



GISELLE BARATA COSTA

**Influência da hidrogenação sobre a
microestrutura e magnetização de saturação
do aço AISI 4340 (AMS 6414K e AMS 6415S)**

18/2013

**CAMPINAS
2013**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

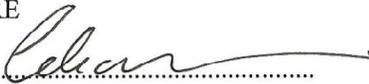
GISELLE BARATA COSTA

**Influência da hidrogenação sobre a
microestrutura e magnetização de saturação
do aço AISI 4340 (AMS 6414K e AMS 6415S)**

Orientador: Célia Marina de Alvarenga Freire

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica, na Área de Materiais e Processos de Fabricação.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA PELA ALUNA GISELLE BARATA
COSTA, E ORIENTADA PELA PROF.^a DR.^a CÉLIA MARINA
DE ALVARENGA FREIRE


.....
ASSINATURA DA ORIENTADORA

**CAMPINAS
2013**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

C823i Costa, Giselle Barata, 1980-
Influência da hidrogenação sobre a microestrutura e magnetização de saturação do aço AISI 4340 (AMS 6414K e AMS 6415S) / Giselle Barata Costa. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Célia Marina de Alvarenga Freire.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Hidrogênio. 2. Magnetização. 3. Raio X - Difração. 4. Aço de alta resistência. I. Freire, Célia Marina de Alvarenga, 1960-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Influence of hydrogenation on the microstructure and saturation magnetization of AISI 4340 (AMS 6415S and 6414K)

Palavras-chave em inglês:

Hydrogen

Magnetization

X-ray diffraction

High strength steel

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutora em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

Célia Marina de Alvarenga Freire [Orientador]

Eugênio José Zoqui

Margarita Ballester Cardona

Leonardo Taborda Sandor

Manoel Ribeiro da Silva

Data de defesa: 25-02-2013

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

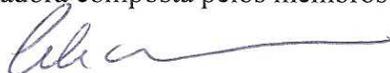
TESE DE DOUTORADO

**Influência da hidrogenação sobre a
microestrutura e magnetização de saturação
do aço AISI 4340 (AMS 6414K e AMS 6415S)**

Autora: Giselle Barata Costa

Orientadora: Célia Marina de Alvarenga Freire

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



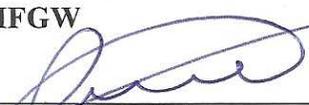
Prof. Dr.ª. Célia Marina de Alvarenga Freire, Presidente.
Unicamp/ FEM/ DEMA



Prof. Dr. Eugênio José Zoqui
Unicamp/ FEM/ DEF



Prof. Dr.ª. Margarita Ballester Cardona
Unicamp/ IFGW



Prof. Dr. Leonardo Taborda Sandor
Villares Metals



Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva
Unifei/ Instituto de Física e Química

Campinas, 25 de fevereiro de 2013

Dedico este trabalho à minha avó Raimunda Barata (in memoriam)

Agradecimento

Ao meu grande e eterno Deus que foi, e sempre será fundamental em minha vida.

Aos meus familiares, em especial ao meu pai Woldislan, minha mãe Maria da Conceição e minha irmã Cleide, que sempre me apoiaram.

À minha orientadora Célia, pela oportunidade, pelo voto de confiança, pela paciência e pelo crescimento pessoal e profissional proporcionado.

À professora Margarita pelos ensinamentos, atenção e tempo dispensados.

Ao professor Manoel Ribeiro da Silva pela ideia do uso da magnetização de saturação nesse trabalho e pela atenção.

Ao professor Sérgio Tonini Button, pela confiança depositada em mim no uso do laboratório para realização dos tratamentos térmicos.

Ao professor Rubens Caram, pelo uso do difratômetro.

Ao professor Kleber Pirota, pelo uso do VSM.

À Fanny Beron do Laboratório de baixas temperaturas, pelos ensinamentos e pela paciência.

Ao Departamento de Materiais da FEM – UNICAMP e seus funcionários Claudinete Leal, Eduardo Bernardes, João Polis e José Luiz.

Aos meus colegas da FEM – UNICAMP Ícaro, Bruno, Núbia, Sabina, Sandra, Expedito, Maria, Alice, Lígia, Everton, Washington, Crystopher, Talita, Diogo, Anderson e Túlio pela companhia e pelos momentos de descontração.

À Villares Metais, pelo fornecimento da matéria prima.

Ao Dr. Leonardo Taborda Sandor, Ismael Politori e Roberto Tiburcio pela ajuda na metalografia do material.

Aos meus amigos de Marabá, Maria, Márcia, Breno, Fernando, Raquel, Nete, Lucilene, Sidney, Emilene e Keline.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

“No inicio era apenas um sonho rabiscado pela dura realidade que insistia em dizer não será possível, mas com perseverança encontrei em Deus forças para transformar um sonho duvidoso em realidade” Kafer.

Resumo

O hidrogênio é reconhecido como sendo um elemento residual sempre prejudicial ao aço. Proveniente de reações químicas e eletroquímicas, tais como, corrosão, proteção catódica e reações de processo, é absorvido pelo aço e retido nos defeitos da rede cristalina podendo causar a fragilização do aço e a propagação de trincas e fraturas. O presente trabalho visa analisar a influência do hidrogênio na estrutura cristalina e no comportamento magnético do aço AISI 4340 obtido pelas normas AMS 6414K e 6415S, nas condições como recebido, temperado e revenido. Para tanto corpos-de-prova foram retirados da posição transversal dos lingotes, temperados a 845°C e revenidos a três diferentes temperaturas (350°C, 400°C e 500°C). Para a caracterização do material foram feitas micrografias, ensaios de dureza, difração de raios-X, voltametria cíclica e análise de difusão. As propriedades magnéticas foram obtidas utilizando-se um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) onde a magnetização de saturação foi obtida e foram analisadas amostras antes da hidrogenação e após hidrogenação. O carregamento de hidrogênio foi feito em solução de H₂SO₄ a 0,05 M em temperatura ambiente. Os resultados obtidos nos ensaios de voltametria cíclica e difusão foram correlacionados às difrações de raios-x e magnetização de saturação em função da contaminação por hidrogênio e as diferentes condições de tratamento térmico. A comparação das curvas antes e após hidrogenação para as difrações de raios-X mostraram que a hidrogenação provoca uma diminuição das curvas em todas as condições de tratamento térmico para os dois tipos de aço. As curvas de difusão mostraram que os coeficientes de difusão da amostra como recebida é menor que as tratadas com revenimento para o aço AISI 4340 AMS 6415S e maior para o aço AISI6414K. A magnetização de saturação mostrou que os aços AISI 6414K e 6415S antes da hidrogenação apresentaram magnetização de saturação maior que após hidrogenação.

Palavras-chave: hidrogênio, magnetização de saturação, difração de raio-x, aço 4340.

Abstract

Hydrogen is recognized as a residual element always harmful to steel. From chemical and electrochemical reactions, such as corrosion, cathodic protection and reaction process, the steel is absorbed and retained in the crystal lattice defects may cause embrittlement of steel and propagation of cracks and fractures. This study aims to analyze the influence of hydrogen in the crystal structure and magnetic behavior of AISI 4340 obtained by the rules AMS 6414K 6415S and the conditions as received, quenched and tempered. For this purpose the test piece bodies were removed from the transverse position of the ingots, quenched to 845 ° C and tempered at three different temperatures (350 ° C, 400 ° C and 500 ° C). For the characterization of the micrographs were taken, hardness tests, X-ray diffraction, cyclic voltammetry analysis and dissemination. The magnetic properties were obtained using a vibrating sample magnetometer (VSM), where the saturation magnetization was obtained and analyzed samples before hydrogenation and after hydrogenation. The hydrogen loading was done in a solution of 0.05M H₂SO₄ at room temperature. The results obtained in the test and cyclic voltammetry were correlated to diffusion x-ray diffraction and saturation magnetization due to hydrogen contamination and different heat treatment conditions. A comparison of the curves before and after hydrogenation for X-ray diffraction showed that the hydrogenation causes a decrease of the curves in all heat treatment conditions for both types of steel. The curves show that the diffusion coefficient of diffusion of the sample as received is lower than those treated with tempering for the steel AISI 6415S AMS 4340 steel and higher for AISI6414K. The saturation magnetization showed that AISI 6415S 6414K and exhibited before the hydrogenation higher than saturation magnetization after hydrogenation

Keywords: hydrogen, magnetization, x-ray diffraction, 4340 steel.

Lista de Ilustrações

Figura 2.1 - Curva TTT do aço AISI 1050 (SILVA, 1988, p. 107).....	10
Figura 2.2 - Curva TTT do aço AISI 4340 (SILVA, 1988, p. 107).....	11
Figura 2.3 - Diagrama de revenimento do aço AISI 4340.....	13
Figura 2.4 - Possíveis transformações envolvendo a decomposição da austenita. As setas contínuas representam transformações que envolvem difusão; a seta tracejada envolve uma transformação onde a difusão está ausente. (CALLISTER, 2007).....	15
Figura 2.5 – Difração de raios X por um cristal (PADILHA, 1996).....	19
Figura 2.6 - Esquema de funcionamento de um difratômetro de raios X (PADILHA, 1996).	20
Figura 2.7 - Pressão-Temperatura diagrama de ferro e ferro-hidrogênio (PEPPERHOFF; ACET, 2001).....	21
Figura 2.8 – Diagrama de fases Ferro-Hidrogênio.....	22
Figura 2.9 - Esquema de energia necessários para a difusão de átomos de hidrogênio por meio de um de metal (INTERRANTE, 1982).....	25
Figura 2.10 - Moléculas de H ₂ presas numa armadilha rodeada por um reticulado saturado com H ⁺ intersticial.....	26
Figura 2.11 - Diagramas esquemáticos do perfil de concentração do hidrogênio para o teste duplo-potenciostático.	31
Figura 2.12 - Esquema dos parâmetros utilizados na determinação do coeficiente de difusão. (BOES, 1976).	33
Figura 2.13 - Magnetômetro de amostra vibrante (VSM) (SAMPAIO, 2000).....	37
Figura 2.14 Arranjos de bobinas de detecção (FONER,1996).....	37
Figura 2.15 - Ilustração da curva de histerese magnética (ARAÚJO, 2009).....	38
Figura 3.1 - Organograma do procedimento metodológico.	40
Figura 3.2 - Organograma do processo de fabricação do Aço segundo a norma AMS 6415 S (aço A).....	41
Figura 3.3 - Organograma do processo de fabricação do aço segundo a norma AMS 6414 (aço B).	

Figura 3.4 - Representação das rotas dos tratamentos térmicos aplicados ao aço 4340 (CARVALHO, 2012).	44
Figura 3.5 - Lixas diamantadas.....	44
Figura 3.6 Seção transversal do tarugo para retirada das amostras para ensaio de magnetização de saturação	47
Figura 3.7 – Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)	48
Figura 3.8 – Potenciostato/ Galvanostato-273A.....	49
Figura 3.9 – Montagem da Célula eletroquímica.	49
Figura 3.10 - Gráfico demonstrativo da variação de potencial vs log I para avaliação da formação de filme.	50
Figura 4.1 - Microestrutura do aço A norma AMS 6415 a) conforme recebido, b) temperado e revenido a 350°C, c) temperado e revenido a 400°C e d) temperado e revenido a 500°C.	52
Figura 4.2 - Microestrutura do aço A norma AMS 6415 MEV a) conforme recebido , b) temperado e revenido a 350°C , c) temperado e revenido a 400°C e d) temperado e revenido a 500°C.....	53
Figura 4.3 - Difratoograma do aço A na condição conforme recebido	56
Figura 4.4 - Análise comparativa dos difratogramas de raio-x do aço A antes de após hidrogenação.....	57
Figura 4.5 – Curva voltamétrica do aço A como recebido (A1)	59
Figura 4.6 – Comparação das curvas de difusão do aço A conforme recebido (A1) e com revenimento de 350°C (A2), 400°C(A3) e 500°C (A4).	60
Figura 4.7 - Magnetização de saturação do aço A conforme recebido antes e após hidrogenação	62
Figura 4.8 – Microestrutura do aço B norma AMS 6414 a) conforme recebido, b) temperado e revenido a 350°C, c) temperado e revenido a 400°C e d) temperado e revenido a 500°C.	64
Figura 4.9 - Difratoograma do aço B conforme recebido (B1).	67
Figura 4.10 - Análise comparativa dos difratogramas de raio-x do aço B antes e após hidrogenação.....	68
Figura 4.11 – Curva voltamétrica do aço B como recebido (B1).....	69
Figura 4.12 – Comparação das curvas de difusão do aço B conforme recebido (B1) e com revenimento de 350°C (B2), 400°C(B3) e 500°C (B4). 71	

Figura 4.13 – Curvas de difusão comparativas entre os Aços A1 e B1.	72
Figura 4.14 - Magnetização de saturação dos aços A e B conforme recebido antes (A1 e B1) e após hidrogenação (A1H e B1H).	73

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Comprimento de onda, em Å, das radiações mais utilizadas em difração de raios X.	19
Tabela 3.1 – Comparação entre a norma AMS 6415 e os certificados da Villares Metais e Labteste.....	42
Tabela 3.2 - Comparação entre a norma AMS 6414 e os certificados da Villares Metais e Labteste.....	42
Tabela 4.1 - Porcentagem de austenita retida nos aços do tipo A	54
Tabela 4.2 - Resultados das propriedades mecânicas do aço A	55
Tabela 4.3 – Diferença das áreas entre os picos antes e após hidrogenação	57
Tabela 4.4 – Tabela de potenciais na corrente igual a zero para os aços A e B.	58
Tabela 4.5 - Resultados obtidos em termos de ΔE para ambos os aços	59
Tabela 4.6 – Valores de difusibilidade, permeabilidade e solubilidade das curvas da Figura 4.6.61	
Tabela 4.7 - Valores de magnetização de saturação antes e após hidrogenação do aço A.....	62
Tabela 4.8 - Porcentagem de austenita retida nos aços do tipo B	65
Tabela 4.9 - Resultados das propriedades mecânicas do aço B.....	66
Tabela 4.10 - Diferenças entre áreas dos picos antes e após hidrogenação para cada condição de tratamento térmico do Aço B.....	68
Tabela 4.11 - Variações de potenciais dos aços A e B.....	70
Tabela 4.12 – Valores de difusibilidade, permeabilidade e solubilidade das curvas da Figura 4.6.	72
Tabela 4.13 - Magnetização de saturação dos Aços B antes e após hidrogenação	74

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras Latinas

C1 - Solubilidade intersticiais de entrada	[mol H.m ⁻³]
C2 - Solubilidade intersticiais de saída	[mol H.m ⁻³]
C_H - Concentração de Hidrogênio	[molH m ⁻³]
CH⁺ - Concentração de prótons de hidrogênio	
CH₂ - Concentração de hidrogênio molecular	
D - Difusividade	[seg ⁻¹]
d - Diâmetro	[mm]
D' - Coeficiente de difusão	[m ² /s]
D_{eff} - Difusividade a baixa temperatura observada experimentalmente	[seg ⁻¹]
DH⁺ - Difusividade do reticulado	[seg ⁻¹]
D₀ - Termo pré exponencial	[seg ⁻¹]
E - Potencial	[V]
E_a - Amplitude da linha ondulada proporcional a Q	
ET - Energia de armadilha	
f - frequência	
G_m - Energia do movimento	
H - campo crescente	[Gauss]
H_C - campo coersivo	[Gauss]
I - corrente	[A]
K - Constante de equilíbrio	
L - Espessura	[mm]
M_s - magnetização de saturação	[emu/g]
P - Taxa de permeação do hidrogênio	[mol H.m ⁻¹ .s ⁻¹]
P_{H2} - Pressão parcial de hidrogênio	[psi]
Q - Energia de ativação	[KJ.mol ⁻¹]
R - Constante universal dos gases (8,314x10 ⁻³)	[KJ. Mol ⁻¹ K ⁻¹]
S - Solubilidade do hidrogênio	[mol H.m ⁻³]
t - Tempo	[s]
T - Temperatura	[K]
t_b - tempo referente à regressão linear até o eixo das abscissas	[s]
t_i - tempo de inflexão	[s]

.....
Letras Gregas

α - Fase ferrita
 γ - Fase Austenita
 ΔE - Diferença de potencial
 ΔG° - Energia livre de Gibbs
 ΔH - Variação de entalpia
 ε - Fase martensita
 θ - ângulo de varredura
 λ - Comprimento de onda

.....
Abreviações

CCC – Cúbica de Corpo Centrado
CFC – Cúbica de Faces Centradas
ECS – Eletrodo de calomelano saturado
HRC – Rockwell Hardness C
MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura
MO – Microscópio Ótico
TCC – Tetragonal de Corpo Centrado
TTT – Tempo-Temperatura-Transformação
VAR – Vacuum Arc Refining
VSM – Vibrating Sample Magnetometer

Siglas

AISI – American Iron and Steel Institute
AMS – Aerospace Material Specification
ASM – American Society for Metals
ASTM – American Society for Testing and Materials
DEMA – Departamento de Engenharia de Materiais
ISO – International Organization for Standardization
LMBT – Laboratório de Materiais de Baixas Temperaturas
SAE – Society of Automotive Engineers

.....

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.2	OBJETIVO.....	3
2	REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1	O AÇO 4340 E SUAS APLICAÇÕES.....	5
2.2	TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	7
2.2.1	Recozimento para difusão de hidrogênio	8
2.2.2	Têmpera	8
2.2.3	Revenimento	11
2.3	MICROESTRUTURA DO AÇO AISI 4340.....	13
2.3.1	Austenita.....	14
2.3.2	Ferrita.....	15
2.3.3	Martensita	16
2.3.4	Cementita.....	17
2.3.5	Perlita.....	17
2.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS -X.....	18
2.4.1	Lei de Bragg – Direção do feixe refratado	18
2.5	EFEITO DO HIDROGÊNIO EM AÇO.....	20
2.5.1	Solubilidade do hidrogênio.....	20
2.5.2	Difusão do hidrogênio	22
2.5.3	Armadilhas de Hidrogênio.....	24
2.5.4	Permeação de hidrogênio.....	28
2.5.5	Fontes de Hidrogênio.....	29
2.5.6	Técnica de determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio via eletroquímica	30
2.5.7	Efeito de hidrogênio em propriedades magnéticas do aço	33
2.6	COMPORTAMENTO MAGNÉTICO	34
2.6.1	O magnetômetro	35
2.6.2	Magnetômetro de amostra Vibrante	36
2.6.3	Curva de histerese magnética	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40

3.1	MATERIAL	40
3.1.1	Aço AISI 4340 fabricado segundo a norma AMS 6415 S.....	41
3.1.2	Aço AISI 4340 fabricado segundo a norma AMS 6414 K.....	42
3.2	TRATAMENTO TÉRMICO DOS CORPOS-DE-PROVA	43
3.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	44
3.4	ENSAIO DE DUREZA	45
3.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	45
3.5.1	Comparação da estrutura cristalina.....	45
3.5.2	Quantificação da austenita retida.....	46
3.6	MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO.....	46
3.7	ANÁLISES ELETROQUÍMICAS	48
3.7.1	Voltametria cíclica.....	48
3.7.2	Difusão do hidrogênio	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1	AÇO A	52
4.1.1	Análise microestrutural.....	52
4.1.2	Dureza e propriedades mecânicas.....	54
4.1.3	Difração de raio-x	55
4.1.4	Análises eletroquímicas	58
4.1.5	Magnetização de Saturação	61
4.2	AÇO B.....	63
4.2.1	Análise microestrutural:.....	63
4.2.2	Dureza e propriedades mecânicas.....	65
4.2.3	Difração de Raio-x.....	66
4.2.4	Análises eletroquímicas	69
4.2.5	Magnetização de Saturação	73
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
5.1	CONCLUSÕES	75
5.2	SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.....	76

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O aumento do preço da energia e a preocupação da preservação do meio ambiente fez com que a redução no peso das carrocerias de automóveis bem como de outros meios de transporte fosse objetivo constante para melhorar o rendimento dos combustíveis e reduzir a quantidade de gases emitidos para melhor preservação do meio ambiente (LEE, 2003). A demanda por estruturas cada vez mais leves e de baixo custo tem levado a se pesquisar amplamente novos materiais, e para cumprir essa demanda alguns aços, tradicionalmente utilizados em estruturas, chegaram a ser substituídos em algumas aplicações, por outros materiais que apresentavam vantagens de menor peso, porém de elevado custo.

Pesquisas de aços de alta resistência a partir da década de 80, visando atender principalmente a indústria automobilística, melhoraram as propriedades e características da industrialização e levou ao desenvolvimento de aços de baixas ligas e alta resistência. Tais aços beneficiaram a indústria aeronáutica. As ligas utilizadas neste seguimento devem possuir alta resistência mecânica além de bons níveis de tenacidade à fratura, pois os componentes precisam suportar elevadas cargas, solicitações cíclicas, ambientes agressivos. O desafio no desenvolvimento de ligas metálicas que correspondam a estes requisitos consiste no fato de geralmente haver uma relação inversa entre a resistência mecânica e a tenacidade à fratura, ou seja, quanto maior a resistência mecânica, menor a tenacidade à fratura e vice-versa. Por isto, vários estudos na área de engenharia de materiais são voltados ao desenvolvimento de ligas com alta resistência mecânica sem prejuízo à tenacidade à fratura através da alteração da composição química, tratamentos térmicos ou ainda processos de fabricação.

Uma das ligas desenvolvidas para a indústria aeronáutica é o aço AISI 4340 nas condições temperado e revenido, devido à obtenção de ótimas propriedades combinadas de resistência mecânica, resistência à fadiga e principalmente tenacidade à fratura (SILVA, 1988, p. 457, 458). Estas ótimas propriedades combinadas do aço AISI 4340 despertaram o interesse de outros

seguimentos, sendo que ele também passou a ser utilizado pela indústria naval e petroquímica, em componentes sujeitos a carregamentos dinâmicos, obtendo ótimos resultados.

Dentre as novas linhas de estudos para a utilização do aço AISI 4340 está o uso deste aço em peças de hidrogenadores sugerido por (BERTI NETO *et al.*, 2005). Além das chapas de aços baixo carbono e siliciosos, aplicados em rotores e estatores, há muito estudados, no caso dos hidrogenadores, outros materiais laminados em diferentes perfis, fundidos ou forjados têm sido pesquisados para aplicações em eixos de rotores e placas de pressão. Essas chapas são suportadas por peças de aço temperado e revenido, chamadas “placas de pressão”, que devem garantir certas propriedades magnéticas e mecânicas. Um dos caminhos para obter essa combinação de propriedades é por meio da têmpera e revenido.

Uma das aplicações de materiais com propriedades magnéticas e de alta resistência está nos rotores de ultra-alta velocidade utilizados na indústria nuclear onde são utilizados os aços maraging na condição envelhecida (TAVARES *et. al.*, 2004). Todavia, os aços maraging são materiais de alto custo. Segundo Tavares e colaboradores (2006), o aço SAE 4340 demonstrou aplicações interessantes onde boas propriedades mecânicas e magnéticas são necessárias, a um baixo custo.

Contudo um grave problema que atinge o aço AISI 4340 é a fragilização por hidrogênio, que causa uma significativa redução nos níveis de tenacidade à fratura do material, tornando-o mais frágil. A ocorrência deste fenômeno pode causar falhas inesperadas nos componentes fabricados a partir dessa liga, afetando diretamente a segurança do projeto devido a estas falhas súbitas. Isto é facilitado devido ao hidrogênio ser de diâmetro muito pequeno e de fácil mobilidade, através de difusão no estado sólido.

A capacidade de um material metálico sólido de conter o hidrogênio em solução sólida e a mobilidade do hidrogênio no interior da estrutura metálica pode ser avaliada através da determinação da cinética de permeação do hidrogênio no material.

O transporte de hidrogênio é influenciado fortemente pela presença de aprisionadores de hidrogênio, tais como contornos de grão, discordâncias, carbonetos e partículas não metálicas. Estes locais podem agir como aprisionadores de hidrogênio, devido à probabilidade finita de salto do hidrogênio para estes aprisionadores e porque o tempo de residência do hidrogênio nestes locais é mais longo do que num sítio normal de difusão. Portanto, há uma relação entre a concentração de hidrogênio e a magnetização do aço: a magnetização muda com a alteração da

concentração de hidrogênio (MISHRA, 2005), e vice-versa além de que para algumas utilizações específicas, existe uma procura de materiais de alta resistência, com boa magnetização de saturação (SÁNCHEZ, 2005). Este é um problema porque, em geral, os materiais que apresentam uma elevada resistência mecânica, também apresentam uma maior dureza magnética (TAVARES, 2006).

Além do interesse ligado à aplicação prática desse tipo de aço e processo, o trabalho também se reveste de interesse acadêmico. O estudo das propriedades magnéticas pode oferecer uma nova “sonda” do estado microestrutural, pois as relações microestrutura e propriedades magnéticas são diferentes. Em 1937, Dean e Clayton chamavam atenção para a ausência de paralelismo entre o comportamento mecânico e magnético de materiais temperados e revenidos (DEAN *et al.*, 1937). Mais recentemente, Bida e colaboradores (BIDA *et al.*, 2008) investigaram as propriedades de uma larga gama de aços, inclusive aços semelhantes ao 4340 (aço 40KhN2MA, com 0,38%C, 0,6%Mn, 0,2%Si, 1,3%Ni, 0,8%Cr e 0,17%Mn). Por exemplo, estudos de envelhecimento mostraram que a temperatura de máximo endurecimento mecânico é significativamente inferior à temperatura de máximo envelhecimento magnético, provavelmente associado às diferenças entre as interações partículas-discordâncias e partículas-paredes de domínios magnéticos. As paredes de domínio, que têm espessura de aproximadamente 200 nm, interagem principalmente com partículas dessa mesma ordem de grandeza, resultando em que máximo campo coercivo ou máximas perdas ocorram quando predominam partículas de 200 nm.

Devido a esses problemas envolvendo o aço AISI 4340 suas propriedades magnéticas, microestrutural e hidrogenação, o presente trabalho propôs-se a investigar o efeito da temperatura de revenido na hidrogenação e desta nas propriedades magnéticas e na estrutura cristalográfica do aço AISI 4340 laminado.

1.2 OBJETIVO

De modo geral este trabalho tem como objetivo avaliar a influência do hidrogênio sobre a estrutura metalúrgica e conseqüente influência na magnetização de saturação das amostras de aço

AISI 4340 (AMS 6415 e AMS 6414) nas condições de temperado e revenido às temperaturas de 350°C, 400°C e 500°C.

Os objetivos específicos são:

- Fazer análises metalográficas para todas as condições de tratamento térmico e quantificar a austenita retida;

- Verificar a Influência dos tratamentos térmicos e consequentes microestruturas no processo de hidrogenação dos aços

- Correlacionar os resultados eletroquímicos com a difração de raios-X;

- Avaliar a magnetização de saturação de amostras do aço AISI 4340 fabricado sob duas condições distintas (AMS 6415 e 6414) temperado e revenido nas temperaturas de 350°C, 400°C e 500°C sem contaminação de hidrogênio e com contaminação, de maneira a obter dados comparativos entre diferentes parâmetros de ensaio;

- Correlacionar os resultados de difração de raios-X e magnetização antes e após a hidrogenação

- Correlacionar os resultados da magnetização de saturação com a análise cristalográfica das amostras.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O AÇO 4340 E SUAS APLICAÇÕES

A necessidade crescente de ligas metálicas com resistência cada vez mais elevadas e embasadas no limite teórico de resistência à tração do ferro (força para vencer as atrações interatômicas), levou à pesquisa e ao desenvolvimento de aços chamados “ultra-resistentes”.

São considerados aços de ultra-alta resistência (ultrahigh-strength-UHS) os que possuem limite convencional de elasticidade de no mínimo de 1.380 MPa (MALAKONDAIAH *et al.*, 1997).

Esses aços foram desenvolvidos inicialmente para atender a indústria aeronáutica, que tem utilizado aços com resistência à tração na ordem de 2.060 MPa, e, mais recentemente os aços desenvolvidos para naves espaciais, mísseis e foguetes, que podem atingir resistência à tração na ordem de 2.940 MPa.

Os aços de alta resistência podem ser agrupados em três categorias em função de sua resistência à tração:

- a. aços maraging de alta liga, exemplificado pelo aço 18Ni(250);
- b. aços de alta liga endurecidos, exemplificado pelo aço AF 1410;
- c. aços de baixa liga, exemplificado pelo aço AISI 4340 (MALAKONDAIAH *et al.*, 1997).

Para utilização em temperaturas mais elevadas, como as que ocorrem em aplicações em foguetes e mísseis, é necessário que a resistência dos aços se mantenha até temperaturas da ordem de 480 a 540°C. Para isso, são adicionados molibdênio (em torno de 2%) e vanádio (em torno de 0,5%) para se obter o efeito do “endurecimento secundário”, sem que seja necessário mudar as temperaturas de austenitização e têmpera. Um aço usado com esse objetivo é o tipo H-11 (carbono - 0,35; manganês - 0,30%; silício - 1,00%; cromo - 5,00%; molibdênio - 1,50%; vanádio - 0,40%), temperado e depois revenido entre 540 e 600°C, ocorrendo precipitação de carbonetos de molibdênio e vanádio extremamente finos. Os aços ultra-resistentes podem ser de baixa liga, média liga e alta liga. Os aços baixa liga como é o caso do aço AISI 4340 deste estudo alcança limites de escoamento entre 1.765 MPa e 2.350 MPa com tenacidade satisfatória; é

utilizado para a fabricação de peças de maior porte ou que estarão sujeitas a um maior esforço mecânico de uso geral, que necessitam de alta dureza/ resistência mecânica, para a construção de máquinas e equipamentos aplicados principalmente na geração de energia, produção de autopeças, na siderurgia, produção de açúcar e álcool, na mineração e na exploração de petróleo, podendo também ser empregados em invólucro de motores de foguetes a propulsor sólido, canos de canhões, parafusos, pinos e componentes estruturais de aviões, eixos, engrenagens, etc.(da SILVA, 2006) .

O aço AISI 4340 é um aço de alta resistência, médio carbono, baixa liga, contendo níquel, cromo e molibdênio. Apresenta alta tenacidade, adquirindo alta resistência quando tratado termicamente, com alta resistência à fadiga. Usado extensivamente na condição temperado e revenido.

Facilmente usinável nas condições recozido, normalizado e revenido.

Com boa ductilidade, quando recozido, a maioria das operações de conformação são executadas nesta condição, podendo ser dobrado, repuxado ou estampado.

Pode ser soldado por fusão ou por resistência. Pré-aquecimento e pós-aquecimento devem ser efetuados quando se usam métodos tradicionais de soldagem.

Pode ser forjado no intervalo de temperatura de 900 ~1230°C.

É recozido a 843°C, seguido de resfriamento controlado em forno numa taxa de 10°C por hora até 315°C, a partir daí, pode ser resfriado ao ar (da SILVA, 2006).

Pode ser endurecido por trabalho a frio, além de tratamentos térmicos.

É considerado um aço completamente endurecível já que grandes secções podem ser endurecidas por tratamento térmico.

Embora o aço AISI 4340 seja um aço de baixa liga amplamente utilizado que combina resistência, ductilidade e tenacidade para utilização em componentes de máquinas, ele é suscetível de se tornar frágil durante o processo de têmpera em algumas faixas de temperatura (LEE; SU, 1999).

O aço AISI 4340 é utilizado em virabrequins para aviões, tratores, veículos em geral; em componentes estruturais, como trens de pouso para aeronaves, eixos para turbinas e geradores hidráulicos, rotores integrados para turbinas a vapor, pilões e hastes de martelo para forjamento em matriz fechada, luvas e árvores universais para laminadores, eixos para calandras,

engrenagens, pinhões, eixos para britadores, cilindro externo, “hub” de elevação e “manifold” (da SILVA, 2006).

2.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Esta seção tem por finalidade abordar sobre os tratamentos térmicos conhecidos e aplicados ao aço AISI 4340 deste estudo, bem como os fatores de maior relevância para sua realização e propriedades que podem ser modificadas.

Tratamento térmico, por definição deve ser considerado como o conjunto de operações de aquecimento e resfriamento a que são submetidos os aços, sob condições controladas de temperatura, tempo, atmosfera e velocidade de resfriamento, com o objetivo de conferir propriedades e características especiais. Os tratamentos térmicos modificam, em maior ou menor escala, a estrutura dos aços, resultando, numa alteração mais ou menos pronunciada de suas propriedades. Dentre os principais objetivos dos tratamentos térmicos podemos citar os seguintes:

- Remoção de tensões internas (oriundas de esfriamento desigual, trabalho mecânico ou outra causa);
- Aumento ou diminuição da dureza;
- Aumento da resistência mecânica;
- Melhora da ductilidade;
- Melhora da usinabilidade ;
- Melhora da resistência ao desgaste;
- Melhora das propriedades de corte;
- Melhora da resistência à corrosão;
- Melhora da resistência ao calor;
- Modificação das propriedades elétricas e magnéticas

São fatores que influenciam substancialmente nos tratamentos térmicos: a composição química do aço a ser tratado, o aquecimento, a atmosfera de forno, tempo de permanência à temperatura de aquecimento, meio e velocidade de resfriamento.

São tidos como principais tratamentos térmicos: o recozimento (total ou pleno, isotérmico ou cíclico, alívio de tensões, homogeneização, recristalização), têmpera, revenimento, esferoidização, solubilização, normalização e envelhecimento, sendo que estes três primeiros serão abordados neste estudo.

2.2.1 Recozimento para difusão de hidrogênio

Em nível de conhecimento e aperfeiçoamento dos processos de fabricação para diminuição dos teores de molécula de hidrogênio residual dos aços pode ser empregado o tratamento térmico de recozimento para difusão de hidrogênio. Baseado nos mesmos parâmetros e variáveis considerados para os demais tipos de recozimento esta forma de tratar termicamente os metais objetiva a retirada deste elemento através da redução das tensões internas e da melhoria dos contornos de grão. Neste processo a temperatura do forno é elevada gradualmente até atingir a faixa entre 630°C – 680°C uniformizando toda a massa do aço sendo mantida por longo tempo facilitando o acalmamento das tensões e a permeação do hidrogênio em meio aos contornos de grão do material. É essencial que seja obedecida a faixa de temperatura, pois abaixo dela as transformações podem ocorrer muito lentamente e demandar maior tempo de processo e custos. No entanto, com temperaturas mais altas ocorrerá a transformação de fase do aço acarretando efeitos indesejados como a reabsorção do hidrogênio, sendo ele incorporado ao núcleo intergranular e precipitando novamente ao resfriar.

2.2.2 Têmpera

Consiste no resfriamento rápido do aço austenitizado, de uma temperatura superior à sua temperatura crítica em um meio como óleo, água, salmoura ou mesmo ar. A velocidade de resfriamento, nessas condições, dependerá do tipo de aço, da forma e das dimensões das peças. Como na têmpera o constituinte final desejado é a martensita, o objetivo dessa operação, sob o ponto de vista de propriedades mecânicas, é o aumento da dureza. Resultam também da têmpera

redução da ductilidade (baixos valores de alongamento e estrição), da tenacidade e o aparecimento de apreciáveis tensões internas. Tais inconvenientes são atenuados ou eliminados pelo revenido.

Para que a têmpera seja bem sucedida vários fatores devem ser levados em conta. Inicialmente, a velocidade de esfriamento deve ser tal que impeça a transformação da austenita nas temperaturas mais elevadas, em qualquer parte da peça que se deseja endurecer.

Conforme explicado, o processo da têmpera proporciona a formação da martensita que, devido às tensões causadas pelas deformações na rede, é uma estrutura extremamente dura, tendo como consequência um grande aumento da resistência mecânica do metal. Porém, este aumento na resistência mecânica causa uma elevada redução na ductilidade, resultando num material extremamente frágil, inviabilizando a utilização do mesmo.

Os tratamentos térmicos dos aços, principalmente a têmpera, são dependentes da temperabilidade. De acordo com Silva (1988), ela pode ser definida como “propriedade que determina a profundidade e distribuição de dureza quando uma liga ferrosa é resfriada rapidamente”. Isto significa dizer que o conceito de temperabilidade é associado à capacidade de formar martensita a uma determinada profundidade em uma peça.

Nos aços de baixo carbono é extremamente difícil de realizar este tratamento térmico. Isto ocorre porque o início das transformações ferríticas e perlíticas nestes aços leva um tempo muito curto para começarem, de ordem de grandeza de décimos de segundo até segundos. Este tempo impede que peças de maiores espessuras resfriem rapidamente seus interiores, resultando num material com superfície martensítica com núcleo de ferrita e cementita.

Um exemplo a ser citado é o caso do aço AISI 1050 um aço-carbono comum cujo teor de carbono é de 0,5%. A Figura 2.1 mostra um exemplo do diagrama de transformação em função do tempo e da temperatura (curva TTT), mostrando que o início da transformação ferrítica pode ocorrer num tempo menor que 1 segundo e termina em poucas dezenas de segundos, praticamente impossibilitando a formação de martensita.

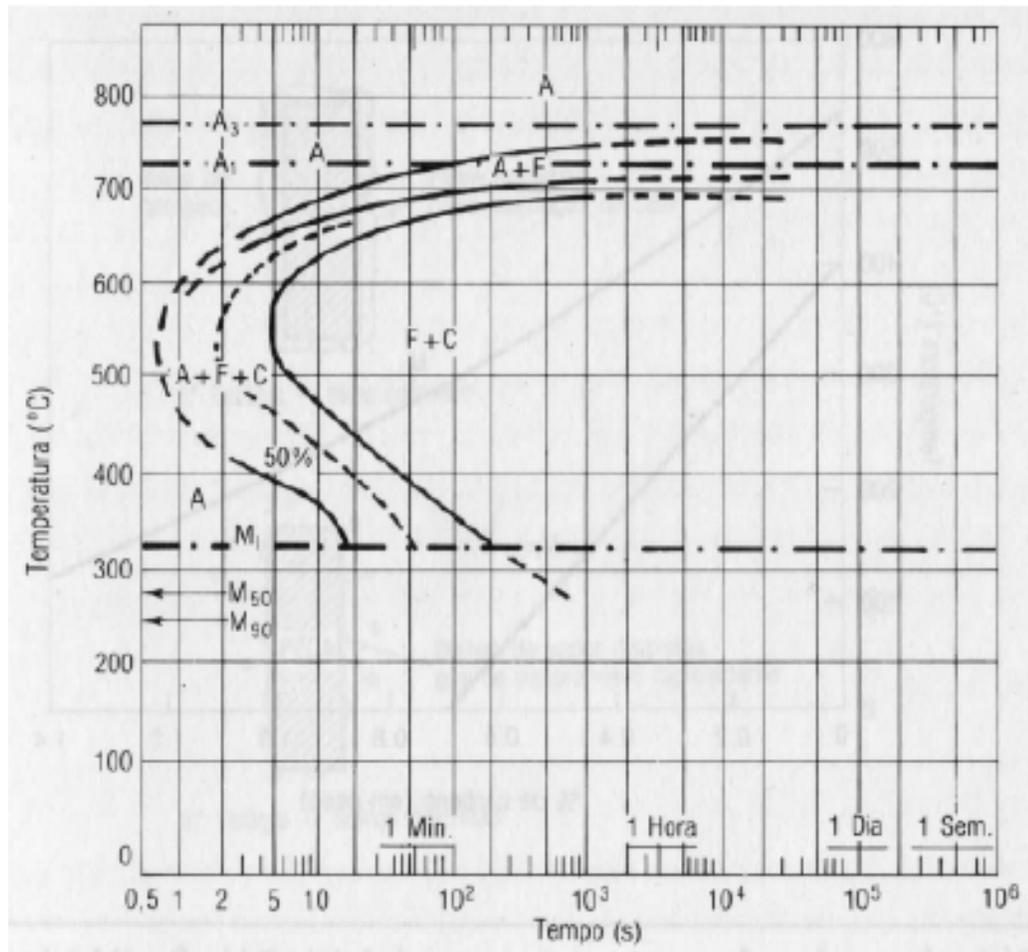


Figura 2.1 - Curva TTT do aço AISI 1050 (SILVA, 1988, p. 107).

Devido a esta dificuldade de formação de martensita a partir de aços-carbono comuns que tem levado ao desenvolvimento de ligas metálicas em que fosse possível a obtenção desta estrutura. O aço AISI 4340 é um exemplo destas ligas, pois além dos benefícios individuais produzidos pela adição dos elementos de liga, estes elementos provocam o retardo do início das transformações perlíticas e bainíticas. Isto pode ser explicado de maneira simplificada pelo fato de que a difusão lenta destes elementos inicialmente dissolvidos na austenita, para permitir a nucleação das outras fases a partir da mesma, atrasa a transformação. Este fenômeno permite a obtenção de estrutura martensítica em peças de grandes espessuras, que é o caso de componentes mecânicos utilizados nas indústrias aeronáutica, automobilística, naval, petroquímica, entre outras. A Figura 2.2 mostra a curva TTT desta liga, onde é possível observar o deslocamento do início das transformações ferríticas e bainíticas para a direita, ou seja, num maior tempo.

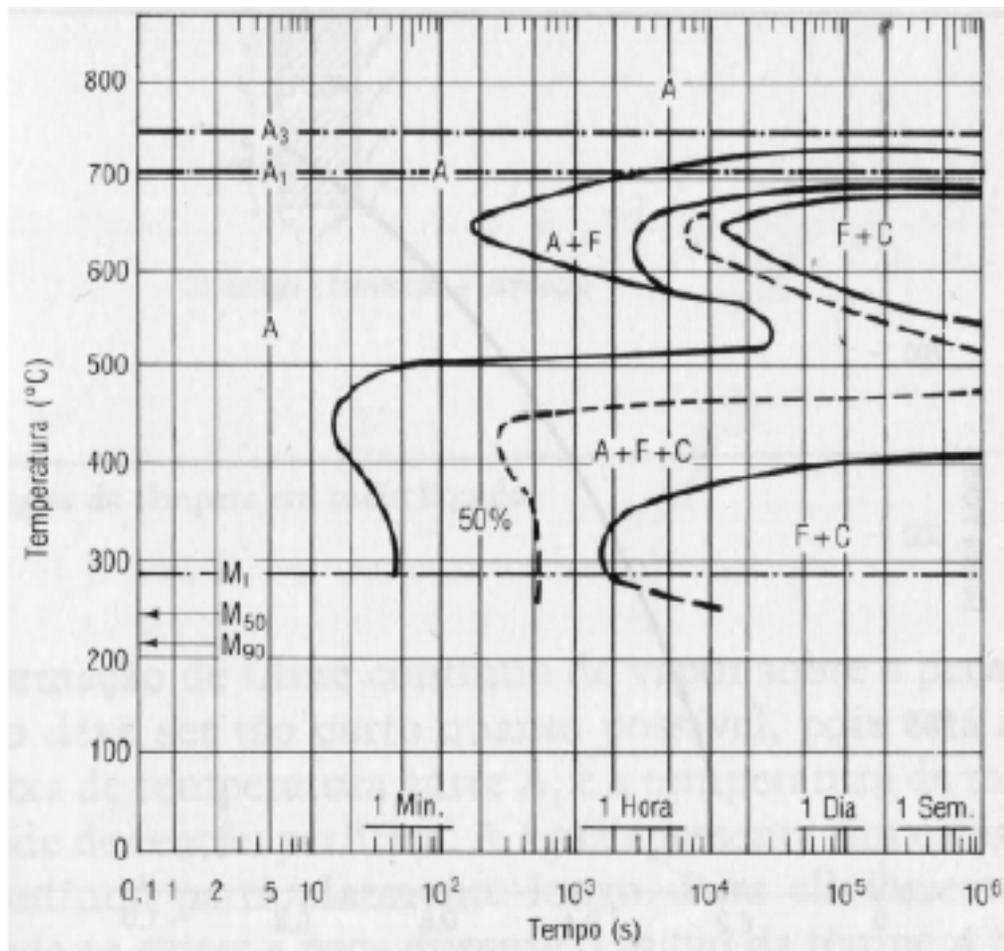


Figura 2.2 - Curva TTT do aço AISI 4340 (SILVA, 1988, p. 107).

2.2.3 Revenimento

Para se reduzir o problema da fragilidade na estrutura martensítica, utiliza-se o revenimento que é o tratamento térmico que normalmente sempre acompanha a têmpera, pois elimina a maioria dos inconvenientes produzidos por esta; além de aliviar o remover as tensões internas, corrigem as excessivas dureza e fragilidade do material, aumentando sua ductibilidade e resistência ao choque. Ele consiste em elevar a temperatura do material numa temperatura abaixo da temperatura de austenitização por um determinado tempo para que parte dos átomos de carbono se difunda para as posições de equilíbrio, reduzindo a deformação da rede. O aquecimento na martensita permite a reversão do reticulado instável ao reticulado estável cúbico

centrado, produz reajustamento interno que aliviam as tensões e, além disso, uma precipitação de partículas de carbonetos que cresce e se aglomeram de acordo com a temperatura e o tempo.

Conforme a temperatura do revenido verificam-se as seguintes transformações:

- Entre 25 e 100°C, ocorre segregação ao uma redistribuição do carbono em direção a discordância; essa pequena precipitação localizada do carbono pouco afeta a dureza. O fenômeno é predominante em aços de alto carbono.

- Entre 100 a 250°C, às vezes chamado primeiro estágio do revenido – ocorre precipitação de carboneto de ferro do tipo épsilon, de fórmula Fe_2-3C , e reticulado hexagonal; este carboneto pode estar ausente em aços de baixo carbono e de baixo teor em liga; a dureza Rockwell começa a cair, podendo chegar a 60.

- Entre 200 a 300°C, às vezes chamado de segundo estágio do revenido ocorre transformação de austenita retida em bainita; a transformação ocorre somente em aços-carbono de médio e alto teor de carbono; a dureza Rockwell continua a cair.

- Entre 400 a 600°C, ocorre uma recuperação da subestrutura de discordância; os aglomerados de Fe_3C passam a uma forma esferoidal, ficando mantida uma estrutura de ferrita fina acicular; a dureza Rockwell cai para valores de 45 a 25.

- Entre 500 a 600°C, somente nos aços contendo Ti, Cr, Mo, V, Nb ou W, há precipitação de carboneto de liga; a transformação é chamada “endurecimento secundário” ou quarto estágio do revenido.

- Finalmente, entre 600 a 700°C, ocorre recristalização de crescimento de grão; a cementita precipitada apresenta forma nitidamente esferoidal; a ferrita apresenta forma equiaxial; a estrutura é freqüentemente chamada “esferoidita” e caracteriza-se por ser por muito tenaz e de baixa dureza, variando de 5 a 20 Rockwell C.

Sendo assim quanto maior o tempo e a temperatura de revenimento, menor será a dureza final do aço (SANTOS, 2006, p. 396).

Podemos então entender que a temperatura de revenimento é escolhida de acordo com a estrutura que se deseja, a fim de atender as necessidades mecânicas do material.

Portanto, a utilização do aço AISI 4340 é interessante quando o mesmo é submetido ao tratamento da têmpera, devido à sua alta temperabilidade, que aumentará a resistência mecânica do mesmo, combinado ao tratamento do revenimento, que reduzirá sua dureza, resultando numa boa correlação entre resistência mecânica e tenacidade à fratura. A Figura 2.3 mostra o diagrama

de revenimento para o aço 4340 onde se pode notar que o intervalo ótimo para o trabalho, pois há um bom alongamento e estrição sem perdas muito grandes de dureza, resistência e escoamento.

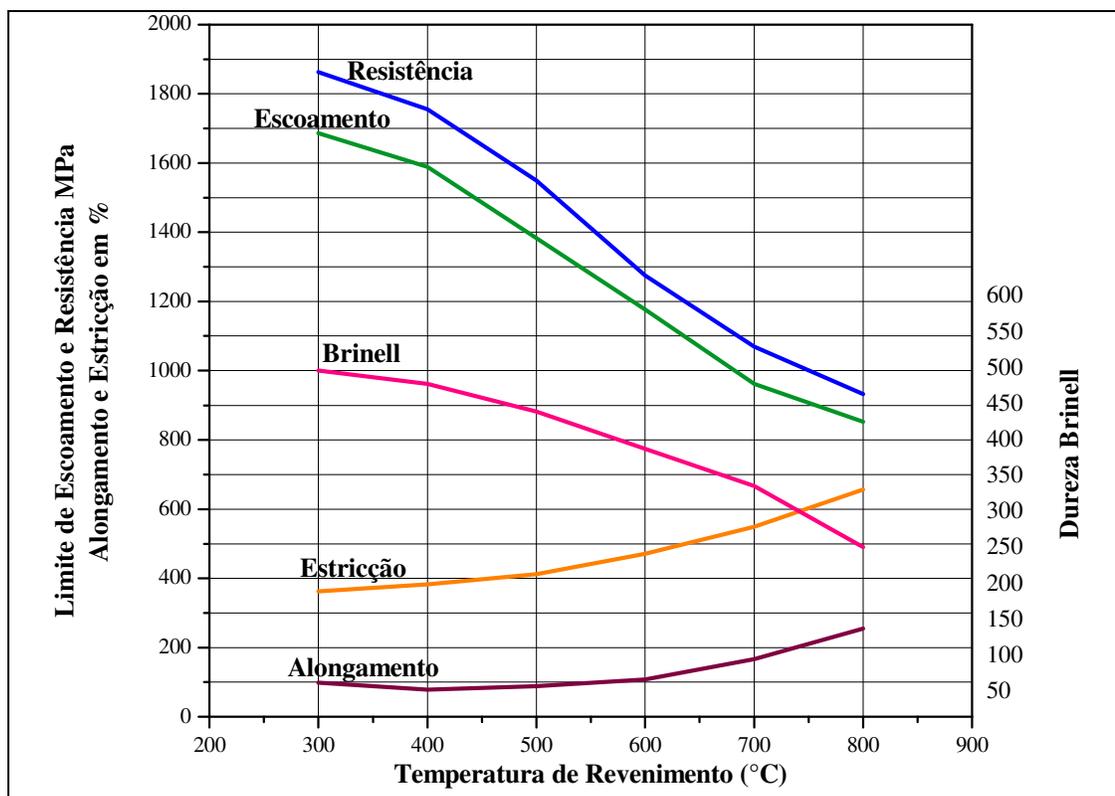


Figura 2.3 - Diagrama de revenimento do aço AISI 4340.

2.3 MICROESTRUTURA DO AÇO AISI 4340

Para se alcançar as microestruturas ótimas para as diversas aplicações, os aços baixa-liga como é o caso do aço AISI 4340, geralmente, são tratados termicamente por austenitização, tempera, e depois revenimento para melhorar as suas propriedades mecânicas. Eles são utilizados mais frequentemente na condição revenida, tendo as microestruturas da martensita. Os aços comuns ao carbono com médio teor de carbono possuem baixas endurecibilidades e podem ser termicamente tratados com sucesso somente em seções muito delgadas e com taxas de resfriamento muito rápidas. Adições de cromo, níquel e molibdênio melhoram a capacidade dessas ligas de serem termicamente tratadas dando origem a uma variedade de combinações resistência-ductilidade. Essas ligas termicamente tratadas são mais resistentes do que os aços com

baixo teor de carbono, porém com o sacrifício de ductilidade e tenacidade. As principais fases encontradas nesse aço são descritas a seguir:

2.3.1 Austenita

Também conhecida com ferro na fase γ é uma fase sólida não magnética constituída de ferro na estrutura CFC. O ferro possui a propriedade de transformar-se da estrutura CCC, característica da ferrita- α para a estrutura CFC, característica principal da austenita- γ . A transformação de CCC para CFC pode ocorrer a várias temperaturas, temperaturas as quais são determinadas pelos elementos presentes na liga metálica em questão, por exemplo, essa transformação ocorre a 912°C (1185K) para o ferro puro e a 727°C (1000K) para o aço carbono eutetóide.

A austenita é o ponto de partida para vários tratamentos térmicos nas ligas de ferro, pois partindo da austenita é possível a transformação da liga em vários microconstituintes, como por exemplo, a têmpera que consiste na transformação da austenita em martensita por meio de um rápido resfriamento da peça tratada termicamente. A fase foi denominada em homenagem a um metalurgista inglês Sir. William Chandler Roberts Austen, (1843-1902). A Austenita nos aços comuns apresenta-se estável apenas acima de 723°C , consta de uma solução sólida de carbono no ferro gama e apresenta uma estrutura de grãos poligonais irregulares, possui uma boa resistência mecânica e apreciável tenacidade. (CHIAVERINI, 1965, p.29). A Figura 2.4 mostra as possíveis transformações envolvendo a austenita.

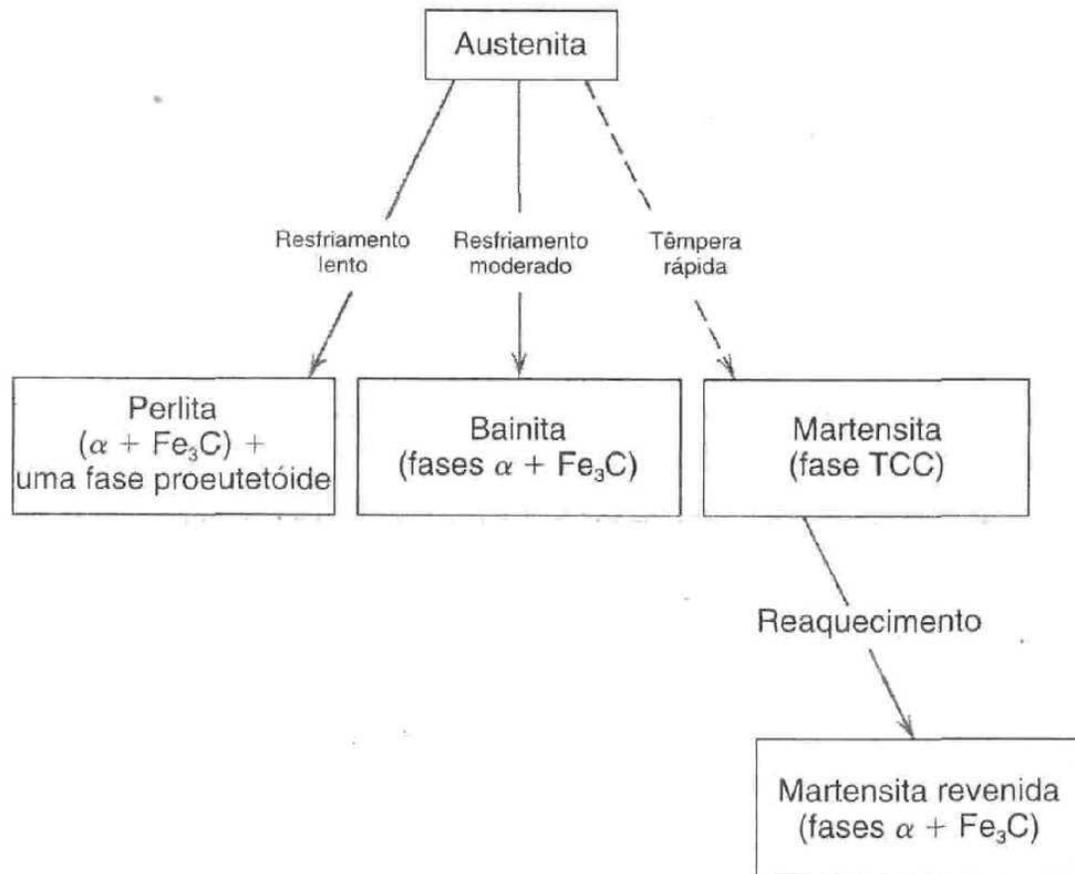


Figura 2.4 - Possíveis transformações envolvendo a decomposição da austenita. As setas contínuas representam transformações que envolvem difusão; a seta tracejada envolve uma transformação onde a difusão está ausente. (CALLISTER, 2007)

2.3.2 Ferrita

Ferrita ou ferro α , com estrutura CCC, somente pequenas concentrações de carbono são solúveis; a solubilidade máxima é de 0,022%p a 727°C (1341°F). A solubilidade limitada pode ser explicada pela forma e pelo tamanho das posições intersticiais nas estruturas CCC, que tornam difícil acomodar os átomos de carbono. Embora ele esteja presente em concentrações relativamente baixas, o carbono influencia de maneira significativa as propriedades mecânicas da ferrita.

Essa fase ferro-carbono, em particular, é relativamente macia, pode ser tornada magnética a temperaturas abaixo de 768°C (1414°F) e possui uma densidade de 7,88 g/cm³, apresenta uma

estrutura de grãos poligonais irregulares, além de possuir baixa dureza e baixa resistência à tração, entretanto possui ótimas propriedades de resiliência e elevado alongamento. (CHIAVERINI, 1965, p.31).

2.3.3 Martensita

A martensita é uma fase metaestável composta por ferro que está supersaturada com carbono e que é o produto de uma transformação sem difusão (atérmica) da austenita. É formada quando ligas ferro-carbono austenitizadas são resfriadas rapidamente (como no tratamento térmico de têmpera). É uma estrutura monofásica (TCC), tetragonal de corpo centrado. O resfriamento brusco faz com que não haja tempo para a difusão dos átomos de carbono dissolvidos na estrutura cúbica de faces centradas (CFC) da austenita. A transformação acaba ocorrendo, sem a mudança da composição química com os átomos de carbono mantido em solução. Acaba ocorrendo uma supersaturação dos átomos de carbono, e a estrutura que deveria ser cúbica de corpo centrado (CCC), torna-se uma forma distorcida da estrutura (CCC), que é a tetragonal de corpo centrado (TCC), o que gera inúmeras tensões internas e isso acarreta o aumento da resistência mecânica do aço. Devido à esta dificuldade na difusão do carbono, quanto maior seu teor na estrutura cristalina, maior será a deformação presente na rede devido à transformação e conseqüentemente maior será a resistência do aço (SILVA, 1988, p.69 – 70). A dureza da martensita depende do teor de carbono e dos elementos de liga do aço, sendo que um maior teor de carbono resultará em uma martensita de maior dureza. Os elementos de liga presentes em um determinado tipo de aço determinam sua temperabilidade, ou seja, qual a velocidade de resfriamento necessária, a partir da temperatura de austenitização, para que toda a austenita se transforme em martensita. Maiores teores de elementos de liga resultam em maior temperabilidade. A martensita, no estado pós-têmpera, praticamente nunca é utilizada, sendo necessária a aplicação de um tratamento térmico posterior à têmpera. Este tratamento térmico, denominado revenimento, tem como objetivos aliviar as tensões geradas pela formação da martensita, além de reduzir sua dureza, para os valores especificados pelo projeto. Portanto, como

resultado do tratamento térmico de têmpera, espera-se a formação de uma microestrutura totalmente martensítica, com a maior dureza que possa ser atingida pelo aço tratado. Depois, no revenimento, em função do tempo de tratamento e da temperatura, atinge-se a dureza desejada. A martensita apresenta resistência mecânica e dureza maior que da perlita e apesar de não corresponder a uma fase que não está no equilíbrio, vale destaca-la por ser importante nos estudos dos aços.

2.3.4 Cementita

Também chamada de carboneto de ferro é um composto químico de fórmula química Fe_3C e estrutura em forma de cristal ortorrômbico. Contém 6,67% de carbono e 93,33% de ferro. É um material duro e quebradiço e, apesar de ser comumente classificado como cerâmica em sua forma pura, é mais utilizado na metalurgia. Ela é muito dura, e acaba proporcionando aumento de dureza e resistência dos aços de alto carbono, assim como sua menor ductilidade. (CHIAVERINI, 1965, p.31). Devido à ferrita não ter espaço suficiente para manter o átomo de carbono, todo o carbono expulso da rede de austenita se precipita na forma de carboneto de ferro (Cementita).

2.3.5 Perlita

É composta das fases ferrita e cementita com 88% de ferrita e 12% de cementita, na forma de finas lâminas disposta alternadamente. Apresentam propriedades intermediárias entre as da ferrita e da cementita. (CHIAVERINI, 1965, p.31). O processo de formação da perlita ocorre devido à baixa solubilidade do carbono na rede cristalina do ferro, isso porque a relação entre seus raios atômicos é de 0,63, que é muito baixa para formar uma solução sólida substitucional e muito alta para uma intersticial. Por este motivo, quando é adicionado carbono no ferro, e ao se solidificar ele tende a formar uma segunda fase, um carboneto de ferro, a cementita (Fe_3C), que apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica de alta dureza. (SANTOS, 2006, p. 363 – 364).

2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X de materiais cristalinos é de grande importância na análise microestrutural de materiais cristalinos. Este método fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais (SOARES, 2005). Além dessas informações é possível encontrar trabalhos sobre o uso da difração de raios-x para a verificação da influência de hidrogênio na rede cristalina como é o caso de Touge que em 1983 estudou o efeito do hidrogênio na mudança de fases do aço 304, pois a presença de hidrogênio dissolvido em aço provoca uma expansão na rede cristalina do mesmo e isso pode ser detectado através da difração de raios-x, em 2012 Dabah estudou o efeito do hidrogênio na estrutura cristalina de aço super martensítico e constatou que a presença de hidrogênio na rede cristalina causa um deslocamento dos picos cristalográficos, além de diminuir a intensidade relativa .

2.4.1 Lei de Bragg – Direção do feixe refratado

Se um feixe de raios X com uma dada frequência incidir sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a frequência do feixe incidente (PADILHA, 1996). Estes elétrons vibrando emitirão raios X em todas as direções com mesma frequência do feixe incidente. Isto é, o átomo isolado espalha o feixe incidente de raios X em todas as direções. Entretanto, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras. A Figura 2.5 abaixo mostra um feixe monocromático de raios X, com comprimento de onda λ incidindo com um ângulo θ em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d (SOARES, 2005).

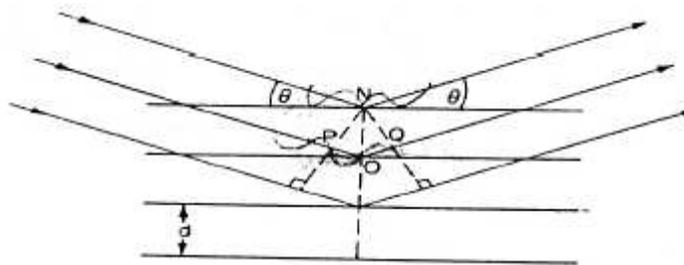


Figura 2.5 – Difração de raios X por um cristal (PADILHA, 1996)

Só ocorrerá interferência construtiva entre os feixes refletidos se a distância extra percorrida por cada feixe for múltipla inteira de λ . Por exemplo, o feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância $PO + PQ$ a mais que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos. A condição para que ocorra interferência construtiva é:

$$PO + PQ = n\lambda = 2d\text{sen}\theta' \quad (2.1)$$

onde n é igual a 1, 2, 3, 4.....Esta equação é conhecida como lei de Bragg e os ângulos θ' para os quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg. Os principais elementos usados como fonte de radiação em ensaios de difração estão listados na Tabela 2.1 (PADILHA, 1996). Verifica-se que os comprimentos de onda mais utilizados estão na faixa de 0,5 a 3 Å, ou seja, são da ordem dos espaçamentos interplanares para que possa ocorrer interferência (SOARES,2005).

Tabela 2.1 - Comprimento de onda, em Å, das radiações mais utilizadas em difração de raios X.

Elemento	$K\alpha^*$	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$	$K\beta_1$
Cr	2,291000	2,293606	2,289700	2,084870
Fe	1,937355	1,939980	1,936042	1,756610
Co	1,790260	1,792850	1,788965	1,620750
Cu	1,541838	1,544390	1,540562	1,392218
Mo	0,710730	0,713590	0,709300	0,632288

O difratômetro é mostrado de maneira esquemática na Figura 2.6. O feixe de raios X é gerado pela fonte S, passa pelo colimador A e incide na amostra C, a qual está sobre o suporte H. A amostra sofre movimento de rotação em torno do eixo O, perpendicular ao plano da figura. O feixe difratado passa pelos colimadores B e F e incide no detector G, o qual está sobre o suporte E. Os suportes E e H são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de 2 x graus do

detector é acompanhado pela rotação de x graus da amostra. Este acoplamento assegura que o ângulo de incidência e o de reflexão serão iguais à metade do ângulo de difração. A área da amostra, que deve ter uma superfície plana, é iluminada pelo feixe geralmente em um diâmetro de aproximadamente 9 mm. A espessura da amostra, que pode ser alcançada pela penetração dos raios X, é muito pequena, da ordem de 10 μm microns de profundidade evidenciando a importância de a superfície da amostra estar livre de tensões.

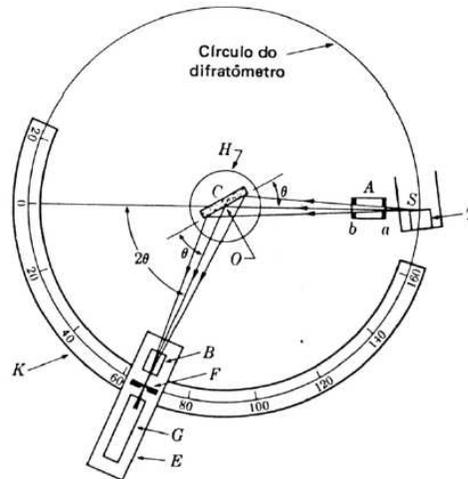


Figura 2.6 - Esquema de funcionamento de um difratômetro de raios X (PADILHA, 1996).

2.5 EFEITO DO HIDROGÊNIO EM AÇO

2.5.1 Solubilidade do hidrogênio

A concentração de um gás diatômico como o hidrogênio em metais é proporcional à raiz quadrada da sua pressão observada (lei de Sievert), como a seguir

$$C_H = k (P_{H_2})^{1/2} \quad (3.1)$$

onde: C_H é a concentração de hidrogênio, k é uma constante, e P_{H_2} a pressão parcial de hidrogênio. Na lei de Sievert, baseada na reação de equilíbrio térmico do hidrogênio atômico e molecular, k é definido como $\alpha e^{(-\Delta H/RT)}$, em que ΔH é a variação de entalpia. No entanto, Hirth (1980), baseando-se num conjunto de dados experimentais, sugere $k = 0.00185e^{(-3440/T)}$, onde T está em K.

Este efeito de pressão faz com que a solubilidade, S , do hidrogênio em ferro seja uma função dependente da pressão, no entanto, mais dois parâmetros afetam: estrutura cristalina (basicamente, cúbica de faces centradas (CFC), ou cúbica de corpo centrado (CCC)) e temperatura.

A partir do diagrama de equilíbrio de do sistema ferro-hidrogênio (Figura 2.7), é bem conhecido que a solubilidade do hidrogênio no ferro líquido é superior à solubilidade de qualquer fase sólida do ferro. Esta situação ocorre porque a fase líquida não é densa e, obviamente, não há distorção de malha a limitar a ocupação dos lugares intersticiais (PEPPERHOFF; ACET 2001). A solubilidade sólida na fase CFC γ -ferro é mais elevada do que na fase CCC α -ferro. O aumento da temperatura do sistema aumenta solubilidade de hidrogênio em ambas as fases. Isso pode ser confirmado no diagrama de fases do Fe-H mostrado na Figura 2.8.

Nas temperaturas acima de 400°C, o hidrogênio dissolvido é contido como hidrogênio atômico nos interstícios da estrutura do metal. Por outro lado, a temperaturas mais baixas, o excesso de hidrogênio é observado (é intersticialmente insolúvel), a qual é mantida em outros locais no aço comumente referido como "armadilhas". Interrante (1982) menciona que o teor de hidrogênio, a solubilidade aparente ou a solubilidade medida, pode ser maior do que o limite de solubilidade do retículo e o excesso de hidrogênio é aprisionado em vários locais que aparentemente não afetam a solubilidade em alta temperatura. Além disso, à temperatura ambiente, o hidrogênio dissolvido pode ser apenas uma pequena fração do teor total de hidrogênio.

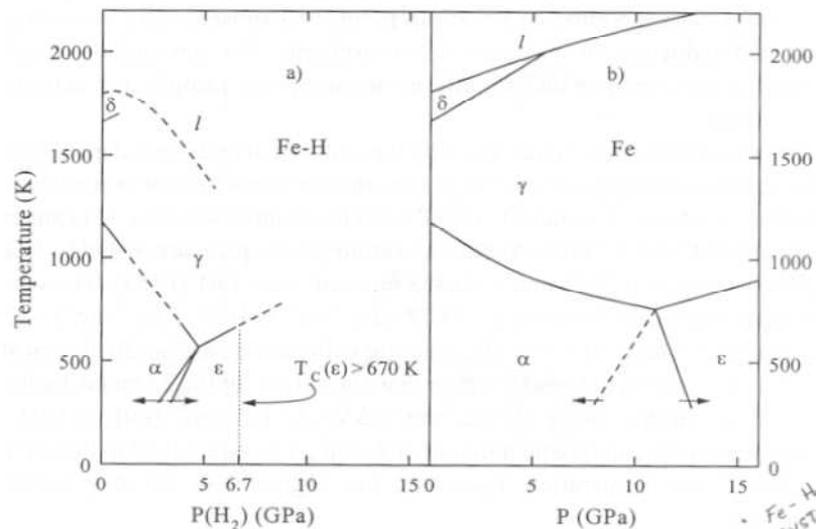


Figura 2.7 - Pressão-Temperatura diagrama de ferro e ferro-hidrogênio (PEPPERHOFF; ACET, 2001).

A solubilidade aparente do hidrogênio no aço é aumentada significativamente por fatores como a presença de inclusões não metálicas e trabalho a frio, porque eles tendem a aumentar o número de armadilhas ou o volume de vazios internos.

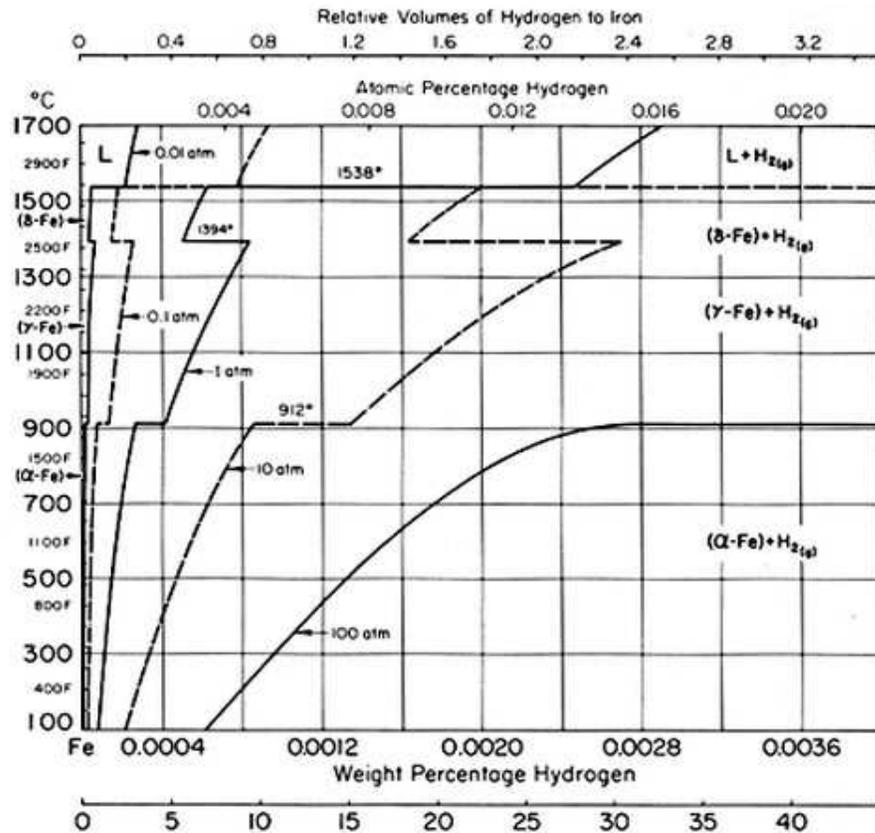


Figura 2.8 – Diagrama de fases Ferro-Hidrogênio

2.5.2 Difusão do hidrogênio

A difusão é um processo cinético, que leva à homogeneização, ou a uma mistura uniforme, dos componentes químicos em uma fase. A difusão de sólidos numa mistura ocorre a nível atômico ou molecular. Com o tempo aumentado, o grau de homogeneização por difusão também aumentará, e a escala de comprimento sobre a qual a homogeneidade química persiste dentro de uma fase gradualmente se estende a distâncias macroscópicas. O transporte de matéria sobre tais

distâncias macroscópicas é considerado um processo fora do equilíbrio. Mas a fase finalmente alcança pleno equilíbrio termodinâmico quando o transporte cessa (GLICKSMAN, 2000).

Uma vez que as moléculas de hidrogênio são relativamente grandes em comparação com a estrutura cristalina do metal apenas a menor forma atômica do hidrogênio pode se difundir de forma eficaz através do reticulado do aço. A migração de átomos de uma parte para outra do reticulado representa a causa primária da circulação de hidrogênio no interior do aço. O átomo de hidrogênio se dissocia em um próton e um elétron, $H^0 \leftrightarrow H^+ + e^-$, no metal.

Os prótons ocupam posições intersticiais e os elétrons são introduzidos na subcamada d do metal. Em relação ao tamanho dos sítios intersticiais, os prótons são muito pequenos. No entanto, a carga positiva dos prótons tem de estar separada para preservar a neutralidade elétrica.

A separação ocorre através da formação de uma nuvem eletrônica de dimensões atômicas. No entanto, a triagem não é perfeita, e as forças de repulsão ocorrem entre o próton e o vizinho carregado positivamente no núcleo de metal. Isto leva a uma expansão local e, assim, uma distorção significativa do reticulado aumentando, por consequência, o número de locais de captura de hidrogênio. Hidrogênio, portanto, dissolvido em metais implica em um próton com uma nuvem de elétrons separados (PEPPERHOFF; ACET, 2001). A força motriz para a difusão do hidrogênio é o gradiente do potencial químico. Este potencial é resultado do gradiente de concentração de hidrogênio na rede ou a partir de um gradiente do componente hidrostático de um campo de tensão elástica (INTERRANTE, 1982). O hidrogênio migra de uma região de potencial químico elevado para a região de potencial químico baixo até que o equilíbrio é alcançado. Além do gradiente de potencial químico, tanto um gradiente de um campo elétrico quanto um gradiente de temperatura pode motivar a difusão de hidrogênio no aço. Portanto, o grau de difusão é afetado pela concentração de hidrogênio e a difusividade no reticulado.

Entalhes, fissuras e inclusões são considerados estresse elástico. Esses fatores atuam como forças motrizes para a difusão do hidrogênio (MISHRA, 2005).

A difusividade, D (seg^{-1}) pode ser relacionada com a pressão de hidrogênio e temperatura (T em K, temperatura absoluta) pela equação de Arrhenius.

$$D = D_0 e^{-Q_g / RT} \quad (2.2)$$

Onde D_0 é um termo pré-exponencial (seg^{-1} ; efeito da pressão de hidrogênio), Q é a energia de ativação (kJ mol^{-1}), e R é a constante universal dos gases ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ. mol}^{-1}\text{K}^{-1}$). A solubilidade do Hidrogênio é menor na estrutura CCC α -ferro e é sensivelmente mais elevado na

estrutura CFC γ -ferro e muito maior no HC ferro- ϵ . Por conseguinte, a difusividade de hidrogênio em fases posteriores (ϵ e γ) é muito mais baixa do que na fase α . A difusividade é ainda inferior em aço inoxidável austenítico devido ao teor relativamente elevado de elementos de liga. Glicksman (2000) aponta que a difusão de hidrogênio em metais ocorre sob uma ampla variedade das interações ambientais: corrosão aquosa, eletrólise, galvanoplastia e solda. Muitos destes processos e aplicações de metais trabalhados a frio são utilizados devido à sua elevada densidade de discordâncias.

2.5.3 Armadilhas de Hidrogênio

A energia do movimento, G_m , do átomo de hidrogênio e as características das armadilhas controlam tanto a probabilidade de salto dos átomos de hidrogênio quanto à tendência do hidrogênio a ser preso. Com a microestrutura consistindo de uma distribuição uniforme das armadilhas de hidrogênio podem aumentar a resistência ao ataque de hidrogênio de uma liga (MISHRA, 2005). A relação entre a energia do movimento e as posições do átomo de hidrogênio em movimento através de uma série de posições de equilíbrio numa malha é representada pela linha ondulada mostrada na Figura 2.9, onde o E_d (proporcional à energia de ativação, Q) é a amplitude desta linha ondulada.

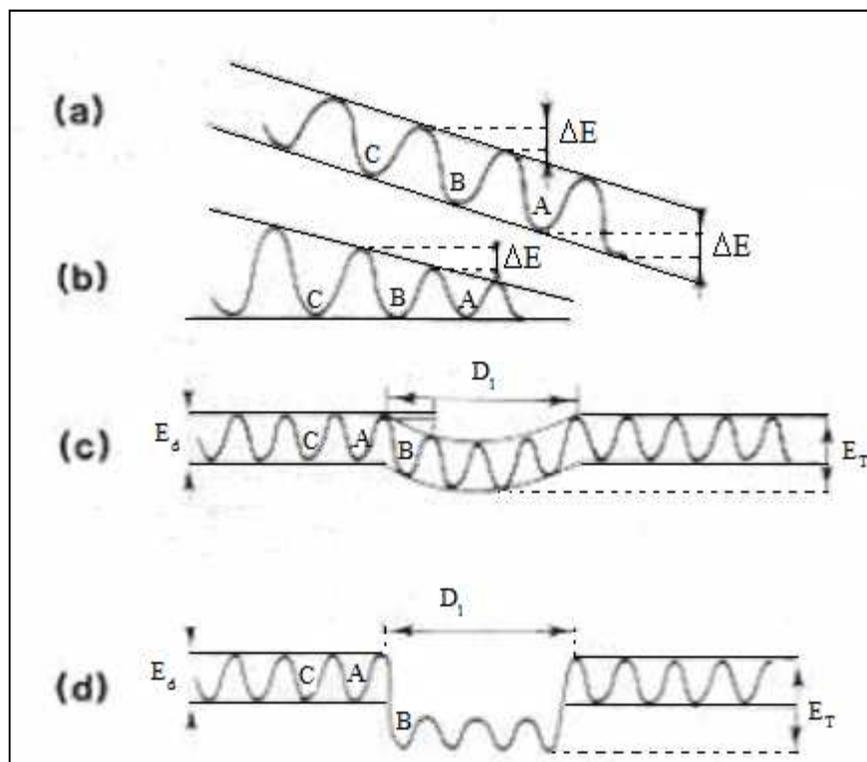


Figura 2.9 - Esquema de energia necessários para a difusão de átomos de hidrogênio por meio de um de metal (INTERRANTE, 1982).

Pressouyre (1979) afirma que, quando um átomo de hidrogênio salta de um sítio de rede normal em uma armadilha (em que o hidrogênio será acumulado internamente), a probabilidade de um eventual retorno ao antigo local diminui. Existem forças motrizes (por difusão) que empurram o átomo de hidrogênio para uma direção preferencial, tornando-se mais fácil, e, portanto, mais provável, para o átomo no ponto B para saltar (para frente) ao ponto A do que para pular (para trás) para o ponto C (ver Figura 2.9a). Por conseguinte, o átomo é preferencialmente atraído para o local A. Neste caso, a rede não é modificada. No entanto, a rede pode ser completamente modificada (ver Figura 2.9b), ou seja, a altura média do salto está mudando de local para local, e a frequência é afetada. Neste caso, o salto é facilitado pela estrutura que está sendo distendida.

A energia da armadilha, E_T , e as características da armadilha, governarão a tendência da armadilha para manter os átomos de hidrogênio. Existem dois tipos de armadilhas de radicais: (a) as armadilhas atrativas (ver Figura 2.9c), e (b) armadilhas físicas (ver Figura 2.9d). Armadilhas atrativas são regiões da estrutura onde os átomos de hidrogênio são submetidos a forças de atração (campos elétricos, campos de tensão, gradientes de temperatura, e gradiente de potencial

químico). Uma armadilha física é uma modificação da malha do retículo cristalino ideal, onde as condições energéticas o tornam mais favoráveis para o hidrogênio ficar. Conseqüentemente, é menos difícil para um átomo de hidrogênio, saltar para fora de uma armadilha atraente do que a partir de uma imposição física com o mesmo valor de energia, E_T . Uma armadilha atraente é considerada uma armadilha em que o átomo hidrogênio possa facilmente entrar ou sair. A quantidade de átomos de hidrogênio preso em qualquer local confinado depende das forças motrizes, a concentração local de hidrogênio, e as características das armadilhas (MISHRA, 2005). As armadilhas onde os átomos de hidrogênio estão presos podem conter grande concentração de hidrogênio e são chamadas de armadilhas insaturáveis (ver Figura 2.10).

Nos metais contendo uma grande concentração de hidrogênio no retículo, as pressões de H_2 podem ter valores enormes. O equilíbrio entre o hidrogênio molecular aprisionado numa armadilha insaturável e o hidrogênio da rede atômica é governada pela dissociação comum mostrada na reação $2H + (Rede) + 2e^- \rightleftharpoons H_2 (preso)$ (2.3):

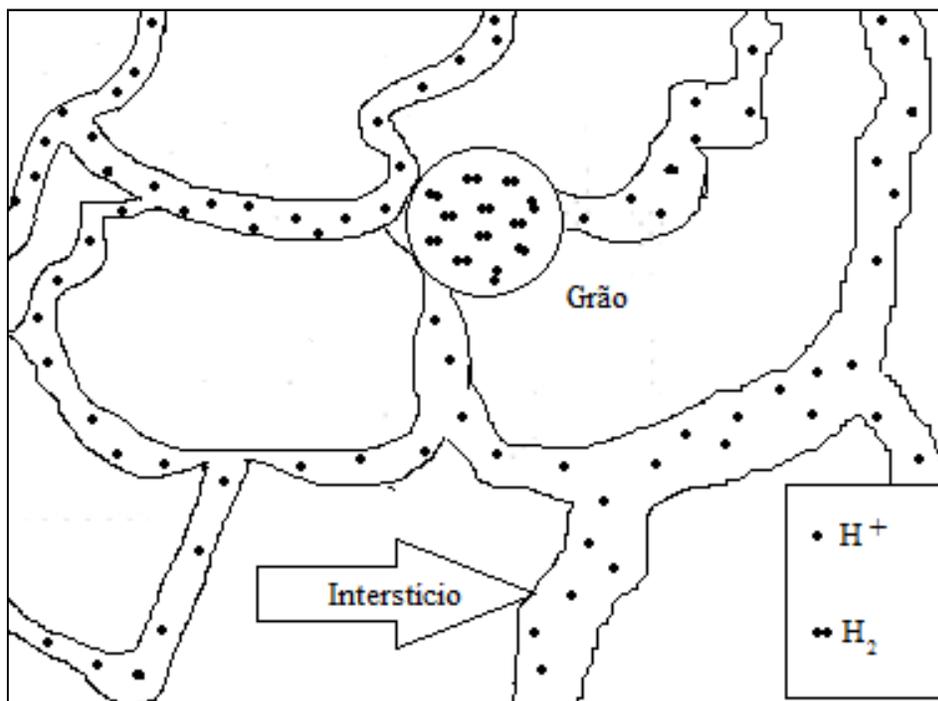


Figura 2.10 - Moléculas de H_2 presas numa armadilha rodeada por um reticulado saturado com H^+ intersticial

A camada de valência do metal cede os elétrons necessários para equilibrar a ionização na reação de captura e neutralizar os prótons intersticiais. O Ferro e as suas ligas são capazes de dissolver a concentração elevada de hidrogênio no reticulado mostrando uma elevada densidade

de estados eletrônico nas subcamadas d. Glicksman (2000) mostra que a concentração de hidrogênio molecular em armadilhas e a concentração de H^+ em sítios intersticiais, podem ser relacionadas com o princípio da ação de massa, aplicada a reação de dissociação. A lei da ação de massa,

$$K(T) = [H^+]^2 / [H_2] \quad (2.4)$$

Onde $[H_2]$ representa a concentração de hidrogênio molecular preso, C_{H_2} , $[H^+]$ é a concentração de prótons, C_{H^+} , dissolvido intersticialmente na rede, e $K(T)$ é o equilíbrio constante. Assim, a constante de equilíbrio para a reação de dissociação pode ser expresso como a proporção da concentração de hidrogênio dissolvido no retículo ao hidrogênio molecular,

$$K(t) = (C_{H^+})^2 / C_{H_2} \quad (2.5)$$

Na medida em que o hidrogênio no metal reside em duas formas distintas (H_2 molecular aprisionado e H^+ não aprisionado) a segunda lei de Fick especificamente relaciona a variação temporal da concentração total de hidrogênio (H_2 aprisionado mais os prótons não aprisionados) com a divergência do fluxo de hidrogênio móvel (H^+ somente). A relação da difusividade a baixa temperatura observada experimentalmente, D_{eff} , e a difusividade no reticulado, D_{H^+} é dada pela equação $D_{eff} = D_{H^+} C_{H^+} / 2 C_{H_2}$ (2.6)

$$D_{eff} = D_{H^+} C_{H^+} / 2 C_{H_2} \quad (2.6)$$

Johnson e Lin (1980) mostraram que há outra classe importante de locais de aprisionamento, chamadas de armadilhas saturáveis. As armadilhas mais comuns saturáveis em aços são impurezas, átomos e as interfaces internas. Argumentos físicos plausíveis sugerem que a capacidade de hidrogênio dessas armadilhas é finita. Com base nesse modelo, a concentração de hidrogênio preso é saturada com o aumento da concentração de hidrogênio no retículo. A concentração de saturação é igual a densidade de armadilhas. Neste caso, a cinética de difusão, especialmente a baixa temperatura e baixa concentração, é regulada pela concentração de átomos presos.

Em resumo, Pressouyre (1979) classifica as armadilhas de hidrogênio em aços de acordo com o tamanho:

Pontual (elemento, como Mn, Cr, Ti, Nb, etc),

Linear (discordâncias),

Planar ou bidimensional (interfaces de partículas, contornos de grãos, etc),

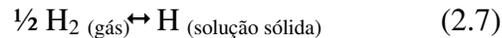
Volume (vazios, fissuras e partículas).

Jones (1996) afirma que estas armadilhas podem ser reversíveis ou irreversíveis, dependendo se o hidrogênio preso é facilmente liberado ou firmemente ligado. Além disso, as armadilhas podem ser móveis (deslocamentos) ou estacionárias (átomos de soluto, partículas, contornos de grãos).

2.5.4 Permeação de hidrogênio

A permeabilidade do hidrogênio é geralmente definida como o transporte de átomos em estado estacionário através do material que está submetido a um gradiente de pressão (MARCHI *et al.*, 2007)

Uma vez que a difusão de hidrogênio gasoso (Permeabilidade) no sólido é precedida pela reação de dissociação



a lei de ação das massa é considerada para determinar a constante de equilíbrio ($K = e^{-\Delta G^\circ / RT}$), da presente reação:

$$K (T) = [\text{H}] / [\text{H}_2]^{1/2} \quad (2.8)$$

O que equivale a lei de Sievert (GLICKSMAN, 2000):

$$K (T) = S / P_{\text{H}_2}^{1/2} \quad (2.9)$$

Em que S é a solubilidade do hidrogênio. O gradiente de concentração de hidrogênio responsável pela difusão pode ser definido em termos das diferenças de concentração (concentração de superfície de entrada - concentração de saída da superfície). A taxa de permeação, P, em que o hidrogênio passa através de uma parede ou membrana do aço de espessura fixa, L, é estabelecida pela difusividade e o gradiente de concentração:

$$P = D (C_1 - C_2) / L \quad (2.10)$$

Os valores de C1 e C2 são conhecidos como as solubilidades intersticiais na entrada e saída de superfícies, quando estes domínios estão em equilíbrio com o seu meio ambiente correspondente.

2.5.5 Fontes de Hidrogênio

As fontes de incorporação de hidrogênio durante os processos de fusão no conversor da panela e lingotamento contínuo são numerosas. Em contrapartida, desenvolver processos capazes de obter teores de hidrogênio a níveis ultrabaixos ($<1,5\text{ppm}$) no processo de desgaseificação ainda é um ponto a se desenvolver. Diversas bibliografias descrevem a respeito dos parâmetros operacionais que interferem na inserção e na permanência do hidrogênio nos estados líquido e sólido.

A absorção de hidrogênio pelo aço durante o processo de fabricação é fundamentalmente devida à umidade presente nas matérias-primas utilizadas na fabricação do aço, proveniente da reação de dissociação do vapor d'água. É comumente aceitável que, em períodos chuvosos haja um maior teor de hidrogênio no aço que em períodos secos e que haja uma correlação entre o hidrogênio e a umidade absoluta do ar.

Segundo (SILVA, 2011) dentre as principais fontes de umidade podem citar os ferro-ligas, os pós de cobertura, os pós fluxantes, as escórias sintéticas, a secagem deficiente de refratários e peças auxiliares em panelas e distribuidores que sofreram reparos e que estão sendo usado pela primeira vez, as areias na montagem de válvulas, os tubos submersos, etc. Durante a fabricação do aço líquido, o hidrogênio se faz presente, na escória e na atmosfera do forno. A absorção do hidrogênio contido na umidade do aço líquido é realizada de forma rápida em vista da alta difusividade do hidrogênio. Quando vapor d'água está em contato com o aço líquido, a molécula da água solve-se e o hidrogênio formado é dissolvido na massa do aço por determinada extensão, de acordo com a pressão parcial do vapor d'água na atmosfera sobre o aço líquido, a temperatura e sua composição química.

A cal é provavelmente a maior fonte potencial de H, devido à sua facilidade de hidratação após deixar os fornos de calcinação e à grande quantidade utilizada. O método de desoxidação é outro fator, incorporando prontamente o H ao banho. A água, livre ou quimicamente ligada aos materiais, sofre decomposição e o hidrogênio resultante pode ser incorporado ao aço líquido. Portanto, para que se evite a incorporação de hidrogênio às matérias primas para a fabricação do aço: sucata, cal, minério e ligas devem estar isentos de umidade. Deve-se ainda dedicar cuidados especiais com as ligas e desoxidantes adicionados na panela, para evitar a introdução de H_2O .

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

Átomos de hidrogênio produzidos eletroquimicamente, assim como aqueles resultantes de outras formas de contaminação, podem entrar na rede cristalina e permear pelo metal. O hidrogênio afeta negativamente a qualidade e as propriedades do aço durante a sua fabricação e a sua aplicação nas condições de serviço. A acumulação do hidrogênio em sítios da rede pode enfraquecer as ligações metálicas e nuclear uma trinca, a qual, sob condições apropriadas, se propagará e levará à fratura dos componentes metálicos contaminados. O resultado disto é a falha catastrófica e prematura de componentes no ambiente de serviço com tensões aplicadas inferiores às de projeto, ou seja, a fragilização pelo hidrogênio. A fragilização pelo hidrogênio é caracterizada pelos fatos:

- Degradação das propriedades mecânicas dos aços;
- Diminuição da ductilidade em tração, que é diretamente proporcional ao teor de hidrogênio contido no metal;
- Tendência a mudar a morfologia da fratura de dúctil para frágil;
- Redução da tenacidade à fratura;
- É mais crítica em situações de baixa taxa de deformação;
- Ocorre entre 173K e 373K, sendo maior em temperaturas próximas à ambiente;
- Necessita que o metal que contém hidrogênio esteja submetido a tensões de tração locais;
- Aços de alta resistência mecânica são particularmente susceptíveis ao fenômeno.

2.5.6 Técnica de determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio via eletroquímica

A técnica de determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio via eletroquímica, desenvolvido por Devanathan e Starchurski no ano de 1962, aprimorado por Boes em 1976, foi chamada de método potencioestático do período de inércia de um estado não estacionário (*non-steady-state potentiostatic time-lag method*). Essa técnica é comum a várias técnicas eletroquímicas, como a determinação da difusão, permeação e solubilidade de hidrogênio no material (ASTM G – 96), (ASTM G 148-97), (DEVANATHAN, 1963).

Tal técnica utiliza uma célula eletroquímica dupla (célula do tipo Devanathan), onde uma amostra de espessura “1” é interposta entre dois compartimentos, permitindo a passagem somente de íons dos eletrólitos de um compartimento ao outro da célula, ou seja, atuando como uma membrana. A célula apresenta duas metades que representam uma célula eletrolítica de três eletrodos e é provida com um eletrodo de referência, um contra eletrodo usualmente de platina, e tendo a amostra como o eletrodo de trabalho (PROENÇA, 1998), (ARRANTES, 1992), (BOES,1976).

Em um lado da amostra o hidrogênio é oxidado, enquanto no outro é reduzido. Na superfície onde está ocorrendo o processo corrosivo, é estabelecido um equilíbrio entre o hidrogênio atômico adsorvido na superfície e o hidrogênio atômico absorvido por ela. Esta técnica exige que no início do teste (tempo $t=0$) toda a espessura “ x ” da amostra (“ x ” varia de “0” no lado de entrada do hidrogênio até “ L ”, que é a espessura do material, no lado de saída do hidrogênio) esteja isenta de hidrogênio. As condições iniciais e de contorno da 2a Lei de Fick dão origem a um perfil de concentração do hidrogênio, $c(x, t)$, com a espessura “ x ” da amostra que evolui em função do tempo até atingir um perfil linear no estado estacionário, conforme está mostrado na Figura 2.11.

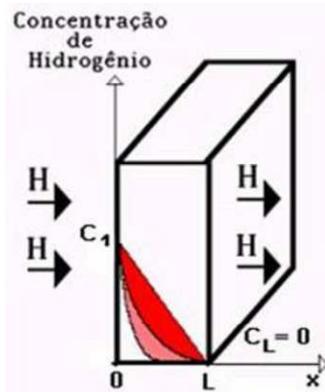


Figura 2.11 - Diagramas esquemáticos do perfil de concentração do hidrogênio para o teste duplo-potencioestático.

Tal equilíbrio é a concentração de hidrogênio atômico à superfície amostral e é representada por um patamar em uma curva da variação da corrente anódica com o tempo (Figura 2.12).

A segunda lei de Fick descreve a uniformização da concentração do hidrogênio em um metal em função do tempo. Essa lei é apresentada pela equação 2.11

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.11)$$

Onde $\frac{\partial C(x,t)}{\partial t}$ é o gradiente de concentração em função do tempo, $\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$ é o gradiente de concentração em função da espessura da amostra e D é o coeficiente de difusão do hidrogênio na amostra.

A solução da 2ª Lei de Fick é dada por:

$$C_{(x,t)} = C_1 - C_1 \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{-C_1}{n} \text{sen} \frac{n\pi x}{L} \exp \left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{L^2} \right) \quad (2.12)$$

De acordo com este método, um fluxo de hidrogênio constante, iniciado em $t = 0$, é estabelecido na face de entrada da amostra por uma corrente catódica constante, enquanto que no lado de detecção (face de saída), é registrada a variação da corrente anódica com o tempo, mantendo-se nula a concentração de hidrogênio nessa face.

Um esquema mostrando os parâmetros utilizados na determinação do coeficiente de difusão de hidrogênio a tempos sucessivos, e a variação típica da corrente anódica, configurando uma curva em formato de “s”, é mostrado na Figura 2.12, onde t_i é o tempo no ponto de inflexão na curva:

$$t_i = \frac{3 \ln 3}{2} \frac{s^2}{\pi^2 D} \quad (2.13)$$

t_b é o tempo de irrupção (break-through time):

$$t_b = 0,76 \frac{s^2}{\pi^2 D} \quad (2.14)$$

e t_L é o tempo de inércia:

$$t_L = \frac{1}{2} \frac{s^2}{D} \quad (2.15)$$

De onde o coeficiente de difusão pode ser obtido.

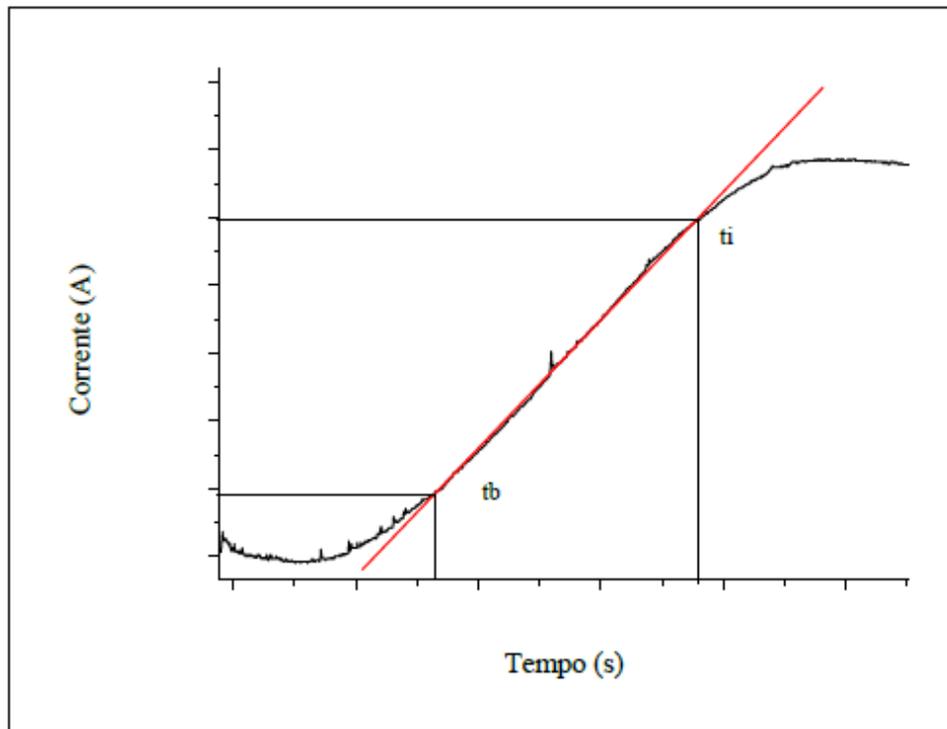


Figura 2.12 - Esquema dos parâmetros utilizados na determinação do coeficiente de difusão. (BOES, 1976).

2.5.7 Efeito de hidrogênio em propriedades magnéticas do aço

O comportamento de hidrogênio em materiais ferromagnéticos foi estudado por Sánchez, (2005) utilizando um método muito sensível chamado efeito colateral magnético. Quando um campo magnético próximo de um material ferromagnético carregado com hidrogênio é alterado abruptamente, uma redistribuição de átomos de hidrogênio ocorre (MISHRA *et al.*, 2005). Aqueles átomos difundem a energia para locais mais favoráveis no interior das paredes de domínio magnéticas. O tempo para esta característica está relacionado com o coeficiente de difusão do hidrogênio.

Uma liga intersticial é uma liga formada quando alguns dos interstícios ou furos na estrutura densa da matriz metálica (espaços tetraédricos ou octaédricos entre os átomos) são ocupados por pequenas quantidades de átomos de elementos não-metálicos, tais como o hidrogênio, carbono, nitrogênio (N), e de boro (B) (MISHRA *et al.*, 2005). Quando os átomos

intersticiais estão localizados em posições tetraédricas que são rodeadas por quatro átomos, e quando eles são colocados em posições octaédricas por seis átomos.

O número de átomos intersticiais, que são, na verdade, alojados na estrutura é muito menor do que os locais intersticiais disponíveis. A introdução de um átomo de semi-metal para uma posição intersticial conduz a distorções na malha, uma vez que o átomo requer mais local do que é oferecido pelo vazio intersticial. Um fenômeno químico de ligação também ocorre entre o metal e os átomos de semi-metal. É causada pela distribuição dos elétrons dos átomos de semi-metal da subcamada 3d do metal matriz. Em geral, a concentração de hidrogênio em ligas de metais de transição depende muito das propriedades magnéticas do metal, devido ao número de elétrons exteriores por átomo constituinte (SÁNCHEZ *et al.*, 2005). Pelo diagrama FeH x T a 1atm o Fe α tem baixa solubilidade para o hidrogênio devido ao espaço intersticial e é ferromagnético, por outro lado o ferro γ tem uma maior solubilidade que o ferro α e é paramagnético.

Os elétrons nos átomos de hidrogênio são intersticiais contribuindo para a subcamada-d do ferro e suas ligas. O aumento da concentração de elétrons de valência e da expansão provoca alteração no reticulado e nas propriedades magnéticas. Estas alterações parecem ser quase equivalentes à mudança que poderia ocorrer se a concentração de elétrons do metal fosse alterada por uma liga substitucional. As ligas com concentrações mais elevadas de elétrons são ferromagnéticos fortes, enquanto que aqueles com menores concentrações de elétrons são ligas com propriedades magnéticas dependentes fortemente dos volumes (PEPPERHOFF; ACET, 2001). Cada liga tem sua própria capacidade de ter a sua solubilidade de hidrogênio alterado por um campo magnético (SÁNCHEZ *et al.*, 2005).

A doação do elétron de hidrogênio para a subcamada-d influencia as condições de subcamadas. Assim hidrogênio influencia fortemente as propriedades físicas de metais, como a dependência de concentração das propriedades magnéticas do sistema metal-hidrogênio (PEPPERHOFF; ACET, 2001).

2.6 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO

Alguns materiais, tal como o ferro, o cobalto e o níquel são marcadamente magnéticos. A importância histórica e comercial do ferro como um material magnético deu origem ao termo *ferromagnetismo*. Este termo é utilizado para descrever a ordem de “spins” e se aplica para materiais os quais alguns íons apresentam momentos anti-paralelos entre si. O ferromagnetismo é resultado da estrutura eletrônica dos átomos. Cada nível de energia de um átomo isolado pode ser ocupado por, no máximo, dois elétrons. Isto também é válido para os átomos de uma estrutura cristalina. Esses dois elétrons têm “spins” opostos e, como cada elétron é equivalente a uma carga se movendo, cada elétron atua como um magneto extremamente pequeno, com os correspondentes pólos norte e sul (ARAÚJO, 2009).

De uma maneira geral, em um elemento, o número de elétrons que tem um certo “spin” é igual ao número de elétrons que tem “spin” oposto e o efeito global é uma estrutura magneticamente neutra. Entretanto, em um elemento com subníveis internos não totalmente preenchidos, o número de elétrons com “spin” num sentido é diferente do número de elétrons com “spin” contrário. Desta forma, esses elementos têm um momento magnético global não-nulo. No cobalto, por exemplo, esses momentos magnéticos são suficientemente fortes e os átomos estão adequadamente próximos uns aos outros, de forma a haver um alinhamento magnético espontâneo dos átomos adjacentes. Num cristal ferromagnético existe certa energia que faz com que a magnetização seja dirigida ao longo de certos eixos cristalográficos denominados eixos de fácil magnetização. Em muitos cristais ferromagnéticos, a magnetização de saturação para temperatura ambiente não corresponde ao alinhamento paralelo dos momentos magnéticos, sendo necessário um resfriamento a 0 K para que o material apresente comportamento magnético.

2.6.1 O magnetômetro

Um magnetômetro é formado por um conjunto de equipamentos usados para medir o momento magnético de uma amostra para um determinado valor de campo aplicado.

Os componentes básicos de um magnetômetro são:

- Fonte de corrente,
- Eletroímã,

- Sensor de campo magnético,
- Sistema para movimentação da amostra (vibrador),

O funcionamento básico de um magnetômetro pode ser descrito da seguinte forma: a fonte fornece corrente elétrica para as bobinas do eletroímã que geram um campo magnético na região onde se encontra a amostra. A amostra é magnetizada e por sua vez produz um campo induzido que é lido pelo sensor. Através deste campo induzido e de um modelo teórico, obtemos o momento magnético da amostra para cada valor de campo aplicado.

Os magnetômetros existentes exploram vários conceitos físicos, a maioria baseada na conexão entre os fenômenos elétricos e magnéticos. Em geral, um magnetômetro é baseado em algum tipo de sensor, que converte o campo magnético em um sinal elétrico.

A seguir temos a descrição do magnetômetro VSM (Vibrating Sample Magnetometer) que foi utilizado neste trabalho.

2.6.2 Magnetômetro de amostra Vibrante

Criado por S. Foner o VSM (do inglês, Vibrating Sample Magnetometer) é com certeza o magnetômetro mais usado nos laboratórios de pesquisa, caracteriza-se pelo seu bom desempenho e simplicidade de funcionamento e possui uma sensibilidade de 10^{-8} Am^2 (ARAÚJO, 2009).

Na Figura 2.13 mostramos um diagrama de um magnetômetro VSM. Fazendo uma amostra vibrar à frequência f , uma tensão alternada de mesma frequência é induzida nas bobinas de detecção, que no diagrama estão representadas pelo nome de bobinas captadoras.

A amostra é fixa na extremidade de uma haste rígida e o campo pode ser aplicado tanto na direção transversal como na longitudinal à direção de vibração. A outra extremidade da haste é fixada à membrana de um alto-falante que fornece a frequência de vibração da amostra. Usando um amplificador lock-in, que tem a função de amplificar o sinal além de selecionar somente sinais com certa frequência e fase, se proporciona um grande aumento de sensibilidade.

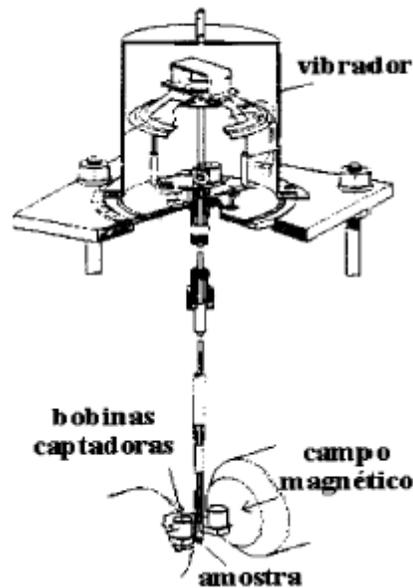


Figura 2.13 - Magnetômetro de amostra vibrante (VSM) (SAMPAIO, 2000)

O VSM detecta um campo AC produzido pelas bobinas de detecção, que atuam com o sensor de leitura VSM. Existem vários arranjos de bobinas de detecção Figura 2.14, este arranjo deve ser de tal maneira que se possa maximizar o sinal induzido.

Através do princípio de reciprocidade, podemos calcular o fluxo de um dipolo na área delimitada pelo sensor usando a lei de Biot-Savart sem a necessidade de se calcular o fluxo no sensor.

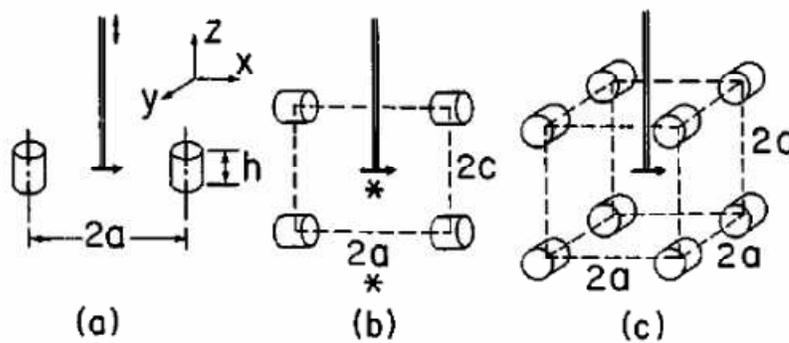


Figura 2.14 Arranjos de bobinas de detecção (FONER,1996)

2.6.3 Curva de histerese magnética

Uma curva típica experimental é a da magnetização em função do campo magnético aplicado apresentado na Figura 2.15, que mostra a história passada da magnetização de uma amostra de um material ferromagnético, iniciamos com a amostra desmagnetizada. Aplicando um campo crescente H , a magnetização cresce. As magnetizações dos domínios vão se alinhando, até todos estarem alinhados chegando à magnetização de saturação, M_s . Nesse ponto, a amostra está saturada. Essa primeira curva normalmente recebe a denominação de curva de primeira magnetização (Figura 2.15). Quando diminuimos a intensidade do campo H observamos que quando a curva toca o eixo das ordenadas a magnetização do material não é nula. O que se explica pelo fato de um grande número de domínios estarem ainda alinhados. Diz-se que nesse ponto a amostra possui uma magnetização remanente. Se invertermos o sinal do campo externo, os domínios se reorientam até que a amostra fique desmagnetizada no ponto H_c ; onde a magnetização é zero. Esta propriedade onde a magnetização é zero e o campo coersivo H_c é o campo necessário para que a magnetização atinja o valor zero depois de magnetizada. Continuando a aumentar negativamente o campo aplicado, observamos que o material fica com a magnetização na direção oposta devido a mudança de sentido do campo externo, só que agora como podemos verificar na Figura 2.15 a magnetização de saturação esta no sentido oposto.

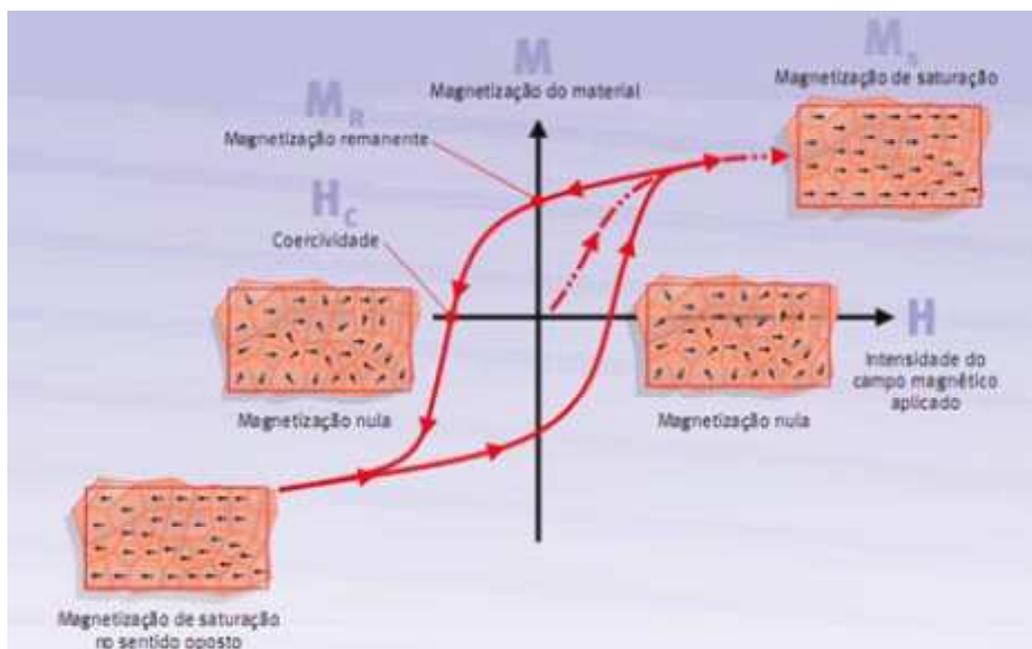


Figura 2.15 - Ilustração da curva de histerese magnética (ARAÚJO, 2009)

Depois de saturado no sentido inverso ao inicial, aumentando o campo aplicado aumentamos a magnetização até atingir o valor de saturação positiva, obtendo então a curva total

apresentada na Figura 2.15, denominada curva de magnetização que apresenta histerese. O fenômeno de histerese é muito comum em alguns materiais e conseqüentemente, permite a magnetização permanente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse trabalho foram utilizadas amostras do aço AISI 4340 obtidos segundo as normas AMS 6414K e 6415S. Amostras dos aços em diferentes condições de têmpera e revenimento foram submetidas à análise metalográfica. Corpos-de-prova de magnetização de saturação foram confeccionados e tratados termicamente para posterior carregamento de hidrogênio seguido de ensaio em magnetômetro de amostra vibrante (VSM). Detalhes de todas as etapas do trabalho constam na sequência, precedido por um organograma detalhando o procedimento metodológico Figura 3.1.

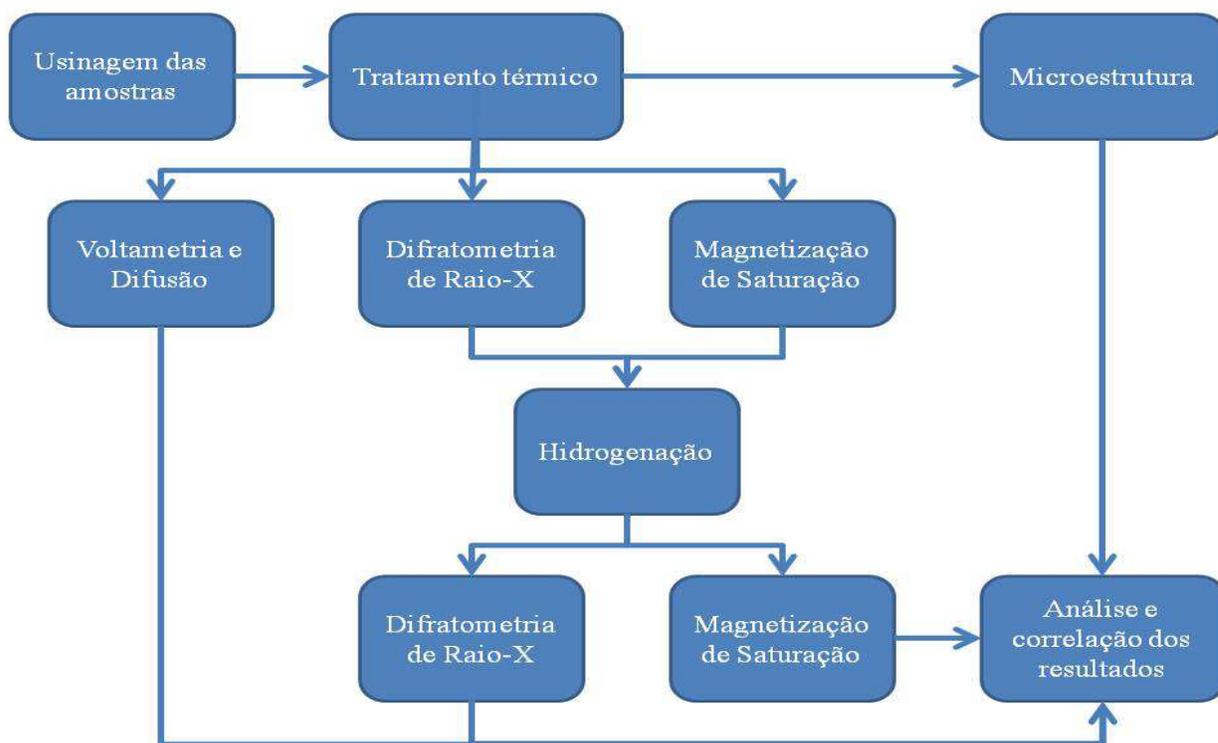


Figura 3.1 - Organograma do procedimento metodológico.

3.1 MATERIAL

O material utilizado neste trabalho foi o aço AISI 4340 produzido pela Villares Metais de maneira a atender as normas AMS 6414K e AMS 6415S, que se diferenciam basicamente pela

norma AMS 6414 possuir uma etapa em que o material é submetido ao processo VAR. (Vacum Arc Remelting).

3.1.1 Aço AISI 4340 fabricado segundo a norma AMS 6415 S

Para facilitar, aqui chamaremos esse aço de aço A e para a confecção destas amostras foram realizados os seguintes processos indicados no organograma da Figura 3.2:

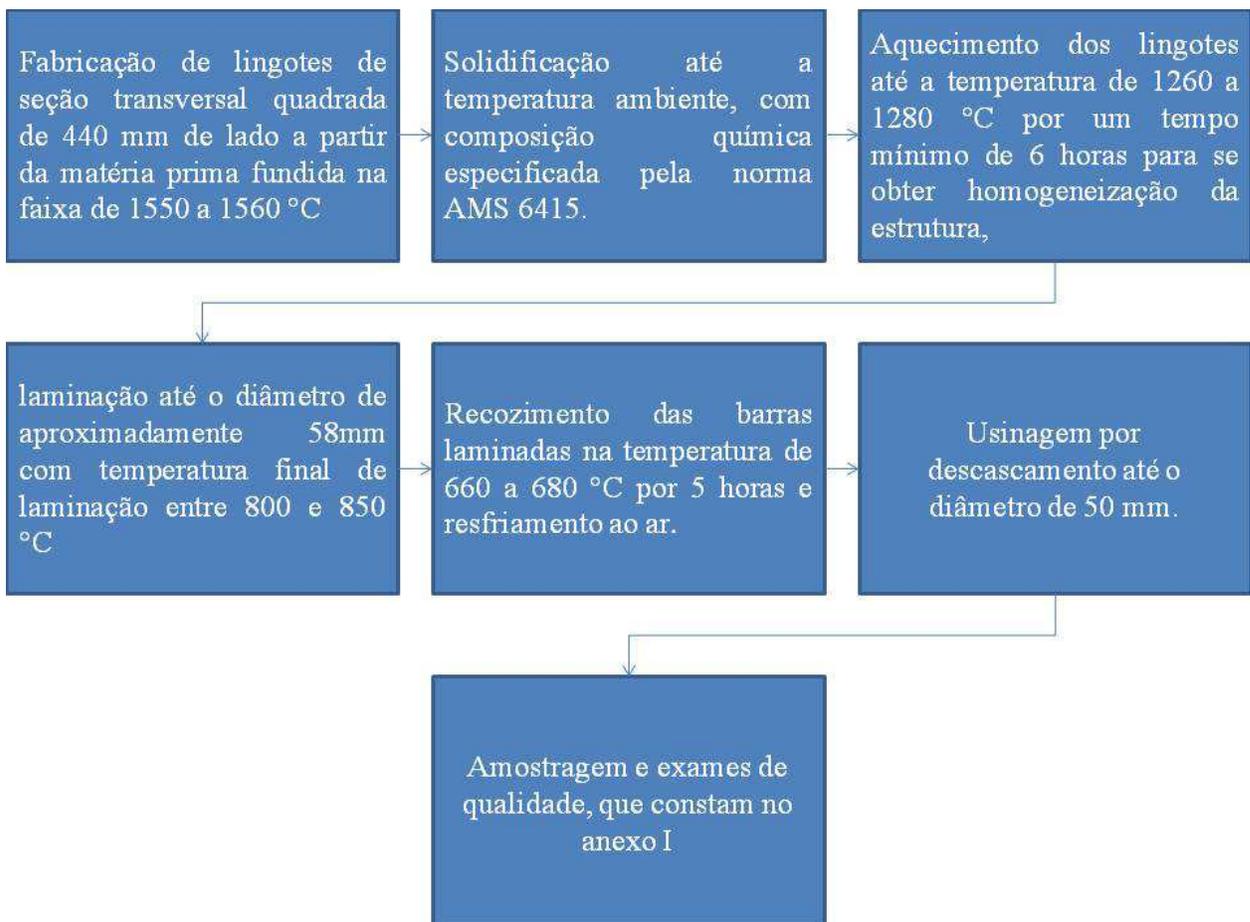


Figura 3.2 - Organograma do processo de fabricação do Aço segundo a norma AMS 6415 S (aço A).

A composição química especificada pela norma AMS 6415S, é comprovada pelo certificado de qualidade emitido pela Villares Metais (Anexo A) e análise química realizada pela empresa Labteste (Anexo C), cujos resultados são resumidos na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Comparação entre a norma AMS 6415 e os certificados da Villares Metais e Labteste.

Elemento	Norma AMS 6415		Certificado Villares	Certificado Labteste
	mínimo (% em peso)	máximo (% em peso)	(% em peso)	(% em peso)
Carbono	0,38	0,43	0,39	0,38
Manganês	0,65	0,85	0,76	0,73
Silício	0,15	0,35	0,29	0,27
Fósforo	-	0,025	0,006	0,006
Enxofre	-	0,025	0,001	0,003
Cromo	0,70	0,90	0,75	0,74
Níquel	1,65	2,00	1,65	1,60
Molibdênio	0,20	0,30	0,23	0,23
Cobre	-	0,35	0,02	0,024

3.1.2 Aço AISI 4340 fabricado segundo a norma AMS 6414 K

A composição química especificada pela norma AMS 6414 K é comprovada pelo certificado de qualidade emitido pela Villares Metais (Anexo B) e análise química realizada pela empresa Labteste (Anexo D), cujos resultados são resumidos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Comparação entre a norma AMS 6414 e os certificados da Villares Metais e Labteste.

Elemento	Norma AMS 6414		Certificado Villares	Certificado Labteste
	mínimo (% em peso)	máximo (% em peso)	(% em peso)	(% em peso)
Carbono	0,38	0,43	0,42	0,41
Manganês	0,65	0,90	0,78	0,75
Silício	0,15	0,35	0,31	0,30
Fósforo	-	0,010	<0,005	0,005
Enxofre	-	0,010	<0,0010	0,004
Cromo	0,70	0,90	0,87	0,90
Níquel	1,65	2,00	1,81	1,82
Molibdênio	0,20	0,30	0,27	0,30
Cobre	-	0,35	0,02	0,017

Seguindo a mesma lógica do aço anterior chamaremos aqui esse aço de aço B e para a confecção destas amostras os processos realizados diferem do anterior em alguns aspectos que são detalhados na sequência da Figura 3.3:

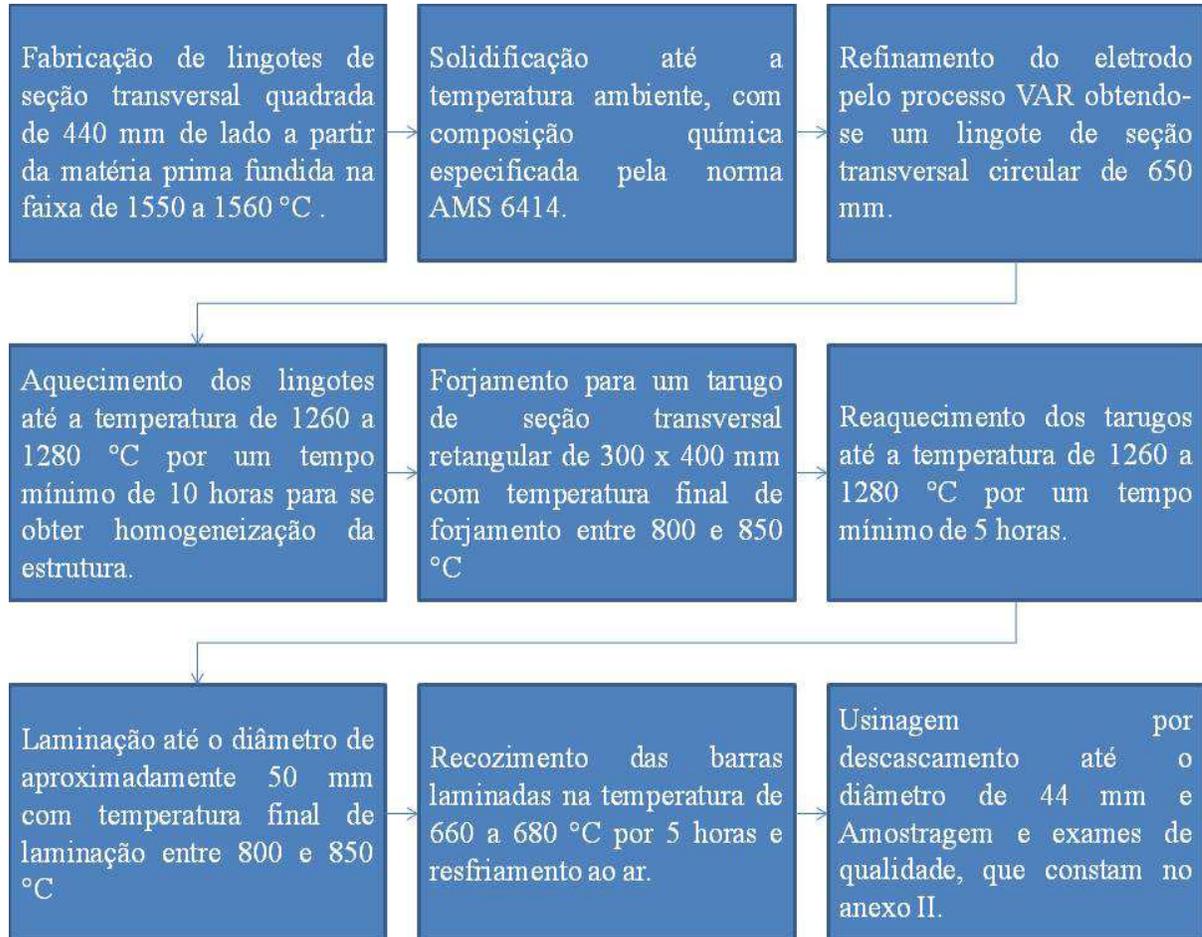


Figura 3.3 - Organograma do processo de fabricação do aço segundo a norma AMS 6414 (aço B).

3.2 TRATAMENTO TÉRMICO DOS CORPOS-DE-PROVA

Os corpos-de-prova passaram por um tratamento térmico de têmpera a 845 °C por 1 hora de maneira a obter uma austenitização total da estrutura seguido de resfriamento em óleo à temperatura ambiente, resultando numa estrutura final martensítica. Logo em seguida foram realizados tratamentos de revenimento em três diferentes temperaturas (350, 400 e 500 °C) por mais 1 hora para cada bloco de corpos-de-prova, com resfriamento ao ar, obtendo a estrutura final

matensítica revenida. A sequência dos tratamentos térmicos está resumida no esboço da Figura 3.4.

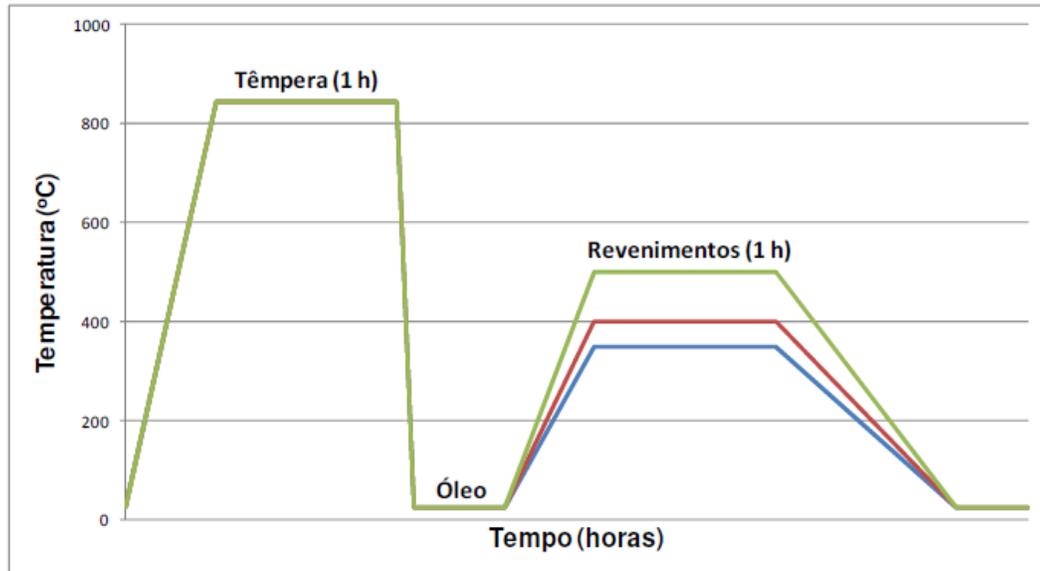


Figura 3.4 - Representação das rotas dos tratamentos térmicos aplicados ao aço 4340 (CARVALHO, 2012).

3.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para a obtenção das micrografias, amostras dos aços A e B recozidos, ou seja, da maneira que foi enviada pelo fornecedor, e também em todas as condições de têmpera e revenimento (mostradas na seção 3.2) foram submetidas ao seguinte procedimento:

- a) Lixamento em lixas diamantadas apresentadas na Figura 3.5 com ordem de granulometria 63, 24, 15 e 9 microns;



Figura 3.5 - Lixas diamantadas.

- b) Polimento com pastas de diamante de 3 e 1 μm até a remoção completa dos riscos deixados na etapa de lixamento de maneira a obter uma superfície espelhada;
- c) Limpeza da superfície com álcool num equipamento de ultrassom antes e depois do polimento;
- d) O Ataque químico utilizado para a caracterização das fases foi Nital 2% com tempo de ataque de 10 segundos;
- e) Observação da microestrutura no microscópio óptico Neophot modelo 32 após cada ataque e retirada de imagens.

3.4 ENSAIO DE DUREZA

Após o tratamento térmico, de maneira a complementar a caracterização do material, foram realizados ensaios de dureza em amostras dos aços A e B conforme recebido e com os tratamentos de 350, 400 e 500°C num durômetro Pantec modelo RBS-M para a determinação das durezas Rockwell C referentes a cada tratamento térmico, seguindo como padrão de ensaio a norma ASTM E18 – 08b. Para a obtenção de um valor confiável de dureza para cada condição, foram realizadas dez medições em cada amostra e tomadas as médias entre elas.

3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os experimentos foram realizados de duas formas distintas como informado a seguir:

3.5.1 Comparação da estrutura cristalina.

Para a comparação da estrutura cristalina antes de depois da hidrogenação foi feita a análise por difração de raios-X, visando, além da identificação de fases obtidas, uma comparação do deslocamento ocasionado pelo hidrogênio no pico principal. O objetivo disso foi verificar se a hidrogenação influenciaria nos resultados de difração, sendo que em caso positivo o pico principal apresentaria um pequeno deslocamento e diminuição de intensidade. As amostras analisadas passaram por processo de preparação semelhante ao utilizado na análise metalográfica que foi visto anteriormente. Foi utilizado um difratômetro da marca Panalytical, modelo X'pert PRO com detector PIXcel ultra rápido, dotados de tubos de raios-X com alvo de Cu - K α com filtro de Ni e radiação com comprimento de onda $\lambda=1,5406\text{\AA}$. Os parâmetros operacionais incluíram tensão de 40kV, corrente de 30mA e intervalo angular de varredura entre $30^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ com passo de $0,02^{\circ}$.

As amostras utilizadas para análise de raios-X são cilíndricas e com dimensões de 4 cm de diâmetro e 2,5cm de espessura e foram analisadas previamente sem hidrogênio, somente lixadas em lixa 100 e limpas . Após a medida prévia as amostra foram imersas em solução de 0,01M de H₂SO₄ e deixadas em descanso por um período de 24horas para carregamento de hidrogênio. Posteriormente ao período de carregamento de hidrogênio as amostras foram novamente lixadas em lixa 100 para a retirada do óxido formado e novamente analisadas no raio-X.

3.5.2 Quantificação da austenita retida

A austenita retida foi quantificada pelo método de difração de raios-x utilizando a radiação K α gerada a partir de átomos de cromo. Os parâmetros operacionais incluíram tensão de 30kV, corrente de 6mA e intervalo angular de varredura entre $125^{\circ} \leq 2\theta \leq 132^{\circ}$. Para esta etapa foi utilizado o um difratômetro da Villares Metais da marca Rigaku, modelo Strainflex MSF-3M.

3.6 MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO

Para a realização deste ensaio foram confeccionadas amostras cilíndricas com diâmetro de base de 3 mm e espessura de 2,5 mm, tais amostras foram retiradas longitudinalmente dos tarugos a meio raio da seção transversal conforme sugestão da norma ISO 377 de amostragem, indicado na Figura 3.6.

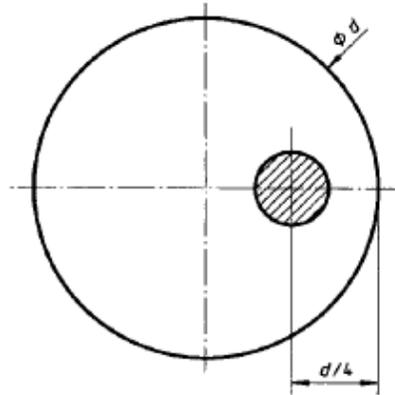


Figura 3.6 Seção transversal do tarugo para retirada das amostras para ensaio de magnetização de saturação

O ensaio de magnetização de saturação foi realizado em um VSM (Vibrating Sample Magnetometer- magnetômetro de amostra vibrante) da marca Lake Shore modelo 7400 mostrado na Figura 3.7 do laboratório de materiais de baixas temperaturas (LMBT) do Instituto de Física Gleb Wataghin na UNICAMP.

Aplicando um campo magnético, cuja intensidade variou de -14 KG a +14 KG em um ângulo de 0 graus nas amostras e a uma frequência de oscilação da amostra de 83Hz com amplitude de $0,1 \times 10^{-3}$ m, obteve-se através do Magnetômetro de amostra vibrante (VSM) as curvas de histerese apresentada no capítulo de resultados e discussões.

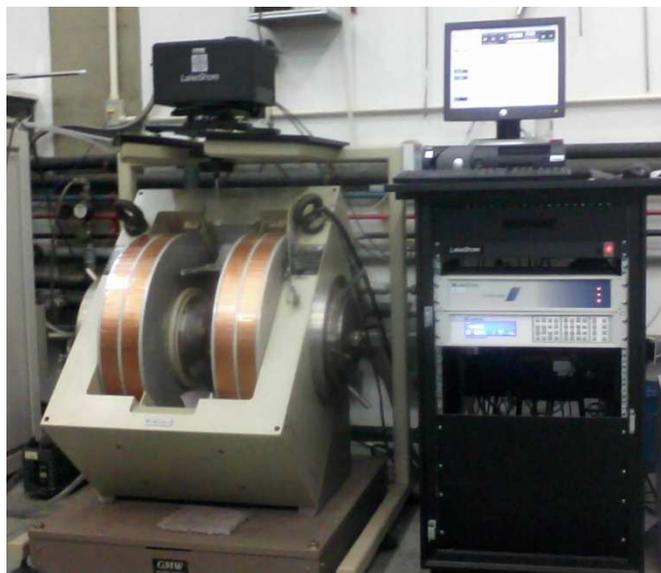


Figura 3.7 – Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)

3.7 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

3.7.1 Voltametria cíclica

A amostra utilizada neste ensaio foi usinada em formato de cilindro de 2,5mm de espessura por 20mm de raio da base, e lixada com lixa de granulometria 100 e limpas em ultrassom.

Para obter as primeiras informações eletroquímicas sobre os aços fornecidos foi utilizada a voltametria para definir os potenciais de corrente zero, os quais se utilizam dos parâmetros no ensaio de difusão de hidrogênio. Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados usando-se uma célula eletroquímica constituída de três eletrodos: a amostra sendo o eletrodo de trabalho, a platina (Pt) o contra eletrodo e o eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado (ECS);

Para os ensaios utilizou-se um potenciostato/galvanostato modelo 273-A da EG&G Princeton Applied Research acoplados a um PC periférico. Os resultados foram obtidos utilizando-se o “software” PowerSuite. A Figura 3.8 apresenta o equipamento usado nos ensaios.



Figura 3.8 – Potenciostato/ Galvanostato-273A.

Para a realização dos ensaios as amostras do aço AISI 4340 foram analisadas utilizando-se as seguintes condições: Para os aços A e B o potencial de início de varredura foi fixado em -0,1V. O potencial de retorno foi de -0,8V e a taxa de varredura fixada em 5mV/s, sendo que ensaio foi realizado em solução de hidróxido de sódio 0,05M à temperatura ambiente. A área exposta foi de 3cm².

A Figura 3.9 apresenta a imagem da montagem eletroquímica realizada para o ensaio de voltametria e difusão.



Figura 3.9 – Montagem da Célula eletroquímica.

Como as curvas de voltametria cíclica também podem ser apresentadas na forma E por log I, pois tornam mais fácil uma análise comparativa para os aços em relação à susceptibilidade à formação de uma película (PROENÇA, 1998) a forma esquemática dessas curvas está representada na Figura 3.10.

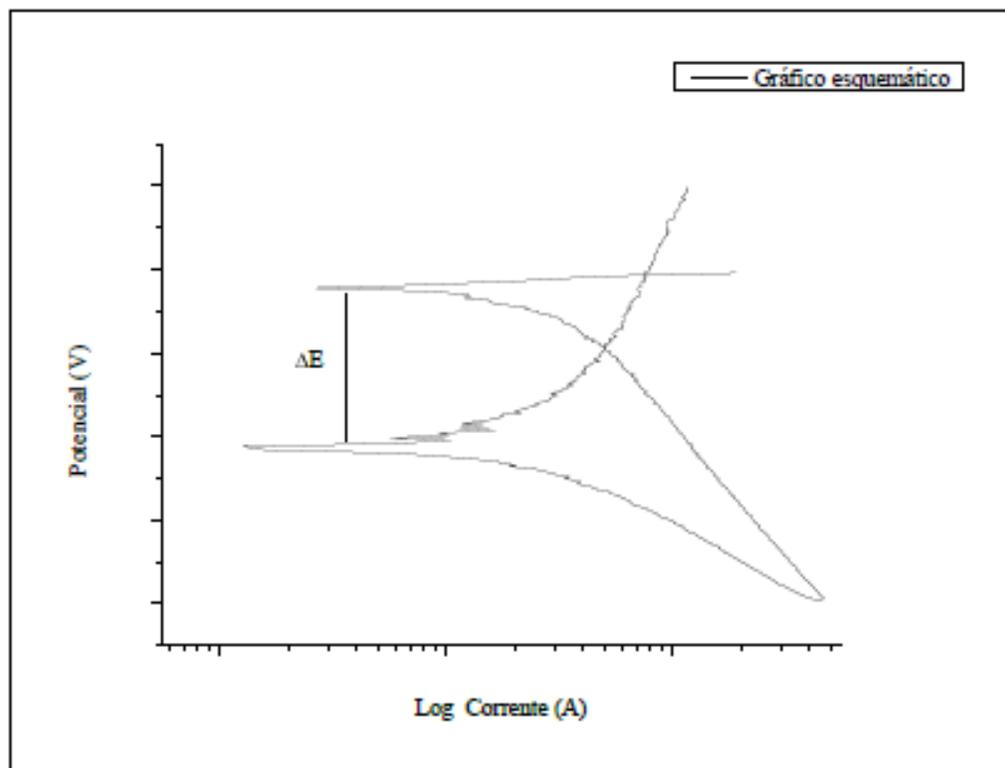


Figura 3.10 - Gráfico demonstrativo da variação de potencial vs log I para avaliação da formação de filme.

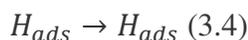
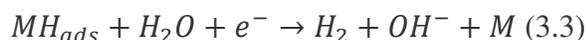
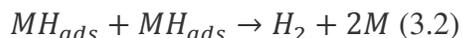
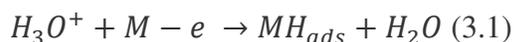
3.7.2 Difusão do hidrogênio

Os ensaios de permeação de hidrogênio nas amostras foram feitos em célula eletroquímica dupla do tipo Devanatham. O controle e aquisição dos potenciais e correntes de permeação dos testes foram obtidos através do uso de um potenciostato/galvanostato modelo 273-A da EG&G Princeton Applied Research.

Para a realização dos ensaios de permeação do hidrogênio, foram utilizados discos metálicos com as mesmas dimensões do ensaio de voltametria, submetidos a ensaios eletroquímicos de permeação à temperatura ambiente (26°C). No lado da célula onde é gerado o

hidrogênio utilizou-se uma solução 0,05M de ácido sulfúrico. No lado da célula onde se detecta o hidrogênio difundido utilizou-se solução eletroquímica de hidróxido de sódio 0,05M. A amostra foi interposta entre os dois compartimentos, sendo que em um destes compartimentos será gerado o hidrogênio e no outro detectado o hidrogênio.

Cada metade da célula é uma célula eletroquímica, sendo que uma é constituída por eletrodo de referência (neste caso calomelano saturado), um contra-eletrodo de platina e o meio hidróxido de sódio 0,05M, onde ocorre a reação 3.1 no sentido inverso. Separando as metades da célula a amostra (eletrodo de trabalho). Na outra metade do sistema é produzido o hidrogênio por meio ácido (ácido sulfúrico 0,05M), reação 3.1. O hidrogênio tem seu comportamento descrito conforme as reações:



O hidrogênio catiônico em contato com a amostra sofre redução e fica adsorvido na superfície podendo se difundir pela amostra, conforme proposto por Fick, e ser reoxidado para forma catiônica no outro compartimento da célula eletroquímica, efetuando, então, as medidas que são apresentadas na forma de gráficos da corrente (I) em função do tempo (t), a partir dos quais foram comparados os tempos de difusão associados aos processos de hidrogenação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 AÇO A

4.1.1 Análise microestrutural

Microestruturas representativas do Aço AISI 4340 obtido pela norma AMS 6415, aqui denominado aço A, nas condições estudadas observadas por MO são apresentadas na Figura 4.1 e representam a condição como recebido (A1), temperado e revenido a 350°C (A2), temperado e revenido a 400°C (A3) e temperado e revenido a 500°C (A4) respectivamente.

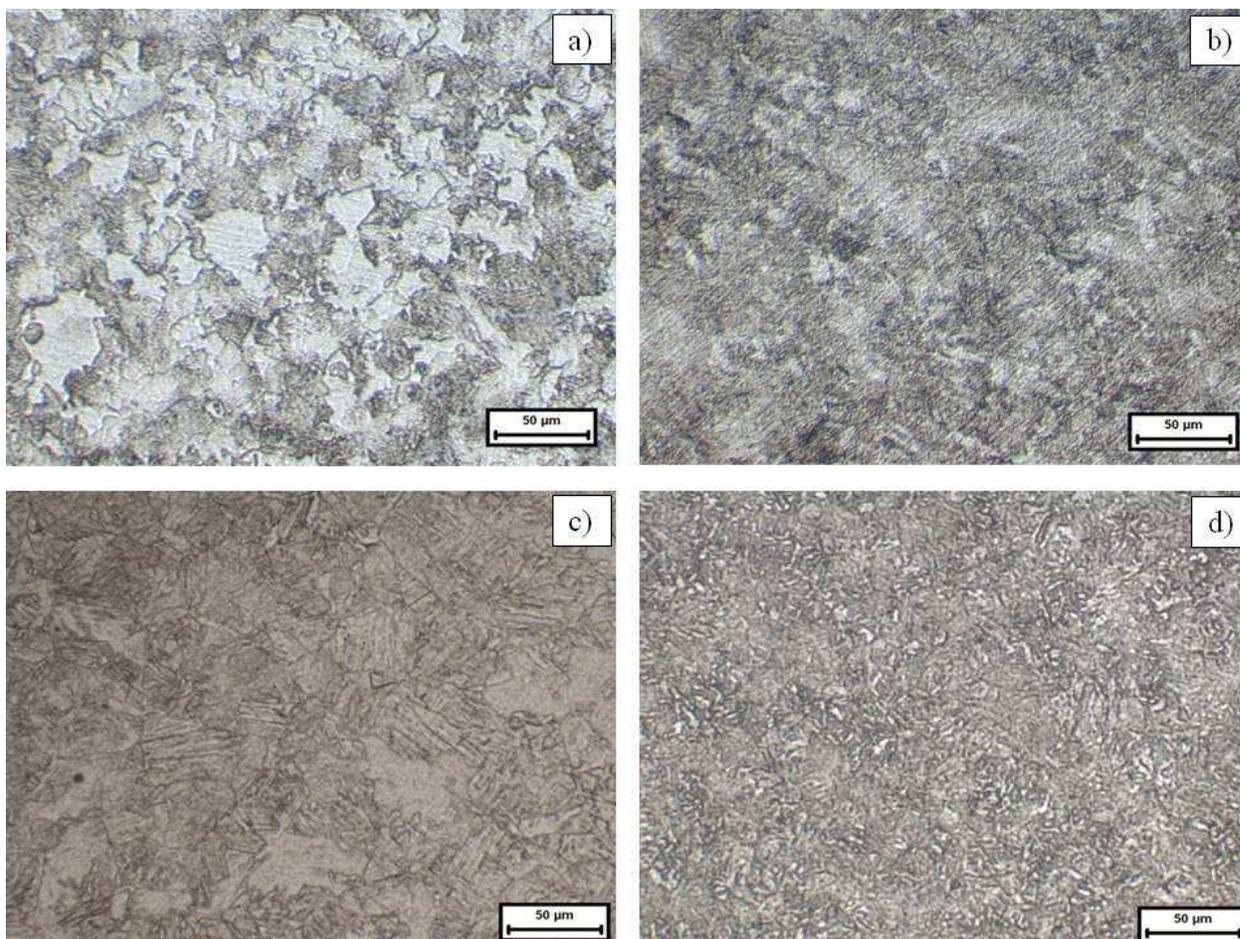


Figura 4.1 - Microestrutura do aço A norma AMS 6415 a) conforme recebido, b) temperado e revenido a 350°C, c) temperado e revenido a 400°C e d) temperado e revenido a 500°C.

A análise metalográfica realizada no aço A na condição como recebido (A1) evidenciou estrutura de perlita e ferrita proeutetóide conforme é evidenciado na Figura 4.1 e confirmado na fotomicrografia obtida por MEV mostrada Figura 4.2a. Nesta figura fica mais evidente a distinção das fases, sendo a fase lamelar perlita (ferrita e cementita) enquanto que a fase escura a ferrita próeutetóide. Este resultado está de acordo com Callister (2007), pois como este é um aço hipoeutetóide e foi resfriado lentamente em seu processo de fabricação, esta é a estrutura resultante. As análises metalográficas do aço A temperado e revenido a 350 °C encontra-se na Figura 4.1b MO e Figura 4.2b MEV, para os tratamentos de 400 °C, 500 °C encontram-se nas Figura 4.1 e Figura 4.2c e d respectivamente, mostrando que todos eles apresentaram uma estrutura martensítica revenida, conforme era esperado após os tratamentos térmicos. Nas Figuras 4.1 e 4.2 b, c e d, também é possível observar que na medida em que foi reduzida a temperatura de revenimento houve um maior refinamento da estrutura final, apresentando uma maior homogeneidade da estrutura, ou seja, mais próxima da estrutura metaestável martensita.

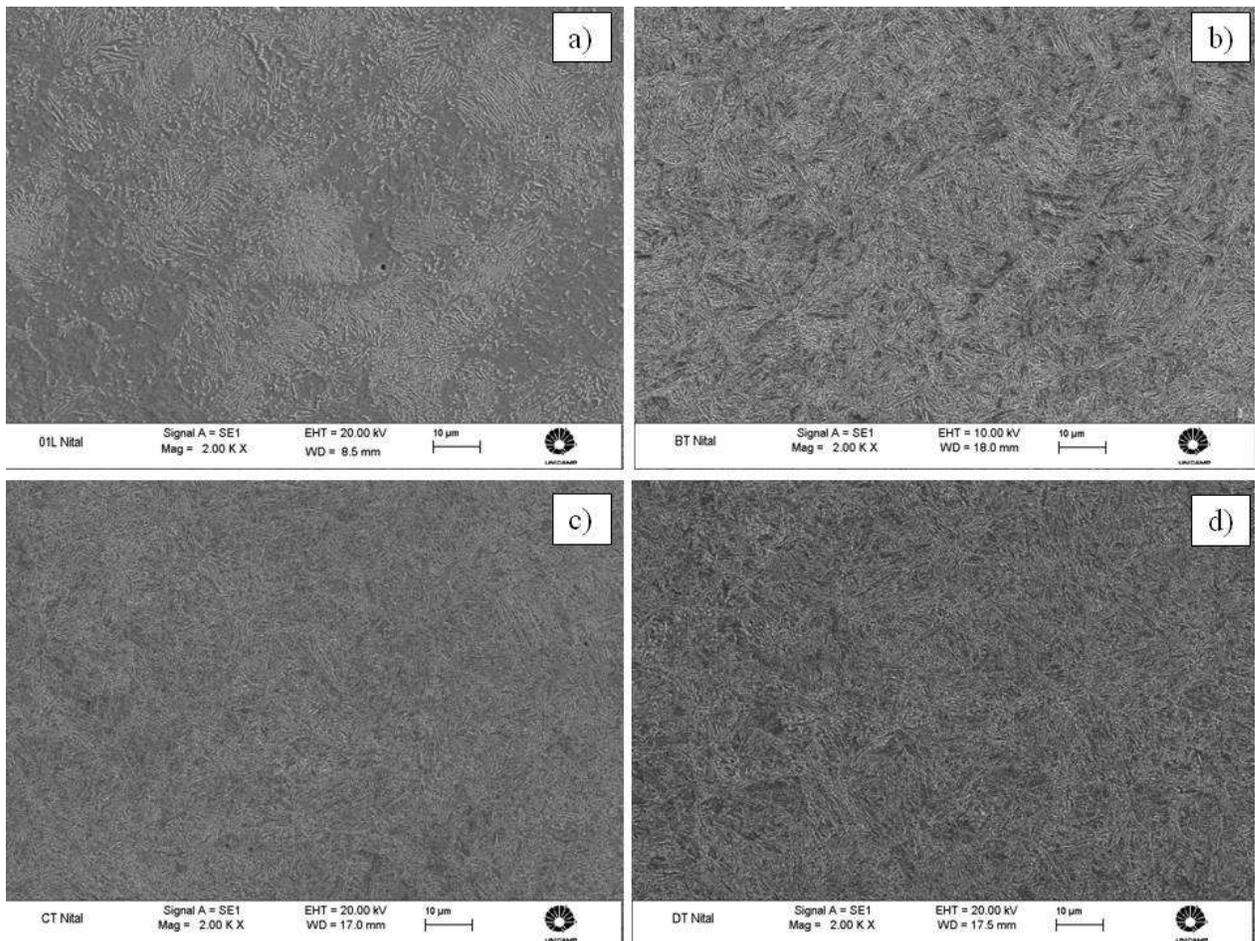


Figura 4.2 - Microestrutura do aço A norma AMS 6415 MEV a) conforme recebido , b) temperado e revenido a 350°C , c) temperado e revenido a 400°C e d) temperado e revenido a 500°C.

Isto pode ser explicado pelo fato de que quanto menor a temperatura de revenimento, menor se torna a difusão do carbono pela estrutura do aço e este tem maior dificuldade para migrar para as posições de estabilidade, elevando a dureza da liga, devido a uma maior quantidade de carbono ficar retido nas posições intersticiais que deformam a rede.

Após a análise metalográfica de todas as condições utilizadas neste trabalho, as amostras foram analisadas por difração de raios-x para quantificação da fase austenita conforme apresentada na seção 3.5.2.

A Tabela 4.1 mostra as porcentagens de austenita retida que foram medidas através de difração de raio-x conforme descrito no capítulo anterior.

Tabela 4.1 - Porcentagem de austenita retida nos aços do tipo A

	Aço A como recebido (A1)	Aço A revenido a 350°C (A2)	Aço A revenido a 400°C (A3)	Aço A revenido a 500°C (A4)
Porcentagem de austenita retida	0,40%	0,83%	0,83%	0,57%
Desvio Padrão	0,001414	0,000943	0,000943	0,0017

Na Tabela 4.1 pode-se verificar que além de valores pequenos de porcentagem de austenita retida, temos também valores pequenos do desvio padrão o que indica que os valores retirados apresentam pequena dispersão, é possível notar também que os valores de austenita retida do aço como recebido apresentou valor próximo ao aço com revenimento de 500°C.

4.1.2 Dureza e propriedades mecânicas

Após a metalografia em todas as condições utilizadas no trabalho, ensaios de dureza foram realizados segundo procedimento da seção 3.4 do capítulo anterior, cujos resultados das medições para o aço AISI 4340 norma AMS 6415 (Aço A) constam na Tabela 4.2. Nesta mesma tabela também são encontradas as propriedades mecânicas relacionadas a estas durezas que foram calculadas a partir de dados do ASM Handbook (1993).

Tabela 4.2 - Resultados das propriedades mecânicas do aço A

	Dureza Rockwell C (HRC)	Desvio Padrão (HRC)	Dureza Rockwell C [ASM Handbook (HRC)]	Limite de escoamento [ASM Handbook (MPa)]	Limite de resistência à tração [ASM Handbook (MPa)]
Como recebido (A1)	21	0,87	-	-	-
Revenido a 350°C (A2)	47	1,06	49	1457	1580
Revenido a 400°C (A3)	45	1,24	47	1353	1475
Revenido a 500°C (A4)	39	0,83	41	1112	1233

Estes resultados mostram que houve uma pequena diferença entre os valores medidos dos constantes no ASM Handbook (1993), que para as mesmas temperaturas de revenido apresentam uma dureza de aproximadamente 2 pontos acima de cada um dos valores encontrados. Isto pode ter ocorrido devido a diferenças no procedimento de têmpera e revenido usado em relação ao utilizado pelo ASM Handbook (1993). Pode-se notar também que assim como ocorreu nos resultados de austenita retida os aços na forma como recebido e com revenimento de 500°C apresentam valores próximos.

4.1.3 Difração de raio-x

A Figura 4.3 mostra o difratograma obtido para o Aço A na condição como recebido (A1) sendo possível verificar nesta figura o pico correspondente ao plano (110) ferrita com 100% de intensidade. A varredura feita mostra que esse pico principal localiza-se entre 40 e 50°, logo, se optou por fazer uma varredura desse pico principal com velocidade mais lenta com intuito de verificar o efeito do hidrogênio no retículo cristalino.

Todas as diferentes condições aqui estudadas foram analisadas para verificar se os tratamentos térmicos também influenciariam na resposta. Os difratogramas de todas as amostras encontram-se no apêndice A e como se podem perceber as diferentes condições de tratamento térmico não influenciaram os picos obtidos, ou seja, não houve diminuição de intensidade relativa, deslocamento de picos ou outros picos além daqueles já relatados, isso se deve ao fato de a estrutura cristalina da martensita revenida ser praticamente a mesma da ferrita e perlita como indicado na Figura 2.4 do capítulo de revisão bibliográfica.

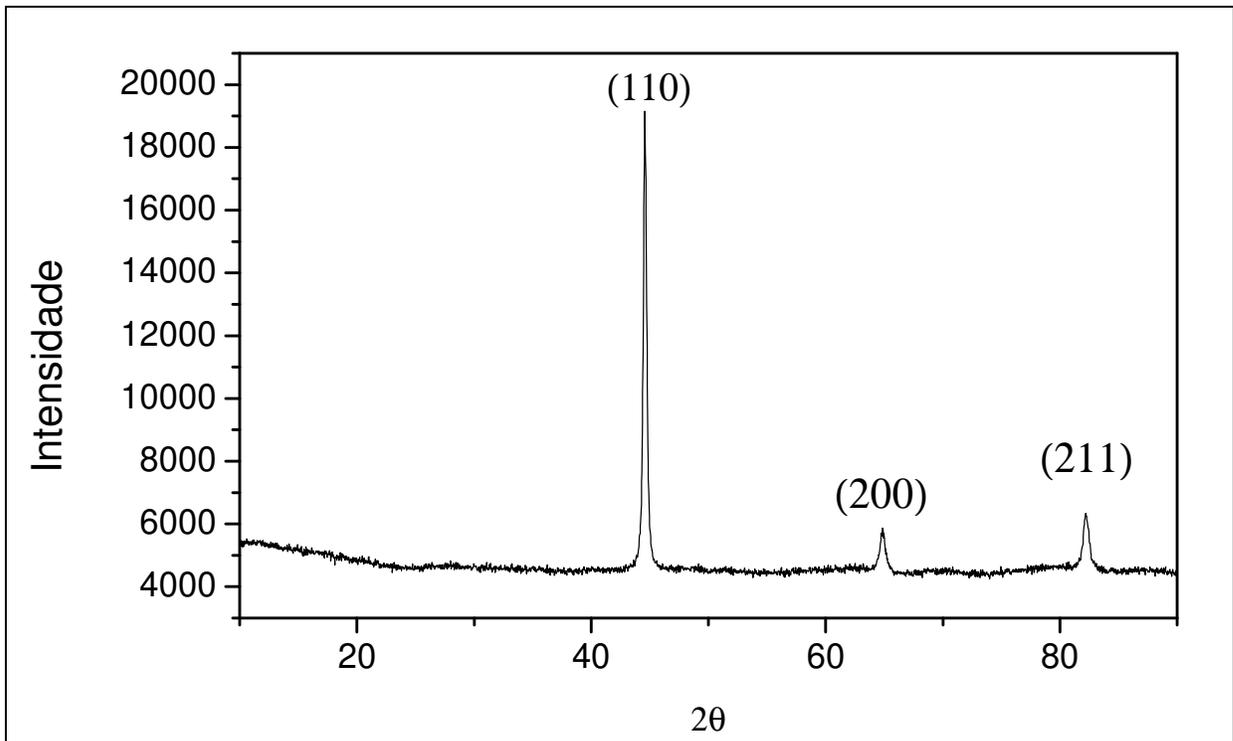


Figura 4.3 - Difratoograma do aço A na condição conforme recebido

A Figura 4.4 mostra a comparação dos difratogramas de raios-x para o aço A como recebido antes da hidrogenação (A1) e após a hidrogenação (A1H), temperado a 845°C e revenido a 350°C (A2), 400°C (A3), 500°C (A4). É possível verificar nesta figura que após a hidrogenação em todos os picos houve uma perda de intensidade. Este fato pode estar relacionado com o hidrogênio que, uma vez no retículo cristalino, pode alterar a quantidade de cristais orientados em determinada direção devido ao ângulo de expansão no retículo cristalino induzido pelo hidrogênio dissolvido (TOUGE, *et al*, 1983).

Pode-se verificar também que nos picos referentes aos aços com tratamento de têmpera e revenimento, o pico que resulta da condição após hidrogenação apresenta leve deslocamento para a esquerda em relação ao pico que representa a condição antes da hidrogenação, este fato pode estar relacionado com a difusão e permeação do hidrogênio e será discutido na seção referente à difusão do hidrogênio.

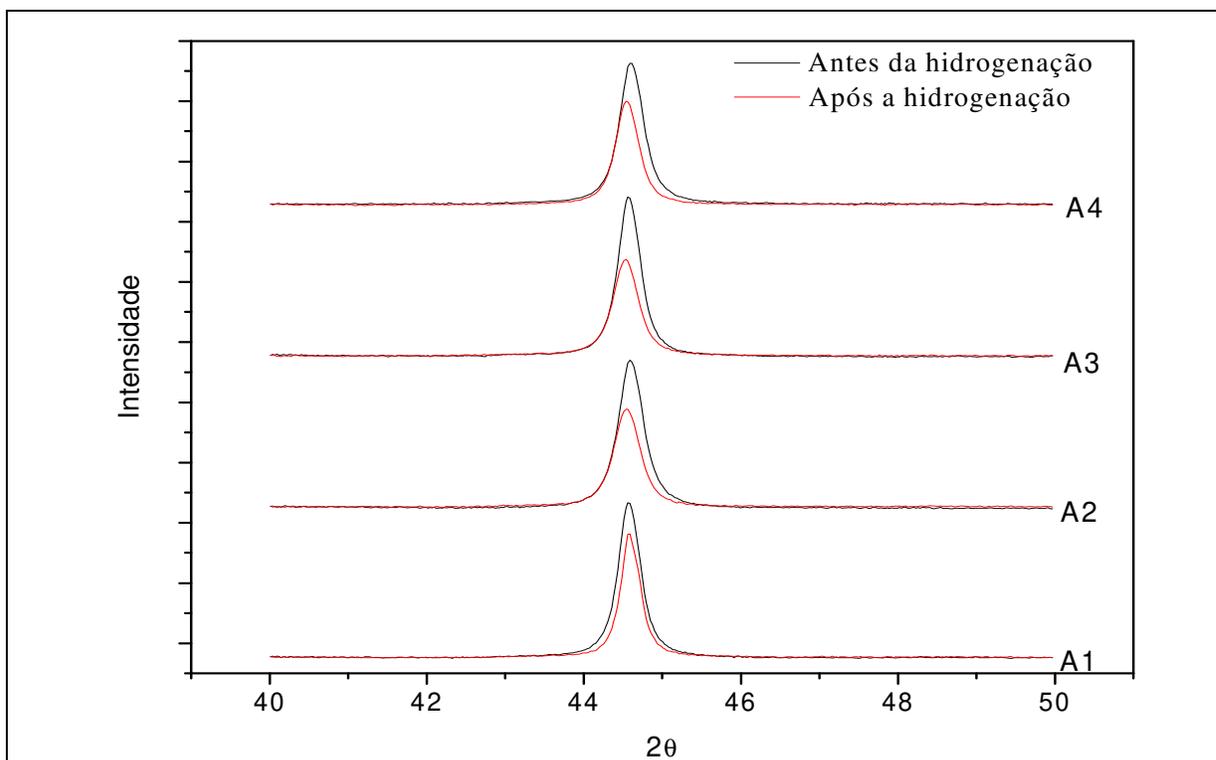


Figura 4.4 - Análise comparativa dos difratogramas de raio-x do aço A antes de após hidrogenação.

Para um melhor entendimento a Tabela 4.3 mostra os valores medidos das diferenças entre áreas dos picos antes e após hidrogenação para cada condição de tratamento térmico.

Tabela 4.3 – Diferença das áreas entre os picos antes e após hidrogenação

	%
A1	25
A2	34,84
A3	26,66
A4	26,15

Supondo que quanto maior a diferença nas áreas de antes e após a hidrogenação maior é a quantidade de hidrogênio no material, é possível notar que os aços com tratamento de têmpera e revenimento apresentaram ordem decrescente e a condição como recebido tem a menor diferença de área, ou seja, quanto maior a temperatura de revenimento menor é a diferenças entre as áreas entre os picos nas condições de antes e após hidrogenação. Logo se compararmos as durezas nota-se que quanto menor a dureza, menor é a diferença de área entre os picos de antes e após a hidrogenação, assim, o material mais duro apresenta maior diferença entre áreas, isso pode estar

relacionado com uma maior solubilidade devido a maior quantidade de sítios microestruturais para a localização do hidrogênio em adição aos sítios intersticiais, ou seja, o material que foi revenido a uma temperatura mais baixa (maior dureza) possui uma maior quantidade de defeitos na sua microestrutura que atuam com aprisionadores de hidrogênio e assim com o hidrogênio aprisionado na rede apresentaria maior diferença entre áreas antes e após hidrogenação, por outro lado esse fato pode estar relacionado com o fato da martensita ser uma estrutura distorcida cujas distorções são diminuídas com temperaturas de revenimento crescentes, tendendo a ir para uma estrutura recozida se o revenimento for acima de 650°C.

4.1.4 Análises eletroquímicas

4.1.4.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica corresponde à etapa prévia à análise de difusão eletroquímica do hidrogênio e fornece o potencial de geração de hidrogênio, as amostras foram submetidas, nesta etapa, a ensaios de voltametria cíclica conforme descrito no capítulo anterior. As curvas de voltametria são apresentadas no apêndice B.

A Tabela 4.4 mostra os respectivos potenciais de ida à corrente igual a zero para os aços A e B respectivamente.

Tabela 4.4 – Tabela de potenciais na corrente igual a zero para os aços A e B.

Condição	Aço A (potencial em mV)	Aço B (potencial em mV)
Como recebido (1)	-220	-290
Revenido a 350°C (2)	-310	-200
Revenido a 400°C (3)	-260	-330
Revenido a 500°C (4)	-200	-360

Esses valores são de utilidade na aplicação do potencial na difusão do hidrogênio para que as correntes permaneçam baixas e não haja reação de corrosão. Através desses valores é possível notar que os aços nas condições A4 e B2 apresentaram menores valores em módulo.

Como as curvas de voltametria cíclica podem ser apresentadas na forma E por log I conforme apresentado na seção 3.7.1, a Figura 4.5 mostra a curva E x Log I do Aço A1.

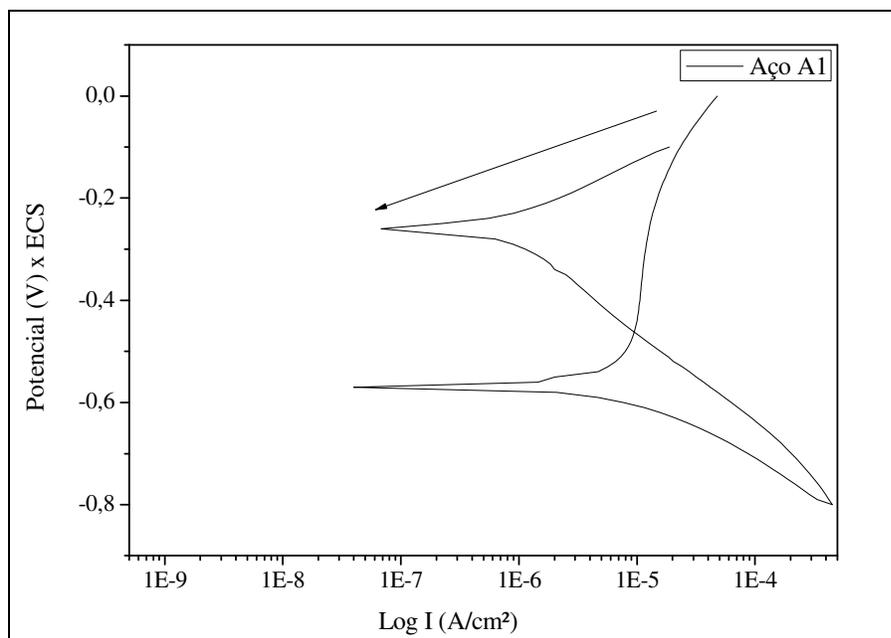


Figura 4.5 – Curva voltamétrica do aço A como recebido (A1)

A seta indica o sentido do início para o término da análise. A partir destas curvas pode-se observar a alteração que ocorre na superfície do metal devido à polarização imposta aos sistemas. Para tanto a varredura de potencial segue inicialmente no sentido catódico e, quando se inverte o sentido da varredura (sentido anódico), é possível observar o deslocamento que ocorre no eixo de potencial. Essa diferença, ou ΔE , observada pode ser relacionada à formação de película sobre a superfície, bem como à associação da formação de filme e adsorção de hidrogênio. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.5.

A Tabela 4.5 mostra as variações de potenciais dos aços A medidos conforme indicados no capítulo anterior.

Tabela 4.5 - Resultados obtidos em termos de ΔE para ambos os aços

	ΔE
Aço A1	0,3
Aço A2	0,3202
Aço A3	0,3067
Aço A4	0,4101

Os valores dessa tabela indicam que o aço na condição A4 está mais suscetível à formação de película, pois o mesmo apresenta maior variação de potencial em relação às outras condições

estudadas. Essa formação de película poderá dificultar a passagem de hidrogênio gerado na superfície do material, fazendo com que demore mais tempo até ser detectado no processo difusivo.

4.1.4.2 Análise de difusão.

A Figura 4.6 mostra as curvas de difusão para o aço A nas condições de tratamentos estudadas, nesta curva pode-se verificar a cinética de difusão do hidrogênio no aço A e é possível notar que quanto maior a inclinação da curva mais rápido o hidrogênio é detectado indicando que há menos defeitos que possam “atrasar” essa passagem de hidrogênio. .

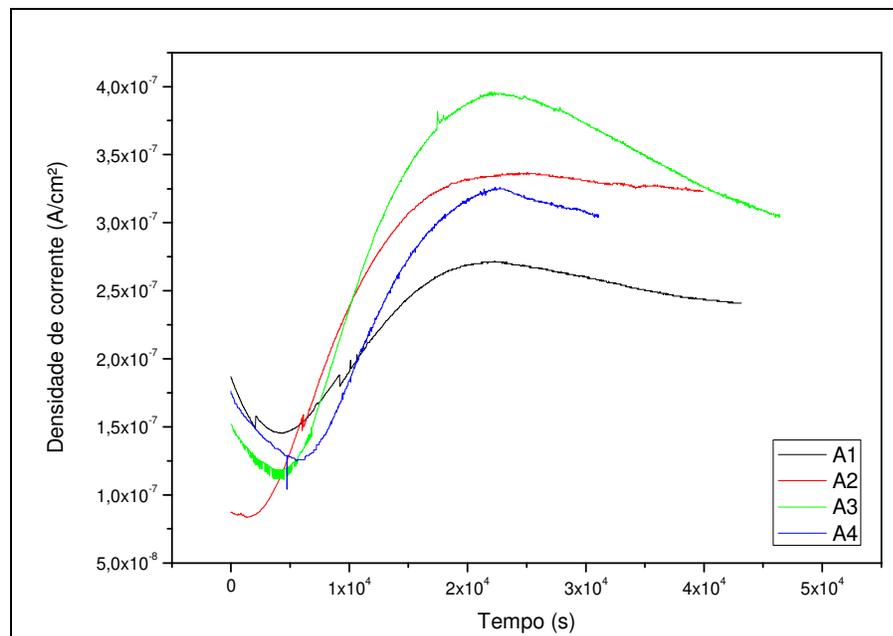


Figura 4.6 – Comparação das curvas de difusão do aço A conforme recebido (A1) e com revenimento de 350°C (A2), 400°C(A3) e 500°C (A4).

É possível notar que as curvas pertencentes aos aços nas condições A1 e A4 estão próximas assim como ocorreu para os resultados de difração de raios-x e dureza isso pode ser pelo fato de devido o aço na condição A4 ser revenido à mais alta temperatura, microestruturalmente tende a se tornar A1 novamente, reduzindo a energia interna da estrutura cristalina.

Visando a quantificação das curvas de permeação normalizadas da Figura 4.6, foram calculados os coeficientes de difusão, permeação e solubilização conforme apresentado na seção

2.5.6. A Tabela 4.6 mostra os resultados de difusibilidade, permeabilidade e solubilidade para o aço A.

Conforme indicado na Figura 4.6 e confirmado na Tabela 4.6 o aço com menor ângulo de inclinação é o aço na condição como recebido (A1) isso indica que esse aço pode ter mais defeitos tais como armadilhas de hidrogênio que podem dificultar a passagem do hidrogênio e conseqüentemente diminuir a velocidade de passagem. Se A1 tem mais armadilhas de hidrogênio isso significa que a solubilidade do hidrogênio em A1 é maior que nas outras condições.

Tabela 4.6 – Valores de difusibilidade, permeabilidade e solubilidade das curvas da Figura 4.6.

Tipo	Difusibilidade (m ² .s-1)	Permeabilidade (mol H.m-1.s-1)	Solubilidade (mol H.m-3)
Aço A1	1,8786E-10	2,23247E-11	1,1884E-01
Aço A2	5,1895E-10	2,77048E-11	5,3386E-02
Aço A3	1,0488E-10	3,25571E-11	3,1043E-01
Aço A4	6,9918E-11	2,68355E-11	3,8381E-01

Analisando só os aços tratados com têmpera e revenimento (A2, A3 e A4) pode-se perceber que as curvas tem valores de permeabilidade bem próximos, esses aços têm as mesmas fases conforme visto na seção 4.1.1, mudando entre eles só o refinamento dos grãos e as quantidades de fases austenita conforme mostrado na mesma seção 4.1.1 e com isso mudando a quantidade de aprisionadores de hidrogênio (VIANNA, 2004).

4.1.5 Magnetização de Saturação

A Figura 4.7 mostra a curva de magnetização de saturação do aço A conforme recebido (A1) antes e após hidrogenação

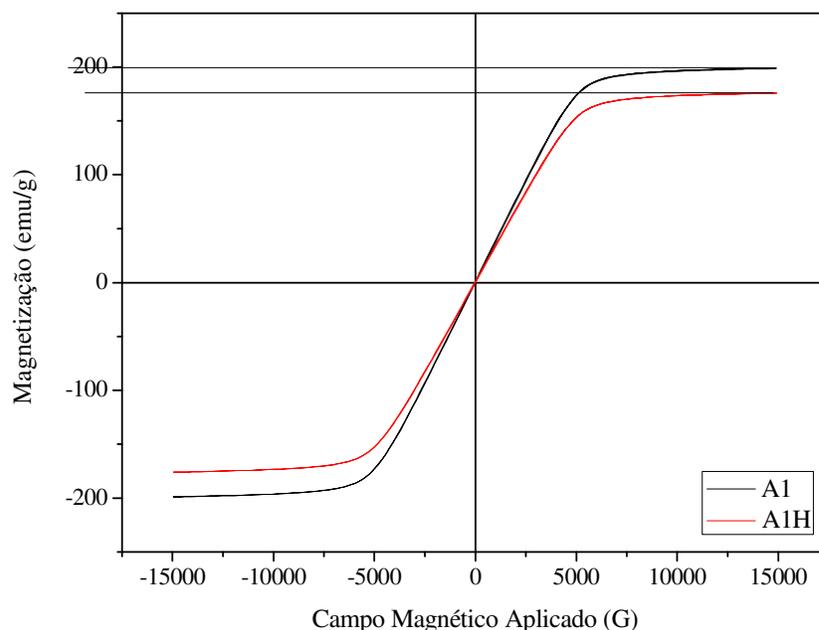


Figura 4.7 - Magnetização de saturação do aço A conforme recebido antes e após hidrogenação

Observa-se na Figura 4.7 que após a hidrogenação a magnetização de saturação diminuiu. A Tabela 4.7 apresenta os valores de magnetização de saturação para todas as condições (A1, A2, A3 e A4).

Tabela 4.7 - Valores de magnetização de saturação antes e após hidrogenação do aço A

Aço A	Magnetização de Saturação (emu/g) antes da hidrogenação	Magnetização de Saturação (emu/g) após hidrogenação	Diferença da magnetização de saturação antes e após hidrogenação (emu/g)
A1	198,03	174,71	23,32
A2	200,56	187,07	13,49
A3	191,74	174,43	17,31
A4	192,64	191,37	1,27

É possível perceber que para todas as condições, a magnetização de saturação antes da hidrogenação é maior que a magnetização de saturação após a hidrogenação dos aços. Segundo (MISHRA, 2005) isso pode ocorrer porque quando o hidrogênio está na rede cristalina ele desloca a rede e interfere também no sentido de giro dos spins e isso faz com que os domínios magnéticos sejam alterados, e conforme se pode notar essa alteração tem o sentido de diminuir a magnetização de saturação. Em relação ao efeito da temperatura de revenimento na magnetização

de saturação nota-se que não há um padrão de ordem em relação a quantidade de austenita retida nem em relação aos tamanhos de grãos apresentados na seção 4.1, porém pode-se perceber que a magnetização de saturação antes e após hidrogenação apresenta maior diferença para o aço na forma como recebido o aço A4 apresentou menor diferença na magnetização de saturação antes e após hidrogenação se compararmos esses resultados com a difusibilidade pode-se notar que o aço na condição A4 também apresentou menor difusibilidade.

As outras curvas e comparações são apresentadas no apêndice D.

4.2 AÇO B

4.2.1 Análise microestrutural:

Microestruturas representativas do Aço AISI 4340 obtido pela norma AMS 6414, aqui denominado aço B, nas condições estudadas observadas por MO são apresentadas na Figura 4.8 e representam a condição como recebido (B1), temperado e revenido a 350°C (B2), temperado e revenido a 400°C (B3) e temperado e revenido a 500°C (B4) respectivamente.

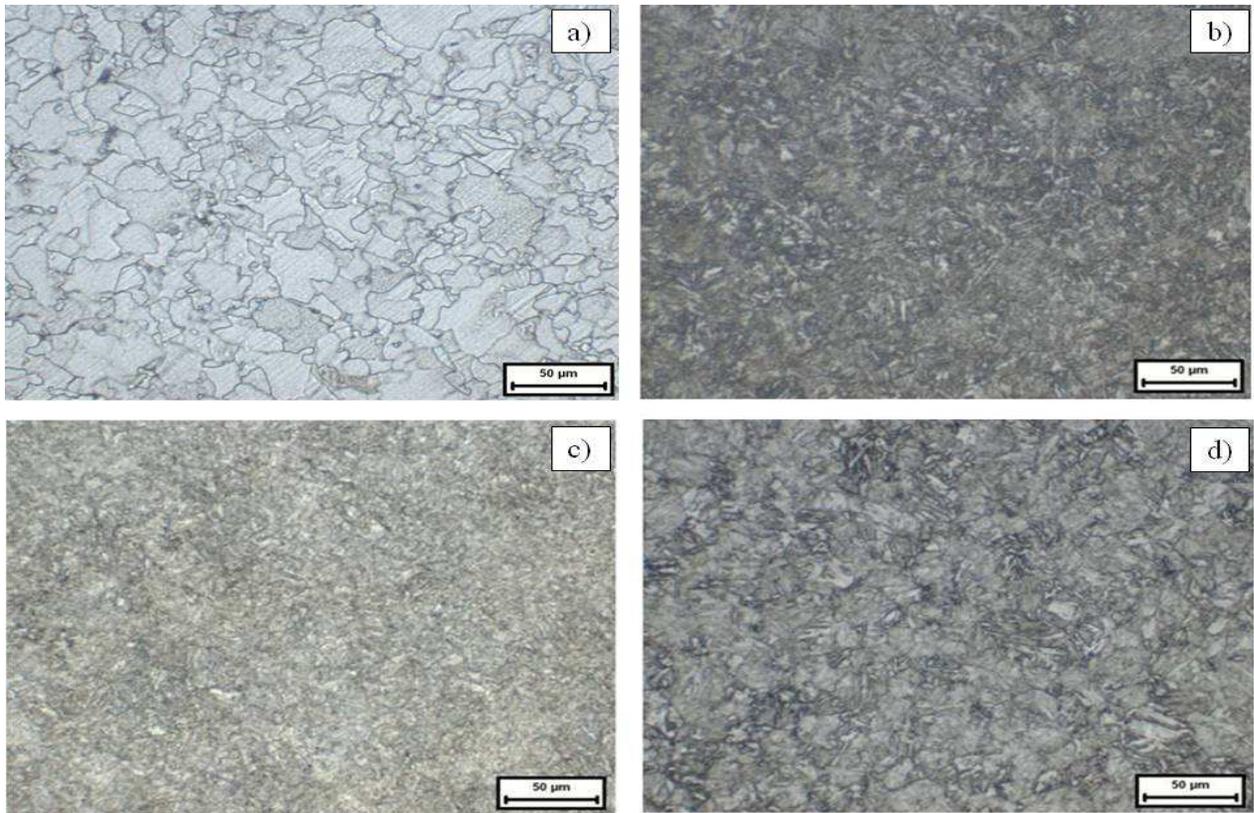


Figura 4.8 – Microestrutura do aço B norma AMS 6414 a) conforme recebido, b) temperado e revenido a 350°C, c) temperado e revenido a 400°C e d) temperado e revenido a 500°C.

No caso do aço B, também é observada uma estrutura de perlita e ferrita próeutetóide para a condição como recebido (Figura 4.8a) e ainda fica evidente o maior refinamento da microestrutura dos aços revenidos em menores temperaturas, que pelos mesmos motivos apontados na análise do aço A, elevam a dureza da estrutura final.

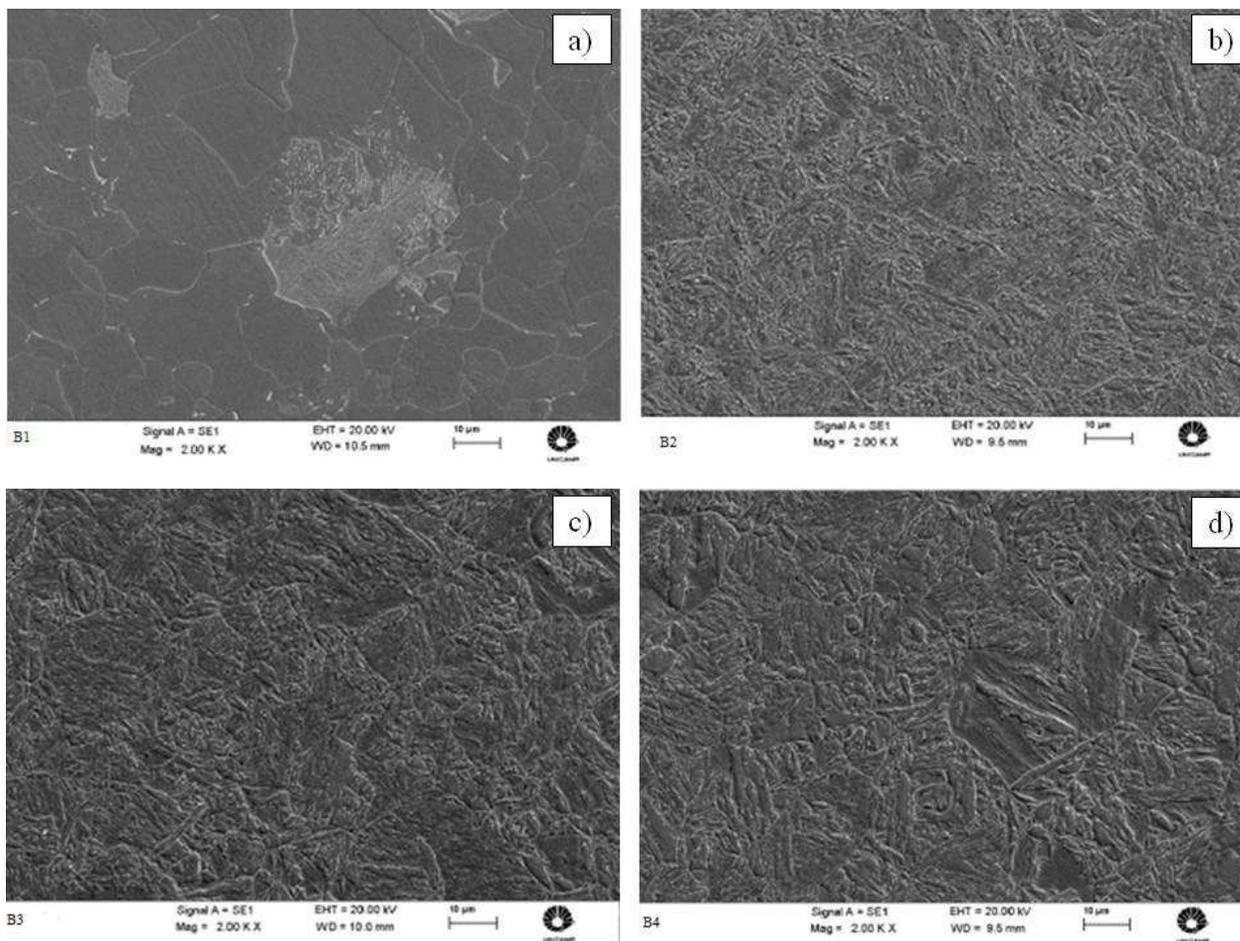


Figura 4.2 – Microestrutura do aço A norma 6414 MEV a) conforme recebido , b) temperado e revenido a 350°C , c) temperado e revenido a 400°C e d) temperado e revenido a 500°C.

A Tabela 4.8 mostra as porcentagens de austenita retida que foram medidas utilizando difração de raio-x conforme descrito no capítulo anterior.

Tabela 4.8 - Porcentagem de austenita retida nos aços do tipo B

	Aço B como recebido (B1)	Aço B revenido a 350°C (B2)	Aço B revenido a 400°C (B3)	Aço B revenido a 500°C (B4)
Porcentagem de austenita retida	0,77%	0,80%	0,43%	0,60%
Desvio Padrão	0,000943	0,001633	0,001247	0,001633

Na Tabela pode-se verificar que além de valores pequenos de porcentagem de austenita retida, temos também valores pequenos do desvio padrão isso também ocorreu com o Aço A.

4.2.2 Dureza e propriedades mecânicas

Assim como no aço A, após a metalografia em todas as condições utilizadas no trabalho, ensaios de dureza foram feitos segundo procedimento da seção 3.4, cujos resultados das medições para o aço B constam na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Resultados das propriedades mecânicas do aço B

	Dureza Rockwell C (HRC)	Desvio Padrão (HRC)	Dureza Rockwell C [ASM Handbook (HRC)]	Limite de escoamento [ASM Handbook (MPa)]	Limite de resistência à tração [ASM Handbook (MPa)]
Como recebido (B1)	18	0,95	-	-	-
Revenido a 350°C (B2)	46	1,2	49	1457	1580
Revenido a 400°C (B3)	45	1,34	47	1353	1475
Revenido a 500°C (B4)	40	0,83	41	1112	1233

Estes resultados mostram que assim como no Aço A que houve uma pequena diferença entre os valores medidos dos constantes no ASM Handbook (1993).

4.2.3 Difração de Raio-x

A Figura 4.9 mostra o difratograma do Aço B na condição como recebido (B1) e é possível verificar nesta figura os mesmo picos encontrados no aço A.

Assim como ocorrido com o aço A todas as microestruturas foram analisadas para verificar se os tratamentos térmicos também influenciariam no retículo. Os difratogramas de todas as amostras encontram-se no apêndice A e como se pode ver, com relação à influência dos tratamentos térmicos no retículo cristalino tanto para o aço A como para o aço B não foi possível ver nenhum deslocamento considerável, porém isso não se repete em comparação com as amostras hidrogenadas e assim como apresentado anteriormente com o aço A houve diminuição de intensidade e deslocamento dos picos em relação às amostras antes e depois da hidrogenação .

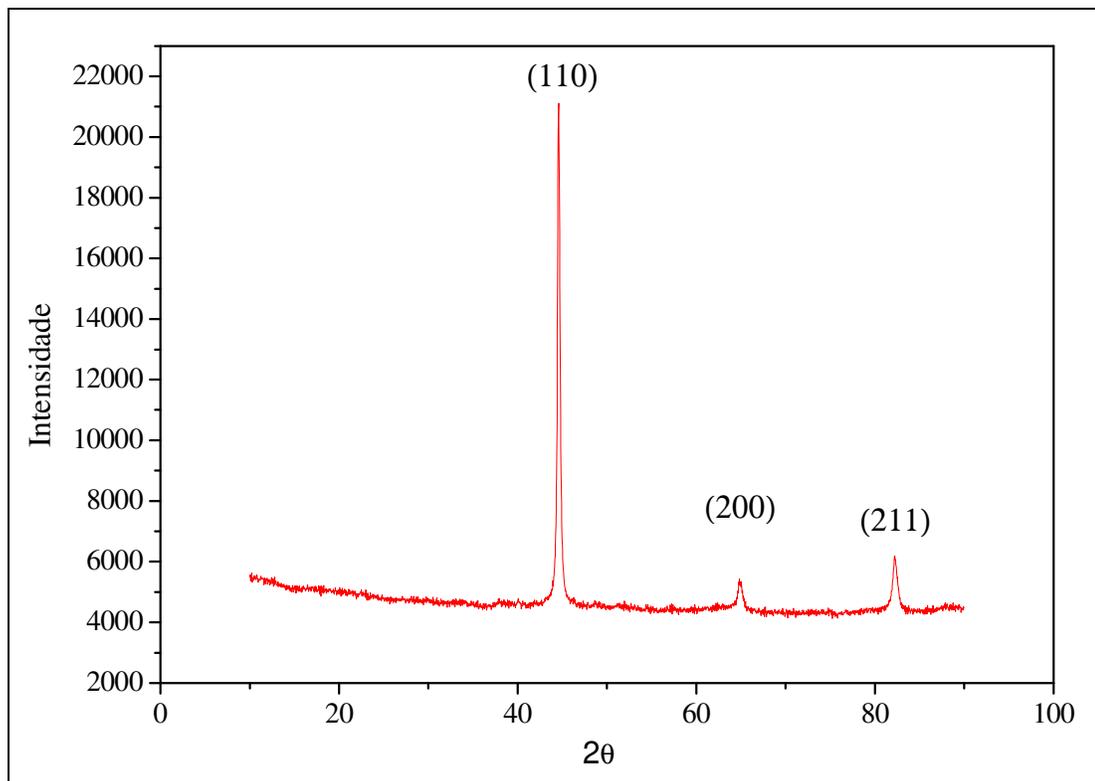


Figura 4.9 - Difratoograma do aço B conforme recebido (B1).

A Figura 4.10 mostra a comparação dos difratogramas de raios-x para o aço B como recebido antes da hidrogenação (B1) e após a hidrogenação (B1H), temperado a 845°C e revenido a 350°C (B2), 400°C (B3), 500°C (B4), conforme feito anteriormente no aço A e idêntico ao que ocorre no aço A, o aço B também tem perda de intensidade após a hidrogenação, e a resposta pode ser a mesma que no aço A, por se tratar basicamente das mesmas estruturas, nas condições conforme recebido (perlita e ferrita) e após tratamento térmico (martensita revenida).

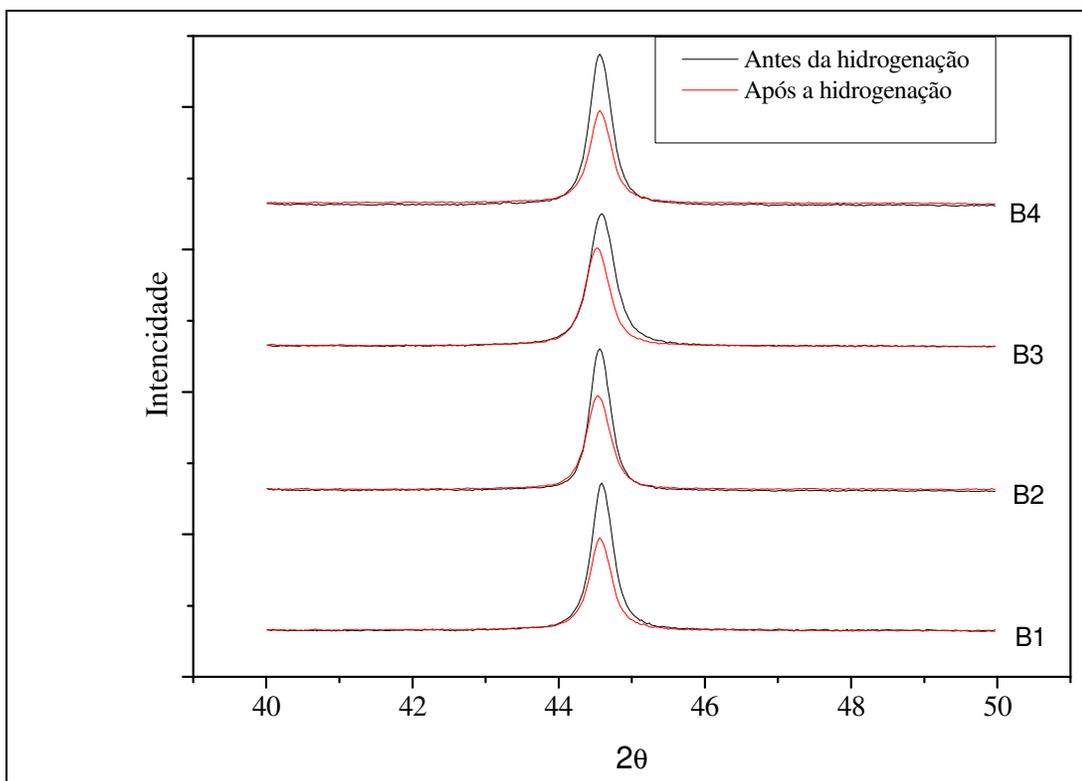


Figura 4.10 - Análise comparativa dos difratogramas de raio-x do aço B antes e após hidrogenação.

Conforme feito com o Aço A, também foi medida a diferença entre as áreas das curvas do aço antes e após hidrogenação. A Tabela 4.10 mostra os valores medidos das diferenças entre áreas dos picos antes e após hidrogenação para cada condição de tratamento térmico do Aço B.

Tabela 4.10 - Diferenças entre áreas dos picos antes e após hidrogenação para cada condição de tratamento térmico do Aço B

	%
B1	35,08
B2	28
B3	32
B4	42,85

Diferente do aço A pode-se verificar que o aço B não apresenta a mesma tendência de diminuir a área conforme diminui a dureza, o que se percebe é que, retirando o aço na condição B1, quanto maior a dureza menor é a diferença de área entre os picos analisados antes e após hidrogenação, isso pode estar relacionado ao fato de que o Aço na condição B tem menor número de interfaces e defeitos pontuais. Além disso, percebe-se que assim como no aço A os valores A1

e A4 são próximos aqui o Aço B1 e B4 também são bem próximos isso pode estar relacionado com as condições microestruturais próximas entre os aços na forma como recebido e com revenimento com a temperatura mais elevada. Conforme já discutido anteriormente.

4.2.4 Análises eletroquímicas

4.2.4.1 Voltametria

A Tabela 4.11 mostra a curva E x Log I de comparação do Aço A1 com o Aço B1, podendo-se notar que a variação de potencial apresenta-se maior no Aço B1 do que no aço A1 e isso é confirmado na Tabela 4.11 onde se encontram os valores comparativos de ΔE retirados do gráfico para uma melhor comparação. Como a variação de potencial está diretamente ligada à formação de filme passivo na amostra, supõe-se que o aço B1 tem maior probabilidade de formação de filme que o aço A1.

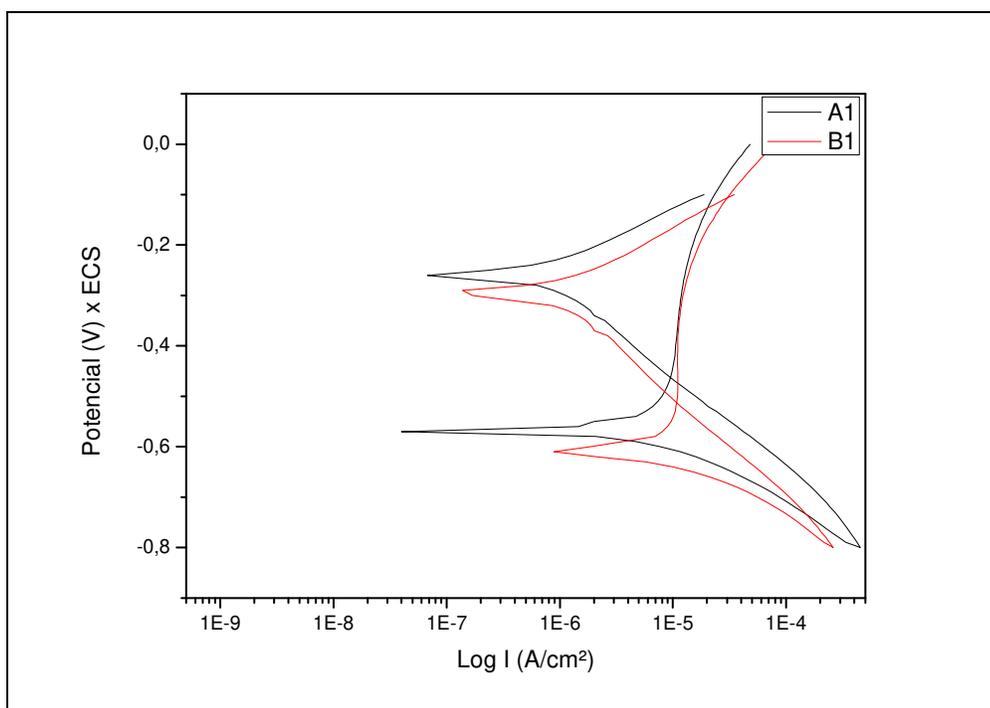


Figura 4.11 – Curva voltamétrica do aço B como recebido (B1)

Na Tabela 4.11 também é possível notar que o aço B2 apresentou maior valor de ΔE assim como A4 também apresentou maior variação de ΔE , e como já foi discutido isso está diretamente ligado a capacidade do aço está mais suscetível à formação de película, pois o mesmo apresenta maior variação de potencial em relação às outras condições estudadas. Essa formação de película poderá dificultar a passagem de hidrogênio gerado na superfície do material

Tabela 4.11 - Variações de potenciais dos aços A e B

	ΔE aço A	ΔE aço B
Aço conforme recebido	0,3	0,3202
Revenido a 350°C	0,3202	0,4887
Revenido a 400°C	0,3067	0,2798
Revenido a 500°C	0,4101	0,2421

4.2.4.2 Análise de difusão.

A Figura 4.12 mostra as curvas de difusão do aço B nas condições de tratamentos estudadas, nesta curva pode-se verificar que quanto maior a inclinação da curva, mais rápido o hidrogênio é detectado indicando que há menos defeitos que possam “atrasar” essa passagem de hidrogênio como já foi discutido na seção 4.1.4.2. Segundo indicado na Figura 4.12 o aço com menor ângulo de inclinação é o aço na condição (B4)

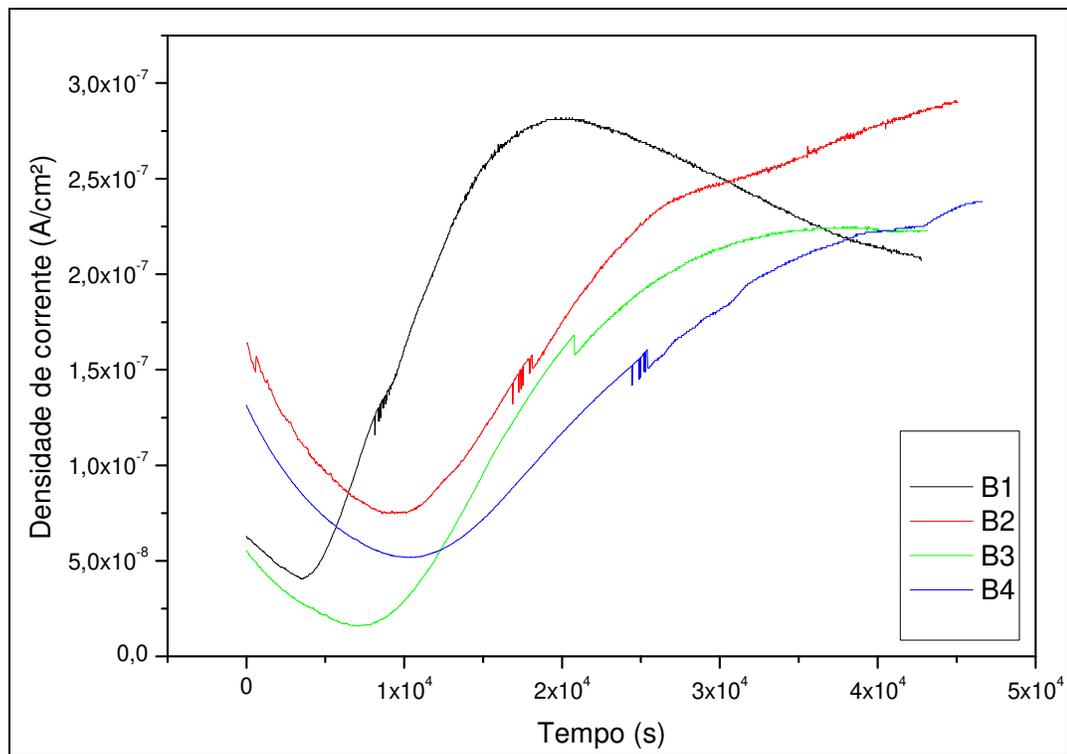


Figura 4.12 – Comparação das curvas de difusão do aço B conforme recebido (B1) e com revenimento de 350°C (B2), 400°C(B3) e 500°C (B4).

A Figura 4.13 mostra uma comparação das curvas de difusão dos aços na condição como recebido, percebe-se que o aço B1 apresenta um ângulo de inclinação bem maior que o aço A1, ou seja, no aço B1 há menos defeitos que no aço A1, isso pode ser explicando pela microestrutura, o aço A apresenta microestrutura mais heterogênea, enquanto que o aço B apresenta microestrutura mais homogênea, logo no aço B realmente há menos defeitos que no aço A.

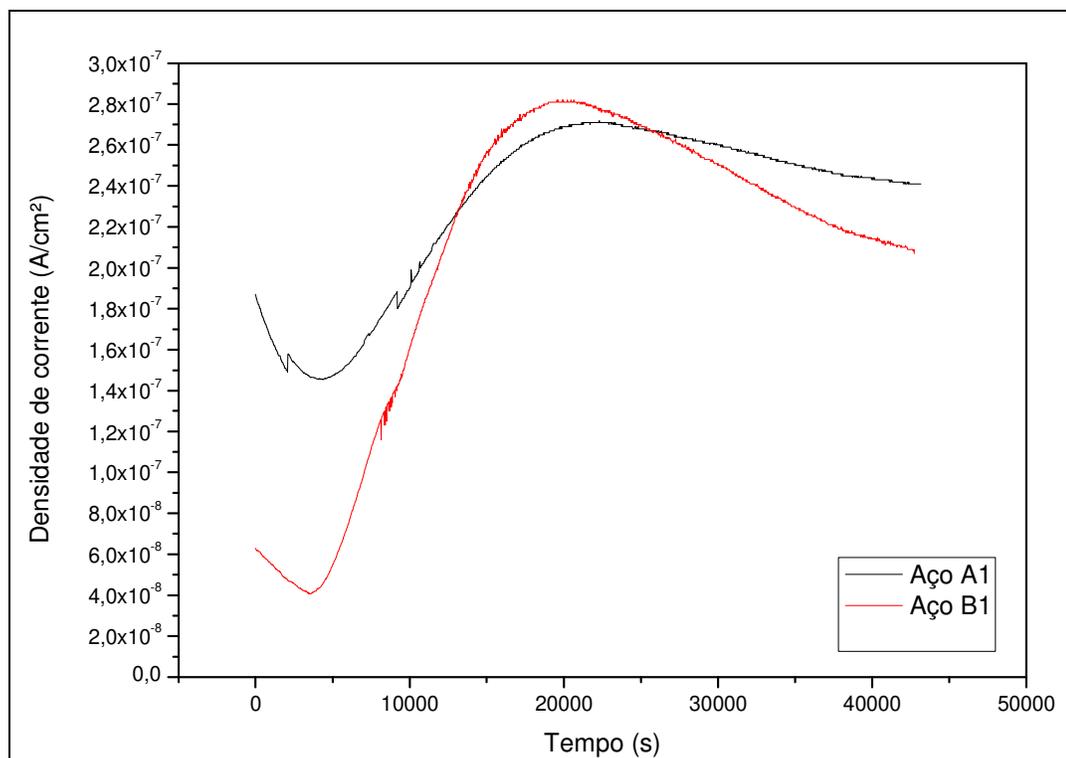


Figura 4.13 – Curvas de difusão comparativas entre os Aços A1 e B1.

Conforme indicado na Figura 4.13 e confirmado na Tabela 4.6 o aço com menor ângulo de inclinação é o aço na condição como recebido (A1) isso indica que esse aço pode ter mais defeitos tais como armadilhas de hidrogênio que podem dificultar a passagem do hidrogênio e consequentemente diminuir a velocidade de passagem. Se A1 tem mais armadilhas de hidrogênio isso significa que a solubilidade do hidrogênio em A1 é maior que nas outras condições.

Tabela 4.12 – Valores de difusibilidade, permeabilidade e solubilidade das curvas da Figura 4.6.

Tipo	Difusibilidade (m ² .s-1)	Permeabilidade (mol H.m-1.s-1)	Solubilidade (mol H.m-3)
Aço B1	9,4507E-10	2,32419E-11	2,4593E-02
Aço B2	5,8253E-11	2,01538E-11	3,4597E-01
Aço B3	6,7827E-11	1,83211E-11	2,7011E-01
Aço B4	8,68097E-11	1,83978E-11	2,1193E-01

Analisando só os aços tratados com têmpera e revenimento (B2, B3 e B4) pode-se perceber que as curvas tem valores de permeabilidade bem próximos, esses aços têm as mesmas fases conforme visto na seção 4.1.1, mudando entre eles só o refinamento dos grãos e as quantidades de fases austenita conforme discutido para o aço A.

Comparando os aços A e B podemos verificar que a solubilidade para o aço A é maior que para o aço B, O aço A tem menor Difusibilidade e permeabilidade, isso se deve ao fato do aço A ser mais heterogêneo que o aço B, logo apresenta uma tendência maior de reter o hidrogênio solubilizando-os nos defeitos cristalinos, já no que diz respeito a passagem do hidrogênio pelo aço A é mais dificultada devido a heterogeneidade desse aço como já foi discutido anteriormente.

4.2.5 Magnetização de Saturação

A Figura 4.14 mostra a curva de magnetização de saturação do aço A e B conforme recebido (A1 e B1) antes da hidrogenação e após hidrogenação (A1H e B1H).

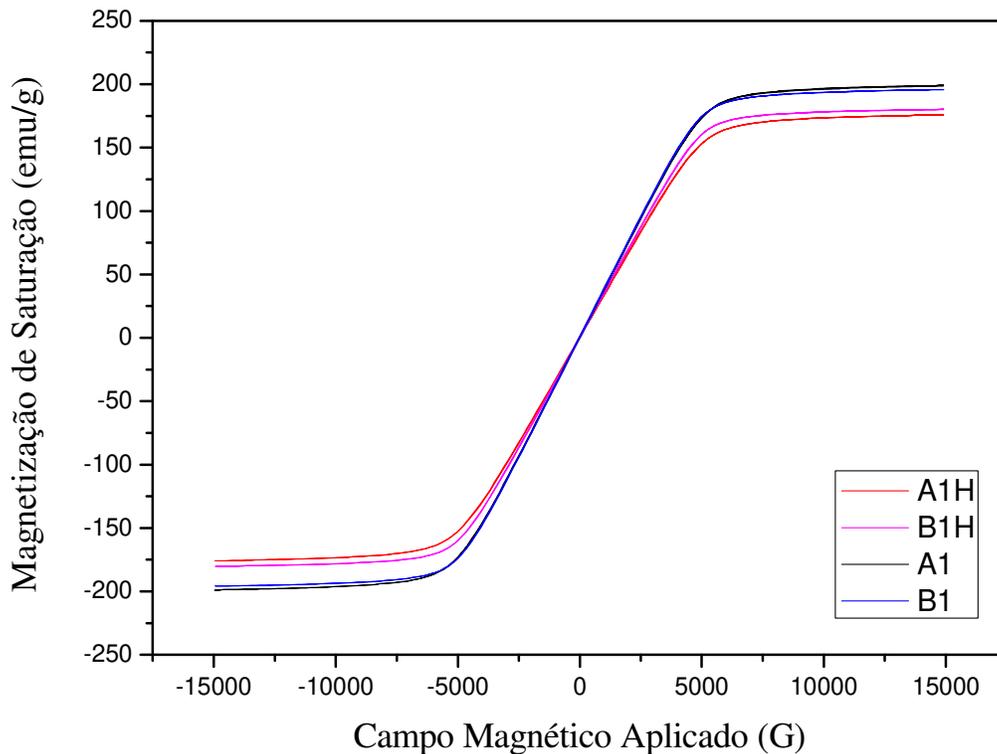


Figura 4.14 - Magnetização de saturação dos aços A e B conforme recebido antes (A1 e B1) e após hidrogenação (A1H e B1H).

Antes da hidrogenação os aços têm quase a mesma magnetização de saturação, mesmo com a microestrutura do Aço B1 mais refinada que no Aço A1.

Observa-se na Figura 4.14 que após a hidrogenação a magnetização de saturação do aço A1 diminuiu em relação ao aço B1 isso pode ter ocorrido porque o aço B1 é menos suscetível ao hidrogênio do que o aço A1, ou seja, como o aço B1 tem menos armadilhas de hidrogênio é provável que o hidrogênio não se aloje na estrutura prejudicando a magnetização de saturação.

A Tabela 4.13 apresenta a comparação da magnetização de saturação de todas as condições estudadas aqui.

Tabela 4.13 - Magnetização de saturação dos Aços B antes e após hidrogenação

Tipo	Magnetização de Saturação (emu/g) antes da hidrogenação	Magnetização de Saturação (emu/g) após hidrogenação	Diferença da magnetização de saturação antes e após hidrogenação (emu/g)
A1	198,03	174,71	23,32
A2	200,56	187,07	13,49
A3	191,74	174,43	17,31
A4	192,64	191,37	1,27
B1	195,78	180,66	15,12
B2	193,35	189,88	3,47
B3	191,37	174,69	16,68
B4	190,64	174,18	16,46

É possível notar nessa tabela que se compararmos os valores de A2 com B2, A3 com B3 e A4 com B4 antes e após hidrogenação podemos perceber que o aço B vai inverter de posição com A após a hidrogenação, isso é um indício que após a hidrogenação os aços do tipo B são menos susceptíveis ao hidrogênio na rede.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Com base na análise dos resultados obtidos neste trabalho, as conclusões são apresentadas em função das etapas propostas e executadas ao decorrer do trabalho. Assim sendo, as conclusões tiradas do trabalho são:

- A difração de raios-x mostrou que a hidrogenação provoca uma diminuição das áreas entre picos medidos antes e após hidrogenação, mostrando que o hidrogênio interfere na estrutura cristalina do aço, através dos deslocamentos dos picos e diminuição da intensidade. E também mostra que o aço na forma como recebido apresentou menor diferença entre áreas em relação às condições dos aços revenidos para o aço A.
- A difração de raios-x mostrou também que assim como no aço A o aço B houve uma diminuição das áreas entre picos antes e após hidrogenação. E também mostra que B2 apresentou menor diferença entre áreas em relação às condições dos aços revenidos.
- As curvas de difusão para o aço A mostram que a permeabilidade da amostra como recebida é menor que os tratados com revenimento para o aço A e maior para o aço B. também mostram que a Solubilidade do hidrogênio tanto para o aço A quanto para o Aço B na forma como recebido apresentaram solubilidade menor que as amostras revenidas. Já a difusibilidade não apresenta tendência sobre o tipo de tratamento nem sobre o tipo de aço.
- A magnetização de saturação mostrou que para o aço A antes de hidrogenar tem magnetização de saturação maior que após hidrogenação. Na forma como recebido apresentou maior diferença antes e após hidrogenação e com revenimento de 500°C tem menor diferença antes e após hidrogenação. .
- Após a hidrogenação, a magnetização de saturação dos aços A diminuiu em relação aos aços B isso pode ter ocorrido porque o aço B é menos suscetível ao hidrogênio do que o aço A, pois contem menos armadilhas de hidrogênio e é provável que o hidrogênio não se aloje na estrutura prejudicando a magnetização de saturação.

5.2 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

A partir dos resultados experimentais obtidos, da revisão de literatura concebida para a realização desta Tese, abre-se a possibilidade para a sugestão de alguns trabalhos futuros dentre os quais é possível citar:

1. Devido aos resultados de Difusibilidade, Permeabilidade e Solubilidade serem valores de grande importância para um melhor entendimento da cinética do hidrogênio, propõem-se comparar esses parâmetros com diferentes microestruturas e condições de carregamento de hidrogênio.
2. Pode-se realizar uma abordagem semelhante à deste trabalho para o estudo do tema em outras ligas susceptíveis, que são muitas, visando avaliar se os efeitos do hidrogênio nestas ligas são semelhantes aos que ocorrem no aço AISI 4340 ou se apresentam muitas variações;
3. Avaliar o efeito do campo magnético na absorção, adsorção e difusão do hidrogênio em aço afim de quantificar e modelar o processo.
- 4 Avaliar o efeito da temperatura na magnetização de saturação de um aço adsorção e difusão do hidrogênio em aço e comparar com outros metais.
5. Avaliar a influência de reações da superfície nas propriedades de difusibilidade,, permeabilidade e solubilidade de hidrogênio.

Referências

AMS 6414K. **Steel, Bars, Forgings and Tubing. 0.80Cr - 1.8_i - 0.25Mo (0.38 – 0.43C) (SAE 4340). Vacuum Consumable Electrode Remelted.** SAE International Group. Warrendale, 2007.

AMS 6415S. **Steel, Bars, Forgings and Tubing. 0.80Cr - 1.8_i - 0.25Mo (0.38 – 0.43C) (SAE 4340).** SAE International Group. Warrendale, 2007.

ARANTES, D. R. **Sobre a Hidrogenação e a difusão em Eletrodos de Ni Microcristalino e Nanocristalino.** Tese de Doutorado. IFGW-UNICAMP. CAMPINAS. 1992.

ASM HANDBOOK. **Proprieties and selection – Irons, steels and high performance alloys.** ASM International Handbook Committee. Vol 1. 10th ed. 1993.

ASTM E 18 – 08b. **Standard test methods for Rockwell hardness of metallic materials.** ASTM International. West Conshohocken, 2009.

ASTM G96 – 90: **Standard Guide for Online Monitoring of Corrosion in Plant Equipment (Electrical and Electrochemical Methods)** ASTM International. West Conshohocken, 2008

ASTM G148-97: **Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptaken, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Techniques.** ASTM International. West Conshohocken, 2011.

BERTI NETO, H., et al. Comportamento magnético do aço abnt 4340 temperado e revenido. In: *60º Congresso Anual da ABM*, Belo Horizonte, **Anais** do 60º. Congresso Anual da ABM, São Paulo, 005, 2005.

BERTOCCO, Bruno G. **Adsorção, absorção, dessorção e difusão de hidrogênio nascente no aço AISI 4340**. Dissertação de Mestrado. UNICAMP. Campinas, 2010.

BIDA,G.V, NICHIPURUK,A.P, TSAR'KOVA,T.P, **Russian Journal of Nondestructive Testing**, 200, Vol. 37, No. 2, , p.100-115.

BOCKRIS, J. O. **Modern Electrochemistry**. 3 edição. ed. New York: Plenum Press, v. I,II., 1977.

CALLISTER, William D. **Materials science and engineering: an introduction**. John Wiley & Sons, Inc. 7th ed. York, 2007.

CARNEIRO, A. A. O. et al. Biomagnetismo: Aspectos Instrumentais e Aplicações. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, 2000.

CHIAVERINI, V. 1965 **Aços-carbono e aços-liga**. Publicação da Associação Brasileira de Metais, 456p.

DAMASCENO, J. F. **Construção de um magnetômetro Hall para caracterização de partículas magnéticas utilizadas em ensaios imunológicos**. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica. 2009.

DA SILVA, A. P., **Estudo da transformação da austenita retida induzida por deformação, em um aço AISI 4340 com estrutura multifásica**. Tese de doutorado Universidade Estadual Paulista, 2006.

DEAN, R.S. E CLAYTON, C.Y. The mechanism of steel hardening and tempering as indicated by coercive force measurement. **Preprint ASM**, 1937, p.1-17

DEVANATHAM, M. A. V. S. Z. A **The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium**. Pro. Royal Soc. [S.I.], p. 90. 1983.

DEVANATHAN, M.A.V. AND STACHURSKI, Z.: The absorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. **Proceedings** of Royal Society, section A270, 1962, p90.

FAZANO, Carlos Alberto T.V. **A prática metalográfica**. Editora Hemus. São Paulo, 1980.

FONER, S. The Vibrating Sample Magnetometer-Experiences of a Volunteer. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 2, 1996.

GLICKSMAN, M.E.: **Diffusion in Solids**. John Wiley & Sons, Inc. NY, 2000.

GOLDENSTEIN, H., Comportamento magnético do aço ABNT 4340 temperado e revenido. In: *60º Congresso Anual da ABM*, Belo Horizonte, Anais do 60. Congresso Anual da ABM, São Paulo, 005, pp. 1696- 1706, 2005.

HIRTH, J.P.: “Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel.” Metallurgical Transactions A, Vol. 11A, pp.861-890, 1980.

INTERRANTE, C.G.: Basic Aspects of the Problems of Hydrogen in Steels. **American Society of Metals**, Washington DC, 1982.

JOHNSON, H.H. AND LIN, R.W.: Hydrogen and Deuterium Trapping in Iron.” Proceedings of the Third International Conference on Effect of Hydrogen on Behavior of Materials, the **Metallurgy Society** of AIME, p3-26, Wyoming, 1980.

JONES, D.A.: **Principles and prevention of Corrosion**, 2nd Edition, Prentice Hall, NJ, 1996.

LEE, C. G. et al. Effects of volume fraction and stability of retained austenite on formability in a 0.1C-1.5Si-1.5Mn-0.5Cu TRIP-aided cold-rolled steel sheet. **Materials Science and Engineering A00**, 2003, p 1-8.

LEE, W. S.; SU, T. T. Mechanical properties and microstructural features of AISI 4340 high-strength alloy steel under quenched and tempered conditions. **Journal of Materials Processing Technology** Vol. 87, 1999, p 198-206.

MALAKONDAIAH, G.; SRINIVAS, M.; RAMA RAO, P. Ultrahigh-strength low-alloy steels with enhanced fracture toughness. **Progress in Materials Science** Vol. 42, 1997, p 209-242.

PADILHA, A.F. & F. SICILIANO JR., **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**. São Paulo, ABM, 2ª edição, 158 páginas, 1996.

PEPPERHOFF, W. AND ACET, M.: Constitution and Magnetism of Iron and its Alloys. **Springer- Verlag, Engineering Materials**. Berlin, 2001.

PRESSOUYRE, G.M.: A Classification of Hydrogen Traps in Steels. *Metallurgy Transitions*, Vol. 10A, p 1571-1573, 1979.

PROENÇA, M. B. **Deterioração de Aço em refinaria de petróleo e seu controle por impedância eletroquímica**. Tese Doutorado. FEM-UNICAMP. CAMPINAS, p. 180., 1998.

ROCHA, R. O. et al. Microstructural evolution at the initial stages of continuous annealing of cold rolled dual-phase steel. **Materials Science and Engineering A** 391, 2005. p 296-394.

SAMPAIO, L. C. et al. Técnicas de Magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. Vol.22, n. 3, 2000.

SANTOS, Rezende G. **Transformações de fases em materiais metálicos**. Editora da Unicamp. Campinas, 2006.

SILVA, André L. da Costa; MEI, Paulo Roberto. **Aços e ligas especiais. Eletrometal S.A. Metais Especiais**. 2a ed. Sumaré, 1988.

SILVA, F. da; **Influência do teor de hidrogênio no aço líquido sobre a formação de porosidades em placas de aço do lingotamento contínuo**. Dissertação (Graduação em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal Fluminense. 2011.

TAVARES, S.S.M., et al., X-ray Diffraction and Magnetic Characterization of the Retained Austenite in a Chromium Alloyed High Carbon Steel, **Journal of Materials Science**, v.41, pp.4732-4736, 2006.

TAVARES, S.S.M., et al., A magnetic study of the maraging 350 Steel, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272-76, n. P2, p. 785- 787, 2004 a.

TAVARES, S.S.M., et al., Magnetic properties of a Ni-Co-Mo-Ti maraging 350 steel, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 373, p. 304-311, 2004 b.

ANEXO A – Certificado de qualidade da Villares Metals para o aço AISI 4340 ASM 6415 (Aço A)

VILLARES METALS

Pág. 1

USINA DE SUMARÉ / ESCRITÓRIO CENTRAL
R. Alfredo Dumont Villares, 155
13177-900 - Sumaré - SP - BRASIL
Fone: 55 19 3864-8000 - Fax: 55 19 3864-8164
e-mail: metals@villares.com.br

CERTIFICADO DE QUALIDADE

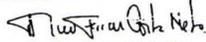
CERT. N°. 443356

CONFORME EN 10204 3.1

CLIENTE **VMSA - CD**

NOTA FISCAL N°.

PEDIDO DO CLIENTE / SEQUÊNCIA N°.

REFERÊNCIAS DA VILLARES METALS																	
OS N°		1193721		LOTE N°		1193721		VOLUME N°		1193721/01							
LIGA VILLARES				LIGA CLIENTE / SIMILAR													
VM40QA				AISI 4340													
NORMAS ATENDIDAS																	
AMS 6415 / S (Feb.07), AMS-S-5000 / MAR/1999																	
PROCESSO DE FUSÃO			LINHA DE PRODUTO			TRATAMENTO TÉRMICO			ACABAMENTO								
Forno Elétrico a Arco			Laminado			Recozido			Descascado Polido								
PESO		QUANTIDADE		PRODUTO		DIMENSÕES / N° DO DESENHO (mm)			COMPRIMENTO (mm)								
1122,0 kg		12		Barra Redonda		50,80 Tol (-)0,190 (+)0,000			3000 / 6000								
COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% em peso)					CORRIDA N°					4827820							
C	0,39	Si	0,29	Mn	0,76	P	0,006	S	0,001	Cr	0,75	Mo	0,23	Ni	1,65	V	< 0,01
Cu	0,02	Ti	< 0,005	Nb	< 0,01	Al	0,026	Sn	< 0,005	H	< 0,00015	N	0,0037				
DUREZA										215 HB							
INSP. VISUAL E DIMENSIONAL										SITUAÇÃO: Aprovado							
ULTRA SOM										SITUAÇÃO: Aprovado		- ACCORDING TO MIL-I-8950 (CL.A)					
TESTE ANTI-MISTURA										SITUAÇÃO: Aprovado							
TAMANHO DE GRÃO										SITUAÇÃO: Aprovado		TAMANHO DE GRÃO ENCONTRADO: 8 ASTM					
DESCARBONETAÇÃO										CAMADA MÁX: 0,000 UNIDADE: MM							
MACROGRAFIA										SITUAÇÃO: Aprovado		SEVERIDADE: S1;R1;C1					
JOMINY										DISTÂNCIA 1 (mm): 19,00 DUREZA 1A (HRC): 56,0 DUREZA 1B (HRC): 55,5 DISTÂNCIA 2 (mm): 32,00 DUREZA 2A (HRC): 53,0 DUREZA 2B (HRC): 53,0 DISTÂNCIA 3 (mm): 51,00 DUREZA 3A (HRC): 48,5 DUREZA 3B (HRC): 48,5							
PARTÍCULA MAGNÉTICA										SITUAÇÃO: Aprovado		FREQUÊNCIA: 0.00 SEVERIDADE: 0.00					
NOSSO SISTEMA DA QUALIDADE É CERTIFICADO CONFORME A ISO 9001:2000										27/05/2009		 ALCEU F. COSTA NETO SUPERVISOR DA ENG° DE PRODUTO					

ANEXO B – Certificado de qualidade da Villares Metals para o aço AISI 4340 ASM 6414 (Aço B)

VILLARES METALS

Pag. 1/ 2

USINA DE SUMARÉ / ESCRITÓRIO CENTRAL
R. Alfredo Dumont Villares, 155
13177-900 - Sumaré - SP - BRAZIL
Phone: 55 19 3303-8000 - Fax: 55 19 3303-8696
e-mail: metais@villaresmetals.com.br

CERTIFICADO DE QUALIDADE

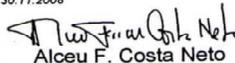
CERT. Nr. 000000480862

CONFORME EN 10204 3.1

CLIENTE **ELEB EQUIPAMENTOS LTDA**

NOTA FISCAL Nº. 000003134

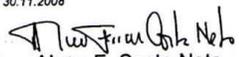
PEDIDO DO CLIENTE / SEQUÊNCIA Nr. / ITEM. 4300011554-EC. 2094083-ITS 430/440- / 14.08.2008

REFERÊNCIAS DA VILLARES METALS									
OS Nr. 1381533			LOTE Nr. 1381533			VOLUME Nr. 1381533/01			
LIGA VILLARES VM40IMQA				LIGA CLIENTE / SIMILAR 4340					
NORMAS ATENDIDAS AMS 6414 / K (FEB/0)									
PROCESSO DE FUSÃO FEA + VAR		LINHA DE PRODUTO Laminados		TRATAMENTO TÉRMICO Recozido			ACABAMENTO Descascado Polido		
PESO 939 KG	QUANTIDADE 17	PRODUTO Barra Redonda		DIMENSÕES / Nº DO DESENHO (mm) 50,00 Tol (-)0,190 (+)0,000 49,00			COMPRIMENTO (mm) 3.050 / 3.660		
COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% em peso) CORRIDA N. 5701812									
Análise química na liga									
C 0,42	Si 0,31	Mn 0,78	P <0,005	S <0,0010	Cr 0,87	Mo 0,27	Ni 1,81	V 0,06	Cu 0,02
Ti 0,0030	Nb <0,01	Al 0,013	B 0,0005	Sn <0,0050	As <0,005	Sb 0,0010	H 0,00000	N 0,0021	
Análise química - Pé do Lingote									
C 0,40	Si 0,30	Mn 0,74	P 0,005	S 0,0010	Cr 0,87	Mo 0,27	Ni 1,79	V 0,06	Cu,02
Ti 0,003	Nb 0,005	Al 0,013	B 0,0005	Sn 0,005	As 0,005	Sb 0,001	H 0,00000	N 0,00000	
Inspeção visual e dimensional Situação: Aprovado									
Teste anti-mistura Situação: Aprovado									
Dureza Conforme Norma ASTM A370 Resultado: 218 HB									
Ultra-som Situação: Aprovado ACCORDING TO MIL-I-8950(CL.A)									
Microinclusão Conforme Norma ASTM E45 A Fina: 0 B Fina: 0 C Fina: 0 D Fina: 1 A Grossa: 0 B Grossa: 0,5 C Grossa: 0 D Grossa: 0									
Tamanho de grão Conforme Norma ASTM E112 Situação: Aprovado : TAMANHO DE GRÃO ENCONTRADO: 8 ASTM									
Descarbonetação Camada máxima: 0 mm									
Macrografia Conforme Norma ASTM A604 Situação: Aprovado Severidade: 1A/2A/3A/4A									
NOSSO SISTEMA DE QUALIDADE É CERTIFICADO DE ACORDO COM ISO 9001, TS 16949, NBR 15100 (AS 9100) E ISO 14001.							30.11.2008  Alceu F. Costa Neto SUPERVISOR DA ENG* DE PRODUTO		

USINA DE SUMARÉ / ESCRITÓRIO CENTRAL
R. Alfredo Dumont Villares, 155
13177-900 - Sumaré - SP - BRAZIL
Phone: 55 19 3303-8000 - Fax: 55 19 3303-8696
e-mail: metals@villaresmetals.com.br

CERTIFICADO DE QUALIDADECERT. Nr: **000000480862**

CONFORME EN 10204 3.1

<p>Tração na am. tratada - longitudinal Conforme Norma ASTM A370 Corpo de prova n°: 15491F-A Posição: LONGITUDINAL Temperatura: 24,60 °C C. ruptura: 11380 Kgf C. esc. 0,2%: 9560 Kgf Dimensão: 8,83 mm Dim. final: 5,62 mm Compr. inicial: 35,30 mm Compr. final: 39,95 mm Lim. resist.: 1823 MPa Lim. esc. 0,2%: 1532 MPa Estrição: 59,5 % Alongamento: 13,2 % CONDIÇÃO DE ENVELHECIMENTO: H1025.</p>
<p>Tração na am. tratada - transversal Conforme Norma ASTM A370 CONDIÇÃO DE ENVELHECIMENTO: H1025.</p>
<p>Tração na am. tratada - longitudinal Corpo de prova n°: 15491F-B Posição: LONGITUDINAL Temperatura: 24,60 °C C. ruptura: 11420 Kgf C. esc. 0,2%: 9510 Kgf Dimensão: 8,82 mm Dim. final: 6,56 mm Compr. inicial: 60,30 mm Compr. final: 75,94 mm Lim. resist.: 1834 MPa Lim. esc. 0,2%: 1527 MPa Estrição: 44,7 % Alongamento: 25,9 % CONDIÇÃO DE ENVELHECIMENTO: H1025.</p>
<p>Tração na am. tratada - transversal CONDIÇÃO DE ENVELHECIMENTO: H1025.</p>
<p>Jominy Conforme Norma ASTM A255 Distância 1: 19,00 mm Dureza 1A: 55,5 HRC Dureza 1B: 55,0 HRC Distância 2: 32,00 mm Dureza 2A: 53,0 HRC Dureza 2B: 53,0 HRC</p>
<p>Particula magnética Conforme Norma AMS 2300 Situação: Aprovado Freqüência: 0 Severidade: 0</p>
<p>OBSERVAÇÕES TODA DOCUMENTAÇÃO APROPRIADA ESTÁ ARQUIVADA NA VILLARES METALS S.A. - PLANTA DE SUMARÉ.</p>
<p>30.11.2008  Alceu F. Costa Neto SUPERVISOR DA ENG° DE PRODUTO</p>
<p>NOSSO SISTEMA DE QUALIDADE É CERTIFICADO DE ACORDO COM ISO 9001, TS 16949, NBR 15100 (AS 9100) E ISO 14001.</p>

ANEXO C – Certificado de composição química do aço AISI 4340 ASM 6415 (Aço A) realizado pela Labteste



RELATÓRIO DE ENSAIO Nº: **384.02343-10A**

Pg.:1/1

VIA ORIGINAL

CLIENTE : **FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA - UNICAMP.**
 ENDEREÇO : *Rua Medeiros, 200 - Cidade Universitária - CEP: 13083-070 - Campinas - SP.*

Informações Fornecidas Pelo Cliente Sobre a(s) Amostra(s) Analisada(s):

IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA : **Sem tratamento**

MATERIAL INFORMADO : **Aço 4340**

DOCUMENTO : **16/06/2010 - Ícaro**

OBJETIVO: Determinar a COMPOSIÇÃO QUÍMICA do material da amostra.

RESULTADOS OBTIDOS

1 Composição Química via espectrometria óptica:

Elementos	Análises			Concentração média obtida (%)
	1ª	2ª	3ª	
C (Carbono)	0,380	0,384	0,377	0,38
Si (Silício)	0,274	0,274	0,273	0,27
Mn (Manganês)	0,73	0,73	0,73	0,73
P (Fósforo)	0,006	0,007	0,006	0,006
S (Enxofre)	0,003	0,003	0,003	0,003
Cr (Cromo)	0,74	0,74	0,74	0,74
Mo (Molibdênio)	0,231	0,233	0,232	0,23
Ni (Níquel)	1,60	1,59	1,60	1,60
Al (Alumínio)	0,031	0,030	0,030	0,030
Co (Cobalto)	0,008	0,008	0,007	0,008
Cu (Cobre)	0,024	0,024	0,024	0,024
Nb (Nióbio)	0,010	0,010	0,010	0,010
Ti (Titânio)	0,003	0,003	0,003	0,003
V (Vanádio)	0,007	0,008	0,007	0,007
W (Tungstênio)	0,021	0,019	0,019	0,019
Pb (Chumbo)	0,007	0,007	0,007	0,007
Sn (Estanho)	0,003	0,003	0,003	0,003
B (Boro)	ND	ND	ND	ND
Mg (Magnésio)	NA	NA	NA	NA
Fe (Ferro)	95,9	95,9	95,9	Rest.

ND - Não Detectado NA - Não Analisado Rest. - Restante

Realização do ensaio: conforme a norma ASTM A751-05 e procedimento interno LV-PI 001 A.

Instrumentos Utilizados: LT 007 - Espectrômetro de emissão óptica ESPECTROMAXX - Certificado de Calibração Nº 02032009 - Validade 06/2010

Condições Ambientais: Temperatura: 24 °C - Umidade: 54 %

O material apresenta a composição química típica de um aço baixa liga **SAE 4340**, conforme a norma **SAE J404 - JUN/00**.

Observação: O teor de cromo especificado é de (1,65 - 2,00) ± 0,05%.

Data recebimento da amostra: 16 / 06 / 2010

Data realização do ensaio: 17 / 06 / 2010

Responsável pela elaboração: **Engº Fernando Botini / Coordenador Técnico**

Data de Emissão, 18 de Junho de 2010.

Prof. Dr. Rodolfo Libardi
 Gerente Administrativo Comercial
 Gerente Técnico e da Qualidade (substituto)
 Físico - UNESP - Rio Claro
 Mestre Eng. Metalúrgica - USP - São Carlos
 Doutor Eng. Mecânica (Mat. e Processos) - UNICAMP

Engº Msc. José Edenil G. Santos
 Gerente Técnico e da Qualidade
 Eng. Industrial Mecânico - UNIMEP
 Mestre Eng. Mecânica (Mat. e Processos) - UNICAMP
 CREA: 5062607264
 Signatário Autorizado

* Este relatório é válido exclusivamente para a amostra analisada nas condições de ensaio, não sendo estendido a quaisquer usos ou análises, mesmo que similares.
 - A reprodução deste documento somente poderá ser feita integralmente, sem quaisquer alterações.

ANEXO D – Certificado de composição química do aço AISI 4340 ASM 6414 (Aço B) realizado pela Labteste



RELATÓRIO DE ENSAIO Nº: **384.02342-10A**

Pg.:1/1

VIA ORIGINAL

CLIENTE : **FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA - UNICAMP.**
ENDEREÇO : **Rua Medeiros, 200 - Cidade Universitária - CEP: 13083-970 - Campinas - SP.**

Informações Fornecidas Pelo Cliente Sobre a(s) Amostra(s) Analisada(s):

IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA : **Com tratamento**
MATERIAL INFORMADO : **Aço 4340**
DOCUMENTO : **16/06/2010 - Ícaro**

OBJETIVO: Determinar a COMPOSIÇÃO QUÍMICA do material da amostra.

RESULTADOS OBTIDOS

1 Composição Química via espectrometria óptica:

Elementos	Análises			Concentração média obtida (%)
	1ª	2ª	3ª	
C (Carbono)	0,411	0,411	0,402	0,41
Si (Silício)	0,300	0,297	0,297	0,30
Mn (Manganês)	0,75	0,75	0,75	0,75
P (Fósforo)	0,005	0,005	0,005	0,005
S (Enxofre)	0,003	0,004	0,004	0,004
Cr (Cromo)	0,90	0,91	0,90	0,90
Mo (Molibdênio)	0,296	0,297	0,295	0,30
Ni (Níquel)	1,82	1,82	1,81	1,82
Al (Alumínio)	0,016	0,015	0,015	0,015
Co (Cobalto)	0,006	0,004	0,005	0,005
Cu (Cobre)	0,018	0,017	0,017	0,017
Nb (Nióbio)	0,009	0,009	0,009	0,009
Ti (Titânio)	0,003	0,003	0,003	0,003
V (Vanádio)	0,070	0,070	0,070	0,070
W (Tungstênio)	0,022	0,019	0,020	0,020
Pb (Chumbo)	0,007	0,007	0,007	0,007
Sn (Estanho)	0,002	0,002	0,002	0,002
B (Boro)	ND	ND	ND	ND
Mg (Magnésio)	NA	NA	NA	NA
Fe (Ferro)	95,4	95,4	95,4	95,4

ND - Não Detectado NA - Não Analisado Rest. - Restante

Realização do ensaio: conforme a norma ASTM A751-00 e procedimento interno LT-PT 001 A.
Instrumentos utilizados: L1 101 - Espectrômetro de emissão óptica SUPERLUMINE - Laboratório de Laboração Nº 00000000 - Unidade UN/2010
Condições Ambientais: Temperatura: 24 °C - Umidade: 54 %

O material apresenta a composição química típica de um aço baixa liga **SAE 4340**, conforme a norma **SAE J404 - JUN/00**.

Data recebimento da amostra: 16 / 06 / 2010 Data realização do ensaio: 17 / 06 / 2010

Responsável pela elaboração: **Engº Fernando Botini / Coordenador Técnico**

Data de Emissão, 18 de Junho de 2010.

Prof. Dr. Rodolfo Libardi
Gerente Administrativo Comercial
Gerente Técnico e da Qualidade (substituto)
Físico - UNICAMP - Rio Claro
Mestre Eng. Metalúrgica - USP - São Carlos
Doutor Eng. Mecânica (Mat. e Processos) - UNICAMP

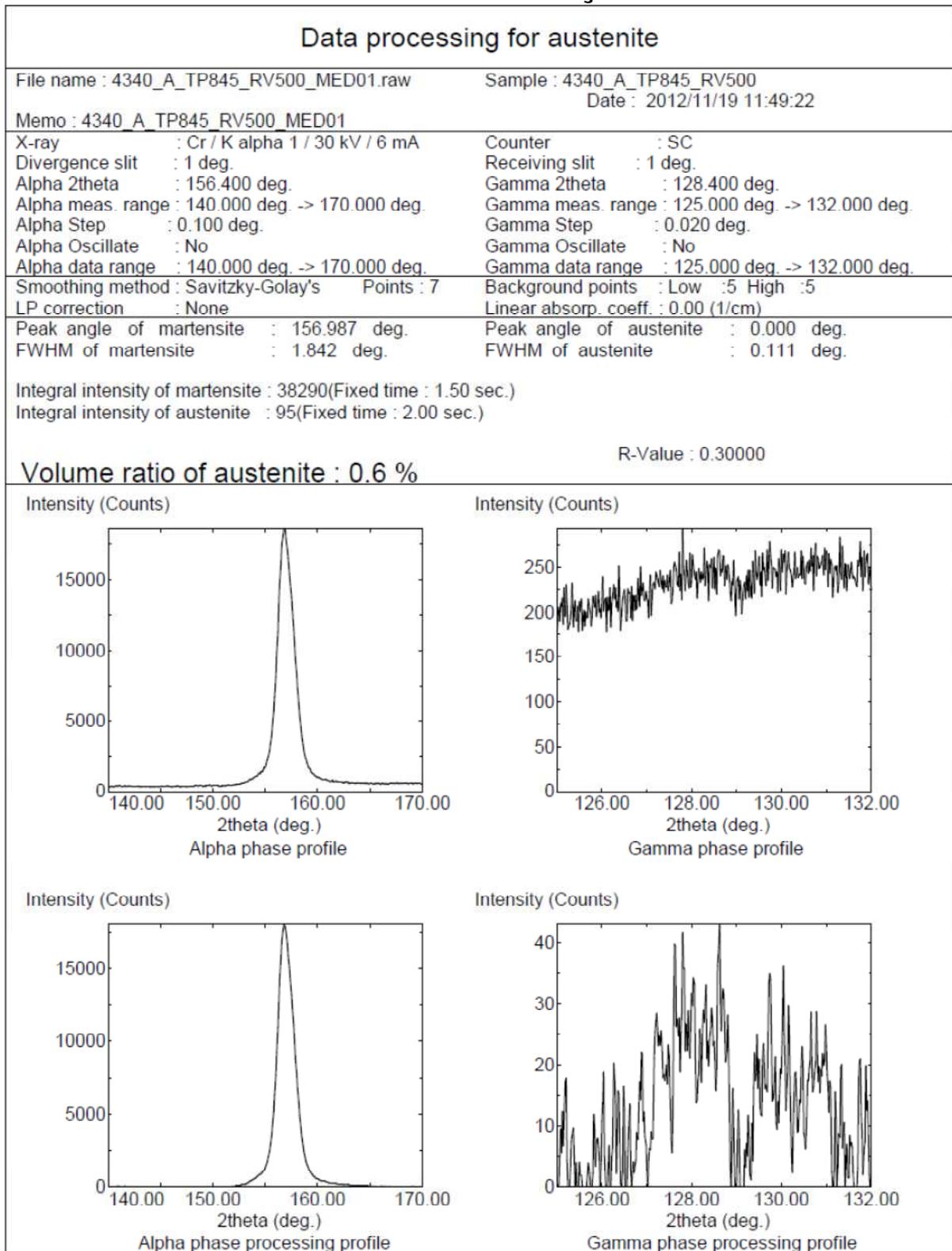
Engº Msc. José Edenil G. Santos
Gerente Técnico e da Qualidade
Eng. Industrial Mecânica - UNIMEP
Mestre Eng. Mecânica (Mat. e Processos) - UNICAMP
CREA: 5062607264
Signatário Autorizado

- Este relatório é válido exclusivamente para a amostra analisada nas condições de recebimento, não sendo estendido a quaisquer outras amostras, mesmo que similares.
- A reprodução deste documento somente poderá ser feita integralmente, sem quaisquer alterações.

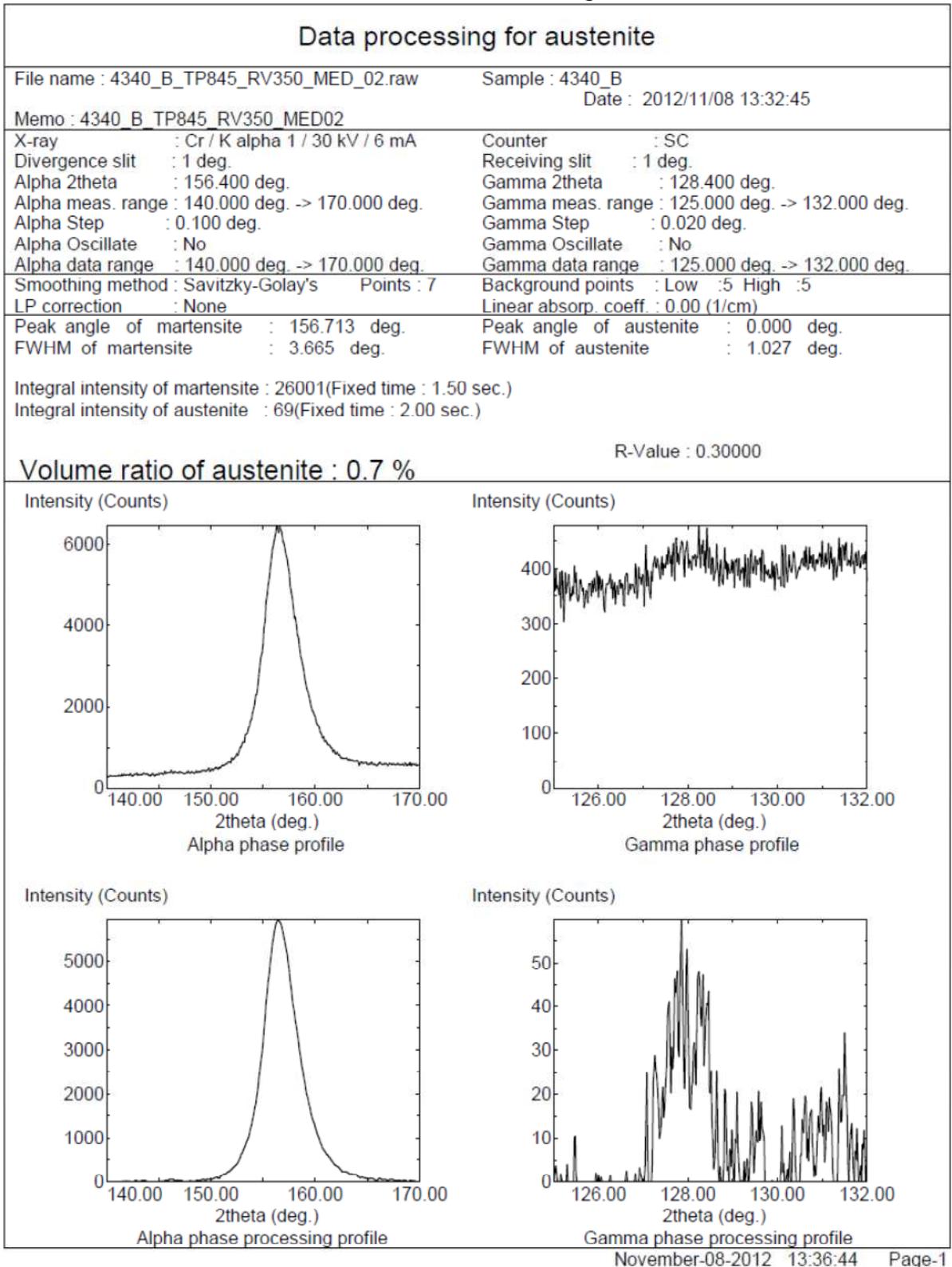
LABTESTE Análises e Ensaios de Materiais Metálicos Ltda.

Rua Tupy, 4390 - Distrito Ind. II - CCT: 10457-050 - Os. Bárbara D'Oeste - GC - FONE/FAX: (19) 0403-5430 - E-MAIL: labteste@labteste.com.br - www.labteste.com.br

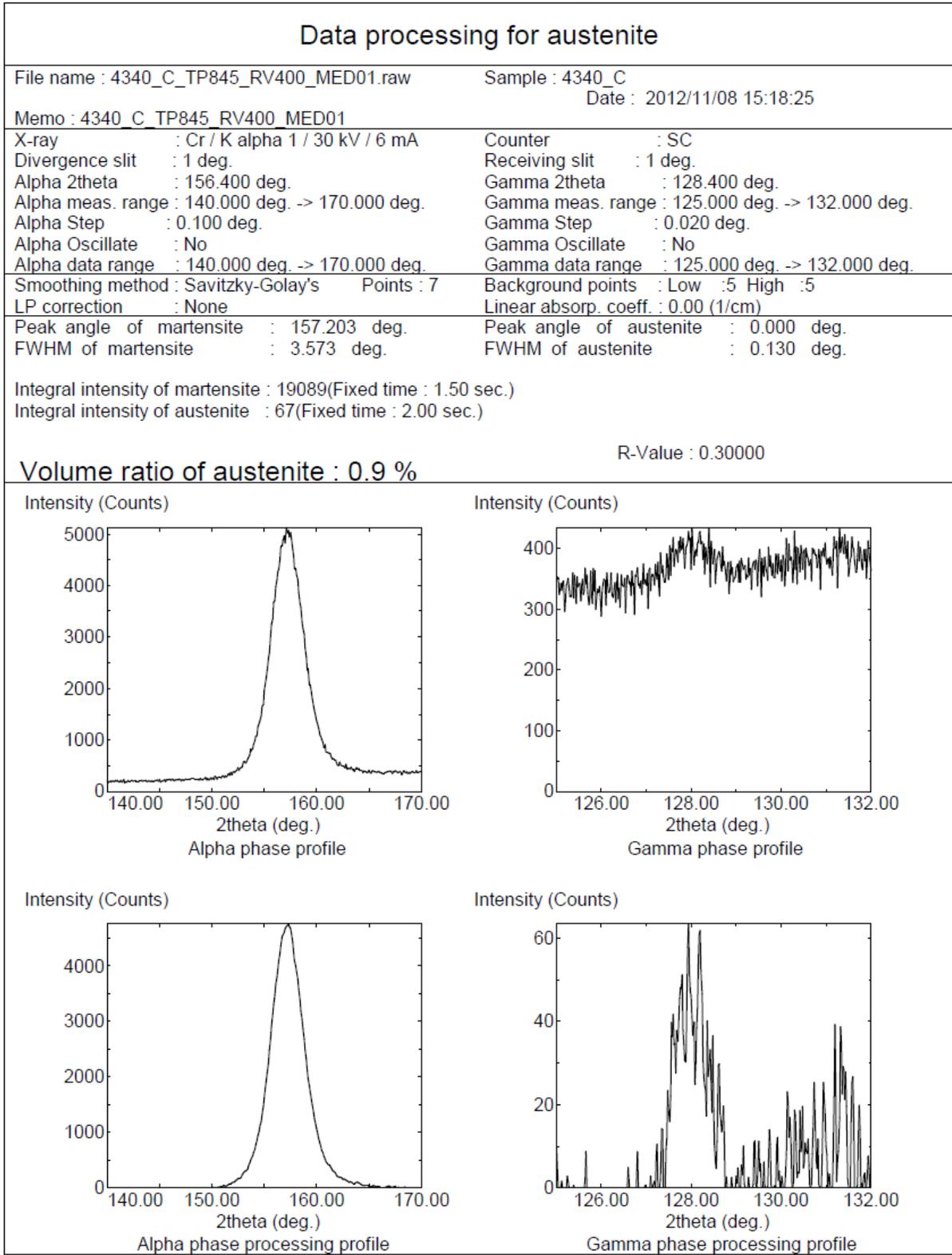
ANEXO E – Certificado de difratograma para quantificação da austenita retida Aço A1.



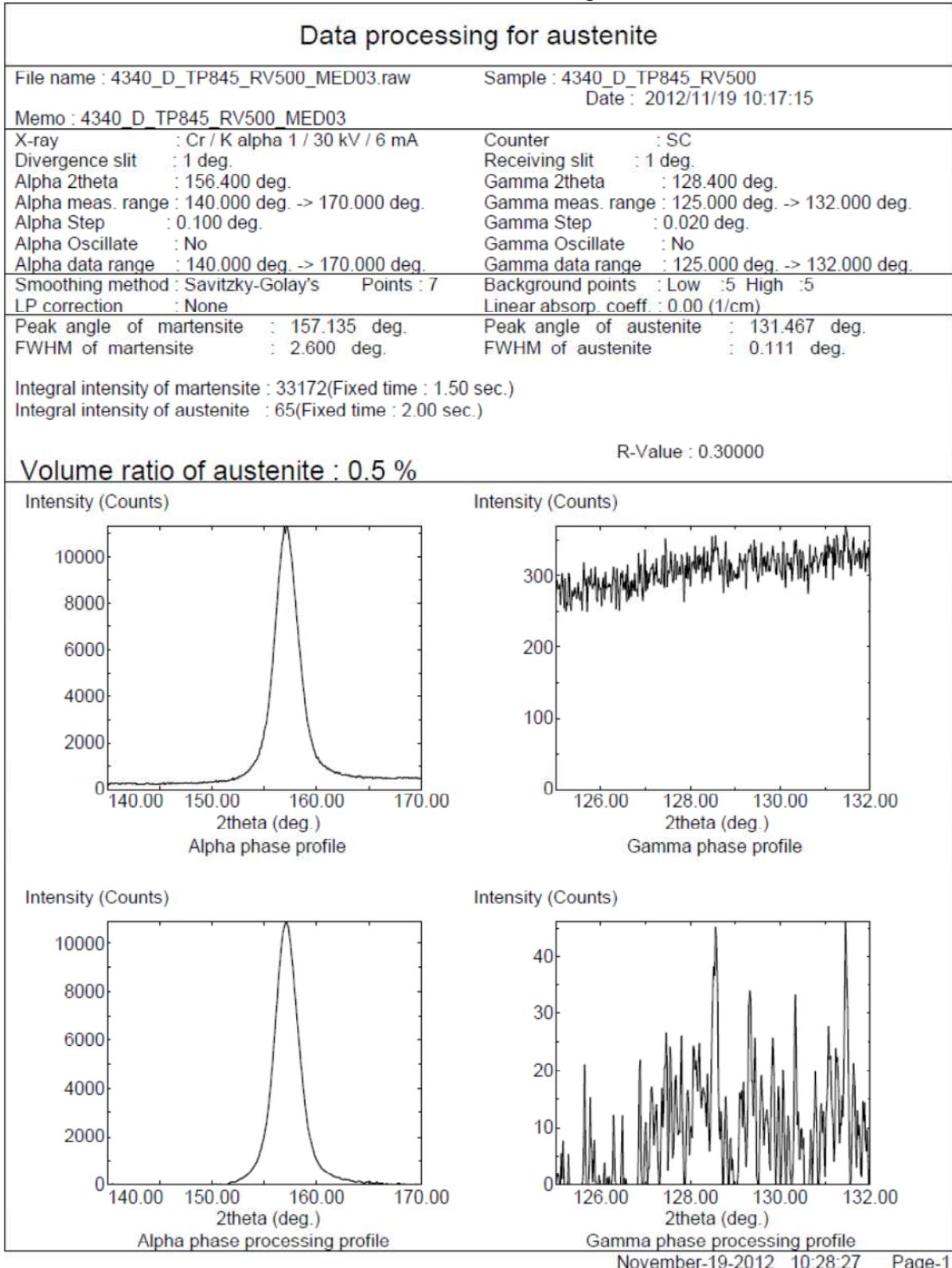
ANEXO F – Certificado de difratograma para quantificação da austenita retida Aço A2.



ANEXO G – Certificado de difratograma para quantificação da austenita retida Aço A3.

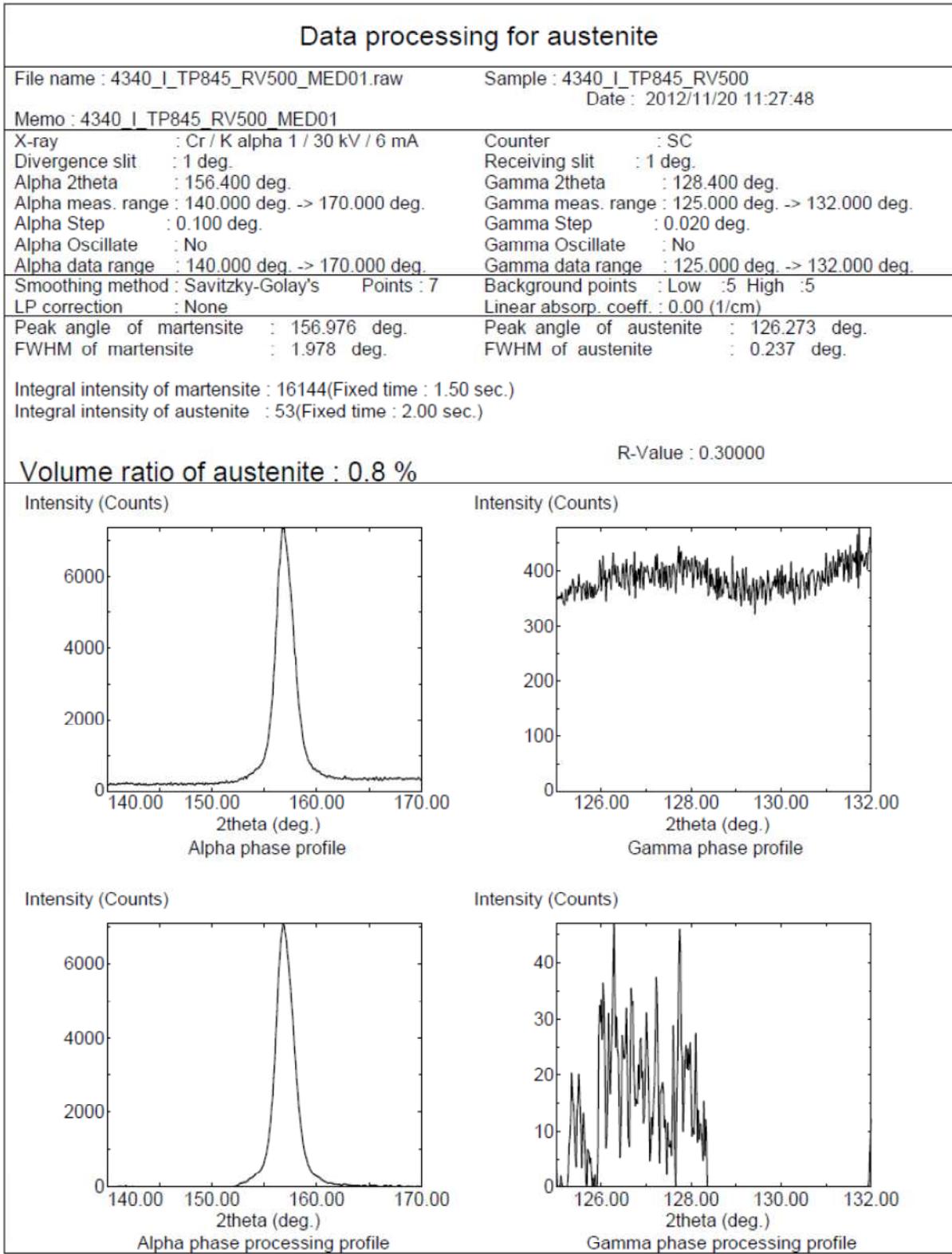


ANEXO H – Certificado de difratograma para quantificação da austenita retida Aço A4.

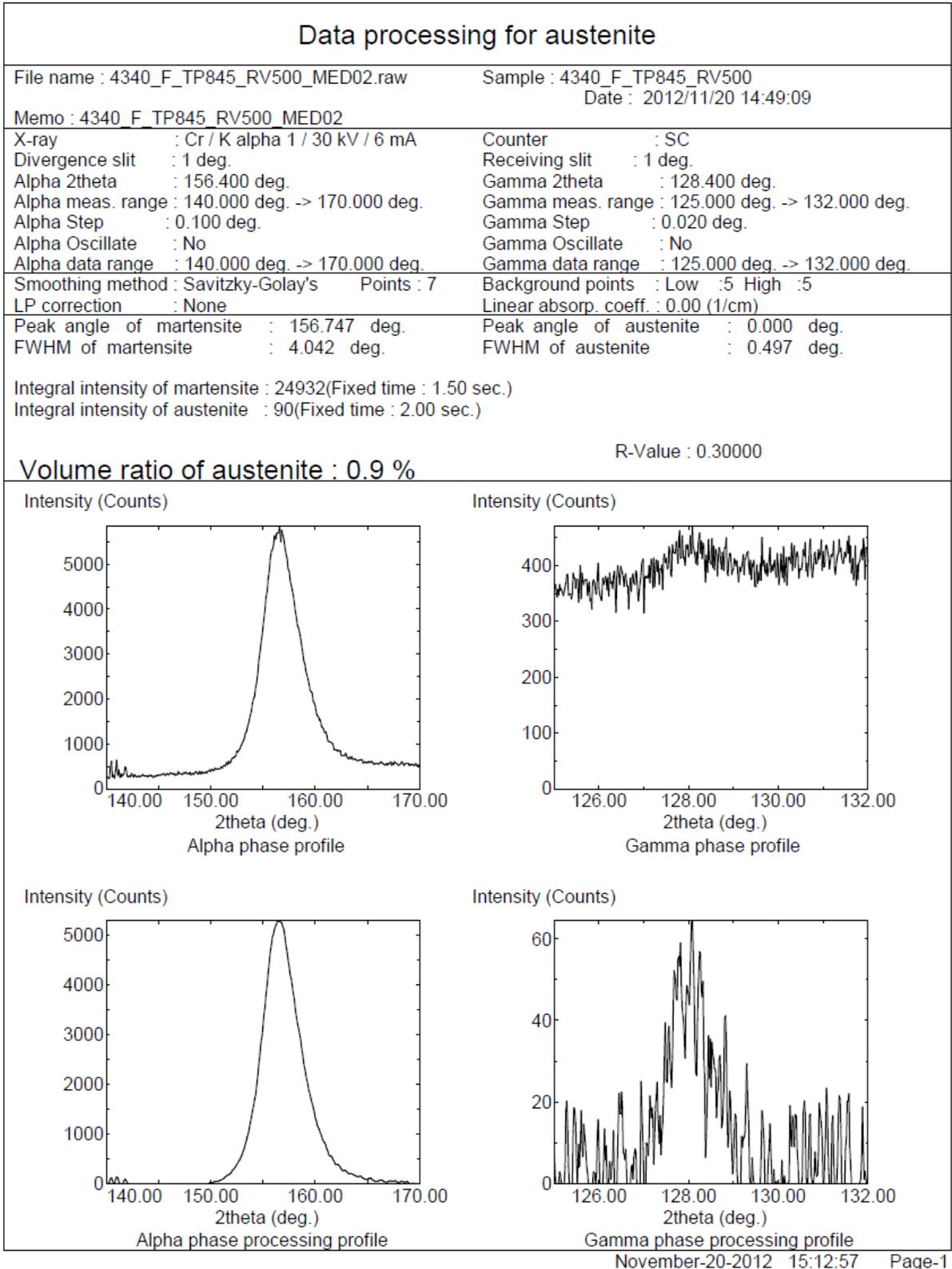


November-19-2012 10:28:27 Page-1

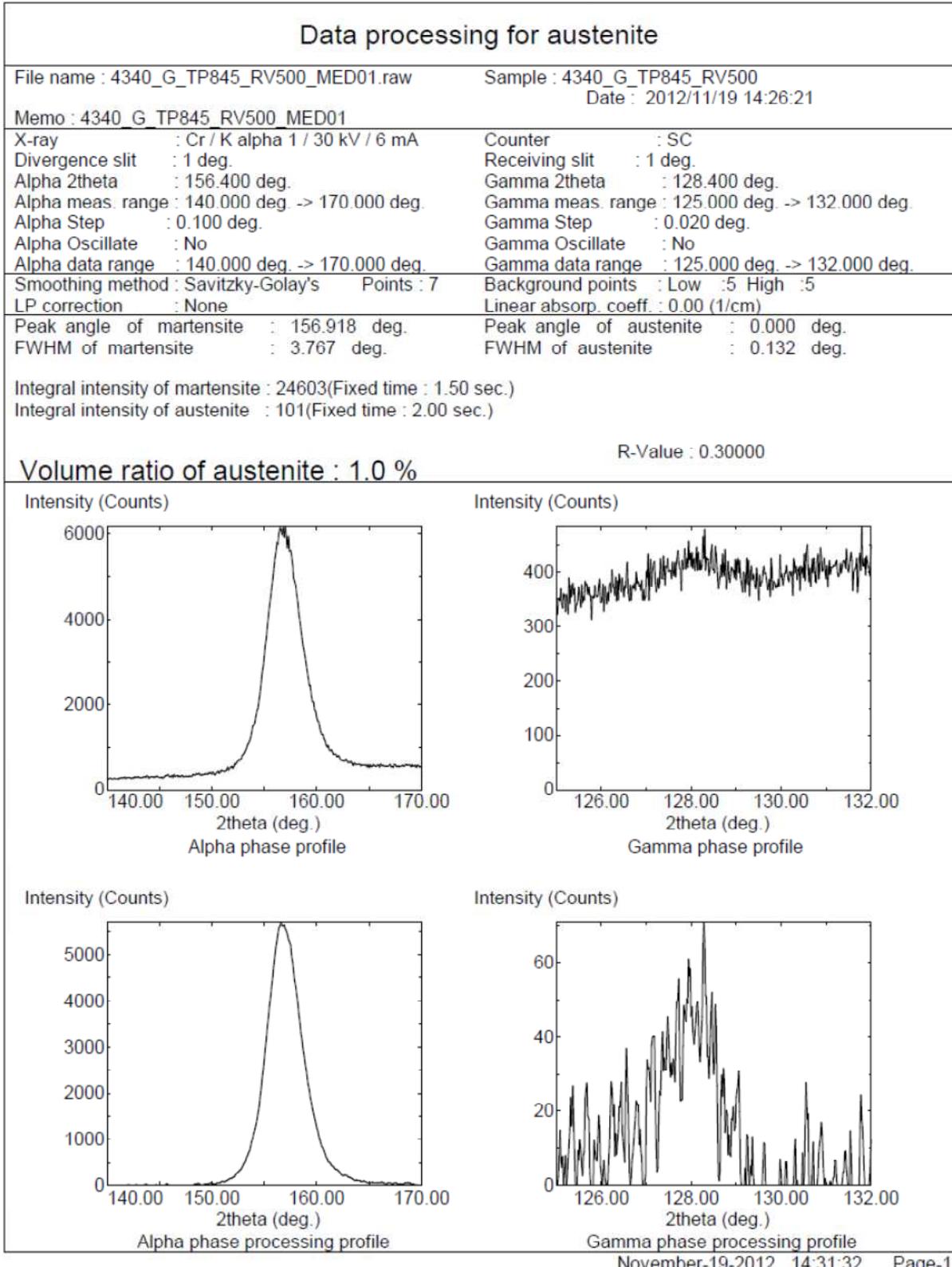
ANEXO I – Certificado de difratograma para quantificação da austenita retida Aço B1.



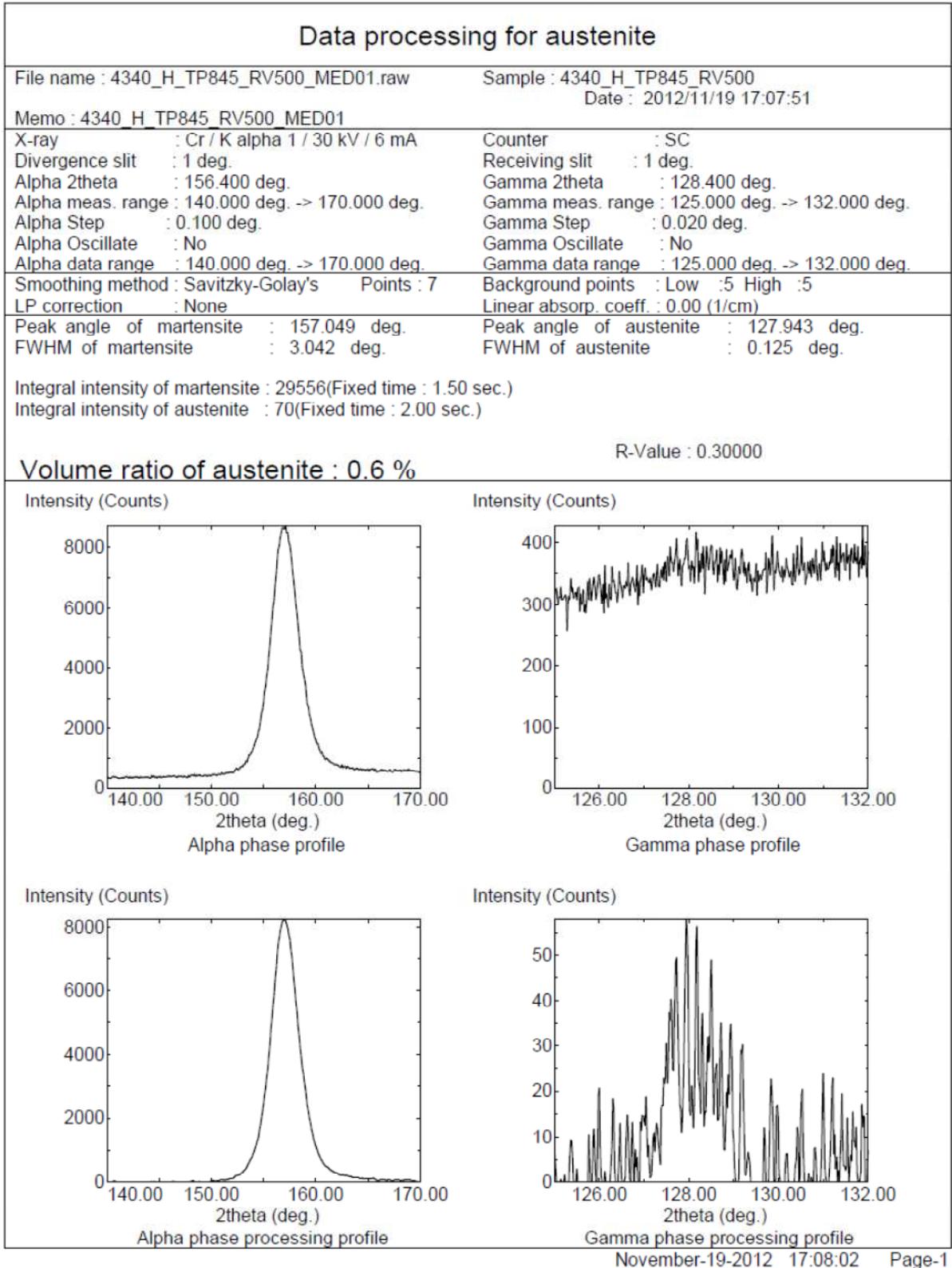
ANEXO J – Certificado de difratograma para quantificação da austenita retida Aço B2.



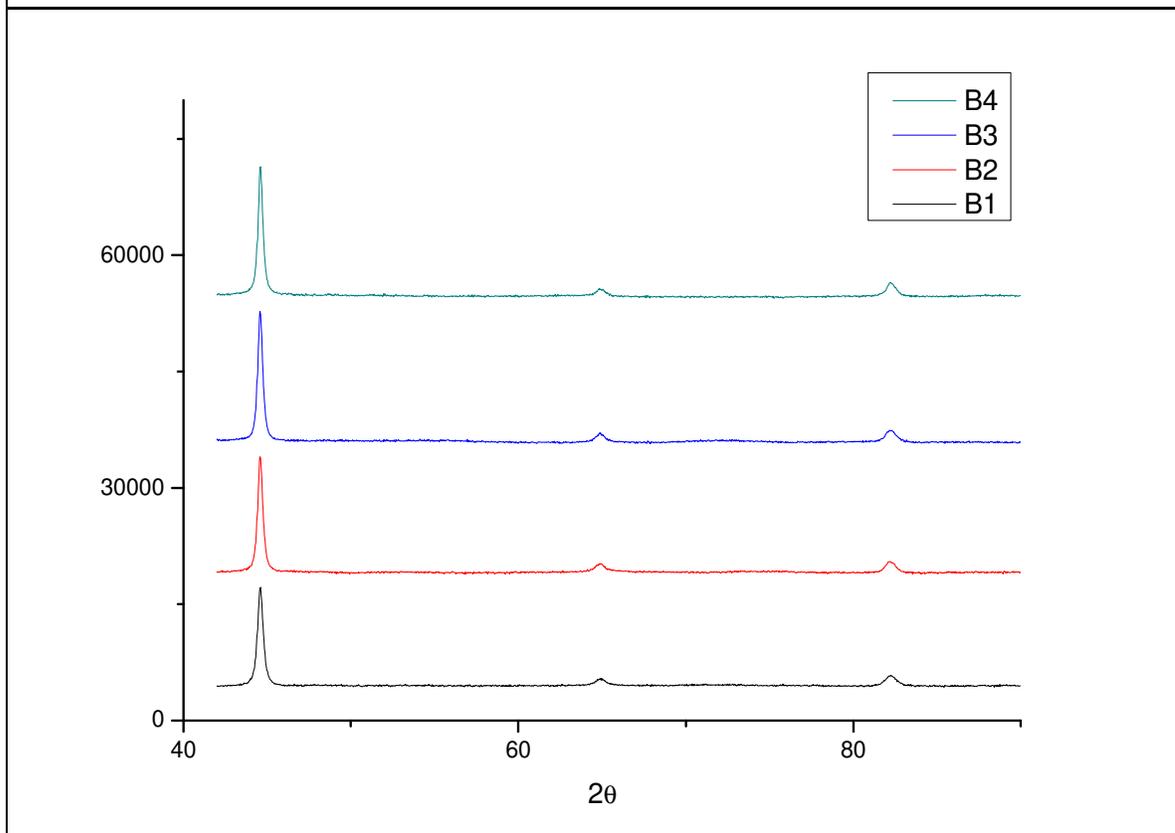
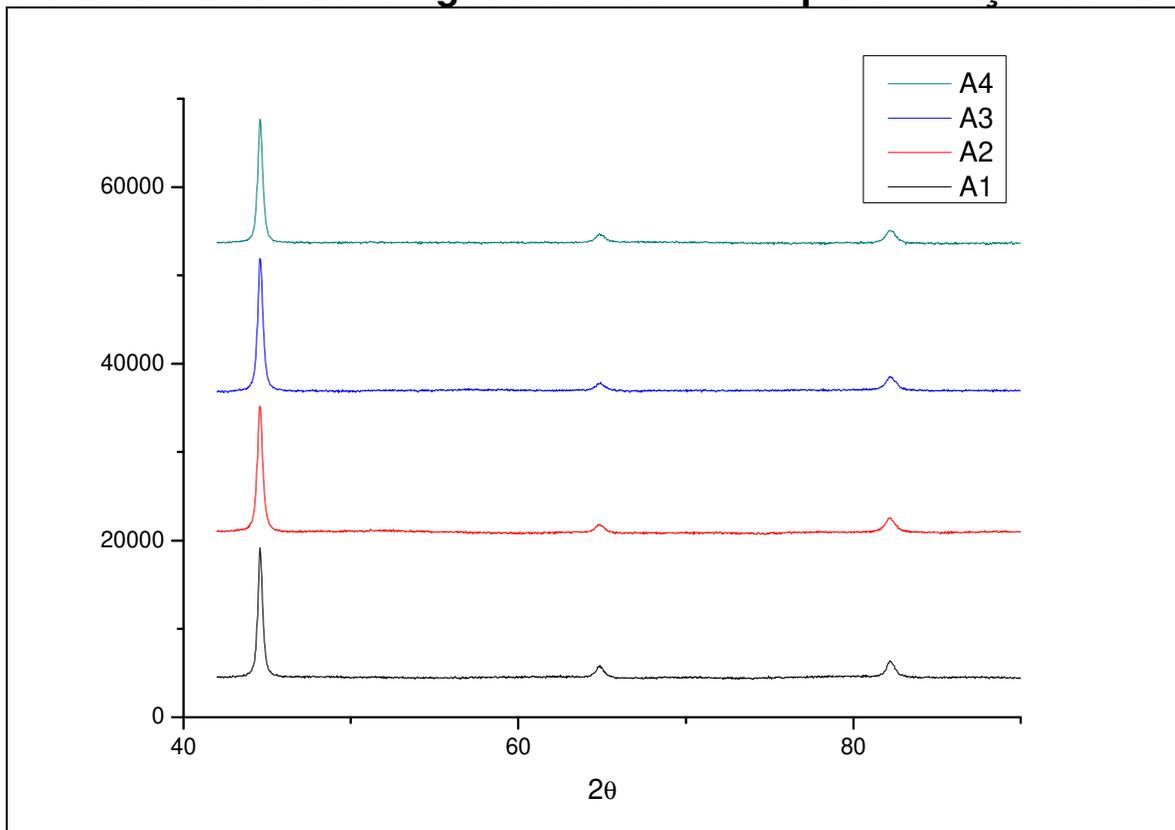
ANEXO K – Certificado de difratograma para quantificação da austenita retida Aço B3.



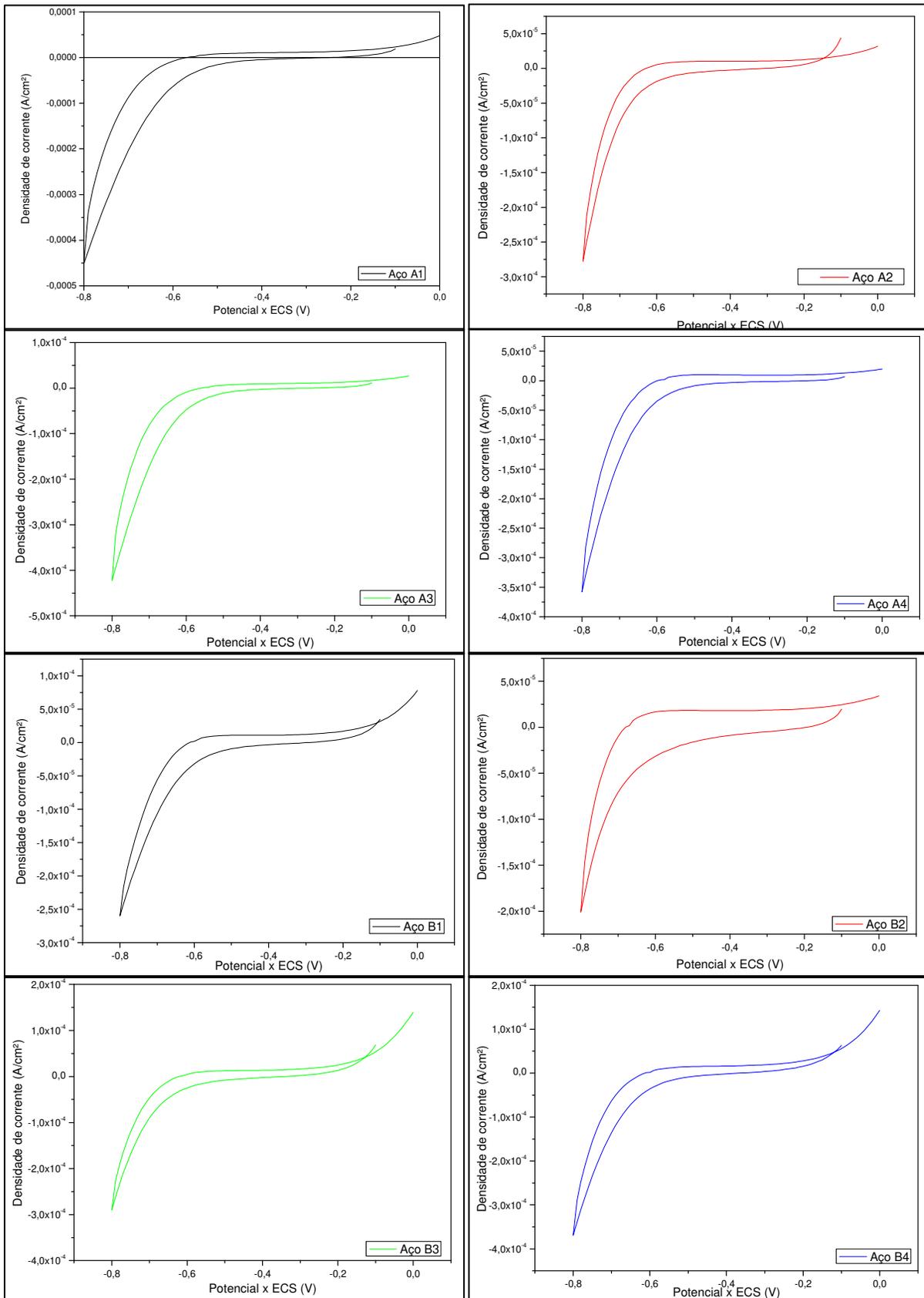
ANEXO L – Certificado de difratograma para quantificação da austenita retida Aço B4.



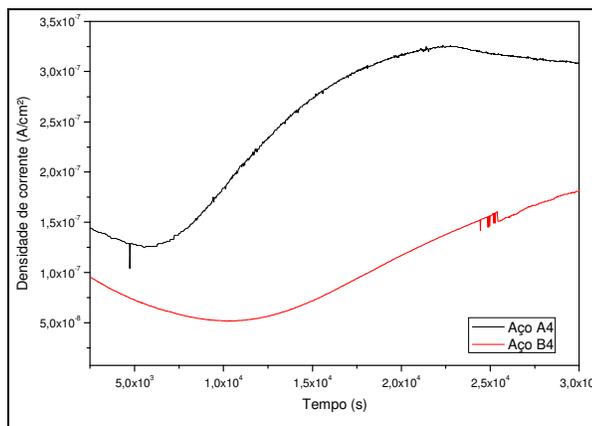
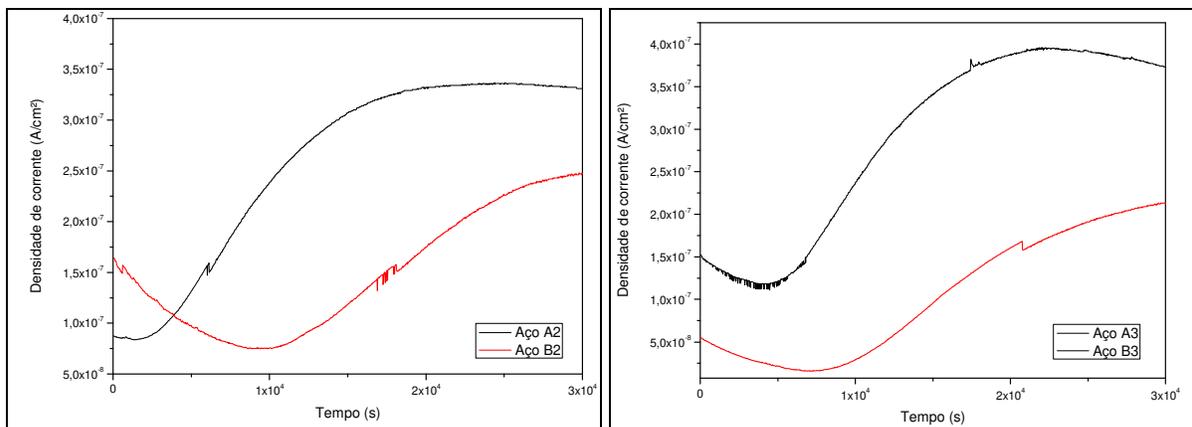
APENDICE A – Difratoograma de raios – X para os Aços A e B.



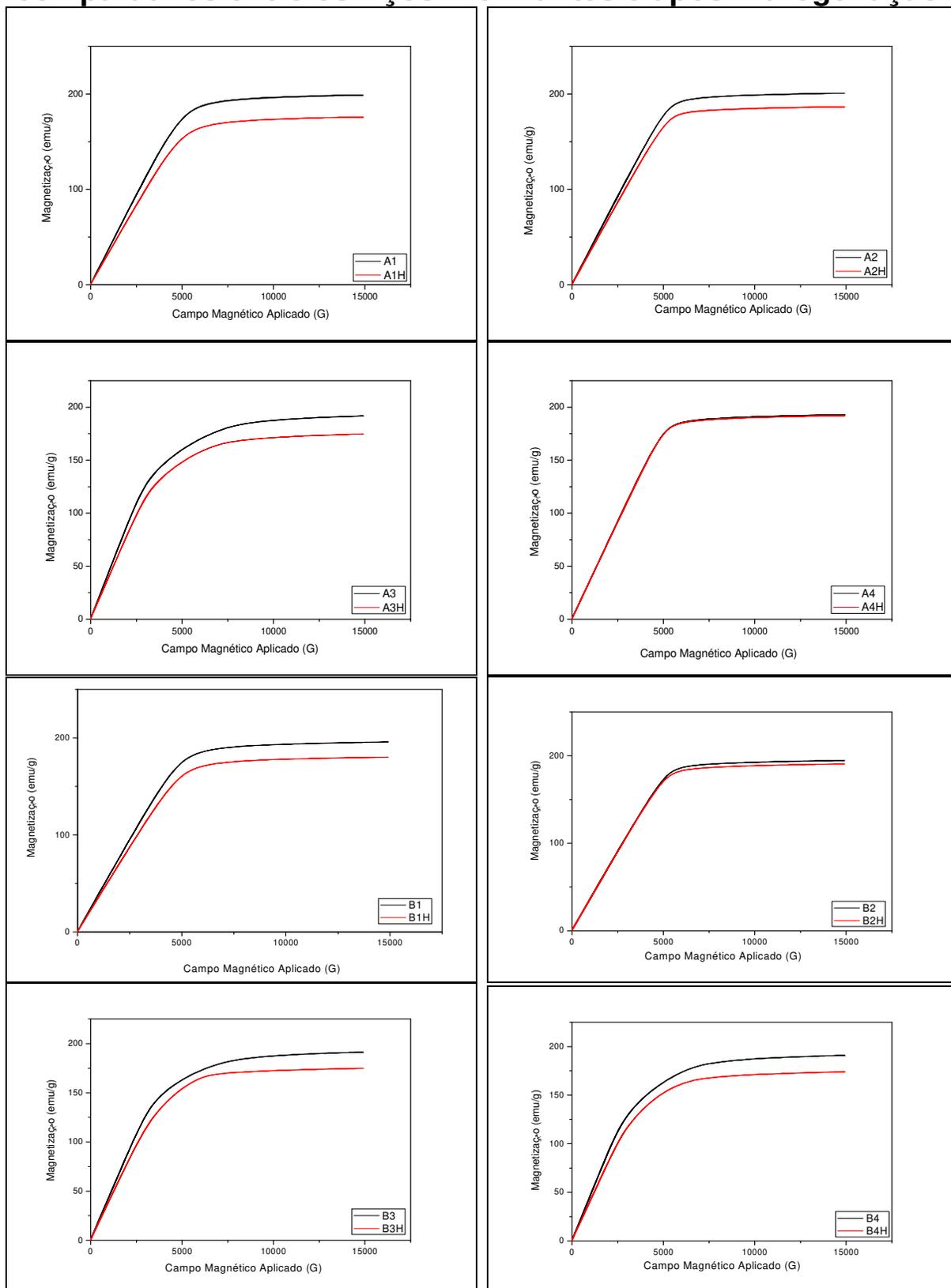
APENDICE B – Curvas de voltametria cíclica para os Aços A e B.



APENDICE C – Curvas de difusão comparativos entre os Aços A e B.



APENDICE D – Curvas de magnetização de saturação comparativos entre os Aços A e B antes e após hidrogenação.



APENDICE E – Curvas de Voltametria mostrando os ΔE para os aços A e B.

