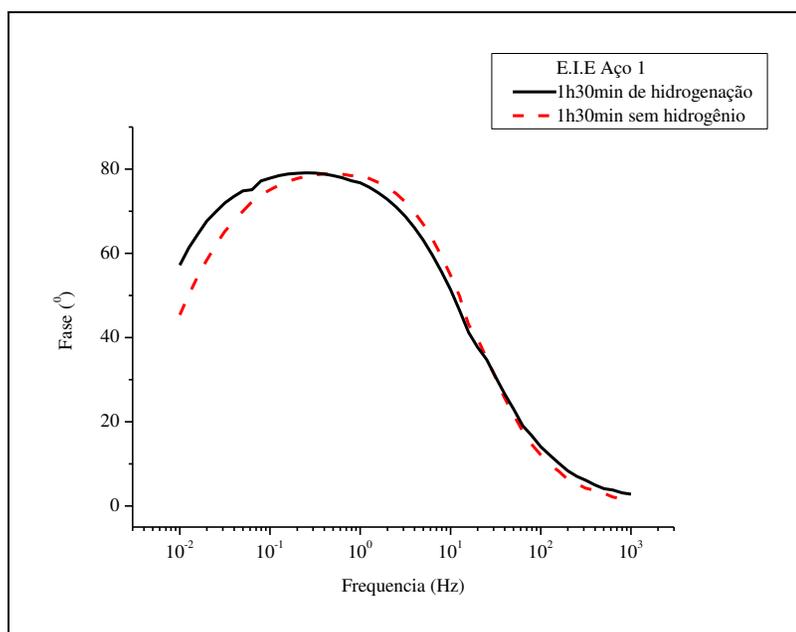


Figura 4.10: Gráfico ângulo de fase – frequência para o aço 1 exposto a soda e exposto a soda e hidrogenação em 1h30min.

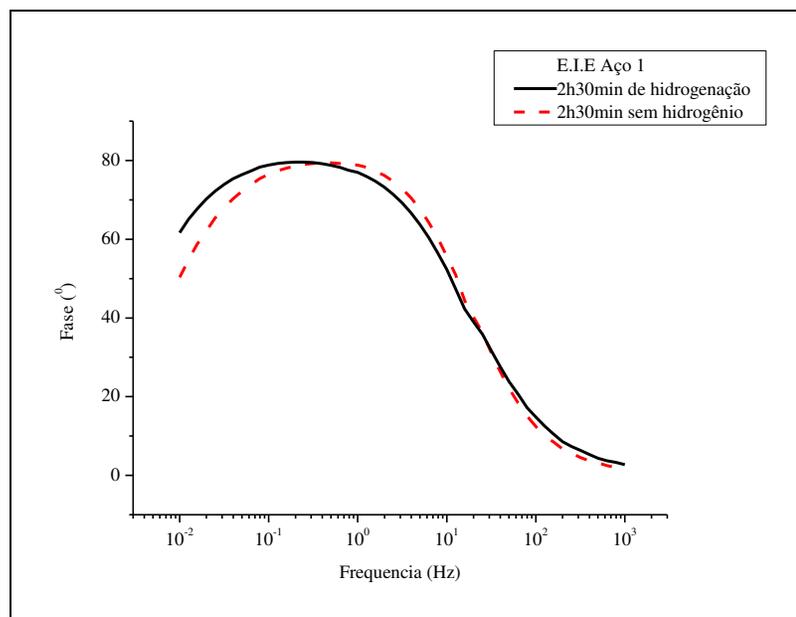


Figura 4.11: Gráfico ângulo de fase – frequência para aço 1 exposto a soda, e exposto a soda e hidrogenação em 2h30min.

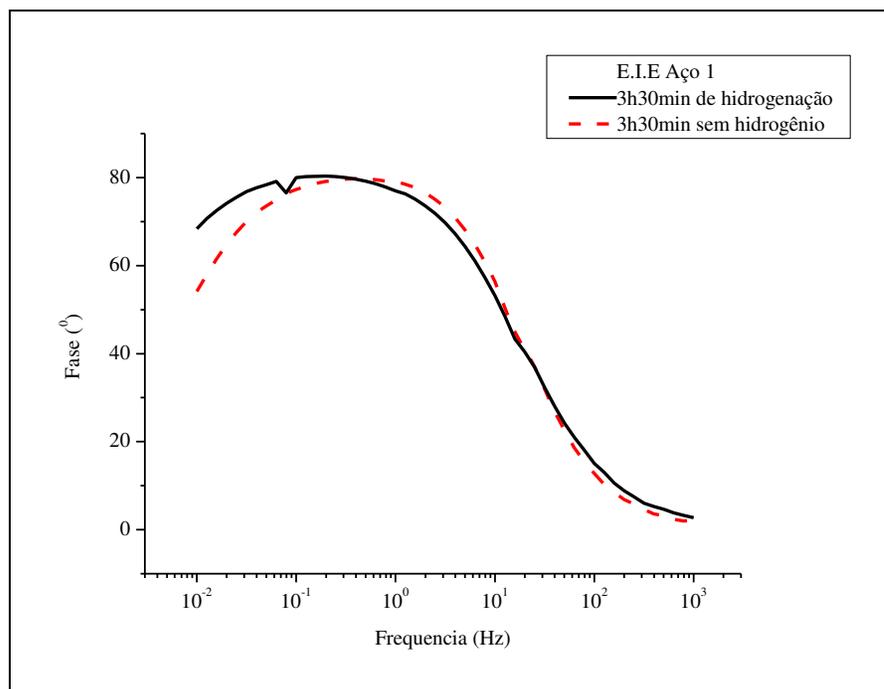


Figura 4.12: Gráfico ângulo de fase – frequência para aço 1 exposto a soda, e exposto a soda e hidrogenação em 3h30min.

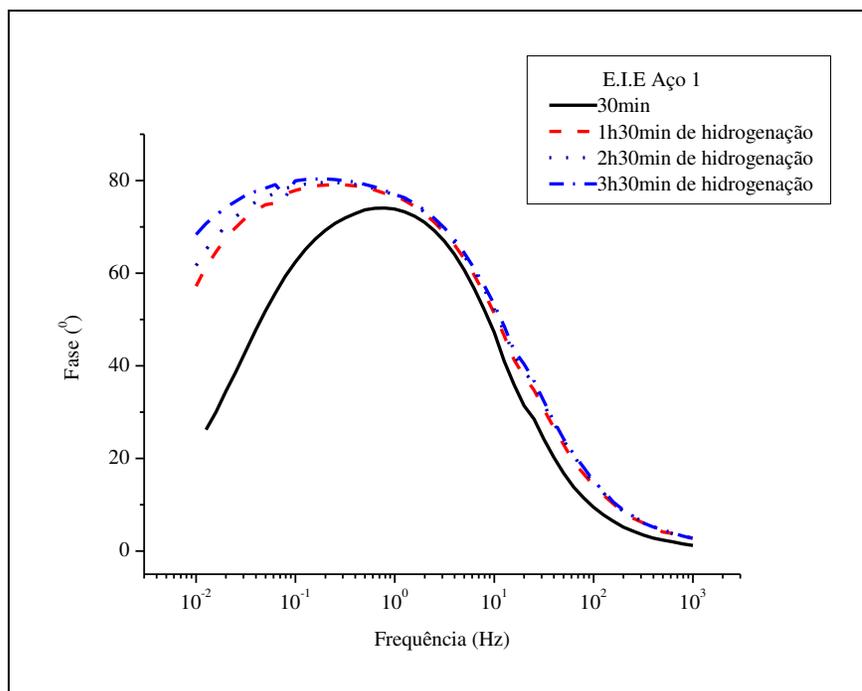


Figura 4.13: Gráfico ângulo de fase – frequência para aço 1 exposto a soda e hidrogenação.

As curvas apresentadas na Figura 4.13, que contém informações quanto à variação do ângulo de fase em função da frequência, mostram, para o aço 1, que, conforme aumenta-se o tempo de exposição do eletrodo de trabalho à hidrogenação, o ângulo de fase correspondente à frequências de 0,01Hz aumenta conforme a quantidade da espécie que se difundiu pelo eletrodo aumenta, ou seja, aumentos no ângulo de fase podem ser relacionados à variação na espécie difundida, o hidrogênio. [Rodrigues, 2004].

As Figuras 4.14 a 4.16 apresentam os gráficos de EIE para o aço 2.

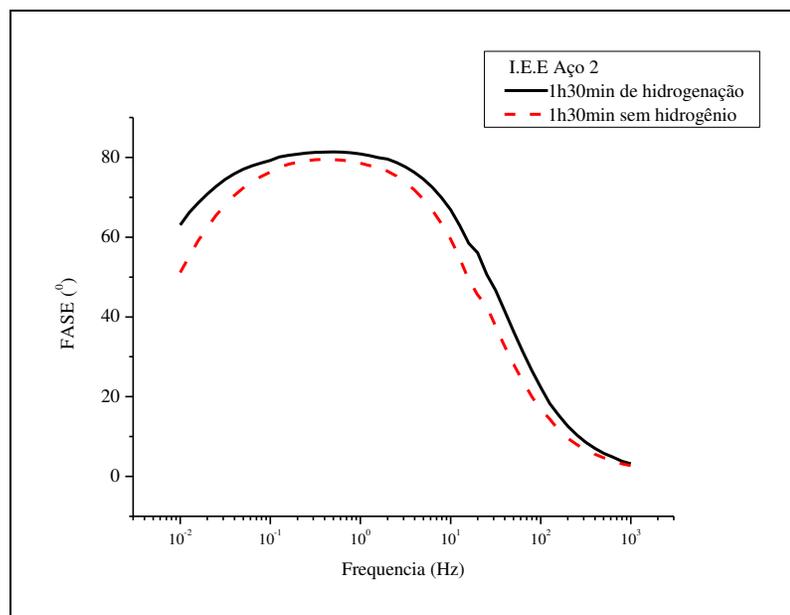


Figura 4.14: Gráfico ângulo de fase – frequência para aço 2 exposto a soda, e exposto a soda e hidrogenação em 1h30min.

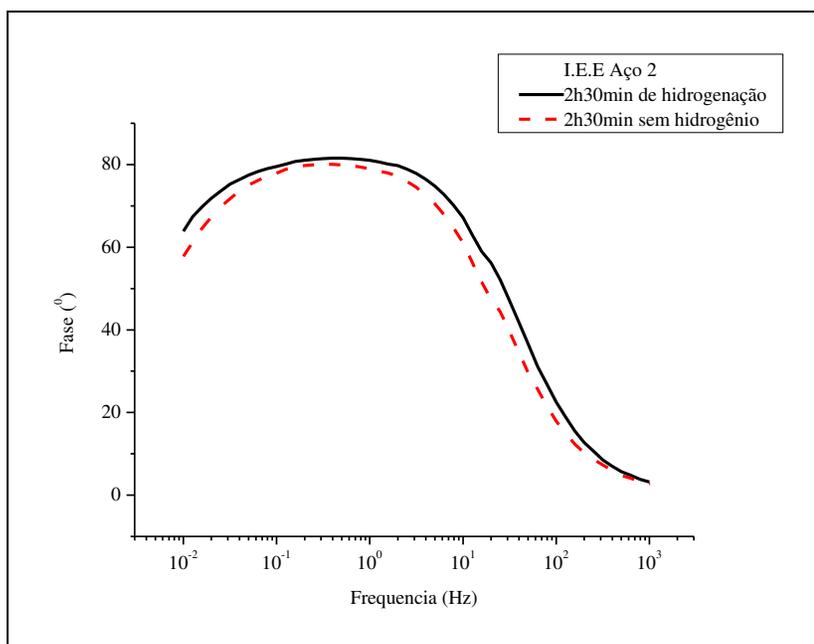


Figura 4.15: Gráfico ângulo de fase – frequência para aço 2 exposto a soda, e exposto a soda e hidrogenação em 2h30min.

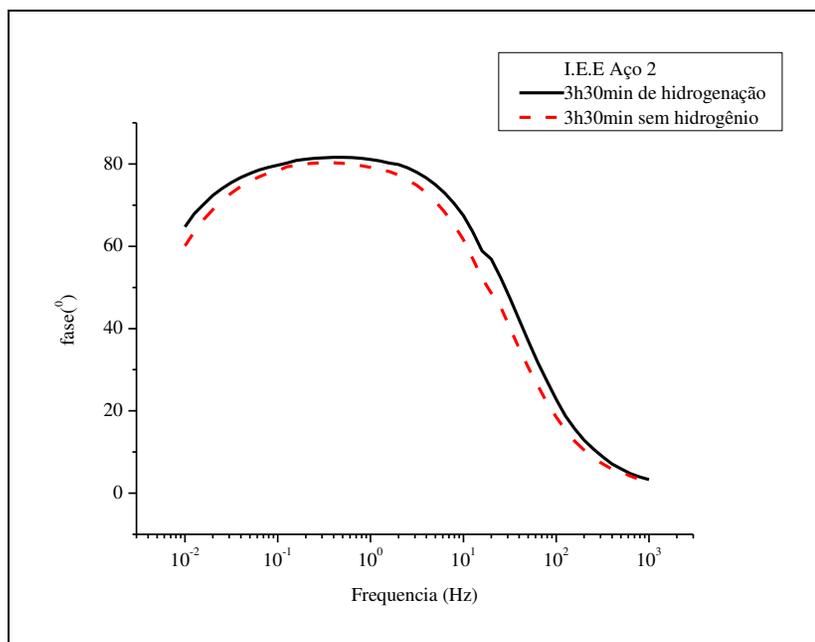


Figura 4.16: Gráfico ângulo de fase – frequência para aço 2 exposto a soda, e exposto a soda e hidrogenação em 3h30min.

A partir das figuras 4.14 a 4.16 é possível observar um deslocamento do ângulo de fase, para uma mesma frequência, quando se compara as curvas sem hidrogenação e com hidrogenação. Esse deslocamento é maior na região de baixas frequências, principalmente para a frequência de 0,01Hz. Essa diferença indica que é possível diferenciar a presença de hidrogênio na superfície de saída da amostra em relação à formação de filme identificada nas curvas de voltametria cíclica.

O gráfico da Figura 4.17 contém informações quanto a variação do ângulo de fase conforme aumentamos o tempo de exposição do eletrodo de trabalho à hidrogenação para o aço 2, mostrando que o ângulo de fase em frequências de 0,01Hz aumenta conforme a quantidade da espécie que se difundiu pelo eletrodo aumenta, ou seja, aumentos no ângulo de fase podem ser relacionados à variação na espécie difundida, ao hidrogênio conforme [Proença, 98], [Rodrigues, 2004].

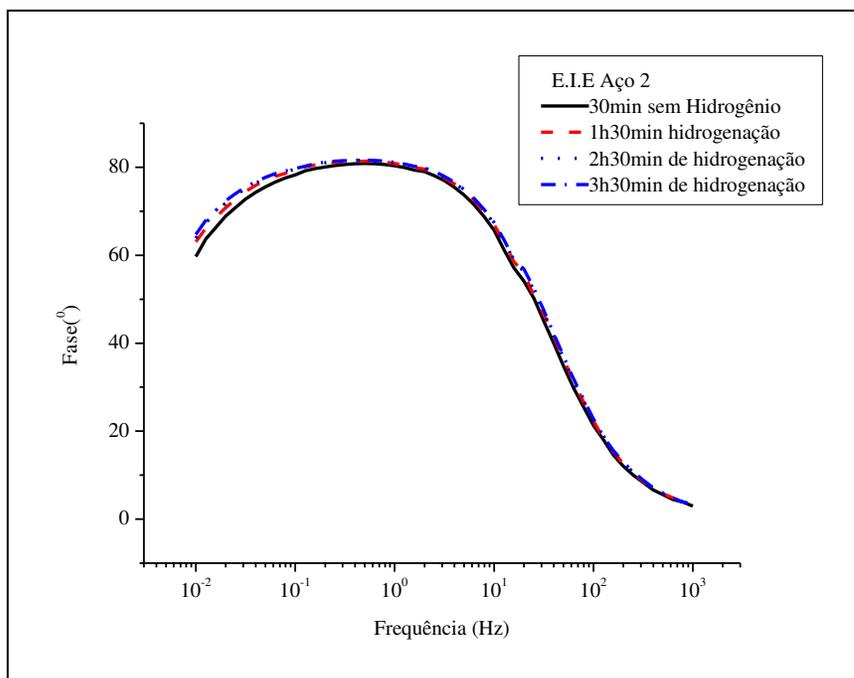


Figura 4.17: Gráfico ângulo de fase – frequência para aço 2 exposto a soda e hidrogenação.

A partir dos gráficos das figuras 4.10 a 4.17 pode-se observar um aumento no ângulo de fase. Esta mudança pode estar relacionada com alterações no sistema dupla camada elétrica (interface de saída do metal/solução), conforme a amostra é submetida a aumentos de exposição à hidrogenação. Verificou-se ainda, que a o efeito da passivação, resultante do contato hidróxido de sódio amostra, não é o responsável por estas mudanças, que foram observadas nas frequências da ordem de 10^0 Hz. [Proença, 1998].

Dos gráficos obtidos observa-se que tanto os sistemas hidrogenação e passivação quanto a passivação isoladamente provocam aumentos nos ângulos de fase, para os dois aços, porém o sistema (passivação+hidrogenação) apresenta um aumento mais significativo na fase se comparado com o resultado do sistema apenas passivado, podendo-se, então, relacionar este incremento de fase com a presença do hidrogênio no eletrodo de trabalho.

As Figuras 4.18 a 4.23 apresentam uma comparação entre as curvas de EIE para os diferentes tempos estudados,

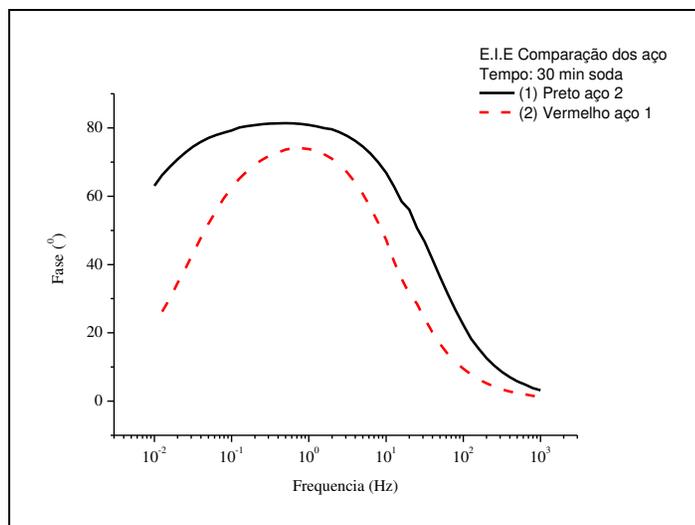


Figura 4.18: Gráfico ângulo de fase – frequência comparativa dos aços, meio soda, sem hidrogênio

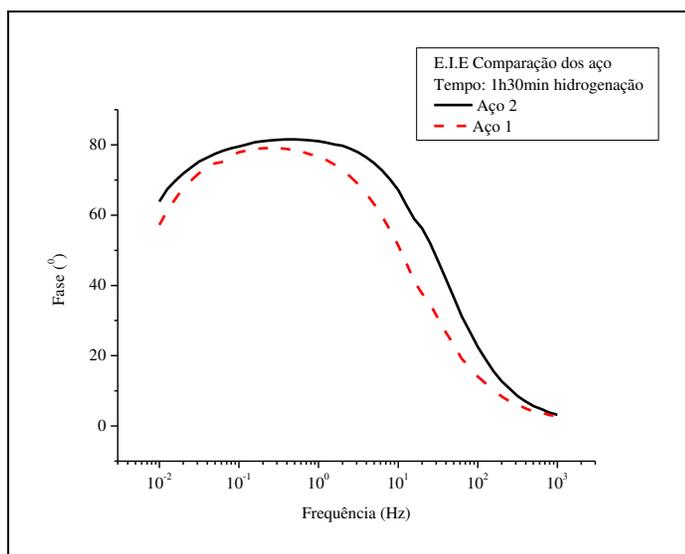


Figura 4.19: Gráfico ângulo de fase – frequência comparativa dos aços, meio soda, 1h30min de hidrogenação.

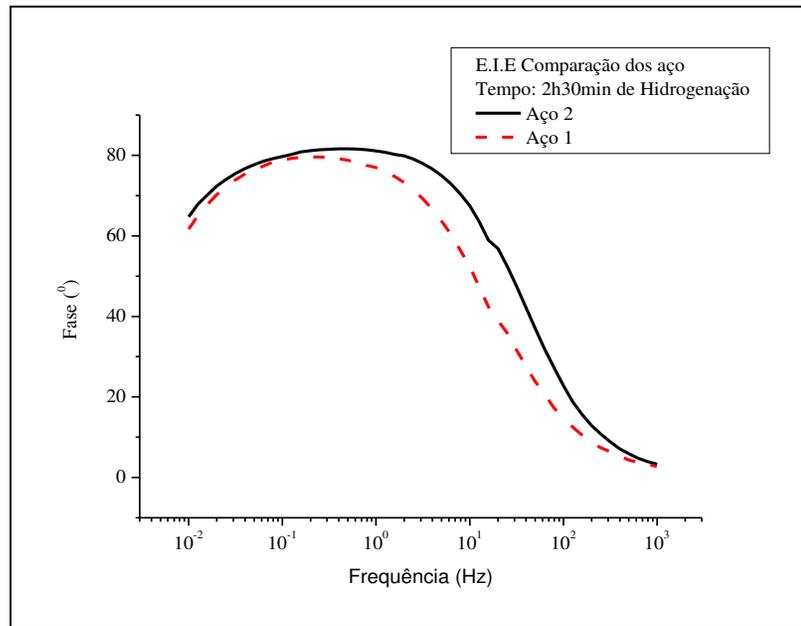


Figura 4.20: Curva ângulo de fase – frequência comparativa dos aços, meio soda, 2h30min de hidrogenação.

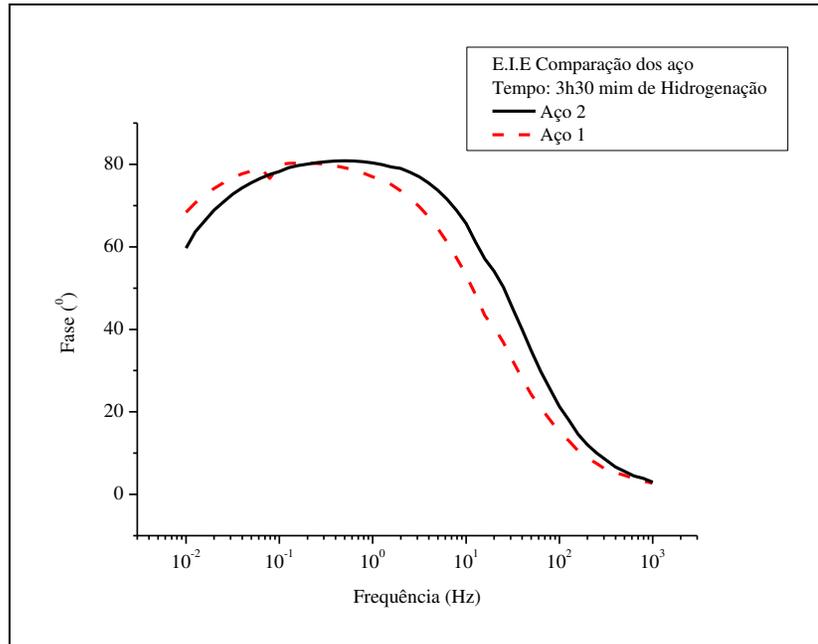


Figura 4.21: Curva ângulo de fase – frequência comparativa dos aços, meio soda, 3h30min de hidrogenação

A partir dessas curvas pode-se observar que o aço 2 apresenta respostas, quanto ao ângulo de fase, maiores que aos do aço 1 implicando que o sistema é mais afetado quando em contato com hidróxido de sódio apenas, porém percebemos que o aço 1 apresenta um maior incremento do ângulo de fase conforme o tempo decorre chegando a atingir valores superiores aos do aço tratado; pode-se perceber esta alteração no gráfico da figura 4.25.

A Figura 4.22 mostra as curvas de ângulo de fase pela frequência para o aço 1 nos 3 tempos de hidrogenação em comparação com a curva sem hidrogenação para o tempo de 30 minutos de exposição à solução de NaOH. A figura 4.23 apresenta as mesmas informações para o aço 2.

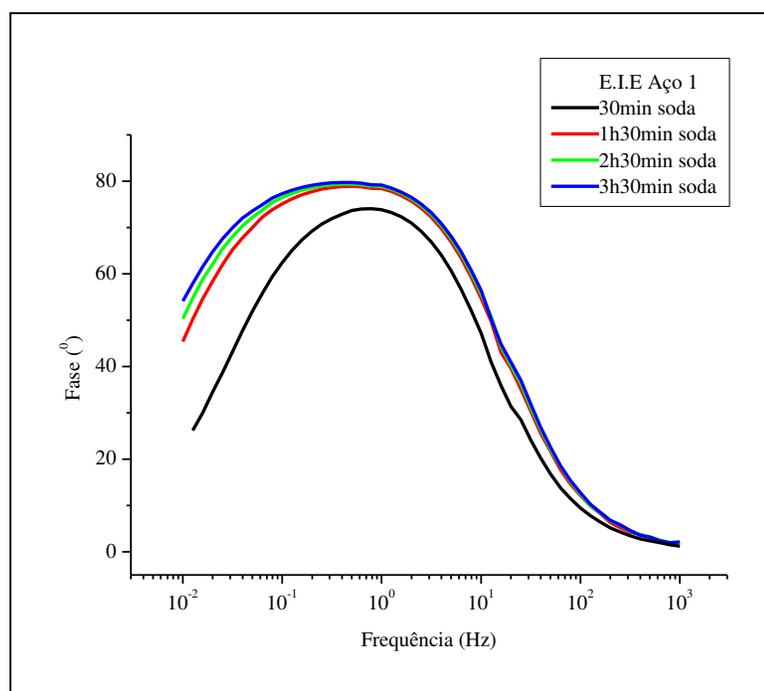


Figura 4.22: Curva ângulo de fase – frequência para o aço 1 exposto a soda em diferentes tempos.

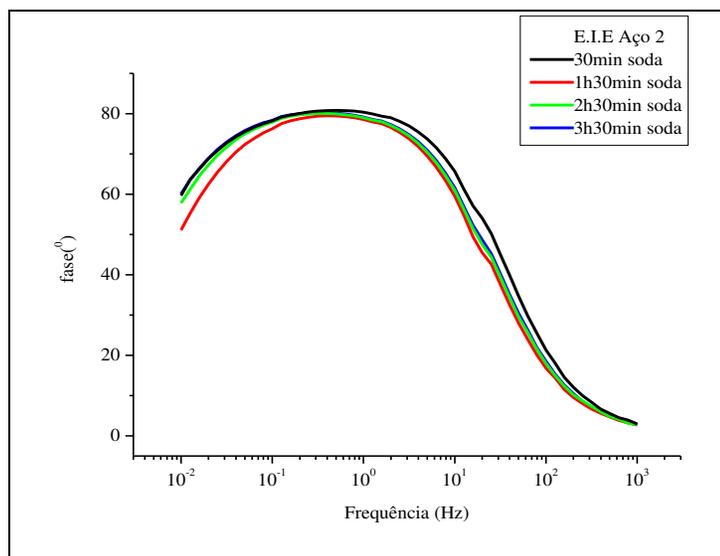


Figura 4. 23: Curva ângulo de fase – frequência para o aço 2 exposto a soda em diferentes tempos.

A partir das Figuras 4.22 e 4.24, observa-se um aumento mais significativo do ângulo de fase para o aço 1 quanto a perturbações da dupla camada, sugerindo que a quantidade de hidrogênio é superior comparada ao aço 2.

Esses resultados mostram o efeito de modificações superficiais dos aços. Implicando em alterações quanto à cinética das reações de adsorção do hidrogênio atômico nas superfícies dos aços (entrada e saída), conduzindo a diferentes taxas de permeação através do material.

Os resultados obtidos e apresentados nas Figuras 4.18 a 4.23 forneceram dados para construção da Tabela 4.3 e apresentada a resposta do ângulo de fase na frequência de interesse de 0,01Hz para as duas montagens analisadas (E.I.E apenas para eletrodo de trabalho e soda, e E.I.E para eletrodo de trabalho e soda + ácido sulfúrico que representa a disposição de soda em um compartimento da célula, ácido sulfúrico no outro e interposto o eletrodo de trabalho).

Tabela 4.3. – Comparação entre a resposta do ângulo de fase na frequência de 0,01 Hz para os aços 1 e 2 para os diferentes meios.

Tempo (min)	Frequência (Hz)	Fase (o)	Meio	Aço	Incremento (soda e soda + ácido Sulfúrico)
30	0,01	59	Soda	2	0
90	0,01	51	Soda	2	11,
150	0,01	57	Soda	2	6
210	0,01	60	Soda	2	4
30	0,01	59	Soda	2	x
90	0,01	63	Soda + ácido sulfúrico	2	x
150	0,01	63	Soda + ácido sulfúrico	2	x
210	0,01	64	Soda + ácido sulfúrico	2	x
30	0,01	26	Soda	1	0
90	0,01	45	Soda	1	11
150	0,01	50	Soda	1	11
210	0,01	54	Soda	1	14
30	0,01	26	Soda	1	x
90	0,01	57	Soda + ácido sulfúrico	1	x
150	0,01	61	Soda + ácido sulfúrico	1	x
210	0,01	68	Soda + ácido sulfúrico	1	x

A Tabela 4.3 fornece os dados para construção dos gráficos apresentados nas Figuras 4.24 e 4.25, os quais mostram a linha de tendência quanto à variação do ângulo de fase provocada pela perturbação da adição do ácido.

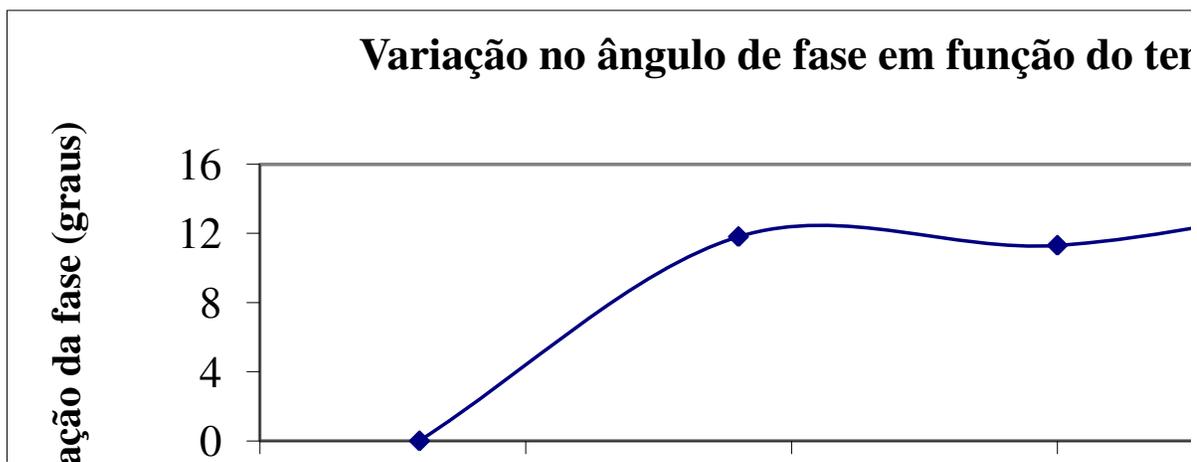


Figura 4.24: Variação do ângulo de fase em função do tempo provocado pela adição do ácido para o aço 1

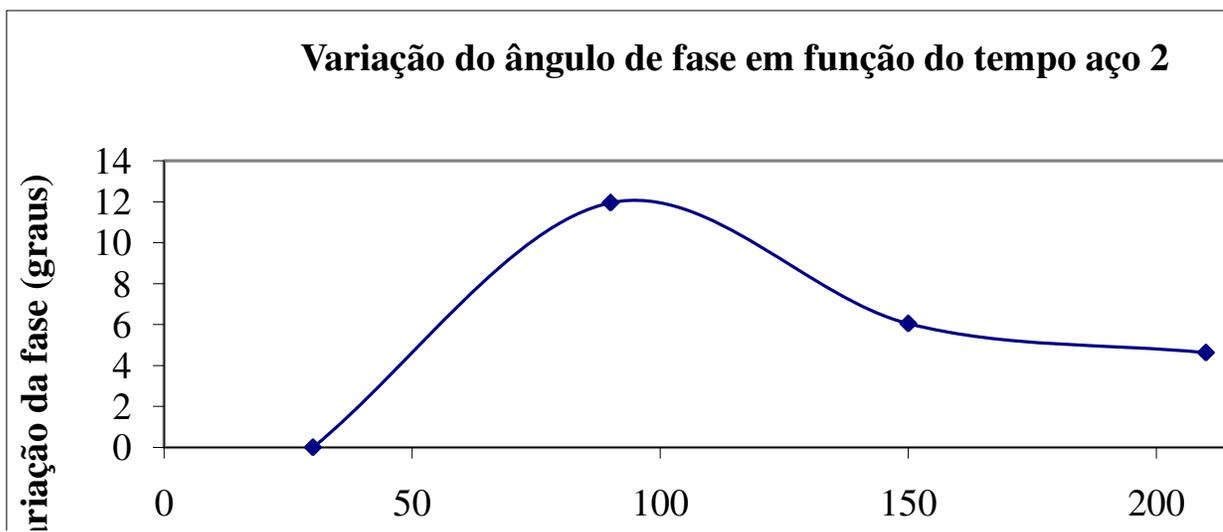


Figura 4.25: Variação do ângulo de fase em função do tempo provocado pela adição do ácido para o aço 2

Analisando os gráficos das Figuras 4.24 e 4.25 observa-se que o aço 1 apresenta uma linha de tendência com inclinações positivas quanto à variação de ângulo de fase, implicando que a espécie difundida perturba o sistema da dupla camada com maior intensidade, fato que indica uma maior quantidade de espécies difundidas através do eletrodo de trabalho e desorvidas no compartimento de detecção. Este fato que é consistente com os dados obtidos na voltametria cíclica, onde o aço 1 caminha mais rápido para a região anódica, o que pode estar relacionado

com a reação de desorção 4.1 e com os ensaios de difusão, onde o fluxo de hidrogênio só foi significativo o suficiente para ser detectado pela técnica em questão, quando o ensaio teve como eletrodo de trabalho em questão o aço 1.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Ensaio de Voltametria cíclica

Os resultados obtidos nos ensaios de voltametria cíclica, quanto à análise dos processos de adsorção e dessorção, mostram que:

- os picos característicos destas etapas tornam-se mais evidentes quando o potencial de retorno foi de -1,1V;

- o aço 1 apresenta valores de corrente superiores, quando analisado o trecho catódico, implicando que existem mais espécies adsorvidas em sua superfície;

- a inclinação da curva, quando a curva caminha para o trecho anódico, no caso do aço 1 é muito mais pronunciada e a resposta de corrente é maior, o que pode estar relacionado com a velocidade e quantidade de espécies que se dessorvem.

- analisado-se as curvas de voltametrias cíclicas, quando estas foram escritas na forma potencial por log de corrente, observar que o aço 2 responde quanto a formação de filme, a potenciais menores, além de formar um filme mais resistente.

Ensaio de difusão

Os resultados obtidos quanto à difusão do hidrogênio:

- o aço 1 apresentou variações de corrente quando submetido à hidrogenação (face de entrada) indicando que existem espécies que se difundem pelo eletrodo de trabalho e são detectadas (face de saída); os valores de difusão nas espessuras analisadas encontram-se, em termos de ordem de grandeza, próximo do observado na literatura.

- o aço 2, quando submetido a hidrogenação, não apresentou variações de corrente significativas implicando que o hidrogênio não se difundiu em quantidades significativas para provocar uma variação de corrente significativa e, portanto, não foi possível usar a técnica para quantificar o hidrogênio que se difundiu.

Ensaio de EIE

Os resultados obtidos pela técnica de EIE, quanto análise à de passivação e detecção de espécies difundidas indicaram que:

- ambos os aços apresentam variação no ângulo de fase quando submetidos a eletrólito de hidróxido de sódio, implicando que ocorre formação de filme. Esta passivação é mais acentuada para o aço 2 que pode ser observada em uma maior variação no ângulo de fase.

- quando submetidos à hidrogenação, observou-se variação no ângulo de fase para ambos os aços, sendo que o aço 1 apresentou variações mais significativas do que o aço 2, implicando que mais espécies (hidrogênio) se difundiram pelo eletrodo.

As técnicas apontam, de uma forma geral, para o aço 1 como o mais susceptível à difusão do hidrogênio comparativamente ao aço 2. Como existem etapas para que este fenômeno ocorra (adsorção, absorção, difusão) até sua detecção, os resultados de voltametria são consistentes com os de difusão, visto que as energias relacionadas a estas etapas são muito mais representativas no aço 1 e, portanto, as reações ocorrem com mais intensidade, conduzindo, portanto, a aumento nas quantidades de espécies que se difundem. A variação na dupla camada obtida pela EIE

aponta para maior perturbação no sistema para o aço ,1 também indicando que mais espécies se difundiram.

Quanto à formação de filme, tanto a técnica de voltametria cíclica quanto a EIE revelam que o aço 2 forma filmes mais rapidamente, fato que se relaciona com a diminuição na disponibilidade dos sítios ativos onde as espécies se adsorveriam. Como existe uma película, esta poderia formar um impedimento para esta reação, fato que conduziria a diminuição na difusão.

Como existe uma relação direta entre difusão e alterações nas propriedades mecânicas, os ensaios eletroquímicos apontam para uma provável eficácia superior do aço 2 quando submetido a condições favoráveis à produção de hidrogênio, ou seja, a técnica de refusão (processo VAR) fornece um produto (aço 2) que aparenta ter maior resistência à difusão do hidrogênio nascente.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros.

Analisar a influência de tratamentos térmicos nos resultados obtidos através das técnicas eletroquímicas

Analisar o comportamento relativo à propriedades mecânicas destes materiais e procurar correlacionar com os resultados dos ensaios eletroquímicos

REFERÊNCIAS

ADDACH, H. et al. Hydrogen permeation in iron at different temperatures. **Materials Letters**, Besançon Cedex, 11 janeiro 2005. 1347- 1351.

ADDACH, H. et al. Study Of electrochemical permeation of hydrogen in iron. **Corrosion Science**, Besançon, 4 junho 2008. 263-267.

ARANTES, D. R. **Sobre a Hidrogenação e a difusão em Eletrodos de Ni Microcristalino e Nanocristalino**. IFGW-UNICAMP. CAMPINAS. 1992.

BOCKRIS, J. O. **Modern Electrochemistry**. 3 edição. ed. New York: Plenum Press, v. I,II., 1977.

BOCKRIS, J. O.; FLITT, H. J. **Electrochemical contributions to understanding the mechanism for hydrogen damage in metals. Proceeding JIMIS-2 , hydrogein Metals**. [S.l.]: [s.n.].

CASTANEDA, H.; SOSA, E.; ESPINOSA-MEDINA, M. A. Film properties and stability influence on impedance distribution during the dissolution process of low-carbon steel exposed to modified alkaline sour environment. **Corrosion Science**, atephuacan, 20 fevereiro 2009. 799-806.

CASTRO, B. E.; MILOCCO, R. H. Identifiability of sorption and diffusion processes using EIS: application to the hydrogen reation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Neuquén, 20 outubro 2004. 113-123.

DEVANATHAM, M. A. V. S. Z. **A The adsorption and difusion of electrolyct hydrogen in paladiun**. Pro. Royal Soc. [S.l.], p. 90. 1983.

ELIAZ, N. et al. Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite in high-strength steels. **Engeneering failure analysis**, Beer-Sheva, 26 dezembro 2002. 167-184.

FLIS-KABULSKA, I.; FLIS, J.; ZAKROCZYMSKI, T. Enhanced Hydrogen entry into from 0.1 M NaOH at definite potentials. **Electrocimica Acta**, Warsaw, 17 novembro 2007. 3094-3101.
FONTANA, M. G. **Corrosion Engennering**. 3 edição. ed. New York: [s.n.], 1987.

GLOWACKA, A.; SWIATNICKI, W. A. Effect of hydrogen charging on the microstructure evolution of duplex stainless steel. **Materials Chemistry and physics**, Warsaw, 2003. 496-499.
HADAM, U.; ZAKROCZYMSKI, T. absorption of hydrogen in tensile strained iron and high-carbon steel studied by electrochemical permeation and desorption. **ScienceDirect**, Warsaw, 1 fevereiro 2009. 2449-24459.

HARDIE, D. et al. Hydrogen embrittlement of stainless steel overlay materials for hydrogenators. **Corrosion science**, shanghai, 12 maio 2004. 3089-3100.

HILLIER, E. M. K.; ROBINSON, M. J. Permeation measurements to study hydrogen uptake by steel electroplated with zinc-cobalt alloys. **Corrosion Science**, bedford, 21 julho 2005. 1019-1035.

HÖRNLUND, E. et al. Hydrogen diffusivities and concentrations in 520M Carbon steel under Cathodic Protection in 0.5M NaCl and the effect of added sulphite, dithionite, thiosulphate and sulphide. **International Journal of Electrochemical science**, Stavanger, 14 dezembro 2006. 82-92.

HU, R. P. et al. Hydrogen absorption by cathodically protected underground steel piping in thiosulfate containing media. **Pergamon**, Châtenay-Malabry, 4 junho 1998. 619-629.

KIM, J. et al. On the effect of hydrogen on the fracture toughness of steel. **International Journal of fracture**, Columbia, 25 agosto 2005. 339-347.

KIM, J. S. et al. Microstructural influences on hydrogen delayed fracture of high strength steels. **Materials Science and Engineering A**, Daejeon, 24 novembro 2008. 105-110.

KOSSOY, E. et al. The use of SIMS in quality control and failure analysis of electrodeposited items inspected for hydrogen effects. **Corrosion Science**, Ramat Aviv, 16 fevereiro 2008. 1481-1491.

KOTAKE, H. et al. Transient Hydrogen diffusion analyses coupled with crack-tip plasticity under cyclic loading. **ScienceDirect**, Kyoto, 21 fevereiro 2008. 540-549.

LEE, J. S. et al. Effects of Hydrogen on the mechanical properties of oxide dispersion strengthening steels. **journal of nuclear materials**, Kyoto, 2004. 1122-1126.

LIAO, C.-M.; P. WIE, R. Galvanic coupling of model alloys to aluminum- a foundation for understanding particle-induced pitting in aluminum alloys. **Electrochimica Acta**, Bethlehem, 28 julho 1999. 881-888.

LOU, X.; YANG, D.; PREEET, M. S. Film Breakdown and anodic dissolution during stress corrosion cracking of carbon steel in bioethanol. **ECS**, Atlanta, 5 novembro 2009. 86-94.

LUNARSKA, E.; NIKIFOROV, K. Effect of Prestraining on Behavior Of Hydrogen In structural Steel. **Material Science**, Warsaw, 14 agosto 2007. 65-70.

MATSUMOTO, R.; INOUE, Y.; TAKETOM, S. Influence of Shear strain on the hydrogen trapped in bcc-Fe: A first principles-based study. **Scripta Materialia**, Kyoto, 16 dezembro 2008. 555-558.

MORRIS, D. R. et al. **ELECTROCHEMICAL SENSORS for Monitoring Hydrogen in Steel. Corrosion Engineering 5**. [S.l.], p. n 8, p. 641-647. 1994.

PLETCHER, D. **A first course in electrode processes**. 1 edição. ed. Southampton: Alresford Press LTDA, v. I, 1991.

PROENÇA, M. B. **Deterioração de Aço em refinaria de petróleo e seu controle por impedância eletroquímica**. FEM-UNICAMP. CAMPINAS, p. 180, tese Doutorado. 1998.

RAMÍREZ, E. et al. Effect of microstructure on the sulphide stress cracking susceptibility of a high strength pipeline steel. **Corrosion Science**, Mexico, 21 setembro 2008. 3534-3542.

RODRIGUES, J. R. P. **Monitoramento da presença de hidrogênio Atômico na superfície de Aço Carbono através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**. FEM-UNICAMP. Campinas, p. 68, tese Doutorado. 2004.

SCHEIDER, I.; PFUFF, M.; DIETZEL, W. Simulation of hydrogen assisted stress corrosion cracking using the cohesive model. **Engineering Fracture mechanics**, Geesthacht, 8 outubro 2007. 4283-4291.

SHIPILOV, E. A. Solving some Key failure analysis problems using advanced methods for materials testing. **Engineering failure Analysis**, Calgary, 24 janeiro 2007. 1550-1573.

TAE PARK, G. et al. Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel. **Corrosion Science**, Pohang, 1 maio 2008. 1865-1871.

TIWARI, G. P. et al. A Study of internal hydrogen embrittlement of steels. **Materials science & engineering A**, Mumbai, 2 fevereiro 2000. 269-281.

TORIBIO, J.; KHARIN, V. fractographic and numerical study of hydrogen-plasticity interactions near a crack tip. **Springer Science+Business Media**, Zamora, 18 agosto 2006. 6015-6025.

TORRES-ISLAS, A. et al. Stress corrosion cracking study of microalloyed pipeline steels in dilute NaHCO₃ Solutions. **Corrosion Of Science**, Morelos, 25 julho 2008. 2831-2839.

TSAY, L. W. et al. Hydrogen embrittlement susceptibility and permeability of two ultra-high strength steels. **Corrosion Science**, Pei-Ning, 2 Maio 2005. 1926-1938.

WANG, M.; AKIYAMA, E.; TSUZAKI, K. Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test. **corrosion science**, beijing, 18 maio 2007. 4081-4097.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.

YEN, S. K. a retarding mechanism of thermally grown oxide films on hydrogen embrittlement of AISI 430 stainless steel. **Materials Chemistry and Physics**, Taichung, 12 fevereiro 1999. 210-219.

ZAGAL, J. M. et al. Microstructural effects on the hydrogen permeation of Inconel alloys 690. **Corrosion Science**, Milwaukee, 2 agosto 2008. 3371-3277.