



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

ESTUDO DA PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM AÇO LIVRE DE ÁTOMOS INTERSTICIAIS

LUIS FELIPE RAMOS FERRO

Projeto de graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessário à obtenção do título de Engenheiro

Orientador: Juan Carlos Garcia de Blas, Dr. Ing.

Rio de Janeiro

Novembro/2016

ESTUDO DA PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM AÇO LIVRE DE ÁTOMOS
INTERSTICIAIS

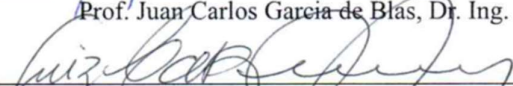
Luis Felipe Ramos Ferro

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 DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinada por:



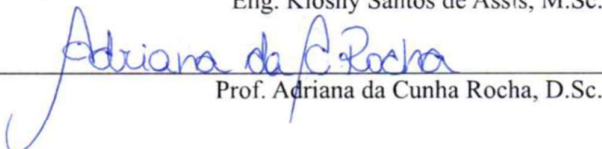
Prof. Juan Carlos Garcia de Blas, Dr. Ing.



Prof. Luiz Carlos Pereira, D.Sc.



Eng. Kioshy Santos de Assis, M.Sc.



Prof. Adriana da Cunha Rocha, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
NOVEMBRO de 2016

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a minha família, meus pais Francisca e Carlos e meus irmãos Pedro e Gabriel, sem os quais eu jamais teria chegado aqui.

Ao meu orientador Juan e coorientador Kioshy, por terem me transmitido bastante conhecimento e, principalmente, pela paciência que demonstraram durante toda essa jornada.

Gostaria de agradecer aos meus colegas de laboratório TERMIC, Laércio, Marcus, Carlos Carvalhal e João, pela importantíssima ajuda na montagem e execução dos experimentos.

Aos técnicos do LNDC pela importante ajuda em ensaios e aos mestrandos Carlos Louback e Mariana pela ajuda em algumas etapas desse trabalho.

Ferro, Luis Felipe Ramos

Estudo da permeação de hidrogênio em aço livre de átomos intersticiais/ Luis Felipe Ramos Ferro. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2018

ix, 35 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Juan Carlos Garcia de Blas

Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Engenharia Metalúrgica, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 34 – 35.

1. Difusão em aço IF. 2. Deformação plástica severa 3. Extrusão em canal angular I. Blas, Juan Carlos Garcia *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Título

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao DEMM/EP/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico

ESTUDO DA PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM AÇO LIVRE DE ÁTOMOS INTERSTICIAIS

Luis Felipe Ramos Ferro

Março/2018

Orientador: Juan Carlos Garcia de Blas

Curso: Engenharia Metalúrgica

O presente trabalho tem enfoque na permeação de hidrogênio em aço livre de átomos intersticiais, chamados *Interstitial Free steels* (aços IF). Esses materiais apresentam grande capacidade de deformação plástica. Sabe-se que contornos de grão, discordâncias, precipitados e os diferentes tipos de interstícios (octaédricos e tetraédricos) são locais específicos de acúmulo de hidrogênio. Sendo assim, serão apresentados resultados preliminares acerca da influência da deformação plástica severa, através do processamento por extrusão angular em canal, do inglês *Equal Channel Angular Pressing* (ECAP), na evolução microestrutural dos corpos de prova analisada pela técnica de difração de retroespalhados EBSD e na difusividade do hidrogênio em aço IF, determinada por testes de permeação em célula de Devanathan. Os resultados indicam que materiais submetidos a maiores deformações na matriz ECAP apresentam maiores coeficientes de difusão efetivo devido a evolução dos seus contornos de grão, de contornos de baixo ângulo para contornos de alto ângulo com o aumento de passes e evolução da densidade de discordâncias.

Palavras-chave: Aço IF. EBSD. ECAP. Coeficiente de difusão efetivo.

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

STUDY OF HYDROGEN PERMEATION IN INTERSTITIAL-FREE STEEL

Luis Felipe Ramos Ferro

March/2018

Advisor: Juan Carlos Garcia de Blas

Course: Metallurgical Engineering

This work has focused on hydrogen permeation in interstitial-free steel (IF steel). This material has extensive plastic deformation capacity. It is scientific knowledge that grain boundaries, second phases and the different types of interstices (octahedral or tetrahedral) are specific hydrogen accumulation location. Thus, preliminary results about the influence of severe plastic deformation by extrusion in matrix with angular channel, in English Equal Channel Angular Pressing (ECAP), the microstructural evolution of specimens (analysis by Electron Backscatter Diffraction - EBSD) and the diffusivity of hydrogen in steel (IF permeation tests in Devanathan cell) will be presented. The results indicate that materials undergo greater deformation in the ECAP matrix have larger effective diffusion coefficients and that this is related to the appearance of low and high angle boundaries and the evolution of dislocations density

Keywords: IF Steel. EBSD. ECAP. Effective diffusion coefficient

Sumário

Sumário	vii
INTRODUÇÃO	1
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
1.1 Aço Livre de Átomos Intersticiais (Aço IF)	3
1.2 Deformação Plástica Severa	4
1.2.1 Extrusão angular em canal (ECA) ou <i>Equal Channel Angular Pressing</i> (ECAP)	5
1.3 Recuperação dinâmica dos aços ferríticos	6
1.4 Microscopia por EBSD (<i>Electron Back-Scattering Diffraction</i>)	8
1.4.1 Eletrodeposição	9
1.5 Permeação do hidrogênio	10
1.5.1 Difusividade do hidrogênio	11
1.5.2 Permeação na Célula de Devanathan	12
1.5.3 Conceito de coeficiente de difusão efetivo e resultados da permeação em célula de Devanathan	14
2 MATERIAIS E MÉTODOS	17
2.1 Composição química do aço IF	17
2.2 Equalização das amostras analisadas	17
2.3 Preparação e processamento das amostras e da matriz ECAP para o processo de DPS	18
2.4 Preparo de amostras para permeação na Célula de Devanathan	18
2.5 Permeação de Hidrogênio na Célula de Devanathan	21
2.6 Preparação de amostra para análise EBSD	22
2.7 Análise por EBSD	23
2.8 Análise de microdureza Vickers (Hv)	24
3 RESULTADOS	25
3.1 Resultados de microdureza Vickers (Hv)	25
3.2 Análise de textura EBSD	26
3.3 Análise de desorientação EBSD	27
3.4 Análise dos coeficientes de difusão efetivos (D_{eff})	27
3.4.1 Curva de permeação	27
4 DISCUSSÃO	32
5 CONCLUSÕES	36
REFERÊNCIAS	37

Lista de Figuras

Figura 1 - Algumas propriedades mecânicas dos aços IF na condição recozida [4].....	3
Figura 2 - Interstícios octaédricos e tetraédricos numa célula CCC [7].....	4
Figura 3 - Esquema matriz ECAP [9]	5
Figura 4 - Esquematização das rotas de entrada da amostra na matriz [9]	6
Figura 5 – Recuperação dinâmica em aço 1015, (b) deformação igual 1, (c) deformação igual 2 e (d) deformação igual 4 [10].....	7
Figura 6 - Esquema de posicionamento de uma amostra no interior da câmara do EBSD (o feixe de elétrons incide na direção vertical de cima para baixo).....	8
Figura 7 - A esquerda as linhas de Kikuchi captadas e a direita após a transformada de Hough	9
Figura 8 - Esquematização do comportamento da difusão segundo Fick - A linha diagonal reta representa a primeira Lei de Fick (Regime estacionário) e as linhas curvas representam a segunda Lei de Fick (Regime transiente) [4].....	12
Figura 9 - Esquematização da Célula de Devanathan com as suas principais estruturas	13
Figura 10 - Curva típica de permeação - evolução da corrente anódica representada pelo fluxo (J) ao longo do tempo [14]	15
Figura 11 - Composição química do aço IF utilizada no estudo	17
Figura 13 - Eletrodeposição de Ni sendo feita na amostra de aço IF	20
Figura 14 - Amostra de aço IF preparada para ser usada nos ensaios de permeação (A superfície da plaqueta mostrada é a niquelada)	21
Figura 15 - Célula de Devanathan em funcionamento para a permeação de uma amostra de aço IF.....	22
Figura 17 - Esquematização do local de análise por EBSD	23
Figura 17 - Tabela de microdureza Vickers (Hv) por amostra	25
Figura 18 - Evolução da microdureza ao longo do aumento de número de passes na matriz ECAP	26
Figura 19 - Análise do tamanho de grão no EBSD – amostra recozida	27
Figura 20 - Curva da primeira permeação normalizada – amostra recozida	28
Figura 21 - Curva da segunda permeação normalizada – amostra recozida	28

Figura 22 - Tabela de resultados do coeficiente de difusão efetivos.....	28
Figura 23 - Gráfico de distribuição dos coeficientes de difusão efetivos.....	29
Figura 24 - Mapa de orientação; (a) Recozida, (b) Submetida a 2 passes, (c) Submetida a 4 passes, (d) Submetida a 8 passes e (e) triângulo esfereográfico.....	30
Figura 25 - Análise da desorientação para todas amostras; (a) Recozida, (b) Submetida a 2 passes, (c) Submetida a 4 passes, (d) Submetida a 8 passes	31
Figura 26 - Evolução dos coeficientes de D_{eff} para as amostras recozidas, submetidas a 2, 4 e 8 passes.	34

INTRODUÇÃO

A permeação de hidrogênio em aços livres de átomos intersticiais (*Interstitial free steel* – Aço IF) tem sido objeto de estudo [1] durante muito tempo devido à grande utilização desses aços em indústrias que requerem um material com boas propriedades mecânicas e, ao mesmo tempo, com grande capacidade de deformação, como por exemplo, a indústria automobilística.

O processo de Deformação Plástica Severa (DPS) está em evidência devido a sua grande capacidade de deformar os materiais sem modificar significativamente suas dimensões e refinar grãos, tornando-os submicrométricos. A técnica de Extrusão em Canal Angular (do inglês *Equal Channel Angular Pressing* - ECAP) tem sido bastante estudada, pois agrega todas as capacidades descritas acima além de um maior controle microestrutural, da textura e da dimensão do material de entrada. Algumas variações da técnica de ECAP, como por exemplo, a ECAP-C (*Equal Channel Angular Pressing Conform*) têm sido empregadas em escala industrial [2].

A difusão de hidrogênio tem sido um importante objeto de estudo nos dias atuais. Mesmo se tratando de um átomo muito pequeno, a importância da presença do mesmo na composição química dos aços e sua influência nas propriedades mecânicas dos mesmos tem sido motivação de muitos trabalhos. Alterações no campo de tensões locais e formações de hidretos que podem levar o material a falha, podem ser motivadas pela difusão do hidrogênio para o interior do aço.

As técnicas de permeação de hidrogênio são utilizadas ao longo de décadas para simular condições nas quais a difusão do hidrogênio ocorre, porém em espaço de tempo mais curto. Um ensaio de permeação de hidrogênio bastante utilizado, é o ensaio na Célula de Devanathan. Nela, o hidrogênio gerado permeia o corpo de prova, o fluxo de entrada e saída de hidrogênio são medidos através da corrente gerada pelo processo de oxidação e redução do hidrogênio. Assim, é possível mensurar o tempo que o hidrogênio difundido demora para permear o material e saturar todas as regiões aprisionadoras dele [3].

A motivação desse estudo é a influência da deformação plástica severa (DPS), através de processamento na matriz ECAP na evolução microestrutural, análise feita pela técnica de difração de retroespalhados EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*) e na difusividade do hidrogênio em aço IF pela técnica de permeação em Célula de Devanathan. Para se obter uma gama de resultados consistentes foram utilizados 4 corpos de prova do mesmo material em condições diferentes: Recozido, submetido a 2 passes, submetido a 4 passes e submetido a 8 passes em matriz ECAP para deformação plástica severa (DPS).

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Aço Livre de Átomos Intersticiais (Aço IF)

Com uma matriz ferrítica composta da fase ferrita (α -Fe) devido à baixa concentração de carbono na composição, os aços IF têm uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) na qual os átomos estão posicionados nos vértices do cubo e um átomo no centro, num total de 2 átomos por célula unitária, os planos cristalinos de maior densidade são os planos da família {110} e a direção mais compacta é a [111]. Nem todos os espaços da célula unitária são ocupados por átomos, logo é possível calcular o percentual de ocupação em cada célula, 68% (Fator de empacotamento) é o espaço ocupado nesses casos, o espaço restante é chamado de interstício, que podem ser octaédricos, numa célula CCC são 6, ou tetraédricos que, são 12 numa célula CCC.

Tensão Limite de Escoamento (σ_{LE})	≤ 180 Mpa
Tensão Limite de Resistência (σ_{LR})	≤ 330 Mpa
Alongamento Total (AT)	$\geq 38\%$
Coefficiente de Lankford (r)	$\geq 1,7$
Coefficiente de encruamento (n)	$\geq 0,2$

Figura 1 - Algumas propriedades mecânicas dos aços IF na condição recozida [4]

Na permeação do aço IF [5], os átomos de hidrogênio direcionam-se e alojam-se em estruturas, como por exemplo, interstícios octaédricos, interstícios tetraédricos, contornos de grão e interfaces com precipitados incoerentes. Essas estruturas são bastantes presentes nos aços IF e os elementos micro ligantes como, Ti e Nb, são adicionados para a retirada de outros átomos das posições intersticiais e para a dispersão fina desses átomos na forma de precipitados ao longo da matriz. Porém, o acúmulo de hidrogênio nessas regiões, quando o aço está sob tensão, pode alterar drasticamente o campo de tensões locais levando

ao trincamento induzido por hidrogênio, já que se torna bem difícil o alívio de tensões locais por meio da deformação plástica.

Os interstícios são regiões de extrema importância no estudo de permeação dos aços, como no caso do aço IF, quase em toda a sua maioria não estão preenchidos, é ali que ocorre algum aprisionamento de hidrogênio, o que já tem sido confirmado em estudos prévios devido à capacidade de redução de energia do sistema como um todo. Outras importantes regiões de aprisionamento de hidrogênio são os contornos de grão e interfaces de precipitados incoerentes finamente dispersos na matriz [6].

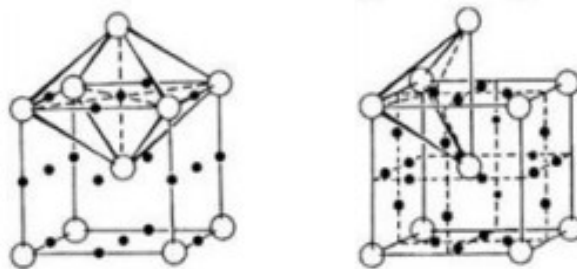


Figura 2 - Interstícios octaédricos e tetraédricos numa célula CCC [7]

1.2 Deformação Plástica Severa

A deformação plástica severa (DPS) é um processo de refino de materiais e tem sido um processamento estudado, pois a partir dessa técnica é possível a redução do tamanho de grão do material para uma estrutura submicrométrica, sem a redução drástica das dimensões do material processado, isso tudo aplicando grandes deformações plásticas ao material, porém mantendo uma estrutura parcialmente homogênea, grãos equiaxiais. Outra observação importante do processo de DPS é a evolução dos contornos de grão. Contornos de grão que, no material recozido, eram de baixo ângulo passam a ser de alto ângulo após o processamento, aumentando a tenacidade, a resistência do material e a resistência à fadiga [8].

1.2.1 Extrusão angular em canal (ECA) ou *Equal Channel Angular Pressing* (ECAP)

A extrusão em canal angular, do inglês *Equal Channel Angular Processing* (ECAP) é uma das técnicas de processamento de DPS mais empregada atualmente, devido à possibilidade de manter a dimensão do material submetido ao processamento, majoritariamente, grãos equiaxiais, capacidade de refino de grão acentuada e a possibilidade de diferentes rotas de processamento de acordo com a orientação de entrada do material a ser processado.

Essa técnica consiste na aplicação de uma força através de um punção, pressionando o material por um canal de secção quadrada e com um ângulo interno dentro de uma matriz metálica, como mostrado na figura abaixo.

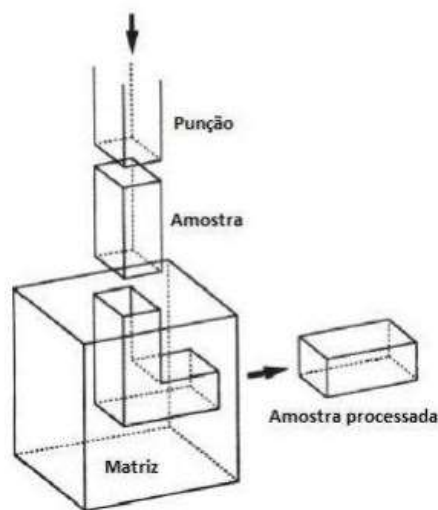


Figura 3 - Esquema matriz ECAP [9]

Ao passar pela região onde ocorre a quebra de direção do canal, a amostra experimenta uma deformação cisalhante, que, no caso, é dado pela combinação de alguns fatores geométricos da matriz ECAP e pelo número de passes (N). A equação que rege a deformação equivalente (ϵ) está mostrada abaixo [9].

$$\epsilon = \frac{N}{\sqrt{3}} \times \left[2 \times \cotg\left(\frac{\phi}{2} + \frac{\psi}{2}\right) + \psi \times \operatorname{cosec}\left(\frac{\phi}{2} + \frac{\psi}{2}\right) \right] \quad \text{Eq 1}$$

O ângulo interno do canal é representado pela letra grega Phi (ϕ), enquanto o ângulo externo ao canal é representado pela letra grega Psi (ψ). Como mantém-se fixa a geometria da matriz é possível calcular a deformação imposta ao material para cada passe ($N=1$) e, nesse caso, temos uma deformação verdadeira (logarítmica), de aproximadamente 1.

Como citado anteriormente, a peça submetida ao processamento sai com a sua dimensão 100% íntegra, ou seja, pode ser submetida a novos passes e dependendo da direção de inserção é dado um nome a rota. Basicamente 4 rotas são utilizadas (A, B_A, B_C, C) e cada uma sugere uma rotação na hora da entrada do material na matriz ECAP. No presente estudo foram utilizadas as rotas C, rotação de 180 graus e rota B_C, rotação de 90 graus, com isso, na rota C temos, com um número par de passes, os grãos sofrendo cisalhamento em direções contrárias, logo ao final do processamento, teoricamente serão obtidos grãos equiaxiais, o mesmo acontece para a rota B_C, com um número de passes múltiplo de 4. Abaixo segue a esquematização das rotas de entrada do corpo de prova [9].

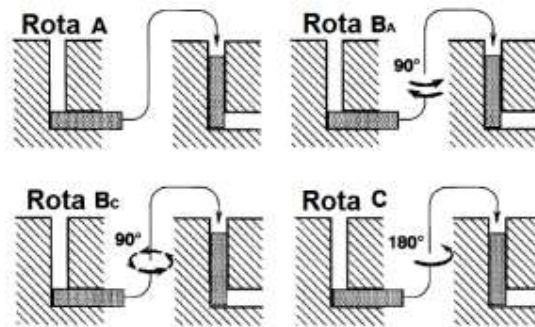


Figura 4 - Esquematização das rotas de entrada da amostra na matriz [9]

1.3 Recuperação dinâmica dos aços ferríticos

Nos aços ferríticos, quando submetidos a grandes deformações, como o processo de DPS, surgem defeitos na sua rede cristalina, a esses defeitos é dado o nome de discordâncias. Quanto mais submetido à deformações, maior a densidade desses defeitos, acarretando num ganho de dureza e numa perda de

ductilidade. Porém, esse fenômeno não acontece ilimitadamente e o motivo para isso é a recuperação dinâmica.

A recuperação dinâmica dá-se pelo cancelamento das discordâncias, dando origem a subgrãos livres de defeitos. Outro fator importante que deve ser levado em consideração nesse processo é a energia de falha de empilhamento do material. Essa última influencia diretamente na movimentação das discordâncias.

O aço IF apresenta baixa energia de falha de empilhamento e, conseqüentemente, grande falha de empilhamento, o que resulta numa redução na movimentação das discordâncias, tornando o processo de recuperação dinâmica não tão efetivo. Esse comportamento será mostrado nos resultados e na discussão mais abaixo.

A recuperação dinâmica ocorre mesmo que a baixas temperaturas, dependendo da energia de falha de empilhamento do material, que no caso de ferro é baixa. Abaixo segue uma figura mostrada por Shin et al (2000) [10]. Nela é possível ver a evolução da microestrutura de um aço que sofre deformação plástica severa. A obtenção de estruturas submicrométricas, por meio da DPS se explica pelo fato de que quando um sólido metálico policristalino é submetido à deformação continuada e em condições específicas, a sua subestrutura de células de discordâncias com contornos de baixo ângulo poderá se transformar em uma estrutura granular, cujos contornos são majoritariamente de alto ângulo [11].

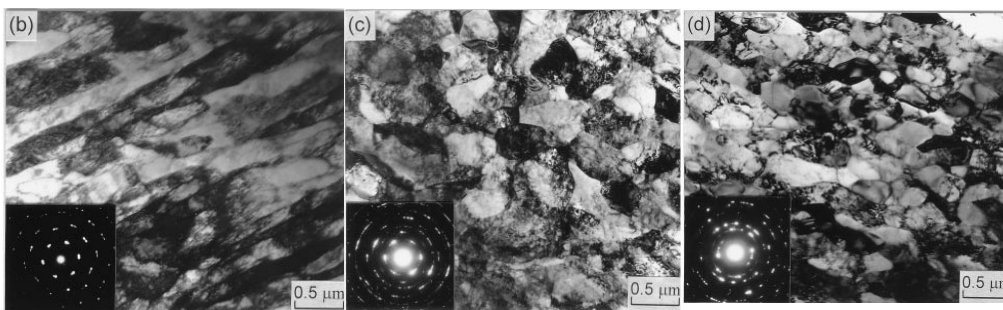


Figura 5 – Recuperação dinâmica em aço 1015, (b) deformação igual 1, (c) deformação igual 2 e (d) deformação igual 4 [10]

1.4 Microscopia por EBSD (*Electron Back-Scattering Diffraction*)

A análise de microscopia por EBSD tem sido bastante utilizada, pois permite um estudo profundo de características microestruturais das amostras, como: tamanho de grão, características dos contornos de grão, orientação dos grãos, textura e identificação de fases. Essa técnica é empregada a partir de um microscópio eletrônico de varredura [12].

Um feixe de elétrons é gerado por um filamento de tungstênio e incide na amostra refratando em várias direções, sempre de acordo com os planos cristalográficos em que o feixe incide, de acordo com ângulos bem definidos segundo a Lei de Bragg [12].

$$2 \times d \times \sin\Theta = n \times \lambda \quad \text{Eq.2}$$

D representa o espaçamento interplanar, n é a ordem da reflexão, λ é o comprimento de onda e Θ é o ângulo de Bragg.

Sabe-se pela literatura [12] que para um melhor resultado da análise, a amostra deve estar posicionada num ângulo de 70 graus em relação ao eixo horizontal.

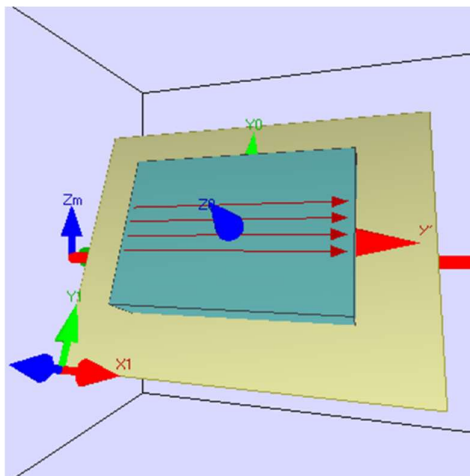


Figura 6 - Esquema de posicionamento de uma amostra no interior da câmara do EBSD (o feixe de elétrons incide na direção vertical de cima para baixo)

Fonte: Ferro (2016)

A imagem captada pelo detector dos raios refratados é conhecida como padrão de Kikuchi.

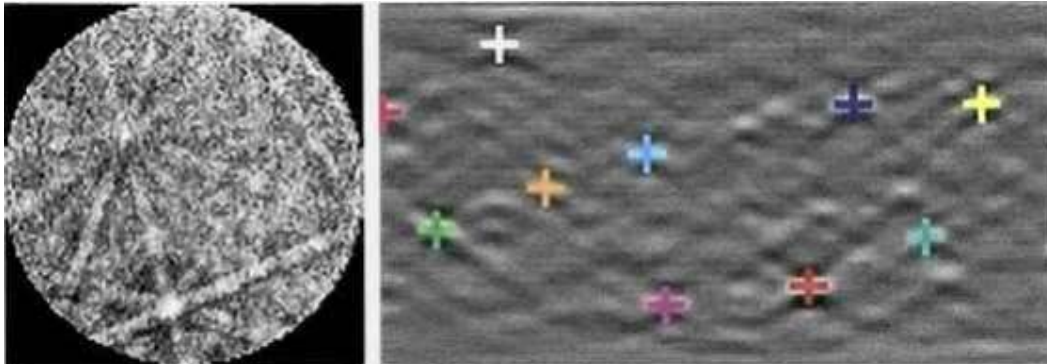


Figura 7 - A esquerda as linhas de Kikuchi captadas e a direita após a transformada de Hough

Por comparação, com uma base de dados criada pela indexação das linhas de Kikuchi pela transformada de Hough, é possível identificar possíveis fases e planos cristalinos. Essa é a grande vantagem do uso da análise em EBSD. O detector capta os fótons gerados pela interação e convertem a imagem analógica em digital. Com isso, é possível indexar pixel a pixel a amostra analisada, fazendo uma varredura minuciosa da mesma [12].

Alguns cuidados devem ser tomados e informações colocadas no software de leitura dos resultados, para que obtenhamos resultados significativamente verdadeiros, ou seja, com um bom índice de confiabilidade da orientação (CI). Superfície bem polida, com ausência de defeitos, tensão de aceleração dos feixes emitidos pelo microscópio, corrente do filamento, diâmetro do feixe e escolha correta do passo de varredura da amostra, nos retornam imagens com bons CI e índice de qualidade da imagem (IQ) [12].

1.4.1 Eletrodeposição

A técnica de eletrodeposição é utilizada para obtermos uma fina camada de um material, livre de poros, revestindo o material de interesse. Esse processo é comumente empregado quando o material a ser depositado é caro, evitando assim o desperdício com a deposição de grossas camadas.

O material que será protegido é o catodo, o eletrólito é um sal do material a ser depositado e o anodo é também do material a ser depositado, no caso níquel (Ni).

A eletrodeposição é regida pela Lei de Faraday, mostrada abaixo:

$$m = \frac{E \times I \times t}{F} \quad \text{Eq 3}$$

Onde: m é a massa, E é o equivalente específico da espécie, I é a corrente empregada em Ampéres, t é o tempo de exposição da amostra e F a constante de Faraday.

Sabendo que a massa pode ser substituída pelo produto do volume (V) pela densidade (ρ), V pode ser substituído pelo produto da área exposta à eletrodeposição (A) e à espessura da camada depositada (c), outra equação pode ser escrita, utilizando os parâmetros citados:

$$c = \frac{E \times I \times t}{F \times \rho} \quad \text{Eq 4}$$

Onde:

$$E = \sum \left(\frac{f_i \times a_i}{n_i} \right) \quad \text{Eq 5}$$

A f_i pode ser entendida como a fração em átomos de cada elemento, a_i a massa atômica de cada elemento e n_i o número de elétrons envolvidos no processo de eletrodeposição de cada elemento.

1.5 Permeação do hidrogênio

Os aços de alta resistência mecânica e estruturas soldadas são fortemente influenciados pela fragilização de hidrogênio.

O hidrogênio nos aços pode aparecer de duas maneiras, durante o processo de fabricação do mesmo ou em serviço quando exposto a um ambiente rico em hidrogênio.

O hidrogênio atômico, muito pequeno, se difunde rapidamente dentro da rede cristalina dos aços, mesmo a baixas temperaturas. O ferro está dentro dos metais que incorporam mais facilmente o hidrogênio e o aumento de temperatura. Nesse caso, aumenta-se drasticamente a solubilidade de hidrogênio na malha cristalina, muitas vezes ficando com a concentração de hidrogênio maior do que a de equilíbrio.

1.5.1 Difusividade do hidrogênio

O comportamento da interação entre um íon e um substrato é motivo de muitos estudos até hoje e tem o nome de difusividade.

A difusividade é regida por diversos fatores, como: estrutura cristalina, raio iônico, presença de sítios aprisionadores e energia de ativação [7]. Fick estudou o comportamento da interação entre íons ou átomos e substratos, o que deu origem a primeira Lei de Fick, mostrada abaixo:

$$J = -D \times \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq 6}$$

J expressa o fluxo de difusão, que nada mais é do que a massa que se difunde perpendicularmente a uma seção transversal. D é o coeficiente de difusão (m²/s) e $\frac{\partial C}{\partial x}$ a variação da concentração do átomo difundido ao longo do material, tudo isso para comportamentos estacionários. O sinal negativo evidencia que o fluxo de difusão é contrário à concentração do íon ou átomo no substrato [7].

Na prática, a maioria das situações de difusão ocorre no estado transiente, ou seja, no regime não estacionário, no qual a concentração do átomo ou íon difundido varia com o tempo e o fluxo de difusão passa a se comportar de acordo com a Segunda Lei de Fick.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D \times \partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq 7}$$

Devemos lembrar que no caso da permeação de hidrogênio, sítios de aprisionamento como interface entre precipitado e matriz, interstícios, contornos

de grão, lacunas e microcavidades são de elevada importância, pois causam uma redução da energia total do sistema, logo o hidrogênio tende a ocupar esses locais [13]. Alguns sítios são considerados reversíveis e outros irreversíveis, a grande diferença entre eles é que o aprisionamento nos sítios irreversíveis diminui drasticamente a energia total do sistema, ou seja, é necessária uma grande energia para retirar o hidrogênio de lá, enquanto os reversíveis experimentam uma menor redução na energia total do sistema, quando o hidrogênio está aprisionado no mesmo. Logo, a retirada do hidrogênio dessas posições não é muito difícil [13].

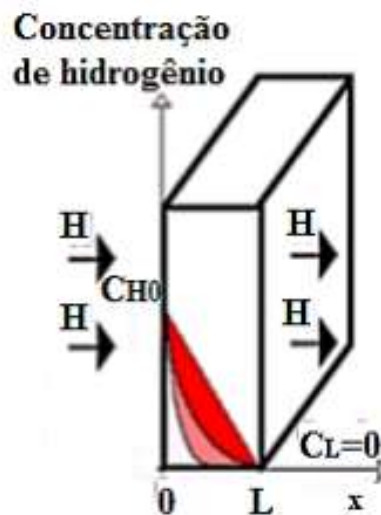


Figura 8 - Esquematização do comportamento da difusão segundo Fick - A linha diagonal reta representa a primeira Lei de Fick (Regime estacionário) e as linhas curvas representam a segunda Lei de Fick (Regime transiente) [4]

1.5.2 Permeação na Célula de Devanathan

A técnica de permeação na célula de Devanathan trata de uma técnica de permeação eletroquímica largamente aplicada em pesquisas e criada por Devanathan e Stachurski. O principal objetivo da técnica é o estudo da absorção, permeação, transporte e dessorção do hidrogênio ao longo do metal analisado.

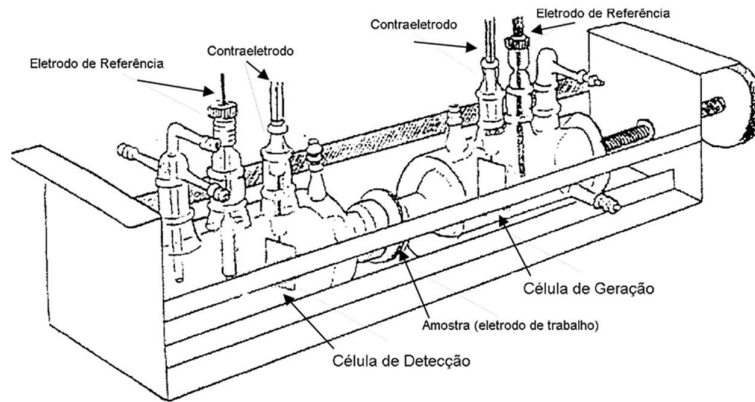


Figura 9 - Esquematização da Célula de Devanathan com as suas principais estruturas

Quando um potencial externo é aplicado ao eletrodo, gera-se um desequilíbrio no sistema produzindo uma corrente. A função do eletrodo de referência, nesse caso, é auxiliar na medição do potencial aplicado no vaso de detecção ou geração e o contra eletrodo serve para medir a corrente entre ele e o eletrodo de trabalho.

É importante salientar que a escolha de parâmetros como espessura da amostra, ao ter uma amostra com espessura não muito menor que o comprimento não pode garantir que o fluxo de hidrogênio seja unidirecional e potencial elétrico. A escolha desses potenciais influencia diretamente na geração e transporte de hidrogênio, podendo saturar a amostra e até nuclear trincas, deve ser feita de maneira correta. Para isso, é utilizada a norma ASTM G148-97 (*Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transpotr in Metals by an Electrochemical Technique*) [3].

A amostra a ser analisada é preparada e colocada entre os dois vasos de vidro, o de geração e o de detecção, sendo adicionados também uma solução eletrolítica de NaOH em ambos os lados e um potencial catódico é aplicado no vaso de geração, enquanto um potencial anódico no vaso de detecção. Assim, o hidrogênio gerado sofre redução no vaso de geração e se direciona ao vaso de detecção, permeando a amostra. Ao chegar no vaso de detecção, após ter passado pela etapa de difusão e não ter ficado retido no material analisado, o hidrogênio experimenta um potencial anódico e sofre oxidação. Com isso é gerada uma corrente que é monitorada até o regime permanente. Nesse

momento, podemos dizer que a amostra foi totalmente permeada. Ao longo de todo o processo de permeação ocorre um desaeramento, que consiste na remoção do oxigênio dos vasos. Para isso, é borbulhado um gás inerte, como por exemplo N_2 , e, com isso, é evitada qualquer reação secundária que afete negativamente os resultados obtidos.

Em toda a etapa de permeação na célula de Devanathan devem ser obedecidas algumas condições de contorno que tornam os resultados mais próximos à realidade. Primeiramente, deve-se facilitar o máximo possível o processo de adsorção de hidrogênio na superfície do corpo de prova. No caso desse trabalho, a amostra foi niquelada na superfície de entrada do hidrogênio, outro papel importante do niquelamento é evitar ruídos na leitura da corrente no vaso de detecção. Outra premissa importante que deve ser obedecida é que a concentração inicial de hidrogênio no vaso de detecção seja 0.

1.5.3 Conceito de coeficiente de difusão efetivo e resultados da permeação em célula de Devanathan

O Coeficiente de difusão efetivo (D_{eff}) é o principal resultado obtido pela permeação de hidrogênio em célula de Devanathan.

Inicialmente, dizia-se que cada material tinha um coeficiente de difusão de hidrogênio fixo (D). Porém, sabe-se que a permeação de hidrogênio é composta de algumas etapas principais, já citadas anteriormente. A etapa de transporte de hidrogênio é impactada pela difusão do hidrogênio e pelos seus sítios aprisionadores. Sabe-se que o processamento termomecânico ao qual o material foi submetido, influencia diretamente nessas duas etapas.

O conceito de coeficiente de difusão efetivo veio para suprir a necessidade de medição do valor real de difusão do hidrogênio em um material. Esse coeficiente é medido experimentalmente e um mesmo material pode obter como resultado experimental mais de um D_{eff} . Tudo vai depender de como esse material foi processado.

A curva típica da análise da permeação em célula de Devanathan está representada abaixo.

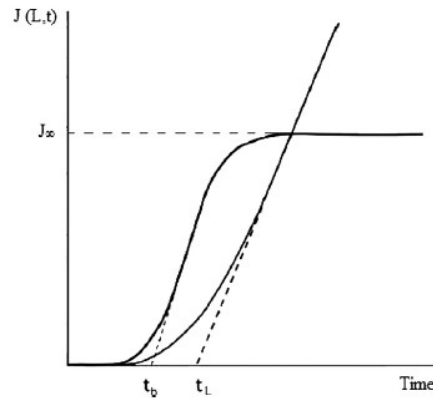


Figura 10 - Curva típica de permeação - evolução da corrente anódica representada pelo fluxo (J) ao longo do tempo [14]

A evolução da corrente anódica medida em função do tempo nos fornece uma curva de aspecto sigmoidal. Utilizando algumas equações que serão mostradas abaixo é possível obtermos o D_{eff} .

O fluxo de corrente, representado no gráfico pelo eixo das ordenadas, é dado pela equação abaixo.

$$J = \frac{I(t)/A}{F} \quad \text{Eq 8}$$

J é o fluxo de corrente, I(t) é a corrente anódica medida ao longo do tempo, A é a área de incidência do hidrogênio reduzido que irá permear a amostra e F a constante de Faraday.

O fluxo de corrente estacionário é dado quando, ao longo do tempo, o fluxo de corrente se mantém constante e é representado por J_{∞} .

Outra variável de extrema importância para análise dos resultados é o t_{lag} . Essa variável é obtida graficamente e nada mais é do que o tempo no qual 63% do fluxo de corrente estacionário é atingido (no gráfico está mostrado como t_L), de acordo com a norma ASTM G148-97 [3]. Reunindo todas essas variáveis é possível estimar o D_{eff} para amostra, segundo a equação a seguir:

$$D_{eff} = \frac{L^2}{6 \times t_{lag}} \quad \text{Eq 1.9}$$

L representa a espessura da amostra e t_{lag} já foi citado acima.

Uma prática comum na análise da célula de Devanathan é a análise gráfica da permeação após o fluxo estacionário ser atingido, isso tudo após interromper a corrente catódica (corrente de geração de hidrogênio). Ao observar a queda da curva de fluxo de corrente em função do tempo é possível verificar o comportamento em relação aos interstícios reversíveis, que tendem a ser desocupados com o tempo e os interstícios irreversíveis, não serão desocupados num curto espaço de tempo.

Uma curva de segunda permeação também é uma prática comum, tendo em vista que todos os interstícios irreversíveis já estão preenchidos, sendo possível observar alterações nos parâmetros medidos graficamente e logo alterações no D_{eff} do material.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo será apresentada a metodologia de trabalho empregada ao longo de toda a pesquisa, bem como os materiais utilizados. Inicialmente, serão mostradas as características do material a serem analisadas, depois toda a escolha de parâmetro e montagem de ensaios até a obtenção de resultados.

2.1 Composição química do aço IF

O aço IF foi submetido à análise de composição química no INT e a sua composição está na tabela abaixo.

Elementos	C	Mn	Al	Si	P	S	N	Ti
%	0,0048	0,156	0,0039	0,01	0,008	0,0042	0,0021	0,055

Figura 11 - Composição química do aço IF utilizada no estudo

2.2 Equalização das amostras analisadas

A amostra de aço IF foi obtida através de um tarugo adquirido, de origem industrial. Com seção quadrada, 4 pequenos tarugos foram usinados, utilizando uma serra manual e uma lixadeira de fita. As suas dimensões finais foram: seção quadrada de 12,7 mm x 12,7 mm e comprimento de 100 mm.

Não era conhecida a origem dos processos termomecânicos ao qual o material foi submetido, logo um recozimento colocou todos os corpos de prova com as mesmas condições iniciais.

O material foi aquecido a 900° C por 30 minutos e depois foi resfriado no forno. No processo de recozimento acontece a formação de uma fina camada de óxido na superfície dos tarugos, logo os mesmos foram submetidos a um lixamento numa lixadeira de fita industrial para a retirada dessa camada.

2.3 Preparação e processamento das amostras e da matriz ECAP para o processo de DPS

Dos 4 tarugos previamente preparados como descrito na seção 1.2, 3 foram processados na matriz ECAP e um serviu de amostra padrão. O processo de preparação de amostra padrão foi diferente, tendo em vista que essa não sofreu processamento na matriz ECAP.

Os 3 tarugos que foram processados na matriz ECAP foram recobertos com uma camada de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) e, em seguida, envolvidos com uma fita de politetrafluoretileno, com a finalidade de reduzir o atrito da amostra com o canal da matriz.

A matriz ECAP foi aberta e teve seu canal interno limpo e lubrificado com dissulfeto de molibdênio para também reduzir o atrito das paredes do canal com os corpos de prova. Além disso, foi aquecida a 375°C , tornando a pressão e a retirada do material do canal de saída mais fácil.

No processamento das amostras, na submetida a 2 passes, foi utilizada uma rota C, ou seja, a amostra foi rotacionada a 180° graus no segundo passe, submetendo-a a uma deformação cisalhante na direção contrária da deformação no primeiro passe. Nas amostras de 4 e 8 passes foi utilizada a rota B_c , ou seja, a amostra foi rotacionada 90° a cada passe que ela era submetida.

Esses processamentos na rota C e rota B_c visaram sempre obter uma amostra submetida a esforços cisalhantes em direções contrárias para que, ao final de todos os passes, tivéssemos o material com o mesmo formato da entrada.

Ao final de todo esse processo foi obtido os 4 corpos de prova para análise: Recozido, 2 passes, 4 passes e 8 passes.

2.4 Preparo de amostras para permeação na Célula de Devanathan

A amostra para ser utilizada na Célula de Devanathan deve ter no mínimo uma espessura dez vezes menor que o seu comprimento, segundo a norma ASTM G148-97 [3], e como temos uma amostra com seção quadrada de 12,7mm

x 12,7mm, foram usinadas placas de 0,7mm de espessura, isso para garantir que a difusão acontecesse uniaxialmente.

É possível selecionar alguns parâmetros de corte na Isomet 1000. Para evitar que o material ficasse encruado e, com isso, evitar alterações nas análises dos corpos de prova, foram utilizadas algumas técnicas: O primeiro parâmetro escolhido foi a rotação, sendo essa 200 RPM. O segundo parâmetro escolhido foi o material do disco de corte, um disco de material cerâmico bem fino. Com isso, obtivemos uma superfície de corte bem limpa, porém, o tempo de corte de cada placa aumentou, chegando a 26 minutos.

O primeiro corte sempre foi feito na região intermediária das amostras, levando em consideração o comprimento. Os cortes posteriores nos forneceram as placas para permeação e foram sempre 3 por amostra. A isomet 1000 possibilita uma precisão exata na hora do corte. A partir de um mostrador digital é possível ter precisão na espessura da amostra, ou seja, somando sempre 0,70 mm à posição anterior mais a espessura do disco de corte, obtiveram-se placas com exatamente 0,70 mm de espessura.

Após a obtenção de todas as placas por corte na Isomet 1000, essas foram lixadas em lixas de #400, #600, #1200 e polidas com pasta de diamantes de 6 μm , 2,5 μm e 1 μm .

A próxima etapa de preparação de amostras é a eletrodeposição da camada de níquel (Ni) em uma superfície das placas cortadas na Isomet 1000. Essa camada de Ni impede que alguns fenômenos ocorram na superfície de saída da amostra a ser permeada, como formação da molécula H_2 , o que acarretaria numa leitura de corrente anódica não representativa da realidade. Abaixo, segue esquematização de uma eletrodeposição.



Figura 12 - Eletrodeposição de Ni sendo feita na amostra de aço IF

Com uma corrente de 47 A, o pólo negativo, ou seja o catodo, é o material que foi revestido, no nosso caso a plaqueta de aço IF, e o polo positivo é conectado a placa de Ni, tudo isso imerso num banho de sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a 280g/L com um pH igual a 4. A corrente escolhida foi dada pelas equações 1.7 e 1.8. O tempo que a plaqueta foi exposta ao Ni no processo de eletrodeposição foi de aproximadamente 21 minutos e a solução sempre foi agitada por um agitador magnético. A conexão da plaqueta de Ni, que foi ligado o pólo negativo, foi feita a partir de um fio de aço soldado e para que não ocorresse a formação da camada de Ni dos dois lados da amostra, um lado foi pintado com esmalte incolor, que foi retirado depois com acetona. A amostra, depois de limpa, está pronta para o ensaio de permeação na célula de Devanathan.



Figura 13 - Amostra de aço IF preparada para ser usada nos ensaios de permeação (A superfície da plaqueta mostrada é a niquelada)

2.5 Permeação de Hidrogênio na Célula de Devanathan

A célula de Devanathan composta dos dois vasos, o de geração e o de detecção, foi preparada de acordo com a norma ASTM G148-97 [3].

O primeiro passo para a montagem do ensaio foi o posicionamento do corpo de prova no suporte que liga os dois vasos. O trabalho maior dessa montagem foi esse encaixe, pois o suporte para o corpo de prova dependia de anéis de vedação e a amostra estava no limite do tamanho para o suporte. A solução de NaOH que foi utilizada não podia passar de um vaso para o outro, caso contrário, a leitura de corrente anódica seria incorreta e, logo, os resultados não seriam verdadeiros.

A preparação da solução 0,1M de NaOH, como foi sugerido na Norma, foi bem simples. De acordo com as fórmulas de molaridade e a massa atômica dos elementos formadores do hidróxido de sódio chega-se a massa de NaOH, 4 gramas, que deveriam ser diluídas em 1 litro de água destilada, formando assim uma solução 0,1M de NaOH. Essa solução foi colocada dentro dos dois vasos, o de detecção e o de geração.

Depois disso, em ambos os lados, o eletrodo de referência, o contra-eletrodo e tubo de bombeamento de nitrogênio foram posicionados e as funções de cada um desses itens citados acima foram explicadas no capítulo de revisão bibliográfica.

No vaso de geração foi aplicado um potencial catódico de -1100 mV para a geração de hidrogênio e redução do mesmo. Já no vaso de detecção foi aplicado um potencial anódico de +300 mV, como manda a norma para que o hidrogênio seja reduzido, gerando uma corrente de detecção e para que ruídos sejam diminuídos na detecção.

O ensaio de permeação na célula de Devanathan acontece sempre aos 24°C, temperatura controlada por uma máquina de banho ultratermostático, até que o fluxo de corrente estacionário seja atingido.

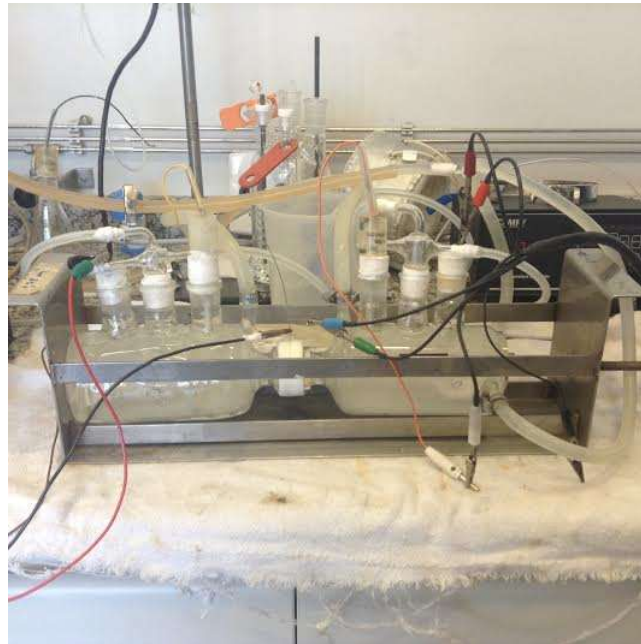


Figura 14 - Célula de Devanathan em funcionamento para a permeação de uma amostra de aço IF

2.6 Preparação de amostra para análise EBSD

As 4 amostras, 3 submetidas a DPS (2 passes, 4 passes e 8 passes) e a amostra recozida, foram submetidas a uma preparação para análise em EBSD.

Inicialmente, as amostras foram lixadas em lixas de #100, #220, #320, #400 e #600 consecutivamente, logo após foram submetidas a banho

ultrassônico durante 5 minutos e depois tiveram sua superfície limpa com acetona.

A próxima etapa foi submeter as amostras a um polimento eletrolítico no qual a amostra era o catodo, o eletrólito era composto por 60 mL de ácido perclórico (HClO_4) e 940 mL de etanol. A voltagem utilizada foi 3,5 V e o tempo de exposição da amostra foi de aproximadamente 25 segundos. Ao final, a limpeza da amostra foi feita com acetona.

Com o polimento eletrolítico foi possível obter uma superfície bastante lisa, o que ajudou na análise das amostras em EBSD.

2.7 Análise por EBSD

Uma amostra de cada vez foi posicionada no interior da câmara do microscópio com o ângulo de 70° e com o vácuo criado nessa câmara, a amostra foi analisada.

Para a amostra recozida, na qual os grãos eram maiores, um passo de varredura de $3\mu\text{m}$ foi suficiente para a análise da textura cristalográfica e desorientação. Já para as amostras submetidas a múltiplos passes na matriz ECAP, o passe teve que ser reduzido para $0,4\mu\text{m}$, o máximo que o EBSD proporciona.

As três principais direções da amostra são: RL – direção de extrusão do material, RN – direção transversal e RT – direção normal.

A face analisada pela microscopia EBSD foi a face normal em relação à direção de deformação que o material foi submetido, como podemos ver na figura abaixo.

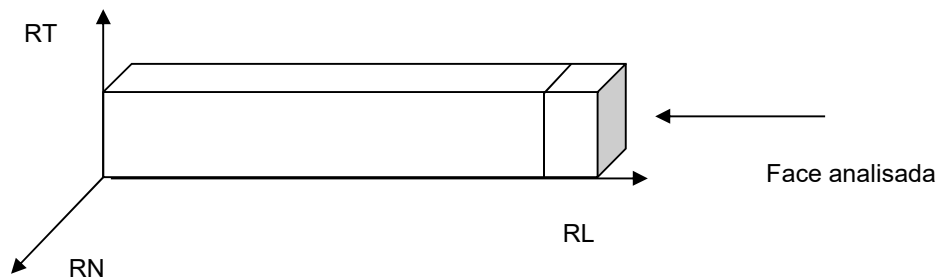


Figura 15 - Esquematização do local de análise por EBSD

O hardware detector utilizado foi o Oxford e o software o HKL-Channel 5, a distância de trabalho (distância entre a amostra e a emissão do feixe de elétrons) foi de 12 mm e o *time per frame* de 100 ms a 150 ms. O Step utilizado para varredura das amostras, por limitações técnicas, foi o menor possível como foi citado anteriormente.

Os resultados da análise de textura e desorientação serão mostrados no próximo capítulo.

2.8 Análise de microdureza Vickers (Hv)

Todas as 4 amostras, recozida, submetida a 2 passes, a 4 passes e a 8 passes foram submetidas a um ensaio de microdureza.

Os tarugos dessas 4 amostras foram cortados na direção transversal à extrusão do corpo de provas e em placas com espessura aproximada de 1 cm e tiveram suas superfícies lixadas em lixas de #220, #320, #400, #600 e #1200.

As amostras foram submetidas a um medidor de dureza digital e com carga de 100 gramas. Os resultados serão mostrados no próximo capítulo.

3 RESULTADOS

Todos os resultados obtidos dessas diversas análises, tanto de permeação de hidrogênio na Célula de Devanathan, análise de microscopia EBSD e microdureza Vickers (Hv) serão apresentados nesse capítulo e, posteriormente, serão discutidos no próximo capítulo.

3.1 Resultados de microdureza Vickers (Hv)

Foram feitas análises de microdureza para 4 amostras (1 recozida, 1 submetida a 2 passes, 1 submetida a 4 passes e 1 submetida a 8 passes) e para cada uma delas foram medidos 6 pontos de durezas.

A média, o desvio padrão e todos os resultados foram compilados numa tabela e num gráfico e serão apresentados abaixo.

Pontos	Amostras			
	Recozida	2 passes	4 passes	8 passes
1	72,4	184,5	195,7	211,4
2	78,8	187,2	196,8	210,3
3	74,2	182,4	199,5	220,8
4	77,1	186,5	195,4	209,4
5	74,4	190,8	195,8	206,6
6	73,6	190,1	205,6	215,7
Média	75,1	186,9	198,1	212,4
Desvio Padrão	2,4	3,2	4,0	5,1

Figura 16 - Tabela de microdureza Vickers (Hv) por amostra

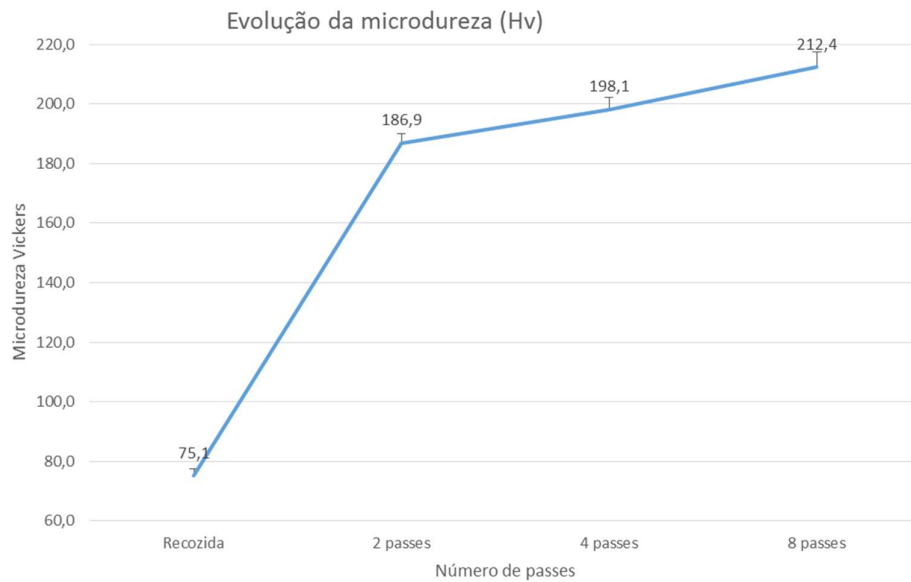


Figura 17 - Evolução da microdureza ao longo do aumento de número de passes na matriz ECAP

3.2 Análise de textura EBSD

Todas as amostras foram submetidas aos mesmos processos de análise. A primeira amostra analisada, de onde obtivemos uma análise qualitativa do tamanho de grão da amostra, será mostrada na figura a seguir.

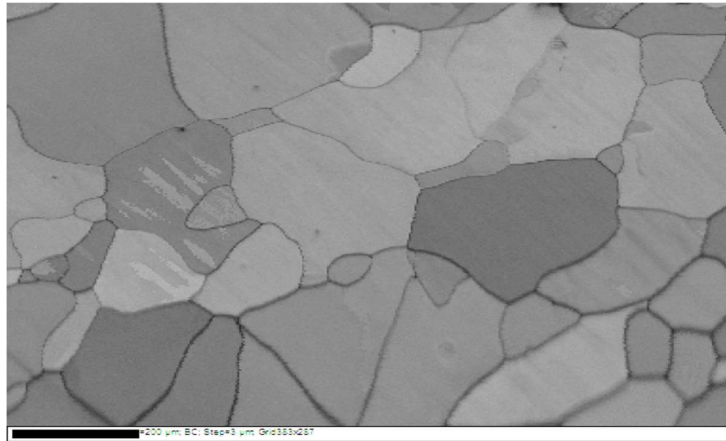


Figura 18 - Análise do tamanho de grão no EBSD – amostra recozida

O local da amostra de onde foi proveniente a imagem acima se encontra no meio da face normal em relação a direção de deformação que o material foi submetido, evitando assim, evidenciar qualquer efeito relativo ao atrito da amostra nas paredes dos canais da matriz.

A análise de textura também foi objeto de pesquisa no EBSD e o resultado dessa análise para todas as amostras será mostrado na figura 24.

3.3 Análise de desorientação EBSD

A seguir será apresentada a distribuição dos contornos de grão em cada faixa de ângulos de desorientação para as 4 amostras. Esses resultados também foram provenientes da análise por EBSD e serão mostrados na figura 25.

3.4 Análise dos coeficientes de difusão efetivos (D_{eff})

3.4.1 Curva de permeação

Todas as curvas características de permeação em célula de Devanathan foram obtidas e usadas para o cálculo do D_{eff} , porém só as da amostra recozida serão mostradas aqui como efeito informativo somente, pois todas as curvas tiveram o formato esperado, como estudado na norma ASTM G148-97 [3].

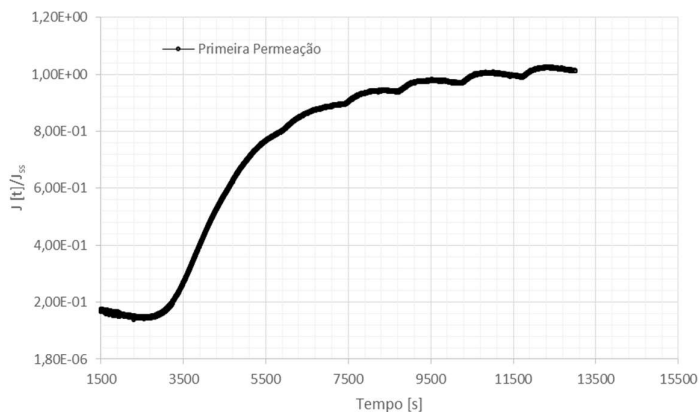


Figura 19 - Curva da primeira permeação normalizada – amostra recozida

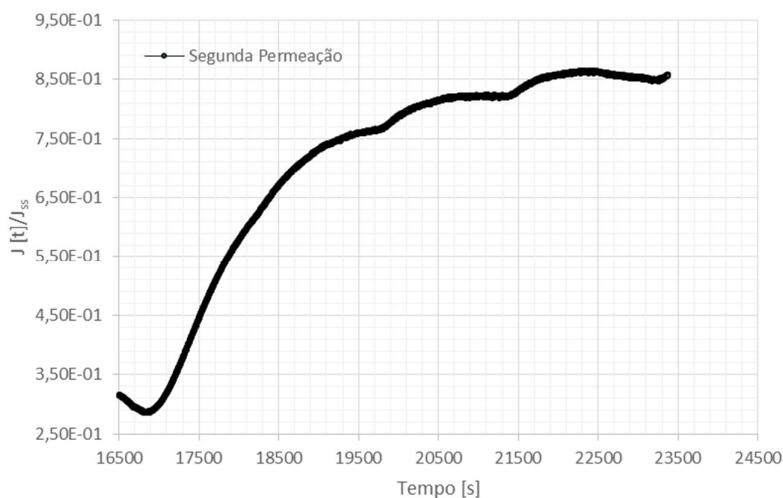


Figura 20 - Curva da segunda permeação normalizada – amostra recozida

Os coeficientes de difusão efetivos calculados para a primeira e segunda permeação de cada amostra estão listados a seguir na forma de tabela e gráfico.

Coefficiente de Difusão efetivo (Deff)	Amostra recozida	Amostra 2 passes	Amostra 4 passes	Amostra 8 Passes
Primeira permeação (cm ² /s)	1,463E-07	3,44E-06	4,54E-07	6,52E-06
Segunda Permeação (cm ² /s)	5,889E-07	1,10E-05	4,29E-07	6,41E-06

Figura 21 - Tabela de resultados do coeficiente de difusão efetivos

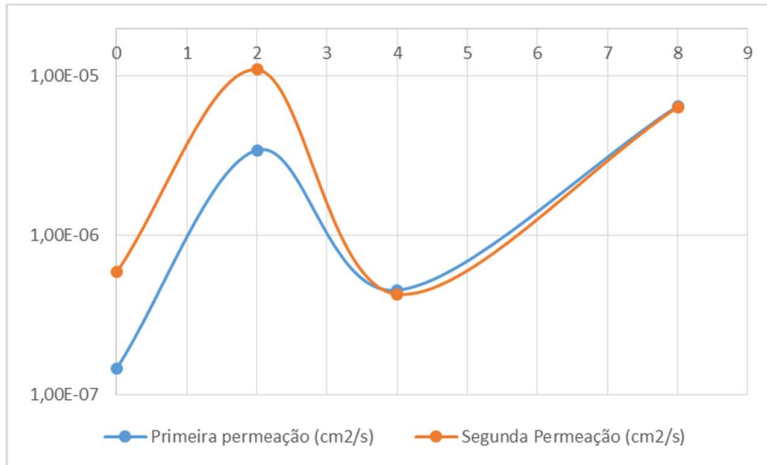


Figura 22 - Gráfico de distribuição dos coeficientes de difusão efetivos

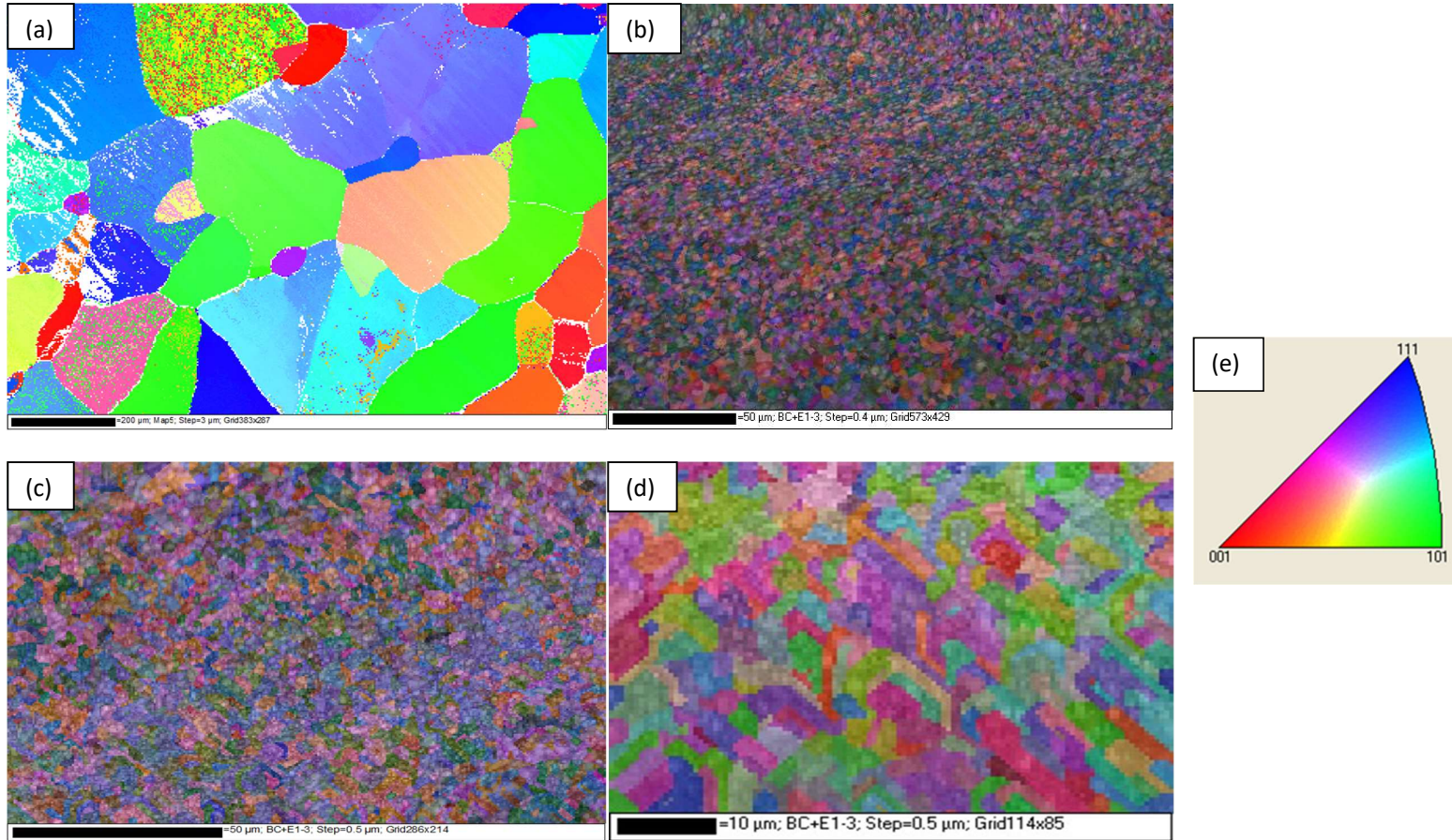


Figura 23 - Mapa de orientação; (a) Recozida, (b) Submetida a 2 passas, (c) Submetida a 4 passas, (d) Submetida a 8 passas e (e) triângulo esfereográfico

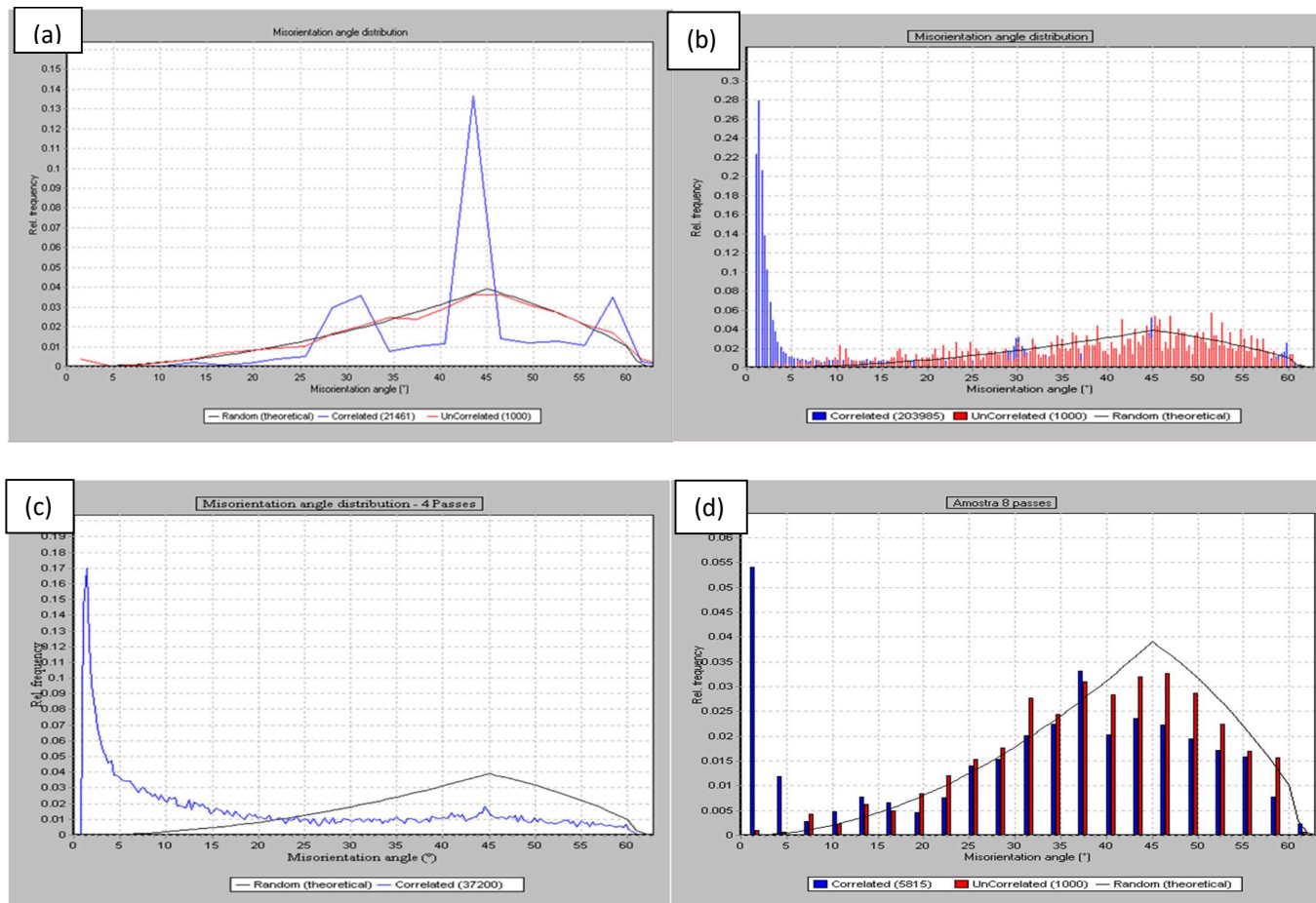


Figura 24 - Análise da desorientação para todas amostras; (a) Recozida, (b) Submetida a 2 passes, (c) Submetida a 4 passes, (d) Submetida a 8 passes

4 DISCUSSÃO

Ao comparar todos os resultados obtidos nesse trabalho sejam eles por microscopia de elétrons retroespalhados (EBSD), microdureza Vickers e permeação de hidrogênio em célula de Devanathan, é possível perceber que o processo de deformação plástica severa (DPS) ao qual o material foi submetido influenciou diretamente nos resultados dessas análises.

Inicialmente, podemos analisar os resultados de microdureza vickers obtidos para as 4 amostras de aço IF dispostos em um gráfico (Figura 18).

É possível observar que houve um aumento de dureza considerável da amostra recozida para a amostra submetida a 2 passes, aproximadamente 248,20%. Esse comportamento é explicado pelo refino da estrutura granular formada após os primeiros passes no ECAP, aumento da quantidade de discordâncias e área de contornos de grão [8]. Foi possível observar também que esse mesmo ganho não se repetiu com o aumento para 4 e 8 passes, aumentos de 1,05% e 1,07%, respectivamente, ou seja, um processo de recuperação dinâmica ocorreu no aço IF, porém, devido a sua baixa energia de falha de empilhamento (EFE), o processo de recuperação dinâmica não foi tão efetivo quanto em outros materiais de alta EFE. Isso explica o ganho de dureza em menores proporções do aumento de passes de 2 para 4 e de 4 para 8, em relação à amostra recozida para 2 passes.

Os resultados encontrados nesse trabalho são condizentes com os resultados encontrados por Kim et al (2005) [5]. Kim mostrou que há um maior ganho de dureza nos aços IF no primeiro passe na matriz ECAP e, após isso, o ganho de dureza é reduzido. Kim et al mostrou também que a dureza não é afetada para um mesmo material processado em rotas de entrada diferentes na matriz.

Ao analisar a **Error! Reference source not found.** foi possível verificar uma redução do tamanho dos cristais das amostradas processadas em relação à amostra recozida, o que sinaliza uma nova estrutura granular formada.

A **Error! Reference source not found.** mostra a evolução da desorientação para todas as amostradas (Recozida, 2 passes, 4 passes e 8 passes). Na amostra recozida foi possível observar uma maioria de contornos de alto ângulo. Nas amostras de 2 passes foi visível uma maioria de contornos

de grão de baixo ângulo (ângulo inferior a 15°), esse comportamento da amostra de 2 passes, a que tem maior fração de contornos de grão de baixo ângulo, é característico de um material em que acabou de ocorrer o surgimento de células de discordância de tamanho muito menor. Com dois passes na matriz ECAP o material é submetido a grande deformação e discordâncias são formadas. Essas discordâncias passam a se rearranjar num formato celular e, muitas vezes, se cancelam, dando origem a subgrãos com desorientação diferente dos grãos da amostra recozida.

Ao analisar a amostra de 4 passes foi possível observar que os picos de contornos de alto ângulo que apareciam na amostra submetido a 2 passes desapareceram. Esse comportamento não é esperado, já que é sabido pela literatura que, com o aumento de passes aos quais o material foi submetido, aumentam também a fração de contornos de alto ângulo [15].

Na amostra de 8 passes, o material foi submetido às maiores deformações. Discordâncias foram geradas, essas passam a se direcionar às paredes das células de discordância, mas dessa vez há um cancelamento mais lento de discordâncias, pois os aços apresentam uma baixa energia de falha de empilhamento, o que dificulta o processo de recuperação dinâmica. Esse processo daria origem a novos grãos, mas isso não ocorre plenamente nos aços IF. Nesse caso, foi visto um aumento na desorientação dos contornos de grãos das amostras submetidas a um maior número de passes, o que mostra que algumas das novas discordâncias criadas são absorvidas pelas paredes das células de discordância, dando origem a contornos de alto ângulo.

Os resultados da permeação de hidrogênio foram dispostos num gráfico de coeficiente de difusão por número de passes mostrado na figura 26, para melhor análise.

Foram marcadas 3 principais regiões no gráfico de evolução dos coeficientes de difusão efetivo. Existe um conceito bastante estudado chamado de *hydrogen trapping* que nada mais é do que o estudo dos sítios preferenciais para aprisionamento do hidrogênio no material.

Yoji Mine et al (2010) [15] e Sauvage et al (2012) [16] mostram nos seus estudos que o aprisionamento de hidrogênio é estreitamente relacionado com os defeitos de rede (discordâncias, vacâncias), precipitados dispersos na matriz e contornos de grão. Sendo assim, os contornos não são só uma estrutura que

provém ganho de dureza ao material, mas também são estruturas aprisionadora de hidrogênio.

Os mesmos autores mostram também que as estruturas mais facilitadoras ao transporte de hidrogênio são em ordem decrescente: Contornos de grão de alto ângulo, contornos de grão de baixo ângulo e discordâncias.

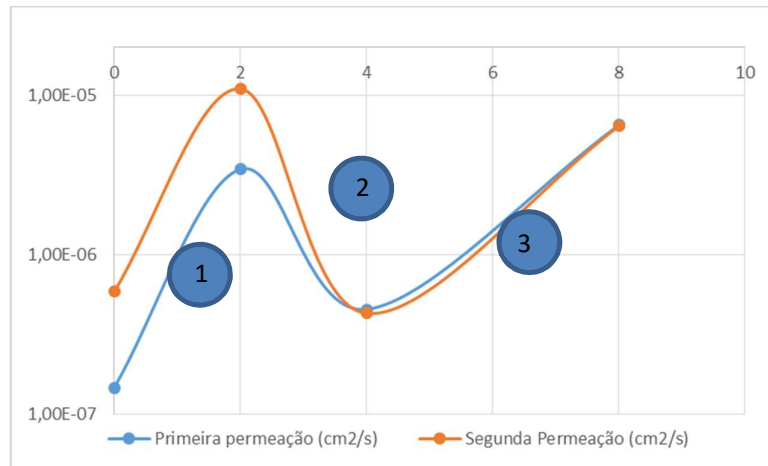


Figura 25 - Evolução dos coeficientes de D_{eff} para as amostras recozidas, submetidas a 2, 4 e 8 passes.

Na região 1 é observada a evolução do coeficiente de difusão efetivo da amostra recozida para a amostra submetida a 2 passes. Foi observado um aumento no coeficiente de difusão efetivo e uma grande diferença entre os coeficientes de primeira e de segunda permeação. Na amostra recozida, os contornos de grão, que em sua maioria eram de alto ângulo, com característica menos facilitadora ao transporte de hidrogênio, como mostrado por Yoji Mine et al (2010) [15] e Sauvage et al (2012) [16], evoluem para uma estrutura de grande área de contornos de baixo ângulo, após dois passes, que apesar de ser aprisionador, em níveis mais baixos que a estrutura de alto ângulo, é também um maior facilitador ao transporte de hidrogênio, quando comparado com a estrutura de alto ângulo. A grande densidade de discordâncias presente após os dois passes explica a grande diferença entre os coeficientes de difusão efetivos para primeira e para segunda permeação, já que discordâncias também são forte aprisionadores [17].

A análise da região 2 é a mais complexa. Nessa região é visível uma redução no coeficiente de difusão efetivo e um emparelhamento dos coeficientes de primeira e segunda permeação.

Na região 2 ocorre o início da recuperação dinâmica, reduzindo a densidade de discordâncias. Porém, devido às limitações no EBSD usado para análise dessas amostras, não foi possível medir essa mudança no comportamento dos contornos de grão. Como citado anteriormente, há fortes indícios de que a análise dessa amostra precisa ser refeita. A redução da quantidade de discordâncias na rede explica a redução na diferença dos coeficientes de primeira e segunda permeação, já que as discordâncias são fortes aprisionadoras, ou seja, acentuariam a diferença. A redução na densidade de discordâncias também explica a redução no coeficiente de difusão efetivo (além de aprisionador é facilitador ao transporte de hidrogênio).

Por último, temos o maior resultado de coeficiente de difusão efetivo de primeira permeação para a amostra submetida a 8 passes, na região 3, onde é visto um ganho no coeficiente de difusão efetivo e o emparelhamento entre coeficiente de primeira e segunda permeação permanece. Esse comportamento é explicado pela recuperação dinâmica, na qual ocorre grande fração de contornos de grão de alto ângulo, sendo mais efetivos no transporte de hidrogênio [16] do que as discordâncias remanescentes no material, sendo efetivas no aprisionamento de hidrogênio.

5 CONCLUSÕES

As conclusões desse trabalho estão listadas abaixo:

- i. A partir da medida de dureza é possível verificar a ocorrência do fenômeno de recuperação dinâmica nos aços IF;
- ii. Com o aumento de deformação percebe-se a formação de uma estrutura celular de dimensão bastante reduzida;
- iii. O aumento da deformação ocasiona uma maior fração relativa dos contornos de grão de alto ângulo, como previsto na literatura. [15, 16];
- iv. Inicialmente, o aumento da deformação causa um ganho no coeficiente de difusão efetivo causado pelo aumento de discordâncias;
- v. Para maiores deformações, o aumento do coeficiente de difusão está relacionado ao aumento de contornos de alto ângulo;

REFERÊNCIAS

1. O. SARAY; G. PURCEK; I. KARAMAN; T. NEINDORF; H. J. MAIER. Equal-channel angular sheet extrusion of interstitial-free (IF) steel: Microstructural evolution and mechanical properties. **Material science & engineering**, v. 528, p. 6573-6583, Ago 2011.
2. D. V. GUNDEROV; A. V. POLYAKOV; I. P. SEMENOVA; G. I. RAAB; A. A. CHURAKOV; E. I. GIMALTIDNOVA; I. SSABIROV; J. SEGURADO; V. D. STIDKOV; I. V. ALEXANDROV; N. A. ENIKKEEV; R. Z. VALIEV. Evolution of microstructure, macrotexture and mechanical properties of commercially pure Ti during ECAP-conform processing drawing. **Material science & engineering**, v. 562, p. 128-136, Fev 2013.
3. ASTM G148-97: Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique, 2003
4. MITSUSHITA, Juliana Midori. **Permeação de hidrogênio em aço ultrabaixo carbono**: Influências da fração recristalizada e do acabamento superficial. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2012. p. 33
5. HYOUNG SEOP KIM, WON SUN RYU, MILOS JANECEK, SEUNG CHUL BAIK, YURI ESTRIN. Effect of Equal Channel Angular Pressing on Microstructure and Mechanical Properties of IF Steel. **Advanced Engineering Materials**, v. 7, n. 1-2, Fev 2005
6. SVOBODA, J.; MORI, G.; PRETHALER, A.; FISCHER, F. D. Determination of trapping parameters and the chemical diffusion coefficient from hydrogen permeation experiments. **Corrosion Science**, Local, v. 82, p. 93-100, Dez 2014.
7. FUKAI, Y. **The metal-hydrogen system**. 2. ed. Berlim: Springer, 1993.
8. VALIEV, R. Z.; ISLAMGALIEV, R. K.; ALEXANDROV, I. V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. **Progress in Material Science**, Local, v. 45, p. 103-189, 2000.
9. VALIEV, R. Z., LANGDON, T. G. Developments in the use of ECAP processing for grain refinement. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 13, n. 1, pp. 15-26, Ago. 2006.
10. SHIN, DONG HYUK, BYUNG CHEOL KIM, YOMG-SEOG KIM, and KYUNG-TAE PARK. Microstructural evolution in a commercial low carbon steel by equal channel angular pressing. **Acta materialia** 48, n. 9, p. 2247-2255, Maio 2000.
11. CHANG, C. P.; SUN, P. L., KAO, P. W. Deformation induced grain boundaries in commercially pure aluminium. **Acta Materialia**, v. 48, n. 13, p. 3377-3385, Ago 2000.

12. ZHOU, W.; WANG, Z. L. **Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications**. 14. ed. Local: Hardcover, 2007.
13. FISCHER, F. D.; MORI, G.; SVOBODA, J. Modelling the influence of trapping on hydrogen permeation in metals. **Corrosion Science**, v. 76, p. 382-389, Nov 2013.
14. ARAÚJO, D.F.; VILAR, E.O.; CARRASCO, J. PALMA. A critical review of mathematical models used to determine the density of hydrogen trapping sites in steels and alloys. **International Journal of hydrogen energy**, v 39, p. 12194-12200, Ago 2014
15. MINE, Yoji; TSUMAGARI, Takayuki; HORITA, Zenji. Hydrogen trapping on lattice defects produced by high-pressure torsion in Fe–0.01 mass% C alloy". **Scripta materialia**, v. 63, p. 552-555, Set 2010.
16. SAUVAGE, X.; WILDE, G.; DIVINSKI, S.V.; HORITA, Z.; VALIEV, R. Z. Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena. **Materials Science and Engineering**, A540, pg 1-12, Mar 2012.
17. HUANG, Yanliang; NAKAJIMA, Akira; NISHIKATA, Atsushi; TSURU, Tooru. Effect of Mechanical Deformation on Permeation of Hydrogen in Iron. **ISIJ International**, v. 43, p. 548-554, 2003.
18. GUZELA, Laércio Rosignoli, **Influência da deformação plástica severa no endurecimento de ligas Al-Mg-Si**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.