

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E MATERIAIS
PPGE3M**

FELIPE VANTI GONÇALVES

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REVENIDO NA FRAGILIZAÇÃO POR
HIDROGÊNIO NO AÇO ABNT 10B22-MODIFICADO**

**DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE
EM ENGENHARIA**

**PORTO ALEGRE
2013**

FELIPE VANTI GONÇALVES
Engenheiro Metalúrgico

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REVENIDO NA FRAGILIZAÇÃO POR
HIDROGÊNIO NO AÇO ABNT 10B22-MODIFICADO**

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

PORTO ALEGRE
2013

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e avaliada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Moreira Schroeder

Banca examinadora:

Prof. Dra. Iduvirges Lourdes Muller – Universidade Federal do Rio Grande do sul

Prof. Dra. Eleani Maria da Costa - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Carlos Alexandre dos Santos – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

Dedico a todos lá em casa;

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realizar o meu mestrado.

Á Metalúrgica Manzato Ltda. pela possibilidade de realização deste trabalho, apoio financeiro e infraestrutura oferecida.

Á Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti pela orientação prestada, apoio, conhecimento, dedicação e amizade.

Ao co-orientador Prof. Dr. Roberto Moreira Schroeder pelo conhecimento transmitido durante a elaboração deste trabalho, apoio e amizade.

Á bolsista de iniciação científica e agora engenheira metalurgista do LAPEC Cristiane de Souza Brandolt pela amizade e apoio na realização de todos os ensaios estando sempre à disposição quando precisei.

Ao Engenheiro Márcio Manzato pela confecção dos corpos de prova de tração.

A todos os que colaboraram de alguma forma com a realização desse trabalho

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 AÇOS AO CARBONO E BAIXA LIGA	3
2.1.1 Aços ligados ao Boro aplicados em elementos de fixação.....	4
2.2 CARBONITRETAÇÃO EM ELEMENTOS DE FIXAÇÃO	6
2.3 HIDROGÊNIO EM METAIS	7
2.3.1 Reações de Evolução e Permeação de Hidrogênio.....	8
2.3.2 Mecanismos de Difusão e Aprisionamento de Hidrogênio	10
2.4 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO.....	13
2.4.1 Efeito de Vários Fatores na Fragilização por Hidrogênio	15
2.5 MECANISMOS DE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO.....	18
2.5.1 Teoria da Pressão.....	18
2.5.2 Teoria da Decoção	19
2.5.3 Teoria da Plasticidade Localizada	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 MATERIAIS	20
3.2 CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS	20
3.3 CARREGAMENTO COM HIDROGÊNIO.....	22
3.4 ENSAIOS MECÂNICOS.....	26
3.4.1 Ensaio de Tração	26
3.4.2 Ensaio de torque de fragilização.....	27
3.4.3 Perfis de dureza	28
3.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	29
3.6 FRACTOGRAFIA	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30

4.1 ENSAIO DE TRAÇÃO.....	30
4.1.1 Ensaios de Tração ao Ar nos Corpos de Prova Convencionais.....	30
4.1.2 Ensaio de Tração em Parafusos.....	35
4.1.3 Ensaio de Tração com Carregamento Simultâneo nos Corpos de Prova Convencionais.....	41
4.2 ENSAIO DE TORQUE DE FRAGILIZAÇÃO.....	46
4.3 PERFIS DE DUREZA.....	48
4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	50
4.5 FRACTOGRAFIA.....	52
4.5.1 Fractografia dos Corpos de Prova Convencionais.....	53
4.5.2 Fractografia nos Parafusos.....	56
5 CONCLUSÕES.....	61
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	63
REFERÊNCIAS.....	64
ANEXO A – SUPERFÍCIES DE FRATURA.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Efeito de temperabilidade do boro em função do teor de boro solúvel em aço baixa liga (Adaptado de CASARIN, 1996).....	5
Figura 2 – Camada superficial produzida pelo processo de carbonitreção a uma temperatura de 850 °C, seguida de têmpera, formando uma camada martensítica. (Adaptado de HERRING, 2011).	6
Figura 3 – Interstícios octaédricos dos sistemas: a) cúbico de face centrada b) cúbico de corpo centrado (LANDOLT, 2007).....	10
Figura 4 – Corpo de prova convencionais utilizado nos ensaios de tração (NACE TM 177-90)	20
Figura 5 – Parafusos utilizado nos ensaios fabricados conforme Norma DIN 13.....	21
Figura 6 – Esquema do circuito galvanostático catódico utilizado para realizar o carregamento com hidrogênio	23
Figura 7 – Células eletroquímicas empregadas para : A) Carregamento prévio do corpo de prova durante 4 horas B) Carregamento simultâneo ao ensaio de tração.....	25
Figura 8 – Fluxograma com as etapas de confecção das amostras.....	25
Figura 9 – A) Máquina de ensaio de tração utilizada no trabalho B) corpo de prova em tração	26
Figura 10 – Ensaio de torque de fragilização por hidrogênio dos parafusos.....	28
Figura 11 – Curva Tensão X Deformação para os corpos de prova convencionais revenidos a 300°C.	31
Figura 12 – Curva Tensão X Deformação para os corpos de prova convencionais revenidos a 400°C	32
Figura 13 - Imagens das trincas laterais surgidas durante o ensaio de tração: (A) com foto do corpo de prova indicando o local onde surgiram (B) imagem fotográfica mais aproximada (C) Imagem no MEV. Aumento: 200X (D) Imagem no MEV. Aumento: 850X.....	33
Figura 14 – Curva Tensão X Deformação para os corpos de prova convencionais revenidos a 500°C	34
Figura 15 – Curva Tensão X Deformação para os parafusos revenidos a 300 °C.....	36
Figura 16 – Gráfico do fator de concentração de tensão (K_t) na rosca dos parafusos.....	36
Figura 17 – Imagem do local da fratura na raiz da rosca (vale) ocorrida no ensaio de tração.	37

Figura 18 – Curva Tensão X Deformação para os parafusos revenidos a 400 °C com comportamento próximo aos parafusos revenidos a 300 °C.....	39
Figura 19 – Curva Tensão X Deformação para os parafusos revenidos a 400 °C com comportamento próximo aos parafusos revenidos a 500 °C.....	39
Figura 20 – Curva Tensão X Deformação para os parafusos revenidos a 500 °C.....	40
Figura 21 – Curva Tensão X Deformação para os corpos de prova convencionais SC300T, A300T10i e SM300T10i.....	43
Figura 22 – Curva Tensão X Deformação para os corpos de prova convencionais SC400T, A400T10i e SM400T10i.....	44
Figura 23 – Curva Tensão X Deformação para os corpos de prova convencionais SC500T, A500T10i e SM500T10i.....	45
Figura 24– Imagem dos parafusos tensionados e já rompidos.....	47
Figura 25 – Perfis de Dureza dos corpos de prova convencionais sem carregamento.....	48
Figura 26 – Perfis de Dureza dos parafusos sem carregamento.....	49
Figura 27 – Inclusões apresentadas nas amostras sem carregamento.....	50
Figura 28 – Microestruturas da superfície das amostras sem carregamento. Ataque: Nital 2%	51
Figura 29 – Microestruturas do núcleo das amostras sem carregamento. Ataque: Nital 2% ..	52
Figura 30 – Morfologia das fraturas na superfície (camada carbonitretada) dos corpos de prova convencionais revenidos a 300 °C.....	53
Figura 31 – Morfologia das fraturas na superfície (camada carbonitretada) dos corpos de prova convencionais revenidos a 400 °C (acima) e 500 °C (abaixo).....	54
Figura 32 – Morfologia das fraturas no núcleo dos corpos de prova convencionais revenidos a: 300 °C (acima), 400 °C (centro) e 500 °C (abaixo).....	55
Figura 33– Morfologia das fraturas na superfície (camada carbonitretada) dos parafusos revenidos a 300 °C.....	56
Figura 34 – Morfologia das fraturas na superfície (camada carbonitretada) dos parafusos revenidos a 400 °C e 500 °C em diferentes condições.....	57
Figura 35 – Morfologia das fraturas no núcleo dos parafusos revenidos em diferentes condições de revenimento, carregamento com hidrogênio e comportamento mecânico.....	58
Figura 36 – Morfologia das fraturas no núcleo dos parafusos revenidos em diferentes condições fraturados após o ensaio de torque de fragilização.....	59

Figura 37– Morfologia das fraturas na superfície (camada carbonitretada) dos corpos de prova convencionais revenidos e carregados com hidrogênio em diferentes condições.....	69
Figura 38 – Morfologia das fraturas do núcleo dos corpos de prova convencionais revenidos e carregados com hidrogênio em diferentes condições.....	70
Figura 39 – Morfologia das fraturas na superfície (camada carbonitretada) dos parafusos revenidos em e carregados com hidrogênio em diferentes condições.....	71
Figura 40 – Morfologia das fraturas do núcleo dos parafusos revenidos e carregados com hidrogênio em diferentes condições.	72
Figura 41 – Morfologia das fraturas da superfície (camada carbonitretada) dos parafusos revenidos em diferentes condições fraturados após o ensaio de torque de fragilização.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Designação SAE/AISI para os principais aços baixa liga. (Adaptada de Bramfitt, 2002).....	4
Tabela 2 – Tipos de armadilhas existentes em materiais ferrosos.....	13
Tabela 3 – Composição química média dos corpos de prova convencionais e dos parafusos (% em massa)	20
Tabela 4 – Parâmetros utilizados no processo de carbonitreção das amostras.....	21
Tabela 5 – Descrição das amostras.....	24
Tabela 6 – Torque utilizado no ensaio de fragilização por hidrogênio em parafusos (SAE J1237)	27
Tabela 7 – Valores das propriedades mecânicas dos corpos de prova convencionais obtidos nas curvas tensão X deformação e fração em relação à condição inicial de cada revenido.	35
Tabela 8 –Valores das propriedades mecânicas dos parafusos obtidos nas curvas tensão X deformação e fração em relação à condição inicial de cada revenido.....	41
Tabela 9 – Valores das propriedades mecânicas dos corpos de prova convencionais com carregamento simultâneo obtidos nas curvas tensão X deformação e fração em relação à condição inicial de cada revenido.....	46
Tabela 10 – Resultados das amostras carregadas com 10 mA/cm ² por 4 horas e expostas ao ensaio de torque de fragilização conforme Norma SAE J1237.....	46
Tabela 11 – Resultados ensaios de torque de fragilização dos parafusos com diferentes carregamentos na temperatura de revenido de 300 °C.	47
Tabela 12 – Valores dos perfis de dureza obtidos nas amostras sem carregamento	48
Tabela 13 – Valores dos perfis de dureza obtidos nos parafusos sem carregamento.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AISI - American Iron and Steel Institute
- ASTM – American Society for Testing and Materials
- C_0 – Concentração Subsuperficial
- CCC – Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado
- Ce – Contra eletrodo
- CFC – Estrutura Cristalina Cúbica de Face centrada
- D – Coeficiente de difusão
- D_{ap} – Coeficiente de difusão aparente
- D_i – Coeficiente de difusão intersticial
- DIN - Deutsches Institut für Normung
- E_a – Energia de ativação
- eV – Unidade elétron-volt
- H^+ - íon positivo de hidrogênio
- H_2SO_4 – Ácido Sulfúrico
- Habs – Hidrogênio absorvido
- Hads - Hidrogênio adsorvido
- HC – Estrutura Cristalina Hexagonal Compacta
- HSLA - High Strength Low Alloy
- HV0,3 – Dureza Vickers utilizando carga de 300 gramas
- Kg – Kilo
- KJ/mol – KiloJoule por mol
- kV – Kilovolt
- m^2/s – Unidade de medida metro quadrado por segundo
- M4 – Rosca métrica com 4 mm de diâmetro

mA/cm² – Miliampere por centímetro quadrado

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

MJ/m³ - MegaJoule por metro cúbico

ml/L – Mililitros por Litro

mm – Unidade de medida milímetro

mm/min – milímetros por minuto

Mpa – Megapascal

N – Unidade de Normalidade

NACE - National Association of Corrosion Engineers

Nm – Unidade de torque Newton metro

Re – Eletrodo de referência

SAE – Society of Automotive Engineers

T – Temperatura

We – Eletrodo de trabalho

K_t – Fator de concentração de tensão

κ – Constante de Boltzmann

% - Unidade de porcentagem

°C – Unidade de Temperatura graus Celsius

μm – Unidade de medida micrometro

RESUMO

A fragilização por hidrogênio é uma potencial causa de falha em diversos componentes industriais. Este tipo de fragilização ocorre principalmente em aços ao carbono e também em aços inoxidáveis martensíticos, que apresentam alta resistência mecânica. Neste trabalho, avaliou-se a influência das temperaturas de revenimento de 300 °C, 400 °C e 500 °C na fragilização por hidrogênio do aço ABNT 10B22-Modificado, após o processo de carbonitreção, o qual é muito utilizado na fabricação de parafusos e fixadores. Foram confeccionados corpos de prova convencionais segundo a Norma NACE TM 177-90 e também foram usados parafusos M4 X50 fabricados conforme a Norma DIN 13 para realização dos ensaios. As amostras foram submetidas a três níveis de introdução forçada de hidrogênio ($10\text{mA}/\text{cm}^2$, $20\text{mA}/\text{cm}^2$ e $30\text{mA}/\text{cm}^2$) por controle galvanostático, para as diferentes temperaturas de revenimento. Para efeito comparativo, para cada temperatura de revenido foram produzidas amostras isentas de hidrogênio, caracterizando a condição inicial do material. Todas as amostras foram submetidas ao ensaio de tração com baixa taxa de deformação. Os corpos de prova convencionais foram também ensaiados em tração com carregamento simultâneo de hidrogênio, enquanto os parafusos foram submetidos ao ensaio de torque de fragilização com carregamento prévio. Foram caracterizados os micromecanismos de fratura em todas as condições das amostras confeccionadas. Os resultados obtidos evidenciaram que para menores temperaturas de revenimento as amostras carregadas com hidrogênio apresentaram uma maior perda das propriedades mecânicas como resistência à tração, tenacidade e alongamento quando comparadas a condição inicial, sendo que a geometria do parafuso foi mais propensa aos efeitos deletérios do hidrogênio que os corpos de prova convencionais. O micromecanismo de fratura na camada carbonitretada foi predominantemente intergranular nas amostras carregadas com hidrogênio e o núcleo apresentou coalescimento de microcavidades na maioria dos casos, com microcavidades rasas nas amostras carregadas com hidrogênio.

Palavras-chave: Fragilização por Hidrogênio. Aço ABNT 10B22-Modificado. Carbonitreção. Temperatura de revenimento.

ABSTRACT

Hydrogen embrittlement is a potential cause of failure in various industrial components. This type of embrittlement occurs mainly in carbon steels and in martensitic stainless steels, which have high mechanical strength. In this study, it was evaluated the influence of the tempering temperatures of 300 °C, 400 °C and 500 °C on the hydrogen embrittlement effect, for the ABNT 10B22-modified steel, after the process of carbonitriding, which is widely used in the manufacture of screws and fasteners. The specimens were machined according to the NACE TM 177-90 standard and were also employed as specimens in the tests, screws M4 X50 manufactured according to the DIN 13 standard. The samples were subjected to three levels of hydrogen charge (10mA/cm², 20mA/cm² and 30mA/cm²) by galvanostatic control for the different tempering temperatures. For comparison, each tempering temperature sample was produced free of hydrogen, characterizing the initial condition of the material. All samples were subjected to slow strain rate tensile test. The specimens were also analyzed in conventional tensile tests with simultaneous charging of hydrogen, while the screws were subjected to the embrittlement torque testing with precharged specimens. Micromechanisms of fracture were characterized in all conditions for each of the samples. The results showed that lower tempering temperatures caused greater losses of mechanical properties such as tensile strength, elongation and toughness for the hydrogen charged samples when compared to the initial condition, and the geometry of the screw was more prone to the deleterious effects of hydrogen than conventional standardized specimens. The case fracture micromechanism was predominantly intergranular in samples charged with hydrogen and the core showed coalescence of microcavities micromechanism, in most cases, with shallow microvoids in the samples charged with hydrogen.

Keywords: Hydrogen embrittlement. Steel ABNT 10B22-Modified. Carbonitriding. Tempering temperature.

1 INTRODUÇÃO

Os elementos de fixação sempre foram uma parte muito importante para a indústria mecânica, automobilística, moveleira, eletrodomésticos, construção civil entre outros, encontrando diversas aplicações desde a ligação entre duas partes até sua utilização como multiplicador de esforços ou como item de segurança. Geralmente, não somam grande valor agregado, mas quando não cumprem seu objetivo podem acarretar sérios problemas. São fabricados com uma infinidade de materiais, entre eles uma grande variedade de aços que talvez, sejam os mais comuns.

Dentre os aços utilizados na fabricação de elementos de fixação, o ABNT 10B22-Modificado tem grande aplicação, substituindo aços de médio carbono ou os convencionais baixa liga, como o SAE 5135. Sua composição química contendo boro e um teor considerável de manganês atribui a essa liga boa temperabilidade e uma excelente resposta a processos termoquímicos como cementação e carbonitreção, combinando dessa forma as propriedades de dureza e resistência ao desgaste, com tenacidade e ductilidade.

Porém, quando essa liga é submetida a diferentes processos como, por exemplo: decapagem, galvanização, corrosão eletroquímica e proteção catódica, pode sofrer introdução de hidrogênio, ficando com isso susceptível à fragilização por hidrogênio (MODIANO, 2005).

A fragilização por hidrogênio é um tipo de falha causada pela ação do hidrogênio em combinação com tensões residuais presentes e/ou aplicadas, o que leva a uma redução na plasticidade e tenacidade do aço, podendo dessa forma originar trincas nos componentes industriais. A formação dessas trincas pode ser descrita em três etapas: na primeira etapa, o hidrogênio é introduzido no metal, via carregamento eletroquímico, por meio de absorção de gases, ou também pode ser introduzido na rede cristalina durante o processo de fabricação. Na segunda etapa, o hidrogênio atômico que passa através do metal por difusão, aumenta sua concentração nos arredores da região tensionada da ponta da trinca, devido a gradientes de potencial químico. Na ausência de uma trinca o hidrogênio atômico pode ser transportado para um local de nucleação de trinca. Na última etapa, a concentração de hidrogênio combinada com tensões presentes leva a falha prematura do material na zona de fragilização (ĆWIEC, 2010).

Uma das características da aplicação de alguns elementos de fixação é a tensão permanente em serviço. Como muitos destes componentes em seu processo de fabricação sofrem exposição a meios ricos em hidrogênio, como por exemplo, decapagem e

galvanização, inúmeros problemas relacionados à fragilização por hidrogênio podem ocorrer. Segundo Greenslade (2001), para que ocorra fragilização por hidrogênio em parafusos, estes devem ter uma dureza de núcleo mínima, o componente deve entrar em contato com meio ácido em algum ponto do processo de fabricação e também devem estar tensionados.

Sendo assim, este trabalho tem como objetivos:

- Avaliar a influência da temperatura de revenimento sobre o comportamento mecânico do aço ABNT 10B22-Modificado após o processo de carbonitreção e carregado com hidrogênio.
- Encontrar dentre as temperaturas de revenimento estudadas (300 °C, 400 °C e 500 °C) a que determina o melhor comportamento mecânico do aço quanto à fragilização por hidrogênio.
- Correlacionar os efeitos deletérios do hidrogênio nos corpos de prova convencionais com os parafusos.
- Verificar a relação entre carregamento prévio com hidrogênio (que pode ser entendido como uma simulação de hidrogênio incorporado devido a processo de fabricação) e carregamento simultâneo com hidrogênio (que pode ser relacionado com hidrogênio incorporado devido a um processo relacionado ao ambiente em que o material trabalha).
- Relacionar os efeitos do revenimento e do carregamento com hidrogênio nos micromecanismos de fratura.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 AÇOS AO CARBONO E BAIXA LIGA

Fundamentalmente, os aços são ligas de ferro e carbono. No entanto, mesmo os aços ao carbono mais simples têm pequenas, mas especificadas quantidades de manganês e silício e também teores inevitáveis de elementos residuais como fósforo e enxofre. Em aços ao carbono e baixa liga o percentual máximo de carbono é de 2% enquanto em aços alta liga este valor fica em torno de 2,5%. A linha divisória entre um aço de baixa e alta liga é em torno de 5% em elementos de liga (DOSSET, 2006).

Quanto à classificação, é impossível determinar um número preciso de composições químicas e demais variações que existem para os aços, mas eles podem ser divididos em cinco grandes grupos:

- Aços ao carbono
- Aços ligados (também referidos como baixa liga)
- Aços Inoxidáveis
- Aços Ferramenta
- Aços Especiais

Os quatro primeiros grupos são bem definidos pelas Normas SAE (Society of Automotive Engineers) e AISI (American Iron and Steel Institute), onde cada classe é subdividida em numerosos grupos, cada qual com a sua devida identificação. O quinto grupo compreende centenas de diferentes composições, onde cada aço é desenvolvido para uma aplicação específica (DOSSET, 2006).

A classificação para os aços baixa liga baseia-se no elemento de liga principal presente. Entre estes elementos, os principais são o carbono, o manganês, o silício, o cromo, o molibdênio e o vanádio. Cada elemento pode agir sozinho ou em combinação com outros elementos para conferir determinada característica ou propriedade ao aço (BRAMFITT, 2002).

Na tabela 1 é apresentada uma nomenclatura genérica para os principais aços baixa liga e também os elementos presentes e que determinam a designação SAE/AISI. Neste sistema, as letras XX ou XXX correspondem a cifras indicadoras dos teores de carbono e os dois primeiros algarismos diferenciam os vários tipos de aços entre si, pela presença ou somente de carbono como principal elemento de liga (além, das impurezas normais como

silício, fósforo e enxofre), ou de outros elementos de liga, como níquel, cromo, etc., além do carbono.

Tabela 1– Designação SAE/AISI para os principais aços baixa liga. (Adaptada de Bramfitt, 2002).

Designação SAE/AISI	Tipo de aço
13XX	Aços - Mn com 1,75% de Mn médio
40XX	Aços - Mo com 0,25% de Mo médio
41XX	Aços - Cr-Mo com 0,5 a 0,95% de Cr e 0,12 a 0,25% de Mo
43XX	Aços - Ni-Cr-Mo com 1,8% médio de Ni, 0,5 a 0,8% de Cr e 0,25 a 0,4% de Mo
44XX	Aços - Mo com 0,4% de Mo médio
46XX	Aços - Ni-Mo com 0,85 a 1,8% de Ni e 0,2 a 0,25% de Mo
47XX	Aços - Ni-Cr-Mo com 1,05% de Ni, 0,45% de Cr e 0,2 a 0,35% de Mo
48XX	Aços - Ni-Mo com 3,5% de Ni médio e 0,25% de Mo médio
50XX	Aços - Cr com 0,28 a 0,5% de Cr
51XX	Aços - Cr com 0,8 a 1% de Cr
50XXX	Aços - Cr com 1,05 a 1,45% de Cr
51XXX	Aços - Cr com 1,03% de Cr médio
61XX	Aços - Cr-V com 0,6 a 0,95% de Cr e 0,13 a 0,15% de V mín.
81XX	Aços - Ni-Cr-Mo com 0,3% de Ni, 0,4% de Cr e 0,12% de Mo
86XX	Aços - Ni-Cr-Mo com 0,55% de Ni, 0,5% de Cr e 0,2% de Mo
87XX	Aços-Ni-Cr-Mo com 0,55% de Ni, 0,5% de Cr e 0,25% de Mo
88XX	Aços-Ni-Cr-Mo com 0,55% de Ni, 0,5% de Cr e 0,35% de Mo
92XX	Aços - Si-Cr com 1,4 a 2% de Si e até 0,7% de Cr
93XX	Aços - Ni-Cr-Mo com 3,25% de Ni, 1,20% de Cr e 0,12% de Mo
94XX	Aços - Ni-Cr-Mo com 0,5% de Ni, 0,4% de Cr e 0,98% de Mo
XXBXX	Aços ao Boro (B indica Boro)
XXLXX	Aços ao Chumbo (L indica Chumbo)

2.1.1 Aços ligados ao Boro aplicados em elementos de fixação

Muitos dos elementos químicos relacionados na tabela 1, entre eles o boro, tem como principal função quando adicionado aos aços de baixa liga, aumentar a temperabilidade. O boro é um elemento de liga intersticial e tem uma solubilidade muito baixa em solução sólida (<0,003%). A temperabilidade do metal é aumentada apenas pela presença de boro no aço e a presença deste elemento químico em quantidades superiores ao limite de solubilidade pode causar a formação de carbonetos de boro sem afetar a temperabilidade do material (TITOVA, 2007).

Segundo Casarin (1996), assim como o manganês, o boro atrasa a transformação da austenita para ferrita e perlita em aços de médio carbono, permitindo a formação de bainita e martensita em taxas de resfriamento menores. Teores excessivos de boro promovem a formação de um constituinte rico em boro no contorno de grão austenítico que os empobrece de átomos de boro, resultando na perda da sua efetividade (figura 1) (CASARIN, 1996).

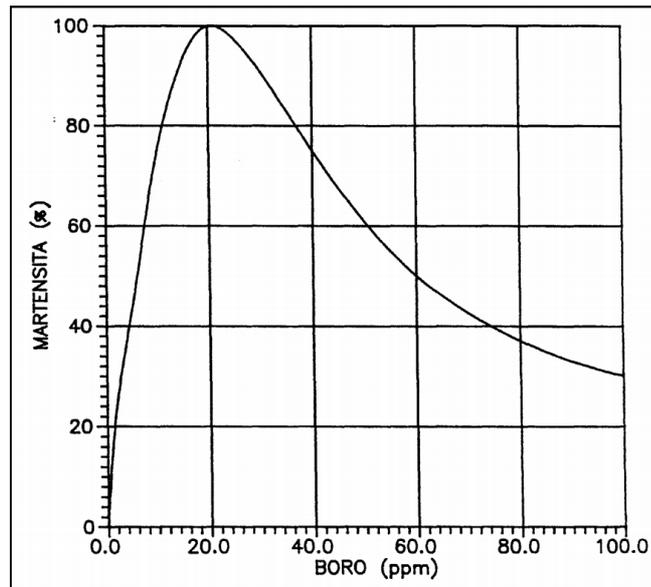


Figura 1 – Efeito de temperabilidade do boro em função do teor de boro solúvel em aço baixa liga (Adaptado de CASARIN, 1996)

Deva (2011) credits o efeito benéfico do aumento da temperabilidade à segregação de boro para os contornos de grão da austenita, o que causa o retardo na transformação da austenita em ferrita, reduzindo a energia dos contornos de grão e facilitando a formação de martensita, além de melhorar a ductilidade, comparativamente a um aço sem boro (DEVA, 2011).

Dentre diversas aplicações dos aços ligados ao boro uma das mais importantes é sua utilização em elementos de fixação, mais especificamente em parafusos de alta resistência. A utilização nestes componentes industriais é devido a excelente resposta que estes tipos de aço têm aos processos de tratamento térmico e termoquímico como têmpera, cementação e carbonitreção.

Um dos aços mais utilizados na fabricação de elementos de fixação é o ABNT 10B22-Modificado (Aços para fixadores, 2010). Sua composição química contendo boro e um teor considerável de manganês atribui a essa liga boa temperabilidade e uma excelente resposta a processos termoquímicos como cementação e carbonitreção, combinando dessa forma

propriedades de dureza e resistência ao desgaste com tenacidade e ductilidade, propriedades imprescindíveis para parafusos de alta resistência (VANTI *et al.* 2012).

2.2 CARBONITRETAÇÃO EM ELEMENTOS DE FIXAÇÃO

Carbonitreção é um processo termoquímico onde ocorre o enriquecimento da superfície do componente com carbono e nitrogênio em uma temperatura predeterminada, seguida do processo de têmpera. O processo ocorre em atmosfera controlada, de modo que o carbono e o nitrogênio são absorvidos simultaneamente. A concentração destes elementos que causam endurecimento na superfície diminui progressivamente até o núcleo, proporcionando dureza e resistência ao desgaste na região superficial (PRABHUDEV, 2008).

Conforme Chiaverini (2005), a carbonitreção é um processo misto da cementação a gás e a da nitreção a gás, sendo realizada em temperaturas intermediárias entre os dois processos (700 a 900°C). Combinando a isto o fato de que o nitrogênio inibe a difusão do carbono, os resultados são camadas menos espessas para o processo de carbonitreção comparado com a cementação. A camada carbonitretada de uma peça varia entre 0,07 e 0,7 mm (CHIAVERINI, 2005 e HERRING, 2011). A figura 2 apresenta a micrografia da camada de uma peça carbonitretada a 850°C.

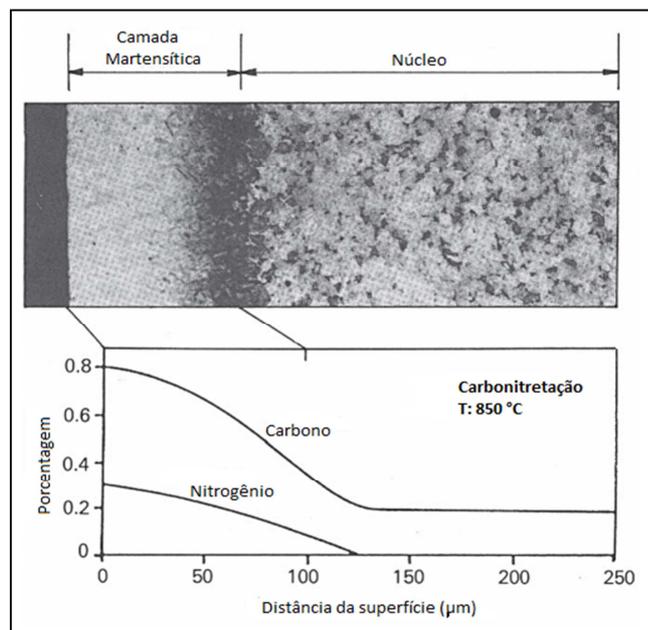


Figura 2 – Camada superficial produzida pelo processo de carbonitreção a uma temperatura de 850 °C, seguida de têmpera, formando uma camada martensítica. (Adaptado de HERRING, 2011).

O nitrogênio é estabilizador da austenita, o que aumenta a temperabilidade do aço e proporciona, junto com o carbono, a formação de martensita em aços de baixo carbono e baixa liga que inicialmente teriam a temperabilidade baixa. Outro efeito do nitrogênio é o aumento da resistência ao amolecimento durante o revenido devido à formação de nitretos, o que requer temperaturas mais altas de revenimento (HERRING, 2011).

Segundo Herring (2011), as vantagens da carbonitreção em relação à cementação de parafusos são:

- A camada carbonitretada tem uma melhor temperabilidade devido à adição de nitrogênio na superfície.
- O enriquecimento de carbono na superfície é mais rápido, o que proporciona um tempo de tratamento mais curto e em uma temperatura mais baixa.
- Melhor resistência ao desgaste e dureza mais estável, inclusive em temperaturas de serviço mais elevadas.
- Melhores propriedades relacionadas à fadiga do que em parafusos cementados.
- Menor custo de operação devido às temperaturas mais baixas e ciclos mais curtos de tempo envolvidos.

2.3 HIDROGÊNIO EM METAIS

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, sendo um gás combustível de alto potencial calorífico, disponível em quantidades praticamente ilimitadas por eletrólise da água. Outra grande fonte deste elemento são os hidrocarbonetos que também são bastante utilizados como fonte de energia (CARTER E CORNISH, 2001).

O hidrogênio é um elemento químico de símbolo H e possui uma estrutura atômica de um próton e um elétron. Na temperatura ambiente é um gás diatômico (H_2), inflamável, incolor e inodoro. A molécula de hidrogênio diatômico é demasiadamente grande para entrar em um metal sólido, portanto é necessário que a mesma seja dissociada em átomos individuais para atravessar a interface superfície/metal. A partir do momento que ele está na forma monoatômica, o hidrogênio possui alta mobilidade e procura se alojar em sítios preferenciais no interior do material (CARTER e CORNISH, 2001 e ĆWIEK, 2010).

A presença de hidrogênio no aço pode provocar diversos fenômenos de fragilização, levando o componente à falha prematura. Nos metais, o hidrogênio pode apresentar-se das seguintes maneiras:

- Dissolvido intersticialmente como hidrogênio atômico (H)

- Precipitado na forma de hidrogênio molecular (H₂)
- Precipitado na forma de diferentes compostos (CH₄, H₂O, entre outros hidretos) (STROE, 2006).

O hidrogênio pode ser introduzido nos metais de diversas maneiras, como por exemplo, exposição a atmosferas gasosas ou deposição eletrolítica (PERNG e WU, 2003). Para estes casos, as fontes de hidrogênio mais conhecidas são o hidrogênio gasoso, a liberação de hidrogênio atômico em reações do ferro com a água ou ferro/H₂S, decomposição de moléculas de água, por meio eletrolítico, processos de corrosão incluindo reação catódica, decapagem em ácidos minerais, proteção catódica ou revestimentos com zinco e cádmio (ĆWIEK, 2010).

Em suma, o hidrogênio pode ser introduzido em metais devido ao processo de fabricação do componente ou durante a sua operação. Independente do caso, ambos exigem atenção, pois muitas vezes a fonte em questão pode ser item indispensável para a fabricação da peça ou sua operação, não sendo possível à exclusão de determinada etapa.

2.3.1 Reações de Evolução e Permeação de Hidrogênio

Stroe (2006), afirma que a evolução eletroquímica do hidrogênio atômico (H), faz parte de uma reação catódica, onde cátions de hidrogênio hidratados (H₃O⁺) são transportados por difusão/migração em direção ao cátodo onde o cátion sofre redução passando para hidrogênio na forma atômica segundo a reação:



Desta forma parte do hidrogênio pode se recombinar na forma molecular (H₂), que deixa a superfície metálica. A outra parte dos átomos de hidrogênio passa por uma reação de absorção que penetra na superfície do material e permanece na forma atômica.

Além das fontes de hidrogênio citadas anteriormente, também é possível induzir em laboratório a entrada do hidrogênio no material, com diversas técnicas. Uma das técnicas possíveis é a galvanostática. Para isso é necessária a montagem de um circuito eletroquímico, com presença de meios capazes de fornecer hidrogênio durante a aplicação de correntes catódicas. A incorporação de hidrogênio no material, tanto no caso de carregamento em laboratório, quanto para a maioria dos casos em que pode ocorrer o ingresso de hidrogênio durante um processo de fabricação, acontece com o envolvimento de reações químicas e eletroquímicas desde regiões próximas à superfície do material até seu interior.

A seguir são explicadas as principais reações envolvidas, tomando como exemplo o caso em que o material está em contato com íons H^+ em solução aquosa e atua como cátodo no sistema.

Através da passagem de correntes catódicas neste sistema, é induzida a mudança do potencial do sistema para valores mais negativos que o potencial de corrosão. Com isso ocorre a reação de redução do hidrogênio na superfície metálica, da forma iônica para a forma gasosa, conforme a reação 2 (ASM, 2003; WEST, 1970 e JONES, 1996).



Para que se torne possível a entrada de hidrogênio no material, é necessário que este esteja adsorvido na superfície do corpo de prova (ĆWIEC, 2010; WEST, 1970; JONES, 1996). A seguir estão as duas reações principais que contribuem para que isso ocorra.



Na reação 3 (equação de Volmer), tem-se a adsorção eletroquímica, onde um íon de H^+ se adsorve na forma monoatômica diretamente através da sua reação de redução. Já na reação 4, o hidrogênio gasoso, sofre uma reação química resultando em dois átomos de hidrogênio adsorvidos. Depois de estar adsorvido na superfície, o hidrogênio pode entrar no material se tornando hidrogênio absorvido, e a partir de então sua mobilidade dentro do material se torna elevada e ele começa a causar os danos da fragilização no mesmo (ĆWIEC, 2010; WEST, 1970)



Além da reação de absorção, também ocorrem reações onde o hidrogênio adsorvido se recombina e escapa na forma gasosa, diminuindo a entrada do mesmo no material. Estas reações estão expostas a seguir, sendo que a reação 6 é chamada de reação de Tafel (desorção química) e a 7 de reação de Heyrovsky (desorção eletroquímica) (WEST, 1970)



2.3.2 Mecanismos de Difusão e Aprisionamento de Hidrogênio

Por ser um elemento químico de raio atômico muito pequeno, o hidrogênio pode ser encontrado em solução sólida na estrutura cristalina dos metais e suas ligas e mover-se por difusão (como um próton) no estado sólido com relativa facilidade. Alguns fatores contribuem para aumentar ou diminuir a facilidade com que o hidrogênio solubiliza-se e/ou difunde-se em materiais metálicos sólidos à temperatura ambiente: composição química, estrutura cristalina, microestrutura, subestrutura, taxa de deformação, presença de óxidos na superfície dos metais e temperatura (OLIVEIRA e MIRANDA, 1999).

Na estrutura cristalina de um metal, normalmente o hidrogênio ocupa as posições intersticiais octaédricas ou tetraédricas. Os sítios octaédricos cúbico de face centrada (CFC) e hexagonal compacto (HC) tem maior simetria do que os reticulados cúbicos de corpo centrado (CCC) em que a distância entre dois átomos vizinhos é menor ao longo de um eixo. Sítios intersticiais de maior simetria são energeticamente mais favoráveis para a ocupação de hidrogênio, porque a rede cristalina é menos perturbada. Como consequência, a solubilidade do hidrogênio é mais elevada na austenita (CFC) do que na ferrita (CCC) (LANDOLT, 2007).

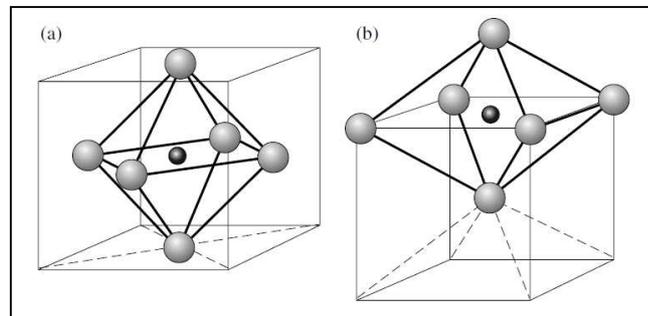


Figura 3 – Interstícios octaédricos dos sistemas: a) cúbico de face centrada b) cúbico de corpo centrado (LANDOLT, 2007).

A entrada e transporte de hidrogênio no material são influenciados pelas condições de carga, da estrutura do material, e do nível de tensão e deformação. As condições de carga (potencial ou densidade de corrente, pressão do hidrogênio, temperatura ou pH da solução) levam a uma dada concentração subsuperficial, C_0 . A concentração subsuperficial, C_0 , determina um gradiente de concentração que é a força motriz para a difusão (STROE, 2006).

A difusão obedece às leis de Fick:

$$1^{\text{a}} \text{ lei de Fick para a difusão: } J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (8)$$

$$2^{\text{a}} \text{ lei de Fick para a difusão: } \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (9)$$

onde: J é o fluxo de átomos, C é a concentração do elemento, x é a posição, t o tempo e D é o coeficiente de difusão para o caso ideal, em que não há interação com as “armadilhas” presentes no material.

Quanto ao coeficiente de difusão, é usual diferenciar o coeficiente de difusão intersticial D_i do coeficiente de difusão aparente D_{ap} , que engloba o efeito das armadilhas no material. Mc’ Nabb e Foster, citados por Dick (1986), desenvolveram as seguintes equações relacionando D_i e D_{ap} envolvendo as reações de hidrogênio com armadilhas:

$$D_i/D_{ap} = 1 + k/p \cdot N_a \quad (10)$$

$$dn/dt = k.p.C (1-n) - p.n \quad (11)$$

onde: k e p são taxas de captura e liberação de hidrogênio das armadilhas, N_a é a densidade das armadilhas, n é a fração das armadilhas ocupadas no tempo t e C é a concentração de hidrogênio na rede cristalina.

De acordo com Miranda (1987), o coeficiente de difusão do hidrogênio na austenita ($1,05 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$) é muitas ordens de magnitude menor do que o valor correspondente de difusão na ferrita ($1,08 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$) em uma dada temperatura. Portanto, o coeficiente de solubilidade da austenita é maior do que o da ferrita, enquanto o coeficiente de difusão é maior na ferrita do que na austenita. Devido a este fato, os aços austeníticos apresentam um melhor comportamento quanto à presença de hidrogênio no seu interior comparado aos ferríticos.

Vianna *et al.* (2004) mediram a difusão do hidrogênio em martensita usando a técnica de permeação eletroquímica, chegando a valores de $D = 1,02 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para um aço ao carbono temperado e revenido por 2 horas a $588 \text{ }^\circ\text{C}$ e $D = 9,38 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ para o mesmo aço ao carbono temperado e revenido por 2 horas a uma temperatura de $510 \text{ }^\circ\text{C}$. Estes valores se aproximam aos obtidos por Frappart *et al.* (2010), que mediram o coeficiente de difusão na estrutura martensítica em uma liga Fe-C-Mo (HSLA) temperada e revenida obtendo o valor de $D = 7.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Sendo assim, o coeficiente de difusão da estrutura martensítica apresenta valores intermediários entre a estrutura austenítica e a ferrítica, sendo que a estrutura austenítica tem uma maior solubilidade de hidrogênio comparada a martensita (BEGIC *et al.* 2011).

Contudo, os valores apresentados devem ser considerados como orientativos, pois os coeficientes de difusão do hidrogênio nos aços medidos à temperatura ambiente podem também apresentar grandes discrepâncias entre si (BYEOUNGSOO, 2000 e SCULLY *et al.*

1998). Estas diferenças podem ser explicadas pela presença de “armadilhas” no material, que aprisionam o hidrogênio em concentrações superiores às existentes na rede cristalina. São exemplos de armadilhas defeitos cristalinos tais como contornos de grão, discordâncias, interfaces entre matriz e inclusões e outros locais onde a energia de interação com o hidrogênio é maior do que entre o hidrogênio e os espaços intersticiais da rede cristalina. Cabe observar que com o aumento da temperatura, a energia de interação das armadilhas com o hidrogênio tende a tornar-se desprezível comparada a energia cinética disponível na rede cristalina, desaparecendo o efeito das armadilhas (DICK, 1986).

Em um sistema contendo diferentes tipos de armadilhas, pode-se classificá-las, quanto a sua energia de interação, da seguinte maneira (PRESSOUYRE e BERNSTEIN, 1978).

- armadilhas reversíveis: são aquelas que o hidrogênio tem curto tempo de residência na temperatura de interesse e equivalente baixa energia de interação.

- armadilhas irreversíveis: são aquelas com uma probabilidade negligenciável de liberar o hidrogênio e alta energia de interação.

A energia de interação com o hidrogênio e a natureza de algumas armadilhas foi calculada ou determinada experimentalmente. Pressouyre (1979) apresenta uma relação de armadilhas cujas energias de interação foram classificadas por outros autores. Segundo esta relação, são exemplos de armadilhas irreversíveis no ferro as interfaces entre matriz e partículas de carbonetos e de sulfetos (0,8 – 0,98 eV) e elementos dissolvidos no metal como oxigênio, estrôncio, cálcio e potássio (0,71 – 1,34 eV). As reversíveis são: discordâncias (0,25 – 0,31 eV), contornos de grão (0,27 eV) e átomos substitucionais como níquel (0,083 eV), cromo (0,10 eV), manganês (0,09 eV), vanádio (0,16 eV) e titânio (0,27 eV). Os valores entre parênteses se referem às energias de interação com o hidrogênio, que foram calculados ou obtidos de forma experimental e mesmo sendo aproximados, definem a natureza das armadilhas.

A tabela 2, baseada em outros trabalhos, mostra uma relação das armadilhas, sua energia de ligação e a temperatura necessária para que o hidrogênio se desprenda das mesmas em determinados tipos de materiais ferrosos.

Tabela 2 – Tipos de armadilhas existentes em materiais ferrosos

Armadilha	Energia de Ligação (kJ/mol)*	Temperatura de Desgaseificação (°C)	Material	Referência
Contornos de grão	17.2	112	Fe	Choo, 1982
Discordâncias	26.8	215	Fe	Choo, 1982
Microcavidades	35.2	305	Fe	Choo, 1982
	48.3	338	AISI 4340	Lee, 1983
Inclusões de MnS	72.3	495	AISI 4340	Lee, 1983
Interfaces de carbonetos	86.9	723	Fe	Lee, 1984

*(1 eV = 96 kJ/mol)

A deformação plástica também influencia o aprisionamento de hidrogênio, pois aumenta o nível de discordâncias e, por consequência, ocasiona também o aumento de hidrogênio reversível aprisionado (OLDEN *et al.* 2012). Portanto, além das condições de carregamento, o histórico de fabricação do material também pode influenciar na difusão e no aprisionamento de hidrogênio, como por exemplo, tratamento térmico, tensões residuais presentes, solicitações em serviço, etc.

Os efeitos de fragilização causados pela ação do hidrogênio em metais podem ser mais pronunciados quanto maior for o acúmulo deste elemento químico no interior do material. De acordo com Miclosi *et al.*(1993), o acúmulo de hidrogênio depende da existência de armadilhas reversíveis e/ou irreversíveis, e possibilidades de difusão para diferentes condições de gradientes térmicos, níveis de tensão, gradientes de concentração ou intensidade do campo elétrico.

2.4 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

Define-se fragilização por hidrogênio (“*Hydrogen Embrittlement*”) como a perda permanente da ductilidade em um metal ou liga devido à absorção de hidrogênio atômico em combinação com tensões aplicadas externamente ou tensões residuais presentes (ASTM F2078-08a, 2008). Também é possível encontrar na literatura a denominação “*Hydrogen Induced Cracking*”, que descreve o mesmo efeito deletério do hidrogênio em metais (JONES, 1996). Usualmente, a fragilização por hidrogênio pode ser classificada em três tipos:

- Fragilização por hidrogênio interna (FHI): Causada pela absorção de hidrogênio atômico do aço ou liga metálica a partir de uma fonte de hidrogênio de processo industrial emissor de hidrogênio (galvanização, decapagem, etc.), juntamente com tensão residual presente ou tensão aplicada externamente.

- Fragilização por hidrogênio associada ao ambiente (FHAA): Causada pela introdução do hidrogênio no aço ou liga metálica a partir de uma fonte relacionada ao ambiente em que o material trabalha (ambientes onde ocorre reação catódica), juntamente com tensão residual presente ou tensão aplicada externamente.

- Fragilização pela reação do hidrogênio (FRH): Fragilização irreversível causada pela reação do hidrogênio com o metal, como por exemplo, a formação de um hidreto estável. (existe a possibilidade da formação de CH₄ em ferros fundidos e aços e de vapor d'água em ligas de cobre nesse mesmo item)

As definições de fragilização por hidrogênio interna (FHI) e fragilização por hidrogênio associada ao ambiente (FHAA) tem o fenômeno e o mecanismo de fragilização semelhante, a principal diferença são as fontes de hidrogênio e a sequência da aplicação de tensão e introdução de hidrogênio na peça (ASTM F2078-08a, 2008).

FHI: $[H]^+$ + Tensão aplicada \rightarrow Ruptura

FHAA: Tensão aplicada + $[H]^+$ \rightarrow Ruptura

Em serviço, o ingresso de hidrogênio no material e a consequente fragilização geralmente ocorrem em regiões onde não existe corrosão (exceto o caso de corrosão por pites onde a trinca de fragilização por hidrogênio pode iniciar sob o pite de corrosão) ou mesmo em regiões protegidas contra a corrosão como, por exemplo, onde há proteção catódica. Isso acontece porque a corrosão ocorre preferencialmente em regiões anódicas, enquanto o hidrogênio é gerado na superfície do aço pela redução de íons de hidrogênio ou dissociação da água (região catódica). Portanto, a difusão do hidrogênio atômico para o interior do aço é a causa da fragilização por hidrogênio (ASM, 2003).

Trincas de fragilização por hidrogênio são semelhantes às trincas de corrosão sob tensão à medida em que ambas as situações ocorre ruptura frágil em ambiente corrosivo sob tensão constante. No entanto, a polarização catódica inicia ou aumenta as trincas de fragilização por hidrogênio, mas suprime ou para as trincas de corrosão sob tensão. Polarização catódica ocorre em serviço durante proteção catódica, aplicação de revestimentos metálicos ou galvanização. Além disso, trincas de corrosão sob tensão são em geral ramificadas, enquanto trincas de fragilização por hidrogênio não são ramificadas ou tem ramificação leve (JONES, 1996).

2.4.1 Efeito de Vários Fatores na Fragilização por Hidrogênio

O fenômeno da fragilização por hidrogênio depende de vários fatores para ocorrer. Estes fatores podem acontecer conjunta ou isoladamente. Alguns dos mais importantes são descritos a seguir.

2.4.1.1 Efeito da Temperatura

A susceptibilidade de um material a fragilização por hidrogênio é máxima a temperatura ambiente e desaparece em temperaturas elevadas. Quanto ao modo de fratura de um aço com hidrogênio, em geral, é intergranular em baixas temperaturas e dúctil em altas temperaturas (DAYAL, 2003).

O coeficiente de difusão tem uma relação exponencial com a temperatura:

$$D=D_0 \exp(-E_a/kT) \quad (12)$$

onde D é o coeficiente de difusão, D_0 é a constante de difusão, E_a é a energia de ativação, κ é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Mesmo a temperatura ambiente, o hidrogênio intersticial reversível pode difundir para fora do metal (STROE, 2006).

Frappart *et al.* (2010) estudaram a permeação de hidrogênio em um aço Fe-C-Mo em quatro diferentes temperaturas de trabalho, constatando que D_{ap} revela uma aceleração da difusividade com o aumento da temperatura. Quando o hidrogênio encontra-se preso em armadilhas, o aumento da temperatura fornece energia suficiente para que o hidrogênio escape e acelere a difusão.

Em peças que passaram por processos onde possa ter ocorrido a absorção de hidrogênio como decapagem ácida e galvanização, o alívio do hidrogênio é realizado através do processo de desidrogenação. Segundo a ASTM F2078 – 08a (2008) a desidrogenação é um processo de aquecimento a uma determinada temperatura que deve permanecer a no máximo 30 °C abaixo da temperatura de revenimento ou envelhecimento de um metal ou liga, a fim de remover o hidrogênio antes que a fragilização ocorra pela formação de microfissuras. Na prática, a temperatura utilizada em aços fica entre 190 °C e 220 °C e o tempo varia entre 2h e 22h, dependendo da dureza e resistência à tração do substrato, ou dos resultados nos testes de fragilização por hidrogênio.

2.4.1.2 Efeito da taxa de deformação

O material afetado com hidrogênio atômico mostra valores semelhantes de resistência e ductilidade comparado ao mesmo material sem hidrogênio quando testado sob altas taxas de deformação e sob uma taxa de deformação lenta, apresenta diferenças significativas nestas propriedades mecânicas (MUKHOPADHYAY *et al.* 1999). A sensibilidade dos metais sujeitos a fragilização por hidrogênio sob baixas taxas de deformação é bastante conhecida e implica que a difusão do hidrogênio durante os ensaios mecânicos controla o grau de fragilização (GRAY, 1974). Os efeitos deletérios do hidrogênio nas propriedades de tração dos metais são causados pela associação e movimentação do hidrogênio com as discordâncias.

Em menores taxas de deformação o efeito do hidrogênio é mais pronunciado devido ao aumento na mobilidade de discordâncias o que favorece o aparecimento de zonas mais compactas de discordâncias onde a tensão nestes locais pode exceder o limite de resistência à tração e a falha pode ocorrer (ARAÚJO *et al.* 2009).

2.4.1.3 Efeito das Tensões Residuais

Tensões residuais são tensões presentes no interior do material sem a atuação de cargas externas e ocorrem devido a processos de fabricação como, por exemplo, soldagem, usinagem, estampagem, laminação, tratamento térmico entre outros. Atua em conjunto com o hidrogênio presente na peça acelerando o processo de fragilização.

Takakuwa *et al.* (2012) estudaram os efeitos das tensões residuais sobre a concentração de hidrogênio na ponta da trinca em um aço AISI 316L concluindo em simulação que tensões residuais trativas aumentam a concentração de hidrogênio na ponta da trinca, enquanto tensões residuais compressivas suprimem este efeito.

2.4.1.4 Efeito da Composição Química

Em geral, os elementos de liga e impurezas presentes no metal podem afetar a interação do hidrogênio com o aço, alterando o potencial de corrosão do material, contornos de grão, formando precipitados e inclusões que atuam como armadilhas, formando camadas protetivas na superfície, entre outras interações. Além disso, a composição química pode produzir uma grande variedade de parâmetros metalúrgicos que podem influenciar na

susceptibilidade de um aço à fragilização por hidrogênio. Estes parâmetros incluem tipo, tamanho e distribuição de diferentes fases, tamanho de grão e grau de deformação (ELIAZ *et al.*, 2002).

Apesar de o carbono ser bastante reconhecido por suas características de endurecimento no aço, este elemento químico pode contribuir muito para aumentar as concentrações de hidrogênio no material, pois forma carbonetos que se tornam armadilhas irreversíveis para o hidrogênio (MABHO, 2010).

Vanádio, titânio, manganês e zircônio aumentam a solubilidade do hidrogênio, em especial em temperaturas baixas e moderadas. Estes elementos são capazes de aprisionar hidrogênio, mas tudo depende de sua distribuição na rede cristalina do aço. Molibdênio não tem nenhum efeito sobre a solubilidade, enquanto o tungstênio, silício e alumínio diminuem a solubilidade (MABHO, 2010).

Em geral, elementos como carbono, fósforo, enxofre, manganês e cromo conferem uma maior susceptibilidade à fragilização por hidrogênio em aços baixa liga. No entanto, um aumento na quantidade de elementos tais como cromo, níquel e molibdênio, a fim de produzir aços inoxidáveis pode alterar a estrutura cristalina e conseqüentemente os tipos de tratamento térmico, afetando assim o comportamento deste grupo de aços quanto à fragilização por hidrogênio (ASM, 2003).

2.4.1.5 Efeito da Microestrutura

Luppo e Ovejero (1991) constataram em seu trabalho com aços de baixo carbono, uma clara relação entre a microestrutura e o comportamento do hidrogênio nos aços. Amostras normalizadas, constituídas de perlita fina e baixo nível de tensão residual, apresentaram baixa susceptibilidade a fragilização por hidrogênio. Em amostras temperadas, compostas principalmente de martensita em ripas onde existe alta densidade de discordâncias e um elevado nível de tensão residual, o campo de tensão gerado pelas discordâncias e as interfaces das ripas com os contornos de grão proporcionam locais preferencias para o acúmulo de hidrogênio, diminuindo sua difusibilidade e aumentando a susceptibilidade a fragilização.

De acordo com Huang, citado por Mabho (2010), as estruturas apresentadas por um aço ferrítico temperado e revenido tem carbonetos finos e esféricos, resistentes ao hidrogênio, mas a estrutura perlítica tem lamelas grosseiras e angulares que são suscetíveis à fragilização

por hidrogênio. A ordem de decréscimo da susceptibilidade de um aço ferrítico a fragilização por hidrogênio é apresentada abaixo.

Martensita não-revenida > bainita > perlita > martensita revenida > aço esferoidizado

Decréscimo da susceptibilidade a fragilização por hidrogênio (Adaptado de Mabho, 2010)

Parvathavarthini *et al.* (2001) avaliaram a permeação de hidrogênio em um aço ferrítico 2,25%Cr – 1%Mo, onde a microestrutura martensítica após o tratamento térmico apresentou a menor difusibilidade em comparação às outras microestruturas, pois esta possui alta densidade de discordâncias que funcionam como eficientes aprisionadores de hidrogênio.

Devido à estrutura cristalina, a austenita dissolve com mais facilidade átomos intersticiais como o hidrogênio sendo esta a estrutura menos suscetível a fragilização. Em aços inoxidáveis super duplex, a fase ferrítica é suscetível à fragilização, enquanto a fase austenítica proporciona resistência quanto à fragilização por hidrogênio. Nestes aços, a difusividade do hidrogênio e o grau de fragilização dependem do teor de austenita, volume e tamanho dos grãos (ALSARRAF, 2010).

2.5 MECANISMOS DE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

Até o momento, diversas teorias a respeito da fragilização por hidrogênio foram desenvolvidas na tentativa de explicar os motivos que fazem com que o hidrogênio fragilize o material. Porém, até hoje não existe um consenso a respeito deste assunto e pode-se considerar que estes mecanismos podem atuar em conjunto, sendo que cada um pode ter sua influência no resultado final.

2.5.1 Teoria da Pressão

A mais antiga das teorias a respeito de fragilização por hidrogênio, foi publicada por Zapffe e Sims em 1941 e é citada por diversos autores: Cwicz, 2010; Mabho, 2010; Dayal e Parvathavarthini, 2003; Alsarraf, 2010 e Mukhopadhyay *et al.* 1999.

Este modelo atribui os efeitos deletérios do hidrogênio a sua difusão atômica, recombinação e precipitação como hidrogênio molecular em defeitos internos como poros e inclusões onde são criadas altas pressões internas. Esta pressão pode atuar como tensão

necessária para a fratura ou, soma-se a tensões residuais internas ou aplicadas e reduz a tensão necessária para a fratura.

2.5.2 Teoria da Decoesão

A Teoria de Decoesão foi proposta por Troiano em 1960 e sugere que a força coesiva (força necessária para separar os cristais ao longo de um plano cristalográfico) é reduzida devido à presença de átomos de hidrogênio. Segundo este modelo, os átomos de hidrogênio difundem facilmente para regiões de tensão triaxial, como a ponta de uma trinca, e auxilia a propagação da fissura através da redução da coesão do material a frente da trinca. Sendo assim, a fissura se propaga de forma descontínua, controlada por uma concentração crítica de hidrogênio atômico concentrado na ponta da trinca (MUKHOPADHYAY *et. al* 1999).

Este mecanismo pode ser aplicado para a fratura intergranular, onde a alta concentração de hidrogênio se acumula nos contornos de grão (assim, atinge o valor crítico de concentração para que aconteça a fratura frágil). A plasticidade associada à fratura não é compatível com o modelo da Decoesão e existem poucas evidências de que este mecanismo seja eficiente em sistemas de baixa solubilidade, como por exemplo, aços (STROE, 2006).

2.5.3 Teoria da Plasticidade Localizada

A Teoria da Plasticidade Localizada (*Hydrogen Enhanced Localized Plasticity - HELP*) proposta primeiramente por Beachem e depois desenvolvida por Birnbaum, afirma que a absorção de hidrogênio em solução sólida aumenta o movimento das discordâncias, uma vez que o hidrogênio diminui as barreiras existentes para o deslocamento das discordâncias, aumentando assim a deformação em regiões adjacentes à superfície de fratura. O modo de fratura é dúctil e altamente localizado, sendo comprovado por fractografia de alta resolução e microscopia eletrônica de transmissão (ĆWIEC, 2010).

O efeito do hidrogênio nos movimentos das discordâncias é independente do tipo de discordância (helicoidal, em cunha ou mista) e se manifesta em diferentes estruturas cristalográficas, o que reforça o fato de que esta teoria seja considerada universal (STROE, 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os corpos de prova convencionais utilizados nos ensaios realizados neste trabalho foram confeccionados a partir de barras de diâmetro 11,60 mm, fornecidos na condição de esferoidizado e retrefilado em aço 10B22-Modificado. Também foram fabricados parafusos M4 X 50 conforme a Norma DIN 13 para realização dos ensaios, oriundos de um arame 3,40 mm de diâmetro, esferoidizado e retrefilado, sendo também confeccionado em aço 10B22-Modificado.

A composição química foi determinada em um espectrômetro de emissão óptica da marca Spectro, modelo SPECTROMAXx, através de três análises em amostras das respectivas matérias primas citadas. A tabela 3 apresenta composição química média das três análises realizadas nos dois modelos de amostra propostos neste trabalho.

Tabela 3 – Composição química média dos corpos de prova convencionais e dos parafusos (% em massa)

	C	Mn	Cr	Si	Al	B	P	S
Cp's Convencionais	0,203	1,11	0,1186	0,236	0,0302	0,0023	0,0200	0,009
Parafusos	0,208	1,07	0,1369	0,237	0,0290	0,0024	0,0184	0,007

3.2 CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS

Os corpos de prova convencionais foram usinados a partir das barras de arame 11,60 mm conforme Norma NACE TM 177-90 e está ilustrado na figura 4.

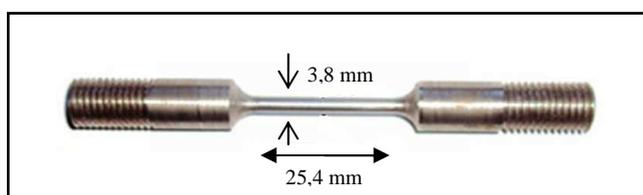


Figura 4 – Corpo de prova convencional utilizado nos ensaios de tração (NACE TM 177-90)

Os parafusos M4 X 50 foram fabricados com arame de 3,40 mm de diâmetro, passando pelo processo de estampagem da cabeça sextavada a frio e laminação da rosca a frio, onde o passo de rosca ficou com 0,7mm conforme Norma DIN 13.

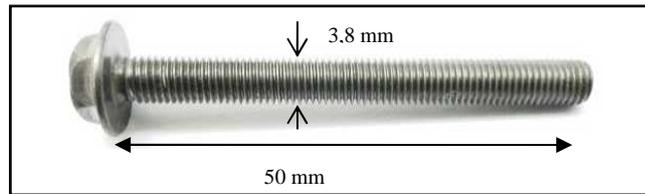


Figura 5 – Parafusos utilizado nos ensaios fabricados conforme Norma DIN 13

Depois destes processos de fabricação, tanto os corpos de prova convencionais quanto os parafusos, passaram pelo processo de tratamento termoquímico de carbonitreção, têmpera em óleo a 70 °C e revenimento por uma hora em forno contínuo da marca CIEFFE. Os parâmetros do processo de carbonitreção são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros utilizados no processo de carbonitreção das amostras

	Cp's convencionais	Parafusos
Temperatura da 1ª zona	800 °C	800 °C
Temperatura da 2ª zona	850 °C	850 °C
Temperatura da 3ª zona	810 °C	810 °C
Potencial de carbono	0,80%	0,80%
% de amônia	3,5	3,5
Tempo de permanência	47 min.	30 min.

Os parâmetros como temperatura e tempo empregados nos tratamentos térmicos, foram ajustados ao longo do desenvolvimento dos processos dentro da empresa, buscando uma combinação ótima entre condições oferecidas pelos equipamentos envolvidos, propriedades finais dos aços utilizados e o custo do processo especificamente para os produtos fabricados. Como um dos objetivos dessa dissertação seria contribuir com melhorias nesses produtos tratou-se de reproduzir as mesmas condições utilizadas na empresa.

O tempo menor de exposição dos parafusos no forno é devido ao fato da sua geometria ser mais propícia ao acúmulo de carbono. Caso o tempo de permanência no forno fosse o mesmo dos corpos de prova convencionais, teríamos uma camada carbonitretada muito maior nos parafusos.

Após o processo de carbonitreção e têmpera em óleo, as amostras foram revenidas em três diferentes temperaturas pelo tempo de uma hora. As temperaturas de revenido foram as seguintes: 300 °C, 400 °C e 500 °C, pois são temperaturas usuais de revenimento para que parafusos fabricados com aço ABNT 10B22 – Modificado atinjam as propriedades mecânicas

exigidas por Normas Internacionais. A partir deste momento, as amostras foram separadas em três grupos, cada qual identificado com seu respectivo revenimento.

Para garantir que todas as amostras estivessem na mesma condição inicial quanto ao conteúdo de hidrogênio retido, os corpos de prova convencionais e os parafusos foram submetidos em uma estufa à temperatura de 200 °C durante 10 horas, para remoção do hidrogênio difusível.

3.3 CARREGAMENTO COM HIDROGÊNIO

Para cada temperatura de revenido, tanto os corpos de prova quanto os parafusos foram expostos um a um à introdução forçada de hidrogênio, por controle galvanostático no aço a partir de solução de 2,7 ml/L de H₂SO₄, (0,1 N) durante 4 horas, onde a região útil das amostras foi colocada em contato com o eletrólito nas seguintes condições de variação de corrente: 10mA/cm², 20mA/cm², e 30mA/cm². Para aplicação das correntes foi utilizado um galvanostato Omnimetria Modelo PG-05. O contra eletrodo utilizado no sistema foi um eletrodo de platina, e um eletrodo de calomelano supersaturado foi utilizado como eletrodo de referência, para monitoramento do potencial durante o carregamento.

Para efeito comparativo, foi conservada uma amostra de cada temperatura de revenido sem carregamento. Também foram realizados ensaios de tração com carregamento simultâneo de 10mA/cm² nos corpos de prova convencionais para cada condição de revenimento, utilizando a mesma solução do carregamento prévio. Não foi possível realizar o carregamento simultâneo nos parafusos devido à geometria complexa deste componente e consequentemente dificuldade de isolamento da área útil durante o ensaio de tração.

O carregamento inicial foi baseado em trabalho realizado por Nagu e Namboodhiri (2003), e para os carregamentos posteriores considerou-se que, quanto maior a densidade de corrente aplicada mais rápida a cinética de absorção e maior a quantidade de hidrogênio introduzido no material devido ao carregamento (MERTENS *et al.*, 2006).

A Figura 6 apresenta a representação esquemática do circuito utilizado para o carregamento, que consiste de um amperímetro em série com o galvanostato e o contra eletrodo para controle da corrente passante no circuito. Para monitoramento do potencial foi adicionado um voltímetro de alta impedância em paralelo com o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

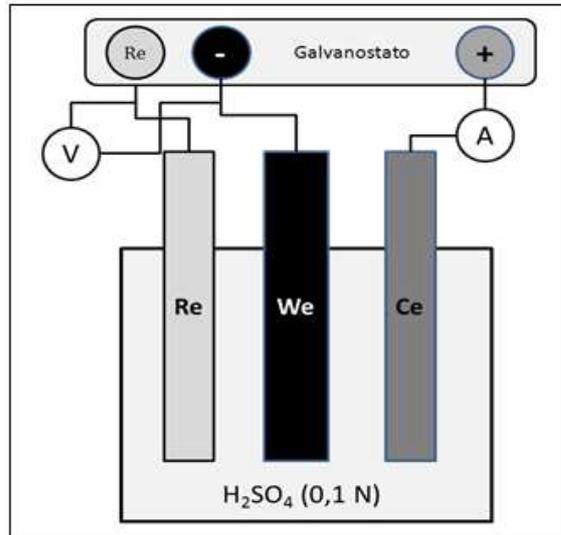


Figura 6 – Esquema do circuito galvanostático catódico utilizado para realizar o carregamento com hidrogênio

Os corpos de prova convencionais foram lixados com as lixas de granulometria 220, 400 e 600 antes do carregamento para evitar possíveis interferências de óxidos, sujeiras e para a obtenção da uniformidade da superfície enquanto os parafusos foram desengraxados em aparelho de ultra-som. Após o lixamento foi realizada a limpeza e o desengraxe da seção útil com acetona em algodão. A tabela 5 apresenta a descrição das amostras para as diferentes condições descritas.

Tabela 5 – Descrição das amostras.

Código	Amostra	Temperatura de revenimento (°C)	Densidade de corrente empregada para o carregamento (mA/cm ²)
SC300T	Corpo de prova	300	--
A300T10i	Corpo de prova	300	10
A300T20i	Corpo de prova	300	20
A300T30i	Corpo de prova	300	30
SC400T	Corpo de prova	400	--
A400T10i	Corpo de prova	400	10
A400T20i	Corpo de prova	400	20
A400T30i	Corpo de prova	400	30
SC500T	Corpo de prova	500	--
A500T10i	Corpo de prova	500	10
A500T20i	Corpo de prova	500	20
A500T30i	Corpo de prova	500	30
PSC300T	Parafuso	300	--
P300T10i	Parafuso	300	10
P300T20i	Parafuso	300	20
P300T30i	Parafuso	300	30
PSC400T	Parafuso	400	--
P400T10i	Parafuso	400	10
P400T20i	Parafuso	400	20
P400T30i	Parafuso	400	30
PSC500T	Parafuso	500	--
P500T10i	Parafuso	500	10
P500T20i	Parafuso	500	20
P500T30i	Parafuso	500	30
SM300T10i*	Corpo de prova	300	10
SM400T10i*	Corpo de prova	400	10
SM500T10i*	Corpo de prova	500	10

* Amostras com carregamento simultâneo

O carregamento prévio com hidrogênio não foi realizado em sequência, mas sim uma amostra de cada vez, sendo conduzidas ao ensaio de tração imediatamente após o carregamento para que todas ficassem com a mesma condição inicial do ensaio, evitando ao máximo a saída do hidrogênio difusível à temperatura ambiente. A figura 7 mostra o carregamento prévio e simultâneo realizados nos corpos de prova.

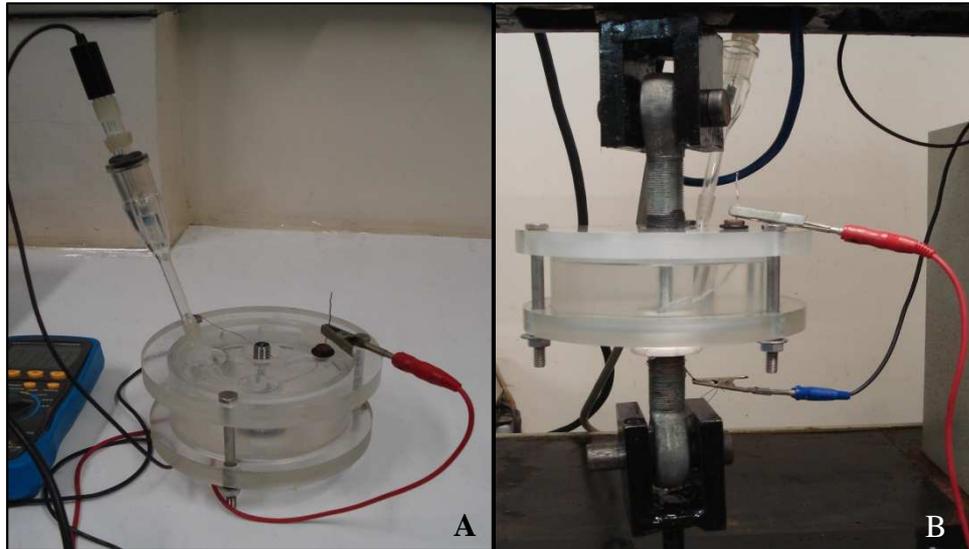


Figura 7 – Células eletroquímicas empregadas para : A) Carregamento prévio do corpo de prova durante 4 horas B) Carregamento simultâneo ao ensaio de tração.

A figura 8 apresenta um fluxograma descrevendo as principais etapas de obtenção das amostras.

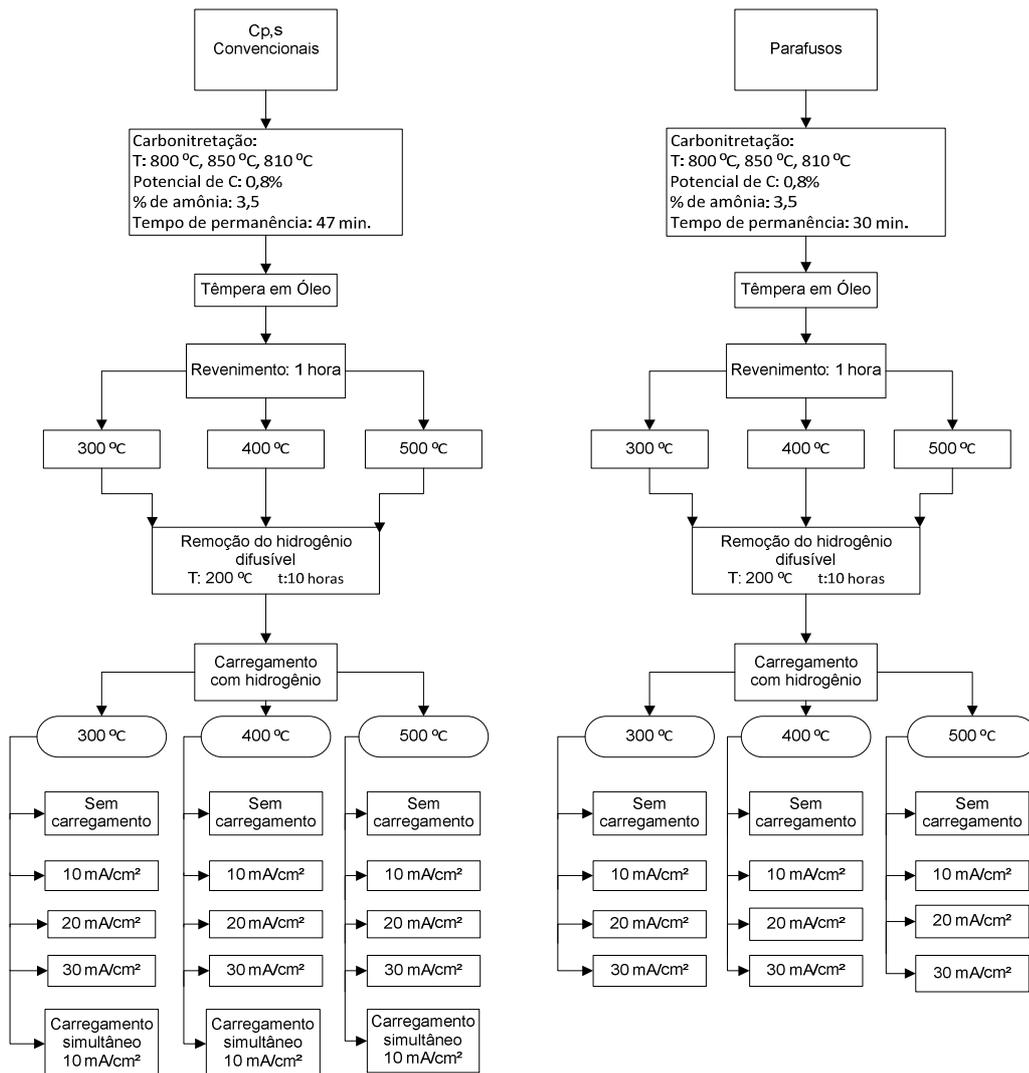


Figura 8 – Fluxograma com as etapas de confecção das amostras

3.4 CARACTERIZAÇÃO QUANTO AO COMPORTAMENTO MECÂNICO

Com o intuito de avaliar as propriedades mecânicas das amostras confeccionadas, foram realizados ensaios de tração nas diferentes condições mencionadas anteriormente. Para cada condição descrita, (Tabela 3.3 e Figura 8), estes ensaios foram realizados em duplicata ou triplicata dependendo da reprodutibilidade do resultado.

Para os parafusos, foi realizado ensaio de torque de fragilização por hidrogênio conforme Norma SAE J1237(2001).

Foi obtido um perfil de dureza nos corpos de prova convencionais e também nos parafusos para cada condição de revenimento, nas amostras sem carregamento.

3.4.1 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de tração universal EMIC, com velocidade de $1,5 \times 10^{-3}$ mm/min. Foi escolhida uma baixa taxa de deformação, pois acredita-se que o material afetado com hidrogênio atômico mostra valores semelhantes de resistência quando comparado ao mesmo material sem hidrogênio tracionado sob altas taxas de deformação enquanto que sob uma taxa de deformação lenta diferenças significativas nas propriedades mecânicas são observadas (MUKHOPADHYAY *et. al*, 1999).

A figura 9 apresenta o equipamento utilizado, juntamente com o software para a aquisição de dados e também o corpo de prova convencional no momento do ensaio.



Figura 9 – A) Máquina de ensaio de tração utilizada no trabalho B) corpo de prova em tração

Todos os resultados apresentados nos ensaios de tração são um comparativo entre a condição inicial do aço (sem carregamento com hidrogênio) e as outras amostras carregadas com hidrogênio. Para obtenção de valores mais precisos de deformação plástica, por exemplo, seria necessária a instrumentação do corpo de prova, onde seria eliminada a deformação proveniente da célula de carga, o que não foi realizado neste trabalho, sendo então as medidas e resultados apresentados de forma qualitativa.

A partir dos gráficos gerados nos ensaios de tração foram retiradas informações dos mesmos como deformação total (elástica + plástica) e resistência à tração. Com o auxílio do software *ImageJ* foi calculada a área abaixo da curva (tenacidade) para cada condição apresentada.

3.4.2 Ensaio de torque de fragilização

Foi realizado ensaio de torque de fragilização nos parafusos conforme Norma SAE J1237 (2001), carregando os parafusos previamente por quatro horas com densidade de corrente de 10mA/cm² em todas as temperaturas de revenimento. Em seguida, foram utilizadas densidades de corrente menores (1mA/cm² e 0,75mA/cm²), para carregamentos prévios, para avaliar com qual densidade de corrente ocorreria à aprovação para a temperatura de revenido de 300 °C (condição estabelecida baseada no pior desempenho apresentado nos ensaios de tração).

O ensaio consiste em colocar o parafuso com porca em uma chapa com furo livre e aplicar o torque de aperto, conforme a tabela 6. Os parafusos devem permanecer tensionados durante 24h e depois devem ser soltos e reaplicados novamente na chapa com o mesmo torque de fragilização da tabela 6. Para a aprovação, os parafusos não podem quebrar no momento do reaperto.

Tabela 6 – Torque utilizado no ensaio de fragilização por hidrogênio em parafusos (SAE J1237)

Diâmetro Nominal e passo de rosca (mm)	Torque de fragilização por hidrogênio em parafusos revestidos com cádmio (N.m.)	Torque de fragilização por hidrogênio em parafusos revestidos com zinco (N.m.)
M2 X 0.4	0.4	0.5
M2,5 X 0.45	0.9	1
M3 X 0.5	1.7	1.9
M3.5 X 0.6	2.6	3
M4 X 0.7	3.8	4.4
M5 X 0.8	7.8	9
M6 X 1	13	15
M8 X 1.25	32	36
M10 X 1.5	65	74
M12 X 1.75	110	130

Como os parafusos fabricados para os ensaios foram do tipo métrico M4 X 50 e o revestimento mais comum para parafusos deste tipo é o zinco, foi utilizado o torque de 4.4 Nm conforme a figura 10. É importante salientar que a Norma SAE J1237 não estabelece a quantidade de parafusos a serem testados, portanto, foram realizados ensaios em três parafusos para cada condição de carregamento.



Figura 10 – Ensaio de torque de fragilização por hidrogênio dos parafusos

3.4.3 Perfis de dureza

Foram realizados perfis de microdureza Vickers nos corpos de prova convencionais e também nos parafusos para cada condição de revenimento. Para isso, corpos de prova convencionais foram cortados no sentido transversal, enquanto os parafusos foram cortados no sentido longitudinal. Posteriormente, foi realizado embutimento em baquelite e preparação metalográfica usual, com lixamento na sequência 220, 320, 400, 600, 1200 e polimento com alumina.

Os valores de dureza nos parafusos foram medidos no ponto médio entre a raiz e a crista da rosca do componente conforme recomendação da Norma SAE J1237(2001), uma vez que a região da crista da rosca é sujeita a um maior acúmulo de carbono no processo de carbonitreção, ao contrário da raiz.

Para este ensaio, foi utilizado um microdurômetro digital da Marca Future Tech modelo FM 700 e carga de 0,3 Kg. As medições foram realizadas nas amostras sem carregamento, pois apesar de existir alguma controvérsia na literatura, Troiano, citado por Hayes (1982), acredita que o hidrogênio não influencia na dureza.

3.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para caracterização microestrutural, as amostras embutidas em baquelite, lixadas e polidas para o ensaio de microdureza foram atacadas com Nital 2% para observação das microestruturas formadas após o tratamento termoquímico de carbonitreção. Também foram feitas imagens sem ataque para avaliar o nível de inclusões presentes no material.

As imagens foram obtidas em um microscópio óptico da marca Olympus CX31e e a camada carbonitretada foi medida com o software *ImageJ*.

3.6 FRACTOGRAFIA

Após a ruptura das amostras no ensaio de tração, as mesmas foram conduzidas para caracterização morfológica das fraturas a fim de correlacionar a presença de hidrogênio no material com o aspecto da fratura. Este ensaio foi realizado em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol JSM 6060, operando com 20kV.

As imagens foram realizadas em todas as condições descritas neste trabalho. As figuras foram obtidas na região superficial das amostras onde ocorreu o tratamento termoquímico de carbonitreção e também no núcleo, onde as peças estavam somente temperadas e revenidas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os ensaios de tração foram conduzidos ao ar para todas as amostras confeccionadas e em solução 2,7 ml/L de H₂SO₄, (0,1 N) apenas para os corpos de prova convencionais. A nomenclatura das amostras segue conforme apresentado na tabela 5.

4.1.1 Ensaios de Tração ao Ar nos Corpos de Prova Convencionais

A figura 11 apresenta os resultados dos ensaios de tração com baixa taxa de deformação para as amostras revenidas a 300 °C. É possível observar que todas as amostras com carregamento de hidrogênio apresentaram comportamento frágil enquanto o material sem carregamento apresentou deformação plástica. Isso evidencia que a forma de carregamento empregada introduziu hidrogênio no material e provocou o comprometimento das propriedades mecânicas do mesmo.

As amostras carregadas com a densidade de corrente de 10 mA/cm² (A300T10i) e 20 mA/cm² (A300T20i) apresentaram diminuição de tensão máxima (ainda que esse valor tenha ficado semelhante para esses dois sistemas), diminuição da tenacidade e do alongamento, em relação à amostra sem carregamento SC300T.

A amostra carregada com a densidade de corrente de 30 mA/cm² (A300T30i) teve sua tensão máxima reduzida em praticamente 50 % comparativamente ao corpo de prova sem carregamento (SC300T), além de apresentar também redução do alongamento e da tenacidade.

Assim, foi possível observar que o aumento da densidade de corrente aplicada para o carregamento promoveu a diminuição das propriedades mecânicas do material, indicando que quanto maior a densidade de corrente empregada maior é a quantidade de hidrogênio incorporada, ainda que esse valor não tenha sido determinado no presente trabalho.

De acordo com a literatura, pode-se considerar que dois processos controlam a influencia do hidrogênio nas propriedades mecânicas: taxa de difusão e interação com “armadilhas” no interior da matriz. Tiwari *et al.*(2000) atribui a diminuição na resistência mecânica do aço associada ao aumento no teor de hidrogênio no interior do material às modificações nas propriedades de determinadas características estruturais como discordâncias, interfaces partícula – matriz, contornos de grão e locais de domínio magnético

conjuntamente com a interação entre seus campos de tensão, gerados por suas associações com o hidrogênio. Uma vez retirada a fonte de hidrogênio os átomos se estabilizam na matriz, assim, a difusão teria pouco efeito sobre estas propriedades mecânicas. Porém deve-se considerar que o teor de hidrogênio que ingressa no aço depende da difusão.

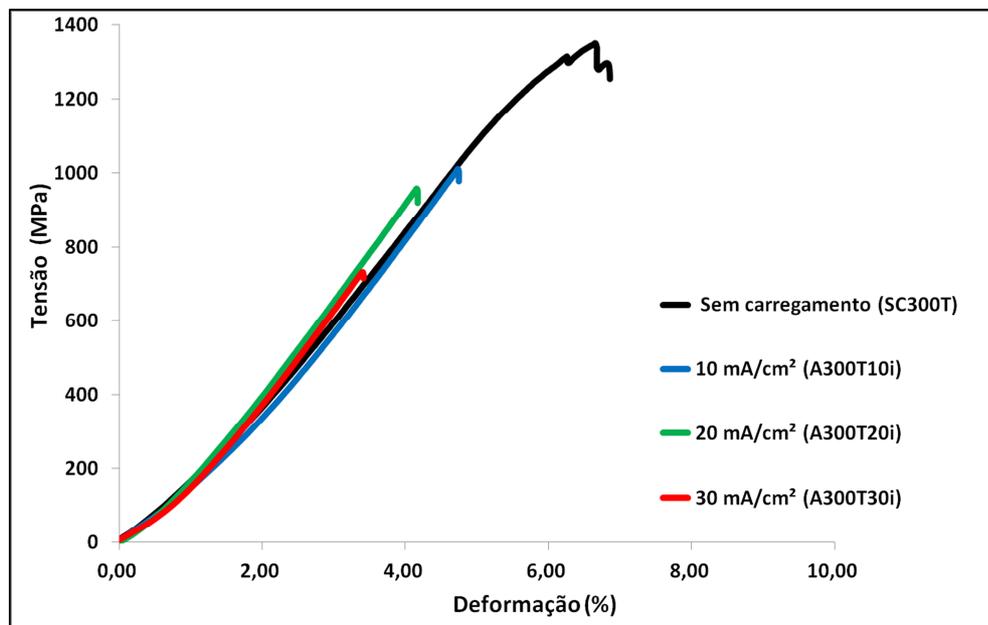


Figura 11 – Curva Tensão X Deformação para os corpos de prova convencionais revenidos a 300°C.

A figura 12 mostra os valores obtidos nos ensaios de tração com baixa taxa de deformação para os corpos de prova convencionais revenidos a 400 °C. A amostra revenida a 400 °C sem carregamento (SC400T) apresentou comportamento semelhante à amostra revenida a 300 °C sem carregamento (SC300T).

De maneira semelhante ao que foi observado para as amostras revenidas a 300 °C as amostras revenidas a 400 °C também tiveram a redução das propriedades mecânicas, entre elas a redução da tensão máxima (que se apresentou muito semelhante para os três níveis de carregamento), da tenacidade e do alongamento, comparativamente à amostra sem carregamento. Contudo, todos os sistemas apresentaram deformação plástica, ainda que tenha sido observado a redução do alongamento com ao aumento da densidade de corrente aplicada para introdução forçada de hidrogênio de 10 mA/cm² (A400T10i) e 20 mA/cm² (A400T20i).

Além disso, a amostra A400T30i, obtida com densidade de corrente aplicada para introdução forçada de hidrogênio de 30 mA/cm², não seguiu a tendência dos outros dois sistemas (A400T10i e A400T20i) e apresentou o aumento do alongamento em relação aos mesmos e esse resultado apresentou reprodutibilidade. Esperava-se que as propriedades

mecânicas fossem mais comprometidas quanto maior a quantidade de hidrogênio incorporada, como foi observado para as amostras revenidas a 300 °C. No entanto, como os materiais são carbonitretados, a ruptura pode ocorrer em duas etapas.

Inicialmente ocorre o rompimento da camada externa, mais frágil, o que pode ser observado na curva do ensaio de tração por uma queda brusca na tensão. Em seguida, dependendo do tamanho e do raio de curvatura na ponta da trinca (dessa fissura inicial) e do grau de fragilidade do núcleo (em função do tratamento térmico ou do teor de hidrogênio presente) a ruptura pode ser total no momento da formação dessa fissura inicial, como ocorreu em alguns ensaios, que apresentavam as condições mais drásticas citadas, ou não, permitindo ainda que o núcleo continue se deformando.

É possível observar (figura 12) que a queda abrupta de tensão observada para o sistema A400T30i foi muito pequena, comparativamente aos demais sistemas revenidos a 400°C o que poderia indicar uma fissura inicial também pequena, induzindo uma menor concentração de tensões e permitindo, dessa forma, uma maior quantidade de deformação plástica ao núcleo. No entanto, ainda não está claro o motivo pelo qual as amostras A400T10i e A400T20i, com quantidades supostamente menores de hidrogênio incorporadas que a amostra A400T30i, apresentaram menores valores de deformação plástica. A figura 13 apresenta a trinca lateral mencionada em diferentes ampliações.

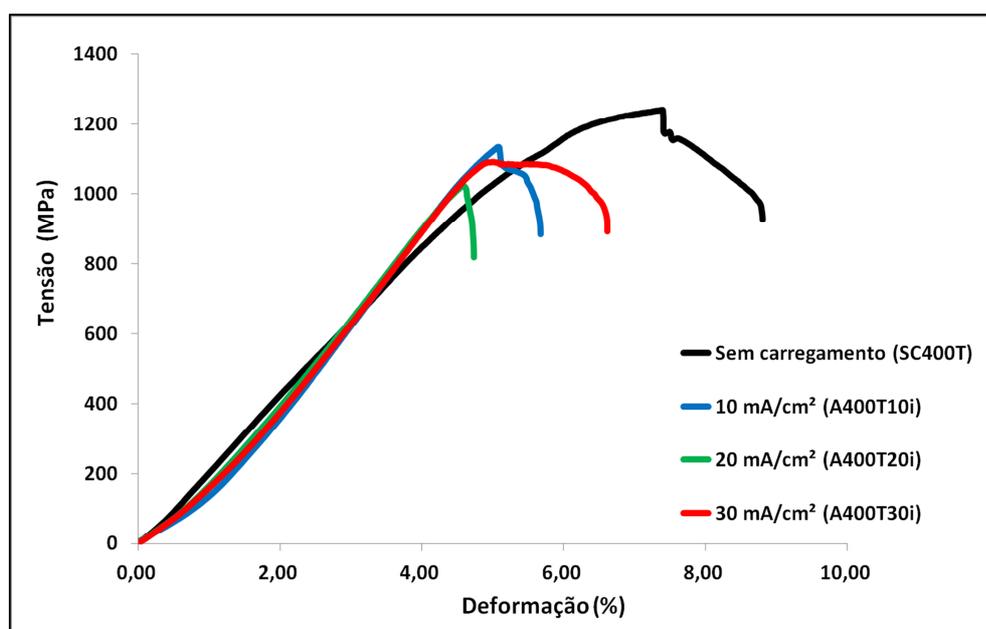


Figura 12 – Curva Tensão X Deformação para os corpos de prova convencionais revenidos a 400°C

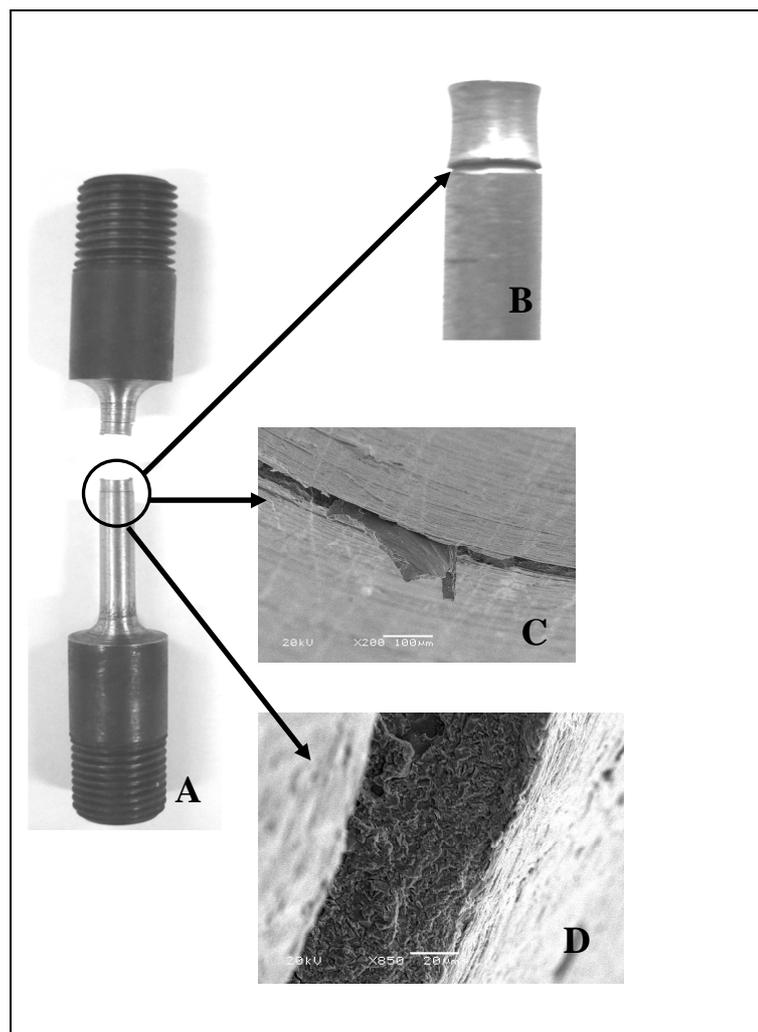


Figura 13 - Imagens das trincas laterais surgidas durante o ensaio de tração: (A) com foto do corpo de prova indicando o local onde surgiram (B) imagem fotográfica mais aproximada (C) Imagem no MEV. Aumento: 200X (D) Imagem no MEV. Aumento: 850X.

A figura 14 traz o gráfico referente às amostras revenidas a 500 °C. É possível notar que as curvas são muito parecidas, apresentando praticamente a mesma tensão máxima, com alongamento e tenacidade também muito similar. A diferença observada em relação ao corpo de prova que não sofreu carregamento comparativamente aos sistemas que sofreram carregamento de hidrogênio foi à queda na tensão dos corpos de prova carregados após atingir o ponto de tensão máxima.

Isso indica a ocorrência da fissura inicial na camada carbonitretada. No entanto a presença de um núcleo tenaz, devido à temperatura elevada de revenimento, foi capaz de proporcionar um aumento da deformação plástica antes da ruptura final. Também foi possível observar que a amostra com carregamento de hidrogênio realizado a 30 mA/cm² (A500T30i), apresentou maior percentual de deformação plástica.

O revenimento é um tratamento térmico que tem como um de seus principais objetivos remover as tensões internas da peça, então é normal que com o aumento da temperatura de revenido o material em questão apresente menos tensões residuais e também seja mais tenaz, e por consequência menos suscetível a fragilização por hidrogênio quando comparado aos outros sistemas estudados.

Isso não quer dizer que a quantidade de hidrogênio incorporada tenha influência da temperatura de revenimento, pois não foi realizada a quantificação de hidrogênio neste trabalho, mas que a microestrutura é mais propícia aos efeitos deletérios do hidrogênio para menores temperaturas de revenimento. Isto foi observado nas curvas apresentadas, pois para a mesma densidade de corrente, a ação deletéria do hidrogênio foi gradativamente diminuindo de acordo com o aumento da temperatura de revenimento.

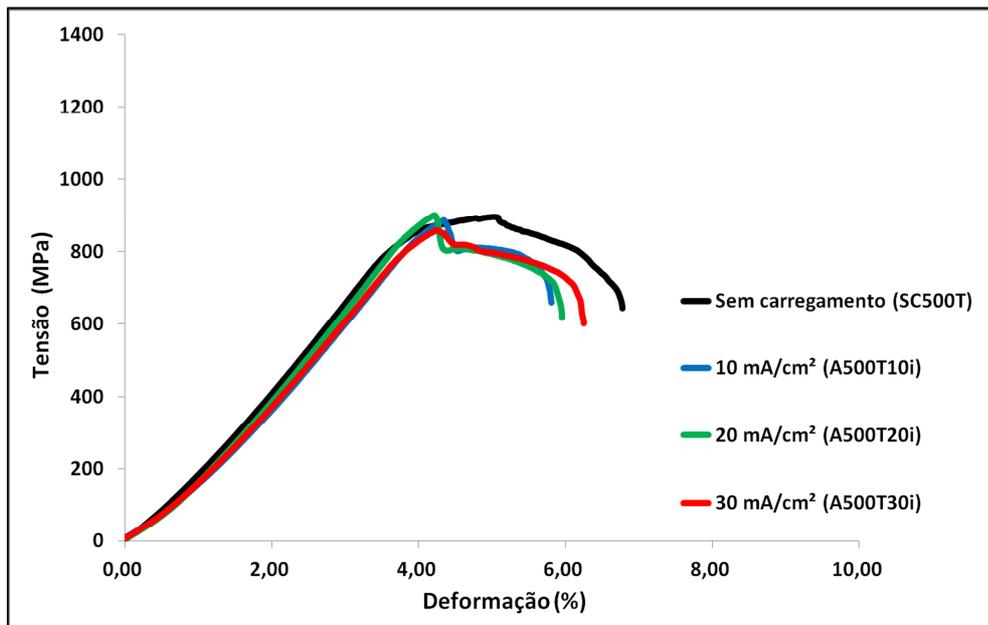


Figura 14 – Curva Tensão X Deformação para os corpos de prova convencionais revenidos a 500°C

A tabela 7 mostra os valores de deformação total (elástica + plástica), resistência à tração e tenacidade (área sob a curva tensão x deformação) obtidas nas curvas tensão X deformação dos corpos de prova convencionais (Figuras 11, 12 e 14). Também é apresentada a fração de valor da propriedade mecânica em questão nas amostras com carregamento em relação à amostra na condição inicial (sem carregamento).

Pode-se observar que entre estas três propriedades mecânicas citadas, a tenacidade é a mais afetada pelo carregamento com hidrogênio, seguida pela deformação total (elástica + plástica). As amostras revenidas a 500 °C foram aquelas que apresentaram menor perda em

relação à condição inicial. Para essa temperatura de revenimento as amostras carregadas com hidrogênio tiveram desempenho mais próximo das amostras sem carregamento, indicando um menor efeito do hidrogênio na degradação das propriedades do material.

Tabela 7 – Valores das propriedades mecânicas dos corpos de prova convencionais obtidos nas curvas tensão X deformação e fração em relação à condição inicial de cada revenido (dados qualitativos).

Amostra	Deformação Total (%)	Fração	Resistência a Tração (MPa)	Fração	Tenacidade (MJ/m³)	Fração
SC300T	6,92	1,00	1350	1,00	21,71	1,00
A300T10i	4,75	0,69	1012	0,75	10	0,46
A300T20i	4,17	0,60	960	0,71	7,66	0,35
A300T30i	3,41	0,49	732	0,54	5,13	0,23
SC400T	8,8	1,00	1240	1,00	39,31	1,00
A400T10i	5,67	0,64	1118	0,90	19,28	0,49
A400T20i	4,73	0,54	1023	0,83	13,24	0,33
A400T30i	6,61	0,63	1109	0,89	24,27	0,61
SC500T	6,78	1,00	895	1,00	19,89	1,00
A500T10i	5,82	0,86	810	0,91	15,51	0,78
A500T20i	5,96	0,88	807	0,90	16,16	0,81
A500T30i	6,26	0,92	860	0,96	16,74	0,84

4.1.2 Ensaio de Tração em Parafusos

A figura 15 apresenta o gráfico tensão x deformação para os parafusos M4X50 revenidos a 300 °C. Nesta figura observa-se um enorme decréscimo nas propriedades de resistência a tração, tenacidade e alongamento para as amostras que foram carregadas (P300T10i, P300T20i e P300T30i), comparativamente à amostra sem carregamento (PSC300T). No entanto, o comportamento, quanto às propriedades mecânicas descritas, é muito semelhante para as amostras que sofreram incorporação de hidrogênio, independentemente da densidade de corrente empregada.

A queda acentuada nas propriedades mecânicas dos parafusos carregados pode estar relacionada à baixa temperatura de revenimento, que ao aliviar menos as tensões de têmpera, faz com que aumente a concentração de tensões no interior da peça, tornando as raízes da rosca do parafuso locais preferenciais a ação deletéria do hidrogênio. Amrin (1996) avaliou a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio de um aço SAE 1050 temperado e revenido em diferentes temperaturas, concluindo que para menores temperaturas de revenimento a estrutura martensítica é mais suscetível ao fenômeno de fragilização por hidrogênio.

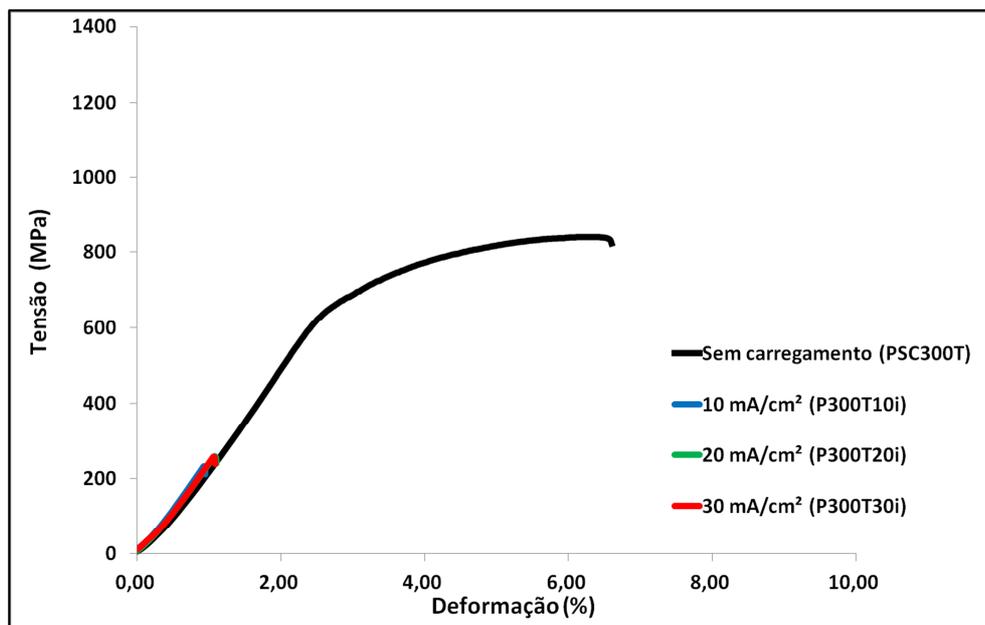


Figura 15 – Curva Tensão X Deformação para os parafusos revenidos a 300 °C

Porém, comparativamente aos corpos de prova convencionais revenidos a 300 °C (figura 11), os parafusos carregados parecem ter sofrido uma ação maior do hidrogênio sobre as propriedades mecânicas. Este fato pode estar relacionado à geometria do parafuso, pois a seção resistente ao ensaio de tração é menor que a do corpo de prova convencional. Foi calculado o valor de concentração de tensão K_t da rosca do parafuso. Para isso, foi dividido o valor do diâmetro maior (D) pelo diâmetro menor (d), onde se obteve o valor de 1,3 (curva preta na figura 16). Depois, dividiu-se o raio de curvatura da rosca (r) pelo diâmetro menor (d) onde foi apresentado o valor de 0,036 no eixo das abscissas na figura 16. O valor de K_t encontrado foi de 2,9 o que quer dizer que existe uma concentração de tensão quase três vezes maior na rosca do parafuso do que no corpo de prova convencional. O gráfico de K_t e os cálculos realizados estão ilustrados na figura 16.

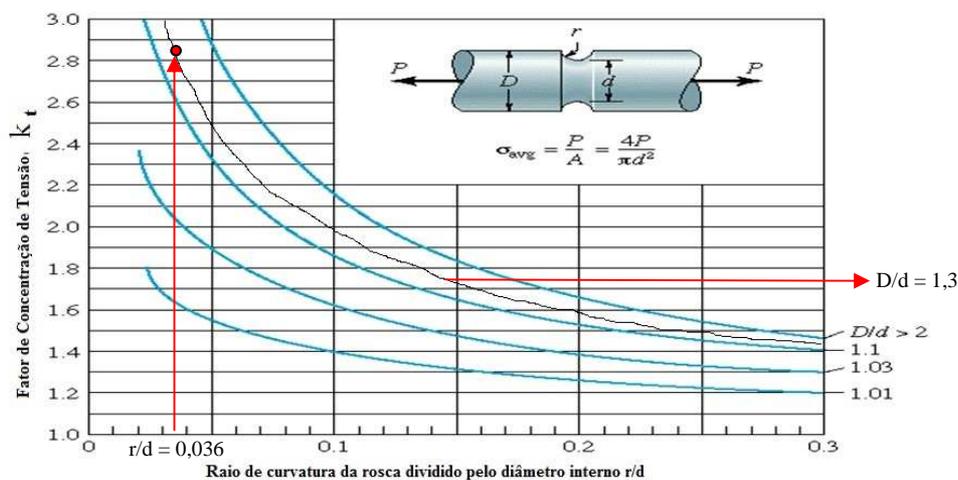


Figura 16 – Gráfico do fator de concentração de tensão (K_t) na rosca dos parafusos.

A ruptura dos parafusos ocorre sempre nas raízes das roscas (vales) (Figura 17) onde se tem um estado triaxial e maior concentração de tensões e nunca entre as cristas (picos), onde o diâmetro é maior, diferentemente do corpo de prova que é compacto. No momento da abertura da primeira microtrinca na raiz da rosca, a peça rompe instantaneamente de maneira frágil, pois tanto a superfície quanto o núcleo também se encontram frágeis e propícias aos efeitos maléficos do hidrogênio devido à baixa temperatura de revenimento.



Figura 17 – Imagem do local da fratura na raiz da rosca (vale) ocorrida no ensaio de tração.

A geometria do parafuso também pode favorecer a difusão e aprisionamento do hidrogênio. Fazendo uma analogia entre o comportamento do hidrogênio e o comportamento do carbono, pois os dois são elementos pequenos e intersticiais, a rosca do parafuso é mais propícia à difusão e ao acúmulo de carbono. Esse é o motivo pelo qual o tempo de exposição no forno para a obtenção da mesma espessura de camada carbonitretada foi menor para os parafusos comparativamente aos componentes convencionais (Tabela 4). Pode-se dessa forma, imaginar que a difusão do hidrogênio tenha sofrido um efeito da geometria do corpo de prova (parafuso), como foi observado para a difusão do carbono.

A perda acentuada das propriedades mecânicas nos parafusos carregados com hidrogênio pode então ser o somatório da temperatura mais baixa de revenido com o efeito da geometria do parafuso.

Os parafusos revenidos a 400 °C não apresentaram boa reprodutibilidade dos resultados para os ensaios realizado em duplicatas, por isso, nesta temperatura de revenimento os ensaios foram realizados em triplicata. Foi possível observar que nesta condição de revenimento, os parafusos apresentaram para alguns ensaios de tração um comportamento próximo aos parafusos revenidos a 300 °C (figura 18), e para outros ensaios de tração um comportamento semelhante aos parafusos revenidos a 500 °C (figura 19). Esse

comportamento indica uma situação intermediária limite de comportamento, onde a variação pequena de alguns parâmetros, fora do controle do ensaio, determina uma situação ou outra.

Este desempenho irregular dos parafusos carregados e revenidos nesta temperatura se manteve durante todos os ensaios realizados. A instabilidade apresentada pode estar relacionada a uma série de fatores, como por exemplo, a impossibilidade de lixar e polir a rosca, alguma instabilidade dimensional no diâmetro interno do parafuso, entre outros fatores referentes ao parafuso. Nos corpos de prova convencionais a reprodutibilidade dos resultados foi muito boa, ainda que, diferente das amostras revenidas à 300 e 500 °C, as amostras revenidas a 400 °C não apresentaram uma relação direta das propriedades com o aumento da densidade de corrente empregada no carregamento (Figura 12, Tabela 7), evidenciando dessa forma um efeito particular dessa temperatura de revenimento. Porém a instabilidade quanto a um comportamento às vezes frágil e às vezes dúctil, foi verificada apenas para os parafusos carregados com hidrogênio e revenidos a 400 °C. Essa falta de reprodutibilidade parece estar relacionada a essa temperatura específica de revenido e a uma geometria complexa da amostra, conjuntamente a outros fatores como tamanho e distribuição de carbonetos que podem funcionar como armadilhas e/ou da martensita revenida formados nesta temperatura, além da distribuição irregular de hidrogênio e sua interação com as armadilhas citadas podem ter colaborado para que tal fato tenha ocorrido, o que sugere uma futura pesquisa mais aprofundada a fim de esclarecer melhor o comportamento instável apresentado nesta condição.

Mesmo oscilando bastante, os resultados apresentados nas três condições de carregamento (P400T10i, P400T20i e P400T30i) podem ser considerados intermediários entre as outras condições de revenimento (300 °C e 500 °C), com uma melhora da tenacidade e da resistência a tração em relação às amostras carregadas na temperatura de 300 °C (P300T10i, P300T20i e P300T30i).

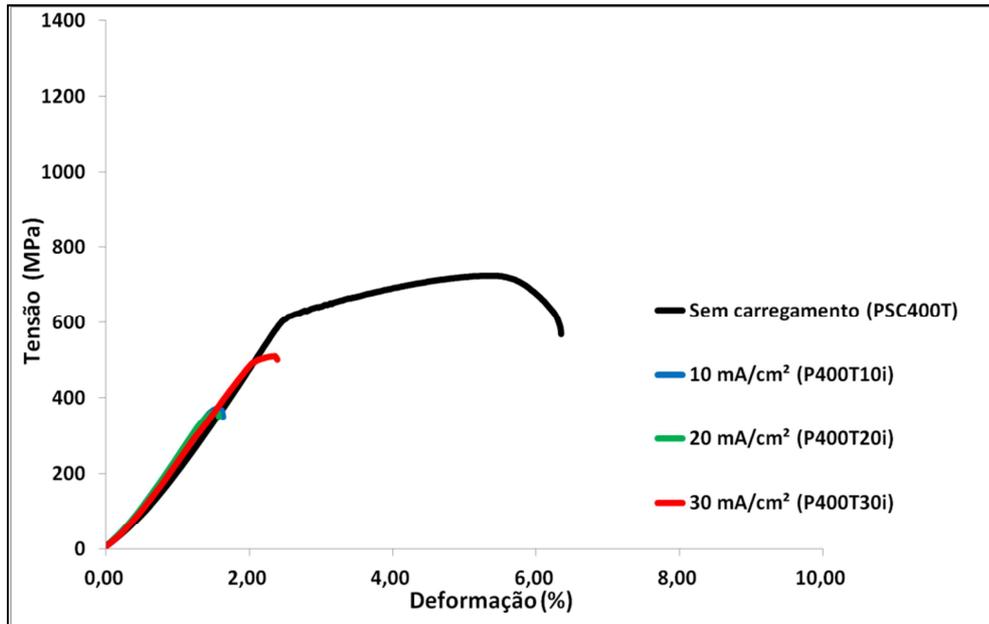


Figura 18 – Curva Tensão X Deformação para os parafusos revenidos a 400 °C com comportamento próximo aos parafusos revenidos a 300 °C

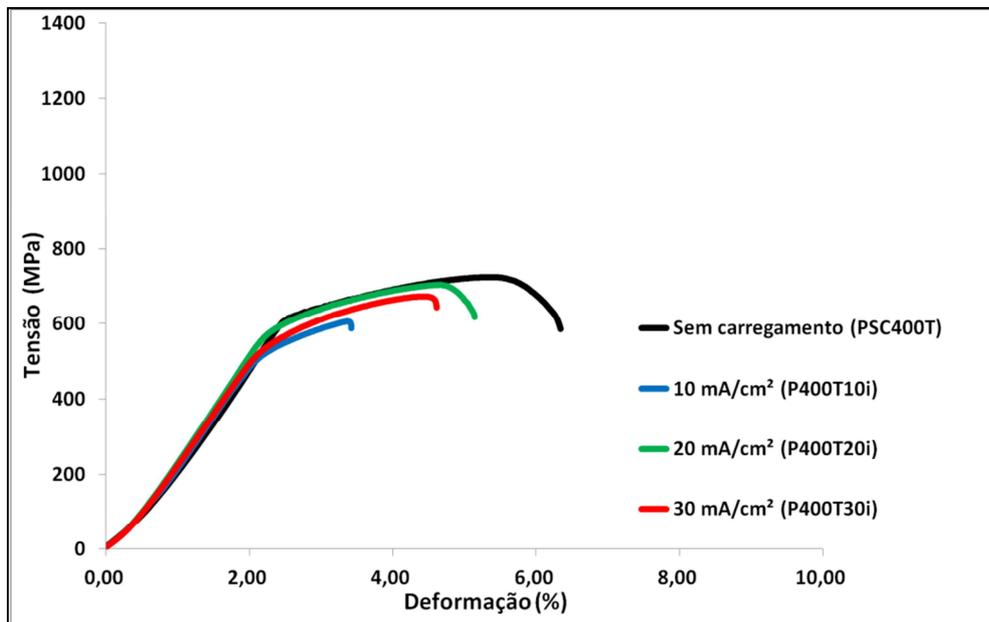


Figura 19 – Curva Tensão X Deformação para os parafusos revenidos a 400 °C com comportamento próximo aos parafusos revenidos a 500 °C.

A figura 20 mostra os resultados obtidos nos ensaios de tração nos parafusos revenidos a 500 °C. É possível observar que em relação ao parafuso na condição inicial (PSC500T), as amostras carregadas com hidrogênio (P500T10i, P500T20i e P500T30i) não apresentaram um decréscimo significativo nas propriedades de alongamento, tenacidade e resistência à tração.

Estes resultados vem ao encontro do que foi observados nos corpos de prova convencionais onde o melhor desempenho em relação à condição inicial foi para a temperatura de revenido de 500 °C (Figura 14, Tabela 7), onde o núcleo mais macio e dúctil em função do revenimento mais alto é capaz de fazer com que o núcleo continue se deformando mesmo depois da abertura de uma trinca inicial na camada carbonitretada.

Para o aço ABNT 10B22-Modificado, a temperatura de revenimento de 500 °C parece sofrer muito pouco os efeitos degradantes do hidrogênio, pois tanto os corpos de prova convencionais quanto os parafusos apresentaram comportamentos semelhantes em relação à condição inicial, mesmo para carregamentos maiores de hidrogênio.

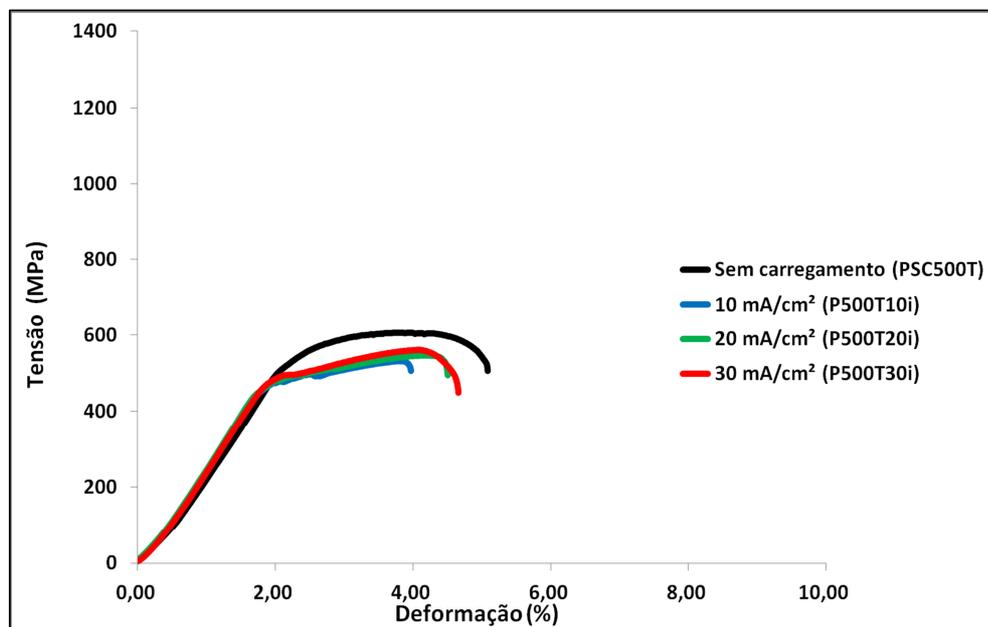


Figura 20 – Curva Tensão X Deformação para os parafusos revenidos a 500 °C.

A tabela 8 mostra os valores de deformação total (elástica + plástica), resistência à tração e tenacidade (área sob a curva) obtidas nas curvas tensão X deformação dos parafusos. Também é apresentada a fração de valor da propriedade mecânica nas amostras com carregamento em relação ao parafuso na condição inicial (sem carregamento).

Observa-se uma grande perda em todas as propriedades dos parafusos revenidos a 300 °C relacionando as amostras sem carregamento com as carregadas com hidrogênio. Novamente, a tenacidade foi a propriedade mecânica mais afetada em relação à condição inicial, seguida pela deformação total. O revenido de 500 °C parece ter o melhor desempenho

também para os parafusos, pois os resultados destes componentes carregados com hidrogênio foram os mais próximos da condição inicial.

Nesta tabela, também foram divididos os valores das propriedades mecânicas dos parafusos revenidos a 400 °C em frágil (para aqueles cujo comportamento mecânico aproximou-se dos parafusos revenidos a 300 °C) e dúctil (para aqueles cujo comportamento mecânico aproximou-se dos parafusos revenidos a 500 °C). A diferença de comportamento citada é perceptível em todas as propriedades mecânicas avaliadas.

Tabela 8 –Valores das propriedades mecânicas dos parafusos obtidos nas curvas tensão X deformação e fração em relação à condição inicial de cada revenido (dados qualitativos).

Amostra	Deformação Total (%)	Fração	Resistência a Tração (MPa)	Fração	Tenacidade (MJ/m ³)	Fração
PSC300T	6,60	1	839	1	17,27	1
P300T10i	0,94	0,14	233	0,27	0,47	0,027
P300T20i	1,1	0,16	259	0,3	0,49	0,028
P300T30i	1,08	0,16	257	0,3	0,54	0,031
PSC400T	6,35	1	724	1	15,12	1
P400T10i (frágil)	1,63	0,25	371	0,51	1,39	0,09
P400T20i (frágil)	1,57	0,24	365	0,5	1,37	0,09
P400T30i (frágil)	2,39	0,37	511	0,7	2,96	0,19
P400T10i (dúctil)	3,42	0,53	606	0,83	5,71	0,37
P400T20i (dúctil)	5,14	0,8	704	0,97	11,69	0,77
P400T30i (dúctil)	4,61	0,72	672	0,92	9,82	0,64
PSC500T	5,08	1	606	1	9,93	1
P500T10i	3,96	0,77	532	0,87	6,40	0,64
P500T20i	4,5	0,88	546	0,9	7,82	0,78
P500T30i	4,66	0,91	561	0,92	7,71	0,77

4.1.3 Ensaio de Tração com Carregamento Simultâneo nos Corpos de Prova Convencionais

Foram realizados ensaios de tração com carregamento simultâneo nos corpos de prova convencionais, utilizando a densidade de corrente de 10mA/cm². A figura 21 apresenta o resultado da amostra revenida a 300 °C e tracionada em solução 2,7 ml/L de H₂SO₄ (0,1 N) (SM300T10i) e o comparativo com a amostra com carregamento prévio (A300T10i) e o corpo de prova sem carregamento (SC300T).

Foi possível observar que a amostra com carregamento simultâneo (SM300T10i) teve uma perda significativa nas propriedades mecânicas como resistência a tração, tenacidade e alongamento, quando comparada a amostra com carregamento prévio (A300T10i),

aumentando mais ainda esta proporção se comparada a amostra SC300T. Por esse motivo, para o estudo do efeito do carregamento simultâneo não foram empregados maiores valores de densidade de corrente, visto que para um valor baixo de densidade de corrente aplicado já foi possível observar um importante efeito de degradação das propriedades mecânicas.

O ensaio de tração em solução 2,7 ml/L de H_2SO_4 , (0,1 N) simula uma situação onde o componente esteja sujeito à entrada de hidrogênio devido ao ambiente em que trabalha e fica exposto, enquanto o carregamento prévio simula a entrada de hidrogênio durante o processo de fabricação.

No caso do carregamento simultâneo, mesmo com a menor das correntes catódicas empregada nos ensaios, a amostra SM300T10i apresentou uma susceptibilidade a fragilização por hidrogênio maior que o corpo de prova com carregamento prévio (A300T10i), mostrando que para esta temperatura de revenido a exposição do componente a ambientes contendo hidrogênio pode levar a perdas enormes em propriedades mecânicas como: resistência a tração, tenacidade e alongamento.

Outro fenômeno importante observado para as amostras submetidas ao ensaio de tração com carregamento simultâneo, foi uma possível queda apresentada no módulo de elasticidade da amostra SM300T10i. Segundo estudo realizado por Ortiz (1992), em aços AISI 1005 e AISI 1070, o hidrogênio pode diminuir o módulo de elasticidade, sendo este efeito mais pronunciado na estrutura martensítica. A segregação de hidrogênio para defeitos na rede cristalina do aço pode ser a causa do decréscimo na energia coesiva da rede, diminuindo assim o módulo de elasticidade. Porém, para uma afirmação definitiva nos ensaios realizados, seria necessária a instrumentação do corpo de prova.

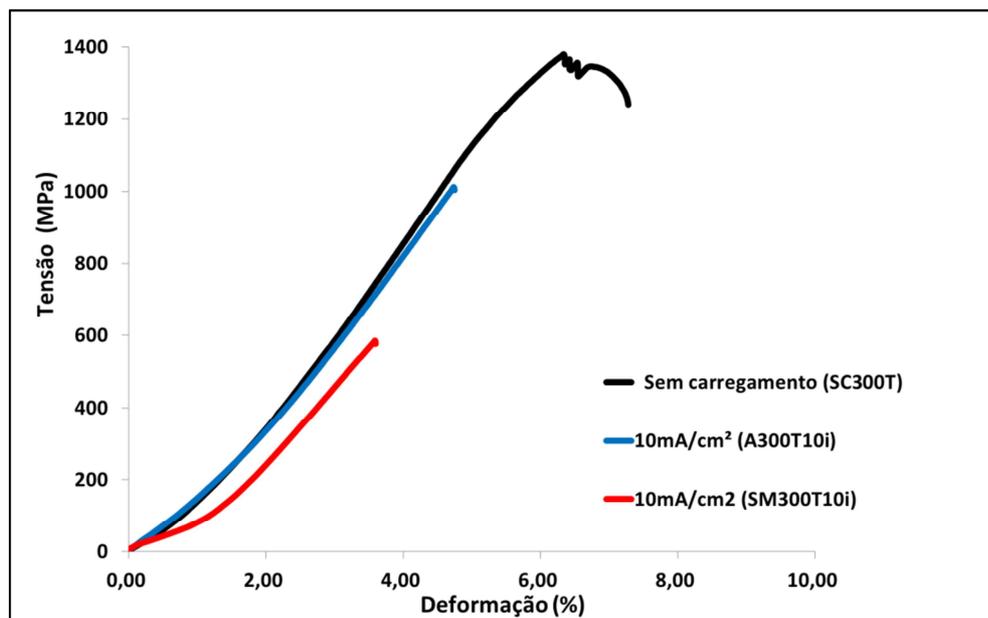


Figura 21 – Curva Tensão X Deformação para os corpos de prova convencionais SC300T, A300T10i e SM300T10i

A partir da figura 22, observa-se o desempenho quanto ao comportamento mecânico para a amostra revenida a 400 °C com carregamento simultâneo (SM400T10i) comparativamente aos outros dois sistemas (SC400T e A400T10i). Além disso, a amostra SM400T10i apresentou uma possível queda acentuada no módulo de elasticidade. Esse comportamento já foi observado por Stroe (2006), que identificou uma queda no módulo de elasticidade em aços baixo carbono devido ao carregamento com hidrogênio. Conforme foi mencionado anteriormente, esse comportamento também foi observado por Ortiz (1992) que atribui esse fenômeno a segregação de hidrogênio para defeitos na rede cristalina do aço diminuindo a energia coesiva da rede.

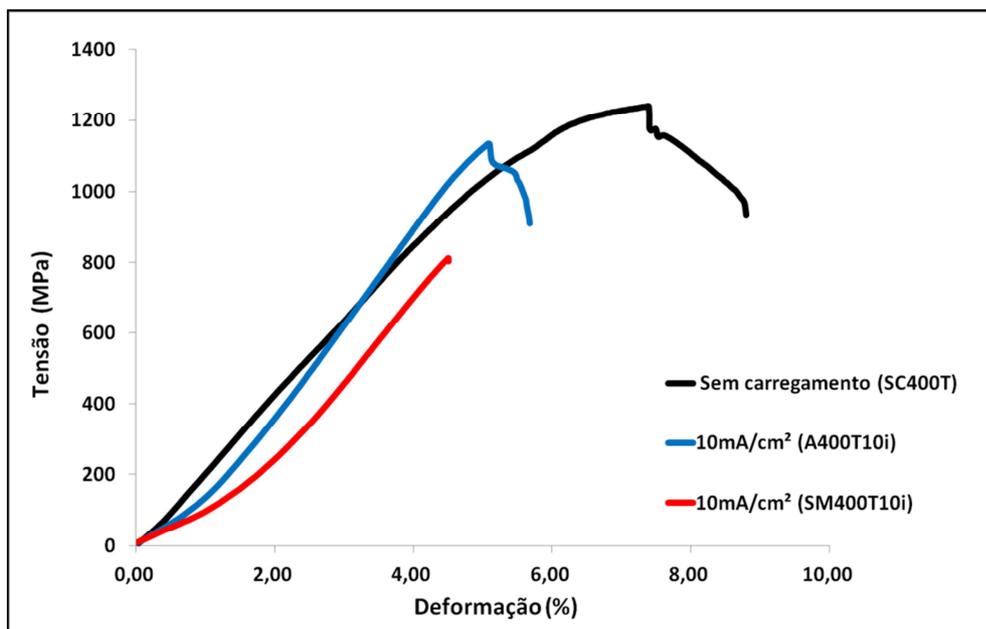


Figura 22 – Curva Tensão X Deformação para os corpos de prova convencionais SC400T, A400T10i e SM400T10i

A figura 23 mostra o resultado da amostra revenida a 500 °C carregada simultaneamente com hidrogênio SM500T10i , comparativamente à amostra SC500T (sem carregamento) e à amostra A500T10i (com carregamento prévio). É possível observar que para esta temperatura de revenido a perda das propriedades mecânicas foi menos intensa, com a resistência a tração tendo praticamente o mesmo valor. Tenacidade e alongamento sofreram prejuízos maiores, mas de forma menos acentuada que as outras temperaturas de revenimento.

Este prejuízo em relação à tenacidade e ao alongamento deve estar relacionado ao carregamento constante de hidrogênio enquanto a peça é tensionada. Após a nucleação da trinca, o hidrogênio continua o processo de entrada na superfície, somando-se ao que já estava incorporado no material e aumentando a concentração do elemento na ponta da trinca, mesmo que ocorra a difusão de algum percentual de hidrogênio difusível, para fora do corpo de prova durante o ensaio. Este fator deve ser determinante para que não haja deformação plástica em praticamente nenhum carregamento simultâneo, para qualquer temperatura de revenimento estudada.

O módulo de elasticidade observado para as amostras SM500T10i, acompanhou o comportamento observado para os outros dois sistemas com carregamento simultâneo (SM300T10i e SM400T10i), mas de forma um pouco menos acentuada. É possível observar que o mesmo se mantém até uma tensão de aproximadamente 200 MPa, quando então começa a cair abruptamente, o que não acontece nas amostras SM300T10i e SM400T10i.

Os três sistemas estudados com carregamento simultâneo não apresentaram deformação plástica, ocorrendo à ruptura no momento em que o corpo de prova atingiu a tensão máxima.

Mesmo com carregamento simultâneo, as amostras revenidas à temperatura de 500 °C foram as que menos sofreram os efeitos deletérios do hidrogênio.

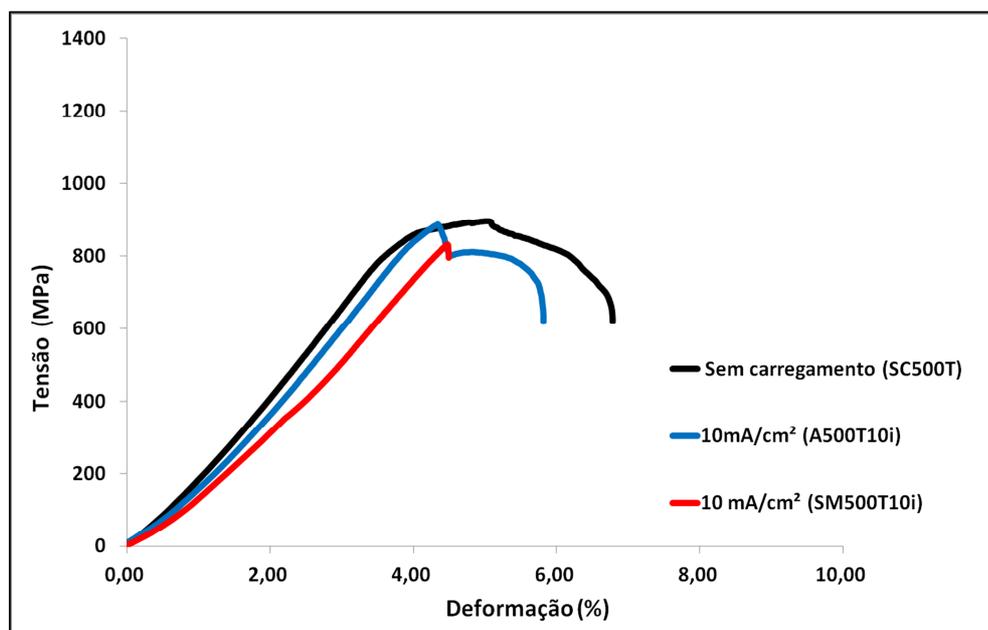


Figura 23 – Curva Tensão X Deformação para os corpos de prova convencionais SC500T, A500T10i e SM500T10i

A tabela 9 apresenta os valores das propriedades de deformação total (elástica + plástica), resistência à tração e tenacidade para os corpos de prova convencionais com carregamento simultâneo, e o comparativo com a condição de sem carregamento.

Também para a condição do carregamento simultâneo, observa-se que a propriedade mecânica mais afetada é a tenacidade, apresentando a menor perda na amostra SM500T10i, porém, nem nesta condição de revenido foi possível chegar a 50% da tenacidade na condição inicial.

Tabela 9 – Valores das propriedades mecânicas dos corpos de prova com carregamento simultâneo obtidos nas curvas tensão X deformação e fração em relação à condição inicial de cada revenido (dados qualitativos).

Amostra	Deformação Total (%)	Fração	Resistência a Tração (MPa)	Fração	Tenacidade (MJ/m ³)	Fração
SC300T	6,92	1,00	1350	1,00	21,71	1
SM300T10i	3,59	0,51	585	0,43	3,76	0,17
SC400T	8,8	1,00	1240	1,00	39,31	1
SM400T10i	4,50	0,51	811	0,65	7,11	0,18
SC500T	6,78	1,00	895	1,00	19,89	1
SM500T10i	4,49	0,66	829	0,92	8,22	0,41

4.2 ENSAIO DE TORQUE DE FRAGILIZAÇÃO

A tabela 10 apresenta os resultados dos ensaios de torque de fragilização com densidade de corrente de carregamento de 10 mA/cm². Os resultados obtidos confirmam o bom desempenho para as amostras do aço ABNT 10B22-Modificado carbonitretado e revenido a 500 °C, frente ao fenômeno de fragilização por hidrogênio.

Para esta condição de carregamento, os parafusos revenidos a 300 °C romperam durante as primeiras 24 horas que ficaram tensionados, enquanto os parafusos revenidos a 400 °C romperam no momento do reaperto.

Tabela 10 – Resultados das amostras carregadas com 10 mA/cm² por 4 horas e expostas ao ensaio de torque de fragilização conforme Norma SAE J1237.

Amostra	Temperatura de Revenimento (°C)		
	300	400	500
1	Reprovado	Reprovado	Aprovado
2	Reprovado	Reprovado	Aprovado
3	Reprovado	Reprovado	Aprovado

A ruptura ocorreu sempre entre a cabeça e a haste do parafuso, conforme figura 24. A fragilização por hidrogênio ocorre em altas tensões, neste caso, na interface entre a cabeça e a haste do parafuso que é onde ocorrem quase todas as falhas em fixadores devido à fragilização por hidrogênio. Esta interface (cabeça/haste) torna-se a principal área de coleta de átomos de hidrogênio após o torque de aperto, e esta migração é considerada essencial para a ruptura catastrófica entre a cabeça e a haste do parafuso (FERNANDO, 2002).

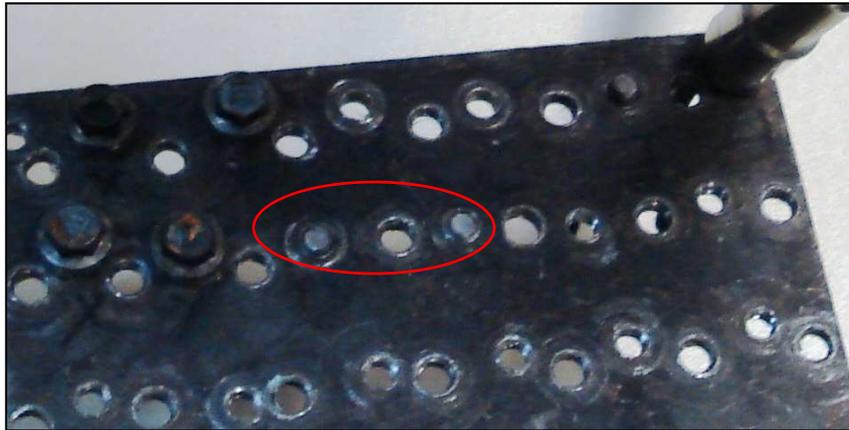


Figura 24– Imagem dos parafusos tensionados e já rompidos.

Com o objetivo de identificar a densidade de corrente onde não ocorreria a fragilização por hidrogênio, segundo a norma SAE J1237, a pior condição de revenimento observada pelos ensaios de tração, ou seja, revenimento a 300 °C foi usada e, os parafusos foram carregados nas densidades de corrente apresentadas na tabela 11, durante as mesmas 4 horas empregadas nos demais ensaios.

Tabela 11 – Resultados ensaios de torque de fragilização dos parafusos com diferentes carregamentos na temperatura de revenido de 300 °C.

Amostra	Densidade de corrente (mA/cm ²)	
	1	0,75
1	Aprovado	Aprovado
2	Aprovado	Aprovado
3	Reprovado	Aprovado

Os resultados obtidos (tabela 11) demonstram que para a densidade de corrente de 0,75 mA/cm² ou menores, não ocorre a fragilização por hidrogênio nos parafusos M4 X 50 revenidos a 300 °C, pois o conteúdo de hidrogênio total (hidrogênio difusível + hidrogênio preso) e também o teor de hidrogênio aprisionado em armadilhas diminui para menores densidades de corrente aplicada (ASAHI *et al.*, 2003). Para esse sistema em estudo, portanto, o teor de hidrogênio que ingressa nos parafusos M4 X 50 revenidos a 300 °C, associado a densidade de corrente de 0,75 mA/cm², seria a quantidade limite de hidrogênio para iniciar um processo de fragilização, pelo menos segundo os critérios da norma SAE J1237.

4.3 PERFIS DE DUREZA

A figura 25 mostra o perfil de microdureza Vickers realizado nos corpos de prova convencionais sem carregamento. Observa-se uma queda progressiva na dureza com o aumento da temperatura de revenimento. A fragilização por hidrogênio tende a acontecer nas regiões mais tensionadas, locais mais próprios para a migração do hidrogênio atômico (MUKHOPADHYAY *et al.*, 1999). A dureza do material parece ter papel decisivo no processo de fragilização (Krishna, 2002). Pelo perfil de dureza apresentado, o revenimento a 300 °C parece promover a formação da microestrutura mais suscetível a este fenômeno, estando de acordo com os resultados apresentados no ensaio de tração. A tabela 12 mostra os valores encontrados para a construção do perfil.

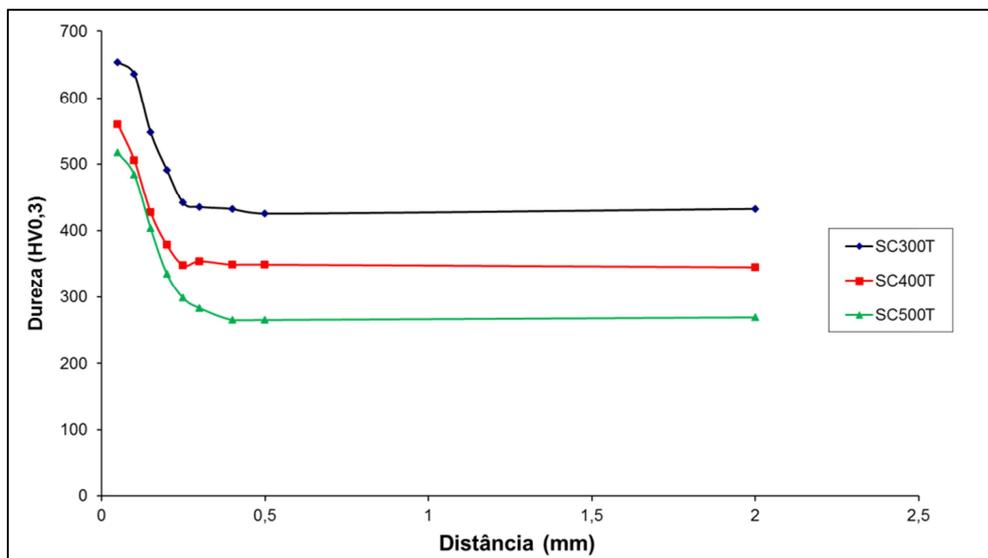


Figura 25 – Perfis de Dureza dos corpos de prova convencionais sem carregamento

Tabela 12 – Valores dos perfis de dureza obtidos nas amostras sem carregamento

Cp Convencional Revenido 300°C		Cp Convencional Revenido 400°C		CP Convencional Revenido 500°C	
Distância (mm)	Dureza (HV0,3)	Distância (mm)	Dureza (HV0,3)	Distância (mm)	Dureza (HV0,3)
0,05	654	0,05	560	0,05	517
0,1	636	0,1	506	0,1	484
0,15	548	0,15	427	0,15	403
0,2	491	0,2	378	0,2	335
0,25	441	0,25	348	0,25	298
0,3	435	0,3	354	0,3	283
0,4	432	0,4	349	0,4	265
0,5	425	0,5	349	0,5	265
2	432	2	345	2	269

Os parafusos submetidos ao tratamento térmico de carbonitretação, têmpera e revenimento apresentaram os valores de dureza similares aos corpos de prova convencionais, com queda na dureza acontecendo conforme os pontos foram se afastando da superfície (figura 26 e tabela 13). Pode-se supor que tanto os corpos de prova convencionais, como os na geometria do parafuso, possuem propriedades mecânicas parecidas, justificando as comparações realizadas nessa dissertação.

Krishna (2002), alerta que parafusos cementados de alta dureza e resistência são propensos à fragilização por hidrogênio, especialmente em componentes com resistência a tração acima de 1000 MPa. A alta dureza na região da rosca produzida pelo processo de carbonitretação acentua a probabilidade de falha por fragilização por hidrogênio.

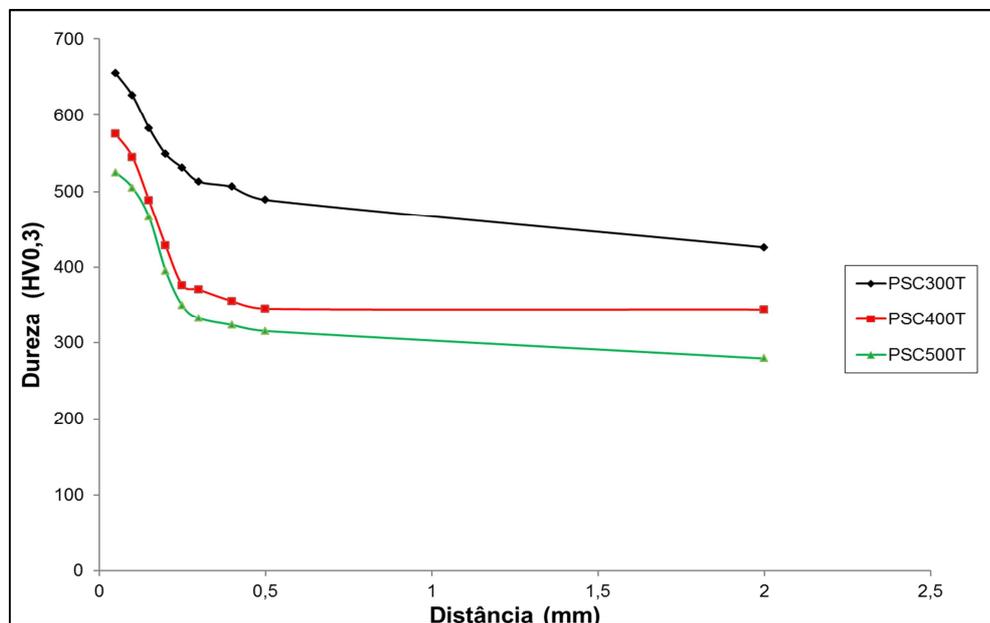


Figura 26 – Perfis de Dureza dos parafusos sem carregamento

Tabela 13 – Valores dos perfis de dureza obtidos nos parafusos sem carregamento

Parafuso Revenido 300°C		Parafuso Revenido 400°C		Parafuso Revenido 500°C	
Distância (mm)	Dureza (HV0,3)	Distância (mm)	Dureza (HV0,3)	Distância (mm)	Dureza (HV0,3)
0,05	655	0,05	575	0,05	525
0,1	626	0,1	545	0,1	505
0,15	583	0,15	488	0,15	466
0,2	549	0,2	428	0,2	395
0,25	531	0,25	376	0,25	349
0,3	513	0,3	370	0,3	332
0,4	506	0,4	355	0,4	323
0,5	489	0,5	345	0,5	315
2	426	2	344	2	279

4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Foi realizada a avaliação do nível de inclusões do aço ABNT 10B22-Modificado após o tratamento termoquímico de carbonitretação nos corpos de prova convencionais e também nos parafusos, pois o acúmulo de hidrogênio no interior do material, entre outros fatores, está diretamente relacionado a fração volumétrica das inclusões (ASM, 2003 e SALDAÑA, 2002).

As inclusões apresentadas nos corpos de prova convencionais e nos parafusos são constituídas de óxidos globulares (figura 27) e classificadas como nível 2 a 2½ série grossa para os corpos de prova convencionais e 1 a 1½ para os parafusos, conforme Norma ASTM E 45 (2005).

Esta diferença pode ser explicada possivelmente pelo fato de que o corte nos corpos de prova convencionais foi realizado no sentido transversal e nos parafusos foi feito no sentido longitudinal e também por serem parte integrante de corridas diferentes, já que o processo de fabricação é o mesmo.

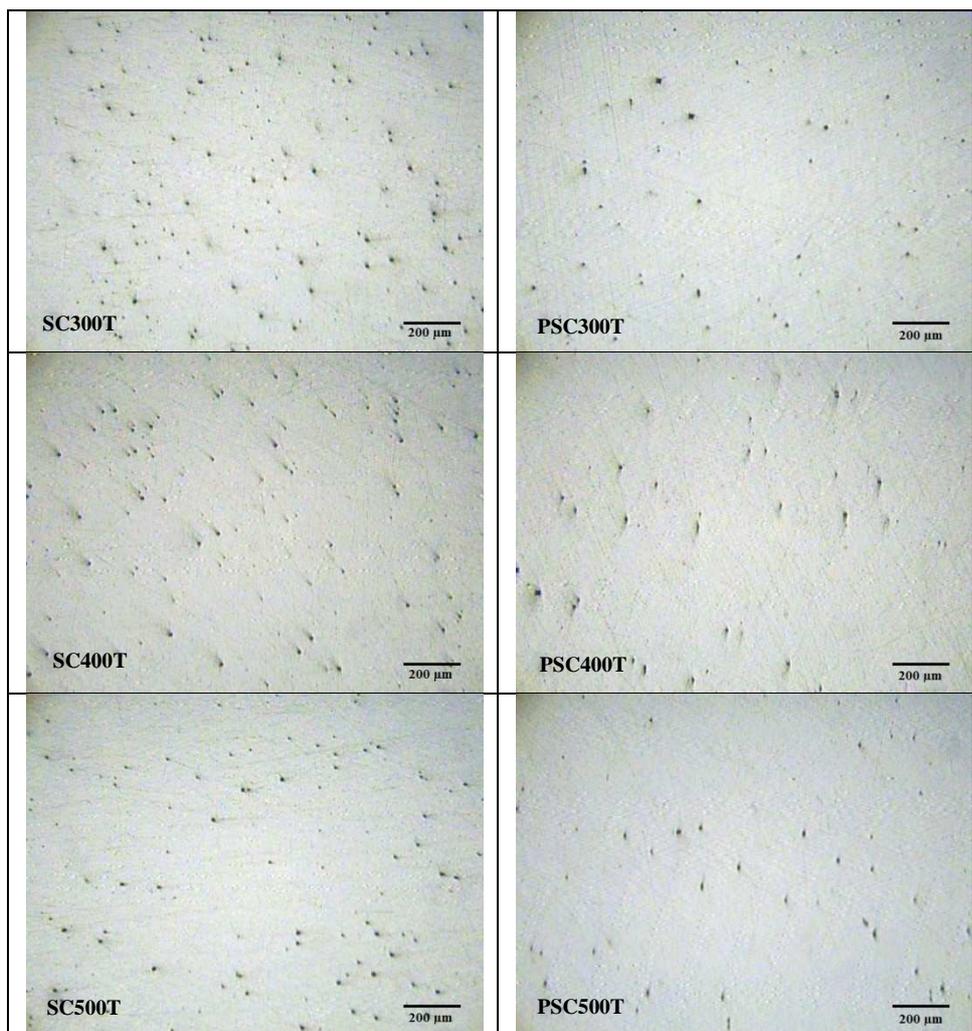


Figura 27 – Inclusões apresentadas nas amostras sem carregamento.

A figura 28 apresenta as microestruturas da superfície das amostras, que são consideradas típicas do processo de carbonitretação, têmpera e revenimento sendo constituídas de martensita em placas. Nenhuma das microestruturas superficiais apresentou austenita retida, o que poderia ter contribuído para a dissolução do hidrogênio e a diminuição do seu efeito fragilizante e no comprometimento das propriedades mecânicas.

A camada carbonitretada dos corpos de prova convencionais ficou em média com 176 μm , enquanto os parafusos apresentaram uma camada em torno de 183 μm .

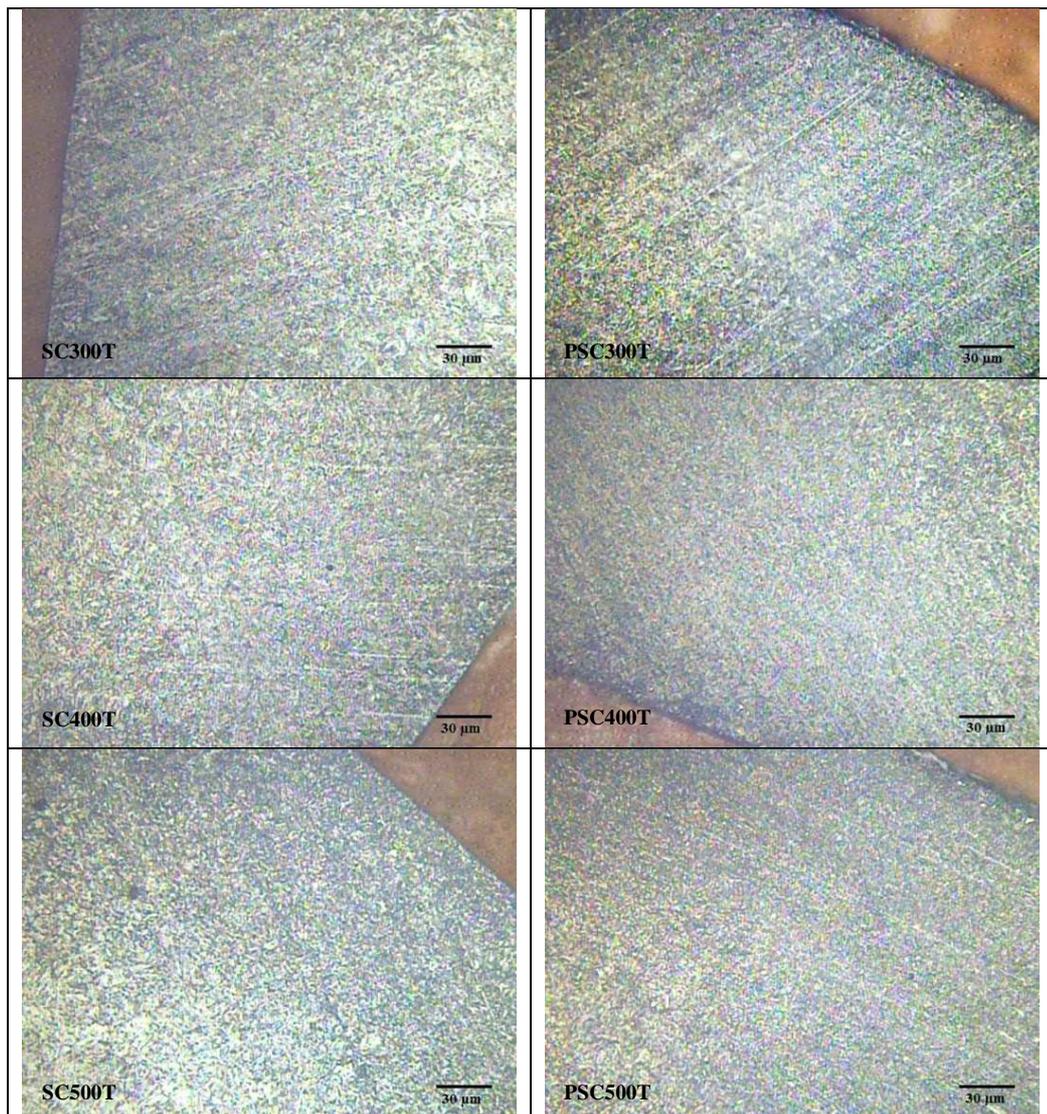


Figura 28 – Microestruturas da superfície das amostras sem carregamento. Ataque: Nital 2%

No núcleo das amostras a microestrutura é constituída de martensita revenida em ripas e bainita como podem ser observadas na figura 29. É possível perceber a diferença na microestrutura do núcleo com o aumento da temperatura de revenimento, onde as amostras SC500T e PSC500T têm as interfaces das ripas de martensita suavizadas indicando a difusão

de carbono para fora da martensita e a formação de carbonetos de ferro. As interfaces das ripas de martensita podem ser locais substanciais de concentração de hidrogênio e fratura frágil do tipo transgranular (SCULLY, *et al.*, 2004).

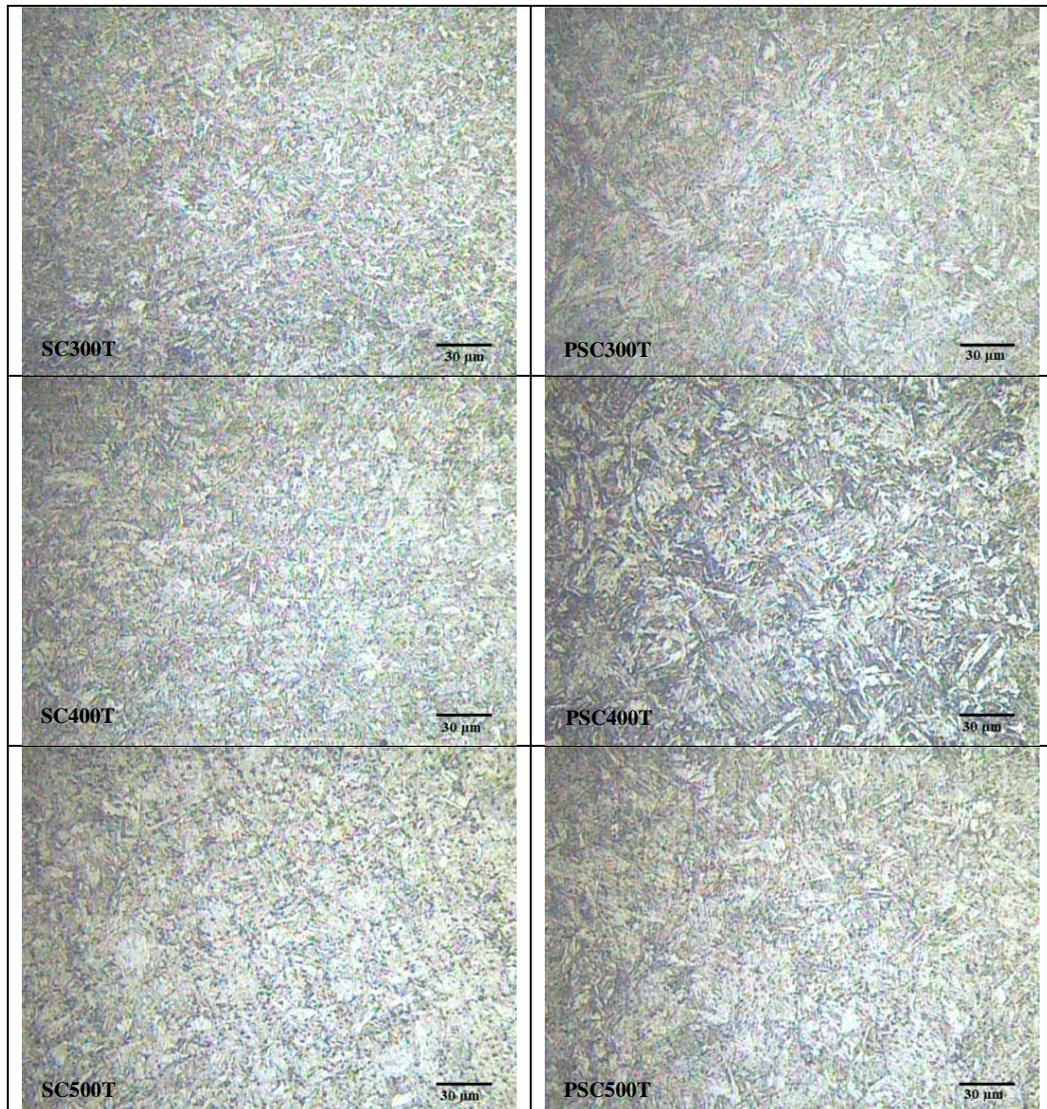


Figura 29 – Microestruturas do núcleo das amostras sem carregamento. Ataque: Nital 2%

4.5 FRACTOGRAFIA

Foram realizadas análises das superfícies de fratura dos corpos de prova convencionais e dos parafusos em todas as condições de carregamento descritas neste trabalho, com o objetivo de caracterizar os micromecanismos de fratura presentes e estabelecer uma relação com a densidade de corrente empregada e a presença de hidrogênio nas amostras.

4.5.1 Fractografia dos corpos de prova convencionais

A figura 30 apresenta a fratura na superfície das amostras revenidas a 300 °C sem carregamento (SC300T) e carregada com 10 mA/cm² (A300T10i), 20 mA/cm² (A300T20i) e 30 mA/cm² (A300T30i). Observa-se que com o carregamento de hidrogênio o micromecanismo de fratura passa de mista (clivagem, intergranular, coalescência de microcavidades) para predominantemente intergranular, caracterizando, dessa forma a fragilização por hidrogênio, uma vez que os contornos de grão são um caminho preferencial para a difusão do hidrogênio e favorecendo a propagação de trincas, pois o hidrogênio é segregado, provavelmente nos contornos de grão da austenita anterior ao tratamento térmico de têmpera reduzindo sua energia coesiva (EBIHARA *et al.*, 2011). Para carregamentos com maiores densidades de corrente (20 mA/cm² e 30 mA/cm²) as amostras revenidas a 300 °C apresentam trincas secundárias nos contornos de grão.

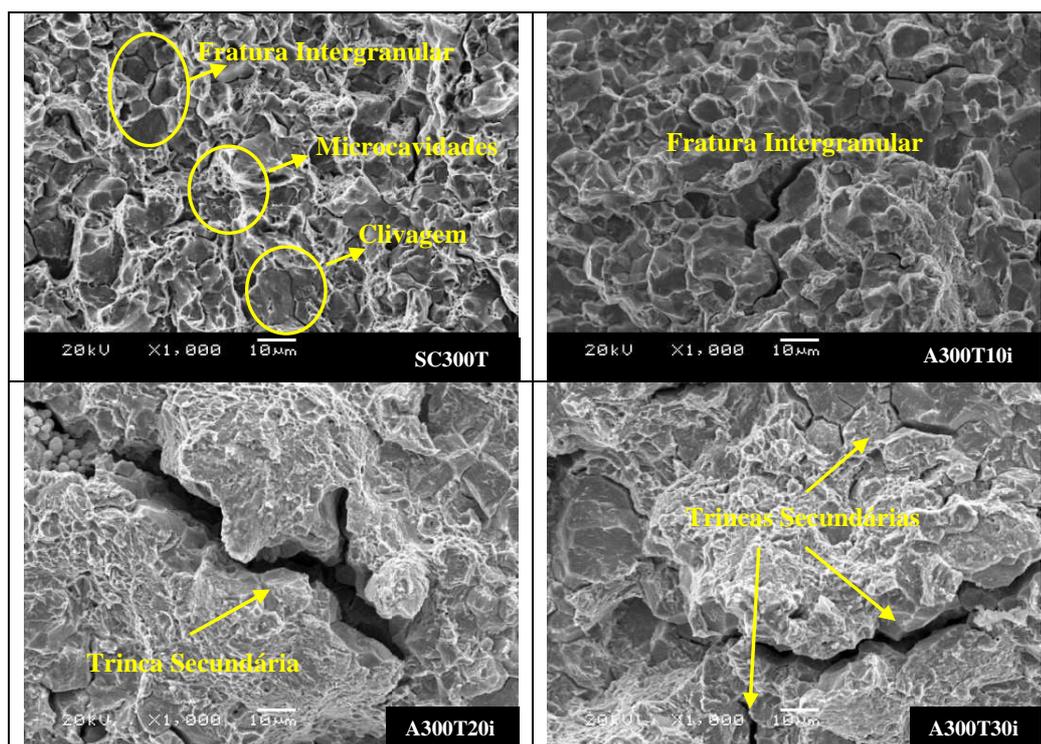


Figura 30 – Morfologia das fraturas na superfície (camada carbonitretada) dos corpos de prova convencionais revenidos a 300 °C.

Para as amostras revenidas a 400 °C (figura 31) também é possível notar tal diferença, porém de forma bem menos acentuada. As amostras revenidas a 500 °C apresentaram o modo de fratura dúctil (coalescência de microcavidades) na superfície, com pequenas facetas de

clivagem variando pouco sua forma em função do carregamento. Isso está possivelmente associado à relação entre a presença de hidrogênio e o grau de fragilidade de cada estrutura.

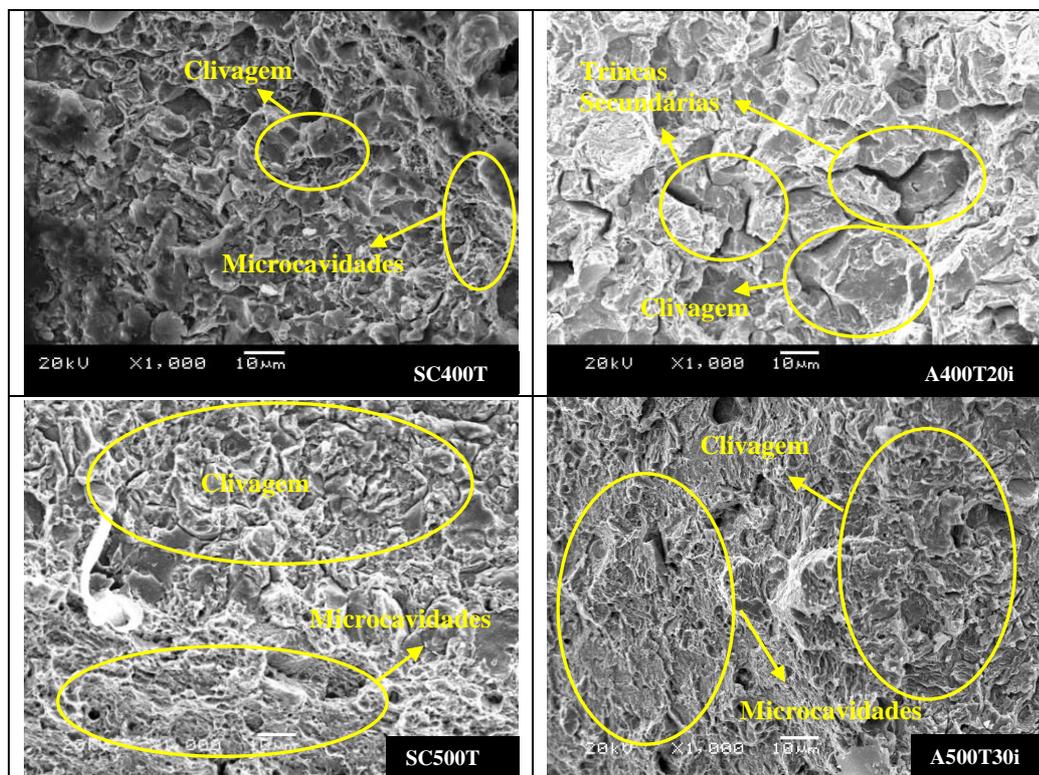


Figura 31 – Morfologia das fraturas na superfície (camada carbonitretada) dos corpos de prova convencionais revenidos a 400 °C (acima) e 500 °C (abaixo).

Na região do núcleo pode ser observado, em todos os corpos de prova convencionais, predominantemente o micromecanismo de fratura dúctil (microcavidades) (figura 32). Na condição de revenido a 300 °C, foi possível notar que as microcavidades ficaram mais rasas à medida que o carregamento foi aumentando, passando a fratura a ser um misto de clivagem e coalescência de microcavidades. Isto também foi observado na condição de revenido a 400 °C, mas de forma menos acentuada, assim como nas amostras revenidas a 500 °C que apresentaram também algumas microcavidades rasas na região do núcleo da superfície de fratura.

Estes resultados são semelhantes aos encontrados no trabalho de Shibata *et al.* (2012), onde o carregamento com hidrogênio foi realizados em aços martensíticos de baixo carbono, tracionados em baixa taxa de deformação e a superfície de fratura teve microcavidades cada vez mais rasas e facetas de clivagem com o carregamento de hidrogênio.

As microcavidades em geral aparecem, no momento da ruptura, a partir de impurezas (inclusões) e partículas de segunda fase presentes no material. Essas inclusões são pontos preferenciais de acúmulo de hidrogênio (armadilhas) (SCHROEDER, 1999; UEHARA, 2011

e BETÁKOVÁ *et al.*, 2001) sendo, portanto, razoável que esse elemento tenha influenciado no aspecto da ruptura no núcleo do aço em estudo.

Essas observações fazem correspondência aos ensaios de tração, onde a diferença mais significativa em função do carregamento de hidrogênio foi verificada para as amostras revenidas a 300 °C, que se caracterizaram por ruptura frágil e queda na resistência a tração conforme o carregamento de hidrogênio foi aumentado.

Para as amostras revenidas a 500 °C, as quais apresentaram diferença pouco representativa do comportamento mecânico em função do carregamento de hidrogênio, os micromecanismos de fratura também se apresentaram semelhantes independentemente da densidade de corrente empregada, tendo apenas algumas microcavidades rasas no núcleo.

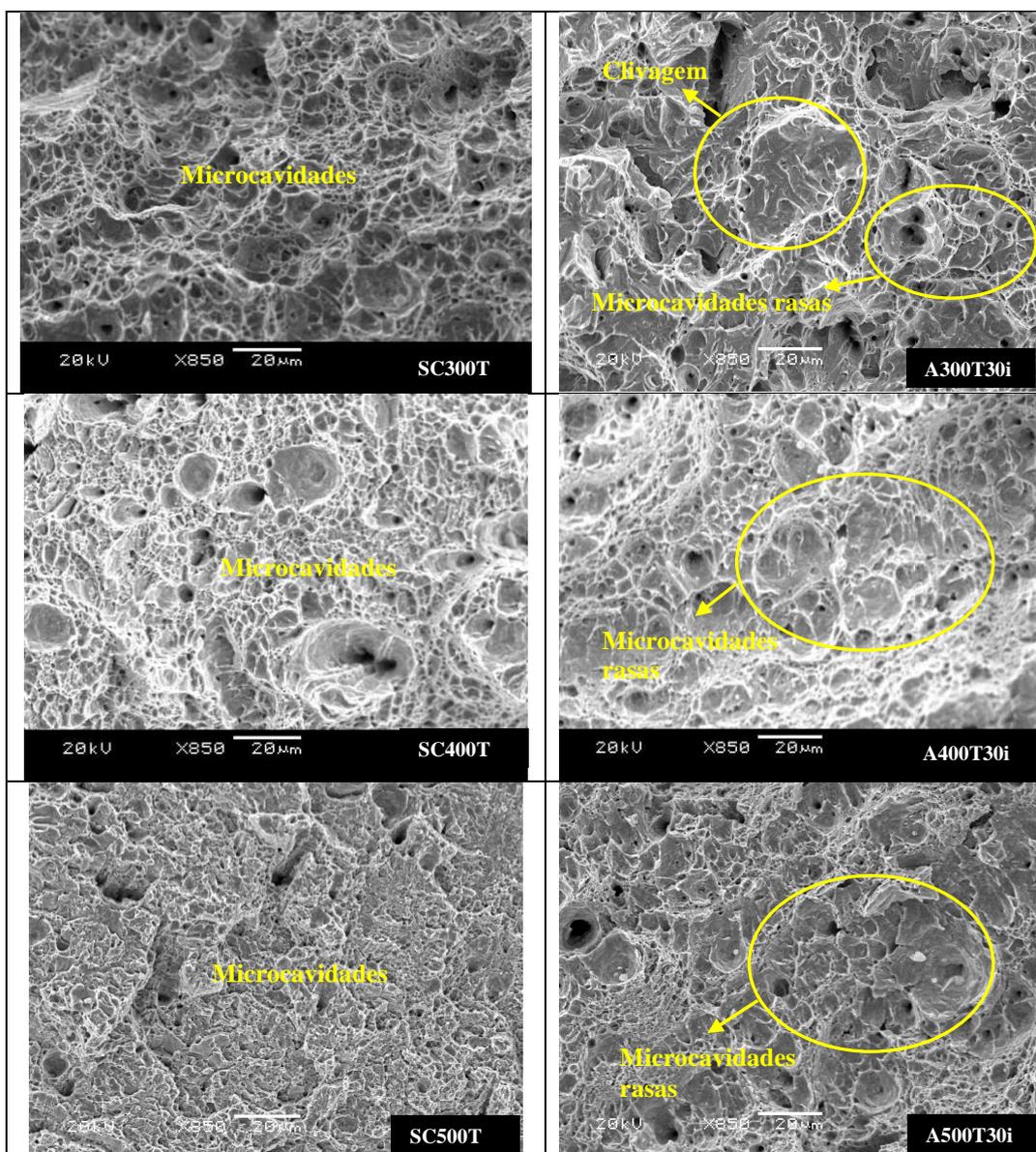


Figura 32 – Morfologia das fraturas no núcleo dos corpos de prova convencionais revenidos a: 300 °C (acima), 400 °C (centro) e 500 °C (abaixo).

Os corpos de prova revenidos a 400 °C apresentaram comportamento intermediário tanto nos ensaios de tração quanto relacionado aos micromecanismos de fratura. Os resultados da análise fractográfica evidenciaram que os efeitos do hidrogênio sobre os modos de fratura e na profundidade das microcavidades são um indicativo de que o hidrogênio influi na plasticidade e ductilidade do material (TIWARI *et al.*, 2000).

4.5.2 Fractografia nos parafusos

Na região da camada carbonitretada, a superfície de fratura dos parafusos submetidos ao ensaio de tração revenidos a 300 °C (figura 33) manteve o comportamento dos corpos de prova convencionais, sendo a fratura do parafuso sem carregamento (PSC300T) um misto de clivagem, coalescência de microcavidades e intergranular passando para predominantemente intergranular nas outras amostras submetidas a carregamento (P300T10i, P300T20i e P300T30i).

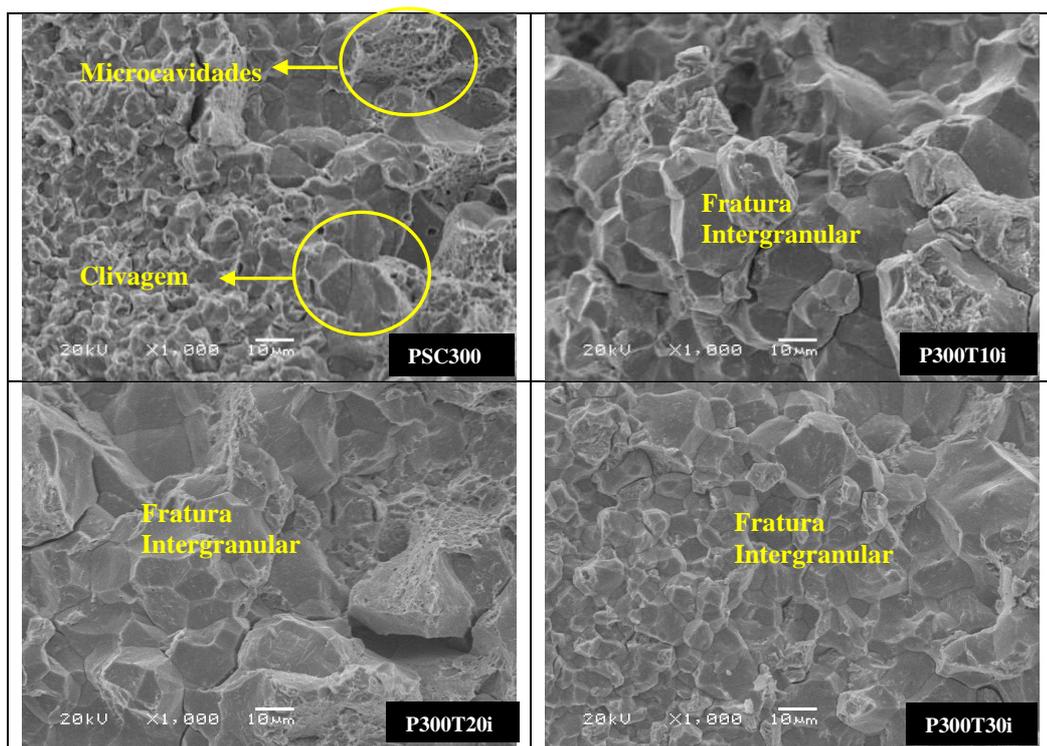


Figura 33– Morfologia das fraturas na superfície (camada carbonitretada) dos parafusos revenidos a 300 °C.

Esta região (camada carbonitretada) apresentou as mesmas características nos parafusos revenidos a 400 °C, tanto para as amostras que tiveram comportamento dúctil como para as peças na mesma condição, mas com comportamento frágil no ensaio de tração (figura 34).

A camada carbonitretada tem seu percentual de carbono aumentado até valores entre 0,8% e 0,9%, o que proporciona neste local uma maior dureza e resistência ao desgaste, porém, esta região também fica mais suscetível aos micromecanismos de fratura frágil conforme observado, principalmente para temperaturas mais baixas de revenimento.

Os parafusos revenidos a 500 °C também apresentaram o aspecto da fratura muito semelhante ao aspecto dos corpos de prova convencionais, mostrando pouca alteração em relação à fratura da camada superficial, tendo coalescimento de microcavidades, com pequenas facetas de clivagem independentemente da densidade de corrente empregada (figura 34). Esse fato vem ao encontro dos outros resultados apresentados, em que a estrutura final obtida após revenimento à temperatura de 500 °C é a menos afetada pela presença do hidrogênio.

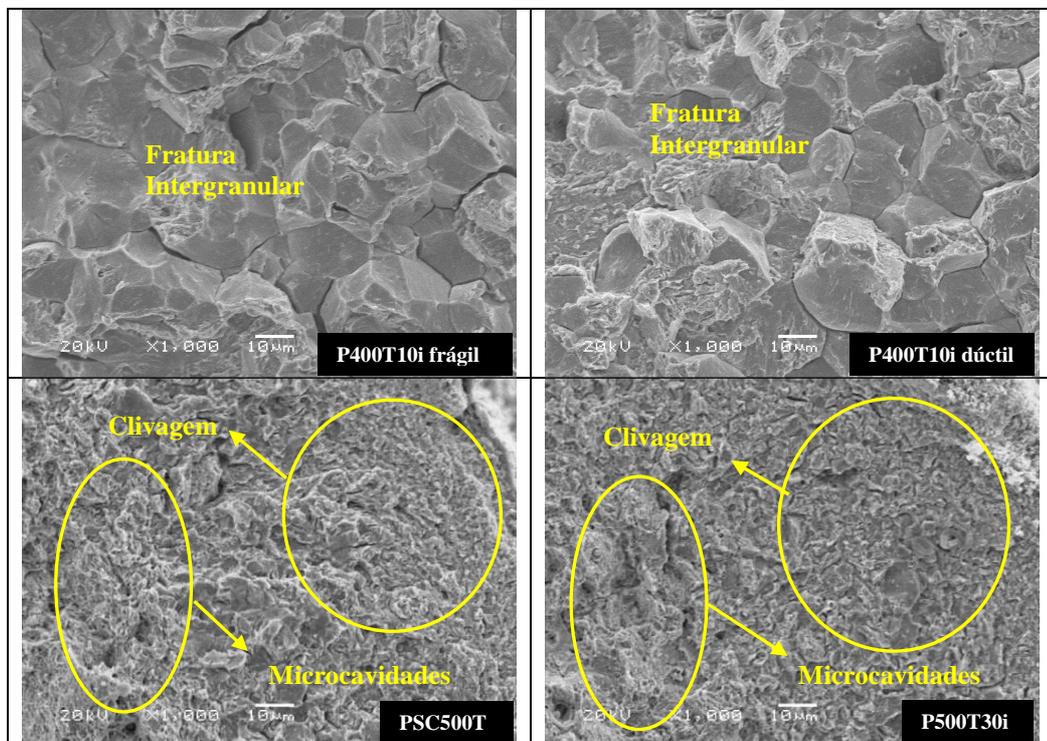


Figura 34 – Morfologia das fraturas na superfície (camada carbonitretada) dos parafusos revenidos a 400 °C e 500 °C em diferentes condições.

A figura 35 apresenta as superfícies de fratura do núcleo dos parafusos em diferentes condições de revenimento, carregamento com hidrogênio e comportamento mecânico. Diferentemente dos corpos de prova convencionais, o parafuso revenido a 300 °C sem carregamento (PSC300T) apresentou uma fratura mista de clivagem e coalescência de microcavidades. Com o carregamento, a fratura nesta condição de revenido passou a ter o aspecto frágil, com muitas regiões de fratura intergranular e clivagem. Esta diferença em relação aos corpos de prova pode estar relacionada à geometria dos parafusos e a maior

facilidade do hidrogênio em entrar neste tipo de componente, fazendo relação também ao mau desempenho desta condição de revenimento nos parafusos durante os ensaios de tração.

Os parafusos sem carregamento revenidos a 400 °C (PSC400T) apresentaram fratura dúctil, assim como os parafusos carregados com hidrogênio que tiveram melhor comportamento mecânico durante o ensaio de tração, com a diferença que nestas amostras as microcavidades eram mais rasas, conforme apresentado e discutido para os corpos de prova convencionais. Os parafusos que tiveram desempenho frágil no ensaio de tração apresentaram também fratura frágil no núcleo, sendo um misto de clivagem e algumas trincas secundárias.

Os parafusos revenidos a 500 °C tiveram fratura dúctil em todas as condições de carregamento (ver anexos), tendo apenas algumas microcavidades mais rasas para as maiores densidades de corrente empregada.

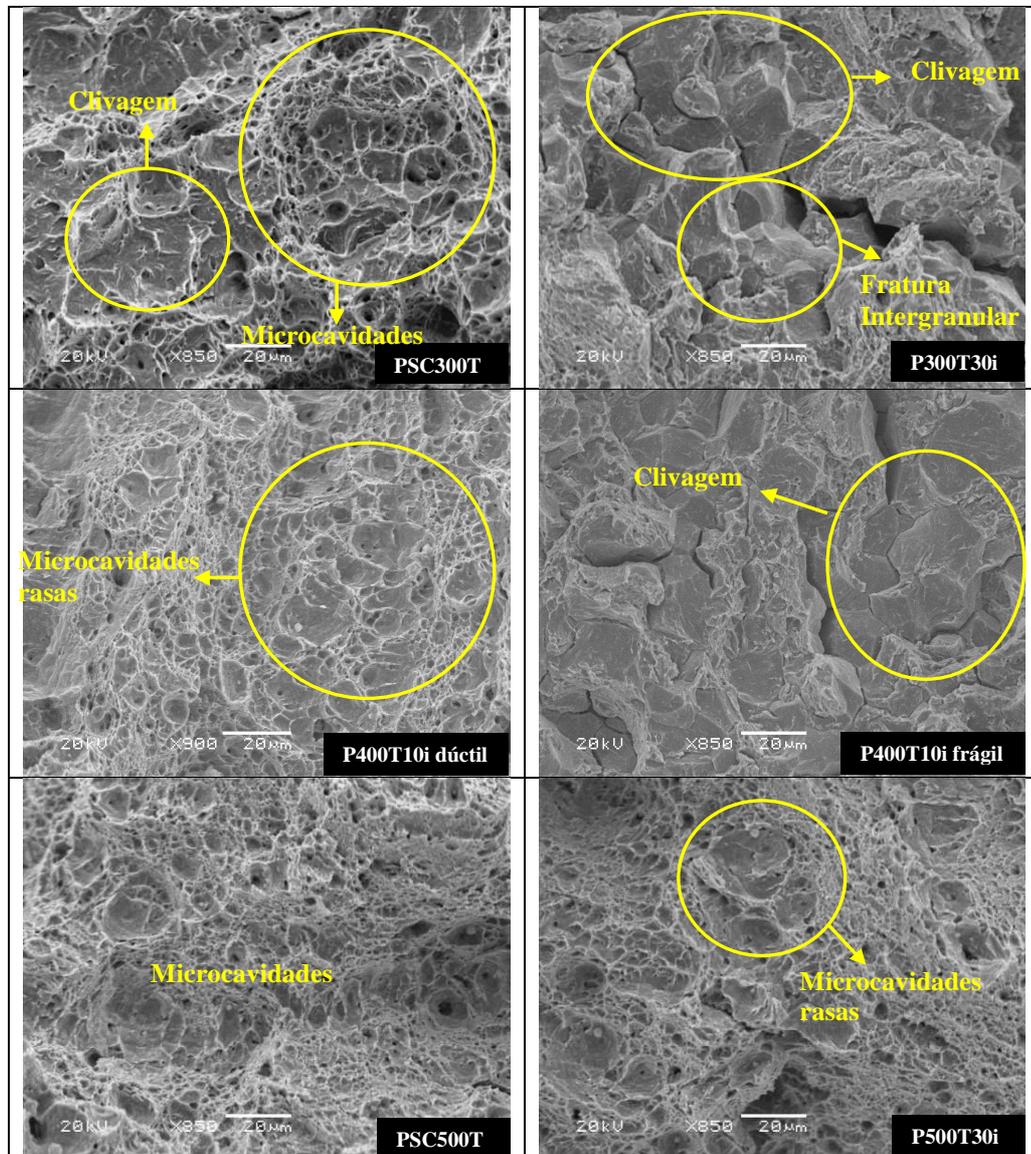


Figura 35 – Morfologia das fraturas no núcleo dos parafusos revenidos em diferentes condições de revenimento, carregamento com hidrogênio e comportamento mecânico.

A figura 36 mostra a diferença dos micromecanismos de fratura no núcleo dos parafusos nos ensaios de torque de fragilização. O parafuso revenido a 300 °C e 400 °C carregados com densidade de corrente de 10 mA/cm² apresentaram fratura frágil intergranular e clivagem, indicando a presença de hidrogênio no material, enquanto o parafuso revenido a 500 °C apresentou fratura dúctil (microcavidades).

A presença da fratura dúctil predominante nos parafusos revenidos a 500 °C não quer dizer que o componente não tenha hidrogênio incorporado, mas sim, que esta estrutura metalúrgica é pouco suscetível aos efeitos deletérios do hidrogênio no aço ABNT 10B22-Modificado.

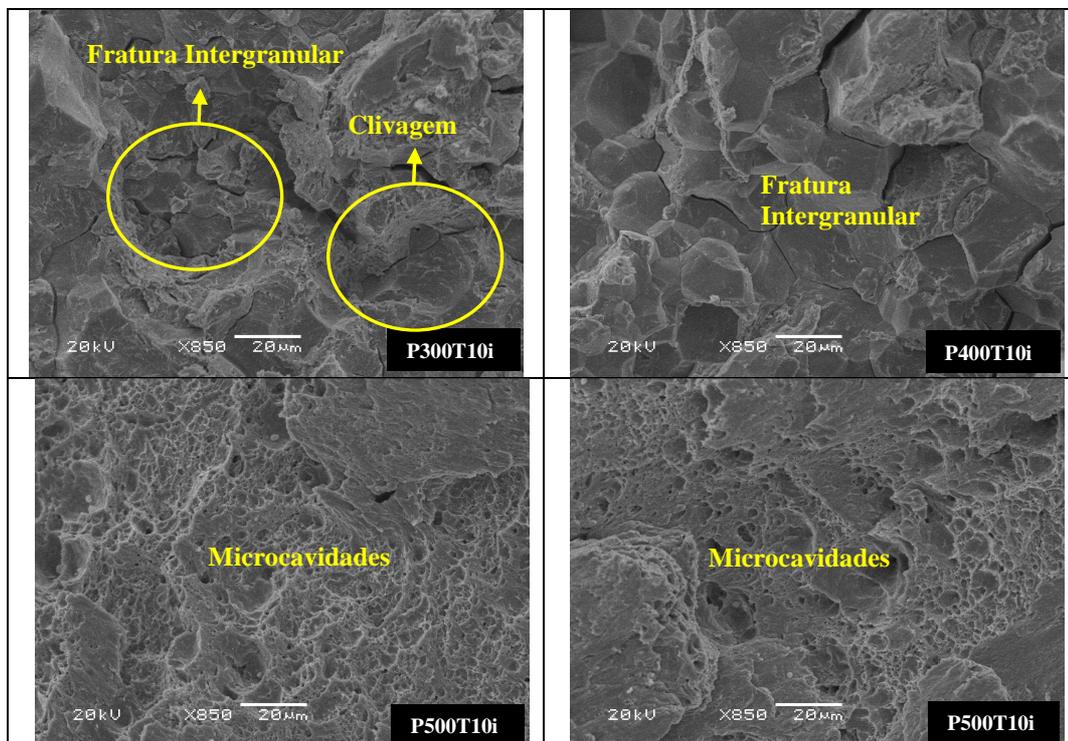


Figura 36 – Morfologia das fraturas no núcleo dos parafusos revenidos em diferentes condições fraturados após o ensaio de torque de fragilização.

Para os corpos de prova convencionais com carregamento simultâneo, é possível observar que a superfície de fratura foi bastante prejudicada por entrar em contato com a solução de H₂SO₄, (0,1 N) (solução empregada para o carregamento), no momento da ruptura, o que prejudicou bastante a análise, pois ocorreu a formação de um produto de corrosão sobre a superfície, não permitindo a obtenção de um resultado conclusivo. Desta forma, apesar da quantidade de hidrogênio que penetra nos corpos de prova ser igual, dependendo apenas da geometria do corpo de prova e da corrente catódica de carregamento, ele se manifesta de

forma diferente em função do tipo de estrutura existente no aço, gerando micromecanismos de fratura relacionados às propriedades intrínsecas de cada estrutura.

5 CONCLUSÕES

Com base nos ensaios realizados, nas análises e nos resultados obtidos foi possível chegar as seguintes conclusões:

- As propriedades mecânicas do aço ABNT 10B22-Modificado e carbonitretado foram prejudicadas pelo carregamento de hidrogênio, principalmente para baixas temperaturas de revenimento.
- Em todas as condições estudadas, a tenacidade foi a propriedade mecânica mais afetada pelo carregamento com hidrogênio.
- Em termos de propriedades mecânicas o aço ABNT 10B22-Modificado, carbonitretado e revenido a 500 °C apresenta a estrutura metalúrgica menos susceptível à fragilização pelo hidrogênio. Para esse sistema apesar de ter sido observado, após carregamento com hidrogênio, uma pequena queda na resistência mecânica e na dureza, verificou-se um aumento da ductilidade e tenacidade em relação às temperaturas menores de revenimento.
- A geometria do parafuso é mais propensa aos efeitos deletérios do hidrogênio, comparada aos corpos de prova convencionais. As propriedades mecânicas nos parafusos foram fortemente afetadas pelo carregamento de hidrogênio, principalmente para temperaturas mais baixas de revenido.
- Os sistemas estudados apresentaram, aparentemente, nucleação da fissura na camada carbonitretada.
- A fratura do aço estudado pode ocorrer em uma ou duas etapas a partir da camada carbonitretada, dependendo da geometria do corpo de prova, da temperatura de revenido e, por consequência, das propriedades mecânicas do núcleo, e da quantidade de hidrogênio absorvido.
- Os corpos de prova com carregamento simultâneo ao ensaio de tração apresentaram uma perda considerável das propriedades mecânicas em relação aos corpos de prova com carregamento prévio, sendo pior ainda quando comparado aos corpos de prova sem carregamento. Isso indica que o hidrogênio pode ser ainda mais prejudicial quando proveniente do ambiente em que o material trabalha.
- A região da camada carbonitretada teve como micromecanismo predominante de falha a fratura intergranular com a presença de carregamento com hidrogênio. Também foi possível observar a presença de trincas secundárias.

- No núcleo dos corpos de prova convencionais, foi observada a presença de coalescência de microcavidades, caracterizando a fratura dúctil. As microcavidades foram ficando mais rasas conforme o carregamento foi aumentado.
- Os parafusos revenidos a 400 °C apresentaram um comportamento que oscilou entre comportamento dúctil e frágil, ora aproximando dos resultados obtidos para os parafusos revenidos a 300 °C, ora aproximando-se obtidos para os mesmos componentes revenidos a 500 °C.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Entre as recomendações para trabalhos futuros podemos citar:

- Quantificação de hidrogênio após a realização dos ensaios de tração e de torque de fragilização;
- Realizar uma avaliação mais aprofundada do comportamento mecânico dos parafusos associados às estruturas obtidas na temperatura de revenido de 400 °C e a quantidade e distribuição de hidrogênio no interior das amostras, fabricados em aço ABNT 10B22-Modificado nessa temperatura de revenido e carregados com hidrogênio.
- Investigar a possível queda no módulo de elasticidade no carregamento simultâneo ao ensaio de tração nos corpos de prova convencionais, instrumentando as amostras.

REFERÊNCIAS

AÇOS PARA FIXADORES. **Catálogo Belgo Bekaert**, abr. 2010.

ALSARRAF, J. **Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Super Duplex Stainless Steels**. Tese (PhD) - School of Applied Sciences, Cranfield University.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM E45-97. Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steels. **Annual Books of ASTM Standards**, West Conshohocken, v. 03.01, n. 3, p. 163-176, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM F2078-08a: standard terminology relating to hydrogen embrittlement testing. West Conshohocken, Pennsylvania, United States of America, 2008. 4p.

AMRIN, A.; BAKAR, Y.A. A Study of Hydrogen Embrittlement on Tempered Carbon Steel. **Jurnal Mekanikal**, Jilid1: Malásia, 1996.

ARAÚJO, B. A.; FREITAS, V.L.A.; TRAVASSOS, G.D.; VILAR, E.O.; CARRASCO, J.P.; SILVA, A.A.; ARAÚJO, C.J. Estudo de fragilização pelo hidrogênio no aço API 5L X60 em diferentes taxas de deformação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 5., 2009. **Anais... 5° PDPETRO**, 2009.

ASAHI, H.; HIRAKAMI, D.; YAMASAKI, S. **Hydrogen Trapping Behavior in Vanadium-added Steel**. ISIJ International, v. 43, n. 4, p. 527–533, 2003.

ASM HANDBOOK. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. ASM Int., v. 13A, 2003.

BEGIĆ HADŽIPAŠIĆ, A.; MALINA, J.; MALINA, M. The influence of microstructure on hydrogen diffusion and embrittlement of multiphase fine-grained steels with increased plasticity and strength. **Chemical and biochemical engineering**, Croácia,. 25 trim., v. 2, p. 159-169, 2011.

BET'ÁKOVÁ, P.; SOJKA, J.; HYSPECKÁ, L.; CÍŽEK, L. Evaluation of C-Mn steel susceptibility to hydrogen embrittlement. **In: JUBILEE INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE**, 2001.

BRAMFITT, B. L.; BENSCOTER, A. O. **Metallographer's Guide:Practices and Procedures for Irons and Steels**. American Society for Metals, 2002. cap. 1, p. 1-21.

BYEOUNGSOO, A. **Hydrogen in Enameling Steel**. 2000. Tese (Department of Mining and Metallurgical Engineerin) - McGill University, Montreal, Quebec, Canada, set. 2000.

CARTER, T.J. ; CORNISH, L.A. Hydrogen in Metals. **Engineering Failure Analysis**, v. 8, p. 113-121, 2001.

CASARIN, S. J. **Caracterização da temperabilidade de um aço C-Mn microligado ao boro, através de dilatometria e curvas de transformação de fases por resfriamento contínuo**. São Paulo: USP , 1996

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos**. 7ª Edição - Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (2005) São Paulo

CHOO, W.Y.; LEE, J.Y. Thermal Analysis of trapped Hydrogen in pure iron. **Metallurgical Transactions A**, v. 13A , p. 135-140, jan. 1982.

ĆWIEK, J. Prevention methods against hydrogen degradation of steel. **Journal Of Achievements In Materials And Manufacturing Engineering**, Poland, v. 43, n. 1, p. 214-221, nov. 2010.

DAYAL, R.K.; PARVATHAVARTHINI, N. Hydrogen embrittlement in power plant steels. **Sadhana**. v. 28, Parts 3-4, p. 431–451, jun.-ago 2003.

DEVA, A.; JHA, B.K.; MISHRAB, N.S. Influence of boron on strain hardening behavior and ductility of low carbon hot rolled steel. **Materials Science and Engineering**, 2011.

DICK, L.F.P. **Estudos eletroquímicos da permeação de hidrogênio e determinação da concentração crítica de hidrogênio em um aço de alta dureza**. 1986. Dissertação de mestrado (PPGEM) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 1986.

DIN 13-1 – ISO. **General purpose metric screw threads - Part 1: Nominal sizes for coarse pitch threads; nominal diameter from 1 mm to 68 mm**, 1999.

DOSSET, J.L.; BOYER, H.E. **Practical Heat Treating**, 2. ed. American Society for Metals, 2006. cap.2, p 9-26. .

EBIHARA, K.; ITAKURA, M.; YAMAGUCHI, M.; KABURAKI, H.; SUZUDO, T. Evaluation of Stress and Hydrogen Concentration at Grain Boundary of Steels Using Three-Dimensional Polycrystalline Model. **Nuclear Science and Technology**, Japan, v. 2, p. 38 – 43, 2011.

ELIAZ, N.; SHACHAR, A.; TAL, B.; ELIEZER, D. Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels. **Engineering Failure Analysis**, p. 167-184, 2002.

FERNANDO, S. **Hydrogen Embrittlement & Stress Corrosion**. Technical note: AFI/02/006, Ajax Fasteners Innovations, Austrália, 2002.

FRAPPART, S.; FEAUGAS, X.; CREUS, J. ; THEBAULT, F. ; DELATTRE, L.; MARCHEBOIS, H. Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe-C-Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, França, 2010.

GRAY, H.R. Testing for Hydrogen Environment Embrittlement: Experimental Variables. **Hydrogen Embrittlement Testing**. ASTM STP 543 - American Society for Testing Materials, p. 133-151, 1974.

GREENSLADE, J. Identifying Hydrogen Embrittlement Failures. **Fastener Technology Intenational**, p. 57-58, 2001.

HAYES, K. R. Hydrogen Embrittlement in 17-4PH Stainless Steel. **Naval Weapons Center China Lake**, Califórnia, 1982.

HERRING, D. H. Carbonitriding of Fasteners. **Fastener Technology International**, jun. 2011.

JONES, D.A. **Principles and Prevention of Corrosion**. Department of Chemical and Metallurgical Engineering, 2. ed., 1996.

KRISHNA, B. V. Hydrogen Induced Cracking of a Tappet Adjusting Screw. **Practical Failure Analysis**, v. 2, n. 4, p. 77-80, ago. 2002.

LANDOLT, D. **Corrosion and Surface Chemistry of Metals**. 1. ed. Suíça, 2007.

LEE, H.G.; LEE, J.Y. Hydrogen trapping by TiC particles in Iron. **Acta Metall.** v. 32, n. 1, p. 131 – 136, 1984.

LEE, J.Y.; LEE, J.L.; CHOO, W.Y. Thermal analysis of trapped hydrogen in AISI 4340 steel. **Material Science and Technology**, v. 17, n. 9, p. 426-432, set.1983.

LUPPO, M.I.; OVEJERO, J. The Influence of Microstructure on the Trapping and Diffusion on Hydrogen in a Low Carbon Steel. **Corrosion Science**, v. 32, n. 10, p. 1125-1136, 1991.

MABHO, N. **Determination of diffusible and total concentration in coated and uncoated steel**. Dissertation - University of Duisburg-Essen and ThyssenKrupp Steel, Europe, Set. 2010.

MERTENS, G.; DUPREZ, L.; COOMAN, B.C. ; VERHAEGE, M. Hydrogen absorption and desorption in steel by electrolytic charging. **Advanced Materials Research**, Belgium, v. 17, n. 15, p. 816-821, 15 fev. 2006.

MICLOSI, V.; TONOIU, I.; SOLOMON, G.H.; VOICULESCU, A. Research regarding the hydrogen diffusion in steel. **Journal de Physique IV Colloque C7** (supplément au Journal de Physique 111), v. 3, nov. 1993.

MIRANDA, P.E.V. **Efeitos Mecânico-Metalúrgico do Hidrogênio no Aço Inoxidável Austenítico**, 1987. Tese (Coppe) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1987.

MODIANO, S.; CARREÑO, J.A.; FUGIVARA, C.S.; BENEDETTI, A.V. Effect of hydrogen charging on the stability of SAE 10B22 steel surface in alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, Brazil, v. 51, n. 4, p. 641-648, nov. 2005.

MUKHOPADHYAY, N.K.; SRIDHAR, G.; PARIDA, N; TARAFDER, S; RANGANATH, V.R.. Hydrogen embrittlement failure of hot dip galvanised high tensile wires. **Engineering Failure Analysis**, Índia, v. 6, n. 4, p. 253-265, 01 ago. 1999.

NACE TM 177/90. **Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking in H₂S environments**. Ed. NACE Int., 1990.

NAGU, G.A.; NAMBOODHIRI, T.K.G. Effect of heat treatments on the hydrogen embrittlement susceptibility of API X-65 grade line-pipe steel. **Bulletin Of Materials Science**, Índia, v. 26, n. 4, p. 435-439, jun. 2003.

OLDEN, V.; HAUGE, A. S.; AKSELSSEN, O. M. The Influence of Plastic Strain on the Effective Hydrogen Diffusion Coefficient and Trapping in Base Metal and Weld Simulated Heat Affected Zone of an X70 Pipeline Steel. Proceedings of the Twenty-second. **In: INTERNATIONAL OFFSHORE AND POLAR ENGINEERING CONFERENCE**, 2012.

OLIVEIRA, S.P.; MIRANDA, P.E.V. Concentração crítica de hidrogênio para a fragilização pelo hidrogênio em aços. **Revista Matéria**, 1999.

ORTIZ, M.; OVEJERO, J. Effect of hydrogen on Young's modulus of AISI 1005 and 1070 steels. **Journal of Materials Science**, p. 6777-6781, 1992.

PARVATHAVARTHINI, N.; SAROJA, S.; DAYAL, R. K.; KHATAK, H.S. Studies on hydrogen permeability of 2.25% Cr-1% Mo ferritic steel: correlation with microstructure. **Journal of Nuclear Materials**, v. 288, p. 187-196, 2001.

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

PRABHUDEV, K. H. **Handbook of heat treatment of steels**. New Delphi: Tata McGraw-Hill Publishing Compan Limited, 2008. p. 386-387. Disponível em: <http://books.google.com.br>. Acesso em: nov.2012.

PRESSOUYRE, G. M. A Classification of Hydrogen Traps in Steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 10, p. 1571-1573, 1979.

PRESSOUYRE, G. M.; BERNSTEIN, I. M. A Quantitative Analysis of Hydrogen Trapping, **Metallurgical Transactions A**, v. 9, p. 1571-1580, 1978.

SALDAÑA, E.; BELZUNCE, F.J.; RODRÍGUEZ, C. Influencia de la Microestructura em la Fragilización por Hidrógeno de Aceros Microaleados. **Análes de Mecánica de la Fractura**, v. 19, p. 101-106, 2002.

SCHOROEDER, R.M. **Comportamento Eletroquímico e Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão do aço ABNT 1080 Utilizado em Armaduras de Concreto Protendido**. 1999. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 1999.

SCULLY, J. R.; DOGAN, H.; LI, D.; GANGLOFF, R.. Controlling Hydrogen Embrittlement in Ultra-High Strength Steels. **Corrosion**, 2004.

SCULLY, J. R.; ENOS, D. G.; WILLIAMS, A. J.; CLEMENÑA, G. G. Cathodic Protection of Coastal Prestressed Concrete Piles: Prevention of Hydrogen Embrittlement. **Virginia Transportation Research Council**, USA, 1998.

SHIBATA, Akinobu; TAKAHASHI, Hiroshi; TSUJI, Nobuhiro. Microstructural and Crystallographic Features of Hydrogenrelated Crack Propagation in Low Carbon Martensitic Steel. **ISIJ International**, v. 52, n.. 2, p. 208-212, 2012.

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS INTERNATIONAL - SAE J1237. **Metric Thread Rolling Screws**, Revised mar. 2001.

STROE, M.E., **Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials**. 2006. 236 f. Tese (Ph.D. em Ciências Aplicadas) - Université Libre de Bruxelles, Bélgica, 2006.

TAKAKUWA, O.; NISHIKAWA, M.; SOYAMA, H. Numerical simulation of the effects of residual stress on the concentration of hydrogen around a crack tip. **Surface & Coatings Technology**, p. 2892-2898, 2012.

TITOVA, T. I.; SHULGAN, N. A.; MALYKHINA. I. Yu. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 49, p. 39-44, 2007.

TIWARI, G.P.; BOSE, A.; CHAKRAVARTTY, J.K; WADEKAR, S.L.; TOTLANI, M.K.; ARYA, R.N.; FOTEDAR, R.K.. A study of internal hydrogen embrittlement of steels. **Materials Science and Engineering**, Índia, v. 286, n. 2, p. 269-281, 15 jul. 2000.

UEHARA, A.Y. **Fragilização por hidrogênio em parafusos cementados**. 2011. 114p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Faculdade de Engenharia Mecânica – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

VANTI, F. G.; BRANDOLT, C. S.; SCHROEDER, R. M.; MALFATTI, C. F. **Avaliação da Influência da Temperatura de Revenido na Fragilização por Hidrogênio do Aço ABNT 10B22 Modificado**. Salvador- BA: Intercorr, 2012.

VIANNA, C.S.; CHICOT, D; LESAGE, J; MIRANDA, P.E.V. Difusão do Hidrogênio em Martensita. **Revista Matéria**, v. 1, p. 1-11, 2004.

WEST, J.M.; **Electrodeposition and Corrosion Processes**, Van Nostrand Reinhold Company, London, 206 pages, 1970

ANEXO A – SUPERFÍCIES DE FRATURA

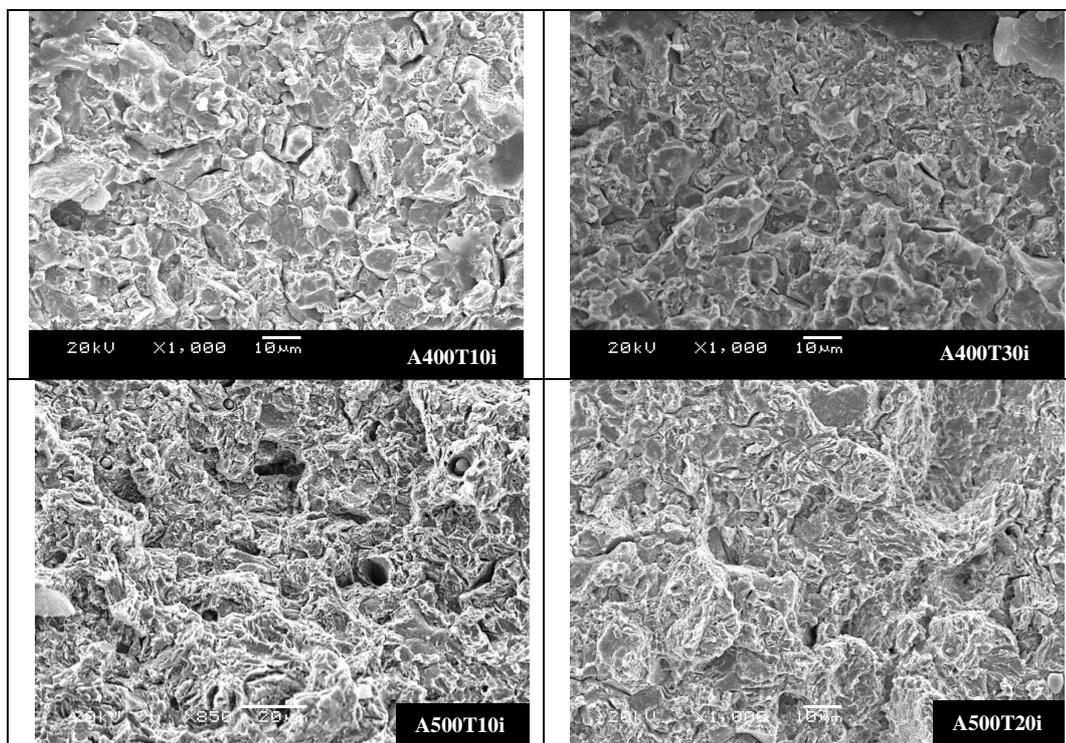


Figura 37– Morfologia das fraturas na superfície (camada carbonitretada) dos corpos de prova convencionais revenidos e carregados com hidrogênio em diferentes condições.

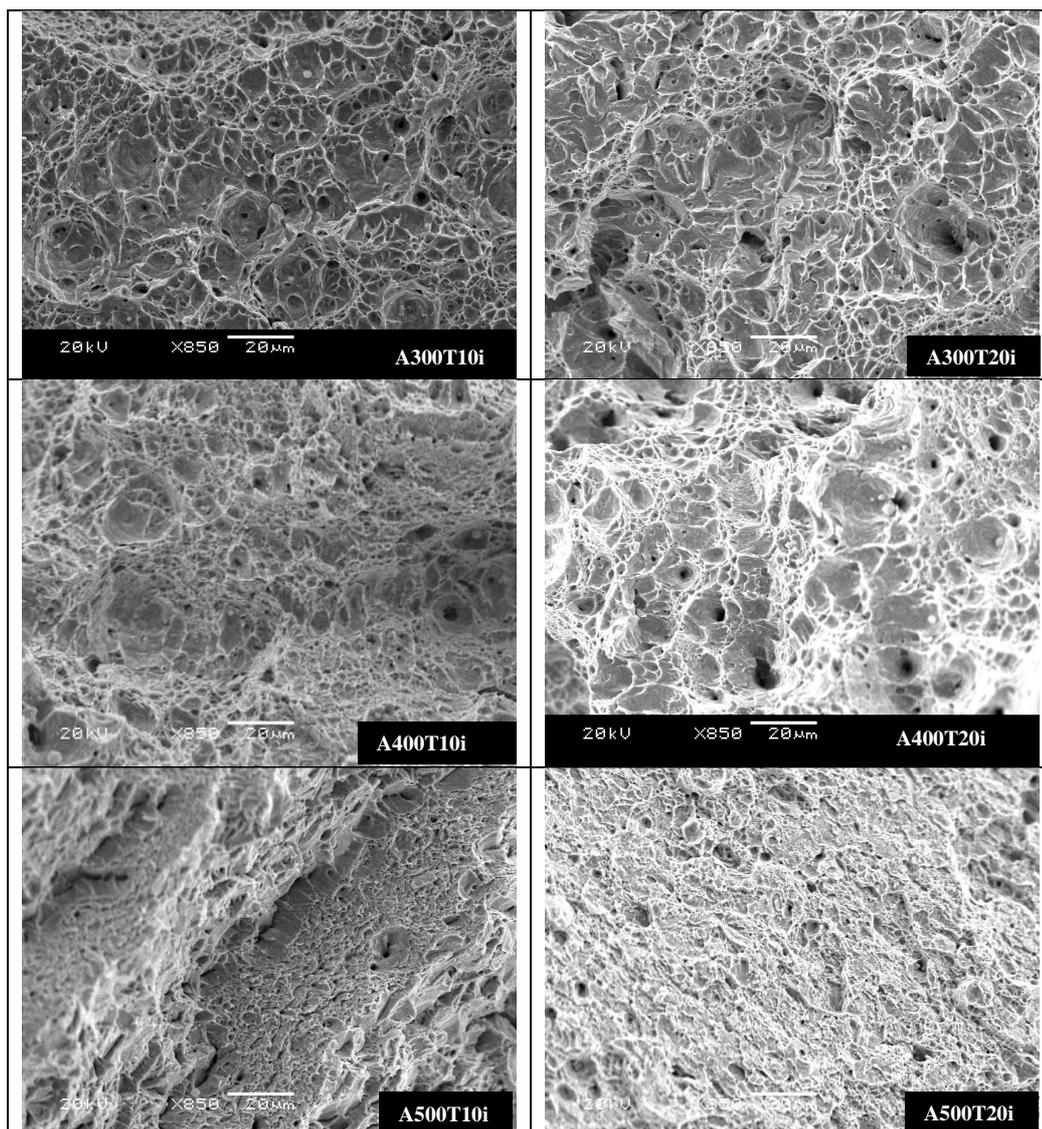


Figura 38 – Morfologia das fraturas do núcleo dos corpos de prova convencionais revenidos e carregados com hidrogênio em diferentes condições.

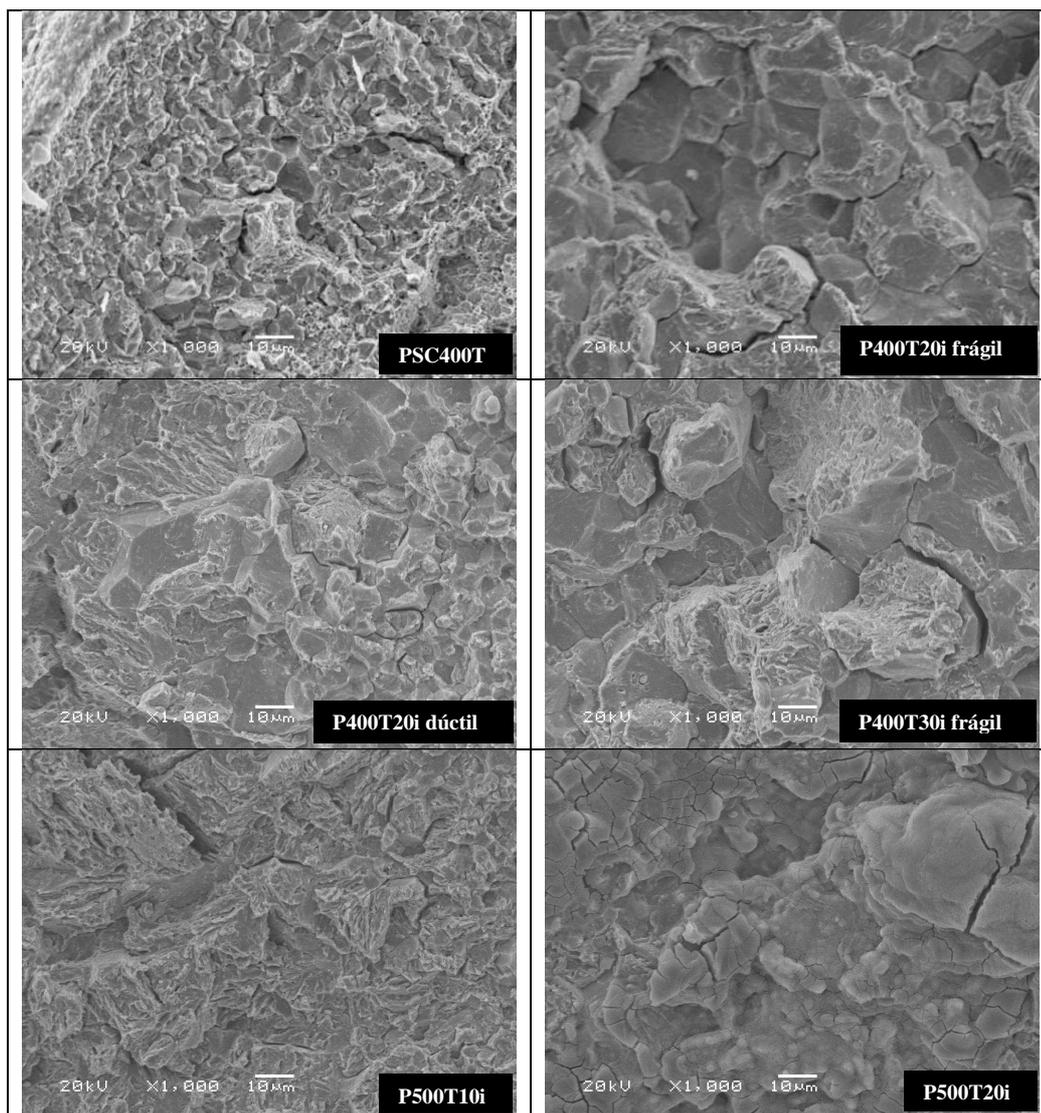


Figura 39 – Morfologia das fraturas na superfície (camada carbonitretada) dos parafusos revenidos em e carregados com hidrogênio em diferentes condições.

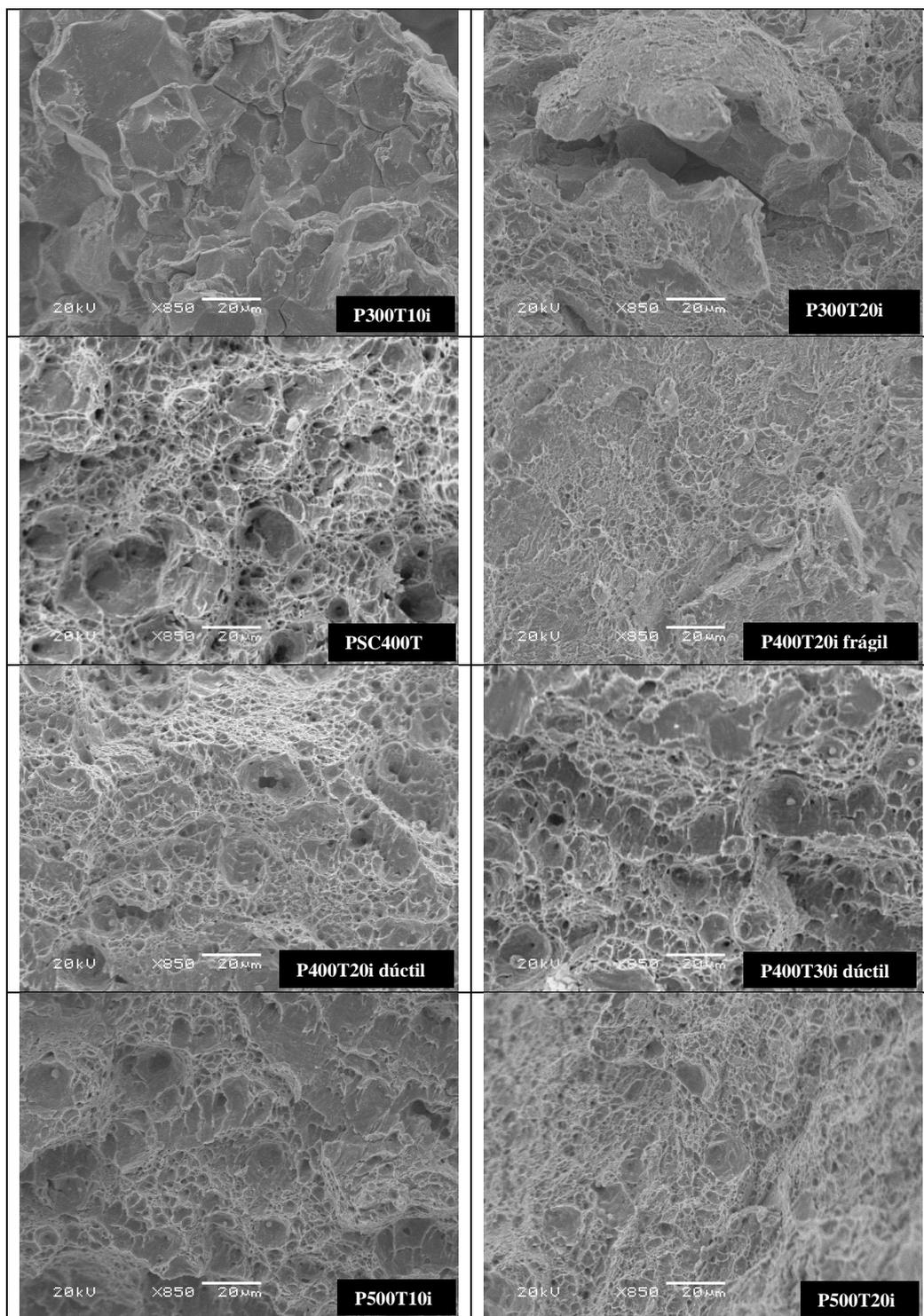


Figura 40 – Morfologia das fraturas do núcleo dos parafusos revenidos e carregados com hidrogênio em diferentes condições.

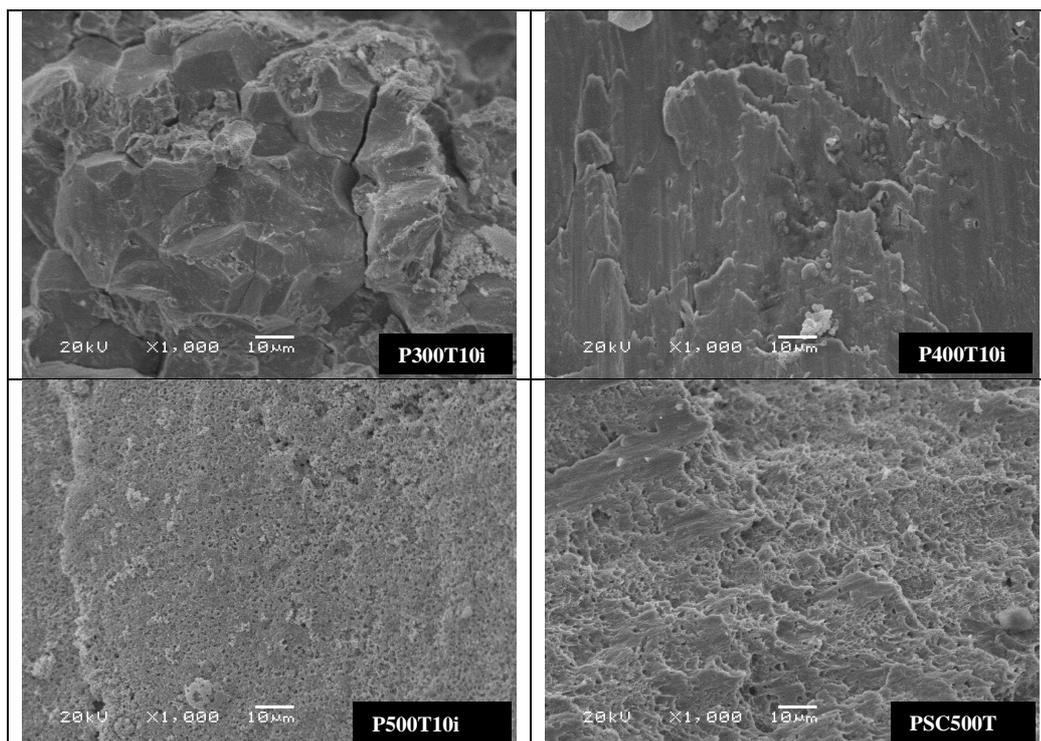


Figura 41 – Morfologia das fraturas da superfície (camada carbonitretada) dos parafusos revenidos em diferentes condições fraturados após o ensaio de torque de fragilização.