



Fragilização por hidrogénio no aço ABNT 10B22 modificado carbonitretado temperado e revenido a 400°C

Hydrogen embrittlement of ABNT 10B22 modified steel carbonitrited quenched and tempered at 400°C

C.S. Brandolt*, F.V. Gonçalves, R.M. Schroeder, C. F. Malfatti

LAPEC Laboratório de Pesquisa em Corrosão, UFRGS Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, setor 4, prédio 75, 3308 9405, Porto Alegre, Brazil

Resumo

A fragilização por hidrogénio é um problema que atinge estruturas e componentes metálicos causando uma diminuição nas propriedades mecânicas dos materiais, principalmente aumentando a fragilidade e diminuindo a tenacidade e a resistência dos materiais. No caso de aplicações como em parafusos de alta resistência, que sofrem tratamento de endurecimento superficial o hidrogénio pode ser introduzido no material durante o processo de fabricação, principalmente em etapas de tratamentos superficiais via úmida. Neste trabalho estudou-se o efeito da permeação do hidrogénio, em amostras de aço ABNT 10B22 modificado. As amostras foram carbonitretadas, e em seguida foram temperadas e revenidas a 400°C. Os corpos e prova foram submetidos à introdução forçada de hidrogénio, através de controle galvanostático, em três níveis de carregamento, e em seguida tracionados através do ensaio de baixa taxa de deformação. As amostras foram caracterizadas quanto à morfologia por microscopia eletrônica de varredura. Além disso, determinou-se o perfil de dureza nos corpos de prova. Observou-se que a medida que a intensidade do carregamento de hidrogénio aumenta, ocorre uma redução das propriedades mecânicas do material, tal como redução da tenacidade, da resistência a tração e da ductilidade.

© 2014 Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). Publicado por Elsevier España, S.L. Todos os direitos reservados.

Palavras chave: fragilização por hidrogénio; aço ABNT 10B22 modificado; revenimento.

Abstract

The hydrogen embrittlement is a problem that affects metallic structures causing a decrease in mechanical properties of materials, mainly by increasing brittleness and reducing toughness and strength. In the case of applications such as high strength bolts, which have suffered surface hardening treatment the hydrogen can be introduced into the material during the manufacturing process, particularly by steps of wet surface treatment methods. In this work was studied the permeation of hydrogen effects with different charging levels on samples of modified ABNT 10B22 steel. The samples were submitted to carbonitriding treatment, and then were quenched and tempered at 400 °C. The specimens were subjected to the forced introduction of hydrogen through galvanostatic control in three levels of charging, and then pulled using the slow strain rate technique. The samples were morphologically characterized by scanning electron microscopy. Furthermore, it was determined the samples hardness profile. It was observed that, as the intensity of the hydrogen charging current increase, there is a reduction of mechanical properties of material, such as reduction of toughness, ultimate tensile strength (UTS) and ductility.

© 2014 Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). Published by Elsevier España, S.L. All rights reserved.

Keywords: hydrogen embrittlement; modified ABNT 10B22 steel; tempering.

* Corresponding author.

E-mail address: cbrandolt@gmail.com. (C.S. Brandolt)

1. Introdução

Elementos de fixação são objetos metálicos que exigem elevados valores de resistência mecânica e dureza superficial, devido às grandes solicitações a que são frequentemente submetidos e por muitas vezes constituírem elementos críticos na segurança de alguns produtos. Processos de endurecimento superficial, como cementação e carbonitreção, seguidos de têmpera e revenimento, são empregados em elementos de fixação, para que ocorra um aumento da resistência ao desgaste e mecânica da superfície desses produtos [1].

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 apresenta boa temperabilidade e uma excelente resposta a processos termoquímicos [2]. Porém, quando exposto a diferentes processos como: decapagem, galvanização e proteção catódica, os elementos de fixação podem sofrer introdução de hidrogénio, resultando em fragilização por hidrogénio. A ocorrência deste fenómeno pode causar perdas nas propriedades mecânicas dos materiais, principalmente aumentando a fragilidade e diminuindo a tenacidade e a resistência mecânica [3].

Ao mesmo tempo em que os tratamentos superficiais como carbonitreção aumentam a resistência na superfície, eles também aumentam a susceptibilidade quanto à fragilização por hidrogénio nos materiais, especialmente na região da superfície tratada. Isto ocorre porque aços com maior resistência e maior teor de carbono são muito mais sensíveis ao fenómeno [4]. Desta forma, se estes componentes sofrerem os efeitos da fragilização, eles podem se tornar inutilizáveis [5]. Sendo assim, o estudo do comportamento à tração do aço ABNT 10B22 modificado, temperado e revenido que tenha sofrido tratamento superficial, em presença de hidrogénio, é importante para se entender os fenómenos fundamentais de ruptura por tração deste material, previamente carregado com esse elemento.

O hidrogénio pode permear de diversas maneiras no material, entretanto para que neste trabalho fossem obtidos resultados com boa reprodutividade, foi empregado um método de introdução forçada de hidrogénio, com a utilização de um circuito galvanostático catódico, ou seja, onde ocorre aplicação de correntes catódicas no corpo de prova.

Através da aplicação de correntes catódicas, induzimos a mudança do potencial do sistema para valores mais negativos que o potencial de corrosão e, com isso temos a ocorrência da reação de redução do hidrogénio da forma iônica para a forma gasosa conforme a Eq. 1 [6,7]:



Para que se torne possível a entrada de hidrogénio no material, é necessário que este esteja adsorvido na superfície do corpo de prova. A seguir estão as duas reações principais que contribuem para que isso ocorra (Eq. 2 e Eq. 3):



Na reação 2 (equação de Volmer), temos a adsorção eletroquímica, onde um íon de H^+ se adsorve na forma monoatômica diretamente através da sua reação de redução. Já na Eq. 3, o hidrogénio gasoso, sofre uma reação química resultando em dois átomos de hidrogénio adsorvidos. Depois de estar adsorvido na superfície, o hidrogénio pode entrar no material se tornando hidrogénio absorvido, conforme Eq. 4, e a partir de então sua mobilidade dentro do material se torna elevada e ele começa a causar os danos da fragilização no mesmo [3,7].



Além desta reação de absorção também ocorrem reações onde o hidrogénio adsorvido se recombine e escape na forma gasosa, contribuindo negativamente para a entrada do mesmo no material [3]. Entretanto, quanto maior a densidade de corrente aplicada, maior será a quantidade de hidrogénio adsorvido e também maior o volume de gás produzido, e mais rápida será a cinética de absorção o que resulta em maior a quantidade de hidrogénio após o carregamento [8]. Com isso é possível controlar a quantidade de hidrogénio no material, e assim caracterizá-lo quanto a fragilização por hidrogénio.

2. Procedimento experimental

Neste trabalho estudou-se a influência da presença de hidrogénio no aço ABNT 10B22 modificado carbonitretoado temperado e revenido a 400°C. Para tanto, os corpos de prova de aço foram submetidas a três níveis de carregamento forçado de hidrogénio através de métodos eletroquímicos e, em seguida, foram submetidas a ensaios de tração em baixas taxas de deformação. As superfícies fraturadas foram caracterizadas quanto à morfologia por microscopia eletrônica de varredura. Também foram realizados perfis de microdureza a partir das superfícies das amostras.

2.1. Materiais

Para a realização deste trabalho, foi utilizado o aço ABNT 10B22 modificado, cuja composição química é apresentada na Tabela 1. As amostras foram retiradas em barras 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 [9] de acordo com a Fig. 1.

Tabela 1 Composição química do aço

%C	%Mn	%Si	%P	%S	%B	%Cr	%Al
0,203	1,11	0,1186	0,02	0,0088	0,0023	0,1186	0,0302

Após a usinagem, os corpos de prova passaram pelo processo termoquímico de carbonitretação, seguidos de têmpera em óleo e revenimento por 1 h na temperatura de 400°C. Após o revenimento, as amostras sofreram um tratamento térmico de remoção de hidrogênio difusível a 200°C por 10 h.



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

2.2 Introdução forçada de hidrogênio e ensaios mecânicos

Para os ensaios de tração foram usinadas oito amostras, para quatro sistemas (testes foram feitos em duplicata) sendo que três sistemas foram expostas a introdução forçada de hidrogênio por controle galvanostático catódico, e o outro não sofreu introdução de hidrogênio, servindo de branco na condição isenta de hidrogênio.

Para a introdução forçada de hidrogênio no material, realizamos a montagem de um sistema galvanostático utilizando o circuito da Fig. 2 que esquematiza uma célula de três elétrodos.

No presente circuito, RE é o eletrodo de referência (eletrodo de calomelano supersaturado - ECS), CE é o contra eletrodo (eletrodo de platina) e WE é o eletrodo de trabalho (corpo de prova). A solução utilizada foi de H_2SO_4 0,1 N, e o tempo de aplicação da corrente catódica de 4 horas nas seguintes condições de variação de corrente: 10mA/cm², 20mA/cm² e 30mA/cm² [8,10].

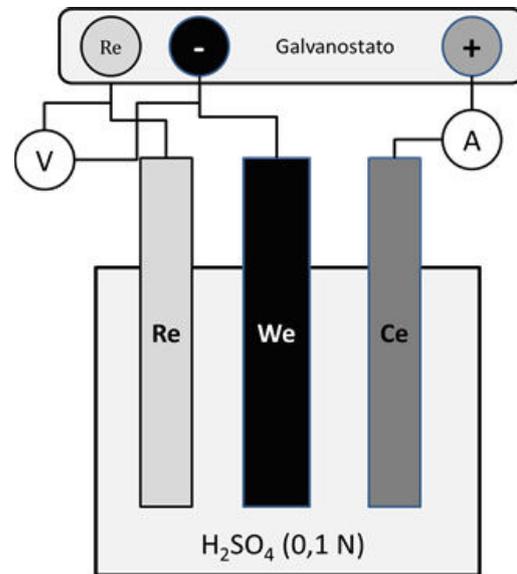


Fig. 2. Circuito galvanostático catódico.

2.3 Caracterização mecânica

Logo após a realização do carregamento, os corpos de prova foram submetidos a ensaios de baixa taxa de deformação ao ar com velocidade de $1,5 \times 10^{-3}$ mm/min e à temperatura ambiente. O equipamento utilizado foi uma máquina de ensaio EMIC. A baixa taxa de deformação é importante, para que os efeitos da presença de hidrogênio na estrutura interna do material se manifestem.

O perfil de dureza da amostra que não sofreu introdução forçada de hidrogênio foi levantado utilizando um microdurômetro digital (Future – Tech, Modelo FM 700) e a carga de 0,3 Kg.

A Fig. 3 (a) mostra o equipamento utilizado e o computador para aquisição dos dados conectado ao mesmo. Já a Fig. 3 (b) mostra o corpo de prova já colocado no equipamento em funcionamento.



Fig. 3. (a) Máquina de ensaios de tração com computador para aquisição de dados e (b) corpo de prova em tração (LAPEC-UFRGS).

2.4 Caracterização morfológica

As superfícies fraturadas das amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (modelo JSM 6060). Além disso, foram obtidas imagens das superfícies laterais dos corpos de prova para observação de possíveis trincas nessas regiões das amostras.

3. Resultados e discussão

3.1. Ensaios mecânicos

A Fig. 4 exibe os valores obtidos nos ensaios de tração com baixa taxa de deformação para os 4 corpos de prova revenidos a 400°C.

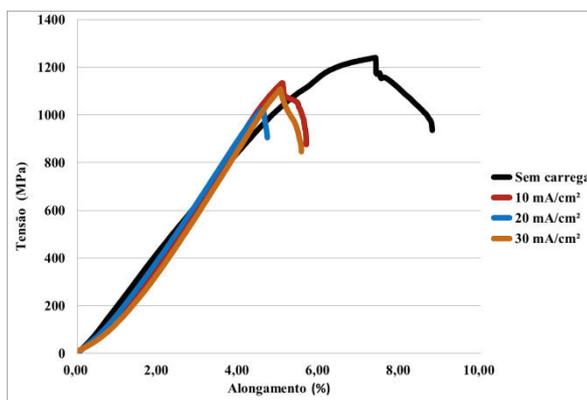


Fig. 4. Curvas tensão X deformação para as amostras nos três níveis de carregamento, empregados nesse trabalho, e sem carregamento.

A partir da Fig. 4 vemos que, para todas as correntes catódicas de carregamento de hidrogênio empregadas nesse trabalho, ocorreu uma diminuição dos valores de máxima tensão, alongamento e tenacidade do material. Além disso, a medida que a densidade de corrente (intensidade) de carregamento aumenta, a partir da amostra sem carregamento para 10 mA/cm² e para 20 mA/cm², vemos uma diminuição mais acentuada dessas propriedades. Este comportamento está de acordo com o encontrado na literatura já que um dos mecanismos possíveis de atuação do hidrogênio absorvido no material seria pelo enfraquecimento (atua enfraquecendo) das ligações químicas na rede cristalina, o que faz com que os modos de fratura passem de modo dúctil para frágil, resultando em diminuição da tenacidade e alongamento [6,11].

Entretanto, o carregamento de 30 mA/cm², apesar de apresentar uma redução nas propriedades mecânicas em relação ao aço sem carregamento, apresentou um aumento nas propriedades se comparado com o

carregamento de 20 mA/cm², tendo comportamento similar à amostra com carregamento de 10 mA/cm². Este comportamento não seria o esperado na medida em que, quanto maior a densidade de corrente aplicada, maior a quantidade de hidrogênio introduzido no material [8] e maiores deveriam ser os efeitos da fragilização por hidrogênio no material. Contudo, o modo de fratura apresentado por este material, associado a presença de camada carbonitretada pode esclarecer este comportamento mecânico diferenciado.

Em materiais carbonitretados, a ruptura pode ocorrer em duas etapas. Inicialmente se rompe a camada externa, mais frágil, representada na curva do ensaio de tração por uma queda brusca na tensão, e em um segundo momento a região interna do material se rompe após uma deformação plástica. Essa deformação posterior vai ocorrer dependendo do tamanho e do raio de curvatura na ponta da trinca formada na primeira ruptura (da camada carbonitretada), e do grau de fragilidade do núcleo (em função do tratamento térmico ou do teor de hidrogênio presente).

Na temperatura de revenido de 400°C empregada nesse trabalho nota-se que a queda ocorrida no aparecimento da fissura inicial no carregamento de 30 mA/cm² foi muito pequena o que poderia indicar uma fissura inicial também pequena, induzindo uma menor concentração de tensões e permitindo ao núcleo deformar mais, que nos demais carregamentos, mesmo que com densidades de corrente catódicas menores.

A curva com perfil de dureza para o aço está na Fig. 5.

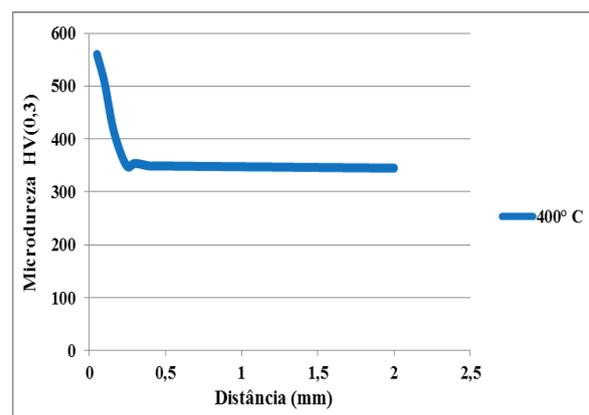


Fig. 5. Curva de dureza para o aço sem hidrogênio.

Neste perfil foram feitas diversas medidas de dureza de uma amostra transversal do corpo de prova de tração na região do comprimento útil. Para o gráfico em questão, considera-se zero como a superfície do material e a medida que a distância em milímetros

aumenta a partir da superfície, estamos nos aproximando do centro da amostra. No gráfico apresentado temos o primeiro ponto situado a 0,05 mm da superfície, na região onde existe a superfície carbonitretada, e o último ponto, se situa a 2 mm da superfície do material, onde já não há evidências de carbonitreção. A fragilização por hidrogênio tende a acontecer nas regiões mais tensionadas, locais mais próprios para a migração do hidrogênio atômico [12]. Por isso que na superfície temos maior influência do hidrogênio no sentido de fragilizar o material, já que lá encontramos maiores valores de dureza concentrando o início do processo de fratura na superfície das amostras.

3.2. Caracterização morfológica

A Fig. 6 mostra a morfologia das fraturas na região da superfície carbonitretada dos corpos de prova, obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os três níveis de carregamento e sem carregamento. Já na Fig. 7 temos a superfície de fratura, na região do núcleo dos corpos de prova, para os mesmos corpos de prova.

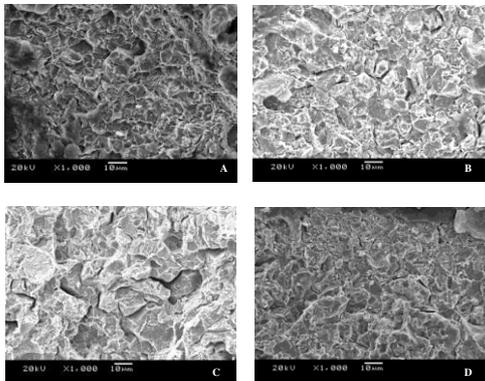


Fig. 6. Morfologia das fraturas na superfície das amostras revenidas a 400 °C. (A) Sem carregamento. (B) 10 mA/cm². (C) 20 mA/cm². (D) 30 mA/cm². MEV.

Também foram obtidas imagens da superfície lateral do corpo de prova na região onde surgiram trincas durante o ensaio de tração (Fig. 8). Na Fig. 8 (a), temos uma foto do corpo de prova fraturado, indicando o local onde surgiram as trincas. Já na Fig. 8 (b) e na Fig. 8 (c), são exibidas imagens de MEV, apresentando com maior amplitude a morfologia das trincas.

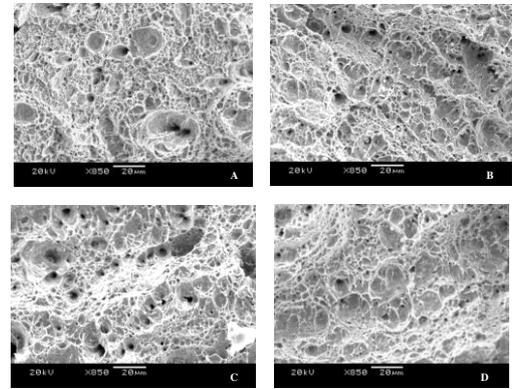


Fig. 7. Morfologia das fraturas do núcleo das amostras revenidas a 400 °C. (A) Sem carregamento. (B) 10 mA/cm². (C) 20 mA/cm². (D) 30 mA/cm². MEV. Aumento 850X.

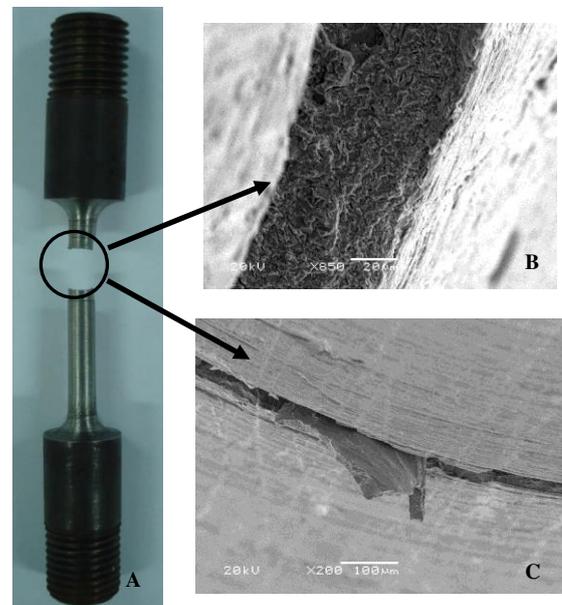


Fig. 8. Trincas laterais surgidas durante os ensaios de tração. Em (A) foto do corpo de prova indicando o local onde surgem as trincas, em (B) região da trinca em MEV com aumento de 200x, e em (C) região da trinca em MEV com aumento de 50x.

A partir da Fig. 6 observa-se que com o carregamento o micromecanismo de fratura passa de mista (clivagem, intergranular, coalescência de microcavidades) para predominantemente intergranular, caracterizando a fragilização por hidrogênio. Isto ocorre porque um dos mecanismos de atuação do hidrogênio dentro do material, é através da diminuição da energia coesiva dos contornos de grão, o que facilita a ocorrência de fraturas intergranulares que precisam de pouca energia para se propagar. A razão do enfraquecimento das ligações deve-se à própria presença do hidrogênio na região dos

contornos de grão, já que esses locais são um caminho preferencial para a difusão do hidrogênio [3,6,12].

Por esta razão também encontramos trincas e locais de aprisionamento do hidrogênio nos contornos de grão, conforme pode ser visto nas Fig. 6 (b), Fig. 6 (c) e Fig. 6 (d). Essas trincas também aparecem em maior quantidade na Fig. 6 (b) que mostra a superfície da amostra com carregamento de 20 mA/cm².

Já para o carregamento de 30 mA/cm² observa-se uma menor variação de mudança do tipo de fratura na superfície, em comparação aos carregamentos de 10 mA/cm² e 20 mA/cm². Este comportamento esta de acordo com os resultados encontrados nas curvas de tração.

Na região do núcleo, cujas imagens de fratura estão na Fig. 7, devido ao fato desta região não sofrer os efeitos fragilizantes e endurecedores da carbonitretação, observamos um modo de fratura predominantemente dúctil, com maior presença de microcavidades que na superfície, para todos os níveis de carregamento e sem carregamento. Entretanto mudanças podem ser observadas no modo de fratura nessa região pela presença do hidrogênio, tal como variações na profundidade das microcavidades o que representa um indicativo de que o hidrogênio influencia na plasticidade e ductilidade do material [6,13].

Durante a realização dos ensaios de tração foi observado o surgimento de diversas trincas laterais que não se propagaram pelo núcleo (Fig. 7). Provavelmente a fratura também se originou de uma dessas trincas, a qual possuía a geometria mais favorável, em relação às demais para a ocorrência da fratura. As trincas, na região carbonitretada, surgiram em todas as amostras para as três intensidades de carregamento de hidrogênio, inclusive nos corpos de prova sem carregamento desse elemento.

4. Conclusões

A partir dos ensaios realizados e dos resultados obtidos, chegou-se as seguintes conclusões:

Para todas as densidades de corrente catódicas usadas como carregamento de hidrogênio, no aço em questão, a amostras empregadas nos ensaios de baixa taxa de deformação apresentaram um decréscimo de tenacidade, da tensão máxima de ruptura e da ductilidade em comparação com a amostra sem

carregamento de hidrogênio.

Os sistemas estudados apresentaram, aparentemente, nucleação de diversas fissuras 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 no núcleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Capes, do CNPq, da FAPERGS e ao Centro de Microscopia da UFRGS pelas análises de MEV.

Referências

- [1] G. Krauss. *Steels Processing, Structure, and Performance*, ASM Int., 2005.
- [2] S. Modiano, J. A. Carreño, C. S. Fugivara, A. V. Benedetti, *Electrochim. Acta* **51**, 4 (2005).
- [3] J. Ćwiek, *J. Achievem. Mater. Manufact. Eng.* **43**, 1 (2010).
- [4] S. Lee Lee, J. A. Ronevich, G. Krauss, D. K. Matlock, *ISIJ Int.*, **50**, 2 (2010).
- [5] C.S. Brandolt, Susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio do aço ABNT 10B22 modificado submetido a diferentes temperaturas de revenido. Trabalho de conclusão de curso, Brasil, 2012, p.27-33.
- [6] ASM Handbook. Vol. 13 Corrosion. ASM Int., 1986.
- [7] E. Gemelli, *Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização*, LTC, Rio de Janeiro, 2001.
- [8] Mertens, G.; Duprez, L.; Cooman, B.C. De ; Verhaege, *Advanced Materials Research*, **17**, 15 (2006).
- [9] NACE TM0177-90, National Association of Corrosion Engineers, Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking in H₂S Environments, Houston, 1990.
- [10] G. A. Nagu, T. K. G. Namboodhiri, *B. Mater. Sci.*, **26**, 4 (2003).
- [11] K. Ebihara, M. Itakura, M. Yamaguchi, H. Kaburaki, T. Suzudo, *Nucl. Sci. Techn.*, **2**, 38. 2011.
- [12] N.K. Mukhopadhyay, G. Sridhar, N. Parida, S. Tarafder, V.R Ranganath, *Eng. Fail. Anal.*, **6**, 4 (1999).
- [13] ASM Handbook. Vol. 11 Failure Analysis and Prevention. ASM Int., 1986.