ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR ANDRÉ YUGOU UEHARA E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA EM 28/07/2011

ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Autor: André Yugou Uehara

Fragilização por Hidrogênio em Parafusos Cementados

Campinas, 2011.

110/2011

André Yugou Uehara

Fragilização por Hidrogênio em Parafusos Cementados

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Itamar Ferreira

Campinas

2011.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Uehara, André Yugou
Ue3f Fragilização por hidrogênio de parafusos cementados / André Yugou Uehara. –Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Itamar Ferreira
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Metais - Fragilização por hidrogênio. 2. Aço – decapagem. 3. Desidrogenação. I. Ferreira, Itamar. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Titulo em Inglês: Hydrogen embrittlement of carburized bolts
Palavras-chave em Inglês: Metals - Hydrogen embrittlement, Steel Pickling, Baking
Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação
Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica
Banca examinadora: Célia Marina de Alvarenga Freire, Leonardo Taborda Sandor
Data da defesa: 28/07/2011
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

Fragilização por Hidrogênio em Parafusos Cementados

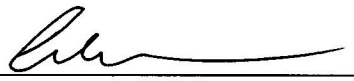
Autor: **André Yugou Uehara**

Orientador: **Itamar Ferreira**

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

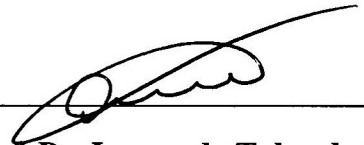
Prof. Dr. Itamar Ferreira, Presidente

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Prof. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Prof. Dr. Leonardo Taborda Sandor

Villares Metals

Dedicatória:

Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais Hachiro e Akiko, aos meus irmãos Sandra, Sofia e Alain e à minha namorada Cinthia.

Agradecimentos

Gostaria de prestar meus agradecimentos a estas pessoas sem as quais seria impossível realizar este trabalho:

A Deus;

Aos meus pais Hachiro e Akiko Uehara e aos meus irmãos Sandra Kise, Sofia Kimi e Alain Shou Uehara;

A minha namorada Cinthia Iwanaga;

A minha avó Sra. Sakae Kakeya (“*in memorium”*);

Ao meu orientador Prof. Dr. Itamar Ferreira;

Ao Prof. Dr. Leonardo Taborda Sandor da Villares Metals pela realização da análise química e dos ensaios de tração utilizados neste trabalho;

A Zincagem e Fosfatização Mogi das Cruzes e a seus funcionários Jairson, Luiz, Maurício Inoue, Rose, e em especial para os senhores Shiraishi e Roberto Fukunaga por cederem parte da infra-estrutura necessária para a realização deste trabalho;

A NHK Fastener do Brasil e a seus funcionários Alessandro Tomyo, Cláudio de Souza, Fernandes de Oliveira, Magno Oliveira, Marcelo Araújo, Marcelo dos Santos, Mike Dasan, Gisele Yamauchi, Lincon Inagaki, Ivo Tavares e, em especial para os senhores Roberto Utiyama,

Takeshi Sakahida e Masanao Yamauchi, por cederem parte da infra-estrutura e pelo apoio financeiro necessários para a realização deste trabalho;

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP e aos seus funcionários Claudinete Leal, Eduardo Bernardes, João Polis e José Lisboa por parte da infra-estrutura utilizada para a realização deste trabalho;

Aos colegas da FEM/UNICAMP Marcel Sato, Raimundo Vasconcelos, Syme Queiroz, Bruna Vilas Boas, Leandro Peixoto e Célio Wataya;

A todos aqueles que contribuíram diretamente ou indiretamente para a realização deste trabalho;

A CAPES pelo apoio financeiro sem o qual seria impossível realizar este trabalho.

"Hoje florescem, depois são destruídas.
A vida é como uma flor delicada.
Como alguém pode esperar
Que seu perfume dure para sempre?"
Takijiro Onishi

Resumo

UEHARA, André Yugou, *Fragilização por hidrogênio em parafusos cementados*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2011. 114 p. Dissertação (Mestrado).

Este trabalho tem por objetivo investigar a etapa de decapagem ácida e os processos de desidrogenação e retrabalho realizados durante a zincagem de parafusos quanto à fragilização por hidrogênio. Parafusos fabricados conforme a norma JIS B 1127 (1995), cementados, de 6 mm de diâmetro e 16 mm de comprimento de rosca foram organizados em 39 diferentes grupos. A decapagem foi avaliada quanto ao volume de ácido clorídrico (700 ml, 900 ml e 1000 ml) e presença, ou ausência, de inibidor para este ácido, utilizando tempos de decapagem de 15, 30, 45 e 60 minutos para cada condição de volume de ácido e inibidor utilizados. A desidrogenação foi avaliada utilizando parafusos decapados (solução: 1000 ml de ácido, ausência de inibidor e decapados por 15, 30, 45 e 60 minutos) e desidrogenados a uma temperatura de 100^0C e tempo total de processo de 1, 2 e 3,5 horas. O retrabalho foi avaliado utilizando parafusos de 8 μm de espessura de camada zincada, retrabalhados por 4 minutos em 700 ml de ácido, ausência de inibidor e 300 ml de água, avaliando as hipóteses do retrabalho único e duplo sem desidrogenação e do retrabalho único seguido de desidrogenação (100^0C – 2 horas). Ensaios de pré-carregamento para a detecção da fragilização por hidrogênio foram realizados em parafusos que sofreram as preparações citadas, sendo o torque de ruptura avaliado nestes parafusos, assim como naqueles obtidos após o tratamento térmico. Análises química e metalográfica e ensaios de microdureza Vickers e tração, além de análise fratográfica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foram realizados. A análise metalográfica revelou uma matriz ferrítica composta por grãos equiaxiais com carbonetos esferoidizados para o fio máquina, enquanto que o parafuso possui estrutura ferrítico-perlítica no núcleo e martensita revenida na camada cementada. Os ensaios de microdureza e de tração revelaram que o fio máquina e o parafuso possuem níveis de resistência mecânica dentro do esperado conforme as condições utilizadas, enquanto que não houve diferenças significativas entre os valores de torque de ruptura obtidos em ambas as situações analisadas. A etapa de decapagem ácida revelou que, nos grupos que não utilizaram inibidor, o número de falhas aumenta num primeiro momento com o aumento do tempo de decapagem, reduzindo após um determinado tempo de decapagem relacionado ao volume de ácido utilizado. O número de falhas sofre grande redução com a utilização do inibidor, porém mesmo a baixas concentrações de ferro, a utilização de maiores volumes de ácido associado a maiores tempos de decapagem aumentam o risco de fragilização. Apenas houve falha para a desidrogenação realizada a 100^0C, por 1 hora, revelando a importância de adequados controles de temperatura, procedimentos de homogeneização e parâmetros de temperatura e tempo. Não houve falhas para o retrabalho revelando a importância de adequados procedimentos de retrabalho (tempo e solução) e de desidrogenação, enquanto que a análise da superfície de fratura revelou apenas os micromecanismos de fratura intergranular e dimples, sendo este último mais freqüentemente associado a regiões mais próximas ao núcleo, além da presença de trincas secundárias.

Palavras Chave

- Fragilização por hidrogênio, Parafusos cementados, Decapagem ácida, Desidrogenação, Retrabalho

Abstract

UEHARA, André Yugou, *Hydrogen embrittlement of carburized bolts*, Campinas: School of Mechanical Engineering, University of Campinas, 2011. 114 p. Dissertation (Master of Science).

The main aim of this work is to investigate the effects on hydrogen embrittlement of bolts due to acid pickling, baking, and strip processes performed during zinc plating. Carburized bolts type "hexagon flange head tapping screws", with 6 mm of diameter and 16 mm of thread length were organized into 39 different groups. Acid pickling was evaluated using volumes of hydrochloric acid of 700 ml, 900 ml, and 1000 ml, presence, or absence, of acid inhibitor, and pickling periods of 15, 30, 45, and 60 minutes for each condition of acid volume and inhibitor used. Baking was evaluated using 100^0C, and periods of 1, 2, and 3.5 hours for bolts that were subjected to acid pickling with a solution of 1000 ml of acid, absence of inhibitor, and pickling periods of 15, 30, 45, and 60 minutes. Strip was evaluated using bolts with zinc layer thickness of 8 μm, stripped for 4 minutes in a solution of 700 ml of acid, absence of inhibitor, and 300 ml of water, performing the hypotheses of single and double strip without baking, and single strip followed by baking (100^0C - 2 hours). Preloading tests for the detection of hydrogen embrittlement were conducted in bolts that were subjected to the preparations mentioned, while torsional tests were also conducted at these bolts, as well as in those obtained after heat treatment. Chemical and metallographic analysis, Vickers microhardness and tensile tests, and fractographic analysis using scanning electron microscopy (SEM) were also conducted. Metallographic analysis revealed a ferritic matrix composed of equiaxed grains with spheroidized carbides for the wire, while the bolts showed a ferritic-pearlitic microstructure at the center and tempered martensite at the hardened layer. Microhardness and tensile tests revealed that wire and bolts have strength levels as expected according to the conditions used, while no significant differences between the breaking torque values were obtained in both situations analyzed. Acid pickling revealed that in the groups, which did not use inhibitor, the number of failures increases at a first stage with increasing pickling periods, however it starts to decrease after a certain pickling period related to the volume of acid used. The number of failures is greatly reduced with the use of the inhibitor, but even at low concentrations of iron, the use of larger amounts of acid associated with longer pickling periods increases the risk of hydrogen embrittlement. Failures were observed only at 100^0C – 1 hour as baking parameters, showing the importance of proper temperature controls, homogenization procedures, and temperature and time parameters. There were no failures related to strip, revealing the importance of adequate procedures for strip (period and solution used) and baking procedures as observed. The fracture surface analysis revealed only intergranular and dimples micromechanisms of fracture, where the latter being more often associated with regions closer to the core of the bolts, also showing the presence of secondary cracks.

Keywords

- Hydrogen embrittlement, Carburized bolts, Acid pickling, Baking, Strip

Sumário

Lista de Figuras..... xiv

Lista de Tabelas..... xix

Nomenclatura..... xxii

1. Introdução e objetivos..... 1

2. Revisão de literatura..... 4

2.1. Fragilização por hidrogênio: definições e características..... 4

2.2. Hidrogênio em metais..... 9

2.3. Interação entre o hidrogênio e a superfície do metal: conceitos associados à dissociação térmica da molécula de hidrogênio..... 10

2.4. Interação entre o hidrogênio e a superfície do metal: conceitos associados à reação de recombinação..... 11

2.5. Interação entre o hidrogênio e a superfície do metal: conceitos associados aos mecanismos de adsorção, dessorção e absorção..... 13

2.6. Interação entre o hidrogênio e a superfície do metal: conceitos associados aos mecanismos de difusão, solubilidade e fugacidade..... 15

2.7. Uma breve discussão sobre os mecanismos de adsorção, absorção e difusão quanto à fragilização por hidrogênio em metais..... 18

2.8 Uma breve apresentação de algumas propostas de modelos para o mecanismo da fragilização por hidrogênio em metais..... 24

2.9. Fragilização por hidrogênio em parafusos..... 26

2.9.1. Efeito da decapagem ácida de parafusos zincados na fragilização por hidrogênio..... 26

2.9.2. Efeito do inibidor utilizado em soluções decapantes de parafusos zincados na fragilização por hidrogênio..... 28

2.9.3. Efeito do processo de desidrogenação de parafusos zincados na fragilização por hidrogênio..... 29

2.9.4. Efeito do processo de retrabalho da camada zincada de parafusos na fragilização por hidrogênio..... 31

2.10. Micromecanismos de fratura associados à fragilização por hidrogênio..... 32

3. Materiais e Métodos..... 34

3.1. Fio máquina e parafusos..... 34

3.2. Tratamento termoquímico dos parafusos..... 35

3.3. Caracterização microestrutural e ensaios mecânicos básicos..... 36

3.4. Preparação dos parafusos para avaliação da etapa de decapagem ácida e dos processos de desidrogenação e retrabalho quanto à fragilização por hidrogênio..... 37

3.4.1. Preparação dos grupos de avaliação do efeito da etapa de decapagem ácida na fragilização por hidrogênio..... 38

3.4.2. Preparação dos grupos de avaliação do processo de desidrogenação na fragilização por hidrogênio..... 43

3.4.3. Preparação dos grupos de avaliação do efeito do processo de retrabalho da camada zincada na fragilização por hidrogênio..... 45

3.5. Avaliação da concentração de ferro e zinco metálico nas soluções de decapagem e retrabalho..... 49

3.6. Avaliação do torque de ruptura dos parafusos..... 50

3.7. Ensaio de pré-carregamento para a detecção da fragilização por hidrogênio..... 51

3.8. Análise da superfície de fratura dos parafusos rompidos no ensaio de pré-carregamento para a detecção da fragilização por hidrogênio..... 51

4. Resultados e discussão..... 52

4.1. Resultado da análise química do fio máquina..... 52

4.2. Resultados da caracterização microestrutural e ensaios mecânicos básicos..... 53

4.3. Resultados da avaliação do torque de ruptura dos parafusos..... 57

4.4. Resultados da avaliação do volume de ácido clorídrico, presença, ou ausência, de inibidor para este ácido e tempo de decapagem..... 60

4.5. Resultados da avaliação da temperatura e do tempo total do processo de desidrogenação..... 69

4.6. Resultados da avaliação do processo de retrabalho..... 74

4.7. Resultados da análise da superfície de fratura..... 77

5. Conclusões e sugestões para próximos trabalhos..... 80

5.1. Conclusões..... 80

5.2. Sugestões para próximos trabalhos..... 83

Referências……..... 85

Anexo I – Análise da superfície de fratura dos parafusos dos grupos de estudo em que houve fratura durante a realização do ensaio de pré-carregamento para a detecção da fragilização por hidrogênio..... 98

Lista de Figuras

Figura 2.1. (a) “Olho de peixe” em corpo de prova de tração soldado de um eletrodo de solda AWS 7018. (b) Poro associado a um “olho de peixe” de um corpo de prova de tração soldado de um eletrodo AWS 6010 (Adaptado de ASM Committee on Failures Related Welding, 2002)..... 6

Figura 2.2. Curva esquemática representando a suscetibilidade à fratura retardada associada à fragilização por hidrogênio (Adaptado de Dieter, 1988)..... 7

Figura 2.3. Representação esquemática das mudanças de energia durante o mecanismo de adsorção, onde ΔH_{ph}, ΔE e ΔH_{ch} encontram-se na página 13, enquanto que M+H e $M+H_2$ correspondem às Equações 2.5 e 2.6 (Adaptado de Smialowski, 1962)..... 14

Figura 2.4. Representação esquemática dos processos seqüenciais envolvidos na fragilização por hidrogênio de um determinado componente fabricado a partir de uma liga ferrosa na qual a reação de fragilização é ilustrada esquematicamente pela reação Fe-H-Fe (Adaptado de Wei et al., 1984)..... 18

Figura 2.5. Representação esquemática unidimensional da mudança do potencial energético da molécula de hidrogênio se aproximando da superfície do metal (Adaptado de Christmann, 2006)..... 20

Figura 2.6. Representação esquemática descrevendo as fontes de hidrogênio, caminhos de transporte, destinos e micromecanismos de fratura associados à fragilização por hidrogênio em metais Adaptado de Thompson & Bernstein(1980) (apud Hertzberg, 1996)..... 22

Figura 2.7. Relação entre o nível do fator de intensidade de tensão e os micromecanismos de fratura associados à fragilização por hidrogênio: (a) Altos níveis associados a “*dimples*”, (b) Níveis intermediários associados a clivagem, (c) Baixos níveis associados ao micromecanismo de fratura intergranular Adaptado de Beachem, 1972 (apud Hertzberg, 1996)..... 32

Figura 3.1. Fotografia do parafuso utilizado neste trabalho o qual é fabricado conforme a norma JIS B 1127 (1995), sendo produzido e fornecido pela empresa NHK Fastener do Brasil Indústria Comércio Ltda..... 34

Figura 3.2. Representação esquemática do tratamento termoquímico dos parafusos utilizados neste trabalho..... 35

Figura 3.3. Representação esquemática da seqüência de preparação dos grupos de avaliação da etapa de decapagem ácida nos quais não foi utilizado inibidor para ácido clorídrico..... 38

Figura 3.4. Representação esquemática da seqüência de preparação dos grupos de avaliação da etapa de decapagem ácida nos quais foi utilizado o inibidor para ácido clorídrico..... 39

Figura 3.5. Representação esquemática da seqüência de preparação dos grupos de avaliação do processo de desidrogenação..... 43

Figura 3.6. Representação esquemática da seqüência de preparação dos grupos de avaliação do processo de desidrogenação..... 45

Figura 3.7. Representação esquemática do processo de zincagem utilizado neste trabalho 46

Figura 4.1. Micrografias por microscopia óptica de amostras longitudinais. (a) - (b) Fio máquina sem e com ataque, (c) – (d) Região da camada cementada do parafuso sem e com ataque, (e) - (f) Região do núcleo do parafuso sem e com ataque. Ataque: Nital 2%. 54

Figura 4.2. Relação entre tempo de decapagem, número de falhas e concentração de ferro para os grupos decapados em 700 ml de solução de ácido clorídrico, (a) sem e (b) com inibidor para este ácido e sem a realização do processo de desidrogenação..... 62

Figura 4.3. Relação entre tempo de decapagem, número de falhas e concentração de ferro para os grupos decapados em 900 ml de volume de ácido clorídrico, (a) sem e (b) com inibidor para este ácido e sem a realização do processo de desidrogenação..... 63

Figura 4.4. Relação entre tempo de decapagem, número de falhas e concentração de ferro para os grupos decapados em volume de 1000 ml de ácido clorídrico, (a) sem e (b) com inibidor para este ácido e sem a realização do processo de desidrogenação..... 64

Figura 4.5. Relação entre tempo de decapagem, número de falhas e concentração de ferro para os grupos decapados em volume de1000 ml de ácido clorídrico, sem inibidor para este ácido, e desidrogenados a 100^0C e tempos de totais de processo de 1 hora, 2 horas e 3,5 horas..... 71

Figura 4.6. Posicionamento das amostras dos grupos desidrogenados a uma temperatura de 100^0C, por 1 hora, onde P1 e P2 correspondem a "Posição 1 (frente) e 2 (fundo)", respectivamente..... 73

Figura 4.7. Relação entre concentração de ferro, zinco metálico e número de falhas para os grupos de avaliação das hipóteses de retrabalho..... 75

Figura 4.8. Fratografias de um parafuso do Grupo 05, decapado em 1000 ml de ácido clorídrico, sem utilizar inibidor para este ácido, por 15 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação..... 78

Figura A.1. Fratografias da superfície de fratura de um parafuso do Grupo 05, o qual foi decapado em 1000 ml de ácido clorídrico, sem a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 15 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L..... 99

Figura A.2. Fratografias da superfície de fratura de um parafuso do Grupo 06, o qual foi decapado em 1000 ml de ácido clorídrico, sem a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 30 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L..... 100

Figura A.3. Fratografia da superfície de fratura de um parafuso do Grupo 07, o qual foi decapado em 1000 ml de ácido clorídrico, sem a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 45 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L..... 101

Figura A.4. Fratografia da superfície de fratura de um parafuso do Grupo 08, o qual foi decapado em 1000 ml de ácido clorídrico, com a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 60 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L..... 102

Figura A.5. Fratografia da superfície de fratura do parafuso do Grupo 10, o qual foi decapado em 700 ml de ácido clorídrico, com a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 30 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L..... 103

Figura A.6. Fratografias da superfície de fratura de um parafuso que sofreu ruptura do Grupo 12, o qual foi decapado em 700 ml de ácido clorídrico, com a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 60 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L..... 104

Figura A.7. Fratografias da superfície de fratura de um parafuso que sofreu ruptura do Grupo 13, o qual foi decapado em 900 ml de ácido clorídrico, sem a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 15 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L..... 105

Figura A.8. Fratografias da superfície de fratura de um parafuso que sofreu ruptura do Grupo 14, o qual foi decapado em 900 ml de ácido clorídrico, sem a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 30 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L..... 106

Figura A.9. Fratografias da superfície de fratura de um parafuso que sofreu ruptura do Grupo 15, o qual foi decapado em 900 ml de ácido clorídrico, sem a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 45 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L..... 107

Figura A.10. Fratografias da superfície de fratura de um parafuso que sofreu ruptura do Grupo 16, o qual foi decapado em 900 ml de ácido clorídrico, sem a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 60 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L..... 108

Figura A.11. Fratografias da superfície de fratura do parafuso do Grupo 23, o qual foi decapado em 1000 ml de ácido clorídrico, com a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 45 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L..... 109

Figura A.12. Fratografias da superfície de fratura de um parafuso que sofreu ruptura do Grupo 33, o qual foi decapado em 1000 ml de ácido clorídrico, sem presença de inibidor para este ácido, por um tempo de 15 minutos, sofrendo o processo de desidrogenação a uma temperatura de 100^0C e um tempo total de 1 hora. Microscópio: Leo - 440i..... 110

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Comparação entre os fenômenos de fragilização por hidrogênio interna e fragilização associada ao meio ambiente (Adaptado de ASTM F2078, 2008)..... 5

Tabela 3.1. Descrição da preparação dos grupos de amostras para a avaliação do efeito da etapa de decapagem ácida utilizando-se volume de ácido clorídrico de 700 ml, com e sem inibidor para este ácido, sem sofrer o processo de desidrogenação..... 40

Tabela 3.2. Descrição da preparação dos grupos de amostras para a avaliação do efeito da etapa de decapagem ácida utilizando-se volume de ácido clorídrico de 900 ml, com e sem inibidor para este ácido, sem sofrer o processo de desidrogenação..... 41

Tabela 3.3. Descrição da preparação dos grupos de amostras para a avaliação do efeito da etapa de decapagem ácida utilizando-se volume de ácido clorídrico de 1000 ml, com e sem inibidor para este ácido, sem sofrer o processo de desidrogenação..... 42

Tabela 3.4. Descrição da preparação dos grupos de amostras para avaliação da etapa de decapagem ácida utilizando-se volume de ácido clorídrico de 1000 ml, sem inibidor para este ácido e variando-se os parâmetros de tempo e temperatura do processo de desidrogenação..... 44

Tabela 3.5. Descrição da preparação do grupo de amostras para avaliação do processo de retrabalho único com, e sem, o processo de desidrogenação..... 48

Tabela 3.6. Descrição da preparação do grupo de amostras para avaliação do processo de retrabalho duplo sem desidrogenação..... 48

Tabela 3.7. Procedimentos de avaliação da concentração de ferro na solução de decapagem ácida e zinco metálico na solução de retrabalho..... 49

Tabela 4.1. Resultados das análises químicas, expressa em % em peso dos elementos químicos, do fio máquina do aço AISI 1018, sendo o ferro o restante..... 52

Tabela 4.2. Resultados dos ensaios de tração realizados no fio máquina, assim como os resultados de microdureza Vickers, e seus respectivos valores em Rockwell C, realizados na região central e na camada cementada dos parafusos..... 56

Tabela 4.3. Resultados dos torques de ruptura dos parafusos após os processos de preparação dos grupos de estudo para avaliação da etapa de decapagem ácida, sendo ensaiados 5 parafusos para cada grupo..... 58

Tabela 4.4. Resultados dos torques de ruptura dos parafusos após os processos de preparação dos grupos de estudo para avaliação do processo de desidrogenação, sendo ensaiados 5 parafusos para cada grupo..... 59

Tabela 4.5. Resultados dos torques de ruptura dos parafusos após os processos de preparação dos grupos de estudo para avaliação do processo de retrabalho, sendo ensaiados 5 parafusos para cada grupo..... 60

Tabela 4.6. Resultados da avaliação do volume de ácido clorídrico, presença, ou ausência, de inibidor para este ácido e tempo de decapagem em função da concentração de ferro, em [g/l], presente nas soluções decapantes e do número de falhas obtidos no ensaio de pré-carregamento para detecção da fragilização por hidrogênio, sendo ensaiados 35 parafusos para cada grupo..... 61

Tabela 4.7. . Resultados da avaliação da temperatura e do tempo total do processo de desidrogenação em função da concentração de ferro, em [g/l], presente nas soluções decapantes e do número de falhas obtidos no ensaio de pré-carregamento para detecção da fragilização por hidrogênio, sendo ensaiados 35 parafusos para cada grupo..... 70

Tabela 4.8. Resultados da avaliação das hipóteses de retrabalho único e duplo sem desidrogenação e retrabalho único seguido de desidrogenação, em função das concentrações de ferro e zinco, em [g/l], e do número de falhas obtidos no ensaio de pré-carregamento, sendo ensaiados 35 parafusos para cada grupo..... 74

Nomenclatura

Abreviações

CP – Corpo de Prova

EHE – "*Environnmental Hydrogen Embrittlement*"

FHI – Fragilização por Hidrogênio Interna

FHMA – Fragilização por Hidrogênio Associada ao Meio Ambiente

HE – "*Hydrogen Embrittlement*"

HRC – Número de Dureza Rockwell, escala C

HV – Número de Dureza Vickers

IHE – "*Internal Hydrogen Embrittlement*"

Siglas

AMS – "*Aerospace Material Specification*"

ASM – "*American Society for Metals International"*

ASTM – "*American Society for Testing and Materials"*

ISO – "*International Organization for Standardization"*

JIS – "*Japanese Industrial Standards"*

NASA – "*National Aeronautics and Space Administration"*

1. Introdução e objetivos

A fragilização por hidrogênio em metais é um fenômeno antigo, freqüentemente encontrado e geralmente incompreendido. Indústrias dos segmentos de processamento de metais, químicas e petroquímicas tem evidenciado vários tipos de problemas associados ao hidrogênio por muitos anos (Gray, 1972).

Os efeitos deletérios do hidrogênio sobre as propriedades mecânicas de materiais foram primeiramente documentados por Johnson (1875) (apud Robertson, 2001), o qual observou que a presença de hidrogênio em ferros e aços estava associada a fatores como a redução da ductilidade destes materiais. Desde então, subsequentes pesquisas revelaram que este efeito deletério do hidrogênio sobre as propriedades mecânicas dos materiais não estavam somente restritos a materiais metálicos (Robertson, 2001).

Os primeiros relatos de problemas associados ao hidrogênio quanto à formação de flocos em metais ocorreram no início dos anos 1900, em virtude de problemas associados ao então denominado fenômeno do "*thermal cracking*", "*hairline cracking*", ou "*flaking*". Basicamente, estes problemas eram encontrados em forjados fabricados a partir de aços utilizados na fabricação de suprimentos militares, assim como em aços de alto carbono de produtos destinados à aplicação ferroviária como trilhos e rodas forjadas (Murphy & Steiner, 1986).

Em geral, estes defeitos não eram observados após a falha dos componentes, tampouco após subseqüentes investigações, não havendo até então nenhuma associação da falha com o hidrogênio presente no material. Entretanto, apenas por volta de 1930, a indústria reconheceu o hidrogênio como causa principal da formação de flocos. Subseqüentemente, inúmeras formas de controle foram adotadas no esforço de manter o aço livre de hidrogênio, sendo nenhuma comprovadamente efetiva até a introdução da fabricação do aço à vácuo, a qual apenas ocorreu em meados da década de 1950 (Murphy & Steiner, 1986).

Entre os anos de 1940 e 1950, a fragilização por hidrogênio e a formação de flocos figuravam como os dois principais problemas associados ao hidrogênio em metais (Murphy & Steiner, 1986). Toda esta preocupação tinha por base a crescente ocorrência de falhas em grandes

turbinas e rotores de geradores à vapor, as quais acabaram contribuindo para acelerar a realização e o desenvolvimento de inúmeros trabalhos técnico-científicos nas décadas posteriores quanto ao controle de hidrogênio e sobretudo em relação à fragilização por hidrogênio (Steiner, et al., 1997).

A exemplo destes avanços e dos estudos que já se encontravam em andamento, é possível citar as investigações realizadas em meados da década de 1960, por órgãos como o "*National Aeronautics and Space Administration – NASA*" e seus colaboradores, quanto a análise de falhas de tanques de armazenamento de hidrogênio, as quais levaram ao primeiro reconhecimento do fenômeno da fragilização por hidrogênio associada ao meio ambiente (Laws et al., 1969; Gray, 1972).

Teorias como o "*Planar Pressure Mechanism*" (Zapffe & Sims, 1941 apud Hertzberg, 1996), o "*Hydrogen-Enhanced Plasticity Mechanism – HELP Mechanism*" (Beachem, 1972 apud Hertzberg, 1996) e a "*Hydride-Induced Embrittlement*" (Fujita, 1977 apud Hertzberg, 1996) também constituem alguns dos vários exemplos de esforços concentrados na busca do entendimento dos mecanismos da fragilização por hidrogênio.

Trabalhos como os de Woodtli & Kieselbach (2000), assim como o de Marcelo et al. (2009) exemplificam casos recentes de componentes que falharam em decorrência da fragilização por hidrogênio. Além disso, ainda existem muitos debates principalmente em relação à definição dos responsáveis pelas falhas de componentes decorrentes da fragilização por hidrogênio, assim como em relação ao estabelecimento de procedimentos que de fato diminuam os riscos deste fenômeno, principalmente no que tange aos setores das indústrias automobilística, de elementos de fixação e do segmento de revestimentos (Adaptado de Kline, 2000).

Por exemplo, em se tratando de elementos de fixação, parafusos zincados possuem a etapa de decapagem ácida como uma das principais fontes de contaminação para a ocorrência da fragilização por hidrogênio (JIS B 1044, 2001). Quanto a isso, Vojciechovski (2011) relata que a decapagem ácida utilizando-se ácido clorídrico é provavelmente uma das etapas mais ignoradas das linhas de zincagem, não havendo em sua maioria os mínimos cuidados necessários, além da presença de um grande desconhecimento por grande parte das empresas deste setor quanto ao adequado controle destes banhos e funcionamento de seus componentes, o que por sua vez

também é causada em função da existência de uma limitada literatura técnica dirigida a este assunto em geral.

Desta forma, em função do exposto, este trabalho tem por objetivos:

a) Avaliar o efeito do volume de ácido clorídrico (700, 900 e 1000 ml), da presença, ou ausência de inibidor para este ácido, além do tempo (15, 30, 45 e 60 minutos) utilizados na etapa de decapagem ácida de parafusos zincados, onde o volume de 700 ml de ácido, tendo em vista 1000 ml de solução decapante, e o tempo de 15 minutos representam parâmetros padrões utilizados pela Zincagem e Fosfatização Mogi das Cruzes Ltda, sendo os demais parâmetros adotados como extrapolações de estudo;

b) Avaliar os parâmetros de temperatura (100^0C) e tempo (1, 2 e 3,5 horas) utilizados no processo de desidrogenação de parafusos zincados, onde a temperatura de 100^0C foi utilizada para avaliação da desidrogenação a uma temperatura inferior ao normalizado (200^0C-230^0C), e os tempos de 1, 2 e 3,5 horas para avaliação do tempo efetivo de 4 horas utilizado pela Zincagem e Fosfatização Mogi das Cruzes Ltda;

c) Avaliar o efeito do processo de retrabalho da camada zincada de parafusos, que consiste na remoção da camada de zinco por imersão em solução composta por 700 ml de ácido, 7 ml de inibidor para este ácido e 300 ml de água, por um tempo de 4 minutos, quanto às hipóteses do retrabalho único e duplo sem desidrogenação, e retrabalho único seguido de desidrogenação (temperatura de 100^0C e tempo de 2 horas), onde os parâmetros de solução (tendo em vista 1,007 litros de solução de retrabalho) e tempo de retrabalho utilizado representam os parâmetros padrões utilizados pela Zincagem e Fosfatização Mogi das Cruzes Ltda, enquanto que os parâmetros de desidrogenação adotados representam a condição de menor tempo para a qual não houve falhas decorrentes da fragilização por hidrogênio durante a avaliação da desidrogenação.

2. Revisão de literatura

2.1. Fragilização por hidrogênio: definições e características

Define-se fragilização por hidrogênio (*"Hydrogen Embrittlement"*) como uma perda permanente de ductilidade em um metal, ou liga, causada pela absorção de hidrogênio atômico em combinação com tensão residual ou devido a carregamento externo (Adaptado de ASTM F2078-08a, 2008).

Para este mesmo efeito deletério, também são encontradas na literatura outras denominações. Por exemplo, autores como Lesnewich (1993), no ASM Metals Handbook Volume 6 (1993), sugere a denominação "*Hydrogen-Induced Cracking - HID*", enquanto que a JIS B 1044 (2001) alerta que também são utilizados para este mesmo fenômeno termos como "*Hydrogen Induced Delayed Brittle Failure*" ou "*Hydrogen Stress Cracking - HSC*", enquanto que autores como Hertzberg (1996) também utilizam a designação "*Hydrogen-Assisted-Cracking - HAC*".

Basicamente, todas estas denominações consistem de sinônimos para o termo "*Hydrogen Embrittlement - HE*", o qual é mais freqüentemente utilizado, conforme autores como Dieter (1988) e Hertzberg (1996), além de normas como a JIS B 1044 (2001), AMS 2759/9D (2009), ISO 9588 (2007), ASTM F2078-08a (2008), e "*handbooks*" como observado no ASM Committee on Hydrogen Damage and Embrittlement (2002).

Conforme observado na Tabela 2.1, a fragilização por hidrogênio manifesta-se basicamente de duas formas distintas denominadas como fragilização por hidrogênio interna (*"Internal Hydrogen Embrittlement - IHE"*) e a fragilização por hidrogênio associada ao meio ambiente (*"Environmental Hydrogen Embrittlement - EHE"*) (ASTM F2078-08a, 2008).

Define-se fragilização por hidrogênio interna como aquela causada pelo hidrogênio atômico absorvido pelo aço, ou liga metálica, por meio de um processo industrial de fabricação emissor de hidrogênio, em combinação a uma tensão residual ou devido a carregamento externo. Por outro lado, define-se fragilização por hidrogênio associada ao meio ambiente como aquela causada pelo

hidrogênio atômico absorvido pelo aço, ou liga metálica, por meio de uma fonte decorrente do meio ambiente de trabalho, em combinação a uma tensão residual ou devido a carregamento externo (Adaptado de ASTM F2078-08a, 2008).

Tabela 2.1. Comparação entre os fenômenos de fragilização por hidrogênio interna e fragilização associada ao meio ambiente (Adaptado de ASTM F2078-08a, 2008).

Fragilização por Hidrogênio Interna - FHI[1]	Fragilização por Hidrogênio Associada ao Meio Ambiente – FHMA[2]
Fratura retardada ocorre após a exposição de componentes metálicos a processos de fabricação emissores de hidrogênio	Fratura retardada ocorre após a exposição de componentes metálicos a ambientes de trabalho emissores de hidrogênio
Fonte de contaminação: Processos de fabricação emissores ou passíveis de formação de hidrogênio	Fonte de contaminação: Ambientes de trabalho emissores ou passíveis de formação de hidrogênio
Semelhança: Mesmo mecanismo de contaminação por absorção de hidrogênio atômico	
Diferença: Estágio em que ocorre a absorção do hidrogênio atômico (durante o processo de fabricação - FHI / em serviço no ambiente de trabalho, após o processo de fabricação - FHMA)	
FHI: Hidrogênio + "Solicitação mecânica / Tensão residual" → Falha FHMA: "Solicitação mecânica / Tensão residual" + Hidrogênio→ Falha	

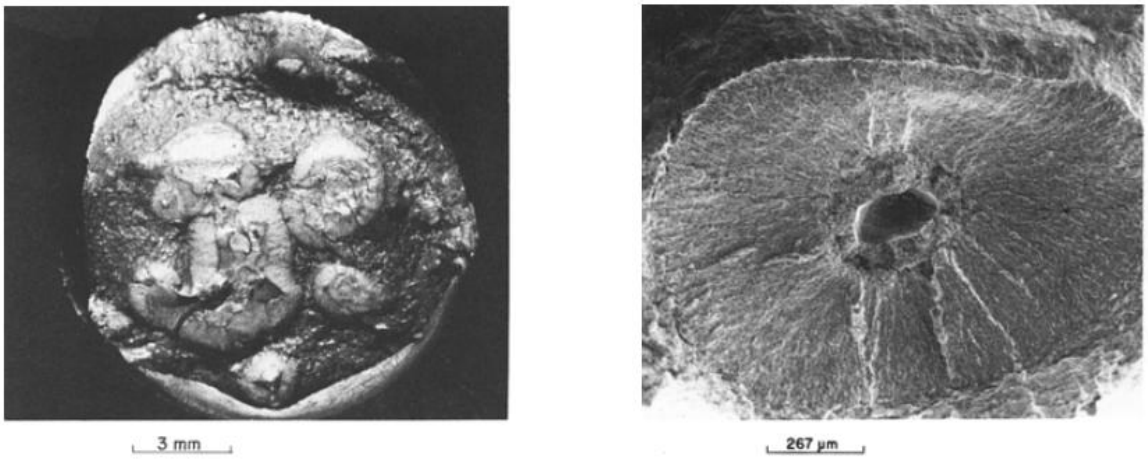
Notas e observações:

[1] – FHI: Fragilização por Hidrogênio Interna;

[2] – FHMA: Fragilização por Hidrogênio Associada ao Meio Ambiente.

Entretanto, diferentemente da ASTM F2078-08a (2008), alguns autores como Gray (1972) e o ASM Committee on Hydrogen Damage and Embrittlement (2002) ainda determinam uma terceira forma de manifestação para a fragilização por hidrogênio que consiste no fenômeno do "*Hydrogen Reaction Embrittlement*", o qual possui as mesmas fontes de contaminação anteriormente citadas. Porém, este fenômeno se diferencia quanto à possibilidade de que o hidrogênio atômico absorvido venha a reagir com a matriz, ou com outros elementos de liga do material, levando à formação de hidretos metálicos (MH_x), ou até mesmo havendo a possibilidade de sua reação com outro hidrogênio atômico proporcionando a formação de hidrogênio molecular (H_2) (Gray, 1972).

Para aços de baixa liga, é possível que o "*Hydrogen Reaction Embrittlement*" venha a se manifestar através da formação de metano (CH_4), sendo esta situação freqüentemente associada a operações de fabricação como a soldagem, podendo resultar na formação de estruturas conhecidas como "olhos de peixe" ("*fisheyes*" ou "*halos*") conforme observado na Figura 2.1 (Gray, 1972), as quais podem ser definidas como uma forma de manifestação da fragilização por hidrogênio predominante em materiais de estrutura ferrítica, que ocorre ao redor de poros e inclusões (ASM Committee on Failures Related Welding, 2002), ou em função da reação do hidrogênio com a matriz ou elementos de ligas do metal (Gray, 1972).



(a) (b)

Figura 2.1. (a) "Olho de peixe" em corpo de prova de tração soldado de um eletrodo de solda AWS 7018. (b) Poro associado a um "olho de peixe" de um corpo de prova de tração soldado de um eletrodo AWS 6010 (Adaptado de ASM Committee on Failures Related Welding, 2002).

Algumas características da fragilização por hidrogênio consistem em sua dependência à taxa de deformação, à temperatura, além de sua suscetibilidade à fratura retardada conforme a Figura 2.2 (Dieter, 1988). Para a dependência à taxa de deformação, faz-se importante observar que aços e ligas metálicas, que se encontram sob os efeitos da fragilização por hidrogênio, não demonstram significante perda de ductilidade quando ensaiadas por métodos convencionais de ensaio de tração (ISO 9588, 2007). Por este motivo, diferentemente da grande parte dos fenômenos de fragilização existentes, a fragilização por hidrogênio tem suas características evidenciadas principalmente quando associada a baixas taxas de deformação (Dieter, 1988).

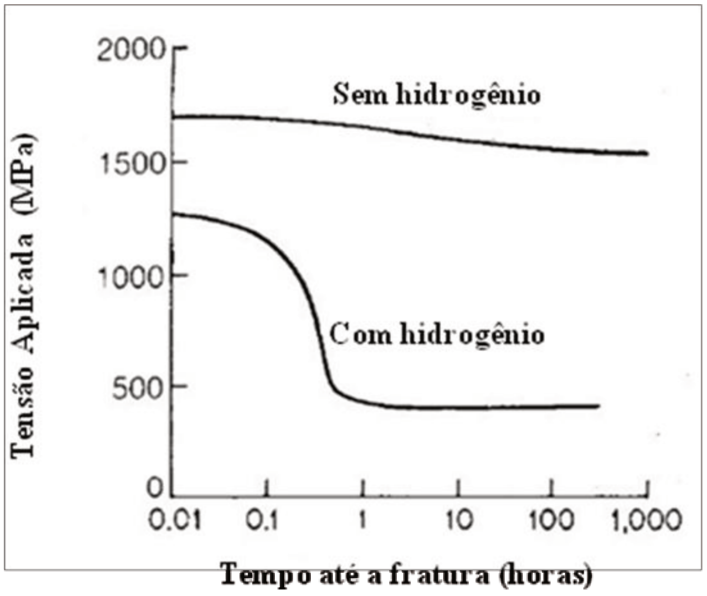


Figura 2.2. Curva esquemática representando a suscetibilidade à fratura retardada associada à fragilização por hidrogênio (Adaptado de Dieter, 1988).

Quanto à dependência à temperatura, os efeitos da fragilização por hidrogênio tornam-se pouco evidenciados quando este fenômeno encontra-se associado a baixas e a altas temperaturas, sendo mais perceptíveis a temperaturas próximas à temperatura ambiente, principalmente em se tratando de aços (Dieter, 1988).

Entretanto, também é possível relacionar a ocorrência da fragilização por hidrogênio em metais quando este fenômeno encontra-se associado a pequenas quantidades de hidrogênio (Dieter, 1988). Neste contexto, existem relatos de situações em que quantidades da ordem de 1 ppm (partes por milhão) de hidrogênio já manifestaram falhas associadas à fragilização por hidrogênio. (Dieter, 1988; ASM Committee on Failures Related to Metal Working, 2002).

Fatores associados ao material, como o aumento da dureza, ou do grau de trabalho a frio, assim como o aumento do teor de carbono ou de determinados elementos de liga e a presença de inclusões no aço, podem alterar a solubilidade do hidrogênio no material, aumentando a quantidade de hidrogênio absorvido durante a realização das etapas de fabricação como a decapagem ácida ou a eletrodeposição. Tais fatores citados também atuam no sentido de diminuir a quantidade crítica de hidrogênio necessária para a ocorrência de falhas associadas à fragilização por hidrogênio (JIS B 1044, 2001).

A combinação entre a fácil adsorção superficial, sua absorção no reticulado cristalino e o transporte por difusão também destacam-se como importantes características para a compreensão dos mecanismos de fragilização por hidrogênio (Interrante & Raymond, 2005). Além disso, sabe-se que o hidrogênio se difunde sob a influência de gradientes de tensão em direção a regiões de elevada triaxilidade de tensões, onde posteriormente irá interagir com o reticulado cristalino local, contribuindo para a redução da força de coesão entre os átomos do material [Troiano (1960) apud Hertzberg (1996)]. Dentre as regiões de elevada triaxilidade de tensões, destacam-se as áreas próximas a regiões de entalhes, trincas e inclusões (Interrante & Raymond, 2005), sendo baseado nesta característica, o motivo da freqüente utilização de corpos de prova entalhados para a realização de estudos associados à fragilização por hidrogênio (Dieter, 1988; ASTM F519, 2008), além do fato que inclusões do tipo sulfeto de manganês (MnS) podem minimizar os efeitos deletérios do hidrogênio, permitindo deformação plástica localizada próxima a estas regiões, reduzindo assim as tensões internas decorrentes da presença do hidrogênio no interior do material, diferentemente das inclusões de óxidos (Chapetti et al., 2003).

Outra característica da fragilização por hidrogênio consiste no fato dela corresponder a um fenômeno de natureza estatística, o que por sua vez se traduz na possibilidade de que o mesmo não venha a ocorrer em todas as ocasiões de estudo, porém havendo a possibilidade de sua

manifestação através de um valor percentual passível de previsão para determinadas condições estabelecidas (Frick, 2010).

2.2. Hidrogênio em metais

Metais geralmente entram em contato com o hidrogênio gasoso ou com um meio ambiente de trabalho produtor de hidrogênio. Fatores como a grande reatividade química do hidrogênio, aliada à sua fácil interação com os metais, além de sua habilidade em se manifestar nas formas atômica, molecular ou iônica, torna complicado o entendimento de sua interação com estes materiais, a qual geralmente é prejudicial sendo algumas vezes catastrófica (Smialowski, 1962).

Uma das principais fontes de hidrogênio em metais e ligas consiste na reação do vapor de água com o metal líquido a altas temperaturas. Este vapor de água pode ser proveniente de cargas de materiais, escórias, elementos de liga, revestimentos do refratário, moldes dos lingotes e da própria atmosfera. Em altas temperaturas, o hidrogênio encontra-se dissolvido no metal líquido, porém ao ocorrer a solidificação após o vazamento, a solubilidade do hidrogênio cai contribuindo para aprisioná-lo no reticulado cristalino do material (ASM Committee on Failures Related to Metal Working, 2002), onde conforme Murphy & Steiner (1986), a ocorrência deste tipo de situação pode levar a problemas como a fragilização por hidrogênio e à formação de flocos nos metais.

Conforme o ASM Committee of Furnace Atmospheres for Heat Treating (1991), existe o risco da ocorrência da fragilização por hidrogênio em fornos que utilizam controle de atmosfera baseados na dissociação da amônia. Engel & Klingele (1981) também observaram que o processo termoquímico de cementação gasosa pode estar associado à ocorrência de fragilização por hidrogênio como observado através da Equação 2.1, sendo este problema também investigado por autores como Streng et al. (1988) que também analisaram a relação do processo de revenimento com a fragilização por hidrogênio.

$$3\,Fe + CH_4 \rightarrow Fe_3C + 4\,H \qquad (2.1)$$

O hidrogênio também pode ser introduzido em um aço, ou liga metálica, durante processos de limpeza, decapagem, fosfatização, além de processos autocatalíticos ou de eletrodeposição. Reações de proteção catódica, ou reações de corrosão associadas ao meio ambiente de trabalho também destacam-se como possíveis fontes de introdução do hidrogênio em metais. Processos de fabricação como a laminação, a usinagem e o fresamento também podem promover a introdução do hidrogênio nos metais em função da degradação de lubrificantes impróprios para estas finalidades, assim como durante as operações de soldagem e brasagem (ASTM B850-98, 2009).

Quanto a isso, Errichello (1992) afirma que a fragilização por hidrogênio decorrente da degradação de lubrificantes impróprios pode estar associada a situações em que ocorrem a contaminação do lubrificante utilizado por água, enquanto que Engel & Klingele (1981) e Scutti (2002) sugerem que a fragilização por hidrogênio decorrente da soldagem esteja relacionada à contaminação por fontes de umidade decorrentes deste processo.

2.3. Interação entre o hidrogênio e a superfície do metal: conceitos associados à dissociação térmica da molécula de hidrogênio

Em condições normais, o hidrogênio gasoso encontra-se naturalmente presente em sua forma molecular. Contudo, conforme observado pela Equação 2.2.a, é possível que moléculas de hidrogênio venham a se dissociar quando grandes quantidades de calor são fornecidas a elas em função da natureza endotérmica desta reação, a qual possui K_p como constante de equilíbrio conforme representa a Equação 2.2.b, na qual p_H^2 e p_{H_2} correspondem às pressões parciais do hidrogênio atômico e molecular, respectivamente (Smialowski, 1962).

$$H_2 \leftrightarrow 2H \qquad (2.2.a)$$

$$K_p = \frac{p_H^2}{p_{H_2}} \qquad (2.2.b)$$

2.4. Interação entre o hidrogênio e a superfície do metal: conceitos associados à reação de recombinação

É possível que átomos de hidrogênio consigam permanecer por períodos de tempo relativamente longos sem se recombinarem. Por exemplo, a vida média de um átomo de hidrogênio a uma pressão de 0,5 mm Hg é estimada em aproximadamente 1/3 de segundo, podendo este tempo ser considerado relativamente longo, uma vez que a esta pressão, cada partícula deste gás encontra-se envolvida em aproximadamente 10^{12} colisões por segundo (Smialowski, 1962).

Devido à grande evolução energética decorrente da reação de recombinação do hidrogênio observada através da Equação 2.3, uma única colisão entre dois átomos deste elemento raramente leva à formação de uma molécula estável, uma vez que a combinação de dois átomos de hidrogênio decorrente da colisão destas partículas tem por resultado a formação de uma molécula que possui altos níveis energéticos, implicando em imediata separação após sua combinação (Smialowski, 1962).

$$2\,H \rightarrow H_2 \qquad (2.3)$$

Entretanto, é possível que moléculas estáveis de hidrogênio venham a surgir como resultado de colisões triplas conforme observado através das Equações 2.4 a 2.5, nas quais "X" corresponde às moléculas, ou átomos externos, provenientes do ambiente no qual o hidrogênio se encontra, enquanto que "M" corresponde à superfície de um corpo sólido que por sua vez absorve o calor envolvido na formação de uma molécula de hidrogênio (Smialowski, 1962).

$$H + H + X \rightarrow H_2 + X \qquad (2.4)$$

$$H + H + M \rightarrow H_2 + M \qquad (2.5)$$

Conforme os resultados experimentais de autores como Smith (1943) (apud Smialowski, 1962) entre outros, o processo geral observado através da Equação (2.5) demonstra características de reações de primeira ordem, podendo assim ser representada conforme as Equações 2.6 a 2.9. Neste contexto, grande parte dos autores assume que a seqüência composta pelos passos (a), (b.2) e (c) possui maior probabilidade de ocorrência, enquanto que também há vertentes como Brennan & Fletcher (1959) (apud Smialowski, 1962) que consideram mais provável a seqüência composta por (a), (b1) e (c).

$$\text{(a) Adsorção: } H + M \rightarrow HM \tag{2.6}$$

$$\text{(b.1) Recombinação: } HM + HM \rightarrow H_2M + M \tag{2.7}$$

$$\text{(b.2) Recombinação: } HM + H \rightarrow H_2M \tag{2.8}$$

$$\text{(c) Dessorção: } H_2M \rightarrow H_2 + M \tag{2.9}$$

Além disso, de acordo com a habilidade do metal em influenciar o processo de recombinação do hidrogênio, autores como Bonhoeffer (1924) (apud Smialowski, 1962) organizaram determinados metais em uma sequência de eficiência de recombinação dos átomos de hidrogênio. Nestas sequências, estes autores demonstram que o processo de recombinação possui relação direta com o metal, observando que a superfície do sólido, além de absorver o calor proveniente da recombinação, também pode atuar ativamente no processo descrito nas Equações 2.6 a 2.9 (Smialowski, 1962).

Seqüência de Bonhoeffer (1924) (apud Smialowski, 1962):

$$Pt \rightarrow Pd \rightarrow W \rightarrow Fe \rightarrow Cr \rightarrow Ag \rightarrow Cu \rightarrow P$$

Redução na eficiência de recombinação

2.5. Interação entre o hidrogênio e a superfície do metal: conceitos associados aos mecanismos de adsorção, dessorção e absorção

De acordo com o Metals Handbook Volume 13 (1992), define-se adsorção ("*adsorption*") como o processo de adesão de sólidos, líquidos ou gases em suas formas moleculares, atômicas ou iônicas na superfície de sólidos ou líquidos. Basicamente, o mecanismo da adsorção pode ser caracterizado de duas formas distintas, as quais correspondem à adsorção física ("*physiorption*" ou "*physical adsorption*"), ou à adsorção química ("*chemisorption*" ou "*chemical adsorption*") (Atkins & De Paula, 2006).

Define-se adsorção física como o mecanismo em que forças de van der Waals encontram-se presentes entre as partículas adsorvidas e o substrato, sendo estas forças correspondentes a ligações fracas e de longo alcance (Atkins & De Paula, 2006). Para baixas temperaturas, faz-se importante observar que a energia liberada durante a adsorção física de uma partícula pode estar associada a pequenas reações exotérmicas (ΔH_{ph}), geralmente da ordem de 2 a 5 kcal / mol, na qual a distância entre o centro da molécula aderida e a superfície do metal é comparativamente grande, conforme observado na Figura 2.3 (Smialowski, 1962).

Por outro lado, define-se adsorção química como o mecanismo em que moléculas ou átomos aderem à superfície pela formação de ligações covalentes, possuindo também a tendência de encontrar regiões que maximizam seu número de coordenação com o substrato (Atkins & De Paula, 2006). Para situações de maiores temperaturas, a entalpia presente no mecanismo de adsorção química envolve valores de energia superiores aos correspondentes à adsorção física. (Smialowski, 1962)

Sendo assim, havendo a adição de uma determinada quantidade de energia de ativação (ΔE), existe a possibilidade da ocorrência da dissociação de moléculas em átomos, onde estes últimos ficarão aderidos à superfície do metal por meio das ligações covalentes anteriormente citadas. Este processo encontra-se associado à liberação de apreciáveis quantidades de energia exotérmica (ΔH_{ch}) levando à formação de uma molécula AM, onde "A" representa os átomos externos, enquanto que "M" representa a superfície do metal. Além disso, também é possível observar que em se tratando de adsorção química, a distância entre o átomo adsorvido e a

superfície do metal torna-se pequena quando comparada à adsorção física, conforme observado pela Figura 2.3 (Smialowski, 1962).

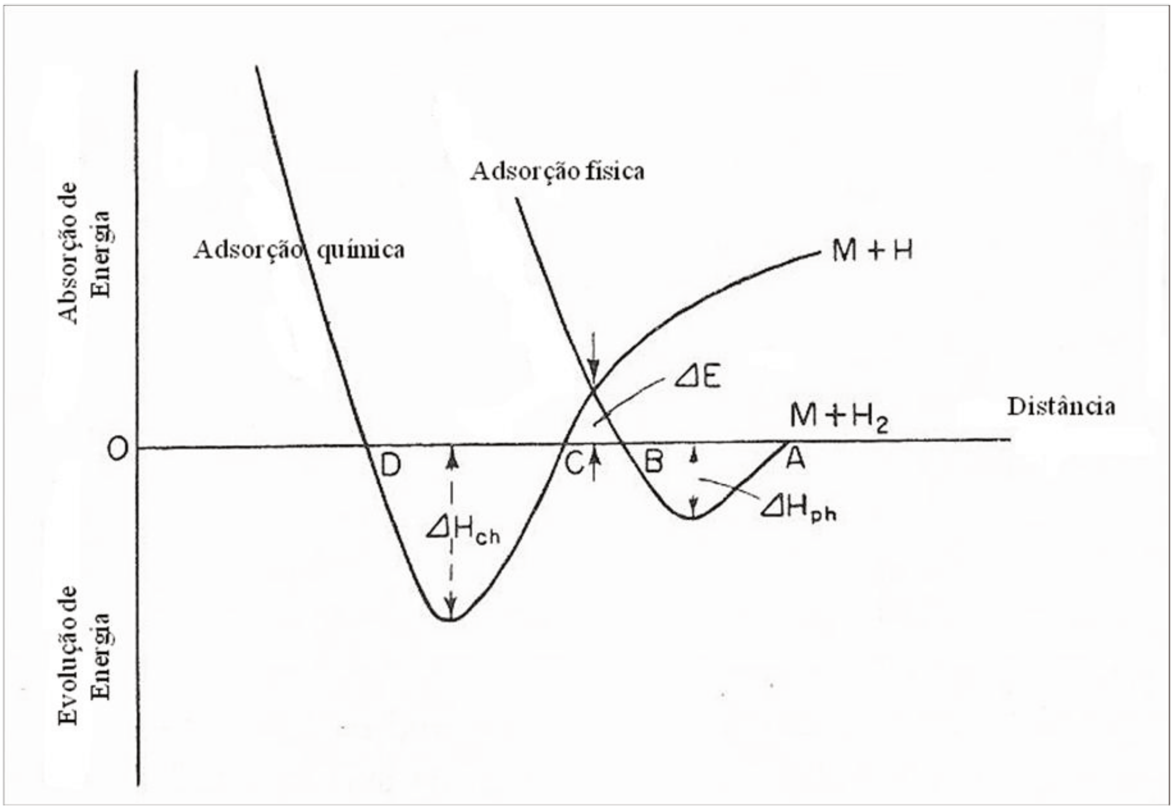


Figura 2.3. Representação esquemática das mudanças de energia durante o mecanismo de adsorção, onde ΔH_{ph}, ΔE e ΔH_{ch} encontram-se na página 13, enquanto que M+H e $M+H_2$ correspondem às Equações 2.5 e 2.6 (Adaptado de Smialowski, 1962).

Conforme Atkins & De Paula (2006), define-se dessorção ("*desorption*") como o fenômeno inverso à adsorção. É possível descrever a taxa em que a reação de dessorção ocorre através da equação de Polanyi-Wigner conforme observado através da Equação 2.10, onde "ν" corresponde ao fator pré-exponencial da equação associado à frequência de vibração, "x" a ordem da reação, "E_{des}" à energia de dessorção, "N_{max}" ao número máximo de partículas adsorvidas, enquanto que a função "$g(\theta)$", semelhante à difusão, descreve o caráter dependente da dessorção quanto à presença de um gradiente de concentração (Christmann, 2006).

$$r_{des} = \left| -\frac{d\theta}{dt} \right| = v_{(x)} g(\theta) N_{max}^{x-1} exp\left(-\frac{E_{des}}{kT} \right) \quad (2.10)$$

Quanto à absorção ("*absorption*"), esta é definida como um processo em que moléculas ou átomos de um fluido são absorvidos por um líquido ou sólido, sendo então posteriormente distribuídos por seus volumes (Adaptado de ASM Metals Handbook Volume 13, 1992). Alguns dos primeiros estudos de absorção de hidrogênio em metais foram realizados em amostras de paládio que dentre muitos metais e, diferentemente da platina, possui a propriedade de adsorver e absorver grandes quantidades de hidrogênio (Burch, 1980).

Baseado neste conceito, autores como Lynch & Flanagan (1973) e Bucur et al. (1976) (apud Burch, 1980) realizaram trabalhos de investigação quanto à transição entre os mecanismos de absorção e adsorção de hidrogênio em amostras de paládio, observando que para a ocorrência do mecanismo de absorção, faz-se inicialmente necessária a formação de uma camada de átomos de hidrogênio fortemente adsorvidos à superfície do metal, além da necessidade do estabelecimento de condições energéticas específicas necessárias para a absorção e subseqüente difusão do hidrogênio no metal. Aliado a isso, estudos mais recentes revelam que a transição entre estes mecanismos também pode ser governada por meio de processos associados ao fenômeno do tunelamento quântico dos átomos de hidrogênio (Christmann, 2006).

2.6. Interação entre o hidrogênio e a superfície do metal: conceitos associados aos mecanismos de difusão, solubilidade e fugacidade

Define-se difusão como um movimento de átomos ou moléculas no interior de um sistema material o qual é induzido por seus respectivos movimentos de vibração, culminando em um transporte efetivo de massa, não sendo considerados movimentos por difusão aqueles associados

a átomos, ou moléculas, de gases e líquidos provocados por movimentação de fluidos. Sendo assim, para que ocorra este transporte efetivo de massa por difusão atômica basta apenas haver a presença de uma diferença de concentração do componente que se difunde (Dos Santos, 2006).

De acordo com Smialowski (1962), o mecanismo de difusão do hidrogênio no interior de metais pode ser estabelecido de acordo com a segunda lei de Fick, conforme observado pela Equação 2.11. Especificamente, a segunda lei de Fick permite obter a taxa de mudança de concentração do hidrogênio em qualquer ponto do metal, onde nesta equação tem-se que "*C*" corresponde à concentração de hidrogênio, "*t*" ao tempo, "*D*" ao coeficiente de difusão e "*x*" à direção (Smialowski, 1962).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{2.11}$$

O coeficiente de difusão também consiste em outro parâmetro também utilizado para avaliação da difusão do hidrogênio em metais (Interrante & Raymond, 2005). O coeficiente de difusão indica a facilidade com que os átomos de um determinado elemento se movem no reticulado cristalino de materiais (Dos Santos, 2006). Este coeficiente de difusão do hidrogênio presente no reticulado cristalino pode ser expresso através de uma equação de Arrhenius conforme observado através da Equação 2.12. Nesta equação, tem-se que D_0 corresponde a um termo pré-exponencial relacionado à freqüência de vibração do hidrogênio e à estrutura cristalina do metal, enquanto que Q corresponde à energia de ativação ou calor da solução, sendo R a constante universal dos gases, e T a temperatura expressa em escala absoluta (Interrante & Raymond, 2005).

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{2.12}$$

Semelhante ao coeficiente de difusão, o coeficiente de solubilidade do hidrogênio presente no reticulado cristalino também pode ser expresso por meio de uma equação de Arrhenius conforme observado através da Equação 2.13. Nesta equação, diferentemente do coeficiente de difusão, o termo pré-exponencial leva em consideração a Lei de Sievert ($C_H = k\ P^{1/2}$), com o objetivo de levar em consideração os efeitos da pressão de hidrogênio P na concentração de hidrogênio solúvel da solução metálica (C_H) (Interrante & Raymond, 2005).

$$S = \left(kP^{\frac{1}{2}}\right)\exp\left(-\frac{Q'}{RT}\right) \tag{2.13}$$

Por outro lado, entende-se por fugacidade como a medida da tendência de átomos ou moléculas escaparem de um líquido, ou de um sólido, para: (a) o meio ambiente circundante, (b) o reticulado cristalino, ou (c) um vazio do interior de um metal. Em se tratando de um gás ideal, a fugacidade pode ser igualada à pressão de vapor. Contudo, o hidrogênio entre outros gases diatômicos como o nitrogênio e o oxigênio não podem ser considerados simplesmente como sendo gases ideais, o que faz com que a proporcionalidade expressa pela Lei de Sievert não seja exata (Interrante & Raymond, 2005).

Desta forma, no intuito de levar em consideração este desvio no comportamento termodinâmico, manipula-se a Equação 2.13 de tal forma a igualar a pressão (P) à fugacidade (f) conforme observado na Equação 2.14, a qual permite calcular a fugacidade do hidrogênio no reticulado cristalino de um metal (Interrante & Raymond, 2005).

$$S = \left(kf^{\frac{1}{2}}\right)\exp\left(-\frac{Q'}{RT}\right) \tag{2.14}$$

2.7. Uma breve discussão sobre os mecanismos de adsorção, absorção e difusão quanto à fragilização por hidrogênio em metais.

A penetração do hidrogênio em metais envolve inicialmente o mecanismo da adsorção superficial, o qual é posteriormente seguido de sua absorção no reticulado cristalino, a partir de onde é possível a sua difusão para outras regiões do interior destes materiais (Interrante & Raymond, 2005), conforme pode ser observado através da Figura 2.4.

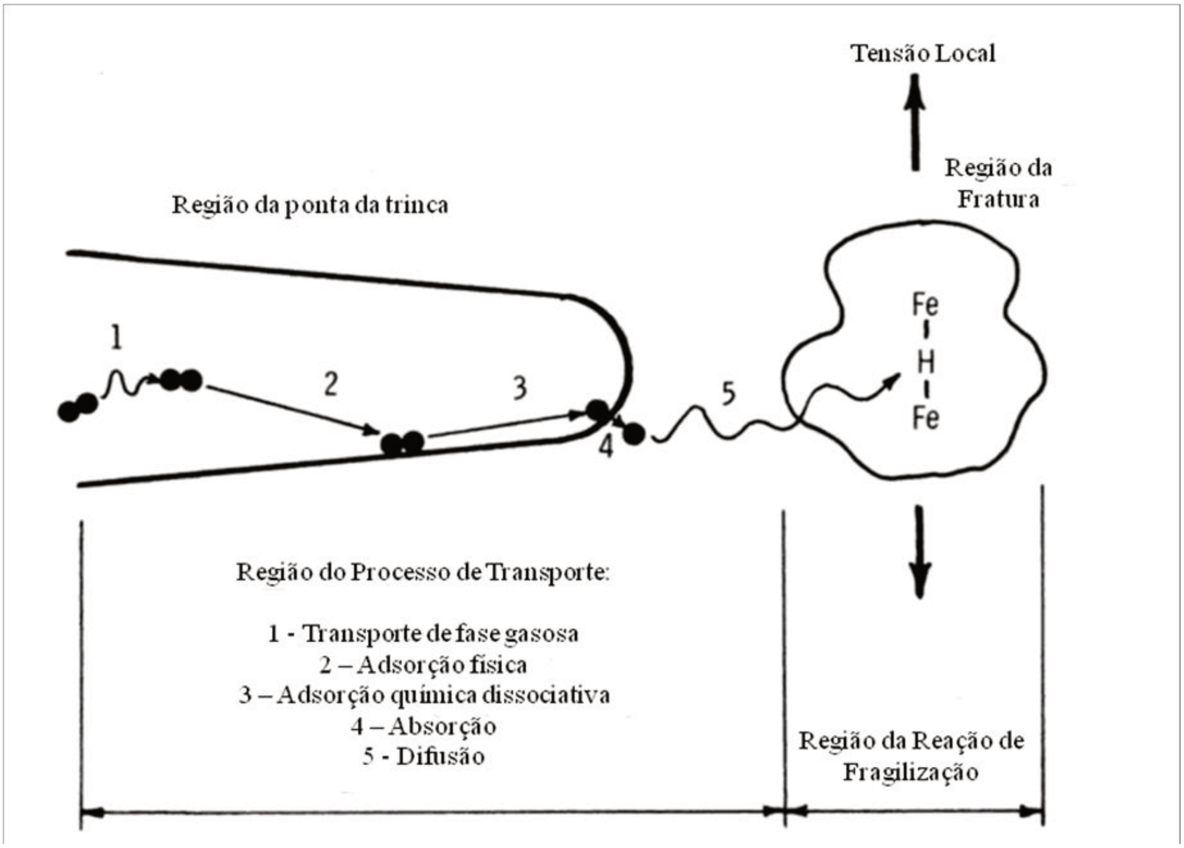


Figura 2.4. Representação esquemática dos processos seqüenciais envolvidos na fragilização por hidrogênio de um determinado componente fabricado a partir de uma liga ferrosa na qual a reação de fragilização é ilustrada esquematicamente pela reação Fe-H-Fe (Adaptado de Wei et al., 1984).

Os átomos situados em uma superfície metálica idealizada possuem um diferente estado energético quando comparados àqueles presentes no interior do material. Ou seja, as forças de interação correspondentes aos átomos localizados no interior do metal encontram-se em equilíbrio, diferentemente do que ocorre para aqueles situados na superfície do mesmo em função da presença de uma considerável quantidade de energia livre excedente. Desta forma, os átomos presentes na superfície do metal tendem a realizar a diminuição desta energia livre aderindo partículas provenientes de seu ambiente, resultando assim no fenômeno da adsorção (Smialowski, 1962).

É possível que moléculas de hidrogênio venham a se aproximar da superfície de um metal onde permanecerão provisoriamente associadas a ela por meio de ligações químicas fracas. Estas moléculas podem permanecer neste estado energético (E_{H_2}) por um determinado período de tempo, havendo também a possibilidade de sua migração para outro estado energético (E_H), no qual se encontrarão dissociadas em átomos e associadas à superfície do metal por meio de ligações químicas mais fortes, tornando-se assim adsorvidas quimicamente conforme observado na Figura 2.5 (Christmann, 2006).

Por outro lado, concomitantemente aos processos de adsorção química e física dos átomos e moléculas de hidrogênio, também existe a possibilidade da ocorrência dos processos de recombinação dos átomos de hidrogênio, assim como da dessorção destes átomos e moléculas presentes na superfície do metal, principalmente em situações em que o sistema encontra-se submetido à temperaturas mais altas (Christmann, 2006).

Dependendo do estado energético (E_H) dos átomos adsorvidos quimicamente, e comparando-os com a quantidade de energia necessária para promover sua adsorção, existe a possibilidade de que os átomos de hidrogênio sejam capazes, ou incapazes, de migrar através da superfície do metal. Além destas questões energéticas, este processo de migração também pode ser governado pelo fenômeno do tunelamento quântico (linha tracejada da Figura 2.5), que por sua vez é favorecido em função da baixa massa do hidrogênio atômico e, principalmente, em condições de baixas temperaturas (Christmann, 2006).

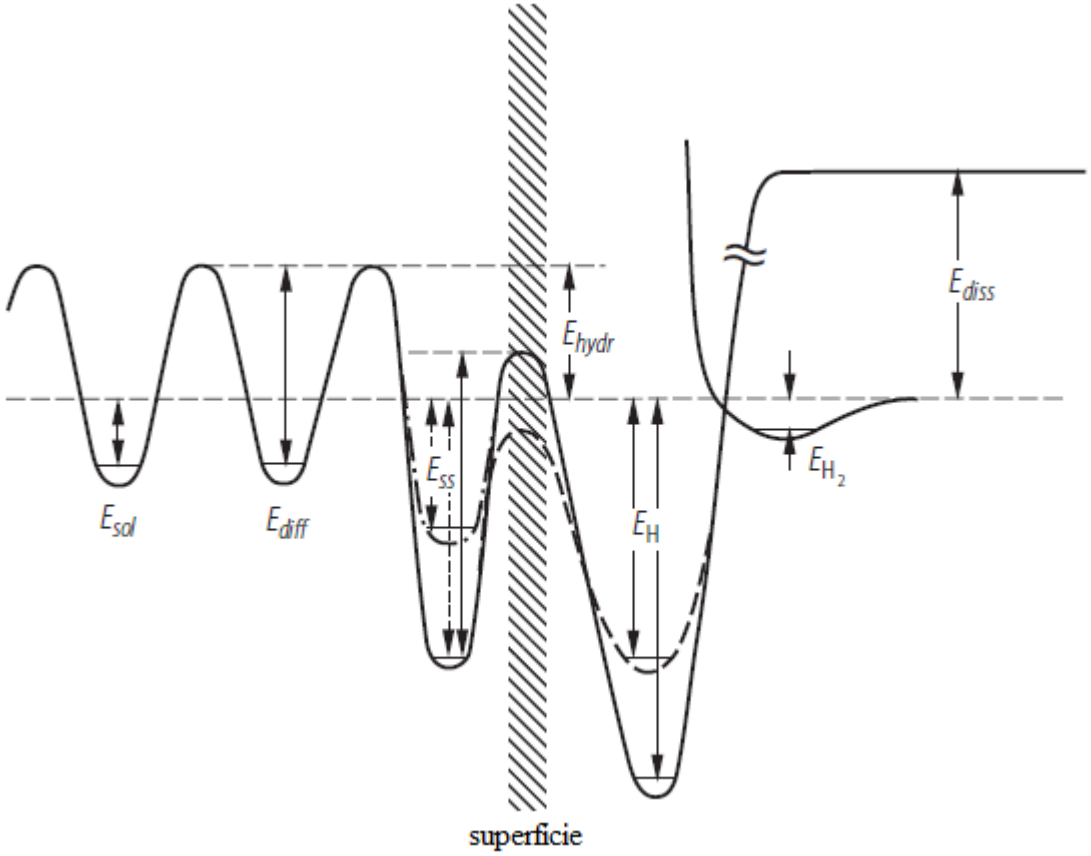


Figura 2.5. Representação esquemática unidimensional da mudança do potencial energético da molécula de hidrogênio se aproximando da superfície do metal (Adaptado de Christmann, 2006).

Em se tratando da absorção dos átomos de hidrogênio, faz-se importante ressaltar que a superfície de um metal deve ser considerada como uma estrutura que possui grande afinidade com o hidrogênio, permitindo que seu átomo venha a migrar através da superfície externa do metal, situando-se em regiões sub superficiais e penetrando em seu reticulado cristalino, alcançando níveis energéticos correspondentes a E_{SS}, conforme observado pela Figura 2.5 (Christmann, 2006).

Realizado o processo de absorção, também existe a possibilidade de que os átomos hidrogênio venham a se difundirem, ou até mesmo se dissolverem no interior do metal, desde que estes alcancem respectivamente os níveis energéticos E_{sol} e E_{diff} necessários para a realização destes fenômenos como ilustra a Figura 2.5 (Christmann, 2006).

Contudo, alguns dos aspectos básicos associados à problemática da questão do hidrogênio em metais envolvem sua limitada solubilidade no reticulado cristalino, assim como o seu transporte por difusão. Além disso, também existe a possibilidade de que o hidrogênio venha a se localizar em determinadas regiões internas dos metais, as quais correspondem a vazios, interfaces, ou qualquer outra região física do material a qual também pode estar associada a elevadas tensões, levando ao "aprisionamento" ("*trapping*") do hidrogênio no metal conforme observado na Figura 2.6 (Interrante & Raymond, 2005).

Apesar de sua baixa solubilidade nos aços à temperatura ambiente, o hidrogênio interage rapidamente e de muitas maneiras com o material hospedeiro. Esta interação pode envolver precipitados, inclusões, contornos de grão, além de outras imperfeições presentes no reticulado cristalino. Estas interações e reações frequentemente necessitam do transporte de hidrogênio no interior do material, sendo esta grande mobilidade a principal colaboradora para o caráter deletério que o hidrogênio possui sobre os aços e outras ligas metálicas (Interrante & Raymond, 2005).

Contudo, moléculas de hidrogênio são relativamente grandes, onde apenas a sua menor forma correspondente ao hidrogênio atômico pode-se difundir efetivamente no interior do metal. Basicamente, a força motriz que governa o mecanismo de difusão é representada pela existência de gradientes presentes no potencial químico do material, sendo estes resultantes de gradientes de concentração de hidrogênio presentes no reticulado cristalino, diferenças no componente hidrostático do campo de tensão [(Oriani, 1967) apud (Interrante & Raymond, 2005)], além de gradientes de temperatura e de potencial elétrico do material (Interrante & Raymond, 2005).

Feitas estas considerações, faz-se importante ressaltar que o hidrogênio sempre se difunde de uma região de alto potencial químico em direção a uma região de baixo potencial químico, como por exemplo, de uma região de alta concentração de hidrogênio em direção a outra de menor concentração (Interrante & Raymond, 2005).

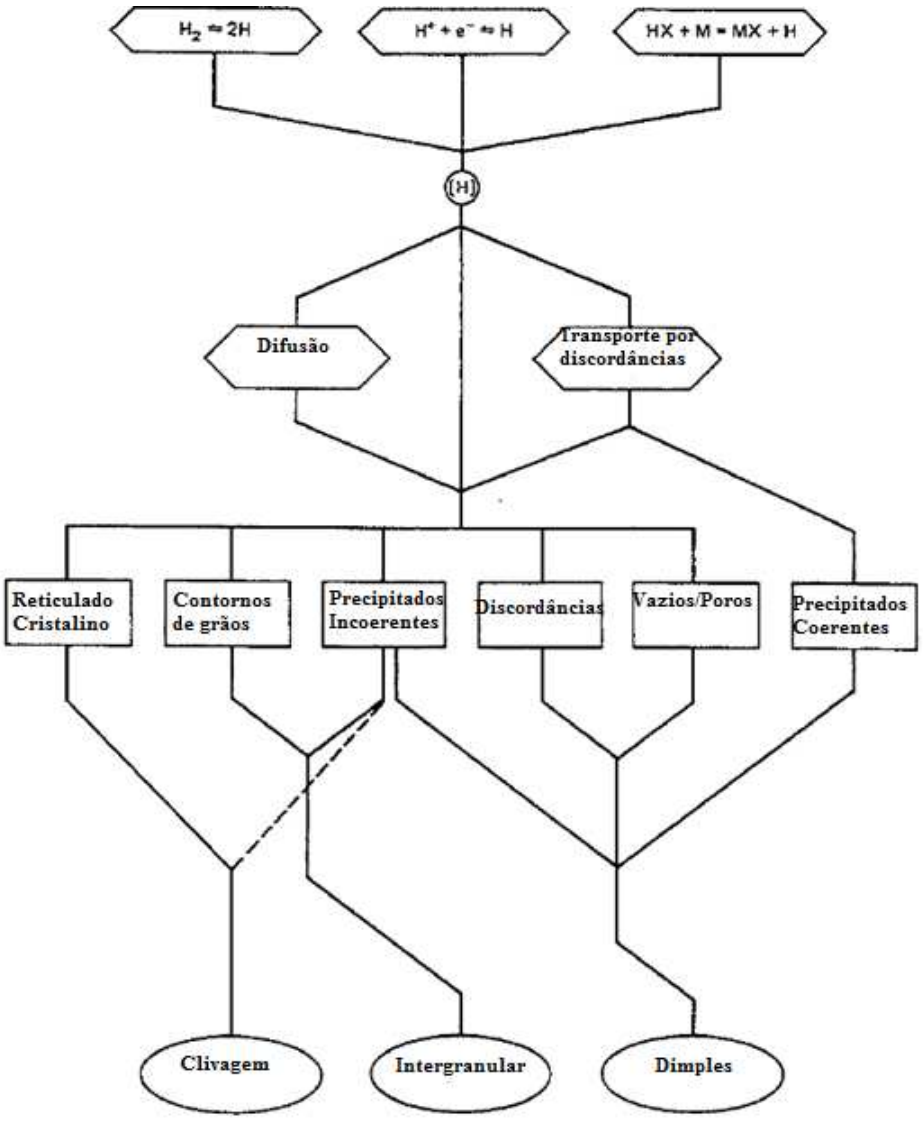


Figura 2.6. Representação esquemática descrevendo as fontes de hidrogênio, caminhos de transporte, destinos e micromecanismos de fratura associados à fragilização por hidrogênio em metais Adaptado de Thompson & Bernstein (1980) (apud Hertzberg, 1996).

Acredita-se que os átomos de hidrogênio não dissolvidos no reticulado cristalino de aços e outras ligas metálicas encontram-se geralmente presentes em determinadas regiões denominadas de "armadilhas" ("*traps*"). Em geral, à temperatura ambiente, a habilidade destas "armadilhas" em aprisionar o hidrogênio é tão grande que apenas uma pequena parte do hidrogênio contido no metal encontra-se dissolvido no reticulado cristalino, sendo este comportamento afetado por

operações de trabalho à frio, assim como pela presença de inclusões não metálicas (Interrante & Raymond, 2005).

O "mecanismo de aprisionamento" é governado por fatores como o estado energético dos átomos de hidrogênio, assim como pelo tipo e natureza das armadilhas presentes no metal (Pressouyre, 1979 apud Interrante & Raymond, 2005). Basicamente, existem dois principais tipos de armadilhas as quais podem ser classificadas como "armadilhas atrativas" e "armadilhas físicas". É possível classificar uma "armadilha atrativa", caso ela corresponda a determinadas regiões do reticulado cristalino em que os átomos encontram-se sujeitos a forças de atração decorrentes da presença de regiões de altas triaxilidades de tensão de tração que atraem o hidrogênio para o centro das mesmas. Por outro lado, "armadilhas físicas" são modificações do reticulado cristalino as quais podem resultar em contornos de grão de alto ângulo, interfaces incoerentes entre as partículas e a matriz do material, inclusões, além de vazios (Bernstein & Pressouyre, 1985 apud Interrante & Raymond, 2005).

Desta forma, para temperaturas próximas à ambiente, em que significante fração do hidrogênio reside em armadilhas, estas acabam atuando como reservatórios de hidrogênio cujo comportamento é governado pelo fenômeno da fugacidade do hidrogênio presente no reticulado cristalino adjacente. Sob condições de equilíbrio, o aprisionamento de hidrogênio pelas armadilhas ocorre enquanto a fugacidade presente no reticulado cristalino adjacente é maior em relação à fugacidade associada ao interior da armadilha, havendo também a possibilidade de ocorrência do comportamento inverso, caso a fugacidade presente no interior do vazio seja maior quando comparada àquela presente no reticulado cristalino (Interrante & Raymond, 2005).

Neste contexto, a cinética do mecanismo da entrada ou saída de hidrogênio de armadilhas estabelecidas durante condições de regime permanente de permeabilidade é governada pelos comportamentos energéticos das superfícies de entrada e saída, assim como pela fugacidade local presente no reticulado cristalino, além do tipo e do número das armadilhas existentes. Por exemplo, quando uma armadilha puramente física é comparada a uma armadilha puramente atrativa de mesmas características, torna-se mais fácil para o hidrogênio escapar de uma armadilha atrativa, uma vez que menores quantidades de energia são necessárias para que os átomos escapem das armadilhas. Ou seja, armadilhas atrativas são consideradas como sendo mais reversíveis quando comparadas às armadilhas físicas (Interrante & Raymond, 2005).

Em geral, observa-se também que altos valores de fugacidade podem ser alcançados quando condições eletroquímicas obtidas a partir de soluções aquosas são estabelecidas, sendo os valores de fugacidade obtidos por meio destas condições muito superiores àqueles em que ocorrem sob condições de armazenamento de hidrogênio gasoso em aplicações industriais. Isto significa que o hidrogênio carregado a partir de uma condição gasosa possui menor tendência de escapar do metal, ou se difundirem em seu interior, quando comparado a situações onde o carregamento ocorre a partir de condições aquosas (Interrante & Raymond, 2005).

2.8 Uma breve apresentação de algumas propostas de modelos para o mecanismo da fragilização por hidrogênio em metais

Explicar o mecanismo da fragilização por hidrogênio em metais não consiste em uma tarefa fácil, conforme evidenciado pela grande quantidade de teorias que vem sido propostas para o seu entendimento (Hertzberg, 1996). Como agravante, também é de conhecimento que o mecanismo da fragilização por hidrogênio não pode ser totalmente elucidado somente por meio de uma única teoria, conforme observado por Bernstein & Thompson (1981) (apud (Dieter, 1988).

Autores como Zapffe & Sims (1941) e Tetelman & Robertson (1962) (apud Hirth, 1984) sugerem que o mecanismo da fragilização por hidrogênio pode ocorrer de acordo com o modelo denominado "*Planar Pressure Mechanism*", no qual o aumento da concentração de hidrogênio no interior de vazios ou trincas, tem como resultado o aumento na pressão local no material, o que por sua vez pode provocar o crescimento destes vazios ou até mesmo promover a nucleação e a propagação de trincas.

Este modelo de fragilização por hidrogênio pode ser certamente associado às situações em que há a ocorrência de falhas pelo mecanismo do empolamento por hidrogênio do material ("*hydrogen blistering*") (Smialowski, 1977 apud Hirth, 1984). Neste contexto, de acordo com a ASTM G15 (2008), define-se empolamento por hidrogênio ("*hydrogen blistering*") como a

formação de defeitos como bolhas ("*blisters*") na superfície, ou em regiões abaixo dela, por meio de uma pressão local excessiva de hidrogênio.

Este modelo possui maior validade em se tratando de situações em que a fonte de hidrogênio possui alta fugacidade, permitindo o aumento da pressão localizada no material, assim como o crescimento dos vazios (Tien et al., 1976; Garber, 1976 apud Hirth, 1984)

Por outro lado, autores como Petch & Stables (1952) (apud Hirth, 1984) propõem que o mecanismo da fragilização pode ocorrer em função da adsorção de átomos de hidrogênio nas superfícies de trincas, reduzindo a energia superficial necessária para sua propagação.

Morlet et al., (1958) (apud Hertzberg, 1996) e Troiano (1960) (apud Hertzberg, 1996) sugerem que o mecanismo da fragilização seja decorrente da difusão do hidrogênio atômico presente no interior do material, que por sua vez é governada por gradientes de tensão, no qual o hidrogênio se direciona para regiões de altas triaxilidades de tensões, onde ocorrerá sua interação com o reticulado cristalino local, culminando assim na redução da força de coesão entre os átomos do material.

Um modelo diferente de mecanismo de fragilização foi proposto por Beachem (1972) (apud Hertzberg, 1996), no qual a presença de hidrogênio atômico no reticulado cristalino do metal aumenta consideravelmente a mobilidade das discordâncias a baixos níveis de tensão, podendo resultar em fratura macroscopicamente frágil como resultado de um escoamento plástico altamente localizado decorrente de baixos níveis de tensão de cisalhamento.

Atualmente, o mecanismo proposto por Beachem (1972) (apud Hertzberg, 1996) tem sido freqüentemente denominado por "*Hydrogen-Enhanced Plasticity Mechanism – HELP Mechanism*", como tem sido utilizado por autores como Robertson (2001) e Michler & Naumann (2010).

Além disso, autores como Gahr et al. (1977) (apud Hirth, 1984), Williams (1963) (apud Robertson, 2001) e Fujita (1977) (apud Hertzberg, 1996) também observaram que a fragilização por hidrogênio pode se manifestar por meio do mecanismo "*Hydride-Induced Embrittlement*", o qual está associado a metais de transição que podem sofrer degradação pelo hidrogênio pela formação de hidretos metálicos em materiais como titânio, vanádio e zircônio.

2.9. Fragilização por hidrogênio em parafusos

Parafusos são elementos estruturais de fixação que, para determinadas aplicações, possuem alta resistência mecânica, sendo solicitados a altas porcentagens de seu torque de ruptura. Estes elementos de fixação também são geralmente limpos quimicamente, além de serem associados a revestimentos anódicos de sacrifício que em sua maioria são eletrodepositados e passíveis de condições de carregamento de hidrogênio. Além disso, parafusos também podem ser submetidos em serviço a condições de carregamento catódico quando sujeitos a ambientes aquosos. Desta forma, observa-se que parafusos possuem todas as condições necessárias para causar situações de fragilização por hidrogênio interna, assim como fragilização por hidrogênio associada ao meio ambiente (ASTM F2078-08a, 2008).

2.9.1. Efeito da decapagem ácida de parafusos zincados na fragilização por hidrogênio

Define-se decapagem ácida como o processo de remoção de óxidos ou outros compostos da superfície de um metal por meio de uma solução ácida por meio de reações químicas ou eletroquímicas (ASTM B374, 2006). Autores como Dieter (1988) e Hertzberg (1996), além de normas como a JIS B 1044 (2001), AMS 2759/9D (2009), ISO 9588 (2007) e a ASTM F2078-08a (2008), assim como o ASM Committee on Hydrogen Damage and Embrittlement (2002) citam a etapa de decapagem ácida como uma das principais fontes de hidrogênio associada à fragilização por hidrogênio em parafusos.

Entretanto, a etapa de decapagem ácida torna-se importante no intuito de eliminar completamente a camada de óxido, evitando possíveis defeitos superficiais na camada depositada de parafusos. De maneira geral, esta camada de óxido é basicamente composta por três camadas,

sendo a mais externa representada por hematita (Fe_2O_3), a intermediária correspondente à magnetita (Fe_3O_4), enquanto que a mais interna sendo associada à wustita (FeO) (Hudson, 1996).

O mecanismo de decapagem ácida utilizando-se soluções decapantes compostas por ácidos minerais, como o ácido clorídrico, consiste inicialmente na penetração do ácido através de trincas presentes na camada de óxido, onde posteriormente o ácido reagirá com as demais camadas internas e com o metal base, conforme observado pelas Equações 2.15 a 2.17. Além disso, a dissolução da camada de FeO, assim como a presença do gás hidrogênio formado em decorrência da reação do ácido com o metal base, contribuem para auxiliar a remoção da camada de óxido da superfície do metal (Hudson, 1996).

$$FeO + 2\ HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2O \quad (2.15)$$

$$Fe_3O_4 + Fe + 8HCl \rightarrow 4\ FeCl_2 + 4\ H_2O \quad (2.16)$$

$$Fe + 2\ HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2(g) \quad (2.17)$$

Neste contexto, as taxas de decapagem associadas às equações anteriormente descritas tendem a reduzir, quando soluções decapantes possuem grandes concentrações de ferro e, especialmente, quando associadas a situações em que baixos volumes de ácido são utilizados (Hudson, 1996).

Contudo, conforme Smith (1963), para a redução do risco de fragilização por hidrogênio associado à etapa de decapagem ácida, em geral, recomenda-se que sejam preferencialmente utilizados menores volumes de ácido associados a menores tempos de decapagem, desde que esses parâmetros não venham a comprometer o processo de decapagem quanto à garantia da remoção da camada de óxido. Por outro lado, Jansen & Tomachuk (2008 a), valendo-se de produtos de decapagem específicos, afirmam que para a redução do risco de fragilização por hidrogênio associado ao processo de decapagem ácida de componentes de aços de alta dureza (39 HRC), devem ser utilizados, preferencialmente, maiores concentrações de ácido associadas a menores tempos de decapagem.

2.9.2. Efeito do inibidor utilizado em soluções decapantes de parafusos zincados na fragilização por hidrogênio

Define-se inibidor como uma substância utilizada para reduzir a taxa de reação química ou eletroquímica geralmente associada à corrosão ou ao processo de decapagem (ASTM B374, 2006).

Em se tratando de decapagem ácida, inibidores são geralmente adicionados às soluções decapantes objetivando-se: (a) minimizar o ataque do ácido principalmente ao metal base no intuito de reduzir a concentração de ferro no banho, (b) evitar a formação de "*pitting*" associados às situações em que ocorre ataque excessivo da solução decapante, contribuindo para a formação de uma superfície de baixa qualidade para o componente decapado, (c) reduzir o consumo de ácido e (d) reduzir o risco da ocorrência da fragilização por hidrogênio (Hudson, 1996).

O funcionamento do inibidor consiste basicamente na sua adsorção na superfície do metal base, tendo por objetivo não influenciar o processo de dissolução da camada de óxido presente neste material, pois de maneira geral os inibidores não devem interagir com os óxidos presentes na superfície metálica. Inibidores apropriados consistem naqueles que possuem alta afinidade com o ferro, reduzindo a taxa de adsorção do hidrogênio atômico e conseqüentemente dificultando a entrada do hidrogênio no material (Hudson, 1996).

No entanto, nem todos os inibidores para soluções decapantes são recomendados. Alguns destes produtos impedem a formação do hidrogênio molecular, porém não atuam da mesma maneira quanto à formação do hidrogênio atômico, tampouco dificultando a sua posterior penetração no material, o que por sua vez implica no fato de que estes inibidores não auxiliam na redução do risco de fragilização por hidrogênio (Jansen & Tomachuk, 2008 a).

2.9.3. Efeito do processo de desidrogenação de parafusos zincados na fragilização por hidrogênio

Define-se desidrogenação ["*baking*" da ASTM F2078-08a (2008) ou "*embrittlement-relief heat treatment*" da ISO 9588 (2007)] como o processo de aquecimento realizado a uma determinada temperatura que deve permanecer a no máximo 30^0C abaixo da temperatura de revenimento, ou envelhecimento, de um metal ou liga sem proporcionar alterações metalúrgicas e promovendo a remoção de hidrogênio antes que o fenômeno de fragilização venha a se manifestar por da formação de microtrincas (ASTM F2078-08a, 2008).

É possível remover o hidrogênio presente no aço ou liga metálica por meio da difusão promovida pelo processo de desidrogenação. Contudo, a relação entre tempo e temperatura associada à desidrogenação torna-se dependente de fatores como a composição química e a microestrutura dos aços, assim como da natureza do revestimento a ser aplicado e dos procedimentos utilizados durante este processo. [(JIS B 1044, 2001; ISO 9588 (2007)]

Componentes devem ser desidrogenados em até 4 horas, ou preferencialmente em 1 hora, após a realização do processo de eletrodeposição. Geralmente, utilizam-se temperaturas entre 200 e 230^0C que por sua vez são determinadas em relação à natureza do revestimento e do metal base, uma vez que determinados tipos de revestimentos, como o estanho, podem sofrer alterações em suas propriedades dependo da temperatura utilizada no processo (JIS B 1044, 2001).

Entretanto, não é possível estabelecer um exato parâmetro de tempo para o processo de desidrogenação. Tempos de desidrogenação contemplando intervalos de 2 a 24 horas, utilizando-se temperaturas entre 200 a 230^0C, podem ser especificados em função do tipo e tamanho dos componentes, suas geometrias, propriedades mecânicas, assim como dos processos de limpeza e de eletrodeposição utilizados (JIS B 1044, 2001; ISO 9588, 2007; AMS 2759/9D, 2009).

Geralmente, baixas temperaturas de desidrogenação requerem maiores tempos de processo. Além disso, sabe-se que para a maioria dos aços de alta resistência mecânica, a eficiência do processo de desidrogenação reduz drasticamente com a diminuição do tempo e da temperatura utilizadas. (JIS B 1044, 2001)

Autores como Casanova et al. (1997) também observaram que a camada de zinco depositada sobre componentes metálicos pode servir como barreira à absorção de hidrogênio, tendo esta função relação direta com a espessura da camada depositada. O aumento da espessura desta camada também exerce influência sobre o processo de desidrogenação podendo dificultar a remoção do hidrogênio, por este motivo, recomenda-se a realização do processo de desidrogenação entre a deposição da primeira camada, cuja espessura deve permanecer entre 2 a 5 μm, e a deposição da camada de repasse, no intuito de reduzir os riscos de fragilização por hidrogênio (JIS B 1044, 2001).

O processo de desidrogenação também deve ser realizado pela utilização de materiais e procedimentos adequados. Sendo assim, faz-se necessária a utilização de fornos apropriados com adequados controles de temperatura e circulação de ar. Cuidados associados à distribuição, espaçamento e apoio dos componentes a serem desidrogenados também devem ser adotados no intuito de evitar que ocorram prejuízos à circulação de ar no interior do forno, assim como à homogeneização do volume interno do mesmo e ao processo de aquecimento dos componentes a serem desidrogenados (AMS 2759/9D, 2009).

Além disso, em termos de controle de temperatura, faz-se também presente a necessidade da utilização de termopares distribuídos em regiões específicas do forno, no intuito de assegurar que toda a massa de parafuso a ser desidrogenada esteja na temperatura de desidrogenação especificada, sendo também recomendável apenas iniciar a contabilização do tempo do processo de desidrogenação especificado, somente após a obtenção da temperatura de desidrogenação e de sua homogeneização quanto ao ambiente do forno e à massa de componentes presentes (AMS 2759/9D, 2009).

Cuidados associados ao processo de homogeneização, assim como a adoção de adequados procedimentos de pirometria relativos à instrumentação e aos ensaios de precisão e uniformidade de temperatura também devem ser levados em consideração, conforme amplamente abordado pela norma AMS 2750D (2005), no intuito de se reduzir os riscos de fragilização por hidrogênio relativos a este processo.

Entretanto, não deve ser assumido que o processo de desidrogenação recomendado irá prevenir completamente a ocorrência de fragilização por hidrogênio (JIS B 1044, 2001).

2.9.4. Efeito do processo de retrabalho da camada zincada de parafusos na fragilização por hidrogênio

Da ASTM B374 (2006), define-se retrabalho (*"strip"*) como o processo de remoção do revestimento de um metal base, ou de uma camada previamente depositada, a qual posteriormente exercerá a função de substrato para um processo subseqüente de deposição térmica por "*spray*".

É possível que seja necessária a realização do processo de retrabalho em determinadas situações associadas à presença de falhas na camada zincada, sendo este procedimento especialmente crítico em se tratando de peças de aços temperadas e revenidas. A remoção da camada de zinco defeituosa geralmente é realizada por processos de decapagem em ácido clorídrico, onde há grande formação de hidrogênio, principalmente nas áreas que inicialmente ficaram livres do zinco, tornando assim ineficiente o uso de qualquer tipo de inibidor. Durante o processo de retrabalho, os componentes adsorvem grandes quantidades de hidrogênio, o que por sua vez implica na necessidade da realização imediata do processo de desidrogenação antes da deposição da nova camada de zinco (Jansen & Tomachuk, 2008 a).

Entretanto, diferentemente do sugerido por Jansen & Tomachuk (2008 a), os quais valeram-se de produtos específicos de decapagem, Kushner (2011) sugere que não existe a necessidade da realização imediata do processo de desidrogenação antes da deposição da nova camada de zinco. Conforme Kushner (2011), o processo de desidrogenação pode ser realizado após a deposição da nova camada de zinco, desde que imediatamente após a realização do retrabalho seja realizada a deposição da nova camada, a qual também deve ser imediatamente seguida de desidrogenação.

Além disso, Kushner (2011) também ressalta a necessidade da realização de um adequado controle do processo de retrabalho quanto ao tempo e à solução utilizada, assim como a adoção de parâmetros adequados de tempo e temperatura de desidrogenação, principalmente quando este processo é realizado em aços de elevada dureza.

2.10. Micromecanismos de fratura associados à fragilização por hidrogênio

Segundo autores como Beachem (1972) (apud Dieter, 1988), é possível observar os micromecanismos de fratura de clivagem, intergranular ou "*dimples*" (nucleação, crescimento e coalescimento de microvazios em partículas de segunda fase, podendo estar associado à fratura macroscópica dúctil ou frágil) para um mesmo aço, quando este é ensaiado em diferentes níveis de intensidade de tensão, conforme observado pela Figura 2.7.

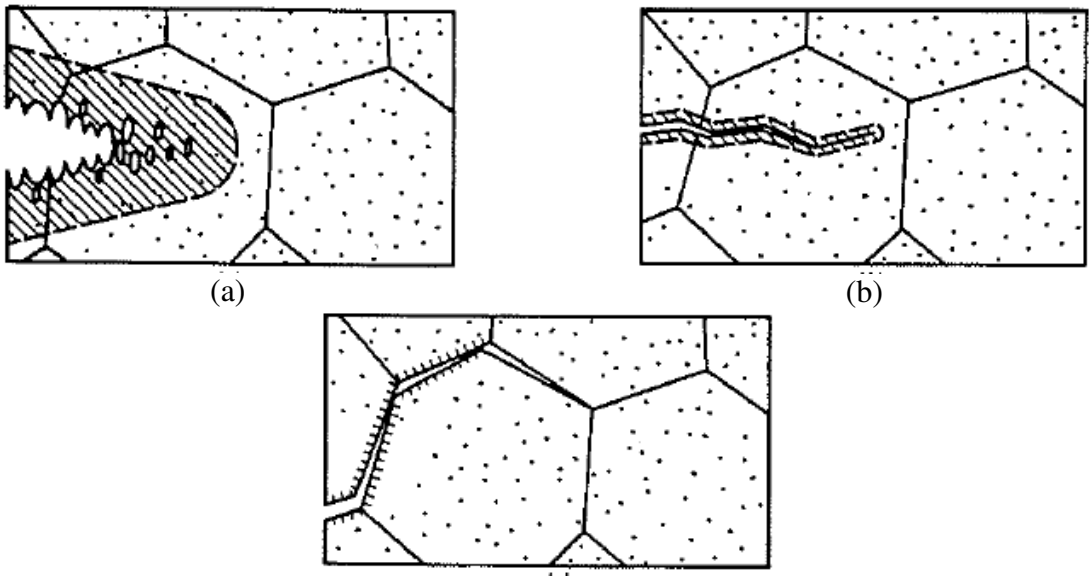


Figura 2.7. Relação entre o nível do fator de intensidade de tensão e os micromecanismos de fratura associados à fragilização por hidrogênio: (a) Altos níveis associados a "*dimples*", (b) Níveis intermediários associados a clivagem, (c) Baixos níveis associados ao micromecanismo de fratura intergranular Adaptado de Beachem, 1972 (apud Hertzberg, 1996).

Por outro lado, conforme o ASM Committee on Hydrogen Damage and Embrittlement (2002), os micromecanismos de fratura associados à fragilização por hidrogênio também guardam relação com a estrutura cristalina do material, propriedades mecânicas e condições metalúrgicas do mesmo. De maneira geral, o micromecanismo de fratura intergranular encontra-

se associado a aços de alta resistência mecânica, assim como a presença de determinados tipos de impurezas, contudo, os micromecanismos de fratura de clivagem e quase-clivagem encontram-se associados a aços de menor ductilidade de estrutura cristalina cúbica de corpo centrada, enquanto que o micromecanismo de fratura de "*dimples*" encontra-se associado a aços de maior ductilidade e baixa resistência mecânica de estrutura cristalina cúbica de face centrada (ASM Committee on Hydrogen Damage and Embrittlement, 2002).

Segundo Mancera et al. (2004), para um aço AISI 1018 foram encontrados os micromecanismos de fratura de "*dimples*" e quase-clivagem para corpos de prova de tração ensaiados a baixas taxas de deformação de $8x10^{-5}$ s^{-1}, e contaminados por hidrogênio por carregamento catódico utilizando solução de ácido sulfúrico a 0,5 M e dissulfeto de carbono, onde existe a possibilidade de que o termo quase-clivagem tenha sido utilizado de maneira inapropriada.

Desta forma, não é possível associar um único micromecanismo de fratura que seja característico da fragilização por hidrogênio. Entretanto, a realização desta análise ainda assim consiste em uma importante ferramenta para a compreensão deste fenômeno. Porém, somente a análise da superfície de fratura torna-se insuficiente quanto à caracterização da fragilização por hidrogênio, tampouco quanto à definição do nível de fragilização correspondente a um dado tempo (Hertzberg, 1996).

3. Materiais e Métodos

3.1. Fio máquina e parafusos

Os parafusos utilizados para a elaboração deste trabalho foram fabricados e fornecidos pela empresa NHK Fastener do Brasil Indústria Comércio Ltda, tendo como dimensões principais 6 mm de diâmetro e 16 mm de comprimento de rosca. Estes parafusos foram fabricados de acordo com a norma JIS B 1127 (1995), correspondendo assim a itens do tipo "*hexagon flange head tapping screws*". Ou seja, estes parafusos têm como características de projeto o fato de possuírem cabeça sextavada e flangeada obtida por estampagem, cuja fenda corresponde ao tipo Philips convencional, além de rosca métrica de característica auto atarraxante conforme pode ser observado pela Figura 3.1.

Figura 3.1. Fotografia do parafuso utilizado neste trabalho o qual é fabricado conforme a norma JIS B 1127 (1995), sendo produzido e fornecido pela empresa NHK Fastener do Brasil Indústria Comércio Ltda.

Estes parafusos foram fabricados a partir de um fio máquina de 5,50 mm de diâmetro do aço AISI 1018, o qual foi fornecido pela empresa Belgo Bekaert Arames Ltda. A composição química deste fio máquina foi realizada por meio de um analisador LECO, modelo CS-444, para a determinação dos percentuais de carbono e enxofre, enquanto que por outro lado, para a

determinação dos percentuais dos demais elementos, foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica Thermo ARL 3560, no intuito de estabelecer uma comparação entre os valores obtidos e aqueles de referência.

3.2. Tratamento termoquímico dos parafusos

Os parafusos utilizados para a elaboração deste trabalho foram tratados termoquimicamente pelo processo de cementação gasosa, no intuito de obter uma camada cementada de espessura compreendida entre 0,15-0,28 mm, cujo valor de dureza contempla o intervalo entre 450-750 HV, enquanto que o núcleo do parafuso compreende durezas entre 270-390 HV. Desta forma, para a cementação, os parafusos foram inicialmente aquecidos em um forno de atmosfera e vazão controladas para o ar e para os gases propano e amônia, a uma temperatura de 890^0C, e por um tempo total de 35 minutos. Posteriormente, estes parafusos foram temperados em água a uma temperatura de 28^0C, sendo em seguida revenidos a uma temperatura de 360^0C por um tempo total de 2 horas e 30 minutos, conforme observado pela Figura 3.2.

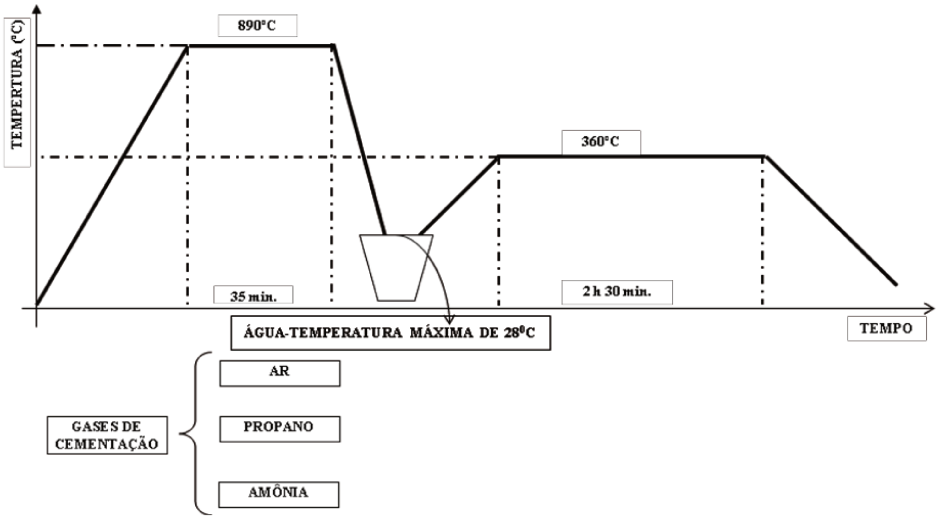


Figura 3.2. Representação esquemática do tratamento termoquímico dos parafusos utilizados neste trabalho.

3.3. Caracterização microestrutural e ensaios mecânicos básicos

A caracterização microestrutural do fio máquina e dos parafusos, no que tange à preparação das amostras metalográficas, foi realizada de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM E3 (2007). Sendo assim, amostras de seções longitudinais e transversais correspondentes ao fio máquina e ao parafuso foram inicialmente embutidas em baquelite e lixadas em lixas de granulometria de 100, 220, 320, 400, 600, 800 e 1200, sendo então polidas utilizando-se pasta de diamante e panos de polimento de 6 e 1 μm, respectivamente.

Posteriormente, para revelar a microestrutura do fio máquina e do parafuso, as amostras foram atacadas por imersão em uma solução de Nital 2%, composta por 2% de ácido nítrico e 98% de etanol, sendo utilizado neste procedimento um tempo médio de ataque de aproximadamente 10 segundos conforme recomendado pela norma ASTM E407 (2007). Após a realização destes procedimentos, as microestruturas do fio máquina e do parafuso foram observadas através de um microscópio óptico Zeiss, modelo Neophot 32.

Para os ensaios mecânicos básicos, foram realizados os ensaios de microdureza Vickers e o ensaio de tração. O ensaio de microdureza Vickers foi realizado de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM E384 (2010), através de um microdurômetro Shimadzu, modelo HMV - 2L - 125 v, utilizando-se carga de 1 kgf, sendo os valores de dureza avaliados nas regiões correspondentes ao centro e na camada cementada do parafuso, enquanto que a conversão entre as escalas de dureza Vickers e Rockwell C foi realizada de acordo com a norma ASTM E140 (2007).

Os ensaios de tração foram realizados em duas amostras do mesmo fio máquina utilizado para a fabricação dos parafusos de estudo, sendo estes ensaios realizados de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM E8/E8M (2009) através de uma máquina Tinius & Olsen, modelo Super L, de 300 kN de capacidade de carga, utilizando velocidade de ensaio de 7,5 MPa/s e diâmetro da parte útil do corpo de prova correspondente a 5,46 mm.

3.4. Preparação dos parafusos para avaliação da etapa de decapagem ácida e dos processos de desidrogenação e retrabalho quanto à fragilização por hidrogênio

A preparação dos parafusos para avaliação da etapa de decapagem ácida e dos processos de desidrogenação e retrabalho quanto à fragilização por hidrogênio foi realizada em 39 diferentes grupos de estudo, sendo cada um composto por 50 parafusos, totalizando 1950 parafusos.

Quanto ao efeito da etapa de decapagem ácida, foram avaliados o volume de ácido clorídrico, a presença, ou ausência, do inibidor para este ácido e o tempo de decapagem. Por outro lado, quanto ao efeito do processo de desidrogenação, foram avaliadas as variações na temperatura e no tempo total utilizados neste processo. Por fim, quanto ao efeito do processo de retrabalho da camada zincada, foi avaliada a questão da quantidade de retrabalhos realizados, assim como a necessidade da realização, ou não, do processo de desidrogenação imediatamente após o retrabalho.

De maneira geral, para a preparação das soluções decapantes e de retrabalho, foi utilizado o ácido clorídrico técnico, fornecido pela empresa Spumol Química Indústria e Comércio Ltda, sendo este obtido pela dissolução do gás cloreto de hidrogênio em água. Quanto ao inibidor para ácido clorídrico, foi utilizado o produto Pronib AM® fornecido pela empresa Pro-Bril Indústria e Comércio Ltda, onde segundo o Boletim Técnico Profos 37 / BT Pronib AM® (2010) da citada empresa, este inibidor evita o ataque do ácido clorídrico ao metal base, diminuindo o risco de fragilização por hidrogênio, além de concentrar sua atuação na remoção da ferrugem e de óxidos, reduzindo também o consumo de ácido utilizado. Neste contexto, cabe ressaltar que, para a preparação dos grupos de estudo, foram sempre utilizados ácido e inibidor provenientes do mesmo recipiente, não sendo utilizados produtos de recipientes ou de lotes diferentes.

Por fim, para os grupos em que houve desidrogenação, foi utilizado um forno Fornitec, modelo mufla, sem circulação interna de ar, de dimensões internas correspondentes a 10 x 12 x 15 cm (volume interno aproximado de 1,8 litros) e temperatura máxima de 1200^0C determinada por um controlador de temperatura digital DIGI MEC, modelo CHME, de precisão de $\pm 2^0$C, o qual foi empregado apenas para a realização deste trabalho não sendo utilizado pela empresa Zincagem e .Fosfatização Mogi das Cruzes Ltda em seu processo de desidrogenação padrão.

3.4.1. Preparação dos grupos de avaliação do efeito da etapa de decapagem ácida na fragilização por hidrogênio

A preparação dos grupos de avaliação do efeito da etapa de decapagem ácida no fenômeno da fragilização por hidrogênio foi realizada pela variação dos parâmetros de volume de ácido clorídrico, a presença, ou ausência, do inibidor para este ácido e do tempo de decapagem ácida, conforme as Figuras 3.3 a 3.4.

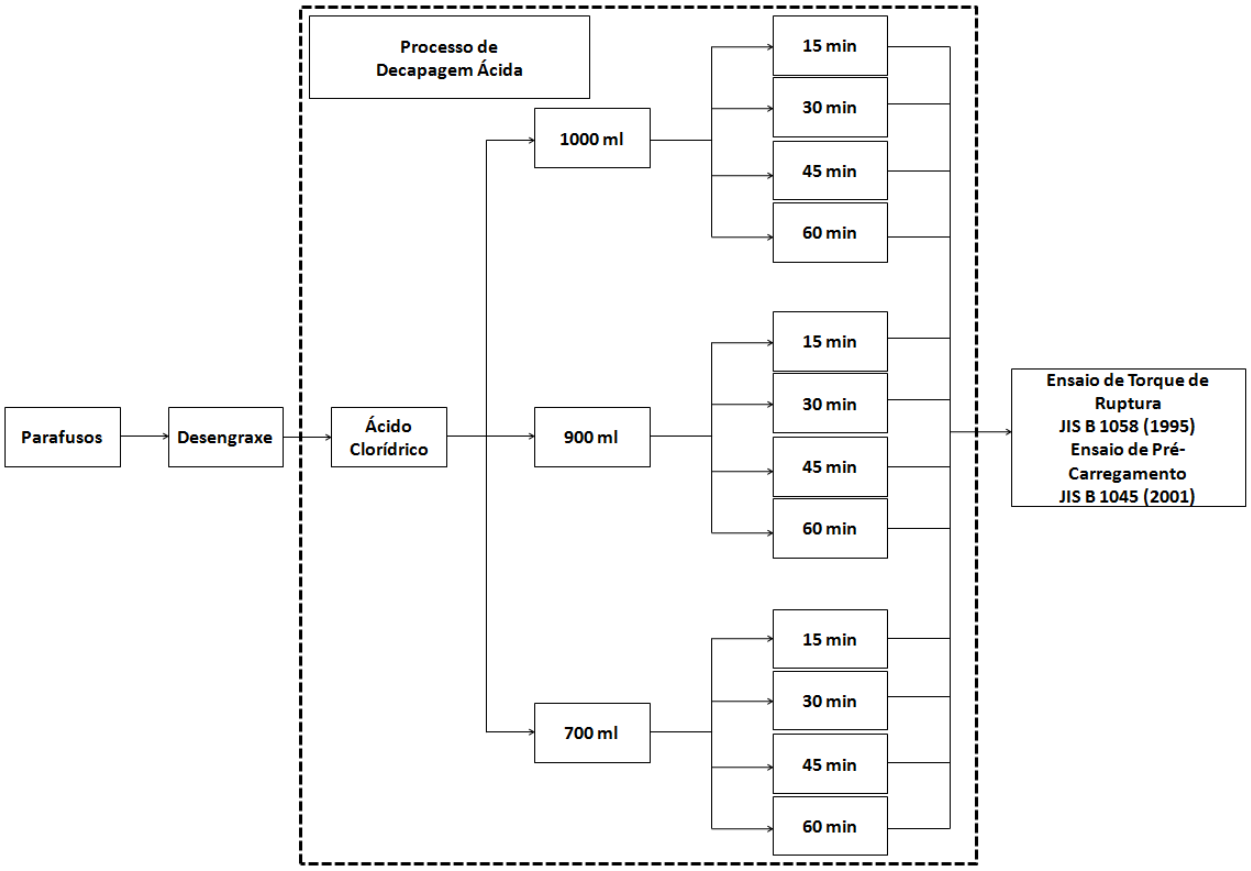


Figura 3.3. Representação esquemática da seqüência de preparação dos grupos de avaliação da etapa de decapagem ácida nos quais não foi utilizado inibidor para ácido clorídrico.

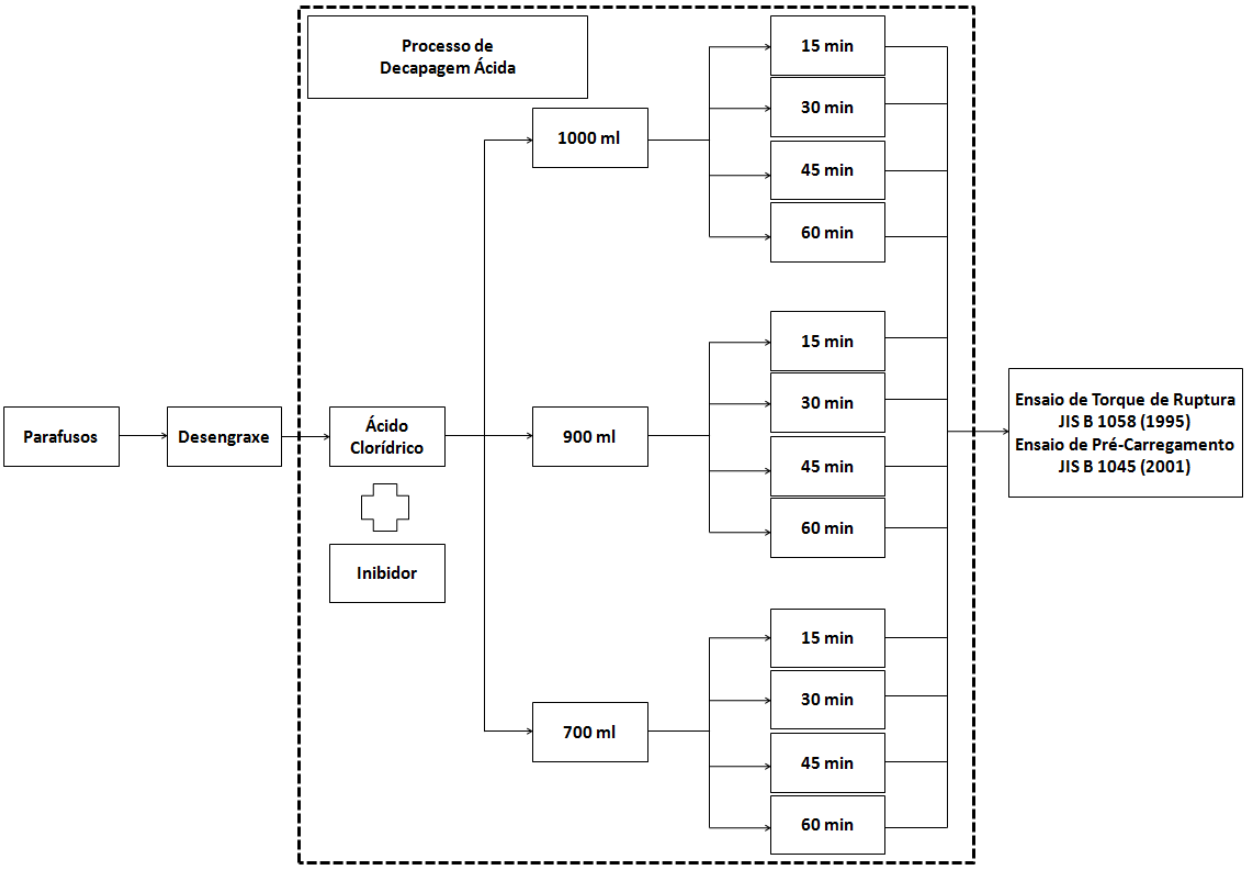


Figura 3.4. Representação esquemática da seqüência de preparação dos grupos de avaliação da etapa de decapagem ácida nos quais foi utilizado o inibidor para ácido clorídrico.

Como observado nas Figuras 3.3 e 3.4, foram utilizadas para cada grupo de amostras soluções decapantes de 1 litro cujos volumes deste ácido variaram de (a) 700 ml de ácido clorídrico e 300 ml de água, (b) 900 ml de ácido clorídrico e 100 ml de água e (c) 1000 ml de ácido clorídrico, sendo que para cada volume de ácido utilizado foi realizada a variação do tempo da etapa de decapagem ácida em 15, 30, 45 e 60 minutos.

Para o inibidor de ácido clorídrico, seu efeito foi avaliado quanto à sua presença, ou ausência, na solução decapante para cada condição de volume de ácido e tempo de decapagem adotados. Cabe ressaltar que a avaliação do inibidor não foi realizada pela variação de sua concentração na solução, uma vez que de acordo com o boletim técnico deste produto, sua utilização deve ser realizada em concentrações correspondentes a 1% do volume de ácido clorídrico utilizado, representando assim uma margem muito pequena para a sua avaliação por

este método. As Tabelas 3.1 a 3.3 ilustram, de maneira sucinta, os procedimentos adotados para a preparação destes grupos.

Tabela 3.1. Descrição da preparação dos grupos de amostras para a avaliação do efeito da etapa de decapagem ácida utilizando-se volume de ácido clorídrico de 700 ml, com e sem inibidor para este ácido, sem sofrer o processo de desidrogenação.

Grupos	Decapagem			Desidrogenação	
	Ácido clorídrico	Inibidor	Tempo [minutos]	Temperatura	Tempo
09	700 ml	Sem Inibidor[1]	15	Não houve desidrogenação	
10			30		
11			45		
12			60		
01		Com Inibidor[2]	15		
02			30		
03			45		
04			60		

Notas e observações:

[1] – Solução decapante de 1 litro composta por 700 ml de ácido clorídrico e 300 ml de água;

[2] – Solução decapante de 1,007 litros composta por 700 ml de ácido clorídrico, 300 ml de água e 7 ml de inibidor, cujo volume corresponde a 1% do volume de ácido clorídrico utilizado.

Tabela 3.2. Descrição da preparação dos grupos de amostras para a avaliação do efeito da etapa de decapagem ácida utilizando-se volume de ácido clorídrico de 900 ml, com e sem inibidor para este ácido, sem sofrer o processo de desidrogenação.

Grupos	Decapagem			Desidrogenação	
	Ácido Clorídrico	Inibidor	Tempo [minutos]	Temperatura	Tempo
13	900 ml	Sem Inibidor[1]	15	Não houve desidrogenação	
14			30		
15			45		
16			60		
17		Com Inibidor[2]	15		
18			30		
19			45		
20			60		

Notas e observações:

[1] – Solução decapante de 1 litro composta por 900 ml de ácido clorídrico e 100 ml de água;

[2] – Solução decapante de 1,009 litros composta por 900 ml de ácido clorídrico, 100 ml de água e 9 ml de inibidor, cujo volume corresponde a 1% do volume de ácido clorídrico utilizado.

Tabela 3.3. Descrição da preparação dos grupos de amostras para a avaliação do efeito da etapa de decapagem ácida utilizando-se volume de ácido clorídrico de 1000 ml, com e sem inibidor para este ácido, sem sofrer o processo de desidrogenação.

Grupo	Decapagem			Desidrogenação	
	Ácido Clorídrico	Inibidor	Tempo [minutos]	Temperatura	Tempo
05	1000 ml	Sem Inibidor[1]	15	Não houve Desidrogenação	
06			30		
07			45		
08			60		
21		Com Inibidor[2]	15		
22			30		
23			45		
24			60		

Notas e observações:

[1] – Solução decapante de 1 litro composta por 1000 ml de ácido clorídrico;

[2] – Solução decapante de 1,010 litros composta 1000 ml de ácido clorídrico, e 10 ml de inibidor, cujo volume corresponde a 1% do volume de ácido clorídrico utilizado.

3.4.2. Preparação dos grupos de avaliação do processo de desidrogenação na fragilização por hidrogênio

A preparação dos grupos de avaliação do processo de desidrogenação no fenômeno da fragilização por hidrogênio foi realizada pela variação dos parâmetros de temperatura e tempo total do processo de desidrogenação, conforme observado na Figura 3.5.

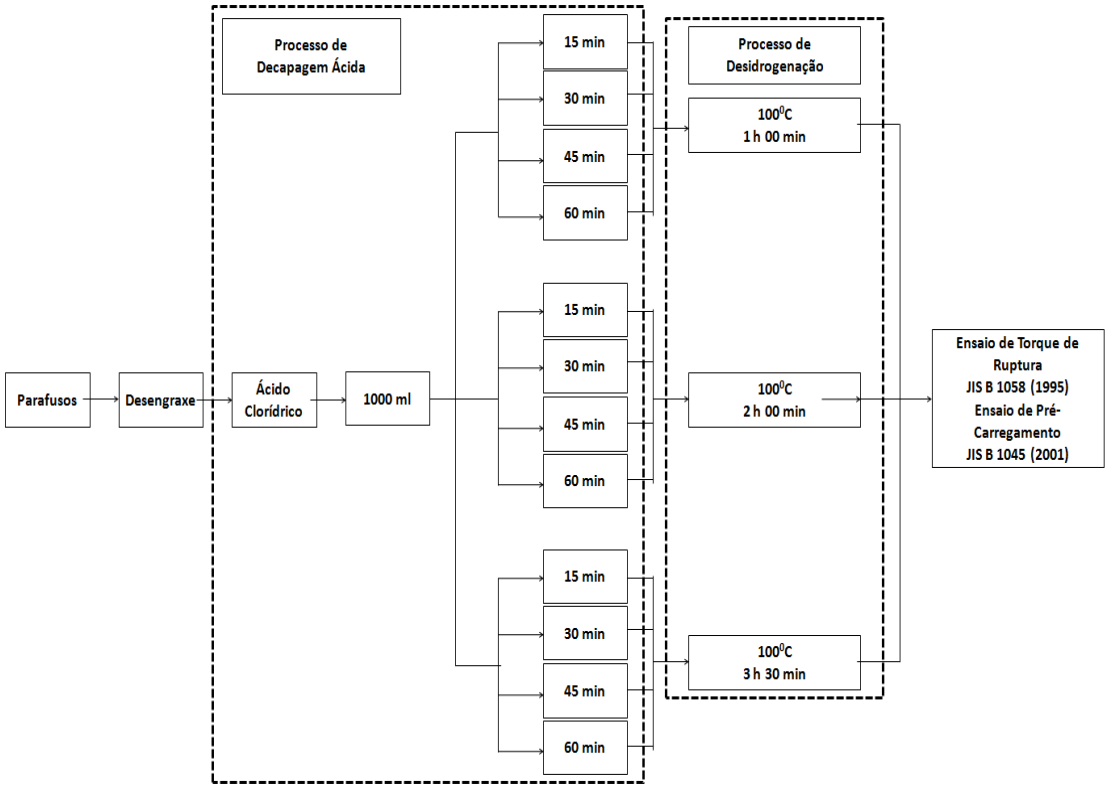


Figura 3.5. Representação esquemática da seqüência de preparação dos grupos de avaliação do processo de desidrogenação.

Para cada grupo de amostras, foi preparado 1 litro de solução decapante utilizando o volume de 1000 ml de ácido clorídrico, sem a utilização de inibidor para este ácido, variando-se o tempo de decapagem ácida em 15, 30, 45 e 60 minutos, enquanto que para o processo de desidrogenação, foram utilizadas temperaturas de 100^0C e tempos totais do processo de desidrogenação de 1 hora, 2 horas e 3,5 horas, conforme ilustra a Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Descrição da preparação dos grupos de amostras para avaliação da etapa de decapagem ácida utilizando-se volume de ácido clorídrico de 1000 ml, sem inibidor para este ácido e variando-se os parâmetros de tempo e temperatura do processo de desidrogenação.

Grupo	Decapagem			Desidrogenação
	Ácido Clorídrico	Inibidor	Tempo [minutos]	Temperatura Tempo total do processo
33	1000 ml	Sem Inibidor[1]	15	100^0C 1 hora[2]
34			30	
35			45	
36			60	
25			15	100^0C 2 horas
26			30	
27			45	
28			60	
29			15	100^0C 3 horas e 30 minutos
30			30	
31			45	
32			60	

Notas e observações:

[1] – Solução decapante de 1 litro composta por 1000 ml de ácido clorídrico.

[2] – O tempo total do processo de desidrogenação destes grupos resumiu-se ao tempo de homogeneização do volume do forno e da massa de parafusos presente no mesmo.

Por fim, cabe ressaltar que entende-se por "*tempo total do processo de desidrogenação*", como a soma dos tempos de homogeneização da temperatura ambiente do forno e da massa de total de parafusos presentes no mesmo, somado ao tempo efetivo de processo que é apenas contabilizado após alcançada a homogeneização do forno, onde para as dadas condições de materiais empregadas neste trabalho, foi utilizado o tempo de 1 hora para assegurar a homogeneização do forno, assim como da massa de parafusos.

3.4.3. Preparação dos grupos de avaliação do efeito do processo de retrabalho da camada zincada na fragilização por hidrogênio

A preparação dos grupos de avaliação do efeito do processo de retrabalho da camada zincada no fenômeno da fragilização hidrogênio foi realizada através de três grupos (Grupos 37 a 39) de parafusos, conforme observado na Figura 3.6

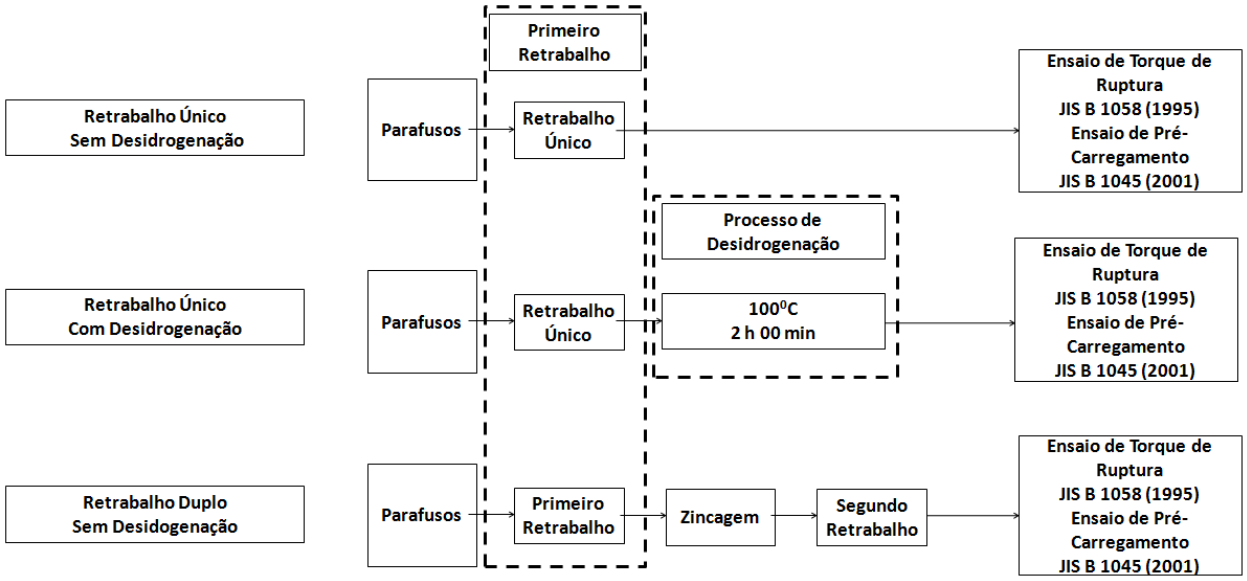


Figura 3.6. Representação esquemática da seqüência de preparação dos grupos de avaliação do processo de desidrogenação.

Estes parafusos foram zincados de tal forma a obterem uma espessura média final da camada de zinco correspondente a 8 µm, a qual foi obtida baseada nos procedimentos utilizados no processo convencional da empresa Zincagem e Fosfatização Mogi das Cruzes Ltda, conforme observado na Figura 3.7.

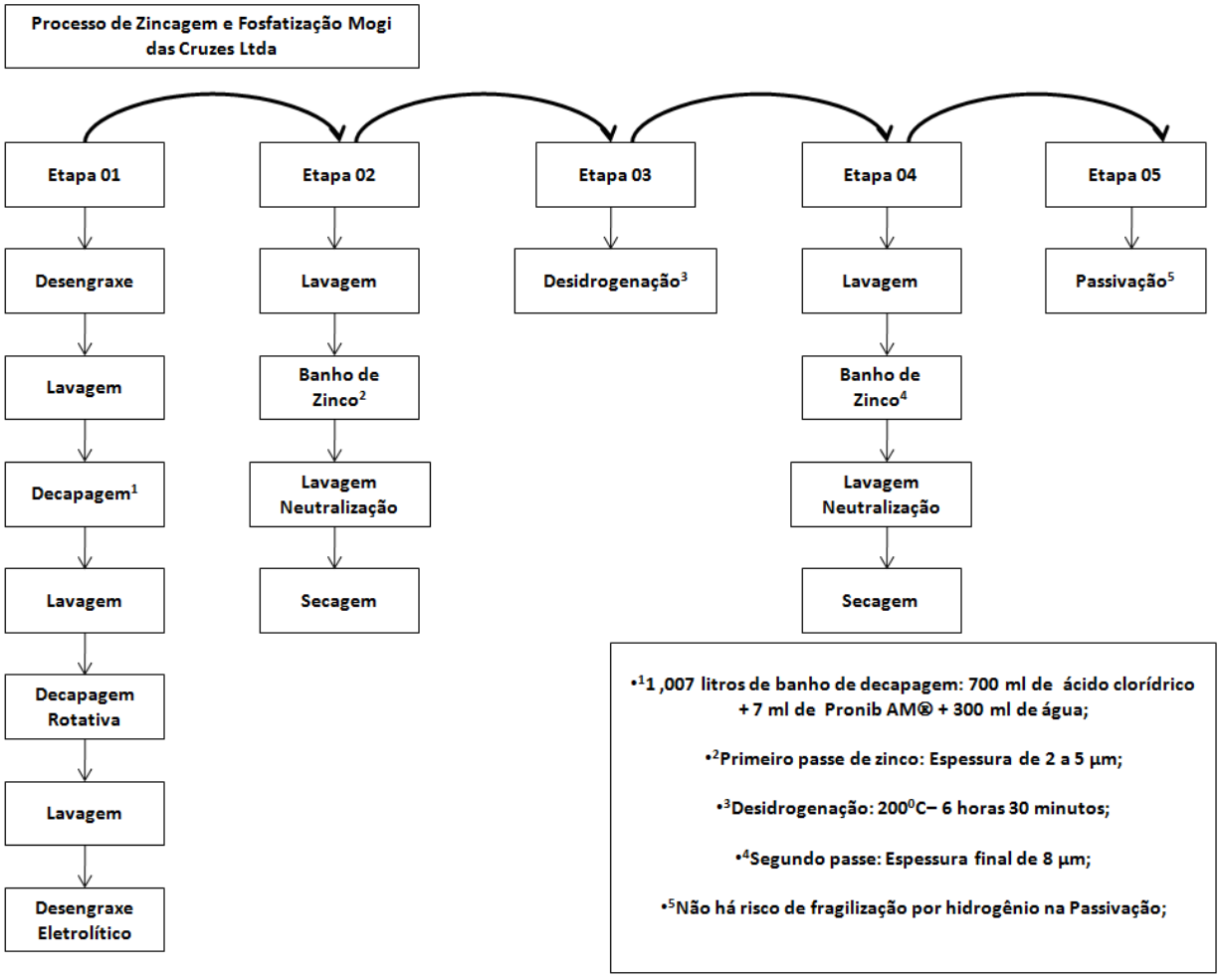


Figura 3.7. Representação esquemática do processo de zincagem utilizado neste trabalho

De maneira geral, estes parafusos foram inicialmente submetidos à etapa 01 sendo: (a) desengraxados e (b) decapados por um tempo total de 15 minutos em 1,007 litros de solução decapante composta por 700 ml de ácido clorídrico, 300 ml de água e 7 ml de inibidor.

Posteriormente na etapa 02, houve a deposição da primeira camada de zinco de espessura média de 5 μm por meio de zincagem eletrolítica, enquanto que na etapa 03, os parafusos foram submetidos ao processo de desidrogenação o qual ocorreu a uma temperatura de 200^0C, por um tempo total de processo de 6 horas e 30 minutos.

Após a realização deste último processo, conforme recomenda a norma JIS B 1044 (2001), os parafusos foram submetidos à etapa 04 na qual foram novamente zincados eletroliticamente para a deposição de uma camada de repasse de espessura de 3 μm, sendo esta necessária para que a espessura especificada, sendo posteriormente submetidos à passivação na etapa 05.

Para simular o processo de retrabalho da camada zincada, cada grupo foi imerso separadamente em soluções de retrabalho de 1,007 litros, composta por 700 ml de ácido clorídrico, 300 ml de água e 7 ml de inibidor para este ácido, por um tempo total de 4 minutos, os quais são suficientes para garantir a completa remoção da camada de zinco no parafuso, além de assegurar a não continuidade do processo de decapagem ácida, o que por sua vez poderia acarretar danos superficiais ao parafuso gerando defeitos na camada zincada e influenciando a avaliação deste processo.

Realizado o retrabalho da camada zincada, os parafusos do Grupo 37 possuem sua seqüência de preparação finalizada. Por outro lado, os parafusos do Grupo 38 foram submetidos ao processo de desidrogenação, utilizando-se como parâmetros a temperatura de 100^0C e um tempo total de processo de desidrogenação de 2 horas, representando um tempo de 1 hora para assegurar a homogeneização do ambiente do forno e da massa total de parafusos, seguido de 1 hora de desidrogenação. Os parafusos do grupo 39, após sofrerem o primeiro retrabalho, foram imediatamente submetidos à deposição eletrolítica de uma nova camada de zinco, sendo então novamente retrabalhados em uma nova solução decapante de 1,007 litros fabricada nas mesmas condições anteriormente descritas, sem serem submetidos ao processo de desidrogenação em nenhum momento. As Tabelas 3.5 a 3.6 ilustram a descrição geral dos grupos preparados.

Tabela 3.5. Descrição da preparação do grupo de amostras para avaliação do processo de retrabalho único com, e sem, o processo de desidrogenação.

Grupo	Retrabalho 01[1]			Desidrogenação
	Ácido Clorídrico	Inibidor	Tempo [minutos]	Temperatura Tempo total do processo
37	700 ml	Pronib AM®[2]	4	Não houve desidrogenação
38	700 ml	Pronib AM®[2]	4	100^0C - 2 horas

Notas e observações:

[1] – A espessura média da camada de zinco retirada corresponde a 8 μm.

[2] – Solução decapante de 1,007 litros composta por: 700 ml de ácido clorídrico, 300 ml de água e 7 ml de inibidor para ácido clorídrico

Tabela 3.6. Descrição da preparação do grupo de amostras para avaliação do processo de retrabalho duplo sem desidrogenação.

Grupo	Retrabalho 01	Zincagem Eletrolítica	Retrabalho 02
		Espessura camada	
39[1]	Mesmas condições dos Grupos 37 e 38	8 μm	Mesmas condições dos grupos 37 e 38

Notas e observações:

[1] – Os parafusos deste grupo não sofreram o processo de desidrogenação em nenhum momento de sua preparação.

3.5. Avaliação da concentração de ferro e zinco metálico nas soluções de decapagem e retrabalho

A avaliação da concentração de ferro e zinco metálico nas soluções utilizadas para a realização da decapagem ácida e do retrabalho da camada zincada, foram realizadas após cada processo de preparação dos grupos de estudo. Para esta finalidade, foram conduzidos os procedimentos de análise descritos na Tabela 3.7 conforme determinam os procedimentos químicos, COD:L-077 e COD:L-071, do Manual de Procedimentos Químicos para Avaliação da Concentração de Ferro e Zinco Metálico (2010) da empresa Zincagem e Fosfatização Mogi das Cruzes Ltda.

Tabela 3.7. Procedimentos de avaliação da concentração.de ferro na solução de decapagem ácida e zinco metálico na solução de retrabalho.

Concentração de Ferro - COD: L - 077	Concentração de Zinco Metálico - COD: L - 071
• Pipetar 5 ml do banho de decapagem para um Erlenmeyer de 250 ml	• Pipetar 2 ml de banho de decapagem para um Erlenmeyer de 250 ml
• Adicionar ± 50 ml de água deionizada	• Adicionar ±50 ml de água deionizada
• Adicionar 10 ml de ácido clorídrico PA	• Adicionar 20 ml de solução tampão PH 10
• Adicionar 10 ml de ácido fosfórico PA	• Adicionar 4 a 6 gotas de indicador eriocromo preto T
• Adicionar 0,3 ml de indicador difenilamina	• Adicionar 5 a 10 ml de 4% de formaldeído
• Titular com 0,5 N de permanganato de potássio até a viragem da cor para azul violeta	• Titular com 0,1 M de EDTA até mudar da cor roxa para azul límpido

Desta forma, por meio dos valores de permanganato de potássio ($KMnO_4$) a 0,5 N e de EDTA a 0,1 M utilizados para a viragem das soluções, foram calculados as concentração de ferro e de zinco metálico, em [g/L], por meio das Equações 3.1 e 3.2, conforme indicado pelo Manual de Procedimentos Químicos para Avaliação da Concentração de Ferro e Zinco Metálico (2010).

Para a concentração de Ferro:

$$[Fe] = \text{Volume de 0,5 N de } KMnO_4 \text{ utilizado [ml]} \times 5{,}54 \quad (3.1)$$

Para a concentração de zinco metálico e cloreto de zinco:

$$[Zn]_{metálico} = \text{Volume de 0,1 M de EDTA utilizado [ml]} \times 3{,}269 \quad (3.2)$$

3.6. Avaliação do torque de ruptura dos parafusos

A avaliação do torque de ruptura dos parafusos foi realizada de acordo com as normas ISO 898-7 (1992), assim como pela JIS B 1058 (1995) por meio de 5 parafusos para cada condição analisada. Para a aplicação do torque de ruptura, foi utilizado um torquímetro analógico SNAP-On, modelo de escala dupla 0 - 700 kg.cm/ 0 – 600 lb.in, no qual o valor máximo da escala do aparelho não excede em cinco vezes o torque mínimo (130 kgf.cm) de ruptura do parafuso.

A obtenção destes valores foi realizada em dois momentos distintos. Inicialmente, o torque de ruptura foi obtido a partir de parafusos provenientes diretamente do tratamento termoquímico de cementação gasosa, sem serem submetidos a nenhuma das etapas de preparação dos grupos de estudo citados, onde posteriormente esta avaliação se estendeu para os parafusos obtidos após a realização das etapas de avaliação da decapagem ácida e dos processos de desidrogenação e retrabalho.

3.7. Ensaio de pré-carregamento para a detecção da fragilização por hidrogênio

O ensaio de pré-carregamento para a detecção da fragilização por hidrogênio foi realizado de acordo com as normas ISO 15330 (1999) e JIS B 1045 (2001). Cabe ressaltar que as referidas normas não especificam um exato número de parafusos que devem ser utilizados para a realização deste ensaio, afirmando que esta quantidade deve ser necessariamente estabelecida entre cliente e fornecedor. Sendo assim, para a realização deste ensaio foram utilizados 35 parafusos para cada grupo de estudo conforme procedimento adotado pela empresa NHK Fastener do Brasil Indústria Comércio Ltda.

Para isso, os parafusos foram fixados a uma placa de ensaio específica por meio de um torque de aperto normalizado correspondente a 130 kgf.cm, o qual foi aplicado pelo mesmo torquímetro utilizado para a avaliação do torque de ruptura. Posteriormente, realizada a montagem inicial, os parafusos sofreram reaperto após as primeiras 24 horas de ensaio, sendo mantidos nestas condições por mais 24 horas, totalizando assim 48 horas de ensaio após o qual foi levantado o número de falhas por condição avaliada conforme solicitado pelas normas citadas.

3.8. Análise da superfície de fratura dos parafusos rompidos no ensaio de pré-carregamento para a detecção da fragilização por hidrogênio

Após a realização do ensaio de pré-carregamento, as superfícies de fratura dos parafusos que sofreram ruptura foram observadas com o objetivo de verificar o micromecanismo de fratura associado ao fenômeno da fragilização por hidrogênio, de acordo com as condições metalúrgicas e de contaminação de cada grupo de estudo. Para a determinação do micromecanismo de fratura utilizaram-se os microscópios eletrônicos de varredura Jeol, modelo JSM – 5900 L, assim como o microscópio Leo, modelo 440i, sendo analisado pelo menos um parafuso de cada grupo de amostra que sofreu ruptura durante a realização do ensaio de pré-carregamento.

4. Resultados e discussão

4.1. Resultados da análise química do fio máquina

O resultado da análise química do fio máquina do aço AISI 1018 utilizado para a fabricação do parafuso de estudo, assim como os valores referenciais presentes no ASM Committee on Classification and Designation of Carbon And Low-Alloy Steels (1993), expressos em porcentagem em peso, podem ser observados na Tabela 4.1

Tabela 4.1. Resultados das análises químicas, expressa em % em peso dos elementos químicos, do fio máquina do aço AISI 1018, sendo o ferro o restante.

Amostra	Al	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo
Ref. ASM [1]	---[2]	0,15-0,20	0,60-0,90	0,040 max	0,050 max	---[2]	---[2]	---[2]	---[2]
AISI 1018	0,007	0,17	0,46	0,026	0,016	0,12	0,05	0,03	<0,01

Notas e observações:

[1] – Referência obtida do ASM Committee on Classification and Designation of Carbon And Low-Alloy Steels (1993) Table 12: Carbon steel compositions: Applicable to semifinished products for forging, hot-rolled and cold-finished bars, wire rods and seamless tubing, pp.362.

[2] – Valores não informados.

Uma análise inicial destes dados permite observar que, a princípio, com exceção do teor de manganês, o qual ficou um pouco abaixo do estabelecido como padrão, todos os demais valores obtidos na análise química realizada estão de acordo com a referência presente no ASM Committee on Classification and Designation of Carbon And Low-Alloy Steels (1993).

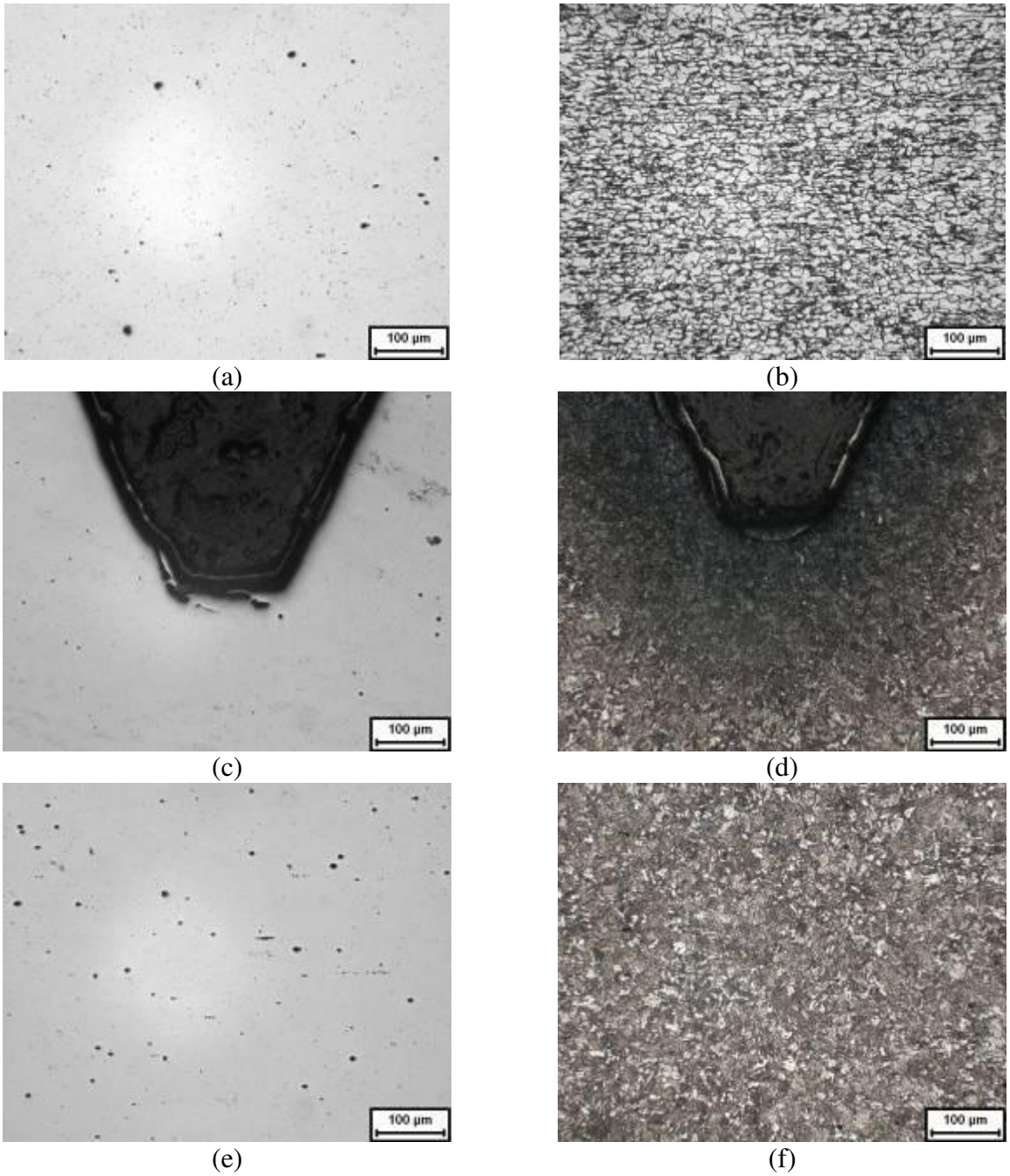
Entretanto, conforme Chiaverini (2008), o aumento do teor de manganês pode estar associado a um aumento na resistência mecânica, resultando em um material possivelmente frágil e pouco adequado para as operações de conformação relativas ao fio máquina e à fabricação de parafusos, sendo assim interessante a utilização de aços com um menor teor de manganês. Em termos de valores e para aços destinados à fabricação de fios, cujo teor de carbono corresponde em até 0,30% em peso, o ASM Committee on Classification and Designation of Carbon And Low-Alloy Steels (1993) sugere que o teor de manganês deve-se situar em até 0,40% em peso, sendo este valor mais próximo àquele obtido através da análise química realizada.

Também é possível observar que o teor de enxofre presente no aço, o qual se encontra 1/3 (0,016%) abaixo do máximo especificado (0,050%), pode estar associado à formação de inclusões de sulfeto de manganês (MnS). Além disso, o somatório dos valores residuais de cromo, níquel e molibdênio são extremamente baixos (inferior a 0,10%) indicando também que o aço foi fabricado a partir de minério de ferro e não de sucata.

Dentro do exposto, é possível observar que o material encontra-se conforme os parâmetros estabelecidos como referenciais para o aço AISI 1018, qualificando-o como material próprio para a deformação a frio, assim como para a fabricação de parafusos.

4.2. Resultados da caracterização microestrutural e ensaios mecânicos básicos

Os resultados da caracterização microestrutural, obtida por microscopia óptica, e realizada em amostras de seções longitudinais e transversais do fio máquina e do parafuso, atacadas em solução de Nital 2%, podem ser observados nas Figuras 4.1. Foi possível observar que o fio máquina possui matriz ferrítica composta por grãos equiaxiais com carbonetos esferoidizados, enquanto que o parafuso possui estrutura ferrítico-perlítica em seu núcleo, apresentando estrutura martensítica revenida na região da camada cementada, estando estas microestruturas de acordo com o esperado em decorrência das condições apresentadas neste trabalho.

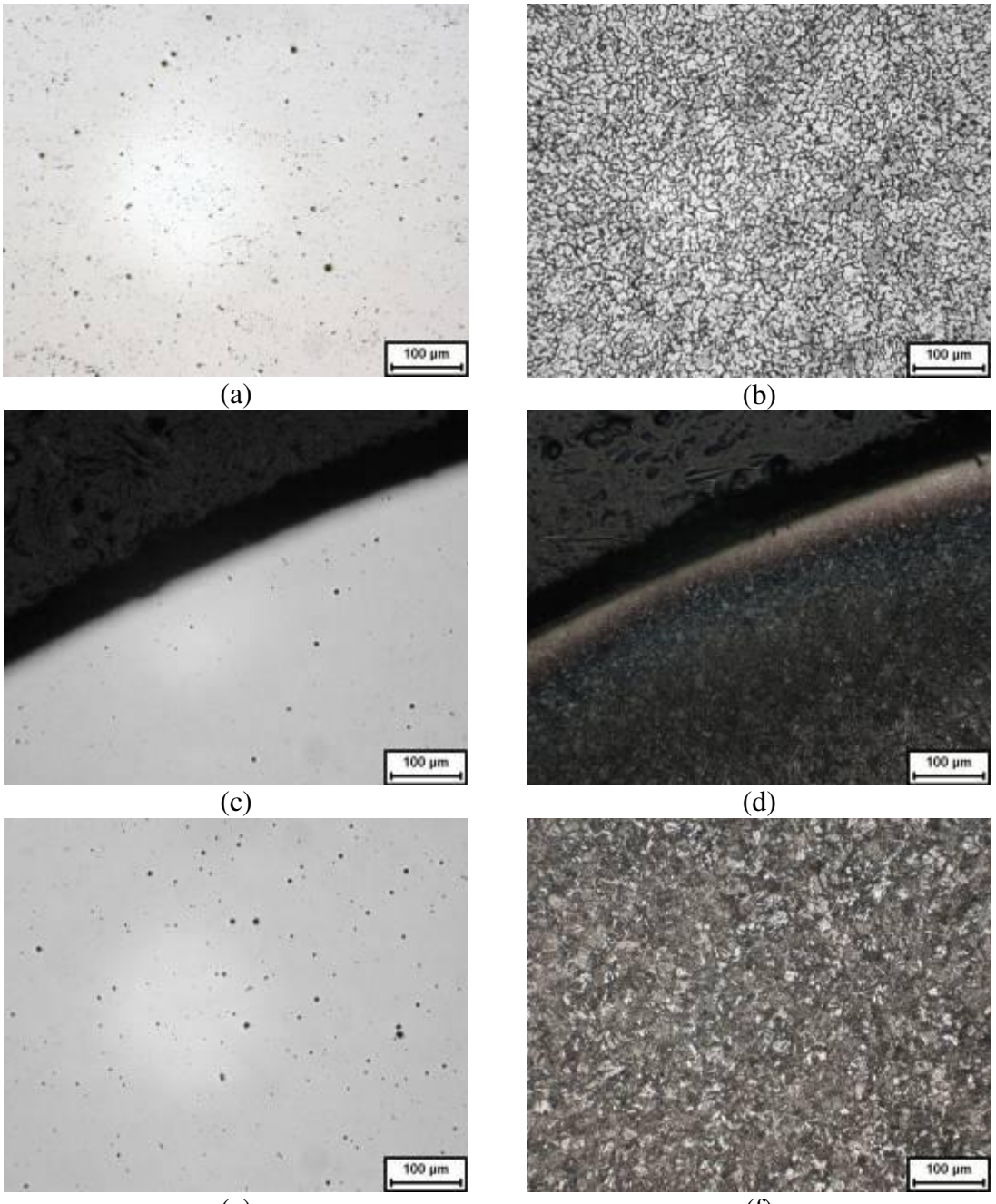


(a) (b)

(c) (d)

(e) (f)

Figura 4.1.a. Micrografias por microscopia óptica de amostras longitudinais. (a) - (b) Fio máquina sem e com ataque, (c) – (d) Região da camada cementada do parafuso sem e com ataque, (e) - (f) Região do núcleo do parafuso sem e com ataque. Ataque: Nital 2%.



(a) (b)

(c) (d)

(e) (f)

Figura 4.1.b. Micrografias por microscopia óptica de amostras transversais. (a) - (b) Fio máquina sem e com ataque, (c) - (d) Região cementada do parafuso sem e com ataque, (e) - (f) Núcleo do parafuso sem e com ataque. Ataque: Nital 2%.

Também é possível observar nas Figuras 4.1, na condição sem ataque, a presença de microinclusões em níveis elevados, onde conforme Chapetti et al. (2003), inclusões "moles" como o sulfeto de manganês (MnS) minimizam os efeitos deletérios do hidrogênio, permitindo deformação plástica localizada próxima a estas regiões, reduzindo assim as tensões internas decorrentes da presença do hidrogênio no interior do material.

Os resultados dos ensaios de microdureza Vickers realizados na região central do parafuso, e em sua camada cementada, além dos resultados dos ensaios de tração realizados em amostras do fio máquina podem ser observados através da Tabela 4.2,

Tabela 4.2. Resultados dos ensaios de tração realizados no fio máquina, assim como os resultados de microdureza Vickers, e seus respectivos valores em Rockwell C, realizados na região central e na camada cementada dos parafusos.

Amostra	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento específico até a Fratura (%)	Redução de área (%)	Microdureza Vickers (HV)	Rockwell C (HRC)
CP 01[1]	486	317	43,8	81,0	---[2]	---[2]
CP 02[1]	487	309	41,4	80,0	---[2]	---[2]
Média ± Desvio Padrão	486,5±0,7	313±5,7	42,6±1,7	80,5±0,7	---[2]	---[2]
Parafuso - Camada cementada	---[2]	---[2]	---[2]	---[2]	536 ± 35,3	51 ± 2,2
Parafuso - Núcleo	---[2]	---[2]	---[2]	---[2]	349 ± 12,4	35 ± 1,4

Notas e observações:

[1] – CP é a abreviação para "Corpo de Prova";

[2] – Procedimento não realizado.

A partir dos resultados da Tabela 4.2, foi possível observar que o processo de cementação do parafuso promoveu a formação de uma camada cementada de dureza média de 536 ± 35,3 HV (51 ± 2,2 HRC), enquanto que em seu núcleo foram encontrados valores de dureza média de 349 ± 12,4 HV (35 ± 1,4 HRC).

Desta forma, os resultados dos ensaios de microdureza Vickers, realizados no parafuso, assim como os resultados dos ensaios de tração realizados em amostras obtidas do fio máquina do aço AISI 1018, também revelaram propriedades que se encontram dentro do esperado dadas às condições metalúrgicas apresentadas.

4.3. Resultados da avaliação do torque de ruptura dos parafusos

Os resultados da avaliação do torque de ruptura dos parafusos ensaiados conforme a norma JIS B 1058 (1995), obtidos após os processos de preparação dos grupos de estudo para avaliação da etapa de decapagem ácida, e dos processos de desidrogenação e retrabalho, podem ser observados através das Tabelas 4.3 a 4.5.

O resultado da avaliação do torque de ruptura em parafusos obtidos após o tratamento termoquímico de cementação gasosa revelou um torque de ruptura médio de 192 kgf.cm e um desvio padrão de ± 10 kgf.cm. Comparando-se este valor obtido, com aqueles presentes nas tabelas anteriormente citadas correspondentes aos grupos de estudo, foi possível observar que não houve diferenças significativas para ambas as situações. É possível justificar a ausência de diferenças entre os valores de torque de ruptura, pois conforme Dieter (1988), a fragilização por hidrogênio tem suas características mais evidenciadas quando este fenômeno encontra-se associado à baixas taxas de deformação. Neste contexto, conforme sugerido pela norma JIS B 1058 (1995), o ensaio para a obtenção do torque de ruptura dos parafusos não foi realizado utilizando-se baixas taxas de deformação, o que por sua vez contribuiu para que os efeitos da fragilização por hidrogênio não fossem evidenciados para este ensaio.

Tabela 4.3. Resultados dos torques de ruptura dos parafusos após os processos de preparação dos grupos de estudo para avaliação da etapa de decapagem ácida, sendo ensaiados 5 parafusos para cada grupo.

Condição	Sem Inibidor		Com Inibidor	
Volume de ácido clorídrico	Grupos - tempo de decapagem	Torque de Ruptura Médio ± Desvio Padrão [kgf.cm]	Grupos - Tempo de decapagem	Torque de Ruptura Médio ± Desvio Padrão [kgf.cm]
700 ml	G09 - 15 min	200 ± 0	G01 – 15 min	180 ± 0
	G10 - 30 min	192 ± 10	G02 – 30 min	180 ± 0
	G11 – 45 min	196 ± 9	G03 – 45 min	188 ± 18
	G12 – 60 min	196 ± 9	G04 – 60 min	184 ± 9
900 ml	G13 – 15 min	196 ± 9	G17 – 15 min	188 ± 10
	G14 – 30 min	192 ± 11	G18 – 30 min	196 ± 9
	G15 – 45 min	192 ± 11	G19 – 45 min	188 ± 10
	G16 – 60 min	180 ± 0	G20 – 60 min	200 ± 0
1000 ml	G05 – 15 min	184 ± 9	G21 – 15 min	192 ± 11
	G06 – 30 min	188 ± 17	G22 – 30 min	196 ± 9
	G07 – 45 min	188 ± 18	G23 – 45 min	196 ± 9
	G08 – 60 min	184 ± 9	G24 – 60 min	196 ± 9

Tabela 4.4. Resultados dos torques de ruptura dos parafusos após os processos de preparação dos grupos de estudo para avaliação do processo de desidrogenação, sendo ensaiados 5 parafusos para cada grupo.

Solução: 1000 ml de ácido clorídrico, sem presença de inibidor		
Condição Temperatura - Tempo total do processo de desidrogenação	Grupos-Tempo de decapagem	Torque de Ruptura Médio ± Desvio Padrão [kgf.cm]
100^0C - 1 hora	G33 - 15 min	196 ± 9
	G34 – 30 min	184 ± 9
	G35 – 45 min	176 ± 9
	G36 – 60 min	172 ± 10
100^0C - 2 horas	G25 – 15 min	196 ± 9
	G26 – 30 min	192 ± 10
	G27 – 45 min	180 ± 0
	G28 – 60 min	180 ± 0
100^0C - 3 horas 30 minutos	G29 – 15 min	196 ± 9
	G30 – 30 min	180 ± 0
	G31 – 45 min	188 ± 11
	G32 – 60 min	184 ± 9

Tabela 4.5. Resultados dos torques de ruptura dos parafusos após os processos de preparação dos grupos de estudo para avaliação do processo de retrabalho, sendo ensaiados 5 parafusos para cada grupo.

Solução: 700 ml de ácido clorídrico, 7 ml de inibidor para este ácido e 300 ml de água			
Condição	Grupos-Tempo de decapagem	Temperatura – Tempo de desidrogenação	Torque de Ruptura Médio ± Desvio Padrão [kgf.cm]
Retrabalho único	Grupo 37 – 15 min	---	184 ± 17
	Grupo 38 – 15 min	100^0C – 2 horas	192 ± 11
Retrabalho duplo	Grupo 39 – 15 min	---	196 ± 9

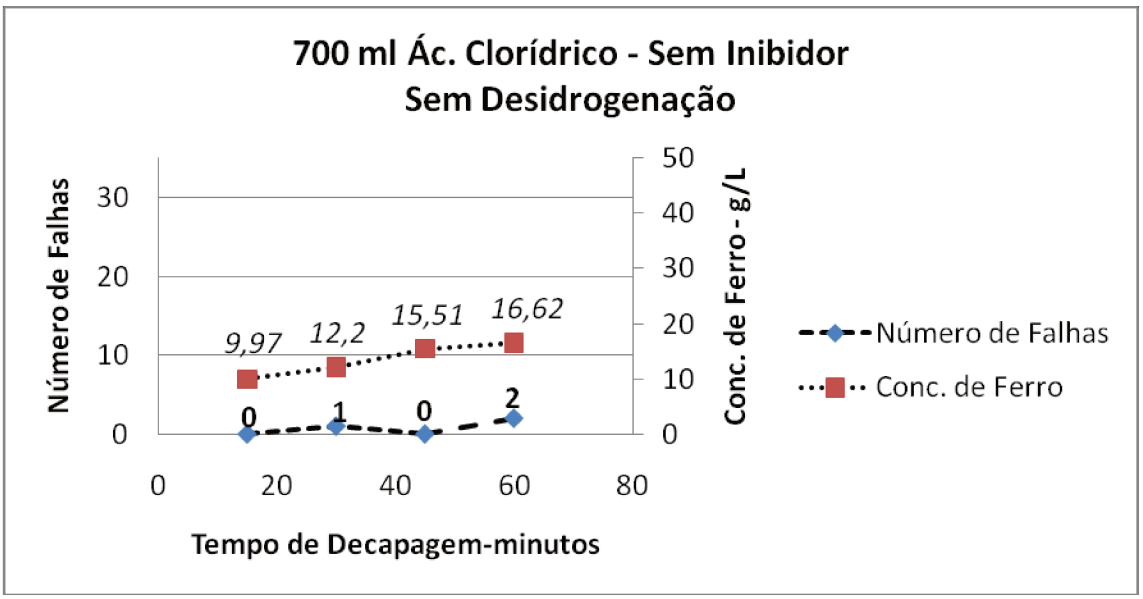
Desta forma, também foi possível observar que a avaliação do torque de ruptura do parafuso, conforme recomenda a norma JIS B 1058 (1995), a qual não prescreve a utilização de baixas taxas de deformação para a realização deste ensaio, não consiste em uma ferramenta adequada para a detecção da fragilização por hidrogênio em parafusos.

4.4. Resultados da avaliação do volume de ácido clorídrico, presença, ou ausência, de inibidor para este ácido e tempo de decapagem

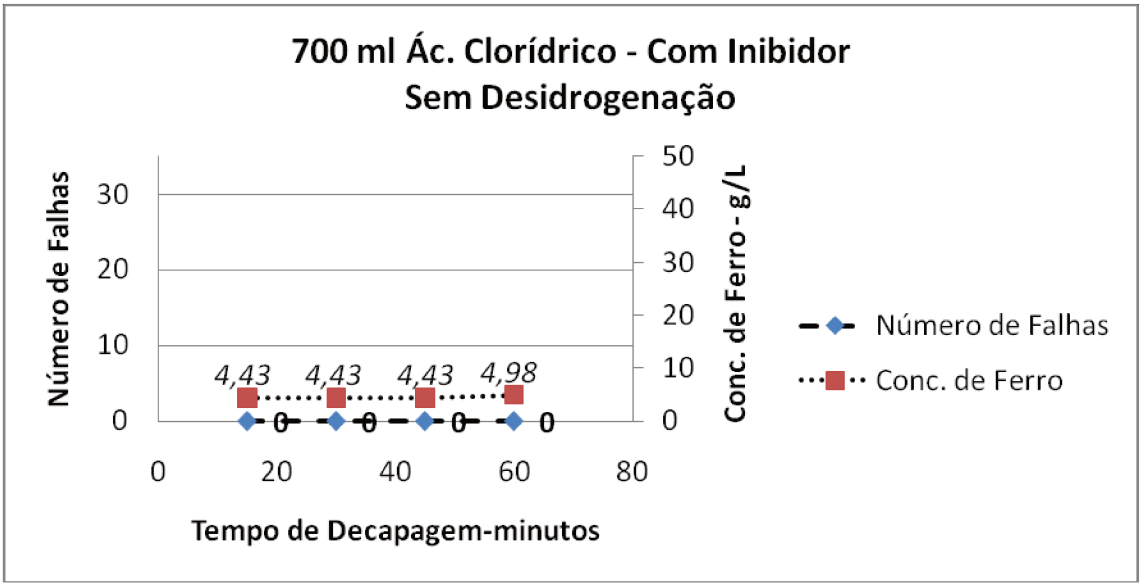
Os resultados da avaliação do volume de ácido clorídrico, presença, ou ausência, de inibidor para este ácido e tempo de decapagem podem ser observados através da Tabela 4.6 e das Figuras 4.2 a 4.4.

Tabela 4.6. Resultados da avaliação do volume de ácido clorídrico, presença, ou ausência, de inibidor para este ácido e tempo de decapagem em função da concentração de ferro, em [g/l], presente nas soluções decapantes e do número de falhas obtidos no ensaio de pré-carregamento para detecção da fragilização por hidrogênio, sendo ensaiados 35 parafusos para cada grupo.

Condição	Sem Inibidor			Com Inibidor		
Volume de ácido clorídrico	Grupos - Tempo de decapagem	Concentração de Ferro [g/l]	Número de Falhas	Grupos - Tempo de decapagem	Concentração de Ferro [g/l]	Número de Falhas
700 ml	G09 - 15 min	9,97	0	G01 – 15 min	4,43	0
	G10 - 30 min	12,2	1	G02 – 30 min	4,43	0
	G11 – 45 min	15,51	0	G03 – 45 min	4,43	0
	G12 – 60 min	16,62	2	G04 – 60 min	4,98	0
900 ml	G13 – 15 min	16,62	13	G17 – 15 min	1,66	0
	G14 – 30 min	42,66	17	G18 – 30 min	2,77	0
	G15 – 45 min	30,47	19	G19 – 45 min	5,54	0
	G16 – 60 min	34,35	17	G20 – 60 min	5,54	0
1000 ml	G05 – 15 min	19,39	19	G21 – 15 min	4,98	0
	G06 – 30 min	29,36	31	G22 – 30 min	4,98	0
	G07 – 45 min	33,24	26	G23 – 45 min	4,98	1
	G08 – 60 min	37,67	20	G24 – 60 min	6,65	0

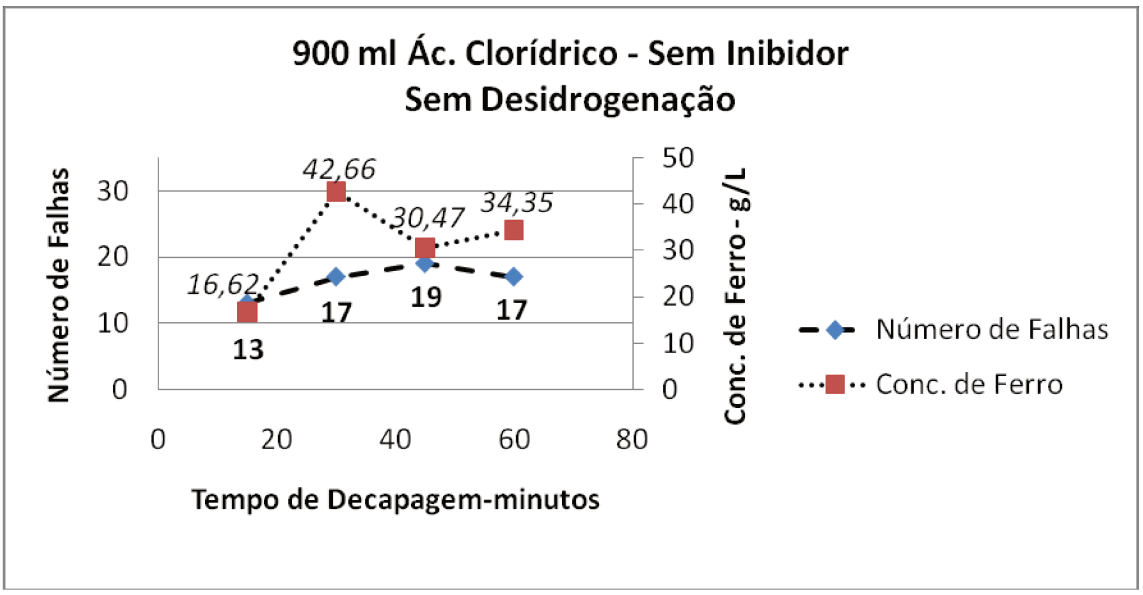


(a)

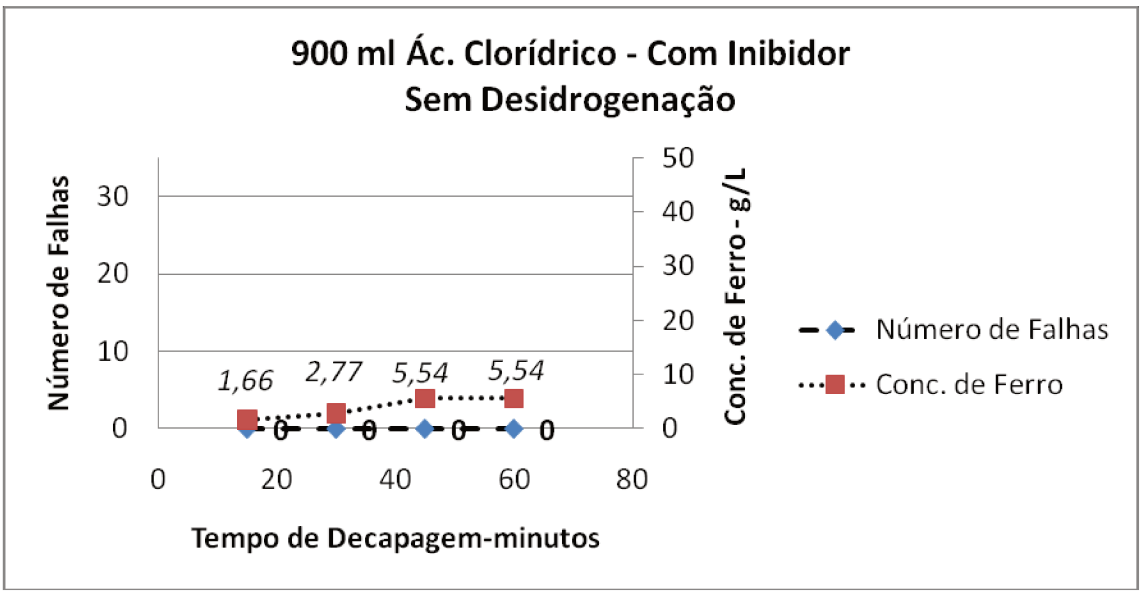


(b)

Figura 4.2. Relação entre tempo de decapagem, número de falhas e concentração de ferro para os grupos decapados em 700 ml de volume de ácido clorídrico, (a) sem e (b) com inibidor para este ácido e sem a realização do processo de desidrogenação.

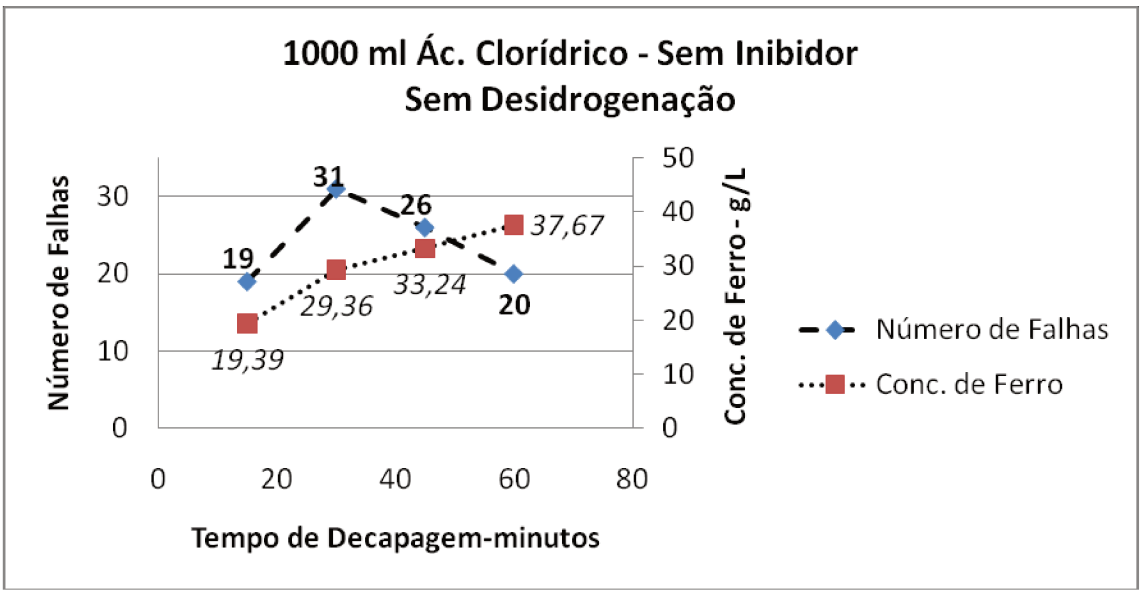


(a)

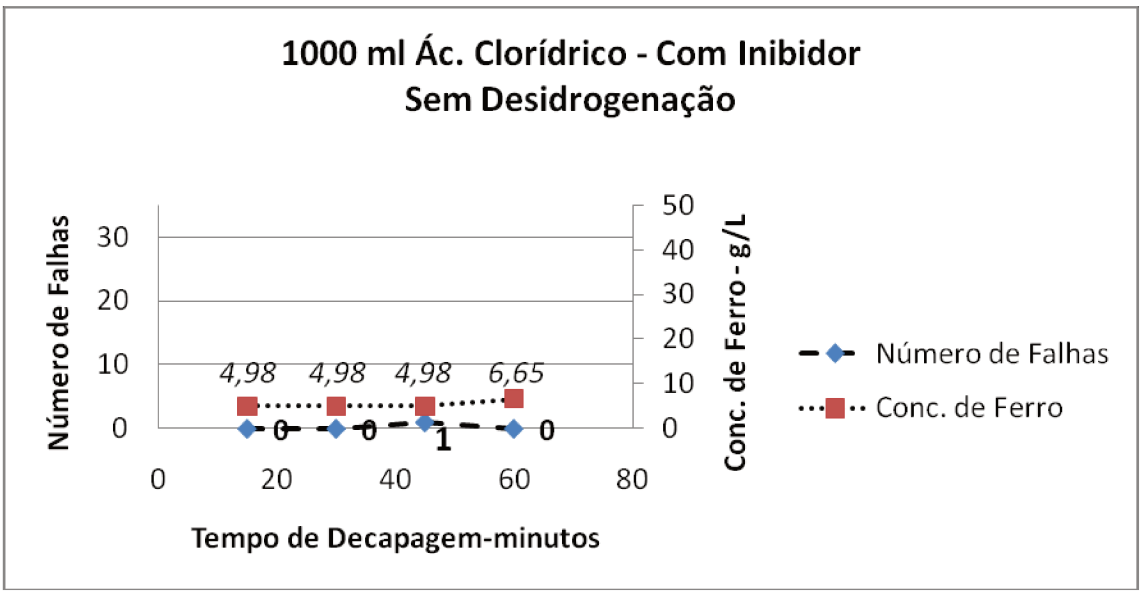


(b)

Figura 4.3. Relação entre tempo de decapagem, número de falhas e concentração de ferro para os grupos decapados em 900 ml de volume de ácido clorídrico, (a) sem e (b) com inibidor para este ácido e sem a realização do processo de desidrogenação.



(a)



(b)

Figura 4.4. Relação entre tempo de decapagem, número de falhas e concentração de ferro para os grupos decapados em volume de 1000 ml de ácido clorídrico, (a) sem e (b) com inibidor para este ácido e sem a realização do processo de desidrogenação.

Por meio destes resultados, foi possível observar nos grupos em que não houve utilização do inibidor para ácido clorídrico que, com exceção do Grupo 14 (depacado em 1 litro de solução composta de 900 ml de ácido clorídrico e 100 ml de água, por um tempo de 30 minutos) e para cada volume de ácido utilizado na solução decapante, o aumento do tempo de decapagem está associado ao aumento da concentração de ferro presente na solução. De maneira geral, também foi observado que a concentração de ferro aumenta, tendo em vista tempos de decapagem iguais, porém soluções com volumes de ácido diferentes.

A concentração de ferro correspondente ao Grupo 14 destoa dos demais grupos decapados nas mesmas condições de volume de ácido e ausência de inibidor, porém utilizando tempos de decapagem diferentes. Este valor de concentração de ferro obtido para o Grupo 14 também destoa quando o mesmo é comparado a situações de diferentes volumes de ácido clorídrico, porém utilizando tempos iguais de decapagem e ausência de inibidor. Sendo assim, é possível que o nível de oxidação presente na superfície dos parafusos correspondentes ao Grupo 14, antes do processo de decapagem, pode ter influenciado na avaliação da concentração de ferro presente na solução decapante deste grupo.

Os resultados presentes nesta tabela também revelaram que, para os grupos em que houve utilização do inibidor para ácido clorídrico, com exceção dos Grupos 17 a 20 (decapados em 1,009 litros de solução composta de 900 ml de ácido clorídrico, 100 ml de água e 9 ml de inibidor para este ácido, por um tempo de 15, 30, 45 e 60 minutos, respectivamente), não foi observado um aumento da concentração de ferro para os grupos decapados nos tempos de 15, 30 e 45 minutos, havendo apenas variação desta concentração para aqueles decapados por um tempo de 60 minutos. Assim como nos grupos em que o inibidor para o ácido não foi utilizado, e novamente com exceção dos Grupos 17 a 20, também foi possível observar que em geral a concentração de ferro aumenta tendo em vista tempos iguais de decapagem, porém soluções com volumes de ácido diferentes.

Imprecisões inerentes ao método de avaliação da concentração de ferro na solução decapante também podem provocar variações nestes resultados. Este fato pode ter influenciado os valores encontrados para os Grupos 17 a 20, dada as reduzidas concentrações de ferro presentes nas soluções decapantes em que houve utilização do inibidor para o ácido clorídrico. Neste contexto, faz-se importante observar que os valores de concentração de ferro foram bem

superiores para os grupos em que o inibidor para o ácido clorídrico não foi utilizado. Estes resultados encontram-se de acordo com Hudson (1996), que por sua vez afirma que dentre as finalidades de utilização do inibidor para ácido em soluções decapantes, encontra-se a sua atuação no sentido de reduzir o ataque do ácido ao metal base, diminuindo assim a concentração de ferro presente na solução.

De maneira geral, o aumento da concentração de ferro também guarda relação com o aumento do tempo do tempo de decapagem, em função do maior tempo de ataque da solução decapante à camada de óxido e à superfície do parafuso (metal base). Além disso, o aumento da concentração de ferro também está associado ao aumento do volume de ácido clorídrico empregado na solução decapante. Este resultado também se encontra de acordo com Hudson (1996), o qual afirma que a taxa de decapagem tende a diminuir quando menores volumes de ácido são utilizados, resultando assim em menores concentrações de ferro na solução.

Os resultados presentes na Tabela 4.6 também permitiram observar que, em um primeiro momento, para os grupos em que não houve a utilização do inibidor para ácido clorídrico, e com exceção dos parafusos decapados em soluções em que foram utilizados 700 ml deste ácido, o número de falhas obtidos no ensaio de pré-carregamento aumenta à medida que o tempo de decapagem aumenta, conforme observado através dos Grupos 13, 14 e 15 (decapados em 1 litro de solução composta por 900 ml de ácido clorídrico, sem inibidor para este ácido, 100 ml de água e por um tempo de 15, 30 e 45 minutos, respectivamente), assim como através dos Grupos 05 e 06 (decapados em 1 litro de solução composta por 1000 ml de ácido clorídrico, sem inibidor para este ácido e por um tempo de 15 e 30 minutos, respectivamente).

Entretanto, a partir de um determinado tempo de decapagem, que por sua vez está relacionado com o volume de ácido clorídrico utilizado na solução decapante, foi possível observar que o número de falhas reduz com o aumento do tempo de decapagem, como observado para o Grupo 16 (decapado em 1 litro de solução composta por 900 ml de ácido clorídrico, sem inibidor para este ácido, 100 ml de água e por um tempo de 60 minutos), assim como para os Grupos 07 e 08 (decapados em 1 litro de solução composta por 1000 ml de ácido clorídrico, sem inibidor para este ácido e por um tempo de 45 e 60 minutos, respectivamente).

Esta redução do número de falhas de parafusos observada através dos Grupos 07, 08 e 16 pode ser justificada em função da dessorção do hidrogênio adsorvido (fisicamente ou quimicamente) da superfície do parafuso para à solução decapante, uma vez que de acordo com Christmann (2006), semelhante à difusão, o mecanismo da dessorção é dependente da presença de um gradiente de concentração. Durante o processo de decapagem, é possível ocorrer a existência de um gradiente estabelecido entre a concentração do hidrogênio adsorvido no parafuso e a concentração do hidrogênio presente na solução decapante, uma vez que conforme Hudson (1996), o aumento da concentração de ferro na solução decapante implica diretamente na redução da eficiência deste processo, reduzindo a taxa de decapagem e influenciando a velocidade de formação dos produtos das reações descritas a partir das Equações 2.15 a 2.17, dentre os quais está presente o hidrogênio na forma gasosa.

Estabelecida esta condição, é possível que a concentração do hidrogênio adsorvido no parafuso seja superior àquela presente na solução decapante, constituindo assim o gradiente de concentração necessário para que ocorra a dessorção do hidrogênio da superfície do parafuso para à solução. Tal fato pode atuar na redução da concentração de hidrogênio a ser absorvido pelo parafuso, influenciando assim na redução no número de falhas obtidos durante a realização do ensaio de pré-carregamento, como observado através dos Grupos 07, 08 e 16.

Os resultados presentes na Tabela 4.6 também revelaram que, com exceção do Grupo 23 (decapado em 1,010 litros de solução composta por 1 litro de ácido clorídrico, 10 ml de inibidor para este ácido e por um tempo de 45 minutos), não houve falhas nos parafusos durante a realização do ensaio de pré-carregamento para os grupos em que houve utilização do inibidor para ácido clorídrico. Também foi possível observar que a única falha obtida no Grupo 23 foi, em geral, muito inferior quando comparada aos grupos em que este produto não foi utilizado, tendo em vista todas as situações de volumes de ácido e tempos de decapagem utilizados, o que se encontra de acordo com Hudson (1996) o qual afirma que, dentre as finalidades da utilização de inibidores na solução decapante, encontra-se o fato do mesmo atuar no sentido de reduzir o risco de fragilização por hidrogênio.

Além disso, pela falha obtida do Grupo 23, foi possível observar que, mesmo a baixas concentrações de ferro na solução, a utilização de maiores volumes de ácido clorídrico na solução decapante, associado a maiores tempos de decapagem, mesmo valendo-se da utilização do

inibidor para o ácido, pode ter como resultado o aumento do risco da ocorrência da fragilização por hidrogênio, o que se encontra de acordo com Smith (1963), que sugere que o risco da fragilização por hidrogênio, quanto à etapa de decapagem, pode ser reduzido através da utilização de menores volumes de ácido associado a menores tempos de decapagem, desde que estes parâmetros não venham a prejudicar a remoção da camada de óxido.

A única falha obtida através do Grupo 23 também pode estar associada à natureza estatística da fragilização por hidrogênio, pois conforme Frick (2010), a fragilização por hidrogênio consiste em um fenômeno de natureza estatística, traduzindo na possibilidade de que este não venha a se manifestar em todas as ocasiões, existindo por outro lado a possibilidade de sua ocorrência através de um valor percentual, passível de previsão, para determinadas condições estabelecidas. Os resultados obtidos através dos Grupos 10 e 12 (decapados em 1 litro de solução composta por 700 ml de ácido clorídrico, sem inibidor para este ácido, 300 ml de água e por um tempo de 30 e 60 minutos, respectivamente), que não apresentaram aparente correlação com aqueles observados para os demais volumes (900 ml e 1000 ml) de ácido clorídrico utilizados, também podem estar associados a esta natureza estatística da fragilização por hidrogênio, contudo sendo necessária a realização de uma maior quantidade de ensaios para a obtenção de melhores resultados a respeito do comportamento da etapa de decapagem quando realizada sob estas condições. Somado a isso, conforme Chapetti et al. (2003), também existe a possibilidade de que esta natureza estatística seja reforçada devido a presença de inclusões de sulfeto de manganês (MnS) devido ao teor de 0,016% de enxofre encontrado na Tabela 4.1.

Para os grupos em que não houve utilização do inibidor para ácido clorídrico, foi possível observar que o número de falhas decorrentes do ensaio de pré-carregamento aumenta, à medida que o volume de ácido utilizado aumenta, levando-se em consideração tempos iguais de decapagem. Conforme já discutido anteriormente, este comportamento também se encontra de acordo com o sugerido por Smith (1963) sendo, por outro lado contrário ao recomendado por Jansen & Tomachuk (2008 a). Estes autores afirmam que, para a redução do risco da fragilização por hidrogênio, devem ser utilizados maiores volumes de ácido em combinação a menores tempos de decapagem. Entretanto, cabe ressaltar que durante a avaliação do processo de decapagem ácida realizada por estes autores, foram utilizados produtos diferentes àqueles

empregados para a realização do presente trabalho, o que de fato pode ter exercido influência sobre os resultados obtidos por eles.

Ainda com relação à Tabela 4.6, foi possível observar através dos Grupos 12 e 13, assim como dos Grupos 04 e 23, que concentrações de ferro iguais, porém resultantes de volumes de ácido clorídrico e tempos de decapagem diferentes, podem resultar em diferentes números de falhas de parafusos. Por outro lado, foi possível avaliar por meio dos Grupos 14 e 16, assim como dos Grupos 10 e 23, que quantidades iguais de falhas podem ser obtidas através de condições de decapagem totalmente diferentes. Desta forma, o número de falhas de parafusos obtidos no ensaio de pré-carregamento não pode ser associado unicamente à concentração de ferro presente na solução decapante, sendo por sua vez importante também levar em consideração os efeitos que o volume de ácido clorídrico, e do tempo de decapagem utilizados, exercem no fenômeno da fragilização por hidrogênio associada à etapa de decapagem ácida.

4.5. Resultados da avaliação da temperatura e do tempo total do processo de desidrogenação

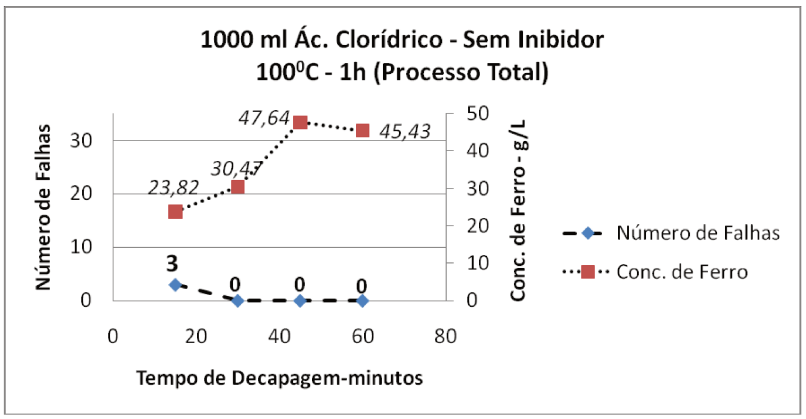
Os resultados da avaliação da temperatura e do tempo total do processo de desidrogenação podem ser observados através da Tabela 4.7 e da Figura 4.5. Foi possível observar que não houve falhas associadas ao ensaio de pré-carregamento em decorrência da redução da temperatura de desidrogenação de 200^0C para 100^0C, além da redução do tempo total do processo de desidrogenação de 4 horas para 3,5 horas (Grupos 29 a 32) e 2 horas (Grupos 25 a 28).

Estes resultados mostraram uma relação inversa àquela observada nos Grupos 05 a 08, presentes na Tabela 4.6, em que os parafusos foram também preparados em soluções decapantes compostas por 1 litro de ácido clorídrico, sem a presença de inibidor para este ácido, e tempos iguais de decapagem, porém sem sofrer a desidrogenação. Desta forma, foi possível observar que a realização da desidrogenação de acordo com os procedimentos adotados de temperatura (100^0C), tempo de homogeneização (1 hora) e tempo total de desidrogenação (3,5 horas e 2

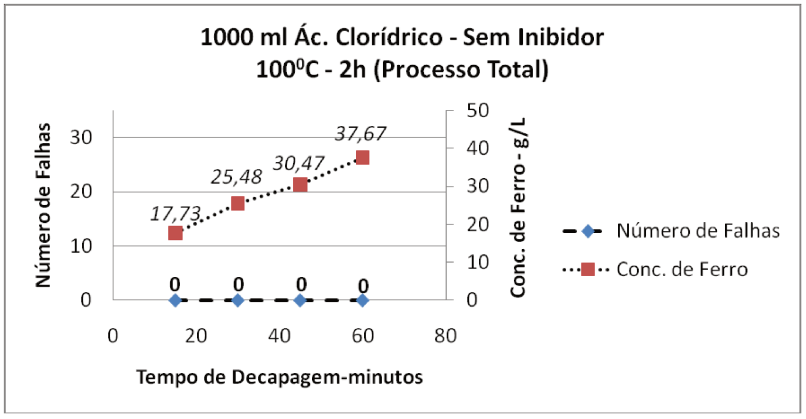
horas), foram suficientes para assegurar à ausência de falhas decorrentes da fragilização por hidrogênio durante a realização do ensaio de pré-carregamento.

Tabela 4.7. . Resultados da avaliação da temperatura e do tempo total do processo de desidrogenação em função da concentração de ferro, em [g/l], presente nas soluções decapantes e do número de falhas obtidos no ensaio de pré-carregamento para detecção da fragilização por hidrogênio, sendo ensaiados 35 parafusos para cada grupo.

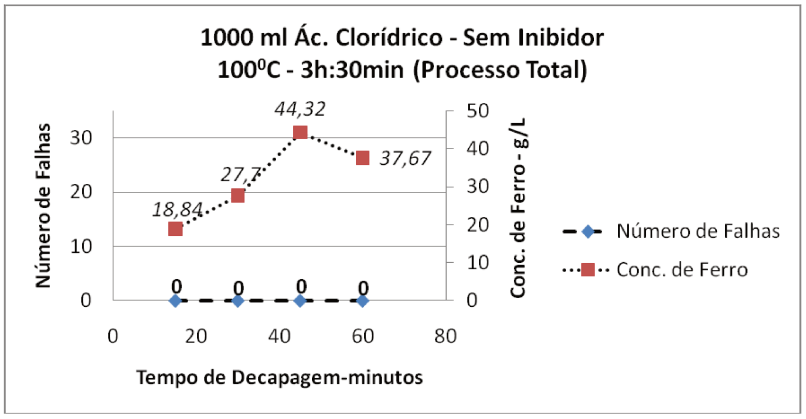
Solução: 1000 ml de ácido clorídrico, sem presença de inibidor			
Condição Temperatura - Tempo total do processo de desidrogenação	Grupos-Tempo de decapagem	Concentração de Ferro [g/l]	Número de Falhas
100^0C - 1 hora	G33 - 15 min	23,82	3
	G34 – 30 min	30,47	0
	G35 – 45 min	47,67	0
	G36 – 60 min	45,43	0
100^0C - 2 horas	G25 – 15 min	17,73	0
	G26 – 30 min	25,48	0
	G27 – 45 min	30,47	0
	G28 – 60 min	37,67	0
100^0C - 3 horas 30 minutos	G29 – 15 min	18,84	0
	G30 – 30 min	27,7	0
	G31 – 45 min	44,32	0
	G32 – 60 min	37,67	0



(a)



(b)



(c)

Figura 4.5. Relação entre tempo de decapagem, número de falhas e concentração de ferro para os grupos decapados em volume de 1000 ml de ácido clorídrico, sem inibidor para este ácido, e desidrogenados a 100^{0}C e tempos de totais de processo de (a)1 hora, (b) 2 horas e (c) 3,5 horas.

Por outro lado, para os grupos (Grupos 33 a 36) em que os parâmetros de desidrogenação foram estabelecidos para a temperatura de 100^0C e tempo total de desidrogenação de 1 hora, foi possível observar a ocorrência de 3 falhas associadas ao Grupo 33 (decapado em uma solução composta por 1 litro de ácido clorídrico, sem a presença de inibidor e por um tempo de 15 minutos), em detrimento às 19 falhas obtidas através do Grupo 05, o qual foi decapado sob as mesmas condições de volume de ácido clorídrico, ausência de inibidor e tempo de decapagem, porém sem sofrer desidrogenação.

Além disso, tendo por base os resultados referentes aos Grupos 05 a 06 presentes na Tabela 4.6, e comparando os resultados obtidos através dos Grupos 33 a 36, também foi possível observar que, diferentemente do esperado, apenas o Grupo 33 manifestou falhas durante a realização do ensaio de pré-carregamento, enquanto que os demais Grupos 34 a 36, que foram decapados nas mesmas condições de solução decapante, porém utilizando-se maiores tempos de decapagem, não manifestaram falhas durante este ensaio.

Este resultado obtido através do Grupo 33 permite avaliar que a desidrogenação, compreendendo apenas a etapa de homogeneização do ambiente do forno e da massa de parafusos, contribuiu para reduzir o número de falhas encontradas, porém ainda assim mostrou-se ineficiente no intuito de evitar a manifestação da fragilização por hidrogênio tendo em vista que os procedimentos descritos na norma AMS 2750D (2005) não foram totalmente adotados.

Contudo, conforme observado na Figura 4.6, existe a possibilidade de que o processo de desidrogenação associado à posição P1, na qual os parafusos do Grupo 33 se localizavam, não tenha sido realizado de maneira adequada, levando-se em consideração que esta posição encontra-se próxima à porta de abertura do forno, a qual não possui qualquer tipo de vedação específica para garantir um adequado controle da temperatura e do ambiente próximos a ela. Diferentemente do recomendado pela norma AMS 2759/9D (2009), também é possível observar que este equipamento não conta com mecanismos que promovam a circulação interna de ar, tampouco com qualquer instrumento como termopares, para a realização do controle de temperatura de regiões específicas do forno.

Sendo assim, existe grande possibilidade de relacionar as falhas correspondentes ao Grupo 33 à ausência de adequados procedimentos de desidrogenação recomendados pela norma AMS

2759/9D (2009) para a redução do risco de fragilização, além da utilização de parâmetros inadequados de tempo e temperatura de desidrogenação, ainda que os demais grupos (Grupos 34 a 36), apesar de serem decapados por maiores períodos e desidrogenados sob os mesmos parâmetros de temperatura e tempo, não apresentarem falhas durante o ensaio de pré-carregamento, diferenciando-se apenas por estarem localizados em regiões mais internas do forno, onde se supõem que o ambiente do equipamento seja mais estável.

Figura 4.6. Posicionamento das amostras dos grupos desidrogenados a uma temperatura de 100^0C, por 1 hora, onde P1 e P2 correspondem a "Posição 1 (frente) e 2 (fundo)", respectivamente.

Dada às condições apresentadas neste trabalho, é possível reduzir tanto a temperatura e o tempo total do processo de desidrogenação empregados para este projeto de parafuso em específico, desde que concomitantemente a isso também sejam empregados adequados procedimento de desidrogenação como àqueles presentes na norma AMS 2759/9D (2009).

4.6. Resultados da avaliação do processo de retrabalho

Os resultados dos grupos de avaliação do efeito do processo de retrabalho quanto às hipóteses do retrabalho único e duplo sem desidrogenação, e retrabalho único seguido de desidrogenação, podem ser observados através da Tabela 4.8 e Figura 4.7.

Tabela 4.8. Resultados da avaliação das hipóteses de retrabalho único e duplo sem desidrogenação e retrabalho único seguido de desidrogenação, em função das concentrações de ferro e zinco, em [g/l], e do número de falhas obtidos no ensaio de pré-carregamento, sendo ensaiados 35 parafusos para cada grupo.

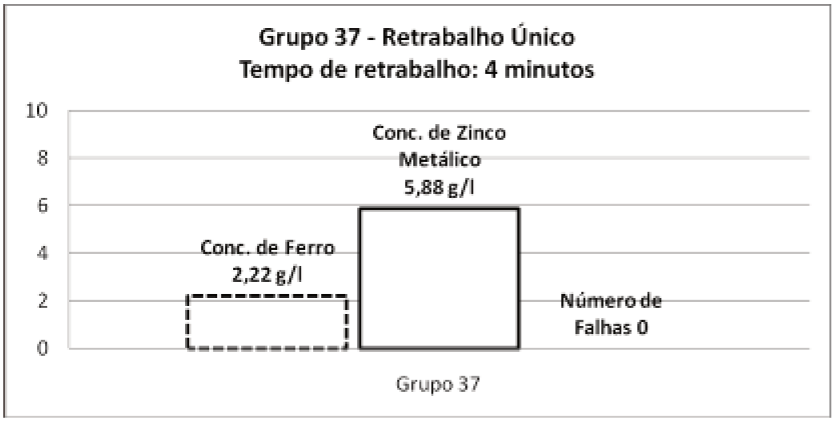
Solução: 700 ml de ácido clorídrico, 7 ml de inibidor e 300 ml de água

Condição	Grupo - Tempo de decapagem	Temperatura – Tempo de desidrogenação	Concentração de Ferro [g/l]	Concentração de Zinco [g/l]	Número de Falhas
Retrabalho único	Grupo 37 – 15 min	---[1]	2,22	5,88	0
	Grupo 38 – 15 min	100^0C - 2 horas	1,11	5,56	0
Retrabalho duplo	Grupo 39 – 15 min	---[1]	1,11 1,11	5,56 5,56	0

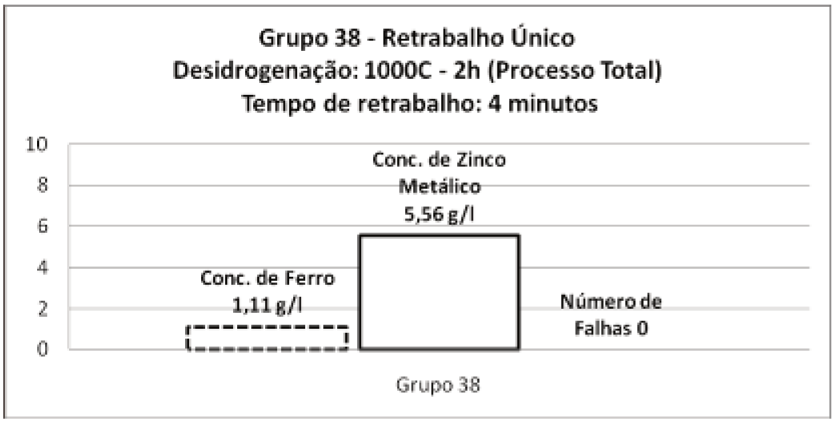
Notas e observações:

[1] – Procedimento não realizado

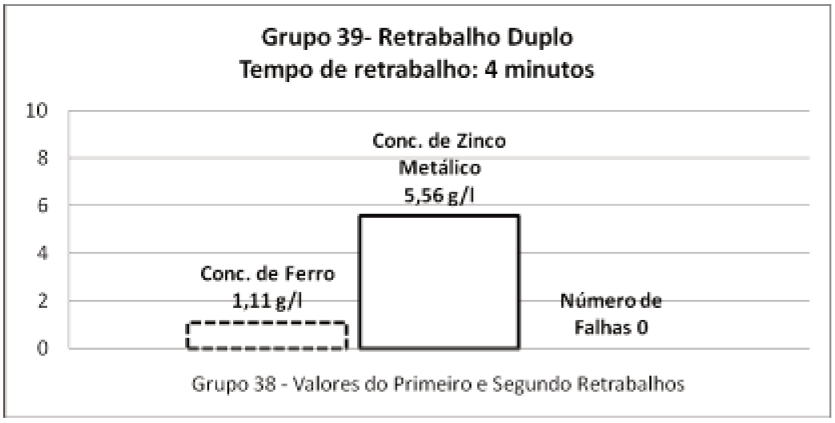
Foi possível observar que tanto o Grupo 37 (retrabalho único) como o Grupo 39 (retrabalho duplo), que não foram submetidos à desidrogenação logo após o retrabalho da camada zincada, não apresentaram falhas durante a realização do ensaio de pré-carregamento.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.7. Relação entre concentração de ferro, zinco metálico e número de falhas para os grupos de avaliação das hipóteses de retrabalho.

Estes resultados revelaram que, para as dadas condições utilizadas, a não realização da desidrogenação imediatamente após o retrabalho não resultou em falhas associadas ao ensaio de pré-carregamento. Tal fato encontra-se de acordo com Kushner (2011), o qual sugere que não há a necessidade da desidrogenação logo após o retrabalho, desde que este processo seja imediatamente seguido da deposição da nova camada de zinco, a qual deve também ser imediatamente seguida de desidrogenação.

Entretanto, a ausência de falhas associadas ao ensaio de pré-carregamento para os Grupos 37 e 39 também pode ser um indicativo de que os procedimentos de retrabalho utilizados, quanto ao tempo do processo (4 minutos suficientes apenas para a remoção da camada zincada) e à solução empregada (1,007 litros composta por 700 ml de ácido clorídrico, 7 ml de inibidor para este ácido e 300 ml de água) também podem ter contribuído para este resultado, uma vez que Kushner (2011) também ressalta que a utilização de adequados procedimentos de retrabalho associados ao tempo de processo, e à solução utilizada, em combinação com adequadas práticas de desidrogenação, também contribuem para reduzir o risco da fragilização por hidrogênio associado ao retrabalho.

Ainda que os parafusos dos Grupos 37 e 39 não tenham sido submetidos à desidrogenação em nenhum momento, é possível que a ausência de falhas observada para estes grupos também tenha sido favorecida em função da possibilidade da camada de zinco, presente na superfície dos parafusos, atuar como barreira à adsorção do hidrogênio pelo metal base resultante do retrabalho, sendo esta possibilidade observada por autores como Casanova et al. (1997), assim como pela norma JIS B 1044 (2001).

Por outro lado, os resultados obtidos através dos Grupos 37 e 39 diferem do sugerido por Jansen & Tomachuk (2008 a), que por sua vez afirmam que o retrabalho da camada zincada deve ser imediatamente seguido de desidrogenação antes da deposição da nova camada de zinco. Entretanto, semelhante ao que ocorreu quanto à avaliação do processo de decapagem ácida, cabe ressaltar que, para a realização destas considerações, estes autores utilizaram produtos diferentes àqueles empregados para a elaboração do presente trabalho, o que de fato pode ter exercido influência sobre os resultados obtidos por eles.

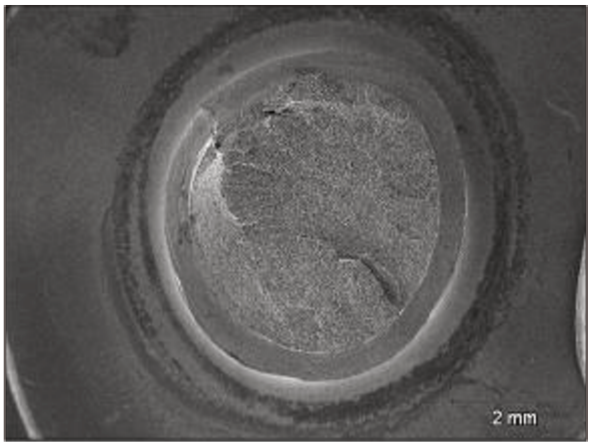
A Tabela 4.8 também permite observar que não foram encontradas falhas correspondentes ao Grupo 38 (retrabalho único seguido de desidrogenação) quanto ao ensaio de pré-carregamento. Comparando-se os resultados deste grupo com aqueles obtidos através do Grupo 37 e Grupo 39, foi possível observar que não houve falhas para nenhuma destas condições. Isto se traduz na hipótese de que as condições de tempo e de solução de retrabalho, em combinação como os parâmetros de desidrogenação utilizados (realizado imediatamente após o retrabalho, a uma temperatura de 100^0C e tempo de 2 horas), corresponderam a procedimentos válidos para a redução do risco de fragilização por hidrogênio.

Contudo, baseado nos resultados obtidos através desta tabela e levando-se em consideração a possibilidade da manifestação da fragilização a pequenas quantidades de hidrogênio (Dieter, 1988; ASM Committee on Failures Related to Metal Working, 2002), recomenda-se que parafusos sejam retrabalhados preferencialmente conforme recomendado por Kushner (2011), ou seja, por meio de um processo cuja solução e tempos sejam devidamente controlados, sendo o retrabalho imediatamente seguido da deposição da nova camada de zinco, a qual deve também ser imediatamente seguida de desidrogenação realizada através de adequados procedimentos e parâmetros de tempo e temperatura conforme a norma AMS 2759/9D (2009), além de requisitos que também atendam a AMS 2750D (2003).

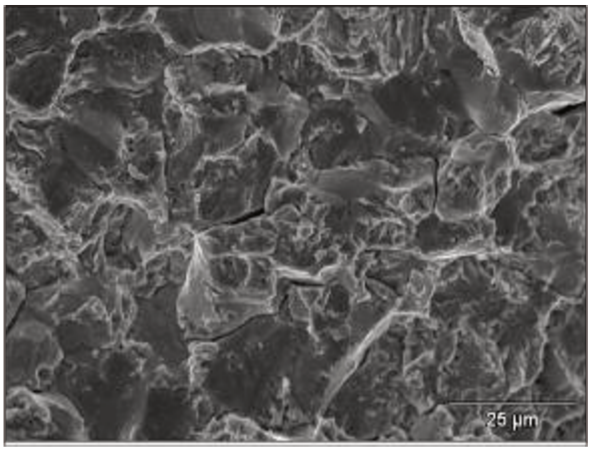
4.7. Resultados da análise da superfície de fratura

De maneira geral, não foram observadas diferenças significativas entre as superfícies de fratura dos parafusos, mesmo havendo diferenças nos processos de preparação dos mesmos. Diferentemente de Michler & Naumann (2010), também não foi possível observar a presença de uma interface definida entre regiões que possivelmente sofreram, ou não, fragilização por hidrogênio, como observado através da Figura 4.8 a qual corresponde ao Grupo 05, decapado em solução de 1 litro de ácido clorídrico, sem presença de inibidor para este ácido, por um tempo de 15 minutos e sem sofrer o processo de desidrogenação.

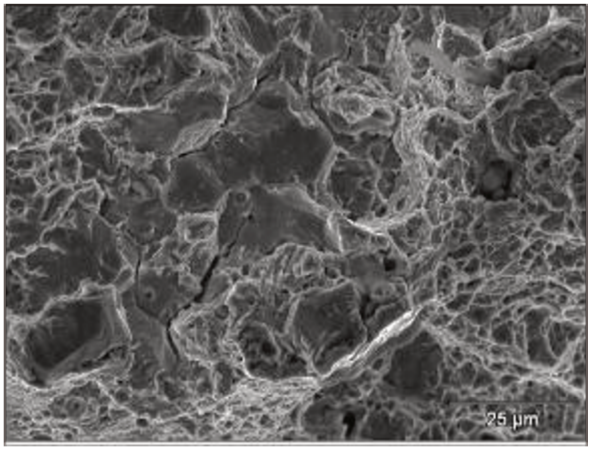
Os demais resultados obtidos através da análise das superfícies de fratura dos parafusos que falharam durante a realização do ensaio de pré-carregamento para a detecção da fragilização por hidrogênio podem ser observados através do Anexo A.II.



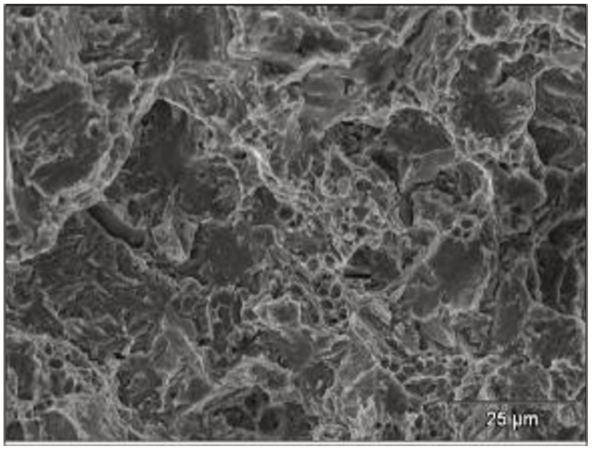
(a) Superfície de fratura de um parafuso correspondente ao grupo de estudo G05.



(b) Região correspondente à camada cementada: Micromecanismo de fratura intergranular e trincas secundárias.



(c) Região entre a camada cementada e o núcleo do parafuso: Micromecanismos de fratura intergranular e dimples, além de trincas secundárias.



(d) Região correspondente ao núcleo do parafuso: Micromecanismo de fratura dimples, além de trincas secundárias.

Figura 4.8. Fratografias de um parafuso do Grupo 05, decapado em 1000 ml de ácido clorídrico, sem utilizar inibidor para este ácido, por 15 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação.

Em todas as superfícies de fratura analisadas, foram encontrados apenas os micromecanismos de fratura intergranular e dimples. Neste contexto, foi possível observar que a região correspondente à camada cementada de alta dureza (dureza média de 51 HRC) do parafuso apresentou o micromecanismo de fratura intergranular. Por outro lado, à medida que a análise se aproxima de regiões mais próximas do núcleo de menor dureza (dureza média de 35 HRC), foi possível observar a presença dos micromecanismos de fratura intergranular e dimples, sendo este último mais evidente nas fratografias correspondentes ao núcleo do parafuso. Aliado aos micromecanismos de fratura citados, em todas as superfícies de fratura analisadas também foram encontradas a presença de trincas secundárias, presentes tanto nas regiões associadas à camada cementada, assim como em regiões associadas ao núcleo do parafuso.

Conforme Chapetti et al. (2003), a presença de dimples pode estar associada à possibilidade da ocorrência do arrancamento das inclusões presentes no aço. Além disso, estes resultados obtidos diferenciaram-se daqueles encontrados por Mancera et al. (2004) os quais também realizaram investigações quanto a fragilização por hidrogênio para um aço AISI 1018 de composição química um pouco diferente à utilizada no presente trabalho, além de condições de carregamento de hidrogênio e de ensaio mecânico também diferentes. Tal fato contribui para corroborar o proposto por Beachem (1972) (apud Dieter, 1988) o qual afirma a possibilidade de se encontrar diferentes micromecanismos de fratura para a fragilização por hidrogênio, confirmando também as observações de Hertzberg (1996) quanto à impossibilidade de se associar um único micromecanismo para este fenômeno, porém sendo a realização desta análise importante para sua compreensão.

5. Conclusões e sugestões para próximos trabalhos

5.1. Conclusões

Através das análises e dos ensaios realizados no fio-máquina e nos parafusos utilizados, e levando-se em consideração as condições utilizadas no presente trabalho, foi possível obter as seguintes conclusões:

1. A avaliação dos resultados de torque de ruptura realizada em parafusos obtidos após o tratamento termoquímico de cementação gasosa, além daqueles obtidos após os processos de preparação dos grupos de estudo para avaliação da etapa de decapagem ácida e dos processos de desidrogenação e de retrabalho, mostrou que não houve diferenças significativas entre os valores obtidos para ambas as situações em função da ausência da utilização de baixas taxas de deformação, o que não contribuiu para que os efeitos da fragilização por hidrogênio fossem evidenciados para este ensaio. Tal fato implica que a avaliação do torque de ruptura do parafuso, não levando em consideração a utilização de baixas taxas de deformação conforme recomenda a norma JIS B 1058 (1995), não consiste de uma ferramenta adequada para a detecção da fragilização por hidrogênio em parafusos;

2. A avaliação do volume de ácido clorídrico, presença, ou ausência, de inibidor para este ácido e tempo de decapagem mostrou que:

2.1. Para os grupos em que não houve utilização de inibidor para ácido clorídrico, o aumento da concentração de ferro presente na solução está em geral associado ao aumento do tempo de decapagem, levando-se em consideração cada volume de ácido utilizado. Também foi observado que em geral a concentração de ferro aumenta, tendo em vista tempos de decapagem iguais, porém soluções com volumes de ácido diferentes, permitindo analisar o processo e suas variáveis;

2.2. Para os grupos em que houve utilização do inibidor para ácido clorídrico, e com exceção daqueles em que houve utilização de 900 ml deste ácido, não foi observado um aumento da concentração de ferro para os grupos decapados nos tempos de 15, 30 e 45 minutos, havendo apenas variação desta concentração para aqueles decapados por um tempo de 60 minutos. Além disso, assim como nos grupos em que o inibidor para o ácido não foi utilizado, e novamente com exceção dos mesmos grupos anteriormente citados, também foi possível observar que em geral a concentração de ferro aumenta, tendo em vista tempos iguais de decapagem, porém soluções com volumes de ácido diferentes, permitindo analisar o processo e suas variáveis;

2.3. Para os grupos em que não houve a utilização do inibidor para ácido clorídrico, e com exceção dos parafusos decapados em soluções em que foram utilizados 700 ml deste ácido, foi observado que, em um primeiro momento, o número de falhas obtidos no ensaio de pré-carregamento aumenta à medida que o tempo de decapagem aumenta. Entretanto, a partir de um determinado tempo de decapagem, o qual está relacionado com o volume de ácido clorídrico utilizado, foi possível observar que o número de falhas reduz com o aumento do tempo de decapagem. Tal fato ocorre em função do aumento da concentração de ferro presente na solução decapante, a qual passa a exercer influência sobre a redução da formação de gás hidrogênio decorrente da decapagem, promovendo assim a formação do gradiente de concentração de hidrogênio necessário para o estabelecimento da dessorção do hidrogênio presente na superfície do parafuso, contribuindo para reduzir a absorção de hidrogênio, assim como o número de falhas decorrente da fragilização por hidrogênio. Somado a isso, também foi possível observar que o número de falhas decorrentes do ensaio de pré-carregamento aumenta, à medida que o volume de ácido utilizado aumenta, levando-se em consideração tempos iguais de decapagem;

2.4. Para os grupos em que houve utilização do inibidor para ácido clorídrico, e com exceção do Grupo 23 (decapado em 1,010 litros de solução composta por 1 litro de ácido clorídrico e 10 ml de inibidor para este ácido, por um tempo de 45 minutos), não houve falhas nos parafusos durante a realização do ensaio de pré-carregamento. Também foi possível observar que a única falha obtida no Grupo 23 foi em geral muito inferior quando comparada aos grupos em que este produto não foi utilizado, tendo em vista todas as situações de volumes de ácido e

tempos de decapagem utilizados. Esta única falha do Grupo 23 também permitiu observar que, mesmo a baixas concentrações de ferro na solução, a utilização de maiores volumes de ácido clorídrico na solução decapante, associado a maiores tempos de decapagem, mesmo valendo-se da utilização do inibidor para o ácido, pode resultar no aumento do risco da ocorrência da fragilização por hidrogênio;

2.5. Números diferentes de falhas de parafusos podem resultar de concentrações de ferro iguais, porém resultantes de volumes de ácido clorídrico e tempos de decapagem diferentes, enquanto que números iguais de falhas podem ser obtidos através de parâmetros de decapagem totalmente diferentes. Desta forma, o número de falhas de parafusos obtidos no ensaio de pré-carregamento não pode ser associado unicamente à concentração de ferro presente na solução decapante, sendo importante também levar em consideração os efeitos do volume de ácido clorídrico, e do tempo de decapagem, quanto ao fenômeno da fragilização por hidrogênio associada à etapa de decapagem ácida. Além disso, a variável metalúrgica associada à qualidade do aço quanto ao sei nível de inclusões também possa ter influenciado quanto ao número de falhas encontrados;

3. A avaliação da temperatura e do tempo total do processo de desidrogenação mostrou a possibilidade da redução da temperatura de 200^0C para 100^0C, assim como a redução do tempo efetivo do processo de desidrogenação de 4 horas para 3,5 horas e 2 horas, porém ainda assim revelando falhas associadas à fragilização por hidrogênio para o tempo de 1 hora desidrogenação. Também foi possível observar a necessidade da adoção de adequados equipamentos, controles de temperatura e procedimentos de homogeneização do ambiente do forno, e da massa de parafusos presente no mesmo, além da utilização de adequados parâmetros de temperatura, e tempo total do processo de desidrogenação, no intuito de reduzir os riscos de fragilização por hidrogênio traduzido pelas normas AMS 2750D (2005) e AMS 2759/9D (2009);

4. A avaliação do processo de retrabalho da camada zincada, quanto às hipóteses do retrabalho único e duplo sem desidrogenação, e retrabalho duplo seguido de desidrogenação, revelaram que procedimentos adequados de retrabalho, quanto ao tempo (4 minutos) e à solução

empregada (1,007 litros composta por 700 ml de ácido clorídrico, 7 ml de inibidor para este ácido e 300 ml de água), em combinação a adequados procedimentos e parâmetros de desidrogenação, devem ser adotados no intuito de reduzir os riscos de fragilização por hidrogênio associados ao retrabalho. Além disso, não foi observada a necessidade da imediata realização da desidrogenação logo após o retrabalho, desde que o retrabalho seja imediatamente seguido da deposição da nova camada de zinco, a qual deve também ser preferencialmente seguida de desidrogenação realizada sob as mesmas considerações anteriormente citadas;

5. A análise da superfície de fratura dos parafusos rompidos após a realização do ensaio de pré-carregamento permitiu observar que, mesmo havendo diferenças nos processos de preparação dos mesmos, não houve diferenças significativas entre as superfícies de fratura, não sendo possível observar a presença de uma interface definida entre regiões que possivelmente sofreram, ou não, fragilização por hidrogênio. Nas superfícies de fratura analisadas foram encontrados apenas os micromecanismos de fratura intergranular e dimples, sendo possível relacionar que, a região correspondente à camada cementada de alta dureza (dureza média de 51 HRC) do parafuso apresentou o micromecanismo de fratura intergranular, enquanto que para regiões mais próximas do núcleo de menor dureza (dureza média de 35 HRC), foi possível observar a presença dos micromecanismos de fratura intergranular e dimples, sendo este último mais evidente nas fratografias correspondentes ao núcleo do parafuso. Em todas as superfícies de fratura analisadas também foram encontradas a presença de trincas secundárias, presentes tanto nas regiões associadas à camada cementada, assim como em regiões associadas ao núcleo do parafuso;

5.2. Sugestões para próximos trabalhos

Os resultados experimentais obtidos, além da revisão de literatura concebida para a realização desta dissertação, abrem a possibilidade para a sugestão de alguns trabalhos futuros dentre os quais é possível citar:

1. Tendo em vista o comportamento do número de falhas obtidas com a avaliação da etapa de decapagem ácida em função da relação entre o volume de ácido clorídrico, tempo de decapagem e a concentração de ferro, faz-se importante a realização de trabalhos futuros para a avaliação dos mecanismos de adsorção, absorção, difusão e dessorção do hidrogênio no aço AISI 1018 utilizado no presente trabalho, variando-se o teor de enxofre presente no aço no intuito de investigar a variável das inclusões de sulfeto de manganês (MnS), podendo este estudo ser realizado por meio de técnicas eletroquímicas conforme recomenda a norma ASTM G148 (2011), para obter uma melhor compreensão do fenômeno da fragilização por hidrogênio associada à etapa de decapagem ácida de parafusos;

2. Levando-se em consideração os resultados obtidos na avaliação do torque de ruptura de parafusos, em combinação com a impossibilidade do método descrito na norma JIS B 1058 (1995) em avaliar os efeitos da fragilização por hidrogênio em função da não adoção de baixas taxas de deformação, torna-se interessante a realização de estudos futuros baseados na norma ASTM G129 (2006) quanto à adoção de baixas taxas de deformação durante a obtenção do torque de ruptura, de tal forma a qualificar este procedimento como ferramenta de detecção da fragilização por hidrogênio em parafusos;

3. Realizar estudos comparativos entre os resultados obtidos através das normas JIS B 1045 (2001) e aqueles obtidos pela ASTM F1940 (2007), utilizando-se as mesmas condições para de decapagem ácida, desidrogenação e retrabalho adotadas no presente trabalho, entretanto utilizando uma menor quantidade de corpos de prova (6 parafusos), além de um menor tempo de ensaio (inferior a 24 horas), estando estes parâmetros associados às condições metalúrgicas e dimensionais do parafuso;

4. Desenvolver estudos para a obtenção de um limite de fragilização por hidrogênio em parafusos conforme a norma ASTM F1624 (2009) através do método "*Incremental Step Loading Technique – ISL Technique*", para avaliar a suscetibilidade à fratura retardada do componente sob diferentes condições de carregamento de hidrogênio correspondente às etapas do processo de zincagem.

Referências

AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL. Supplementary information-Glossary of terms. In: **ASM Metals handbook Volume 13: Corrosion, 9th edition**. Materials Park, Ohio, United States of America: American Society for Metals International, 1992. chap 08, p.3417-3455.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B374-06**: standard terminology relating to electroplating. West Conshohocken, Pennsylvania, United States of America, 2006. 9p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B850-98 (Reapproved 2009)**: standard guide for post-coating treatments of steel for reducing the risk of hydrogen embrittlement. West Conshohocken, Pennsylvania, United States of America, 2009. 3p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E140-07**: standard hardness conversion tables for metals relationship among brinell hardness, Vickers hardness, Rockwell hardness, superficial hardness, Knoop hardness and scleroscope hardness. West Conshohocken, Pennsylvania, United States of America, 2007. 21p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E3-01 (Reapproved 2007)**: Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. West Conshohocken, Pennsylvania, United States of America, 2007. 13p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E384-10e2**: standard test method for knoop and vickers hardness of materials. West Conshohocken, Pennsylvania, United States of America, 2010. 42p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E407-07**: standard practice for microetching metals and alloys. West Conshohocken, Pennsylvania, United States of America, 2007. 23p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E8/E8M-09**: standard test methods for tension testing of metallic materials. West Conshohocken, Pennsylvania, United States of America, 2009. 27p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F519-08**: standard testing method for mechanical hydrogen embrittlement evaluation of plating / coating processes and service environments. West Conshohocken, Pennsylvania, United States of America, 2008. 18p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F1624-09**: standard test method for measurement of hydrogen embrittlement threshold in steel by the incremental step loading technique. West Conshohocken, Pennsylvania, United States of America, 2009. 12p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F1940-07a**: standard test method for process control verification to prevent hydrogen embrittlement in plated or coated fasteners. West Conshohocken, Pennsylvania, United States of America, 2007. 9p.

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.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G15-08**: standard terminology relating to corrosion and corrosion testing. West Conshohocken, Pennsylvania, United States of America, 2008. 5p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G129-00 (Reapproved 2006)**: standard practice for slow strain rate testing to evaluate the susceptibility of metallic materials do environmentally assisted cracking. West Conshohocken, Pennsylvania, United States of America, 2006. 7p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G148-97 (Reapproved 2011)**: Standard practice for evaluation of hydrogen uptake, permeation and transport in metals by an electrochemical technique. West Conshohocken, Pennsylvania, United States of America, 2003. 10p.

ASM COMMITTEE ON CLASSIFICATION AND DESIGNATION OF CARBON AND LOW-ALLOY STEELS. Carbon steels. In: American Society for Metals International. **ASM Metals Handbook Volume 1: Properties and selection: irons, steels, and high-performance alloys, second printing, 10th edition**. Materials Park, Ohio, United States of America: American Society for Metals International, 1993. p.328-517.

ASM COMMITTEE ON FAILURES RELATED TO METALWORKING. Hydrogen content. In: American Society for Metals International. **ASM Metals Handbook Volume 11: Failure analysis and prevention, first printing**. Materials Park, Ohio, United States of America: American Society for Metals International, 2002. p.178-227.

ASM COMMITTEE ON FAILURES RELATED TO WELDING. Metallurgical discontinuities of welds. In: American Society for Metals International. **ASM Metals Handbook Volume 11: Failure analysis and prevention, first printing**. Materials Park, Ohio, United States of America: American Society for Metals International, 2002. p.319-399.

ASM COMMITTEE ON FURNACE ATMOSPHERES FOR HEAT TREATING. Dissociated ammonia-based atmospheres. In: American Society for Metals International. **ASM Metals Handbook Volume 4: Heat treating, 9th edition**. Materials Park, Ohio, United States of America: American Society for Metals International, 1991. p.1192-1250.

ASM COMMITTEE ON HYDROGEN DAMAGE AND EMBRITTLEMENT. Hydrogen damage and embrittlement. In: American Society for Metals International. **ASM Metals Handbook Volume 11: Failure analysis and prevention, first printing**. Materials Park, Ohio, United States of America: American Society for Metals International, 2002. p.1709-1738.

ATKINS, Peter; DE PAULA, Julio. Part 3 Change-Processes at solid surfaces. In: **Atkins' physical chemistry**. Oxford, United Kingdom: Oxford University Press, 2006. cap.25, p.909-958.

BEACHEM, C.D. A new model for hydrogen assisted cracking (hydrogen embrittlement). **Metallurgical Transactions**, v.3, n.2, p.437-451, 1972.

BERNSTEIN, I.M.; PRESSOUYRE, G.M. The role of traps in the microstructural control of hydrogen embrittlement of steels. In: ORIANI, R.A.; HIRTH, J.P.; SMIALOWSKI, M. (Eds.). **Hydrogen degradation of ferrous alloys**. Noyes Publications, New Jersey, United States of America, 1985. chap. 26.

BERNSTEIN, I.M.; THOMPSON, A.W. **Hydrogen effects in metals: proceedings of the third international conference on effect of hydrogen on behavior of materials**. Warrendale, Pennsylvania, United States of America: Metallurgical Society of AIME, 1981. 1059p.

BONHOEFFER, K.F. The behavior of active hydrogen. **Zeitschrift für Physikalisch Chemie**, v.113, n.199, p.199-219, 1924.

BRENNAN. D.; FLETCHER, P.C. Atomization of hydrogen on tungsten. **Proceedings of the Royal Society**, v. A 250, n.389, p.389-408, 1959.

BUCUR, R.V; MECEA, V.; FLANAGAN, T.B. The kinetics of hydrogen (deuterium) sorption by thin palladium layers studied with a piezoelectric quartz crystal microbalance. **Surface Science**, v.54, p.477-488, 1976.

BURCH, R. The adsorption and absorption of hydrogen by metals. In: ROBERTS, M.W.; THOMAS, J.M. (Eds). **Chemical physics of solids and their surfaces-Volume 8–Specialist periodical reports**. The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London, England, 1980. chap. 1, p.1-17.

CASANOVA, T., SOTO, F., EYRAUD, M., CROUSIER, J. Hydrogen absorption during zinc plating on steel. **Corrosion Science**, v39, n3, p.529-537, 1997.

CHAPETTI, M.D., TAGAWA, T., MIYATA, T. Ultra-long cycle fatigue of high-strength carbon steels part I: review and analysis of the mechanism of failure. **Materials Science & Engineering A**, v356, p.227-235, 2003.

CHIAVERINI, Vicente. Aços para arames e fios. In: **Aços e ferros fundidos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008. cap.15, p.247-256.

CHRISTMANN, K. Adsorbate properties of hydrogen on solid surfaces. In: BONZEL, HANS P. (Ed). **Physics of covered solid surfaces-subvolume A: adsorbed layers on surfaces-part 5: adsorption of molecules on metal, semiconductor and oxide surfaces**. Spring: Berlin, Germany, 2006. chap. 3.4.1, p. 2-131.

DIETER, George E. Brittle Fracture and Impact Testing. In: **Mechanical metallurgy-SI Metric Edition**. London: McGraw-Hill, 1988. cap14, p.471-500.

DOS SANTOS, Rezende G. Difusão atômica. In: **Transformação de fases em materiais metálicos**. Campinas: Editora UNICAMP, 2006. cap.5, p.149-193.

ENGEL, Lothar; KLINGELE, Hermann. Damage mechanisms and their appearance: Fracture caused by combinations of mechanical loading and chemical attack-Hydrogen-induced fracture. In: **An atlas of metal damage: surface examination by scanning electron microscope**. Holland: Wolf Science Books in association with Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, 1981. p.28-251.

ERRICHELLO, R. Friction, lubrication, and wear of gears. In: American Society for Metals International. **ASM Metals Handbook Volume 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology, second printing**. Materials Parks, Ohio, United States of America: American Society for Metals International, 1992. p.1060-1121.

FRICK, J.P. Design window helps avoid coupling failures during fracs. **Oil & Gas Journal**, v.108, p.50-52, 2010.

FUJITA, F.E. Theory of hydrogen induced delayed fracture of steel - paper 2B10. In: SECOND INTERNATIONAL CONGRESS ON HYDROGEN IN METALS V.5, 1977, Paris, France. **Proceedings of the Second International Congress on Hydrogen in** Metals: New York, United States of America, Pergamon, 1977.

GAHR, S.; GROSSBECK, M.L.; BIRNBAUM, H.K. Hydrogen embrittlement of niobium. I-Macroscopic behavior at low temperatures. **Acta Materialia**, v.25, n.2, p.125-134, 1977.

GARBER, R.; BERNSTEIN, I.M.; THOMPSON, A.W. Effect of hydrogen on ductile fracture of spheroidized steel. **Scripta Metallurgica**, v.10, p.341-345, 1976.

GRAY, H.R. Opening remarks. In: RAYMOND, Louis (Ed.). **Hydrogen embrittlement testing-ASTM Special Technical Publication-STP543**. American Society for Testing and Materials: Philadelphia, Pennsylvania, United States, 1972. p.3-5.

HERTZBERG, Richard W. Environment-assisted cracking. In: **Deformation and fracture mechanics of engineering materials**. New York, United States of America: John Wiley and Sons, Inc., 1996. cap.11, p.485-519.

HIRTH, J.P. Theories of hydrogen induced cracking of steels. In: TROIANO, A.; GIBALA, R; HEHEMANN, R.F. (Eds.). **Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking**. . Materials Park, Ohio, United States of America: American Society for Metals International, 1984. 29-41.

HUDSON, R. M. Pickling and Descaling. In: American Society for Metals International. **ASM Metals Handbook Volume 5: Surface Engineering, second printing**. Materials Parks, Ohio, United States of America: American Society for Metals International, 1996. p.156-184.

INTERRANTE, C.G.; RAYMOND, L. Hydrogen Damage. In: BABOIAN, Robert (Ed.). **Corrosion tests and standards: Application and interpretation-Second Edition - ASTM Manual Series MNL20**. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, United States of America, 2005. chap. 27, p.322-340.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 898-1: 1999**: mechanical properties of fasteners made of carbon steel and alloy steel – part 1 – bolts, screws and studs. Switzerland, 1999. 26p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 898-7: 1992**: mechanical properties of fasteners – part 7 - torsional test and minimum torques for bolts and screws with nominal diameters 1mm to 10 mm. Switzerland, 1992. 4p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 9588: 2007**: metallic and other inorganic coatings – post-coating treatments of iron or steel to reduce the risk of hydrogen embrittlement. Switzerland, 2007. 9p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 15330: 1999**: fasteners – preloading test for detection of hydrogen embrittlement – parallel bearing surface method. Switzerland, 1999. 9p.

JAPANESE STANDARDS ASSOCIATION. **JIS B 1044: 2001**: fasteners – electroplated coatings. Akasaka Minato-ku, Tokyo, Japan, 2001. 9p.

JAPANESE STANDARDS ASSOCIATION. **JIS B 1045: 2001**: fasteners – preloading test for the detection of hydrogen embrittlement – parallel bearing surface method. Akasaka Minato-ku, Tokyo, Japan, 2001. 9p.

JAPANESE STANDARDS ASSOCIATION. **JIS B 1058: 1995**: mechanical properties of fasteners part 7 - torsional test and minimum torques for bolts and screws with nominal diameters 1mm to 10mm. Akasaka Minato-ku, Tokyo, Japan, 1995. 4p.

JAPANESE STANDARDS ASSOCIATION. **JIS B 1127: 1995**: hexagon flange head tapping screws. Akasaka Minato-ku, Tokyo, Japan, 1995. 6p.

JANSEN, R.; TOMACHUK, C.R. Fragilização por hidrogênio - Parte 1. **Revista do Parafuso**, edição 08, p.31-34, maio-junho, 2008 a.

JANSEN, R.; TOMACHUK, C.R. Fragilização por hidrogênio - Parte final. **Revista do Parafuso**, edição 09, p. 32-36, julho-agosto, 2008 b.

JOHNSON, W.H. On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids. In: **Proceedings of the Royal Society of London**, v.23, p.168-179, 1874-1875.

KERLINS, V. Modes of fracture: effect of environment. In: American Society for Metals International. **ASM Metals Handbook Volume 12: Fractography, second printing**. Materials Park, Ohio, United States of America: American Society for Metals International, 1992. p.62-123.

KLINE, S.R. Hydrogen hysteria. **Products Finishing**, v.64, p.6-6, 2000.

KUSHNER, A.S. Plating clinic. **Products Finishing**, v.75, p.26-27, 2011.

LAWS, J.S.; FRICK, V.; MCCONNELL, J. Hydrogen gas pressure vessel problems in the M-1 facilities. In: **National Aeronautics and Space Administration. NASA Contractor Report: CR-1305**. National Aeronautics and Space Administration: Washington, DC, United States of America, 1969. p.1-57.

LESNEWICH, A. Hydrogen-induced cracking. In: American Society for Metals International. **ASM Metals Handbook Volume 6: Welding, Brazing, and Soldering, second printing**. Materials Parks, Ohio, United States of America: American Society for Metals International, 1993. p.1070-1083.

LYNCH, J.F.; FLANAGAN, T.B. An investigation of the dynamic equilibrium between chemisorbed and absorbed hydrogen in the palladium/hydrogen system. **The Journal of Physical Chemistry**, v.77, p.2628-2634, 1973.

MANCERA, G.G.; SUÁREZ, V.J.C; VIEYRA, J.G.R. Effect of the hydrogen on the fractographics characteristics of AISI 1018 steel. **Revista Mexicana de Física**, n.50 suplemento 1, p.60-62, 2004.

MARCELO, A.L.; TOKIMATSU, R.C.; FERREIRA, I. Hydrogen embrittlement in an AISI 1045 steel component of the sugarcane industry. **Engineering Failure Analysis**, v.16, p.468-474, 2009.

MICHLER, T.; Naumann, J. Microstructural aspects upon hydrogen environment embrittlement of various bcc steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p.821-832, 2010.

MORLET, J.G.; JOHNSON, H.H., TROIANO, A.R. A new concept of hydrogen embrittlement in steel. **Journal of Iron and Steel Institute**, v.189, p.37-41, 1958.

MURPHY, E.L.; STEINER, E.L. Hydrogen-Its occurrence, determination, and control in steel forgings. In: NISBETT, Edward.; MELILLI, Albert (Ed.). **Steel forgings-ASTM Special Technical Publication-STP 903**. American Society for Testing and Materials: Philadelphia, Pennsylvania, United States, 1986. p.573-582.

ORIANI, R.A. Hydrogen in metals. In: CONFERENCE ON FUNDAMENTAL ASPECTS OF STRESS CORROSION CRACKING, 1967, Houston, Texas, United States of America. **Proceedings of Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking**: Houston, Texas, United States of America, NACE, 1967. p.32-50.

PETCH, N.J.; STABLES, P. Delayed fracture of metals under static load. **Nature**, v.169, p.842-843, 1952.

PRESSOUYRE, G.M. A classification of hydrogen traps in steel. **Metallurgical Transactions**, v.10A, p.1571-1579, 1979.

PRO-BRIL INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA. **Boletim técnico Profos 37/BT Pronib AM**. Diadema, 2010. 1p.

ROBERTSON, I.M. The effect of hydrogen on dislocation dynamics. **Engineering Fracture Mechanics**, v.68, p.671-692, 2001.

SCUTTI, J.J. Introduction to failure analysis and prevention: primary physical root causes of failure. In: American Society for Metals International. **ASM Metals Handbook Volume 11: Failure analysis and prevention, first printing**. Materials Park, Ohio, United States of America: American Society for Metals International, 2002. p.24-44.

SMIALOWSKI, Michael. Metals and hydrogen. In: **Hydrogen in steel-Effect of hydrogen on iron and steel during production, fabrication, and use**. Reading, Massachusetts, United States of America. Pergamon Press, 1962. cap. 1, p.1-24.

SMIALOWSKI, M. Hydrogen blistering and surface microcracks. In: CONFERENCE ON STRESS CORROSION CRACKING AND HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF IRON BASE ALLOYS, 1977, Houston, Texas, United States of America. **Proceedings of Conference on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys**: Houston, Texas, United States of America, NACE, 1977. p.405-420.

SMITH, E.J. The development of acid zinc plating. In: LOWENHEIM, Frederick A (Ed.). **Modern Electroplating**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1963. p.396-414.

SMITH, W.V. The surface recombination of H atoms and OH radicals. **Journal of Chemical Physics**, v.11, n.110, p.110-125, 1943.

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS INTERNATIONAL. **AMS 2750D-05 (Revised 2005)**: pyrometry. Commonwealth Drive, Warrendale, Pennsylvania, United States, 2005.

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS INTERNATIONAL. **AMS 2759/9D-09 (Revised 2009)**: hydrogen embrittlement relief (baking) of steels parts. Commonwealth Drive, Warrendale, Pennsylvania, United States, 2009.

STEINER, J.E.; MURPHY, E.L., WILLIAMS, R.D. Hydrogen and flaking after 40 years of vacuum degassing. In: NISBETT, Edward.; MELILLI, Albert (Ed.). **Steel forgings Second Volume-ASTM Special Technical Publication-STP 1259**. American Society for Testing and Materials: Philadelphia, Pennsylvania, United States, 1997. p.344-352.

STRENG, H.; RAZIM, C.; GROSCH, J. Diffusion of hydrogen during carburization and tempering. In: **International Congress of Heat Treatment and Surface Engineering: New Technology and Practical Applications**, 1988, Chicago, Illinois, United States of America. Proceedings of the International Congress of Heat Treatment and Surface Engineering: New Technology and Practical Applications: Chicago, Illinois, United States of America, ASM, 1988 . p.313-317.

TETELMAN, A.S.; ROBERTSON, W.D. The mechanism of hydrogen embrittlement observed in iron-silicon single crystals. **AIME Transactions**, v.224, p.775-783, 1962.

TIEN, J.K.; THOMPSON, A.W.; BERNSTEIN, I.M.; RICHARDS, R.J. Hydrogen transport by dislocations. **Metallurgical Transactions A**, v.7A, p.821-829, 1976.

TROIANO, A. R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals. **ASM Transactions**, v. 12, n.52, p.54-80, 1960.

VOJCIECHOVSKI, A.L. Uma abordagem prática da decapagem com ácido clorídrico antes da eletrodeposição de zinco. **Revista Tratamento de Superfície**, n.15, p.38-43, 2011

WEI, R.P.; KLIER, K.; SIMMONS, G.W.; CHOU, Y.T. Fracture mechanics and surface chemistry investigations of environment-assisted crack growth. In: In: TROIANO, A.; GIBALA, R; HEHEMANN, R.F. (Eds.). **Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking**. . Materials Park, Ohio, United States of America: American Society for Metals International, 1984. 103-133.

WILLIAMS, D.N. The hydrogen embrittlement of titanium alloys. **Journal Institute of Metals**, v.63, p.147-152, 1963.

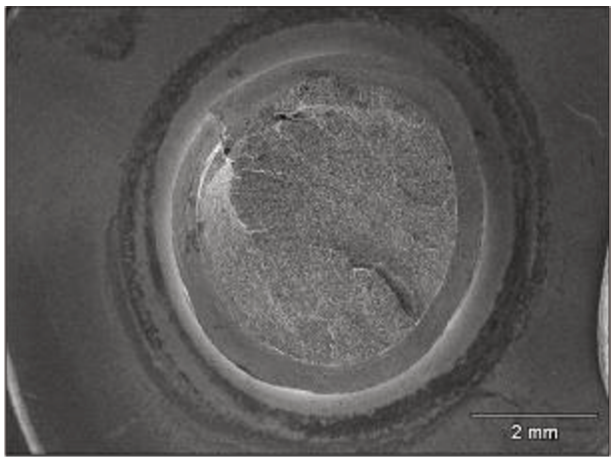
WOODTLI, J.; KIESELBACH, R. Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. **Engineering Failure Analysis**, v.7, p.427-450, 2000.

ZAPFFE, C.A.; SIMS, C.E. Hydrogen embrittlement, internal stress, and defects in steel. **AIME Transactions**, v.145, p.225-259, 1941.

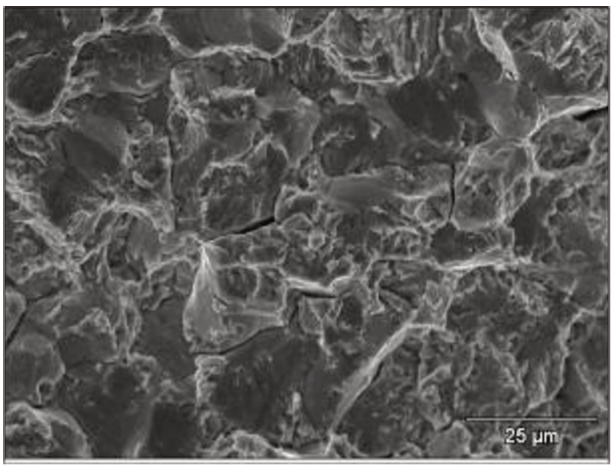
ZINCAGEM E FOSFATIZAÇÃO MOGI LTDA. **Manual de procedimentos químicos para avaliação da concentração de ferro e zinco metálico COD: L – 077 e COD: L – 071**. Mogi das Cruzes, 2010. 2p

Anexo I – Análise da superfície de fratura dos parafusos dos grupos de estudo em que houve fratura durante a realização do ensaio de pré-carregamento para a detecção da fragilização por hidrogênio

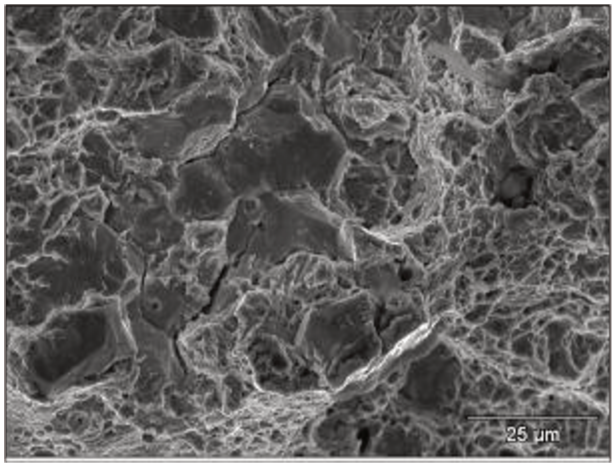
As Figuras A.1 – A.12 apresentam as análises das superfícies de fratura dos parafusos dos grupos de estudo que sofreram ruptura durante a realização do ensaio de pré-carregamento para a detecção da fragilização por hidrogênio dos grupos de estudo de avaliação da etapa de decapagem ácida e dos processos de desidrogenação e retrabalho.



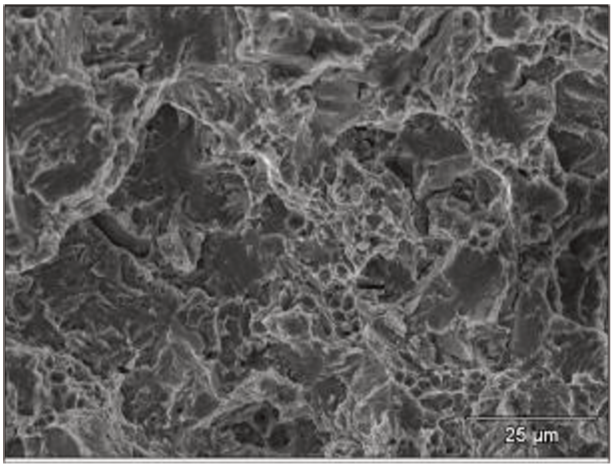
(a) Superfície de fratura de um parafuso do Grupo 05.



(b) Região da camada cementada do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

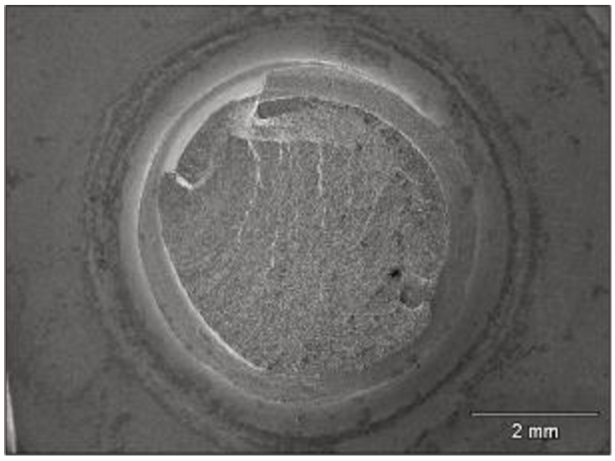


(c) Região intermediária entre a camada cementada e o núcleo do parafuso – Micromecanismos de fratura intergranular e dimples, além da presença de trincas secundárias.

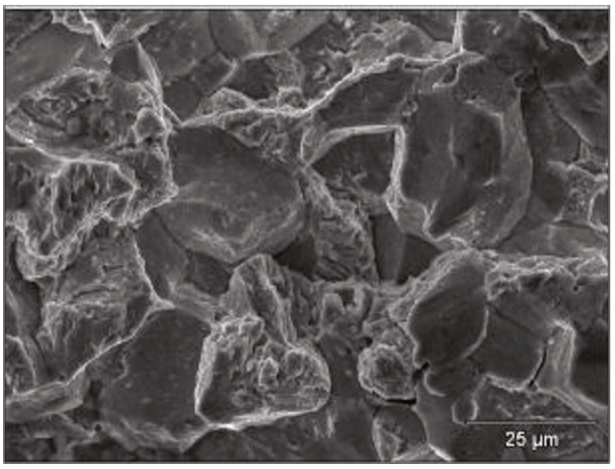


(d) Região do núcleo do parafuso – Micromecanismo de fratura de dimples.

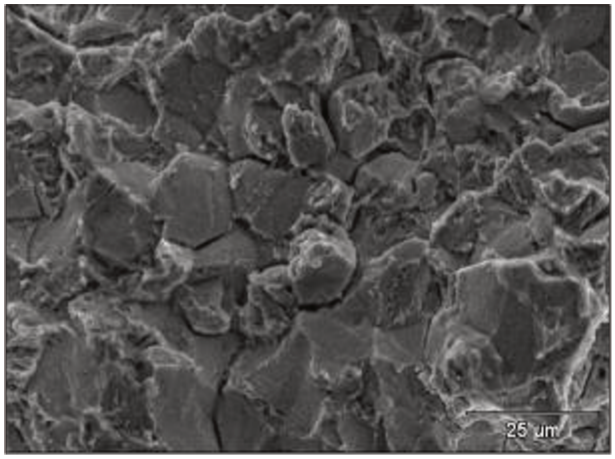
Figura A.1. Fratografias da superfície de fratura de um parafuso do Grupo 05, o qual foi decapado em 1000 ml de ácido clorídrico, sem a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 15 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L.



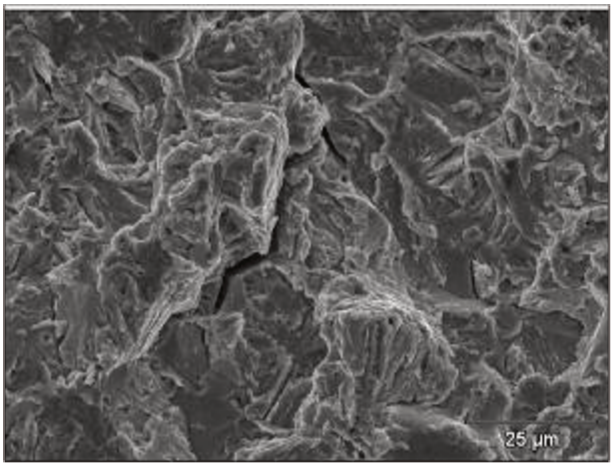
(a) Superfície de fratura de um parafuso do Grupo 06.



(b) Região da camada cementada do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

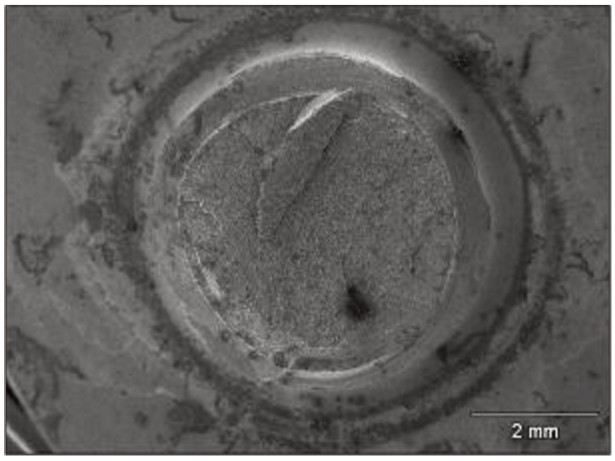


(c) Região intermediária entre a camada cementada e o núcleo do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

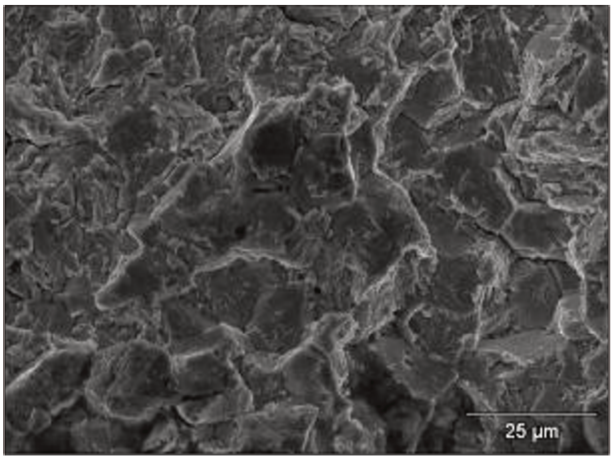


(d) Região do núcleo do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

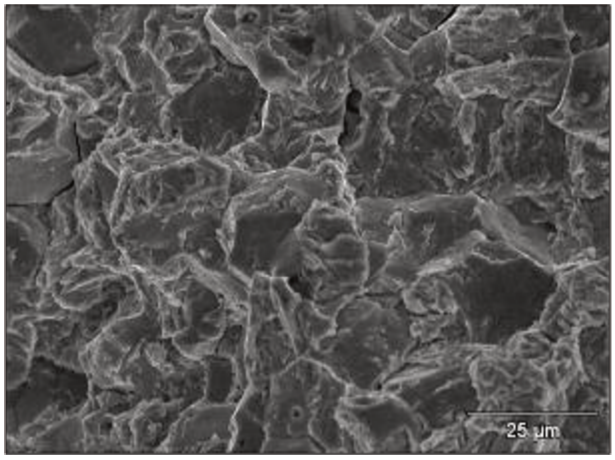
Figura A.2. Fratografias da superfície de fratura de um parafuso do Grupo 06, o qual foi decapado em 1000 ml de ácido clorídrico, sem a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 30 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L.



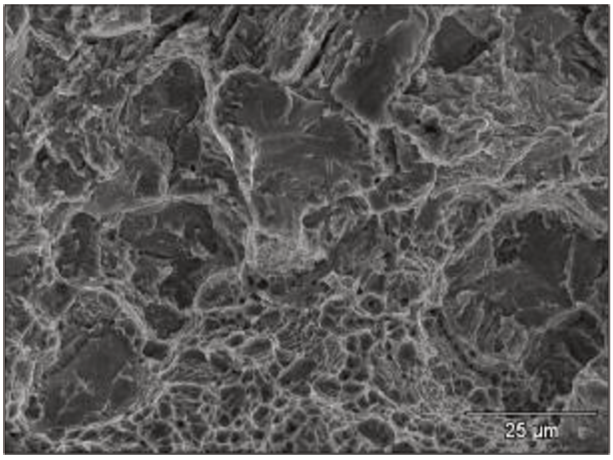
(a) Superfície de fratura de um parafuso do Grupo 07.



(b) Região da camada cementada do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

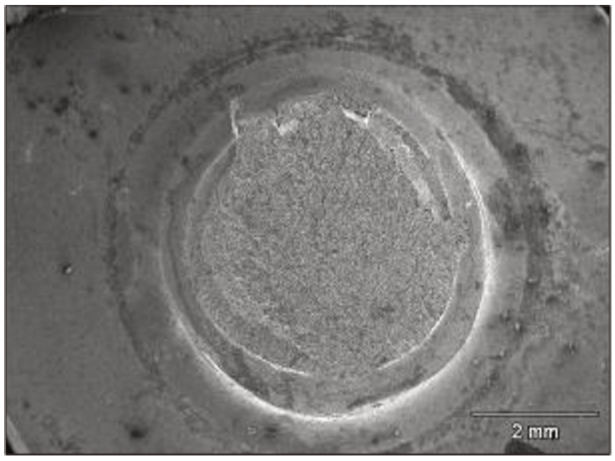


(c) Região intermediária entre a camada cementada e o núcleo do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

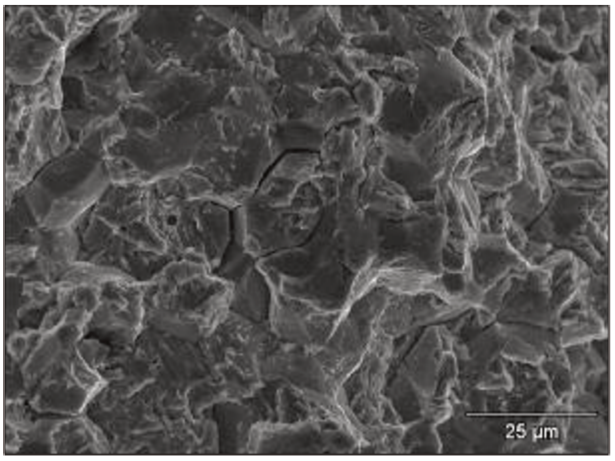


(d) Região do núcleo do parafuso – Micromecanismos de fratura intergranular e dimples, além da presença de trincas secundárias.

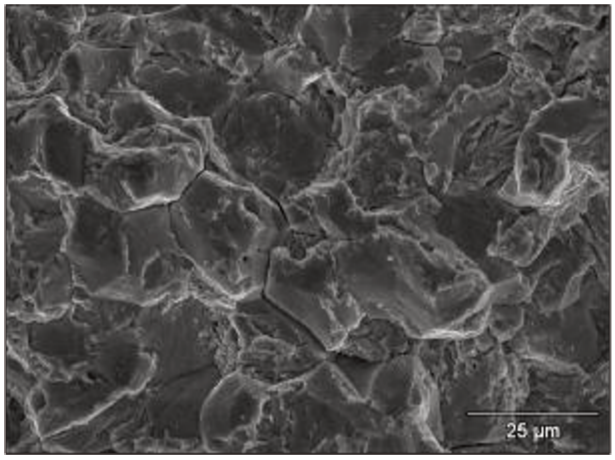
Figura A.3. Fratografia da superfície de fratura de um parafuso do Grupo 07, o qual foi decapado em 1000 ml de ácido clorídrico, sem a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 45 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L.



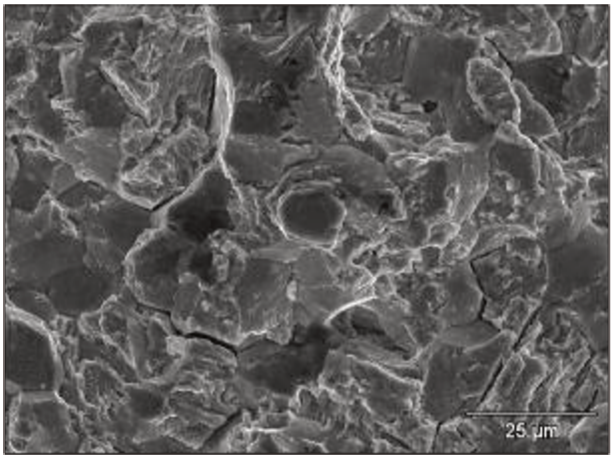
(a) Superfície de fratura de um parafuso do Grupo 08.



(b) Região da camada cementada do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

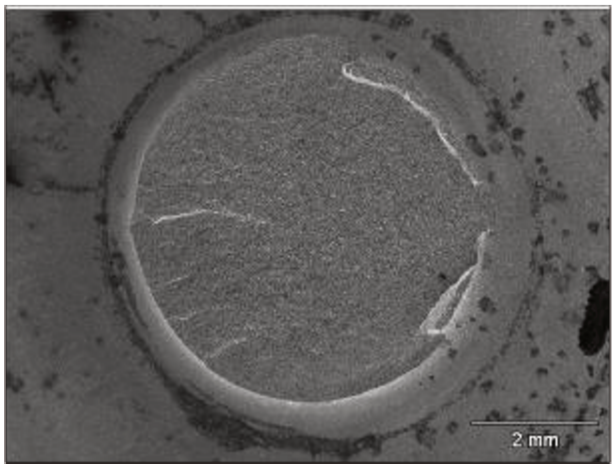


(c) Região intermediária entre a camada cementada e o núcleo do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

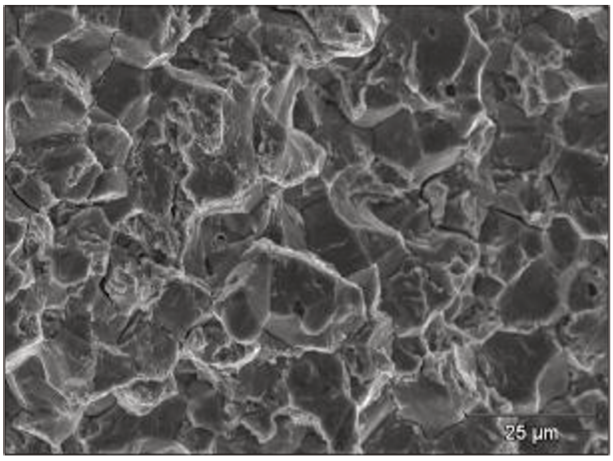


(d) Região do núcleo do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

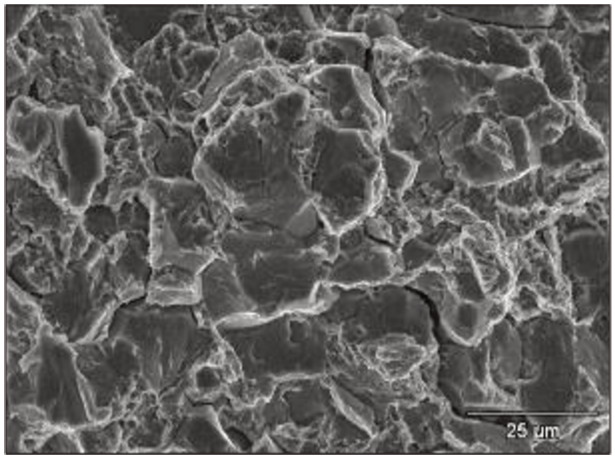
Figura A.4. Fratografia da superfície de fratura de um parafuso do Grupo 08, o qual foi decapado em 1000 ml de ácido clorídrico, com a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 60 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L.



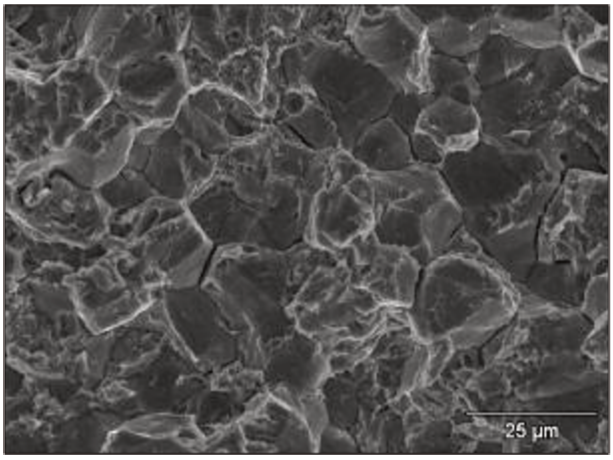
(a) Superfície de fratura do parafuso do Grupo 10.



(b) Região da camada cementada do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

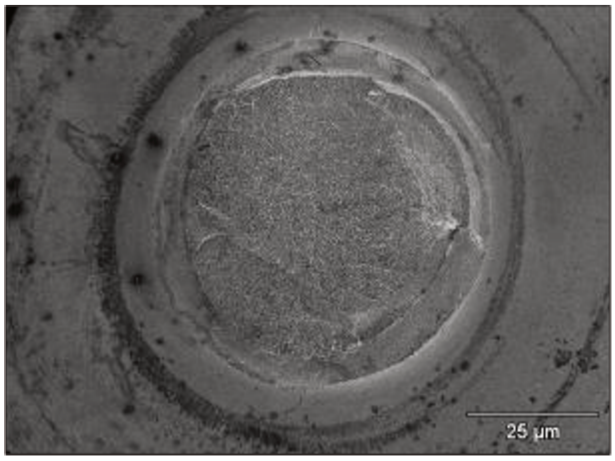


(c) Região intermediária entre a camada cementada e o núcleo do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

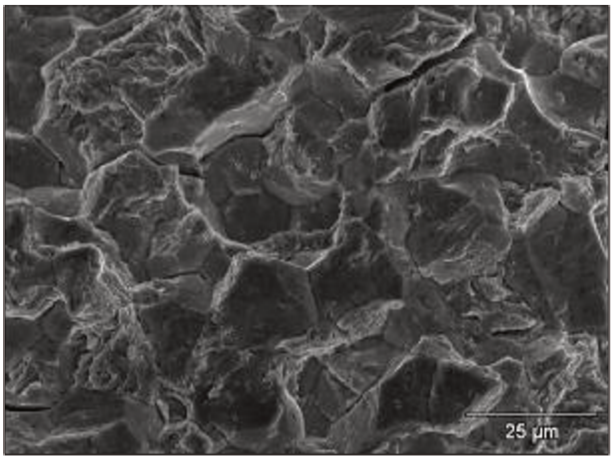


(d) Região do núcleo do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

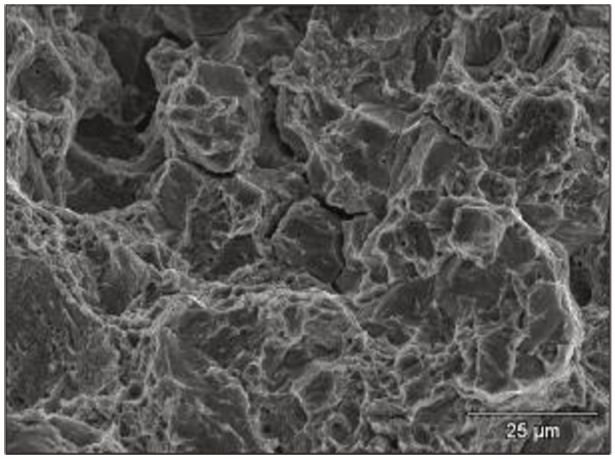
Figura A.5. Fratografia da superfície de fratura do parafuso do Grupo 10, o qual foi decapado em 700 ml de ácido clorídrico, com a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 30 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L.



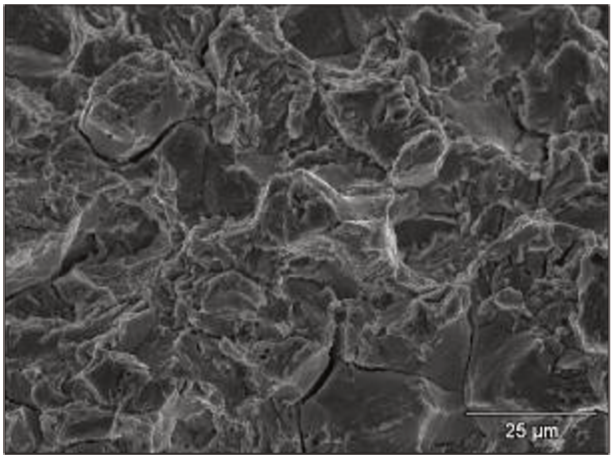
(a) Superfície de fratura de um parafuso do Grupo 12.



(b) Região da camada cementada do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

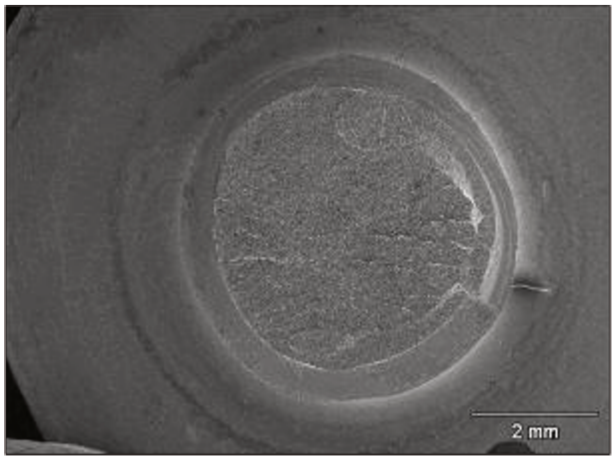


(c) Região intermediária entre a camada cementada e o núcleo do parafuso – Micromecanismos de fratura intergranular e dimples, além da presença de trincas secundárias.

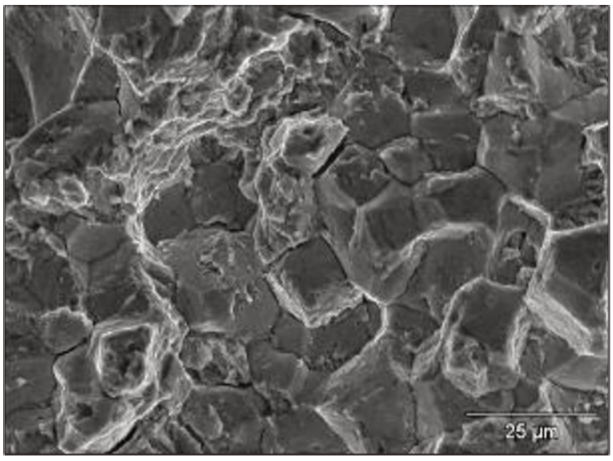


(d) Região do núcleo do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

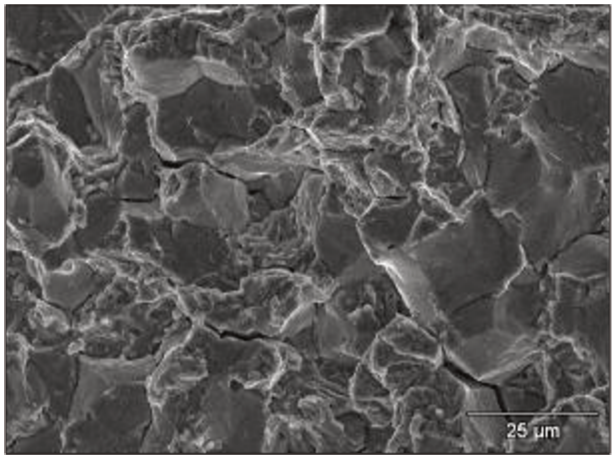
Figura A.6. Fratografias da superfície de fratura de um parafuso que sofreu ruptura do Grupo 12, o qual foi decapado em 700 ml de ácido clorídrico, com a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 60 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L.



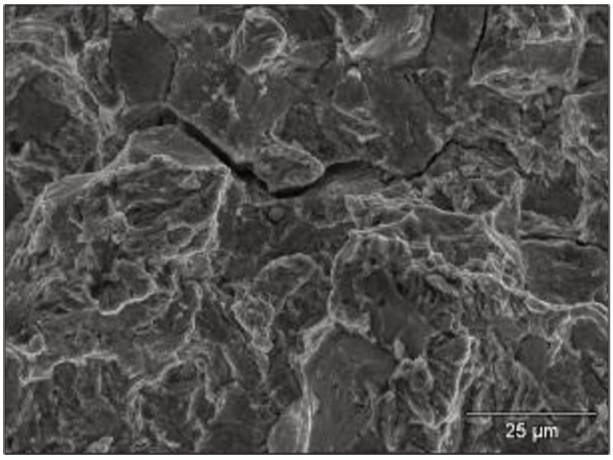
(a) Superfície de fratura de um parafuso do Grupo 13.



(b) Região da camada cementada do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

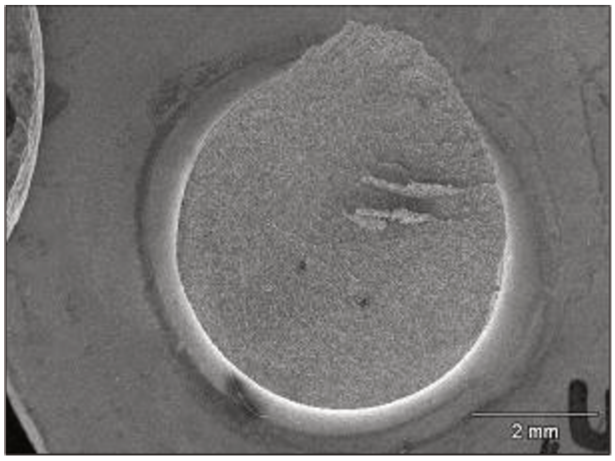


(c) Região intermediária entre a camada cementada e o núcleo do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

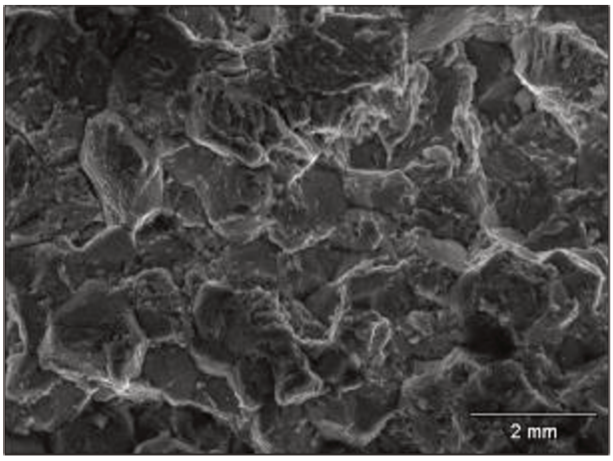


(d) Região do núcleo do parafuso – Micromecanismos de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

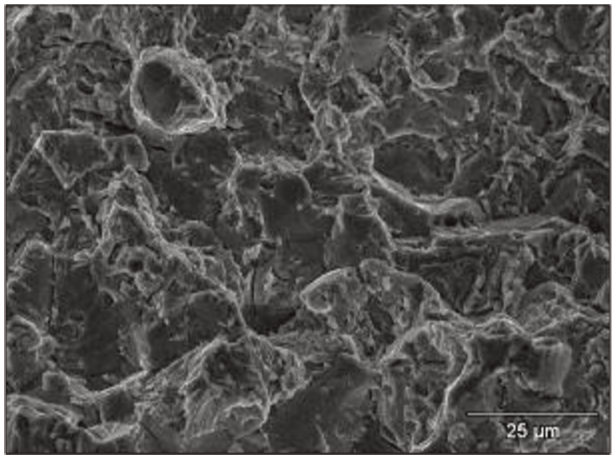
Figura A.7. Fratografias da superfície de fratura de um parafuso que sofreu ruptura do Grupo 13, o qual foi decapado em 900 ml de ácido clorídrico, sem a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 15 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L.



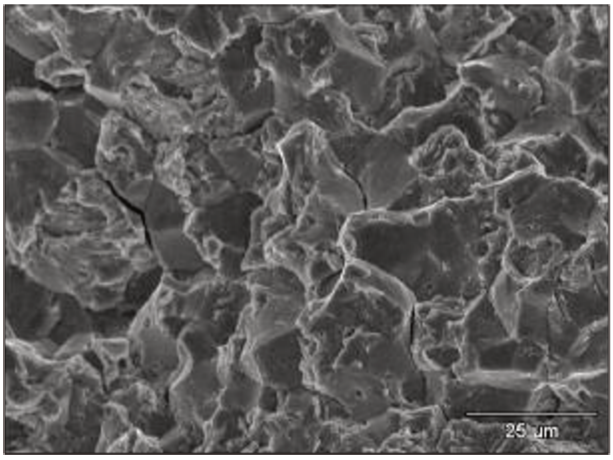
(a) Superfície de fratura de um parafuso do Grupo 14.



(b) Região da camada cementada do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular.

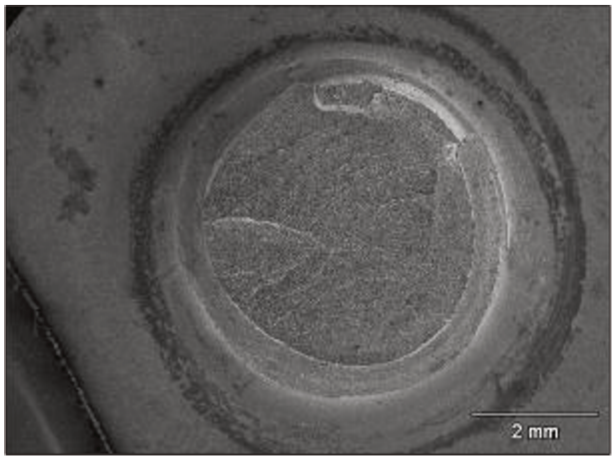


(c) Região intermediária entre a camada cementada e o núcleo do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular.

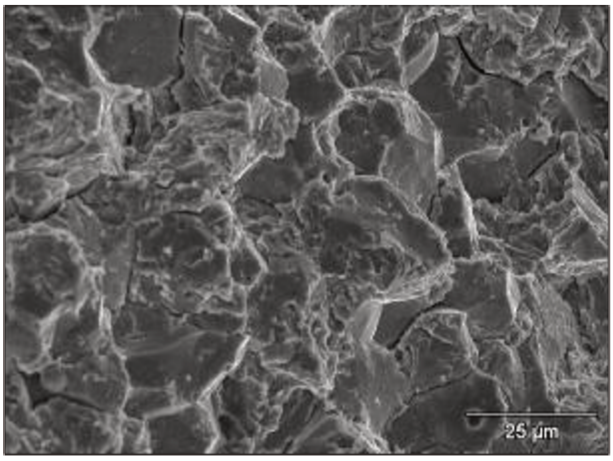


(d) Região do núcleo do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

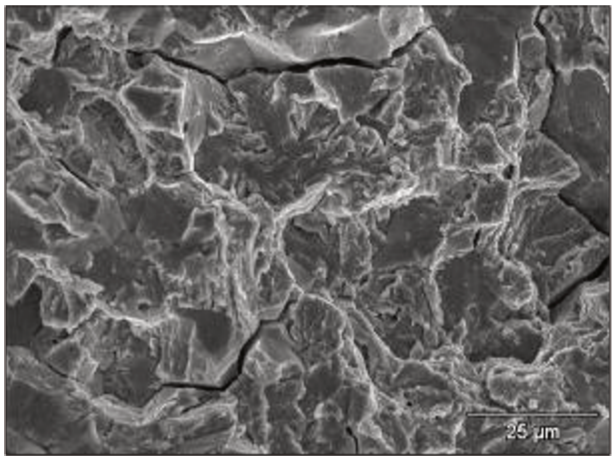
Figura A.8. Fratografias da superfície de fratura de um parafuso que sofreu ruptura do Grupo 14, o qual foi decapado em 900 ml de ácido clorídrico, sem a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 30 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L.



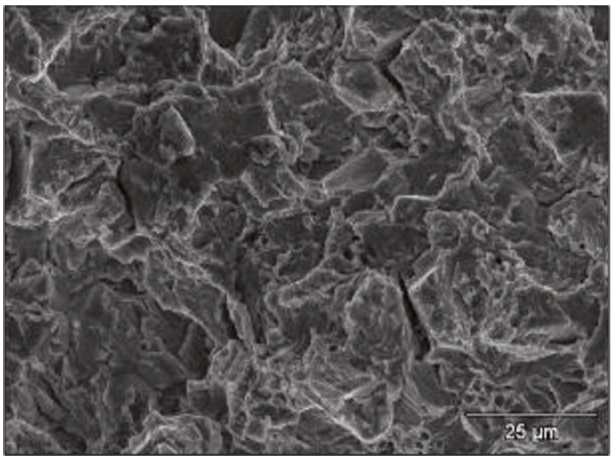
(a) Superfície de fratura de um parafuso do Grupo 15.



(b) Região da camada cementada do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

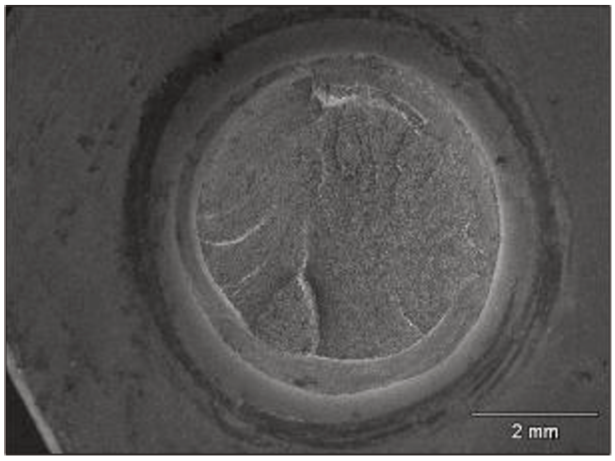


(c) Região intermediária entre a camada cementada e o núcleo do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

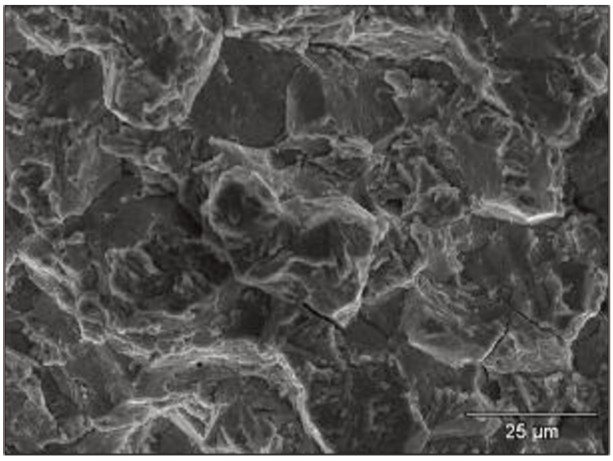


(d) Região do núcleo do parafuso – Micromecanismos de fratura intergranular e dimples, além da presença de trincas secundárias.

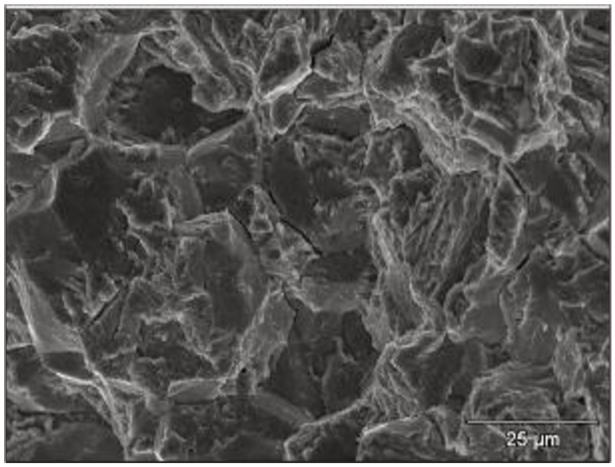
Figura A.9. Fratografias da superfície de fratura de um parafuso que sofreu ruptura do Grupo 15, o qual foi decapado em 900 ml de ácido clorídrico, sem a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 45 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L.



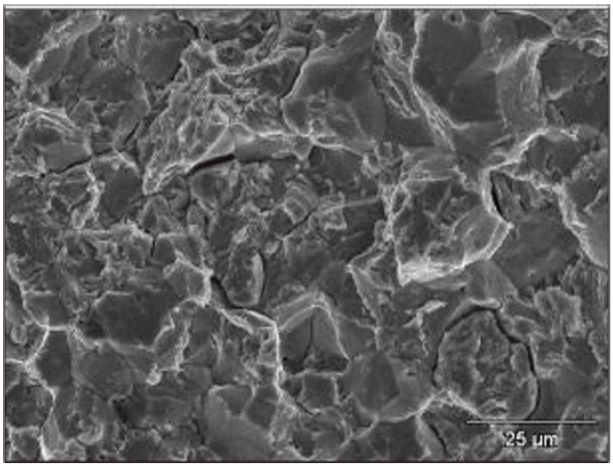
(a) Superfície de fratura de um parafuso do Grupo 16.



(b) Região da camada cementada do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

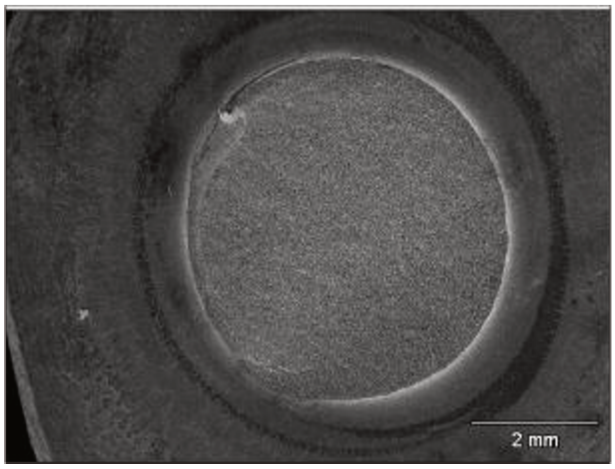


(c) Região intermediária entre a camada cementada e o núcleo do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

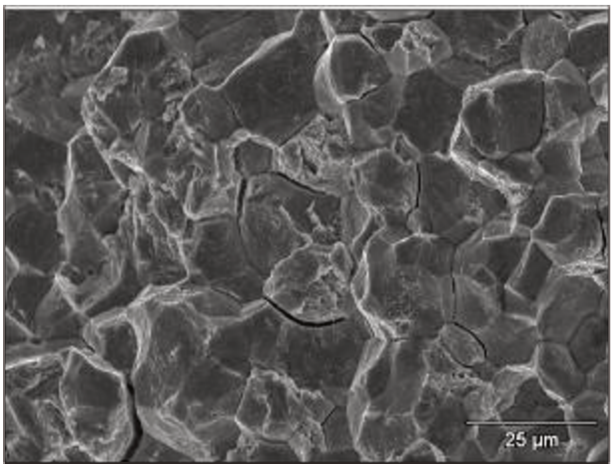


(d) Região do núcleo do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

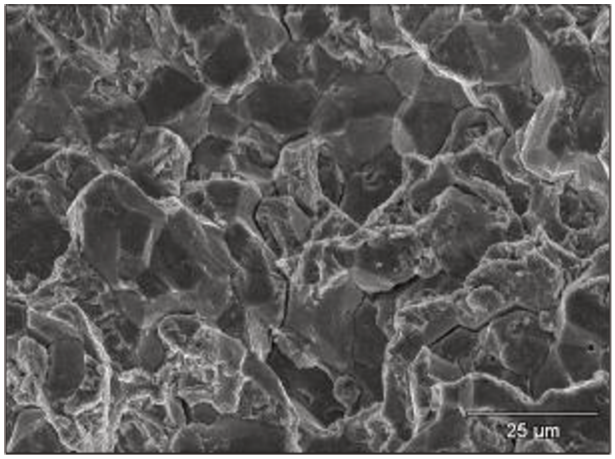
Figura A.10. Fratografias da superfície de fratura de um parafuso que sofreu ruptura do Grupo 16, o qual foi decapado em 900 ml de ácido clorídrico, sem a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 60 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L.



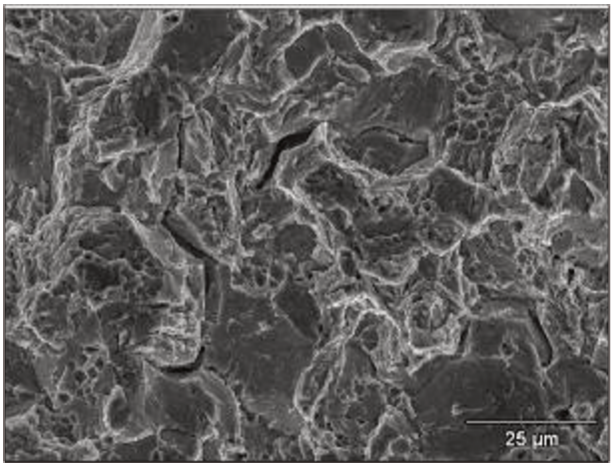
(a) Superfície de fratura do parafuso do Grupo 23.



(b) Região da camada cementada do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

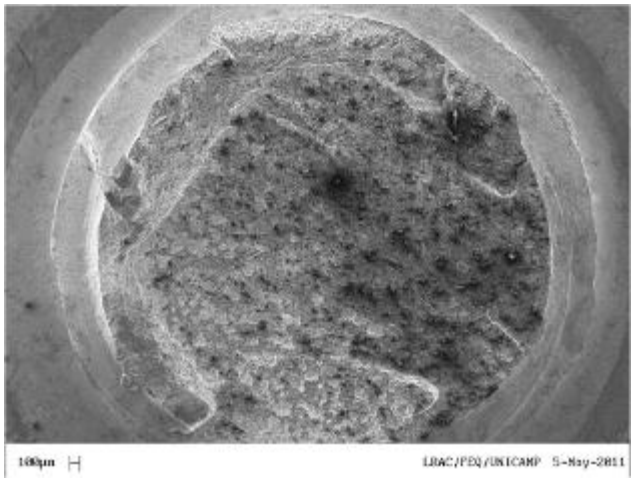


(c) Região intermediária entre a camada cementada e o núcleo do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

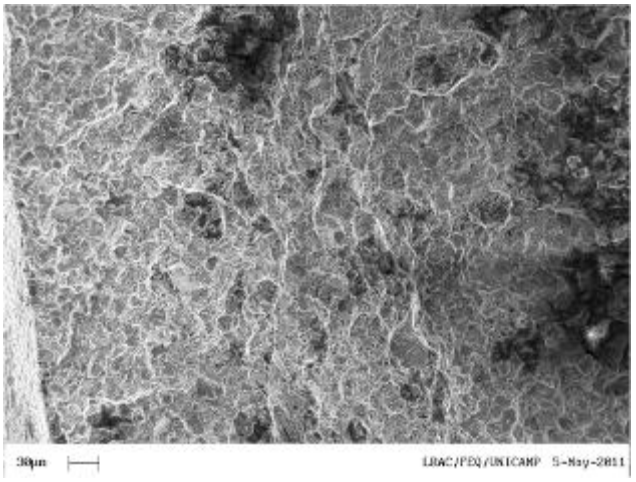


(d) Região do núcleo do parafuso – Micromecanismos de fratura intergranular e dimples, além da presença de trincas secundárias.

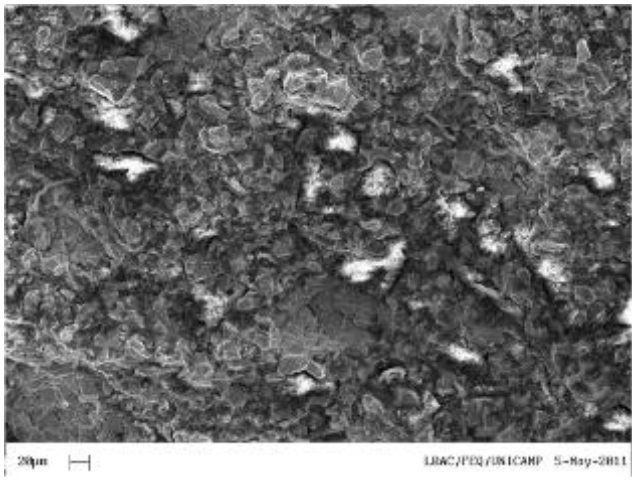
Figura A.11. Fratografias da superfície de fratura do parafuso do Grupo 23, o qual foi decapado em 1000 ml de ácido clorídrico, com a utilização de inibidor para este ácido, por um tempo total de 45 minutos, sem sofrer o processo de desidrogenação. Microscópio: Jeol JSM – 5900 L.



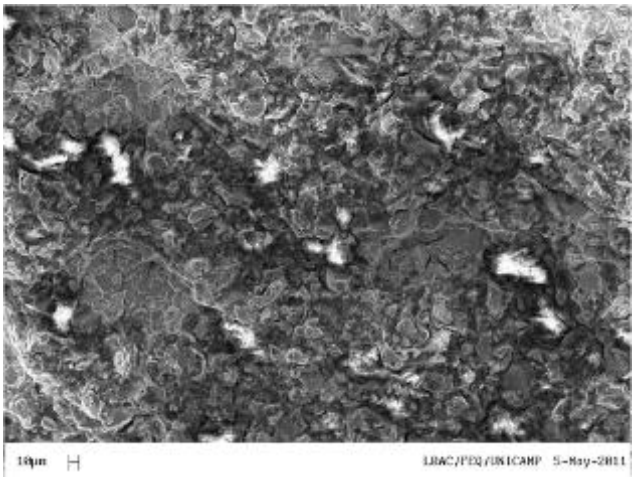
(a) Superfície de fratura de um parafuso do Grupo 33.



(b) Região da camada cementada do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular.



(c) Região intermediária entre a camada cementada e o núcleo do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.



(d) Região do núcleo do parafuso – Micromecanismo de fratura intergranular, além da presença de trincas secundárias.

Figura A.12. Fratografias da superfície de fratura de um parafuso que sofreu ruptura do Grupo 33, o qual foi decapado em 1000 ml de ácido clorídrico, sem presença de inibidor para este ácido, por um tempo de 15 minutos, sofrendo o processo de desidrogenação a uma temperatura de 100^0C e um tempo total de 1 hora. Microscópio: Leo - 440i