

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação Engenharia Mecânica

Cláudio Augusto Gomes Filho

EFEITO DA PRÉ-DEFORMAÇÃO NA SUSCEPTIBILIDADE À FRAGILIZAÇÃO POR
HIDROGÊNIO DO AÇO ABNT 1020

Belo Horizonte

2021

Cláudio Augusto Gomes Filho

**EFEITO DA PRÉ-DEFORMAÇÃO NA SUSCEPTIBILIDADE À FRAGILIZAÇÃO
POR HIDROGÊNIO DO AÇO ABNT 1020**

Defesa de dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção o título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Paiva Brito.

Área de concentração: Projeto e Fabricação.
Linha de pesquisa: Materiais e processos de fabricação.

Belo Horizonte

2021

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Biblioteca da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

G633e	<p>Gomes Filho, Cláudio Augusto</p> <p>Efeito da pré-deformação na susceptibilidade à fragilização por hidrogênio do aço ABNT 1020 / Cláudio Augusto Gomes Filho. Belo Horizonte, 2021. 66 f. : il.</p> <p>Orientador: Pedro Paiva Brito</p> <p>Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica</p> <p>1. Metais - Propriedades mecanicas. 2. Aço - Estruturas. 3. Aço - Corrosão. 4. Deformações (Mecânica). 5. Ligas (Metalurgia). 6. Microestrutura. I. Brito, Pedro Paiva. II. Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.</p>
-------	---

SIB PUC MINAS

CDU: 621.7

Ficha catalográfica elaborada por Elizângela Ribeiro de Azevedo - CRB 6/3393

Cláudio Augusto Gomes Filho

**EFEITO DA PRÉ-DEFORMAÇÃO NA SUSCEPTIBILIDADE À FRAGILIZAÇÃO
POR HIDROGÊNIO DO AÇO ABNT 1020**

Defesa de dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção o título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Projeto e Fabricação.

Linha de pesquisa: Materiais e processos de fabricação.

Prof. Dr. Pedro Paiva Brito. (Orientador) – PUC Minas

Profa. Dra. Sara Silva Ferreira de Dafé – PUC Minas

Prof. Dr. José Rubens Goncalves Carneiro – PUC Minas

Belo Horizonte, 12 de julho de 2021

AGRADECIMENTOS

A Deus que me deu forças ao longo da jornada.

A meu orientador, Prof. Dr. Pedro Brito, que foi um verdadeiro mestre.

A minha família que sempre esteve ao meu lado.

A VALLE que tornou este trabalho possível.

*"Não espere por uma crise para descobrir o que é importante em sua vida."
(Platão).*

RESUMO

Em inúmeras aplicações marítimas ou costeiras, os aços estruturais estão sujeitos à degradação ambiental. Em particular, a condensação perto de fendas que aparecem em juntas aparafusadas ou rebitadas pode se tornar acidificada, intensificando as taxas de corrosão e causando fragilização devido à absorção de hidrogênio. No presente trabalho, foi realizada uma investigação sistemática da fragilização por hidrogênio de aços AISI 1020 submetidos a diferentes níveis de deformação plástica preliminar. Amostras de teste de tração foram preparadas a partir de barras laminadas a quente, as quais foram recozidas e submetidas a diferentes níveis de deformação plástica em tensão uniaxial (0.0, 6.0 e 12.0% após escoamento). A permeação de hidrogênio foi realizada por carregamento catódico em soluções neutras de NaCl 0,6M e H₂SO₄ 0,5M por 24 horas com corrente de 30mA / cm². Os resultados obtidos revelaram que os aços estruturais, nas condições testadas, foram menos suscetíveis à fragilização quando expostos à solução neutra, mas sofreram perdas significativas de ductilidade na presença de ácido.

Palavras-chave: fragilização por hidrogênio, propriedades mecânicas, aço estrutural, carga catódica.

ABSTRACT

In numerous offshore or coastal applications, structural steels are subject to environmental degradation. In particular, condensation near crevices which appear in bolted or riveted joints may become acidified intensifying corrosion rates and causing embrittlement because of hydrogen absorption. In the present work, a systematic investigation of the hydrogen embrittlement of AISI 1020 steels submitted to different levels of preliminary plastic strain was performed. Tensile test samples were prepared from hot-rolled bars, which were annealed and subject to different levels of plastic strain in uni-axial tension (0.0, 6.0 and 12.0% after yielding). Hydrogen permeation was accomplished by cathodic charging in neutral 0.6M NaCl and 0.5M H₂SO₄ solutions for 24 hours with a 30mA/cm² current. The results obtained revealed that the structural steels, under the tested conditions, were less susceptible to embrittlement when exposed to the neutral solution but suffered significant losses in ductility in the presence of acid.

Keywords: hydrogen embrittlement, mechanical properties, structural steel, cathodic charging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Corrosão por imersão em função do tempo de exposição	26
Figura 2 - Contribuição dos elementos de liga para a corrosão nas diferentes fases do processo corrosivo	29
Figura 3 - Efeitos da frequência sobre a propagação da trinca por fadiga	30
Figura 4 - Taxa de crescimento da trinca do aço BS4360 50D no ar	31
Figura 5 - Processo de acidificação em uma fresta localizada na superfície de um metal	33
Figura 6 - Processo de acidificação de um pite de corrosão.....	34
Figura 7 - Variação de pH no interior de um pite de corrosão	34
Figura 8 - Representação do processo de absorção de hidrogênio em uma superfície metálica a partir de solução ácida (ou que contenha H^+ dissolvido).	35
Figura 9 - Concentração de hidrogênio versus tempo	36
Figura 10 - Gráfico tensão versus deformação para corpos-de-prova submetidos a uma carga de hidrogênio.....	37
Figura 11 - Evolução da concentração relativa de hidrogênio (C/C^*) nos pontos $r/a_6=0.48$ (a) e $r/a_6= 0.78$ (b) – Linha contínua: difusão assistida por tensão-deformação; Linha tracejada: difusão assistida por tensão pura; Linha pontilhada: difusão convencional sem tensão ou deformação; r/a_6 : coordenada radial adimensional no fio após o sexto passo de trefilação.....	37
Figura 12 - Resultados dos testes de tração do AISI 310 antes e depois do carregamento de hidrogênio. (a) diagrama tensão-deformação (acabamento fino); (b) diagrama tensão-deformação verdadeira linearizado (acabamento fino).	39
Figura 13 - Comparação da fragilização por hidrogênio entre os aços austeníticos inoxidáveis AISI 304 e AISI 310 após carregamento catódico com superfícies com acabamento fino ($R_a < 1 \mu m$) e acabamento grosso ($R_a > 15 \mu m$).	39
Figura 14 - Curva de polarização catódica em diferentes concentrações de NaCl – E_{OCP} : Potencial em circuito aberto (OCP, sigla em inglês); E_{HEP} : Potencial de evolução do hidrogênio (HEP, sigla em inglês).....	40
Figura 15 - Corpo-de-prova revestido com fita isolante para concentrar o ataque químico na região determinada	42
Figura 16 - Ataque eletrolítico	43
Figura 17 - Máquina de ensaio de tração.....	44
Figura 18 - Massa das amostras antes da polarização catódica (a) e após a polarização catódica (b)	47

Figura 19 - Curva tensão-deformação das amostras laminadas a quente	48
Figura 20 - Curva tensão-deformação das amostras laminadas a quente e pré-tensionadas	48
Figura 21 - Fratura das amostras sem pré-deformação (a) e com pré-deformação (b)	49
Figura 22 - Curva tensão-deformação para o aço 1020 após recozimento isotérmico	50
Figura 23 - Curvas tensão-deformação para o aço 1020 submetido a diferentes níveis de pré-deformação	51
Figura 24 - Microestrutura das amostras de aço 1020 submetidas a diferentes níveis de pré-deformação	52
Figura 25 - Perfis de dureza das amostras de aço 1020 submetidas a diferentes níveis de pré-deformação	53
Figura 26 - Dureza média do aço 1020 submetido a diferentes níveis de pré-deformação	54
Figura 27 - Relação entre o limite de resistência e o limite de escoamento das amostras analisadas	54
Figura 28 - Curvas tensão-deformação do aço 1020 submetido à 0% de deformação	55
Figura 29 - Curvas tensão-deformação do aço 1020 submetido à 6% de deformação	56
Figura 30 - Curvas tensão-deformação do aço 1020 submetido à 12% de deformação	56
Figura 31 - Influência do hidrogênio nos limites de resistência e de escoamento	58
Figura 32 - Influência do hidrogênio na ductilidade	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fatores ambientais E numa corrosão por imersão marinha.....	26
Tabela 2: Dados do carregamento de hidrogênio e pré-deformação	36
Tabela 3: Composição química do aço 1020.....	41
Tabela 4: Dimensões das amostras estudadas	51
Tabela 5: Resultados teóricos	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASCE	American Society of Civil Engineers – Sociedade Americana de Engenheiros Civis
SCC	Sulphide Stress Cracking - Rachaduras por Estresse de Sulfeto
SHR	Strain Hardening Rate - Taxa de Endurecimento por Deformação
IFH	Índice de Fragilização por Hidrogênio
OCP	Open Circuit Potential - Potencial em circuito aberto
HEP	Hydrogen Evolution Potential - Potencial de evolução do hidrogênio
CP	Corpo-de-prova
C-J	Crussard-Jaoul

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 Objetivo	22
1.2 Objetivos específicos.....	23
1.3 Justificativa	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 Fatores que influenciam no processo corrosivo	25
2.2 Corrosão e propriedades mecânicas dos aços	29
2.3 Fragilização por hidrogênio.....	31
2.3.1 <i>Processo de absorção de hidrogênio</i>	32
2.3.2 <i>Comportamento mecânico</i>	35
3 METODOLOGIA.....	41
3.1 Sequência de trabalho	41
3.2 Materiais.....	41
3.3 Permeação de hidrogênio.....	41
3.4 Resistência à tração	43
3.5 Caracterização	44
4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	47
4.1 Ensaaios preliminares	47
4.2 Aplicação de deformação preliminar.....	50
4.3 Exposição à fonte de hidrogênio.....	55
4.4 Análise teórica.....	59
5 CONCLUSÕES.....	61
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	62
REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Devido à importância da fragilização por hidrogênio para a integridade estrutural de componentes mecânicos, o assunto tem sido abordado frequentemente na literatura científica.

A infraestrutura portuária (pontes, estruturas marinhas, oleodutos e navios) está constantemente submetida a processos corrosivos e, conseqüentemente, possui altos custos de manutenção. Conforme um estudo de Guedes Soares, Garbatov e Zayed (2011) a água do mar, em virtude da presença de cloreto, é um eletrólito bastante eficiente, por isso apresenta uma alta taxa de corrosão, isto pode ser agravado com a presença de poluição (regiões costeiras costumam estar relacionadas a esgotos ou escoamento agrícola e campos petrolíferos são conhecidos por serem fontes de poluição), resultado de uma maior concentração de amoníaco ou sulfuretos, combinados com uma menor concentração de oxigênio, o que leva a um ambiente menos propício para o crescimento de bactérias protetoras e incrustação biológica. Um estudo realizado pelo US Department of transportation (2002) indicou um custo direto de corrosão em infraestrutura portuária de 22,6 bilhões de dólares, estes valores são ainda maiores quando os números de prevenção a corrosão e impactos socioeconômicos são envolvidos, alcançando impressionantes 276 bilhões de dólares.

Vale destacar que no processo de corrosão, além do processo de perda de massa em si, há também a possibilidade de alteração da resistência mecânica do material. Um dos principais agentes responsáveis por isso é o hidrogênio iônico (H^+) que pode ser absorvido na superfície de metais e alterar o comportamento do material sob carregamento. O hidrogênio iônico é encontrado naturalmente em soluções ácidas e pode ocorrer, também, em soluções neutras na presença de frestas ou heterogeneidades superficiais. Um importante exemplo do impacto disso é mostrado em Thomson (2018) no incidente na Ponte da Baía em São Francisco, quando a ponte estava em construção em 2013, os engenheiros descobriram que 32 dos 96 parafusos principais da estrutura estavam trincados devido à fragilização por hidrogênio, como o problema foi descoberto com antecedência, uma catástrofe foi evitada, porém isto levou ao adiamento da inauguração da ponte em alguns anos.

Com relação à fragilização de aços estruturais, por exemplo, pode-se citar o trabalho de Li *et al.* (2018) que mostrou que o acúmulo de hidrogênio pode levar a degradação das propriedades mecânicas dos aços, tais como tensão de escoamento, tensão de ruptura e ductilidade. Em outro estudo recente Fu e Fang (2018) adicionaram uma nova variável ao processo para avaliação dos efeitos da absorção de hidrogênio em aços, a pré-deformação do

material. Já Venezuela *et al.*, (2018) estudaram como a variação do pH influencia na absorção do hidrogênio.

Num estudo de Toribio *et al.* (2011) foi analisado como a tensão residual e a deformação plástica influenciam no processo de absorção de hidrogênio. Os autores perceberam que a fragilização por hidrogênio é governada pelo transporte de hidrogênio para locais propícios à fratura, que são fortemente afetados por campos de tensão e deformação. Para isto fizeram uma análise em duas etapas, primeiro determinando a tensão residual e a deformação plástica que ocorreu no trabalho a frio, análise mecânica por meio do Método do Elementos Finitos, seguida da análise da difusão de hidrogênio assistida pela tensão-deformação, análise química por meio do método residual ponderado do tipo Galerkin. Concluíram que dois efeitos competem ao longo do processo, sendo o primeiro o aumento da solubilidade do hidrogênio devido a tensão residual acumulada com a deformação plástica, que está relacionada ao aumento da absorção de hidrogênio, e o segundo a queda na mobilidade do hidrogênio no material deformado plasticamente. Em materiais com deformação plástica significativa, materiais deformados a frio por exemplo, existe uma predominância do primeiro efeito sobre o segundo. Outro fator que agrava esta situação é que muitos dos componentes estruturais encontram-se com algum nível de encruamento (distorções ou tensões residuais ocasionadas em processos de soldagem, trabalho a frio já existente em perfis ou tubos ou outros esforços decorrentes de etapas anteriores de fabricação do material). Apesar da importância do problema, há poucos trabalhos localizados até o momento que abordem ambos os fatores descritos anteriormente para aços estruturais de forma sistemática.

Diante do exposto, a contribuição do presente trabalho será trazer mais informações e resultados a respeito deste tema, permitindo uma discussão cada vez mais ampla e despertando possibilidade de novas frentes de pesquisa sobre o assunto.

1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é analisar a influência do nível de deformação plástica preliminar na susceptibilidade à fragilização por hidrogênio do aço ABNT 1020, presente em estruturas metálicas.

1.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência do trabalho a frio (deformação preliminar uniaxial) na resistência à tração do aço ABNT 1020, com composição descrita nas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), em comparação com o comportamento na condição de recozimento;
- Estudar o processo de permeação de hidrogênio por polarização catódica do aço selecionado em solução ácida;
- Avaliar a influência do processo de permeação de hidrogênio na resistência à tração e ductilidade do aço, em função dos diferentes níveis de trabalho a frio a que foi submetido.

1.3 Justificativa

Com a relevância do transporte marítimo, o estudo de estruturas e equipamentos portuários e, por consequência, o estudo de corrosão têm um importante papel. Num cenário onde o mercado é interligado em nível mundial e cada possível parada pode vir a representar um revés financeiro considerável, vide o incidente com o navio Ever Given no Canal de Suez, decisões orientadas em estudos científicos são a forma mais eficiente de evitar falhas.

Verificar os cenários onde os aços estruturais, presentes tanto nas estruturas quanto no maquinário localizado em regiões portuárias, são mais solicitados em termos de corrosão é crucial para evitar perdas econômicas mais graves, pois as manutenções corretivas tendem a ser catastróficas, financeiramente, e as preventivas exigem um rigoroso controle das variáveis envolvidas no processo. Isto explica também a decisão por dar ênfase a parte de absorção de hidrogênio iônico, tema não muito explorado neste sentido, porém com bastante potencial em termos de estudo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Quando se trata de infraestrutura costeira, a durabilidade das estruturas já existentes e as ainda não construídas são pontos-chave de interesse, pois isto está relacionado a manutenção e o gerenciamento destes ativos. Para Melchers (2006) esse interesse é ainda maior nos casos em que medidas de proteção, como pintura, galvanização ou proteção catódica, se tornarão ou já são ineficazes ou inexistentes.

Para que ocorra corrosão dois fatores devem estar presentes, sendo eles: oxigênio e umidade, por isso locais onde a umidade relativa geralmente está abaixo de 60%, como no caso de regiões polares e desertos, a corrosão ocorre de forma bastante limitada. Porém a intensidade que o meio influencia na corrosão varia com outros fatores.

2.1 Fatores que influenciam no processo corrosivo

Segundo Wranglen (1985) a corrosão atmosférica aumenta se no ar houver a presença de gases poluentes, particularmente dióxido de enxofre de combustíveis fósseis ou sais agressivos, como nas proximidades de chaminés e ambientes marinhos. A corrosão atmosférica é, portanto, particularmente mais agressiva no setor industrial e em áreas costeiras. A agressividade destes ambientes e o fato de a corrosão ser um problema de interesse de longa data, levou pesquisadores a estudarem seus efeitos em diversas situações ao longo do tempo. Townsend (2001) procurou entender os efeitos provocados por elementos de liga em aços submetidos a atmosferas industriais; Southwell, Forgeson e Alexander (1958) fizeram testes de exposição em aços estruturais diferentes por oito anos na Região do Canal do Panamá para determinar as características da corrosão em regiões tropicais; e Albrecht e Hall Jr. (2003) estudaram como a corrosão influencia na perda de espessura em aços carbono, ligas de cobre e aços de intemperismo em diferentes tipos de ambientes, tais como rural, industrial e marinho.

Melchers (2003) desenvolveu um modelo matemático usado para avaliar a corrosão por imersão tomando como parâmetros de referência a perda de massa por corrosão e o tempo de exposição (t), conforme indicado na **Equação (1)**.

$$c(t, E) = b(t, E) \cdot fn(t, E) + \epsilon(t, E) \quad (1)$$

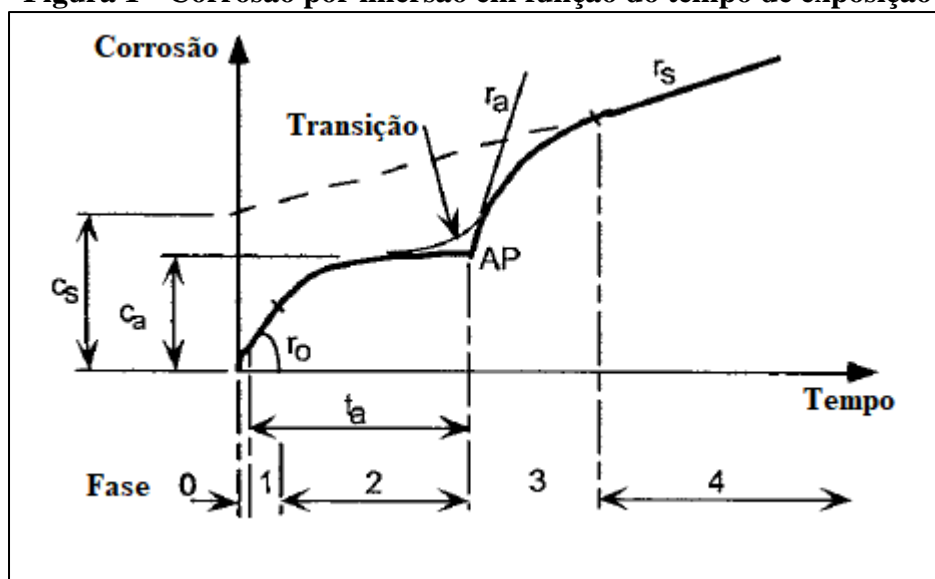
Onde: $c(t, E)$ = perda de massa do material; $fn(t, E)$ = função de valor médio; $b(t, E)$ = função de polarização; $\epsilon(t, E)$ = função de erro médio zero; e E = vetor de ambiente e parâmetros do material. Os fatores contidos em E estão listados na **Tabela 1**.

Tabela 1: Fatores ambientais E numa corrosão por imersão marinha

Fator	Importância
Bactéria	Muito importante a longo prazo
Biomassa	Baixa importância
Oxigênio	Muito importante a curto prazo
Dióxido de carbono	Baixa importância
Salinidade	Sem importância por si mesmo
pH	Importante
Solubilidade de Carbonetos	Baixa importância
Poluentes	Importância pode variar
Temperatura	Muito importante
Pressão	Sem importância
Sólidos suspensos	Sem importância
Ação da onda	Importante
Velocidade da onda	Importante

Fonte: adaptado de Melchers (2006).

Após diversas investigações de campo e revisões da literatura e tomando como base o modelo descrito anteriormente, Melchers (2006) idealizaram a situação mostrada na **Figura 1** de como ocorre a corrosão por imersão em função do tempo de exposição em seu estudo: “Progresso recente na modelagem da corrosão de aços estruturais imersos em água marinhas”. Neste estudo foram introduzidos fatores geralmente negligenciados, tais como: temperatura, velocidade de onda, influência de bactérias, influência da composição afetada pelo tempo de exposição, além de uma análise mais aprofundada sobre a influência de fatores amplamente citados, como poluição por exemplo.

Figura 1 - Corrosão por imersão em função do tempo de exposição

Fonte: adaptado de Melchers (2006).

As Fases indicadas na **Figura 1** mostram as mudanças do processo de corrosão, sendo que da Fase 0 à Fase 2 ocorre corrosão aeróbica (oxidação), enquanto as Fases 3 e 4 são regidas por corrosão anaeróbica microbiana. As taxas r_0 , r_a , e r_s definem, respectivamente, taxa de corrosão inicial devido a oxidação, taxa de corrosão inicial para corrosão por influência bacteriana e taxa de corrosão a longo prazo para corrosão por influência bacteriana. Os interceptos c_s e c_a são definidos conforme a imagem anterior e t_a é transição teórica de corrosão por oxidação para corrosão por influência bacteriana.

O estudo destas fases do processo de corrosão leva a um maior esclarecimento sobre alguns fatores relacionados ao processo, algumas vezes erroneamente citados, como por exemplo a salinidade, visto que existe um equívoco que liga essa às variações da corrosão, quando na verdade são seus efeitos sobre a acidez da água que podem ou não afetar a corrosão. Buzovkina *et al.* (1991) mostraram que carbonetos de cálcio e magnésio são depositados na superfície das estruturas para regular a quantidade de oxigênio presente na água quando o pH é aumentado, o que provoca uma maior resistência a corrosão por dificultar a corrosão aeróbica (Fases 1 e 2).

Outro tópico importante no estudo da corrosão em aços estruturais tem ligação com a composição química dos metais. Com o auxílio de testes de exposição de diversos aços estruturais – quatro aços baixa liga de alta resistência (Cu-Ni; Cu-Cr-Si; Cu-Ni-Mn-Mo; Cr-Ni-Mn), um aço de caldeira com 2% de níquel (RR-SPECS-3-A), um SAE 2515, um aço níquel com 5% de níquel, dois aços cromo de alta tensão, um aço 0,10% de carbono contendo 3% de cromo e um AISI 501D com 5 % de cromo, além destes ainda foram analisados dois aços baixo carbono (QQ-S741, Tipo II, Classe 1), uma liga de cobre (QQ-S741, Classe 2) e um aço sem elementos de liga – que foram expostos em Miraflores (ambiente com condições tropicais continentais, região com ventos predominantes da região norte, ou seja, continente) e em Cristóbal (ambiente com atmosfera marinha tropical, região com ventos predominantes do oceano), Southwell, Forgeson e Alexander (1958) foram capazes de tirar algumas conclusões sobre a corrosão dos aços estudados, a partir dos dados e das amostras coletadas durante um período de oito anos em intervalos de 1, 2, 4, e 8 anos. Verificou-se uma perda de massa por corrosão 1,7 vezes maior na região costeira que na região continental para os aços macios e que os aços baixa liga tiveram uma perda de massa de entre 36 e 49% menor que a liga de cobre. Também foi possível concluir que a liga de cobre não se mostra muito eficiente para retardar os efeitos da corrosão em regiões tropicais, tendo desempenho apenas 14% superior que o aço sem elementos de liga. Já os aços com presença de níquel mostraram um bom desempenho em resistir a corrosão tendo uma perda de massa 45-59% menor que a liga de cobre, enquanto os

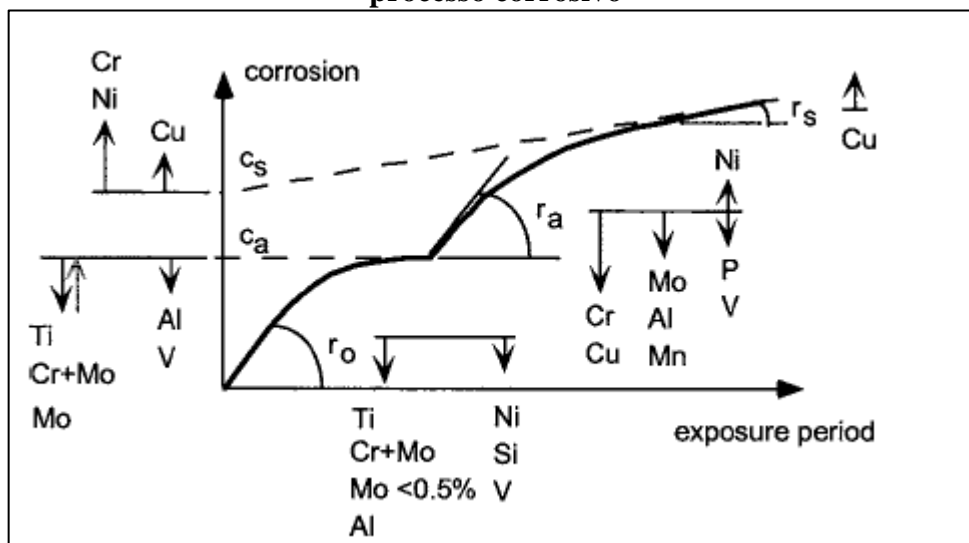
aços cromo tiveram desempenho semelhante ao das ligas de níquel, porém com um desempenho superior na região continental.

Outro autor que buscou entender efeitos provocados por elementos de liga em aços submetidos a atmosferas corrosivas foi Townsend (2001). Tomando como parâmetro um estudo realizado pela empresa Bethlehem Steel Corporation, usado no desenvolvimento de aços de intemperismo, que são uma classe de aços estruturais de baixa liga que desenvolvem uma camada de óxido protetora sobre a superfície quando expostos à atmosfera, o autor desenvolveu uma metodologia de avaliação do comportamento da corrosão em função dos elementos de liga. Isto foi feito através de uma regressão analítica de uma equação exponencial do tipo “ $C = A \times T^B$ ”, onde “C” corresponde a perda por corrosão e “T” o tempo de exposição, sendo “A” e “B” constantes da equação. Os resultados deste estudo indicaram que P, Si, Cr, C, Cu, Ni, Sn, e Mo melhoram a resistência à corrosão do aço, enquanto S é altamente prejudicial, os demais elementos não mostraram influência significativa sobre os resultados. Vale ressaltar que o P se mostrou o mais benéfico em termos de resistência à corrosão dentre os elementos analisados, porém sua concentração em aços estruturais é mantida por volta 0,04% devido aos seus efeitos nocivos na tenacidade e na soldabilidade.

Os estudos de Albrecht e Hall Jr (2003) indicaram que o ambiente possui uma maior influência sobre a resistência à corrosão que a própria composição do material. Para isso utilizaram a ISO 9224 modificada combinada com um estudo sobre como a corrosão influencia na perda de espessura em aços carbono e aços de intemperismo em diferentes tipos de ambientes, tais como rural, industrial e marinho, realizado durante um período de aproximados 20 anos. Usaram uma equação bilinear para o primeiro ano de exposição ao ambiente para reduzir a imprecisão dos seus resultados, encontrando uma perda de espessura média de 0,006 mm/ano para atmosferas muito agressivas, ante uma perda de 0,0015 mm/ano para atmosferas mais brandas para aços carbono, enquanto os resultados para aço de intemperismo foram uma perda de espessura média de 0,0075 mm/ano para atmosferas muito agressivas, contra uma perda de 0,001 mm/ano para atmosferas mais brandas.

Traçando um paralelo entre as fases de corrosão e os elementos de liga, Melchers (2006) foram capazes de avaliar como cada elemento estudado influenciava nas diferentes fases da corrosão, chegando-se ao gráfico mostrado na **Figura 2**.

Figura 2 - Contribuição dos elementos de liga para a corrosão nas diferentes fases do processo corrosivo



Fonte: adaptado de Melchers (2006).

Em Blekkenhorst *et al.* (1986) é mostrado um efeito benéfico da presença de cromo sobre a corrosão num estudo que levou 7 anos realizado no Mar do Norte (10°C), enquanto um estudo de Schumacher (1979) de 4 anos realizado na região tropical do Canal do Panamá (27,6°C) indicou um efeito nocivo da presença deste material, indo de encontro com o que se espera quando se avalia apenas o tempo de exposição, pois em termos de corrosão o cromo é benéfico nas primeiras fases e posteriormente deteriora a resistência a corrosão do material, como pode ser observado na **Figura 2**, porém estes estudos servem para ilustrar como a temperatura da água pode influenciar a corrosão já que muitos dos parâmetros presentes no processo possuem um relação de dependência com a mesma.

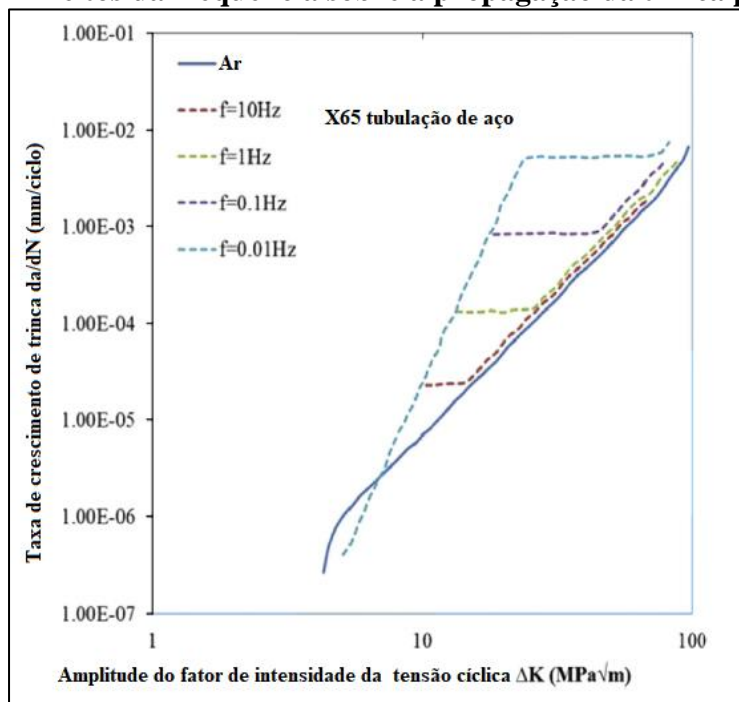
2.2 Corrosão e propriedades mecânicas dos aços

Num estudo sobre os mecanismos de falha por fadiga em ambientes corrosivos realizado por Mansor *et al.* (2014) verificou-se que os danos causados por fadiga são inicialmente induzidos por tensões, deformações plásticas e dissipação de energia de histerese. Neste estudo, que era focado na análise de gasodutos instalados no mar, concluíram que as estruturas submersas tinham uma menor resistência à fadiga que as expostas ao ar, isto ocorreu devido a rachaduras por estresse de sulfeto (SCC - Sulphide Stress Cracking) provocada por fluidos ácidos.

Adedipe, Brennan e Kolios (2016) realizaram uma revisão sobre a fadiga por corrosão em estruturas do setor eólico localizadas na região costeira. Num primeiro momento os autores avaliaram o efeito de frequência no crescimento da trinca por fadiga, o estudo indicou que

baixas frequências cíclicas são mais nocivas em meios mais corrosivos, ou seja, neste regime de frequência as estruturas submersas são mais propensas a falhas que as estruturas expostas ao ar, isto ocorre porque o princípio da trinca fica exposto por mais tempo a elementos eletroquímicos por ciclo. Em contrapartida, frequências cíclicas mais altas passam a ser o principal fator de fadiga, tornando os efeitos do ambiente corrosivos menos significativos e, portanto, o comportamento tanto submerso quanto o exposto ao ar são bastante semelhantes neste regime. A **Figura 3** mostra que a frequência de carga que o meio corrosivo deixa de ser significativo no processo de fadiga ocorre a aproximadamente 10 Hz.

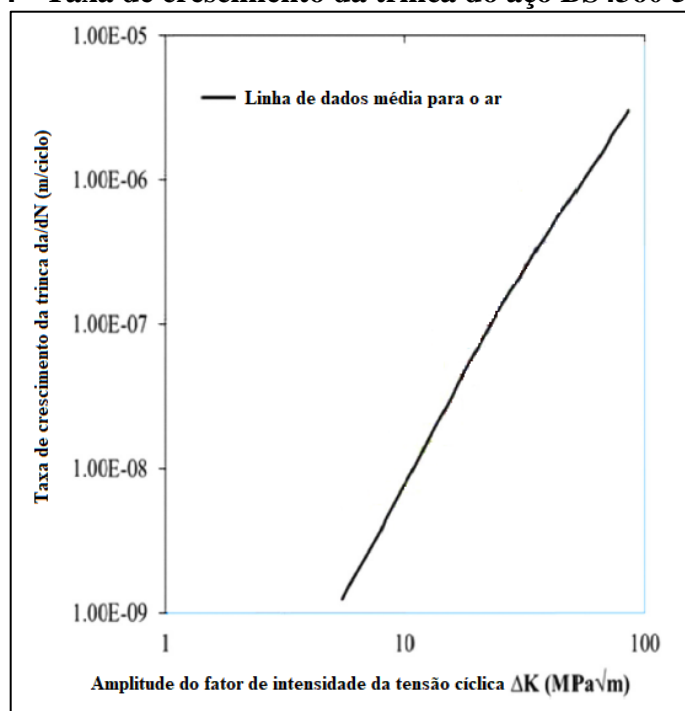
Figura 3 - Efeitos da frequência sobre a propagação da trinca por fadiga



Fonte: Adaptado de Adedipe, Brennan e Kolios (2016)

Como pode ser verificado na **Figura 4**, o aumento da tensão leva ao aumento da propagação da trinca. Adedipe, Brennan e Kolios (2016) mostraram que o aumento da tensão é mais significativo no meio marinho, pois maiores tensões levam a uma área maior de exposição da trinca, por conta de uma maior deformação ocorrer, permitindo que o meio mais corrosivo tenha uma influência muito mais significativa no processo de falha. O aumento de tensão nos aços estruturais também pode ocorrer devido à perda de massa por corrosão, por isso Albrecht e Hall Jr (2003) recomendaram que fosse aumentada a massa em regiões críticas, tais como regiões de momento máximo, para prevenir a falha prematura da estrutura.

Figura 4 - Taxa de crescimento da trinca do aço BS4360 50D no ar



Fonte: Adaptado de Adedipe, Brennan e Kolios (2016)

Almusallam (2001) conduziu um estudo sobre os efeitos da corrosão nas propriedades mecânicas de barras de reforço utilizadas em construções (ASTM A615), para isso o autor preparou barras de 6 mm e 12 mm de diâmetro e acelerou a corrosão com o uso de uma corrente anódica de 2 mA/cm² enquanto os corpos-de-prova eram parcialmente imersos em uma solução com 5% de cloreto de sódio contida num tanque de fibra de vidro, desta forma os corpos-de-prova funcionaram como ânodo enquanto um segundo metal funcionou como cátodo no experimento. O estudo indicou que a resistência real à tração dos corpos-de-prova não sofreu alterações significativas com os níveis de corrosão, apesar disso a resistência nominal à tração teve um decréscimo quando o grau de corrosão alcançou 11% e 24% para as barras com 6 mm e de 12 mm de diâmetro, respectivamente. Apesar do nível de corrosão não ter influenciado na resistência real de tração, ela afetou a ductilidade do material e, por consequência, a tenacidade, levando as barras de reforço a sofrerem fraturas frágeis a partir 12% de corrosão.

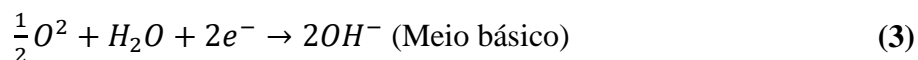
2.3 Fragilização por hidrogênio

A avaliação dos efeitos da corrosão geralmente se dá em função da perda de massa de um componente estrutural. Porém, de acordo com Li *et al.* (2018), a absorção de hidrogênio em um metal pode levar à degradação de suas propriedades mecânicas, tais como limite de escoamento, limite de resistência e ductilidade.

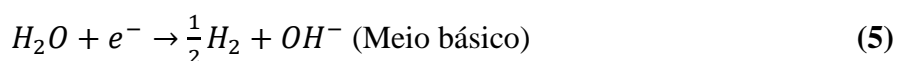
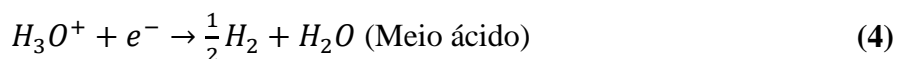
2.3.1 Processo de absorção de hidrogênio

A primeira etapa no processo de fragilização por hidrogênio é a absorção de hidrogênio pelo metal, o que pode ocorrer por diferentes mecanismos, tanto a partir de gás H_2 como a partir do hidrogênio presente em uma solução em contato com a superfície metálica por meio da reação de redução do oxigênio (RRO), **Equações (2) e (3)**, e da reação de formação do hidrogênio (RFH), **Equações (4) e (5)**, conforme mostrado abaixo.

Reação de Redução do Oxigênio (RRO):

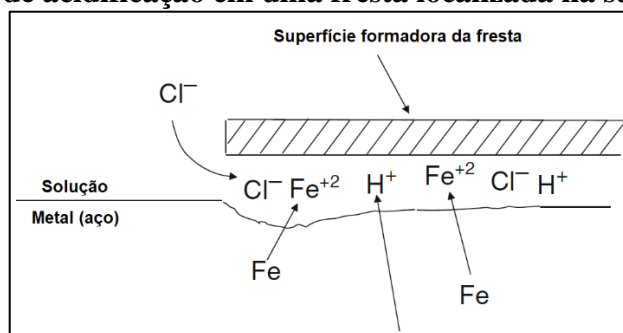


Reação de formação do hidrogênio (RFH):



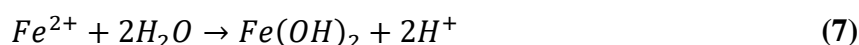
É particularmente útil a análise do processo de absorção de hidrogênio a partir de soluções acidificadas, que podem ser encontradas não somente em eletrólitos de caráter naturalmente ácido, mas também em frestas localizadas em superfícies metálicas expostas a soluções neutras. Considere-se, como exemplo, a situação representada esquematicamente na **Figura 5**, em que uma fresta em uma superfície de aço que se encontra exposto a um eletrólito (em casos de corrosão atmosférica, o eletrólito pode ser formado pela condensação de água, dependendo dos níveis de umidade relativa do ar). Tal condição é encontrada comumente em juntas aparafusadas presentes em estruturas metálicas e, na situação especificamente representada na **Figura 5**, o eletrólito contém íons Cl^- em solução – o que seria uma esperado em uma estrutura situada junto à costa.

Figura 5 - Processo de acidificação em uma fresta localizada na superfície de um metal

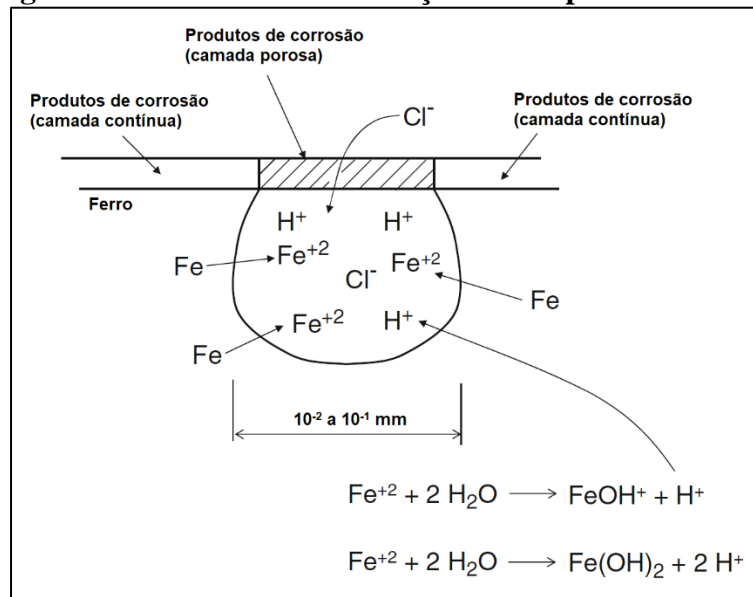


Fonte: McCafferty (2010).

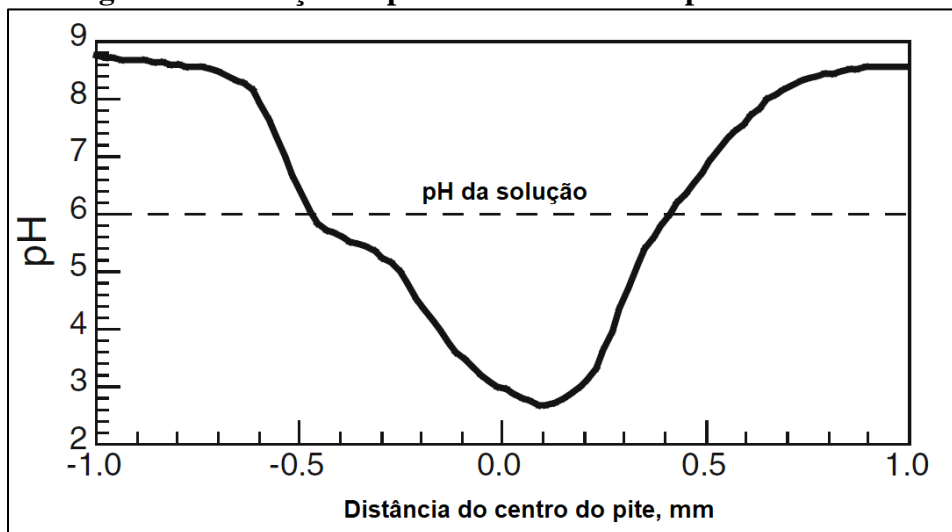
A situação apresentada na **Figura 5**, é atingida devido à redução da concentração de moléculas de O_2 em solução no eletrólito situado no interior da fresta. Em McCafferty (2010) é mostrado que isso promove o surgimento de uma pilha por aeração diferencial em que a superfície metálica exposta à fresta possui comportamento anódico em relação ao restante da superfície, apresentando por isso maiores taxas de dissolução de ferro ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$). O aumento da concentração de Fe^{2+} , por sua vez, leva ao aumento da concentração de H^+ (e acidificação da fresta) pelas reações mostradas nas **Equações (6) e (7)**:



Tal situação também pode ocorrer na presença de pites de corrosão formados na superfície do aço, conforme ilustrado na **Figura 6**. Os pites constituem depressões pontuais formadas na superfície de um metal, em locais onde houve degeneração da camada de óxidos superficiais que auxiliam a proteção do metal contra a corrosão pela ação de íons Cl^- em solução. Uma vez estabelecida a cavidade na superfície metálica, os mesmos mecanismos de dissoluções preferenciais observados na fresta (**Figura 5**) ocorrem, reduzindo o pH no interior do pite, conforme representado na **Figura 7**.

Figura 6 - Processo de acidificação de um pite de corrosão

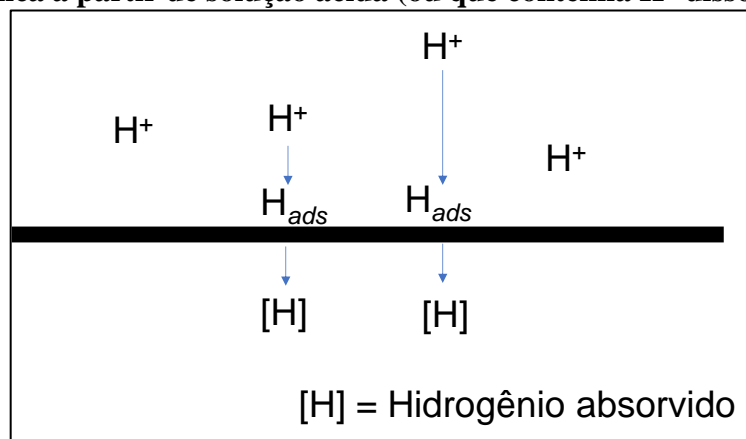
Fonte: McCafferty (2010).

Figura 7 - Variação de pH no interior de um pite de corrosão

Fonte: McCafferty (2010).

Quando a superfície metálica se encontra exposta a um eletrólito contendo H^+ em solução, pode haver a combinação dos íons com elétrons livres na superfície do metal, ocasionando a formação de átomos de hidrogênio adsorvidos (H_{ads}). A maior parte do hidrogênio adsorvido se recombina, dando origem a gás hidrogênio (H_2) que evolui na forma de bolhas. Porém, parte do hidrogênio adsorvido pode ser absorvido pelo metal, aumentando a quantidade de hidrogênio em solução sólida, $[\text{H}]$, conforme ilustrado na **Figura 8**.

Figura 8 - Representação do processo de absorção de hidrogênio em uma superfície metálica a partir de solução ácida (ou que contenha H^+ dissolvido).

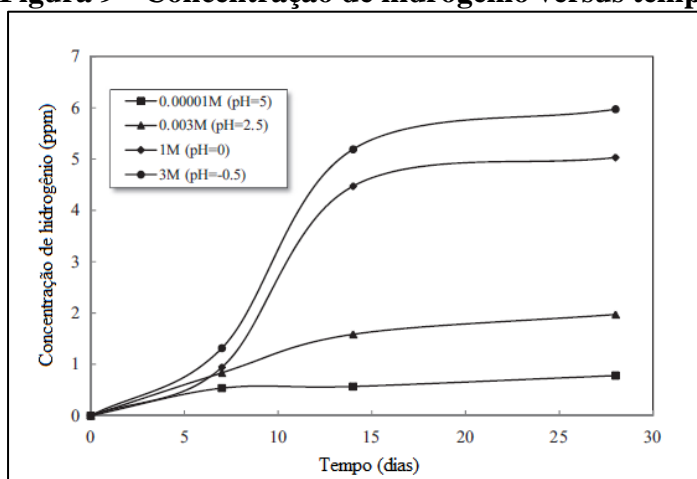


Fonte: Adaptação de Louthan Jr (2008)

Mesmo considerando-se o pequeno raio atômico do hidrogênio, a sua presença em sítios intersticiais leva à distorção da rede cristalina do metal. Assim, uma vez dissolvido, o hidrogênio se difunde (mesmo à temperatura ambiente) para regiões próximas a defeitos cristalinos, como contornos de grão, lacunas ou discordâncias, conforme estudo de Louthan Jr (2008). Após um tempo (que depende da microestrutura do material e do seu estado de tensões), a concentração de hidrogênio nessas regiões atinge um valor limite até que a pressão interna leva à formação de uma trinca. As regiões próximas à ponta da trinca, deformadas plasticamente e, conseqüentemente, com elevada densidade de defeitos cristalinos, tornam-se novos focos para a convergência de hidrogênio havendo aceleração do processo de propagação da trinca, ou redução das tensões que seriam necessárias para promover a fratura do metal na ausência de hidrogênio.

2.3.2 Comportamento mecânico

Li *et al.* (2018) estudaram um aço baixo carbono submetido a diferentes soluções com variadas concentrações de HCl, percebendo que a concentração de hidrogênio molecular preso a estrutura do material aumentou juntamente com a corrosão. Através da análise do gráfico mostrado na **Figura 9**, pode-se verificar que ocorre um aumento da concentração de hidrogênio até o décimo quarto dia, seguido de uma estabilização, isso ocorre porque o hidrogênio preencheu os espaços vazios na estrutura do material, restando poucos locais para que seja alojado. Os autores ainda analisaram a influência do hidrogênio molecular nas propriedades mecânicas do aço, concluindo que para o pior caso, 3 M HCl, houve reduções de 13,5% na tensão de escoamento, de 28,6% na tensão de ruptura e de 80,6% na deformação máxima.

Figura 9 - Concentração de hidrogênio versus tempo

Fonte: Adaptado de Li *et al.* (2018).

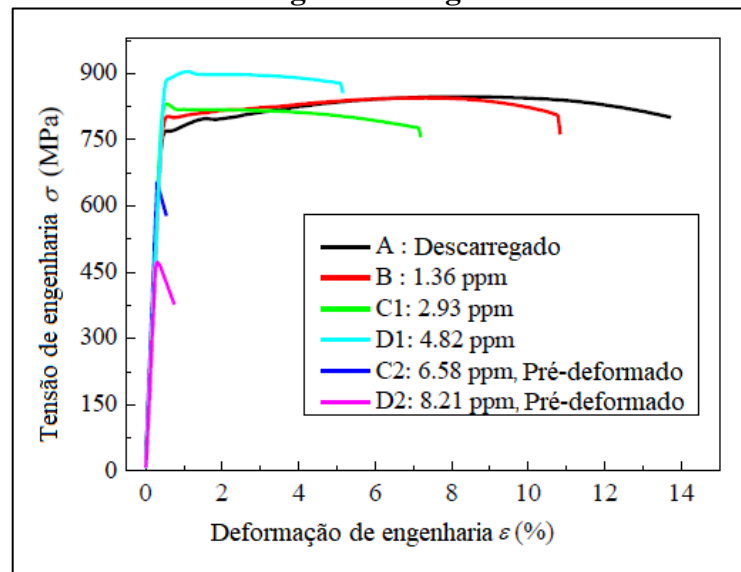
Seguindo esta linha de avaliação dos efeitos da absorção de hidrogênio em aços, porém adicionando uma nova variável, a pré-deformação do material, Fu e Fang(2018) estudaram um aço 30CrMnSiNi2A submetido a um carregamento eletroquímico de hidrogênio em uma solução 0.5 mol/L H_2SO_4 que teve a adição de 0.5 g/L $NaAsO_2$, neste estudo foi mostrado que a deformação plástica deste aço é suprimida e a fragilização por hidrogênio é acelerada pelas pré-deformações, conforme pode ser verificado na **Figura 10**. Isso ocorreu porque o pré-tensionamento aumentou a solubilidade do hidrogênio no aço, conforme visto na **Tabela 2**, e induziu a formação de trincas por hidrogênio. Segundo Nagumo e Takai (2018), esse aumento da absorção de hidrogênio em materiais pré-tensionados pode ser explicado pelo aumento de áreas de contorno de grão, resultantes do refinamento provocado pela deformação plástica, o que aumenta a quantidade de defeitos de substrato.

Tabela 2: Dados do carregamento de hidrogênio e pré-deformação

	Carregamento de hidrogênio		Pré-deformação		
	I/S (mA/cm ²)	t (h)	ε (%)	C _H (ppm)	σ _s (MPa)
A	0	0	0	0	767
B	5	10	0	1,36	802
C1	30	2	0	2,93	831
C2	30	2	6,6	6,58	--
D1	50	2	0	4,82	887
D2	50	2	4,8	8,21	--

Fonte: Adaptado de Fu e Fang (2018).

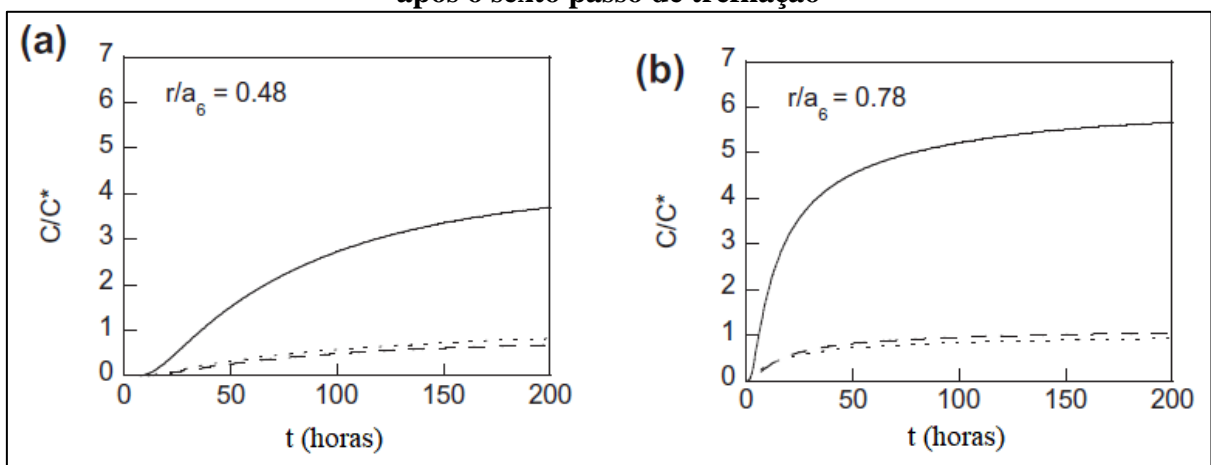
Figura 10 - Gráfico tensão versus deformação para corpos-de-prova submetidos a uma carga de hidrogênio



Fonte: Adaptado de Fu e Fang (2018).

Para uma avaliação mais confiável sobre os efeitos do pré-tensionamento do aço na absorção de hidrogênio e, conseqüentemente, seus efeitos na fragilização por hidrogênio, é importante analisar tanto os efeitos da tensão residual quanto das deformações resultantes no processo, pois considerar uma situação de tensão pura pode levar a grandes divergências sobre os valores da concentração de hidrogênio, fazendo que sua quantidade seja subestimada, como visto na **Figura 11**.

Figura 11 - Evolução da concentração relativa de hidrogênio (C/C^*) nos pontos $r/a_6=0.48$ (a) e $r/a_6=0.78$ (b) – Linha contínua: difusão assistida por tensão-deformação; Linha tracejada: difusão assistida por tensão pura; Linha pontilhada: difusão convencional sem tensão ou deformação; r/a_6 : coordenada radial adimensional no fio após o sexto passo de trefilação



Fonte: Adaptado de Toribio *et al.* (2011).

Para quantificar a influência da absorção do hidrogênio em aços austeníticos pré-tensionados, Ji *et al.* (2014) utilizaram gráficos de Crussard-Jaoul modificados que têm sido utilizados para análise do comportamento de deformação de aços submetidos a maclação induzida por deformação plástica. Este método consiste em gerar gráficos do logaritmo neperiano da taxa de endurecimento por deformação $\left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon}\right)$ – SHR - Strain Hardening Rate, sigla em inglês – em função do logaritmo neperiano da tensão verdadeira ($d\sigma$) para corpos-de-prova com e sem carga de hidrogênio. Queiroga *et al.* (2019) também propuseram uma forma de quantificar a fragilização por hidrogênio em aços austeníticos. O método utilizado pelos autores consistiu na realização de testes de tração em corpos-de-prova que não passaram por permeação de hidrogênio e corpos-de-prova após passarem por este processo a uma taxa de deformação de $0,003 \text{ s}^{-1}$, com isso definiu-se o índice de fragilização por hidrogênio (IFH) por meio da **Equação 8**.

$$IFH = \frac{l_0 - l_h}{l_0} \quad (8)$$

Onde l_0 representa o alongamento máximo antes da permeação por hidrogênio e l_h representa o alongamento máximo após a permeação por hidrogênio.

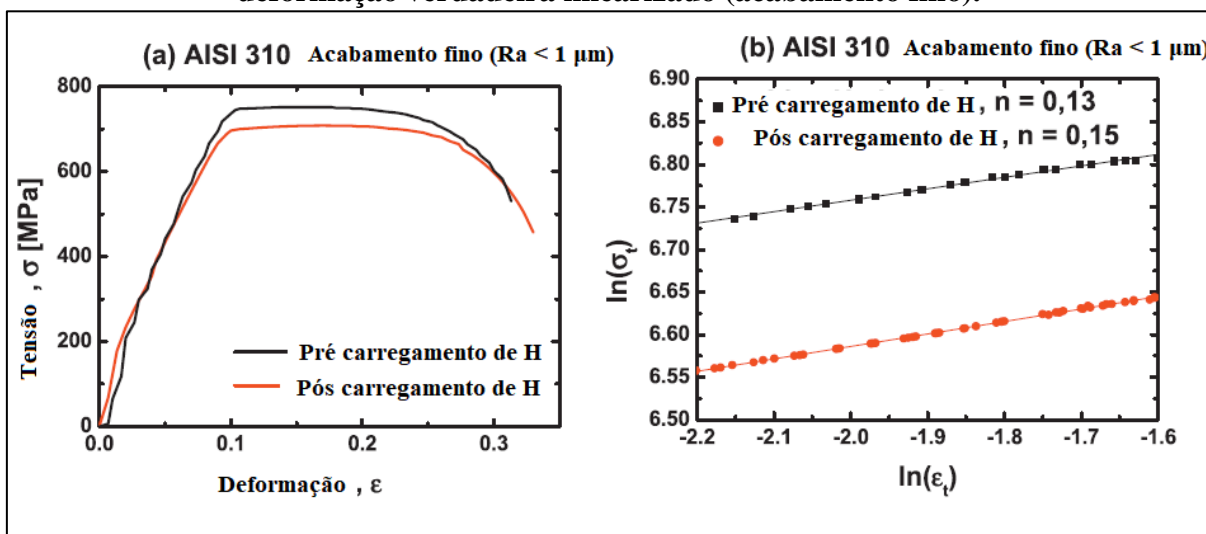
Por meio das informações de tensão deformação, analisaram os dados através da equação de Hollomon, mostrada na **Equação 9**.

$$\sigma_v = K \cdot \varepsilon_v^n \quad (9)$$

Onde σ_v e ε_v são a tensão e a deformação verdadeiras, respectivamente, K é o coeficiente de resistência do material e n é o coeficiente de encruamento.

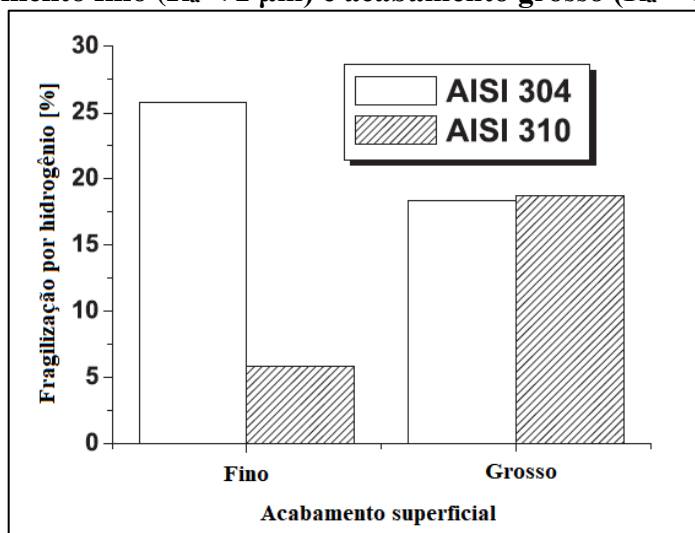
Finalmente os autores compararam o digrama tensão-deformação convencional com a linearização da equação proposta anteriormente, conforme pode ser observado na **Figura 12**. Vale ressaltar que os autores identificaram que a superfície possui maior influência na fragilização por hidrogênio que o corpo do material, conforme mostrado na **Figura 13**.

Figura 12 - Resultados dos testes de tração do AISI 310 antes e depois do carregamento de hidrogênio. (a) diagrama tensão-deformação (acabamento fino); (b) diagrama tensão-deformação verdadeira linearizado (acabamento fino).



Fonte: Queiroga *et al* (2014).

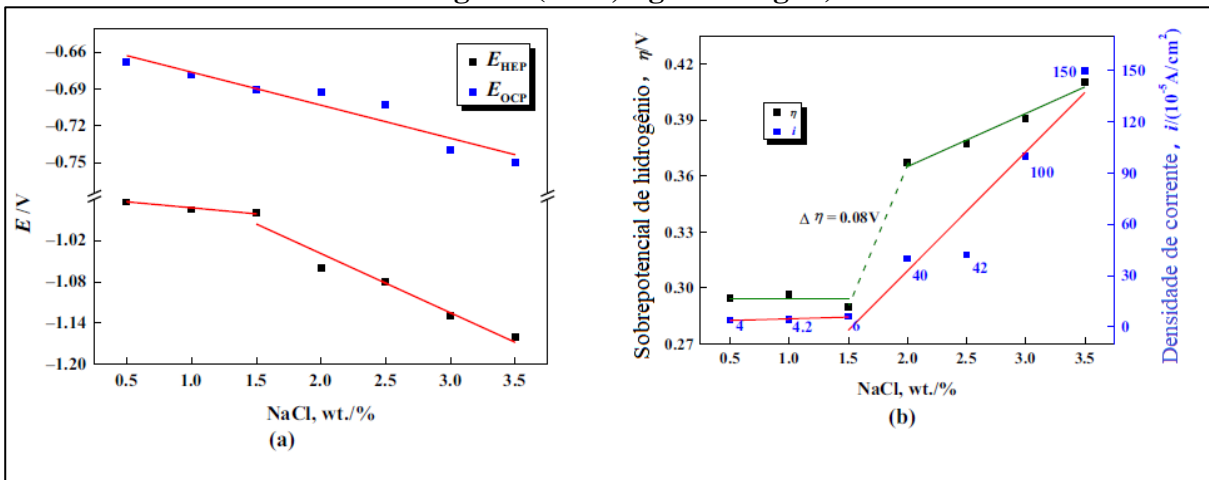
Figura 13 - Comparação da fragilização por hidrogênio entre os aços austeníticos inoxidáveis AISI 304 e AISI 310 após carregamento catódico com superfícies com acabamento fino ($R_a < 1 \mu\text{m}$) e acabamento grosso ($R_a > 15 \mu\text{m}$).



Fonte: Queiroga *et al.* (2014).

A fragilização por hidrogênio ainda pode aumentar pelo decaimento do pH e pelo aumento do potencial negativo em uma solução 3,5% NaCl, conforme verificado numa análise sobre a fragilização por hidrogênio em aço martensíticos avançados de alta resistência de Venezuela *et al.*, (2018). Li, et, al (2018) ainda estudaram a influência da concentração de NaCl na solução sobre o potencial de evolução do hidrogênio, os resultados podem ser verificados na **Figura 14**.

Figura 14 - Curva de polarização catódica em diferentes concentrações de NaCl – Eocp: Potencial em circuito aberto (OCP, sigla em inglês); E_{HEP} : Potencial de evolução do hidrogênio (HEP, sigla em inglês)



Fonte: Adaptado de Li, et, al (2018)

3 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos experimentais a serem utilizados no presente trabalho. Primeiro, são apresentadas as propriedades dos materiais (composição química e geometria dos corpos-de-prova). Em seguida, são descritas as técnicas a serem utilizadas para análise, desde a preparação das amostras até os ensaios laboratoriais.

3.1 Sequência de trabalho

O trabalho seguirá a sequência descrita abaixo.

- 1) Aquisição e análise (microestrutura e resistência à tração) dos materiais a serem estudados;
- 2) Realização da deformação uniaxial;
- 3) Análise da resistência à tração antes e depois de permeação de hidrogênio
- 4) Análise da superfície de fratura antes e depois da permeação de hidrogênio

3.2 Materiais

O aço a ser estudado, ABNT 1020, é mostrado abaixo, **Tabela 3**, junto com a sua composição química segundo a norma SAE. Os materiais adquiridos foram aferidos para maior confiabilidade dos resultados.

Tabela 3: Composição química do aço 1020

Nº SAE	C	Mn	P máx	S máx	Si	Cr	Mo
1020	0,18-0,23	0,30-0,60	0,040	0,050	-	-	-

Fonte: Especificações de aços segundo SAE.

Para os ensaios foram utilizados corpos-de-prova (CP) de 180mm de comprimento total com aproximadamente 67mm de comprimento útil e 9 mm de diâmetro útil. Estes corpos-de-prova foram ainda recozidos antes de serem submetidos a diferentes níveis de deformação preliminar (0, 6 e 12% de deformação convencional). Utilizou-se, em média, três corpos-de-prova para cada situação estudada.

3.3 Permeação de hidrogênio

Foram realizadas inoculações forçadas de hidrogênio por meio de polarização catódica dos corpos-de-prova em duas soluções distintas, uma solução de H₂SO₄ 0,5M contendo

0,25mg/l de AsNaO_2 e outra solução de 0,6M NaCl (usada em testes adicionais apenas para as situações com pré-deformação).

Para tanto, os corpos-de-prova foram protegidos com fita isolante em toda a sua extensão, ficando exposta somente uma porção da área central com comprimento de 2cm, resultando em uma área total de exposição à solução de $6,28 \text{ cm}^2$, conforme mostrado na **Figura 15**. A proteção escolhida para os corpos-de-prova levou em consideração a Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) para Ácido sulfúrico da Mosaic Fertilizantes, em conformidade com a NBR 14725, segundo a qual é recomendado o uso de Equipamentos de Proteção Individual (EPI's) feitos em PVC para manuseio do ácido sulfúrico.

Figura 15 - Corpo-de-prova revestido com fita isolante para concentrar o ataque químico na região determinada

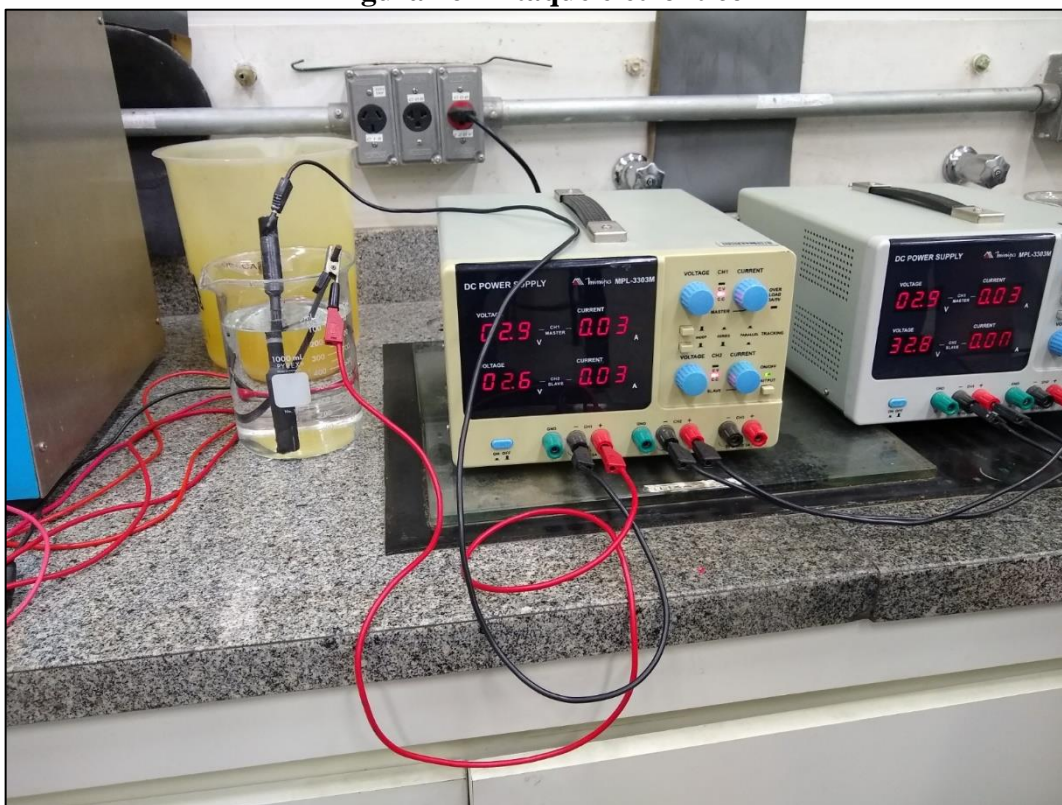


Fonte: Elaborado pelo autor

Em seguida, os corpos-de-prova foram imersos no eletrólito e polarizados negativamente em relação à solução, com um nível de tensão suficiente para que fosse possível uma densidade de corrente de 30 mA/cm^2 por 24h entre o corpo-de-prova (cátodo) e um eletrodo de grafita (ânodo). Os parâmetros a serem adotados inicialmente tiveram como base o trabalho de Escobar (2012), em que foi verificada a influência da permeação de hidrogênio por polarização catódica em aços de alta resistência.

Observa-se que nas condições do ensaio, não ocorre dissolução do corpo-de-prova de tração, que se encontra protegido pela polarização empregada. Porém, o processo de absorção de hidrogênio é favorecido, já que com a polarização negativa ocorre fluxo dos íons H^+ em solução para a superfície metálica. Este ensaio pode ser verificado na **Figura 16**, onde o corpo-de-prova, nas condições descritas anteriormente, e o eletrodo de grafite estão submersos na solução ácida.

Figura 16 - Ataque eletrolítico



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4 Resistência à tração

Foram realizados ensaios de tração com auxílio de um equipamento com esta finalidade pertencente aos laboratórios PUC-Minas. A taxa de deformação pôde ser controlada por meio de um sistema hidráulico da própria máquina. Os ensaios foram realizados em duas etapas: na primeira avaliou-se a resistência a tração dos CP's em estado recozido e na segunda avaliou-se a resistência a tração dos CP's pré-deformados, em ambas etapas houve CP's que não passaram pela permeação de hidrogênio e CP's que foram submetidos a este processo antes do ensaio de tração. Foi, então, analisado o efeito desse processo sobre as propriedades mecânicas dos materiais estudados. Todos os corpos-de-prova tiveram suas dimensões de seção útil medidas antes da realização dos ensaios com um paquímetro com precisão de centésimo de milímetro. A máquina de tração pode ser verificada na **Figura 17**.

Figura 17 - Máquina de ensaio de tração



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso, avaliou-se a influência da permeação de hidrogênio na capacidade de encruamento do material durante a realização do ensaio. Isso foi feito por meio da determinação do coeficiente de encruamento do material, segundo as formulações de Hollomon (**Equação 8**). As **Equações 9 e 10** foram utilizadas para conversão da tensão/deformação de engenharia em tensão/deformação verdadeira.

$$\sigma_v = K \cdot \varepsilon_v^n \quad (8)$$

$$\sigma_v = S \cdot (1 + e) \quad (9)$$

$$\varepsilon_v = \ln(1 + e) \quad (10)$$

Onde: σ_v e ε_v são a tensão e deformação verdadeiras, K o coeficiente de resistência do material, n o coeficiente de encruamento.

3.5 Caracterização

As amostras de aço analisadas foram submetidas a análise de microestrutura por meio de microscopia ótica para cada nível de deformação preliminar, para que fosse possível correlacionar a deterioração no comportamento mecânico ocasionado pela permeação de hidrogênio com a microestrutura inicial do material (antes da permeação). As análises por microscopia ótica foram realizadas na seção transversal das amostras, às quais foram submetidas, também, a análise de microdureza Vickers para que fosse possível avaliar a

variação nos níveis de encruamento ao longo da seção do material. Todas as análises de microscopia ótica foram realizadas no laboratório de microscopia ótica da PUC Minas, *campus* Coração Eucarístico, enquanto as análises de microdureza foram realizadas no laboratório de materiais de construção mecânica da PUC Minas, *campus* Contagem.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

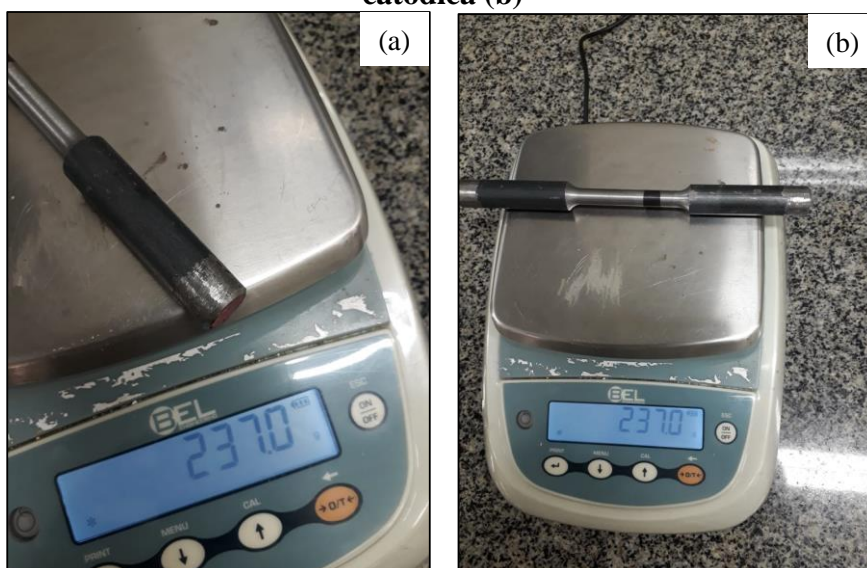
Abaixo seguem os resultados dos ensaios propostos no trabalho.

4.1 Ensaios preliminares

Ensaios preliminares foram realizados em amostras de aço ABNT 1020, com o objetivo de se verificar a possibilidade de se analisar a viabilidade de utilização do processo de polarização catódica como fonte de hidrogênio. Dois conjuntos de amostras foram analisadas nos ensaios iniciais: laminadas a quente e laminadas a quente e pré-tensionadas em deformação uniaxial até que 10% de deformação plástica fosse obtida. As amostras foram então polarizadas em solução de 0,5M H_2SO_4 contendo 0,25mg/l NaAsO_2 com densidade de corrente de $30\text{mA}/\text{cm}^2$ por 24 horas e ensaios de tração foram realizados em amostras antes e depois de exposição à fonte de hidrogênio.

Durante polarização catódica em solução ácida, os íons hidrogênio presentes em solução são reduzidos na superfície da amostra ocorrendo a formação de gás H_2 segundo a reação $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$. Os elétrons necessários à redução são fornecidos pela fonte elétrica utilizada na polarização, de modo que não ocorre dissolução do metal – o que poderia comprometer o comportamento mecânico das amostras nos ensaios de tração. Para que fosse possível comprovar a integridade dos materiais submetidos ao processo de polarização catódica, as amostras foram pesadas em balança de precisão antes e depois da polarização não tendo sido verificadas oscilações de massa, conforme ilustrado na **Figura 18**.

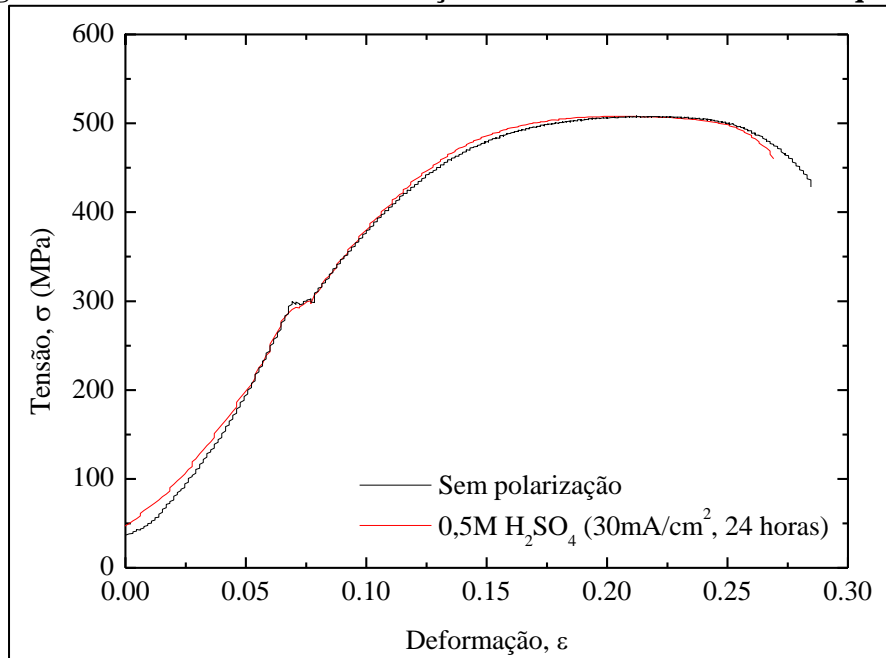
Figura 18 - Massa das amostras antes da polarização catódica (a) e após a polarização catódica (b)



Fonte: Elaborado pelo autor.

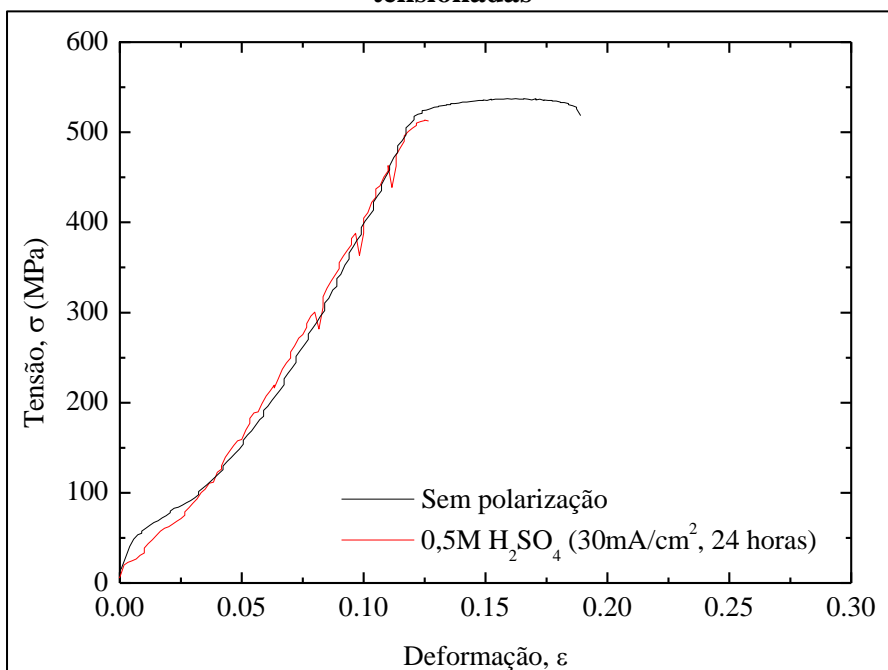
A resistência à tração das amostras laminadas a quente avaliada com e sem polarização catódica é comparada na **Figura 19**, e a resistência à tração das amostras laminadas a quente e pré-tensionadas é comparada na **Figura 20**. Em ambos os casos, a fratura foi observada na região exposta à solução utilizada na polarização, conforme mostrado na **Figura 21**.

Figura 19 - Curva tensão-deformação das amostras laminadas a quente



Fonte: Elaborado pelo autor.

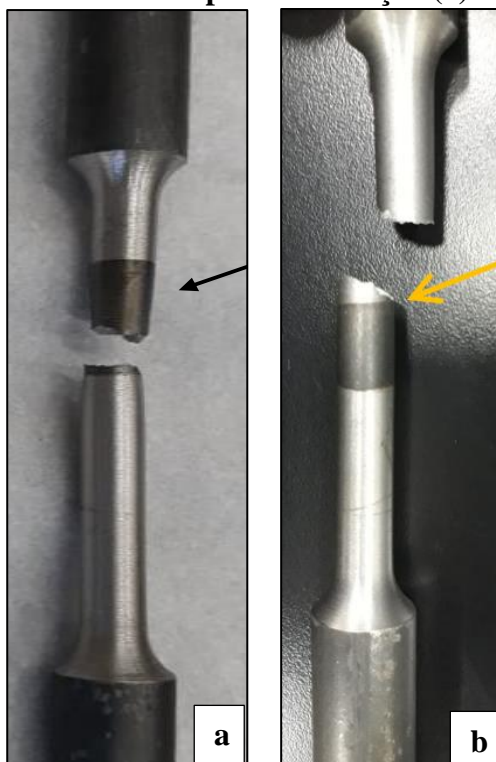
Figura 20 - Curva tensão-deformação das amostras laminadas a quente e pré-tensionadas



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como se pode perceber, as amostras mostraram-se sensíveis ao processo de polarização por hidrogênio em solução ácida, tendo sido percebidas reduções de ductilidade nas amostras de aço ABNT 1020 laminadas a quente com e sem a imposição de deformação preliminar. É particularmente notável o comportamento apresentado na **Figura 20**, em que a fratura se deu na transição de regime de deformação elástica/plástica sem que houvesse deformação plástica (**Figura 21**).

Figura 21 - Fratura das amostras sem pré-deformação (a) e com pré-deformação (b)

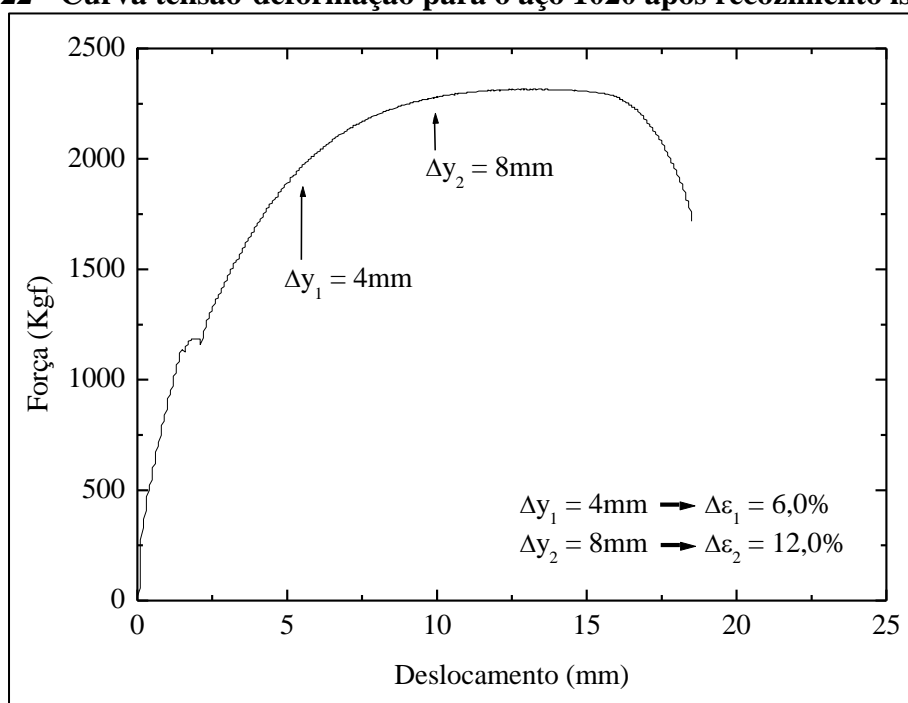


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Aplicação de deformação preliminar

O estado de deformação e a microestrutura inicial do material oriundo da laminação a quente não era plenamente conhecido, então julgou-se necessário partir de amostras recozidas (dotadas, portanto, de uma microestrutura inicial “padrão”) a partir da qual se pudesse realizar os testes de fragilização por hidrogênio. Para isso foi feito o recozimento isotérmico das amostras, na temperatura de 900°C por 40 minutos e, em seguida, foram feitos ensaios de tração em algumas das amostras recozidas, a fim de se obter o diagrama Força-Deslocamento (**Figura 22**) que seria usado de parâmetro na sequência do estudo.

Figura 22 - Curva tensão-deformação para o aço 1020 após recozimento isotérmico



Fonte: Elaborado pelo autor.

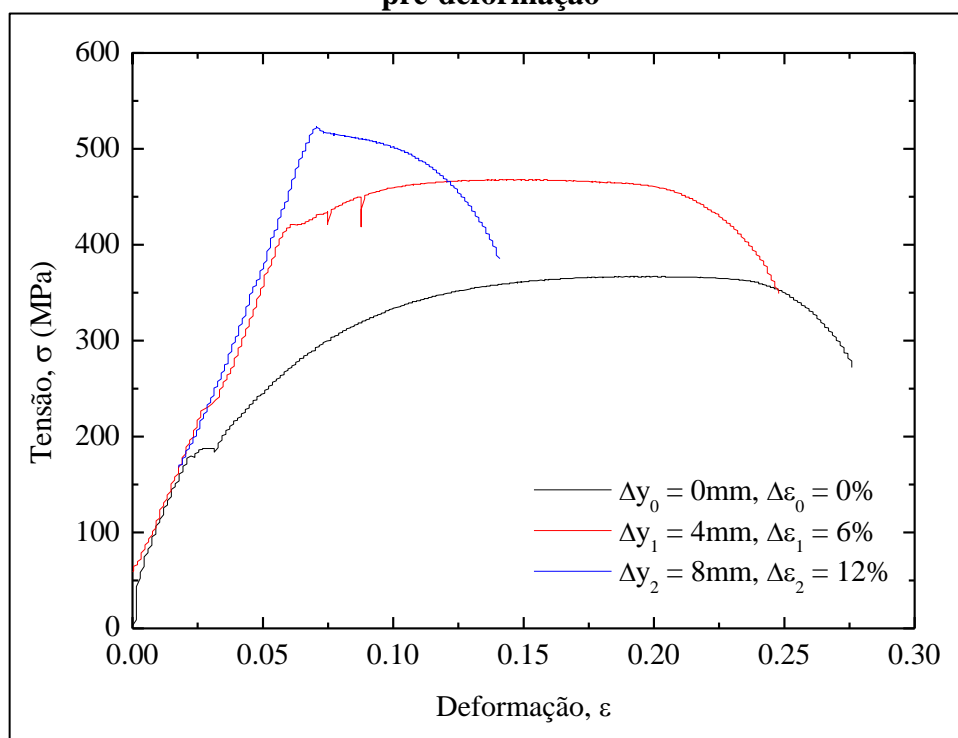
Feito isso, foram realizados dois níveis de pré-tensionamento: 4 e 8 mm. O pré-tensionamento foi realizado interrompendo-se o ensaio nos pontos destacados na **Figura 22** acima, os quais correspondem a níveis de pré-deformação de 6 e 12% (deformação convencional). Os valores dimensionais dos corpos-de-prova seguem na **Tabela 4**. A seguinte nomenclatura foi utilizada para as amostras: "Y-Dígito" para as amostras que não foram hidrogenadas e "Y-Dígito-H" para as amostras que foram hidrogenadas.

Tabela 4: Dimensões das amostras estudadas

Amostra	Diâmetro	Comprimento
Y0 e Y0H	$8,88 \pm 0,04$ mm	$67,05 \pm 0,07$ mm
Y6 e Y6H	$8,59 \pm 0,04$ mm	$69,95 \pm 0,21$ mm
Y12 e Y12H	$8,32 \pm 0,02$ mm	$73,88 \pm 0,37$ mm

Fonte: Elaborado pelo autor.

Realizadas as deformações preliminares nos ensaios de tração interrompidos, os corpos-de-prova foram testados novamente tendo sido obtidas as curvas abaixo (foram realizados três ensaios para cada caso, sendo mostradas somente as curvas mais representativas). Como pode ser observado na **Figura 23**, a deformação preliminar aumentou em conjunto com o limite de resistência e o limite de escoamento do material, enquanto a ductilidade teve uma reação oposta, esse cenário, que era esperado, ocorre devido ao refinamento microestrutural resultante da pré-deformação. Resultados semelhantes foram encontrados no estudo “Influência da pré-deformação sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas do aço 1020 bifásico” de Liu, Jiang e Lian (1991).

Figura 23 - Curvas tensão-deformação para o aço 1020 submetido a diferentes níveis de pré-deformação

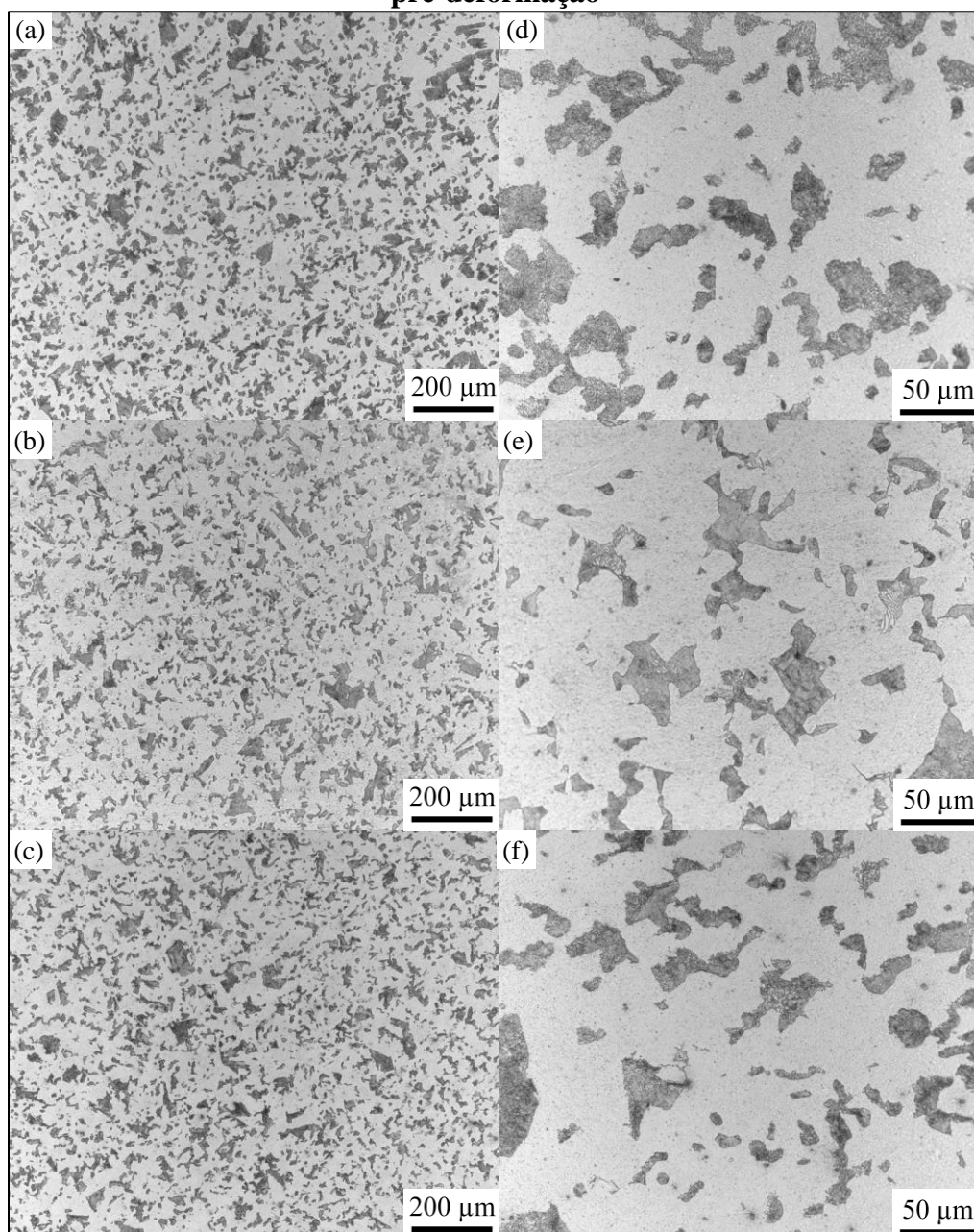
Fonte: Elaborado pelo autor.

A microestrutura dos materiais pré-deformados pode ser verificada na **Figura 24**. São imagens da seção transversal das amostras, sendo que em (a,d) é analisada a microestrutura das

amostras recozidas, em (b,e) das amostras pré-deformadas a 6% (ou 0,06) e em (c,f) das amostras pré-deformadas a 12% (ou 0,12).

Observando-se a **Figura 24**, é possível perceber que o processo de recozimento permitiu que se homogeneizasse a microestrutura das amostras, que é formada por colônias de perlita e por ferrita pró-eutetóide (como esperado para um aço de baixo teor de carbono). Entretanto, é importante ressaltar que o processo de deformação preliminar, embora tenha gerado o encruamento do material, evidenciado nos resultados mostrados na **Figura 23**, não levou a alterações de microestrutura perceptíveis por microscopia ótica.

Figura 24 - Microestrutura das amostras de aço 1020 submetidas a diferentes níveis de pré-deformação

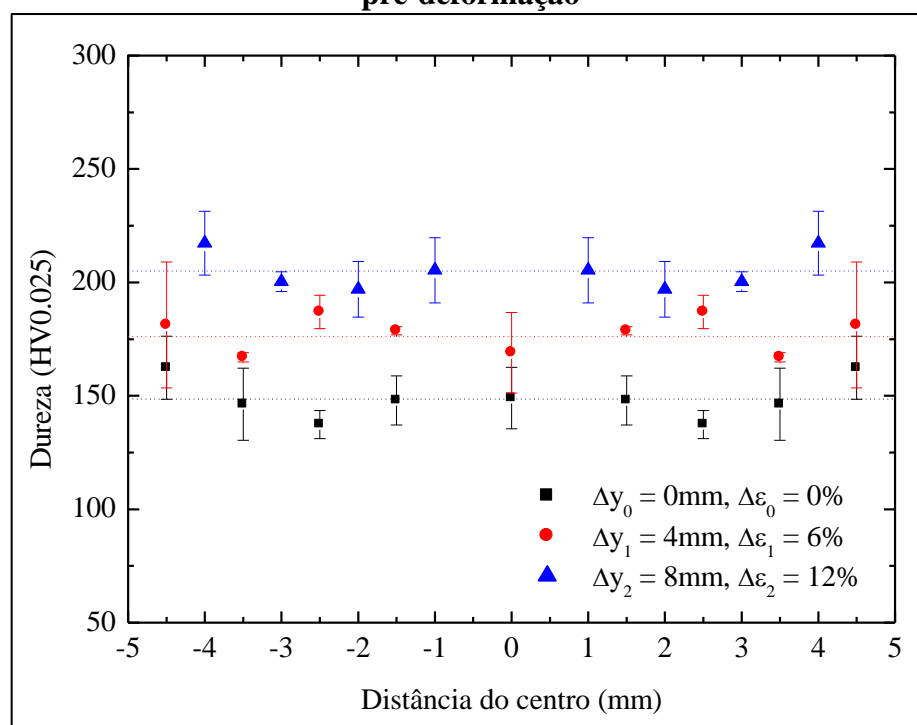


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os perfis de dureza determinados ao longo da seção transversal das amostras, para cada nível de pré-deformação, são mostrados na **Figura 25**. A dureza média é apresentada posteriormente na **Figura 26**.

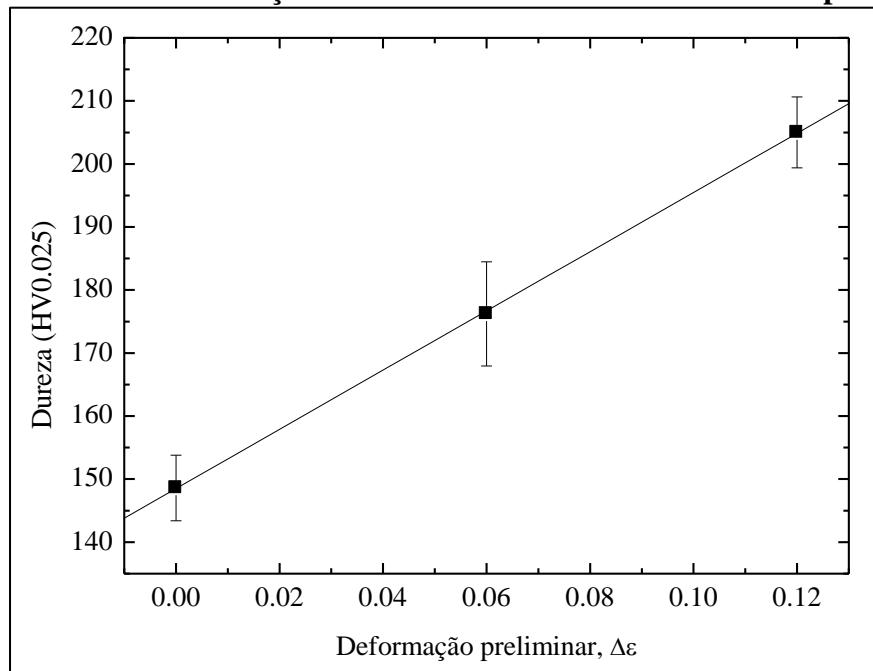
A pré-deformação produziu endurecimento do material, conforme esperado, e não houve variação significativa de dureza ao longo da seção transversal das amostras, o que também é esperado, já que com deformação uniaxial o material é deformado de maneira uniforme ao longo de sua seção.

Figura 25 - Perfis de dureza das amostras de aço 1020 submetidas a diferentes níveis de pré-deformação



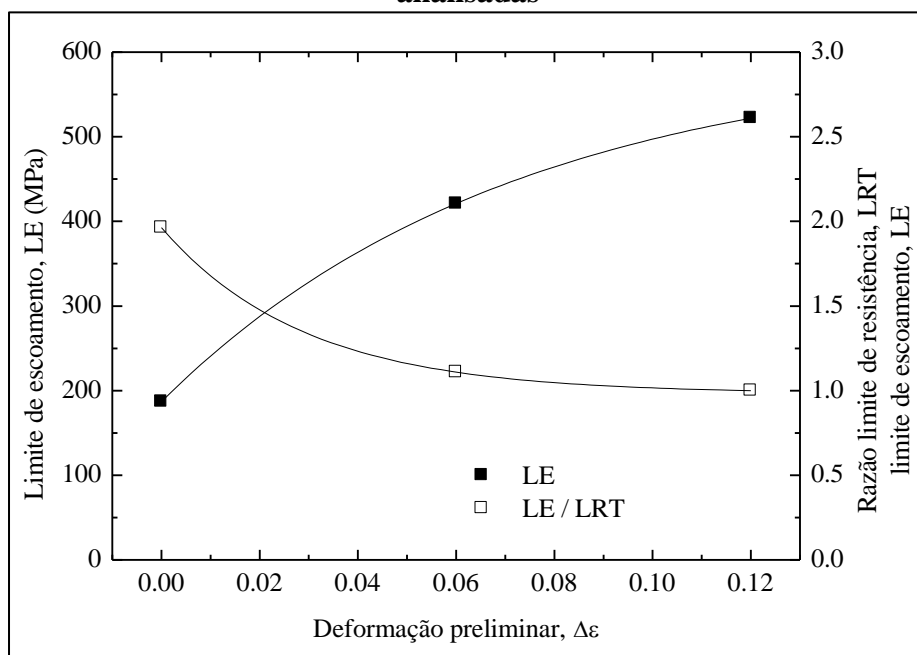
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados mostrados na **Figura 26** indicam uma relação linear entre o aumento da dureza média das amostras e os níveis de deformação preliminar. No estudo “Correlação da tensão de escoamento e do limite de resistência com a dureza para aços” de Pavlina e Tyne (2008), os autores chegaram a expressões que correlacionam de maneira linear estas propriedades mecânicas com a dureza. Já em Cahoon, Broughton e Kutzak (1971) foram correlacionadas a tensão de escoamento com a dureza e o encruamento do material. Os resultados dos estudos destes autores estão em convergência com os resultados encontrados, porém vale ressaltar que, apesar de muito aproximadas e com muitas pesquisas a respeito, são aproximações e devem ser analisadas com certa reserva.

Figura 26 - Dureza média do aço 1020 submetido a diferentes níveis de pré-deformação

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observando-se a **Figura 27**, pode-se ver que houve aumento do limite de escoamento do material e que o encruamento foi notável já que quanto maior a pré-deformação, mais próximo de 1 se aproximou a razão entre o limite de resistência e o limite de escoamento, ou seja, para a amostra com 12% de pré-deformação, a máxima tensão observada no ensaio coincidiu com o momento de transição do regime elástico para o plástico.

Figura 27 - Relação entre o limite de resistência e o limite de escoamento das amostras analisadas

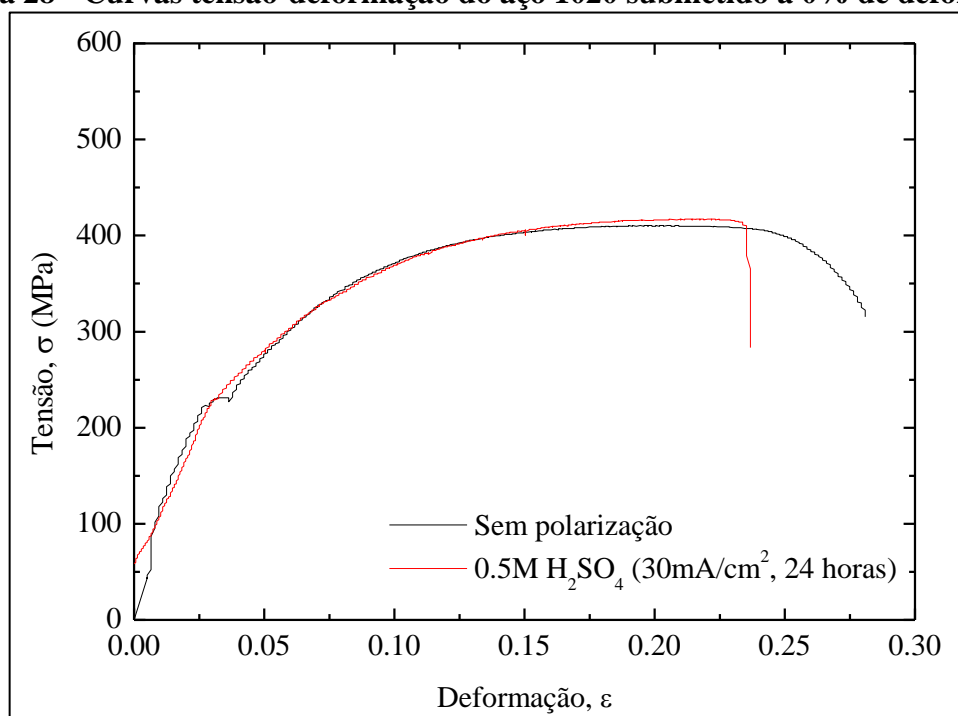
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 Exposição à fonte de hidrogênio

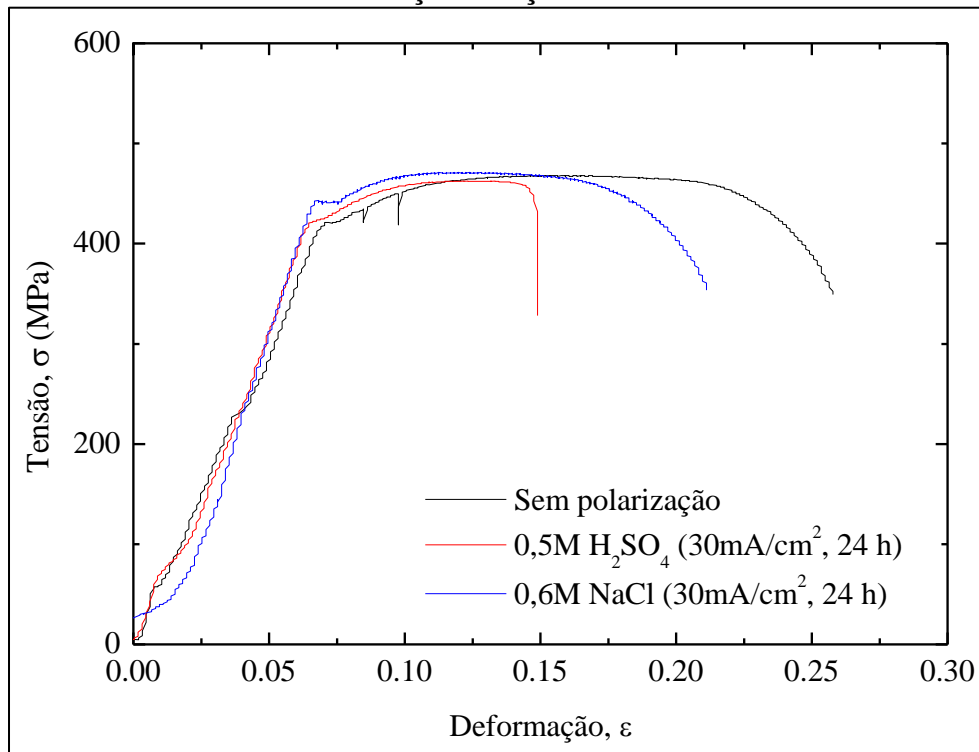
Uma vez analisadas as modificações de propriedades e microestrutura que o processo de pré-deformação introduziu nas amostras, é o momento de se verificar a influência do hidrogênio.

As amostras foram submetidas a polarização catódica em solução de 0,5M H_2SO_4 contendo 0,25mg/l de NaAsO_2 a uma corrente de $30\text{mA}/\text{cm}^2$ por 24 horas, nas amostras com pré-deformação de 6 e 12% foram, ainda, realizados testes adicionais em solução 0,6M NaCl a uma corrente de $30\text{mA}/\text{cm}^2$ por 24 horas, visto que, por se tratarem de situações onde se esperava que a absorção de hidrogênio fosse maior, vide o estudo de Toribio *et al.* (2011), uma solução neutra teria a possibilidade de fornecer resultados de fragilização por hidrogênio tão palpáveis quanto uma solução ácida. Tendo sido obtidos os resultados mostrados nas três figuras seguintes (**Figura 28**, **Figura 29** e **Figura 30**) para as condições de deformação 0%, 6% e 12%, respectivamente.

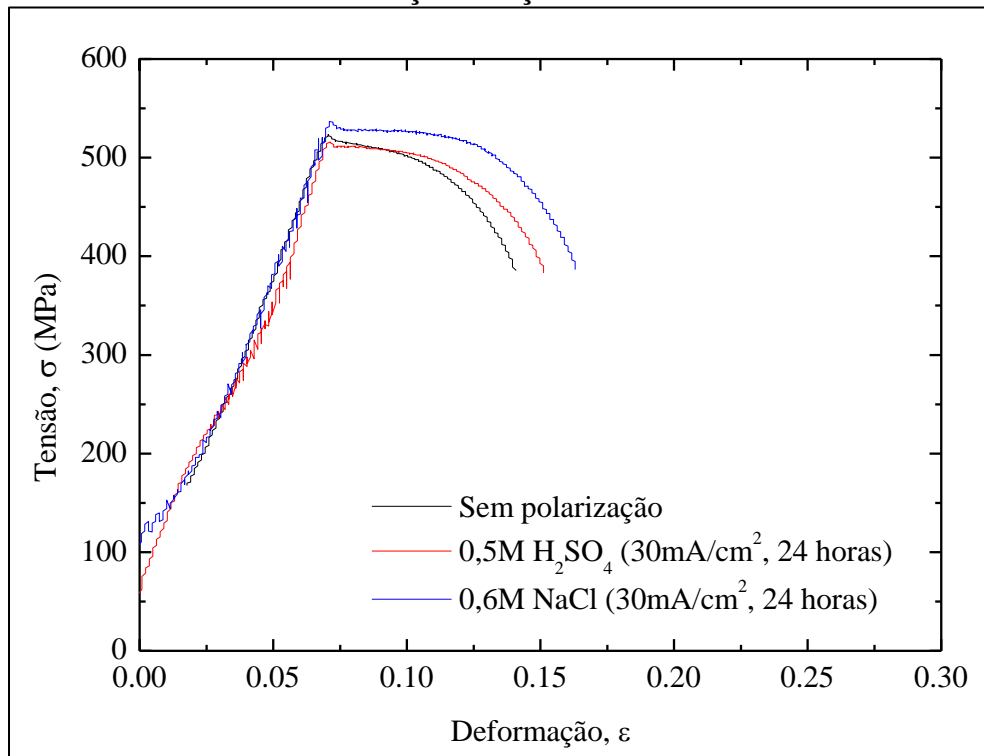
Figura 28 - Curvas tensão-deformação do aço 1020 submetido à 0% de deformação



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29 - Curvas tensão-deformação do aço 1020 submetido à 6% de deformação

Fonte: Elaborado pelo autor.

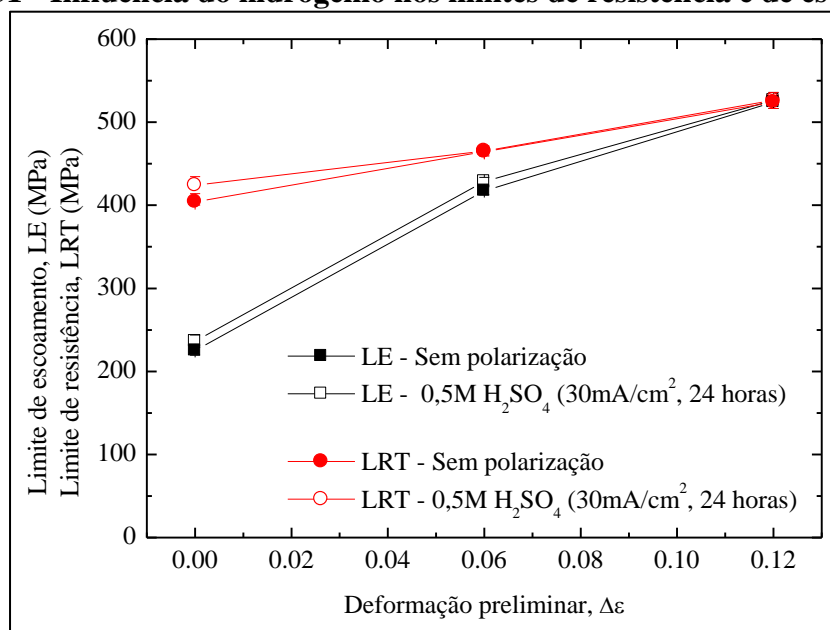
Figura 30 - Curvas tensão-deformação do aço 1020 submetido à 12% de deformação

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em relação às três figuras acima, pode-se pontuar que para o caso das amostras com deformação 0% e 6%, foi visível a redução de ductilidade do material, ao mesmo tempo em que

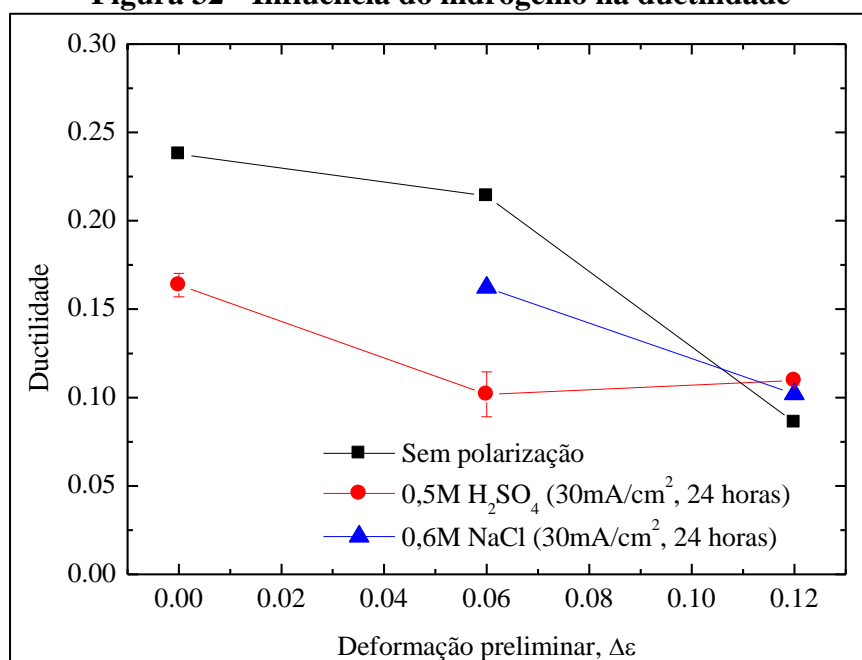
se mantiveram constantes os valores de limite de escoamento e limite de resistência à tração. Ou seja, a presença de hidrogênio reduziu a plasticidade do aço, mas não a sua resistência mecânica. No caso da amostra com 12% de pré-deformação, não houve variação aparente de ductilidade entre os cenários. Existem duas explicações plausíveis para isto ter ocorrido, a primeira é que o aço 1020, nestes níveis de deformação, pode ter alcançado uma situação onde a taxa de encruamento tende a zero, pois a densidade de discordâncias se aproximou de um ponto limite, onde o encruamento está quase atingindo o máximo permitido ao material (CUI *et al.*, 2017), ou seja, o material atingiu a depreciação limite da ductilidade. A segunda é que apesar da deformação plástica levar ao aumento da absorção de hidrogênio – resultado de dois processos distintos que competem entre si: o primeiro ligado ao aumento na solubilidade do hidrogênio devido a tensão residual acumulada com a deformação plástica, e o segundo ligado a queda na mobilidade do hidrogênio no material deformado plasticamente – (Toribio *et al.*, 2011), não se pode negligenciar o tempo em que as amostras foram submetidas aos ensaios de permeação de hidrogênio, pois, conforme mostrado em Toribio *et al.* (2007), os campos de deformação levam a uma redução na concentração de hidrogênio na superfície do metal em curtos tempos de exposição à fonte de hidrogênio e aumentam a quantidade máxima de hidrogênio absorvido ao longo do tempo, desse modo, por se tratar de uma quantidade de deformação plástica mais significativa, é possível que a mobilidade do hidrogênio tenha sido reduzida a um nível onde as 24 horas de exposição à fonte de hidrogênio não tenham sido tempo suficiente para que o aumento da solubilidade do hidrogênio predominasse, fazendo com que a permeação de hidrogênio fosse pouco significativa e, portanto, não interferisse nos resultados destas amostras.

Feitas essas considerações, realizou-se à síntese dos resultados obtidos. Na figura seguinte, **Figura 31**, é apresentada a variação de limite de escoamento e de limite de resistência para amostras hydrogenadas e não-hydrogenadas em meio ácido para comprovar que, de fato, a exposição ao hidrogênio não influencia de forma significativa na resistência à tração do material em si, mas apenas reduz a sua ductilidade. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura, em Li *et al.* (2018) amostras carregadas com hidrogênio à concentração de 1 ppm tiveram, em média, redução de 1,28% na tensão de escoamento, 4,68% no limite de resistência e 27,26% na ductilidade, enquanto no estudo de Hejazi *et al.* (2016), para a mesma concentração, os autores obtiveram reduções de 0,50% na tensão de escoamento, 3,70% no limite de resistência e 34,51% na ductilidade, corroborando com os resultados obtidos nesse trabalho que indicam que a exposição ao hidrogênio não produz efeitos relevantes sobre os parâmetros mostrados na **Figura 31**.

Figura 31 - Influência do hidrogênio nos limites de resistência e de escoamento

Fonte: Elaborado pelo autor.

Finalmente, a **Figura 32** resume a influência do hidrogênio na ductilidade do material quando exposto aos dois meios testados (ácido e salino-neutro). Aqui se visualiza mais facilmente que com o maior nível de deformação (12%, ou 0,12) o hidrogênio não influenciou a ductilidade do material: todas as amostras tiveram plasticidade situada entre 8 e 10%, aproximadamente, o que pode ser considerado um comportamento equivalente para as condições experimentais do trabalho.

Figura 32 - Influência do hidrogênio na ductilidade

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4 Análise teórica

Tomando como base a equação de Hollomon, **Equação 8**, e realizando-se as devidas conversões entre a tensão e deformação convencional para tensão e deformação verdadeira, por meio das correlações indicadas nas **Equações (9) e (10)**, calculou-se os coeficientes de encruamento e de resistência das amostras. Os resultados podem ser observados na **Tabela 5**. Os coeficientes de resistência calculados indicam aquilo apresentado anteriormente na **Figura 31**, que o hidrogênio não apresentou influência no limite de resistência do material, visto que não possui variações significativas. Já o coeficiente de encruamento teve seu valor aumentado com a inoculação de hidrogênio, o que está de acordo com os resultados obtidos na **Figura 32**, deve-se ressaltar que por levarem em conta uma série de conversões e aproximações, estes coeficientes calculados devem ser observados com as devidas ressalvas, principalmente em termos quantitativos.

Tabela 5: Resultados teóricos

Amostra	Coeficiente de resistência (K)	Coeficiente de encruamento (n)
Y0	6,67 Mpa	0,353
Y0H	7,03 Mpa	0,454
Y6	6,60 Mpa	0,166
Y6H	6,73 Mpa	0,195
Y12	6,28 MPa	0,018
Y12H	6,49 MPa	0,054

Fonte: Elaborado pelo autor.

5 CONCLUSÕES

A fratura dos corpos-de-prova ocorreu na região de ataque, vide **Figura 21**, o que corrobora com os resultados mostrados na **Figura 32**, visto que as regiões de menor ductilidade tendem a sofrer ruptura antes. Outro ponto importante a ser levado em consideração é que os corpos-de-prova submetidos à permeação de hidrogênio não apresentaram perda de massa, conforme mostrado na **Figura 18**, o que é consistente com o regime de proteção catódica em que foram submetidos durante a exposição à solução, eliminando-se assim a interferência deste fator nos resultados encontrados. Somando-se estas situações ao fato que as amostras passaram pelo processo de recozimento e suas microestruturas foram homogeneizadas, **Figura 24**, os resultados ganham maior confiabilidade, já que as variáveis que eram indesejáveis para análise foram minimizadas.

A deformação preliminar imposta às amostras provocou aumento de dureza e resistência mecânica, **Figura 25 e Figura 23**, respectivamente, porém quando submetidas à permeação de hidrogênio a única variação foi no ponto de deformação máxima, ou seja, na ductilidade das amostras, o que pode ser verificado nas **Figuras 31 e 32**.

É notável que mesmo com um nível de deformação inicial baixo (6%) já houve uma redução significativa de ductilidade para os dois eletrólitos testados (NaCl e H₂SO₄). É importante frisar que o comportamento mecânico do material foi mais deteriorado quando exposto ao meio ácido do que ao meio salino. Isso pode ser explicado pelo maior teor de hidrogênio disponível no meio ácido, que contém muitos íons hidrogênio em solução.

No caso da amostra com 12% de pré-deformação, não foi possível distinguir variações de ductilidade entre as amostras hidrogenadas e não-hidrogenadas. A hipótese levantada para explicar esse comportamento é a seguinte: nesse ponto, o material já teve a máxima perda de ductilidade não tendo sido possível à fonte de hidrogênio piorar a situação do material.

Vale ressaltar a diferença de comportamento observado em relação às amostras laminadas a quente (**Figura 19 e Figura 20**) e às amostras recozidas (**Figura 28, Figura 29 e Figura 30**). Na amostra laminada a quente, com 10% de deformação preliminar, o material apresentou fratura frágil, sem deformação plástica, o que não ocorreu com as amostras recozidas – mesmo aquelas submetidas a deformação preliminar de 12% (**Figura 30**), basta ver que, embora a tensão máxima atingida no ensaio seja a tensão de escoamento, os materiais ainda apresentam uma região de deformação plástica restrita (de aproximadamente 6 a 15%). Análises mais detalhadas de microestrutura das amostras laminadas e recozidas seriam necessárias para elucidar esse comportamento, mas o que pode ser dito é que a uniformização da microestrutura

com o processo de recozimento foi benéfica para o material, reduzindo-se a sua susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio. Embora a análise de microestrutura da amostra laminada a quente não tenha sido realizada, é sabido que o processo de laminação produz estrutura “bandeada” de ferrita e perlita, com grãos alongados no sentido de laminação e que isso pode ter contribuído para a maior sensibilidade ao hidrogênio (mas, como mencionado, análises mais detalhadas seriam necessárias para elucidar esse ponto).

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Estudar como os dois mecanismos absorção de hidrogênio (solubilidade e mobilidade) se comportam ao longo do tempo de exposição quando analisados em diferentes níveis de pré-deformação.
- Realizar o mesmo experimento, porém utilizando aços inox monofásicos, já que possuem diferentes estrutura de escoamento e defeitos de falha de empilhamento.

REFERÊNCIAS

ADEDIPE, Oyewole; BRENNAN, Feargal; KOLIOS, Athanasios. **Review of corrosion fatigue in offshore structures: Present status and challenges in the offshore wind sector**. Bedfordshire: Elsevier Ltd, 2016.

ALBRECHT, Pedro; HALL JR, Terry T. **Atmospheric Corrosion Resistance of Structural Steels**. [S. l.]: ASCE, 2003.

ALMUSALLAM, Abdullah A. **Effect of degree of corrosion on the properties of reinforcing steel bars**. Dhahran: Elsevier Science Ltd, 2001.

BLEKKENHORST, F. *et al.* **Development of high strength low alloy steels for marine applications**: part 1: Results of long term exposure tests on commercially available and experimental steels. [S.l.]: British Corrosion Journal, 1986.

BUZOVKINA, T. B *et al.* **Effect of the formation conditions of a carbonate film in sea water on corrosion of nonpassivating steels**. [Kiev]: Soviet Materials Science, 1991.

CAHOON, J. R.; BROUGHTON, W. H.; KUTZAK, A. R. **The Determination of Yield Strength From Hardness Measurements**. Winnipeg, Canada: Metallurgical and Materials Transactions, 1971.

CUI, Fengkui *et al.* **Work hardening behavior of 1020 steel during cold-beating simulation**. Luoyang, China: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2017.

ESCOBAR, Pérez *et al.* **Thermal desorption spectroscopy study of the interaction between hydrogen and different microstructural constituents in lab cast Fe–C alloys**. Ghent: Elsevier Ltd, 2012.

FICHA de Informação de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) para Ácido sulfúrico. **Mosaic Fertilizantes**. Tampa, United States, 27 abr. 2020. Link: https://mosaicco.com.br/fileLibrary/publicFiles/0-FISPQ____cido_Sulf_rico____Rev.01.pdf. Acesso em: 09/11/2020.

FU, Lei; FANG Hongyuan. Interaction between plastic deformation and hydrogen damage behavior of 30CrMnSiNi2A steel. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DESIGN AND MANUFACTURING ENGINEERING*, 3., 2018, Melbourne. **MATEC Web of Conferences Volume 221 (2018)**. Harbin: EDP Sciences, 2018.

GUEDES SOARES, C.; GARBATOV, Y.; ZAYED, A. **Effect of environmental factors on steel plate corrosion under marine immersion conditions**. Lisboa: Corrosion Engineering, Science and Technology, 2011.

HEJAZI, D.; CALKA, A.; DUNNE, D.; PERELOMA, E. **Effect of gaseous hydrogen charging on the tensile properties of standard and medium Mn X70 pipeline steels**. Wollongong, Australia: Materials Science and Technology, 2016.

JI, Hyunju *et al.* **The effect of pre-strain on hydrogen embrittlement in 310S stainless steel**. Seoul: Elsevier Ltd, 2014.

LI, Le *et al.* **Effect of corrosion and hydrogen embrittlement on microstructure and mechanical properties of mild steel**. Melbourne: Elsevier Ltd, 2018.

LIU, Jingke; JIANG, Zhonghao; LIAN, Jianshe. **Influence of predeformation on microstructure and mechanical properties of 1020 dual phase steel**. Changchun, China: Materials Science and Technology, 1991.

LOUTHAN JR, M. R. **Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst**. [S. l.]: Springer, 2008.

MANSOR, N. I. I. **A review of the fatigue failure mechanism of metallic materials under a corroded environment**. Bangi: Elsevier Ltd, 2014.

MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. 1 ed. [S. l.]: Springer, 2010.

MELCHERS, Robert E. **Modeling of Marine Immersion Corrosion for Mild and Low-Alloy Steels**: part 1: Phenomenological Model. [Newcastle, Australia]: NACE International, 2003.

MELCHERS, Robert E. **Recent Progress in the Modeling of Corrosion of Structural Steel Immersed in Seawaters**. Newcastle, Australia: ASCE, 2006.

NAGUMO, Michihiko; TAKAI, Kenichi. **The predominant role of strain-induced vacancies in hydrogen embrittlement of steels: Overview**. Tokyo: Elsevier Ltd, 2018.

PAVLINA, E. J.; TYNE, C. J. Van. **Correlation of Yield Strength and Tensile Strength with Hardness for Steels**. Golden, United States: Journal of Materials Engineering and Performance, 2008.

QUEIROGA, L. R. *et al.* **Influence of machining parameters on surface roughness and susceptibility to hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels**. Belo Horizonte: Elsevier Ltd, 2019.

REED-HILL, Robert E; ABBASCHIAN, Reza; ABBASCHIAN, Lara. **Physical Metallurgy Principles**. 4 ed. [S. l.]: Van Nostrand, 1973.

SCHUMACHER, M. (ed.). **Seawater corrosion handbook**. Park Ridge: Noyes Data Corp, 1979.

SOARES, Guilherme Corrêa; RODRIGUES, Mariana Carla Mendes; SANTOS, Leandro de Arruda. **Influence of Temperature on Mechanical Properties, Fracture Morphology and Strain Hardening Behavior of a 304 Stainless Steel**. Belo Horizonte: [s. n.], 2017.

SOUTHWELL, C. R.; FORGESON, B. W.; ALEXANDER, A. L. Corrosion of Metals in Tropical Environments. Part 2 – Atmospheric Corrosion of Ten Structural Steels. *In*: ANNUAL CONFERENCE OF NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS, 14, 1958, San Francisco. **Corrosion - National Association of Corrosion Engineers**. [S.l.]: NACE International, 1958. 435t-439t.

TOWNSEND, H. E. **Effects of Alloying Elements on the Corrosion of Steel in Industrial Atmospheres**. Bethlehem: NACE International, 2001.

TORIBIO, J. *et al.* **Role of drawing-induced residual stresses and strains in the hydrogen embrittlement susceptibility of prestressing steels.** Zamora: Elsevier Ltd, 2011.

TORIBIO, J. *et al.* **Influence of residual stresses and strains generated by cold drawing on hydrogen embrittlement of prestressing steels.** Zamora: Elsevier Ltd, 2007.

UNITED STATES. US Department of transportation. **Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States.** McLean, United States: Turner-Fairbank Highway Research Center, 2002.

VENEZUELA, Jeffrey *et al.* **Further study of the hydrogen embrittlement of martensitic advanced highstrength steel in simulated auto service conditions.** [Brisbane]: Elsevier Ltd, 2018.

WRANGLER, G. **An introduction to corrosion and protection of metals.** Stockholm, Sweden: Springer Netherlands, 1985.