

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

JACY ELLEN GUIMARÃES SILVA

ESTUDO DA DIFUSÃO DE HIDROGÊNIO EM FERRO CCC POR DINÂMICA
MOLECULAR

São Paulo
2018

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

JACY ELLEN GUIMARÃES SILVA

ESTUDO DA DIFUSÃO DE HIDROGÊNIO EM FERRO CCC POR DINÂMICA
MOLECULAR

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo.

Área de Concentração: Engenharia
Metalúrgica

Orientador: Prof. Dr. Hélio Goldenstein
Coorientador: Prof. Dr. Roberto G. A.
Veiga

São Paulo
2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

TF-2018

Si 38 e

H-2018 B

2876121

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800009324

Catálogo-na-publicação

Silva, Jacy Ellen Guimarães

Estudo da difusão de hidrogênio em ferro CCC por dinâmica molecular /

J. E. G. Silva – São Paulo, 2018.

46 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Hidrogênio 2.Ferro 3.Difusão I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Dedico este trabalho à minha mãe Ana Maria.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Prof. Dr. Hélio Goldenstein por ter me ajudado, guiado e motivado durante minha graduação.

Agradeço ao Prof. Dr. Roberto G. A. Veiga pelos ensinamentos e pela ajuda na conclusão deste trabalho.

Agradeço também aos amigos e colegas do Laboratório de Transformação de Fases do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP por me incentivarem e ajudarem em muitos momentos.

Finalmente, agradeço à minha amiga Ana Carolina pela amizade e companhia.

Pesquisa desenvolvida com o auxílio dos recursos de HPC disponibilizados pela Superintendência de Tecnologia da Informação da Universidade de São Paulo.

"Everything should be made as simple as possible, but not simpler."

(Albert Einstein)

RESUMO

SILVA, Jacy Ellen Guimarães. **Estudo da difusão do hidrogênio em ferro CCC por dinâmica molecular**. 2017. 46 f. Trabalho de Formatura – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

A falha de tubos de aço de alta resistência e baixa liga, amplamente utilizados para o transporte de óleo e gás natural, devido a fragilização por hidrogênio, acarreta danos ambientais e prejuízos econômicos que justificam o estudo deste mecanismo de fragilização de metais.

Este trabalho investiga, em escala molecular, como a difusão do hidrogênio ocorre na ferrita levando em consideração a interação dos átomos de hidrogênio com contornos de grão e a direção preferencial de difusão, por meio de técnicas da dinâmica molecular.

Palavras-chave: Fragilização por hidrogênio. Difusão do hidrogênio em ferro. Dinâmica molecular.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Representação de um sistema com condições periódicas de contorno. Retirado de [4]..... 15
- Figura 2: Solubilidade do hidrogênio (ppm) em função da temperatura (°C) para diferentes microestruturas do ferro puro. Extraído de [1] que modificou de [10]..... 18
- Figura 3: Interstícios octaédricos (a) e tetraédricos (b) em estrutura cúbica de corpo centrado. Adaptado de [14]. 19
- Figura 4: (a) Interstícios octaédricos e tetraédricos no plano (001) de uma estrutura ccc, (b) perfil de energia e estruturas locais para a difusão de um átomo de hidrogênio entre interstícios tetraédricos vizinhos. Adaptado de [14]..... 20
- Figura 5: Sistema cúbico de corpo centrado monocristalino de dimensões 77 x 72.8 x 74.3 angstroms. Imagem gerada com software OVITO [16]. As esferas azuis representam átomos de ferro posicionado em estrutura CCC. 23
- Figura 6: Sistema cúbico de corpo centrado com lado de 150 angstroms e 9 grãos. Imagem gerada com software OVITO [16]. As esferas azuis representam átomos de ferro em posição CCC e as brancas representam os átomos pertencentes aos contornos de grão..... 24
- Figura 7: Amostra cúbica de ferrita com grãos levemente alongado em relação ao eixo z. Dimensões: 200 angstroms. Imagem gerada com software OVITO [16]. As esferas azuis representam átomos de ferro em posição CCC e as brancas representam os átomos pertencentes aos contornos de grão..... 25
- Figura 8: Posicionamento dos átomos de hidrogênio (esferas azuis) na amostra de feccc com grãos alongados na direção z. As esferas vermelhas representam os átomos de ferro nos contornos de grão..... 41

LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1: Deslocamento médio quadrático (A^2) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 300K no sistema monocristalino. Dsq_x, dsq_y e dsq_z representam o deslocamento médio quadrático nas direções x, y e z, respectivamente, e dsq_r representa o DSQ total. 27
- Gráfico 2: Deslocamento médio quadrático (A^2) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 400K no sistema monocristalino. Dsq_x, dsq_y e dsq_z representam o deslocamento médio quadrático nas direções x, y e z, respectivamente, e dsq_r representa o DSQ total. 28
- Gráfico 3: Deslocamento médio quadrático (A^2) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 500K no sistema monocristalino. Dsq_x, dsq_y e dsq_z representam o deslocamento médio quadrático nas direções x, y e z, respectivamente, e dsq_r representa o DSQ total. 28
- Gráfico 4: Deslocamento médio quadrático (A^2) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 800K no sistema monocristalino. Dsq_x, dsq_y e dsq_z representam o deslocamento médio quadrático nas direções x, y e z, respectivamente, e dsq_r representa o DSQ total. 29
- Gráfico 5: Coeficientes de difusão do hidrogênio (10^{-4} cm²/s) em função da temperatura (K) nas direções x, y e z e o coeficiente de difusão total (D_r). 31
- Gráfico 6: Deslocamento médio quadrático (A^2) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 300K nas direções x, y e z e o DSQ total (dsq_r). Sistema com grãos equiaxiais. 32
- Gráfico 7: Deslocamento médio quadrático (A^2) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 400K nas direções x, y e z e o DSQ total (dsq_r). Sistema com grãos equiaxiais. 32
- Gráfico 8: Deslocamento médio quadrático (A^2) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 500K nas direções x, y e z e o DSQ total (dsq_r). Sistema com grãos equiaxiais. 33

Gráfico 9: Deslocamento médio quadrático (A^2) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 800K nas direções x, y e z e o DSQ total (dsq_r). Sistema com grãos equiaxiais.	33
Gráfico 10: Coeficientes de difusão do hidrogênio (10^{-4} cm ² /s) em função da temperatura (K) nas direções x, y e z e o coeficiente de difusão total (D_r).	34
Gráfico 11: Deslocamento médio quadrático (A^2) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 300K. Sistema com grãos alongados.....	35
Gráfico 12: Deslocamento médio quadrático (A^2) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 400K. Sistema com grãos alongados.....	35
Gráfico 13: Deslocamento médio quadrático (A^2) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 500K. Sistema com grãos alongados.....	36
Gráfico 14: Deslocamento médio quadrático (A^2) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 800K. Sistema com grãos alongados.....	36
Gráfico 15: Coeficientes de difusão do hidrogênio (10^{-4} cm ² /s) em função da temperatura (K) nas direções x, y e z e o coeficiente de difusão total (D_r).	38
Gráfico 16: Linearização da relação de Arrhenius aplicada ao coeficiente de difusão para obtenção da energia de ativação para difusão do hidrogênio no ferro para os sistemas monocristalino, policristalino com grãos equiaxiais e policristalino com grãos alongados.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores da energia de ativação dos sítios de aprisionamento de hidrogênio na ferrita. Retirado de (16).....	21
Tabela 2: Coeficiente de difusão do hidrogênio em dois aços X65 com diferentes teores de Mn para as secções longitudinal, transversal e topo em relação a direção de laminação. [1].....	21
Tabela 3: Coeficientes de difusão do hidrogênio (10^{-4} cm ² /s) no ferro CCC monocristalino para cada uma das direções e o coeficiente de difusão total (D_r) nas temperaturas de 300, 400, 500 e 800K.	30
Tabela 4: Coeficientes de difusão do hidrogênio (10^{-4} cm ² /s) no ferro CCC policristalino com grãos equiaxiais para cada uma das direções e o coeficiente de difusão total (D_r) nas temperaturas de 300, 400, 500 e 800K.	34
Tabela 5: Coeficientes de difusão do hidrogênio (10^{-4} cm ² /s) no ferro CCC policristalino com grãos alongados para cada uma das direções e o coeficiente de difusão total (D_r) nas temperaturas de 300, 400, 500 e 800K.	37
Tabela 6: Coeficientes de difusão (10^{-4} cm ² /s) do hidrogênio em ferro CCC para os sistemas monocristalino, policristalino com grãos equiaxiais e policristalino com grãos alongados nas temperaturas de 300, 400, 500 e 800K.	38
Tabela 7: Valores da energia de ativação para o processo difusivo nos sistemas estudados em ev/átomo.	40

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Dinâmica molecular	14
2.1.1 Condições de contorno periódicas	14
2.2 LAMMPS	15
2.3 Potenciais interatômicos	16
2.3.1 Embedded atom potentials	16
2.4 Fragilização por hidrogênio e difusão do H em ferro ccc	17
3. METODOLOGIA	22
3.1 Sistemas estudados	22
3.1.1 Sistema monocristalino	22
3.1.2 Sistema policristalino com grãos equiaxiais	23
3.1.3 Sistema policristalino com grãos alongados	24
3.2 Descrição do experimento	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1 Sistema Monocristalino	27
4.2 Sistema com grãos equiaxiais	31
4.3 Sistema policristalino com grãos alongados	35
4.4 Comparação entre o coeficiente de difusão total para os três sistemas	38
4.5 Cálculo da energia de ativação para difusão	39
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	42
6. REFERÊNCIAS	43
APÊNDICE	45

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho foi motivado pelo estudo desenvolvido por Viviam S. M. Pereira (1) em seu mestrado, no qual ela investiga a influência de características microestruturais na difusividade do hidrogênio para dois aços alta resistência baixa liga (ARBL) API 5L X65, com diferentes teores de Mn, utilizados na produção de tubos para transporte de petróleo e gás natural.

Como citado por V. S. M. Pereira, o petróleo e o gás natural fazem parte dos combustíveis mais utilizados no mundo e a perspectiva é que a demanda mundial e brasileira destes combustíveis cresça consideravelmente nos próximos anos. (1) (2)

Um dos obstáculos que a indústria do petróleo enfrenta, e que provavelmente crescerá com o aumento da demanda, está relacionado ao transporte deste combustível. Atualmente, o transporte de óleo e gás é feito por tubos de aço ARBL. O fato de que as jazidas de óleo geralmente se encontram em ambientes agressivos pode levar à fragilização da estrutura do aço dos tubos, causando falhas e, conseqüentemente, danos ambientais e prejuízos econômicos. (1)

Pesquisas (3) indicam que a fragilização por hidrogênio é responsável por grande parte das falhas de dutos de transporte de petróleo, o que torna importante entender o mecanismo de difusão do hidrogênio nos aços.

O estudo desenvolvido por V. S. M. Pereira utiliza técnicas experimentais para analisar a difusão e solubilidade do hidrogênio em aços ARBL, como a permeabilidade ao hidrogênio e a espectrometria de hidrogênio.

De acordo com a autora, os resultados apontaram a presença de maior quantidade de interface ferrita/cementita e de interfaces de microconstituintes de alta dureza para o aço alto Mn do que para o baixo Mn. Tais interfaces agem como sítios de aprisionamento de H e podem explicar porque os valores dos coeficientes de difusão do hidrogênio no aço de alto manganês foram inferiores aos do aço baixo manganês. Em relação a anisotropia na difusividade, os resultados mostraram que o coeficiente de difusão variou em relação a direção da seção analisada, o que está relacionado ao bandejamento observado na microestrutura do aço alto Mn e ao comprimento dos contornos de grão na superfície onde ocorre a entrada dos átomos

de H na estrutura. Análises e conclusões adicionais sobre o estudo podem ser obtidas no texto de Viviam. (1)

Este trabalho, por sua vez, investiga a difusão do hidrogênio na ferrita levando em consideração a interação dos átomos de hidrogênio com contornos de grão e a direção preferencial de difusão, por meio de técnicas da dinâmica molecular.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Dinâmica molecular

A dinâmica molecular é uma técnica de simulação computacional utilizada para o cálculo de propriedades de equilíbrio de sistemas de muitos corpos, onde as partículas da amostra obedecem às leis do movimento de Newton (Mecânica Clássica). A abordagem pode ser utilizada para sistemas compostos por milhões de átomos em escalas de tempo de nanossegundos e baseia-se na resolução das equações do movimento de Newton para todas as partículas do sistema. As interações entre os átomos são levadas em consideração por meio de potenciais interatômicos. (4)

Uma simulação de dinâmica molecular envolve os seguintes passos: (4)

- I. Inicialização do sistema: inicialmente é necessário selecionar o sistema que será estudado, definindo o posicionamento de suas partículas e as suas condições iniciais, como temperatura e velocidade;
- II. Cálculo das forças que agem sobre cada uma das partículas do sistema;
- III. Integração das equações do movimento de Newton, repetidamente, para cada intervalo de tempo, até se atingir o tempo total da simulação;
- IV. Mensuração e armazenagem das propriedades desejadas.

2.1.1 Condições de contorno periódicas

O número de átomos de uma amostra em dinâmica molecular é muito menor do que o de uma amostra macroscópica. Para minimizar os efeitos devido ao tratamento de uma amostra muito pequena - por exemplo, grande quantidade de átomos na superfície em relação a quantidade de átomos no interior da amostra - utiliza-se condições de contorno periódicas.

Desta forma, é considerado que a extremidade de uma caixa de simulação continua em sua extremidade oposta. Ou seja, se um átomo sai pela extremidade superior da caixa, ele retorna ao sistema pela extremidade inferior, como se o

sistema simulado fosse composto por inúmeras células idênticas dispostas uma ao lado da outra em todas as direções, como ilustrado na figura a seguir. (4)

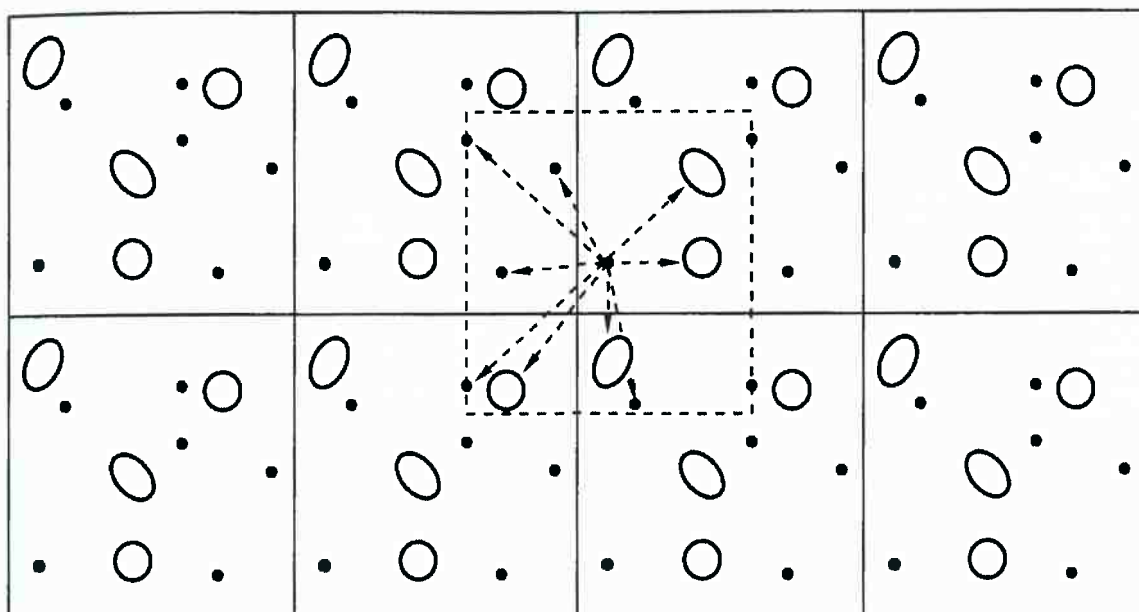


Figura 1: Representação de um sistema com condições periódicas de contorno. Retirado de [4].

2.2 LAMMPS

O código de dinâmica molecular LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) (5) é utilizado para o modelamento de um conjunto de partículas no estado líquido, sólido ou gasoso para sistemas atômicos, poliméricos, metálicos etc. O LAMMPS é um código livre sob a licença GPL (*Gnu General Public Licence*) distribuído pelo Laboratório Nacional Sandia. (6)

A execução do código é feita pela leitura de uma série de comandos contidos em um arquivo de entrada – o input.

O input é lido linha por linha e cada um de seus comandos é executado logo após sua leitura. Desta forma, existe uma ordem na qual alguns comandos devem estar dispostos no script. Por exemplo, não é possível atribuir velocidades iniciais as partículas caso o sistema não tenha sido definido. (6)

O input geralmente é composto por 4 partes: (6)

- I. Inicialização: Definição dos parâmetros que são pré-requisitos para a criação do sistema ou leitura deste de um arquivo de coordenadas;
- II. Definição do sistema: A caixa de simulação pode ser criada por meio de comandos do LAMMPS ou pela leitura de suas coordenadas de arquivos;
- III. Configurações: Inclui a definição de parâmetros da simulação, potencial, opções de output etc;
- IV. Execução: Contém comandos que executam a dinâmica molecular.

2.3 Potenciais interatômicos

A estrutura e as propriedades de um material dependem do tipo de seus átomos e da ligação atômica entre eles. A previsão das ligações atômicas é feita por meio da Mecânica Quântica e envolve a resolução da equação de Schrödinger para cada um dos átomos do sistema. Essa solução geralmente é inviável para a tecnologia computacional atual, já que os sistemas de muitos corpos possuem uma quantidade imensa de partículas ($\approx 10^{23}$). (7)

O conceito de potencial interatômico foi desenvolvido para descrever de forma mais simples a interação entre os átomos que constituem um sistema, desconsiderando, explicitamente, os elétrons. Os potenciais são obtidos a partir de fórmulas analíticas simples, as quais dependem do tipo de sistema que se deseja simular.

2.3.1 *Embedded atom potentials*

O *Embedded atom method* (EAM) (8) é um tipo de potencial desenvolvido com base nos potenciais pairwise com a adição de um termo que considera a densidade eletrônica da vizinhança. Ele é adequado para descrever as propriedades de sistemas metálicos e suas ligas, tais como parâmetros de rede, constantes elásticas, energia de sublimação e energia de formação de lacunas.

Neste tipo de potencial, cada átomo é tratado como uma impureza que afeta a densidade eletrônica do sistema devido aos demais átomos. A Energia total

depende da densidade eletrônica do sistema sem o átomo em questão, do tipo de átomos do sistema e de sua posição, conforme a equação abaixo: (8)

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + 1/2 \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \phi_{ij}(R_{ij})$$

onde F_i é a energia de embutimento, $\rho_{h,i}$ a densidade eletrônica do sistema na posição R_i na ausência do átomo i , ϕ_{ij} é a função que descreve a interação entre o par de átomos e R_{ij} a distância entre os átomos i e j . (8)

Finnis e Sinclair desenvolveram uma generalização dos potenciais EAM para o cálculo das interações em pares para sistemas metálicos e suas ligas, onde a densidade eletrônica não depende apenas da energia de interação de par, mas também dos pares envolvidos. Nesta abordagem a energia total de um átomo i é dada pela seguinte equação (6) (9):

$$E_i = F_i(\sum_{j \neq i} \rho_{\alpha\beta}(r_{ij})) + 1/2 \sum_{j \neq i} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij})$$

onde F_i é a energia de embutimento e é função da densidade eletrônica $\rho_{\alpha\beta}$, $\phi_{\alpha\beta}$ é uma função que descreve a interação entre o par de átomos e depende dos pares envolvidos, e r_{ij} a distância entre os átomos i e j .

2.4 Fragilização por hidrogênio e difusão do H em ferro CCC

A dissolução e difusão do hidrogênio na microestrutura de alguns metais e ligas metálicas, como os aços, pode levar a perda de propriedades mecânicas do material, fenômeno conhecido como fragilização por hidrogênio.

O hidrogênio presente na microestrutura do ferro ou suas ligas pode ser proveniente de sua produção, processamento ou serviço.

Como podemos ver na Figura 1, a solubilidade do hidrogênio no ferro aumenta com a temperatura para uma mesma estrutura cristalina e é maior na austenita do que na ferrita. Desta forma, durante o processo produtivo, se o resfriamento do aço é feito rapidamente, é possível que ocorra o aprisionamento de hidrogênio na estrutura.

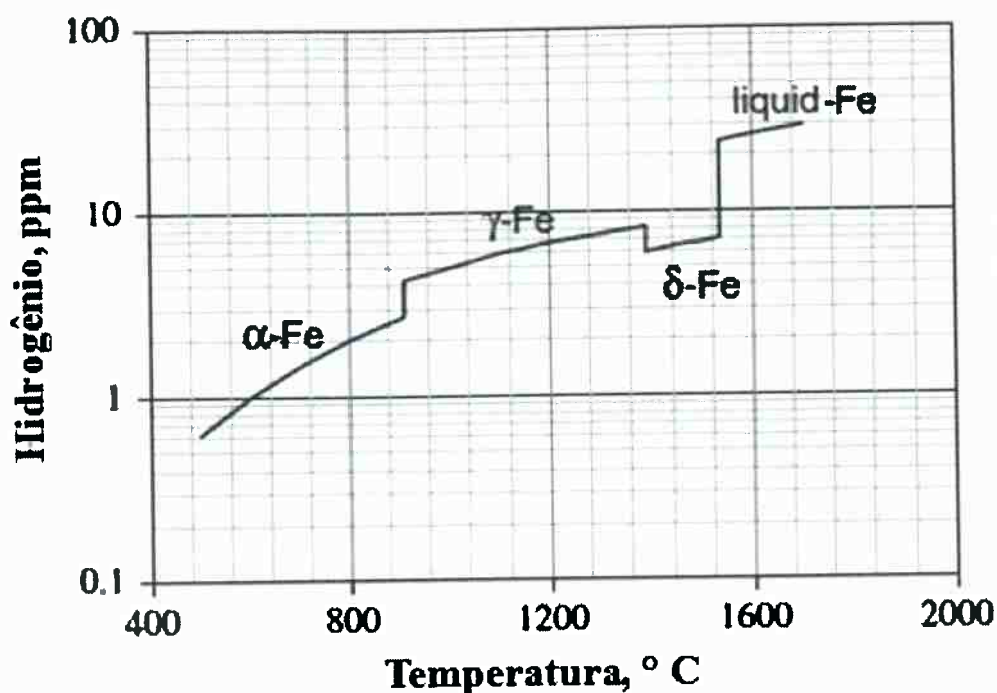
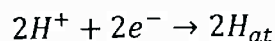
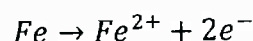


Figura 2: Solubilidade do hidrogênio (ppm) em função da temperatura (°C) para diferentes microestruturas do ferro puro. Extraído de [1] que modificou de [10].

Em relação ao meio no qual o aço é utilizado, quando a superfície do aço está exposta a ambiente ácido, a corrosão do ferro ocorre de acordo com as seguintes reações (1) (10):



O hidrogênio atômico produzido pela corrosão do aço pode adentrar a estrutura ou ser liberado para a atmosfera. Quando dentro da estrutura do aço, os átomos de hidrogênio se difundem rapidamente, devido a suas pequenas dimensões em relação aos espaços intersticiais do ferro ccc. (1)

Além disso, a quantidade de hidrogênio superior no exterior do aço do que em seu interior cria um gradiente de concentração que permite que a difusão do hidrogênio ocorra mesmo em baixas temperaturas. (1)

No caso de uma estrutura sem defeitos, o H se movimenta por meio de saltos aleatório entre posições intersticiais. (11) A presença de defeitos na microestrutura

do aço, tais como contornos de grão, precipitados, lacunas e inclusões, afetam a difusão do hidrogênio, pois atuam como sítios de aprisionamento. (12) A difusividade do hidrogênio na ferrita pura é alta, cerca de $1 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, em temperatura ambiente. (13)

Evidências indicam que os átomos de hidrogênio em ferro ccc, quando não estão se difundindo ou presos em traps, residem, preferencialmente, em sítios tetraédricos. (13) A preferência por sítios tetraédricos está relacionada ao fato de que o raio do sítio tetraédrico é maior do que o octaédrico na estrutura ccc e que, sendo o átomo de hidrogênio muito pequeno, o reticulado do ferro não é localmente distorcido para acomodar os átomos de hidrogênio. Em caso de átomos maiores, como o carbono e o nitrogênio, sítios octaédricos são preferidos pois são capazes de relaxar mais para acomodar átomos grandes do que sítios tetraédricos. A figura abaixo ilustra sítios tetraédricos e octaédricos para estrutura ccc.

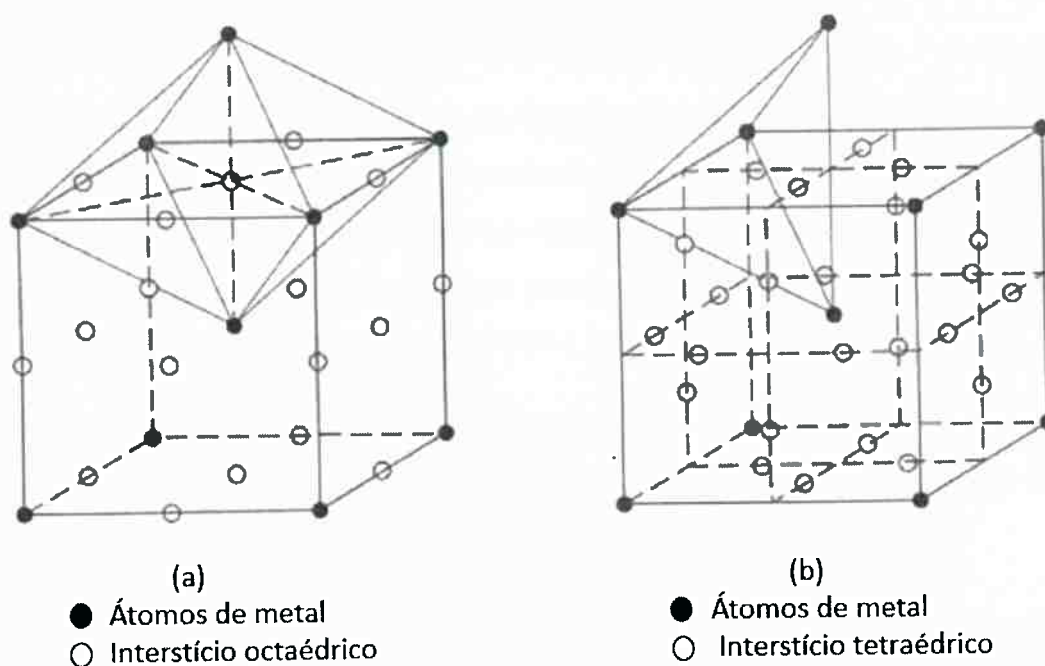


Figura 3: Interstícios octaédricos (a) e tetraédricos (b) em estrutura cúbica de corpo centrado. Adaptado de [14].

Em uma amostra de ferro cúbico de corpo centrado perfeita, ou seja, sem defeitos, a difusão do átomo de hidrogênio ocorre por meio de saltos entre interstícios tetraédricos adjacentes, como ilustrado na figura a seguir, adaptada de (13).

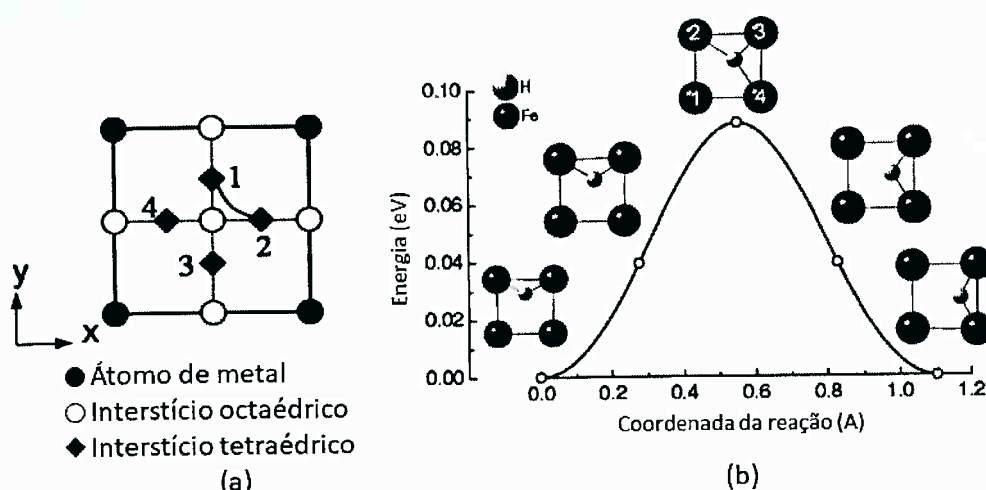


Figura 4: (a) Interstícios octaédricos e tetraédricos no plano (001) de uma estrutura ccc, (b) perfil de energia e estruturas locais para a difusão de um átomo de hidrogênio entre interstícios tetraédricos vizinhos. Adaptado de [14].

No estudo em questão, Jiang e Carter encontraram, utilizando cálculos de primeiros princípios, que a barreira energética para difusão do átomo de hidrogênio entre sítios tetraédricos adjacentes é de 0,088eV. (13)

O hidrogênio atômico aprisionado no interior da microestrutura tende a se concentrar em regiões onde existem concentração de tensão, como pontas de trincas ou na interface de precipitados, e se recombinar em H_2 gasoso, hidretos, etc. Essa recombinação leva a deformações plásticas localizadas e/ou redução na coesão da estrutura, podendo levar o material à fratura. (1)

Os sítios de aprisionamento de hidrogênio podem ser classificados como reversíveis ou irreversíveis, dependendo do valor da energia de ligação entre o trap e o átomo de hidrogênio e ao tempo de permanência do H no trap. (1) (14)

De acordo com Oriani (15), a difusividade aparente do H em aço ferrítico difere de acordo com os níveis de tensão interna e dos diferentes tipos de sítios de aprisionamento do hidrogênio. A tabela 1, retirada de (16), apresenta os valores da energia de ativação do trap para os principais tipos de sítios de aprisionamento de H na ferrita.

Tabela 1: Valores da energia de ativação dos sítios de aprisionamento de hidrogênio na ferrita. Retirado de (16).

Sítios de ancoramento	EaT(kJ/mol)
Contorno de grão	17,1
Lacunas	46
Discordâncias	59
Interface AlN-ferrita	65
Interface MnS-ferrita	72
Interface Al ₂ O ₃ -ferrita	79
Interface Fe ₃ C-ferrita	84
Interface TiC-ferrita	87

A tabela abaixo apresenta os valores do coeficiente de difusão para os aços X65 com diferentes teores de Mn estudados por Viviam S. M. Pereira. O aço X65 alto Mn apresentou maior quantidade de interface ferrita/cementita e de interfaces de microconstituintes de alta dureza do que o aço baixo Mn, o que pode ter influenciado no valor dos coeficientes de difusão observados. Além disso, ambos os aços apresentaram diferença no valor do coeficiente de difusão em relação à direção de laminação. [1]

Tabela 2: Coeficiente de difusão do hidrogênio em dois aços X65 com diferentes teores de Mn para as secções longitudinal, transversal e topo em relação a direção de laminação. [1]

	X65 Alto Mn	X65 Baixo Mn
Longitudinal	$4,7 \times 10^{-6}$	$5,9 \times 10^{-6}$
Transversal	$5,2 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-6}$
Topo	$3,6 \times 10^{-7}$	$3,1 \times 10^{-6}$

3. METODOLOGIA

3.1 Sistemas estudados

Com o objetivo de analisar como a presença de contornos de grão influenciam a difusão do hidrogênio foram criados três sistemas: monocristalino, policristalino com grãos equiaxiais e policristalino com grãos alongados, conforme descrito a seguir.

Foi utilizado o programa `grain_builder`, desenvolvido pelo Prof. Dr. Roberto Veiga, que utiliza a tesselação de Voronoi para a construção dos sistemas policristalino.

3.1.1 Sistema monocristalino

O sistema monocristalino consiste em um cubo de dimensões 77 x 72.8 x 74.3 angstroms e está ilustrado na figura a seguir. As esferas azuis representam átomos de ferro posicionados conforme estrutura cúbica de corpo centrado, com direção $[1 - 2 1]$ paralela ao eixo x, $[-1 0 1]$ ao eixo y e $[1 1 1]$ ao eixo z.

Resultados preliminares mostraram que não existe difusão preferencial em relação a direção cristalográfica, desta forma optou-se pela orientação do sistema conforme descrito no paragrafo anterior. O objetivo de criar a caixa monocristalina com tais direções é verificar se há anisotropia apreciável na difusão do hidrogênio para as diferentes direções cristalográficas no ferro perfeito.

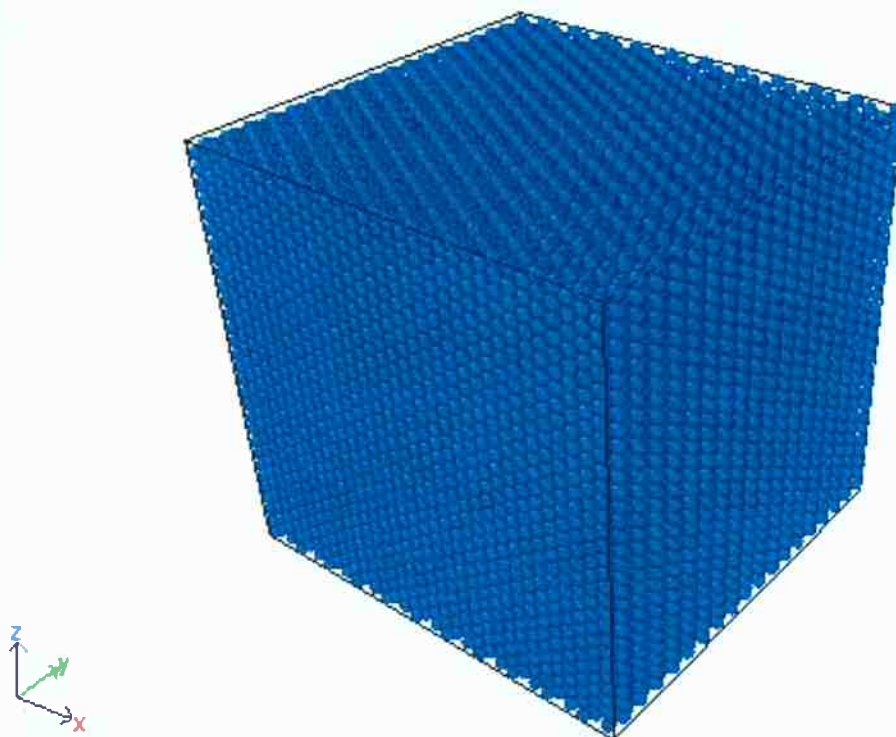


Figura 5: Sistema cúbico de corpo centrado monocristalino de dimensões 77 x 72.8 x 74.3 angstroms. Imagem gerada com software OVITO [16]. As esferas azuis representam átomos de ferro posicionado em estrutura CCC.

A caixa de simulação consiste em 35640 átomos de ferro e 180 átomos de hidrogênio. Desta forma, a concentração de átomos de hidrogênio é de 5050 ppm. O H é alocado na amostra, para todos os sistemas, por meio do comando *create_atoms*, durante a simulação.

3.1.2 Sistema policristalino com grãos equiaxiais

O sistema policristalino com grãos equiaxiais é um cubo de lado de 150 angstroms contendo 9 grãos em seu interior. A Figura 5 apresenta um snapshot do sistema.

O sistema foi criado pelo programa *grain_builder* com as seguintes especificações: (i) as posições dos centros dos grãos foram aleatoriamente determinadas; (ii) a orientação dos grãos foi determinada aleatoriamente para cada um dos ângulos de Euler; (iii) a estrutura escolhida para os grãos foi a ccc; (iv) o parâmetro de rede utilizado foi de 2.86 angstroms; (v) com caixa cúbica de lado de 150 angstroms; e (vi) 9 grãos.

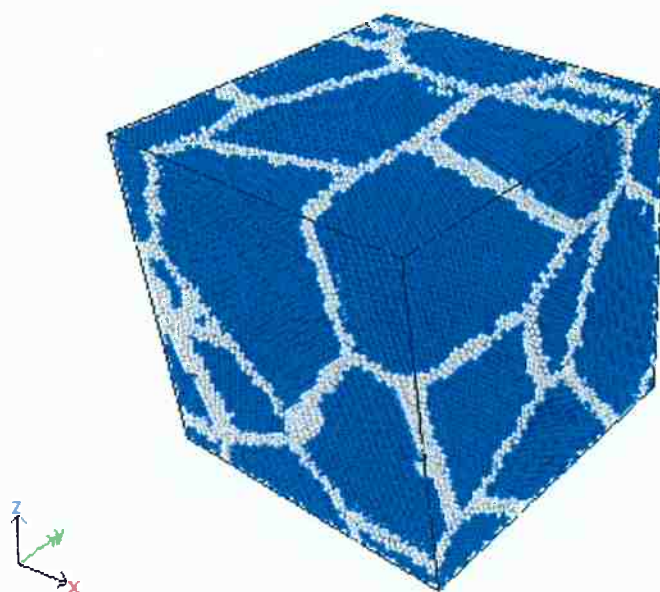


Figura 6: Sistema cúbico de corpo centrado com lado de 150 angstroms e 9 grãos. Imagem gerada com software OVITO [16]. As esferas azuis representam átomos de ferro em posição CCC e as brancas representam os átomos pertencentes aos contornos de grão.

O sistema é composto por 275163 átomos de ferro com concentração de hidrogênio de 654 ppm. O raio médio de grão de 44,7 angstroms.

3.1.3 Sistema policristalino com grãos alongados

O último sistema estudado é um cubo de 200 angstroms de lado contendo 18 grãos levemente alongados em relação ao eixo z (Figura 6).

A criação do sistema foi feita com o programa `grain_builder` utilizando as seguintes especificações: (i) estrutura dos grãos ccc; (ii) parâmetro de rede de 2.86 angstroms; (iii) caixa cúbica com 200 angstroms de lado; (iv) 18 grãos; (v) o centro de cada um dos grãos foi posicionado de acordo com as seguintes coordenadas [(20,30,12), (66,45,35), (111,38,49), (143,12,23), (11,111,15), (66,150,50), (94,165,20), (124,138,41), (190,101,39), (45,15,155), (63,85,168), (135,96,180), (169,37,145), (35,128,163), (46,82,153), (117,191,191), (164,133,172), (128,105,166)]; e (vi) a orientação dos grãos foi determinada aleatoriamente para cada um dos ângulos de Euler.

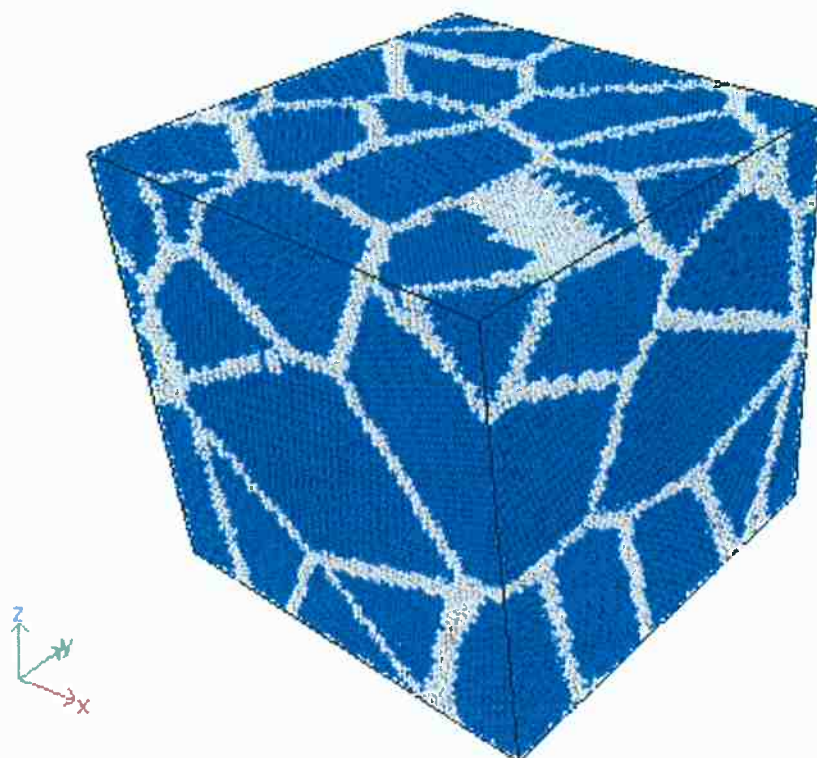


Figura 7: Amostra cúbica de ferrita com grãos levemente alongado em relação ao eixo z. Dimensões: 200 angstroms. Imagem gerada com software OVITO [16]. As esferas azuis representam átomos de ferro em posição CCC e as brancas representam os átomos pertencentes aos contornos de grão.

Posteriormente, foram criados 180 átomos de hidrogênio na caixa de simulação. Sabendo que a mesma contém 652671 átomos de ferro, a concentração de hidrogênio no sistema é de, aproximadamente, 276 ppm.

3.2 Descrição do experimento

A simulação foi realizada utilizando o código de dinâmica molecular LAMMPS (5). O script se encontra no Apêndice A.

Inicialmente, cria-se uma caixa de simulação com três dimensões e condições de contorno periódicas. As coordenadas dos átomos de ferro são obtidas de um arquivo que contém as posições das esferas dos sistemas descritos na seção anterior. Adicionalmente, são criados 180 átomos de hidrogênio aleatoriamente distribuídos na caixa de simulação.

O potencial utilizado para as simulações é do tipo *embedded atom (EAM)* e foi desenvolvido pela equipe da Profa. Emily A. Carter, *The Carter Group*, da Universidade de Princeton (17). Desenvolvido para o sistema binário Fe-H, as

interações Fe-Fe foram baseadas no potencial de Fe de Ackland et al (18) e as interações Fe-H e H-H no potencial desenvolvido por Ramasubramaniam, Itakura e Carter. (19)

Para cada sistema foram executadas simulações para as temperaturas de 300, 400, 500 e 800K, com duração total de 2000 ps e passo de tempo de integração de 1fs, que é suficiente para integrar as equações do movimento de Newton e manter a conservação da energia do sistema.

Os primeiros 1000 ps da simulação consistem na equilibração do sistema no ensemble NPT (número de partículas, pressão e temperatura constantes). O objetivo desta parte da simulação é chegar ao volume de equilíbrio para a temperatura de interesse e pressão zero. O controle da pressão é feito com um barostato e o da temperatura com um termostato de Nose-Hoover.

Após o sistema atingir o volume de equilíbrio para pressão zero, a simulação é executada por mais 1000 ps, nos quais o deslocamento médio quadrático (DSQ) é calculado para as direções x, y e z. Durante esta etapa da simulação são mantidos fixos o número de partículas N , o volume V e a temperatura T . Como o volume foi equilibrado para a pressão $P=0$, esta permanece aproximadamente constante durante a simulação. O objetivo do cálculo do DSQ é verificar se existe anisotropia considerável no processo de difusão nos sistemas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção do trabalho serão apresentados os resultados das simulações descritas no item anterior.

4.1 Sistema Monocristalino

Os gráficos a seguir apresentam os valores do deslocamento médio quadrático (DSQ) em angstrom ao quadrado ($\text{\AA}^2$) pelo tempo em picosegundos (ps) para o sistema monocristalino perfeito em cada uma das temperaturas estudadas.

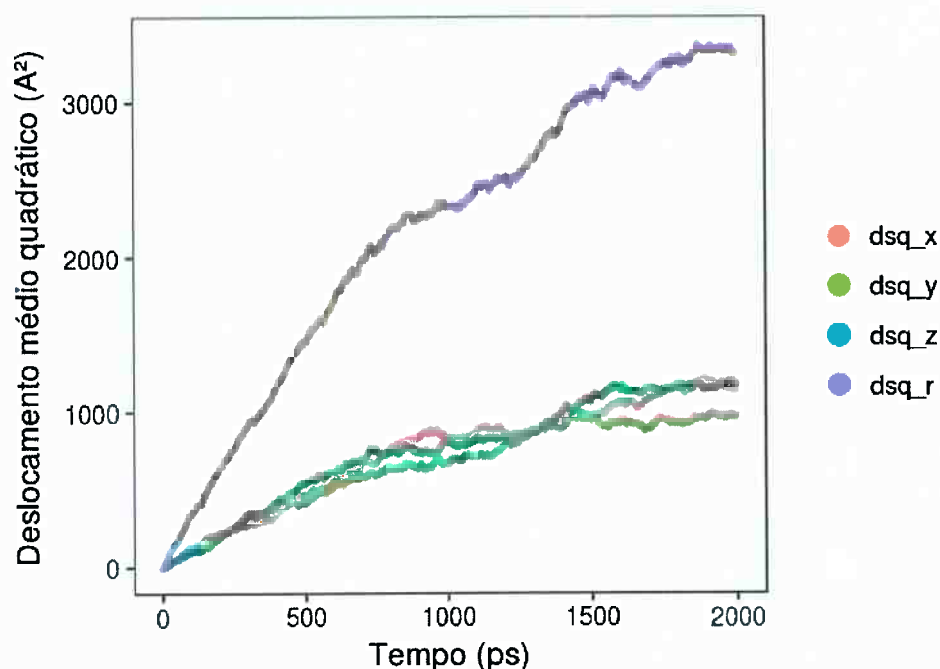


Gráfico 1: Deslocamento médio quadrático ($\text{\AA}^2$) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 300K no sistema monocristalino. dsq_x , dsq_y e dsq_z representam o deslocamento médio quadrático nas direções x, y e z, respectivamente, e dsq_r representa o DSQ total.

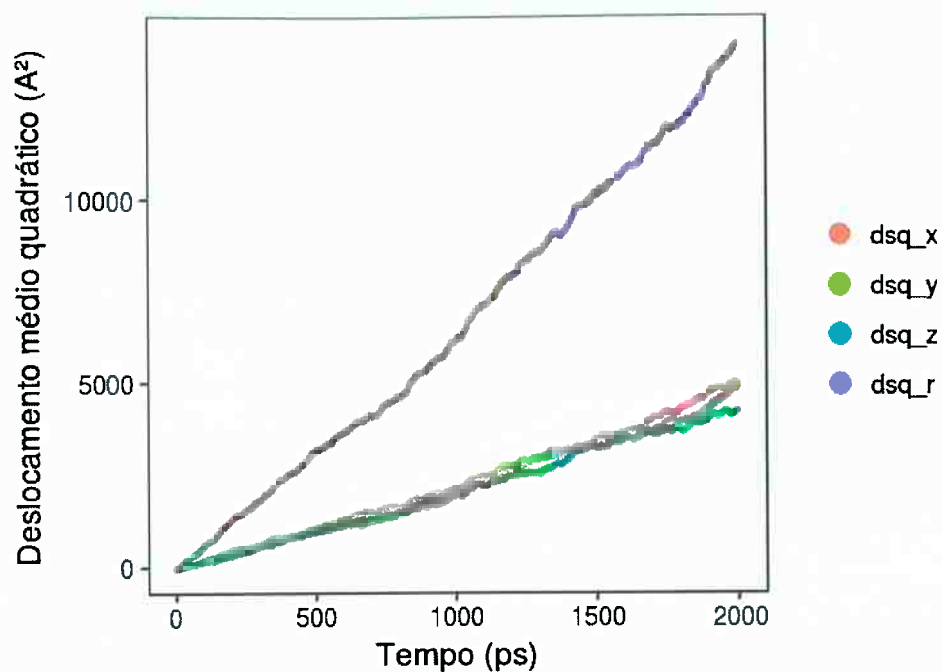


Gráfico 2: Deslocamento médio quadrático ($\text{\AA}^2$) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 400K no sistema monocristalino. Dsq_x, dsq_y e dsq_z representam o deslocamento médio quadrático nas direções x, y e z, respectivamente, e dsq_r representa o DSQ total.

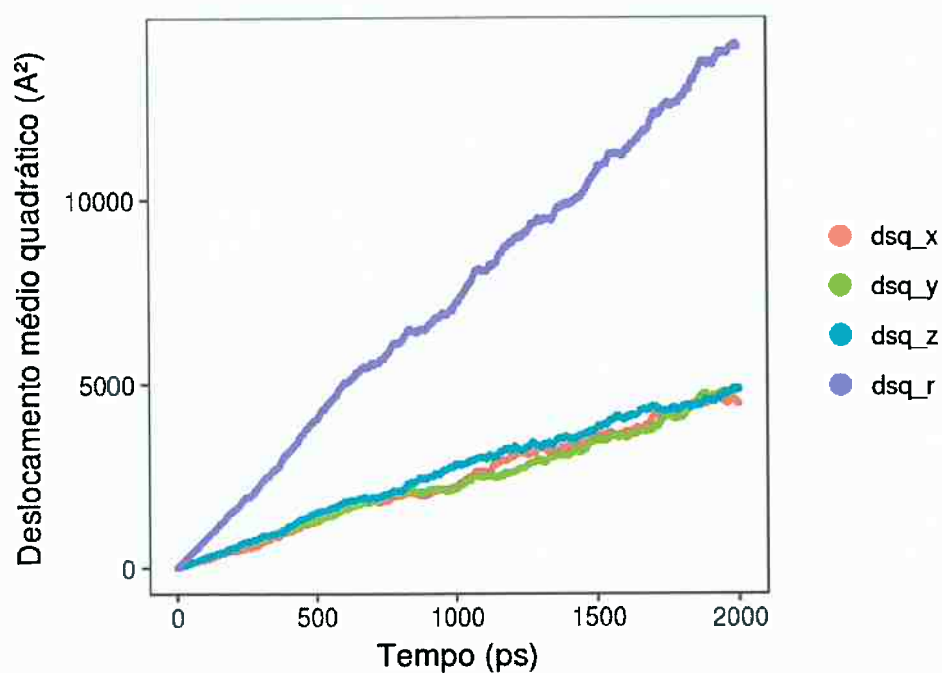


Gráfico 3: Deslocamento médio quadrático ($\text{\AA}^2$) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 500K no sistema monocristalino. Dsq_x, dsq_y e dsq_z representam o deslocamento médio quadrático nas direções x, y e z, respectivamente, e dsq_r representa o DSQ total.

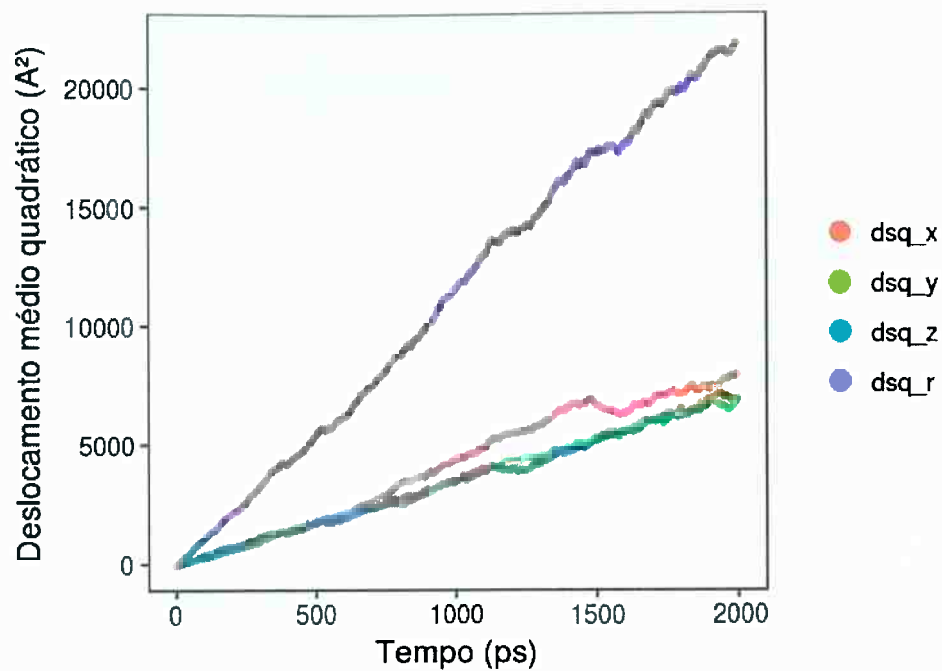


Gráfico 4: Deslocamento médio quadrático ($\text{\AA}^2$) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 800K no sistema monocristalino. dsq_x , dsq_y e dsq_z representam o deslocamento médio quadrático nas direções x, y e z, respectivamente, e dsq_r representa o DSQ total.

O DSQ é calculado pelo LAMMPS, para cada uma das direções, por meio da seguinte relação:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2$$

O valor do deslocamento médio quadrático total é a soma dos DSQ para as direções x, y e z: (6)

$$\langle r^2 \rangle = dx * dx + dy * dy + dz * dz$$

Quando o DSQ é plotado em função do tempo e a curva obtida varia linearmente com o tempo e uniformemente em todas as direções, o coeficiente linear obtido é proporcional ao coeficiente de difusão dos átomos estudados.

Neste caso, o cálculo do coeficiente de difusão do hidrogênio no ferro pode ser feito por meio da relação de Einstein:

$$D = \frac{\langle r(t)^2 \rangle}{2dt}$$

onde D é o coeficiente de difusão, $\langle r(t)^2 \rangle$ o deslocamento médio quadrático, t o tempo e d a dimensão do sistema estudado.

Para calcular o coeficiente de difusão do hidrogênio no ferro foi necessário, inicialmente, avaliar o coeficiente angular das curvas presentes no Gráfico 1. Isto foi feito pelo ajuste linear de cada uma das curvas. Para a temperatura de 300K, o ajuste foi feito para o intervalo de tempo entre 800 e 2000 ps. Para as demais temperaturas, o ajuste levou em consideração todos os 2000 ps de simulação.

A tabela 3 apresenta os valores dos coeficientes de difusão do hidrogênio para cada uma das temperaturas estudadas, calculados pela Equação 5, onde $d = 1$ para a difusão unidimensional (direções x , y e z) e 3 para difusão tridimensional (r).

Tabela 3: Coeficientes de difusão do hidrogênio (10^{-4} cm²/s) no ferro CCC monocristalino para cada uma das direções e o coeficiente de difusão total (D_r) nas temperaturas de 300, 400, 500 e 800K.

Temperatura (K)	D_x	D_y	D_z	D_r
300	0,178	0,159	0,234	0,190
400	0,915	1,068	0,992	0,992
500	1,186	1,164	1,370	1,240
800	2,203	1,709	1,694	1,868

O Gráfico 5 mostra a dependência do coeficiente de difusão com a temperatura.

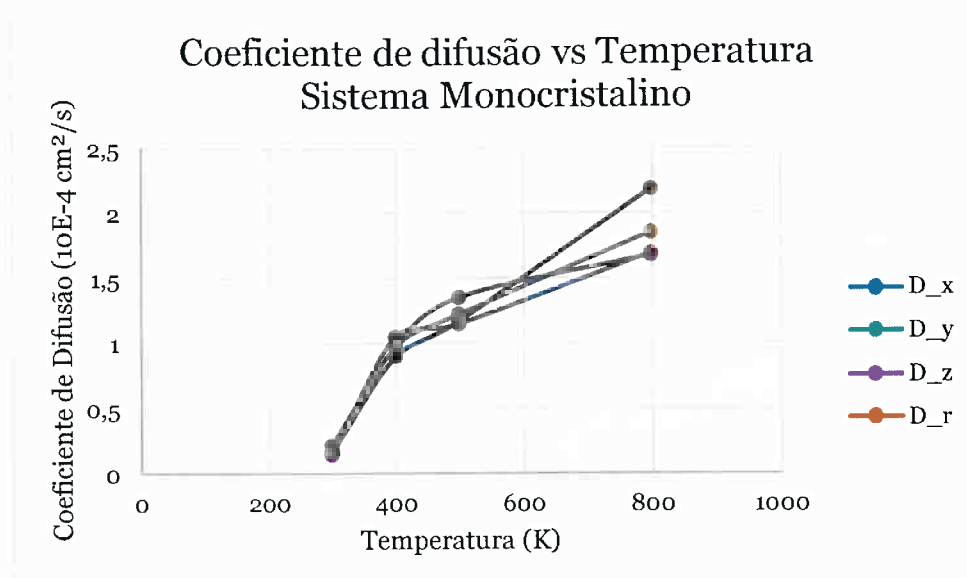


Gráfico 5: Coeficientes de difusão do hidrogênio ($10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$) em função da temperatura (K) nas direções x, y e z e o coeficiente de difusão total (D_r).

Como é possível observar no Gráfico 5, a difusão do hidrogênio no sistema monocristalino é isotrópica, ou seja, não se observou uma anisotropia importante na difusão do hidrogênio para as diferentes direções cristalográficas. As flutuações observadas no coeficiente de difusão para as diferentes direções em uma mesma temperatura são devidas, provavelmente, ao tamanho reduzido da amostragem e ao tempo relativamente curto de simulação.

A análise das curvas de DSQ para a temperatura de 300K (Gráfico 1) mostra uma inflexão na curva, com mudança no coeficiente angular. Para baixas temperaturas, a interação dos átomos de hidrogênio entre si pode influenciar o processo difusivo, como se os próprios átomos de hidrogênio se tornassem sítios de aprisionamento. No momento em que a temperatura aumenta, esta interação entre os átomos de hidrogênio perde a relevância pois o sistema possui energia térmica suficiente para romper essas interações.

4.2 Sistema com grãos equiaxiais

O gráfico abaixo contém os valores de DSQ em função do tempo para o sistema policristalino com grãos equiaxiais. O comportamento apresentado é praticamente linear para todas as temperaturas.

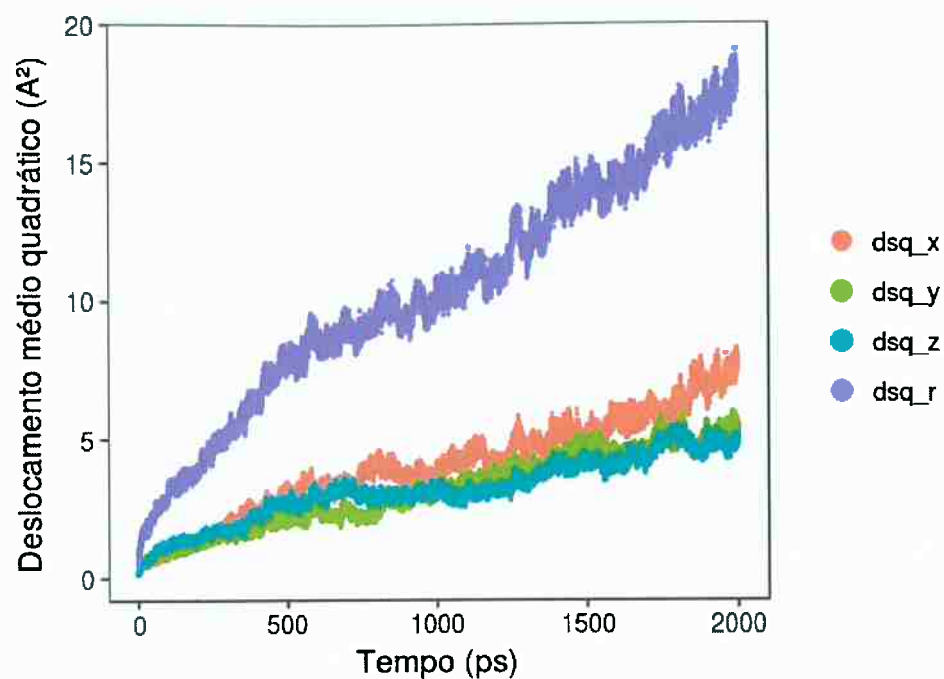


Gráfico 6: Deslocamento médio quadrático ($\text{\AA}^2$) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 300K nas direções x, y e z e o DSQ total (dsq_r). Sistema com grãos equiaxiais.

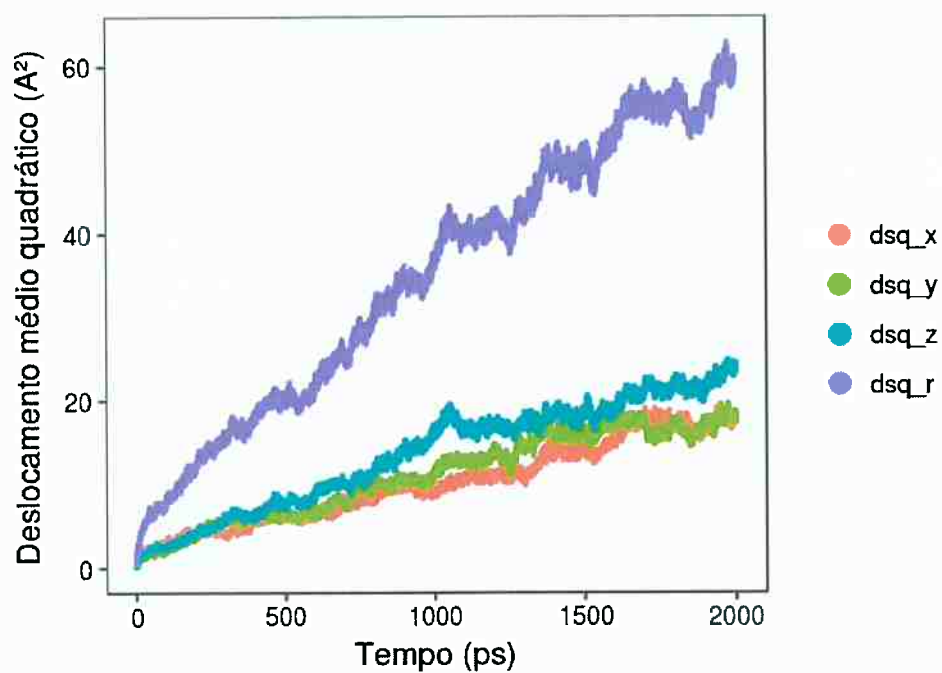


Gráfico 7: Deslocamento médio quadrático ($\text{\AA}^2$) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 400K nas direções x, y e z e o DSQ total (dsq_r). Sistema com grãos equiaxiais.

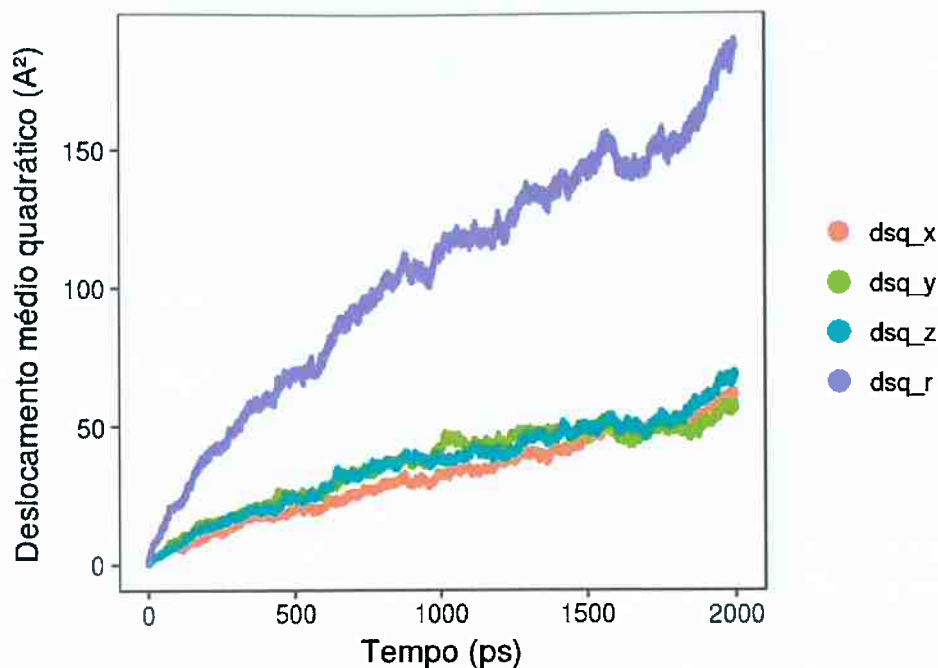


Gráfico 8: Deslocamento médio quadrático ($\text{\AA}^2$) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 500K nas direções x, y e z e o DSQ total (dsq_r). Sistema com grãos equiaxiais.

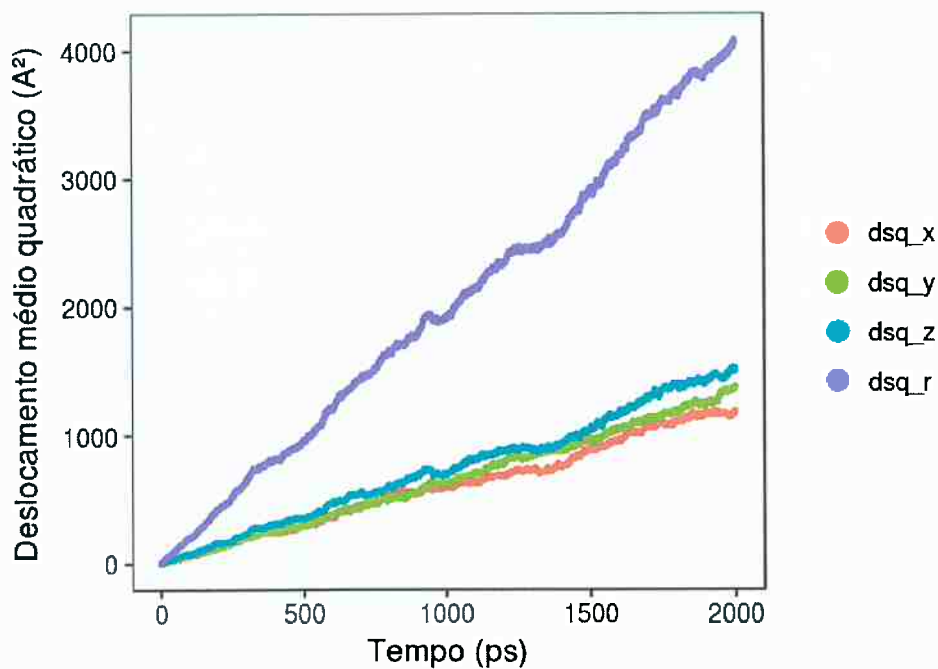


Gráfico 9: Deslocamento médio quadrático ($\text{\AA}^2$) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 800K nas direções x, y e z e o DSQ total (dsq_r). Sistema com grãos equiaxiais.

A avaliação dos coeficientes angulares foi similar à realizada para o sistema monocristalino, com exceção de que, neste caso, os ajustes lineares foram feitos considerando todo o tempo de simulação para todas as temperaturas.

A tabela 4 apresenta os valores dos coeficientes de difusão do hidrogênio ($10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$) para cada uma das temperaturas estudadas.

Tabela 4: Coeficientes de difusão do hidrogênio ($10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$) no ferro CCC policristalino com grãos equiaxiais para cada uma das direções e o coeficiente de difusão total (D_r) nas temperaturas de 300, 400, 500 e 800K.

Temperatura (K)	D_x	D_y	D_z	D_r
300	0,001	0,001	0,001	0,001
400	0,004	0,004	0,005	0,005
500	0,013	0,012	0,013	0,013
800	0,294	0,332	0,366	0,330

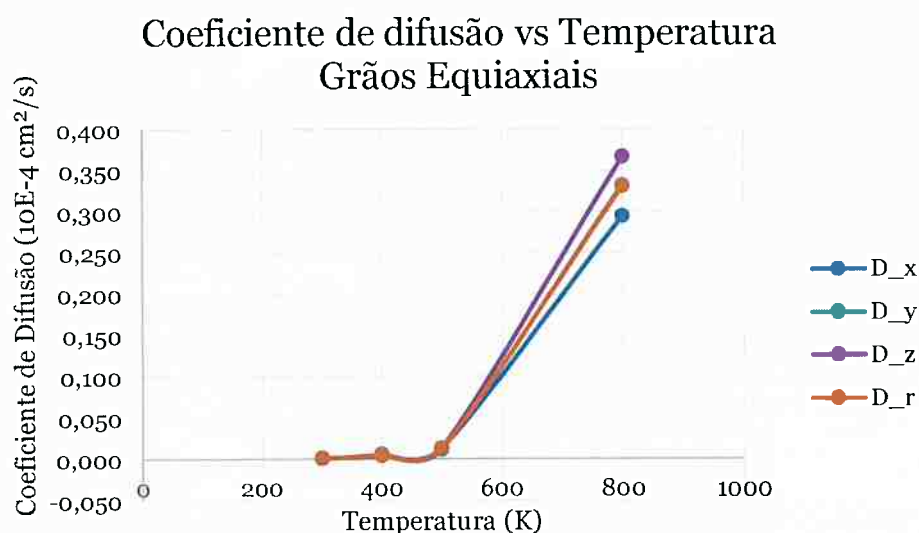


Gráfico 10: Coeficientes de difusão do hidrogênio ($10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$) em função da temperatura (K) nas direções x, y e z e o coeficiente de difusão total (D_r).

Assim como no sistema monocristalino, a difusão permanece isotrópica. Os valores dos coeficientes de difusão para todas as temperaturas são inferiores aos do sistema monocristalino, o que indica que os contornos de grão, de fato, são capazes de retardar a difusão do H no ferro.

4.3 Sistema policristalino com grãos alongados

Os gráficos abaixo apresentam os valores de DSQ em função do tempo para o sistema com grãos alongados na direção z.

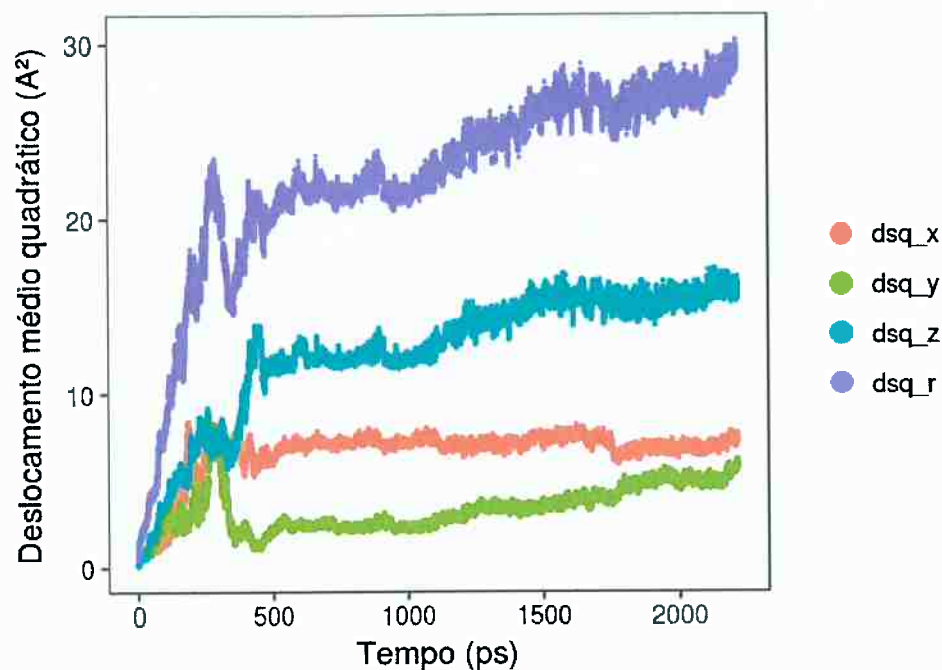


Gráfico 11: Deslocamento médio quadrático ($\text{\AA}^2$) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 300K. Sistema com grãos alongados.

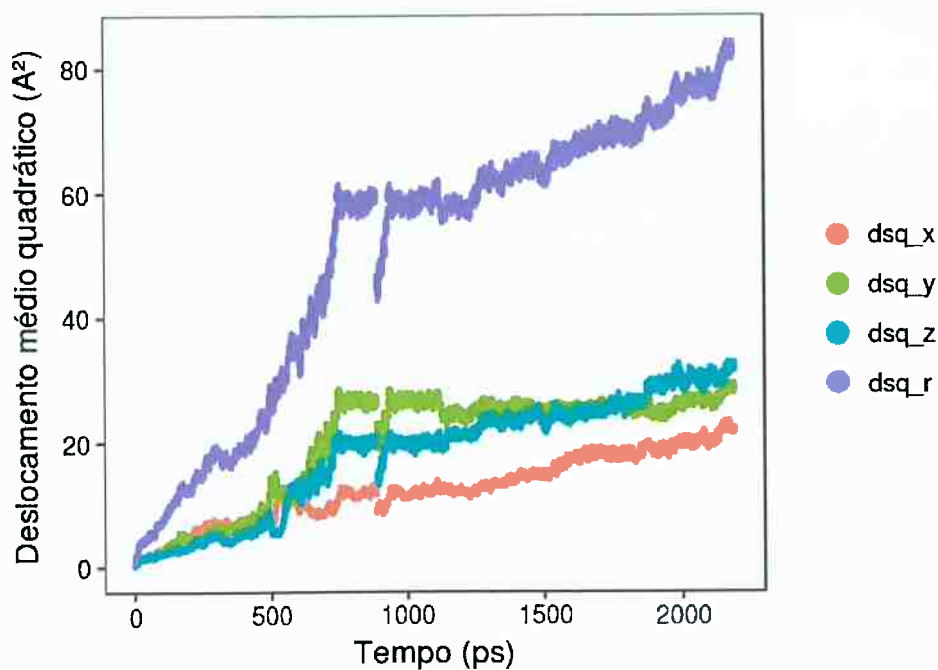


Gráfico 12: Deslocamento médio quadrático ($\text{\AA}^2$) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 400K. Sistema com grãos alongados.

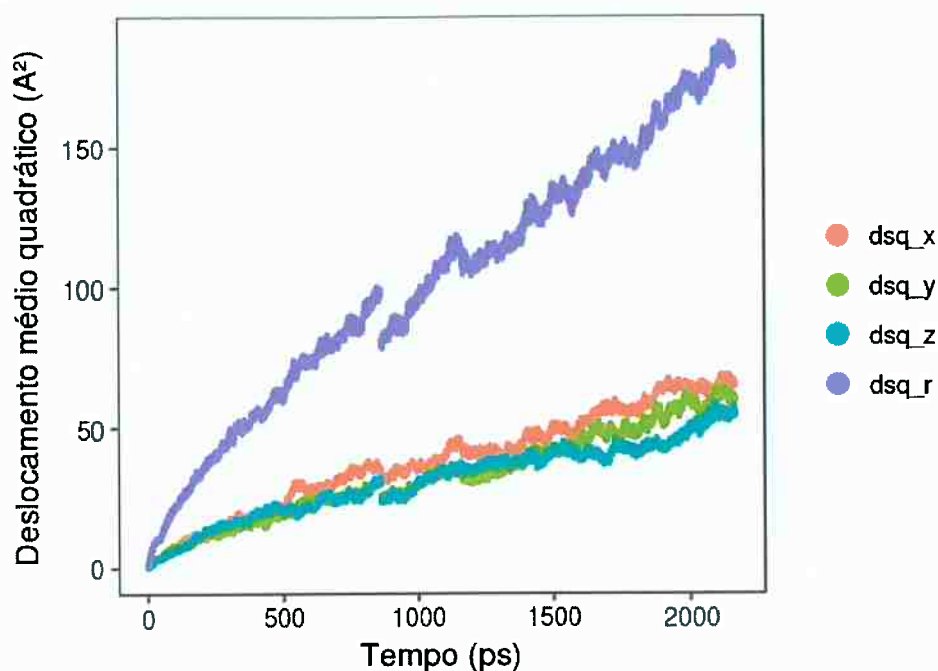


Gráfico 13: Deslocamento médio quadrático ($\text{\AA}^2$) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 500K. Sistema com grãos alongados.

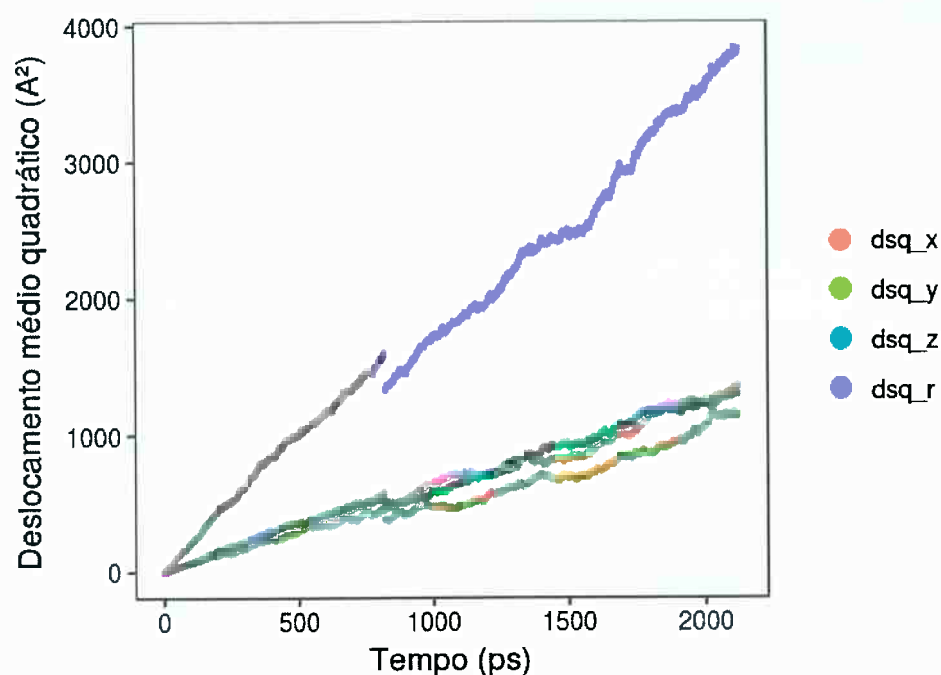


Gráfico 14: Deslocamento médio quadrático ($\text{\AA}^2$) para os átomos de hidrogênio em função do tempo (ps) para a temperatura de 800K. Sistema com grãos alongados.

Observa-se que, neste sistema, ocorre uma diferença mais acentuada entre os valores do DSQ para as diferentes direções nas temperaturas de 300 e 400K, o que pode ser resultado do tamanho dos grãos serem diferentes em relação as direções.

É possível que em um primeiro momento, até aproximadamente 250 ps para a temperatura de 300K e 700 ps para a de 400K, a difusão ocorra no interior do grão, onde não existem defeitos. Como o grão é alongado na direção z, o hidrogênio chega mais rápido aos contornos de grão nas direções x e y do que na direção z. É necessário considerar que os átomos de hidrogênio passam através de menos contornos de grão na direção z do que nas x e y.

Além disso, assim como no caso do sistema monocristalino para a temperatura de 300K, o sistema policristalino a 300 e 400K (Gráfico 11 e 12) apresenta inflexão nas curvas de DSQ, com mudança no coeficiente angular. Isto pode indicar que existe mais de um processo difusivo atuando no sistema, que pode estar relacionado a interação dos átomos de hidrogênio entre si ou da interação destes com os contornos de grão. Para as temperaturas mais altas, ambas interações perdem relevância pois o sistema possui energia termal suficiente para que a difusão ocorra de forma, aproximadamente, linear.

O cálculo dos coeficientes difusão foi feito de forma análoga ao dos outros dois sistemas, com exceção de que o ajuste linear foi feito para tempos maiores que 1000 ps para todas as temperaturas.

Tabela 5: Coeficientes de difusão do hidrogênio (10^{-4} cm²/s) no ferro CCC policristalino com grãos alongados para cada uma das direções e o coeficiente de difusão total (D_r) nas temperaturas de 300, 400, 500 e 800K.

Temperatura (K)	D_x	D_y	D_z	D_r
300	0,0001	0,0012	0,0013	0,0008
400	0,0045	0,0004	0,0049	0,0033
500	0,0140	0,0142	0,0084	0,0122
800	0,3204	0,3091	0,3334	0,3210

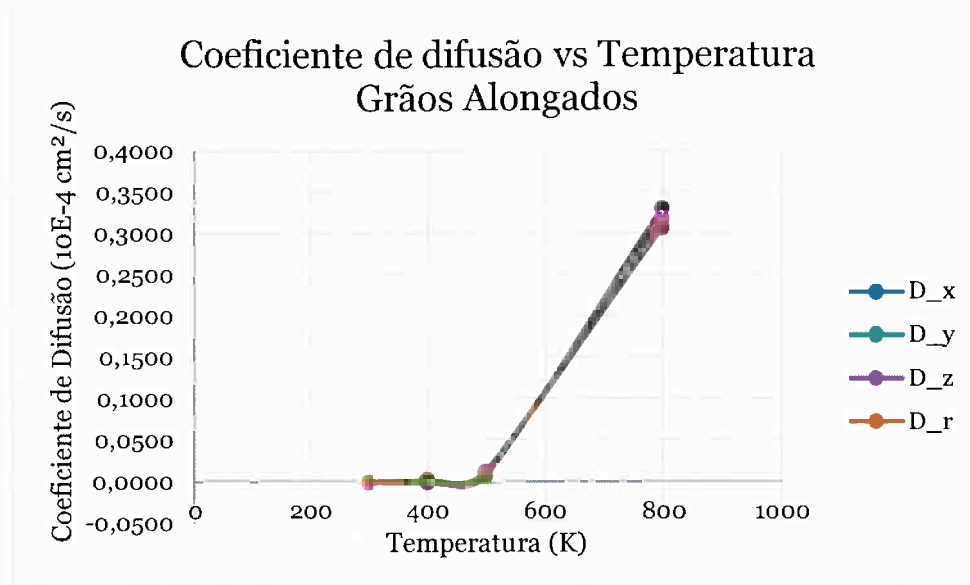


Gráfico 15: Coeficientes de difusão do hidrogênio ($10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$) em função da temperatura (K) nas direções x, y e z e o coeficiente de difusão total (D_r).

Apesar dos diferentes valores do deslocamento médio quadrático entre as direções para as temperaturas de 300 e 400K, os valores dos coeficientes de difusão foram similares em todas as direções para as temperaturas estudadas.

4.4 Comparação entre o coeficiente de difusão total para os três sistemas

A Tabela 6 apresenta os valores dos coeficientes de difusão para os três sistemas estudados. Observa-se que o coeficiente possui valores similares para os sistemas policristalino e que estes são inferiores aos valores dos coeficientes do sistema monocristalino, para todas as temperaturas. Para o sistema monocristalino, mesmo em baixas temperaturas o coeficiente de difusão é alto.

Tabela 6: Coeficientes de difusão ($10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$) do hidrogênio em ferro CCC para os sistemas monocristalino, policristalino com grãos equiaxiais e policristalino com grãos alongados nas temperaturas de 300, 400, 500 e 800K.

Temperatura (K)	Monocristali no	PolicristalinoGrãosEqu iaxiais	PolicristalinoGrãosAlon gados
300	0,190	0,001	0,001
400	0,992	0,005	0,003
500	1,240	0,013	0,012
800	1,868	0,330	0,321

A diferença entre os valores dos coeficientes de difusão entre o sistema monocristalino e os policristalinos mostra que a presença de contornos de grão retarda o processo difusivo do H no ferro.

Os valores dos coeficientes de difusão calculados neste estudo para os sistemas policristalinos diferem em 2 ou 3 ordens de grandeza dos resultados obtidos experimentalmente por Viviam (Tabela 2). Deve-se considerar que os aços estudados em (1) apresentam outros tipos de defeitos e não apenas contornos de grãos e desta forma espera-se que o coeficiente de difusão destes (10^{-7}) seja inferior ao de um sistema que contenha como defeitos apenas os contornos de grão (de ordem 10^{-5}).

Os contornos de grão presentes nos sistemas policristalinos possibilitam a existência de mais de um tipo de processo difusional. Assim como no sistema monocristalino, ocorre a difusão dos átomos de hidrogênio no interior do volume do grão. Entretanto, a presença dos contornos de grão possibilita que a difusão ocorra também através dos contornos de grão (de um grão para outro) e ao longo dos contornos.

Desta forma, para os sistemas policristalinos, o coeficiente de difusão calculado para cada temperatura foi o efetivo, pois engloba diferentes processos difusionais.

4.5 Cálculo da energia de ativação para difusão

A relação entre o coeficiente de difusão e a temperatura segue a lei de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

onde R é a constante universal dos gases, T a temperatura, D_0 o coeficiente de difusão máximo (à temperatura infinita), D o coeficiente de difusão na temperatura T e Q a energia de ativação necessária para a difusão do hidrogênio.

Com aplicação do log na equação de Arrhenius e os dados dos coeficientes de difusão total para os sistemas (Tabela 6), calculou-se Q a partir da equação linearizada (Gráfico16). Os valores de Q calculados encontram-se na Tabela 7.

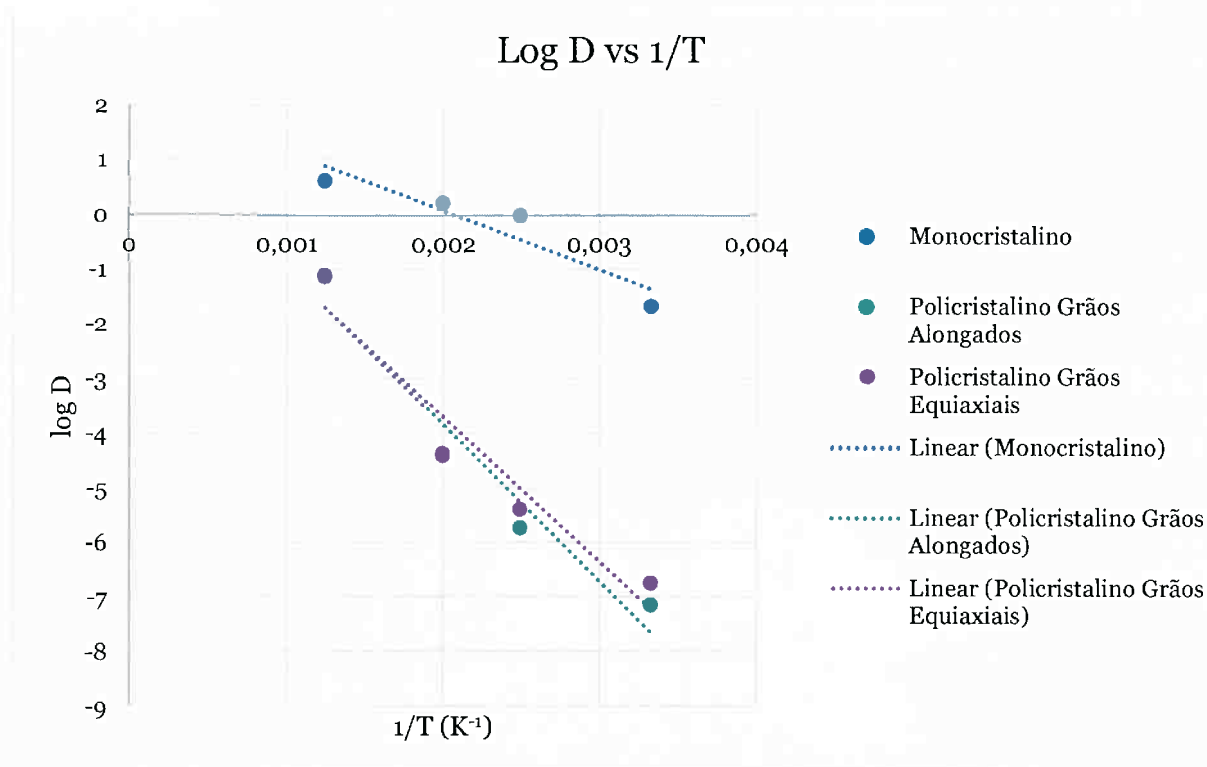


Gráfico 16: Linearização da relação de Arrhenius aplicada ao coeficiente de difusão para obtenção da energia de ativação para difusão do hidrogênio no ferro para os sistemas monocristalino, policristalino com grãos equiaxiais e policristalino com grãos alongados.

Tabela 7: Valores da energia de ativação para o processo difusivo nos sistemas estudados em eV/átomo.

	Monocristalino	Policristalino Grãos Equiaxiais	Policristalino Grãos Alongados
Q (eV/átomo)	0,092	0,246	0,228
Q (kJ/mol)	8,9	23,7	22,0

Para o sistema monocristalino, o valor da energia de ativação da difusão do hidrogênio em ferro ccc é de, aproximadamente, 0,092eV. Este valor está de acordo com o resultado obtido por D. E. Jiang e E. A. Carter (13) por meio de cálculos de primeiros princípios, onde a barreira de energia para a difusão do hidrogênio em estrutura ccc de ferro perfeita foi de 0. 088 eV.

Os valores da energia de ativação para os sistemas policristalinos, 23,7 kJ/mol e 22,0 kJ/mol para os sistemas com grãos equiaxiais e alongados, respectivamente, são próximos ao valor de 17,2 kJ/mol para a evolução do hidrogênio em contorno de grão em ferro puro, obtido por Choo e Lee (20) por métodos de análise térmica.

Para o sistema monocristalino, Q representa a energia de ativação para difusão do hidrogênio e é, basicamente, a barreira de energia potencial que separa dois sítios tetraédricos adjacentes.

Para os sistemas policristalinos com grãos equiaxiais ou alongados, Q representa a energia de ativação aparente do processo de difusão do hidrogênio, pois é possível que existam diferentes tipos de difusão acontecendo, como a difusão do hidrogênio dentro do grão, nos contornos de grão ou através dos grãos.

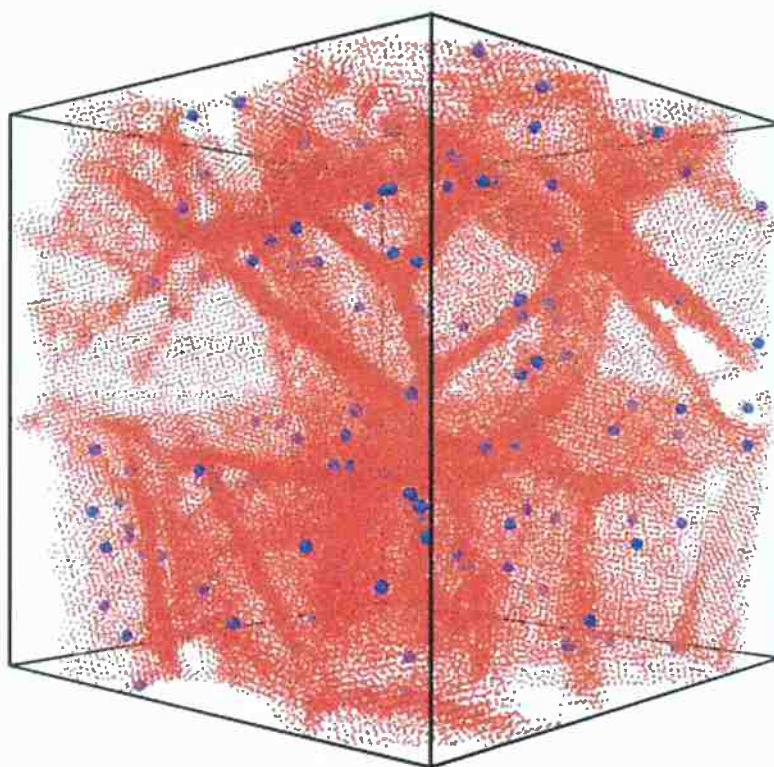


Figura 8: Posicionamento dos átomos de hidrogênio (esferas azuis) na amostra de FeCC com grãos alongados na direção z . As esferas vermelhas representam os átomos de ferro nos contornos de grão.

Os átomos de hidrogênio passam grande parte do tempo na região dos contornos de grão, sendo que parte deles são capturados pelos contornos e parte se encontram livres. A importância da interação do hidrogênio com os contornos de grão é evidenciada pelo aumento da energia aparente de ativação (Tabela 7).

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Para todos os sistemas estudados, a difusão do hidrogênio se mostrou isotrópica já que não foram observadas diferenças significativas no coeficiente de difusão do hidrogênio para as direções x, y e z.

A presença dos contornos de grão de fato retarda o processo difusivo do hidrogênio. O valor do coeficiente de difusão deste para o sistema monocristalino perfeito foi superior aos dos sistemas policristalinos, os quais apresentaram coeficientes semelhantes entre si. (Tabela 6)

A importância da interação do hidrogênio com os contornos de grão é evidenciada pelo aumento da energia aparente de ativação do processo difusivo para os sistemas policristalinos em relação ao sistema monocristalino. (Tabela 7)

Tem-se como perspectivas para trabalhos futuros: (i) investigar a interação do hidrogênio atômico com a interface ferrita/austenita; (ii) verificar a influência da concentração de hidrogênio nos resultados; e (iii) analisar se o contorno de grão age apenas como uma barreira para difusão ou se pode servir como canal para movimentação do hidrogênio.

6. REFERÊNCIAS

1. **Pereira, Viviam S.M.** *Efeito de características microestruturais na difusividade e no teor de hidrogênio em dois aços para tubos API X65*. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo. São Paulo : s.n., 2016.
2. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.** *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2016*. Rio de Janeiro : APN, 2016.
3. *Influence of chemical composition and microestuture of API linepipe steel on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking.* **Carneiro, R. A., Ratnapuli, R. C. e Lins, V. F.C.** 2003, Material Science and Engineering A, pp. 104-110.
4. **Frenkel, Daan e Smit, Berend.** *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. s.l. : Academic press, 2001.
5. *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics.* **Plimpton, S. 1,** 1995, J Comp Phys, Vol. 117, pp. 1-19.
6. **Sandia National Laboratory.** LAMMPS user's manual. [Online] 23 de Out de 2017. [Citado em: 17 de Jan de 2017.] http://lammps.sandia.gov/doc/pair_eam.html.
7. **Raabe, Dierk.** *Computational Material Science: The Simulation of Materials Microstructures and Properties*. s.l. : Wiley-VCH, 1998.
8. *Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals.* **Daw, Murray S e Baskes, Michael I.** 12, 1984, Physical Review B, Vol. 29, p. 6443.
9. *A simple empirical N-body potential for transition metals.* **Finnis, M. W. e Sinclair, J. E.** 1, 1984, Philosophical Magazine A, Vol. 50, pp. 45-55.
10. *Sulfide stress cracking resistance of APIX100.* **Al-Mansour M., Alfantazi A.M., El-boujdaini M.** 2009, Materials and Design, Vol. 30, pp. 4088-4094.
11. *Hydrogen solubility and diffusivity in defective and amorphous metals.* **Kirchheim, Reiner.** 4, 1988, Progress in Materials Science, Vol. 32, pp. 261-325.
12. *Determination of trapping parameters and the chemical diffusion coefficient from hydrogen permeation experiments.* **Svoboda, J., et al.** 2014, Corrosion Science, Vol. 82, pp. 93-100.
13. *Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles.* **Jiang, D. E. e Carter, E. A.** 2004, Physical Review B, Vol. 70, pp. 064102, 1-9.

14. **ASTM International.** *G148-97: Standard practice for evaluation of hydrogen uptake, permeation, and transport in metals by an electrochemical technique.* Estados Unidos : s.n., 2003.
15. *Hydrogen in metals.* **ORIANI, R. A.** s.l. : Proceedings, 1967. Symposium on fundamental aspects of Stress Corrosion Cracking. pp. 32-50.
16. **Hincapie-Ladino, D.** *Corrosão, permeabilidade e danos provocados por hidrogênio em aços microligados.* São Paulo : Universidade de São Paulo, 2016.
17. The CARTER GROUP. [Online] Princeton, 2018. [Citado em: 28 de Dezembro de 2017.] <https://carter.princeton.edu/research/eam-potentials/>.
18. *Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in α -iron.* **Ackland, G. J., et al.** 27, 2004, J Phys: Condens Mat, Vol. 16, p. S2629.
19. *Interatomic potentials for hydrogen in alpha-iron based on density functional theory.* **Ramasubramaniam, A., Itakura, M. e Carter, E. A.** 2009, Physical Review B, Vol. 79, pp. 174101: 1-13.
20. **CHOO, W. Y. e LEE, Jai Young.** Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron. *Metallurgical Transactions A.* 1982, Vol. 13, 1, pp. 135-140.
21. **Zhigilei, L.** MSE 4270/6270: Introduction to Atomistic Simulations. [Online] University of Virginia. <http://people.virginia.edu/~lz2n/mse627/notes/Diffusion.pdf>.
22. *Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the Open Visualization Tool Modelling Simul.* **Stukowski, A.** 1, 2010, Mater. Sci. Eng, Vol. 18, p. 015012.
23. *Effective Process Design for the Production of HIC-Resistant Linepipe.* **Nieto G, et. al.** 2013, Journal of Materials Engineering and Performance, pp. 2493-2499.

APÊNDICE

Este apêndice contém o input utilizado nas simulações.

----- Inicializacao

print "Comosera que o hidrogenio difunde no fe-alfa?"

dimension 3

units metal

boundary p p p

atom_style atomic

variable tempequal 400 simulacao # Temperatura da simulacao, em K,
em K

variable nthermo equal 100

variable ndump equal 100000

variable nrestart equal 1000000

variable dtequal 0.001 # Aqui o delta t (passo de tempo) em # Aqui eh o
delta t (passo de tempo) em psps

variable tequilequal # Numero de passos de # Numero de passos de
equilibracao equilibracao

variable trunequal # Numero de passos de # Numero de passos de
producao producao

variable inputfile string "input"

variable restart equal 0

variable restartfile string "restart.1000000" # Caso o tempo alocado acabe antes do
fim da simulacao

----- Definindo o sistema

If "\${restart} == 0" then "read_datacoord.read_data" &

"create_atoms 2 random 180 4654842 NULL" &

else "read_restart \${restartfile}"

pair_style eam/fs # Modelo de potencial utilizado

pair_coeff * * Fe-H.fs Fe H

group h type 2

----- Roda a simulacao

timestep \${dt}

thermo 0

if "\${restart} > 0" then "jump \${inputfile} md"

fix boxrelax all box/relax iso 0.0 vmax 0.0001

minimize 1e-20 1e-4 20000 500000

unfix boxrelax

velocity allcreate \${temp} } 17052002# Atribui velocidades iniciais aos atomos

fix nptallnpttemp \${temp} \${temp} 10.0 iso 0.0 0.0 10.0 drag 2.0# Usamos

NPT para equilibrar o sistema

run \${tequil} # Aqui equilibra-se o sistema... lembrem-se disso?

unfix npt

reset_timestep 0

label md

restart\${nrestart} restart.*

fix nvt all nvt temp \${temp} \${temp} 10.0# Simulacao de producao

compute msd h msd

variable xx equal c_msd[1]

variable yy equal c_msd[2]

variable zz equal c_msd[3]

variable e equal etotal

fix print all print \${nthermo} "\${xx} \${yy} \${zz } \${e}" append msd.\${temp}.dat

screen no# Escrevendo as informacoes de interesse

dump coordenadasallcustom \${ndump} coordenadas.*.lammpstrj id type x y z #

Salvando de tempos em tempos 'fotos' do sistema

run \${trun}upto # Aqui a gente efetivamente faz a DM!

undump coordenadas

unfix print

unfix nvt

print "Por hoje ehso, pessoal!"