VALMIR BUSSOLA MARTINS

ESTUDO DA PERMEABILIDADE DO HIDROGÊNIO NO AÇO
22MnB5 PREPARADO PELO MÉTODO *PRESS HARDENING*

São Paulo

2018

VALMIR BUSSOLA MARTINS

ESTUDO DA PERMEABILIDADE DO HIDROGÊNIO NO AÇO
22MnB5 PREPARADO PELO MÉTODO *PRESS HARDENING*

São Paulo
2018

VALMIR BUSSOLA MARTINS

ESTUDO DA PERMEABILIDADE DO HIDROGÊNIO NO AÇO
22MnB5 PREPARADO PELO MÉTODO *PRESS HARDENING*

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de Mestre
em Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Cláudio G. Schön

São Paulo
2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 11 de novembro de 2018

Assinatura do autor: Valmir B. Martins

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Martins, Valmir Bussola

Estudo da permeabilidade do hidrogênio no aço 22MnB5 preparado pelo método Press Hardening / V. B. Martins -- versão corr. -- São Paulo, 2018. 127 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Permeabilidade 2.Hidrogênio 3.Aço 4.22MnB5 5.Press Hardening
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

In Memoriam

Dedico este trabalho a
Alexandre Huady Torres Guimarães
por ensinar que
#semprehatracosdebeleza

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos colegas e aos funcionários dos departamentos de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e de Engenharia Química da POLI-USP: Ana Carolina Fadel Dalsin, Antônio Lívio da Silva Nunes, Arthur Seiji Nishikawa, Cesar Yuji Narita, Clélia Lourdes Lara Menguerditchian, Éder Baroni da Silveira, Gilberto Martins, José Rubens Beserra de Carvalho, José Veríssimo S. dos Santos, Rafael Rocha Maia, Suellen Cristhine Cardozo Alves Nappi, Thiago Pires Nagasima, Victor Bridi Telles e Vinícius Oliveira por tornarem possível a execução deste trabalho e pelo auxílio nas demais atividades relacionadas à pós-graduação.

Aos meus familiares: Joaquim de Oliveira Martins, Valéria Bussola Martins, Alexandre Huady Torres Guimarães e ao sobrinho mais fofo, Pedro, pelos ensinamentos durante todos esses anos.

Aos amigos: Adriano Battagini Zambel, Antonio do Nascimento Silva Alves, Jaime Casanova Soeiro Junior, João Alfredo Provin, Hugo Hashimoto, Leonardo Shun Komorita, Maíra Menezes de Andrade, Marcelli Susaki Dias, Rafael Galetti Pimenta, Saul Hissaici de Souza, Thiago Menezes de Andrade e Valquíria Fátima Justo pelo incentivo, pelas conversas e, principalmente, pela amizade.

Aos amigos: Dany Michell Andrade Centeno, Duberney Hincapie Ladino e Edwan Anderson Ariza Echeverri obrigado pela companhia na execução dos ensaios além, é claro, de todos os ensinamentos que me propiciaram.

Agradeço a Julia Funicelli Spaziani por trazer muito mais cor aos meus dias.

Um agradecimento especial aos amigos Fernando Takashi Massucado Rodrigues da Silva, Gustavo José Suto de Souza e Leandro Nakanishi Haragushiku pela ajuda durante o mestrado, pelas conversas e pela companhia nas horas sombrias. Vocês foram essenciais!!!

Aos Professores: Dr. André Paulo Tschiptschin, Dr. Augusto Camara Neiva, Dr. Eduardo Franco de Monlevade, Dr. Hercílio Gomes de Melo, Dr. Jorge Alberto Soares Tenório e Dr. Sérgio Duarte Brandi por oferecem a estrutura de seus laboratórios, pelas conversas e por todas as sugestões que contribuíram de forma muito positiva neste trabalho.

Aos Professores: Dr. Rodrigo Magnabosco e Dr. Marcos Roberto de Castro por participarem da minha defesa, por suas correções e sugestões que trouxeram uma perspectiva pitoresca ao trabalho.

Ao Professor Cláudio Geraldo Schön pela proposta do tema e amizade desde os tempos da graduação.

Ao Projeto Petrobras número: 0050.0086316.13.9.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 - (Processo Nº 1564534).

RESUMO

A demanda por produtos mais econômicos, eficientes e menos poluentes faz com que a indústria automobilística invista em novos e melhores materiais e processos de produção. Assim, surgiu o processo de estampagem à quente chamado *Press Hardening* e seus produtos, os *Press Hardened Steels*. Esta classe de aços é capaz de produzir uma microestrutura totalmente martensítica durante o rápido resfriamento em prensa. Com o aumento da produção de peças por *Press Hardening*, evidenciou-se um grave problema: a suscetibilidade à fragilização por hidrogênio dos aços submetidos a esse processo. A ocorrência das chamadas fraturas retardadas induzidas por hidrogênio é relatada na literatura e uma pesquisa indica que microadições de nióbio ao aço 22MnB5 poderiam aumentar a resistência à fratura induzida por hidrogênio. Para estudar os efeitos do hidrogênio no aço 22MnB5, foram utilizadas seis diferentes composições A, C, CP, Ec, Ep e N (contém nióbio) em dois ensaios principais: ensaio de permeabilidade de hidrogênio e trincamento induzido por hidrogênio. A técnica de microdureza Vickers foi posteriormente utilizada para verificar possíveis efeitos do ensaio de permeabilidade de hidrogênio. Quatro das seis ligas receberam inicialmente o tratamento de *press hardening* e todas as seis apresentavam estruturas martensíticas nos ensaios de permeabilidade e trincamento. Por meio do método t_{lag} , os parâmetros de difusão dos ensaios de permeabilidade foram calculados e comparados à literatura. As ligas CP e N apresentam os maiores valores de difusividade aparente de hidrogênio, menores valores de concentração máxima de hidrogênio e menores densidades de sítios de aprisionamento, sendo assim menos suscetíveis à fragilização por hidrogênio. Os ensaios de trincamento revelaram que as composições A, C e Ec apresentam trincas maiores do que as demais ligas, corroborando os resultados obtidos nos ensaios de permeabilidade (melhor resistência à fragilização por hidrogênio das ligas CP e N que contém Nb). Os ensaios de microdureza Vickers mostraram que não há redução na dureza após o ensaio de permeabilidade.

Palavras-chave: Aço. 22MnB5. Aços para estampagem à quente. Permeabilidade. Hidrogênio. PHS. *Press Hardening*. Nióbio.

ABSTRACT

The demand for more economical, efficient and less polluting products makes the automobile industry invest in new and better materials and production processes. In this way, arose the hot stamping process called Press Hardening and its products, the Press Hardened Steels. This class of steels is capable of producing a fully martensitic microstructure during rapid cooling in the press. With the increase of the production of pieces by Press Hardening, a serious problem was evidenced: the susceptibility to the hydrogen embrittlement of the steels made by this process. The occurrence of the so-called hydrogen-induced delayed fractures is reported in the literature and a research indicates that micro-alloying of niobium to 22MnB5 steel may increase hydrogen-induced fracture resistance. In order to study the hydrogen effects on the 22MnB5 steel, were used six different compositions A, C, CP, Ec, Ep and N (which contains niobium) in two main tests: hydrogen permeation test and hydrogen induced cracking. The Vickers micro hardness technique was later used to verify possible effects of the hydrogen permeation test. Four of the six alloys received the press hardening processing and all six had martensitic structures in the permeability and induced cracking tests. By means of the t_{lag} method, the diffusion parameters of the permeability tests were calculated and compared to the literature. The CP and N alloys present the highest values of hydrogen apparent diffusivity, lower values of maximum hydrogen concentration and lower densities of trapping sites, thus being less susceptible to hydrogen embrittlement. The induced cracking tests showed that compositions A, C and Ec present higher cracks than the other alloys, corroborating the results obtained in the permeability tests (better resistance to hydrogen embrittlement of the alloys CP and N containing Nb). The Vickers microhardness tests showed that there is no reduction in hardness after the permeability test.

Keywords: Steel. 22MnB5. Hot Stamping Steel. Permeability. Hydrogen. PHS. Press Hardening. Niobium.

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Área da seção transversal exposta no ensaio de permeabilidade de hidrogênio
AHSS	<i>Advanced High-Strength Steel</i>
ARBL	Alta Resistência Baixa Liga
CE	Contra-Eletrodo
C_0	Concentração máxima de hidrogênio
D_{eff}	Difusividade aparente
D_i	Coefficiente de difusão característico do material
EAQ	Estampagem À Quente
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> (Espectroscopia de dispersão de energia)
EPH	Ensaio de Permeabilidade do Hidrogênio
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
F	Constante de Faraday
FH	Fragilização por Hidrogênio
FRIH	Fraturas Retardadas Induzidas por Hidrogênio
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
HIC	<i>Hydrogen Induced Cracking</i> (Trincamento induzido por hidrogênio)
J_{∞}	Fluxo no estado estacionário
$J(t)$	Fluxo em função do tempo
MD	Microdureza
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Microscópio Ótico
N_A	Número de Avogadro
N_t	Número de sítios de aprisionamento de hidrogênio por unidade de volume
PH	<i>Press Hardening</i>
RFRIH	Resistência à Fratura Retardada Induzida por Hidrogênio

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 3.1: Composição básica do aço ao boro DIN 22MnB5 (SPITTEL, 2009). ...	31
Tabela 3.2 Composição química dos aços estudados por Zhang <i>et al.</i> (ZHANG, 2015) (Porcentagem mássica).	34
Tabela 3.3: Valores calculados de difusividade aparente e concentração de hidrogênio pelo método t_{lag} . (ZHANG, 2015).	36
Tabela 3.4: Difusividades aparentes para diferentes aços e microestruturas.	43
Tabela 4.1: Resumo dos tratamentos térmicos efetuados para obter os melhores parâmetros para o processo PH.	49
Tabela 5.1: Composição química dos aços ao boro 22MnB5 utilizados no presente estudo.	66
Tabela 5.2: Valores de dureza média das amostras do aço ao boro 22MnB5 como recebidas. Escala Vickers: carga: 200 gramas e tempo: 15 segundos.	75
Tabela 5.3: Valores de dureza média das amostras do aço ao boro 22MnB5 após o tratamento térmico. Escala Vickers: carga: 200 gramas e tempo: 15 segundos.	75
Tabela 5.4: Parâmetros de difusão calculados dos EPH.	97
Tabela 5.5: Resumo dos danos causados à superfície das amostras pelo HIC. ...	114

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1: Célula de sobrevivência de um automóvel (destaque em vermelho). Adaptado de: Karbasian (2010).	19
Figura 3.1: Esquema de estampagem à quente. Adaptado de: Karbasian (2010).	22
Figura 3.2: Esquema do processo <i>Press Hardening</i> . Adaptado de: Neugebauer (2012).	23
Figura 3.3: Descrição global dos aspectos de interação da FH. Adaptado de Barnoush (2007).	26
Figura 3.4: Visão geral da abordagem nos estudos da FH (DJUKIC, 2016).	27
Figura 3.5: Diagrama Tempo-Temperatura-Austenitização para o aço 22MnB5. Adaptado de Neugebauer (2012).	32
Figura 3.6: Curvas de resfriamento para o aço 22MnB5, mostrando as linhas de início e fim de transformação. Adaptado de Neugebauer (2012).	32
Figura 3.7: Curvas de permeação de hidrogênio do aço 22MnB5 obtidas por Zhang <i>et al.</i> (ZHANG, 2015)	36
Figura 3.8: Esquema da célula original utilizada por Devanathan e Stachurski indicando a modificação no presente estudo (seta vermelha). (DEVANATHAN, 1962)	39
Figura 3.9: Esquema elétrico do experimento da célula dupla criada por Devanathan-Starchurski. Retirado de Ladino (2016).	40
Figura 3.10: Curva de transiente de permeabilidade mostrando o J_{∞} e o t_{lag} . Adaptado de: DEVANATHAN (1962).	41
Figura 4.1: Amostra do aço ao boro 22MnB5 como recebidas: à esquerda, C, centro, N e à direita, E.	45
Figura 4.2: Microdurômetro Emco-Test modelo DuraScan.	48
Figura 4.3: Forno mufla utilizado na austenitização das amostras do aço 22MnB5.	50
Figura 4.4: Curva esquemática do aquecimento do forno para austenitização, patamar e resfriamento das amostras.	50
Figura 4.5: Conjunto de equipamentos do processo <i>Press Hardening</i>	51
Figura 4.6: Placa pronta para ser conformada pelo PH.	51
Figura 4.7: Prensa fechada logo após a inserção da chapa.	52

Figura 4.8: Sistema de canais de arrefecimento.	52
Figura 4.9: Detalhe da capacidade de extração de calor do sistema de canais. ..	53
Figura 4.10: Chapa da liga C conformada pelo processo PH.	53
Figura 4.11: Amostras cortadas para o EPH.	54
Figura 4.12: Arranjo experimental da etapa de niquelação do EPH.	55
Figura 4.13: Superfícies de amostras após a niquelação.	56
Figura 4.14: Esquema das ligações do EPH.	57
Figura 4.15: Esquema detalhado das ligações da célula do EPH.	57
Figura 4.16: Montagem real da célula modificada.	58
Figura 4.17: Montagem do EPH.	58
Figura 4.18: Detalhe da etapa de decaimento de hidrogênio.	59
Figura 4.19: Exemplo da camada niquelada após um EPH bem sucedido.	60
Figura 4.20: Corpos de prova para o ensaio HIC.	61
Figura 4.21: Esquema do Ensaio HIC.	62
Figura 4.22: Disposição das amostras dentro da célula a fim de evitar o contato entre elas.	62
Figura 4.23: Célula montada para o HIC.	63
Figura 4.24: Célula do ensaio HIC após a inserção do eletrólito e da injeção de H ₂ S.	64
Figura 4.25: Exemplo de mapa de dureza obtido com o Emco-Test DuraScan. ...	65
Figura 4.26: Recomendação da distância entre indentações.	65
Figura 5.1: Micrografias da liga C no estado como recebido (MO).	67
Figura 5.2: Micrografias da liga E no estado como recebido (MO).	67
Figura 5.3: Micrografias da liga N no estado como recebido (MO).	67
Figura 5.4: Micrografias do aço ao boro C analisado no estado como recebido (MEV). À esquerda: eletróns secundários (ETD), aumento de 2.500X e 20.000X. À direita: eletróns retroespalhados (vCD), aumento de 2.500X e 20.000X.	68
Figura 5.5: Micrografias do aço ao boro E analisado no estado como recebido (MEV). À esquerda: eletróns secundários (ETD), aumento de 2.500X e 20.000X. À direita: eletróns retroespalhados (vCD), aumento de 2.500X e 20.000X.	69

Figura 5.6: Micrografias do aço ao boro N analisado no estado como recebido (MEV). À esquerda: eletróns secundários (ETD), aumento de 2.500X e 20.000X. À direita: eletróns retroespalhados (vCD), aumento de 2.500X e 20.000X.	70
Figura 5.7: Análise EDS da matriz da amostra C como recebida (Região 1, Full Area 1)	71
Figura 5.8: Análise EDS da amostra C como recebida (Ponto 2, EDS Spot 2). ...	71
Figura 5.9: Análise EDS da amostra C como recebida (Ponto 1, EDS Spot 1). ...	72
Figura 5.10: Análise EDS da matriz da amostra E como recebida (Região 1, Full Area 1).	72
Figura 5.11: Análise EDS da matriz da amostra N como recebida (Região 1, Full Area 1).	73
Figura 5.12: Análise EDS da amostra N como recebida: (a) Ponto 1, EDS Spot 1 e (b) Ponto 2, EDS Spot 2.	74
Figura 5.13: Micrografias da liga C após os tratamentos térmicos (MO).	76
Figura 5.14: Micrografias da liga E após os tratamentos térmicos (MO).	77
Figura 5.15: Micrografias da liga N após os tratamentos térmicos (MO).	78
Figura 5.16: Micrografias da liga C tratada em água (MEV). À esquerda: eletróns secundários (ETD), aumento de 2.500X e 20.000X. À direita: eletróns retroespalhados (vCD), aumento de 2.500X e 20.000X.	79
Figura 5.17: Micrografias da liga E tratada em água (MEV). À esquerda: eletróns secundários (ETD), aumento de 2.500X e 20.000X. À direita: eletróns retroespalhados (vCD), aumento de 2.500X e 20.000X.	80
Figura 5.18: Micrografias da liga N tratada em água (MEV). À esquerda: eletróns secundários (ETD), aumento de 2.500X e 20.000X. À direita: eletróns retroespalhados (vCD), aumento de 2.500X e 20.000X.	81
Figura 5.19: Análise EDS de inclusão da liga C após o tratamento térmico em água (Região 1, Selectec Area 1)	82
Figura 5.20: Análise EDS de inclusão da liga C após o tratamento térmico em água (Ponto 1, EDS Spot 1)	82
Figura 5.21: Análise EDS de inclusões da liga C após o tratamento térmico em água: a) Ponto 1, EDS Spot 1, b) Ponto 2, EDS Spot 2 e c) Ponto 3, EDS Spot 3	83
Figura 5.22: Análise EDS de inclusão da liga E após o tratamento térmico em água (Região 1, Selected Area 1)	84

Figura 5.23: Análise EDS de inclusão da liga E após o tratamento térmico em água (Ponto 1, EDS Spot 1)	84
Figura 5.24: Análise EDS de inclusão da liga N após o tratamento térmico em água (Região 1, Selected Area 1)	85
Figura 5.25: Análise EDS de inclusão da liga N após o tratamento térmico em água (Ponto 1, EDS Spot 1)	85
Figura 5.26: Análise EDS de inclusão da liga N após o tratamento térmico em água (Ponto 1, EDS Spot 1)	86
Figura 5.27: Análise EDS de inclusão da liga N após o tratamento térmico em água (Ponto 1, EDS Spot 1)	86
Figura 5.28: Micrografias da liga A após o PH, aumento: a) 200X e b) 500X (MO).	87
Figura 5.29: Micrografias da liga C após o PH, aumento: a) 200X e b) 500X (MO).	87
Figura 5.30: Micrografias da liga CP após o PH, aumento: a) 200X e b) 500X (MO).	88
Figura 5.31: Micrografias da liga Ec após o PH, aumento: a) 200X e b) 500X (MO).	88
Figura 5.32: Micrografias da liga Ep após o PH, aumento: a) 200X e b) 500X (MO).	88
Figura 5.33: Micrografias da liga N após o PH, aumento: a) 200X e b) 500X (MO).	88
Figura 5.34: Micrografias da liga A tratada em água (MEV). Aumento de: 2.000X à esquerda e 10.000X à direita. Imagens de elétrons secundários.	89
Figura 5.35: Micrografias da liga C tratada em água (MEV). Aumento de: 2.000X à esquerda e 10.000X à direita. Imagens de elétrons secundários.	89
Figura 5.36: Micrografias da liga CP tratada em água (MEV). Aumento de: 2.000X à esquerda e 10.000X à direita. Imagens de elétrons secundários.	90
Figura 5.37: Micrografias da liga Ec tratada em água (MEV). Aumento de: 2.000X à esquerda e 10.000X à direita. Imagens de elétrons secundários.	90
Figura 5.38: Micrografias da liga Ep tratada em água (MEV). Aumento de: 2.000X à esquerda e 10.000X à direita. Imagens de elétrons secundários.	91

Figura 5.39: Micrografias da liga N tratada em água (MEV). Aumento de: 2.000X à esquerda e 10.000X à direita. Imagens de elétrons secundários.	91
Figura 5.40: Curva de decaimento de corrente em função do tempo.	92
Figura 5.41: Curva de permeabilidade de hidrogênio de uma amostra da liga C ..	93
Figura 5.42: Curvas de permeabilidade da liga A.	93
Figura 5.43: Curvas de permeabilidade da liga C.	94
Figura 5.44: Curvas de permeabilidade da liga CP.	94
Figura 5.45: Curvas de permeabilidade da liga Ec.	95
Figura 5.46: Curvas de permeabilidade da liga Ep.	95
Figura 5.47: Curvas de permeabilidade da liga N.	96
Figura 5.48: Média da difusividade aparente do hidrogênio nas ligas.	98
Figura 5.49: Média da concentração do hidrogênio nas ligas.	98
Figura 5.50: Média do número de sítios de aprisionamento de hidrogênio ($N_t 2$). .	99
Figura 5.51: Curvas normalizadas em função do tempo.	99
Figura 5.52: Amostra A após o HIC.	100
Figura 5.53: Amostra C como recebida após o HIC.	100
Figura 5.54: Amostra C após o HIC.	101
Figura 5.55: Amostra CP após o HIC.	101
Figura 5.56: Amostra Ec após o HIC.	101
Figura 5.57: Amostra Ep após o HIC.	102
Figura 5.58: Amostra N após o HIC.	102
Figura 5.59: Micrografia da face da amostra A sem ataque. Aumento: 50X (MO).	103
Figura 5.60: Micrografia da seção transversal da amostra C sem ataque. Aumento: 50X (MO).	103
Figura 5.61: Micrografia da seção transversal da amostra Ep sem ataque. Aumento: 50X (MO).	103
Figura 5.62: Micrografia da face da amostra N sem ataque. Aumento: 50X (MO).	104
Figura 5.63: Micrografia da seção transversal da amostra C atacada. Aumento: 1000X.	104
Figura 5.64: Comparação entres os perfis de dureza de amostras da liga A após o preparo pelo método PH e após o EPH.	105

Figura 5.65: Comparação entres os perfis de dureza de amostras da liga C após o preparo pelo método PH e após o EPH.	105
Figura 5.66: Comparação entres os perfis de dureza de amostras da liga CP após o preparo pelo método PH e após o EPH.	106
Figura 5.67: Comparação entres os perfis de dureza de amostras da liga Ec após o preparo pelo método PH e após o EPH.	106
Figura 5.68: Comparação entres os perfis de dureza de amostras da liga Ep após o preparo pelo método PH e após o EPH.	107
Figura 5.69: Comparação entres os perfis de dureza de amostras da liga N após o preparo pelo método PH e após o EPH.	107
Figura 5.70: Bandeamento nas amostras tratadas ao Ar. Aumento: 50X (MO). À esquerda, amostra E e à direita, amostra N.	109
Figura 5.71: Curva de permeabilidade da amostra Ep 1 na mesma escala utilizada para os demais experimentos.	111
Figura 5.72: Aspecto da corrosão da amostra Ep 1. a) amostra após o ensaio b) micrografia, aumento 100X (MO).	111
Figura 5.73: Microestruturas encontradas na amostra N. Aumento: 500X (MO). ..	115
Figura 5.74: Esquema do mecanismo de propagação de trinca numa estrutura martensítica proposto por Ladino. Retirado de Ladino (2016).	117

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 Processo de Estampagem à Quente	21
3.2 Fragilização por Hidrogênio de Aços para Estampagem à Quente	24
3.2.1 Mecanismos de Fragilização por Hidrogênio.....	28
3.2.1.1 <i>Hydride-Induced Embrittlement</i>	28
3.2.1.2 <i>Hydrogen Enhanced Decohesion</i>	29
3.2.1.3 <i>Hydrogen Enhanced Localized Plasticity</i>	29
3.3 Press Hardening Steels.....	30
3.3.1 Aço ao Boro DIN 22MnB5.....	30
3.3.1.1 <i>Efeito dos elementos de liga no aço ao boro 22MnB5</i>	33
3.3.1.2 <i>Efeito do Nióbio na Fratura Retardada Induzida por Hidrogênio</i>	34
3.4 Ensaios.....	37
3.4.1 Ensaio de Permeabilidade de Hidrogênio	37
3.4.1.1 <i>Coeficiente de difusão aparente do hidrogênio e número de sítios de aprisionamento</i>	43
3.4.2 Ensaio de Trincamento Induzido por Hidrogênio	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1 Materiais	45
4.2 Métodos.....	46
4.2.1 Técnicas empregadas na caracterização	46
4.2.1.1 <i>Análise Química</i>	46
4.2.1.2 <i>Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Macrográfica</i>	46

4.2.1.3 <i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>	47
4.2.1.4 <i>Microdureza</i>	47
4.2.2 Ensaio	48
4.2.2.1 <i>Tratamentos Térmicos</i>	48
4.2.2.2 <i>Press Hardening</i>	49
4.2.2.3 <i>Ensaio de Permeabilidade de Hidrogênio</i>	54
4.2.2.4 <i>Ensaio de Trincamento Induzido por Hidrogênio</i>	60
4.2.2.5 <i>Ensaio de Microdureza Vickers</i>	64
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1 Resultados	66
5.1.1 <i>Tratamentos Térmicos</i>	75
5.1.2 <i>Press Hardening</i>	87
5.1.3 <i>Ensaio de Permeabilidade de Hidrogênio</i>	92
5.1.4 <i>Ensaio de Trincamento Induzido por Hidrogênio</i>	100
5.1.5 <i>Ensaio de Microdureza Vickers</i>	104
5.2 <i>Discussão</i>	108
6. CONCLUSÃO	118
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	119
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120

1. INTRODUÇÃO

Avanços recentes no desenvolvimento dos carros elétricos, como baterias de maior autonomia, trouxeram ainda mais desafios para a tradicional indústria automobilística de carros com motor à combustão. É necessário superar desafios técnicos como a redução do peso, a melhoria da confiabilidade e da segurança dos veículos. A diminuição do peso é necessária para a redução no consumo de combustível, demanda importante que visa, entre outros objetivos, aumentar a autonomia de motores à combustão e minimizar a emissão de poluentes como o gás carbônico (KARBASIAN, 2010; NEUGEBAUER, 2012; DEMERI, 2013; BEHRENS, 2014; MORI, 2017).

A confiabilidade dos automóveis e a segurança dos passageiros são prioridades nos novos projetos de veículos. Um automóvel considerado seguro nos dias atuais deve possuir duas regiões que têm comportamentos mecânicos antagônicos: a estrutura periférica deformável e a célula de sobrevivência indeformável. A primeira deve ser capaz de se deformar plasticamente para absorver e dissipar a energia numa possível colisão. Já a chamada célula de sobrevivência (Figura 1.1) deve ser capaz de manter sua integridade estrutural protegendo os ocupantes durante um acidente (KARBASIAN, 2010; NEUGEBAUER, 2012; DEMERI, 2013; BEHRENS, 2014; MORI, 2017).

Com o intuito de aprimorar a manufatura dos automóveis, as prioridades nos projetos automobilísticos são: a pesquisa por novas e otimizadas formas de produção das peças e materiais mais eficientes. O processo de estampagem à quente e suas variações ganham a cada dia notoriedade na produção de peças, assim como os chamados aços de Alta Resistência Baixa Liga (ARBL) e os aços avançados de alta resistência (*Advanced High-Strength Steel*, AHSS) (KARBASIAN, 2010; NEUGEBAUER, 2012; DEMERI, 2013; BEHRENS, 2014).

Na indústria automobilística, atualmente, uma das melhores combinações de processo e material é: a estampagem à quente, conhecida como *Press Hardening* (PH), em conjunto com o aço ao boro DIN 22MnB5. Há 30 anos, o número de peças produzida com esse processo era cerca de 3 milhões de unidades por ano. Estimativas mais recentes para 2015 sugeriram que o número de peças produzidas por PH ultrapassaria a casa dos 350 milhões de unidades (NEUGEBAUER, 2012).

Figura 1.1: Célula de sobrevivência de um automóvel (destaque em vermelho).

Adaptado de Karbasian (2010).

Com o aumento da produção de peças de aço por PH, evidenciou-se um grave problema: a suscetibilidade à Fragilização por Hidrogênio (FH) dos aços submetidos a esse processo (GUO, 2010; SCHWEDLER, 2014; ZHANG, 2015). A ocorrência das chamadas Fraturas Retardadas Induzidas por Hidrogênio (FRIH) surge na literatura e origina diversas pesquisas. A pesquisa de Zhang *et al.* sugere que microadições de certos elementos de liga como o vanádio e o nióbio no aço ao boro 22MnB5 podem aumentar a resistência à fratura retardada induzida por hidrogênio (ZHANG, 2015).

Assim, é necessário estudar a fragilização por hidrogênio no aço DIN 22MnB5. O presente trabalho pretende: utilizar os Ensaio de Permeabilidade do Hidrogênio (EPH) e Trincamento Induzido por Hidrogênio (*Hydrogen Induced Cracking*, HIC) para mensurar a difusão desse elemento nesse aço; verificar a resistência ao HIC e verificar os efeitos da adição de Nióbio na permeabilidade comparando os resultados com a pesquisa de Zhang *et al.* (2015).

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo principal estudar a permeabilidade do hidrogênio em aços ao boro DIN 22MnB5 como recebidos do fabricante e preparados com a técnica de *Press Hardening*. Pretende-se também: examinar possíveis mudanças nos materiais, oriundas do EPH, com a técnica de microdureza Vickers; verificar a resistência ao trincamento induzido por hidrogênio desses materiais e examinar o efeito da adição do elemento de liga nióbio descrito por Zhang *et al.* (2015).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A indústria automobilística deve sempre atender às novas políticas ambientais e às preferências dos consumidores encarando as pressões dos competidores. Dessa forma, há a necessidade constante de procurar soluções inovadoras para que uma empresa do setor se mantenha competitiva. Atualmente, algumas dessas soluções são: otimização do design do produto; redução no peso do veículo; utilização de materiais de baixo custo e técnicas inovadoras de produção (DEMERI, 2013).

Dentre essas soluções, a criação de aços especiais, como os ARBL no final de década de 1970 e a primeira geração dos AHSS na década de 1990, permitiu um grande avanço no projeto dos automóveis. O aumento da resistência mecânica desses materiais possibilitou o novo design de componentes com espessuras menores, redução de peso e, conseqüentemente, um menor consumo de combustível (DEMERI, 2013).

Os processos de manufatura, como a estampagem à quente, sofreram melhorias assim como os materiais que culminaram na criação do aço ao boro DIN 22MnB5, que é um dos aços mais utilizados atualmente na indústria automobilística com o processo PH (KARBASIAN, 2010; NEUGEBAUER, 2012; DEMERI, 2013; BEHRENS, 2014).

Com o aumento do número de peças produzidas por estampagem à quente, surgiram os primeiros indícios de fragilização por hidrogênio nos aços conformados nessas operações (GUO, 2010; SCHWEDLER, 2014; ZHANG, 2015). A seguir será apresentada uma revisão sobre: os processos de estampagem à quente; a fragilização por hidrogênio; o aço DIN 22MnB5 e os ensaios de permeabilidade de hidrogênio e trincamento induzido por hidrogênio.

3.1 Processo de Estampagem à Quente

O processo de estampagem à quente (EAQ) foi desenvolvido e patenteado por uma empresa sueca chamada *Plannja* na década de 1970. O processo produzia peças para lâminas de serra e de cortadores de grama. Em 1984, a *Saab*

Automobile AB desenvolveu um componente de aço endurecido ao boro para seu veículo, o Saab 9000, sendo provavelmente uma das primeiras peças de aço produzidas por estampagem à quente a fazer parte de um automóvel (KARBASIAN, 2010; MORI, 2017). Desde então o número de componentes produzidos por EAQ cresce com os novos projetos automobilísticos chegando a casa dos 107 milhões de peças produzidas por ano em 2007. Previsões mais recentes colocam a produção de peças por PH na casa dos 350 milhões para 2015 (NEUGEBAUER, 2012).

Existem, basicamente duas rotas principais de estampagem à quente: a rota direta e a indireta (Figura 3.1). Na rota direta da EAQ, o *blank* é aquecido em um forno e transferido para a prensa onde será conformado e temperado com o equipamento fechado, após a têmpera, tem-se o produto final. A rota indireta apresenta uma primeira etapa de estampagem a frio do *blank*. Após essa etapa, o *blank* é aquecido até a temperatura de austenitização (900°C) e logo após é transferido para a prensa onde será calibrado e temperado, após o resfriamento, o produto final está pronto (KARBASIAN, 2010).

Figura 3.1: Esquema de estampagem à quente. Adaptado de: Karbasian (2010).

O controle de variáveis é essencial à qualidade do produto final nos processos de EAQ. O material e seu revestimento, a temperatura de aquecimento e o tempo de transferência do *blank* à prensa, as velocidades de conformação e do

resfriamento para a têmpera são algumas das variáveis essenciais que necessitam de um controle preciso para obtenção de um produto de qualidade.

Nos estudos mais modernos, evidenciou-se que alguns aços ao boro como: 22MnB5, 27MnCrB5 e 37MnB4 são os únicos atualmente capazes de produzirem estruturas totalmente martensíticas quando uma ferramenta com resfriamento à água é utilizada no processo de EAQ (KARBASIAN, 2010). O processo chamado *Press Hardening* (endurecimento em prensa na tradução livre) deriva desse conhecimento (Figura 3.2). O PH é um processo de EAQ no qual as velocidades de resfriamento da peça conformada são iguais ou superiores a 27 K.s^{-1} (no caso do aço 22MnB5) (KARBASIAN, 2010; NEUGEBAUER, 2012).

Figura 3.2: Esquema do processo *Press Hardening*. Adaptado de: Neugebauer (2012).

A Figura 3.2 apresenta o esquema do processo PH. O *blank* é inicialmente cortado e levado para o aquecimento. No caso do aço 22MnB5, por exemplo, o *blank* cortado é aquecido até a temperatura de 950°C para que ocorra a austenitização. Em seguida, é transferido para a prensa onde ocorre o endurecimento em prensa propriamente dito. O *blank* é conformado à quente e resfriado muito rapidamente pelo sistema de canais internos da prensa a fim de se obter a estrutura martensítica. Após o PH, a peça conformada é levada para o acabamento final que pode ser o corte mecânico ou a laser (KARBASIAN, 2010; NEUGEBAUER, 2012).

Para que o processo PH seja efetivo, a janela de operação deve ser bem conhecida, assim como a otimização dos recursos como uso de energia, ferramentas mais eficientes e tempo de ciclo. Estudos de dilatométrica já levantaram alguns parâmetros do aço 22MnB5 (KARBASIAN, 2010; NEUGEBAUER, 2012; SRITHANANAN, 2016; MERKLEIN, 2016). Estes dados permitem otimizar as operações de aquecimento, transferência e têmpera permitindo economia de tempo

e energia. Além disso, estudos de tribologia, simulações por elementos finitos e novos revestimentos à base de ligas alumínio-silício e zinco-ferro são cada vez mais comuns no processo PH (KARBASIAN, 2010; NEUGEBAUER, 2012).

Apesar das vantagens do processo PH, uma desvantagem significativa associada é a fragilização por hidrogênio. O fenômeno das fraturas retardadas induzidas por hidrogênio surge nos aços utilizados no processo PH, como os aços ARBL e AHSS (GUO, 2010; SCHWEDLER, 2014; ZHANG, 2015).

3.2 Fragilização por Hidrogênio de Aços para Estampagem à Quente

Segundo Schön, a fragilização por hidrogênio “engloba todos os fenômenos que levam à redução da resistência mecânica do material sob a ação de hidrogênio molecular ou atômico” (SCHÖN, 2013).

A fragilização por hidrogênio é um fenômeno relatado em diversos tipos de aços em inúmeras aplicações como: estruturas de concreto armado; aços para oleodutos; vasos de pressão; trens de pouso e carrocerias de automóveis entre outros (ELIAZ, 2002; TSAY, 2006; BARNOUSH, 2007, 2010; NISHIMURA, 2009; RECIO, 2013; NIWA, 2015; LADINO, 2016; SANCHEZ, 2016; SCHWEDLER, 2016; VENEZUELA, 2016). Uma das primeiras menções, se não a primeira, ao efeito deletério do hidrogênio nas propriedades mecânicas foi reportado ainda no século XIX na publicação de William H. Johnson (JOHNSON, 1875):

“This change is at once made evident to any one by the extraordinary decrease in toughness and breaking strain of the iron so treated, and is all the more remarkable as it is not permanent, but only temporary in character, for with lapse of time the metal slowly regains its original toughness and strength.”

(JOHNSON, 1875)

“Esta mudança é imediatamente evidenciada a qualquer um pela diminuição extraordinária na tenacidade e na tensão de ruptura do ferro assim tratado, e é ainda mais notável porque não é permanente, mas de caráter provisório, porque com o passar de tempo o metal lentamente recupera sua tenacidade e resistência originais.”

(Tradução Livre)

Passados mais de cento e quarenta anos da observação de Johnson, os efeitos deletérios do hidrogênio nos aços são conhecidos, embora nem sempre os mecanismos pelos quais esses efeitos ocorram o sejam. Assim, é necessário conhecer as formas de entrada do hidrogênio bem como os mecanismos de ação do hidrogênio na fragilização dos aços.

Segundo Shirband *et al.*, a entrada de hidrogênio nos aços pode ocorrer durante: a fabricação, seu processamento e a vida em serviço. A absorção de hidrogênio durante a fabricação ocorre durante a fusão da carga. A fonte de hidrogênio, nesse caso, seria oriunda da reação da umidade do ambiente com o banho metálico, ou seja, o aço fundido. Como a solubilidade do hidrogênio decresce durante a solidificação, o hidrogênio absorvido não consegue escapar, ficando aprisionado em lacunas, poros e outros defeitos cristalinos como contornos de grãos (SHIRBAND, 2011).

No processamento dos aços, durante as operações de limpeza, como a decapagem, pode ocorrer a contaminação por hidrogênio proveniente dos ácidos empregados. A galvanoplastia também pode ser fonte de hidrogênio, pois a aplicação de tensões pode facilitar a dissociação da molécula de H_2 na superfície do aço. A vida em serviço em ambientes ricos em hidrogênio pode acarretar a entrada do elemento no aço. Atualmente há dois modelos cinéticos para a entrada de hidrogênio: o direto e o indireto (SHIRBAND, 2011).

O modelo direto (ou mecanismo em um passo) é baseado no pressuposto de que o hidrogênio entra no metal no mesmo ato elementar que ele é descarregado. Modelo mais propenso em soluções ácidas, onde a descarga de prótons ocorre em metais que absorvem a maior parte do hidrogênio enquanto a evolução é pequena. Já no modelo indireto, também conhecido como modelo de dois passos, o hidrogênio passa pelo estado adsorvido na superfície do metal. Etapa esta intermediária na evolução do hidrogênio para dentro do metal. As equações 3.1 a 3.4 representam a evolução do hidrogênio no modelo indireto (SHIRBAND, 2011):

Conhecendo as formas de entrada do hidrogênio nos aços, pode-se agora vislumbrar os aspectos gerais da interação da FH mostrando diversos fatores com amplas implicações. A Figura 3.3 apresenta uma descrição dos aspectos de interação da FH.

Figura 3.3: Descrição global dos aspectos de interação da FH.
Adaptado de Barnoush (2007).

Com essa visão global apresentada por Barnoush (BARNOUSH, 2007), percebe-se que muitos dos casos relatados na literatura sobre a FH focam em problemas pontuais e suas possíveis soluções, considerando poucos aspectos e negligenciando diversos outros, falhando em explicar de forma mais geral os fenômenos relacionados (ELIAZ, 2002; TSAY, 2006; NISHIMURA, 2009; BARNOUSH, 2010; RECIO, 2013; NIWA, 2015; SANCHEZ, 2016; VENEZUELA, 2016).

Barnoush ainda sugere que múltiplos mecanismos podem governar a FH e que com as novas técnicas experimentais aliadas ao modelamento computacional é possível simular o fenômeno em menores escalas, formando uma base teórica mais sólida para o problema (BARNOUSH, 2007).

Assim como Barnoush, Djukic *et al.* (DJUKIC, 2016) consideram que a FH depende de diversos fatores como: o tipo de aço (e suas impurezas), a interação entre o hidrogênio e os sítios de aprisionamento, a quantidade de hidrogênio e fatores globais e locais das condições do carregamento aos quais o material está sujeito.

Djukic também considera que as pesquisas de ponta nos estudos da FH devem possuir uma abordagem multi-escala, ou seja, deve-se utilizar tanto a macro escala (empregada desde os anos 1960) como a escala nanométrica ou atômica, aplicada atualmente, a fim de se compreender os fenômenos relacionados à fragilização e seus mecanismos (DJUKIC, 2016). A Figura 3.4 apresenta uma visão geral da abordagem dos estudos da FH.

Figura 3.4: Visão geral da abordagem nos estudos da FH (DJUKIC, 2016).

Para Djukic *et al.*, "é factível que nos metais diversos mecanismos de FH operem simultaneamente, porém um sendo o dominante em certas condições" e é o que os resultados do estudo "*Hydrogen Embrittlement of Industrial Components: Prediction, Prevention, and Models*" demonstram (DJUKIC, 2016).

Seguindo a lógica de Djukic, estudos mais recentes de FH, Barnoush *et al.* (BARNOUSH, 2006, 2008, 2010), Niwa *et al.* (NIWA, 2015) e Yonezu *et al.* (YONEZU, 2012), já utilizam técnicas como: nanoindentações¹, testes *in situ* e elementos finitos para entender os mecanismos de fragilização por hidrogênio, muitas vezes aplicando várias delas ao mesmo tempo.

A seguir serão descritos os principais mecanismos de fragilização por hidrogênio.

3.2.1 Mecanismos de Fragilização por Hidrogênio

Os principais mecanismos de FH nos metais, segundo Barnoush, são: *Hydride-Induced Embrittlement* (HIE); *Hydrogen Enhanced Decohesion* (HEDE) e *Hydrogen Enhanced Localized Plasticity* (HELP) (BARNOUSH, 2007,2008). A seguir será feita uma breve revisão desses mecanismos, pois o escopo do trabalho não é determinar qual é o mecanismo controlador da FH no aço 22MnB5, mas sim entender os efeitos do hidrogênio nesse aço.

3.2.1.1 Hydride-Induced Embrittlement

A formação do hidreto induzida por tensão e o mecanismo de clivagem é um dos mecanismos de fragilização por hidrogênio com melhor suporte experimental e teórico. A nucleação e o crescimento de um extenso campo de hidretos na região à frente da trinca foi observada por Robertson *et al.* na fase β -Ti num Microscópio Eletrônico de Transmissão com ambiente controlado (ROBERTSON, 1998; TETER, 2001). A observação experimental relatou que a formação de hidretos originou-se na

¹ Nanoindentação é uma técnica que requer volumes consideravelmente menores do que técnicas padrão que utilizam indentações como dureza Brinell ou microdureza Vickers. Além disso, pode ser utilizada em parceria com um microscópio de força atômica para analisar regiões livres de defeitos ou próximas a defeitos para detectar a nucleação de discordâncias (BARNOUSH, 2008).

região tensionada da trinca e essa região crescia com o surgimento de novos hidretos. Esses hidretos cresciam e formavam novos e maiores hidretos. O processo auto-catalítico de nucleação e crescimento de hidretos, aliado a sua natureza frágil parece ser a principal causa da fragilização de elementos formadores de hidretos como os elementos: vanádio, nióbio, titânio e zircônio (WRIEDT, 1974; BARNOUSH, 2007).

3.2.1.2 Hydrogen Enhanced Decohesion

Troiano (TROIANO, 1958, 1960; GIBALA, 1984) propôs o mecanismo HEDE que foi desenvolvido em detalhes por Oriani (ORIANI, 1970; WRIEDT, 1974; PYUN, 1989; BARNOUSH, 2007). Nesse mecanismo de FH, o hidrogênio se acumula no reticulado e diminui a energia de coesão entre os átomos metálicos. No início, o acúmulo de átomos de hidrogênio acima da solubilidade da rede do reticulado não deformada é conduzida por tensões hidrostáticas elásticas de tração. Outros trabalhos reconheceram que um sítio de aprisionamento é um mecanismo eficiente de segregação de hidrogênio (BARNOUSH, 2007).

McMahon *et al.* (McMAHON, 2001) verificaram que elementos de impurezas segregados nos contornos de grão reduzem igualmente a coesão da ligação metal-hospedeiro, aumentando o efeito de fragilização do hidrogênio. O mecanismo HEDE sugere a noção de que o dano por hidrogênio ocorre na zona de processo de fratura da ponta da trinca quando a tensão de ruptura de abertura da ponta da trinca local excede a força de coesão atômica máxima local, que foi diminuída pela presença do hidrogênio. No HEDE, os locais de dano por hidrogênio estão localizados uma distância à frente da superfície da ponta da trinca onde as tensões de tração são máximas (BARNOUSH, 2007).

3.2.1.3 Hydrogen Enhanced Localized Plasticity

O mecanismo HELP propõe que o hidrogênio livre na solução sólida ou blinda as discordâncias de interagir com outros obstáculos elásticos, o que permitira discordâncias se movimentarem com tensões menores, ou ele reduz a energia de defeito de empilhamento, fato esse que diminuiria a tendência ao escorregamento

cruzado ao aumentar a distância de separação entre discordâncias parciais (BARNOUSH, 2007,2008). Essa plasticidade amplificada resultaria no “amolecimento” localizado da estrutura que aumentaria a falha por plasticidade em contraste com a ideia comum da fragilização (SHIRBAND, 2011).

Beachem (BEACHEM, 1972) sugeriu que o hidrogênio estimula sistemas de discordâncias que concentra deformação plástica o suficiente para ocorrer o crescimento sub-crítico de trincas com características frágeis na escala macroscópica (BEACHEM, 1972; BARNOUSH, 2007; SHIRBAND, 2011).

Os mecanismos HEDE e HELP ainda são muito debatidos na literatura pela dificuldade em verificá-los experimentalmente gerando evidências que os suportem (BARNOUSH, 2007; DJUKIC, 2016).

3.3 Press Hardening Steels

Os chamados *Press Hardening Steels* (PHS), como o 22MnB5, 27MnCrB5 e 37MnB4, são aços capazes de produzir uma estrutura totalmente martensítica durante as operações de EAQ em condições especiais. A velocidade de resfriamento da peça no molde é maior que 27 K.s^{-1} no caso do aço ao boro 22MnB5 (KARBASIAN, 2010; NEUGEBAUER, 2012). O projeto de canais desses moldes é essencial e afeta diretamente a formação da fase desejada como evidencia Li *et al.* (2015). Da mesma forma, obter os parâmetros desejáveis para a gerar a janela de operação no processo PH é imprescindível para manter a qualidade do produto final (KARBASIAN, 2010; NEUGEBAUER, 2012).

A seguir serão exemplificadas algumas características do aço ao boro 22MnB5.

3.3.1 Aço ao Boro DIN 22MnB5

O aço ao boro DIN 22MnB5 é o aço comumente utilizado na indústria automobilística (KARBASIAN, 2010; NEUGEBAUER, 2012), apresentando uma estrutura composta por ferrita mais perlita quando laminado à quente e totalmente

martensítica quando temperado em água. Devido a sua composição (Tabela 3.1), o aço 22MnB5 pode ser classificado como aço ARBL, AHSS e PHS.

Tabela 3.1: Composição básica do aço ao boro DIN 22MnB5 (SPITTEL, 2009).

Elemento		Faixa de Composição (% mássica)
Carbono	C	0,19 - 0,25
Silício	Si	0,00 - 0,40
Manganês	Mn	1,10 - 1,40
Fósforo	P	0,000 - 0,025
Enxofre	S	0,000 - 0,015
Cromo	Cr	0,15 - 0,35
Alumínio	Al	0,020 - 0,060
Boro	B	0,0008 - 0,0050
Titânio	Ti	0,02 - 0,05

Devido a necessidade de se otimizar o processo PH, modelos matemáticos para prever propriedades mecânicas, como microdureza, e microestrutura têm sido desenvolvidos (ZHU, 2014), assim como experimentos para obtenção de alguns parâmetros como mostram Neugebauer *et al.* nas Figura 3.5 e Figura 3.6 (NEUGEBAUER, 2012):

Figura 3.5: Diagrama Tempo-Temperatura-Austenitização para o aço 22MnB5.
Adaptado de Neugebauer (2012).

Figura 3.6: Curvas de resfriamento para o aço 22MnB5, mostrando as linhas de início e fim de transformação. Adaptado de Neugebauer (2012).

A Figura 3.5 apresenta as curvas de início (A_1) e fim da transformação austenítica (A_3), indicando as taxas de aquecimento e o tempo para os quais ocorre a transformação. As curvas estabilizam para baixas taxas de aquecimento. Já a Figura 3.6 apresenta as curvas de resfriamento contínuo do aço 22MnB5, assim como as curvas de início e fim da transformação martensítica e as demais fases encontradas nos experimentos e seus respectivos pontos de ocorrência. A curva 60, mais à esquerda da Figura 3.6, representa um resfriamento severo como o tratamento de PH ou uma têmpera em água. Curvas mais à direita, a partir da 10, devem ser evitadas se o objetivo for a obtenção de uma estrutura martensítica.

Com o aumento da produção automobilística e, consequentemente, aumento da produção de componentes pelo processo PH, surgiram evidências da fragilização por hidrogênio dos aços 22MnB5 submetidos a esse processo (ZHANG, 2015; SCHWEDLER, 2014; GUO, 2010). Dessa forma, é necessário estudar a permeabilidade do hidrogênio no aço e entender a interação dos seus elementos de liga com o hidrogênio.

3.3.1.1 Efeito dos elementos de liga no aço ao boro 22MnB5

Dos elementos químicos presentes na composição básica do aço 22MnB5, o titânio, o cromo e o manganês são formadores de carbonetos. Apesar do baixo carbono disponível no aço 22MnB5, geralmente presente nos carbonetos ou carbonitretos, a presença do boro melhora a temperabilidade da liga (desde que em teores menores que 0,008% em massa, acima desse valor, pode ocorrer a perda de ductilidade à quente) (SILVA, MEI, 2010).

O Manganês combina-se com o enxofre, formando o sulfeto de manganês, que ao contrário do sulfeto de ferro, não fragiliza o aço segundo Souza (SOUZA, 1989). Meyers *et al.* (2009, p. 828), entretanto, discordam dessa afirmação, "considerando inclusões de sulfeto de manganês como as principais culpadas pelo trincamento induzido por hidrogênio principalmente em aços que apresentam bandeamento na microestrutura". Ainda segundo os autores, aços laminados que apresentam segregação interdendrítica de manganês produziram um bandeamento pronunciado, nos quais as camadas de perlita mais ferrita coincidiriam com a segregação desse elemento. As diversas camadas alternadas de ferrita e perlita

seriam muito anisotrópicas e suscetíveis ao HIC. Meyers *et al.* complementam dizendo que "aços com alto teor de manganês não apresentariam tamanha segregação, sendo, portanto, mais resistentes ao trincamento induzido por hidrogênio" (MEYERS, 2009, p. 828).

Nos anos mais recentes, alguns elementos de liga têm sido adicionados no aço 22MnB5 com o intuito de aumentar a Resistência à Fratura Retardada Induzida por Hidrogênio. Molibdênio, titânio, nióbio e vanádio são considerados os responsáveis pelo aumento da RFRIH (ZHANG, 2015). Os carbonetos de titânio, segundo Pressouyre, são associados aos sítios irreversíveis de aprisionamento de hidrogênio (PRESSOUYRE, 1980). O Nióbio, por sua vez, é responsável pelo endurecimento por precipitação e refino de grão (TMS, 2001, 2005; CBMM, 2005), valendo a ressalva de que usualmente está presente na forma de carbonetos/ carbonitretos nesses aços. Zhang *et al.* ainda afirmam que o vanádio, além do nióbio, também aumenta a RFRIH (ZHANG, 2011, 2015).

3.3.1.2 Efeito do Nióbio na Fratura Retardada Induzida por Hidrogênio

Zhang *et al.* estudaram quatro composições de nióbio diferentes do aço 22MnB5 a fim de verificar o efeito do elemento na fratura retardada induzida por hidrogênio (ZHANG, 2015). As composições químicas das ligas do estudo são mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Composição química dos aços estudados por Zhang *et al.* (ZHANG, 2015).
(Porcentagem mássica).

Aço	C	Si	Mn	S	P	Al	Ti	Cr	B	Nb
N1	0,236	0,32	1,20	0,005	0,009	0,047	0,030	0,17	0,0022	-
N2	0,238	0,33	1,16	0,004	0,009	0,040	0,031	0,16	0,0028	0,022
N3	0,233	0,33	1,18	0,005	0,009	0,042	0,033	0,17	0,0024	0,053
N4	0,235	0,31	1,29	0,004	0,007	0,048	0,029	0,20	0,0025	0,078

As quatro composições foram testadas em dois experimentos diferentes: ensaio de carregamento constante e ensaio de permeabilidade de hidrogênio. No ensaio de carregamento constante foi utilizada uma solução composta de ácido

sulfúrico (0,5 M H₂SO₄) e CH₄N₂S (0,25 g/L) com densidades de corrente de 0,0, 0,5 e 1,0 mA.cm⁻² para avaliar a RFRIH. A tensão crítica de fratura retardada (σ_{HIC}) foi aquela que não ocasionasse a fratura retardada em 100 horas de ensaio, sendo definida como:

$$\sigma_{HIC} = 1 / 2 (\sigma_f + \sigma_n) \quad \text{(equação 3.5)}$$

$$\sigma_f - \sigma_n \leq 0,2 \sigma_{HIC} \quad \text{(equação 3.6)}$$

Onde:

σ_f = tensão mínima de fratura;

σ_n = máxima tensão de tração sem a fratura retardada no tempo de 100h.

O ensaio utilizado por Zhang *et al.* (ZHANG, 2015) para avaliar os coeficientes de difusão aparentes do hidrogênio foi o ensaio de permeabilidade de hidrogênio com o método de duas células. O lado da geração de hidrogênio (carregamento) tinha como eletrólito uma solução composta de ácido sulfúrico (0,5 M H₂SO₄) e CH₄N₂S (0,25 g/L) e o lado da detecção, solução 0,2 M NaOH. As microestruturas foram observadas em microscópios óticos e de transmissão, enquanto as superfícies de fratura foram observadas num microscópio eletrônico de varredura.

As microestruturas obtidas nas quatro composições basicamente consistiram em martensitas, valendo a ressalva que as ripas das martensitas das ligas contendo nióbio são mais próximas e menores que no aço sem nióbio. Assim, os autores verificaram que o aumento da porcentagem de nióbio causa um refino nas ripas da martensita além de mudarem a morfologia dos precipitados (ZHANG, 2015).

Na amostra sem nióbio são verificados precipitados com formato retangulares como nitretos de titânio (TiN) enquanto as amostras contendo nióbio apresentam formato elipsoidais como carbonetos e carbonitretos de nióbio e titânio (Nb, Ti)(C, N). Há evidências também do refino de grão da liga 22MnB5 na presença de nióbio. O tamanho médio de grão reduziu de 16,4 μ m (liga N1) para aproximadamente 7 μ m na liga com maior teor de Nb (liga N4) (ZHANG, 2015).

O limite de elasticidade sofre aumento com acréscimo de nióbio nas ligas. Por sua vez, a resistência à tração aumenta até a concentração de 0,053% de Nb na liga (N3), mas decresce levemente na composição 0,078% de Nb (N4). Ambos os

aumentos são explicados pelos autores devido ao refino de grão e endurecimento por solução sólida (ZHANG, 2015).

A Figura 3.7 apresenta as curvas de permeabilidade obtidas por Zhang *et al.*, e a Tabela 3.3, mostra os valores calculados de difusividade aparente e de concentração de hidrogênio nos aços ensaiados pelo método t_{lag} que pode ser encontrado na norma ASTM G148-97 (ZHANG, 2015).

Figura 3.7: Curvas de permeação de hidrogênio do aço 22MnB5 obtidas por Zhang *et al* (ZHANG, 2015).

Tabela 3.3: Valores calculados de difusividade aparente e concentração de hidrogênio pelo método t_{lag} . (ZHANG, 2015).

$i = 1$ (mA/cm ²)	N1	N2	N3	N4
D_{ap} (10 ⁻⁷ cm ² /s)	10,16	7,97	2,94	5,96
C_0 (10 ⁻⁶)	0,399	0,798	2,065	1,130

Os autores relatam que o coeficiente de difusão do hidrogênio nas ligas contendo nióbio é menor do que na liga sem a adição desse elemento e a concentração de hidrogênio aumenta com o aumento da porcentagem de nióbio na

liga. Como a resistência à fratura retardada induzida por hidrogênio está estreitamente ligada com a difusão de hidrogênio, a baixa difusão aliada à maior concentração de hidrogênio aprisionado nas ligas contendo nióbio evidenciam que esse elemento é uma excelente opção para minimizar ou diminuir a fragilização por hidrogênio no aço 22MnB5, na visão dos autores (ZHANG, 2015) o que contraria Park *et al.* (2008) que afirmam que quanto menor for o valor de difusividade aparente, maior será a concentração de hidrogênio no metal até o estado estacionário e maior a suscetibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio do aço.

Segundo Zhang *et al.*, a explicação para a melhor RFRIH nas ligas contendo nióbio dever-se-ia às nanopartículas dispersas de carbonetos de nióbio (NbC) que servem como sítios de aprisionamento para o hidrogênio. Além disso, as partículas de Nb(C,N) espalhadas na matriz aumentam a área efetiva dos contornos de grão pelo efeito da redução do tamanho de grão causado pelo nióbio. Essa maior área efetiva permitiria uma melhor distribuição dos sítios de aprisionamento de hidrogênio e inibiriam e/ou reduziriam a difusão do hidrogênio para a ponta de trincas.

3.4 Ensaios

Os ensaios programados para o estudo da difusão e efeitos do elemento hidrogênio na fragilização por hidrogênio são: o ensaio de permeabilidade de hidrogênio (EPH) e o ensaio de trincamento induzido por hidrogênio. Apesar de ambos trazerem informações sobre o fenômeno da fragilização, seus resultados são de natureza diferentes. No EPH, o resultado é quantitativo, ou seja, pode-se calcular o coeficiente de difusão aparente e a concentração do hidrogênio no metal. Já o HIC apresenta um resultado que pode ser considerado qualitativo, evidenciando trincas presentes nas microestruturas e outros possíveis efeitos deletérios causados pelo hidrogênio como, por exemplo, o empolamento.

3.4.1 Ensaio de Permeabilidade de Hidrogênio

Permeabilidade segundo Daynes (DAYNES, 1920) é a quantidade de hidrogênio por segundo emitida no estado estacionário. A permeabilidade, segundo

Ladino (LADINO, 2016), é: "a quantidade de átomos transportada por difusão em estado estacionário através de um material que está submetido a uma diferença de pressão". Assim, é possível definir um fluxo de permeabilidade de hidrogênio (J_p) e a constante de permeabilidade (Φ) como se segue:

$$J_p = -\Phi \cdot \frac{(p_2 - p_1)}{l} \quad (\text{equação 3.7})$$

Onde: J_p : fluxo de permeabilidade de hidrogênio;
 Φ : constante de permeabilidade;
 p_1 e p_2 : pressões do gás na entrada e saída e,
 l : espessura

A equação 3.7 mostra uma clara relação com a primeira lei de Fick e pode-se assumir, então, um gradiente linear. A constante de permeabilidade pode ser escrita como mostrado na equação 3.8, a seguir:

$$\Phi = D \cdot K \quad (\text{equação 3.8})$$

Onde: D : coeficiente de difusão e,
 K : solubilidade de H no metal.

Na norma que define o EPH em metais, ASTM G148-97 (ASTM, 1997), O fluxo de hidrogênio (J) é chamado de fluxo de permeação de hidrogênio e tem unidades $[mol.cm^{-2}.s^{-1}]$. Para manter a terminologia da norma, assim como a metodologia de Ladino (LADINO, 2016) que é empregada neste trabalho, será sempre exposto o fluxo de hidrogênio.

Outras nomenclaturas pertinentes ao ensaio e comumente utilizadas em língua inglesa estão descritas a seguir, bem como seus significados:

- *Traps*: sítios de aprisionamento de hidrogênio;
- *Irreversible traps*: ou sítios de aprisionamento irreversíveis, são sítios nos quais átomos de hidrogênio podem ficar indefinidamente ou tempos maiores do que a duração do EPH, ou seja, tempos maiores que o tempo para se atingir o estado estacionário;

- *Reversible traps*: ou sítios reversíveis de aprisionamento, são sítios nos quais átomos de hidrogênio permanecem por um tempo maior que átomos no reticulado cristalino, entretanto esse tempo é pequeno em relação ao tempo para se atingir o estado estacionário na permeabilidade.
- *Mobile hydrogen atoms*: átomos de hidrogênio que ocupam interstícios do reticulado cristalino.

A base para o EPH utilizado neste trabalho é uma célula de Devanathan e Stachurski modificada (LADINO, 2016). A célula descrita pelos pesquisadores recebia apenas o gás nitrogênio como pode ser visto na Figura 3.8, no presente estudo, além de N_2 , também é injetado o H_2S . Assim é importante apresentar a ideia que esses autores desenvolveram para um arranjo experimental com célula dupla para a determinação do fluxo de hidrogênio através de membranas metálicas (Figura 3.9).

Figura 3.8: Esquema da célula original utilizada por Devanathan e Stachurski indicando a modificação no presente estudo (seta vermelha) (DEVANATHAN, 1962).

Figura 3.9: Esquema elétrico do experimento da célula dupla criada por Devanathan-Starchurski. Retirado de Ladino (2016).

As células são separadas pela membrana metálica, objeto do ensaio. Em uma das células é gerado hidrogênio atômico na superfície da amostra através da redução de H^+ oriundo do eletrólito. Na outra célula ocorre a oxidação do hidrogênio a H^+ ao difundir para fora da amostra. A membrana deve estar recoberta por uma camada de proteção, que segundo a norma ASTM G148-97 pode ser paládio ou níquel, no lado da detecção para evitar outras reações e diminuir a corrente de fundo. Dessa forma a diferença de concentração de hidrogênio entre as superfícies é mantida constante. Com a reação de oxidação, o hidrogênio é removido da superfície e a corrente gerada é registrada em função do tempo. Com a aplicação da Lei de Faraday, a corrente transforma-se no fluxo de hidrogênio (LADINO, 2016; ASTM G148-97, 1997).

$$J(t) = \frac{i(t)}{F.A} \quad (\text{equação 3.9})$$

Onde: $J(t)$: fluxo de hidrogênio ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$);
 $i(t)$: corrente (μA);
 F : constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}) e,
 A : área exposta no ensaio (cm^2).

A praticidade da técnica desenvolvida por Devanathan *et al.* faz com que seja muito utilizada. Entretanto, algumas condições são necessárias: concentração de hidrogênio na superfície de entrada deve ser constante com o tempo, e do lado da saída é nula para qualquer tempo; concentração inicial de hidrogênio no metal é zero; as concentrações nas superfícies são mantidas constantes com a aplicação de um potencial catódico e um potencial anódico em cada lado da célula (DEVANATHAN, 1962; LADINO, 2016).

Ao utilizar o experimento de Devanathan *et al.* (DEVANATHAN, 1962) e a análise da segunda Lei de Fick, Ladino (LADINO, 2016) mostra o desenvolvimento e o procedimento simplificado para a obtenção do coeficiente de difusão aparente (D_{eff}) e do t_{lag} que é definido como o tempo necessário para ocorrer o estado estacionário após o início do carregamento de hidrogênio (procedimento apresentado na norma ASTM G148-97).

Experimentalmente obtém-se a curva de transiente de permeabilidade (Figura 3.10). Da curva é possível obter o valor do fluxo do estado estacionário (J_{∞}) que, idealmente, corresponde ao valor máximo da corrente no tempo. O tempo que corresponde a 63% desse fluxo, é o t_{lag} , utilizado no cálculo direto do coeficiente de difusão aparente do hidrogênio no metal (DEVANATHAN, 1962). Carvalho *et al.* (2017), entretanto, propõem em sua revisão que outras fórmulas sejam testadas para obtenção dos valores de difusividade aparente do hidrogênio devido a possíveis valores subestimados no método t_{lag} , que ainda é o mais rápido e prático método para esses cálculos.

Figura 3.10: Curva de transiente de permeabilidade mostrando o J_{∞} e o t_{lag} .

Adaptado de: DEVANATHAN (1962).

$$t_{lag} = \frac{L^2}{6 \cdot D_{eff}} \quad (\text{equação 3.10})$$

Onde: L: espessura (cm);
 t_{lag} : tempo para o estado estacionário (s);
 D_{eff} : difusividade aparente (cm².s⁻¹).

Por meio da equação 3.10 e do valor de t_{lag} obtido da curva de transiente de permeabilidade, é possível estimar o valor da difusividade aparente do hidrogênio. A concentração máxima de hidrogênio (C_0) pode ser calculada pela equação 3.11 como mostrado a seguir (ASTM G148-97):

$$C_0 = \frac{J_{\infty} \cdot L}{A \cdot F \cdot D_{eff}} \quad (\text{equação 3.11})$$

Onde: L: espessura (cm);
 J_{∞} : Fluxo de hidrogênio no estado estacionário (mol.cm⁻².s⁻¹);
 D_{eff} : coeficiente de difusão do elemento na fase estudada (cm².s⁻¹).
 F: constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹) e,
 A: área exposta no ensaio (cm²).

Com os valores de J_{∞} e C_0 , pode-se estimar a densidade de sítios de aprisionamento por meio da equação 3.12 (ORIANI, 1970):

$$N_t = \frac{C_0}{3} \cdot \left(\frac{D_i}{D_{eff}} - 1 \right) \cdot N_A \quad (\text{equação 3.12})$$

Onde: N_t : densidade de sítios de aprisionamento de hidrogênio (cm⁻³);
 D_i : coeficiente de difusão do elemento na fase estudada (cm².s⁻¹);
 N_A : Número de Avogadro.

3.4.1.1 Coeficiente de difusão aparente do hidrogênio e número de sítios de aprisionamento

O coeficiente de difusão, necessário para o cálculo dos parâmetros de difusão do EPH, é afetado pela quantidade, localização e distribuição dos *traps*. A presença de sítios de aprisionamento alteram os valores de difusividade em aços devido às diferentes energias associadas a cada tipo de *trap*. Defeitos como discordâncias, contornos de grão, interfaces entre constituintes (matriz/carboneto, por exemplo) atuam como armadilhas de hidrogênio alterando os valores dos coeficientes de difusão das diferentes fases possíveis em um aço (PRESSOUYRE, 1980; SVOBODA, 2014; LADINO, 2016; LIU, 2016; NAGUMO, 2016). A Tabela 3.4 apresenta as difusividades aparentes para alguns aços com diferentes microestruturas.

Tabela 3.4: Difusividades aparentes para diferentes aços e microestruturas.

Material	Microestrutura	D_{eff} (cm ² .s ⁻¹)	Referência
HSLA	ferrita + perlita	$9,27 \cdot 10^{-06}$	Park <i>et al.</i> (2008)
HSLA	ferrita + perlita	$5,21 \cdot 10^{-07}$	Wang <i>et al.</i> (2002)
Aço Alto C	martensita	$3,70 \cdot 10^{-07}$	Luu, Wu (1996)
X80	bainita + ferrita + martensita + austenita	$2,00 \cdot 10^{-07}$	Xue, Cheng (2011)
X120	bainita + ferrita + martensita	$1,94 \cdot 10^{-07}$	Huang <i>et al.</i> (2010)

3.4.2 Ensaio de Trincamento Induzido por Hidrogênio

A fratura induzida por hidrogênio é uma das possíveis falhas causadas pela entrada e recombinação do elemento hidrogênio na sua forma atômica dentro do metal.

O ensaio de trincamento induzido por hidrogênio (*Hydrogen Induced Cracking*, HIC) foi originalmente desenvolvido para avaliar a resistência ao

trincamento de tubulações e vasos de pressão causado por hidrogênio absorvido em meios aquosos corrosivos (NACE. TM0284-2011).

A norma NACE TM0284-2011 estabelece a exposição de corpos de prova imersos em uma solução que simule um ambiente de testes que seja reprodutível e, que ainda, permita avaliar a suscetibilidade de diferentes aços ao HIC num curto espaço de tempo. Não há um critério de aprovação ou reprovação para os corpos de prova testados.

Segundo Ladino, o aparecimento do HIC depende de fatores como: resistência mecânica dos aços testados; microestrutura; temperatura e teor de H_2S no eletrólito (LADINO, 2016).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais base para o estudo e as técnicas experimentais utilizadas para avaliar a permeabilidade de hidrogênio e a resistência ao trincamento induzido por hidrogênio.

4.1 Materiais

Inicialmente, três amostras distintas do aço ao boro 22MnB5 foram utilizadas nos ensaios prévios (Figura 4.1). A seguinte nomenclatura foi utilizada de acordo com as informações do fornecedor: Controle (C), Estampada (E) e +Nióbio (N).

Figura 4.1: Amostra do aço ao boro 22MnB5 como recebidas: à esquerda, C, centro, N e à direita, E.

Duas outras ligas do aço ao boro 22MnB5 foram adicionadas ao estudo posteriormente à fase de caracterização realizada nas amostras C, E e N. Denominadas A e CP, elas foram doadas por Edwan Anderson Ariza Echeverri e Marcos Roberto de Castro, respectivamente. Os ensaios de permeabilidade de hidrogênio, trincamento e medidas de microdurezas foram realizados em todas as ligas.

As dimensões das chapas são variadas, entretanto, a dimensão de maior interesse, a espessura, varia entre $1,5 \pm 0,1$ mm para as ligas A, CP e N e $2,5 \pm 0,1$ mm para as ligas C e E.

4.2 Métodos

Nesta seção serão descritas: as técnicas experimentais utilizadas na caracterização inicial dos materiais utilizados; os tratamentos térmicos efetuados para definir os parâmetros para a técnica de *Press Hardening*, assim como a própria técnica utilizada na conformação das amostras para os ensaios e os procedimentos realizados no EPH e no HIC.

4.2.1 Técnicas empregadas na caracterização

Como parte inicial do estudo, as amostras foram caracterizadas por meio de algumas técnicas experimentais como: Análise Química; Microscopia Ótica (MO); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Espectroscopia por Dispersão de Energia (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS) e Microdureza (MD).

4.2.1.1 Análise Química

As amostras C, E e N foram analisadas por espectroscopia de emissão ótica pelo Laboratório PROAQT. O aparelho utilizado, Espectômetro de emissão ótica Marca ARL - Modelo 3460, foi calibrado e certificado em 28 de julho de 2016 segundo as normas pertinentes.

4.2.1.2 Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Macrográfica

A caracterização microestrutural foi obtida por MO e MEV. Para a análise, a preparação metalográfica foi realizada através do lixamento da superfície do metal. O lixamento das amostras consistiu no desbaste das camadas superficiais do material realizado com lixas de carbeto de silício (SiC) de diferentes granulometrias na seguinte ordem: 180, 320, 400, 600 e 1200# (Mesh).

Após cada etapa de lixamento, a amostra era lavada em água corrente para retirada de partículas abrasivas da lixa anterior e, então, seca. Na etapa seguinte a amostra era lixada numa posição perpendicular à anterior, de forma que os riscos anteriores desaparecessem, esse procedimento foi repetido para as demais amostras. O polimento das amostras foi efetuado, de forma análoga ao lixamento, com pasta de diamante de granulometria 6 μm , 3 μm e 1 μm . O ataque metalográfico utilizou o reagente Nital 2% (2,0 mL de HNO_3 + 98,0 mL de etanol) por cerca de 15 segundos.

Do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT-USP), foram utilizados: o microscópio ótico Olympus BX60M, o Microscópio Eletrônico de Varredura FEG - Inspect F50 e Lupa estereoscópica ZEISS STEMI 2000-C acoplada com uma câmera AXIO CAM ICc 5. Do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica (PQI-USP) foi utilizado o MEV PhenomWorld - modelo Phenom ProX.

4.2.1.3 Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

As análises EDS iniciais das amostras C, E e N foram realizadas no MEV FEG - Inspect F50. As posteriores foram feitas no MEV PhenomWorld - modelo Phenom ProX.

4.2.1.4 Microdureza

As medidas de dureza Vickers iniciais foram realizadas no microdurômetro Shimadzu HMV-2. As demais medidas foram efetuadas no equipamento Emco-Test - DuraScan (Figura 4.2) do Grupo de Pesquisa em Soldagem e Junção devido a possibilidade de criar mapas ou perfis automaticamente. Ambos os microdurômetros estão localizados no PMT-USP. A carga escolhida para aferição das medidas foi de 200 g (HV0,2) e o tempo de aplicação foi de 15 segundos conforme outros estudos sobre o aço ao boro 22MnB5 (Li *et al.*, 2015).

Figura 4.2: Microdurômetro Emco-Test modelo DuraScan.

4.2.2 Ensaaios

Os ensaios realizados no presente estudo são descritos a seguir. Os tratamentos térmicos serviram para obter os parâmetros de referência para o PH, no qual foram criadas as amostras para o EPH e o HIC.

4.2.2.1 Tratamentos Térmicos

Os aços 22MnB5, comumente utilizados na indústria automobilística, apresentam estruturas totalmente martensíticas quando temperados com velocidades superiores a 27 K.s^{-1} (ARCELOR-MITTAL, KARBASIAN, 2010; NEUGEBAUER, 2012). Dessa forma, os ensaios de tratamento térmico visaram encontrar os parâmetros ideais para obter a estrutura totalmente martensítica no ensaio de *Press Hardening*.

Inicialmente, uma leva de amostras dos aços C, E e N como recebidos foi aquecida em forno tipo mufla à temperatura de 920°C para austenitização por 5 minutos (com cobertura de grafite em pó para minimizar a decarbonetização). Após esse período, eram retiradas do forno e metade das amostras eram imersas em água e a outra metade deixada ao ar. As amostras foram então embutidas e analisadas no MO.

Após esta leva inicial, outros tratamentos térmicos foram realizados para obter a melhor combinação de tempo de molhamento e temperatura de austenitização para o processamento de *Press Hardening*. O primeiro tratamento térmico (Ar e Água) foi efetuado com as ligas C, E e N, posteriormente, só a liga C foi utilizada até que se obtivesse a microestrutura desejada. Então, as amostras foram analisadas por microscopia, tendo mais tarde, suas microdurezas aferidas. A Tabela 4.1 mostra um resumo dos tratamentos térmicos realizados.

Tabela 4.1: Resumo dos tratamentos térmicos efetuados para obter os melhores parâmetros para o processo PH.

Tempo	Ar		Tempo	Água		Tempo	Água	
5 min	Esp. (mm)	Resultado	5 min	Esp. (mm)	Resultado	8 min	Esp. (mm)	Resultado
920°C	1,0	X	920°C	1,0	X	920°C	2,0	X
940°C	-	-	940°C	1,0	X	940°C	2,0	X
960°C	-	-	960°C	1,0	X	960°C	2,0	OK

Observação: o X indica ensaio ineficaz.

Nos primeiros tratamentos térmicos, a espessura de 1,0 mm foi escolhida por ser a espessura necessária para o EPH. Após as primeiras tentativas, cogitou-se a possibilidade de realizar os tratamentos nas chapas como recebidas e, só então, retificá-las para a espessura do ensaio. Os tratamentos térmicos evidenciaram a necessidade de um maior tempo de molhamento e uma maior temperatura. Assim, a fim de garantir a estrutura martensítica no PH, os parâmetros escolhidos foram: temperatura de austenitização de 960°C e tempo de 10 minutos.

4.2.2.2 *Press Hardening*

O processo de *Press Hardening* foi iniciado com a alocação das chapas² como recebidas no forno tipo mufla (Figura 4.3) para a austenitização. Na sequência o forno foi ligado e conectado à bomba de vácuo para uma primeira retirada do ar interno, seguida de uma purga e, novamente, outra operação de vácuo. A seguir, foi

² Devido a geometria da liga CP, corpos de prova de tração, esta liga não recebeu o tratamento PH, entretanto vale a ressalva que ela foi recebida na condição temperada.

ligada a atmosfera de argônio, gás inerte, para assegurar que não ocorresse a decarbonetação das ligas.

Figura 4.3: Forno mufla utilizado na austenitização das amostras do aço 22MnB5.

Figura 4.4: Curva esquemática do aquecimento do forno para austenitização, patamar e resfriamento das amostras.

Os parâmetros da austenitização podem ser vistos na Figura 4.4. Após o aquecimento, cada uma das amostras foi levada individualmente à prensa para o processamento *Press Hardening* (Figura 4.5). A temperatura de 960°C foi escolhida a fim de garantir que, durante a transferência do forno até a prensa, a peça não sofresse prévia transformação de fases pela perda de temperatura por radiação ao ar mais frio e por condução à tenaz utilizada na transferência da peça (Figura 4.6).

Figura 4.5: Conjunto de equipamentos do processo *Press Hardening*.

Após o encaixe da peça, a prensa era rapidamente fechada e iniciava-se o processo *Press Hardening* (Figura 4.6 e 4.7). O sistema de canais da prensa PH, conectado ao *chiller*, resfria a água que circula pelos canais da prensa à temperatura de 10°C (Figura 4.8). Esse sistema permite taxas de extração de calor da ordem de 50°C.s⁻¹ visando a estrutura martensítica, objetivo final do ensaio (Figura 4.9).

Figura 4.6: Placa pronta para ser conformada pelo PH.

Figura 4.7: Prensa fechada logo após a inserção da chapa.

Figura 4.8: Sistema de canais de arrefecimento.

Figura 4.9: Detalhe da capacidade de extração de calor do sistema de canais.

O resultado final do processo PH pode ser visto na Figura 4.10.

Figura 4.10: Chapa da liga C conformada pelo processo PH.

4.2.2.3 Ensaio de Permeabilidade de Hidrogênio

O Ensaio de Permeabilidade de Hidrogênio é baseado na metodologia desenvolvida por Doyama (2013) para a implementação do ensaio no LabH2S do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica e posteriormente, aprimorada por LADINO (2016).

Das chapas ensaiadas no PH, utilizou-se as superfícies inclinadas para a confecção das amostras para o EPH. Foram preparadas amostras aproximadamente quadradas de 20 mm de largura (± 1 mm) por 1 mm de espessura de todos os materiais para o EPH (Figura 4.11). A superfície das amostras foi desbastada com lixa de carbeto de silício até a granulometria 600# (Mesh).

O lixamento executado é necessário para a aplicação do revestimento da superfície de detecção que é a primeira de três etapas do ensaio de Permeabilidade de Hidrogênio.

Figura 4.11: Amostras cortadas para o EPH.

Revestimento da superfície de detecção (Niquelação)

A Norma ASTM G148-97 (reaprovada em 2011) recomenda o revestimento da superfície de detecção com paládio ou outro material (como o níquel, por exemplo) para reduzir o efeito da corrente de fundo (ASTM, 2011). Por disponibilidade do Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) do PMT-USP, o níquel foi o elemento escolhido para esse recobrimento.

Para obter um recobrimento satisfatório da área a ser analisada, o lado de detecção foi inicialmente lixado até a granulometria 1200#. Após essa operação a amostra era desengraxada, inserida num béquer com álcool etílico e limpa em ultrassom por 10 minutos. A outra face foi previamente protegida por fita adesiva para promover a niquelação apenas na face que fica voltada para o lado da detecção de hidrogênio.

O eletrólito utilizado para a niquelação foi: 15% $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1,5% NH_4Cl , 1,5% H_3BO_3 (porcentagens mássicas) em água destilada. A montagem da niquelação foi efetuada em célula tipo balão volumétrico contando com: Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) como eletrodo de referência e contra-eletrodo de níquel como ânodo, ambos conectados a um potenciostato PAR 273A - Princeton Applied Research (Figura 4.12).

A amostra foi fixada no porta-amostras e mergulhada na solução do eletrólito acima mencionado. A densidade de corrente aplicada foi de $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, pelo tempo aproximado de 10 minutos. Decorrido esse tempo, a amostra era imediatamente lavada em água corrente até a completa retirada de resquícios do eletrólito para evitar a corrosão.

Figura 4.12: Arranjo experimental da etapa de niquelação do EPH.

Verificava-se, então, a integridade da camada depositada. Na ausência de defeitos como manchas ou área sem recobrimento, iniciava-se a segunda etapa do EPH (Figura 4.13).

Figura 4.13: Superfícies de amostras após a niquelação.

EPH - Procedimento

A Figura 4.14 apresenta o esquema completo de ligações utilizado no EPH realizado sempre na capela de gases especiais do LabH₂S do PMT-USP. A célula de Devanathan-Stachurski foi modificada para a injeção de H₂S no lado da geração de hidrogênio (DEVANATHAN, 1962; DOYAMA, 2013; LADINO, 2016).

No lado esquerdo, geração de hidrogênio e entrada de H₂S, o eletrólito utilizado é a solução de 5,0% NaCl e 0,50% CH₃COOH (ácido acético) (porcentagens mássicas). No lado direito da Figura 4.14, detecção de hidrogênio, o eletrólito utilizado é a solução de 0,2M NaOH. Ambas as soluções foram previamente desaeradas por 1 (uma) hora antes de serem injetadas nas respectivas células (Figura 4.15).

O Potenciostato utilizado foi o mesmo da niquelação, PAR 273A - Princeton Applied Research, sendo aqui utilizado eletrodo de referência de Ag/AgCl e um fio de platina enrolado como contra-eletrodo. O programa de controle e aquisição de dados utilizado foi o PowerCorr - 2.47[©] também da Princeton Applied Research.

Figura 4.14: Esquema das ligações do EPH.

Figura 4.15: Esquema detalhado das ligações da célula do EPH.

A montagem da célula é feita com o lado niquelado voltado para a célula de detecção (eletrólito: 0,2M NaOH), como pode ser visto na Figura 4.16.

Figura 4.16: Montagem real da célula modificada.

Figura 4.17: Montagem do EPH.

As tubulações do lado esquerdo da Figura 4.17 servem tanto para injetar os eletrólitos nas suas respectivas células como para injetar os gases para desaeração (N_2) e para o ensaio propriamente dito (H_2S). Com o intuito de neutralizar o H_2S oriundo do ensaio, a saída de gases da célula de geração, lado esquerdo, foi conectada a dois recipientes contendo solução com 30% em massa de NaOH. Já o lado da detecção, direito, foi conectado a um recipiente com água para que o ar não retornasse à célula. O receptáculo do eletrodo Ag/AgCl foi preenchido com KCl de forma a não permitir o surgimento de bolhas.

Após a montagem completa do ensaio, era realizada uma desaeração das duas células com N_2 por 15 minutos para verificar a vedação das células e retirar o ar das mesmas. A célula do lado da detecção de hidrogênio é preenchida com seu eletrólito (0,2M NaOH) de forma que a área exposta da amostra seja completamente coberta. Uma nova desaeração foi efetuada e, a partir daí, inicia-se a segunda etapa do EPH: o decaimento de hidrogênio (Figura 4.18).

Figura 4.18: Detalhe da etapa de decaimento de hidrogênio.

A célula foi conectada ao potenciostato que aplica um potencial de 200 mV para a retirada do máximo teor possível de hidrogênio presente na amostra. A densidade de corrente é medida em função do tempo pelo programa até valores estáveis da ordem de $1\mu A.cm^{-2}$. A polarização era desligada após essa etapa.

A terceira e última etapa do EPH, a própria permeabilidade, podia ser então iniciada. A solução de 5,0% NaCl e 0,50% CH₃COOH era injetada na célula de geração de hidrogênio até cobrir toda a área exposta da amostra. Imediatamente após, iniciava-se a injeção do H₂S e aplicava-se um potencial de 200 mV (Ag/AgCl) medindo-se a corrente no tempo.

O ensaio de permeabilidade de hidrogênio cessa quando atinge-se um patamar estável de corrente. A partir desse ponto, o potencial podia ser desligado e iniciava-se a injeção de N₂ para eliminar o excesso de H₂S. Após a desmontagem da célula, verificava-se a integridade da camada niquelada (deve permanecer sem falhas, como exemplificado na Figura 4.19) e a morfologia de corrosão no MO.

Figura 4.19: Exemplo da camada niquelada após um EPH bem sucedido.

4.2.2.4 Ensaio de Trincamento Induzido por Hidrogênio³

O ensaio HIC é realizado segundo diversas recomendações da Norma NACE TM0284-2011. Embora o ensaio tenha sido desenvolvido para avaliar a suscetibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio em tubos, o HIC já foi utilizado por Ladino (2016) para outras geometrias de corpos de prova em diversos aços.

3 Não há a aplicação de tensão sobre os corpos de prova no HIC.

Os corpos de prova, no caso dos aços ao boro 22MnB5 deste estudo, foram chapas finas retiradas da parte central do PH. As chapas possuíam comprimento três vezes maior que a largura e suas espessuras são as das próprias chapas como recebidas, respectivamente. A preparação da superfície das amostras para o ensaio HIC consistiu no lixamento até a granulometria 320# (Figura 4.20). Após o lixamento, os corpos de prova foram limpos com álcool, secados e acondicionados a vácuo.

Figura 4.20: Corpos de prova para o ensaio HIC.

A mesma solução A (5,0% NaCl e 0,50% CH₃COOH, porcentagens mássicas), utilizada no EPH, é um dos eletrólitos recomendados e comumente utilizada no HIC e, da mesma forma, foi previamente desaerada (NACE, 2011). Os corpos de prova foram inseridos na célula de forma a não existir contato entre eles e que a área de contato com qualquer superfície fosse mínima (Figura 4.21 e 4.22). A célula de ensaio foi então fechada e o N₂ injetado, assim como no EPH, para verificar possíveis vazamentos (Figura 4.23).

Figura 4.21: Esquema do Ensaio HIC.

Figura 4.22: Disposição das amostras dentro da célula a fim de evitar o contato entre elas.

Figura 4.23: Célula montada para o HIC.

A norma NACE recomenda que o volume de eletrólito a ser injetado na célula de ensaio HIC seja no mínimo $3,0 \text{ mL.cm}^{-2}$ de amostra (NACE, 2011). Após o preenchimento da célula com o eletrólito e nova purga por uma hora, iniciou-se a injeção de H_2S . O volume de H_2S injetado foi da ordem de 200 mL.min^{-1} por litro de solução por 60 minutos (Figura 4.24). Qualquer excesso de gás proveniente da injeção de H_2S foi neutralizado em recipientes contendo solução de 30% em massa de NaOH, de forma semelhante ao EPH (LADINO, 2016).

A duração do ensaio é de 96 horas (NACE, 2011). É importante ter o controle da temperatura onde foi realizado o ensaio, pois a difusão do hidrogênio é diretamente afetada pela temperatura, podendo afetar os resultados do ensaio. De maneira análoga ao EPH, ao final do ensaio, iniciou-se a injeção de N_2 para retirar o H_2S da célula (LADINO, 2016).

Figura 4.24: Célula do ensaio HIC após a inserção do eletrólito e da injeção de H_2S .

Os corpos de prova foram então retirados, limpos com detergente e água e secos em jato de ar, sendo por fim, armazenados a vácuo.

4.2.2.5 Ensaio de Microdureza Vickers

A fim de verificar alguma possível alteração nos valores de microdureza dos materiais sujeitos ao EPH, foram levantados perfis de dureza das amostras no estado inicial (após o processo PH para as ligas A, C, E e N e como recebido para a liga CP), assim como após os ensaios de permeabilidade.

Por meio do Microdurômetro Emco-Test DuraScan foi selecionada uma área retangular de cada uma das amostras com um número de pontos não menor a 70 e na qual cada ponto distasse 1,0 mm de outro ponto adjacente nas duas direções x e y (Figura 4.25). A distância escolhida entre os pontos é para seguir a recomendação descrita na Figura 4.26 contida na Norma ASTM E92-17, ou seja, que a distância entre duas diagonais consecutivas seja de pelo menos 2,5 vezes o tamanho da diagonal aferida em um teste preliminar. A área definida é suficiente para cobrir a área exposta no EPH.

Figura 4.25: Exemplo de mapa de dureza obtido com o Emco-Test DuraScan.

Figura 4.26: Recomendação da distância entre indentações.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios de permeabilidade; trincamento induzido por hidrogênio e microdurezas, além da caracterização dos materiais utilizados neste estudo.

5.1 Resultados

Os materiais utilizados nos experimentos possuem as composições químicas descritas na Tabela 5.1 a seguir.

Tabela 5.1: Composição química dos aços ao boro 22MnB5 utilizados no presente estudo.

Elementos	Ligas (% mássicas)				
	A*	C	CP*	E	N
Carbono	0,240	0,223	0,249	0,222	0,220
Manganês	1,300	1,209	1,200	1,229	1,341
Silício	0,270	0,275	0,235	0,297	0,300
Fósforo	0,014	0,008	0,020	0,007	0,006
Enxofre	0,001	0,001	0,002	0,003	0,005
Cromo	0,180	0,192	0,237	0,190	0,200
Boro	0,0034	0,0020	0,0043	0,0020	0,0020
Molibdênio	-	0,010	0,002	0,010	0,014
Titânio	0,045	0,027	0,051	0,029	0,020
Alumínio	0,044	0,030	0,050	0,028	0,029
Vanádio	0,003	0,002	0,006	0,003	0,002
Nióbio	0,006	-	0,003	-	0,076

*Observação: composição da liga A fornecida por Edwan Anderson Ariza Echeverri e composição da liga CP retirada de Castro (CASTRO, 2017).

As amostras C, E e N foram analisadas por espectroscopia de emissão ótica pelo Laboratório PROAQT como descrito no item 4.2.1.1 *Análise Química* dos Materiais e Métodos.

As micrografias obtidas por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura das ligas como recebidas são mostradas nas Figuras 5.1 a 5.6:

Figura 5.1: Micrografias da liga C no estado como recebido (MO).

Figura 5.2: Micrografias da liga E no estado como recebido (MO).

Figura 5.3: Micrografias da liga N no estado como recebido (MO).

Aumento: 200X

Aumento: 500X

Figura 5.4: Micrografias do aço ao boro C analisado no estado como recebido (MEV).

À esquerda: eletróns secundários (ETD), aumento de 2.500X e 20.000X.

À direita: eletróns retroespalhados (vCD), aumento de 2.500X e 20.000X.

Figura 5.5: Micrografias do aço ao boro E analisado no estado como recebido (MEV).

À esquerda: eletróns secundários (ETD), aumento de 2.500X e 20.000X.

À direita: eletróns retroespalhados (vCD), aumento de 2.500X e 20.000X.

Figura 5.6: Micrografias do aço ao boro N analisado no estado como recebido (MEV).

À esquerda: eletrões secundários (ETD), aumento de 2.500X e 20.000X.

À direita: eletrões retroespalhados (vCD), aumento de 1.000X e 10.000X.

Nas Figuras 5.7 a 5.12, tem-se as análises EDS dos aços ao boro 22MnB5 C, E e N realizadas no MEV FEG - Inspect F50.

Figura 5.7: Análise EDS da matriz da amostra C como recebida (Região 1, Full Area 1)

Figura 5.8: Análise EDS da amostra C como recebida (Ponto 2, EDS Spot 2).

EDS Spot 2

Figura 5.9: Análise EDS da amostra C como recebida (Ponto 1, EDS Spot 1).

Figura 5.10: Análise EDS da matriz da amostra E como recebida (Região 1, Full Area 1).

Figura 5.11: Análise EDS da matriz da amostra N como recebida (Região 1, Full Area 1).

Figura 5.12: Análise EDS da amostra N como recebida: (a) Ponto 1, EDS Spot 1 e (b) Ponto 2, EDS Spot 2.

a)

b)

A dureza dos materiais iniciais do estudo como recebidos, aços C, E e N, foi aferida no microdurômetro Shimadzu HMV-2 utilizando-se os parâmetros do estudo de Li *et al.* (2015) para facilitar a comparação (Tabela 5.2).

Tabela 5.2: Valores de dureza média das amostras do aço ao boro 22MnB5 como recebidas. Escala Vickers: carga: 200 gramas e tempo: 15 segundos.

	Valores de Dureza (HV)		
	C	E	N
Média	176	478	319
Desvio Padrão	3	7	6

5.1.1 Tratamentos Térmicos

Após a caracterização inicial das ligas C, E e N, foram realizados os primeiros tratamentos térmicos para obtenção dos parâmetros ideais para o PH. A seguir são mostrados os valores das novas durezas (Tabela 5.3) e, também, as microestruturas obtidas nos tratamentos ao Ar e em Água.

Tabela 5.3: Valores de dureza média das amostras do aço ao boro 22MnB5 após o tratamento térmico. Escala Vickers: carga: 200 gramas e tempo: 15 segundos.

	Valores de Dureza (HV)					
	C		E		N	
	Ar	Água	Ar	Água	Ar	Água
Média	170	521	154	500	192	523
Desvio Padrão	4	9	5	12	8	16

As novas micrografias das amostras após os tratamentos térmicos são mostradas a seguir (Figuras 5.13 a 5.15).

Figura 5.13: Micrografias da liga C após os tratamentos térmicos (MO).

Ar (200X)

Água (200X)

Ar (500X)

Água (500X)

Figura 5.14: Micrografias da liga E após os tratamentos térmicos (MO).

Ar (200X)

Água (200X)

Ar (500X)

Água (500X)

Figura 5.15: Micrografias da liga N após os tratamentos térmicos (MO).

Ar (200X)

Água (200X)

Ar (500X)

Água (500X)

Devido as microestruturas dos aços ao boro das ligas C, E e N tratadas ao ar serem compostas por ferrita e perlita (Figuras 5.13 a 5.15), foi realizada apenas a análise em MEV das amostras tratadas em água, pois possuem a estrutura martensítica desejada nos experimentos. A seguir, estão compiladas estas micrografias (Figuras 5.16 a 5.18).

Figura 5.16: Micrografias da liga C tratada em água (MEV).

À esquerda: eletrões secundários (ETD), aumento de 2.500X e 20.000X.

À direita: eletrões retroespalhados (vCD), aumento de 2.500X e 20.000X.

Figura 5.17: Micrografias da liga E tratada em água (MEV).

À esquerda: elétrons secundários (ETD), aumento de 2.500X e 20.000X.

À direita: elétrons retroespalhados (vCD), aumento de 2.500X e 20.000X.

Figura 5.18: Micrografias da liga N tratada em água (MEV).

À esquerda: elétrons secundários (ETD), aumento de 2.500X e 20.000X.

À direita: elétrons retroespalhados (vCD), aumento de 2.500X e 20.000X.

A seguir, nas Figuras 5.19 a 5.27, tem-se as análises EDS das ligas C, E e N após o tratamento térmico em água realizadas no MEV FEG - Inspect F50.

Figura 5.19: Análise EDS de inclusão da liga C após o tratamento térmico em água (Região 1, Selectec Area 1)

Figura 5.20: Análise EDS de inclusão da liga C após o tratamento térmico em água (Ponto 1, EDS Spot 1)

Figura 5.21: Análise EDS de inclusões da liga C após o tratamento térmico em água: a) Ponto 1, EDS Spot 1, b) Ponto 2, EDS Spot 2 e c) Ponto 3, EDS Spot 3

Figura 5.22: Análise EDS de inclusão da liga E após o tratamento térmico em água (Região 1, Selected Area 1)

Figura 5.23: Análise EDS de inclusão da liga E após o tratamento térmico em água (Ponto 1, EDS Spot 1)

Figura 5.24: Análise EDS de carboneto de Nb da liga N após o tratamento térmico em água (Região 1, Selected Area 1)

Figura 5.25: Análise EDS de inclusão da liga N após o tratamento térmico em água (Ponto 1, EDS Spot 1)

Figura 5.26: Análise EDS de inclusão da liga N após o tratamento térmico em água (Ponto 1, EDS Spot 1)

Figura 5.27: Análise EDS de inclusão da liga N após o tratamento térmico em água (Ponto 1, EDS Spot 1)

5.1.2 Press Hardening

Com os parâmetros obtidos com a série de tratamentos térmicos iniciais realizados nas ligas C, E e N, realizou-se o procedimento PH nas amostras: A, C, E e N. A liga CP não passou pelo PH devido à sua geometria de corpos de prova de tração que tornaria inviável o encaixe correto na prensa.

Para efeito de nomenclatura, a amostra E que foi posteriormente utilizada nos ensaios de permeabilidade e trincamento induzido por hidrogênio, recebeu duas nomenclaturas distintas: Ec e Ep, onde a primeira é a amostra E como recebida e a segunda passou pelo PH.

Após o PH, amostras das ligas: A, C, CP, Ec, Ep e N foram caracterizadas quanto: às suas microestruturas no MO (Figuras 5.28 a 5.33) e no MEV, PhenomWorld - modelo Phenom ProX (Figuras 5.34 a 5.39), e seus perfis de durezas que serão apresentadas adiante.

Figura 5.28: Micrografias da liga A após o PH, aumento: a) 200X e b) 500X (MO).

Figura 5.29: Micrografias da liga C após o PH, aumento: a) 200X e b) 500X (MO).

Figura 5.30: Micrografias da liga CP como recebida, aumento: a) 200X e b) 500X (MO).

Figura 5.31: Micrografias da liga Ec, liga E como recebida, aumento: a) 200X e b) 500X (MO).

Figura 5.32: Micrografias da liga Ep após o PH, aumento: a) 200X e b) 500X (MO).

Figura 5.33: Micrografias da liga N após o PH, aumento: a) 200X e b) 500X (MO).

Figura 5.34: Micrografias da liga A após o PH (MEV).
Aumento de: 2.000X à esquerda e 10.000X à direita.
Imagens de elétrons secundários.

Figura 5.35: Micrografias da liga C após o PH (MEV).
Aumento de: 2.000X à esquerda e 10.000X à direita.
Imagens de elétrons secundários.

Figura 5.36: Micrografias da liga CP como recebida (MEV).
Aumento de: 2.000X à esquerda e 10.000X à direita.
Imagens de elétrons secundários.

Figura 5.37: Micrografias da liga Ec, liga E como recebida (MEV).
Aumento de: 2.000X à esquerda e 10.000X à direita.
Imagens de elétrons secundários.

Figura 5.38: Micrografias da liga Ep após o PH (MEV).
Aumento de: 2.000X à esquerda e 10.000X à direita.
Imagens de elétrons secundários.

Figura 5.39: Micrografias da liga N após o PH (MEV).
Aumento de: 2.000X à esquerda e 10.000X à direita.
Imagens de elétrons secundários.

5.1.3 Ensaio de Permeabilidade de Hidrogênio

O EPH produz como resultado direto curvas de corrente em função do tempo de ensaio. A Figura 5.40 representa um resultado de decaimento de corrente que é o procedimento inicial realizado para a retirada do maior teor possível de hidrogênio do metal por meio da aplicação de um potencial de eletrodo, antes do começo da permeabilidade propriamente dita.

Figura 5.40: Curva de decaimento de corrente em função do tempo.

A curva de decaimento de hidrogênio deve apresentar uma acentuada queda no valor de corrente logo nos primeiros segundos de aplicação do potencial. É imprescindível que a corrente atinja patamares próximos de $1\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ para garantir a saída de todo o hidrogênio preso em sítios reversíveis de forma que não altere os resultados de corrente durante a terceira e última parte do ensaio, a permeabilidade.

A Figura 5.41 apresenta a curva de permeabilidade do hidrogênio de uma amostra da liga C já ajustada para os cálculos de concentração de hidrogênio, fluxo e número de sítios de aprisionamento. São evidenciados os valores de t_{lag} e corrente no estado estacionário (i_{∞}) que são a base para o método utilizado neste trabalho.

Figura 5.41: Curva de permeabilidade de hidrogênio de uma amostra da liga C.

A seguir serão mostradas as curvas de permeabilidade de cada grupo de ligas utilizadas nos experimentos (Figuras 5.42 a 5.47).

Figura 5.42: Curvas de permeabilidade da liga A.

Figura 5.43: Curvas de permeabilidade da liga C.

Figura 5.44: Curvas de permeabilidade da liga CP.

Figura 5.45: Curvas de permeabilidade da liga Ec.

Figura 5.46: Curvas de permeabilidade da liga Ep.

Figura 5.47: Curvas de permeabilidade da liga N.

Utilizando o método time-lag, t_{lag} , descrito no item [3.4.1 da Revisão Bibliográfica](#), foram calculados os parâmetros de difusão para as curvas A, C, CP, Ec e N. As curvas da liga Ep apresentaram valores anômalos, por esse motivo, apenas a curva da amostra Ep 1 foi ilustrada na Figura 5.46. Esses resultados serão discutidos em detalhe no item **5.2 Discussão**.

O t_{lag} é um método prático e rápido que considera dois estágios principais no processo de permeação de hidrogênio: o transiente e o estado estacionário. O primeiro, também conhecido como componente dinâmico, é descrito pelo valor de t_{lag} que corresponde a 63% do valor da corrente do estado estacionário (I_{∞}) (Figura 5.51). O estado estacionário ocorre quando há a estabilização dos valores de corrente no ensaio. Caso ocorra alguma queda nos valores de corrente, se essa começar a subir novamente, os novos valores de corrente alcançados serão menores do que os valores de I_{∞} (curva A 1 da figura 5.42 e curva N 3 da Figura 5.47, por exemplo).

Por meio das equações 3.9 a 3.12, descritas no item 3.4.1, foram calculados os valores de: difusividade aparente (D_{eff}); fluxo do estado estacionário (J_{∞}); concentração máxima de hidrogênio (C_0) e número de sítios de aprisionamento (N_t). A Tabela 5.4 sintetiza esses resultados.

Tabela 5.4: Parâmetros de difusão calculados dos EPH.

	I_{∞}	t_{lag}	L	D_{eff}	J_{∞}	C_0	$N_t 1^*$	$N_t 2^*$
	(A)	(s)	(cm)	(cm ² .s ⁻¹)	(mol.cm ⁻² .s ⁻¹)	(mol.cm ⁻³)	(cm ⁻³)	(cm ⁻³)
A 1	4,25.10 ⁻⁵	3013	0,080	3,5.10 ⁻⁰⁷	5,6.10 ⁻¹⁰	1,3.10 ⁻⁴	9,2.10 ⁺²¹	1,0.10 ⁺²¹
A 2	3,92.10 ⁻⁵	4309	0,091	3,2.10 ⁻⁰⁷	5,2.10 ⁻¹⁰	1,5.10 ⁻⁴	1,2.10 ⁺²²	1,3.10 ⁺²¹
A 3	3,35.10 ⁻⁵	3845	0,081	2,9.10 ⁻⁰⁷	4,4.10 ⁻¹⁰	1,3.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁺²²	1,2.10 ⁺²¹
C 1	4,84.10 ⁻⁵	3067	0,086	4,0.10 ⁻⁰⁷	6,4.10 ⁻¹⁰	1,4.10 ⁻⁴	8,8.10 ⁺²¹	9,7.10 ⁺²⁰
C 2	3,60.10 ⁻⁵	5810	0,085	2,1.10 ⁻⁰⁷	4,8.10 ⁻¹⁰	1,9.10 ⁻⁴	2,4.10 ⁺²²	2,7.10 ⁺²¹
C 3	3,55.10 ⁻⁵	3553	0,081	3,1.10 ⁻⁰⁷	4,7.10 ⁻¹⁰	1,2.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁺²²	1,1.10 ⁺²¹
CP 1	2,37.10 ⁻⁵	1845	0,093	7,8.10 ⁻⁰⁷	3,1.10 ⁻¹⁰	3,7.10 ⁻⁵	1,2.10 ⁺²¹	1,3.10 ⁺²⁰
CP 2	2,78.10 ⁻⁵	2115	0,095	7,1.10 ⁻⁰⁷	3,7.10 ⁻¹⁰	4,9.10 ⁻⁵	1,8.10 ⁺²¹	1,9.10 ⁺²⁰
CP 3	3,82.10 ⁻⁵	2610	0,092	5,4.10 ⁻⁰⁷	5,0.10 ⁻¹⁰	8,6.10 ⁻⁵	4,1.10 ⁺²¹	4,5.10 ⁺²⁰
Ec 1	4,22.10 ⁻⁵	2484	0,091	5,5.10 ⁻⁰⁷	5,6.10 ⁻¹⁰	9,1.10 ⁻⁵	4,2.10 ⁺²¹	4,6.10 ⁺²⁰
Ec 2	3,42.10 ⁻⁵	3463	0,095	4,3.10 ⁻⁰⁷	4,5.10 ⁻¹⁰	9,9.10 ⁻⁵	5,9.10 ⁺²¹	6,5.10 ⁺²⁰
Ec 3	4,40.10 ⁻⁵	3672	0,092	3,9.10 ⁻⁰⁷	5,8.10 ⁻¹⁰	1,4.10 ⁻⁴	9,1.10 ⁺²¹	1,0.10 ⁺²¹
N 1	3,02.10 ⁻⁵	2894	0,086	4,2.10 ⁻⁰⁷	4,0.10 ⁻¹⁰	8,1.10 ⁻⁵	4,9.10 ⁺²¹	5,4.10 ⁺²⁰
N 2	3,28.10 ⁻⁵	2171	0,087	5,8.10 ⁻⁰⁷	4,3.10 ⁻¹⁰	6,5.10 ⁻⁵	2,8.10 ⁺²¹	3,1.10 ⁺²⁰
N 3	3,99.10 ⁻⁵	2700	0,080	3,9.10 ⁻⁰⁷	5,3.10 ⁻¹⁰	1,1.10 ⁻⁴	7,0.10 ⁺²¹	7,8.10 ⁺²⁰

*Observação: Os valores calculados de $N_t 1$ e $N_t 2$ foram obtidos utilizando os valores do coeficiente de difusão do hidrogênio para ferrita α a 25°C, $D_I = 1,28.10^{-4} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, (DONG *et al.*, 2009) e para a martensita, $D_I = 1,45.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (FRAPPART *et al.*, 2010).

A partir dos parâmetros de difusão calculados dos EPH, foram construídos os gráficos das médias de difusividade aparente, concentração de hidrogênio e número de sítios de aprisionamento que são apresentados nas Figuras 5.48 a 5.50 a seguir.

Figura 5.48: Média da difusividade aparente do hidrogênio nas ligas.

Figura 5.49: Média da concentração do hidrogênio nas ligas.

Figura 5.50: Média do número de sítios de aprisionamento de hidrogênio (N_t 2).

Para comparar os grupos de curvas de permeabilidade de hidrogênio, foi construído o gráfico do fluxo normalizado ($J(t)/J_\infty$) em função do tempo (t). Assim, é possível observar quais curvas (ou grupos de curvas) estão defasadas em relação as demais, ou seja, quais apresentam o fluxo inicial de hidrogênio e o estado estacionário mais rapidamente (Figura 5.51).

Figura 5.51: Curvas normalizadas em função do tempo.

5.1.4 Ensaio de Trincamento Induzido por Hidrogênio

Dois ensaios de trincamento foram realizados. O primeiro experimento com a amostra E e a amostra C como recebidas para averiguar e comparar os danos causados numa matriz de ferrita mais perlita com os danos numa matriz martensítica. No segundo ensaio, foram utilizadas as amostras A, C, Ep e N, preparadas pelo método PH, e a amostra CP como recebida (Figura 4.22).

O começo da análise foi feito com o auxílio de uma lupa estereoscópica com aumento de 1,6 x com as amostras limpas e secas após o HIC. As Figuras 5.52 a 5.58 mostram a morfologia das trincas oriundas do ensaio.

Figura 5.52: Amostra A após o HIC.

Figura 5.53: Amostra C como recebida após o HIC.

Figura 5.54: Amostra C após o HIC.

Figura 5.55: Amostra CP após o HIC.

Figura 5.56: Amostra Ec após o HIC.

Figura 5.57: Amostra Ep após o HIC.

Figura 5.58: Amostra N após o HIC.

Após a análise das trincas com a lupa, foram preparadas amostras das faces das chapas e de suas seções transversais. Essas amostras foram lixadas e polidas com pasta de diamante até granulometria de 1 μm e então observadas no MO. Logo após a primeira observação, foi realizado o ataque químico com o reagente Nital 2% por cerca de 15 segundos. As Figuras 5.59 a 5.63 ilustram algumas das características observadas nestas análises.

Figura 5.59: Micrografia da face da amostra A sem ataque.

Aumento: 50X (MO).

Figura 5.60: Micrografia da seção transversal da amostra C sem ataque.

Aumento: 50X (MO).

Figura 5.61: Micrografia da seção transversal da amostra Ep sem ataque.

Aumento: 50X (MO).

Figura 5.62: Micrografia da face da amostra N sem ataque. Aumento: 50X (MO).

Figura 5.63: Micrografia da seção transversal da amostra C atacada. Aumento: 1000X.

5.1.5 Ensaio de Microdureza Vickers

De forma aleatória amostras preparadas pelo processo PH e amostras ensaiadas no EPH foram sorteadas e tiveram seus mapas de dureza levantados. Foi feita a comparação desses valores a fim de determinar se o EPH seria capaz de reduzir a dureza dos materiais ensaiados. Os resultados obtidos podem ser vistos nas Figuras 5.64 a 5.69.

Figura 5.64: Comparação entre os perfis de dureza de amostras da liga A após o preparo pelo método PH e após o EPH.

Figura 5.65: Comparação entre os perfis de dureza de amostras da liga C após o preparo pelo método PH e após o EPH.

Figura 5.66: Comparação entres os perfis de dureza de amostras da liga CP como recebida e após o EPH.

Figura 5.67: Comparação entres os perfis de dureza de amostras da liga Ec, Liga E como recebida, e após o EPH.

Figura 5.68: Comparação entres os perfis de dureza de amostras da liga Ep após o preparo pelo método PH e após o EPH.

Figura 5.69: Comparação entres os perfis de dureza de amostras da liga N após o preparo pelo método PH e após o EPH.

5.2 Discussão

A caracterização inicial das amostras C, E e N como recebidas revelou microestruturas e durezas distintas para os três aços ao boro 22MnB5. As ligas C e N apresentavam estruturas de ferrita mais perlita, embora a liga C apresentasse a perlita com distribuição mais homogênea na matriz ferrítica do que a liga N (Figuras 5.1, 5.3, 5.4 e 5.6).

Os grãos da liga N eram mais alongados que os da liga C e ambas apresentavam inclusões de formatos arredondados (menores de 5 μ m) de óxidos de alumínio e cálcio, além de carbonetos/nitretos de titânio (facetados) identificados nas análises EDS iniciais (Figuras 5.8, 5.9 e 5.12). Em especial a figura 5.12, na imagem de elétrons retroespalhados (aumento de 10.000X), evidencia os Nb(C,N) presentes especificamente na liga N que possui o elemento nióbio em sua composição. Esses elementos facetados possuíam formato de pequenas ripas alongadas (aproximadamente 10 μ m) e/ou pequenos polígonos (quadriláteros e triângulos) de tamanho menor que 5 μ m e estavam dispersos por toda a matriz.

A liga E apresentava uma estrutura totalmente martensítica como pode ser visto nas Figuras 5.2 e 5.5. Como o objetivo do estudo era analisar a permeabilidade do hidrogênio no aço ao boro 22MnB5, que é utilizado na indústria automobilística com essa microestrutura para garantir a resistência da coluna B da célula de sobrevivência de um automóvel, essa liga já possuía a microestrutura a ser ensaiada.

A dureza da microestrutura martensítica presente na liga E era muito maior que as demais como pode ser visto na Tabela 5.2 (150HV maior que a liga N e 300HV maior que a liga C). A maior dureza da liga N (que contém Nb) em relação à liga C deve-se a uma maior fração volumétrica de perlita na microestrutura.

Os tratamentos térmicos iniciais confirmaram o fato que o aço ao boro 22MnB5 não apresenta temperabilidade ao Ar como pode ser visto nas figuras 5.13 a 5.15 (lado esquerdo). Este fato já era esperado ao se analisar a Figura 3.6, especificamente, as curvas referentes a baixas velocidades de resfriamento.

As microestruturas do resfriamento ao Ar são constituídas basicamente de ferrita mais perlita em proporções diferentes. A amostra N (contendo Nb) possui a maior quantidade de perlita, seguida pela C e depois a E. As durezas após esse

tratamento térmico inicial corroboram essa afirmação como pode ser visto na Tabela 5.3, porém não foi efetuada a medida de tamanho de grão para inferir se apenas o efeito da presença perlita foi o causador dessa diferença. Ainda sobre o tratamento ao Ar, as amostras E e N evidenciaram o bandeamento da microestrutura na direção de laminação (Figura 5.70).

Figura 5.70: Bandeamento nas amostras tratadas ao Ar. Aumento: 50X (MO).

À esquerda, amostra E e à direita, amostra N.

As figuras 5.13 a 5.18 mostram a estrutura totalmente martensítica obtida no tratamento em água das ligas C, E e N. (Figuras 5.13 a 5.15, lado direito). Entretanto, as ligas N e C registraram um valor de dureza Vickers pouco maior (Tabela 5.3) e uma estrutura mais refinada quando comparadas à liga E. A liga N apresentou a microestrutura mais refinada das três ligas como pode ser visto na Figura 5.18 quando comparada às figuras 5.16 e 5.17, muito provavelmente devido a presença do nióbio na liga.

As três ligas na condição tratada em água apresentavam as inclusões (menores de 5 μ m) de óxidos de alumínio e cálcio (de formatos arredondados) além de carbonetos e nitretos de titânio (facetados) como pode ser visto nas análises EDS das figuras 5.19 a 5.27. Vale o registro de precipitado facetado formado por Ti e Nb na análise EDS da Figura 5.26.

Após os tratamentos térmicos iniciais, foi possível estabelecer os parâmetros para o PH. As novas análises por microscopia ótica e eletrônica de varredura revelaram estruturas martensíticas em todas as ligas ensaiadas (Figuras 5.28 a 5.33, MO, e 5.34 a 5.39, MEV). A liga C foi a que apresentou a estrutura mais

refinada⁴ das ligas que receberam o processamento PH (A, C, Ep e N). Junto da liga CP, seguida pela liga Ec, possuem estruturas martensíticas mais refinadas. A liga A apresenta a estrutura menos refinada, seguida da liga N, a segunda microestrutura menos refinada. Provavelmente essas microestruturas menos refinadas possam ser explicadas pela menor espessura da chapa e a maior perda de temperatura quando comparada às demais.

Para seguir o padrão da análise inicial, embora apenas a microestrutura seja modificada no tratamento térmico, todas as ligas foram analisadas e novamente foram encontradas inclusões (menores de 5µm) de óxidos de alumínio e cálcio (de formatos arredondados) além de carbonetos e nitretos de titânio (facetados). Alguns precipitados de Nb possuem tamanho maior que 5 µm e aparecera, trincados (talvez devido a erro de procedimento na preparação metalográfica). Esses precipitados de Nb(C,N) apareciam de forma agrupada na matriz, o que poderia ocasionar diferenças sensíveis no EPH.

Os ensaios de permeabilidade de hidrogênio evidenciaram o maior tempo para: o decaimento de hidrogênio, o início do transiente de permeação assim como maiores tempos para alcançar o estado estacionário quando comparado a outros aços ARBL (LADINO, 2016). Enquanto que no trabalho de Ladino, os aços ARBL atingiam o estado estacionário em questão de 100 minutos, o presente trabalhou registrou os menores tempos para estado estacionário a partir de 150 minutos.

Outro fator importante a se analisar é o fato do maior tempo para a etapa de decaimento já evidenciar a maior dificuldade do hidrogênio em difundir em estruturas martensíticas quando comparado a estruturas formadas por ferrita e ferrita mais perlita como as estudadas por Ladino (2016). Considerando esse fato, é de se esperar que os valores de concentração máxima de hidrogênio, fluxo no estado estacionário e difusividade aparente apresentem uma menor variabilidade neste estudo.

As curvas de permeabilidade apresentaram patamares de corrente aproximados variando de 24 a 49 µA. Os tempos para se atingir o estado estacionário variaram de 2,5 a 6 horas (Figuras 5.42 a 5.47). Dessa forma, não se pode inferir apenas pelos gráficos dos transientes qual liga possui a maior difusividade aparente ou o maior número de sítios de aprisionamento de hidrogênio.

⁴ Menor distância entre as ripas da martensita.

Assim, com exceção da liga Ep, foi empregado o método t_{lag} para efetuar a avaliação correta desses parâmetros. A liga Ep foi desconsiderada das análises por dois motivos. Primeiro, os valores de corrente do estado estacionário obtidos nos ensaios realizados eram consideravelmente menores e a corrente de fundo representava mais de 20% do valor da I_{∞} (Figura 5.71). Segundo, as análises posteriores das amostras mostraram corrosão generalizada do lado da geração de hidrogênio o que prejudicou o fluxo do elemento na amostra (Figura 5.72).

Figura 5.71: Curva de permeabilidade da amostra Ep 1 na mesma escala utilizada para os demais experimentos.

Figura 5.72: Aspecto da corrosão da amostra Ep 1.

a) amostra após o ensaio b) micrografia, aumento 100X (MO).

A Tabela 5.4 apresenta os valores de: I_{∞} e t_{lag} , obtidos das curvas após a subtração da corrente de fundo de cada teste (Figura 5.51); l , espessura do corpo de prova medida 5 vezes ao final do ensaio com o auxílio de um paquímetro digital ZAAS e os parâmetros calculados, D_{eff} , J_{∞} , C_0 , N_t 1 e N_t 2. A existência de dois valores para o número de sítios de aprisionamento é devido aos diferentes D_l utilizados nos cálculos. N_t 1 foi calculado seguindo a metodologia de Ladino (2016) que empregou o valor do coeficiente de difusão do hidrogênio para ferrita α a 25°C, $D_l = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, retirado de Dong *et al.* (2009) para todas as microestruturas estudadas e para N_t 2, $D_l = 1,45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ que é o valor do coeficiente de difusão para a martensita descrito por Frappart *et al.* (2010). A diferença de uma ordem de grandeza é devido a ordem de grandeza dos coeficientes descritos por Dong *et al.* e Frappart *et al.*

O gráfico de barras da Figura 5.48 mostra que a liga CP apresenta a maior média de difusividade aparente seguida pelas ligas N (contendo Nb) e Ec. Segundo Zhang *et al.* (2015), as ligas contendo Nb por eles ensaiadas apresentam menores difusividades aparente quando comparadas à liga sem adição de Nb (que refina a microestrutura). Assim, a microestrutura sozinha não explicaria o porquê da liga CP apresentar a maior difusividade em relação às demais. Os valores de D_{eff} são condizentes com os encontrados na literatura (LUU, WU, 1996; ZHANG *et al.*, 2015; LADINO, 2016).

A Figura 5.49 apresenta os resultados de média de concentração máxima de hidrogênio calculada no estado estacionário. As ligas C, A e Ec, nessa ordem, apresentam as maiores concentrações de hidrogênio para o estado estacionário. Isso apresenta relação direta com os maiores valores de I_{∞} obtidos nestes ensaios.

Em relação ao estudo de Zhang *et al.* (2015), os valores de C_0 obtidos nos experimentos deste trabalho são até duas ordens de grandeza maiores, fato esse que pode estar relacionado: aos baixos patamares de corrente no estado estacionário obtidos no experimento citado e a uma diferente fórmula para o cálculo de C_0 , a qual apresenta uma constante não relacionada na norma ASTM G148-97 e nem é explicitada no trabalho dos autores. Os valores calculados com essa equação ficam longe dos resultados da literatura e, por isso, não são mostrados aqui. Quanto as máximas I_{∞} medidas por Zhang *et al.* (2015), elas chegaram a 12 μA , as mínimas deste estudo, passaram dos 24 μA .

Os valores de N_t médio, calculados com o coeficiente de difusão da martensita (FRAPPART *et al.*, 2010), mostram relação direta com os valores de concentração máxima no estado estacionário (Figuras 5.49 e 5.50). As ligas C, A e Ec, nessa ordem, possuem o maior número de sítios de aprisionamento de hidrogênio do que as ligas CP e N.

A Figura 5.51 apresenta as curvas de $J(t)/J_\infty$ em função do tempo. Nota-se que as amostras CP e N são as primeiras a atingirem o estado estacionário, seguidas das amostras A e, por fim, C e Ec. Considerando os baixos valores de corrente no estado estacionário e a velocidade com as quais as curvas se estabilizam (Figuras 5.44 e 5.47), ou seja, menores tempos para estabilização, a difusão é muita mais rápida nas ligas CP e N. Essa rápida difusão da amostra CP não pode ser explicada pela microestrutura, pois como mencionado anteriormente, ela apresenta junto das ligas C e Ec tamanhos de grão aparentemente menores e portanto uma microestrutura mais refinada o que deveria significar um aumento de interfaces, e por consequência, um aumento nos sítios de aprisionamento. As amostras C e Ec demoram mais para atingir o valor de corrente do estado estacionário, provavelmente, devido às suas refinadas microestruturas martensíticas que servem de sítios de aprisionamento para o hidrogênio. Ainda com o intuito de tentar entender o comportamento das ligas CP e N, foi realizado o tratamento térmico ao Ar da Liga CP. O resultado desse tratamento evidenciou um leve bandejamento da estrutura, menos severo que o bandejamento apresentado pela liga N (contendo Nb) o que poderia explicar o melhor resultado da liga CP nos EPH.

Os ensaios de trincamento induzido por hidrogênio revelaram trincas em todas as amostras de microestrutura martensítica (Figuras 5.52, 5.54 a 5.58). A amostra C como recebida, do primeiro ensaio, apresentou empolamento devido a sua estrutura composta por ferrita e perlita. A Tabela 5.5 sintetiza os resultados obtidos pela análise das superfícies das amostras na lupa.

Tabela 5.5: Resumo dos danos causados à superfície das amostras pelo HIC.

Liga	Tamanho das Trincas	Quantidade de Trincas	Observação
A	até 10 mm	baixa	
C	até 8 mm	baixa	pequenas marcas circulares, possível empolamento e rompimento
CP	até 6 mm	alta	muitas trincas nas laterais da chapa
Ec	até 12 mm	baixa	
Ep	2 a 4 mm	baixa	
N	2 a 4 mm	alta	pequenas marcas circulares, possível empolamento e rompimento

Os cortes das seções transversais indicaram a existência de trincas no interior de todos os materiais. As trincas apareciam do núcleo do material até a superfície, trincas inteiramente internas, porém não foram encontradas trincas que cruzassem completamente o material de cima a baixo (face até a outra face) no corte transversal. Aparentemente não há um caminho preferencial para as trincas, seja por contornos de grão, ou por dentro deles, mas não é possível afirmar sem uma análise mais detalhada no MEV (Figura 5.63).

Os ensaios de microdureza revelaram um problema na preparação das amostras das chapas de menor espessura (1,5 mm) no PH. Embora os cuidados tenham sido tomados na obtenção dos parâmetros e na preparação das ligas, as amostras A e N tiveram de ser analisadas para validar ou não o resultado dos ensaios de permeabilidade.

A liga A apresentou pequena variação no perfil de durezas, mas que não representou problemas no EPH. Todas as amostras dessa liga apresentavam estrutura martensítica, variando apenas o grau de refino da microestrutura. Já a liga N apresentou valor anômalo no ensaio de permeabilidade e empolamento na amostra. Com os resultados do ensaio de microdureza as amostras foram verificadas e, em uma delas, foram encontradas microestruturas diferentes além da martensita, possivelmente ferrita e bainita (Figura 5.73). Esse resultado do EPH foi descartado pela presença de outras microestruturas além da martensítica.

Figura 5.73: Microestruturas encontradas na amostra N. Aumento: 500X (MO).

Os valores de microdureza após o ensaio de permeabilidade não sofreram variações sensíveis como pode ser visto nas Figuras 5.65 a 5.68. Dessa forma, a análise de microdurezas não é eficaz para verificar suscetibilidade a danos por hidrogênio.

Utilizando o método t_{lag} para quantificar a difusividade aparente e a concentração máxima de hidrogênio, percebe-se que um menor valor de D_{eff} está relacionado com uma maior concentração final de hidrogênio no aço. Segundo Park *et al.* (2008), quanto menor for o valor de D_{eff} , maior será C_0 e maior a suscetibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio do aço. A mesma ideia pode ser aplicada aos valores de N_t , que é calculado a partir dos valores de D_{eff} e C_0 .

Assim, poder-se-ia pensar que sempre um aumento na quantidade de sítios de aprisionamento de hidrogênio acarretaria em uma maior suscetibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio. Entretanto essa relação não é tão direta, pois uma material pode ter um maior número de sítios de aprisionamento e nem por isso apresentar uma maior suscetibilidade ao trincamento. A resistência ao trincamento não é definida apenas pelo número N_t , ela é definida pela forma, tamanho, distribuição, localização e natureza do sítio de aprisionamento (LADINO, 2016).

Sítios reversíveis e irreversíveis representam um fator preponderante na nucleação e propagação de trincas em regiões de baixa ductilidade, aumentando a suscetibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio (LADINO, 2016). A energia de ligação é o que distingue os sítios reversíveis e irreversíveis. Para Pressoyure (1980), sítios com energia menor que 0,6 eV são reversíveis e com energias maiores, irreversíveis.

Um material para ser menos suscetível ao hidrogênio precisaria que seus sítios fossem distribuídos de maneira uniforme (LADINO, 2016). Entretanto, se a quantidade de sítios for alta numa região, pode-se, mesmo assim, atingir a concentração crítica para a formação da trinca e o material pode falhar. Ladino explica em sua Tese de Doutorado que “nucleada uma trinca na estrutura martensítica, as discordâncias de sua vizinhança atuam como sítios ancoradouros de hidrogênio (...), pois ocorreria o deslocamento do hidrogênio dessas discordâncias até a ponta da trinca”, ocasionando um alívio de tensões que poderia ser realizado pelo hidrogênio (LADINO, 2016). Assim as discordâncias seriam fontes de hidrogênio para a trinca se propagar.

Ladino ainda sugere que numa estrutura martensítica, como as do presente estudo, a nucleação de microtrincas em certas regiões preferenciais, aliadas à formação de H_2 nas microcavidades aumentaria a pressão local, começando assim a

propagação da trinca de forma inter ou transgranular. A propagação poderia ser explicada pelo mecanismo HEDE já que o hidrogênio atômico poderia diminuir a força coesiva do reticulado ao atingir locais de menor concentração de tensão como a ponta da trinca (Figura 5.74) (LADINO, 2016).

Figura 5.74: Esquema do mecanismo de propagação de trinca numa estrutura martensítica proposto por Ladino. Retirado de Ladino (2016).

Figura 87 Imagem de elétrons secundários do material DT apresentando trincamento. Ataque nital 2%, 12000X, e esquema do mecanismo de propagação da trinca através da migração de átomos de hidrogênio inicialmente ancorados nas discordâncias (⊥) até a ponta da trinca (mecanismo da decoesão).

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho estudou a permeabilidade e o trincamento induzido por hidrogênio. As conclusões desse estudo são:

- Verificação do refino da microestrutura do aço na presença de nióbio tanto no resfriamento ao Ar como em Água;
- Os ensaios de permeabilidade revelaram que as ligas CP e N (contém Nb) apresentaram os maiores valores de difusividade aparente de hidrogênio (D_{eff}), menores valores de concentração máxima de hidrogênio (C_0) e menores densidades de sítios de aprisionamento (N_t), sendo assim, menos suscetíveis à fragilização por hidrogênio segundo o conceito de Park *et al.* (2008) e contrariando os resultados apresentados por Zhang *et al.* (2015);
- há evidências que a presença de bandejamento da microestrutura na direção de laminação (observado nos tratamentos térmicos ao Ar) influi na permeabilidade de hidrogênio (resultados das ligas CP e N);
- Os ensaios de trincamento revelaram que as ligas A, C e Ec apresentam trincas maiores que as outras ligas, corroborando os resultados obtidos nos ensaios de permeabilidade. Melhores respostas, ou seja, menor tamanho de trincas, das ligas CP e N (contém Nb);
- A liga N contendo nióbio apresenta bons resultados nos ensaios de permeabilidade e de trincamento induzido por hidrogênio, mesmo com carbonetos muito maiores do que os descritos por Zhang *et al.* (2015) e com a presença do bandejamento. Fatos esses que sugerem a melhoria da resistência à fragilização por hidrogênio com a adição do Nióbio em um aço PHS e
- Os ensaios de microdureza Vickers mostram que não há redução na dureza após o ensaio de permeabilidade, não sendo esse ensaio pertinente ao estudo dos efeitos deletérios do hidrogênio.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como continuação do presente estudo, algumas possibilidades foram levantadas:

- confecção de ligas com composições mais restritas para verificar a porcentagem ótima de nióbio para melhoria da RFRIH;
- verificar e comparar a influência dos elementos titânio e vanádio, também formadores de carbonetos, em relação ao nióbio;
- analisar a quantidade de hidrogênio acumulada dentro do material com o analisador de hidrogênio a ser instalado no laboratório do Grupo de Pesquisa em Soldagem e Junção do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e comparar com os valores calculados no ensaio de permeabilidade de hidrogênio e
- verificar a influência da microestrutura na permeabilidade do hidrogênio no aço 22MnB5 a partir de microestruturas diferentes e em relação à estrutura martensítica formada com diferentes taxas de resfriamento no processo PH a fim de encontrar um par: microestrutura e velocidade de resfriamento ótimas para a liga.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARCELOR-MITTAL. Steels for hot stamping - Usibor® and Ductibor®. Folheto institucional. Disponível em: <http://automotive.arcelormittal.com/saturnus/sheets/E_EN.pdf>. Acesso em: 5 jan. 2018;

ASTM International. **E92-17**: Standard Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials. Estados Unidos da América. 27 p;

ASTM International. **G148-97**: Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique. Estados Unidos da América. 10 p.;

BARNOUSH, A. **Hydrogen embrittlement revisited by in situ electrochemical nanoindentation**. Tese de Doutorado apresentada a Universität des Saarlandes, Sarland, Alemanha, 2007;

BARNOUSH, A.; VEHOFF, H. Electrochemical nanoindentation: A new approach to probe hydrogen/deformation interaction. **Scripta Materialia**. Vol. 55, 2006, p 195-198;

BARNOUSH, A.; VEHOFF, H. In situ electrochemical nanoindentation: A technique for local examination of hydrogen embrittlement. **Corrosion Science**. Vol. 50, 2008, p. 259–267;

BARNOUSH, A.; VEHOFF, H. Recent developments in the study of hydrogen embrittlement: Hydrogen effect on dislocation nucleation. **Acta Materialia**. Vol. 58, 2010, p. 5274-5285;

BEACHEM, C.D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”). **Metallurgical Transactions**. Vol. 3, 1972, p. 437-451;

BEHRENS, B.; BOUGUECHA, A.; GAEBEL, C.M.; MORITZ, J.; SCHRÖDTER, J. Hot stamping of load adjusted structural parts. **Procedia Engineering**. Vol. 81, 2014, p. 1756-1761;

BIAN, J.; Li, W.; MOHRBACHER, H.; HONGZHOU, L.; WENJUN, W. Development of Niobium Alloyed Press Hardening Steel with Improved Properties for Crash Performance. **Advanced Materials Research**. V. 1063, 2014, p. 7-20;

CARVALHO, J.P.D.; VILAR, E.O.; ARAÚJO, B.A. A critical review and experimental analysis of the equation recommended by ASTM G148-97 and ISO 17081: 2004 for the calculation of the hydrogen diffusivity in metals and alloys. **International Journal of Hydrogen Energy**. Vol. 42, 2017, p.681-688;

CASTRO, M.R. **O efeito bake hardening na estampagem a quente e a estrutura veicular**. 2017. 97p. Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2017;

CBMM. CBMM Asia Co., Ltd. **Niobium: How to Use Niobium for Improvement of Steel Properties**. 2005;

COLPAERT, H. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**. 4ª Edição. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 2008. ISBN 978-85-212-0449-7;

DAYNES, H.A. The process of diffusion through a rubber membrane. **Proceedings of the Royal Society of London**. V.97, 1920, p. 286-307;

DEMERI, M.Y. **Advanced High-Strength Steels: Science, Technology, and Applications**. 1ª Edição. ASM International, 2013. ISBN 978-1-62708-005-7;

DEVANATHAN, M.A.V.; STACHURSKI, Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. **Proceedings of the Royal Society of London**. Vol. 270, 1962, p. 90-102;

DJUKIC, M.B.; BAKIC, G.M.; ZERAVCIC, V.S.; SEDMAK, A.; RAJICIC, B. Hydrogen Embrittlement of Industrial Components: Prediction, Prevention, and Models. **Corrosion**. Vol. 72, N.7, 2016, p. 943-961;

DOYAMA, L.H. **Implementação do Ensaio de Permeabilidade de Hidrogênio no LabH2S do PMT/EPUSP**. 2013. 41p. Trabalho de Formatura apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2013;

ELIAZ, N.; SHACHAR, A.; TAL, B.; ELIEZER, D. Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels. **Engineering Failure Analysis**. Vol. 9, 2002, p. 167-184;

FRAPPART, S.; FEAUGAS, X.; CREUS, J.; THEBAULT, F.; DELATTRE, L.; MARCHEBOIS, H. Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe-C-Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. V.7, 2010, p. 1467-1479;

GIBALA, R. (Editor), HEHEMANN, R.F. (Editor). **Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking**: A Troiano Festschrift. 1ª Edição. Estados Unidos da América: American Society For Metals, 1984. ISBN 0-87170-185-5;

GOLDSTEIN, J.I. *et al.* **Scanning Electron Microscopy and X-Rays Microanalysis**: A Text For Biologists, Materials Scientists, And Geologists. 2ª Edição. Nova Iorque: Plenum Press, 1992. ISBN 0-306-44175-6;

GUO, Z.; LIANG, H.; ZHAO, M.; RONG, L. Effect of boron on hydrogen embrittlement sensitivity in Fe-Ni based alloys. **Materials Science and Engineering A**. Vol. 527, 2010, p. 6620-6625;

HUANG, F.; LIU, J.; DENG, Z.J.; LU, Z.H.; Li, X.G. Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel. **Materials Science and Engineering A**. Vol. 527, 2010, p. 6997-7001;

JOHNSON, W.H. On Some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids. **Proceedings of the Royal Society of London**. Vol. 23, 1875, p.168-179;

KARBASIAN, H.; TEKKAYA, A.E. A review in hot stamping. **Journal of Materials Processing Technology**. Vol. 210, 2010, p.2103-2118;

LADINO, D.H. **Corrosão, permeabilidade e danos provocados por hidrogênio em aços microligados**. 2016. 144p. Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016;

LI, F.F.; FU, M.W.; LIN, J.P. Effect of cooling path on the phase transformation of boron steel 22MnB5 in hot stamping process. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**. Vol. 81, N. 5, 2015, p.1391-1402;

LIU, Q.; VENEZUELA, J.; ZHANG, M.; ZHOU, Q.; ATRENS, A. Hydrogen trapping in some advanced high strength steels. **Corrosion Science**. Vol. 111, 2016, p.770-785;

LUU, W.C.; WU, J.K. The influence of microstructure on hydrogen transport in carbon steels. **Corrosion Science**. Vol. 38, N. 2, 1996, p. 239-245;

McMAHON, C.J. Hydrogen-induced intergranular fracture of steels. **Engineering Fracture Mechanics**. Vol. 68, 2001, p. 773-788;

MERKLEIN, M.; LECHLER, J.; GEIGER, M. Characterisation of the flow properties of the quenchenable ultra high strength steel 22MnB5. In: **Annals of the CIRP**. Vol. 55, 2006;

MEYERS, M.A.; CHAWLA, K.K. **Mechanical Behavior of Materials**. 2ª Edição. Nova Iorque: Cambridge University Press, 2009. ISBN 978-0-511-45557-5;

MORI, K.; BARIANI, P.F.; BEHRENS, B.A.; BROSIUS, A.; BRUSCHI, S.; MAENO, T.; MERKLEIN, M.; YANAGIMOTO, J. Hot stamping of ultra-high strength steel parts. Elsevier: **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, Vol. 66, 2017, p. 755-777;

NACE Standard. **TM0284-2011**: Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking. NACE INTERNATIONAL, 2011. 19 p.;

NAGUMO, M. **Fundamentals of Hydrogen Embrittlement**. 1ª Edição. Editora Springer Singapore, 2016. ISBN 978-981-10-0161-1;

NEUGEBAUER, R.; SCHIECK, F.; POLSTER, S.; MOSEL, A.; RAUTENSTRAUCH, A.; SCHÖNHERR, J.; PIERSCHEL, N. Press hardening - An innovative and challenging technology. **Archives of Civil and Mechanical Engineering**. Vol. 12, 2012, p.113-118;

NISHIMURA, R.; ALYOUSIF, O.M. A new aspect on intergranular hydrogen embrittlement mechanism of solution annealed types 304, 316 and 310 austenitic stainless steels. **Corrosion Science**. Vol. 51, 2009, p.1894-1900;

NIWA, M.; SHIKAMA, T.; YONEZU, A. Mechanism of hydrogen embrittlement cracking produced by residual stress from indentation impression. **Materials Science & Engineering A**. Vol. 624, 2015, p. 52-61;

ORIANI, R.A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. **Acta Metallurgica**. Vol. 18, 1970, p. 147-157;

PARK, G.T.; KOH, S.U.; JUNG, H.G.; KIM, K.G. Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel. **Corrosion Science**. V.50, 2008, p. 1865-1871;

PRESSOUYRE, G.M. Trap theory of hydrogen embrittlement. **Acta Metallurgica**. Vol. 28, 1980, p. 895-911;

PYUN, S.; ORIANI, R.A. The permeation of hydrogen through the passivating films on iron and nickel. **Corrosion Science**. Vol. 29, N. 5, 1989, p.485-496;

RECIO, F.J.; WU, Y.; ALONSO, M.C.; NÜRBERGER, U. Hydrogen embrittlement risk in cold-drawn stainless steels. **Materials Science & Engineering A**. Vol. 564, 2013, p. 57-64;

ROBERTSON, I.M.; TETER, D.F. Controlled Environment Transmission Electron Microscopy. **Microscopy Research and Technique**. Vol. 42, 1998, p.260-269;

SANCHEZ, J.; LEE, S.F.; MARTIN-RENGEL, M.A.; FULLEA, J.; ANDRADE, C.; RUIZ-HERVÍAS, J. Measurement of hydrogen and embrittlement of high strength steels. **Engineering Failure Analysis**. Vol. 59, 2016, p.467-477;

SANTOS, R.G. **Transformações de Fases em Materiais Metálicos**. 1ª Edição. Campinas: Editora da Unicamp, 2006. ISBN 85-268-0714-5;

SCHÖN, C.G. **Mecânica dos Materiais: Fundamentos do Comportamento Mecânico**. 1ª Edição. Rio de Janeiro: Editora Elsevier, 2013. p. 459- 473. ISBN 978-85-352-7159-1;

SCHWEDLER, O.; HOLTSCHKE, N.; JÜTTNER, S. Hydrogen-assisted cold cracking in welded joints of press-hardened 22MnB5 steel. **Weld World**. Vol. 60, N.5, 2016, p. 1063-1070;

SCHWEDLER, O.; ZINKE, M.; JÜTTNER, S. Determination of hydrogen input in welded joints of press-hardened 22MnB5 steel. **Weld World**. Vol. 58, 2014, p. 339-346;

SILVA, A.L.V.C.; MEI, P.R. **Aços e Ligas Especiais**. 3ª Edição. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 2010. ISBN 978-85-212-0518-0;

SHIRBAND, Z.; SHISHESAZ, M.R.; ASHRAFI, A. Hydrogen degradation of steels and its related parameters, a review. **Phase Transactions**. Vol. 84, N. 11-12, 2011, p.924-943;

SOUZA, S.A. **Composição química dos aços**. 1ª Edição. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1989. ISBN 978-85-212-0302-5;

SPITTEL, M.; SPITTEL, T. **Metal Forming Data of Ferrous Alloys** - Deformation behaviour. Editora Springer. Vol. 2C1, 2009, p. 930-935. ISBN 978-3-540-44760-3;

SRITHANANAN, P.; KAEWTATIP, P.; UTHAISANGSUK, V. Micromechanics-based modeling of stress-strain and fracture behavior of heat-treated boron steels for hot stamping process. **Materials Science & Engineering A**. Vol. 667, 2016, p. 61-76;

SVOBODA, J.; MORI, G.; PRETHALER, A.; FISCHER, F.D. Determination of trapping parameters and the chemical diffusion coefficient from hydrogen permeation experiments. **Corrosion Science**. Vol. 82, 2014, p. 93-100;

TETER, D.F.; ROBERTSON, I.M.; BIRNBAUM, H.K. The effects of hydrogen on the deformation and fracture of β -titanium. **Acta Materialia**. Vol. 49, 2001, p. 4313-4323;

TMS. The Minerals, Metals & Materials Society. **Niobium: Science & Technology**. In: Proceedings of the International Symposium Niobium 2001. 1ª Edição. Orlando: Niobium 2001 Limited, 2001. ISBN 0-9712068-0-5;

TMS. The Minerals, Metals & Materials Society. **International Symposium on Niobium Microalloyed Sheet Steel For Automotive Applications**. In: Proceedings of the International Symposium on Niobium Microalloyed Sheet Steel For Automotive Applications. 1ª Edição. Warrendale: TMS, 2005. ISBN 978-0-87339-630-1;

TROIANO, A.R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals. **Metallography, Microstructure, and Analysis**. Vol. 5., 2016, p. 557–569;

TSAY, L.W.; CHI, M.Y.; WU, Y.F.; WU, J.K.; LIN, D.-Y. Hydrogen embrittlement susceptibility and permeability of two ultra-high strength steels. **Corrosion Science**. Vol. 48, 2006, p.1926-1938;

VENEZUELA, J.; ZHOU, Q.; LIU, Q.; ZHANG, M.; ATRENS, A. Influence of hydrogen on the mechanical and fracture properties of some martensitic advanced high strength steels in simulated service conditions. **Corrosion Science**. Vol. 111, 2016, p. 602-624;

VOORT, G.F.V. **Metallography: Principles and Practice**. 1ª Edição. ASM International, 1999. ISBN 978-0-87170-672-0;

XUE, H.B.; CHENG, Y.F. Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen induced cracking. **Materials Science**. Vol. 53, 2011, p. 1201-1208;

WANG, S.H.; LUU, W.C.; HO, K.F.; WU, J.K. Hydrogen permeation in a submerged arc weldment of TMCP steel. **Materials Chemistry and Physics**. Vol. 77, 2002, p. 447-454;

WRIEDT, H.A.; ORIANI, R.A. The effect of hydrogen on the Young's modulus of Tantalum, Niobium and Vanadium. **Scripta Metallurgica**. Vol. 8, 1974, p. 203-208;

YONEZU, A.; HARA, T.; KONDO, T.; HIRAKATA, H. MINOSHIMA, K. Evaluation of threshold stress intensity factor of hydrogen embrittlement cracking by indentation testing. **Materials Science & Engineering A**. Vol.531, 2012, p. 147-154;

ZHANG, C-L.; LIU, Y-Z; JIANG, C.; XIAO, J-F. Effects of niobium and vanadium on hydrogen-induced delayed fracture in high strength spring steel. **Journal of Iron and Steel Research**. Vol. 18, N. 6, 2011, p. 49-53;

ZHANG, S.; HUANG, Y.; SUN, B.; LIAO, Q.; LU, H.; JIAN, B.; MOHRBACHER, H.; ZHANG, W.; GUO, A.; ZHANG, Y. Effect of Nb on hydrogen-induced delayed fracture in high strength hot stamping steels. **Materials Science & Engineering A**. Vol. 626, 2015, p. 136-143;

ZHU, L-J.; GU, Z-W; XU, H.; LÜ, Y; CHAO, J. Modeling of microstructure evolution in 22MnB5 steel during hot stamping. **Journal of Iron and Steel Research**. Vol. 21, N. 2, 2014, p. 197-201.