

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS/FÍSICA

RAFAEL FILLUS CHUPROSKI

PROPRIEDADES DA AUSTENITA EXPANDIDA POR HIDROGÊNIO E SUA
INTERAÇÃO COM A FASE γ_N EM UMA LIGA Fe-Cr-Ni

PONTA GROSSA
2023

RAFAEL FILLUS CHUPROSKI

PROPRIEDADES DA AUSTENITA EXPANDIDA POR HIDROGÊNIO E SUA
INTERAÇÃO COM A FASE γ_N EM UMA LIGA Fe-Cr-Ni

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências, área de concentração em Física, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza
Coorientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena

PONTA GROSSA
2023

C559 Chuproski, Rafael Fillus
Propriedades da austenita expandida por hidrogênio e sua interação com a fase γ_N em uma liga Fe-Cr-Ni / Rafael Fillus Chuproski. Ponta Grossa, 2023.
91 f.

Tese (Doutorado em Ciências - Área de Concentração: Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza.
Coorientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena.

1. Implantação iônica assistida - plasma. 2. Plasticidade. 3. Transformação martensítica. 4. Difração - raios x. 5. Difusividade anisotrópica. I. Souza, Gelson Biscaia de. II. Serbena, Francisco Carlos. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Física. IV.T.

CDD: 530.1

TERMO DE APROVAÇÃO

RAFAEL FILLUS CHUPROSKI


PROPRIEDADES DA AUSTENITA EXPANDIDA POR
HIDROGÊNIO E SUA INTERAÇÃO COM A FASE γ_N EM UMA LIGA
Fe-Cr-Ni

Tese aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências, no Programa de Pós-Graduação em Ciências, Área de Concentração Física, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador


Prof. Dr. Gelson Biscala de Souza –UEPG/PR


Prof. Dr. Anderson Geraldo Marenda Pukasiewicz– UTFPR-PG


Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho –UEPG/PR


Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepiensi – UTFPR-Curitiba


Prof. Dr. Paulo Cesar Borges – UTFPR-Curitiba

Ponta Grossa, 29 de setembro de 2023

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza, pelas ideias, discussões, esforço, paciência e dedicação na orientação durante o doutorado.

Ao prof. Dr. Francisco Carlos Serbena, pela coorientação, ideias e discussões realizadas durante o doutorado.

Ao prof. Dr. Carlos Mauricio Lepienski, pela ajuda e realização dos ensaios de microabrasão no laboratório de propriedades nanomecânicas da UFPR.

Ao prof. Dr. Anderson Geraldo Marena Pukasiewicz, pela utilização do interferômetro ótico da UTFPR - PG.

Ao Gabriel Ossovisck, pela ajuda nas hidrogenações durante sua Iniciação Científica.

À minha mãe, Rosemeri, e ao meu pai, Afonso, que sempre me apoiaram e me ajudaram ao longo de toda a minha vida.

Aos colegas de laboratório pela ajuda e companheirismo.

Aos muitos e muitos amigos criados por todo meu trajeto pela UEPG.

Ao C-LABMU pelas diversas análises.

À CAPES pela bolsa de doutorado.

RESUMO

A permeação de hidrogênio produz efeitos diversos nos metais. Um desses efeitos é a retenção intersticial durante a carga catódica, que é de breve duração e, geralmente, é negligenciada nos estudos sobre fragilização por hidrogênio. Avaliou-se esse fenômeno por ensaios estruturais e mecânicos *in situ* em um aço inoxidável superaustenítico (AISA), à luz de teorias recentes sobre a difusão e retenção de elementos intersticiais em ligas Fe-Cr-Ni. O fluxo de hidrogênio do eletrólito através da superfície do AISA produz uma saturação dos interstícios da estrutura cúbica de face centrada (CFC), formando uma fase expandida por hidrogênio. Essa fase demonstra semelhanças com a fase austenita expandida por nitrogênio, γ_N . A expansão da rede apresenta dois estágios, alta (γ_H) e baixa expansão (γ_e). O caráter metaestável da estrutura fica evidente pelo seu rápido decaimento, $\gamma_H \rightarrow \gamma_e \rightarrow \gamma$, que se completa no período de aproximadamente um dia. A camada com a fase expandida apresenta dureza duas vezes maior e módulo de elasticidade 17% superior ao do substrato. Com o decaimento da fase γ_H , essas propriedades retornam aos níveis da liga não modificada. A hidrogenação afeta a resposta elastoplástica da superfície. Sob taxas de deformação elevadas, o aumento da plasticidade localizada por ação do hidrogênio, descrito pelo mecanismo HELP, é superado pelo endurecimento por solução sólida. Por outro lado, a fragilização por hidrogênio domina a interação plástica da superfície quando as taxas de deformação são baixas. Avaliou-se, também, a inibição do fluxo de hidrogênio através de uma camada nitretada composta pela fase γ_N , submetida às mesmas condições anteriores de carga catódica. A superfície modificada inibe parcialmente a entrada de íons, devido à presença de um gradiente de potencial químico contrário ao seu fluxo, que resultam em expansão de rede menor do que a observada no material base. A dureza da camada nitretada, superior à do substrato (6,5 GPa e 2,5 GPa, respectivamente), aumenta mais após a carga catódica, chegando a ~10 GPa. Com a desidrogenação, os valores retornam aos níveis anteriores à hidrogenação. A hidrogenação altera a resposta elastoplástica da camada nitretada, a qual passa a apresentar características frágeis. O mecanismo que leva ao desprendimento parcial de regiões da camada se deve ao efeito competitivo entre tensões residuais compressivas, impostas pela γ_N , e trativas na interface γ_N/γ . Nesta última, forma-se o hidrogênio molecular H_2 , que irrompe através da camada nitretada γ_N , seletivamente por direções cristalográficas favoráveis à difusão e acúmulo de hidrogênio. Conclui-se que a fase expandida γ_H pode ser satisfatoriamente entendida pelos mecanismos de difusão e aprisionamento intersticiais na rede CFC, considerando-se sua característica altamente metaestável.

Palavras-chave: implantação iônica assistida por plasma; plasticidade; transformação martensítica; difração de raios X; nanoindentação; difusividade anisotrópica.

ABSTRACT

The permeation of hydrogen produces varied effects in metals. One of these effects is the interstitial retention during cathodic charging, which is of brief duration and is, generally, neglected in studies on hydrogen embrittlement. This phenomenon was evaluated through *in situ* structural and mechanical analysis on a superaustenitic stainless steel (SASS), in the light of recent advances in the understanding of diffusion and retention of interstitial elements in Fe-Cr-Ni alloys. The hydrogen flux from the electrolyte through the SASS surface saturates interstices of the face-centered cubic (FCC) structure, leading to the formation of a hydrogen-expanded phase. This phase exhibits similarities to the nitrogen-expanded austenite phase, γ_N . The expansion of the lattice shows two distinct domains, high (γ_H) and low expansion (γ_e). The metastable nature of the structure becomes evident through its rapid decay, $\gamma_H \rightarrow \gamma_e \rightarrow \gamma$, which is completed in approximately one day. The layer with the expanded phase exhibits hardness twice as high and elastic modulus 17% higher than those of the substrate. These properties return to the levels of the unmodified substrate after the γ_H phase decay. The hydrogenation affects the elastoplastic response of the surface. At high strain rates, the increase of localized plasticity due to hydrogen, described by the HELP mechanism, is overcome by solid solution strengthening. On the other hand, hydrogen embrittlement dominates the surface plastic interaction at low strain rates. The inhibition of hydrogen flux through a nitrided layer composed of the γ_N phase was also evaluated under the same cathodic charging conditions. The modified surface partially inhibits the permeation of ions due to the presence of an opposing chemical potential gradient, resulting in a smaller lattice expansion than that observed in the base material. The hardness of the nitrided layer, higher than that of the substrate (6.5 GPa vs. 2.5 GPa), increases further after cathodic charging, reaching up to 10 GPa. Upon hydrogen outgassing, the values return to pre-hydrogenation levels. Hydrogenation alters the elastoplastic response of the nitrided layer, which shifts to a brittle character. The mechanism leading to the partial detachment of regions of the layer is due to the competitive effect between compressive residual stresses imposed by γ_N and tensile stresses at the γ_N/γ interface. In the latter, molecular hydrogen H_2 is formed, which erupts selectively through the γ_N nitrided layer along crystallographic directions favorable to the diffusion and accumulation of hydrogen. In conclusion, the expanded phase γ_H can be properly understood through the interstitial diffusion and trapping mechanisms in the FCC lattice, considering its highly metastable nature.

Keywords: plasma-based ion implantation; plasticity; martensitic transformation; X-ray diffraction; nanoindentation; anisotropic diffusion.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 - Diferentes sítios de aprisionamento de hidrogênio em aços. (a) interstícios, (b) e (c) subsuperfície, (d) contornos de grão, (e) discordâncias e (f) vacâncias..... 19
- Figura 2.2 - Perfil de nitrogênio de uma superfície AISI nitretada por PIII. 21
- Figura 2.3 - Energia livre de Gibbs (ΔG), no eixo vertical, para a mistura de dois componentes A e B. As situações apresentadas são para duas temperaturas diferentes. 23
- Figura 2.4 - Representação da estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), com um átomo em cada vértice e um em cada face. As figuras destacam os planos cristalográficos (111) e (100) e os átomos contidos no plan..... 25
- Figura 3.1 - Desenho esquemático da célula de hidrogenação utilizada. A amostra é o cátodo, ligada no terminal negativo da fonte, e o eletrodo de platina positivo é o ânodo. Os íons positivos de hidrogênio liberados pela solução de $H_2SO_4 + As_2O_3$ chegam à superfície do material, são absorvidos ou recombina-se em H_2 gasoso e se desprende da superfície. 28
- Figura 4.1 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV) das superfícies (a) apenas polida e (b) após a carga catódica de hidrogênio de 4 horas, obtidas 30 dias após os experimentos de hidrogenação. (c) maior ampliação das trincas em (b). 34
- Figura 4.2 - Difractogramas de raios X após carregamento catódico de H. austenita - γ (111) e (200), martensita α' (ver texto para detalhes), expansão de segunda ordem, γ_H , e expansão de primeira ordem, γ_e . As posições angulares esperadas para hidretos de ferro, níquel e cromo são indicadas para fins de comparação. 35

Figura 4.3 - Espessuras das camadas calculadas a partir das intensidades integradas do DRX do pico (111) durante a desidrogenação. Destaca-se a evolução da espessura da camada logo após a carga de H.	39
Figura 4.4 - Deformação ϵ , calculada através de deconvoluções de difrações de raios X, da Figura 4.2, em função do tempo de desidrogenação. As linhas retas são um guia para os olhos, mostrando diferentes inclinações em diferentes fases de desidrogenação. A seta mostra o ponto de inversão de deformação entre planos cristalográficos (~250 min).....	42
Figura 4.5 - Dureza em função do tempo de desidrogenação, obtida pelo método Oliver-Pharr.	43
Figura 4.6 - a) Curva carga versus deslocamento obtida durante um ensaio de indentação e gráfico força versus tempo. As fases de carga, fluência e descarga do ensaio são mostradas. (b) Módulo da média de variação da profundidade durante a fluência em função do tempo de desidrogenação, calculado a partir das curvas carga versus deslocamento.	44
Figura 4.7 - Módulo de elasticidade em função do tempo de desidrogenação, obtido pelo método de Oliver-Pharr.	47

Figura 5.1 - (a) Difratoformas de raios X da superfície nitretada, obtidos antes (N) e após o carregamento catódico de hidrogênio. Os gráficos b), c), e d) mostram comparações entre a superfície apenas hidrogenada (H), apresentada no Capítulo 3, e a superfície nitretada e hidrogenada (H – N). (b) logo após a hidrogenação (H - 0min) (H - N - 0min). (c) A superfície nitretada com carga máxima de hidrogênio (H - N - 0min) apresenta expansão de rede equivalente à condição apenas hidrogenada, mas após 90 minutos de desidrogenação (H - 90min). (d) Comparação entre as duas superfícies em 300 minutos após a carga catódica. (e) Por fim, uma análise da área integrada do pico γ N (111) dos difratogramas da superfície antes da hidrogenação, apenas nitretada, (N) e durante a desidrogenação (N-H). austenita – γ (111) e γ (200), martensita α' , austenita expandida por nitrogênio - γ N (111) e γ N (200), austenita expandida por hidrogênio - γ H (111) e γ H (200).
 55

Figura 5.2 - Imagens de microscopia ótica das superfícies sem tratamento (REF), após (muitos dias) da carga catódica de hidrogênio (H), apenas nitretada (N) e nitretada hidrogenada (N - H), (muitos dias após a hidrogenação)..... 61

Figura 5.3 - Micrografia de FEG-MEV das superfícies (a) apenas hidrogenada (H) e (b) nitretada hidrogenada (N – H), obtida várias semanas após a carga catódica. Destaca-se a alguns dos defeitos causados após a carga catódica nas superfícies. 62

Figura 5.4 - Perfilometria ótica de uma região com defeitos na mesma superfície observada na Figura 5.3.). Topografia da superfície (acima) com defeitos e perfil de profundidade (abaixo) da região destacada. 63

Figura 5.5 - Dureza em função do tempo de desidrogenação. 64

Figura 5.6 - Módulo de elasticidade em função do tempo de desidrogenação. ... 65

- Figura 5.7 - Perfil de profundidade versus distância lateral, após dois, cinco e oito ciclos, realizada com ponta cônica de diamante e carga de 200 mN, nas superfícies apenas nitretada (N) e nitretada e hidrogenada (N – H). 67
- Figura 5.8 - Micrografias MEV-FEG de elétrons secundários das trilhas resultantes após os testes de nanotribologia com ponta cônica de diamante e carga de 200 mN da superfície apenas nitretada (N). No detalhe, regiões 1, 2, 3 com maior ampliação. 68
- Figura 5.9 - Micrografias MEV-FEG de elétrons secundários das trilhas resultantes após os testes de nanotribologia com ponta cônica de diamante e carga de 200 mN da superfície nitretada e hidrogenada (N – H), realizado muitos dias após a carga catódica. No detalhe, regiões 1, 2, 3 com maior ampliação. 69

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	12
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1 INTERAÇÃO HIDROGÊNIO-METAL	16
2.1.1 Mecanismos de fragilização por hidrogênio	19
2.2 NITRETAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	20
2.3. RETENÇÃO E DIFUSIVIDADE DE SOLUTOS INTERSTICIAIS	22
CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
3.1 HIDROGENAÇÃO	27
3.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	27
3.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	29
3.4 IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (PIII)	29
3.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	30
CAPÍTULO 4 – ANÁLISE ESTRUTURAL E MECÂNICA <i>IN SITU</i> DA AUSTENITA EXPANDIDA POR HIDROGÊNIO	31
4.1 INTRODUÇÃO	31
4.2 RESULTADOS	33
4.2.1 Morfologia e estrutura	33
4.2.2 Comportamento mecânico	43
4.2.3 Observações gerais	49
4.3 CONCLUSÕES	50
CAPÍTULO 5 – EFEITOS DE UMA CAMADA DE AUSTENITA EXPANDIDA POR NITROGÊNIO NA ABSORÇÃO E PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO	52
5.1 INTRODUÇÃO	52
5.2 RESULTADOS	54
5.2.1 Estrutura	54

5.2.2	Microestrutura e superfície	60
5.2.3	Comportamento mecânico	64
5.2.4	Comportamento tribológico	67
5.3	DISCUSSÃO	71
5.4	CONCLUSÕES	75
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	77
	TRABALHOS FUTUROS.....	78
	REFERÊNCIAS.....	80

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Nesta seção, apresenta-se um panorama geral sobre a presença de hidrogênio em ligas metálicas, camadas protetoras de nitrogênio e a razão de sua escolha. O estado da arte no tema do trabalho será aprofundado em cada um dos capítulos de resultados, em suas seções introdutórias. Além disso, são descritas a motivação da pesquisa realizada e os desafios tecnológicos aos quais este trabalho pretende dar contribuições para o avanço do conhecimento.

A pesquisa em hidrogênio apresenta constante crescimento nos últimos anos devido à aplicabilidade do hidrogênio como portador de energia (ABE *et al.*, 2019; BALL; WIETSCHEL, 2009; KOVAČ; PARANOS; MARCIUŠ, 2021). A redução das emissões de CO₂ na atmosfera é um tema atual na questão da solução para o aquecimento global. As emissões humanas de gases de efeito estufa, se continuarem em ritmo de crescimento, resultarão em aumento da temperatura média da superfície terrestre (LYNAS; HOULTON; PERRY, 2021). Como o consumo de combustíveis fósseis é a principal forma de suprir a demanda energética mundial, contribuindo com ~80% do total, uma alternativa à queima destes é necessária. As fontes de energia renovável, como solar e eólica, são instáveis. A energia solar fotovoltaica, por exemplo, está disponível por apenas algumas horas por dia. Portanto, para um uso contínuo dessas fontes, seria necessário o armazenamento da produção excedente, a fim de evitar ou reduzir a queima de combustíveis fósseis. Nesse contexto, o hidrogênio se apresenta como um portador de energia limpa, renovável e abundante. Uma maneira de produzir hidrogênio é através da eletrólise da água (H₂O). Nesse processo, a aplicação de uma corrente elétrica quebra a ligação entre os componentes da água, resultando em hidrogênio e oxigênio separados. O hidrogênio obtido pode, então, ser armazenado e posteriormente empregado na combustão com oxigênio, gerando energia e produzindo H₂O como subproduto do processo. Desta forma, usando apenas água, pode-se armazenar energia obtida de fontes renováveis instáveis, a fim de evitar a queima de combustíveis fósseis. A molécula de hidrogênio, H₂, possui a maior energia específica conhecida, sendo 2,8 vezes maior do que a da gasolina e 4,0 vezes maior do que a do carvão (ABE *et al.*, 2019; DEMIRBAS, 2017). Assim, sua capacidade como portador de energia é promissora em um futuro com emissões de CO₂ mínimas.

Obviamente, ainda existem desafios nesse percurso para a utilização de energias renováveis, incluindo o uso do hidrogênio como portador de energia. O principal obstáculo atual está no armazenamento de hidrogênio (OKONKWO *et al.*, 2023; ZHANG *et al.*, 2016). O H₂ é um gás em temperatura ambiente, caracterizado por sua baixa densidade; portanto, para o armazenamento de grandes quantidades de hidrogênio, são necessárias altas pressões. Existem também outras formas de armazenar hidrogênio, como em estado líquido ou em solução sólida. Nas condições normais de temperatura e pressão, seu ponto de ebulição é de 20 K (-253 °C), o que torna o armazenamento em larga escala complexo, devido à temperatura extremamente baixa necessária para se manter o estado líquido (LANG; JIA; YAO, 2020). Em estado sólido, o armazenamento ocorre na forma de hidretos, que são compostos nos quais o hidrogênio se liga a componentes da liga. Esta é uma maneira de se contornar os problemas envolvidos na armazenagem no estado gasoso e líquido. Alguns hidretos metálicos já foram desenvolvidos, que alcançam até 10 %p. H, mas ainda é necessária mais pesquisas na área para viabilizar essa tecnologia (ABE *et al.*, 2019). Afinal, a recuperação de hidrogênio a partir dos hidretos exige a quebra das ligações que o mantêm em estado sólido: se as ligações são fracas o armazenamento é reduzido; se as ligações são fortes, talvez seja necessária muita energia para a quebra das ligações.

Na questão do armazenamento, a fragilização por hidrogênio desempenha um papel relevante. Os efeitos desse elemento em ligas metálicas vêm sendo estudados desde o século XIX. De maneira geral, as ligas metálicas sofrem degradação após entrarem em contato com o hidrogênio. Diversos mecanismos foram desenvolvidos para se interpretar as evidências experimentais. No entanto, mesmo com mais de 100 anos de pesquisa sobre o fenômeno, o entendimento completo dos múltiplos efeitos do hidrogênio em ligas metálicas ainda não é totalmente compreendido (BHADESHIA, 2016; CHUPROSKI *et al.*, 2022; LI, Xinfeng *et al.*, 2021).

As ligas austeníticas, de estrutura cristalina cúbica de face centrada, apresentam maior resistência à fragilização por hidrogênio em comparação com as ligas ferríticas e martensíticas. Isso ocorre devido às características da estrutura austeníticas, que apresenta um coeficiente de difusão menor e uma maior capacidade de solubilidade de hidrogênio, em comparação com as outras estruturas.

A proteção contra a fragilização por hidrogênio envolve a inibição do ingresso de íons no material. Uma vez em seu interior, ele pode induzir transformação

martensítica pelas tensões na rede. Assim, a proteção à entrada e alcance do hidrogênio passa pela estabilização da estrutura austeníticas, o que pode ser obtido pelo aumento do teor de elementos tais como nitrogênio, carbono, níquel e cobalto.

A utilização de camadas protetoras é uma das formas de se obter ganhos no desempenho de materiais em geral, cuja aplicação é dada em ambientes severos, sem que seja necessária sua modificação por completo. A nitretação é uma das modificações de superfície mais utilizadas em ligas Fe-Cr-Ni. A introdução de nitrogênio em baixas temperaturas (<400 °C) nesses materiais com estrutura austeníticas, tais como aços inoxidáveis e superligas de níquel, bem como em ligas CoCr, provoca uma alteração eficaz nas propriedades mecânicas de superfície, resistência à corrosão e ao desgaste (DE OLIVEIRA *et al.*, 2018; DONG, 2010; MÄNDL, S. *et al.*, 2014; MANOVA *et al.*, 2014; SCHIBICHESKI KURELO *et al.*, 2022). Tais modificações advêm da formação de uma camada superficial constituída majoritariamente por austenita expandida, também denominada de fase S ou γ_N , que é intersticialmente supersaturada de nitrogênio, e livre de precipitados. A fase γ_N é metaestável e abrange uma ampla gama de composições, sem apresentar estequiometria fixa. Dada sua capacidade de aprimoramento da liga, tais modificações de superfície encontram aplicação em setores variados, tais como na indústria petroquímica, em reatores nucleares e em próteses biomecânicas (DONG, 2010).

As modificações estruturais de superfície por nitrogênio, e também carbono, são fenômenos conhecidos há muitos anos. No entanto, o estudo dos solutos intersticiais em aços austeníticos desenvolveu-se significativamente apenas a partir da década de 1990 (DONG, 2010; ÖZTÜRK; WILLIAMSON, 1995; PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000; WILLIAMSON *et al.*, 1994, 1997). Com base na literatura sobre a modificação de superfícies desenvolvida nos últimos anos, especialmente no tema da nitretação de aços austeníticos, é possível revisitar o tema e se aprofundar na análise das alterações superficiais causadas pelo hidrogênio, pois estas foram, em trabalhos pioneiros, identificadas erroneamente como devidas à precipitação de hidretos (KAMACHI, 1978). O entendimento da interação do hidrogênio na superfície do material é de grande importância, pois a absorção de hidrogênio pela liga é fator determinante na proteção e vida útil do material em ambientes ricos em hidrogênio.

A partir das questões acima pontuadas, sob a perspectiva de aprofundar a compreensão da interação entre hidrogênio e metal e de avaliar os processos de

permeação e desidrogenação de hidrogênio na superfície, escolheu-se neste trabalho o aço inoxidável superaustenítico (AISA) UNS S31254. Essa liga apresenta estrutura austenítica, que é superior às outras estruturas presentes em aços inoxidáveis frente à fragilização por hidrogênio. Além disso, esta liga possui altas concentrações de cromo em sua composição, sendo este elemento essencial para formação da solução sólida de nitrogênio, a fase S, que é um dos objetos de estudo desta tese. Ainda, o UNS S31254 é um material empregado em ambientes ricos de íons de hidrogênio H^+ , na indústria petroquímica (DE ALMEIDA *et al.*, 2010). Com isso, os objetivos delineados para o estudo foram os seguintes:

- Compreender os efeitos do hidrogênio na superfície da liga, sob uma perspectiva estrutural e mecânica, especialmente com relação à sua retenção intersticial;
- Reexaminar os fenômenos já conhecidos da interação entre hidrogênio e metal e aplicar os recentes avanços no entendimento da fase γ_N e γ_C no comportamento do hidrogênio como soluto intersticial;
- Avaliar os mecanismos de permeação e desidrogenação através da superfície da liga modificada por plasma, com uma camada protetora rica na fase γ_N .

O carregamento de hidrogênio será dado por carga catódica em solução ácida, e o foco das análises será o acompanhamento *in situ* da evolução estrutural, microestrutural e do comportamento mecânico da superfície. O estudo da dinâmica entre o hidrogênio e a fase γ_N trará informações sobre o efeito protetivo da camada nitretada, bem como o papel da anisotropia da estrutura austeníticas na permeação e desidrogenação.

O trabalho é dividido em fundamentação teórica, procedimento experimental, dois capítulos de resultados, considerações finais e por fim trabalhos futuros. A fundamentação teórica embasa, de forma geral, os principais temas utilizados na interpretação dos resultados. Os capítulos de resultados apresentam introdução dedicada ao estado da arte nos temas estudados. O Capítulo 3 apresenta resultados referentes a hidrogenação do AISA, estes foram publicados no periódico *International Journal of Hydrogen Energy* (CHUPROSKI *et al.*, 2022).

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção serão descritos os princípios básicos relacionados à interação do hidrogênio com ligas metálicas, bem como os efeitos e alguns modelos que descrevem a fragilização resultante. As estruturas cristalinas de interesse e suas características, a formação de camadas superficiais ricas em nitrogênio e as condições termodinâmicas da difusividade de soluto intersticiais também serão descritas.

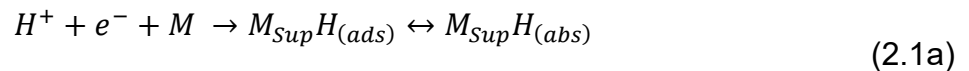
2.1 INTERAÇÃO HIDROGÊNIO-METAL

Os efeitos da permeação de hidrogênio em metais são conhecidos e estudados desde o século XIX. O primeiro a descrever tais efeitos foi William H. Johnson em 1875, em seu trabalho “*On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen in acids*”, no qual ele relatou a degradação das propriedades mecânicas em ferro e aços. A entrada de hidrogênio nos metais altera suas propriedades mecânicas, podendo levar a falhas e fraturas do material, perda de ductilidade, redução da tenacidade e alteração da plasticidade. A literatura sobre a observação desse fenômeno em aços inoxidáveis é extensa (BARRERA *et al.*, 2018; DJUKIC *et al.*, 2015; DWIVEDI; VISHWAKARMA, 2018; HOSCHKE *et al.*, 2023; LI, Xinfeng *et al.*, 2020; LIN; SEOW; XU, 2023; LIU; ATRENS, 2013; LYNCH, 2012; MARTIN *et al.*, 2019; ROBERTSON *et al.*, 2015).

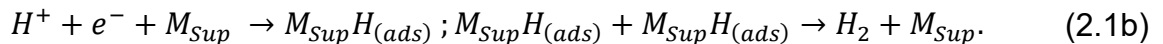
O hidrogênio pode entrar em contato com a liga metálica desde sua fabricação até sua utilização. As fontes de contaminação podem ser divididas em duas categorias: hidrogênio interno ou externo. O hidrogênio interno agrega-se à estrutura durante a fabricação, quando os materiais estão sob alta temperatura, frequentemente em estado líquido. Nessa situação, a difusividade, tanto para hidrogênio monoatômico quanto molecular, é alta. Contaminações por umidade podem resultar em altas concentrações de hidrogênio no produto final (CARTER; CORNISH, 2001; JIANG *et al.*, 2011). O hidrogênio do ambiente, ou externo, advém do contato do material com ambientes ricos em hidrogênio, soluções aquosas ácidas ou alcalinas e gás hidrogênio. Durante uma aplicação, onde a temperatura de trabalho não é elevada, apenas a espécie monoatômica penetra na superfície da liga.

A degradação estrutural e mecânica dos materiais pelo hidrogênio pode ser dividida em cinco categorias (LIU; ATRENS, 2013): (i) fratura por precipitação, que ocorre devido ao hidrogênio interno absorvido durante a fabricação; (ii) ataque por hidrogênio, geralmente ocorre em altas temperaturas (>200 °C); (iii) empolamento, onde o hidrogênio se recombina dentro da estrutura formando H₂ gasoso, gerando altas pressões dentro do material; (iv) fratura pela formação de hidretos; e (v) fragilização por hidrogênio. Este trabalho se concentrará nos efeitos causados por hidrogênio externo, com experimentos realizados em temperatura ambiente, e em um material que não apresenta formação de hidretos. Portanto, as categorias (iii) e (v) serão de maior interesse.

O processo de interação de hidrogênio em metais pode ser dividido em: interação do ambiente gasoso ou líquido com a superfície do metal; entrada e transporte pela estrutura; e interação com defeitos da rede e interstícios. Quando íons de hidrogênio do ambiente são adsorvidos na superfície da liga metálica, pode ocorrer os fenômenos de absorção ou de recombinação. De maneira geral, estas são dadas por (PERNG; WU, 2003)



e



Onde *ads* significa adsorção, *abs* absorção e M_{Sup} átomo da superfície metálica. A reação (2.1a) é a absorção do hidrogênio adsorvido na superfície. Ao entrar na estrutura pela superfície, o hidrogênio absorvido difunde ou se aloja em um sítio de aprisionamento, estes podem ser defeitos estruturais ou interstícios da rede. A recombinação, dada pela reação (2.1b), ocorre quando dois íons hidrogênio adsorvidos se ligam na superfície formando a molécula H₂. O hidrogênio molecular não é absorvido por metais no estado sólido à temperatura ambiente. Após a recombinação, a molécula de H₂ escapa da superfície sem causar danos (CARTER; CORNISH, 2001).

A difusividade e a solubilidade são fatores que se correlacionam na interação hidrogênio-metal. A estrutura austenítica CFC (cúbica de face centrada) apresenta alta solubilidade de hidrogênio, mas baixa difusão. Em contrapartida, a ferrita CCC (cúbica de corpo centrado) apresenta alta difusão e baixa solubilidade. A diferença na difusividade se deve à maior compactação da rede CFC em relação à CCC. Além

disso os interstícios da rede CFC são maiores em dimensão, comparando-se com a CCC, o que causa maior acúmulo de elementos intersticiais como o hidrogênio, nitrogênio e carbono. Em uma estrutura cristalina perfeita, a difusão ocorre apenas pelos interstícios. Uma estrutura com muitos defeitos gerados por deformação plástica, ou com grãos pequenos (o que eleva a quantidade de contornos de grão), tem a difusividade restringida e a solubilidade elevada.

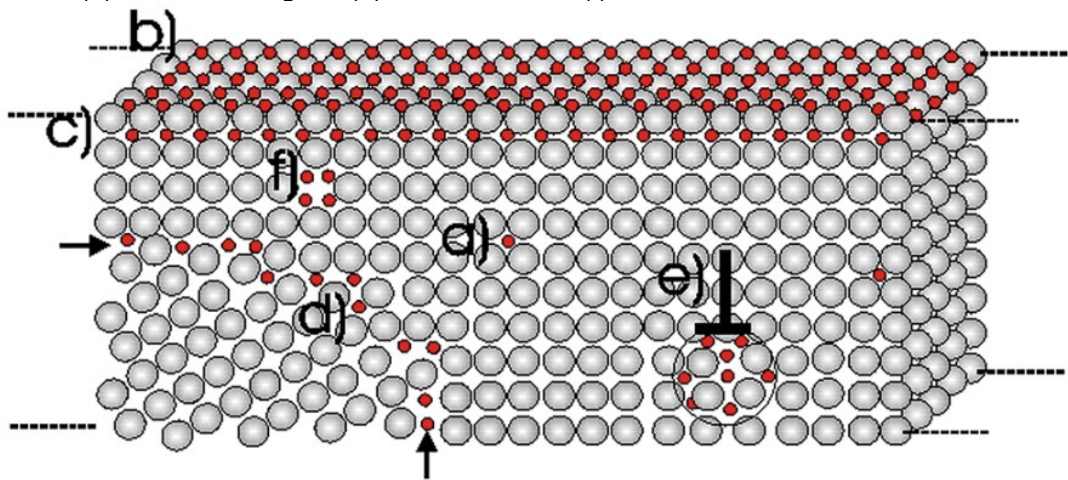
A martensita é outra estrutura cristalina que ocorre em ligas metálicas e é de interesse na questão de hidrogênio. Ela pode se apresentar em duas estruturas distintas, a martensita ϵ , com estrutura HC (hexagonal compacta), e a martensita α' , com estrutura CCC. Em uma situação de transformação de fase por deformação em ligas Fe-Cr-Ni, as duas fases podem ser formadas por ação do hidrogênio. A fase ϵ , apesar da mudança na microestrutura, não gera alterações significativas no quesito de difusividade, sendo que esta apresenta um coeficiente de difusão similar ou até menor que da austenita (HE, Yang *et al.*, 2017; KOYAMA; TASAN; TSUZAKI, 2019). Por outro lado, a martensita α' eleva drasticamente a difusividade de hidrogênio. Na austenita, o coeficiente de difusão aparente é de 10^{-13} - 10^{-15} m²/s (DUPORTAL *et al.*, 2020), enquanto que, na martensita α' , ele é da ordem de 10^{-11} m²/s (HINDS *et al.*, 2005). Assim, em pontos do material onde ocorre uma transformação de fase, a martensita atua como um canal de difusão de hidrogênio para dentro do material. Portanto, a estabilização austenítica é um fator relevante na proteção contra defeitos relacionados à hidrogenação.

A Figura 2.1 exemplifica alguns dos diferentes sítios de aprisionamento do hidrogênio. Em geral, os sítios são classificados em função da sua energia de ligação, sendo reversíveis e/ou irreversíveis. Classifica-se comumente sítios com energia de ligação acima de 60 kJ/mol como irreversíveis, mas isso obviamente depende das condições do ambiente de aplicação. Sob temperaturas suficientemente altas, todo sítio é reversível. Os sítios reversíveis, onde o hidrogênio pode ser preso e eventualmente liberado, auxiliam na difusão do hidrogênio. O hidrogênio difusível é um dos fatores agravantes na fragilização, uma vez que os íons presos em sítios irreversíveis, como precipitados, não difundem para pontos suscetíveis à fragilização, como a vizinhança de trincas ou mesmo discordâncias. Os sítios, dependendo de sua

¹ Existe ainda a martensita- α cuja estrutura é tetragonal de corpo centrado (TCC), mas está é característica de ligas de Fe com alto teor de carbono. A estrutura TCC apresenta $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e parâmetros $a \times a \times c$, com $c > a$, com Fe nos vértices e no centro, e carbono nas arestas.

natureza, apresentam diferentes valores de energia de ligação. Por exemplo, em ferro puro, a energia de ligação do hidrogênio com precipitados contendo carbono (carbeto) é da ordem de 10^2 kJ/mol (LI *et al.*, 2020). Num interstício de uma estrutura cúbica, a energia é de ordem 10^0 kJ/mol (ONO; MESHII, 1992). No primeiro caso seria necessária uma temperatura >700 °C para quebrar a ligação do hidrogênio com o precipitado. No caso do interstício, a liberação ocorre à temperatura ambiente. Os sítios mais energéticos são pontos de grande retenção de hidrogênio.

Figura 2.1. Diferentes sítios de aprisionamento de hidrogênio em aços. (a) interstícios, (b) e (c) subsuperfície, (d) contornos de grão, (e) discordâncias e (f) vacâncias.



Fonte: Li *et al.* (LI, Xinfeng *et al.*, 2020)

A interação do hidrogênio com a estrutura e os diferentes efeitos observados é uma área de pesquisa extensa, onde os fenômenos são descritos por mecanismos de fragilização por hidrogênio. Os principais são detalhados a seguir.

2.1.1 Mecanismos de fragilização por hidrogênio

Apesar dos vários estudos sobre o tema, o entendimento completo do fenômeno de fragilização por hidrogênio ainda não é totalmente compreendido. Isto posto, vários mecanismos foram elaborados ao longo dos anos, a partir de interpretações de resultados experimentais, visando-se elaborar uma explicação ao processo. Nesta subseção, enumeram-se alguns desses principais modelos.

O mecanismo de perda de coesão por ação de hidrogênio, ou HEDE (do inglês *hydrogen-enhanced decohesion*), assume que a presença de hidrogênio na rede metálica reduz a energia coesiva de um material em regiões próximas às pontas de trinca (DWIVEDI; VISHWAKARMA, 2018; TROIANO, 1960). Com a redução de energia coesiva, ocorre uma redução na energia de superfície e o mesmo ocorre com a tensão de ruptura, o que facilita a ocorrência de fraturas no material. Nos metais de

transição, como ferro, níquel e cromo, a distância interatômica, que se estabelece pelo equilíbrio entre forças de repulsão e de atração, advém da sobreposição das camadas eletrônicas com orbitais d , que são incompletas (PETTIFOR, 1995). Se houver aumento das ligações de elétrons na camada eletrônica, eleva-se a repulsão entre os núcleos atômicos dos metais de transição. Logo, a entrada de hidrogênio em uma estrutura com metais de transição e a eventual ligação entre estes pode causar a redução da coesão, o que leva à geração de defeitos no material.

Outro mecanismo proposto é o aumento da plasticidade localizada por ação do hidrogênio, ou HELP (do inglês *Hydrogen-enhanced localized plasticity*). Este modelo, baseado em observações experimentais, afirma que a presença de hidrogênio em solução sólida facilita o movimento de discordâncias no sólido (BIRNBAUM; SOFRONIS, 1994), as quais são responsáveis, em grande parte, pela deformação plástica nos metais. Sugere-se que o hidrogênio impede interações elásticas, de modo que a geração e o movimento de discordâncias é facilitado quando se alcança concentrações suficientes de H (BEACHEM, 1972; DWIVEDI; VISHWAKARMA, 2018; NAGUMO, 2016).

Além destes, outros mecanismos foram elaborados em função dos efeitos causados por hidrogênio em ligas metálicas. Combinações de mecanismos também são utilizadas para explicar a ocorrência de fraturas em testes mecânicos. Sugere-se, como literatura mais aprofundada no assunto, as referências (DWIVEDI; VISHWAKARMA, 2018; LI, *et al.*, 2020; ROBERTSON *et al.*, 2015).

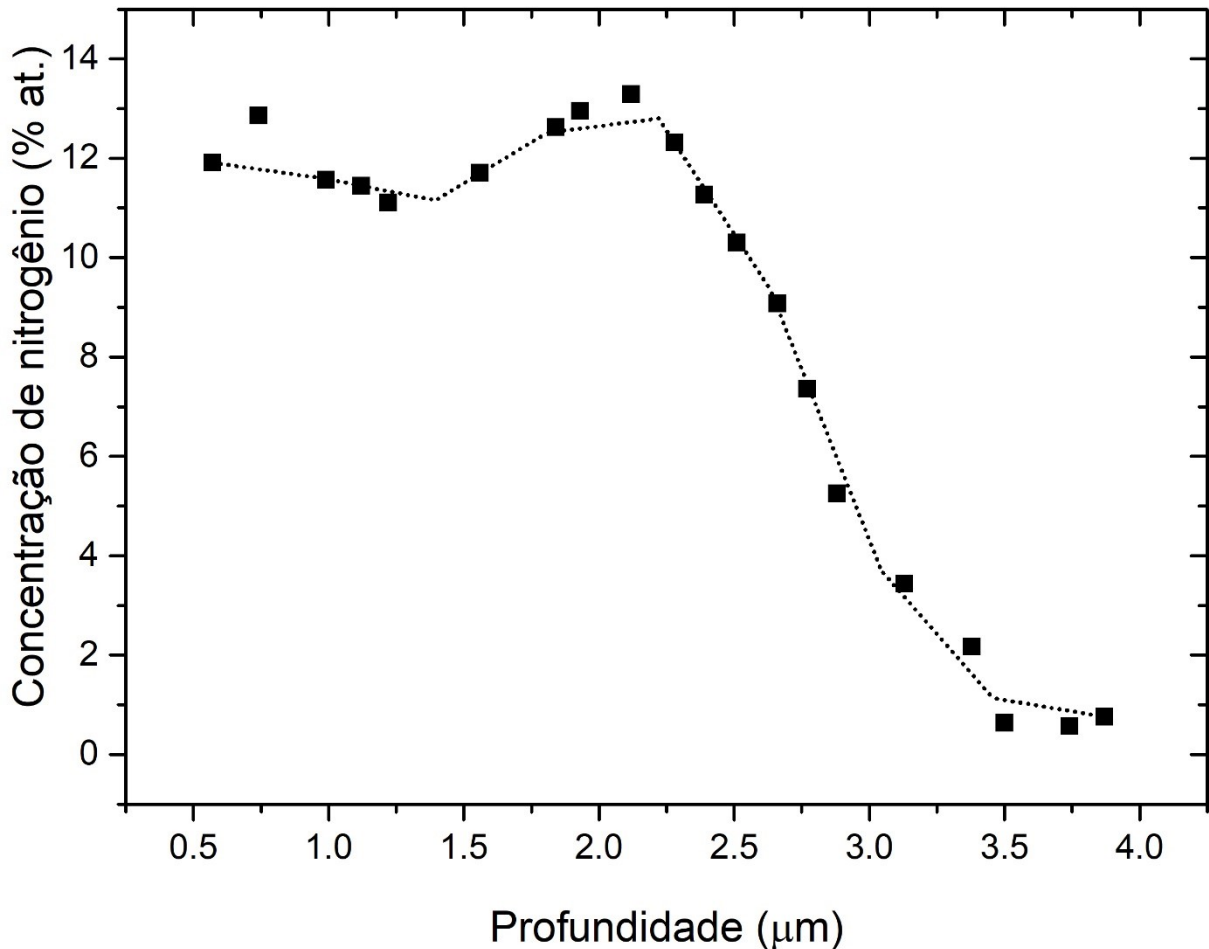
2.2 NITRETAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

A nitretação é uma técnica muito utilizada na modificação de ligas metálicas, onde se insere nitrogênio na superfície do material em condições geralmente fora do equilíbrio termodinâmico. Na nitretação de ligas austeníticas que apresentam concentrações elevadas de cromo, ocorre a formação da austenita expandida, também denominada de γ_N ou fase S. A presença do soluto intersticial, retido na estrutura do material, altera suas propriedades de superfície, como dureza e módulo de elasticidade, mantendo-se a ductilidade e, se não houver precipitação de compostos de cromo, preserva-se a resistência à corrosão (DE OLIVEIRA *et al.*, 2021; DONG, 2010; MÄNDL, *et al.*, 2014; MÄNDL, *et al.*, 2005; MANOVA; MÄNDL, 2023; SCHIBICHESKI KURELO *et al.*, 2018). O nitrogênio se aloja nos interstícios octaédricos da estrutura FCC e gera expansões anisotrópicas com a direção cristalina. A acomodação de uma camada expandida na superfície da liga impõe altas tensões

residuais compressivas na superfície do material (GRIGULL; PARASCANDOLA, 2000; SOMERS *et al.*, 2018; TSCHIPTSCHIN *et al.*, 2017).

Há fortes evidências que a presença de cromo em posições substitucionais na liga é determinante para a formação da fase γ_N , que retém nitrogênio em até ~1 %at., muito superior àquela obtida no equilíbrio termodinâmico. O cromo aprisiona o elemento intersticial por algum processo que ainda é tema de debate na literatura (CZERWIEC *et al.*, 2019; ODDERSHEDE *et al.*, 2010).

Figura 2.2. Perfil de nitrogênio de uma superfície AISA nitretada por PIII.



Fonte: O autor.

Um nitrogênio incidente na superfície pode alojar-se nos sítios de cromo. Se esses sítios já estiverem ocupados, um novo íon pode deslocar o nitrogênio previamente alojado, fazendo-o difundir para um sítio de cromo mais profundo (CHRISTIANSEN, T L *et al.*, 2013; MÄNDL; GERLACH; MANOVA, 2023). Desta forma, a interface γ_N/γ é deslocada, aumentando-se a profundidade da camada modificada e formando um platô de concentração seguido de uma rápida queda para os valores do material base, como mostrado na Figura 2.2. Assim, os fatores impostos

à camada superficial, que envolvem alta tensão residual, expansão da rede e um gradiente de concentração, somados à falhas de empilhamento e microdeformações, modificam a rede austenítica e a simetria cúbica é perdida. Possivelmente, a estrutura de γ_N varia localmente na camada devido à forte anisotropia de retenção e difusão de N (FEWELL; PRIEST, 2008; MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2000; STINVILLE *et al.*, 2014).

A nitretação pode ser realizada a partir de muitas técnicas, tais como banho salino, imersão gasosa ou assistida por plasma. A implantação iônica por imersão em plasma, PIII (do inglês *plasma immersion ion implantation*) faz parte desta última categoria. O alvo, imerso em plasma, é submetido a pulsos de alta tensão que implantam efetivamente os íons na superfície. A PIII é uma técnica adequada para estudos de parâmetros e obtenção de condições que levam a camadas modificadas otimizadas [13,19–22]. Em específico, os parâmetros de PIII foram estudados em trabalhos anteriores deste grupo de pesquisas (CHUPROSKI, 2019; DE OLIVEIRA *et al.*, 2018). Os parâmetros de implantação utilizados neste trabalho foram escolhidos a partir da dissertação de mestrado do autor (CHUPROSKI, 2019), com base na condição que resultou apenas em γ_N na superfície da liga UNS S31254.

2.3. RETENÇÃO E DIFUSIVIDADE DE SOLUTOS INTERSTICIAIS

A difusividade de elementos em um sistema é descrita termodinamicamente pelo potencial químico dos componentes. O potencial químico, μ_i de um componente i de um sistema de N componentes é definido a partir da energia livre de Gibbs, G , sob pressão e temperatura constantes. A correlação é dada por

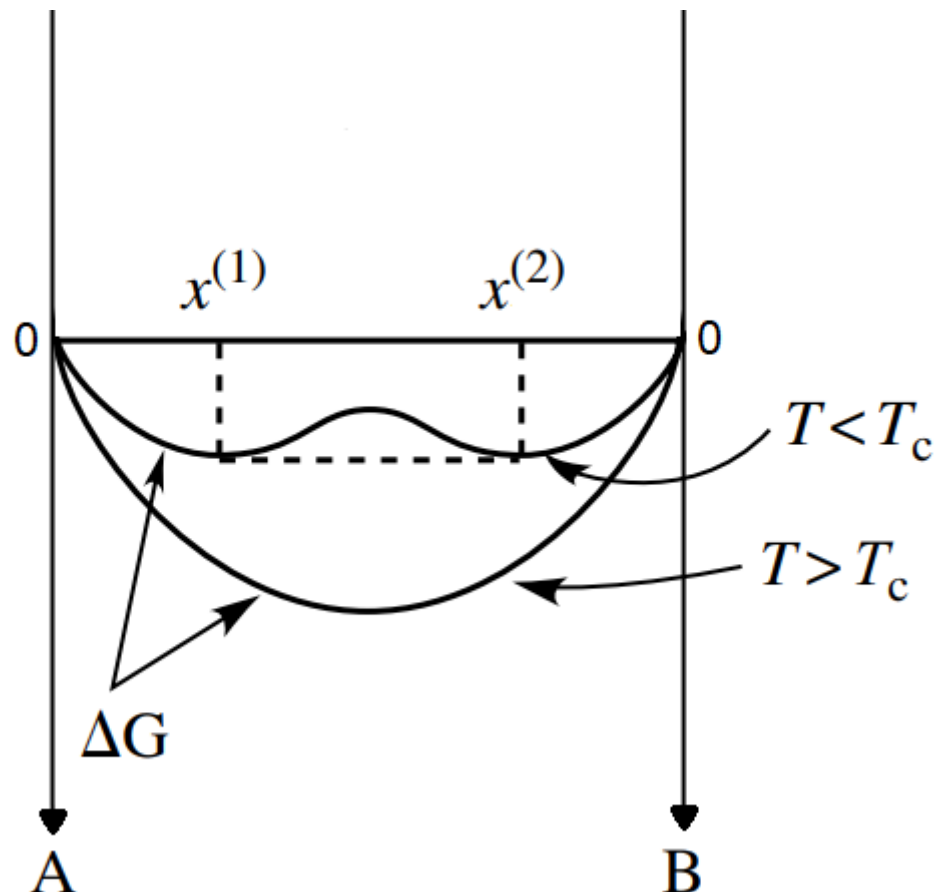
$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,i \neq j}, \quad dG = \sum_i^N \mu_i n_i. \quad (2.2)$$

Na equação, n é o número de mols. Define-se energia livre de Gibbs como a quantidade de trabalho que um sistema pode realizar sem mudança de volume. Em um sistema em equilíbrio, $dG = 0$, ou seja, $\mu_i = \mu_j = \mu_k \dots$. Em situações onde os componentes do sistema apresentam variações do potencial químico, o sistema não está em equilíbrio. Se $dG \neq 0$ o sistema tende a evoluir para um estado de equilíbrio, por difusividade ou reação química. Assim, enquanto a diferença de temperatura é a tendência de fluxo de calor de um corpo para outro, e a diferença de pressão é a tendência de deformação de um corpo, o potencial químico é a tendência de uma

reação química ou da difusão de uma substância ocorrer em um meio (PAUL *et al.*, 2014).

A Figura 2.3 mostra a variação de ΔG para uma solução $x = A + B$ de dois componentes, A e B. Abaixo da temperatura crítica de transformação de fase, T_c , há dois pontos de mínimo da energia livre de Gibbs, em $x^{(1)}$ e em $x^{(2)}$. Nesses pontos, a solução está em equilíbrio e há duas fases presentes, com o mesmo potencial químico. Se a temperatura sobe acima da temperatura crítica, a solução passa por uma transformação e apresenta apenas uma fase, com um único ponto mínimo para ΔG . Apesar do sistema $T < T_c$ apresentar equilíbrio, isso não significa que não existam outros pontos de equilíbrio do sistema (BOKSTEIN; MENDELEV; SROLOVITZ, 2005).

Figura 2.3. Energia livre de Gibbs (ΔG), no eixo vertical, para a mistura de dois componentes A e B. As situações apresentadas são para duas temperaturas diferentes.



Fonte: Adaptado de (BOKSTEIN; MENDELEV; SROLOVITZ, 2005).

Como discutido por (GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2011; MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2019), o potencial químico de nitrogênio intersticial em uma liga metálica é dado por

$$\mu(C_N, \sigma) = \mu_N^0 + RT \ln(C_N \times f_N) - V_N \sigma. \quad (2.3)$$

Na equação, C_N é a concentração de soluto, σ é a tensão na rede, μ_N^0 é o potencial químico de referência, f_N é o coeficiente de atividade, V_N é volume parcial molar do nitrogênio na matriz sólida, T é a temperatura absoluta e R é a constante universal dos gases. O fluxo de soluto, \vec{J}_N , é proporcional ao gradiente do potencial químico $\mu = \mu(C_N, \sigma)$, dado por

$$\vec{J}_N = -L\nabla\mu, \quad (2.4)$$

onde L é o coeficiente de Onsager.

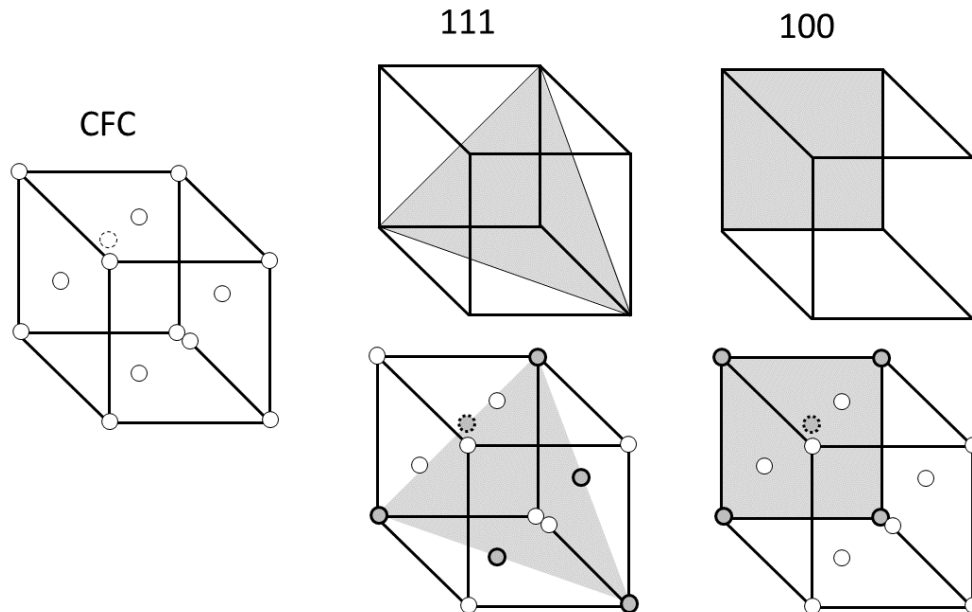
Na presente tese, além do nitrogênio, o hidrogênio intersticial é também objeto de estudo. Considera-se que estes elementos se comportam de forma similar, ou seja, as equações citadas são válidas para o hidrogênio intersticial. No caso de uma camada nitretada, ou hidrogenada, como será apresentado, o potencial químico cresce com a concentração, e decresce com uma tensão aplicada na rede. No entanto, a camada expandida por solutos está sob compressão (tensão residual compressiva), então ocorre um aumento no potencial químico, visto que o termo referente à tensão mecânica na equação (2.3) é negativo ($-V_N\sigma$). Em resumo, a variação do potencial químico tem influência direta na análise da dinâmica de soluto intersticial, onde este flui na direção contrária à da variação do potencial químico.

A liga austenítica é caracteristicamente anisotrópica, ou seja, suas propriedades são dependentes da direção cristalográfica. Isto ocorre devido à disposição atômica na estrutura cristalina. A Figura 2.3 apresenta um esboço da estrutura cristalina CFC, com um átomo em cada vértice e um em cada face do cubo. Observa-se que os planos (100) e (111) diferem quanto à disposição atômica. Em estruturas cúbicas, a direção $[hkl]$ é perpendicular ao plano (hkl) , assim $(111) \perp [111]$. Assim, quando se menciona a difusividade em certa direção cristalográfica, refere-se ao deslocamento de íons perpendicularmente ao plano cristalográfico.

A fase γ_N apresenta diferentes taxas de expansão dependendo da direção cristalográfica. A expansão na direção $[111]$ varia entre 5-10%, e na $[100]$ varia de 8-12% (DONG, 2010; MANOVA *et al.*, 2017). Além da retenção de soluto intersticial, a difusividade é afetada pela direção cristalográfica (HE *et al.*, 2005; ÖZTÜRK; WILLIAMSON, 1995). Mais recentemente, um modelo de difusividade assistida por tensão foi descrito (MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2019), utilizando os princípios citados acima nas equações (2.3) e (2.4). Observou-se que as direções cristalográficas apresentam diferenças de difusividade na camada modificada, sendo

$[100] > [111]$, em função da maior retenção de nitrogênio. Ou seja, as tensões geradas na rede expandida, devido à acomodação dos átomos de nitrogênio, levam a um aumento na difusividade através da camada. Nas direções onde há maior concentração de soluto, a difusividade será maior.

Figura 2.4. Representação da estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), com um átomo em cada vértice e um em cada face. As figuras destacam os planos cristalográficos (111) e (100) e os átomos contidos no plano.



Fonte: O autor.

Estes fenômenos decorrem da variação do potencial químico gerado pela retenção de soluto, e uma alteração das constantes elásticas associadas à estrutura expandida. De forma geral, tensões residuais compressivas aumentam a difusividade de soluto pela variação do potencial químico, sendo estas impostas pela concentração do mesmo nitrogênio na camada modificada.

Outro fenômeno de interesse é a transição de constantes elásticas, que variam da estrutura γ para a estrutura saturada com nitrogênio intersticial. O módulo de elasticidade, E , é dependente da direção cristalográfica, sendo $E_{\gamma}^{111} > E_{\gamma}^{100}$ para a austenita γ e $E_{\gamma_N}^{111} < E_{\gamma_N}^{100}$ para a fase expandida (DE OLIVEIRA *et al.*, 2021; STINVILLE *et al.*, 2011; TROMAS *et al.*, 2012). A variação do módulo de elasticidade advém da inversão das constantes elásticas e pode ser avaliado pelo fator de anisotropia de Zener, $A = \frac{2(S_{11}-S_{12})}{S_{44}}$, onde S_{ij} são as constantes de rigidez elástica.

Para austenita sem modificações, $A_{\gamma} > 1$, e para a superfície nitretada, $A_{\gamma_N} < 1$. Tal efeito é observado pela inversão da deformação da rede, ε , onde a estrutura

austenítica apresenta $\varepsilon_{111} > \varepsilon_{200}$ e, na fase γ_N , $\varepsilon_{111} < \varepsilon_{200}$. A variação das deformações foi observada *in situ* por difração de raios X sob altas pressões com radiação síncrotron, em outro trabalho do grupo (DE OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Muitos fatores influenciam a difusividade e retenção de soluto intersticial, e estes serão retomados nas discussões de resultados. Parte deste trabalho se dedica ao entendimento dos diferentes fenômenos provocados pelos solutos intersticiais, nitrogênio e hidrogênio.

CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção descreve-se como foram realizadas as modificações de superfície e as análises subsequentes. As técnicas de caracterização utilizadas foram as mesmas em ambos os capítulos de resultados 4 e 5. Ademais, no Capítulo 5 foram utilizadas outras técnicas para melhorar o entendimento da superfície.

As amostras de aço inoxidável superaustenítico (AISA) UNS S31254 com composição elementar (em peso %) 20 Cr, 18 Ni, 6,3 Mo, 0,8 Cu, 0,5 Mn, 0,4 Si, 0,21 N, 0,02 P, 0,02 C, 0,01 S e Fe (balanço) foram polidas utilizando-se lixas de carbeto de silício com finalização em sílica coloidal (tamanho de partícula de 0,25 μm) até superfícies com reflexão especular. As amostras foram limpas em banhos de ultrassom com acetona, álcool isopropílico e água destilada.

3.1 HIDROGENAÇÃO

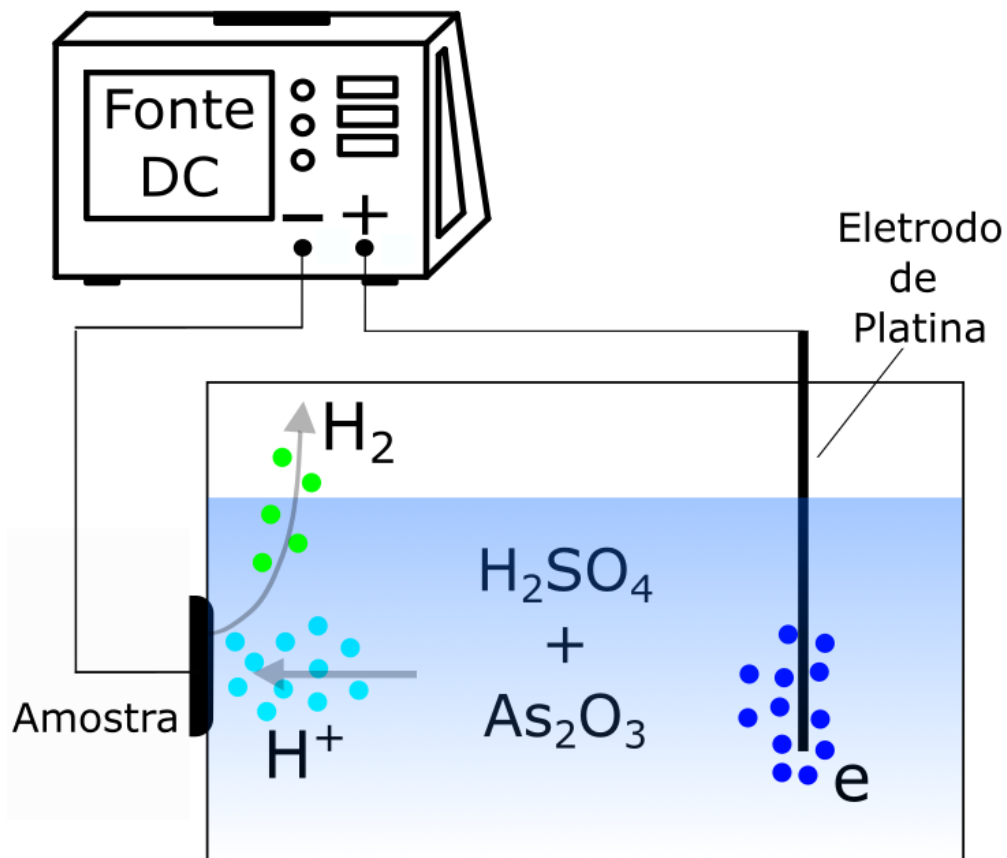
A carga catódica foi realizada à temperatura ambiente, utilizando uma fonte DC programável (Chroma 1,2 kW) e um contra eletrodo de platina. A Figura 3.1 apresenta um desenho esquemático da célula de hidrogenação, com a amostra ligada no terminal negativo da fonte DC e o contra-eletrodo no positivo. Nenhum ataque químico foi realizado nas superfícies de AISA antes da carga catódica. O eletrólito consistiu de 1 M de H_2SO_4 em H_2O destilada, com adições de As_2O_3 , ~10% da solução total, para evitar a recombinação de H_2 . A densidade de corrente utilizada foi 0,1 A/cm^2 foi mantida constante por 4 h. Estes parâmetros, testados em uma análise prévia com tempos de 0,5 a 4 h, permitiram a entrada de hidrogênio na superfície com mínima evolução das bolhas a partir da recombinação H.

3.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

A difração de raios X (DRX) foi realizada em equipamento Rigaku Ultima IV no modo de varredura contínua com radiação – $\text{K}\alpha$, em geometria rasante com $\theta = 20^\circ$, velocidade de varredura de $1,5^\circ/\text{min}$ e faixa de $36^\circ - 58^\circ$. Tais parâmetros permitiram varreduras rápidas e sucessivas durante a desidrogenação, conforme explicado a seguir. Médias ponderadas baseadas em intensidade foram aplicadas para quantificar

os picos expandidos obtidos por DRX. Com base no método de de Oliveira (DE OLIVEIRA *et al.*, 2021), esta abordagem da média ponderada mostrou-se mais adequada para o cálculo da deformação média dos picos de austenita expandida assimétrica. Os perfis foram ajustados com funções pseudo-Voigt, utilizando-se o software Fityk (WOJDYR, 2010). Devido à característica assimétrica do pico obtida durante todos os períodos de desidrogenação de H, duas funções foram empregadas, uma para a deconvolução da ordem de expansão da rede alta (γ_H) e outra para a ordem baixa (γ_e). O cálculo do parâmetro de rede média (e , conseqüentemente, da deformação) empregou as intensidades máximas dos picos γ_H e γ_e inferidos do procedimento de adaptação, ponderadas pelas intensidades integradas correspondentes. Uma simetria cúbica foi considerada em todos os estágios de desidrogenação.

Figura 3.1 Desenho esquemático da célula de hidrogenação utilizada. A amostra é o cátodo, ligada no terminal negativo da fonte, e o eletrodo de platina positivo é o ânodo. Os íons positivos de hidrogênio liberados pela solução de $H_2SO_4 + As_2O_3$ chegam à superfície do material, são absorvidos ou recombinam-se em H_2 gasoso e se desprende da superfície.



Fonte: O autor.

3.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A técnica de nanoindentação foi realizada com Nanoindenter ASMEC/Zwick-Roell UNAT para medir a dureza e o módulo de elasticidade das superfícies estudadas, seguindo o método de Oliver-Pharr (OLIVER; PHARR, 2004). As indentações foram realizadas com ponta de diamante tipo Berkovich e carga de 50 mN. Cada medida consistiu de uma matriz 1 x 6 com distância de 50 μm entre cada indentação e cada linha. Todas as Indentações foram realizadas na área que sofreu hidrogenação. A fluência de indentação foi calculada a partir das mesmas curvas de carga versus deslocamento obtidas nos ensaios de indentação, quando a carga máxima (50 mN) permaneceu constante por 5 s antes da descarga.

A célula de hidrogenação foi montada em um local muito próximo aos laboratórios de medição para reduzir ao máximo os atrasos durante a transferência da amostra, este intervalo de tempo foi menor que cinco minutos. Assim, ambas as medidas, nanoindentação e DRX, iniciaram-se logo após a carga catódica de hidrogênio e foram executadas em diferentes amostras. Para monitorar *in situ* o período de desidrogenação, essas medidas foram repetidas em vários intervalos de tempo de 15 min a 300 min, e depois, após 1, 2, 3 e 4 dias. As amostras permaneceram nos suportes de medida das instalações durante todo o período de testes.

Ensaio de tribologia em escala micrométrica foram realizados com o nanoindentador ZHN (Zwick/Roell) equipado com dispositivo de força lateral. Empregou-se um indentador cônico de diamante com 5 μm de raio. Estes ensaios demandam um longo tempo para se completar cada uma das medidas, de modo que a análise *in situ* não foi possível. Assim, os testes foram realizados muitos dias após o fim da hidrogenação. Aplicou-se carga constante de 200 mN com deslocamento lateral de 160 μm . Foram realizados três testes em cada superfície, cada um com dois, cinco e oito ciclos.

3.4 IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (PIII)

A implantação iônica por imersão em plasma (PIII) foi realizada em um equipamento PIII-25 (Plasma-LIITS, Brasil). O sistema consiste em uma câmara de

aço inoxidável, uma fonte de alimentação de alta tensão (até 25 kV e 1A) com controle de frequência (0,5–4 kHz) e largura de pulso (10–50 μ s). A mistura gasosa entrou na câmara através de uma fonte remota de plasma operando na radiofrequência 13,56 MHz e potência de 150 W. As amostras foram colocadas em um cátodo de aço AISI 316 com 80 cm² de área. Antes da nitretação PIII, as amostras foram limpas por pulverização catódica em plasma produzido com 1 sccm H₂ (99,9995% de pureza) e 1 sccm Ar (99,9995% de pureza) por 20 min para remover as impurezas e a camada de óxido. A mistura gasosa para nitretação, introduzida na câmara logo após a pulverização catódica, foi de 1 sccm H₂ (99,9995% de pureza) e 1 sccm N₂ (99,9995% de pureza). Os parâmetros de nitretação foram escolhidos com o objetivo de maximizar a quantidade de fase γ_N na superfície, conforme resultados anteriores (CHUPROSKI, 2019): diferença de potencial de 10,4 kV, largura de pulso de 36 μ s, frequência de pulsos 0,79 kHz e densidade de corrente 7,9 mA/cm², a temperatura foi 320 \pm 3 °C. O tempo de nitretação foi de 3 h.

3.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para análise da microestrutura e dada integridade das superfícies nitretadas e hidrogenadas, meses após a desidrogenação, das foram realizadas análises com microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo MEV - FEG (Tescan Mira3) e perfilômetro ótico 3D (Taylor Hobson CCI Lite).

CAPÍTULO 4 – ANÁLISE ESTRUTURAL E MECÂNICA *IN SITU* DA AUSTENITA EXPANDIDA POR HIDROGÊNIO

4.1 INTRODUÇÃO

O acúmulo de hidrogênio dentro de metais e os efeitos prejudiciais resultantes neles, como a formação de hidretos e fragilização por hidrogênio, são fenômenos extensamente estudados (BIRNBAUM; SOFRONIS, 1994; DWIVEDI; VISHWAKARMA, 2018; KIM; KANG; KIM, 2020; KOYAMA *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2021; LIANG *et al.*, 2020; MARTIN *et al.*, 2019; MARTINIANO *et al.*, 2021; ROBERTSON *et al.*, 2015; XIUQING *et al.*, 2021). A fragilização por hidrogênio corresponde a uma redução significativa na resistência e ductilidade do material, levando a trincas e falhas pela entrada de hidrogênio no material. Embora descoberto há mais de um século, o mecanismo completo do processo de fragilização por hidrogênio ainda não é completamente entendido (ROBERTSON *et al.*, 2015). A plasticidade local aumentada por hidrogênio (HELP) é um mecanismo que busca explicar o aumento de plasticidade de um material metálico carregado de hidrogênio (DEPOVER; VERBEKEN, 2018; LI, *et al.*, 2020). De acordo com o mecanismo HELP, o hidrogênio na vizinhança de um discordância atua impedindo as interações elásticas com obstáculos vizinhos, facilitando assim o movimento e a geração de discordâncias e, eventualmente, levando à falha (BIRNBAUM; SOFRONIS, 1994; DWIVEDI; VISHWAKARMA, 2018; NAGUMO, 2016). Sob uma perspectiva diferente, as mudanças climáticas também impulsionam a compreensão do comportamento do hidrogênio dentro dos materiais. O hidrogênio é um portador de energia renovável limpa que tem o potencial de substituir os combustíveis fósseis nos próximos anos, mas o transporte e o armazenamento desse elemento continuam sendo um desafio (BALL; WIETSCHERL, 2009; KOVAČ; PARANOS; MARCIUŠ, 2021; SCOVELL, 2022; USTOLIN; PALTRINIERI; BERTO, 2020).

Um exemplo da fragilização por hidrogênio são falhas estruturais causadas em oleodutos empregados no transporte de petróleo e gás natural (OHAERI; EDUOK; SZPUNAR, 2018). Em ambientes gasosos ou aquosos ácidos, ricos em H^+ , as ligas austeníticas (CFC – cúbica de face centrada) apresentam resistência superior contra danos comparado às ferríticas e martensíticas, pois a estrutura austenítica apresenta menor coeficiente de difusão e maior solubilidade de hidrogênio que a ferrita e a

martensita (LUO *et al.*, 2021; ÖRNEK *et al.*, 2018). Como resultado, os aços inoxidáveis austeníticos são amplamente utilizados em equipamentos de aplicações relacionadas ao hidrogênio. No entanto, embora menos suscetível, ainda sofre fragilização (DWIVEDI; VISHWAKARMA, 2018), tal classe de aço inoxidável é objeto de análise no presente trabalho.

Para fins de pesquisa, o hidrogênio é introduzido nos aços por carregamento gasoso ou carregamento eletroquímico (catódico). A carga catódica de hidrogênio é um fenômeno difusivo que leva a uma grande quantidade de hidrogênio à superfície do material gerando sua entrada. Durante o processo, o íon de hidrogênio (um próton) do eletrólito é adsorvido na superfície do metal. Nesta situação, o hidrogênio pode ser absorvido e dissolvido na rede, ou então, pode recombinar com outro hidrogênio, e formar H₂ (gasoso), este desorve da superfície (PERNG; WU, 2003). Dentro do sólido, o hidrogênio se difunde através da rede por um mecanismo de transporte que depende dos sítios de aprisionamento. Sítios de hidrogênio são defeitos do material como vacâncias, discordâncias, contornos de grãos e precipitados (como carbonetos) (DEPOVER *et al.*, 2015). Uma alta concentração de hidrogênio dentro da rede austenítica pode induzir a transformação martensítica, que é um fator de aumento da fragilização, uma vez que esta fase tem um coeficiente de difusão maior do que a austenita (TEUS; SHYVANYUK; GAVRILJUK, 2008).

As alterações estruturais que ocorrem em aços carregados com hidrogênio são conhecidas há mais de 50 anos (HOLZWORTH; LOUTHAN JR., 1968). O hidrogênio absorvido se aloca em sítios intersticiais que expandem a estrutura cristalina (BARANOWSKI; MAJCHRZAK; FLANAGAN, 1971; NARITA; ALTSTETTER; BIRNBAUM, 1982; ROZENAK; ELIEZER, 1987). No início, tais modificações estruturais foram erroneamente entendidas como formação de hidretos, Me-H (KAMACHI, 1978); estudos posteriores mostraram que, após a carga catódica, a rede FCC dos aços inoxidáveis está em constante contração, à medida que o hidrogênio desidrogena (ROZENAK; ELIEZER, 1987, 1984). Embora os defeitos cristalinos apresentem energias de ligação altas, os sítios intersticiais também podem reter H, mas a energia de ligação é baixa o suficiente para ser quebrada à temperatura ambiente (TURNBULL, 2012). Desta forma, os interstícios da estrutura são frequentemente considerados sítios reversíveis, que contribuem principalmente para a difusão de H, e não para a fragilização, após a entrada no material (BHADESHIA,

2016). Isso, obviamente, depende da estrutura do material, como discutido nas próximas seções.

A compreensão da dinâmica da superfície saturada de hidrogênio em aços inoxidáveis pode avançar a compreensão dos fenômenos de hidrogênio em metais. Assim é de interesse a análise da expansão por hidrogênio da estrutura austenítica causada pela saturação dos sítios intersticiais, bem como os efeitos subsequentes sobre as propriedades do material e o efeito de fragilização. Este trabalho tem como objetivo revisar o tópico já conhecido da interação do hidrogênio em metais, mas agora sob uma análise estrutural aprofundada da evolução temporal, à luz dos recentes avanços no entendimento do comportamento da austenita expandida. Neste quesito, foi realizada uma comparação com o nitrogênio intersticial saturado na estrutura do CFC, denominado γ_N ou fase-S, a qual é obtida através da nitretação a baixa temperatura de aços inoxidáveis. As propriedades da fase-S diferem significativamente do material base, austenítico, uma vez que a concentração do soluto excede a solubilidade do N na austenita (DE OLIVEIRA *et al.*, 2021; DONG, 2010; MANOVA *et al.*, 2017).

As análises foram realizadas em uma liga de aços inoxidáveis da classe superaustenítica, utilizada em oleodutos de gás natural e petróleo, onde ficam expostos à ambientes ricos em H^+ . A evolução temporal da estrutura e o comportamento mecânico da superfície da liga após a carga de hidrogênio foram estudados durante a desidrogenação por difração de raios X e nanoindentação, respectivamente. No contexto deste trabalho, o termo desidrogenação é empregado em relação ao decaimento da camada expandida por H, que pode ocorrer principalmente pela liberação de H_2 da superfície, mas também através de uma pequena difusão de átomos para pontos mais profundos da rede.

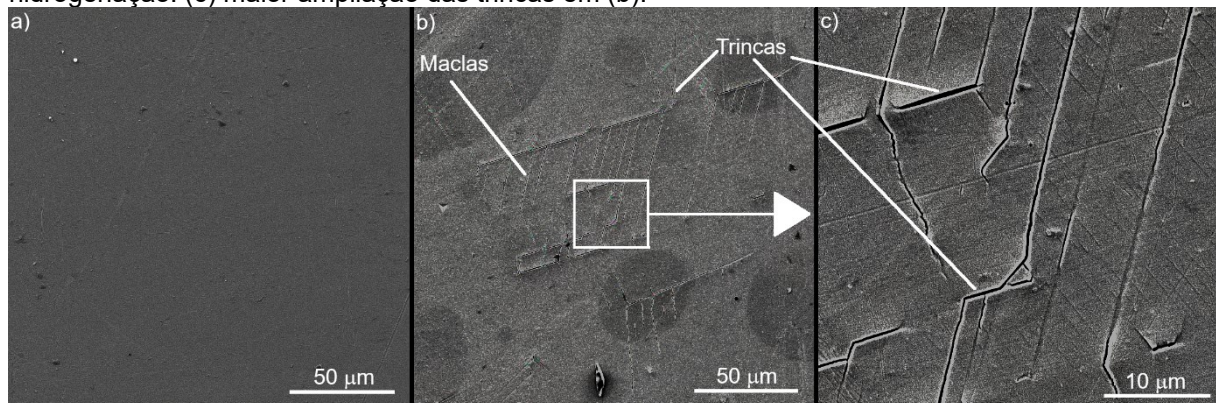
4.2 RESULTADOS

4.2.1 Morfologia e estrutura

A Figura 4.1 mostra micrografias por MEV-FEG de superfícies não tratadas (apenas polida) e após carga catódica de hidrogênio de amostras AISA. Os danos superficiais foram causados pela alta concentração de hidrogênio nas camadas

superficiais do material, resultando em trincas induzidas por hidrogênio. Observa-se maclas juntamente com trincas, a partir das tensões induzidas por hidrogênio na estrutura. O acúmulo de hidrogênio em discordâncias e contornos de grãos pode induzir aglomerados de vacâncias, que são pontos de alta concentração de hidrogênio, e podem nuclear H_2 e resultar em trincas superficiais (LI, L X *et al.*, 2021). Apesar de abundantes as trincas foram localizadas, indicando que estes defeitos superficiais, induzidos pelo acúmulo de hidrogênio na subsuperfície, ocorreram em defeitos estruturais pré-existentes. Esses defeitos, presentes em toda a superfície, são característicos de cargas catódicas de hidrogênio, quando o material absorve grandes quantidades de hidrogênio na superfície, possivelmente além do limite de solubilidade. O acúmulo de hidrogênio na superfície pode ter induzido uma transformação martensítica, como será discutido mais adiante.

Figura 4.1. Micrografias por microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV) das superfícies (a) apenas polida e (b) após a carga catódica de hidrogênio de 4 horas, obtidas 30 dias após os experimentos de hidrogenação. (c) maior ampliação das trincas em (b).

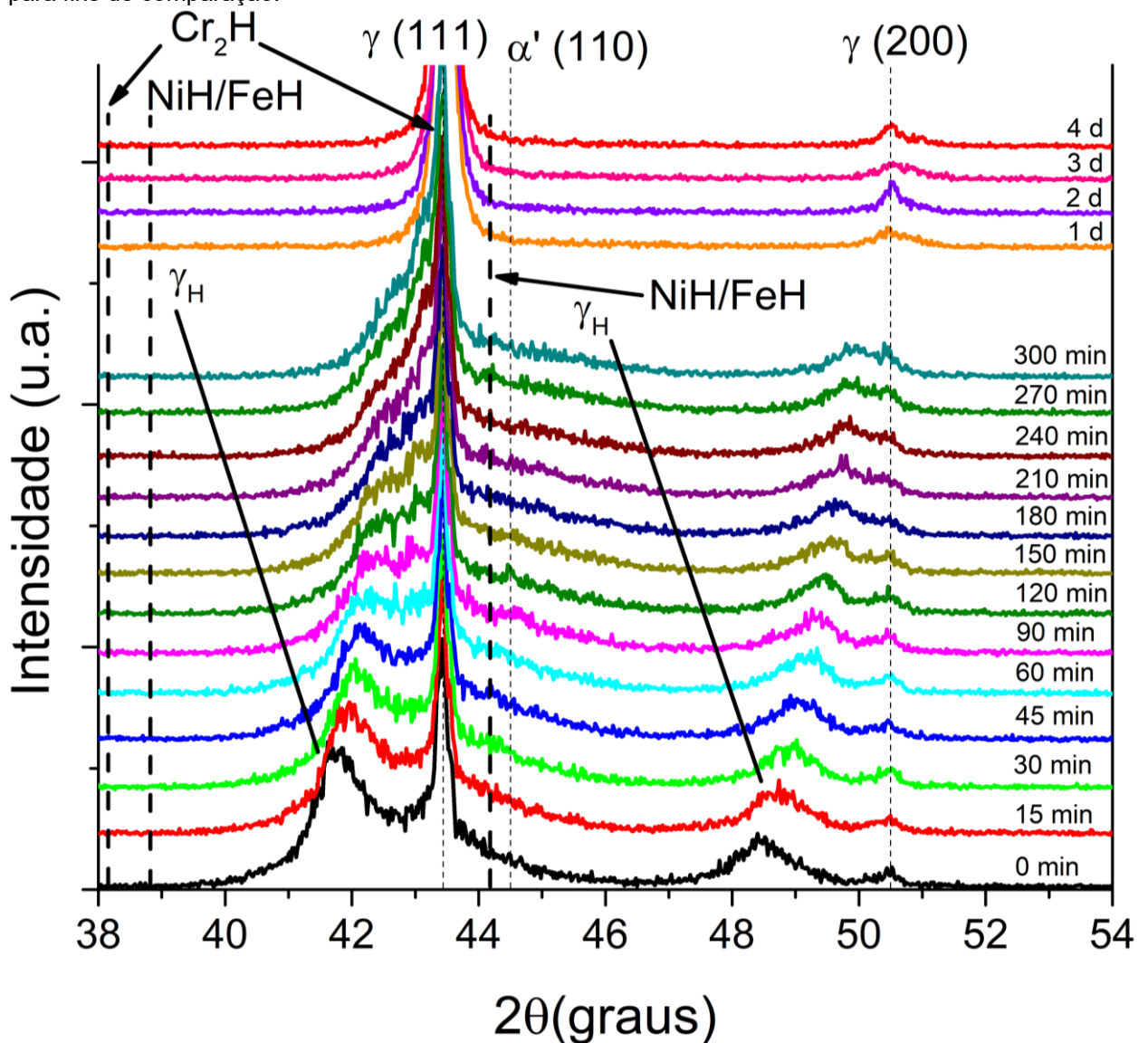


Fonte: O autor.

A Figura 4.2 apresenta uma sequência de DRX mostrando a evolução temporal da estrutura AISA durante a desidrogenação. A carga catódica de hidrogênio resultou em novos picos, deslocados de cada um dos picos do substrato austenítico para ângulos menores, o que sugere a expansão da estrutura do CFC. A estrutura expandida carregada de hidrogênio foi o resultado da formação de uma solução sólida de hidrogênio, a acomodação do hidrogênio impõe tensões residuais compressivas na camada superficial modificada. Os novos picos relativos a novas fases (γ_H e γ_e , explicados mais adiante) se apresentam largos, devido ao gradiente de concentração, característico dos fenômenos de difusão, em que a superfície tem concentração maior e, à medida que a profundidade aumenta, a concentração diminui. Em aços austeníticos, átomos de hidrogênio, nitrogênio e carbono alocam-se principalmente nos interstícios octaédricos (BARANOWSKI; MAJCHRZAK; FLANAGAN, 1971;

DONG, 2010), que são maiores do que os interstícios tetraédricos na rede CFC. A estrutura evolui durante a desidrogenação, é observado que os picos da fase expandida apresentam um deslocamento em direção aos picos do substrato com o tempo. Tal fenômeno corrobora a expansão da rede por saturação dos interstícios, ao contrário de, ou prevalecendo sobre a formação de hidretos. Hidretos são comumente formados a partir da hidrogenação catódica em outros materiais, como o Ni puro (MOVCHAN *et al.*, 2010).

Figura 4.2. Difratogramas de raios X após carregamento catódico de H. austenita - γ (111) e (200), martensita α' (ver texto para detalhes), expansão de segunda ordem, γ_H , e expansão de primeira ordem, γ_e . As posições angulares esperadas para hidretos de ferro, níquel e cromo são indicadas para fins de comparação.



Fonte: O autor.

Possíveis compostos de hidrogênio que poderiam formar na superfície hydrogenada seriam hidretos de ferro, FeH, de níquel, NiH, e de cromo, Cr₂H. As posições

angulares esperadas para os picos mais intensos destes compostos são indicadas na Figura 4.2. Observa-se alguma intensidade ao lado direito do pico de $\gamma(111)$, $2\theta \sim 44,5^\circ$, que seria uma possível formação hidretos. Mas em outros ângulos não é observado nenhuma informação sobre estes compostos. Desta forma, neste trabalho os picos que surgem após a hidrogenação, à esquerda de $\gamma(111)$ e $\gamma(200)$, são tratados como expansão intersticial da rede. O alargamento em $\sim 44,5^\circ$ é identificado como martensita, fenômeno que será discutido adiante.

A absorção e difusão de hidrogênio é um processo dependente da direção cristalográfica, como observado nos difratogramas. O plano cristalográfico (200) exibe um deslocamento angular maior que (111); isso é característico da estrutura do CFC, onde efeitos anisotrópicos influenciam a difusão intersticial (LI *et al.*, 2017). É conhecido que o hidrogênio, o menor entre os átomos, além dos interstícios, também pode se alocar em defeitos de rede como contornos de grãos, vacâncias e discordâncias, fenômeno que provoca danos ao material. A energia de ligação (ou aprisionamento, ou ativação) do hidrogênio nesses defeitos da estrutura é maior que para o hidrogênio intersticial, onde as ligações fracas quebram à temperatura ambiente (SILVERSTEIN; ELIEZER, 2017). O hidrogênio aprisionado em defeitos não parece ter efeito na rede, como visto nos DRX, à medida que o tempo de desidrogenação aumenta, a estrutura final foi gradualmente retornando à CFC inalterada, apresentando apenas picos do substrato. Além disso, como discutido acima, as trincas, devido à formação de H_2 , ocorreram principalmente em defeitos próximos à superfície, de modo que a análise de DRX não quantifica esse fenômeno. Portanto, assume-se que apenas o hidrogênio intersticial foi responsável pela expansão da rede e, conseqüentemente, pela contração da rede, como visto na Figura 4.2.

O alargamento à direita de $\gamma(111)$, em $2\theta \approx 44,5^\circ$, pode ser atribuído a tensões residuais da solução sólida de hidrogênio, ou também a um pico de martensita α' . O pico de martensita α' não é bem definido e à esquerda deste. As reflexões podem indicar martensita α' expandida por hidrogênio (ROZENAK; ELIEZER, 1987). A baixa intensidade sugere que, se presente, apenas uma pequena porção do material sofreu transformação martensítica durante a carga catódica de hidrogênio. Após 24 horas (1d) de desidrogenação, o DRX mostra apenas a estrutura austenítica, o que indica que a transformação martensítica foi restrita a uma fina camada superficial, onde a concentração de hidrogênio foi alta. O coeficiente de difusão do hidrogênio é maior na

martensita do que na austenita; apesar disso, o pico alargado em $2\theta \approx 44,5^\circ$ atribuído às contribuições de martensita esteve presente durante todo o período de desidrogenação. Isso é indicativo de que ele está no topo da camada, sendo o último a desidrogenar completamente, devido ao fluxo contínuo de hidrogênio para fora do material.

Como todos os difratogramas foram obtidos da mesma amostra, e considerando que as intensidades dos picos de substrato aumentaram durante a desidrogenação, a evolução da espessura da camada rica em hidrogênio pode ser calculada por (CULLITY; STOCK, 2001):

$$I = I_0 e^{-2\mu x / \sin \theta}. \quad (3.1)$$

Na equação acima, I é a intensidade integrada do pico do substrato da superfície carregada de hidrogênio, I_0 é a intensidade integrada do pico do substrato sem a camada modificada de hidrogênio, μ é o coeficiente de absorção linear do material ($= 1770 \text{ cm}^{-1}$), θ é o ângulo de incidência ($= 20^\circ$) e x é a profundidade calculada da camada. Um único coeficiente de absorção linear foi considerado para o cálculo das fases expandidas por hidrogênio (γ_H e γ_e), uma vez que a quantidade de hidrogênio na superfície do material não tem influência relevante na absorção de raios X (HENKE; GULLIKSON; DAVIS, 1993). Da mesma forma, o coeficiente de absorção foi assumido como constante durante todo o processo de desidrogenação. Para descobrir o valor de I_0 , onde $x = 0$, uma média das intensidades integradas dos últimos quatro difratogramas na Figura 4.2 (um, dois, três e quatro dias após o carregamento catódico) foi calculada, para levar em conta a variação das intensidades dos picos causado pelo difratômetro de raios X. Esses difratogramas (1d, 2d, 3d, 4d) se apresentam equivalentes à superfície antes da carga catódica, sem fase expandida por H.

A Figura 4.3 apresenta as espessuras calculadas da camada modificada por hidrogênio durante a desidrogenação. Observa-se que a região onde o hidrogênio se acumulou na porção superficial do material, causando expansão, apresentou espessura de $1 \mu\text{m}$ logo após a hidrogenação (0 min). Esse resultado aponta para o caráter superficial do acúmulo de H, bem como sua metaestabilidade, o que é observado na Figura 4.2 e no comportamento mecânico da superfície, como discutido adiante. Sabe-se que a difusão de hidrogênio em austenita para o tempo usado neste experimento de carregamento catódico ($\sim 10^4 \text{ s}$) é maior que $\sim 1 \mu\text{m}$. O coeficiente de difusão aparente para hidrogênio em aços inoxidáveis austeníticos em baixas

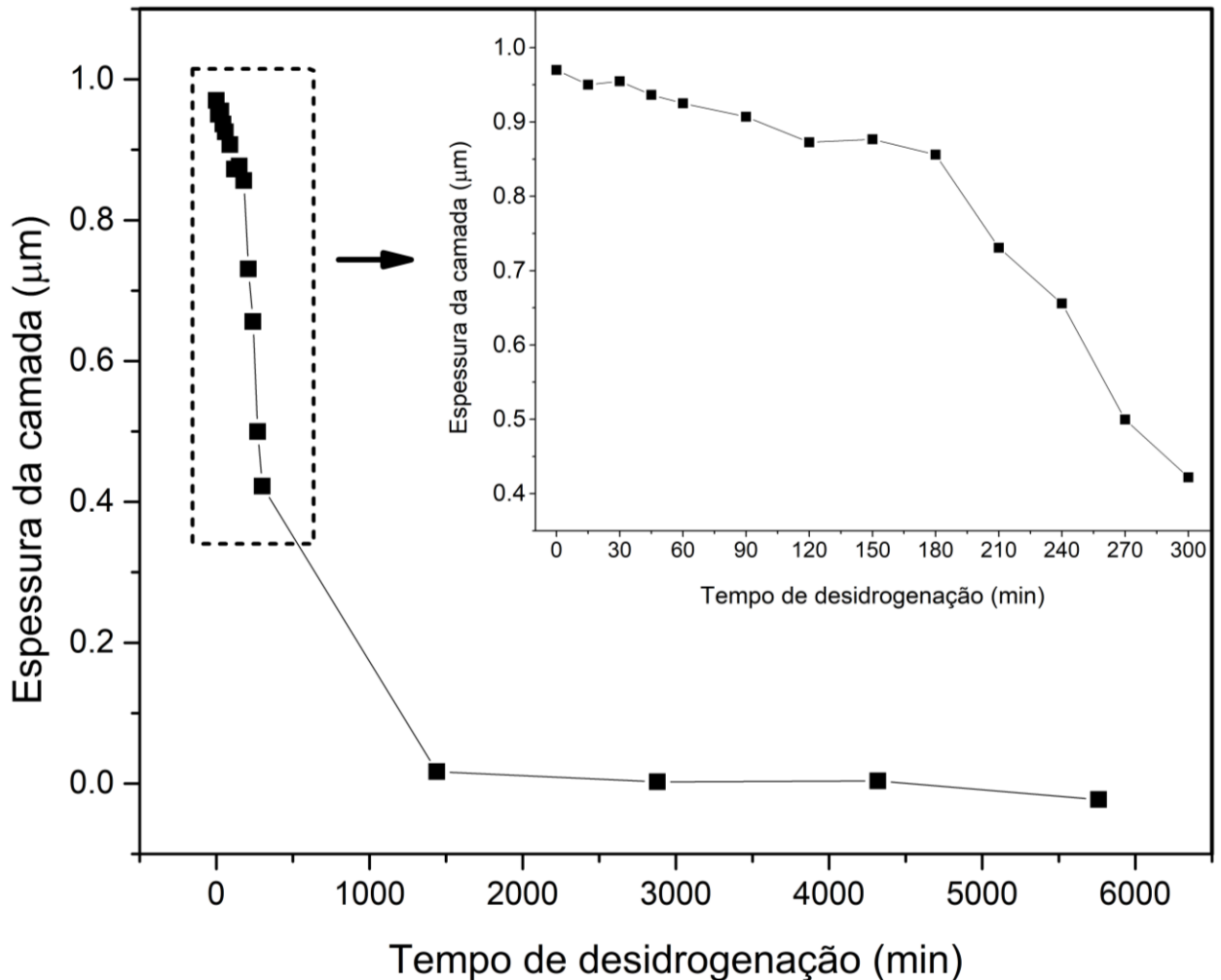
temperaturas (<50 °C) está entre 10^{-13} - 10^{-15} m²/s (DUPORTAL *et al.*, 2020). A profundidade calculada ($x = \sqrt{2Dt}$) para esses coeficientes é de 5-50 µm. Portanto, entende-se que o hidrogênio atingiu profundidades maiores do que as mostradas na Figura 4.3, conforme previsto pelo coeficiente de difusão. Entretanto, a interação do hidrogênio com a rede deve ser considerada, sendo que a alta solubilidade do hidrogênio e baixa difusividade nos aços austeníticos é atribuído a sua estrutura cristalina. Devido à fraca estabilidade e rápido decaimento, o grande acúmulo observado próximo à superfície pode ser atribuído ao aprisionamento de hidrogênio em interstícios da estrutura, que foram ocupados após o hidrogênio ter preenchido todos os sítios de alta energia de ligação, como vazios, vacâncias e discordâncias (BHADESHIA, 2016). Para comparação, no ferro α a energia de ligação é da ordem de 10^0 kJ/mol (ONO; MESHII, 1992) em interstícios, 10^1 kJ/mol em vacâncias e discordâncias (MYERS; WAMPLER; BESENBACHER, 1984), e pode alcançar 10^2 kJ/mol em precipitados (TAKAHASHI; KAWAKAMI; KOBAYASHI, 2018).

Distingue-se, no DRX mostrado na Figura 4.2, duas expansões de substrato para o plano (111). No instante 0 min de desidrogenação, o pico expandido pode ser dividido em baixa expansão ou expansão de primeira ordem γ_e (adjacente ao substrato) e alta expansão ou expansão de segunda ordem γ_H (~42°). Esse efeito já foi observado em aços carregados com hidrogênio (ULMER; ALTSTETTER, 1993); embora às vezes fosse tratado como hidretos, um fenômeno semelhante também é visto na nitretação de aços (DE OLIVEIRA *et al.*, 2021; MANOVA *et al.*, 2017). A presença de altas e baixas expansões foi resultado do gradiente de concentração de H. A partir de um paralelo com nitretação realizada a temperaturas <400 °C, a qual, também é um processo de aprisionamento intersticial neste aço (SCHIBICHESKI KURELO *et al.*, 2022), o gradiente de hidrogênio possivelmente consistiu-se de um platô de concentração na camada superior (com alta expansão, γ_H), seguido por uma diminuição da concentração com o aumento da profundidade (baixa expansão, γ_e).

Como a maior concentração de hidrogênio estava no topo do material, ele rapidamente saiu para o ambiente (~120 min); com a queda de concentração, a rede atingiu uma baixa expansão e desidrogenação ocorre a uma taxa mais lenta. Nota-se, na Figura 4.2, que γ_H decaiu mais rapidamente do que γ_e e, possivelmente, decompõe-se em γ_e . O detalhe apresentado na Figura 4.3 mostra claramente taxas de decaimento distintas da fase expandida até 300 min de desidrogenação. A primeira, de 0 a 180 min (0,6 nm/min), pode ser atribuída a átomos aprisionados em

interstícios na superfície próxima, a expansão γ_H , que saiu para o ambiente e, possivelmente, para a rede – o assunto da direção da saída de hidrogênio será retomado mais adiante, ainda nesta seção. Esta taxa foi a mais lenta, resultado de um fluxo contínuo sustentado por um processo de aprisionamento-liberação de hidrogênio em sítios reversíveis, difundindo de regiões mais profundas do material. A segunda e mais rápida taxa, de 180 a 300 min (3,6 nm/min), é atribuída à camada γ_e , após a decomposição de γ_H . O decaimento completo ocorreu em cerca de um dia (~1400 min). Este fenômeno pode ser entendido pelo gradiente de potencial químico produzido pelo soluto intersticial (DEHOFF, 2006; MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2019), como será discutido a frente.

Figura 4.3. Espessuras das camadas calculadas a partir das intensidades integradas do DRX do pico (111) durante a desidrogenação. Destaca-se a evolução da espessura da camada logo após a carga de H.



Fonte: O autor.

Os sítios mencionados acima, que geram a expansão da rede, referem-se principalmente a interstícios, mas a retenção de hidrogênio também parece depender

de condições energéticas favoráveis de curto alcance próximas a estes interstícios. Em paralelo com a nitretação a baixa temperatura, a presença de Cr na composição do material é uma condição necessária bem conhecida para a obtenção da austenita expandida por nitrogênio, γ_N , em ligas de Fe, Co e Ni, com teor significativo de Cr. Tal fato se deve à alta eletronegatividade entre Cr e N, o que resulta em sítios de aprisionamento de Cr (TONG; YE; WANG, 2019). De maneira similar, Movchan *et al.* (MOVCHAN *et al.*, 2010) encontraram que o hidrogênio tem maior energia de ligação interatômica com Fe do que Ni; os resultados também mostraram que uma liga Fe-Ni carregada de hidrogênio apresenta uma estrutura expandida semelhante à da Figura 4.2, enquanto o Ni puro tem a formação de hidretos de NiH e não uma fase CFC expandida. Desta forma, a presença de Fe nas ligas parece ser obrigatória para a formação da fase expandida por hidrogênio.

É interessante investigar separadamente os picos de austenita expandidos para compreender melhor suas particularidades. Figura 4.4 mostra a variação da deformação da rede,

$$\varepsilon = (a - a_0)/a_0 \quad (3.2)$$

à medida que o hidrogênio se difunde para fora da matriz, onde a é o parâmetro de rede após a carga de hidrogênio e a_0 o parâmetro de rede do substrato. O cálculo da deformação ε envolveu deconvoluções ponderadas para γ_H e γ_e para cada uma das direções cristalográficas. Como esperado, logo após o carregamento catódico a estrutura apresentou a maior deformação. Nota-se que a curva de deformação mudou por volta dos 120 min, marcada por uma maior inclinação nesses primeiros minutos de decaimento. Isso mostra correlação direta com as fases γ_e e γ_H . Analisando o difratograma na Figura 4.2, por volta de 120 min, ocorre uma disparidade entre as fases de alta expansão, γ_H , e de baixa expansão, γ_e , onde a primeira se decompõe na segunda, o que fica evidente pelo aumento do pico γ_e enquanto γ_H diminui de intensidade. Isso indica que os comportamentos de deformação dessas duas fases expandidas foram distintos.

Além disso, as magnitudes de deformação se inverteram entre os planos cristalográficos em torno do tempo de saída de 250 min, mudando de $\varepsilon_{111} < \varepsilon_{200}$ para $\varepsilon_{111} > \varepsilon_{200}$. Fenômeno semelhante foi reportado para a nitretação de aços inoxidáveis austeníticos (DE OLIVEIRA *et al.*, 2021; STINVILLE *et al.*, 2011; TROMAS *et al.*, 2012), onde o coeficiente de Poisson, o qual dependente da direção cristalográfica, sofre uma inversão entre as direções, com consequências nas propriedades

mecânicas do material. Neste caso, devido à natureza anisotrópica da estrutura expandida por nitrogênio, a desigualdade de deformação observada são, $\varepsilon_{111} < \varepsilon_{200}$ para a estrutura de alta expansão e $\varepsilon_{111} > \varepsilon_{200}$ para a de menor expansão. Na nitretação, à medida que a concentração de nitrogênio cresce na camada e a fase de alta expansão é formada, a estrutura expandida sofre uma inversão do fator de anisotropia de Zener, A , sendo $A > 1$ para (austenita) e $A < 1$ para a fase expandida por N. O fator de anisotropia de Zener depende apenas da rigidez elástica S_{ij} , $A = \frac{2(S_{11}-S_{12})}{S_{44}}$, então uma inversão de A implica em uma inversão de propriedades mecânicas.

Como visto na Figura 4.4 para a rede austenítica carregada de H, durante a desidrogenação do hidrogênio e o relaxamento da estrutura, a mesma inversão de deformação ocorreu no ponto marcado por uma seta. Portanto, é razoável supor que diferentes expansões cristalinas resultaram em propriedades mecânicas distintas, semelhante às observadas nos aços austeníticos nitretados já mencionados.

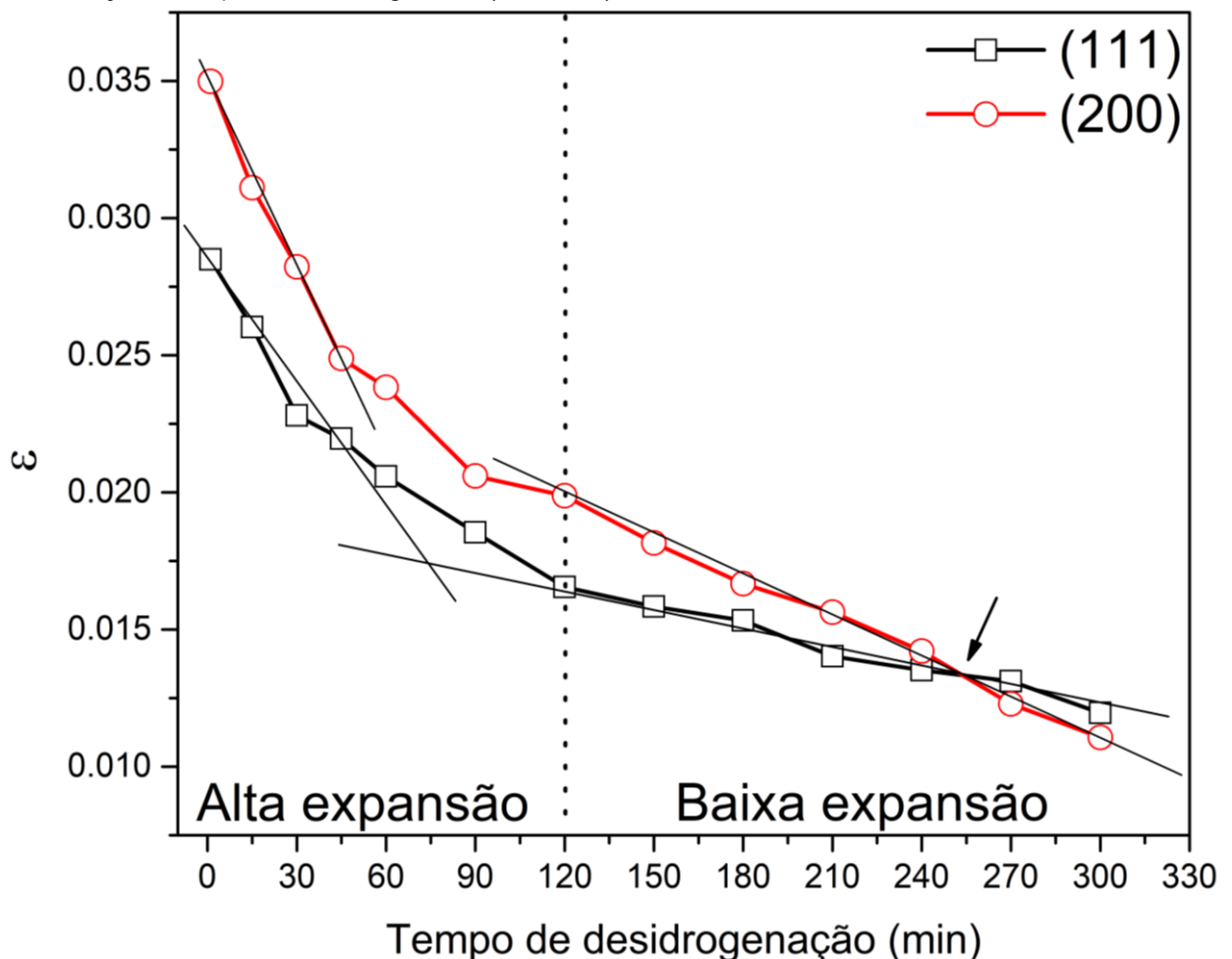
É observado que as variações nas propriedades mecânicas não ocorrem exatamente no ponto de inversão apontado na Figura 4.4. Como discutido, a camada superficial carregada com hidrogênio exibe taxas de deformação distintas, conforme a inclinação das curvas mostrada na Figura 4.4 mudam com o decaimento das fases expandidas. Das altas tensões inicialmente impostas, até o relaxamento completo da rede, as propriedades elásticas e plásticas apresentaram variação. A próxima seção apresenta resultados *in situ* destas propriedades.

Antes disso, um comentário pode ser feito a respeito do decaimento da camada de austenita expandida por H. Moskalioviene e Galdikas (MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2019) propuseram um modelo cinético para explicar a influência do hidrogênio na difusividade do nitrogênio durante os processos de nitretação. Eles concluem que o hidrogênio resulta em tensões adicionais de rede e na melhoria da difusividade do N. O fluxo J_s de soluto intersticial s é descrito por $J_s = -L_s \nabla \mu_s(C_s, \sigma)$, o qual é proporcional ao coeficiente fenomenológico de Onsager L_s multiplicado pelo gradiente de potencial químico, que depende da concentração C_s e as tensões biaxiais compressivas σ , geralmente causadas pela expansão da rede através do soluto (GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2011).

Com isso, no processo de hidrogenação discutido aqui, é razoável supor que uma dada quantidade de hidrogênio que penetrou inicialmente através da superfície

alterou a taxa de difusão em função do potencial químico $\mu(C_s, \sigma)$, aumentando a difusividade para o próximo hidrogênio incidente. Quanto mais hidrogênio é armazenado intersticialmente na austenita, mais rápido outros átomos de hidrogênio são deslocados através da rede. Durante a desidrogenação, o processo se inverte: a difusão foi maior no início, quando o gradiente de tensão de rede produzido pela alta concentração de hidrogênio é maior; à medida que a quantidade de hidrogênio intersticial diminuiu, a difusividade também.

Figura 4.4. Deformação ϵ , calculada através de deconvoluções de difrações de raios X, da Figura 4.2, em função do tempo de desidrogenação. As linhas retas são um guia para os olhos, mostrando diferentes inclinações em diferentes fases de desidrogenação. A seta mostra o ponto de inversão de deformação entre planos cristalográficos (~250 min).



Fonte: O autor.

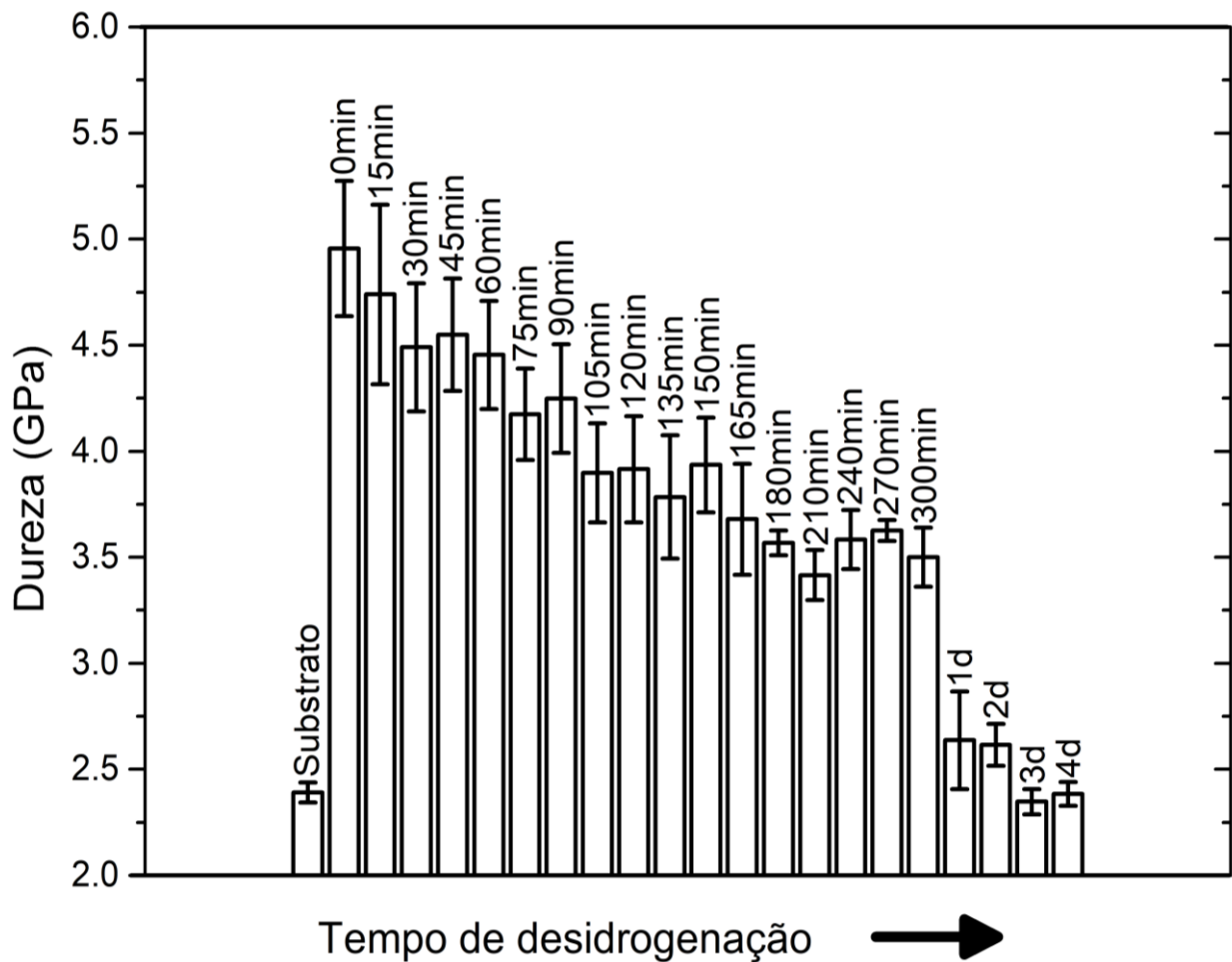
Note que o ponto de inflexão na Figura 4.4 (~120 min) coincidiu, aproximadamente, com o ponto de inflexão no detalhe da Figura 4.3 (em torno de ~120-150 min). Entretanto, enquanto a deformação da rede diminuiu mais lentamente a partir deste ponto, a mudança na espessura da camada, causada pela difusão H, passou a diminuir mais rápido do que antes. Tais evidências experimentais

aparentemente contradizem o argumento acima. No entanto, como já mencionado, a redução mais lenta da espessura da camada nos primeiros minutos de desidrogenação pode ser resultado de um afluxo de hidrogênio de regiões mais profundas do material, atraído pelo maior potencial químico acima da superfície do material.

Então, durante a desidrogenação, qual é a direção preferencial de difusão dos átomos de H? Novamente, comparando hidrogenação com nitretação, a região do material austenítico com menor potencial químico, para a qual o N se difunde, está localizada onde existem sítios de cromo vazios. Para os átomos de H, tudo leva à conclusão que o ponto de menor potencial químico é para fora do material acima da superfície, levando a desidrogenação.

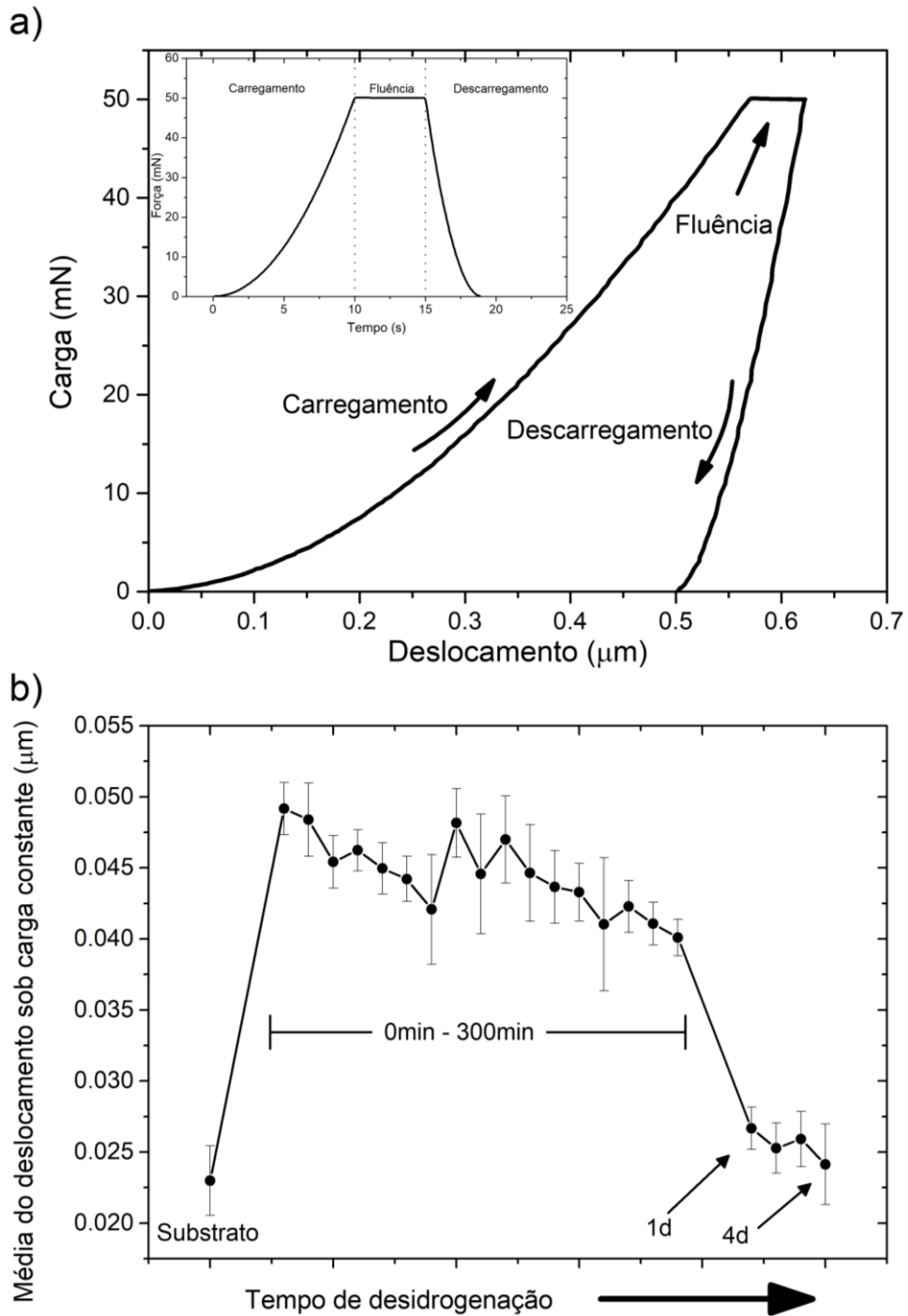
4.2.2 Comportamento mecânico

Figura 4.5. Dureza em função do tempo de desidrogenação, obtida pelo método Oliver-Pharr.



Fonte: O autor.

Figura 4.6. a) Curva carga versus deslocamento obtida durante um ensaio de indentação e gráfico força versus tempo. As fases de carga, fluência e descarga do ensaio são mostradas. (b) Módulo da média de variação da profundidade durante a fluência em função do tempo de desidrogenação, calculado a partir das curvas carga versus deslocamento.



Fonte: O autor.

Figura 4.5 apresenta dureza em função do tempo de desidrogenação das amostras AISA carregadas de hidrogênio. A profundidade média de penetração da ponta, calculada até 300 min, foi de 0,7 μm . Foi mais profundo do que 10% da espessura da camada inferida na Figura 4.3 ($\sim 1 \mu\text{m}$), que seria a condição para medir

dureza apenas da camada expandida por hidrogênio (FISCHER-CRIPPS, 2013). Assim, os valores de dureza contêm contribuições ponderadas das regiões que compreendem as expansões hidrogênio de primeira e segunda ordem e do substrato não modificado abaixo, desta forma os resultados na Figura 4.5 são válidos para fins de comparação. A dureza superficial apresentou um aumento de duas vezes logo após a carga catódica de hidrogênio e uma diminuição contínua à medida que a fase expandida decaiu, retornando aos valores da superfície sem modificação após 1 dia. Dois mecanismos básicos contribuíram para o endurecimento da camada modificada após a absorção de hidrogênio: (i) a formação de uma atmosfera de Cottrell (MEYERS; CHAWLA, 2008), onde o hidrogênio intersticial migrou e travou as discordâncias e (ii) a presença de tensões residuais compressivas na camada modificada, causado pela solução sólida, que gera resistência à deformação plástica. Portanto, à medida que a difusão ocorre, a solução sólida de hidrogênio intersticial decai, como mostrado pela variação da profundidade da camada mostrada na Figura 4.3, que diminuiu inicialmente o efeito do campo de tensão e depois o travamento de discordâncias (devido às diferentes energias de ligação, discutidas anteriormente). Isso levou à condição em que o material se tornou continuamente mais fácil de deformar plasticamente.

A fase martensita é mais dura que a austenita, portanto a transformação martensítica deve aumentar a dureza superficial. No entanto, como visto nos resultados de DRX da Figura 4.2, a formação de martensita não foi confirmada e, se presente, contribuiu muito pouco, seus efeitos nas medidas de dureza seriam pequenos nas análises realizadas. Após a redução da tensão na rede, 1 dia de desidrogenação, a fase martensita deixou de ser observada nos difratogramas da Figura 4.2.

À primeira vista, os resultados de dureza podem soar conflitantes, uma vez que a interação do hidrogênio com defeitos estruturais em aços é conhecida por promover efeitos deletérios sobre as propriedades mecânicas (BIRNBAUM; SOFRONIS, 1994). Nos primeiros minutos após a carga catódica, o travamento de discordâncias e a mobilidade reduzida causada pelo hidrogênio intersticial sobrepõem outros efeitos causados pelo aprisionamento hidrogênio e, conseqüentemente, a plasticidade melhorada na superfície não foi evidenciada diretamente através das medidas de dureza. A razão para tal é que a resposta mecânica da rede austenítica com a carga de hidrogênio é dependente da taxa de deformação – ela revela diferentes fenômenos

dependendo das condições de carregamento do teste de indentação, como discutido a seguir.

A Figura 4.6a, mostra o carregamento do teste de indentação (~5 mN/s), antes do descarregamento, é seguido por um intervalo de tempo em que a carga máxima permaneceu quase constante (~ 0 mN/s). Esse segmento é conhecido como fluência. Durante a fluência, normalmente o material ainda se deforma, pois acomoda deformações plásticas impostas pelo carregamento. Na presente situação, o estágio de fluência também apresenta informações dos efeitos do hidrogênio na rede.

Figura 4.6b mostra o deslocamento da ponta durante a fluência, medido na referência (substrato) e no AISA carregado de hidrogênio. Este parâmetro também foi claramente uma função da concentração de hidrogênio na rede. Nos primeiros minutos após a carga catódica, o deslocamento médio aumentou cerca de duas vezes em relação ao material sem hidrogênio. Esse deslocamento mais profundo, com a mesma carga constante e intervalo de tempo, indica que a solução sólida de hidrogênio alterou o comportamento das discordâncias, promovendo sua nucleação e/ou movimento (HONG *et al.*, 2019). À medida que ocorre a desidrogenação, o deslocamento da ponta diminui até retornar a valores semelhantes aos níveis de substrato. Como visto na dureza, o efeito do hidrogênio na resposta mecânica do material diminuiu à medida que ele se difundiu, embora, obviamente, a fluência tenha revelado efeitos (mobilidade de discordâncias melhorada) opostos aos inferidos da dureza (mobilidade de discordâncias prejudicada). Vale ressaltar que o cálculo da dureza H pelo método de Oliver e Pharr emprega a carga máxima P e a profundidade de indentação h_{max} , dada por

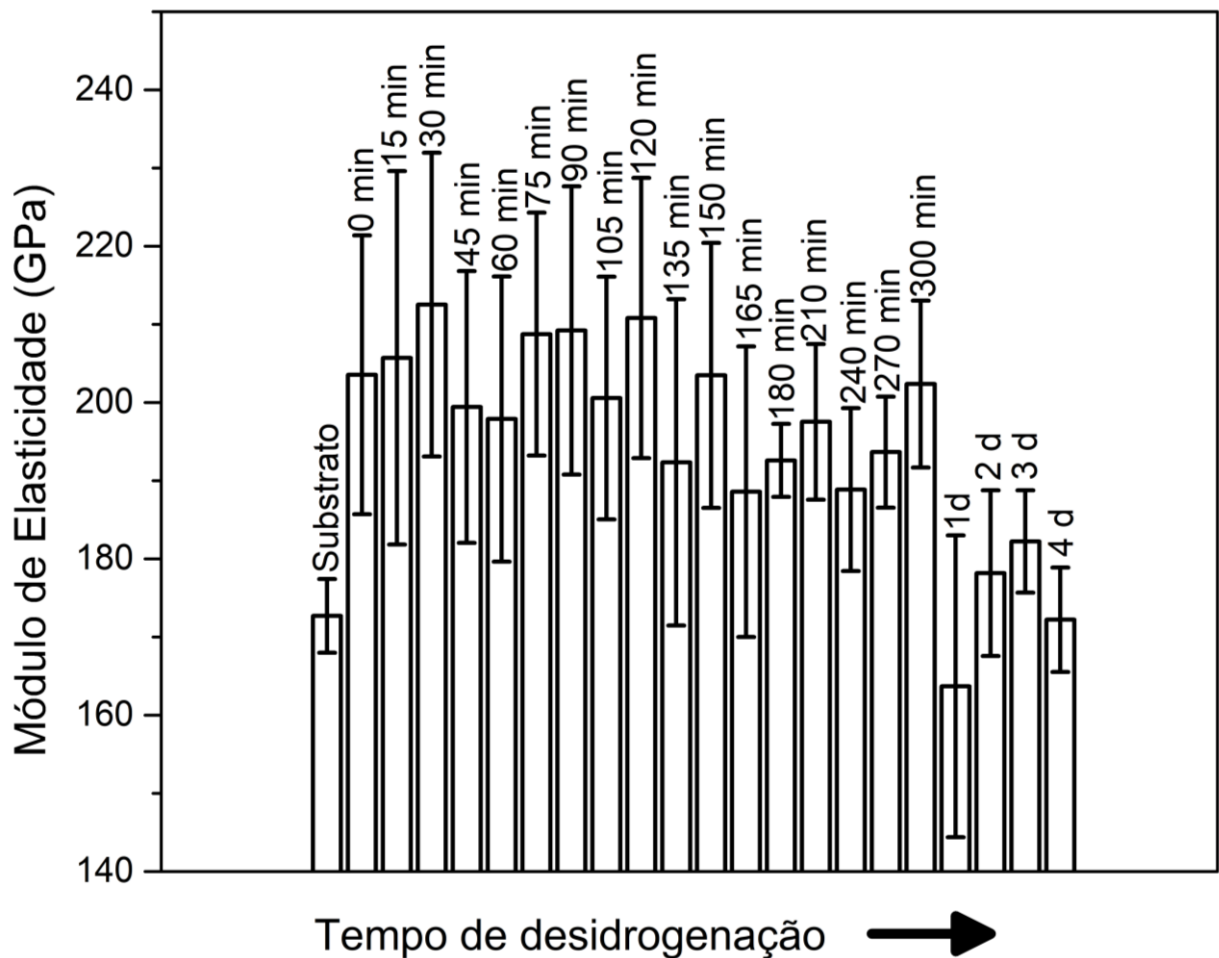
$$H = P/A_c \quad (3.3)$$

(onde $A_c \propto h_{max}^2$ é a área de contato projetada), enquanto a fluência corresponde a apenas 26% do tempo total de teste (ver o detalhe da Figura 4.6a).

O mecanismo HELP (Plasticidade localizada melhorada por hidrogênio) (BIRNBAUM; SOFRONIS, 1994) propõe que a presença de hidrogênio no campo de tensões elásticas ao redor de discordâncias aumenta sua mobilidade. Tal fenômeno foi evidenciado apenas na fase de fluência, mas não em todo o teste de indentação. A razão é que o material sofre deformações elastoplásticas em taxas de deformação relativamente altas em um volume de interação ao redor da ponta, que aumenta durante o segmento de carregamento da indentação. Isso resulta em nucleação e interação de muitas discordâncias (WEN *et al.*, 2009). Além disso, a difusão do

hidrogênio é lenta à temperatura ambiente. A soma desses efeitos faz com que a influência da plasticidade melhorada, causada pelo hidrogênio aprisionado em defeitos, seja um fator minoritário no mecanismo de endurecimento imposto pelo hidrogênio intersticial. A austenita expandida por hidrogênio proporciona um endurecimento por solução sólida da rede, que se sobrepõe ao encruamento sofrido pelo material para dificultar a movimentação das discordâncias (mostrado nas medidas de dureza). Assim, competitivamente, a rede torna-se difícil de deformar plasticamente, ao contrário do esperado pelo mecanismo HELP.

Figura 4.7. Módulo de elasticidade em função do tempo de desidrogenação, obtido pelo método de Oliver-Pharr.



Fonte: O autor.

Diferentemente, a taxa de deformação é muito menor durante a fluência do que no estágio de carregamento; a taxa de emissão de novas discordâncias é muito menor, de modo que a deformação plástica imposta pelo teste de indentação evolui lentamente para uma estabilização assintótica. Nessas circunstâncias, o papel do hidrogênio muda de endurecimento por solução sólida para a plasticidade melhorada, ou do travamento de discordância e do campo de alta tensão residual para a

mobilidade facilitada das discordâncias, seguindo o mecanismo HELP. Como a mobilidade de discordâncias governa a deformação plástica em metais, conclui-se que o hidrogênio afeta drasticamente a resposta da rede ao carregamento, apresentando duas propriedades distintas durante o mesmo ensaio de indentação.

A Figura 4.7 mostra a evolução do módulo de elasticidade com a desidrogenação. O módulo de elasticidade é conhecido por diminuir com a presença de hidrogênio (HONG *et al.*, 2019). Isto não é observado aqui – pelo contrário, um leve aumento foi observado, de ~170 GPa (substrato de referência) para ~200 GPa logo após a hidrogenação catódica. Apesar das mudanças, e ao contrário da dureza, o módulo de elasticidade não revelou tendência direta à medida que o hidrogênio se difunde para dentro ou fora da camada modificada.

Os valores de dureza H e módulo de elasticidade E foram medidos nos mesmos ensaios de indentação; no entanto, a primeira envolve deformações plásticas, a segunda é calculada a partir da resposta elástica do material por (OLIVER; PHARR, 2004)

$$E = (1 - \nu^2) \left[\frac{2\beta \sqrt{\frac{A_c}{\pi}}}{S} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right]^{-1} \quad (3.4)$$

Na equação acima, ν é o coeficiente de Poisson, S é a rigidez elástica obtida experimentalmente da parte superior da curva de descarga, e β é uma constante correlacionada com a geometria da ponta; propriedades indexadas com i são atribuídas ao indentador. O campo de deformação elástica envolve um volume de interação muito maior do que o campo plástico. Assim, o módulo de elasticidade contém informações das diferentes fases expandidas por hidrogênio (γ_H , γ_e), o substrato γ e de grãos vizinhos ao indentado. Além disso, as propriedades elásticas em materiais de CFC são fortemente dependentes da direção cristalográfica (DE OLIVEIRA *et al.*, 2021). Essas características contribuem para explicar a falta de uma tendência clara na Figura 4.7, assim como as barras de erro, maiores que as observadas nas medidas de dureza (Figura 4.5).

Devido às razões mencionadas acima, a avaliação do módulo de elasticidade de quaisquer camadas de solução sólida saturada de austenita é complicada quando se utiliza-se nanoindentação, pela experiência do nosso grupo de pesquisa com aços nitretados. No entanto, é possível afirmar que o módulo de elasticidade será sempre maior que a estrutura sem modificação após uma expansão por solutos intersticiais,

desde que as concentrações de solutos sejam elevadas o suficiente. Tal inferência advém da comparação com a solução sólida de N formando a γ_N (fase S). Análises de Stinville *et al.* (2011) e Tromas *et al.* (2012) demonstraram que o módulo de elasticidade de γ_N é maior que o substrato austenítico e apresentam forte anisotropia cristalina. Nosso grupo de pesquisa empregou DRX *in situ* durante experimentos de compressão e verificou que o módulo de elasticidade de γ_N foi 2,6 vezes maior em [100] e 1,26 vezes maior em [111] no aço AISI 316L, com média de ~230 GPa para γ_N e ~170 GPa para o substrato (DE OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Assim, é possível concluir que, logo após a hidrogenação, a resposta elástica da superfície mudou para níveis mais elevados com a saturação hidrogênio dos sítios intersticiais da estrutura do AISA. Vale ressaltar que a nucleação de trincas, como as vistas na Figura 4.1, pode ocorrer durante os testes de indentação e afetar as medidas globais. Geralmente produz-se deslize da ponta durante o carregamento, mas a evidência direta de trincamento não foi observada no presente estudo. Como visto na dureza, com o decaimento da fase expandida, os valores do módulo de elasticidade retornaram em direção ao valor do substrato (o material sem H) após 1 dia. O módulo de elasticidade correlaciona-se diretamente com as energias de ligação entre átomos adjacentes (MEYERS; CHAWLA, 2008); a presença do átomo de hidrogênio altera esse equilíbrio e, conseqüentemente, a força de restauração e as distâncias de equilíbrio na célula unitária, levando a variações nessa propriedade. Esses cálculos demandam maiores investigações e fogem do escopo deste estudo.

4.2.3 Observações gerais

Os resultados aqui apresentados indicaram semelhanças e diferenças entre nitrogênio e hidrogênio nos interstícios octaédricos da estrutura CFC do AISA. Sendo elementos intersticiais, tal comportamento análogo seria esperado; no entanto, é importante ressaltar que nem todos os elementos intersticiais se comportam da mesma forma nos aços. Gavriljuk *et al.* (2010) encontrou que o hidrogênio e o nitrogênio se difundem através da rede cercados por elétrons, o que os faz agir como uma carga negativa, enquanto o carbono atua como uma carga positiva. Além disso, usando cálculos de primeiros princípios, foi estabelecido que hidrogênio e nitrogênio apresentam comportamento de ligação semelhante em sítios intersticiais de CFC, aumentando a densidade de estados de elétrons na célula unitária de CFC; o carbono,

por outro lado, diminui. A natureza da ligação entre os intersticiais e a rede, em associação com as propriedades eletrônicas resultantes, poderia explicar as semelhanças entre nitrogênio e hidrogênio na formação da fase austenita expandida (GAVRILJUK *et al.*, 2010).

4.3 CONCLUSÕES

Os efeitos estruturais e mecânicos impostos a um aço inoxidável superaustenítico (AISA) por carga catódica de hidrogênio foram avaliados *in situ*. As mudanças observadas logo após a hidrogenação (até 300 min) são consistentes com a presença de uma fase expandida por hidrogênio com propriedades distintas nas superfícies, em paralelo com a fase expandida por N. Esses resultados contrastam com um entendimento prévio que considerava a formação de hidretos, que não ocorrem aqui.

A carga de hidrogênio causa saturação dos sítios intersticiais, levando à formação de uma baixa expansão ou expansão de primeira ordem γ_e , e uma alta expansão ou expansão de segunda ordem γ_H . A espessura da camada logo após a hidrogenação é de $\sim 1 \mu\text{m}$, enquanto o parâmetro de rede aumenta em 3%. A fase expandida decai continuamente e o hidrogênio difunde em direção à superfície externa, seguindo a direção do gradiente de potencial químico, e retorna à austenita após cerca de 1 dia devido à baixa energia de aprisionamento do hidrogênio nos interstícios octaédricos (quando comparado com outros sítios de aprisionamento de H). Trincas da superfície e uma possível transformação martensítica, por DRX, também são identificadas.

Analogamente à γ_N em aços nitretados, a austenita expandida por hidrogênio apresenta uma inversão de constantes elásticas, que é observada na mudança de deformação da rede durante a saída do hidrogênio, caracterizando-a como uma fase diferente, e não apenas uma rede de CFC expandida intersticialmente. Nos primeiros estágios após a hidrogenação, a dureza é duas vezes maior que a superfície não hidrogenada (de 2,5 GPa a 5 GPa), enquanto o módulo de elasticidade varia de ~ 170 GPa a ~ 200 GPa, retornando aos níveis de substrato após 1 dia. Esses resultados diferem dos efeitos conhecidos a longo prazo do hidrogênio na liga. A resposta mecânica da fase expandida por hidrogênio é dependente da taxa de deformação, verificada em ensaios de indentação. De altas taxas de carga (e deformação) para

carga constante com baixa taxa de deformação, o papel do hidrogênio na plasticidade muda do endurecimento por solução sólida para a fragilização pelo mecanismo (possivelmente) de plasticidade localizada melhorada por hidrogênio (HELP).

CAPÍTULO 5 – EFEITOS DE UMA CAMADA DE AUSTENITA EXPANDIDA POR NITROGÊNIO NA ABSORÇÃO E PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO

5.1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda mundial por energia e o uso de combustíveis fósseis, e o impacto ambiental relacionado à emissão de gases de efeito estufa, têm impulsionado a pesquisa em hidrogênio (ABDIN *et al.*, 2020; ABE *et al.*, 2019; BORETTI, 2021; DEMIRBAS, 2017; MOJARRAD; FARHOUDIAN; MIKHEENKO, 2022; STAFFELL *et al.*, 2019). Apesar do grande potencial energético existem desafios associados às aplicações em larga escala, como a produção, transporte e armazenamento, sendo este último o principal desafio (BALAT; KIRTAY, 2010). O hidrogênio tem efeito deletério em ligas metálicas, principalmente em suas propriedades mecânicas. Os danos gerados são extensos e, de maneira geral, são classificados como fragilização por hidrogênio (BHADESHIA, 2016; DWIVEDI; VISHWAKARMA, 2018; HOSCHKE *et al.*, 2023; LI *et al.*, 2020; OKONKWO *et al.*, 2023). As ligas austeníticas são amplamente utilizadas em aplicações onde há risco de fragilização por hidrogênio, pois a estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) se mostra mais resistente que as ferríticas (cúbica de corpo centrado - CCC) e as martensíticas (tetragonal de corpo centrado - TCC), principalmente pela baixa difusividade do hidrogênio. Porém, apesar do ótimo desempenho, as ligas austeníticas também sofrem fragilização (DWIVEDI; VISHWAKARMA, 2018).

Ao entrar no material, o hidrogênio difunde por defeitos e interstícios da estrutura. Seu acúmulo gera tensões na rede e, dependendo da estabilidade da liga, estas podem resultar em martensita produzida por deformação (MIKMEKOVÁ *et al.*, 2023). A formação de martensita na superfície aumenta consideravelmente a difusividade, mesmo em temperatura ambiente (LUO *et al.*, 2021). Assim, a estabilização da austenita é um fator crucial contra a fragilização por hidrogênio. A adição de elementos de liga estabilizadores da austenita, como níquel, manganês e nitrogênio, são uma opção na proteção contra a fragilização. O nitrogênio é um forte estabilizador da austenita, de modo que aços com alto teor desse elemento (2-3% at.) apresentam melhor desempenho contra a fragilização por hidrogênio (KIM; KANG; KIM, 2020; LUO *et al.*, 2021). Além disso, modificações de superfície são uma forma

de obter proteção contra a entrada de hidrogênio e inibir a fragilização. Camadas de alumina, TiC, TiN, TiO₂ Cr₂O₃ e WC, produzidas sobre aços inoxidáveis, apresentam reduzida difusão de H, mas a aplicação prática destas camadas protetoras em geral depende das condições de serviço (BHADESHIA, 2016). Outra opção viável é uma camada de austenita expandida, também chamada de fase S ou γ_N . A fase γ_N é obtida por nitretações sob baixa temperatura (<400°C) de ligas austeníticas que apresentem quantidades razoáveis de cromo, como é o caso dos aços inoxidáveis. A fase γ_N é composta por camada metaestável superficial rica em nitrogênio em solução sólida, alcançando concentrações acima de 30 %at., o que aumenta a dureza e melhora, ou mantém, as propriedades corrosivas da liga. Por tais motivos, a austenita expandida têm sido tema de muitos trabalhos nas últimas duas décadas (BORGIOLI, 2020, 2023; DE OLIVEIRA *et al.*, 2021; DONG, 2010; MANOVA *et al.*, 2017; MANOVA; MÄNDL, 2023; SCHIBICHESKI KURELO *et al.*, 2022). A nitretação se mostrou eficiente na prevenção contra a fragilização por hidrogênio em ligas de alta entropia (ASTAFUROVA *et al.*, 2021), aços de alta resistência (ĆWIEK, 2010), aços austeníticos (SCHIBICHESKI KURELO *et al.*, 2022), martensíticos (JEBARAJ *et al.*, 2014) e duplex (ASGARI; JOHNSEN; BARNOUSH, 2013). Além da forte estabilização da austenita, a camada rica em nitrogênio inibe a entrada de hidrogênio, pela indisponibilidade de interstícios, ocupados por N em solução sólida (BOTT *et al.*, 1998), ou pela formação de nitretos (BRUZZONI *et al.*, 1998).

A liga superaustenítica UNS S31254 tem aplicação em ambientes severos ricos em H⁺, como oleodutos na exploração de gás e petróleo. Esta liga já foi estudada (SCHIBICHESKI KURELO *et al.*, 2022) sob efeitos de hidrogenação com camadas modificadas por PIII em diferentes temperaturas. A superfície com predominância da fase γ_N (300 °C) apresentou resistência à hidrogenação superior em relação à superfície com CrN (400 °C) e ao material de referência.

Este estudo visa dar continuidade e aprofundamento àqueles relatados no Capítulo 3. Leva-se também em consideração a análise recente (CHUPROSKI, 2019), por nós realizada, sobre diferentes parâmetros de nitretação do aço superaustenítico por PIII. Desse estudo, selecionou-se a condição que resulta apenas na fase γ_N , sem precipitação de nitretos (Fe ou Cr). Superfícies tratadas nessa condição serão aqui submetidas a uma carga catódica de hidrogênio, monitorando-se *in situ* a evolução temporal da estrutura e as propriedades mecânicas da superfície. Assim como feito no capítulo anterior, o foco está na análise dinâmica da formação e do decaimento da

camada de austenita expandida por hidrogênio, γ_H , mas agora na presença de uma camada modificada com a fase γ_N na superfície. Analisa-se também a integridade da camada modificada por ensaios de microabrasão *ex-situ*, buscando-se discernimento sobre os efeitos combinados das duas fases expandidas na adesão da camada nitretada. Neste trabalho, o termo desidrogenação está associado ao decaimento de γ_H , que ocorre por difusão para dentro do material ou difusão para fora da superfície como H_2 .

5.2 RESULTADOS

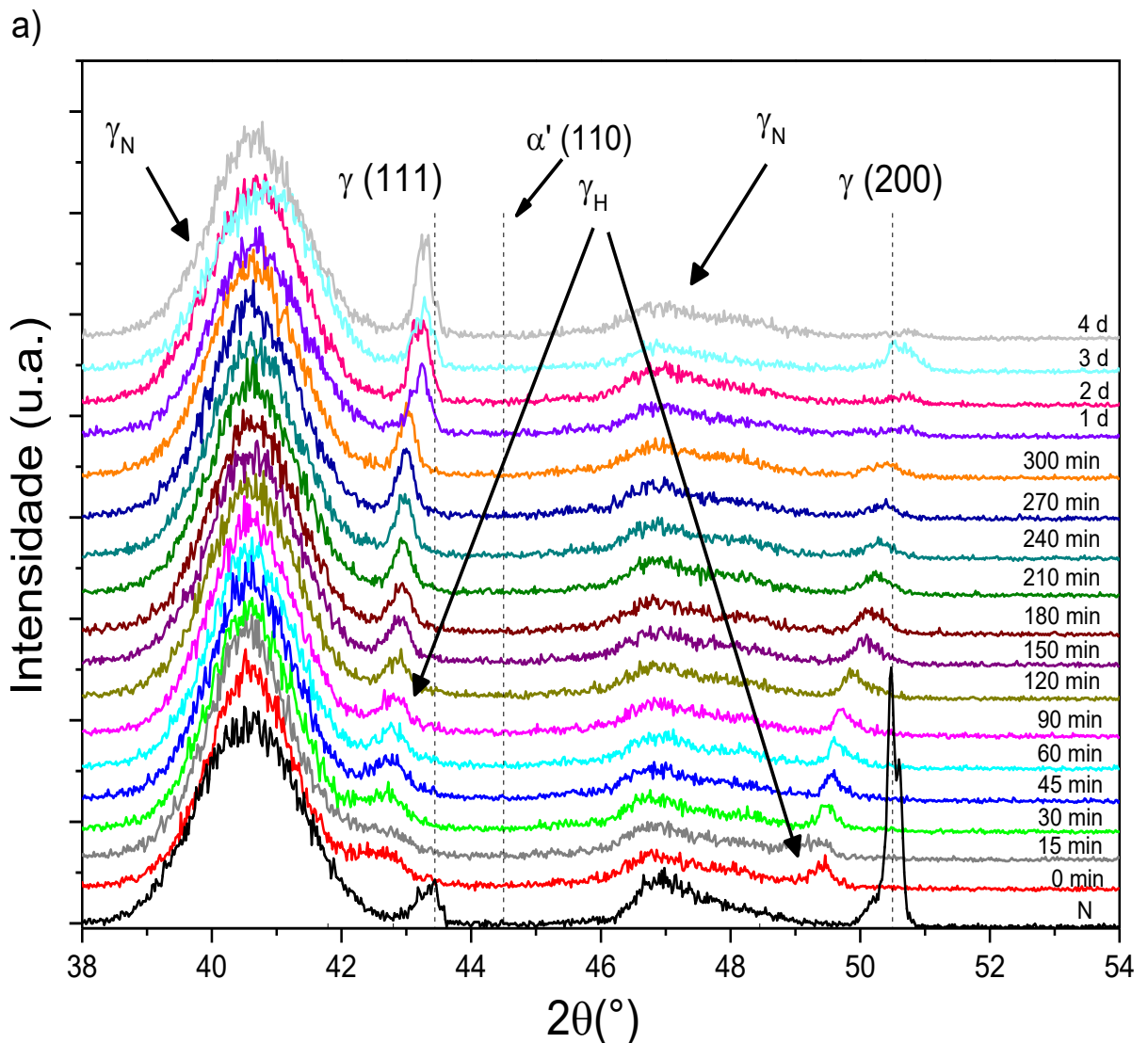
5.2.1 Estrutura

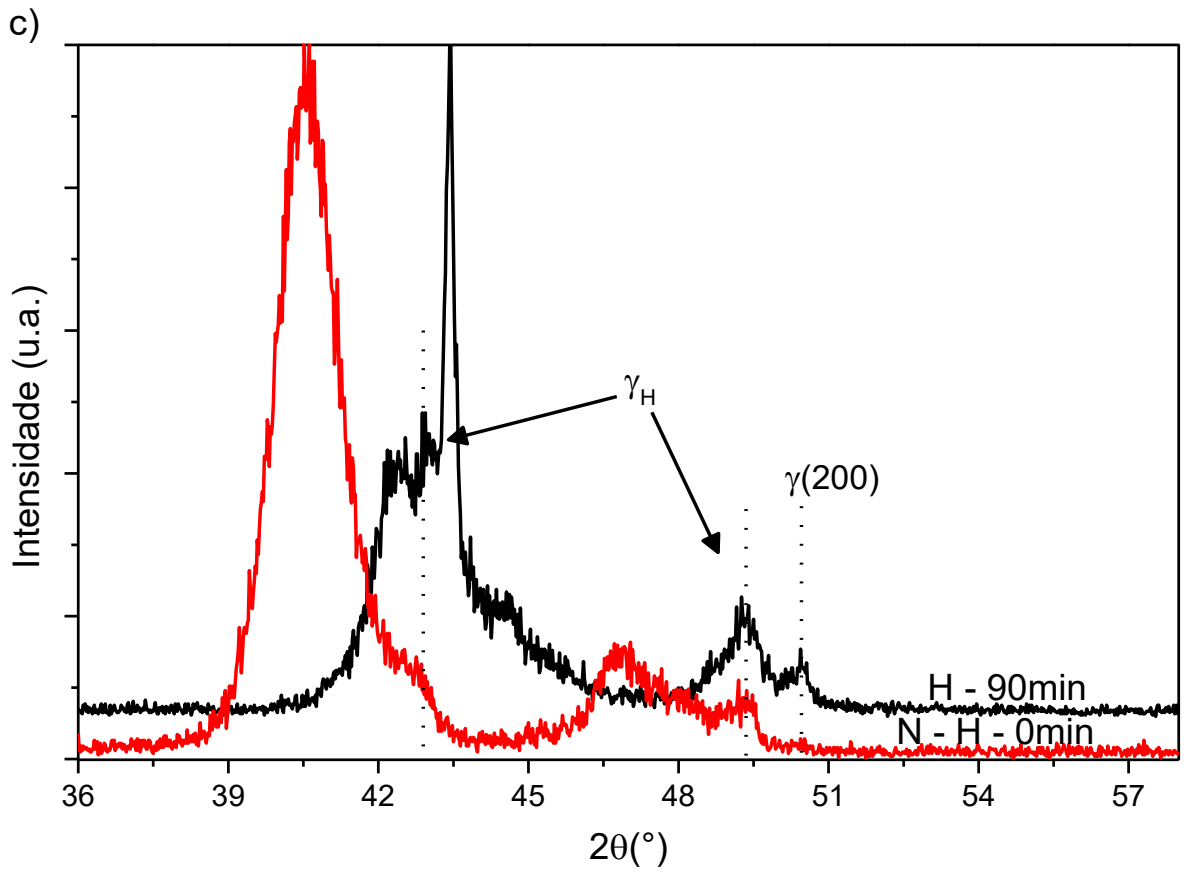
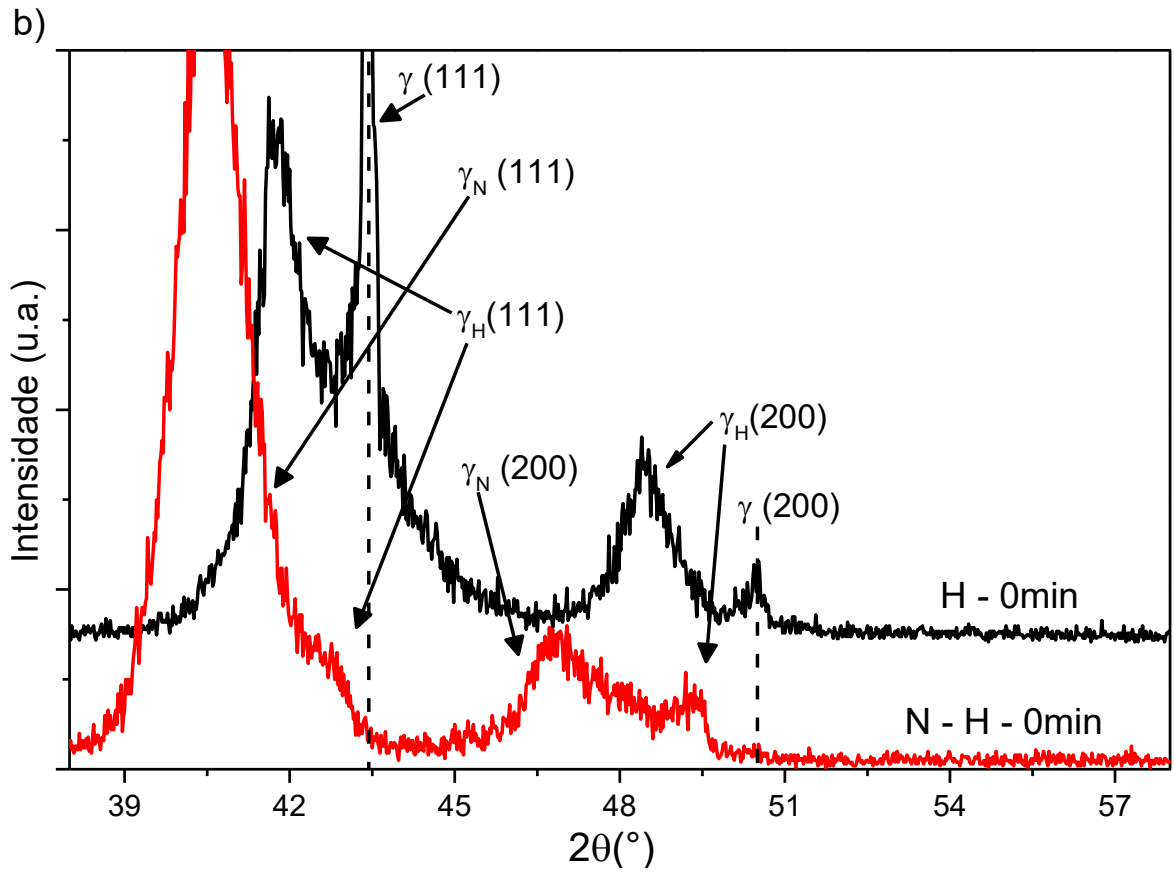
A Figura 5.1a apresenta difratogramas da amostra nitretada (N) antes da carga catódica de hidrogênio, e uma sequência de ensaios da superfície hidrogenada, sendo que o primeiro difratograma (0 min) foi obtido logo após o fim da hidrogenação e o último após quatro dias (4d). Em (N) observam-se picos largos, deslocados à esquerda do substrato austenítico, correspondentes à fase S ou γ_N . A γ_N é uma fase metaestável, intersticialmente supersaturada, rica em tensões residuais e microdeformações e sem estequiometria fixa, o que origina o alargamento dos picos observados (DONG, 2010; MANOVA *et al.*, 2017; MANOVA; MÄNDL, 2023). O deslocamento dos picos para ângulos menores é causado por uma expansão da rede devida à ocupação de nitrogênio em interstícios octaédricos. Sabe-se que a difusão e aprisionamento de nitrogênio é mediada por sítios em torno de átomos substitucionais de Cr na rede cristalina, em decorrência da elevada afinidade química entre esses elementos. Devido a tal, a camada modificada rica em nitrogênio, γ_N , se dispõe em dois segmentos, um platô de concentração, seguido de um gradiente de concentração na direção do centro do material (PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000).

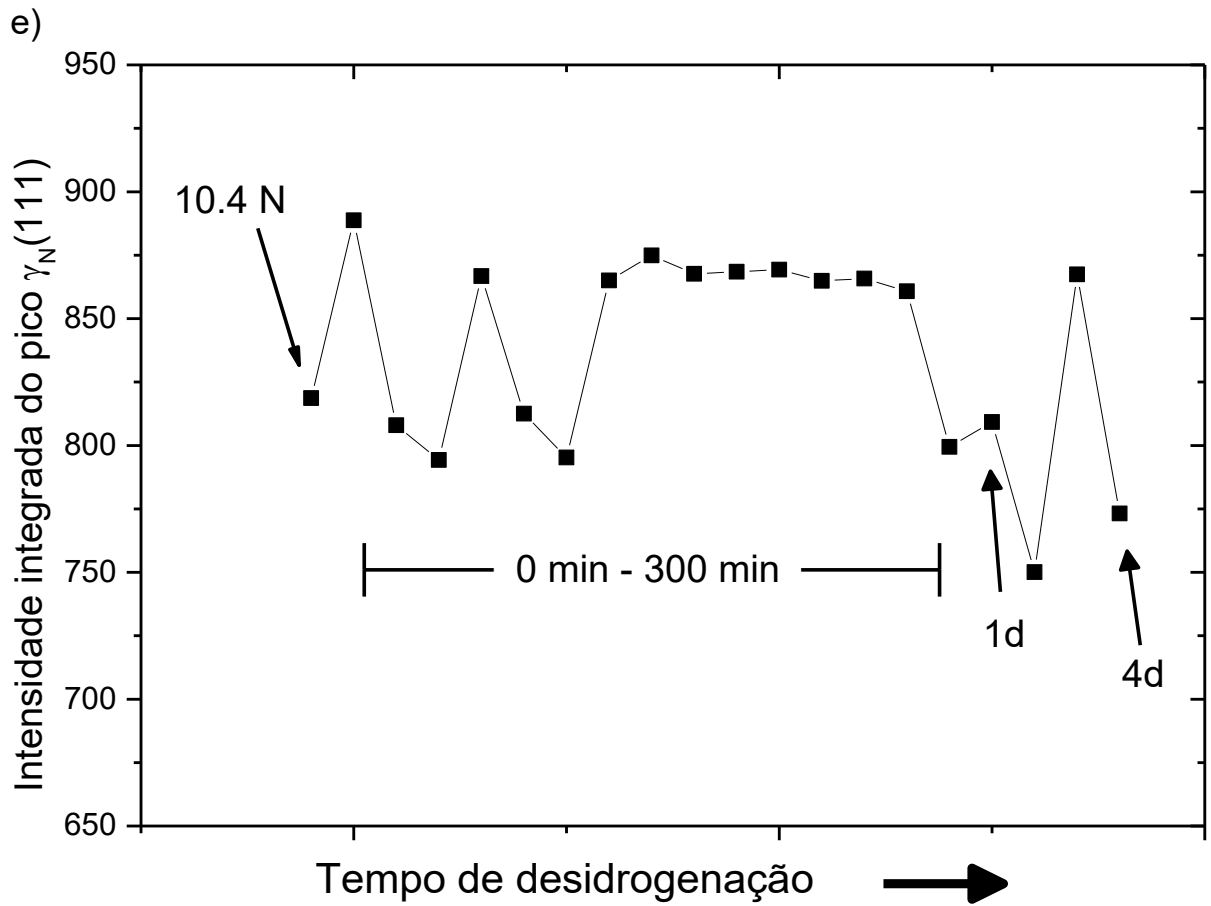
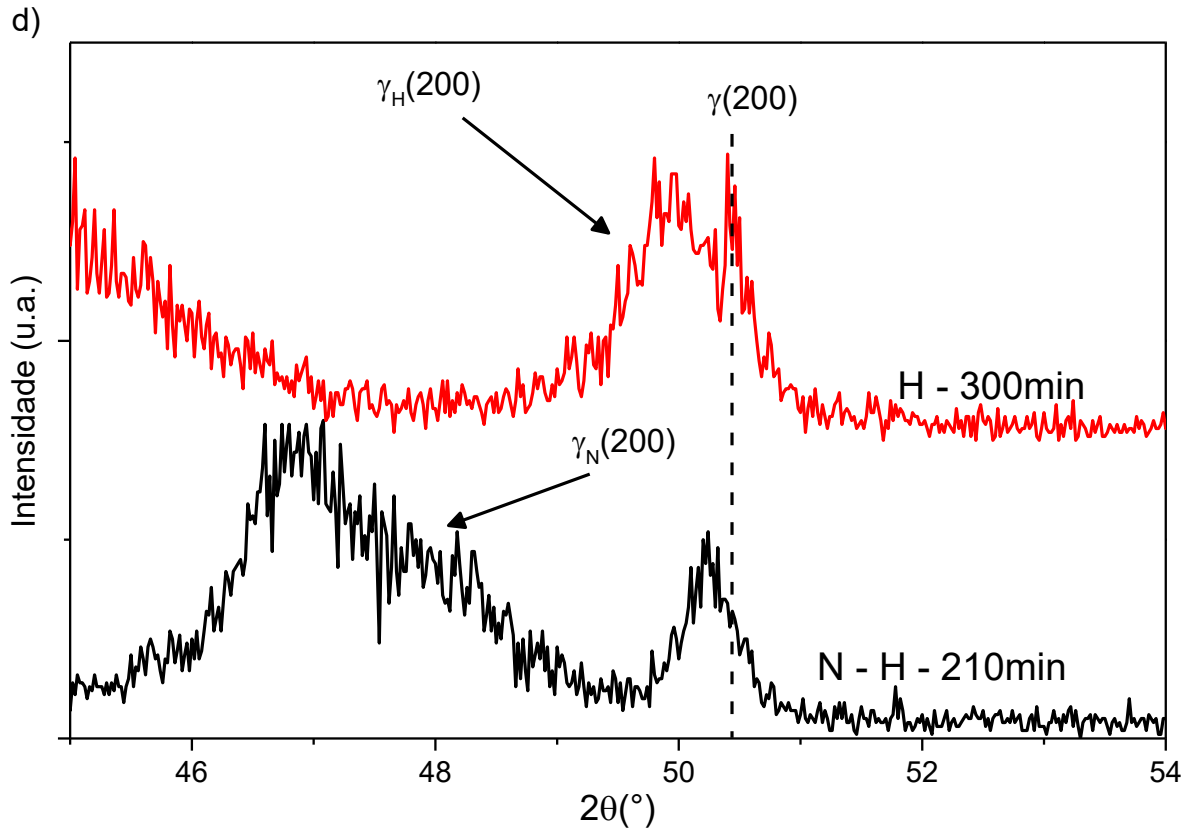
Após a hidrogenação da superfície N (0 min), ocorre um fenômeno similar à nitretação: surgem picos largos adicionais, deslocados à esquerda da posição dos picos do substrato austenítico. Na Figura 5.1e, observa-se uma análise das intensidades integradas dos picos de $\gamma_N(111)$ antes da hidrogenação e durante a desidrogenação. Os resultados mostram algumas variações, mas não há tendências claras, o que indica que $\gamma_N(111)$ não se altera após a entrada e durante a saída do

hidrogênio, assim este se aloja (e expande) em diferentes posições em relação ao nitrogênio. Como descrito no Capítulo 3, a carga catódica resulta na fase expandida por hidrogênio. Naquele caso, foram identificadas duas fases distintas, a γ_H , de maior expansão, e a γ_e , de menor expansão. Aqui, a identificação é complexa devido à sobreposição de γ_H com γ_N . Assim, por simplicidade, neste trabalho a expansão da rede por hidrogênio será chamada apenas de γ_H .

Figura 5.1. (a) Difratogramas de raios X da superfície nitretada, obtidos antes (N) e após o carregamento catódico de hidrogênio. Os gráficos b), c), e d) mostram comparações entre a superfície apenas hidrogenada (H), apresentada no Capítulo 3, e a superfície nitretada e hidrogenada (H - N). (b) logo após a hidrogenação (H - 0min) (H - N - 0min). (c) A superfície nitretada com carga máxima de hidrogênio (H - N - 0min) apresenta expansão de rede equivalente à condição apenas hidrogenada, mas após 90 minutos de desidrogenação (H - 90min). (d) Comparação entre as duas superfícies em 300 minutos após a carga catódica. (e) Por fim, a área integrada do pico γ_N (111) dos difratogramas apresentados em (a), da superfície antes da hidrogenação, apenas nitretada (10.4N), e durante a desidrogenação. austenita - γ (111) e γ (200), martensita α' , austenita expandida por nitrogênio - γ_N (111) e γ_N (200), austenita expandida por hidrogênio - γ_H (111) e γ_H (200).







Fonte: O autor.

A Figura 5.1b apresenta uma comparação entre o DRX 0min da Figura 5.1 (N - H - 0 min), e seu equivalente para uma superfície apenas hidrogenada, que é o difratograma H – 0 min da Figura 4.2 – ou seja, uma medida realizada logo após o fim da hidrogenação na liga não nitretada. Nas duas condições, as expansões na direção [200], $\gamma_N(200)$ e $\gamma_H(200)$, são mais pronunciadas do que na direção [111]. É bem conhecido que a direção [100] apresenta maior expansão da rede em ligas austeníticas nitretadas, devido às características anisotrópicas da estrutura CFC (DE OLIVEIRA *et al.*, 2021). Aqui e no Capítulo 3 observou-se o mesmo efeito, mas causado por hidrogênio. Ainda, no difratograma da superfície nitretada ocorre uma sobreposição entre $\gamma_N(111)$ e $\gamma_H(111)$, o que dificulta a quantificação da expansão por hidrogênio.

A análise dos difratogramas permite ainda algumas conclusões sobre o efeito da camada nitretada tanto na permeação de hidrogênio quanto no seu decaimento. A Figura 5.1c apresenta o DRX da Figura 5.1a logo após a hidrogenação (N - H – 0min) comparado ao DRX da Figura 4.2 (H – 90 min), da superfície sem nitretação, 90 minutos após o fim da hidrogenação. Vale ressaltar que os mesmos parâmetros de hidrogenação foram utilizados nas duas condições. Ainda assim, é notável a semelhança na expansão de rede nos dois casos, apesar dos momentos diferentes do estágio de desidrogenação. Os picos (111) de ambas as condições apresentaram sobreposição de fases, como já observado na Fig. 4.1b. Logo, a semelhança se destaca mais facilmente pela análise do plano (200). Em N – H 0 min, percebe-se que o pico relativo à γ_H corresponde a uma expansão de rede (inversamente proporcional à posição angular média do pico, $n\lambda = 2d \sin \theta$) equivalente ao que se observou na H – 90 min (do Capítulo 3). Infere-se que a permeação de hidrogênio foi menor na superfície nitretada, pois o parâmetro de rede da camada γ_H formada sobre ela, proporcional à expansão produzida, foi muito próximo àquele apresentado pela superfície apenas hidrogenada, mas após um longo tempo de desidrogenação.

Além de apresentar menor expansão de rede para a mesma carga de hidrogênio, o decaimento total da camada γ_H na superfície nitretada foi também mais rápido. Considere novamente os planos (200) das fases envolvidas, mostrados na Fig. 4.1d. Essa situação corresponde à evolução dos difratogramas mostrados na Fig. 4.1c, 90 min mais tarde, partindo-se de parâmetros de rede muito semelhantes nos dois casos. O pico da fase γ_H (200) na superfície N – H - 210min se distanciou para posições angulares 2θ maiores do que o observado na superfície apenas

hidrogenada, H – 300min. Enquanto nesta última ainda é possível diferenciar-se o pico relativo ao substrato γ (200), na hidrogenada ele está sobreposto ao γ_H (200). Portanto, a redução do parâmetro de rede da fase expandida por hidrogênio foi maior na superfície previamente nitretada, evidenciando-se maior velocidade de desidrogenação.

No Capítulo 3, demonstrou-se que a austenita expandida por hidrogênio apresenta duas diferentes taxas de desidrogenação (Figura 5.3), as quais se relacionam à intensidade das microdeformações impostas na rede: alta (γ_H) e baixa (γ_e) expansão. É possível que o hidrogênio não tenha permeado em quantidade suficiente através da camada nitretada, resultando, portanto, numa camada de baixa expansão e alta velocidade de desidrogenação. Com esses pontos apresentados acima, fica evidente a supressão da entrada de hidrogênio pela camada de γ_N . Ainda que a carga de hidrogênio que chega à superfície, inferida pela relação $Q = I\Delta t$, foi igual nas duas superfícies, a entrada efetiva de hidrogênio na superfície N-H é suprimida. O nitrogênio em solução sólida, possivelmente, aumenta a recombinação de hidrogênio na superfície

No material apenas hidrogenado, estudado no Cap. 3, sugeriu-se que ocorre formação de martensita por deformação, fenômeno que é comum em ligas metálicas expostas a ambientes ricos em hidrogênio. A martensita α' se caracteriza, na Figura 4.2, como uma contribuição em $2\theta \sim 44,5^\circ$. A transformação martensítica depende da estabilidade austenítica da liga e pode se formar pela presença de tensões na rede, naquele caso devido à entrada de hidrogênio (KIM; KANG; KIM, 2020). A presença de martensita é um fator importante para a fragilização de hidrogênio, pois a difusividade neste tipo de estrutura é elevado e, com isso, o hidrogênio alcança maiores profundidades e pode gerar mais defeitos no material (MACADRE *et al.*, 2019; TSUCHIYAMA *et al.*, 2014). Aqui, na hidrogenação da superfície nitretada, é observado que a intensidade relativa na região à direita do pico do substrato γ (111) não ocorre. Desta forma, há dois fatores que contribuem para a supressão da formação de martensita: a entrada de hidrogênio reduzida, como comentado acima, onde uma menor quantidade de hidrogênio acumulado seria insuficiente para induzir uma transformação martensítica; e a presença de nitrogênio, o qual é um forte estabilizador da austenita, de modo que a deformação necessária para induzir martensita é maior que no material base. Neste caso, os dois fatores contribuem para a proteção da superfície contra a transformação martensítica.

É notável, na Fig. 4.1a, que a fase γ_H é altamente metaestável também quando ela se forma na superfície nitretada. Entre 0 min e 300 min, os picos relativos à γ_H se deslocam continuamente para a direita, indicando decaimento da fase γ_H para a austenita. A contínua evolução da rede de γ_H para austenita é devida à baixa energia de ligação entre hidrogênio e os interstícios, o que é evidenciado pela sua difusividade em temperatura ambiente. Por outro lado, o hidrogênio também se liga à defeitos da estrutura, como vacâncias, discordâncias e contornos de grão. O hidrogênio ligado aos defeitos não é identificado pelo DRX, uma vez que estes apresentam baixa cristalinidade, e o raio X não produzirá difrações que resultem em uma interferência construtiva detectável. Porém, em geral, a energia de ligação com os defeitos é maior, $10^1 - 10^2$ kJ/mol (MYERS; WAMPLER; BESENBACHER, 1984; TAKAHASHI; KAWAKAMI; KOBAYASHI, 2018), para interstícios é da ordem de 10^0 kJ/mol (DUPORTAL *et al.*, 2020), e a quebra de ligação não ocorre em temperatura ambiente (BHADESHIA, 2016; TURNBULL, 2012).

5.2.2 Microestrutura e superfície

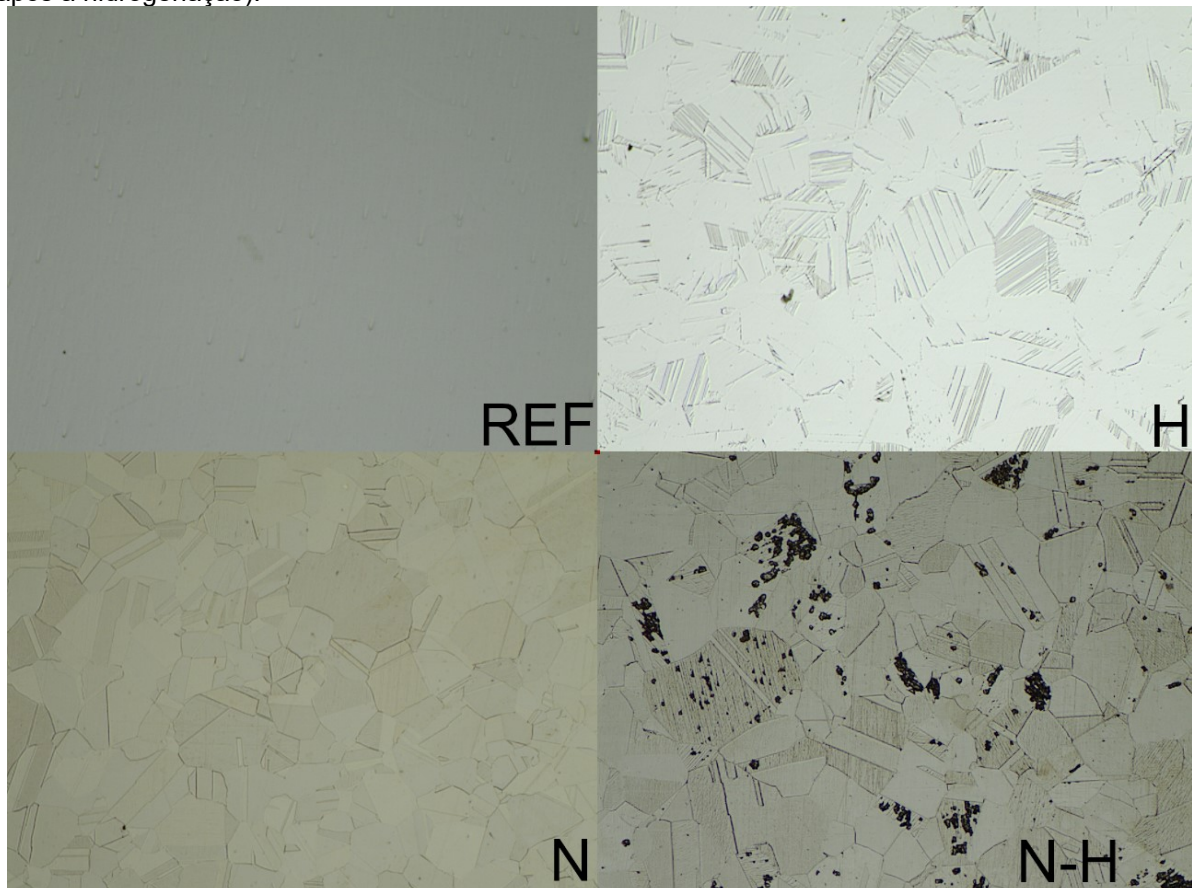
A Figura 5.2 mostra imagens de microscopia ótica das superfícies sem tratamento (REF), hidrogenada (H), nitretada (N) e nitretada-hidrogenada (N-H). A Figura 5.3 apresenta micrografias eletrônicas de alguns dos defeitos que aparecem nas superfícies N e N-H da Figura 5.2. As imagens das condições H e N - H foram obtidas muitos dias após o fim da hidrogenação. Em REF, apresenta-se o material apenas polido com superfície uniforme. Na superfície H, Figura 5.2, foram observados defeitos, confinados a grãos específicos. Dentro desses grãos há várias trincas e maclas causadas pela entrada e acúmulo de hidrogênio gerando H_2 que causa defeitos ao sair do material, os quais são comumente observados em cargas catódicas. A Figura 5.3a destaca a formação de trincas, sendo que algumas são mais retas que as outras. As trincas se devem a pontos preferenciais de retenção de hidrogênio, defeitos da estrutura ou pontos de acúmulo de tensões.

Na superfície N, Figura 5.2, os contornos de grão apresentaram-se destacados em relação à amostra de referência. Este é um fenômeno característico de nitretação, onde a solução sólida de nitrogênio causa inchamento anisotrópico dos grãos na direção perpendicular à superfície. É notável que, na N, não há defeitos similares àqueles vistos na superfície H. Por outro lado, a superfície N-H apresentou

características de ambos os processos, nitretação e hidrogenação: os contornos de grão são proeminentes, ocorrem defeitos seletivos à direção cristalográfica do grão, e há também pontos escuros na superfície. Defeitos desta natureza já foram relatados anteriormente (SCHIBICHESKI KURELO *et al.*, 2022). Aqui, empregou-se outras técnicas de microscopia com o objetivo de se compreender as transformações impostas à superfície nitretada pela carga de hidrogênio.

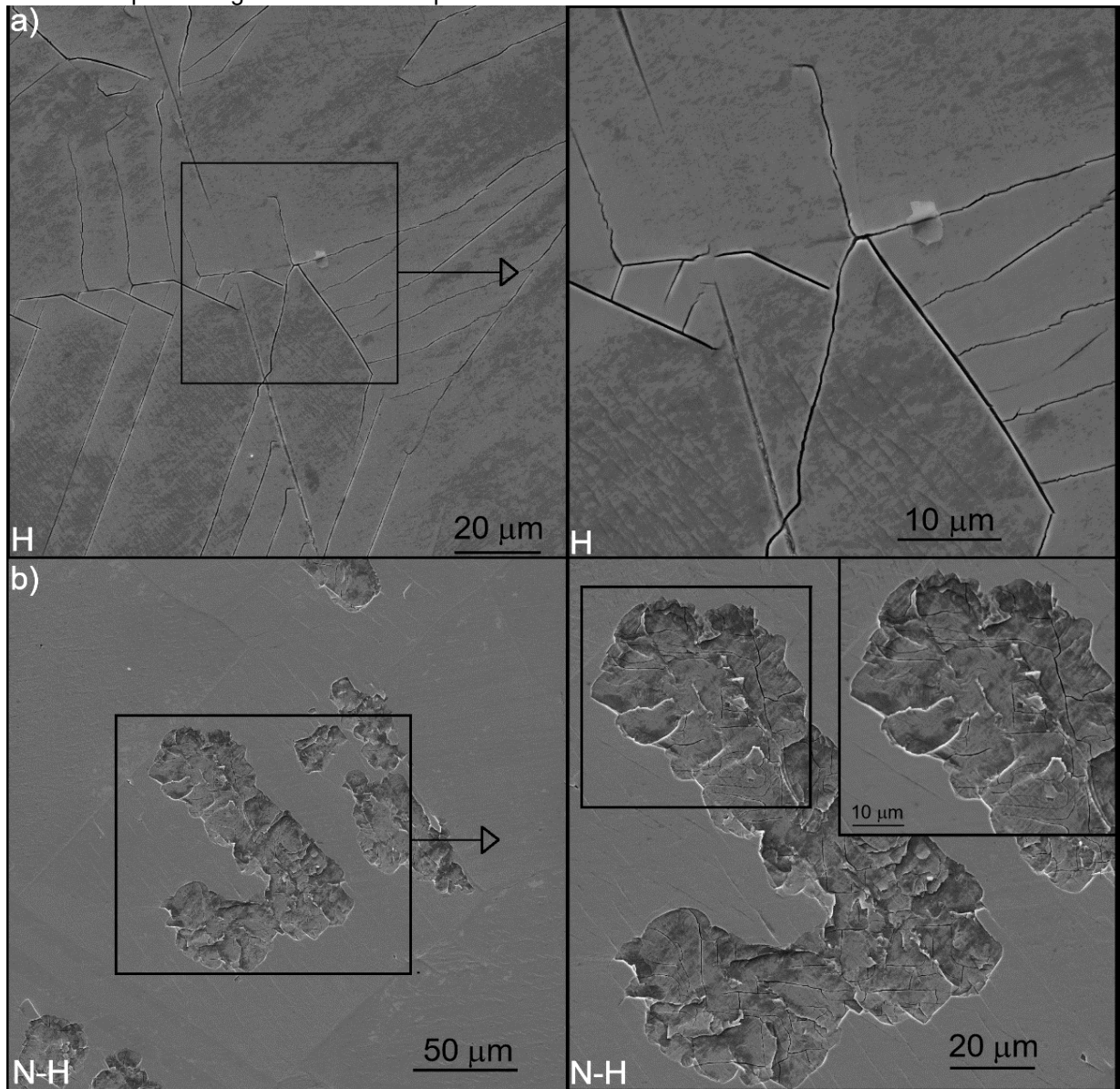
Na Figura 5.3b, os defeitos observados na Figura 5.2 N-H, como aglomerados escuros, são na verdade placas removidas da superfície. Há, inclusive, trincas no seu interior, semelhantes àsquelas da superfície H. Por perfilometria ótica, apresentada na Figura 5.4, mediu-se que a profundidade da parte destacada é de $\sim 2 \mu\text{m}$, o que se repetiu em diversos pontos analisados. Esse resultado traz informações sobre a microestrutura da camada N-H. É notável que esta profundidade corresponde à espessura da camada modificada pela nitretação, de $\sim 2 \mu\text{m}$ (CHUPROSKI, 2019).

Figura 5.2. Imagens de microscopia ótica das superfícies sem tratamento (REF), após (muitos dias) da carga catódica de hidrogênio (H), apenas nitretada (N) e nitretada hidrogenada (N - H), (muitos dias após a hidrogenação).



Fonte: O autor.

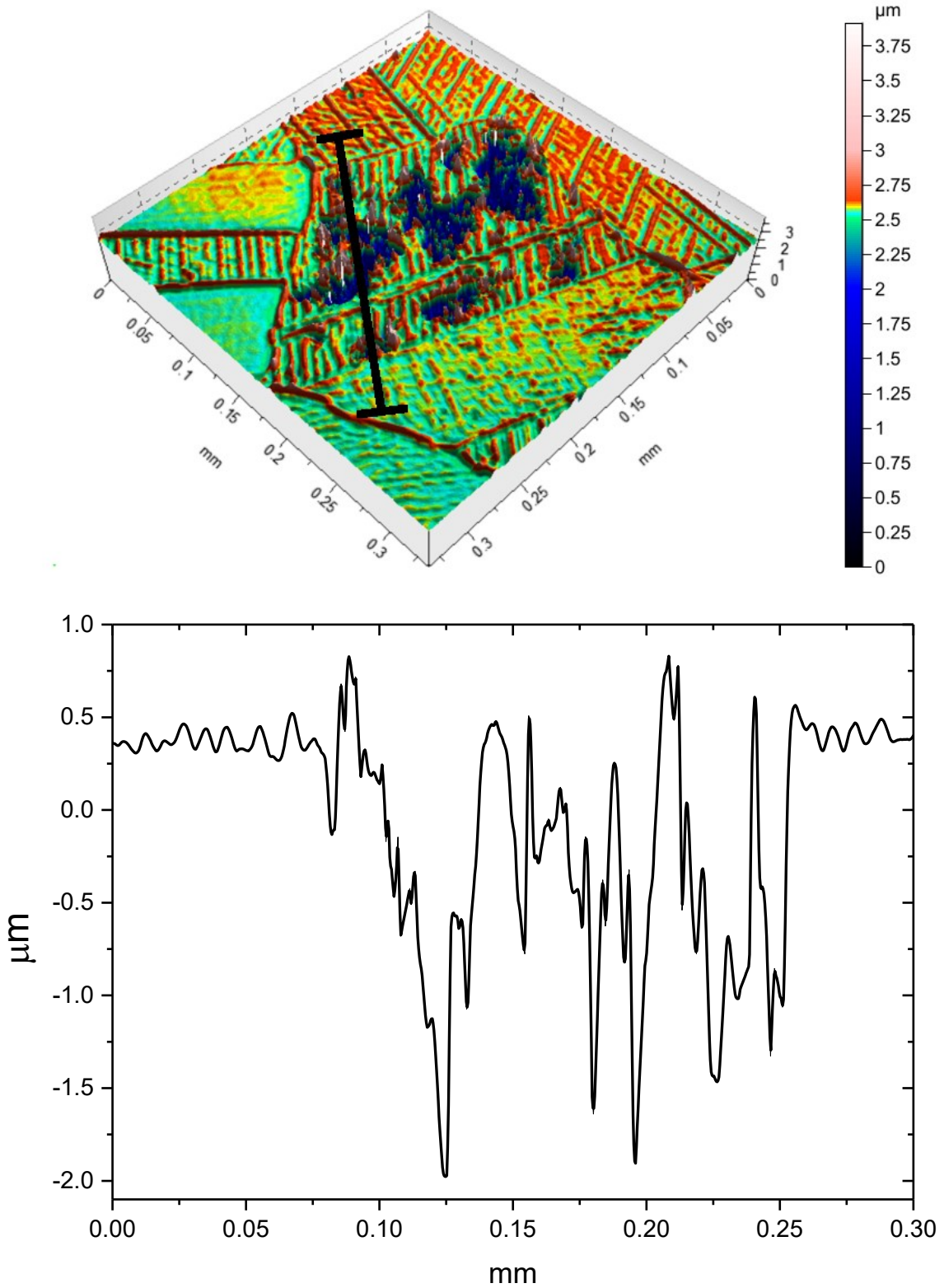
Figura 5.3. Micrografia de FEG-MEV das superfícies (a) apenas hidrogenada (H) e (b) nitretada hidrogenada (N – H), obtida várias semanas após a carga catódica. Destaca-se a alguns dos defeitos causados após a carga catódica nas superfícies.



Fonte: O autor.

Inferese, portanto, que o hidrogênio atômico se difunde através da camada nitretada e se aloja sob ela. Uma vez no estado gasoso, o hidrogênio impõe tensões trativas elevadas, as quais superam as tensões compressivas na interface entre as camadas, causando o deslocamento. Se ocorre a formação de nitretos de cromo, o que é comum em nitreções realizadas a temperaturas ≥ 400 °C, o hidrogênio causa defeitos severos na superfície (SCHIBICHESKI KURELO *et al.*, 2022). Entretanto, neste caso, não há presença de nitretos de cromo e os defeitos observados são de outra natureza.

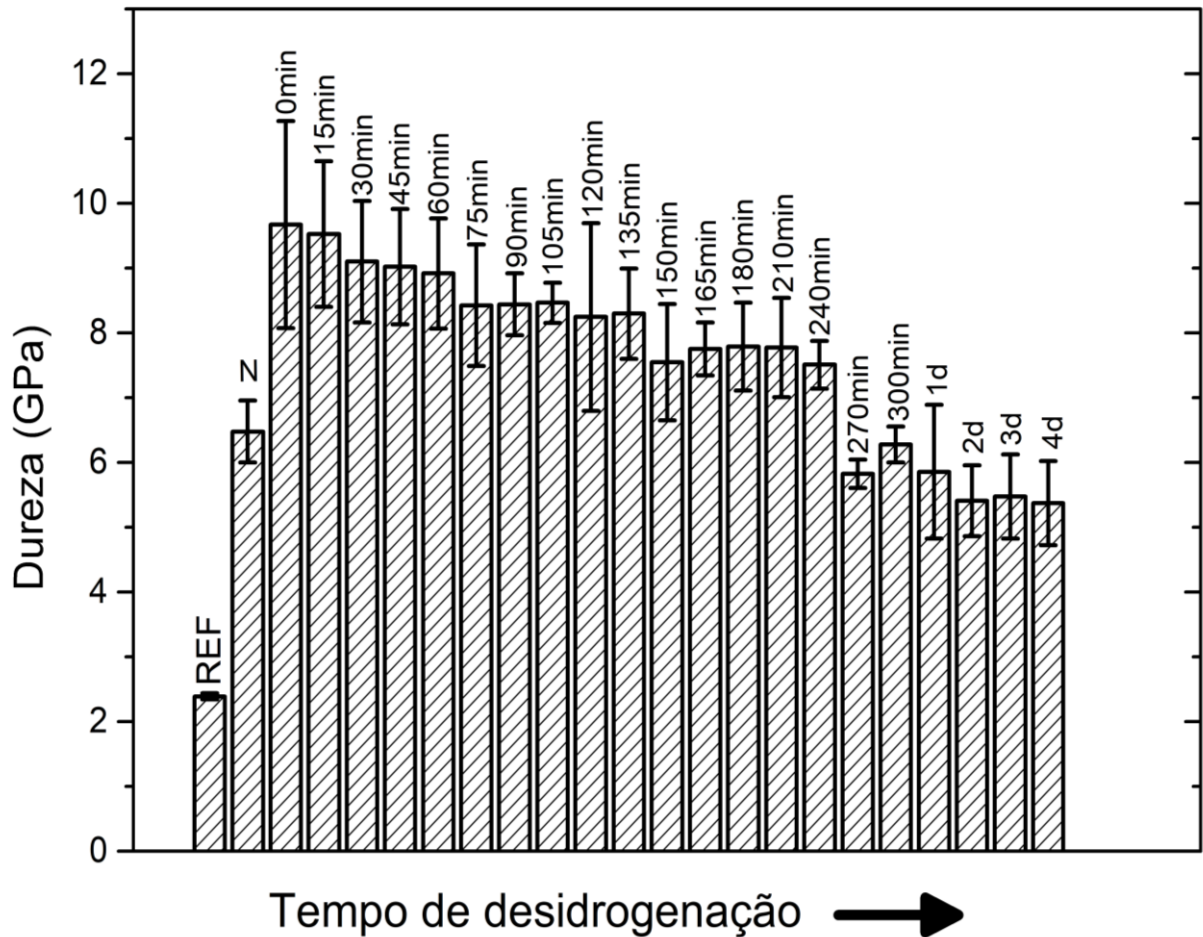
Figura 5.4. Perfilometria ótica de uma região com defeitos na mesma superfície observada na Figura 5.3.). Topografia da superfície (acima) com defeitos e perfil de profundidade (abaixo) da região destacada.



Fonte: O autor.

5.2.3 Comportamento mecânico

Figura 5.5. Dureza em função do tempo de desidrogenação.



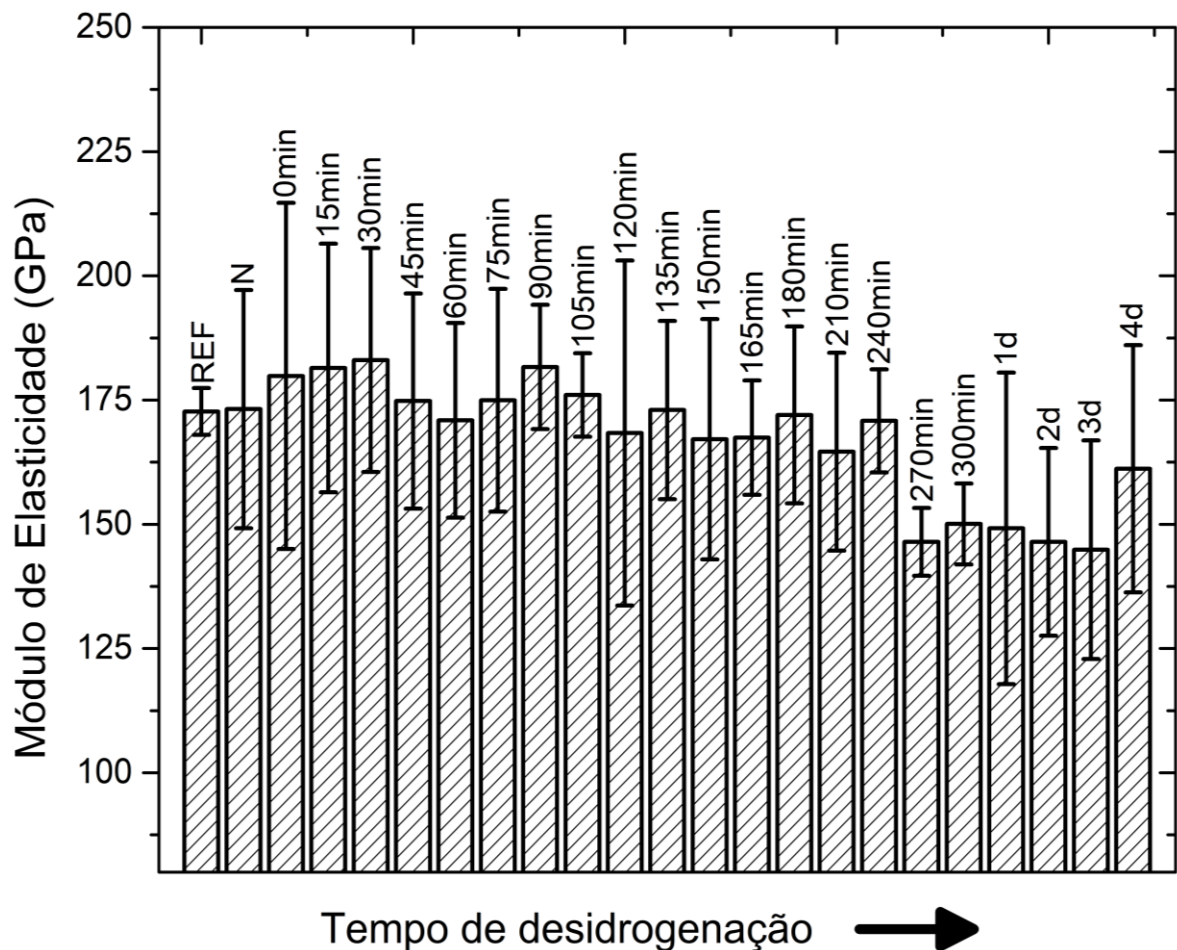
Fonte: O autor.

Na Figura 5.5 apresenta-se valores de dureza da superfície sem tratamento (REF), nitretada (N) e de uma sequência de medidas feitas nesta após a hidrogenação. Observa-se que a nitretação eleva a dureza da superfície em três vezes, o que é esperado (DONG, 2010). Após a hidrogenação, a dureza novamente apresenta um crescimento, sendo que o máximo ocorre logo após a hidrogenação (0 min). A dureza reduz gradativamente com a desidrogenação até voltar a valores próximos àqueles de antes da hidrogenação.

Como observado nos difratogramas de raios X da Figura 5.1a, a hidrogenação estabeleceu uma camada de γ_H que expande a estrutura e a partir de 0 min, decai e retorna à austenita. Sabe-se que medidas de dureza por indentação são afetadas pela composição do substrato que se situa em até ~10 vezes a profundidade de penetração (FISCHER-CRIPPS, 2013); nestes testes, a ponta alcançou profundidades de 0.4-0.6

μm , ou seja, a medida de dureza sofre influência da composição presente em profundidades de 4-6 μm . Como observado em (CHUPROSKI, 2019), a camada de γ_N para estas condições de nitretação apresenta espessura de $\sim 2 \mu\text{m}$, enquanto a camada de γ_H apresenta uma espessura $< 1 \mu\text{m}$, uma vez que a camada estabelecida aqui é menor que aquela obtida no material base (Capítulo 3). Assim, os valores obtidos correspondem a quantidades ponderadas da dureza das camadas de γ_N e γ_H e do substrato.

Figura 5.6. Módulo de elasticidade em função do tempo de desidrogenação.



Fonte: O autor.

O efeito de hidrogênio na plasticidade de materiais metálicos é dependente da taxa de deformação. Sob altas taxas, como ocorre no processo de indentação ($\sim 5 \text{ mN/s}$), a emissão de discordâncias é mais rápida que a difusividade de hidrogênio, o que resulta no endurecimento da camada, como observado no Capítulo 3. Desta forma, o aumento de dureza após a hidrogenação se dá pelo travamento de discordâncias por átomos de hidrogênio móveis na estrutura, em conjunto com o nitrogênio já presente no material. Além disso, as tensões residuais compressivas,

causadas pelas duas fases $\gamma_N + \gamma_H$, também atuam no aumento da dureza. A resistência à penetração é, então, aumentada devido à camada intermediária de γ_H , a qual provê uma transição de tensões residuais entre a superfície nitretada e o substrato. Com o decaimento de γ_H , a dureza retorna ao valor da superfície modificada apenas com nitrogênio. A disposição das camadas será melhor discutida adiante.

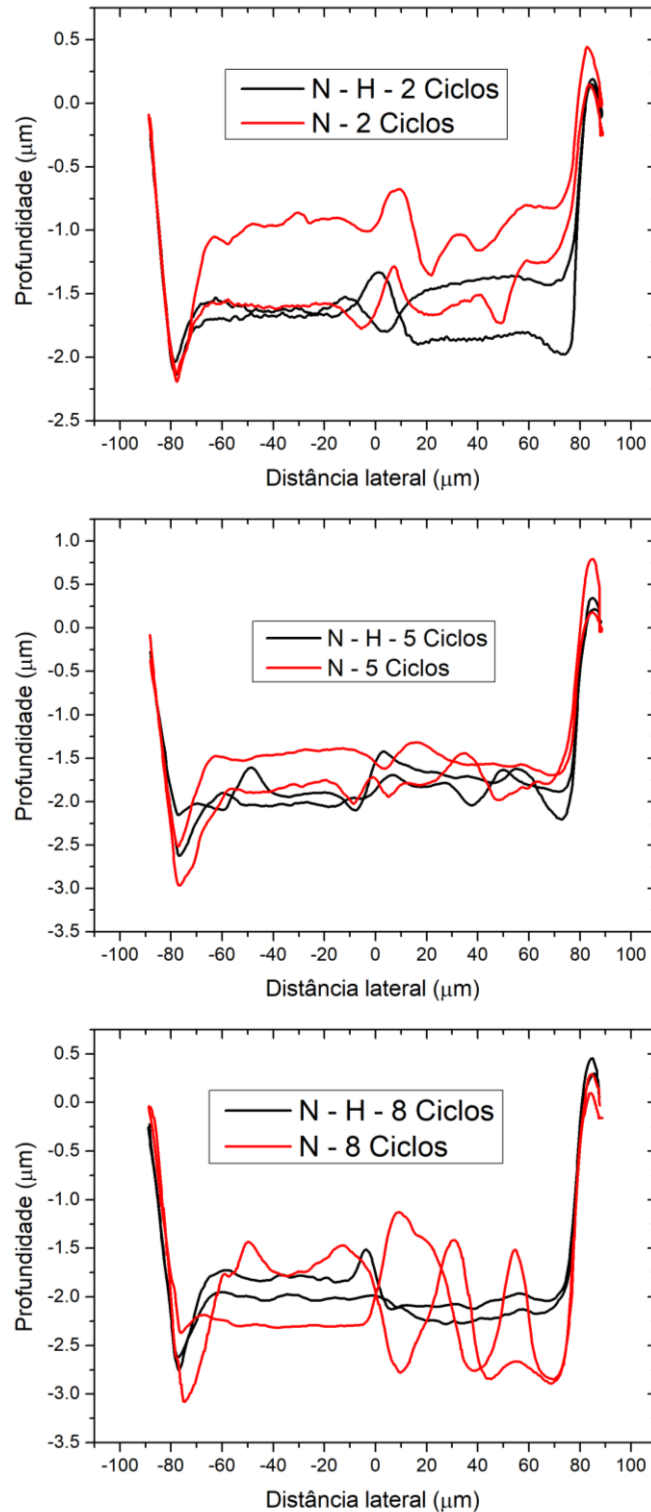
Observou-se também que, em 300 min de desidrogenação, a camada apresenta valores muito próximos ao da superfície apenas nitretada (N). Como observado no DRX da Figura 5.1d, o decaimento da fase expandida por hidrogênio foi mais rápido na superfície nitretada, restando menos contribuições ao difratograma após 300 min de desidrogenação. Assim, a quantidade de hidrogênio que afeta essa medida é menor, quando comparada à superfície apenas hidrogenada (Capítulo 3).

Na Figura 5.6 apresenta-se valores de módulo de elasticidade da superfície sem tratamento (REF), nitretada (N) e de uma sequência de medidas feitas nesta após a hidrogenação. Após a nitretação (N), observou-se que os valores de módulo de elasticidade não apresentam grande variação, mas apenas uma dispersão maior. Além disso, após a hidrogenação o módulo apresentou alguma variação, principalmente após 270 min, mas ainda assim estatisticamente pouco distinto dos demais tempos devido às barras de erro grandes.

A ausência de uma tendência clara nos valores de módulo de elasticidade foi verificada também na superfície apenas hidrogenada, discutida no Capítulo 3. A determinação dessa propriedade em camadas com austenita expandida não é trivial, sendo este um tema que merece uma investigação à parte para seu correto entendimento. Ainda assim, no presente caso pode-se elencar algumas possíveis causas para o fenômeno. Enquanto a dureza é uma medida da deformação plástica, o módulo de elasticidade determinado por indentação depende da recuperação elástica da superfície durante o descarregamento (OLIVER; PHARR, 2004). Como será visto adiante, a hidrogenação torna as camadas nitretadas instáveis pela fragilização, o que pode afetar essa medida. Além disso, deve-se considerar a dependência do módulo de elasticidade com a direção cristalina do grão indentado, além de efeitos causados pelo processo de medida em si em uma fase metaestável (DE OLIVEIRA *et al.*, 2021). O módulo é, portanto, mais sensível a esses fatores que a dureza, que consiste na acomodação plástica da deformação produzida pelo indentador.

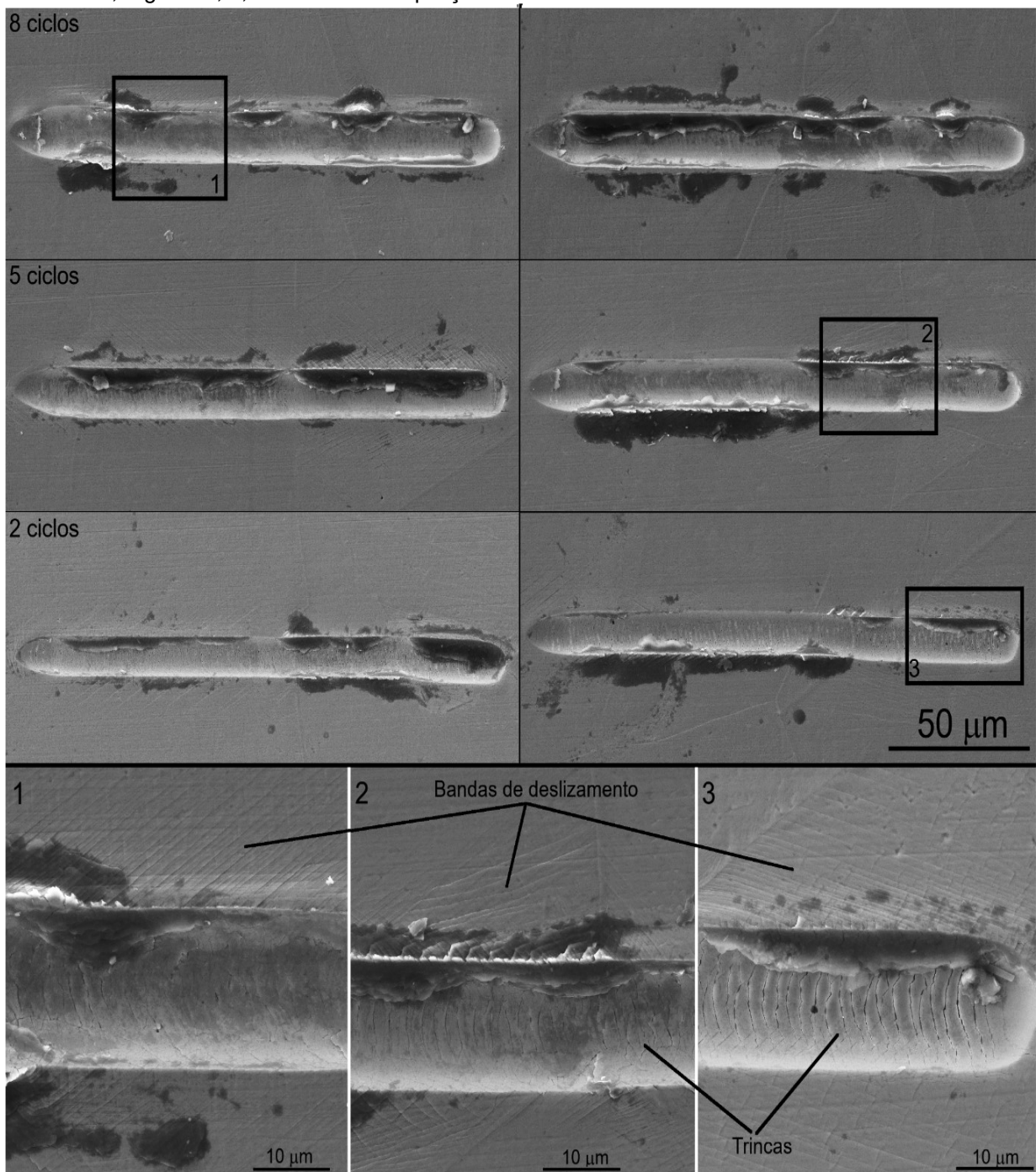
5.2.4 Comportamento tribológico

Figura 5.7. Perfil de profundidade versus distância lateral, após dois, cinco e oito ciclos, realizada com ponta cônica de diamante e carga de 200 mN, nas superfícies apenas nitretada (N) e nitretada e hidrogenada (N – H).



Fonte: O autor.

Figura 5.8. Micrografias MEV-FEG de elétrons secundários das trilhas resultantes após os testes de nanotribologia com ponta cônica de diamante e carga de 200 mN da superfície apenas nitretada (N). No detalhe, regiões 1, 2, 3 com maior ampliação.

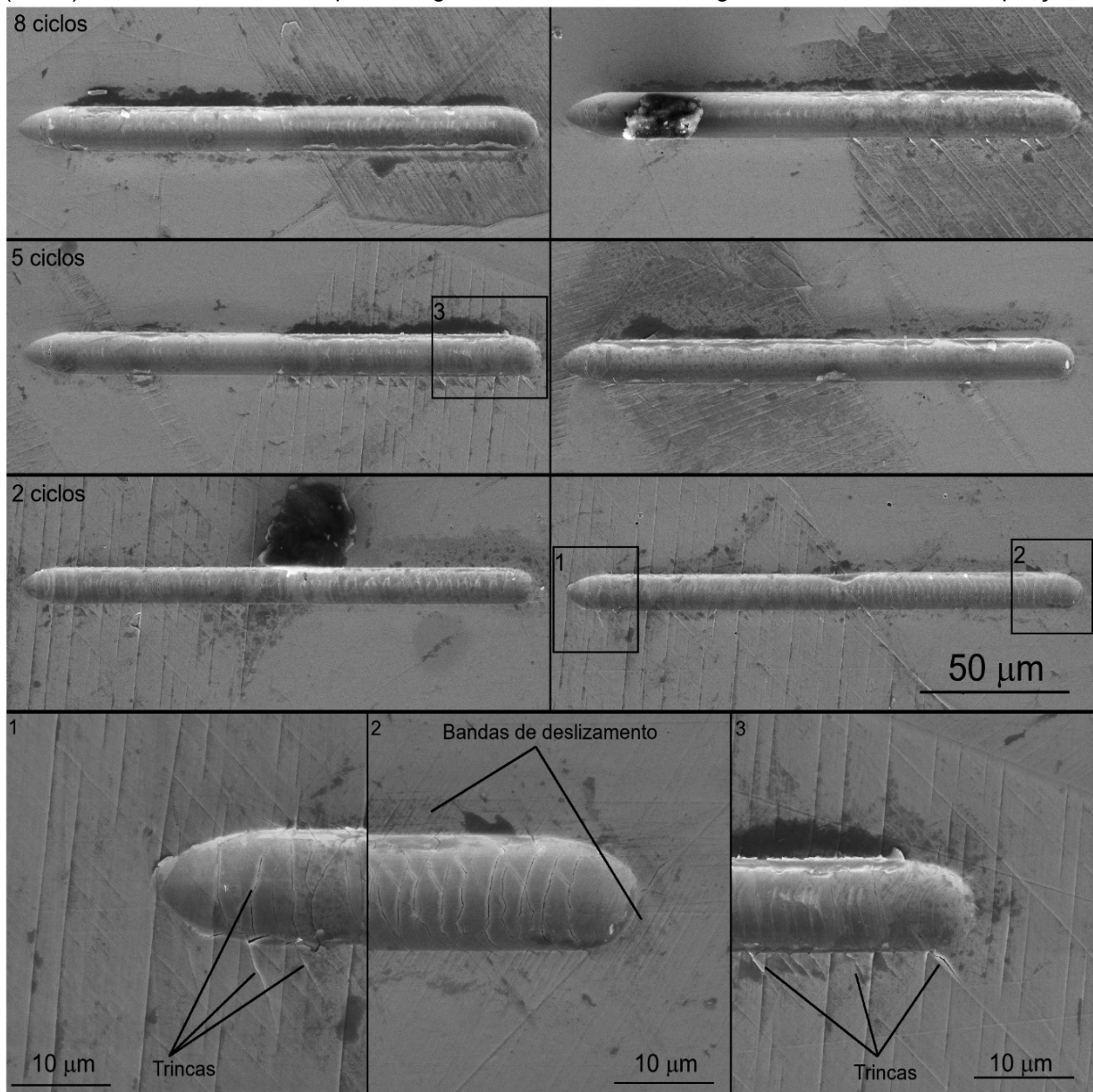


Fonte: O autor.

Para estudo da integridade mecânica da camada de γ_N após a hidrogenação, realizou-se testes de microabrasão, sob carga constante de 200 mN. Na superfície nitretada e hidrogenada (N – H), os testes foram realizados muitos dias após o carregamento com hidrogênio, afinal cada medida demanda um longo tempo de realização, o que inviabiliza ensaios *in situ*. O foco foi, então, avaliar os efeitos finais

da desidrogenação, sem a presença da camada γ_H . A Figura 5.7 mostra comparações das profundidades finais das trilhas de deslizamento após 2, 5 e 8 ciclos de deslizamento. A superfície N - H apresentou menor resistência ao risco mento que a superfície apenas nitretada, o que se pode inferir pela sua menor profundidade de trilha. Tal fenômeno é condizente com o efeito do hidrogênio na superfície do material. Como os testes foram realizados muitos dias após a hidrogenação, sem concentrações relevantes de hidrogênio intersticial, o que se observa é, então, o efeito resultante da desidrogenação na camada e do hidrogênio aprisionado em defeitos.

Figura 5.9. Micrografias MEV-FEG de elétrons secundários das trilhas resultantes após os testes de nanotribologia com ponta cônica de diamante e carga de 200 mN da superfície nitretada e hidrogenada (N - H), realizado muitos dias após a carga catódica. No detalhe, regiões 1, 2, 3 com maior ampliação.



Fonte: O autor.

Nas análises micrográficas apresentadas nas Figuras 5.8 (N) e 5.9 (N – H), observou-se que ambas as superfícies apresentam morfologia de desgaste similar, caracterizado por trincas se formarem dentro das trilhas. Em geral, a fase γ_N apresenta caráter dúctil, assim como o material base (aço austeníticos). Na superfície N, tal efeito pode ser observado nas regiões adjacentes às trilhas, onde se identificam bandas de deslizamento, típicas de materiais dúcteis. A quantidade destas aumenta com o número de ciclos, o que é condizente com a realização de mais trabalho sobre a superfície e profundidade crescente alcançada, sob carga constante. Isto corrobora com as medidas de profundidade de trilhas apresentada na Figura 5.7.

As trilhas de desgaste na superfície apenas nitretada, produzidas com dois (N – 2 ciclos) e cinco (N – 5 ciclos) ciclos, apresentaram menor profundidade em comparação àquelas sobre a nitretada e hidrogenada (N – H). O teste de oito ciclos as superfícies apresentam comportamentos distintos, onde a nitretada (N – 8 ciclos) mostra alta variação na profundidade, ao contrário da nitretada-hidrogenada (N – H – 8 ciclos). A camada nitretada, com γ_N , tem $\sim 2 \mu\text{m}$ de espessura; na condição de oito ciclos, a profundidade alcançada é maior que esta, então ocorre uma influência considerável do substrato. Dessa forma, o volume que é afetado plasticamente pela ação da ponta é maior, sendo a resposta do contorno das trilhas majoritariamente dúctil. Ao contrário, na superfície N - H, poucas bandas de deslizamento são observadas nos contornos das trilhas. Em seu lugar, houve a formação de trincas, principalmente em grãos já afetados pela entrada e eventual saída de hidrogênio. Como estes ensaios foram realizados muitos dias após a desidrogenação, os defeitos se devem às deformações causadas pelo hidrogênio durante sua saída, que geraram uma degradação da superfície, alterando sua resposta à carga aplicada. Observou-se também que os grãos tem comportamento mecânico distinto, assim como apresentado anteriormente na microscopia ótica (Figura 5.2). O hidrogênio tem a capacidade de reduzir significativamente a ductilidade de ligas metálicas, o que se relaciona proporcionalmente à concentração de hidrogênio no material (SAN MARCHI *et al.*, 2021; SUN; CHEN; LIU, 2015). Além de se alojar em interstícios da rede, existem sítios com diferentes energias de ligação nas ligas metálicas onde o hidrogênio pode ficar retido por tempo indeterminado (BHADESHIA, 2016). Ademais, os efeitos mostrados nas Figuras 5.8 e 5.9 ocorrem na região de domínio da camada γ_N - rica em nitrogênio, como observado pela profundidade alcançada da ponta, na Figura 5.7. Portanto, a distinção na resposta elastoplástica entre as superfícies N e N

- H indicam que a carga catódica de hidrogênio altera a camada γ_N . Nesse quesito, em testes de permeação, Zakroczymski et al. (ZAKROCZYMSKI *et al.*, 2001) verificaram que camadas nitretadas podem aprisionar hidrogênio em quantidades equivalentes às da austenita ou ainda maiores. Logo, é possível que a diferença de comportamento mecânico observada nas Figuras 4.8 e 4.9 se deva ao hidrogênio aprisionado pela própria fase γ_N em sítios com alta energia de ligação. Os picos de DRX (Figura 5.1a) referentes à γ_N não apresentam variação com a desidrogenação; isso corrobora ao aprisionamento de hidrogênio nos defeitos presentes na camada de γ_N , pois estes não afetam os resultados de DRX.

Há ainda outro fator que se soma ao hidrogênio residual na camada para resultar na fragilização da camada nitretada. Como visto na análise da microestrutura, Figura 5.2, durante a desidrogenação formam-se trincas na superfície do material. O processo ocorre de forma mais acentuada em algumas regiões da camada de γ_N do que em outras.

Sob um panorama microestrutural, alguns grãos aparentam maior suscetibilidade aos efeitos do hidrogênio. A Figura 5.9 mostra a vizinhança de algumas trilhas sob grãos danificados da superfície N – H. As trincas parecem ocorrer apenas em alguns grãos. Assim, apesar da camada nitretada, a superfície revela uma transição dúctil-frágil, onde esta depende do grão.

5.3 DISCUSSÃO

As Figuras 4.1 e 4.5 mostram análises *in situ* da dinâmica entre hidrogênio dissolvido na superfície e a camada de γ_N . O DRX (Figura 5.1a), em conjunto com a análise da superfície, mostra que o hidrogênio difunde pela camada γ_N e se aloja abaixo desta. A disposição da camada, com nitrogênio na porção superior e hidrogênio na porção inferior da superfície modificada, é um fenômeno que pode ser entendido pela afinidade química entre hidrogênio e os elementos da rede, bem como pelo gradiente de potencial químico entre γ_N e o substrato. Na nitretação, o nitrogênio se aloja em sítios octaédricos da estrutura CFC, mediada por armadilhas de cromo. O processo de aprisionamento e liberação de N nessas regiões geram o perfil de concentração característico de nitretações a baixas temperaturas (<400 °C), sendo um platô seguido de uma região de transição com o substrato. Para fins de comparação, considere o processo de cementação (ou carbonetação), no qual se

insere carbono no material. As características da camada modificada diferem daquelas da nitretação devido às afinidades químicas distintas entre Cr e N ou Cr e C para formar as fases expandidas γ_N e γ_C (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2005). A modificação de superfície por difusão de carbono resulta em menor expansão da rede num perfil de concentração que decresce continuamente até o substrato. A concentração de carbono no topo da camada com γ_C é menor comparando-se ao nitrogênio presente na γ_N . Em modificações de superfície onde a atmosfera de tratamento é híbrida, ou seja, com íons de nitrogênio e carbono no plasma, a camada resultante apresentará γ_N na porção superior e γ_C abaixo desta, para quaisquer configurações de tratamento (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2005; SUN, Y, 2010; TSUJIKAWA *et al.*, 2005). A afinidade química é maior entre Cr e N, de modo que este ocupa posições próximas à superfície e desaloja o carbono, que difunde para outras posições.

Um efeito semelhante à essa dinâmica entre N e C no material austenítico deve ocorrer aqui. O hidrogênio não apresenta alta afinidade com nenhum dos componentes da liga, o que se observa pela metaestabilidade da fase γ_H que decai em temperatura ambiente, diferentemente de γ_N e γ_C . Então, ainda que o hidrogênio entre após o nitrogênio, a camada nitretada se mantém na porção superior, próxima à superfície, e o hidrogênio difunde pela camada de γ_N e, a partir da interface γ_N/γ , se aloja na estrutura CFC expandindo-a, formando γ_H . É factível que uma quantidade de hidrogênio se ligue a pontos preferenciais na própria camada de γ_N . Essa hipótese é corroborada pela análise da microestrutura.

A difusividade de hidrogênio aumenta na camada nitretada de 5 a 6 vezes em relação ao material não tratado, como observado em (ZAKROCZYMSKI *et al.*, 2001). Os autores discutem que o aumento da difusividade tem influência da expansão da rede, mas apenas esse fator não deve ser o suficiente para a explicação da elevada difusão de hidrogênio pela fase γ_N . O aumento da difusividade pode ser entendido pela variação do potencial químico μ , onde $\mu = \mu(C_N, \sigma)$, depende da concentração C_N e da tensão σ . A camada de γ_N impõe tensões residuais compressivas na superfície do material, o que aumenta difusividade.

Como discutido no Capítulo 3, as evidências indicam que, para o hidrogênio, o gradiente de potencial químico aponta para fora do material. Aqui, na superfície nitretada, o mesmo deve ocorrer, mas o gradiente é maior devido ao nitrogênio intersticial. Desta forma, a supressão da permeação do hidrogênio pela superfície

nitretada, em comparação com os resultados obtidos no Capítulo 3, pode ser entendida pelos diferentes gradientes de potencial químico entre as superfícies. Durante a carga catódica, o hidrogênio absorvido na superfície tem dois caminhos, difundir para dentro do material ou sair para fora da superfície. Como, no instante de hidrogenação, existe uma contínua entrada de hidrogênio na superfície, aquele que é absorvido nas primeiras camadas atômicas é forçado para dentro do material. A variação de potencial químico segue o gradiente de concentração (MEHRER, 2007), ou seja, nesta situação, o ponto de menor potencial químico está abaixo da camada de γ_N , onde o hidrogênio vai se alocar. Ao final da hidrogenação, cessa-se a contínua entrada de hidrogênio na superfície, o que é suficiente para o hidrogênio sair da camada para o ambiente ou procurar outros pontos de maior equilíbrio.

Em um material em equilíbrio, sem ação de forças externas, a integral das tensões mecânicas no volume do material deve ser nula. Assim, as tensões residuais (compressivas) impostas pela fase γ_N devem ser contrapostas, na interface e logo abaixo desta, por tensões trativas, contrárias às da camada superficial. As tensões residuais impostas por camadas de γ_N são da ordem de GPa. Estas geram deformações no material, próximas à interface, e são acomodadas elasto-plasticamente (SOMERS *et al.*, 2018). Por exemplo, na presença de 23 %at. de nitrogênio, impõe-se 2,5-3 GPa de tensões residuais em um aço austenítico, de modo que não há uma maneira de se acomodar estas tensões sem a deformação plástica abaixo da interface γ_N/γ (GRIGULL; PARASCANDOLA, 2000). Tais regiões, ricas em defeitos, são favoráveis ao acúmulo de hidrogênio (CHEN *et al.*, 2020).

Assim, durante a carga catódica, o hidrogênio permeia a camada nitretada e encontra essa região deformada plasticamente, com tensões trativas que reduzem sua difusividade (KADIN, 2015). Ocorre aí um efeito conjunto de duas forças opostas, que resulta no acúmulo de H nas regiões próximas à interface. A camada nitretada impele o hidrogênio para dentro do material, em busca de zonas com menor potencial químico, enquanto as tensões trativas da interface impedem seu avanço. Nesta região da interface γ_N/γ é, então, favorável à formação de hidrogênio molecular H_2 , o qual impõe altas pressões na região da interface, que resultam no desprendimento da camada nitretada. Comparando-se a superfície previamente nitretada (Figura 5.3b) com a superfície apenas hidrogenada (Figuras 4.3a e 3.1), pode-se inferir pela severidade dos danos que a saída de H_2 foi mais deletéria no primeiro caso, pelas razões acima.

Como evidenciado pelos resultados de DRX, a expansão da rede cristalina é notavelmente diferente nas direções [111] e [100], tanto para a nitretação quanto para a hidrogenação. Tais características anisotrópicas da estrutura CFC afetam significativamente a absorção e a difusão de hidrogênio, o que tem impacto direto na integridade mecânica da superfície e no resultado final das modificações causadas pelos solutos intersticiais. Na nitretação, sabe-se que a profundidade de camada de γ_N varia em função da direção cristalográfica, assim como a retenção de nitrogênio, sendo que [100] > [111] (KÜCÜKYILDIZ *et al.*, 2020; MANOVA *et al.*, 2017). Seguindo-se o mesmo raciocínio para o hidrogênio, sua entrada na superfície numa região orientada na direção [100] encontrará condições para difusão mais rápida do que pela direção [111]. A hipótese é que a desidrogenação é também anisotrópica. Ao encontrar a interface γ_N/γ , o hidrogênio se acumulará e vai gerar a expansão da rede. Porém, a solubilidade de hidrogênio é também maior na direção [100], pelas características anisotrópicas da fase expandida (MARTINAVIČIUS *et al.*, 2009). Por sua vez, a fase expandida por nitrogênio γ_N retém maiores quantidades de soluto na mesma direção [100], impondo assim maiores tensões trativas e deformações plásticas na interface. Assim, a localização dos defeitos ocorreria, após a hidrogenação da superfície nitretada (N - H), em grãos orientados preferencialmente na direção [100] ou próximos a esta.

Os resultados aqui obtidos são condizentes com o fato da camada de γ_N inibir, em certa quantidade, a entrada de hidrogênio, e também que o hidrogênio que a permeia se acumula a partir da interface desta com o substrato. Para onde vai o hidrogênio após o fim da carga catódica? O hidrogênio atômico acumulado logo após a interface teria que vencer o gradiente de potencial químico desfavorável imposto por γ_N na camada acima (Equação 2.4) ou, alternativamente, difundir para pontos mais profundos do material. A saída pela superfície seria impedida, pelo menos em certa quantidade, pela camada nitretada (LEPIENSKI *et al.*, 2006). Assim, conclui-se que, nos grãos danificados, como observado na Figura 5.3, a desidrogenação para fora ocorreu em maior proporção uma vez que ocorreram pontos de deslocamento da camada γ_N . Em contraponto, grãos onde não se observa muitos defeitos, a difusividade se deu, majoritariamente, para dentro do material.

Comparando as condições apenas hidrogenada (H), do Capítulo 3, e a nitretada - hidrogenada (N - H), Figuras 3.1 e 4.3, nota-se claramente que os defeitos da desidrogenação se concentram em regiões preferenciais através da superfície. Aqui,

apesar do efeito impeditivo da entrada de hidrogênio pela camada nitretada, ocorreu a formação de H_2 na interface de γ_N/γ , que resultou nos deslocamentos observados na superfície N-H. Esse processo foi claramente restrito a grãos específicos na superfície, dependente das direções cristalográficas preferenciais para difusão e acúmulo de soluto. Tal inferência é meramente qualitativa, de modo que se faz necessária uma pesquisa mais aprofunda para o entendimento do fenômeno e sua correlação com evidências experimentais.

5.4 CONCLUSÕES

Os efeitos de uma carga catódica na estrutura, microestrutura e no comportamento mecânico de uma superfície nitretada por PIII, foram estudados para o aço inoxidável superaustenítico (AISA).

A camada de nitrogênio, γ_N , impede, em certa medida, a entrada de hidrogênio pela superfície do AISA.

A presença da camada γ_N inibe a formação de martensita α' , diferentemente do que se observou no material apenas hidrogenado. A maior estabilidade austenítica promovida pela presença do nitrogênio, somada ao efeito impeditivo da entrada de hidrogênio, geram uma proteção às transformações induzidas por deformação.

A análise *in situ* mostra que, mesmo na presença da camada nitretada, a carga catódica leva ao estabelecimento da fase γ_H . O hidrogênio intersticial expande a estrutura e eleva a dureza da superfície. O módulo de elasticidade não apresenta nenhuma variação clara após a carga catódica. Após o decaimento de γ_H , que ocorre em um dia, estes parâmetros retornam à condição existente antes da entrada de hidrogênio. A camada de γ_H , inferida por comparação de DRX, apresenta parâmetro de rede menor logo após o fim da hidrogenação, e decaimento mais rápido do que foi observado na superfície apenas hidrogenada.

Após o decaimento de γ_H a resposta elastoplástica da superfície nitretada e hidrogenada apresenta uma transição dúctil-frágil, sendo esse efeito acentuado em grãos específicos da superfície.

O hidrogênio difunde pela camada de nitrogênio e se aloja abaixo desta. O acúmulo de hidrogênio ocorre na interface γ_N/γ , que acomoda as tensões residuais compressivas da camada γ_N e apresenta deformações plásticas. O hidrogênio

molecular, H_2 , aí gerado causará tensões elevadas e o desprendimento da camada nitretada.

As características anisotrópicas da estrutura CFC têm papel relevante na entrada e difusividade do hidrogênio na superfície, bem como na desidrogenação.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A saturação dos interstícios, em função da quantidade de hidrogênio, geralmente não é um tema de interesse nos estudos sobre fragilização. Neste trabalho, foram apresentadas as distintas características das superfícies de AISA em função da entrada e saída de hidrogênio. Sob a perspectiva da aplicação de ligas metálicas em ambientes ricos em hidrogênio, o entendimento da interação de superfície é de crucial necessidade na busca da proteção contra a fragilização por hidrogênio.

O comportamento intersticial do hidrogênio apresenta similaridades com o do nitrogênio. A estrutura modificada e o comportamento mecânico diferem do material base, a austenita. Obviamente, as características de fragilização ainda estão presentes. A dependência das propriedades de superfície em função da anisotropia também se mostra fundamental no entendimento da ação do hidrogênio, onde a microestrutura desempenha um papel relevante na entrada, permeação e desidrogenação.

O potencial químico imposto pela camada nitretada reduz a difusividade de hidrogênio e, por consequência, suprime formação martensítica pela redução de deformação causada pelo hidrogênio absorvido. No entanto, os benefícios da camada de nitrogênio contra os efeitos deletérios do hidrogênio são contrabalanceados pelas altas tensões residuais impostas pela camada. Os grãos que apresentam maior retenção de nitrogênio, especialmente na direção [100], foram provavelmente os mais danificados por H_2 . Assim, no quesito da aplicação de nitretação de ligas austeníticas Fe-Cr-Ni contra os efeitos prejudiciais do hidrogênio, existem vantagens e desvantagens a serem ponderadas.

TRABALHOS FUTUROS

Nesta seção final da tese serão descritas brevemente algumas ideias de continuação da pesquisa a partir dos resultados e conclusões obtidas nas seções anteriores.

Os resultados indicam que a superfície nitretada impede parcialmente a permeação de hidrogênio, comparando-se com a superfície não modificada. Durante a hidrogenação, a densidade de corrente entre a superfície e o contra eletrodo de platina é constante, sendo $0,1 \text{ A/cm}^2$ para as duas superfícies. Como a corrente é constante, a troca de cargas elétricas na superfície é igual. Então, fica o questionamento a respeito do mecanismo pelo qual a quantidade de hidrogênio absorvido pela superfície nitretada se torna menor. O hidrogênio iônico H^+ chega na superfície como uma carga positiva. Se o hidrogênio adsorve na superfície e não entra no material, ocorre recombinação, formando hidrogênio molecular H_2 , e esse é liberado da superfície. Para ocorrer a recombinação, o hidrogênio se liga a um elétron para formar a molécula H_2 , assim uma carga negativa é retirada da superfície. Dessa forma, a corrente medida no sistema superfície-eletrólito-contra eletrodo teria uma variação pelos elétrons que deixam a superfície na forma de H_2 . As cargas negativas saídas do material são consideradas cargas positivas, considerando-se a variação de cargas em um intervalo de tempo. Assim, o aumento da recombinação deve ser a causa de menos hidrogênio entra efetivamente no material, apesar da corrente constante. Então, o que causa o aumento da recombinação? A inibição da entrada do hidrogênio imposta pelo gradiente de potencial químico é causador do aumento da recombinação? Ou a recombinação é um subproduto da resistência contra a difusão de hidrogênio? Além dos questionamentos levantados, as afirmativas acima devem ser avaliadas.

A formação da fase γ_{H} é um ponto em aberto. Uma condição para formação das fases γ_{N} e γ_{C} é a presença de cromo na liga, onde o aprisionamento de nitrogênio nos interstícios da estrutura CFC é mediada pela alta afinidade química entre N-Cr e C-Cr. Este não parece ser o caso para o hidrogênio. No Capítulo 3, é indicado que o ferro pode ter esse papel, de alta afinidade, mas é necessária uma investigação à parte para o entendimento do fenômeno.

O Capítulo 4 apresenta resultados da dinâmica entre uma camada estabelecida de nitrogênio intersticial e hidrogênio. As características destes são

dependentes da direção cristalográfica, onde grãos com diferentes orientações apresentam resposta distinta à carga de hidrogênio. É inferido que a direção cristalográfica [100] é mais afetada, onde ocorre a formação de hidrogênio molecular pela maior tensão contraposta à tensão residual de γ_N na interface. Neste âmbito, uma análise da microestrutura com foco nas direções cristalográficas durante a desidrogenação, é necessário.

Por fim, no Capítulo 4 fica evidente que a camada nitretada apresenta uma proteção contra a entrada de hidrogênio, mas, devido à altas tensões residuais, ocorrem defeitos deletérios na interface γ_N/γ . Uma abordagem que busque meios de se evitar tal fragilização poderia se basear na redução das tensões na camada superficial, utilizando-se, por exemplo, uma camada de difusão de carbono com a fase γ_C . Esta fase impõe tensões residuais menores se comparadas às do nitrogênio. Assim a camada superficial teria uma transição de tensões mecânicas mais suave, podendo-se evitar o desprendimento da camada nitretada que é observado na superfície.

REFERÊNCIAS

- ABDIN, Z.; ZAFARANLOO, A.; RAFIEE, A.; MÉRIDA, W.; LIPÍŃSKI, W.; KHALILPOUR, K. R. Hydrogen as an energy vector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 120, p. 109620, 2020.
- ABE, J. O.; POPOOLA, A. P. I.; AJENIFUJA, E.; POPOOLA, O. M. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 29, p. 15072–15086, 2019.
- ASGARI, M.; JOHNSEN, R.; BARNOUSH, A. Nanomechanical characterization of the hydrogen effect on pulsed plasma nitrided super duplex stainless steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, no 35, p. 15520–15531, 2013.
- ASTAFUROVA, E. G.; PANCHENKO, M. Y.; REUNOVA, K. A.; MIKHNO, A. S.; MOSKVINA, V. A.; MELNIKOV, E. V.; ASTAFUROV, S. V.; MAIER, H. J. The effect of nitrogen alloying on hydrogen-assisted plastic deformation and fracture in FeMnNiCoCr high-entropy alloys. **Scripta Materialia**, v. 194, p. 113642, 2021.
- BALAT, M.; KIRTAY, E. Major Technical Barriers to a “Hydrogen Economy.” **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 32, n. 9, p. 863–876, Mar. 2010.
- BALL, M.; WIETSCHHEL, M. The future of hydrogen – opportunities and challenges. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 2, p. 615–627, 2009.
- BARANOWSKI, B.; MAJCHRZAK, S.; FLANAGAN, T. B. The volume increase of fcc metals and alloys due to interstitial hydrogen over a wide range of hydrogen contents. **Journal of Physics F: Metal Physics**, v. 1, n. 3, p. 258–261, 1971.
- BARRERA, O.; BOMBAC, D.; CHEN, Y.; DAFF, T. D.; GALINDO-NAVA, E.; GONG, P.; HALEY, D.; HORTON, R.; KATZAROV, I.; KERMODE, J. R.; LIVERANI, C.; STOPHER, M.; SWEENEY, F. Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: a review of experimental, modelling and design progress from atomistic to continuum. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 9, p. 6251–6290, 2018.
- BEACHEM, C. D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”). **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 3, n. 2, p. 441–455, 1972.
- BHADESHIA, H. K. D. H. Prevention of Hydrogen Embrittlement in Steels. **ISIJ International**, v. 56, n. 1, p. 24–36, 2016.
- BIRNBAUM, H. K.; SOFRONIS, P. Hydrogen-enhanced localized plasticity-a mechanism for hydrogen-related fracture. **Materials Science and Engineering: A**, v. 176, n. 1–2, p. 191–202, 1994.
- BOKSTEIN, B. S.; MENDELEV, M. I.; SROLOVITZ, D. J. **Thermodynamics and Kinetics in Materials Science: A Short Course**. Jun. 2005.

BORETTI, A. The hydrogen economy is complementary and synergetic to the electric economy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 78, p. 38959–38963, 2021.

BORGIOLI, F. From Austenitic Stainless Steel to Expanded Austenite-S Phase: Formation, Characteristics and Properties of an Elusive Metastable Phase. **Metals**, v. 10, n. 2, 2020.

BORGIOLI, F. The Corrosion Behavior in Different Environments of Austenitic Stainless Steels Subjected to Thermochemical Surface Treatments at Low Temperatures: An Overview. **Metals**, v. 13, n. 4, 2023.

BOTT, A. H.; BRÜHL, S. P.; GÓMEZ, B.; ZAMPRONIO, M. A.; MIRANDA, P. E. V.; FEUGEAS, J. N. Pulsed-plasma-nitrided API 5L X-65 steel: hydrogen permeability and microstructural aspects. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 31, n. 24, p. 3469, 1998.

BRUZZONI, P.; BRÜHL, S. P.; GÓMEZ, B. J. A.; NOSEI, L.; ORTIZ, M.; FEUGEAS, J. N. Hydrogen permeation modification of 4140 steel by ion nitriding with pulsed plasmas. **Surface and Coatings Technology**, v. 110, n. 1, p. 13–18, 1998.

CARTER, T. J.; CORNISH, L. A. Hydrogen in metals. **Engineering Failure Analysis**, v. 8, n. 2, p. 113–121, 2001.

CHEN, Y.-S.; LU, H.; LIANG, J.; ROSENTHAL, A.; LIU, H.; SNEDDON, G.; MCCARROLL, I.; ZHAO, Z.; LI, W.; GUO, A.; CAIRNEY, J. M. Observation of hydrogen trapping at dislocations, grain boundaries, and precipitates. **Science**, v. 367, n. 6474, p. 171–175, Jan. 2020.

CHRISTIANSEN, T. L.; DROUET, M.; MARTINAVIČIUS, A.; SOMERS, M. A. J. Isotope exchange investigation of nitrogen redistribution in expanded austenite. **Scripta Materialia**, v. 69, n. 8, p. 582–585, 2013.

CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M. A. J. Low temperature gaseous nitriding and carburising of stainless steel. **Surface Engineering**, v. 21, n. 5–6, p. 445–455, 1 Oct. 2005.

CHUPROSKI, R. F. **Modificações estruturais e mecânicas de superfície pela inserção de nitrogênio e carbono em um aço inoxidável superaustenítico**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2019. Disponível em: <https://tede2.uepg.br/jspui/handle/prefix/2845>.

CHUPROSKI, R. F.; KURELO, B. C. E. S.; DE OLIVEIRA, W. R.; OSSOVISCK, G.; SERBENA, F. C.; DE SOUZA, G. B. In situ structural and mechanical analysis of the hydrogen-expanded austenite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.48 n.23, pg.8685-8695, 2023.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. Prentice Hall, 2001.

ĆWIEK, J. Prevention methods against hydrogen degradation of steel. **Journal of achievements in materials and manufacturing engineering**, v. 43, n. 1, p. 214–221, 2010.

CZERWIEC, T.; ANDRIEUX, A.; MARCOS, G.; MICHEL, H.; BAUER, P. Is “expanded austenite” really a solid solution? Mössbauer observation of an annealed AISI 316L nitrated sample. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 811, p. 151972, 2019.

DE ALMEIDA, A. S.; LIMA, S. D. T. C.; ROCHA, P. S.; DE ANDRADE, A. M. T.; BRANCO, C. C. M.; PINTO, A. C. C. CCGS Opportunities in the Santos Basin pre-salt development. **SPE International Conference**, v. 2, p. 840–849, 2010.

DE OLIVEIRA, W. R.; CHUPROSKI, R. F.; VALADÃO, G. M.; CINTHO, O. M.; DE SOUZA, E. C. F.; SERBENA, F. C.; DE SOUZA, G. B. Symmetry between the anisotropic N behavior in the lattice under high pressures and the formation of expanded austenite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 871, p. 159509, 2021.

DE OLIVEIRA, W. R.; KURELO, B. C. E. S.; DITZEL, D. G.; SERBENA, F. C.; FOERSTER, C. E.; DE SOUZA, G. B. On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-ferritic super duplex stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 434, p. 1161–1174, 2018.

DEHOFF, R. **Thermodynamics in Materials Science**. 2nd Editio. Boca Raton: CRC Press, 2006.

DEMIRBAS, A. Future hydrogen economy and policy. **Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy**, v. 12, n. 2, p. 172–181, Feb. 2017.

DEPOVER, T.; MONBALIU, O.; WALLAERT, E.; VERBEKEN, K. Effect of Ti, Mo and Cr based precipitates on the hydrogen trapping and embrittlement of Fe–C–X Q&T alloys. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 47, p. 16977–16984, 2015.

DEPOVER, T.; VERBEKEN, K. The detrimental effect of hydrogen at dislocations on the hydrogen embrittlement susceptibility of Fe-C-X alloys: An experimental proof of the HELP mechanism. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 5, p. 3050–3061, 2018.

DJUKIC, M. B.; SIJACKI ZERAVCIC, V.; BAKIC, G. M.; SEDMAK, A.; RAJICIC, B. Hydrogen damage of steels: A case study and hydrogen embrittlement model. **Engineering Failure Analysis**, v. 58, p. 485–498, 2015.

DONG, H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. **International Materials Reviews**, v. 55, n. 2, p. 65–98, 1 Mar. 2010.

DUPORTAL, M.; OUDRISS, A.; FEAUGAS, X.; SAVALL, C. On the estimation of the diffusion coefficient and distribution of hydrogen in stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 186, p. 282–286, 2020.

DWIVEDI, S.; VISHWAKARMA, M. Hydrogen embrittlement in different materials: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, Oct. 2018.

FEWELL, M. P.; PRIEST, J. M. High-order diffractometry of expanded austenite using synchrotron radiation. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 9, p. 1802–1815, 2008.

FISCHER-CRIPPS, A. C. **Nanoindentation**. New York: Springer, 2013.

GALDIKAS, A.; MOSKALIOVIENE, T. Modeling of stress induced nitrogen diffusion in nitrated stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 12, p. 3742–3746, 2011.

GAVRILJUK, V.; SHANINA, B.; SHYVANIUK, V.; TEUS, S. Electronic effect on hydrogen brittleness of austenitic steels. **Journal of Applied Physics**, v. 108, p. 83723, 29 Oct. 2010.

GRIGULL, S.; PARASCANDOLA, S. Ion-nitriding induced plastic deformation in austenitic stainless steel. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 11, p. 6925–6927, Dec. 2000.

HE, H.; ZOU, J. X.; DONG, C.; CZERWIEC, T.; MICHEL, H. Stress Induced Anisotropic Diffusion during Plasma-Assisted Nitriding of a Ni-Based Alloy. **Materials Science Forum**, v. 475–479, p. 3669–3672, 2005.

HE, Y.; LI, Y.; CHEN, C.; YU, H. Diffusion coefficient of hydrogen interstitial atom in α -Fe, γ -Fe and ϵ -Fe crystals by first-principle calculations. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 44, p. 27438–27445, 2017.

HENKE, B. L.; GULLIKSON, E. M.; DAVIS, J. C. X-ray interactions: Photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E = 50$ -30, 000 eV, $Z = 1$ -92. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v. 54, n. 2, p. 181–342, 1993.

HINDS, G.; ZHAO, J.; GRIFFITHS, A. J.; TURNBULL, A. Hydrogen Diffusion in Super 13% Chromium Martensitic Stainless Steel. **Corrosion**, v. 61, n. 04, 1 Apr. 2005. .

HOLZWORTH, M. L.; LOUTHAN JR., M. R. Hydrogen-Induced Phase Transformations in Type 304L Stainless Steels. **Corrosion**, v. 24, n. 4, p. 110–124, 1 Jan. 1968.

HONG, Y.; ZHOU, C.; ZHENG, Y.; ZHENG, J.; ZHANG, L.; CHEN, X. Hydrogen effect on nanoindentation creep of austenitic stainless steel: A comparative study between primary creep stage and steady-state creep stage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 40, p. 22576–22583, 2019.

HOSCHKE, J.; CHOWDHURY, M. F. W.; VENEZUELA, J.; ATRENS, A. A review of hydrogen embrittlement in gas transmission pipeline steels. *Corrosion Reviews*. v. 41, n. 3, p. 277–317, 2023.

JEBARAJ, J. J. M.; MORRISON, D. J.; MCLAUGHLIN, J. B.; SUNI, I. I. Effect of Nitriding on the Hydrogen Diffusion Coefficient through AISI 4340. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 161, n. 5, p. C261, 2014.

JIANG, Z.; DONG, Y.; LIANG, L.; LI, Z. Hydrogen Pick-Up During Electroslag Remelting Process. **Journal of Iron and Steel Research International - J IRON STEEL RES INT**, v. 18, p. 19–23, 2011.

KADIN, Y. Modeling of Hydrogen Transport in Static and Rolling Contact. **Tribology Transactions**, v. 58, n. 2, p. 260–273, Mar. 2015.

KAMACHI, K. An X-ray Study of Hydrides Formed in Austenitic Stainless Steels. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 18, n. 8, p. 485–491, 1978.

KIM, K.-S.; KANG, J.-H.; KIM, S.-J. Nitrogen effect on hydrogen diffusivity and hydrogen embrittlement behavior in austenitic stainless steels. **Scripta Materialia**, v. 184, p. 70–73, 2020.

KOVAČ, A.; PARANOS, M.; MARCIUŠ, D. Hydrogen in energy transition: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 16, p. 10016–10035, 2021.

KOYAMA, M.; AKIYAMA, E.; LEE, Y.-K.; RAABE, D.; TSUZAKI, K. Overview of hydrogen embrittlement in high-Mn steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 17, p. 12706–12723, 2017.

KOYAMA, M.; TASAN, C. C.; TSUZAKI, K. Overview of metastability and compositional complexity effects for hydrogen-resistant iron alloys: Inverse austenite stability effects. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 214, p. 123–133, 2019.

KÜCÜKYILDIZ, Ö. C.; GRUMSEN, F. B.; CHRISTIANSEN, T. L.; WINTHER, G.; SOMERS, M. A. J. Anisotropy effects on gaseous nitriding of austenitic stainless steel single crystals. **Acta Materialia**, v. 194, p. 168–177, 2020.

LANG, C.; JIA, Y.; YAO, X. Recent advances in liquid-phase chemical hydrogen storage. **Energy Storage Materials**, v. 26, p. 290–312, 2020.

LEPIENSKI, C. M.; KUROMOTO, N. K.; SOUZA, J. F. P.; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.; SILVA, S. L. R. Effect of hydrogen on mechanical properties of nitrided austenitic steels. **Philosophical Magazine**, v. 86, n. 33–35, p. 5407–5418, Nov. 2006.

LI, J.; OUDRISS, A.; METSUE, A.; BOUHATTATE, J.; FEAUGAS, X. Anisotropy of hydrogen diffusion in nickel single crystals: the effects of self-stress and hydrogen concentration on diffusion. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 45041, 2017.

LI, L. X.; WANG, Y. H.; WANG, W. J.; LIU, J. Y.; XU, Z. Q.; DU, F. S. Mechanism and prediction of hydrogen embrittlement based on complex phase structure of chromium alloy steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 822, p. 141546, 2021.

LI, X.; HUANG, W.; WU, X.; ZHANG, J.; WANG, Y.; AKIYAMA, E.; HOU, D. Effect of hydrogen charging time on hydrogen blister and hydrogen-induced cracking of pure iron. **Corrosion Science**, v. 181, p. 109200, 2021.

LI, X.; MA, X.; ZHANG, J.; AKIYAMA, E.; WANG, Y.; SONG, X. Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlement Mechanism and Prevention. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 33, n. 6, p. 759–773, 2020.

LIANG, X. Z.; ZHAO, G.-H.; DODGE, M. F.; LEE, T. L.; DONG, H. B.; RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, P. E. J. Hydrogen embrittlement in super duplex stainless steels. **Materialia**, v. 9, p. 100524, 2020.

LIN, X.; SEOW, J. Z. Y.; XU, Z. J. A brief introduction of electrode fabrication for proton exchange membrane water electrolyzers. **Journal of Physics: Energy**, v. 5, n. 3, p. 34003, 2023.

LIU, Q.; ATRENS, A. A critical review of the influence of hydrogen on the mechanical properties of medium-strength steels. **Corrosion Reviews**, v. 31, Dec. 2013.

LUO, Y.; LI, W.; JIANG, L.; ZHONG, N.; JIN, X. Hydrogen embrittlement and hydrogen diffusion behavior in interstitial nitrogen-alloyed austenitic steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 64, p. 32710–32722, 2021.

LYNAS, M.; HOULTON, B. Z.; PERRY, S. Greater than 99% consensus on human caused climate change in the peer-reviewed scientific literature. **Environmental Research Letters**, v. 16, n. 11, p. 114005, 2021.

LYNCH, S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. **Corrosion Reviews**, Berlin, Boston, v. 30, n. 3–4, p. 105–123, 2012.

MACADRE, A.; MASUMURA, T.; MANABE, R.; TSUCHIYAMA, T.; TAKAKI, S. Effect of nitrogen-addition on the absorption and diffusivity of hydrogen in a stable austenitic stainless steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 2, p. 1263–1271, 2019.

MÄNDL, S.; DUNKEL, R.; HIRSCH, D.; MANOVA, D. Intermediate stages of CrN precipitation during PIII nitriding of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 722–726, 2014.

MÄNDL, S.; RAUSCHENBACH, B. Anisotropic strain in nitrided austenitic stainless steel. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 6, p. 3323–3329, 2000.

MÄNDL, S.; MANOVA, D.; NEUMANN, H.; PHAM, M. T.; RICHTER, E.; RAUSCHENBACH, B. Correlation between PIII nitriding parameters and corrosion behaviour of austenitic stainless steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 1, p. 104–108, 2005.

MÄNDL, Stephan; GERLACH, J. W.; MANOVA, D. Nitrogen isotope marker experiments in austenitic stainless steel for identification of trapping/detrapping processes at different temperatures. **Surface and Coatings Technology**, v. 472, p. 129952, 2023.

MANOVA, D.; MÄNDL, S. Initial phase formation during nitriding of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 456, p. 129258, 2023.

MANOVA, D.; MÄNDL, S.; NEUMANN, H.; RAUSCHENBACH, B. Analysis of in situ XRD measurements for low energy ion beam nitriding of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 256, p. 64–72, 2014.

MANOVA, D.; MÄNDL, S.; NEUMANN, H.; RAUSCHENBACH, B. Formation of metastable diffusion layers in Cr-containing iron, cobalt and nickel alloys after nitrogen insertion. **Surface and Coatings Technology**, v. 312, p. 81–90, 2017.

MARTIN, M. L.; DADFARNIA, M.; NAGAO, A.; WANG, S.; SOFRONIS, P. Enumeration of the hydrogen-enhanced localized plasticity mechanism for hydrogen embrittlement in structural materials. **Acta Materialia**, v. 165, p. 734–750, 2019.

MARTINAVIČIUS, A.; ABRASONIS, G.; MÖLLER, W.; TEMPLIER, C.; RIVIÈRE, J. P.; DECLÉMY, A.; CHUMLYAKOV, Y. Anisotropic ion-enhanced diffusion during ion nitriding of single crystalline austenitic stainless steel. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 9, p. 93502, 2009.

MARTINIANO, G. A.; SILVEIRA LEAL, J. E.; ROSA, G. S.; BOSE FILHO, W. W.; PIZA PAES, M. T.; FRANCO, S. D. Effect of specific microstructures on hydrogen embrittlement susceptibility of a modified AISI 4130 steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2021.

MEHRER, H. **Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes**. Springer Berlin Heidelberg, 2007.

MEYERS, M.; CHAWLA, K. **Mechanical Behavior of Materials**. Cambridge University Press, 2008.

MIKMEKOVÁ, Š.; MAN, J.; AMBROŽ, O.; JOZEFOVIČ, P.; ČERMÁK, J.; JÄRVENPÄÄ, A.; JASKARI, M.; MATERNA, J.; KRUML, T. High-Resolution Characterization of Deformation Induced Martensite in Large Areas of Fatigued Austenitic Stainless Steel Using Deep Learning. **Metals**, v. 13, n. 6, 2023.

MOJARRAD, M.; FARHOUDIAN, S.; MIKHEENKO, P. Superconductivity and Hydrogen Economy: A Roadmap to Synergy. **Energies**, v. 15, n. 17, 2022.

MOSKALIOVIENE, T.; GALDIKAS, A. Kinetic model of anisotropic stress assisted diffusion of nitrogen in nitrided austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 366, p. 277–285, 2019.

MOVCHAN, D. N.; SHYVANYUK, V. N.; SHANINA, B. D.; GAVRILJUK, V. G. Atomic interactions and hydrogen-induced γ^* phase in fcc iron–nickel alloys. **physica status solidi (a)**, v. 207, n. 8, p. 1796–1801, Aug. 2010.

MYERS, S. M.; WAMPLER, W. R.; BESENBACHER, F. Trapping and surface recombination of ion-implanted deuterium in stainless steel. **Journal of Applied Physics**, v. 56, n. 6, p. 1561–1571, Sep. 1984.

NAGUMO, M. **Fundamentals of Hydrogen Embrittlement**. 1st ed. Singapore: Springer, 2016.

NARITA, N.; ALTSTETTER, C. J.; BIRNBAUM, H. K. Hydrogen-related phase transformations in austenitic stainless steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 13, n. 8, p. 1355–1365, 1982.

ODDERSHEDE, J.; CHRISTIANSEN, T. L.; STÅHL, K.; SOMERS, M. A. J. Extended X-ray absorption fine structure investigation of nitrogen stabilized expanded austenite. **Scripta Materialia**, v. 62, n. 5, p. 290–293, 2010.

OHAERI, E.; EDUOK, U.; SZPUNAR, J. Hydrogen related degradation in pipeline steel: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 31, p. 14584–14617, 2018.

OKONKWO, P. C.; BARHOUMI, E. M.; BEN BELGACEM, I.; MANSIR, I. B.; ALIYU, M.; EMORI, W.; UZOMA, P. C.; BEITELMAL, W. H.; AKYÜZ, E.; RADWAN, A. B.; SHAKOOR, R. A. A focused review of the hydrogen storage tank embrittlement mechanism process. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 35, p. 12935–12948, 2023.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 1 ed. 2011/03/03, p. 3–20, 2004.

ONO, K.; MESHII, M. Hydrogen detrapping from grain boundaries and dislocations in high purity iron. **Acta Metallurgica Et Materialia**, v. 40, p. 1357–1364, 1992. .

ÖRNEK, C.; RECCAGNI, P.; KIVISÄKK, U.; BETTINI, E.; ENGELBERG, D. L.; PAN, J. Hydrogen embrittlement of super duplex stainless steel – Towards understanding the effects of microstructure and strain. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 27, p. 12543–12555, 2018.

ÖZTÜRK, O.; WILLIAMSON, D. L. Phase and composition depth distribution analyses of low energy, high flux N implanted stainless steel. **Journal of Applied Physics**, v. 77, n. 8, p. 3839–3850, 15 Apr. 1995.

PARASCANDOLA, S.; MÖLLER, W.; WILLIAMSON, D. The nitrogen transport in austenitic stainless steel at moderate temperatures. **Applied Physics Letters**, v. 76, p. 2194–2196, Apr. 2000.

PAUL, A. K. R.; LAURILA, T.; VUORINEN, V.; DIVINSKI, S. V. **Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids**, Springer, 2014.

PERNG, T. P.; WU, J. K. A brief review note on mechanisms of hydrogen entry into metals. **Materials Letters**, v. 57, p. 3437–3438, 1 Jul. 2003.

PETTIFOR, D. G. **Bonding and Structure of Molecules and Solids**. New York: Clarendon Press, 1995.

ROBERTSON, I. M.; SOFRONIS, P.; NAGAO, A.; MARTIN, M. L.; WANG, S.; GROSS, D. W.; NYGREN, K. E. Hydrogen Embrittlement Understood. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 46, n. 3, p. 1085–1103, 2015.

ROZENAK, P.; ELIEZER, D. Phase changes related to hydrogen-induced cracking in austenitic stainless steel. **Acta Metallurgica**, v. 35, n. 9, p. 2329–2340, 1987.

ROZENAK, P.; ELIEZER, D. Quantitative X-ray phase analysis of sensitized type 316 stainless steel after cathodic hydrogen charging. **Materials Science and Engineering**, v. 67, n. 1, p. L1–L4, 1984.

SAN MARCHI, C.; RONEVICH, J. A.; SABISCH, J. E. C.; SUGAR, J. D.; MEDLIN, D. L.; SOMERDAY, B. P. Effect of microstructural and environmental variables on ductility of austenitic stainless steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 23, p. 12338–12347, 2021.

SCHIBICHESKI KURELO, B. C. E.; DE SOUZA, G. B.; SERBENA, F. C.; DE OLIVEIRA, W. R.; MARINO, C. E. B.; TAMINATO, L. A. Performance of nitrogen ion-implanted supermartensitic stainless steel in chlorine- and hydrogen-rich environments. **Surface and Coatings Technology**, v. 351, p. 29–41, 2018.

SCHIBICHESKI KURELO, B. C. E.; DE SOUZA, G. B.; SERBENA, F. C.; LEPIENSKI, C. M.; CHUPROSKI, R. F.; BORGES, P. C. Improved saline corrosion and hydrogen embrittlement resistances of superaustenitic stainless steel by PIII nitriding. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 18, p. 1717–1731, 2022.

SCOVELL, M. D. Explaining hydrogen energy technology acceptance: A critical review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 19, p. 10441–10459, 2022.

SILVERSTEIN, R.; ELIEZER, D. Mechanisms of hydrogen trapping in austenitic, duplex, and super martensitic stainless steels. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 720, p. 451–459, 2017.

SOMERS, M. A. J.; KÜCÜKYILDIZ, Ö. C.; ORMSTRUP, C. A.; ALIMADADI, H.; HATTEL, J. H.; CHRISTIANSEN, T. L.; WINTHER, G. Residual Stress in Expanded Austenite on Stainless Steel; Origin, Measurement, and Prediction. **Materials Performance and Characterization**, West Conshohocken, PA, v. 7, n. 4, p. 693–716, 2018.

STAFFELL, I.; SCAMMAN, D.; VELAZQUEZ ABAD, A.; BALCOMBE, P.; DODDS, P. E.; EKINS, P.; SHAH, N.; WARD, K. R. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. **Energy & Environmental Science**, v. 12, n. 2, p. 463–491, 2019.

STINVILLE, J. C.; CORMIER, J.; TEMPLIER, C.; VILLECHAISE, P. Monotonic mechanical properties of plasma nitrided 316L polycrystalline austenitic stainless steel: Mechanical behaviour of the nitrided layer and impact of nitriding residual stresses. **Materials Science and Engineering: A**, v. 605, p. 51–58, 2014.

STINVILLE, J. C.; TROMAS, C.; VILLECHAISE, P.; TEMPLIER, C. Anisotropy changes in hardness and indentation modulus induced by plasma nitriding of 316L polycrystalline stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 64, n. 1, p. 37–40, 2011.

SUN, Y. Production of nitrogen and carbon S phases in austenitic stainless steels by hybrid plasma surface alloying. **Surface Engineering**, v. 26, n. 1–2, p. 114–122, Feb. 2010.

SUN, Yongwei; CHEN, J.; LIU, J. Effect of hydrogen on ductility of high strength quenched and tempered (QT) Cr–Ni–Mo steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 625, p. 89–97, 2015.

TAKAHASHI, J.; KAWAKAMI, K.; KOBAYASHI, Y. Origin of hydrogen trapping site in vanadium carbide precipitation strengthening steel. **Acta Materialia**, v. 153, p. 193–204, 2018.

TEUS, S. M.; SHYVANYUK, V. N.; GAVRILJUK, V. G. Hydrogen-induced $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformation and the role of ϵ -martensite in hydrogen embrittlement of austenitic steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 497, n. 1, p. 290–294, 2008.

TONG, K.; YE, F.; WANG, Y. K. Short-range ordered structure and phase stability of supersaturated nitrided layer on austenitic stainless steel. **Acta Materialia**, v. 175, p. 314–323, 2019.

TROIANO, A. R. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals. **Transactions of American Society for Metals**, v. 52, p. 54–80, 1960. .

TROMAS, C.; STINVILLE, J. C.; TEMPLIER, C.; VILLECHAISE, P. Hardness and elastic modulus gradients in plasma-nitrided 316L polycrystalline stainless steel investigated by nanoindentation tomography. **Acta Materialia**, v. 60, n. 5, p. 1965–1973, 2012..

TSCHIPTSCHIN, A. P.; NISHIKAWA, A. S.; VARELA, L. B.; PINEDO, C. E. Thermal stability of expanded austenite formed on a DC plasma nitrided 316L austenitic stainless steel. **Thin Solid Films**, v. 644, p. 156–165, 2017.

TSUCHIYAMA, T.; TSUBOI, K.; IWANAGA, S.; MASUMURA, T.; MACADRE, A.; NAKADA, N.; TAKAKI, S. Suppression of hydrogen embrittlement by formation of a stable austenite layer in metastable austenitic stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 90–91, p. 14–16, 2014.

TSUJIKAWA, M.; YAMAUCHI, N.; UEDA, N.; SONE, T.; HIROSE, Y. Behavior of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 193, n. 1, p. 309–313, 2005.

TURNBULL, A. 4 - Hydrogen diffusion and trapping in metals. *In*: GANGLOFF, R. P.; SOMERDAY, B. P. B. T.-G. H. E. of M. in E. T. (eds.). **Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering**. [S. l.]: Woodhead Publishing, 2012. v. 1, p. 89–128.

ULMER, D. G.; ALTSTETTER, C. J. Phase relations in the hydrogen-austenite system. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 41, n. 7, p. 2235–2241, 1993.

USTOLIN, F.; PALTRINIERI, N.; BERTO, F. Loss of integrity of hydrogen technologies: A critical review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 43, p. 23809–23840, 2020.

WEN, M.; ZHANG, L.; AN, B.; FUKUYAMA, S.; YOKOGAWA, K. Hydrogen-enhanced dislocation activity and vacancy formation during nanoindentation of nickel. **Physical Review B**, v. 80, n. 9, p. 94113, 28 Sep. 2009.

WILLIAMSON, D. L.; DAVIS, J. A.; WILBUR, P. J.; VAJO, J. J.; WEI, R.; MATOSSIAN, J. N. Relative roles of ion energy, ion flux, and sample temperature in low-energy nitrogen ion implantation of Fe-Cr-Ni stainless steel. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 127–128, p. 930–934, 1997.

WILLIAMSON, D. L.; OZTURK, O.; WEI, R.; WILBUR, P. J. Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies. **Surface and Coatings Technology**, v. 65, n. 1, p. 15–23, 1994.

WOJDYR, M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. **Journal of Applied Crystallography**, v. 43, n. 5 Part 1, p. 1126–1128, 2010.

WOLAREK, Z., ZAKROCZYMSKI, T. Hydrogen transport in plasma nitrided iron. **Acta Materialia**, v. 52, n. 9, p. 2637–2643, 2004.

WOLAREK, Z., ZAKROCZYMSKI, T. Hydrogen absorption in plasma-nitrided iron. **Acta Materialia**, v. 54, n. 6, p. 1525–1532, 2006.

XIUQING, X.; JUNWEI, A.; CHEN, W.; JING, N. Study on the hydrogen embrittlement susceptibility of AISI 321 stainless steel. **Engineering Failure Analysis**, v. 122, p. 105212, 2021.

ZAKROCZYMSKI, T.; FLIS, J.; LUKOMSKI, N.; MANKOWSKI, J. Entry, transport and absorption of hydrogen in low-temperature plasma nitrided austenitic stainless steel. **Acta Materialia**, v. 49, n. 11, p. 1929–1938, 2001.

ZHANG, F.; ZHAO, P.; NIU, M.; MADDY, J. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 33, p. 14535–14552, 2016.