



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO NA
SUPERLIGA DE NIQUEL INCONEL 625 PROCESSADA POR
HOT ISOSTATIC PRESSING (HIP)

Rodrigo Gimenes Alves Couto

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheira Metalúrgica.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro
Agosto de 2019

ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO NA SUPERLIGA DE NIQUEL
INCONEL 625 PROCESSADA POR *HOT ISOSTATIC PRESSING* (HIP)


Rodrigo Gimenes Alves Couto

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE
ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

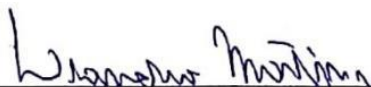
Examinado por:



Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ (Orientador)



Prof. Luiz Henrique Almeida, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ



Eng. Leandro Martins de Oliveira, M.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

AGOSTO de 2019

Couto, Rodrigo Gimenes Alves

Estudo da Interação do Hidrogênio na Superliga de Níquel Inconel 625 Processada por *Hot Isostatic Pressing* (HIP) / Rodrigo Gimenes Alves Couto. – Rio de Janeiro: UFRJ / Escola Politécnica, 2019.

VIII, 56 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Projeto de Graduação – UFRJ / Escola Politécnica / Engenharia Metalúrgica, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 53-56.

1.Inconel 625 2.Hot isostatic pressing. 3.Permeação de hidrogênio. 4.Difusividade. 5. Permeabilidade. 6.Fragilização por hidrogênio.

I. dos Santos, Dilson Silva . II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Engenharia Metalúrgica. III. Estudo da Interação do Hidrogênio na Superliga de Níquel Inconel 625 Processada por Hot Isostatic Pressing (HIP).

Agradecimentos

Em primeiro lugar à minha família, por todo amor, apoio, compreensão e presença durante todos os momentos de minha vida.

Ao meu professor orientador, Dilson Silva dos Santos, pela oportunidade de realizar este projeto com você. Muito obrigado por toda paciência, disposição, boa vontade e bom humor ao longo desses últimos anos de graduação. Além de me orientar ao longo do projeto, foi um grande orientador profissional, com conselhos que levarei para toda minha vida.

A todos os professores que eu tive a oportunidade de ser aluno. Cada um de vocês contribuiu para minha formação profissional.

Ao professor Raphael Basílio, que, além de professor, se mostrou um grande amigo ao longo de toda minha graduação. Sempre que foi preciso, eu pude contar com seus conselhos. Foi uma grande honra ter sido seu aluno!

À toda equipe do PROPMEC – Laboratório de Propriedades Mecânicas da COPPE/UFRJ, por toda ajuda oferecida sempre de boa vontade. Em especial, agradeço ao Rafael, Rodrigo e Leandro pelo grande suporte dado nos ensaios.

Aos técnicos do departamento, por toda ajuda nas preparações de amostras.

Em especial, à Beatriz Pires, por ter sido incrível nesta reta final da graduação, por toda compreensão e parceria, por me permitir compartilhar essa vida com você.

E, finalmente, a todos os amigos e amigas que fiz ao longo da vida, pois sem vocês nada disso faria sentido. Obrigado!

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica / UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

Estudo da Interação do Hidrogênio na Superliga de Níquel Inconel 625 Processada por *Hot Isostatic Pressing* (HIP)

Rodrigo Gimenes Alves Couto

Agosto / 2019

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Curso: Engenharia Metalúrgica

A superliga Inconel 625 é um material que se destaca pela sua alta resistência a corrosão que, em conjunto com sua elevada resistência mecânica, permite sua aplicação em ambientes extremamente severos. Na maioria destes ambientes, existe a presença de hidrogênio, que pode interagir com o material, difundindo pelo mesmo, e, conseqüentemente, o fenômeno de fragilização por hidrogênio pode ocorrer, causando a falha prematura e catastrófica do material.

Uma das possíveis rotas de processamento dessa liga é por atomização a gás seguida de prensagem isostática a quente (HIP), que possui como vantagem a obtenção de um produto de alta complexidade geométrica, com microestrutura refinada e equiaxial, resultando em propriedades isotrópicas.

O presente trabalho tem como objetivo analisar a interação do hidrogênio na liga Inconel 625 processada por HIP, em condições solubilizada e envelhecida, a partir de testes de permeação gasosa entre 300 e 450°C, obtendo propriedades como difusividade e permeabilidade, e também a partir de ensaios de tração em amostras hidrogenadas, analisando a susceptibilidade da liga à fragilização por hidrogênio.

Na faixa de temperatura analisada, o material HIP apresentou valores de difusividade e permeabilidade superiores, em relação a liga laminada. A presença de hidrogênio nas amostras afetou consideravelmente suas propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Inconel 625, Permeação de Hidrogênio, Hot Isostatic Pressing, Difusividade, Permeabilidade, Fragilização por Hidrogênio.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI / UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgical Engineer.

Study of the Interaction Between Hydrogen and the Superalloy Inconel 625 Hot Isostatic Pressed (HIP)

Rodrigo Gimenes Alves Couto

August / 2019

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Course: Metallurgical Engineering

The Inconel 625 superalloy is a material that stands out for its high corrosion resistance which, together with its high mechanical resistance, allows its application in extremely harsh environments. In most of these environments there is the presence of hydrogen, which can interact with the material, diffusing through it, and consequently the phenomenon of hydrogen embrittlement can occur, causing premature and catastrophic failure of the material.

One of the possible processing routes of this alloy is by gas atomization followed by hot isostatic pressing (HIP), which has the advantage of obtaining a product of high geometric complexity, with refined and equiaxial microstructure, resulting in isotropic properties.

The present work aims to analyze the interaction of hydrogen in Inconel 625 alloy processed by HIP, under solubilized and aged conditions, from gas permeation tests between 300 and 450°C, obtaining properties such as diffusivity and permeability, and also from tensile tests on hydrogenated samples, analyzing the susceptibility of the alloy to hydrogen embrittlement.

In the temperature range analyzed, the HIP material presented higher diffusivity and permeability values compared to the as-rolled alloy. The presence of hydrogen in the samples considerably affected its mechanical properties.

Keywords: Inconel 625, Hydrogen Permeation, Hot Isostatic Pressing, Diffusivity, Permeability, Hydrogen Embrittlement.

Sumário

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Superligas de Níquel	3
2.2. Inconel 625	4
2.2.1. Metalurgia da liga	5
2.2.2. Propriedades físicas e mecânicas	7
2.3. Metalurgia do pó: Hot Isostatic Pressing (HIP)	8
2.4. Interação metal-hidrogênio	13
2.4.1. Etapas das reações e equações de difusão	13
2.4.2. Difusividade, Solubilidade e Permeabilidade	15
2.4.3. Fragilização por hidrogênio	18
2.4.4. Interações com a microestrutura e aprisionamento de hidrogênio	19
3. Materiais e Métodos	21
3.1. Material	21
3.2. Tratamentos térmicos	21
3.3. Caracterização microestrutural	22
3.4. Permeação gasosa de hidrogênio	23
3.5. Ensaio de Tração	24

3.6.	Fractografias e perfil das trincas.....	27
4.	Resultados e Discussão	28
4.1.	Caracterização microestrutural	28
4.2.	Permeação Gasosa	33
4.2.1.	Curvas de permeação	33
4.3.	Ensaio de tração, fractografias e efeito do Hidrogênio nas propriedades mecânicas.....	45
4.3.1.	Ensaio de tração sob diferentes condições	45
4.3.2.	Fractografias	46
5.	Conclusões	51
6.	Trabalhos futuros	52
7.	Referências	53

1. Introdução

O desenvolvimento de novos materiais sempre foi, e ainda é, impulsionado pela crescente necessidade de se contar com materiais cada vez mais resistentes para diversas áreas, como a indústria de energia e a aeroespacial. Inicialmente, na segunda década do século 20, o aço inoxidável foi uma resposta a esta demanda. Apesar de ele possuir uma boa resposta aos requisitos de alta temperatura, logo ficou evidente sua limitação, em termos de resistência mecânica. Dessa maneira, começaram a ser desenvolvidas as chamadas superligas [1,2].

De uma forma geral, as superligas podem ser descritas como ligas que possuem excelentes propriedades e que suportam ambientes severos de trabalho. Podem ser classificadas como superligas a base de níquel, ferro-níquel e cobalto. A adição de elementos como cromo, tungstênio, molibdênio, tântalo, nióbio, tório, titânio e alumínio criam uma gama enorme de possíveis composições [3,4].

As superligas de níquel se destacam devido à sua capacidade de trabalho em ambientes de condições severas, envolvendo: meios corrosivos, sob presença de sulfeto de hidrogênio e hidrogênio; altas temperaturas; tensões elevadas e esforços cíclicos [1].

Uma das superligas de níquel mais produzida é o Inconel 625, que tem alta importância comercial, devido à sua elevada resistência mecânica e à corrosão, podendo ser aplicado numa grande faixa de temperatura, que vai desde condições criogênicas até próximo de 1000°C. A elevada resistência mecânica desta liga é explicada pelo efeito endurecedor dos elementos molibdênio e nióbio presentes em sua composição. Esta liga é, principalmente, utilizada sob a condição solubilizada, devido justamente aos elementos endurecedores por solução sólida, apesar de que, em alguns casos, possa ser encontrada sob a condição envelhecida [4-6].

Esta liga pode ser processada por rotas convencionais, como forjamento e fundição. Porém, uma rota também possível é por metalurgia do pó utilizando a técnica de prensagem isostática a quente (em inglês, *Hot Isostatic Pressing – HIP*), que possui como grande vantagem a obtenção de um produto de alta complexidade geométrica, dispensando operações de usinagem. Outra vantagem desta técnica está ligada ao fato de que ela fornece uma microestrutura refinada com morfologia equiaxial, resultando em propriedades isotrópicas [7,8].

A presença de hidrogênio nos diversos ambientes de aplicações desta liga já citados é um fator de extrema importância, devido ao fenômeno de fragilização por hidrogênio. A susceptibilidade de uma liga à essa fragilização é correlacionada com a cinética de entrada e transporte do hidrogênio em sua rede cristalina [3].

Diferentes estudos já foram feitos, com o objetivo de avaliar a interação do Inconel 625 com o hidrogênio, porém não foram encontrados estudos que descrevam a influência dessa rota de processamento nessa interação.

Com base no exposto, o presente trabalho tem como objetivo analisar a permeação do hidrogênio na liga Inconel 625 processada por HIP, a partir de condições obtidas por meio de dois tratamentos térmicos diferentes, um de solubilização e outro de envelhecimento. Além disso foi analisada a susceptibilidade da liga à fragilização por hidrogênio, a partir de ensaios de tração em amostras no estado “como recebido” e após ensaio de hidrogenação eletrolítica das mesmas.

Os resultados além de terem sido comparados com o Inconel 625 laminado estudado por Brandolin [5], também foram comparados em relação a outras superligas de níquel estudadas por Araújo [3] (Inconel 718) e Wirth [9] (Inconel 725).

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Superligas de Níquel

As superligas começaram a aparecer na década de 1940 para aplicação aeroespacial e energética, que demandavam ligas com propriedades superiores para atuar em condições de alta exigência. De uma forma geral, estas propriedades são: alto limite de escoamento e de resistência; resistência à fadiga e à fluência; boa performance em temperaturas criogênicas até temperaturas elevadas; alta resistência à corrosão e à oxidação. Além disso, propriedades como soldabilidade e trabalhabilidade também são consideradas [1,10].

São baseadas em elementos pertencentes ao grupo VIIIB da tabela periódica e divididas à base de níquel, ferro- níquel e cobalto. A Figura 1 mostra a classificação das diferentes superligas.

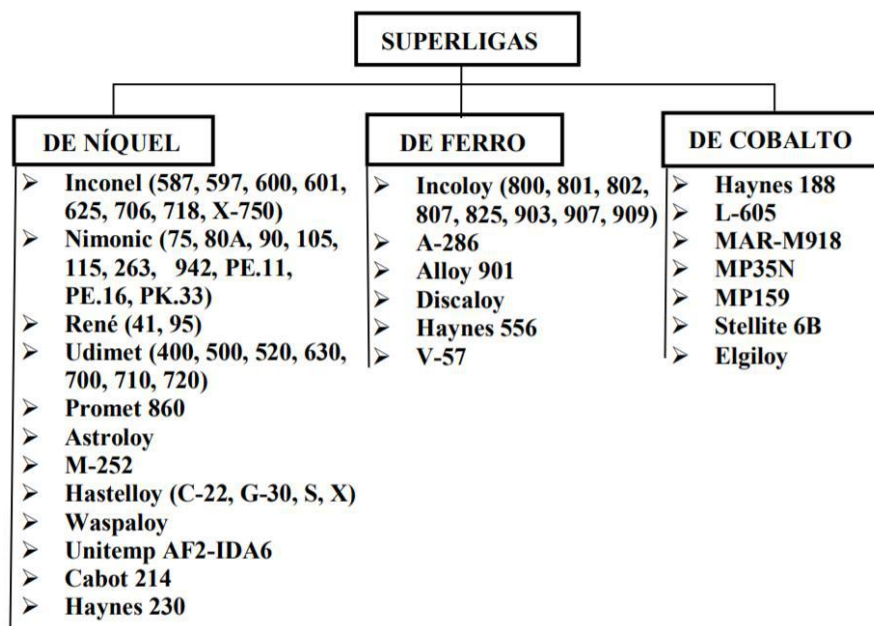


Figura 1- Classificação das superligas quanto a sua base.

Adaptado de I. CHOUDHURY, I ; EL-BARADIE, M. [11].

Devido ao seu custo ser inferior em relação às outras classes, as superligas de ferro são as mais indicadas para aplicações a baixas temperaturas. As superligas de cobalto são as que possuem a capacidade de trabalhar em temperaturas mais elevadas, porém a sua utilização é mais restrita, pois são substancialmente mais caras que as superligas de ferro e de níquel. Desta maneira, as superligas de níquel são as mais utilizadas [1,2].

Essa extensa utilização das superligas de níquel é associada ao fato de que esse elemento, como metal base, proporciona grande estabilidade microestrutural, já que a matriz CFC é muito estável, e apresenta grande solubilidade para diversos elementos de liga. O aumento de resistência mecânica e a fluência dessas superligas se deve a adição destes elementos, os quais acarretam no aparecimento de segundas fases, como intermetálicos e carbetos [1].

Nessas superligas, o cromo é um elemento de suma importância pois sua presença promove resistência à oxidação. Outros elementos de liga, tais como, alumínio, nióbio, molibdênio, tungstênio e tântalo, estão presentes em uma variedade de combinações promovendo o endurecimento por solução sólida da matriz ou por precipitação de intermetálicos [3].

2.2. Inconel 625

O Inconel 625 foi, originalmente, desenvolvido pela Empresa *INCO Alloys International, Inc.*, a partir de modificações na composição da liga Inconel 600, com adições consideráveis de molibdênio e nióbio. A liga se destaca devido à sua excelente resistência a corrosão, sendo capaz de atuar em meios altamente salinos, e à sua elevada resistência mecânica e à fadiga, mesmo sob condições extremas de temperatura. [2]

O que principalmente justifica as boas propriedades da liga é adição de aproximadamente: 8-10% de molibdênio, 3-4% de nióbio e até 5% de ferro, sendo estes valores em peso. A composição química completa da liga pode ser vista na Tabela 1. [5]

Tabela 1 - Composição da liga Inconel 625. Adaptado de S. M. CORPORATION [6].

Elemento	Percentual em Peso	Elemento	Percentual em Peso
Ni	58 (mín)	Mn	0,50
Cr	20,0 – 23,0	Si	0,50
Mo	8,0 – 10,0	Al	0,40
Fe	5,0	Ti	0,40
Nb+Ta	3,15- 4,15	P	0,015
Co	1,0	S	0,015
C	0,10		

2.2.1. Metalurgia da liga

Apesar de a liga Inconel 625 ter sido desenvolvida para trabalhar na sua condição solubilizada (endurecida por solução sólida), sua microestrutura é capaz de evoluir a altas temperaturas, ocorrendo a precipitação de diferentes tipos de carbeto e também de intermetálicos. Sua microestrutura solubilizada típica pode ser vista na Figura 2, apresentando unicamente grãos da fase γ (matriz austenítica), sem precipitação secundária [12].

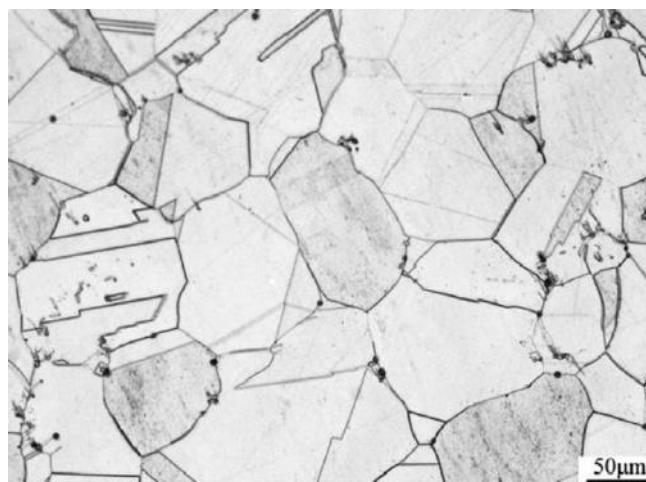


Figura 2 - Microestrutura típica solubilizada da liga Inconel 625 [5].

A Figura 3, apresenta o diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) da liga, que permite identificar as diferentes fases que podem ocorrer quando o material é exposto a diferentes temperaturas durante certa quantidade de tempo.

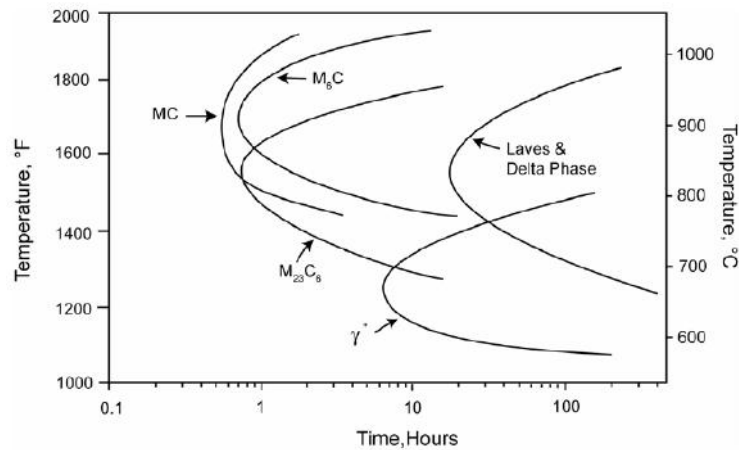


Figura 3 - Diagrama TTT da liga Inconel 625 [12].

A seguir são descritas as principais fases que podem ser encontradas nessa liga [3,4]:

- **Fase γ :** Matriz austenítica à base de níquel, de estrutura cúbica de face centrada onde as outras fases residem. Possui grande tolerância à adição de elementos de liga em solução sólida e endurecedores por precipitação;
- **Fase γ^* (Ni_3Nb):** Fase metaestável, de estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC). Sua precipitação ocorre na forma de discos formados nos planos $\{100\}$, sendo uma fase coerente com a matriz austenítica e promovendo o endurecimento da liga. Pode ser encontrada no Inconel 625, porém é na liga 718 que essa fase é geralmente precipitada, a fim de se obter maior resistência mecânica;
- **Fase δ (Ni_3Nb):** É uma fase variante da γ^* , observada em condições de super envelhecimento. Apesar de apresentar a mesma estequiometria da fase γ^* , é incoerente com a matriz e possui estrutura cristalina ortorrômbica;
- **Carbetos MC:** Os principais elementos formadores são o titânio, tântalo, nióbio e háfnio. No Inconel 625, os mais comuns são os carbeto de nióbio e titânio. Possuem estrutura cúbica, morfologia globular e irregular, se precipitando, preferencialmente, nos contornos de grão, durante a solidificação. Também pode ser observada a formação de diferentes tipos de carbeto (M_6C , M_{23}C_6), porém os do tipo MC são mais comuns.

Fase σ e Laves: Fases deletérias, que podem ser formadas quando o material é exposto durante longos tempos a altas temperaturas. Sua nucleação ocorre próxima dos carbetos localizados nos contornos de grão e possuem morfologia acicular de placas finas ou agulhas.

2.2.2. Propriedades físicas e mecânicas

Essa liga possui ponto de fusão entre 1290 e 1350°C, densidade de 8,44g.cm⁻³ e algumas das suas propriedades térmicas e elétricas, em diferentes temperaturas, são list

adas na Tabela 2. A variação do coeficiente de Poisson e de sua rigidez (módulo de elasticidade e de cisalhamento) é apresentada na Tabela 3. Outras propriedades mecânicas são encontradas na Tabela 4. [6]

Tabela 2 – Propriedades térmicas e elétricas da liga Inconel 625. Adaptado de de S. M. CORPORATION [6].

Temperatura (°C)	Calor Específico (J/kg.°C)	Coefficiente de Expansão Linear ($\mu\text{m}/\mu\text{m}.\text{°C}$)	Condutividade Térmica (W/m.°C)	Resistividade Elétrica ($\mu\Omega\text{-cm}$)
-157	-	-	7.2	-
-129	-	-	7.5	-
-73	-	-	8.4	-
-18	402	-	9.2	-
21	410	-	9.8	129
38	-	-	10.1	130
93	427	12.8	10.8	132
204	456	13.1	12.5	134
427	511	13.7	15.7	136
538	536	14	17.5	138
649	565	14.8	19	138
871	620	15.8	22.8	136
927	-	16.2	-	-
982	645	-	25.2	135
1093	670	-	-	134

Tabela 3 – Coeficiente de Poisson, Módulo de Elasticidade e Cisalhamento, Inconel 625 solubilizado. Adaptado de S. M. CORPORATION [6].

Temperatura (°C)	Coeficiente de Poisson	Módulo de Elasticidade (GPa)	Módulo de Cisalhamento (GPa)
21	0.278	207.5	81.4
93	0.28	204.1	80
204	0.286	197.9	76.5
316	0.29	191.7	74.5
427	0.295	185.5	71.7
538	0.305	178.6	68.3
649	0.321	170.3	64.8
760	0.34	160.6	60
871	0.336	147.5	55.2

Tabela 4 - Propriedades mecânicas, Inconel 625 nos estados solubilizado e laminado. Adaptado de S. M. CORPORATION [6].

Condição	Limite de Resistência (Mpa)	Limite de Escoamento (0,2%)	Alongamento (%)	Dureza Brinell
Solubilizada	724-896	290-414	65-40	116-194
Laminada	827-1103	414-758	60-30	175-240

2.3. Metalurgia do pó: *Hot Isostatic Pressing* (HIP)

A prensagem isostática a quente (HIP) é um processo versátil, que possui como principal objetivo a obtenção de uma peça na geometria desejada, ou muito próxima da desejada, a partir da compactação de um pó metálico, visando chegar a um alto valor de densidade, devido à baixa quantidade de vazios no produto final [1,13].

Assim, o HIP tem como principal vantagem, a capacidade de produzir peças de alta complexidade geométrica que jamais seriam obtidas por outras técnicas de processamento

convencionais, FIGURA. Além disso, a microestrutura da peça produzida por HIP possui, em geral, granulação fina e isotropia de propriedades [13].



Figura 4 – Peça produzida por HIP seguida de acabamento superficial [14].

O processo HIP é amplamente utilizado como rota de processamento de superligas de níquel pois durante a fabricação do pó, grandes quantidades de elementos de liga podem ser adicionados sem haver segregação [15].

2.3.1. O processo

A matéria-prima do processo é um fino pó metálico, que pode ser produzido a partir de diferentes técnicas, como atomização, cominuição, *mechanical alloying*, entre outras.

Uma das técnicas mais utilizadas na produção do pó utilizado no HIP é a atomização a gás. Nessa técnica, uma liga é fundida em uma câmara especial e um jato com alta pressão de gás inerte (geralmente argônio ou nitrogênio) vai de encontro com a liga, ainda no estado líquido, conforme esquematizado na Figura 5.

Dessa maneira, são formadas pequenas gotas, que se solidificam em uma alta taxa de resfriamento, produzindo partículas de geometria altamente esférica, com uma microestrutura bastante refinada e com propriedades isotrópicas, como ilustrado na Figura 6. [14,15]

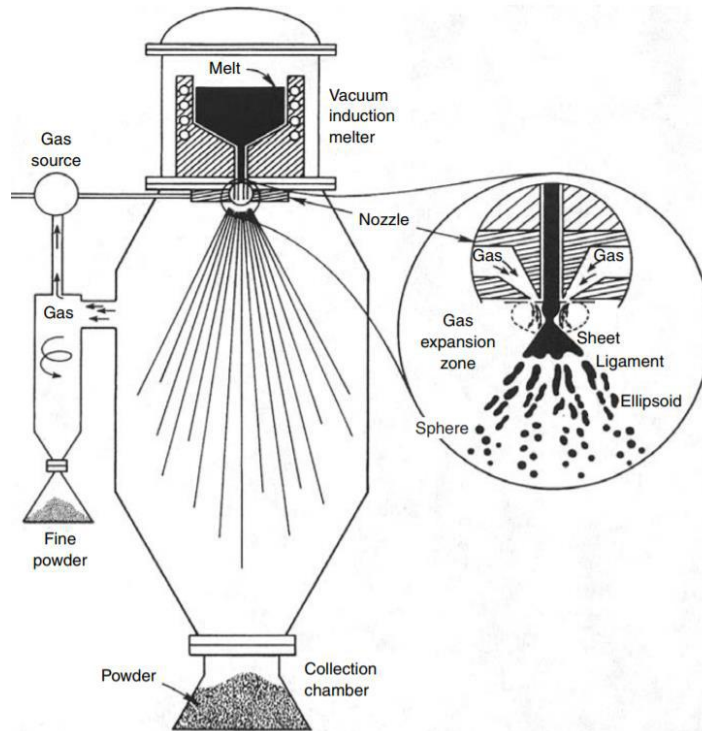


Figura 5 - Esquema do processo de atomização por gás. [13]

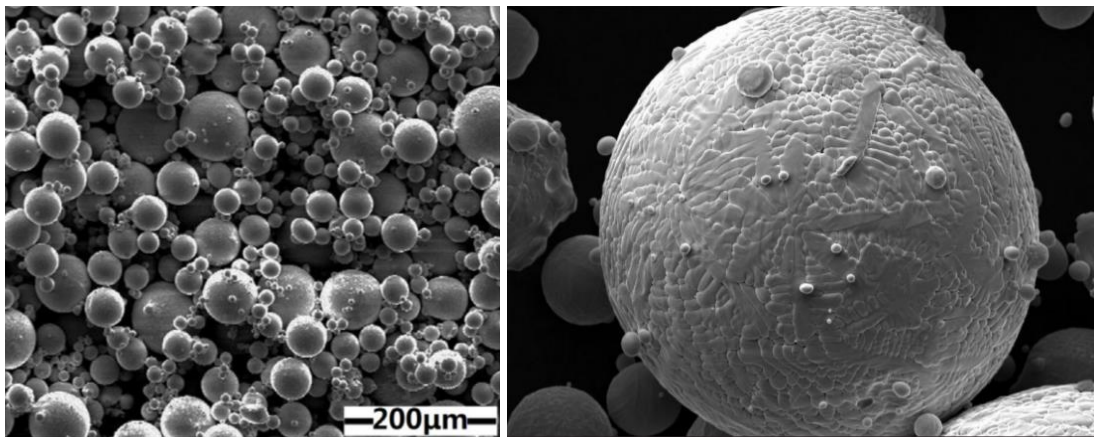


Figura 6 - Pó metálico produzido por atomização. [7,16]

Uma vez produzido, o pó metálico é colocado em uma espécie de molde e, em uma câmara inicialmente sob vácuo, sofre a compactação feita com combinação da alta temperatura e da injeção de argônio pressurizado. Este molde é uma importante etapa pois sua qualidade está diretamente ligada com a qualidade do produto final.

A combinação de pressão isostática e temperatura é a chave para a alta taxa de compactação desse processo, obtendo-se corpos praticamente 100% densos. Geralmente utiliza-se uma temperatura de, no máximo, 80% da temperatura de fusão da liga, para evitar qualquer fase líquida. As pressões utilizadas variam numa faixa de 100 a 300MPa [8,13].

2.3.2. Contornos de partículas prévias (*Previous particle boundaries- PPB*)

Como mencionado acima, essa rota possui certas vantagens em relação a outras. Porém, devido às superligas serem capazes de precipitar diferentes fases metaestáveis, foi observada a precipitação em regiões justamente nos contornos antigos das partículas de pó. Essa precipitação nas regiões de contornos de partículas prévias (em inglês, *previous particle boundaries- PPB*) resulta em comprometimento e redução das propriedades mecânicas da liga HIP [16, 17].

Estudos indicam que a formação de PPB é associada à contaminação das partículas de pó, principalmente por oxigênio, levando à formação de óxidos (Al_2O_3 e TiO_2) nessas regiões. Esses óxidos formados atuam como núcleos para precipitação preferencial de carbeto do tipo MC, que, por sua vez, geram caminhos preferenciais para propagação de trincas (Figura 7).

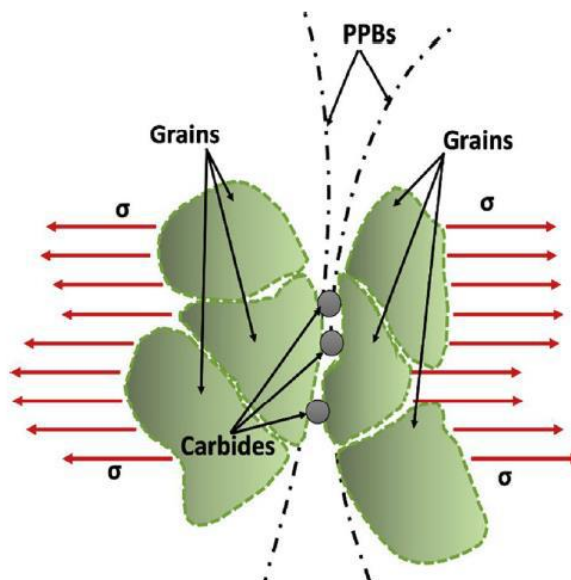


Figura 7 - Esquema de PPB. [19]

Um fator agravante é que os contornos de grãos naturalmente se coincidem com os PPB. A Figura 8 mostra exemplos dessa precipitação nos PPB em superligas de níquel [16-18].

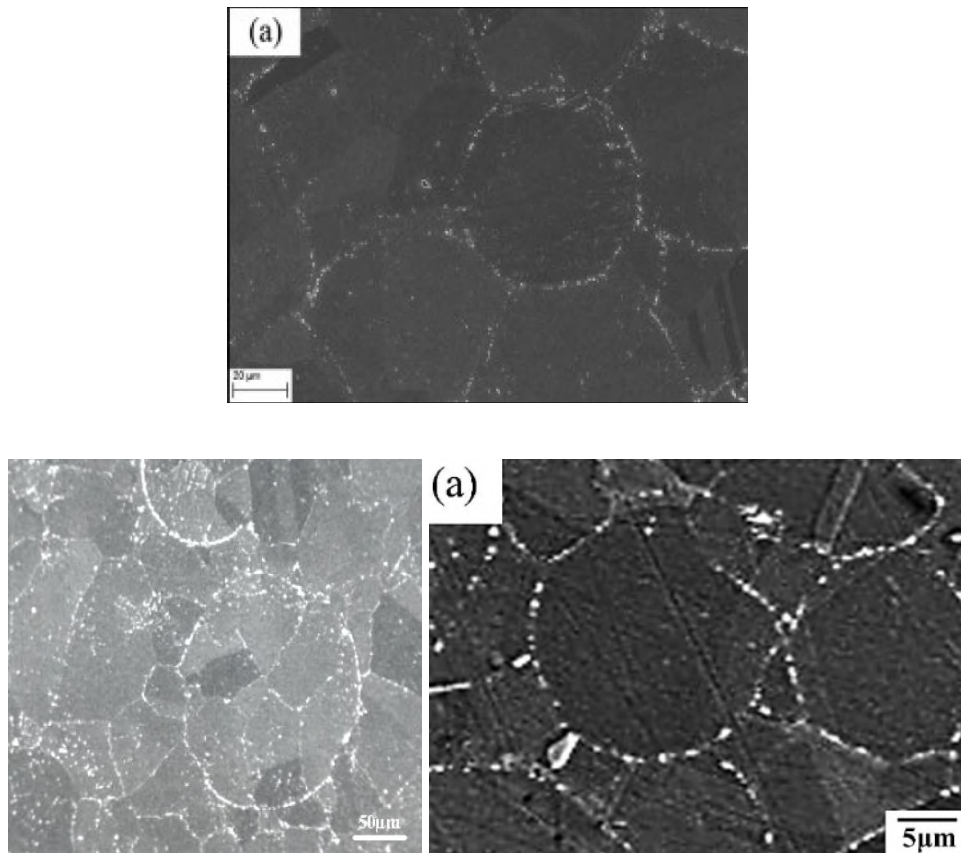


Figura 8 - PPB em superligas de níquel. [18,20]

Alguns procedimentos podem ser feitos para minimizar o efeito fragilizante da precipitação nos PPB. Um deles é submeter o material a deformação a quente, quebrando essas regiões. Outros procedimentos são em relação à temperatura, sendo possível a realização de tratamentos térmicos pós HIP ou, até mesmo, utilizar temperaturas mais elevadas no processo HIP, permitindo a movimentação dos contornos de grão para fora desta região de precipitação localizada [17,18].

2.4. Interação metal-hidrogênio

Como já destacado, o Inconel 625 possui diversas aplicações, sendo algumas delas em ambientes extremamente corrosivos, sob presença de hidrogênio. Não somente em sua aplicação, mas, também, durante a fabricação e nos processos de soldagem, por exemplo, pode existir o contato do hidrogênio com os materiais. Dessa maneira, é de extrema importância entender a interação metal-hidrogênio e como a mesma afeta as propriedades do material.

A grande facilidade que o hidrogênio possui em se dissolver nos metais está associada ao seu pequeno raio atômico, que é o menor em relação a todos os demais elementos químicos da natureza. Sua baixa energia de ativação para difusão resulta em uma alta mobilidade na rede cristalina de ligas metálicas, o que permite seu deslocamento pelos sítios intersticiais entre os átomos da matriz através de saltos termicamente ativados [21].

Falhas e acidentes ao longo da história mostraram que o hidrogênio tem a capacidade de degradar as propriedades dos metais, tornando-os mais frágeis. Esse fenômeno se chama “Fragilização por Hidrogênio” e, devido à sua importância e complexidade, é motivo de estudo até o presente. A susceptibilidade de uma liga a esse fenômeno se correlaciona com a capacidade de entrada e com o processo de transporte do hidrogênio em sua rede.

2.4.1. Etapas das reações e equações de difusão

A interação do hidrogênio com os metais pode ser separada em quatro etapas principais: adsorção, dissociação, absorção e difusão, esquematizadas na Figura 8.

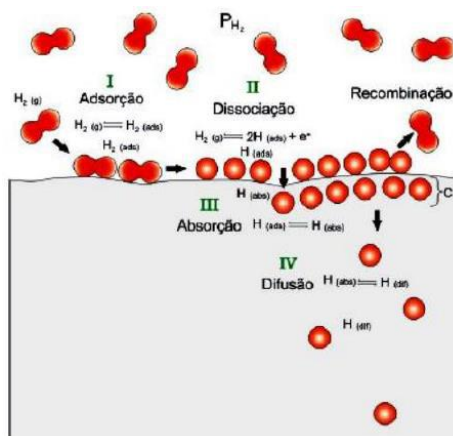


Figura 9 - Etapas da interação metal-hidrogênio [9].

A primeira etapa é a adsorção, que também engloba a etapa de dissociação. A molécula de H₂ é atraída pela superfície (adsorção física) e, após sua dissociação, os átomos de H começam a se ligar quimicamente aos átomos da superfície do metal (adsorção química). Alguns desses átomos dissociados podem também se recombinar como H₂ e deixar a superfície [22].

A etapa de absorção vem em seguida, onde os átomos adsorvidos penetram nas primeiras camadas atômicas do metal e ficam agora em solução, nos interstícios da rede.

A última etapa é o transporte do hidrogênio na rede cristalina. Este transporte ocorre por difusão, que é altamente dependente da temperatura e da pressão de hidrogênio aplicada. Este fenômeno ocorre a partir de sucessivos saltos entre os interstícios, sendo necessária uma energia de ativação para ocorrer [9].

A difusão do hidrogênio em um material isotrópico homogêneo, na ausência de qualquer outra força motriz de transporte, pode ser descrita a partir da primeira e segunda lei de Fick, para o estado estacionário e regime transiente, expressas pelas Equações 1 e 2, respectivamente [22]:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\frac{dC}{dt} = D \left(\frac{d^2C}{dx^2} \right) \quad (\text{Equação 2})$$

A primeira lei é válida para o estado estacionário, e indica que o fluxo de átomos (J) é proporcional ao seu gradiente de concentração (dC/dx); o coeficiente dessa proporção é o chamado coeficiente de difusão (D) e está ligado ao caminho médio das partículas em difusão. O sinal negativo indica que o fluxo ocorre no sentido contrário do gradiente, ou seja, das concentrações mais altas para as mais baixas.

A segunda lei pode ser usada no regime transiente, quando a concentração varia ao longo do tempo. Com as condições de contorno bem definidas do sistema, permite o cálculo dos perfis de concentração em função da posição e do tempo, sendo muito útil para casos práticos como, por exemplo, o tempo de um tratamento superficial de cementação.

2.4.2. Difusividade, Solubilidade e Permeabilidade

O hidrogênio possui uma cinética de difusão diferente para cada material, o que influencia diretamente na susceptibilidade ao fenômeno de fragilização. Ensaios de permeação gasosa ou eletroquímica permitem o estudo desta cinética avaliando propriedades como a difusividade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio no material.

No ensaio de permeação gasosa, uma amostra geralmente de pequena espessura é colocada num sistema onde um de seus lados está sob pressão do gás hidrogênio, enquanto que no lado oposto há uma bomba de vácuo. Sendo assim, no início do ensaio a amostra de um lado possui concentração $C(0) = C_1$ e do outro lado da espessura (L), a concentração é $C(L) = 0$, garantindo que essas concentrações de entrada e saída não variem com o tempo. Os perfis de concentração ao longo da espessura, em diferentes tempos, são ilustrados na Figura 10.

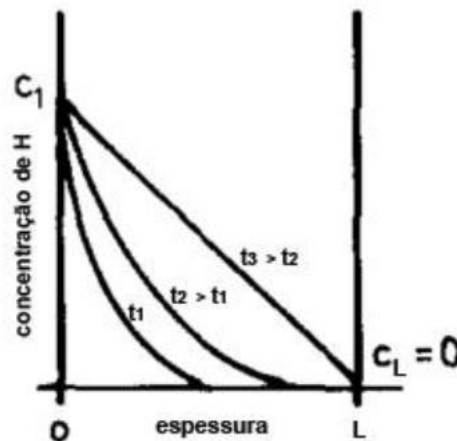


Figura 10 – Representação esquemática da variação da concentração de hidrogênio ao longo da espessura da amostra para diferentes tempos de permeação. Adaptado de N. BOES e H. ZÜCHNER [23]

Os valores de difusividade, permeabilidade e solubilidade são obtidos a partir das soluções analíticas das leis de Fick. Existem diferentes métodos de se resolver as equações. A Equação 3 apresenta a solução pelo método da separação de variáveis [9]:

$$J(t) = J_{\infty} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{Dt}{L^2}\right) \right] \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

J_{∞} = fluxo de hidrogênio no estado estacionário ($\text{mol/m}^2\text{s}$)

D = coeficiente de difusão (m²/s)

t = tempo (s)

L = espessura da amostra metálica (m)

Graficamente, esta solução está ilustrada na Figura 11, sendo uma curva sigmoide, onde existe um patamar referente ao fluxo no estado estacionário J_∞. A partir dessa curva, o coeficiente de difusão pode ser calculado a partir dos tempos t_i, t_b e t_L, a partir das Equações 4, 5 e 6 [23]:

O t_i referente ao ponto de inflexão da curva é descrito por:

$$t_i = \frac{\ln 16 \times L^2}{3\pi^2 D} \quad (\text{Equação 4})$$

O t_b, o chamado *break through*, é o ponto de interseção com o eixo x de uma reta tangente ao ponto de inflexão da curva, descrito por:

$$t_b = \frac{1}{2} \frac{s^2}{\pi^2 D} \quad (\text{Equação 5})$$

O t_L, *time-lag*, é o tempo necessário para que o fluxo atinja seu valor máximo e passe a se comportar de modo estacionário:

$$t_L = \frac{L^2}{6 D} \quad (\text{Equação 6})$$

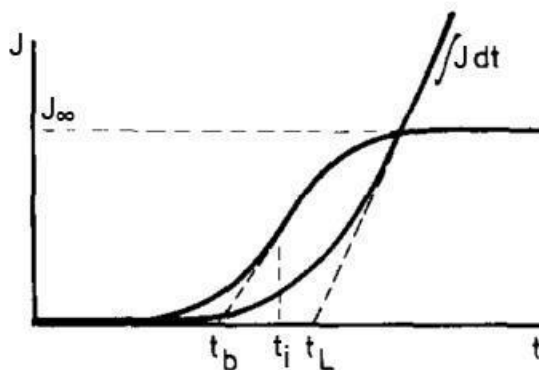


Figura 11 - Exemplo de curva de permeação. Adaptado de N. BOES e H. ZÜCHNER [23].

A difusividade ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) representa a facilidade com que certo soluto se move em um solvente. No caso, o soluto é o átomo de hidrogênio se movendo no interior do metal. É uma propriedade que varia com a temperatura e pode ser descrita como uma equação do tipo Arrhenius (Equação 7):

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

D = coeficiente de difusão (m^2/s)

D_0 = fator pré-exponencial (m^2/s)

E_D = energia de ativação para a difusão (J/mol)

R = constante universal dos gases perfeitos (8,314 J/mol K)

T = temperatura (K)

A difusividade calculada pela resolução das leis de Fick normalmente é chamada de difusividade aparente (D_{app}), pois o material estudado geralmente não é homogêneo e possui diferentes fatores que influenciam na difusão do hidrogênio, como contornos de grão, precipitação de fases, tensões residuais, entre outros.

A lei de Sievert relaciona a concentração de hidrogênio atômico que está em solução com a de hidrogênio gasoso, na forma da Equação 8 [23]:

$$C_H = c \sqrt{fug_H} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde fug_H é a fugacidade do hidrogênio (MPa), a qual no limite do comportamento ideal do gás pode ser associada a pressão de hidrogênio. ($fug_H \rightarrow P_H$),

Observa-se que a concentração de hidrogênio no metal aumenta linearmente com a raiz quadrada da pressão de hidrogênio a uma temperatura constante e o coeficiente de Sievert (c) é equivalente à solubilidade (K) [24].

A solubilidade (K) representa a quantidade de hidrogênio que pode ser armazenada na rede cristalina. Também pode ser escrita como uma expressão do tipo Arrhenius (Equação 9):

$$K = K_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_K}{RT}\right) \quad (\text{Equação 9})$$

Assumindo um estado estacionário, e pressão parcial de hidrogênio nula em um dos lados da placa, a 1ª lei de Fick pode ser reescrita na forma da Equação 10:

$$J_\infty = \frac{DS}{L} \sqrt{f u g_H} = \frac{DS}{L} \sqrt{p_H} \quad (\text{Equação 10})$$

O produto DK é definido como a permeabilidade (ϕ), ou seja:

$$\phi = \frac{J_\infty L}{\sqrt{f u g_H}} = \frac{J_\infty L}{\sqrt{p_H}} \quad (\text{Equação 11})$$

Assim como as outras propriedades, a permeabilidade também apresenta uma relação do tipo Arrhenius, expressa pela Equação 12:

$$\phi = \phi_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_\phi}{RT}\right) \quad (\text{Equação 12})$$

2.4.3. Fragilização por hidrogênio

A fragilização por hidrogênio é caracterizada pelo comprometimento das propriedades mecânicas dos materiais, causada, principalmente, pela interação e enriquecimento de hidrogênio nas pontas de trincas, discordâncias, contornos de grão, interfaces de inclusões etc. Essa queda nas propriedades mecânicas, muitas vezes, leva à falha súbita e catastrófica de metais sob tensões abaixo de seus limites de resistência [21,25].

Dois dos diversos mecanismos que foram propostos para explicar esse fenômeno de fragilização se destacaram e tiveram maior atenção: plasticidade local aumentada pelo hidrogênio, do inglês *HELP - Hydrogen enhanced local plasticity*, e a decoesão aumentada pelo hidrogênio, do inglês *HEDE - Hydrogen enhanced decohesion* [26].

O mecanismo *HELP* está associado a um aumento de plasticidade local, devido à presença do hidrogênio e sua interação com as discordâncias, impactando na movimentação das mesmas. Já o mecanismo *HEDE* explica a característica mudança de fratura dúctil para frágil intergranular,

com base na diminuição da força coesiva entre os contornos de grãos devido à presença de hidrogênio nestas regiões. Esses e os diversos mecanismos propostos, geralmente, ocorrem simultaneamente, fazendo que tal estudo seja nada trivial [26,27].

2.4.4. Interações com a microestrutura e aprisionamento de hidrogênio

Em um material ideal (monocristalino, isotrópico, sem defeitos, sem campos de tensões, etc.), o hidrogênio é absorvido pelo metal ocupando os sítios intersticiais tetraédricos e octaédricos de sua rede cristalina, que podem ser observados na Figura 12.

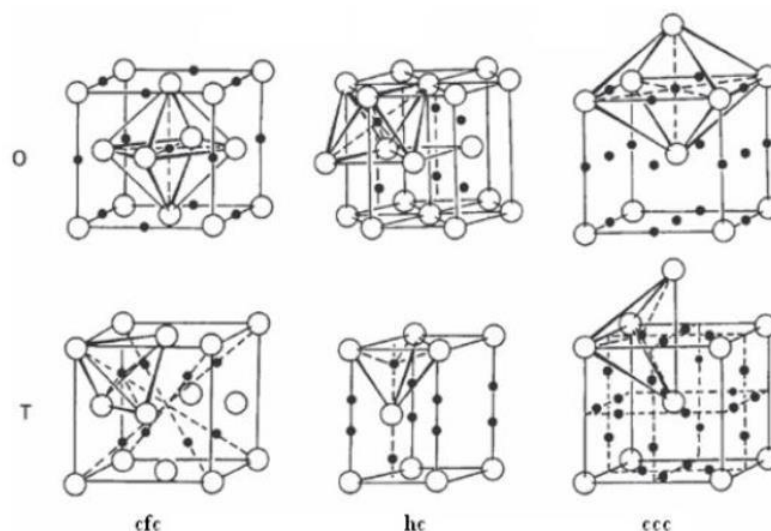


Figura 12 - Sítios intersticiais das redes cubica de corpo centrado, hexagonal compacta (HC) e cubica de face centrada (CFC) [5].

O hidrogênio, durante sua difusão no metal, realiza saltos energéticos procurando ocupar sempre locais de menor energia. Quando o material não é ideal, ou seja, possui contornos de grão, discordâncias, precipitados, lacunas, campo de tensão, etc., esses locais irão agir como sítios aprisionadores de hidrogênio, impactando diretamente na difusividade, permeabilidade e solubilidade aparentes do material. A Figura 13 ilustra alguns exemplos de sítios aprisionadores de hidrogênio [21,28].

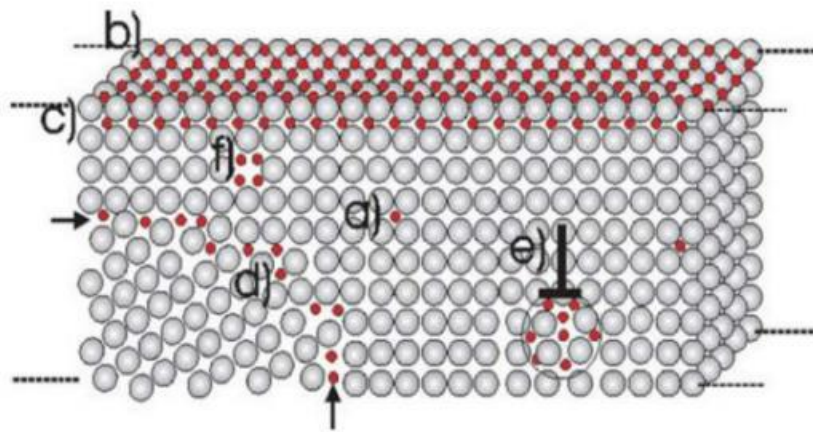


Figura 13 - Sítios aprisionadores de hidrogênio, onde as esferas cinzas e vermelhas representam os átomos da rede cristalina e de hidrogênio, respectivamente.

(a) ocupa um sítio intersticial; (b) adsorvido à superfície do metal; (c) absorvido subsuperficial; (d) presente no contorno de grão; (e) acumulação de H em discordâncias do tipo aresta; e (f) alojados em uma lacuna [21]

Os sítios aprisionadores têm essa denominação por serem locais de baixa energia, o que atrai o hidrogênio, reduzindo seu potencial químico, fazendo com que, após a sua ocupação, a energia necessária para desocupa-lo seja grande, maior do que a energia de difusão na rede cristalina. Um esquema mostrando essa diferença de energia é mostrado na Figura 14 [30].

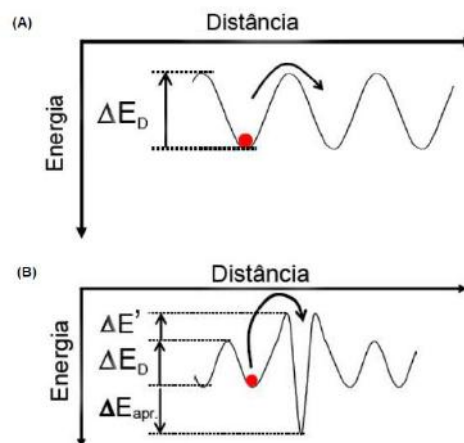


Figura 14 - Desenho esquemático da difusão do hidrogênio na rede cristalina na ausência (A) e na presença (B) de sítios aprisionadores [9].

De acordo com a energia de liberação do sítio aprisionador, o mesmo pode ser caracterizado como “reversível”, para menores energias, ou “irreversível” quando a energia de desocupação é grande, maiores que aproximadamente 58kJ/mol [3].

3. Materiais e Métodos

3.1. Material

A amostra da liga Inconel 625 utilizada foi fornecida pela Empresa Sandvik, na forma de tarugo processado por uma rota de metalurgia do pó, constituído pelo processo de atomização seguido do *hot isostatic pressing* (HIP). A partir de usinagem por eletroerosão foi possível a obtenção de corpos de prova no formato de discos com 20mm de diâmetro e 0,5mm de espessura, e também corpos de provas próprios para ensaio de tração (Figura 15).



Figura 15 - Corpos de prova de ensaio de permeação (esquerda) e de ensaio de tração (direita).

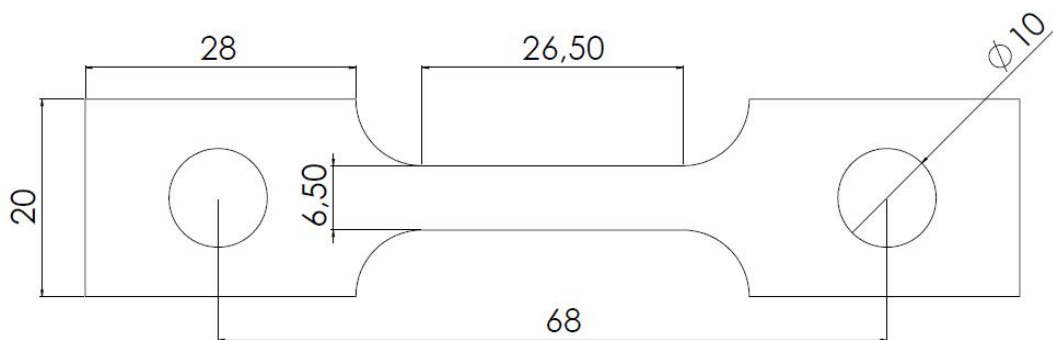


Figura 16 - Dimensões do corpo de prova de tração (unidades em milímetro), espessura 2mm.

3.2. Tratamentos térmicos

A fim de comparar os resultados de permeação de hidrogênio do presente trabalho com os reportados por outros autores, o material foi tratado termicamente. Inicialmente, as amostras

foram solubilizadas a 1100°C, durante duas horas, e resfriadas rapidamente. Devido à pequena espessura das amostras, o resfriamento ao ar foi suficiente rápido para ser considerado uma têmpera. Em seguida, metade das amostras retornou ao forno, a 650°C por 24 horas, para o tratamento de envelhecimento, com o objetivo de precipitar γ'' . Esse tratamento foi o mesmo realizado por Brandolin [5].

3.3. Caracterização microestrutural

Com a finalidade de analisar a microestrutura do material, foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), devido à sua capacidade de obter imagens de alta resolução e magnitude de ampliação.

Como as amostras para observar microestrutura possuíam uma grossa camada de óxido, em decorrência dos tratamentos térmicos, foi necessária a utilização de lixas com granulometria 120, seguindo até a 1200. Entre cada mudança de lixa, a amostra era girada em 90° para garantir a total remoção dos riscos da lixa anterior. O lixamento foi realizado sempre com bastante água para garantir a limpeza e para que não houvesse aquecimento da amostra.

Em seguida, foi realizado o polimento com pasta de diamante com granulometria 3 e 1 micrometro, sempre com adição de álcool 96% para garantir lubrificação entre a amostra e o pano de polimento. Com o polimento, foi obtida uma superfície plana e espelhada pronta para ser atacada quimicamente.

No ataque químico utilizado para revelar a microestrutura empregou-se a solução chamada “Água Régia” com uma relação de 4:1 de HCl/HNO₃. Para acelerar o ataque, a amostra foi aquecida com o secador de amostras, antes de ser colocada na solução, onde ficou totalmente submersa durante um período de 60-100 segundos, até ser notado um leve branqueamento da superfície, indicando que o ataque ocorreu com sucesso, revelando a microestrutura.

As análises microestrutural e de superfície de fratura foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura TESCAN, usando uma voltagem de aceleração de 20kV e chegando em aumentos de até 5000X. Foram utilizados os modos “elétrons secundários”, a fim de observar as diferenças de relevo da amostra que o ataque químico revelou.

Para identificar a composição química de alguns precipitados presentes, também foi utilizada espectroscopia de raio-x por dispersão de energia (EDS), realizada no mesmo microscópio descrito acima.

3.4. Permeação gasosa de hidrogênio

Os ensaios de permeação gasosa de hidrogênio têm como finalidade observar a influência da temperatura na difusividade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio no material.

Os ensaios foram realizados sob uma pressão de 20 bar a temperaturas de 300°C a 450°C, em uma bancada experimental, conforme a Figura 17, desenvolvida no Laboratório de Propriedades Mecânicas/COPPE-UFRJ.

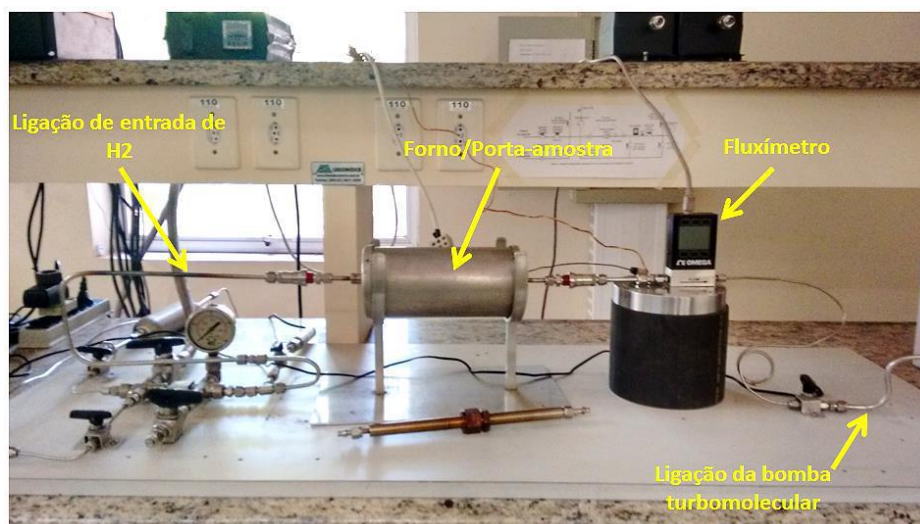


Figura 17 - Bancada de teste de permeação gasosa. [8]

O ensaio ocorreu de acordo com o seguinte procedimento: primeiramente a amostra foi inserida num conector (“*gland*”) que tem a função de garantir que não aconteça nenhum escape de gás ao longo dos testes e é nesse conector que o termopar foi conectado.

Em seguida, esse conector foi acoplado ao sistema de permeação, sendo ligado aos dois lados que compõem o sistema: o lado de entrada, onde a pressão de gás será colocada, e o lado de saída, que ficara sob vácuo.

Antes de pressurizar o sistema com gás hidrogênio, foi feita uma limpeza (purga) com argônio para remover qualquer impureza existente dentro das tubulações. Em seguida, foi realizado o posicionamento de um forno cilíndrico entorno do porta amostra. O controle de temperatura foi realizado a partir do termopar.

Uma vez estabilizada a temperatura de ensaio e também o vácuo no lado de saída do sistema, se iniciou a aquisição de dados e foi realizada a pressurização de forma rápida, com o auxílio de um reservatório previamente calibrado com a pressão escolhida.

Um fluxímetro localizado no lado do sistema sob vácuo realizou as medições de fluxo volumétrico ao longo do tempo, que foram enviadas ao *software* de aquisição de dados, que recebeu, também, os valores de temperatura medidos pelo termopar.

Durante o ensaio, após um determinado tempo, o fluxo de hidrogênio através da amostra medido não variou mais ao longo do tempo (estado estacionário), indicando que chegou ao seu valor máximo. Então foi realizado vácuo no lado de entrada da amostra até sua desgaseificação completa, finalizando o ensaio para esta temperatura.

Atingida a desgaseificação total, pode-se então alterar a temperatura e repetir os procedimentos para um novo ensaio.

3.5. Ensaio de Tração

Ensaio de tração foram realizados com o objetivo de analisar a degradação das propriedades mecânicas causada pela presença de hidrogênio na amostra. O equipamento utilizado foi uma máquina de tração modelo EMIC DL 10000 com capacidade máxima de carga de 100 kN. O equipamento e o sistema de fixação do corpo de prova são mostrados na Figura 18.



Figura 18 – Máquina de tração utilizada e corpo de prova montado antes de ser ensaiado.

Previamente ao ensaio, os corpos de prova foram devidamente medidos em um projetor de perfil, sendo possível obter de forma precisa suas dimensões, sendo elas: comprimento útil de aproximadamente 26mm, largura de 6,5mm e espessura de 2mm.

Duas condições distintas foram ensaiadas para avaliar a fragilização por hidrogênio: amostras sem hidrogênio (como recebido) e amostras hidrogenadas eletroliticamente. É importante ressaltar que o ensaio de tração foi realizado instantes após o fim da hidrogenação.

O carregamento de hidrogênio foi realizado a partir de uma célula eletrolítica montada conforme o esquema da Figura 19, onde o cátodo é a amostra a ser hidrogenada, o ânodo é o fio de platina e o eletrólito utilizado foi uma solução de pH aproximadamente 4,0 composta de NaCl 3,5% e ácido acético diluído. O tempo de hidrogenação foi de sete dias e o valor de corrente e demais parâmetros da hidrogenação são apresentados na Tabela 5.

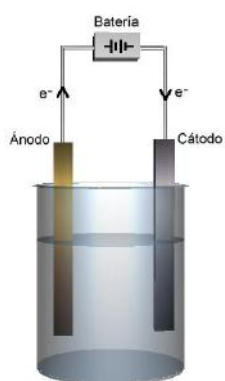


Figura 19 - Esquema de célula eletrolítica [31].

Tabela 5 – Corrente catódica e parâmetros da hidrogenação eletrolítica.

Corrente contínua	Densidade de corrente	Potencial
(A)	(A/cm²)	(V)
0,03	$8,82 \times 10^{-3}$	4,1

A fim de realizar o carregamento de hidrogênio somente no comprimento útil do corpo de prova, as demais regiões foram protegidas com TeflonTM, conforme mostrado na Figura 20.



Figura 20 - Corpo de prova preparado para o carregamento de hidrogênio.

Todos os ensaios foram realizados até a ruptura e à mesma temperatura (aproximadamente 25°C), em uma velocidade de 0,5mm/min, sendo obtidas as seguintes propriedades mecânicas: tensão limite de escoamento, tensão limite de resistência, deformação total e tensão de ruptura.

3.6. Fractografias e perfil das trincas

Após os ensaios de tração, as superfícies das fraturas de cada condição de ensaio foram analisadas por MEV, no mesmo equipamento descrito na seção 3.1.

O preparo das amostras foi somente a realização de um corte dos corpos de provas ensaiados para eles serem colocados na câmara do microscópio e guardá-los de forma cuidadosa afim de preservar a superfície de fratura.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização microestrutural

A seguir são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga Inconel 625 processada por HIP sob as condições “como recebido”, solubilizada e envelhecida.

As Figuras 21 e 22 mostram a microestrutura da amostra recebida, sem passar por tratamento térmico. Como esperado, a microestrutura resultante da rota de processamento HIP apresenta grãos refinados quando comparada a microestruturas após laminação [5].

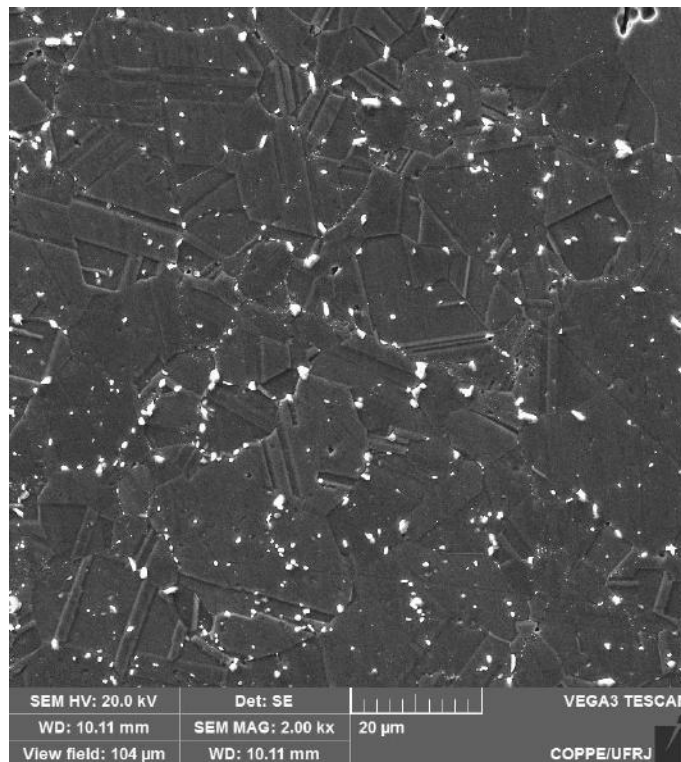


Figura 21 - Microestrutura obtida por elétrons secundários de uma amostra de Inconel 625 HIP como recebido.
Aumento de 2000x. Ataque água régia.

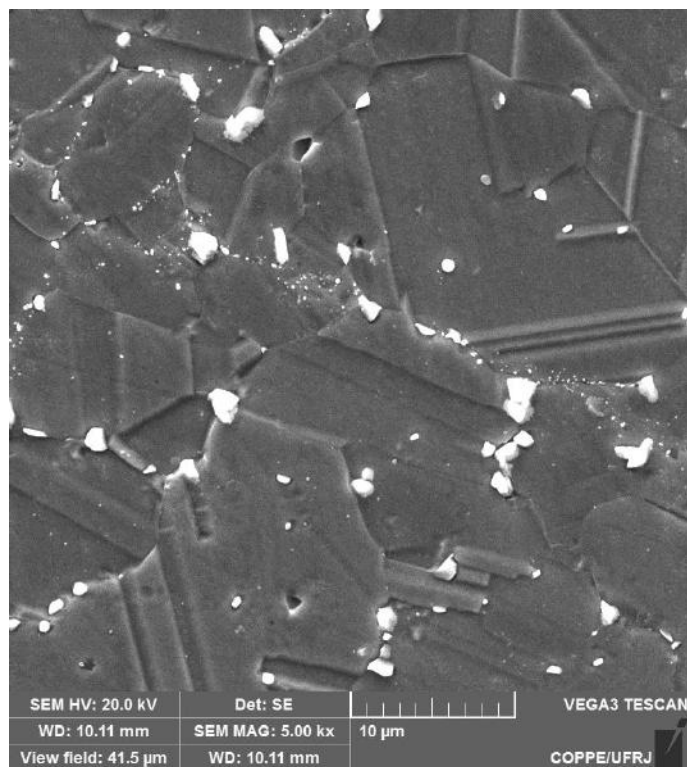


Figura 22 - Microestrutura obtida por elétrons secundários de uma amostra de Inconel 625 HIP como recebido. Aumento de 5000x. Ataque água régia.

Utilizando o *software* ImageJ, o tamanho médio dos grãos foi analisado e comparado com a amostra laminada do estudo realizado por Brandolin [5]. Foi observado que a liga processada por HIP possui grãos de diâmetro médio 10 ± 4 microns, enquanto que na laminada, 25 ± 5 microns. Vale ressaltar que a maior parte dos grãos da amostra HIP encontra-se entre 5 e 10 microns, o que permite afirmar que sua microestrutura é mais refinada.

Essa microestrutura refinada está associada ao processo de atomização do pó metalúrgico, onde em cada partícula formada, há a nucleação e crescimento de grãos. Sabendo que este processo de atomização não gera um exato diâmetro de partículas, mas sim uma faixa de diâmetros com distribuição normal, é de se esperar essa grande variação de tamanho de grão na microestrutura.

Como explicado na revisão bibliográfica, as superligas de níquel processadas por HIP, dependendo das condições de temperatura e pressão, apresentam regiões denominadas “contornos de partículas prévias” (em inglês, *prior particle boundaries – PPB*). De acordo com

a literatura, essas regiões atuam como locais de precipitação preferencial de carbeto do tipo MC, e podem ser claramente observadas na Figura 23.

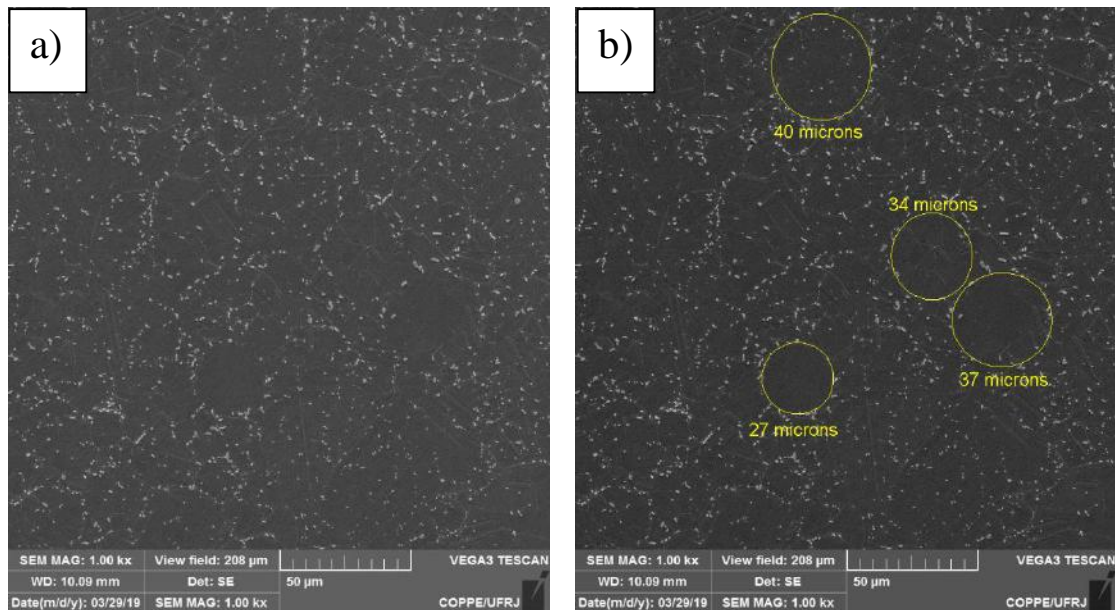


Figura 23 – a) Microestrutura obtida por elétrons secundários de uma amostra de Inconel 625 HIP. Aumento 1000x. Ataque água régia. b) Mesma microestrutura, destacando os PPB presentes.

Foram observadas regiões (Figura 24) que chamaram atenção, devido aos seus contornos bem definidos e as suas grandes dimensões (maior que 80 microns, aproximadamente). É possível perceber que no interior dessas regiões incomuns, o tamanho de grão é maior em relação ao tamanho médio da amostra. Não foi encontrado na literatura explicações para tais regiões presentes em ligas processadas por HIP.

Uma hipótese plausível é que essas regiões são referentes às partículas atomizadas que, de alguma maneira, possuíam dimensões maiores em relação as demais. Visto que no equipamento de atomização todas as partículas são expostas ao mesmo ambiente, é razoável se esperar que essas partículas de maior tamanho tenham uma taxa de resfriamento mais lenta, o que explicaria o maior crescimento do grão em relação às menores partículas, que, por sua vez, se resfriam de forma mais rápida. Outra peculiaridade dessas regiões é a presença de carbeto de maiores dimensões em seu interior.

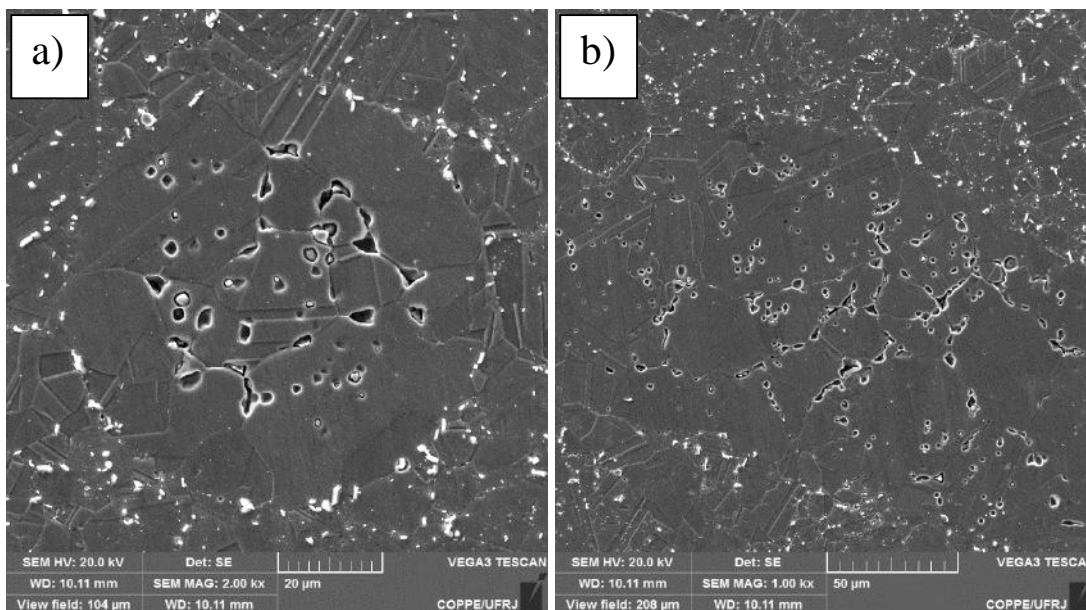


Figura 24 - Microestrutura obtidas por elétrons secundários de amostras de Inconel 625 HIP destacando regiões: a) esférica e b) elipsoide, com características incomuns em relação ao todo. Ataque água régia.

Tanto na amostra solubilizada, quanto na envelhecida, foi observada uma forte presença de precipitados do tipo MC, dispersos na microestrutura, tanto na matriz quanto nos contornos de grão (Figura 25). Mesmo a condição solubilizada apresentou essa forte precipitação, indicando que o tratamento não foi capaz de dissolver esses precipitados. Além disto, não foi possível observar a precipitação da fase γ'' na amostra envelhecida.

Tendo em vista que os tratamentos foram especificados de acordo com o diagrama TTT do Inconel 625 processado por forjamento/fundição, é possível que o diferente processamento (HIP) e talvez pequenas variações de composição alterem a cinética de dissolução e formação de precipitados.

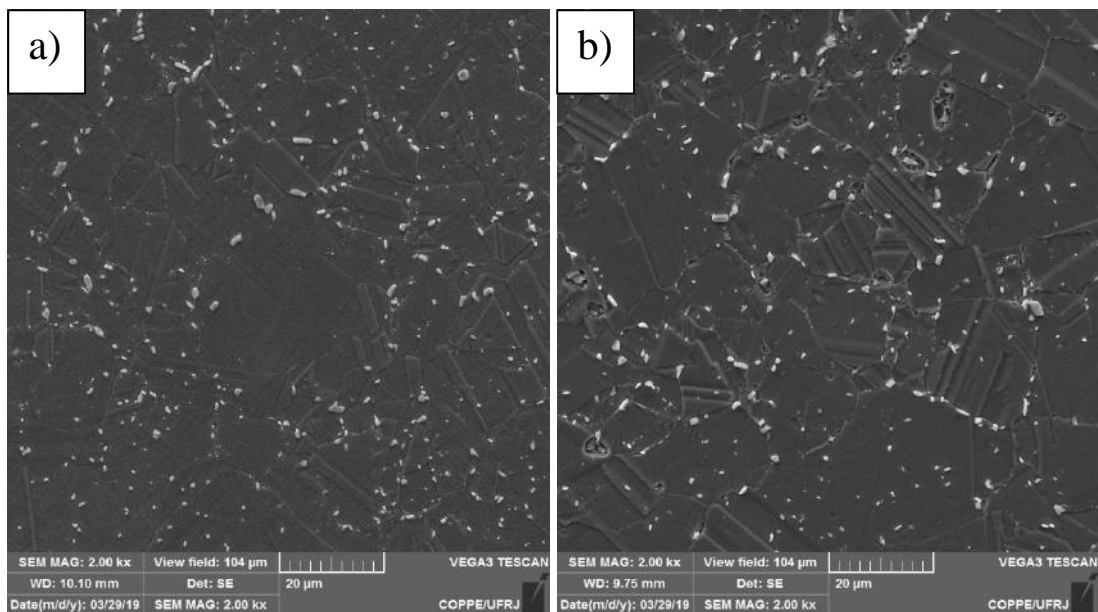


Figura 25 - Microestrutura obtida por elétrons secundários no MEV de uma amostra de Inconel 625 HIP: a) solubilizado e b) envelhecido. Aumento de 2000x. Ataque água régia.

O mapa de distribuição química EDS da superfície das amostras mostra a presença e distribuição de elementos químicos. Na Figura 26, é apresentado o mapeamento do elemento nióbio, evidencia a sua concentração na região dos carbetos. Dessa maneira, pode-se afirmar que os carbetos presentes nas amostras são carbetos de nióbio (NbC).

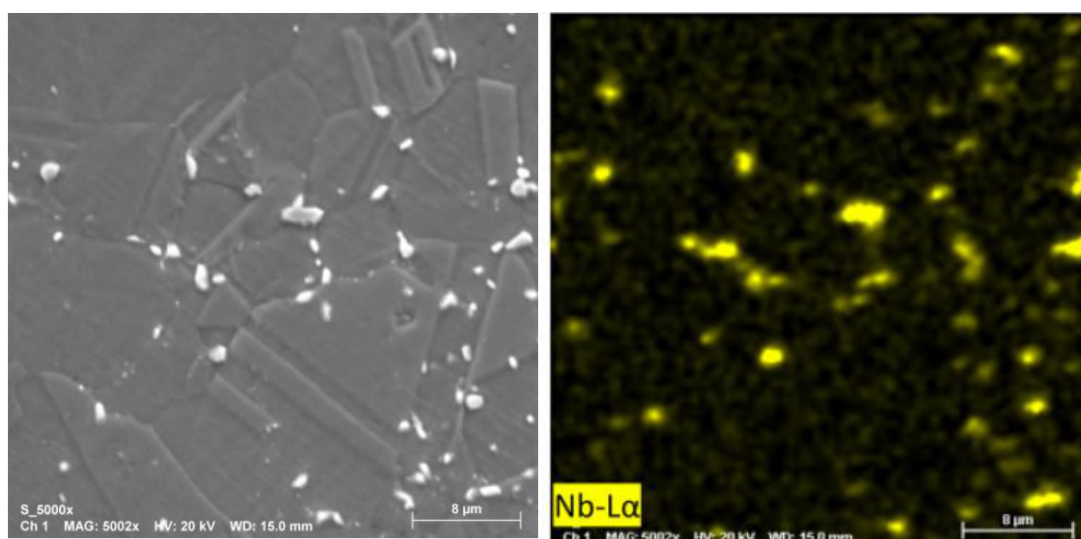


Figura 26 - Mapa de distribuição EDS de Nb na amostra de Inconel 625 HIP solubilizada, evidenciando a distribuição de carbetos NbC na matriz.

4.2. Permeação Gasosa

4.2.1. Curvas de permeação

A permeação gasosa de hidrogênio foi realizada em uma faixa de temperatura entre 300 e 450°C. A Tabela 6 apresenta os valores de difusividade aparente (D_{app}), para as condições solubilizada e envelhecida, calculados a partir do parâmetro t_b obtido nas curvas experimentais, utilizando a Equação 5.

Observa-se que os valores de difusividade aparente para as duas condições analisadas possuem valores próximos. Como citado na sessão anterior, o tratamento de envelhecimento não apresentou resultado efetivo. Desta maneira, os ensaios de permeação não evidenciaram grande diferença no comportamento do hidrogênio durante sua permeação pelas amostras nas diferentes condições.

Tabela 6 - Valores de difusividade aparente nas temperaturas de ensaio para as condições solubilizada e envelhecida.

Temperatura (°C)	D_{app} (m ² /s)	
	Solubilizada	Envelhecida
300	$2,63 \times 10^{-11}$	$2,77 \times 10^{-11}$
350	$5,37 \times 10^{-11}$	$4,36 \times 10^{-11}$
400	$9,42 \times 10^{-11}$	$8,20 \times 10^{-11}$
450	$1,33 \times 10^{-10}$	$1,29 \times 10^{-10}$

Com o objetivo de observar a comparação entre o resultado experimental e a teoria, as Figuras 27 e 28 apresentam as curvas obtidas nos ensaios de permeação gasosa, junto com as curvas teóricas obtidas pela solução da lei de Fick ajustada pelos parâmetros experimentais D_{app} e fluxo no estado estacionário (J_{∞}), para amostras solubilizadas e envelhecidas, respectivamente. Analisando o comportamento das curvas, não se percebe grande diferença entre as mesmas,

indicando que lei de Fick descreveu bem o comportamento dessas amostras durante a permeação do hidrogênio.

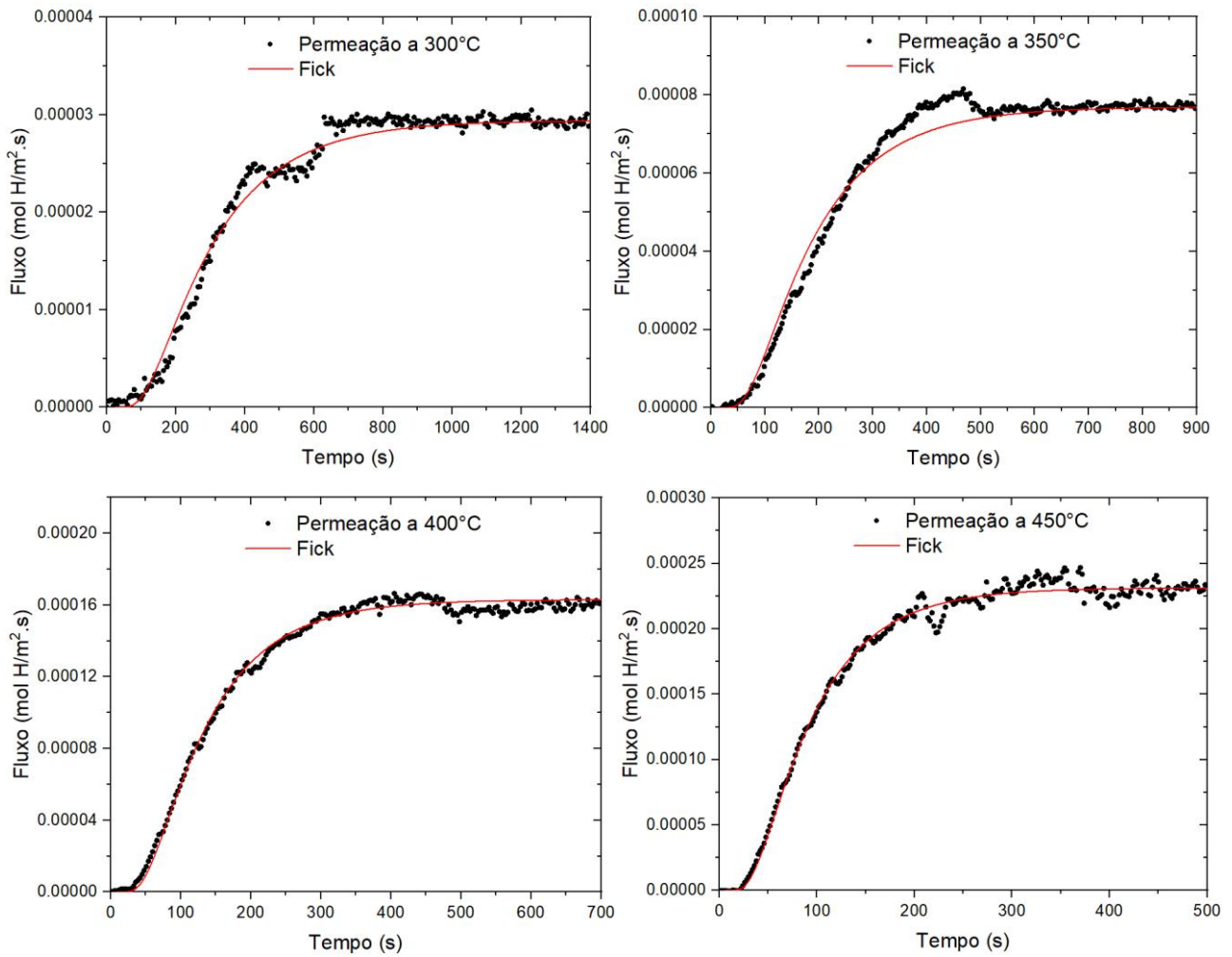


Figura 27 - Curvas experimentais de permeação gasosa e seus ajustes teóricos pela Lei de Fick, amostras solubilizadas.

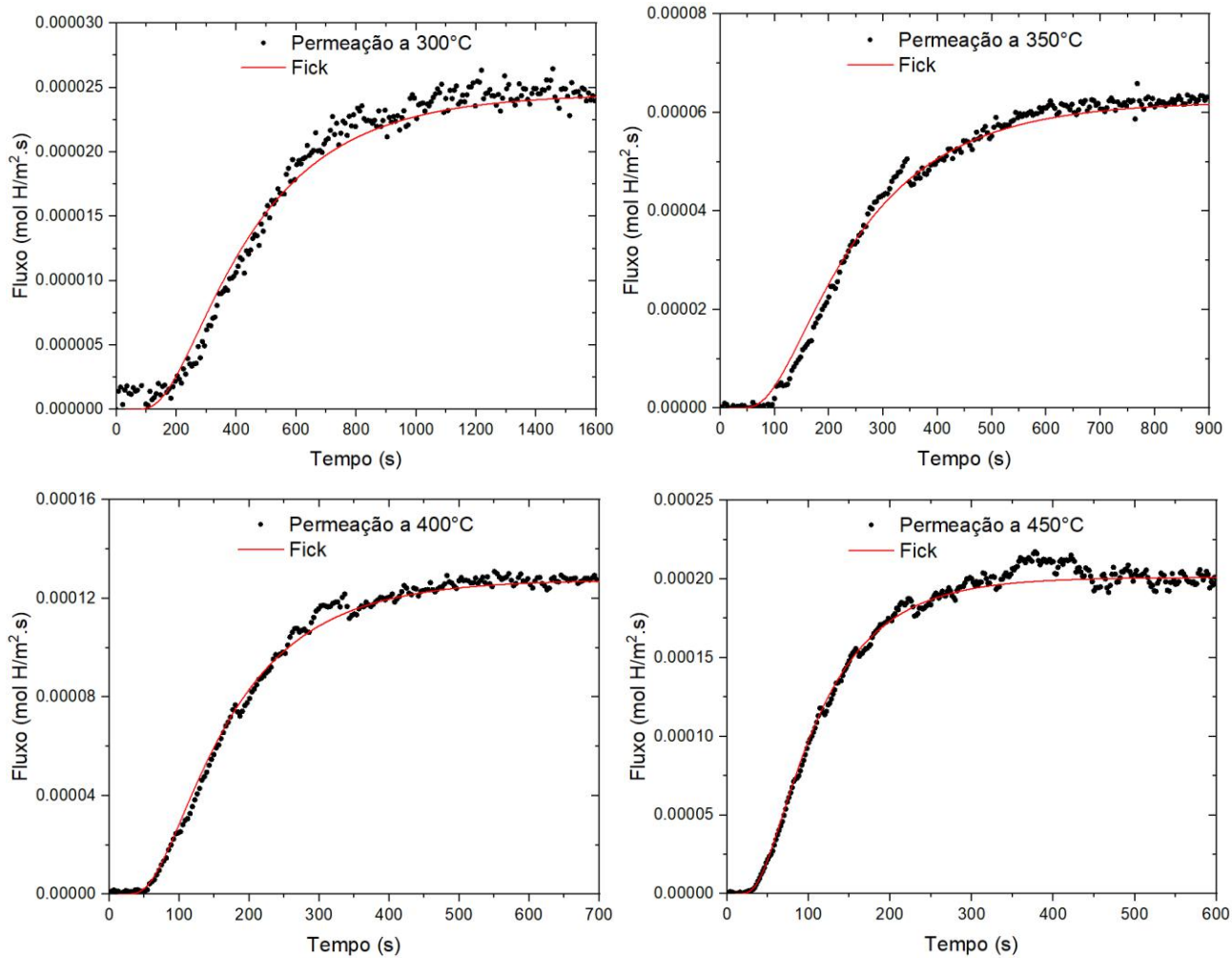


Figura 28 – Curvas experimentais de permeação gasosa e seus ajustes teóricos pela Lei de Fick, amostras envelhecidas.

As Figuras 29 e 30 mostram as curvas de permeação, a temperaturas diferentes, em um mesmo gráfico, onde é possível observar tanto o decréscimo do parâmetro t_b quanto o aumento do J_∞ conforme a temperatura de ensaio aumenta.

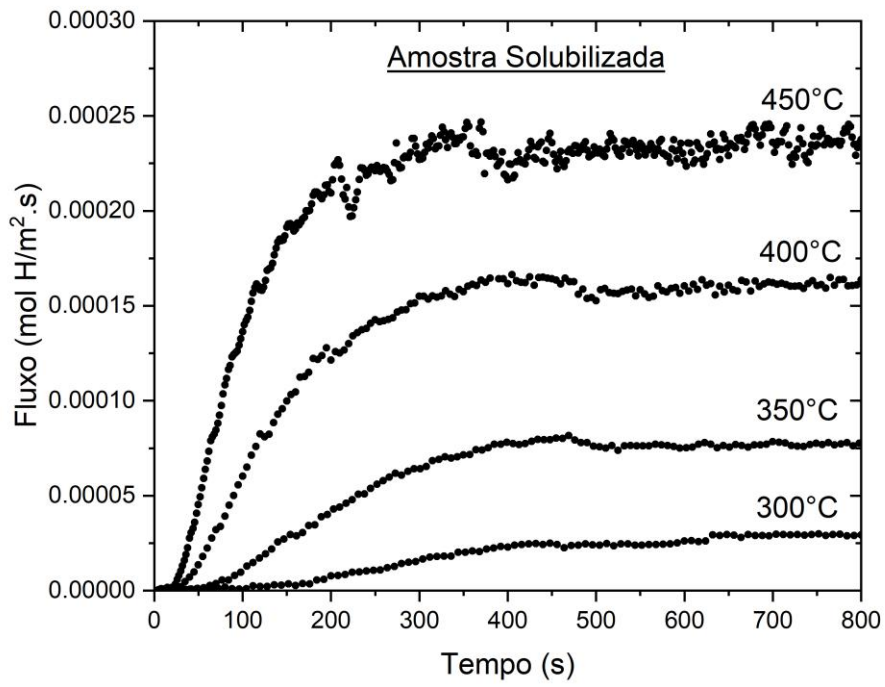


Figura 29 – Curvas de permeação gasosa, amostras solubilizadas.

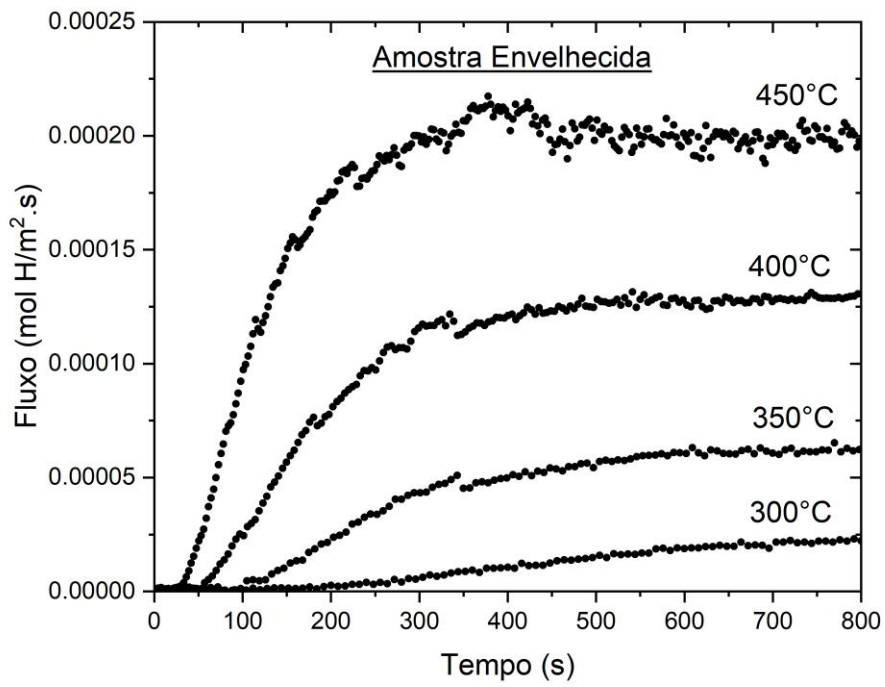


Figura 30 - Curvas de permeação gasosa, amostras envelhecidas.

4.2.2. Difusividade, permeabilidade e solubilidade

Os valores de difusividade, permeabilidade e solubilidade foram obtidos a partir da linearização das equações descritas na sessão 2.4.2. Usando como exemplo a difusividade, que é descrita pela seguinte equação do tipo de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT)$$

Após realizar uma regressão linear utilizando logaritmo natural, é possível reescreve-la como:

$$\ln D = \ln D_0 - (E_D/R) \cdot (1/T)$$

Sendo assim, o fator pré-exponencial é obtido quando a reta cruza o eixo das ordenadas, ou seja, quando $1/T = 0$, restando $\ln D = \ln D_0$. Já a energia de ativação é obtida a partir da inclinação da reta.

O ajuste linear e a obtenção desses fatores têm como finalidade observar o comportamento do hidrogênio em temperaturas não obtidas experimentalmente a partir de extrapolação. A Figura 31 mostra os valores de difusividade, permeabilidade e solubilidade linearizados em função da temperatura e suas respectivas retas representando o melhor ajuste linear aos dados.

Pode-se observar que os dados referentes à difusividade e permeabilidade não se dispersam muito em relação ao ajuste linear, o que indica que tais propriedades são bem descritas nessa faixa de temperaturas a partir das equações exponenciais do tipo Arrhenius.

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos a partir dos ajustes lineares, com todos os parâmetros das equações. A extrapolação das propriedades para a temperatura ambiente é apresentada na Tabela 8.

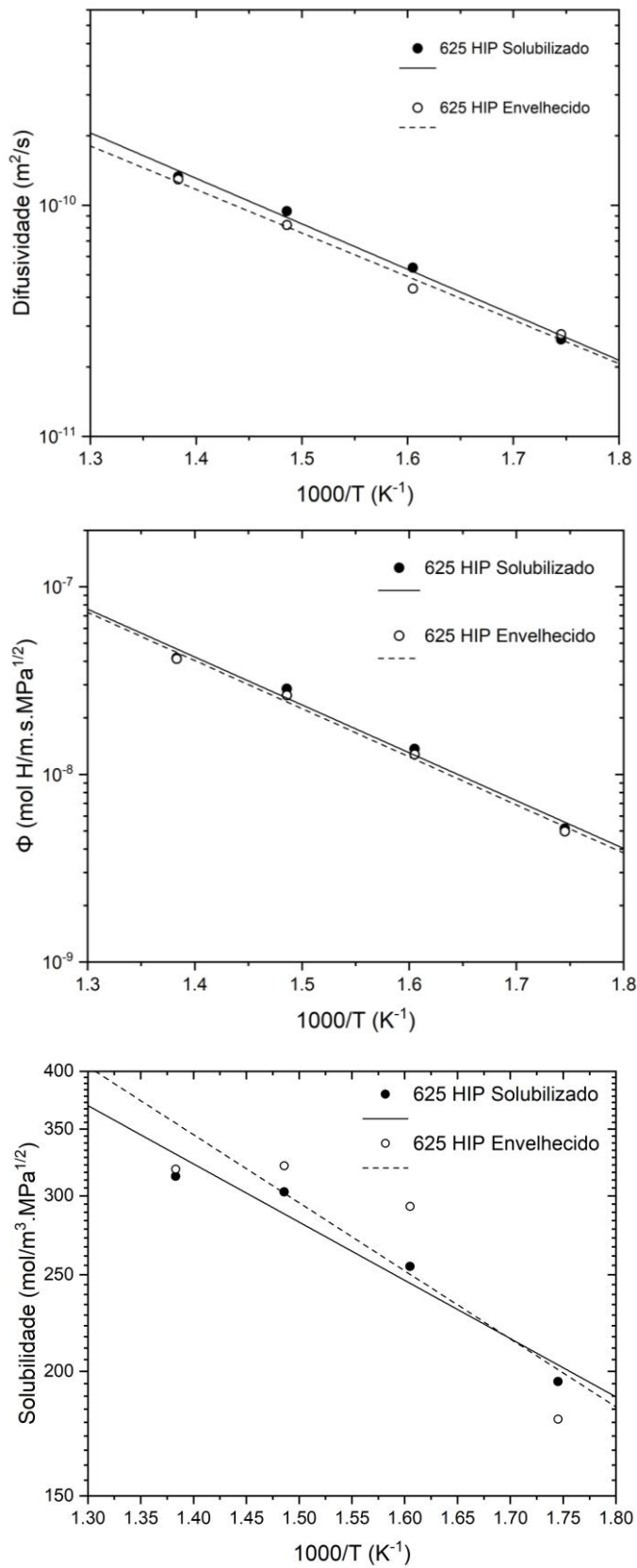


Figura 31 - Linearização dos valores aparentes de difusividade, permeabilidade e solubilidade, em diferentes temperaturas de ensaio para obtenção das constantes pré-exponenciais e energias de ativação.

Tabela 7- Resultados dos parâmetros de difusividade, permeabilidade e solubilidade.

Amostra Solubilizada					
Difusividade		Permeabilidade		Solubilidade	
D ₀	E _D	Φ ₀	E _Φ	K ₀	E _K
(m ² /s)	(kJ/mol)	(mol/m.s.MPa ^{1/2})	(kJ/mol)	(mol/m ³ .MPa ^{1/2})	(kJ/mol)
7,41x10 ⁻⁸	37,65	1,57x10 ⁻⁴	48,84	2123,63	11,04
Amostra Envelhecida					
Difusividade		Permeabilidade		Solubilidade	
D ₀	E _D	Φ ₀	E _Φ	K ₀	E _K
(m ² /s)	(kJ/mol)	(mol/m.s.MPa ^{1/2})	(kJ/mol)	(mol/m ³ .MPa ^{1/2})	(kJ/mol)
5,05x10 ⁻⁸	36,03	1,58x10 ⁻⁴	49,10	3122,75	12,90

Dessa maneira, as equações constitutivas que representam o comportamento do hidrogênio no Inconel 625 HIP são apresentadas abaixo.

- Amostra solubilizada:

$$D = 7,41 \times 10^{-8} e^{\frac{-37,65 \text{ kJ/mol}}{RT}}$$

$$\Phi = 1,57 \times 10^{-4} e^{\frac{-48,84 \text{ kJ/mol}}{RT}}$$

$$K = 2123,63 e^{\frac{-11,04 \text{ kJ/mol}}{RT}}$$

- Amostra envelhecida a 650°C, por 24h:

$$D = 5,05 \times 10^{-8} e^{\frac{-36,03 \text{ kJ/mol}}{RT}}$$

$$\Phi = 1,58 \times 10^{-4} e^{\frac{-49,10 \text{ kJ/mol}}{RT}}$$

$$K = 3122,75 e^{\frac{-12,90 \text{ kJ/mol}}{RT}}$$

Tabela 8 - Valores de difusividade, permeabilidade e solubilidade extrapolados para temperatura ambiente.

Amostra	D_{app} (m ² /s)	Φ_{app} (mol/m.s.MPa ^{1/2})	K_{app} (mol/m ³ .MPa ^{1/2})
Solubilizada	$1,86 \times 10^{-14}$	$4,31 \times 10^{-13}$	24,65
Envelhecida	$2,44 \times 10^{-14}$	$3,91 \times 10^{-13}$	17,11

4.2.3. Comparação com outras superligas à base de níquel

Um dos principais objetivos deste trabalho é a comparação do comportamento do hidrogênio na liga Inconel 625 processada por HIP em relação ao resultado obtido por Brandolin [5] para a mesma liga laminada. Devido às amostras envelhecidas não demonstrarem a precipitação prevista pelo tratamento térmico, as comparações serão feitas unicamente para as amostras solubilizadas. As Figuras 32 e 33 mostram os resultados de difusividade e permeabilidade aparentes obtidas pelos dois trabalhos.

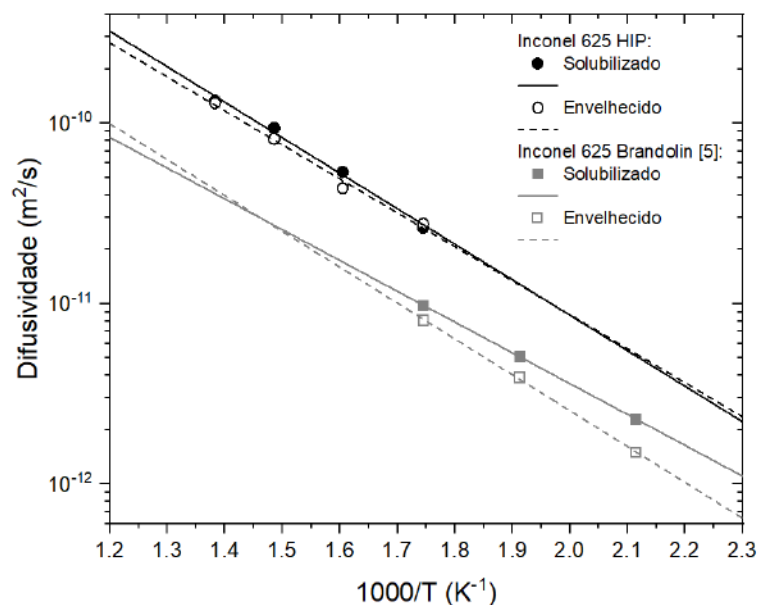


Figura 32 - Comparação dos resultados de difusividade obtidos no presente estudo com os resultados obtidos por Brandolin [5].

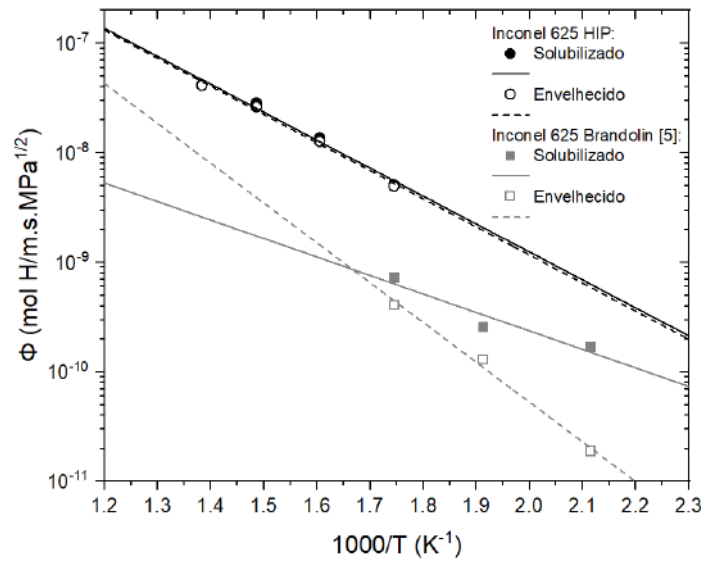


Figura 33 - Comparação dos resultados de permeabilidade obtidos no presente estudo com os resultados obtidos por Brandolin [5].

Brandolin [5] realizou ensaios de permeação gasosa de hidrogênio em uma faixa de temperatura inferior à empregada no presente estudo. Em seu trabalho, os ensaios foram realizados na faixa de 200 a 300°C, sendo esta última a única temperatura em comum entre os trabalhos. Os dados apresentados e seus respectivos ajustes lineares mostram que, para a faixa de temperatura de 200 a 450°C, tanto a difusividade quanto a permeabilidade da liga processada por HIP são superiores em relação àquela estudada no trabalho de referência. De forma a quantificar essa comparação, na temperatura de ensaio de 300°C a liga HIP no estado solubilizado apresentou uma difusividade em torno de 2,6 vezes e uma permeabilidade aproximadamente 7 vezes superior à da liga laminada, também solubilizada. Estes valores estão listados na Tabela 9.

Tabela 9 – Comparação da difusividade e permeabilidade aparentes a 300°C.

	Inconel 625 HIP	Brandolin [5]	Razão
$D_{app, 300^{\circ}C}$ (m ² /s)	$2,6 \times 10^{-11}$	$9,8 \times 10^{-12}$	2.65
$\Phi_{app, 300^{\circ}C}$ (mol/m.s.MPa ^{1/2})	$5,1 \times 10^{-9}$	$7,3 \times 10^{-10}$	6.99

Na sessão 4.1 foi observada uma diferença entre as microestruturas da liga HIP e a laminada [5], onde a primeira apresentou uma microestrutura com grãos mais finos e uma grande presença de precipitados ao longo da matriz, dos contornos de grãos e dos PPBs.

Inicialmente, foi estudado o possível impacto do menor tamanho de grão na difusão do hidrogênio, como forma de justificar tanto a difusividade quanto a permeabilidade maiores apresentadas pela liga HIP. O tamanho médio dos grãos de uma microestrutura é diretamente ligado à sua densidade de contornos de grão (CG), que, por sua vez, tem grande influência na difusão de hidrogênio.

Ao consultar diferentes referências que abordam essa discussão, o papel dos CG na difusão se mostrou controverso. Enquanto alguns autores [32-34] se baseiam no argumento que os CG são sítios aprisionadores que podem capturar os átomos de H e assim dificultar sua difusão, outros [35,36] constataram que, pelo fato devido dos átomos nos CG serem arrançados de forma irregular, essa região atua como curto circuito de difusão, permitindo a passagem do hidrogênio de maneira facilitada.

Oudriss *et al.* [37] analisaram o efeito do tamanho e contorno de grão na difusão de hidrogênio no níquel a partir de inúmeras técnicas de caracterização, a fim de encontrarem respostas mais conclusivas para essa discussão controversa. Suas conclusões indicam que a natureza do contorno de grão é que irá determinar seu efeito na difusão. Contornos de alto ângulo, por serem regiões mais desordenadas, fazem com que a difusão de soluto seja facilitada e conseqüentemente, acelerada. Enquanto que contornos com baixo ângulo mostram ser capazes de acomodar discordância e vacâncias, que, por sua vez, representam potenciais aprisionadores de H, dificultando sua difusão.

Um ponto de extrema importância para a discussão é que, em seu trabalho, Oudriss *et al.* [37] reuniram diversos resultados experimentais sobre difusão em níquel puro e mostraram que os CG afetam a difusividade aparente somente em baixas e moderadas temperaturas, até aproximadamente 150°C, como pode ser observado na Figura 34.

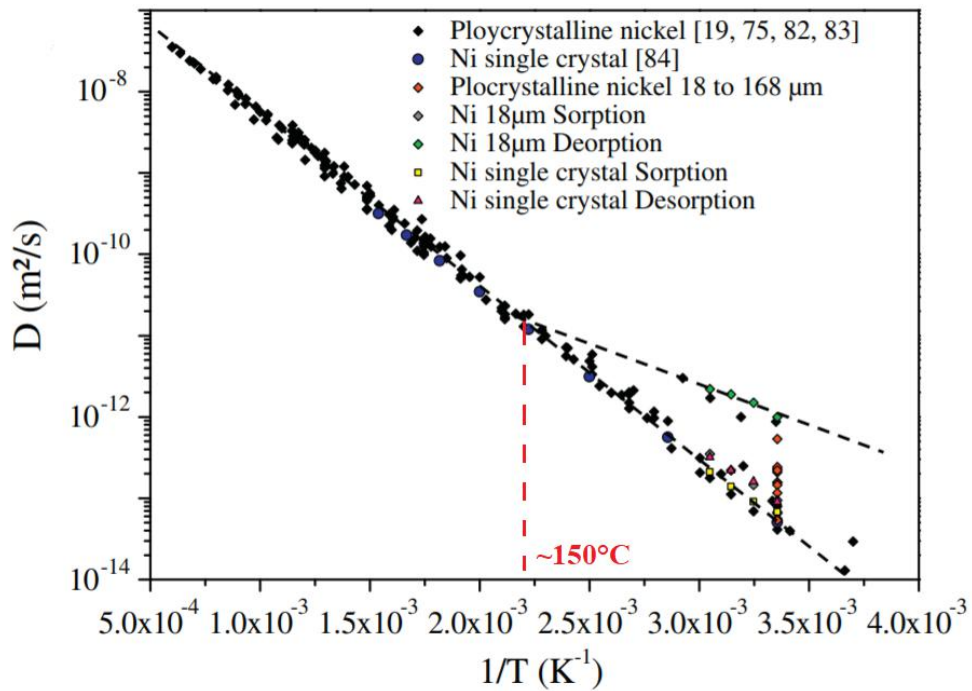


Figura 34 - Difusividade aparente em diferentes temperaturas. Adaptado de Oudriss *et al* [37].

Dessa maneira, não é possível justificar os maiores valores de difusividade e permeabilidade da liga HIP pelo seu menor tamanho de grão em comparação à microestrutura obtida por Brandolin [5].

A falta de informação na literatura sobre o efeito dos PPB provenientes do processo HIP na difusão de hidrogênio, levanta uma possível hipótese de que eles agem como aceleradores da difusão de hidrogênio no material.

Outra diferença entra a microestrutura do Inconel 625 HIP e laminada foi grande presença de carbeto. Desta maneira, os maiores valores de difusividade e permeabilidade podem estar associados à um “empobrecimento” da matriz, devido à grande quantidade de precipitados.

Finalizando a discussão desta sessão, os valores de difusividade para a condição solubilizada foram comparados com outras ligas estudadas em trabalhos onde também foram realizados ensaios de permeação gasosa de hidrogênio, sendo os resultados mostrados na Figura 35.

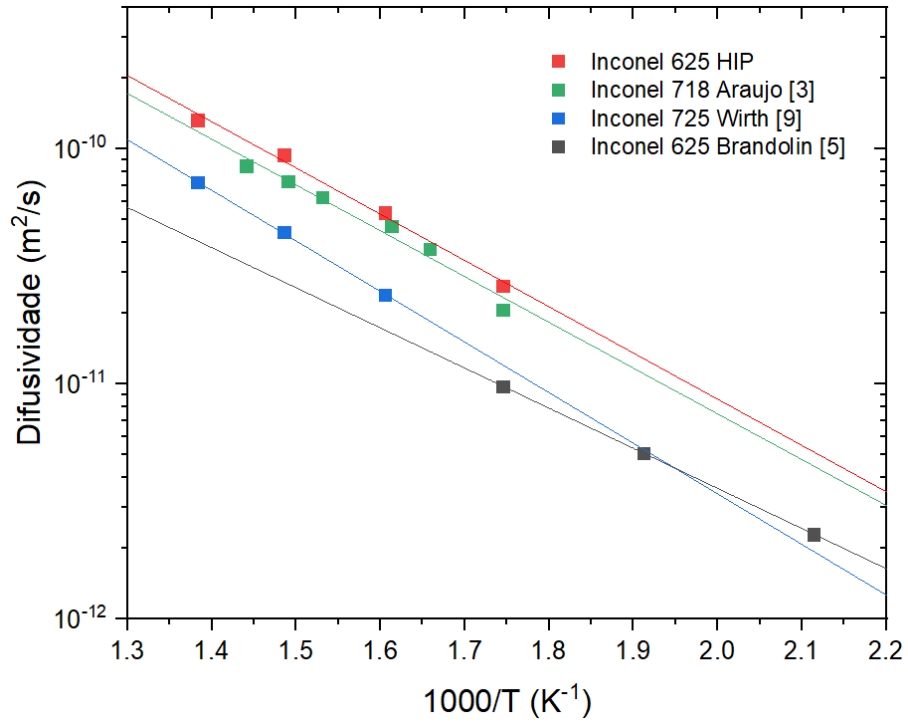


Figura 35 - Comparação dos resultados de difusividade obtidos para o Inconel 625 HIP com diferentes ligas [3,5,9], todas solubilizadas.

Quando comparada às outras superligas de níquel, o Inconel 625 processado por HIP também apresentou maiores valores de difusividade para a faixa de temperatura apresentada na Figura 35, que vai de 200 a 450°C.

4.3. Ensaio de tração, fractografias e efeito do Hidrogênio nas propriedades mecânicas

4.3.1. Ensaio de tração sob diferentes condições

As propriedades mecânicas do Inconel 625 HIP nas condições como recebido e hidrogenado via hidrogenação eletrolítica foram obtidas a partir de ensaios de tração conduzidos a uma taxa de deformação inicial de aproximadamente $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. As curvas tensão-deformação podem ser observadas na Figura 36, enquanto os valores de tensão de escoamento, limite de resistência à tração e alongamento são apresentados na *Tabela 10*.

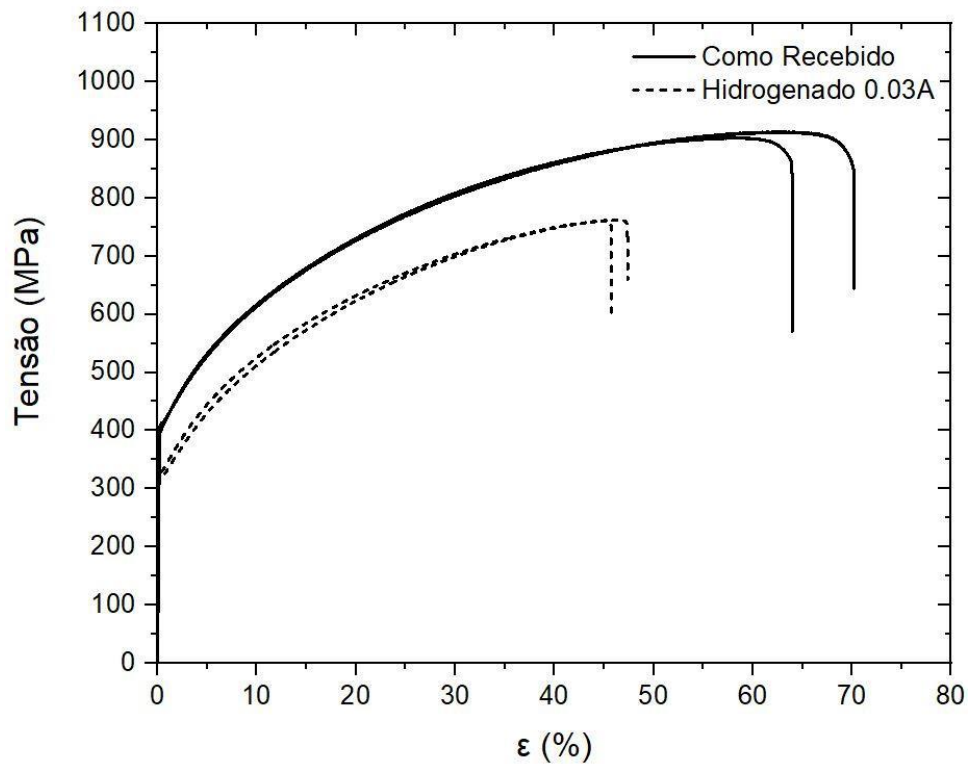


Figura 36 - Curvas tensão-deformação obtidas para o Inconel 625 HIP.

Tabela 10 – Propriedades mecânicas médias obtidas a partir dos ensaios de tração.

Amostra	Tensão de Escoamento (Mpa)	Limite de resistência à tração (Mpa)	Alongamento (%)
Como recebido	398,1	908,5	67,1
Hidrogenado 0,03A	318,1	761,6	46,6

Como o material se comportou de maneira dúctil em ambas condições, não é possível dizer que houve uma fragilização. Porém, os resultados obtidos indicam que a presença de hidrogênio causou um comprometimento das propriedades, devido à redução de tenacidade e ductilidade da liga. Ao comparar os valores das propriedades da amostra hidrogenada em relação à amostra “como recebido”, foram observadas quedas consideráveis nos valores de limite de escoamento (20,1%), de resistência a tração (16,2%) e alongamento (30,6%).

4.3.2. Fractografias

A Figura 37 mostra os corpos de prova após os ensaios de tração vistos de frente, onde é possível notar que a redução de área realmente só foi evidente na amostra sem hidrogênio.

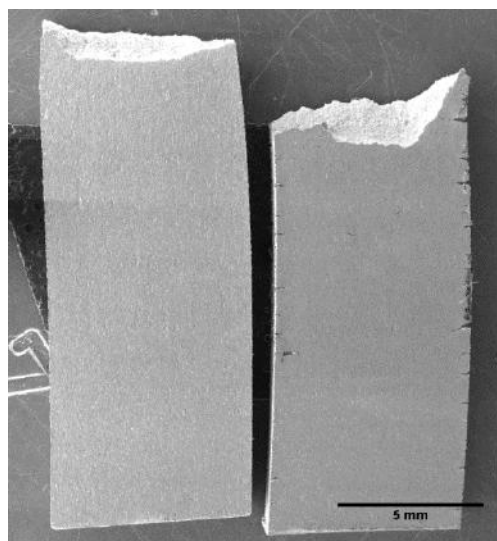


Figura 37- Imagem frontal dos corpos de prova após os ensaios de tração. Na esquerda, o CP sem hidrogênio. Na direita, CP hidrogenado.

No corpo de prova hidrogenado, foi possível observar uma grande presença de trincas secundárias, que podem ser melhor observadas na Figura 38.

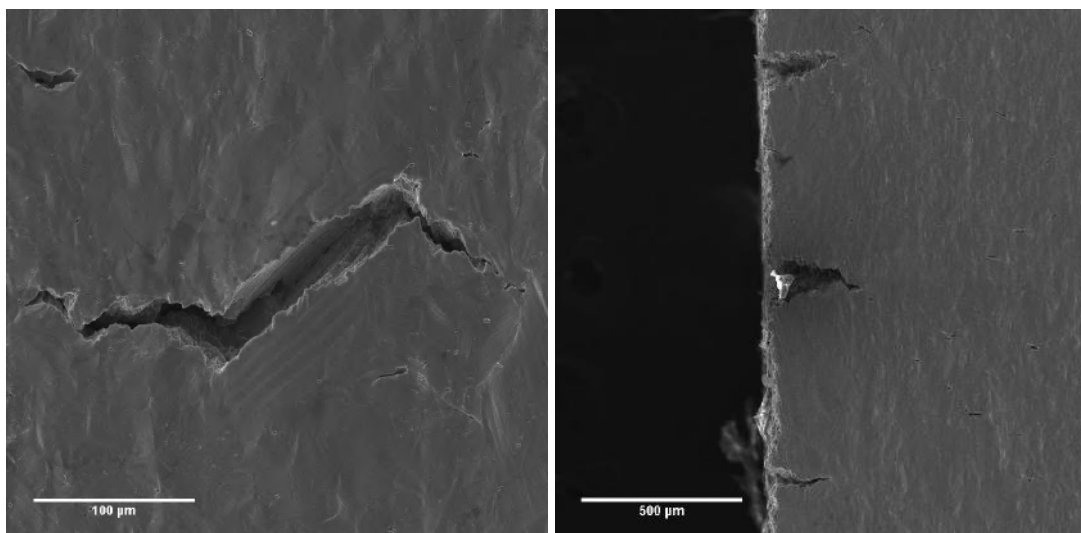
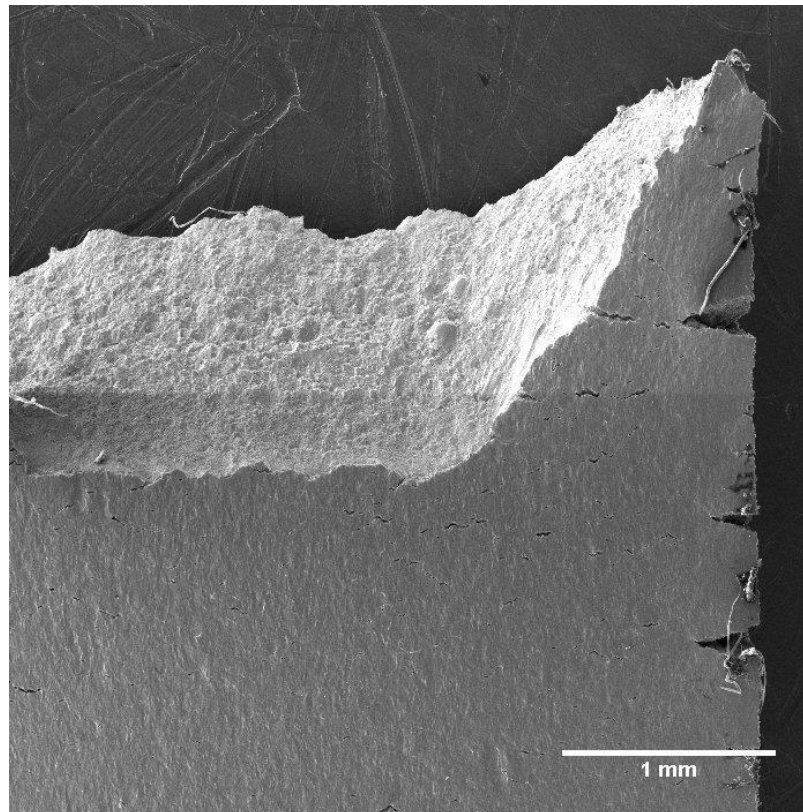


Figura 38- Trincas secundárias presentes no corpo de prova hidrogenado.

A Figura 39 apresenta, em uma escala macroscópica, as superfícies de fratura dos corpos de prova, onde é possível distinguir duas regiões de aspectos diferentes, destacadas para melhor observação. Tal diferença de regiões em superfícies de fratura é comum em ensaios de tração de metais e, geralmente, são ocasionadas por suas distintas características, podendo ser dúctil ou frágil. Para o corpo de prova hidrogenado, esta região interna é mais estreita em relação ao outro CP.

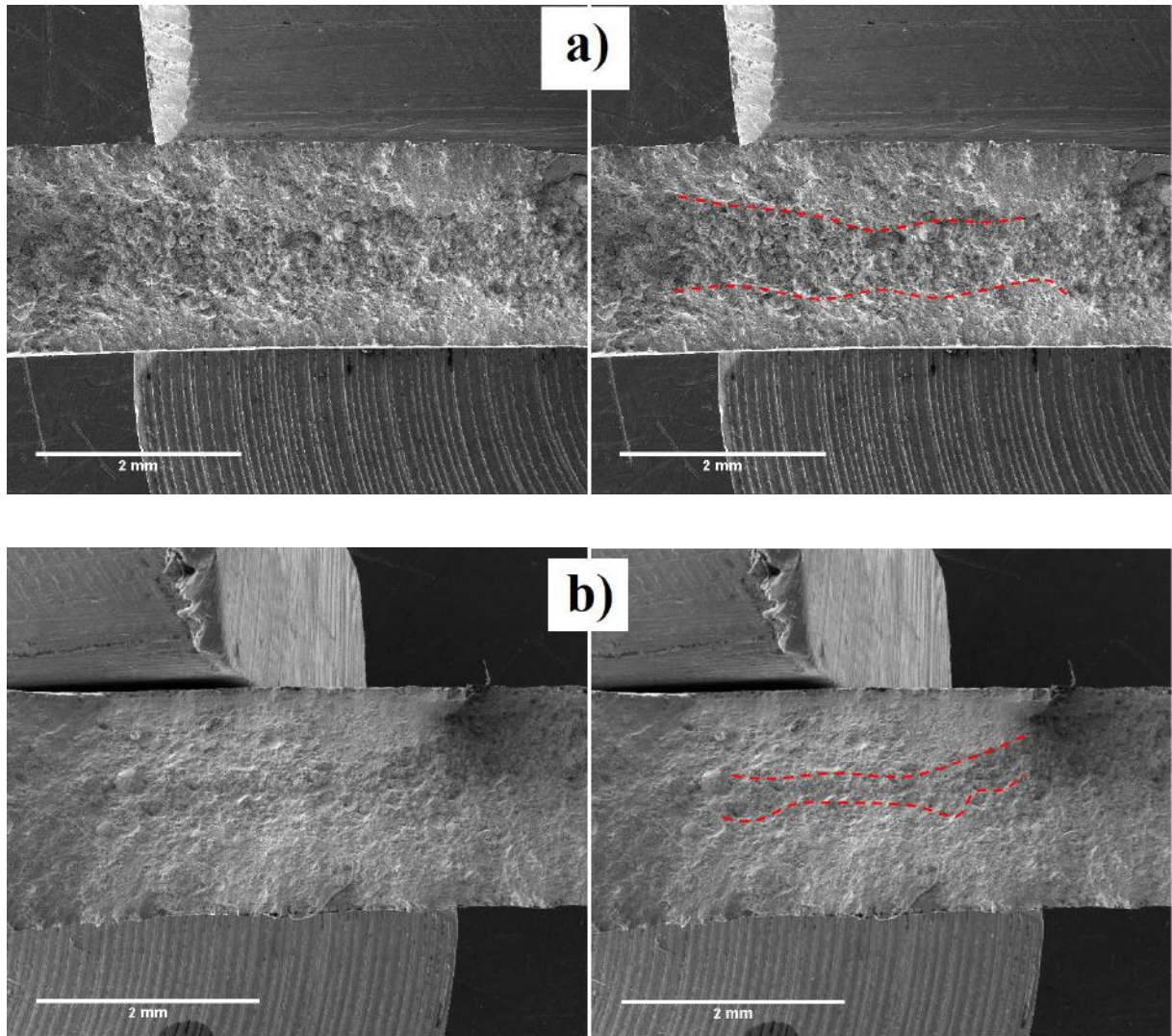


Figura 39 – Superfícies de fratura dos corpos de prova, aumento 50x. a) Como recebido, b) Hidrogenado.

As Figuras 40 e 41 mostram, agora em uma escala microscópica (com aumentos de 2000x), as diferentes regiões em cada corpo de prova. Diversos estudos de fragilização por hidrogênio em diferentes materiais, mostram a mudança do tipo de fratura, de dúctil para frágil, quando o

material está sob a presença de hidrogênio. Porém, diferente do esperado, porém de acordo com as curvas obtidas, em todas as superfícies de fratura foi observada a presença de *dimples*, que são formados a partir do coalescimento de vazios internos, característicos de fratura dúctil.

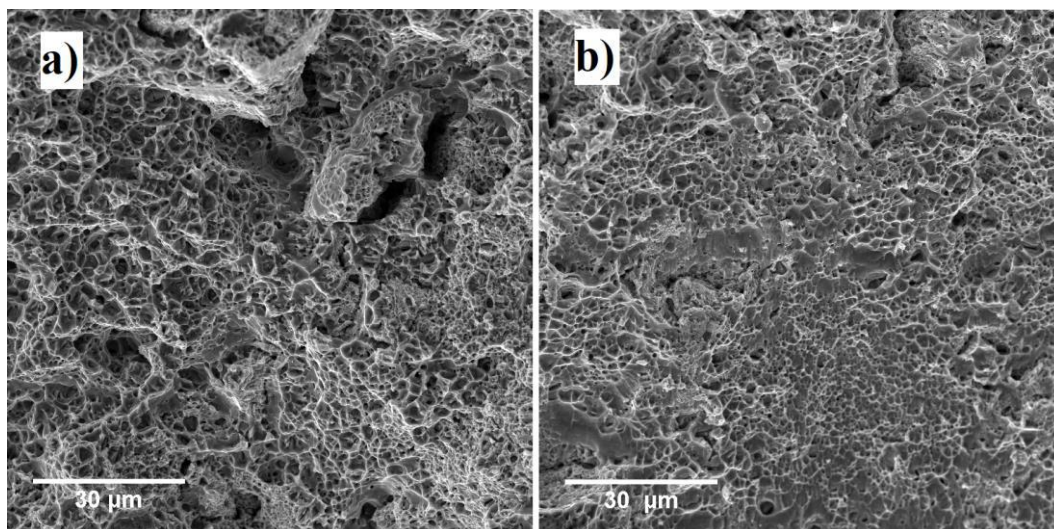


Figura 40 – Superfícies de fratura, CP como recebido, aumento 2000x. a) Região interna. b) Região externa.

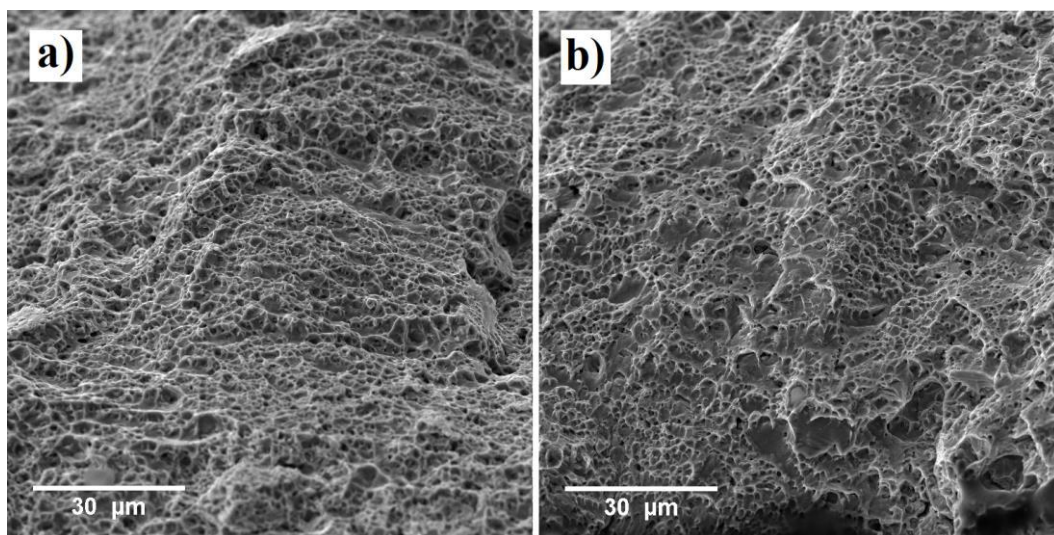


Figura 41 - Superfícies de fratura, CP hidrogenado, aumento 2000x. a) Região interna. b) Região externa.

Em todas as amostras as regiões internas e externas apresentaram características de fratura dúctil. Visando entender a diferença observada macroscopicamente entre essas regiões, foram

feitas imagens em ampliações intermediárias capazes de visualizar a transição entre as tais regiões. A Figura 42 mostra que nas regiões internas existe a presença de morfologias aproximadamente esféricas de diâmetros na faixa dos PPB.

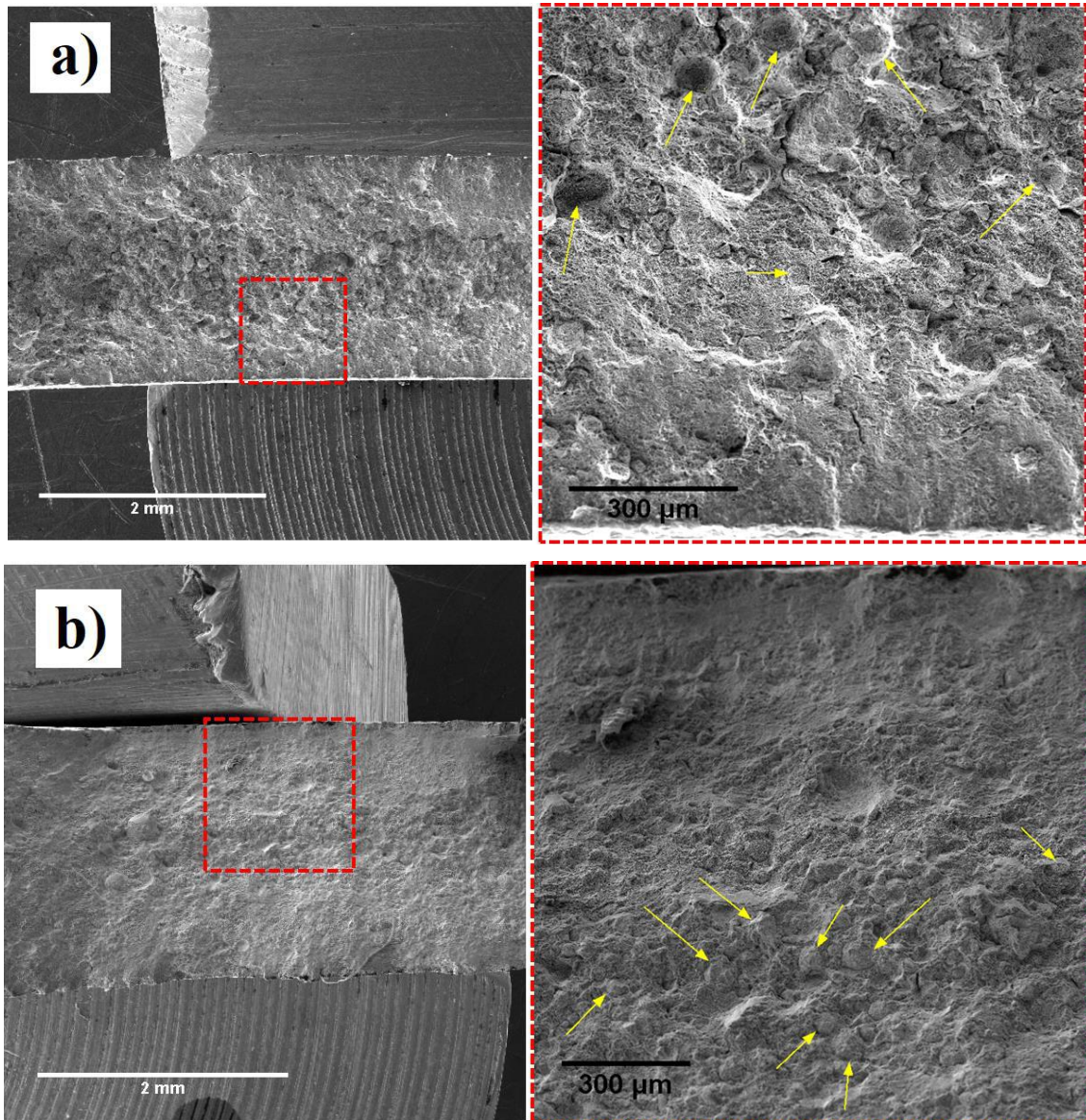


Figura 42 – Transição entre regiões encontradas nas superfícies de fratura com detalhe ampliado. a) CP como recebido. b) CP hidrogenado.

Estes resultados indicam que, nas regiões internas, a fratura ocorreu de maneira dúctil, porém, entre os PPB. Esse comportamento também foi observado por Yen-Ling Kuo e Koji Kakehi [20]. A presença do hidrogênio no corpo de prova diminuiu a largura desta região.

Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo estudar a interação do hidrogênio com a superliga Inconel 625 processada por *hot isostatic pressing* (HIP). Foram feitas análises por microscopia eletrônica de varredura; ensaios de permeação gasosa em diferentes temperaturas em amostras sob estado solubilizado e envelhecido; ensaios de tração em corpos de provas com e sem a presença de hidrogênio. Com base nos resultados obtidos, as principais conclusões do trabalho foram sumarizadas abaixo:

- As amostras apresentam microestrutura refinada com grande presença de carbeto tipo MC (NbC) precipitados nas regiões chamadas *prior particles boundaries* (PPB).
- As equações que descrevem o comportamento para a difusividade, permeabilidade e solubilidade de hidrogênio na liga Inconel 625 HIP solubilizada são:

$$D = 7,41 \times 10^{-8} e^{\frac{-37,65 \text{ kJ/mol}}{RT}}$$

$$\Phi = 1,57 \times 10^{-4} e^{\frac{-48,84 \text{ kJ/mol}}{RT}}$$

$$K = 2123,63 e^{\frac{-11,04 \text{ kJ/mol}}{RT}}$$

- Os resultados dos ensaios de permeação acarretaram expressivas conclusões quando comparados com outras ligas. Para a faixa de temperatura analisada, o Inconel 625 HIP mostrou uma difusão mais rápida em relação as ligas 718, 725 e 625 laminada.
- Os ensaios de tração mostraram que a liga processada por HIP, quando hidrogenada, é susceptível à um comprometimento de suas propriedades mecânicas. O corpo de prova hidrogenado por sete dias exposto a uma densidade de corrente de 8,82mA/cm² sofreu reduções de 20,1% na tensão de escoamento, 16,2% no limite de resistência à tração e 30,6% no alongamento, quando comparado ao corpo de prova sem hidrogênio.
- As superfícies de fratura de todas as amostras apresentaram a presença predominante de *dimples*, indicando um caráter dúctil. Regiões internas das superfícies mostraram que a fratura ocorreu entre os PPB.

5. Trabalhos futuros

Como não foram encontradas referências na literatura relacionando a difusão de hidrogênio em materiais processados por *hot isostatic pressing*, a realização deste trabalho torna evidente a necessidade de estudos mais aprofundados em certos pontos:

- Análise da influência dos parâmetros (pressão, temperatura, tempo, pós tratamentos térmicos) utilizados no processo HIP na interação do hidrogênio, uma vez que a precipitação nos PPB pode ser evitada com diferentes rotas de HIP.
- Realização de ensaios de permeação a temperaturas mais baixas visando observar a influência que a microestrutura refinada obtida por HIP na difusão do hidrogênio.
- Realização de tratamentos térmicos de envelhecimento em diferentes condições afim de garantir a precipitação de fase γ'' , tendo em vista que a precipitação desta fase pode atuar como mecanismo de endurecimento da liga.
- Estudo dos aprisionadores de hidrogênio, uma vez que a liga HIP mostrou grande presença de carbetos de nióbio em sua microestrutura.
- Realização de ensaios de tração em amostras hidrogenadas a partir de diferentes densidades de corrente.

6. Referências

- [1] M. D. DONACHIE, *Superalloys: A Technical Guide*, USA: ASM International, Second Edition, 2002.
- [2] J. EVERHART, *Engineering properties of nickel and nickel alloys*, New York: Plenum Press, 1971.
- [3] L. S. ARAUJO, *Processamento e caracterização de superliga de níquel 718 para aplicações nucleares*, Rio de Janeiro, Brasil: Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, 2012.
- [4] *ASM Metals Handbook v.2, Properties and selection of nonferrous alloys and special purpose materials: nickel and nickel alloys*, USA: ASM International, 1990.
- [5] G. BRANDOLIN, “Avaliação da Difusividade e Permeabilidade do Hidrogênio em Diafragmas Confeccionados em Ligas 625,” Projeto de Graduação, Rio de Janeiro, 2012.
- [6] S. M. CORPORATION, “INCONEL® Alloy 625,” [Online]. Available: <http://www.specialmetals.com/assets/smc/documents/alloys/inconel/inconel-alloy-625.pdf>. [Acesso em 19 Julho 2019].
- [7] EPMA, “Introduction to PM HIP Technology - A guide for designers and engineers,” EPMA, 1st Edition, 2011.
- [8] T. P. SEQUEIRA, *Estudo da Fragilização pelo Hidrogênio em Aço Inoxidável Super Duplex SAF 2507 processado por Pressão Isostática a Quente*, Tese de M. Sc. COPPE/UFRJ, 2016.
- [9] É. WIRTH, *Estudo da interação do hidrogênio com a microestrutura da superliga Inconel 725*, Projeto de Graduação, POLI/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2018.
- [10] R. DECKER, *The Evolution of Wrought Age-Hardenable Superalloys - Nickel: a century of Innovation – Overview*, JOM, 2006.
- [11] I. CHOUDHURY e M. EL-BARADIE, “Machinability of nickel-base superalloys: a general review,” em *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 77, 1998, pp. 278-284.
- [12] L. E. SHOEMAKER, *Alloys 625 and 725: Trends in properties and applications, Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives*, The Minerals, Metals & Materials Society, 2005.

- [13] KALPAKJIAN E SCHMID, Manufacturing, Engineering and Technology, Pearson, 5th edition, 2006.
- [14] Hot isostatic pressed (HIP) products — Sandvik Materials Technology. Disponível em: <https://www.materials.sandvik/pt-br/produtos/hot-isostatic-pressed-hip-products/> .
[Acesso em 19 Julho 2019]
- [15] E. Kla e P. K. Samal, Powder Metallurgy Stainless Steels: Processing, Microstructures, and Properties.
- [16] L. CHANG *et al.*, “Influences of hot-isostatic-pressing temperature on microstructure, tensile properties and tensile fracture mode of Inconel 718 powder compact,” *Materials Science & Engineering A*, nº 599, pp. 186-195, 2014.
- [17] C. QIU *et al.*, “Influence of hot isostatic pressing temperature on microstructure and tensile properties of a nickel-based super alloy powder,” *Materials Science & Engineering A*, nº 564, pp. 176-185, 2013.
- [18] Q. BAI *et al.*, “Review and Analysis of Powder Prior Boundary (PPB) Formation in Powder Metallurgy Processes for Nickel-based Super Alloys,” *Powder Metallurgy & Mining*, vol. 4:1, 2015.
- [19] E. BASSINI *et al.*, “Net shape HIPping of a Ni-superalloy: A study of the influence of an asleached surface on mechanical properties,” *Journal of Materials Processing Tech.*, vol. 271, pp. 476-487, 2019.
- [20] Y. KUO e K. KAKEHI, “Effect of the Prior Particle Boundary on the Microstructure and Mechanical Properties of Hot-Isostatic-Pressed IN718 Alloy,” *Materials Transactions*, vol. 58, pp. 1042-1048, 2017.
- [21] R. KIRCHHEIM, “Hydrogen solubility and diffusivity in defective and amorphous metals” *Progress in Materials Science*, vol. 32, pp. 261-325, 1988.
- [22] W. CALLISTER, Materials Science And Engineering: An Introduction, 7th Edition, 2008.
- [23] N. BOES e H. ZÜCHNER, “Electrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals” *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 49, pp. 223-240, 1976.

- [24] C. SAN MARCHI, P.SOMERDAY, L. ROBINSON, “Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 100-116, 2007.
- [25] M. SEITA *et al.*, “The dual role of coherent twin boundaries in hydrogen embrittlement,” *Nature Communications*, vol. 6, pp. 1-6, 2015.
- [26] B. KUHR, D. FARKAS, I. M. ROBERTSON, “Atomistic studies of hydrogen effects on grain boundary structure and deformation response in FCC Ni,” *Computational Materials Science*, vol. 122, pp. 99-101, 2016.
- [27] M. L. MARTIN *et al.*, “Enumeration of the hydrogen-enhanced localized plasticity mechanism for hydrogen embrittlement in structural materials,” *Acta Materialia*, vol. 165, pp. 734-750, 2019.
- [28] J. LI *et al.*, “Anisotropy of hydrogen diffusion in nickel single crystals: the effects of self-stress and hydrogen concentration on diffusion,” *Scientific Reports*, vol. 7, pp. 1-9, 2017.
- [29] C. HURLEY *et al.*, “Role of grain boundaries in the diffusion of hydrogen in nickel base alloy 600: Study coupling thermal desorption mass spectroscopy with numerical simulation,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 17145-17153, 2016.
- [30] A. TURNBULL *et al.*, Hydrogen transport in nickel-base alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 23, pp. 3231–3244, 1992.
- [31] WIKIPEDIA, “Célula eletrolítica”. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9lula_eletrol%C3%ADtica . [Acesso em 19 Julho 2019].
- [32] A. M. BRASS, A. CHANFREAU, “Accelerated Diffusion oh Hydrogen Along Grain Boundaries in Nickel,” *Acta Materialia*, vol. 44, pp. 3823-3831, 1996.
- [33] B. LADNA E H. K. BIRNBAUM, “SIMS study of hydrogen at the surface and grain boundaries of nickel bicrystals,” *Acta Metallurgica*, vol. 35, pp. 2537-2542, 1987.
- [34] T. TSURU E R. M. LATANISION, “Grain boundary transport of hydrogen in nickel,” *Scripta Metallurgica*, vol. 16, pp. 575-578, 1982.
- [35] S. TAKETOMI, R. MATSUMOTO E N. MIYAZAKI, “Atomistic study of hydrogen distribution and diffusion around a $\{112\}\langle 111\rangle$ edge dislocation in alpha iron,” *Acta Materialia*, vol. 56, pp. 3761-3769, 2008.

- [36] J. YAO E. J. R. CAHOON, “Experimental studies of grain boundary diffusion of hydrogen in metals,” *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 39, pp. 119-126, 1991.
- [37] A. OUDRISS *et al.*, “Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel,” *Acta Materialia*, vol. 60, p. 6814–6828, 2012.