

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação da Influência da Temperatura de Revenido na Fragilização por Hidrogênio do Aço ABNT 10B22-Modificado

Felipe Vanti Gonçalves^a, Cristiane de Souza Brandolt^b, Roberto Moreira Schroeder^c, Célia de Fraga Malfatti^d

Abstract

The hydrogen embrittlement is a potential cause of failure in various industrial components. This type of embrittlement occurs mainly in carbon steels and also in martensitic stainless steels, which have high mechanical strength. In this study, it was evaluated the influence of tempering temperature after the process of carbonitriding of the steel ABNT 10B22-Modified, which is widely used in the manufacture of screws and fasteners. The specimens were exposed to three levels of forced introduction of hydrogen by galvanostatic control for different tempering temperatures. In order to be able to compare the results, free-of-hydrogen specimens (which represent the initial condition of the material) were produced for each tempering temperature degree. Afterward, the samples were tested at low strain rate. The results showed the effect of tempering temperatures on the mechanical properties of the material with different levels of hydrogen introduced.

Keywords: Hydrogen embrittlement, steel ABNT 10B22-Modified, tempering temperature.

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 da temperatura de revenimento após o processo de carbonitretação do aço ABNT 10B22-Modificado, o qual é muito utilizado na fabricação de parafusos e fixadores. Os corpos de prova foram submetidos a três níveis de introdução forçada de hidrogênio, por controle galvanostático, para diferentes temperaturas de revenimento. Para efeito comparativo, para cada temperatura de revenido foram produzidos corpos de prova isentos de hidrogênio, caracterizando a condição inicial do material. Depois disso as amostras foram submetidas ao ensaio de tração com baixa taxa de deformação. Os resultados obtidos evidenciaram o efeito das temperaturas de revenimento sobre as propriedades mecânicas do material com diferentes níveis de introdução forçada de hidrogênio.

Palavras-chave: Fragilização por Hidrogênio, aço ABNT 10B22-Modificado, temperatura de revenimento.

^a Engenheiro Metalúrgico, Mestrando, Metalúrgica Manzato Ltda

^b Graduanda em Engenharia Metalúrgica, Bolsista, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^c Dr, Professor, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^d Dra, Professora, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Introdução

Dentre os aços utilizados na fabricação de elementos de fixação, o ABNT 10B22-Modificado tem grande aplicação. 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 dureza e resistência ao desgaste com tenacidade e ductilidade. Porém, quando essa liga é submetida a diferentes processos como, por exemplo: decapagem, galvanização e proteção catódica, podem sofrer introdução de hidrogênio, ficando com isso susceptível à fragilização por hidrogênio⁽¹⁾.

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 combinada com tensões presentes leva a falha prematura do material na zona de fragilização⁽²⁾.

O objetivo do presente trabalho é avaliar a influência da temperatura de revenimento sobre o comportamento mecânico do aço ABNT 10B22-Modificado, após o processo de carbonitreção. Os corpos de prova foram submetidos a diferentes níveis de introdução forçada de hidrogênio por controle galvanostático.

Metodologia

Para a realização deste trabalho, foi utilizado o aço ABNT 10B22-Modificado (0,20 % C, 1,11% Mn, 0,12 % Cr, 0,24% Si, 0,03% Al, 0,002% B, 0,02% P e 0,009% S). As amostras foram retiradas de um rolo de arame de diâmetro 11,60 mm. Posteriormente, foram usinadas nos padrões para ensaio de tração conforme Norma NACE TM 177-90 de acordo com a figura 1.

Após a usinagem, os corpos de prova passaram pelo processo termoquímico de carbonitreção, seguidos de têmpera em óleo e revenimento por 1 h, em diferentes temperaturas de revenimento: 300 °C, 400 °C e 500 °C. Após o revenimento, as amostras foram submetidas à temperatura 200 °C por 10 h para remoção de hidrogênio difusível. Para cada temperatura de revenido, as amostras foram expostas uma a uma a 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 h nas seguintes condições de variação de corrente: 10mA/cm², 20mA/cm², e 30mA/cm² sendo realizado o ensaio de tração imediatamente após cada carregamento. O carregamento inicial foi baseado em trabalho realizado por Nagu *et. al*⁽³⁾, 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⁽⁴⁾. As amostras foram lixadas antes do carregamento para evitar possíveis interferências de óxidos.

Para efeito comparativo, foram submetidas ao ensaio de tração amostras carbonitretadas, temperadas e revenidas com as três temperaturas mencionadas (300 °C, 400 °C e 500 °C) sem carregamento de hidrogênio. A descrição das amostras ensaiadas está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Descrição das amostras

Amostra	Temperatura de revenimento (°C)	Densidade de corrente empregada para o carregamento (mA/cm ²)
SC300T	300	--
A300T10i	300	10
A300T20i	300	20
A300T30i	300	30
SC400T	400	--
A400T10i	400	10
A400T20i	400	20
A400T30i	400	30
SC500T	500	--
A500T10i	500	10
A500T20i	500	20
A500T30i	500	30

Os testes de tração foram realizados em uma máquina de ensaio universal EMIC com velocidade de $1,5 \times 10^{-3}$ mm/min. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Após ruptura os corpos de prova foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV JSM 6060) para caracterização dos micromecanismos de fratura.

Para determinação do perfil de dureza as amostras foram então cortadas no sentido transversal, embutidas em baquelite, lixadas até a lixa 1200 e polidas com alumina. O perfil de dureza foi obtido utilizando-se um microdurômetro digital (Future – Tech, Modelo FM 700) e carga de 0,3Kg.

Para avaliação microestrutural, as amostras foram então atacadas com reagente Nital 2% e observadas em microscópio ótico da marca Olympus CX31.

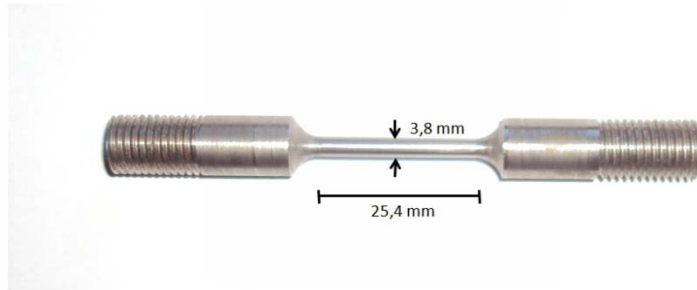


Figura 1- Corpo de prova utilizado nos ensaios de tração conforme Norma NACE TM177-90.

Resultados e discussão

A figura 2 apresenta os resultados dos ensaios de tração com baixa taxa de deformação para as amostras revenidas a 300 °C. É possível perceber 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, comparativamente 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 uma relação direta entre a densidade de corrente empregada e 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.*⁽⁵⁾ 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 à fonte de hidrogênio os átomos se estabilizam na matriz, assim, a difusão teria pouco efeito sobre estas as propriedades mecânicas. Porém devemos considerar que o teor de hidrogênio que ingressa no aço depende da difusão.

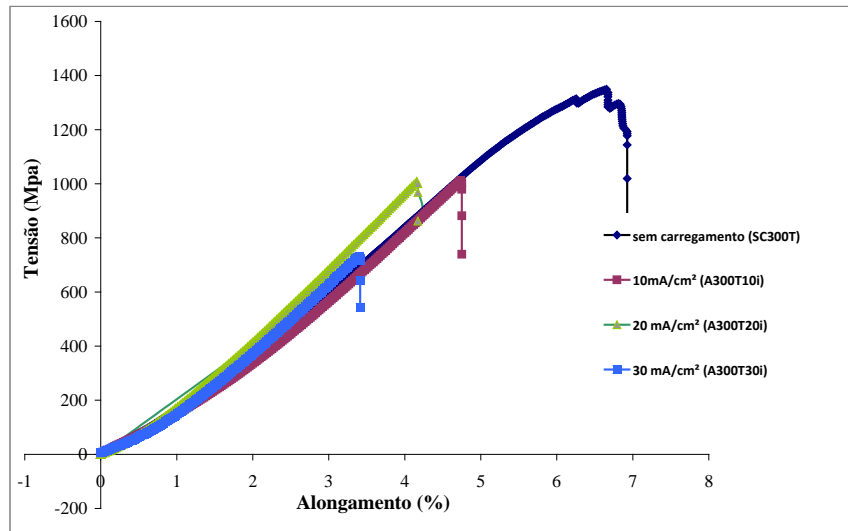


Figura 2 – Curvas tensão X deformação para as amostras revenidas a 300 °C.

A figura 3 mostra os valores obtidos nos ensaios de tração com baixa taxa de deformação para as amostras revenidas 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, principalmente 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, ou não, permitindo ainda que o núcleo continue se deformando. É possível observar (figura 3) que a queda abrupta de tensão observada para o sistema A400T30i foi muito pequeno, comparativamente aos demais sistemas revenidos a 400°C o que poderia indicar uma fissura inicial também é 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.

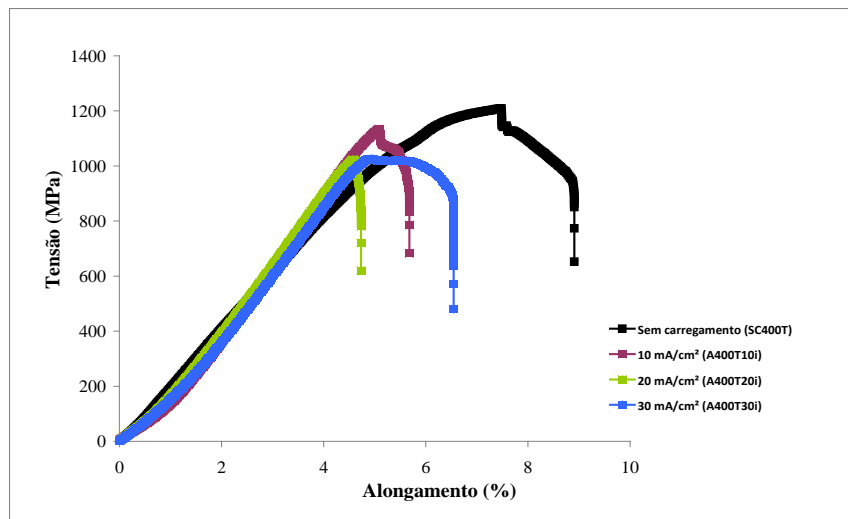


Figura 3 – Curvas tensão X deformação para as amostras revenidas a 400 °C.

A figura 4 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. 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.

É importante salientar que os resultados dos ensaios de tração foram realizados em duplicadas apresentaram ótima reprodutibilidade.

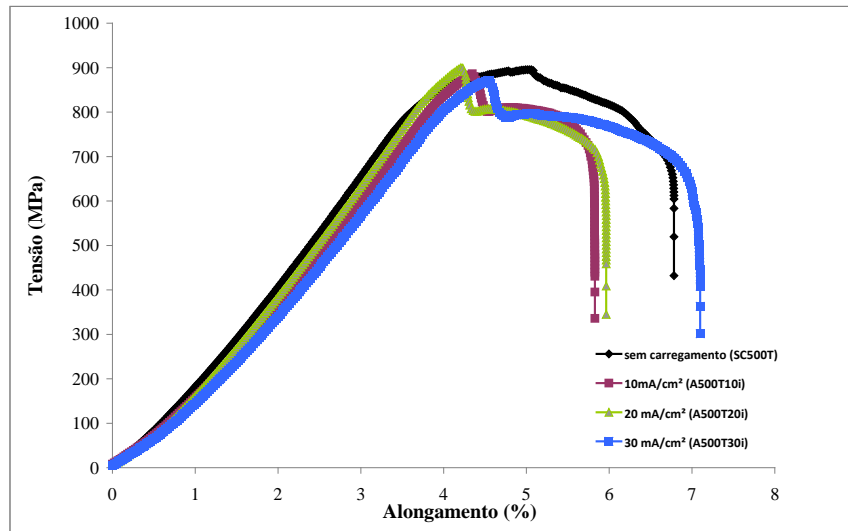


Figura 4 – Curvas tensão X deformação para as amostras revenidas a 500 °C

A figura 5 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 nos contornos de grão reduzindo sua energia coesiva⁽⁶⁾. Para carregamentos com maiores densidades de corrente (20 mA/cm² e 30 mA/cm²) as amostras revenidas a 300 °C apresentam trincas nos contornos de grão.

Para as amostras revenidas a 400 °C também é possível notar tal diferença, porém de forma bem menos acentuada (figura 6). As amostras revenidas a 500 °C (figura 7) apresentaram o modo de fratura dúctil (coalescência de microcavidades) na superfície, 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.

Na região do núcleo pode ser observado, em todas as amostras, predominantemente o micromecanismo de fratura dúctil (dimples). Na condição de revenido a 300 °C, foi possível notar que os dimples ficaram mais rasos à medida que o carregamento foi aumentando, passando a fratura a ser um misto de clivagem e coalescência de microcavidades (figura 8), isto também foi observado na condição de revenido a 400 °C, mas de forma menos acentuada, (figura 9). Nas amostras revenidas a 500 °C não foi possível observar uma grande diferença no modo de fratura, sendo predominantemente coalescência de microcavidades (figura 10). As microcavidades em geral aparecem, no momento da ruptura, a partir de impurezas (inclusões) presentes no material. Essas inclusões são pontos preferenciais de acúmulo de hidrogênio (armadilhas)^(7,8) 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 apresentaram-se semelhantes independentemente da densidade de corrente empregada para o carregamento.

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 dos dimples são um indicativo de que o hidrogênio influencia na plasticidade e ductilidade do material⁽⁵⁾.

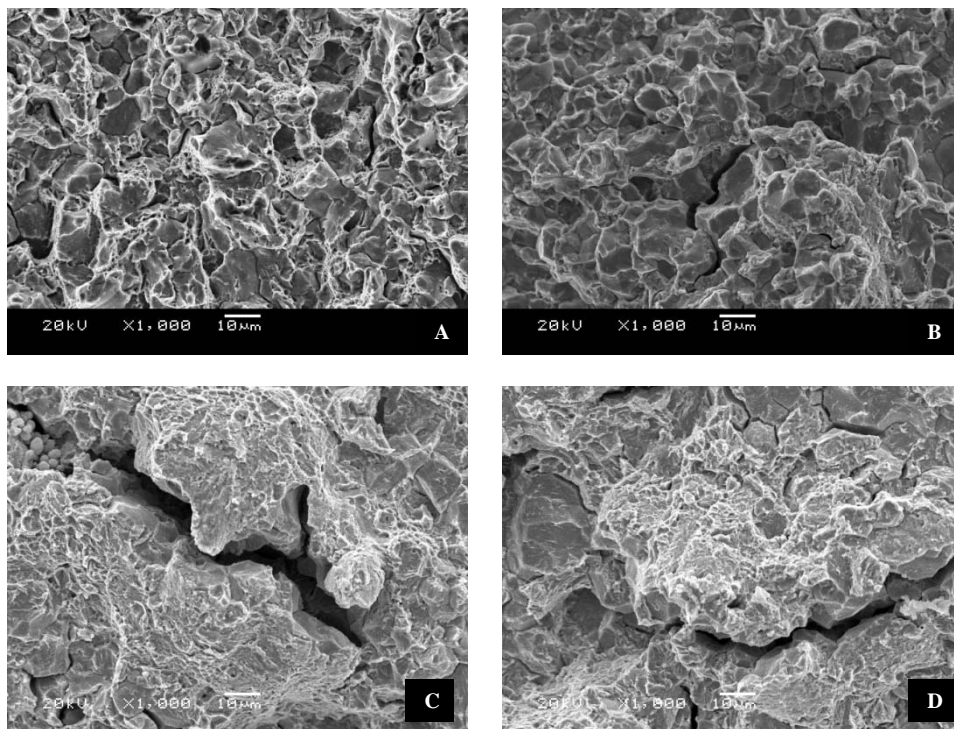


Figura 5 – Morfologia das fraturas na superfície das amostras revenidas a 300 °C. (A) Sem carregamento (SC300T). (B) 10 mA/cm² (A300T10i). (C) 20 mA/cm² (A300T20i). (D) 30 mA/cm² (A300T30i). MEV.

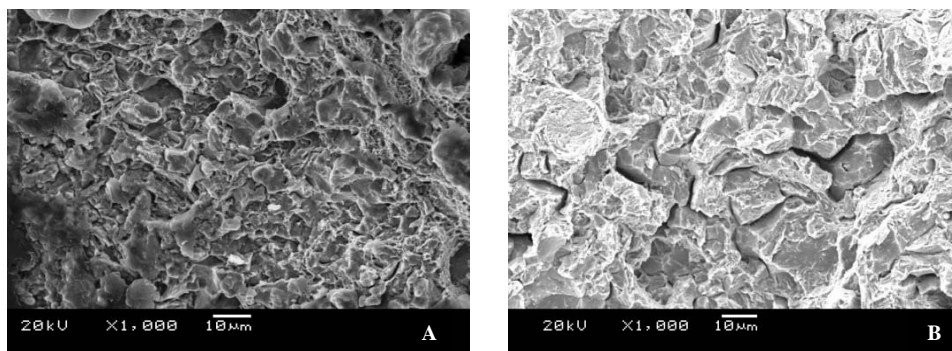


Figura 6 – Morfologia das fraturas na superfície das amostras revenidas a 400 °C. (A) Sem carregamento (SC400T). (B) 20 mA/cm² (A400T20i). MEV.

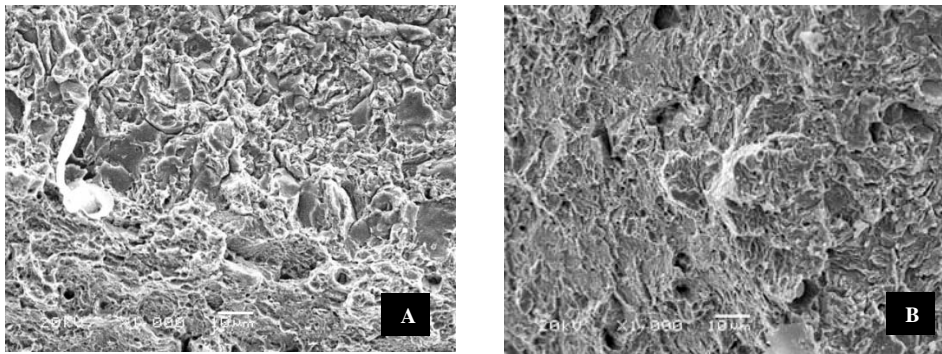


Figura 7 – Morfologia das fraturas na superfície das amostras revenidas a 500 °C. (A) Sem carregamento (SC500T). (B) 30 mA/cm² (A500T30i) MEV

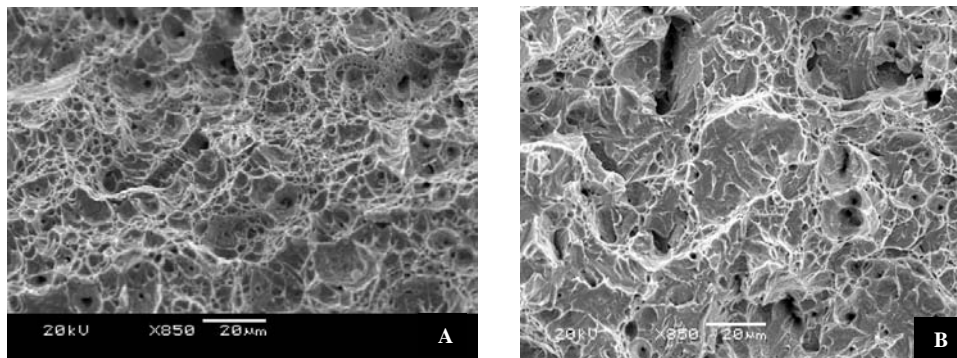


Figura 8 – Morfologia das fraturas do núcleo das amostras revenidas a 300 °C. (A) Sem carregamento (SC300T). (B) 30 mA/cm² (A300T30i). MEV.

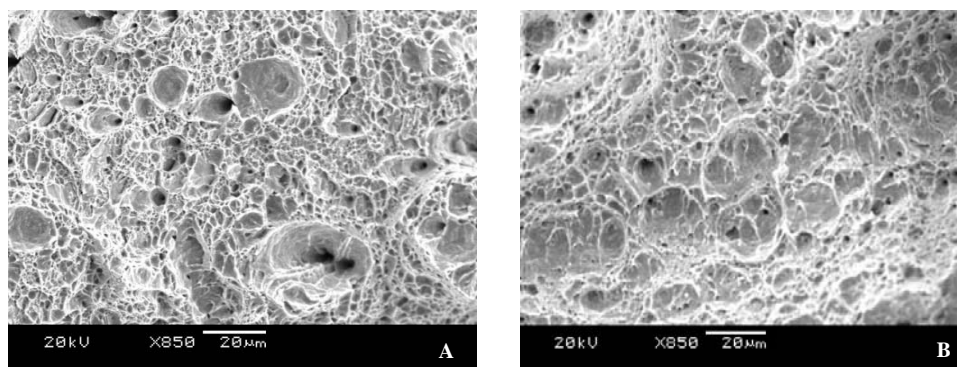


Figura 9 – Morfologia das fraturas do núcleo das amostras revenidas a 400 °C. (A) Sem carregamento (SC400T). (B) 30 mA/cm² (A400T30i). MEV.

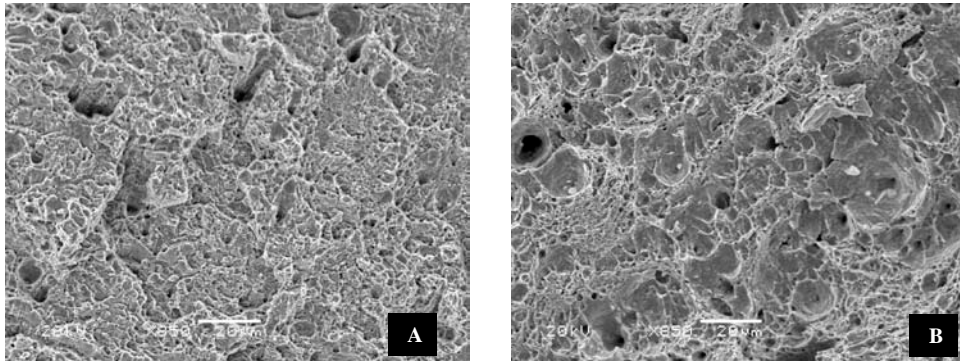


Figura 10 – Morfologia das fraturas do núcleo das amostras revenidas a 500 °C. (A) Sem carregamento (SC500T). (B) 30 mA/cm² (A500T30i). MEV.

A figura 11 mostra o perfil de durezas realizado nas amostras sem carregamento. Observa-se uma queda acentuada 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⁽⁹⁾. Pela dureza apresentada o revenimento a 300 °C parece promover a formação da microestrutura o mais suscetível a este fenômeno, estando de acordo com os resultados apresentados no ensaio de tração. A tabela 2 mostra os valores encontrados para a construção do perfil.

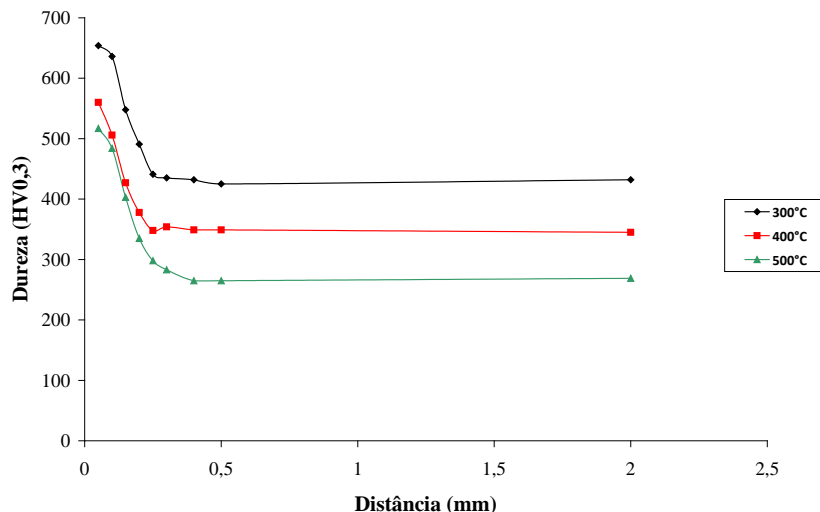


Figura 11 – Perfil de dureza realizado nas amostras sem carregamento.

Tabela 2 – Valores do perfil de dureza obtidos nas amostras sem carregamento

Revenido 300°C		Revenido 400°C		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

As microestruturas apresentadas na figura 12 são típicas do processo de carbonitretação, têmpera e revenimento, sendo constituídas de martensita revenida em placas na superfície e em ripas no núcleo. Nenhuma das microestruturas superficiais apresentou austenita retida, o que poderia ter contribuído na dissolução do hidrogênio e comprometimento das propriedades mecânicas. É possível perceber a diferença na microestrutura do núcleo, onde a martensita aparece mais escura de acordo com o aumento da temperatura de revenimento, indicando a difusão de carbono para fora da martensita e a formação de carbonetos de ferro submicroscópicos.

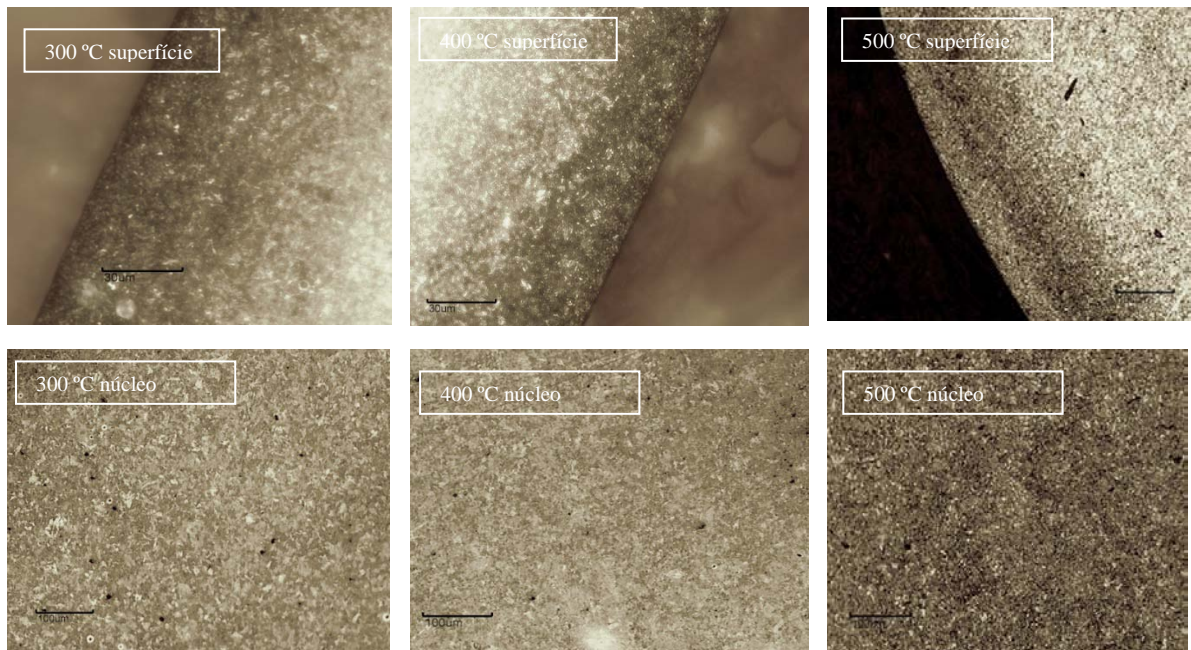


Figura 12 – Microestruturas apresentadas pelas amostras sem carregamento de hidrogênio. Ataque Nital 2%.

Conclusões

As propriedades mecânicas do aço ABNT 10B22-Modificado foram prejudicadas pelo carregamento de hidrogênio, principalmente para baixas temperaturas de revenimento.

Os sistemas estudados apresentaram, aparentemente, nucleação da fissura na camada carbonitretada.

A presença de hidrogênio no interior do aço modifica a aparência da fratura para intergranular na região carbonitretada, e altera a forma das microcavidades (dimples) no núcleo.

Em termos de propriedades mecânicas o aço ABNT 10B22-Modificado, revenido a 500 °C parece apresentar 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.

Referências bibliográficas

- ¹ 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
- ² 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.
- ³ NAGU, G Ananta; 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**, India, v. 26, n. 4, p.435-439, jun. 2003.
- ⁴ MERTENS, G.; DUPREZ, L.; COOMAN, B.C. DE ; 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.
- ⁵ 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**, India, v. 286, n. 2, p.269-281, 15 jul. 2000.
- ⁶ 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.
- ⁷ 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.
- ⁸ 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, 1999.
- ⁹ 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**, India, v. 6, n. 4, p.253-265, 01 ago. 1999.