



INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM MICROESTRUTURAS DE JUNTA SOLDADA DO AÇO C-Mn

Aline Raquel Vieira Nunes

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Rio de Janeiro
Setembro de 2015

INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM MICROESTRUTURAS DE JUNTA
SOLDADA DO AÇO C-Mn

Aline Raquel Vieira Nunes

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Profa. Annelise Zeemann do Pinho, D.Sc.

Profa. Rafaella Martins Ribeiro, D.Sc.

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2015

Nunes, Aline Raquel Vieira

Interação do hidrogênio com microestruturas de junta soldada do aço C-Mn/ Aline Raquel Vieira Nunes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

X, 123 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 116-123.

1. Interação microestrutura-hidrogênio. 2. Junta Soldada. 3. Aço C-Mn. I. Almeida, Luiz Henrique de. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*À Deus, por tudo que fez e proporcionou.
Aos meus pais, Albenice e Manoel, pelo amor,
carinho, ensinamentos e educação,
pais como vocês não existe.
À minha irmã Ana Emília,
por sempre me apoiar e incentivar.
Ao meu esposo Luciano Nunes
pelo suporte, paciência e compreensão.*

Eu dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Henrique de Almeida, pelas excelentes contribuições dadas, por toda a paciência, confiança, compreensão e a oportunidade de realizar esse trabalho de pesquisa de mestrado.

À minha co-orientadora, Prof^ª Dr^ª Annelise Zeemann do Pinho, pelo interesse, confiança, amizade, acompanhamento dado em dias feriados, finais de semana, sempre disponível a orientar em qualquer questão, além de todo o conhecimento passado, ensinamentos e críticas construtivas.

À empresa TECMETAL Consultoria em Materiais Ltda, nas pessoas de Annelise, Carlos Henrique, Paulo Roberto e toda a equipe, pelo fornecimento dos materiais de estudo, por ceder horas de trabalho para a conclusão da parte experimental, além de todo o apoio prestado na condução deste trabalho.

À equipe do Laboratório de Microscopia Eletrônica do PEMM.

Ao PEMM/COPPE/UFRJ, através de seu corpo docente, discente e de funcionários, pela infra-estrutura de estudo, suporte e por todo o aprendizado. Aos técnicos Nelson, Oswaldo e Robson pela ajuda imensurável na parte experimental deste projeto.

Aos colegas, amigos e professores do Laboratório de Propriedades Mecânicas; Alessandra, Ângela, Camila Franco, Gabriel, Leandro Martins, Leo, Manoel, Mário, Matheus Mendes, Maurício Scal, Melânea, Monique Osorio, Professor Dílson, Professor Leonardo Sales, Professora Rafaella Ribeiro, Rafael, Renata e Sônia Cristina.

Aos amigos da Sala da Pós-Graduação F-218 pela torcida, café quentinho, momentos de descontração em especial a Tatiane Campos pela amizade e apoio.

Ao CNPq, pela bolsa de Mestrado concedida durante os dois anos da pesquisa.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, na minha formação.

*“Mas em todas estas coisas somos mais do que vencedores,
por aquele que nos amou.”*

Romanos 8:37.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM MICROESTRUTURAS DE JUNTA SOLDADA DO AÇO C-Mn

Aline Raquel Vieira Nunes

Setembro/2015

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O principal problema de soldabilidade do aço C-Mn é a formação de trincas de hidrogênio que podem aparecer logo após a soldagem ou algum tempo depois, afetando principalmente a zona termicamente afetada (ZTA). Este trabalho tem como objetivo compreender e identificar os fatores que causaram trincas em uma chapa de grande espessura. Para tanto, amostras foram preparadas a partir do metal de base proveniente de uma junta soldada de C-Mn que havia trincado na soldagem, e realizada hidrogenação antes de aplicar um novo ciclo térmico de soldagem em passe único. Foi realizada uma caracterização microestrutural das regiões de fragilização apresentadas nas juntas. O dano causado pelo hidrogênio na ZTA da nova solda foi similar ao trincamento do material na junta como recebida. Existe uma relação entre a estrutura mais grosseira da ZTA adjacente ao metal de solda e a suscetibilidade à formação de trincas intergranulares, aliado a existência de impurezas nos contornos de grão e a alta densidade de sítios aprisionadores. Foi sugerido um mecanismo para explicar os fenômenos que levaram ao aparecimento de trincas na região da junta soldada estudada.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

INTERACTION OF HYDROGEN WITH MICROSTRUCTURE OF THE WELDED
JOINT OF C-Mn STEEL

Aline Raquel Vieira Nunes

September/2015

Advisor: Luiz Henrique de Almeida

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The main problem for the C-Mn steel weldability is the formation of hydrogen cracks soon after welding or a little later, mainly affecting the heat affected zone (HAZ). This study aims to understand and identify the factors that have caused cracks in a large plate thickness. Thus samples were prepared from the base metal of a cracked welded joint in C-Mn steel and hydrogenation was carried out before applying a new welding cycle in a single pass. Microstructural characterization of embrittled regions in the welded regions was performed. The damage caused by the hydrogen in the HAZ of the new weld was similar to the cracking of the material in the original joint. At the end it was found that there is a relationship between cracking in areas of grain boundaries and the hydrogen trapping sites on the HAZ. Thus a proposed mechanism is presented that explains the appearance of cracks in the coarse grain (CG) HAZ.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Aços carbono-manganês.....	4
2.1.1 Influência dos elementos de liga nos aços C-Mn.....	5
2.1.2 Segregações.....	7
2.1.3 Inclusões não metálicas.....	9
2.2 Soldagem dos aços C-Mn.....	11
2.3 O hidrogênio e as juntas soldadas.....	13
2.3.1 Trincas a frio.....	13
2.3.2 Fragilização pelo hidrogênio em aços carbono e baixa liga.....	16
2.3.3 O hidrogênio nos metais.....	17
2.3.4 Interação do hidrogênio no metal.....	18
2.4 Aprisionamento do hidrogênio nos metais.....	22
2.5 Mecanismos de fragilização pelo hidrogênio.....	28
2.5.1 Teoria da pressão.....	30
2.5.2 Teoria da energia superficial.....	31
2.5.3 Teoria da decoesão.....	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1 Materiais.....	34
3.2 Métodos.....	40
3.2.1 Cortes em chapas para o ciclo térmico de soldagem.....	42
3.2.2 Tratamento térmico para remoção completa de hidrogênio.....	42
3.2.2.1 Caracterização microestrutural das chapas após TT.....	43
3.2.3 Condições de hidrogenação eletrolítica prévia à soldagem.....	45
3.2.4 Ciclo térmico de soldagem das chapas.....	46
3.2.5 Caracterização das chapas soldadas.....	47
3.2.5.1 Caracterização macroestrutural.....	48
3.2.5.1 Caracterização microestrutural.....	50

4. RESULTADOS.....	53
4.1 Caracterização das chapas soldadas.....	53
4.1.1 Chapa A.....	53
4.1.2 Chapa B.....	61
4.1.3 Chapa C.....	69
4.2 Caracterização de trincas.....	79
4.2.1 Localização das trincas na solda da chapa B.....	79
4.2.2 Trincas na face oposta a solda da chapa B.....	79
4.2.3 Trincas na seção transversal a solda da chapa B.....	86
5. DISCUSSÃO.....	96
5.1 Junta soldada como recebida.....	96
5.2 Chapas soldadas previamente hidrogenadas.....	99
5.3 Interação do hidrogênio com as microestruturas da chapa soldada...	103
5.4 Mecanismos de fragilização pelo hidrogênio proposto.....	108
6. CONCLUSÕES.....	114
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116

1. INTRODUÇÃO

Os aços ao carbono e baixa liga são utilizados em diversos segmentos industriais incluindo a construção civil, naval, indústria petrolífera e de energia; tanto em estruturas como em componentes mecânicos ou equipamentos e tubulações. Especialmente quando utilizado em estruturas este material requer, além das propriedades mecânicas adequadas, uma boa soldabilidade.

Os aços C-Mn formam uma classe de aço baixa liga onde o principal elemento de liga é o manganês. Este confere um pouco de temperabilidade ao aço e atua no refino de grão ferrítico, permitindo que, mesmo em chapas de maior espessura, acima de 50 mm, as estruturas ferrítico-perlíticas se apresentem refinadas e com boas propriedades de resistência mecânica.

A influência do Mn no aumento da temperabilidade de chapas de aço de grande espessura é fundamental, tanto no processo de conformação a quente para a obtenção de materiais de granulometria fina no resfriamento da laminação, como no tratamento térmico de normalização que muitas vezes é requerido nesse processo. Este elemento é importante para assegurar as propriedades durante a fabricação de chapas, mas influencia desfavoravelmente na soldabilidade, pois permite a formação de estruturas mais duras em ciclos térmicos de soldagem muito rápidos.

Durante a soldagem a arco elétrico de uma junta, o aporte térmico é intenso e localizado. Dependendo do processo de soldagem escolhido, da intensidade do aporte de calor imposto, da temperatura de pré-aquecimento e da aplicação ou não de um pós-aquecimento, a junta soldada pode formar estruturas duras susceptíveis à formação de trincas a frio, principalmente na zona termicamente afetada em chapas de grande espessura pois chapas grossas tendem a resfriar muito rapidamente.

As trincas a frio de soldagem são causadas quando existem quatro fatores concomitantes, que são: 1) entrada de hidrogênio no metal líquido através do arco elétrico, que depois passa para o metal de base; 2) presença de regiões tensionadas em tração nas adjacências da solda (tensões residuais); 3) formação, na ZTA, de microestrutura martensítica, susceptível à fragilização pelo hidrogênio, associado à temperabilidade do aço combinada com o ciclo térmico imposto na soldagem; e 4)

temperaturas baixas, pois a fragilização pelo hidrogênio não ocorre em alta temperatura, somente depois que resfria.

Para os aços C-Mn existem relações bem estabelecidas sobre esta susceptibilidade ao trincamento na soldagem, associada à composição química, (teores de carbono e de carbono equivalente), e à troca de calor no material (velocidade de resfriamento) relacionada com as características geométricas do material sendo soldado, como espessura e tipos de uniões. Entretanto existem condições de soldagem que acontecem em chapas de grande espessura onde se formam trincas sem que a microestrutura seja martensítica, e com morfologia de trincamento intergranular que não seria facilmente explicada pelos mecanismos de fragilização apresentados na literatura para estruturas ferrítico-bainíticas.

Ao longo de décadas vários mecanismos de fragilização pelo hidrogênio tem sido propostos. Alguns dos mecanismos clássicos serão discutidos, como as teorias da pressão, da energia superficial e da decoesão. A coexistência de vários mecanismos de fragilização e os seus efeitos simultâneos em materiais metálicos, incluindo os aços, ainda não foi substancialmente elucidada, desta forma a identificação do mecanismo atuante é um problema desafiador.

O presente estudo trata de uma chapa de aço C-Mn ST52-3 grau S355JR atendendo a norma DIN 17100 (EN 10025-2), que apresentou trincas na soldagem pelo processo arco submerso (SAW), arame e fluxo típicos para a aplicação, com um pré-aquecimento de 80°C e máximo de 250°C de interpasse. As trincas foram detectadas antes do tratamento térmico de alívio de tensões. Estas se apresentaram com morfologia típica de trincas induzidas pelo hidrogênio, em contornos de austenita prévia na região da zona termicamente afetada de grãos grosseiros. Foi observado, entretanto que a estrutura da região trincada não era martensítica de alta dureza, e sim bainítica com dureza bem inferior ao limite de 350HV, e que se sofresse uma fragilização pelo hidrogênio tenderia a ter um mecanismo de trincamento tipo quase-clivagem e não intergranular. A principal característica encontrada nesta chapa de grande espessura, 150 mm, acalmada ao alumínio e não desgaseificada a vácuo foi a presença de um elevado nível de segregações centrais.

Este trabalho tem como objetivo compreender e identificar os fatores que causaram trincas em uma chapa de grande espessura. Para estudar o efeito das

impurezas do material na formação de trincas a frio, o material base da chapa foi seccionado e confeccionadas amostras de 4 mm de espessura. Estas chapas, contendo as regiões centrais segregadas, foram hidrogenadas em mesmas condições, mas com diferentes tempos de pós-hidrogenação, e em seguida sofreram um ciclo térmico de soldagem rápido, através do processo GTAW autógeno, sem pré-aquecimento. Foi possível identificar regiões trincadas semelhantes às aquelas observadas no material de partida, ou seja, estas ocorreram em estruturas predominantemente bainíticas, mais macias do que as tipicamente mencionadas pela literatura para a ocorrência desse fenômeno.

Foi realizada uma caracterização microestrutural das regiões de fragilização apresentadas nas juntas soldadas devido à interação do hidrogênio com as microestruturas das diferentes regiões, em comparação com as microestruturas da junta soldada desidrogenada. A microestrutura do metal de solda (MS) e da zona termicamente afetada (ZTA) das amostras foi caracterizada a partir da análise por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), dureza e microdureza. O dano causado pelo hidrogênio na ZTA da junta soldada reproduzida foi similar ao trincamento do material na junta como recebida.

Existe uma relação entre a estrutura mais grosseira da ZTA adjacente à solda e a suscetibilidade à formação de trincas intergranulares, aliado a existência de impurezas nos contornos de grão e a alta densidade de sítios aprisionadores. As trincas não ocorreram em regiões de maior dureza ou de microestruturas mais duras, mas sim em regiões de contornos de grão grosseiro, adjacentes à solda, associados a impurezas, inclusões e segregações. Estes poderiam ser consideradas como sítios de aprisionamento de hidrogênio, que após o resfriamento, liberam o hidrogênio fragilizando regiões de tensionamento residual trativo. Foi discutido e sugerido um modelo para esse fenômeno.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços carbono-manganês

Os aços carbono-manganês são basicamente aços de baixo carbono com um maior teor de manganês, adicionado para aumentar a resistência mecânica e a tenacidade, pois favorece o refino de grão. A designação numérica AISI-SAE para estes aços é 13XX, para 1,75% de manganês, e 15XX para 1% de manganês e sua tensão limite de resistência pode chegar a 640 MPa, enquanto aços de baixo carbono apresentam esta propriedade em torno de até 400 MPa (MODENESI, 2012). A tabela 2.1 apresenta composições químicas básicas de aços tradicionais das famílias 13XX e 15XX (ASM HANDBOOK, 1990).

Tabela 2.1: Composições químicas de aços tradicionais das famílias 13XX e 15XX conforme AISI/SAE (% peso). (Adaptado de ASM HANDBOOK, 1990).

AISI/SAE	C	Mn	P	S	Si
1330	0,28 - 0,33	1,60 - 1,90	0,035	0,04	0,15-0,35
1345	0,43 - 0,48				
1524	0,18 - 0,25	1,30 - 1,65	0,04	0,05	-
1552	0,46 - 0,55	1,20 - 1,55			

Na tabela 2.2 está apresentada a composição química do aço C-Mn ST52-3 grau S355JR para chapas de aço atendendo a norma DIN 17100 (EN 10025-2), e o seu equivalente das normas ASTM A572 ou ASTM A678 grau A (STEEL NUMBER, 2015).

Tabela 2.2: Composição química do aço C-Mn ST52-3 conforme a DIN 17100 (EN 10025-2) e o seu equivalente ASTM (% peso). (Adaptado de DIN 17100, 2015).

DIN	C (máx)	Mn (máx)	P (máx)	S (máx)	Si (máx)	N (máx)	ASTM
ST52-3 Grade S355JR	0,24	1,6	0,04	0,04	0,55	0,012	A572 A678 Gr.A

Nota: CE máx = 0,45

A microestrutura típica dos aços carbono é ferrítico-perlítica, assim como de aços C-Mn cuja granulometria é mais fina. A figura 2.1 apresenta a microestrutura de um aço C-Mn laminado, observada em microscópio eletrônico de varredura, contendo, em % peso, C= 0,17%, Mn= 1,30%, Si= 0,38%, S= 0,003% e P= 0,01%, composta por grãos de ferrita e colônias de perlita (CAO *et al.*, 2013).

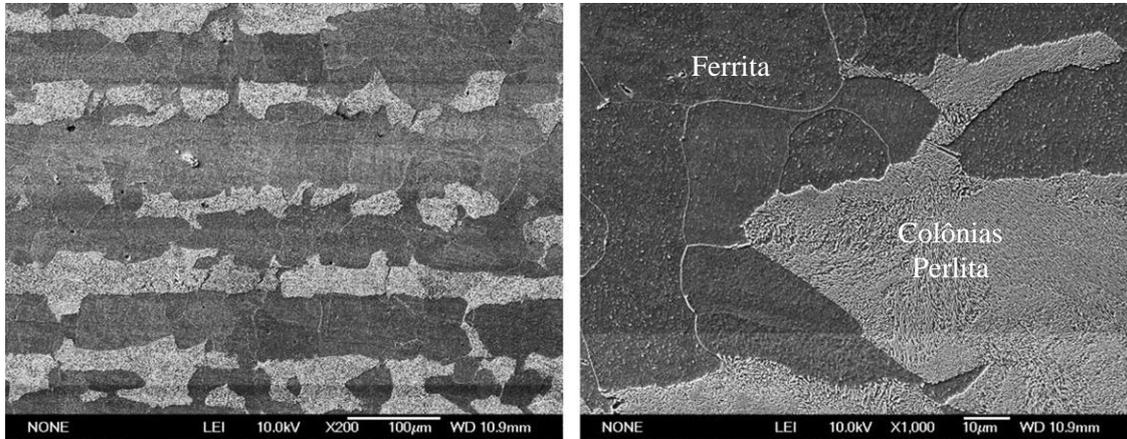


Figura 2.1: Microestrutura de um aço C-Mn observada em MEV, contendo C= 0,17%, Mn= 1,30%, composta por grãos de ferrita e colônias de perlita (Adaptado de CAO *et al.*, 2013).

2.1.1 Influência dos elementos de liga nos aços C-Mn

Carbono (C): aumenta a resistência e a dureza por solução sólida assim como a temperabilidade do aço, contudo, a soldabilidade e a tenacidade podem ser reduzidas com o aumento do teor deste elemento. A temperabilidade do aço depende primordialmente da sua composição química. Existe um parâmetro chamado carbono equivalente (CE) que dá a temperabilidade do material, ou seja, a facilidade de formação da martensita. Este parâmetro será apresentado no item 2.3.1.

Manganês (Mn): em teores até 1,0% está normalmente presente em todos os aços como agente desoxidante ou dessulfurante. Este elemento pode combinar com enxofre formando sulfetos de manganês, que são muito plásticos durante a etapa de laminação, produzindo inclusões alongadas no interior da matriz direcionada pelo sentido de laminação da chapa, podendo diminuir a ductilidade do material (ASM HANDBOOK, 1990; FORTES, 2004). Os teores de 1,6% a 1,9% presentes nos aços

C-Mn, podem exigir cuidados na soldagem porque este elemento, depois do carbono, é o que mais afeta a temperabilidade.

Fósforo (P): é um elemento residual, considerado impureza, nocivo nos aços por reduzir fortemente sua ductilidade e tenacidade em altas temperaturas, além de possuir uma forte tendência a segregar durante a solidificação causando bandeamentos nestes aços. O teor de P nos aços C-Mn varia consideravelmente, numa faixa entre 0,005% a 0,021%. A redução do teor deste elemento é desejável devido ao seu efeito deletério na tenacidade da zona termicamente afetada (ASM HANDBOOK, 1990; BRAMFITT *et al.*, 2002; FORTES, 2004).

Enxofre (S): é um elemento residual, considerado impureza, bastante prejudicial para a qualidade do aço e seu teor é sempre controlado em baixos níveis nas classificações e especificações. O aumento do seu teor diminui a ductilidade, tenacidade e soldabilidade. O enxofre tem tendência a segregar e aparece no aço em forma de inclusões de sulfeto (ASM HANDBOOK, 1990; BRAMFITT *et al.*, 2002).

Silício (Si): é um dos principais agentes desoxidantes e o principal do metal de solda, sendo, neste aspecto, cerca de quatro vezes mais efetivo que o manganês. Como resultado da desoxidação, pode formar inclusões. Normalmente aumenta a resistência dos aços, mas quantidades excessivas podem reduzir a ductilidade. A sua contribuição para o aumento da dureza e resistência é menor que a do manganês (ASM HANDBOOK, 1990; BRAMFITT *et al.*, 2002; FORTES, 2004).

Nitrogênio (N): está associado ao fenômeno de envelhecimento por formação de atmosferas de átomos intersticiais, ocorrência do limite de escoamento descontínuo (LED) e envelhecimento dinâmico. Esse efeito do nitrogênio em metais de solda de aço de alta resistência e baixa liga (ARBL), foi observado em uma série de trabalhos sobre o assunto (MANDZIEJ, 1992; WAGNER *et al.*, 1994; WAGNER *et al.*, 1998). A presença de nitrogênio durante a soldagem a arco nestes aços afeta as propriedades finais do metal de solda e da zona termicamente afetada, devido à deformação plástica necessária para acomodar as tensões termomecânicas.

Embora não seja usual outros elementos podem ser adicionados aos aços C-Mn como o Nióbio, Titânio e Vanádio, apresentados a seguir.

Nióbio (Nb): este elemento reduz fortemente a temperatura de fusão dos aços, e se estiver presente como elemento de liga ou como residual, pode promover trincas de

liquação na soldagem. Este elemento, como um microligante, aumenta a resistência mecânica pelo endurecimento por precipitação desde que seja mantido em solução tanto no reaquecimento como durante o forjamento. O Nb reprecipitado durante o resfriamento no ciclo térmico de soldagem pode promover um endurecimento por precipitação. Contudo sua maior contribuição é formar precipitados no campo austenítico (carbonetos e nitretos) acima da temperatura de transformação para retardar a recristalização da austenita, promovendo a formação de grãos mais finos, sendo este fenômeno utilizado no processo de tratamento termomecânico. As concentrações usuais em aços microligados variam de 0,02% a 0,1% de Nb (ASM HANDBOOK, 1990; OLEA, 2002; NUNES e MEI, 2010).

Titânio (Ti): em teores entre 0,01% a 0,02% atua como refinador de grão da austenita, retardando o seu crescimento e melhorando a tenacidade do aço. O titânio se recombina com o nitrogênio em altas temperaturas formando nitreto de titânio (TiN), reduzindo a quantidade de nitrogênio em solução sólida e inibindo o crescimento do grão austenítico. Para teores superiores a 0,05%, promove a formação de carbonetos de titânio (ASM HANDBOOK, 1990; OLEA, 2002).

Vanádio (V): eleva a temperatura de crescimento do grão da austenita, promovendo o refino de grão, mantendo o tamanho de grão pequeno após tratamento térmico. A sua gama de adição, como elemento microligante, varia entre 0,03% a 0,1%. O vanádio é estabilizador de ferrita, podendo formar carboneto de vanádio (VC) e nitreto de vanádio (VN) durante e após a transformação $\gamma \rightarrow \alpha$. (ASM HANDBOOK, 1990; KORCHYNSKY, 2000; OLEA, 2002; FORTES, 2004).

2.1.2 Segregações

Em chapas de aço obtidas por laminação observa-se frequentemente o aparecimento de uma microestrutura bandeada, que são linhas paralelas constituídas por perlita e/ou bainita, e por inclusões não metálicas, orientadas paralelamente a direção de laminação.

As segregações resultam das diversas formas com que os elementos solutos são redistribuídos na estrutura solidificada, visto que os elementos em uma liga que se solidifica têm probabilidade mínima de estarem distribuídos de uma maneira uniforme.

Em condições industriais, o processo de segregação se inicia durante a solidificação dos aços no processo de lingotamento contínuo. A solidificação envolve a formação de cristais dendríticos de austenita, ocorrendo a concentração de elementos de liga no aço líquido remanescente no centro da chapa e entre os ramos das dendritas. (PORTER e EASTERLING, 1981; KRAUSS, 2003).

Durante o processo de laminação a quente as regiões segregadas sofrem alongamento e tendem a se uniformizar, pois em alta temperatura existe difusão dos solutos e as estruturas deformadas recristalizam. Dependendo da quantidade de impurezas, de carbono e do grau de deformação imposto, que é inversamente relacionado com a espessura da chapa, ainda podem existir regiões segregadas, agora formando as bandas. Quanto às inclusões não metálicas, sua natureza e quantidade dependem de como o aço foi siderurgicamente processado (limpeza); e a morfologia das inclusões depende de sua plasticidade. Inclusões com alta plasticidade se alongam e apresentam interfaces arredondadas, e aquelas com menor plasticidade se quebram e alinham muitas vezes com interfaces facetadas.

A figura 2.2 apresenta um exemplo de microestrutura bandeada de uma chapa grossa, com 150 mm de espessura, de um aço C-Mn, mostrando bandas de estrutura perlítica-bainítica horizontais.

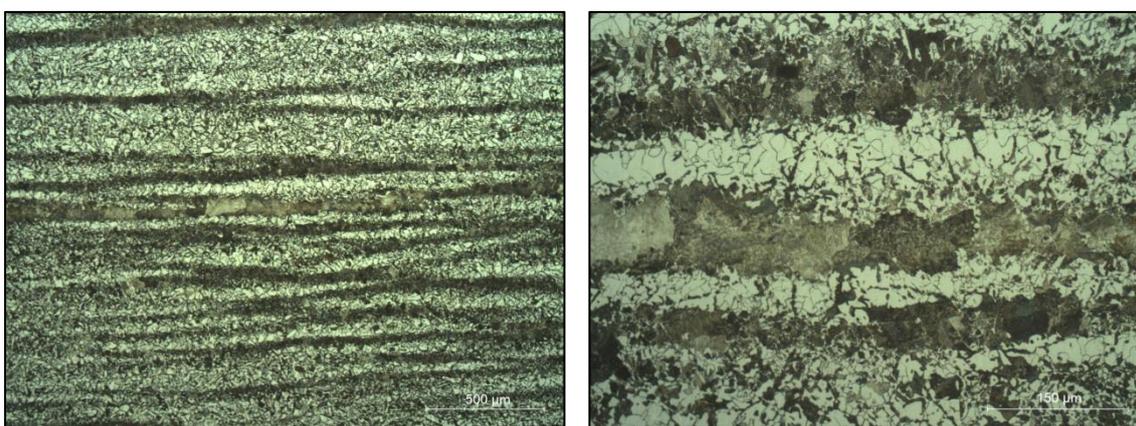


Figura 2.2: Microestrutura da seção longitudinal de chapa grossa de aço C-Mn (C= 0,19%, Mn= 1,42%), com espessura de 150 mm. Estrutura segregada. Ataque: Nital 2%.

Comunicação privada TECMETAL, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

As segregações são comumente classificadas como macrosegregação e microsegregação. A macrosegregação origina a linha de segregação central no produto obtido por lingotamento contínuo devido a variações que ocorrem no líquido antes da frente de solidificação. Existem quatro tipos de fatores que levam a macrosegregações em lingotes: correntes de convecção induzidas por diferentes temperaturas no líquido, contrações térmicas e de solidificação, densidades diferenciadas no líquido e no sólido, densidades diferenciadas no líquido interdendrítico e os efeitos da gravidade (NUNES e MEI, 2010).

A microsegregação é originada durante a formação da zona colunar e estende-se por distâncias da ordem do tamanho de grão. A formação de braços secundários nos cristais dendríticos primários pode aprisionar uma porção de metal líquido menos puro, originando após a solidificação a microsegregação dos elementos, resultado da rejeição do soluto durante a solidificação, formando um gradiente composicional entre o núcleo das dendritas e as regiões interdendríticas, as quais são enriquecidas com elementos de liga, impurezas de baixo ponto de fusão e inclusões não-metálicas (PORTER e EASTERLING, 1981).

Os efeitos da microsegregação podem ser minimizados por um tratamento térmico de homogeneização, porém a sua eliminação se torna particularmente difícil quando se formam partículas de segunda fase em regiões interdendríticas, como é o caso dos sulfetos formados nas mais variadas distribuições (PORTER e EASTERLING, 1981; ASM HANDBOOK, 1993).

2.1.3 Inclusões não metálicas

As inclusões são fases não metálicas, tais como óxidos, incluindo principalmente FeO e CaO, alumina (Al_2O_3), sulfetos (FeS e MnS), silicatos (SiO_2). Podem ainda se formar nitretos (AlN e TiN), em muitas combinações e morfologias. Quanto maior o teor de enxofre e de oxigênio dos aços, maior a presença dessas inclusões. A solubilidade das impurezas dissolvidas no metal líquido diminui com a redução da temperatura, e durante a solidificação essa solubilidade cai rapidamente, podendo ser precipitadas como partículas de segunda fase no metal líquido (GHOSH, 2001).

Inclusões do tipo sulfeto de manganês são plásticas durante o trabalho a quente, e se tornam alongadas e planificadas, inserindo anisotropia nas propriedades de produtos conformados a quente. Essa anisotropia pode ser reduzida pelo controle da morfologia das inclusões com adição de elementos como cálcio, titânio, zircônio, cobalto e metais terras raras de forma a combinar com o enxofre para produzir sulfetos que são menos deformáveis durante a conformação termomecânica ou pela redução dos níveis de enxofre dos aços (TOMITA, 1994; MAGALHÃES, 2010).

As inclusões podem ser classificadas em relação a sua origem como endógenas e exógenas. As endógenas têm origem em reações que ocorrem no interior do banho durante o tratamento do aço. Uma característica destas inclusões é que são microscópicas, e em geral têm tamanho inferior a 100 μm . Enquanto que as exógenas são de fontes externas ao aço líquido, quando provenientes de arraste de escória, pó fluxante ou de interação entre metal e o refratário. Geralmente as inclusões exógenas possuem tamanho maior que as endógenas, muitas vezes visível ao olho humano (MAGALHÃES, 2010).

Os parâmetros mais importantes são a forma, o tamanho (diâmetro médio), a distribuição e a fração volumétrica de inclusões. De acordo com o tamanho, as inclusões podem ser classificadas como macroinclusões e microinclusões. As macroinclusões são formadas por óxidos e sulfetos. A figura 2.3 apresenta exemplos de inclusões do tipo sulfeto de manganês e alumina em uma chapa de aço C-Mn. Inclusões que possuam baixa resistência, em comparação com a matriz, durante a deformação podem se romper e apresentar vazios na interface entre a inclusão e a matriz (GHOSH, 2001).

Chapas de aço C-Mn laminadas apresentam estruturas que tendem a ser ferrítico-perlíticas, e dependendo do processo siderúrgico e do grau de deformação, podem se mostrar com bandeamento central relativamente acentuado. Chapas de espessura maior que 100 mm, provenientes de lingotamento contínuo e que tiveram menos processos de limpeza (metalurgia da panela e desgaseificação), tendem a ser mais segregadas e bandeadas, com maior quantidade de inclusões. Estas chapas atendem aos requisitos básicos para aplicações estruturais, porém, sua soldagem deve ser cuidadosa, pois estas regiões bandeadas e com inclusões podem trincar a quente ou a frio na soldagem, como também os seus produtos de transformação nos ciclos térmicos podem ser mais duros e frágeis, aumentando a tendência à formação de trincas.

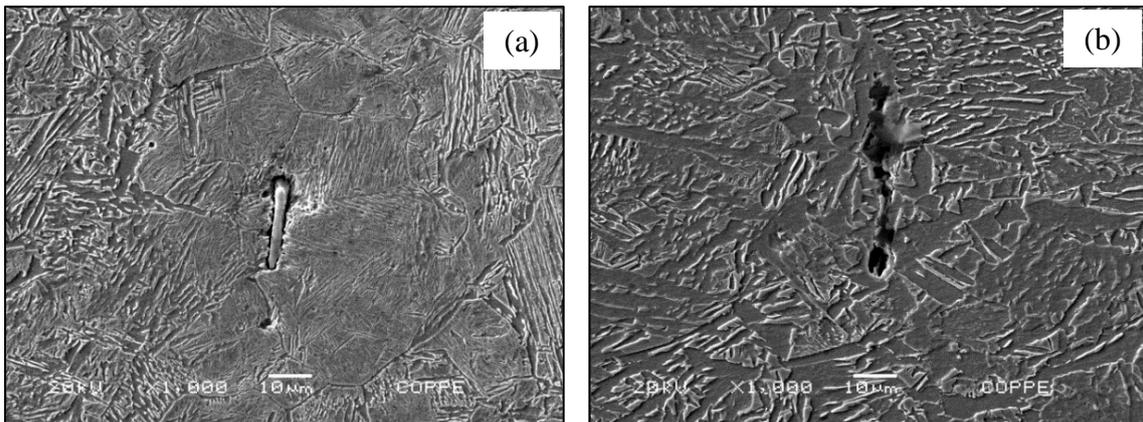


Figura 2.3: Inclusões do tipo (a) sulfeto de manganês e (b) alumina em segregações presentes em um aço C-Mn (C= 0,19%, Mn= 1,46%), em aumento de 1000x por MEV. Comunicação privada Laboratório de Propriedades Mecânicas, PEMM/COPPE/UFRJ.

2.2 Soldagem dos aços C-Mn

A aplicação em estruturas requer que os aços C-Mn apresentem boa soldabilidade, ou seja, que possam ser facilmente soldados, sem que formem estruturas frágeis, de baixa tenacidade, ou defeitos. Existem defeitos metalúrgicos, como as trincas, e defeitos operacionais como poros, inclusões de escória, mordeduras, falta de fusão, entre outros. Para os aços C-Mn existem basicamente dois tipos de trincas de origem metalúrgica. As trincas a quente estão associadas à produtos de baixo ponto de fusão, como impurezas. As trincas a frio requerem uma microestrutura suscetível, hidrogênio, tensão e temperatura baixa, que estão associadas à composição química, ciclos impostos e tipos de processos de soldagem (YURIOKA e SUZUKI, 1990; PARANHOS e NUNES, 2003; OLIVEIRA, 2010; MODENESI, *et al.*, 2012).

As trincas a quente podem ocorrer quando regiões de impurezas ficam líquidas por efeito do aquecimento na soldagem e permanecem líquidas quando se inicia o resfriamento, gerando as trincas nessas regiões ou em regiões recém-solidificadas, quando estas não resistem à tensão trativa. Estas trincas podem ser de solidificação, localizadas no metal de solda, ou de liquação na ZTA, e ao resfriar a junta soldada já se apresenta trincada.

As trincas a frio que são necessariamente relacionadas à presença de hidrogênio, iniciam sua formação somente depois que a junta resfria, e podem ocorrer até 48 depois

de realizada a soldagem, quando o ciclo térmico imposto causar um resfriamento rápido o suficiente para que o aço sofra uma têmpera, com formação de martensita, na região da junta soldada. É necessário que a quantidade de hidrogênio que entra pelo arco elétrico, pela umidade do ambiente ou do consumível, seja alta o suficiente para fragilizar pelo hidrogênio as regiões de solda que se encontram tensionadas (KOU, 2002). Quanto maior o tensionamento residual, quanto maior a quantidade de hidrogênio ou quanto mais duro o material, mais rápido ocorre o trincamento a frio.

As propriedades das juntas de aço C-Mn dependem da microestrutura do metal de solda (MS) e da zona termicamente afetada (ZTA), que por sua vez dependem das características metalúrgicas do aço, como a composição química e processo de fabricação, e dos ciclos térmicos impostos na soldagem, que estão relacionados com o aporte térmico e pré-aquecimento. O tipo de processo de soldagem, apesar de não influenciar diretamente na formação das microestruturas, pode aumentar a susceptibilidade ao trincamento a frio quando favorece maior geração de hidrogênio. Existem processos conhecidos como de baixo hidrogênio, que são aqueles que possuem proteção gasosa no arco elétrico, tipo TIG ou MIG/MAG, ou cujos consumíveis possam ser secados em alta temperatura para eliminar a umidade no arco elétrico, como o SMAW ou o SAW.

Em um aço C-Mn a região na qual as propriedades mecânicas podem ser mais degradadas é a região de granulação grosseira da ZTA (WAINER *et al.*, 1992). A variedade de composições químicas de aços C-Mn associada aos ciclos térmicos a que estes aços podem ser expostos durante a soldagem, determina a formação, na ZTA, de vários tipos de constituintes, que cobrem toda a faixa possível de produtos de transformação da austenita, ou seja, da ferrita pro-eutetóide à martensita.

Durante o processo de soldagem, tensões residuais são geradas nas estruturas metálicas. Essas tensões são resultantes das tensões térmicas geradas durante os ciclos de aquecimento e resfriamento, com uma grande quantidade de diferentes perfis de temperatura, do metal de solda e da ZTA adjacente. Nas estruturas soldadas, as tensões residuais são encontradas nas regiões próximas ao cordão de solda. Essas tensões estão presentes em todas as regiões da junta soldada e a nível microscópico se desenvolvem devido às restrições ao fenômeno de expansões e contrações térmicas, e às mudanças de volume associadas às transformações de fases (ASM HANDBOOK , 1993; KOU, 2002).

2.3 O hidrogênio e as juntas soldadas

Os efeitos do hidrogênio nos materiais metálicos são muitos e, apesar de independermos da fonte (GANGLOFF, 2012), se gerado por pressão de gás no carregamento eletrolítico ou devido à umidade dissociada na soldagem, estes efeitos são fortemente dependentes da quantidade de hidrogênio, da estrutura cristalina e da própria microestrutura. A extensão do dano que essa migração provoca depende da espessura, tensão e temperatura e, para o caso particular de juntas soldadas, de sua geometria.

Considerando a grande variação microestrutural presente nas juntas soldadas, é esperada uma complexidade ainda maior para compreender os efeitos do hidrogênio neste caso. Nesse item será apresentado primeiro em uma abordagem específica da tendência ao trincamento a frio, abordando a questão prática de como evitar trincas na soldagem. Em seguida será abordado o fenômeno de fragilização pelo hidrogênio dos aços carbono e baixa liga e finalmente serão apresentadas as hipóteses sobre a fragilização pelo hidrogênio para a formação das trincas a frio.

2.3.1 Trincas a frio

A formação de trincas a frio, também conhecida por fissuração pelo hidrogênio, é um fenômeno que pode ser considerado como um dos maiores problemas de soldabilidade dos aços estruturais comuns, como os C-Mn, particularmente quando soldados por processos de baixa energia de soldagem. A fissuração pelo hidrogênio é muitas vezes citada na literatura técnica com diferentes nomes, como: “cold cracking” (trincas a frio), “delayed cracking” (trincas retardadas), “underbead cracking” (trincas sob-cordão) e “toe cracking” (trincas na margem do cordão) (YURIOKA e SUZUKI, 1990; PARANHOS e NUNES, 2003; MESSLER, 2004; MODENESI, 2008; MODENESI, *et al.*, 2012).

A nucleação das trincas a frio está associada a pontos de concentração de tensões, como por exemplo, cantos vivos da raiz da solda, heterogeneidades microestruturais que exibem mudança brusca de dureza, inclusões de escória, entre outros. Microscopicamente, as trincas a frio são preferencialmente intergranulares. O

comprimento dessas trincas varia de alguns microns até centímetros, e sua orientação em relação à junta soldada pode ser transversal ou longitudinal localizadas na raiz da solda, no centro ou na superfície da junta (MODENESI, *et al.*, 2012). Estas trincas ocorrem principalmente na ZTA e em alguns casos, quando da soldagem de aços de alta resistência, no metal de solda. Na figura 2.4 é observado trincas a frio que ocorreram na ZTA de um aço C-Mn e que se propagaram em direção paralela à linha de fusão.

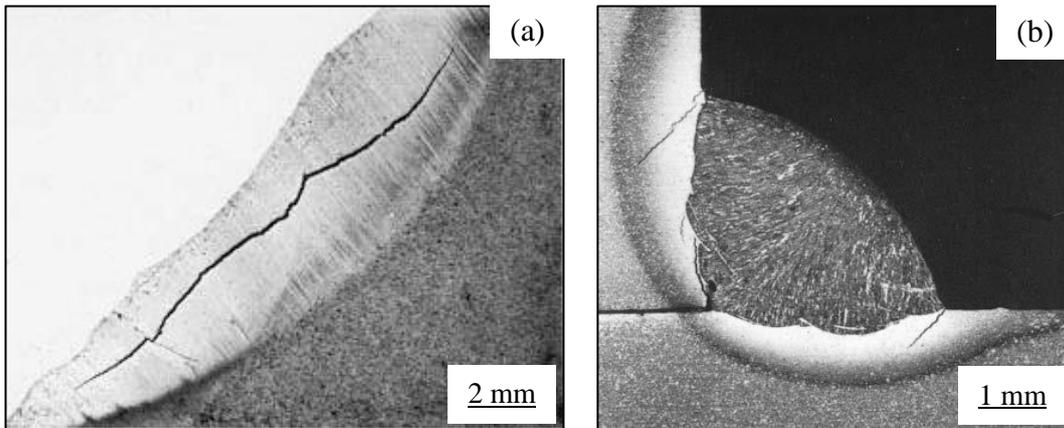


Figura 2.4: (a) Trincamento sob cordão na ZTA em um aço baixa-liga, ampliação de 8x e (b) fissuração a frio em solda de filete em um aço 1040, ampliação de 4,5x (Adaptado de KOU, 2002).

Existem várias maneiras de evitar as trincas a frio, e um dos parâmetros que identifica a suscetibilidade a este tipo de trincamento é o carbono equivalente (CE), que é o somatório ponderado dos elementos que apresentam influência direta na temperabilidade do material. Uma das fórmulas mais comumente empregada é a CE_{IIW} do Instituto Internacional de Soldagem (IIW), desenvolvida para aços C-Mn e aços baixa-liga, tendo por base o critério da dureza máxima para evitar trincas a frio (ASM HANDBOOK, 1993):

$$CE_{IIW} = \%C + \%Mn/6 + (\%Cu + \%Ni)/15 + (\%Cr + \%Mo + \%V)/5 \quad (2.1)$$

Quando o CE for maior que 0,35% em peso é recomendado o uso de pré-aquecimento para minimizar o risco de trincamento à frio. Algumas normas estabelecem requisitos de pré-aquecimento apenas para maiores valores de CE, ou com

o valor limite de 0,41% para materiais com espessura superior a 20 mm, e 0,43% para espessuras menores. A susceptibilidade ao trincamento para diversos aços está ilustrada no diagrama de GRAVILLE (ASM HANDBOOK, 1993), figura 2.5, que localiza os aços em três diferentes zonas e mostra a susceptibilidade em função dos teores de carbono equivalente e de carbono, ou seja, é um gráfico cujos eixos são %CE e %C. Na zona I as trincas são improváveis, mas podem ocorrer com alto hidrogênio ou alta restrição da junta. Na zona II a suscetibilidade a trincas é baixa, mas pode trincar se não for usado nenhum método de controle. Na zona III o risco a fissuração é alto em todas as condições, logo deve ser usado o método de controle de hidrogênio (AWS, 2010). Para o aço C-Mn, o valor do CE máximo é de 0,45, de acordo com os valores de composição química apresentados da tabela 2.2 (C= 0,24 máx). Observa-se que este aço encontra-se na zona II, conforme mostrado na figura 2.5, na região prevista para os aços ARBL.

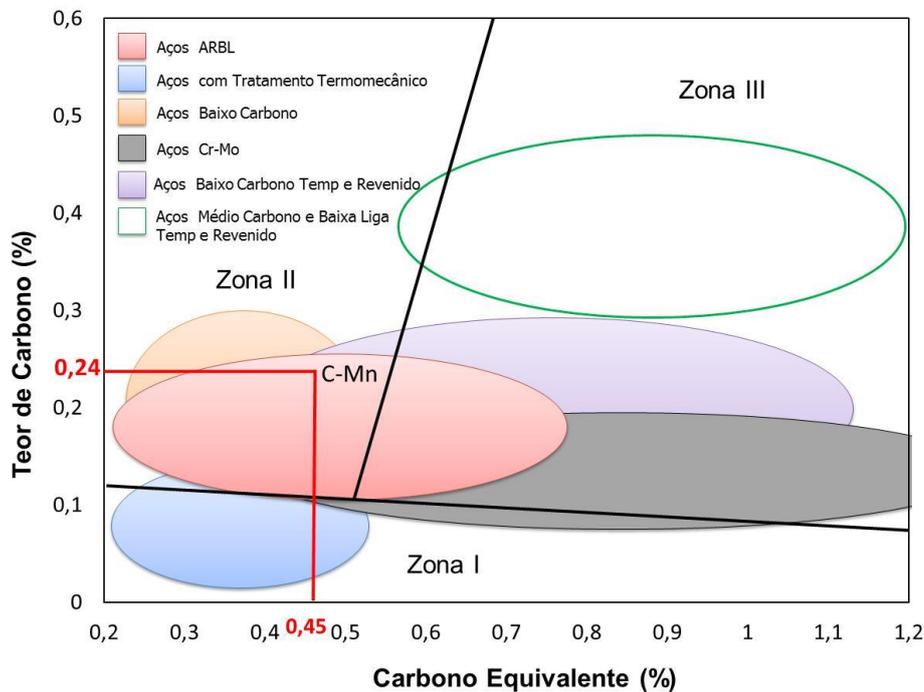


Figura 2.5: Diagrama de GRAVILLE, utilizado para avaliar a susceptibilidade ao trincamento a frio de vários materiais em relação ao teor de carbono e carbono equivalente, onde o $CE = \%C + (\%MN + \%SI)/6 + (\%NI + \%CU)/15 + (\%CR + \%MO + \%V)/5$ (Adaptado de ASM HANDBOOK, 1993).

2.3.2 Fragilização pelo hidrogênio em aços carbono e baixa liga

Como dito anteriormente, os aços carbono geralmente são suscetíveis à fragilização pelo hidrogênio. A quantidade de hidrogênio necessária para causar fragilização diminui com o aumento da resistência do aço, ou seja, uma concentração de pouco mais de 1 ppm de hidrogênio em solução sólida pode ser suficiente para causar uma falha catastrófica de um aço de alta resistência, mesmo na ausência de tensionamento mecânico externo (DE MIRANDA, 1996; GANGLOFF, 2012).

Ressaltando que a presença de martensita na microestrutura do aço carbono aumenta a suscetibilidade de trincas induzidas pelo hidrogênio por apresentar em sua microestrutura defeitos como: elevada densidade de discordâncias; que atuam como eficientes aprisionadores de hidrogênio; carbono supersaturado; interface entre partículas de segunda fase e a matriz; austenita retida nos contornos de grãos e ripas. As ripas possuem uma grande área de contorno de grão que resulta em um grande número de sítios aprisionadores gerando maior solubilidade e menor difusividade (GANGLOFF, 2012).

A difusividade do hidrogênio na microestrutura martensítica aumenta com o aumento da temperatura de têmpera e por outro lado a solubilidade diminui de forma constante com a temperatura de têmpera independente do teor de carbono. Porém, a difusividade diminui com o aumento do teor de carbono, enquanto que a solubilidade aumenta com o aumento do teor de carbono na microestrutura temperada (GANGLOFF, 2012).

O hidrogênio reage com fases não-metálicas no interior do metal, gerando produtos gasosos que produzem grande pressão e são capazes de dilatar os locais nas interfaces inclusões/matriz, formando grandes vazios internos ou migrando e se concentrando em regiões onde há defeitos na estrutura cristalina (GENTIL, 2007). A recombinação do hidrogênio acontece, em alguns aços carbono, na interface da matriz metálica com as inclusões alongadas de MnS. Na figura 2.6 é mostrado um trincamento induzido pelo hidrogênio em aço carbono exposto a H₂S associado às inclusões de MnS (METALS HANDBOOK, 1987).

A determinação das causas de falha por fragilização pelo hidrogênio exige, portanto, um estudo completo das características do metal, desde o conhecimento de

determinados parâmetros de seu processo de fabricação, como tratamentos térmicos, soldagem até a análise detalhada de sua microestrutura. Vários autores sugerem que existe uma concentração crítica de hidrogênio para propagar uma trinca (MAIER *et al.*, 1987; PRESSOUYRE e FAURE, 1988; LUNARSKA *et al.*, 1997; MIRANDA, 2001; YEN e HUANG, 2003; WANG *et al.*, 2006; CAPELLE *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2014).

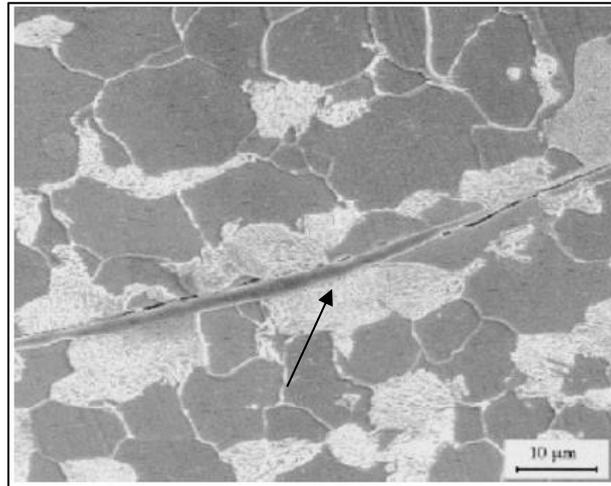


Figura 2.6: Trincamento induzido pelo hidrogênio em aço carbono exposto a H₂S. Observa-se o empolamento associado às inclusões de MnS (Adaptado de METALS HANDBOOK, 1987).

2.3.3 O hidrogênio nos metais

Problemas relacionados à presença do hidrogênio nos metais despertaram maior interesse da sociedade científica em 1875, devido ao trabalho de W.H Johnson (1985). Desde então, os danos causados aos metais, devido ao efeito da fragilização pelo hidrogênio, têm sido estudados extensamente, e apesar de ser um fenômeno bastante conhecido no setor metalúrgico, ainda não foi totalmente compreendido.

Na estrutura do aço, o hidrogênio pode ser encontrado sob três formas, considerando que não ocorra a eventual formação de hidretos: como um próton (H⁺), como um átomo neutro (H^o) ou como uma molécula gasosa (H₂ ou CH₄).

O hidrogênio afeta negativamente a qualidade e as propriedades do aço durante sua fabricação e aplicação. Na indústria siderúrgica, o controle de gases no produto

siderúrgico que está sendo fabricado, se refere, principalmente, ao controle do hidrogênio. O hidrogênio é absorvido pelo aço líquido durante as operações de refino e vazamento do aço no forno para a panela, transporte e o lingotamento. Essa influência nociva é particularmente notada nos aços carbono de baixa liga e em chapas de maior espessura. No processo de solda, o aumento do teor de hidrogênio no metal pode levar a ocorrência de trincas a frio (MIRANDA e RODRIGUES, 1994).

Devido ao seu pequeno diâmetro e grande mobilidade, o hidrogênio é capaz de se difundir com muita facilidade no estado sólido, através da rede cristalina, permanecendo em solução sólida nos metais. Essa facilidade com que o hidrogênio se solubiliza ou se difunde nos metais depende de alguns fatores críticos, tais como, composição química, microestrutura, estrutura cristalina ou mesmo presença de precipitados e segundas fases. Entretanto, a sua presença em materiais metálicos é indesejável, pois se a concentração de hidrogênio for suficientemente alta pode levar à fratura dos mesmos (MIRANDA, P.E.V., 1987; FUKAI, 2005).

2.3.4 Interação do hidrogênio no metal

Os mecanismos que influenciam nos processos de solubilização, difusão, permeação e dessorção do hidrogênio no aço, dependem da interação deste elemento com a rede cristalina.

O tamanho do hidrogênio é consideravelmente menor do que os átomos metálicos, tanto na forma atômica (H^0) quanto na protônica (H^+). Esta propriedade resulta em uma mobilidade extremamente elevada do elemento através da rede cristalina do metal, caracterizada por um alto coeficiente de difusão, que supera a dos outros elementos, independente das posições ocupadas na rede (OLIVEIRA, 2002; FUKAI, 2005).

O deslocamento do hidrogênio através da rede cristalina metálica se dá pela presença de defeitos e interstícios. As estruturas cristalinas do ferro são a ferrita (cúbica de corpo centrado) e a austenita (cúbica de face centrada), das quais possuem dois tipos de sítios intersticiais: os tetraédricos e os octaédricos. Na austenita o hidrogênio se difunde pelos sítios octaédricos e na ferrita pelos sítios tetraédricos (DE MIRANDA, 1996; FUKAI, 2005).

A solubilidade do hidrogênio na austenita é maior do que na ferrita, visto que a estrutura CFC consegue comportar átomos maiores em seus interstícios octaédricos, resultando em um menor tensionamento elástico se comparados à estrutura CCC da ferrita, uma vez que o raio do interstício da estrutura CFC é significativamente maior do que o raio da estrutura CCC (FUKAI, 2005).

O coeficiente de difusão (D) do hidrogênio na austenita é em torno de 10^{-15} a 10^{-16} m²/s, na martensita esse coeficiente está entre 10^{-12} e 10^{-13} m²/s e na ferrita entre 10^{-9} e 10^{-10} a 20°C (MIRANDA e RODRIGUES, 1994; OLDEN *et al.*, 2008). Este é um dos motivos pelo qual os aços com microestrutura austenítica são mais estáveis do que aços ferríticos quanto à presença de hidrogênio. Na tabela 2.3 estão apresentados alguns coeficientes de difusão do hidrogênio para alguns aços ao carbono e baixa liga reportados na literatura.

Tabela 2.3: Coeficiente de difusão para alguns aços reportados na literatura.

Aprisionador	D (m ² /s)	T (°C)	Ref.
Aço Carbono	$2,50 \times 10^{-10}$	Ambiente	GEORGIEV, 1997
API- 110	$4,07 \times 10^{-11}$	25	MIRANDA, 2001
Aço C – P ^{*1}	$6,43 \times 10^{-10}$	27	RAMUNNI <i>et al.</i> , 2006
Aço C – G ^{*2}	$3,47 \times 10^{-10}$	27	RAMUNNI <i>et al.</i> , 2006
Aço C – A ^{*3}	$2,19 \times 10^{-10}$	27	RAMUNNI <i>et al.</i> , 2006
API- 110	$1,01 \times 10^{-10}$	35	MIRANDA, 2001
API X65	$1,5 \times 10^{-10}$	35	DE MIRANDA, 1996
	$4-5 \times 10^{-10}$	25	OLDEN <i>et al.</i> , 2008
API X70	$3,6 \times 10^{-11}$	35	DE MIRANDA, 1996
M520	$1,90 \times 10^{-11}$	22	OLDEN <i>et al.</i> , 2008
HSLA 80	$1,30 \times 10^{-12}$	25	OLDEN <i>et al.</i> , 2008
HSLA 100	$4,50 \times 10^{-13}$	25	OLDEN <i>et al.</i> , 2008

(1) Ferrita pró eutetóide + perlita fina (P); (2) estrutura esferoidizada contendo ferrita + cementita globular fina (G), (3) estrutura envelhecida contendo partículas finas de carbonetos dispersos em matriz ferrítica (A).

Os mecanismos que controlam a difusão do hidrogênio na estrutura cristalina envolvem também o fenômeno de aprisionamento de hidrogênio em sítios específicos da rede chamados de aprisionadores de hidrogênio (GONZALEZ, 2006). Este fenômeno tem implicações importantes no processo de difusão do hidrogênio no metal, influenciando a solubilidade, difusibilidade, localização e o estado como o hidrogênio vai se encontrar na rede cristalina, com consequentes efeitos sob as propriedades mecânicas.

O gráfico da figura 2.7 mostra o efeito da estrutura cristalina na solubilidade do hidrogênio no ferro em função da temperatura. No ferro puro, a solubilidade do hidrogênio é muito baixa na temperatura ambiente, mas lentamente aumenta com o aumento da temperatura, e os saltos nos valores da solubilidade acontecem sempre que há transformações de fases: $\alpha \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \delta$ ou $\delta \rightarrow L$ Fe.

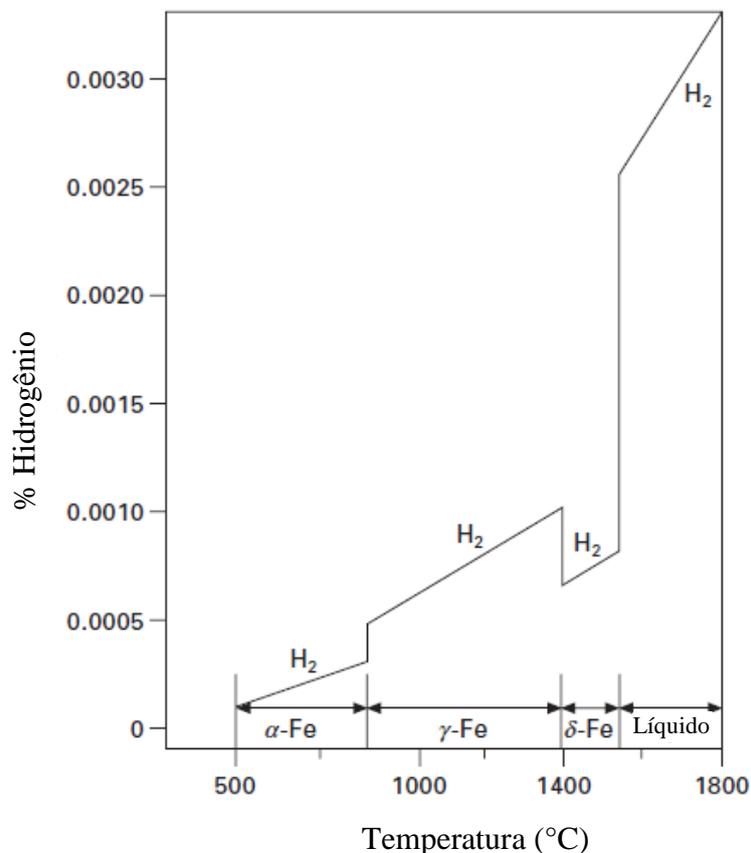


Figura 2.7: Solubilidade do H₂ no ferro em função da temperatura (Adaptado de GANGLOFF, 2012).

Na temperatura de 910°C, quando o ferro- α (CCC) se transforma no ferro- γ (CFC), a solubilidade do hidrogênio apresenta um aumento, pois a austenita dispõe de espaços intersticiais maiores, podendo acomodar os átomos com mais facilidade. A partir desse ponto, novamente se observa um aumento na solubilidade do hidrogênio com o aumento da temperatura, até ocorrer a transformação do ferro-gama em ferro-delta (CCC), verificando-se então uma queda da solubilidade do hidrogênio, associada ao retorno da estrutura à forma ferrítica, cujos espaços intersticiais são menores. Neste último caso, há uma dificuldade grande de acomodação do átomo de hidrogênio na rede cristalina do metal, mesmo em temperaturas elevadas. Por fim, no ponto de fusão, ocorre um enorme aumento na solubilidade do hidrogênio quando o ferro líquido é formado (HENRIQUES, 2010).

A solubilidade do hidrogênio no aço depende de algumas variáveis como: estrutura cristalina, microestrutura e subestrutura. Com relação a microestrutura e a subestrutura, a presença de partículas de segundas fases, contornos de grãos (de baixo e alto ângulo), defeitos cristalinos, influenciam consideravelmente na solubilidade do hidrogênio, o que afeta diretamente o coeficiente de difusão nessas microestruturas. A solubilidade aumenta com a presença desses aprisionadores na microestrutura e subestrutura do aço.

Para entender a interação do hidrogênio com as microestruturas de solda, é necessário primeiramente analisar a sua interação com as estruturas cristalinas. Tanto para rede cristalina quanto na microestrutura, o hidrogênio se difunde por saltos de um interstício para outro e nos contornos de grão. A difusibilidade diminui com a quantidade de sítios aprisionadores. Há um acúmulo até os sítios estarem preenchidos. Esta ocupância aumenta com a temperatura. E aumenta a quantidade de hidrogênio local aprisionado na estrutura (ORIANI, 1970).

Na soldagem de um aço carbono e baixa liga as regiões muito próximas da zona de ligação (entre o sólido e o líquido) sofrem uma mudança de fase no aquecimento, de estrutura CCC (ferrítico-perlítica) para estrutura CFC (austenítica). O hidrogênio, que está em solução nesta região, se torna saturado com o processo de resfriamento, e após a transformação da austenita para estruturas cúbicas de corpo centrado ou tetragonal, pode ocorrer a difusão do hidrogênio para fora da solda ou este pode ficar retido nos sítios aprisionadores.

A martensita tem um volume um pouco maior que o da ferrita, porém, menor que da austenita. Então, a martensita solubiliza muito hidrogênio, enquanto que a ferrita absorve pouquíssimo hidrogênio. Só que uma região de solda com ilhas de martensita em matriz de ferrita ou bainita, essa martensita causa uma deformação, gerando um campo de tensão. Este tensionamento aumenta a solubilidade local e também a probabilidade de um acúmulo local maior. Essa concentração maior de hidrogênio pode levar à abertura de uma trinca. Na tabela 2.4 estão apresentadas resumidamente as propriedades de difusão e solubilidade dessas três estruturas.

Tabela 2.4: Resumo de algumas propriedades de difusão e solubilidade das estruturas cristalinas (Adaptado de FUKAI, 2005).

	Austenita	Martensita	Ferrita	Observações
Estrutura Cristalina	CFC	TCC	CCC	
Raio intersticial (r)	0,414	-	0,291	A solubilidade é maior na austenita do que na ferrita, consequência de um maior espaçamento intersticial.
Grau de empacotamento	0,74	-	0,68	Na ferrita, que é menos compacta, o hidrogênio se difunde mais rápido.
Sítios de Difusão	Octaédricos	-	Tetraédricos	-
Relação de difusão	Ferrita > Martensita > Austenita			-
Relação de solubilidade	Austenita > Martensita > Ferrita			-

2.4 Aprisionamento do hidrogênio nos metais

Os átomos de hidrogênio não ocupam somente os sítios intersticiais da rede cristalina, eles também tendem a segregar em imperfeições atômicas ou microestruturais, tais como discordâncias, contornos de grão, vazios, precipitados, carbonetos, partículas não metálicas e inclusões (KROM e BAKKER, 2000). Os sítios aprisionadores de hidrogênio atuam como armadilhas atraindo o hidrogênio devido à maior energia de ligação entre o hidrogênio e estas.

O transporte de hidrogênio é influenciado fortemente pelos aprisionadores. Estes locais da rede cristalina atraem o hidrogênio porque existe uma probabilidade finita de salto do hidrogênio para estes aprisionadores, que está relacionada com a densidade numérica destes sítios, e porque o tempo de residência do hidrogênio nestes locais é mais longo do que num sítio normal de difusão, fato relativo à maior energia de ligação do hidrogênio com os aprisionadores (VIANNA *et al.*, 2001 apud FERRISS e TURNBULL, 1988) A figura 2.8 apresenta um diagrama esquemático dos níveis de energia em torno de um exemplo de aprisionador.

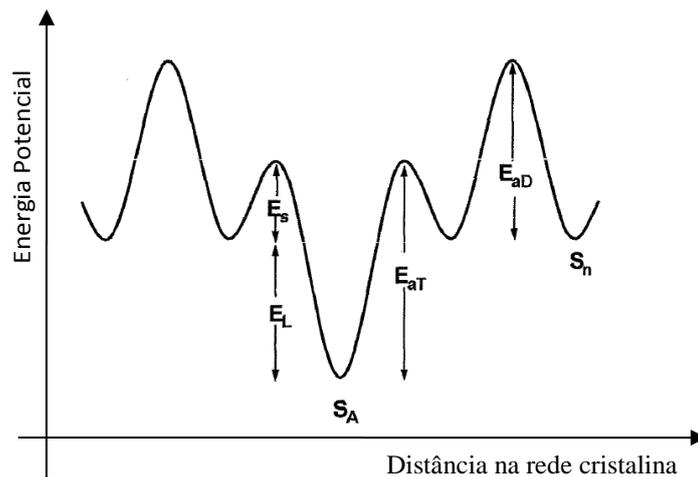


Figura 2.8: Diagrama esquemático representando os níveis de energia em torno de um sítio aprisionador, sendo: S_n , sítio normal da rede cristalina; S_A , sítio aprisionador; E_{aD} , energia de ativação para a difusão do hidrogênio na rede cristalina; E_s , energia do ponto de sela ou energia de barreira; E_L , energia de ligação do sítio aprisionador e E_{aT} , energia de ativação do sítio aprisionador (Adaptado de HONG e LEE, 1983).

A figura 2.9 apresenta um diagrama do espectro de dessorção térmica, e esta reação de dessorção pode ser associada à liberação de hidrogênio de uma armadilha, na qual, o átomo aprisionado num sítio S_A deve superar uma energia de ativação para dessorver E_{aT} (figura 2.8). Esta energia é a soma da energia de ligação da armadilha com o hidrogênio E_L com a energia de barreira E_s . E_s é a energia que um átomo num sítio normal da rede S_N precisa para ser aprisionado em uma armadilha, e esta energia pode ser maior ou menor que a energia de ativação da difusão E_{aD} . E_{aD} é a energia de ativação para a difusão do hidrogênio na rede cristalina (TORRES, 2011). A tabela 2.5

apresenta uma lista dos valores de energia de ligação com alguns sítios de aprisionamento presentes no ferro.

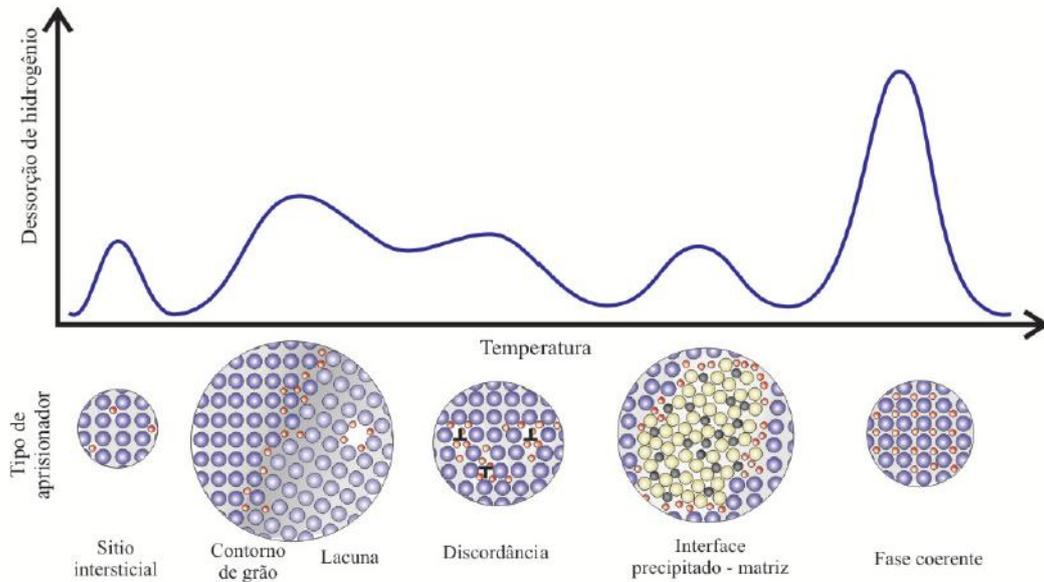


Figura 2.9: Diagrama do espectro de dessorção térmica (Adaptado de TORRES, 2011).

Tabela 2.5: Energias de ligação com alguns sítios de aprisionamento presente no ferro.

Aprisionador	EL (kJ/mol)	Ref.
Interface com Cementita	18,40	CHOO e LEE, 1982
Intersticial	24,10	BESENBACHER <i>et al.</i> , 1985
Discordâncias	26,04	LEE, 1986
Interface com MnS	72,40	LINO, 1987
Interface com Al ₂ O ₃	78,96	LEE, 1986

No diagrama da figura 2.9 os picos formados estão associados à evolução do hidrogênio no processo de dessorção em determinadas temperaturas, e estas temperaturas estão relacionadas com a energia de ligação de cada armadilha de hidrogênio, pois quando o material é aquecido a uma taxa constante ϕ , o hidrogênio aprisionado na microestrutura começa a dessorver. Na tabela 2.6 é apresentada uma lista dos valores de energia de ativação, temperatura de dessorção e taxa de aquecimento para alguns defeitos característicos da microestrutura dos aços.

Tabela 2.6: Energias de ativação e temperaturas de dessorção típicas de alguns dos defeitos microestruturais presente no ferro e aços (Adaptado de PRESSOUYRE e BERNSTEIN, 1978; SZOST *et al.*, 2013).

Classificação	Aprisionador	E_{aT} (kJ/mol)	T_C (°C)	Φ (K/min)	Material
	Contornos de grão	17,2	112	3,0	Ferro Puro
Aprisionador	Ferrita/ Fe_3C	18,4	120	2,6	Aço de médio carbono
Reversível	Microvazios	35,2	305	3,0	Ferro Puro
	Discordâncias	-	205	2,6	Aço de médio carbono
	Austenita retida	55,0	600	4,0	Aço bifásico
Aprisionador	Inclusões MnS	72,3	495	3,0	Aço de baixa liga
Irreversível	Fe_3C (Incoerente)	84,0	-	4,0	Aço de médio carbono
	TiC incoerente	86,9	710	3,0	Aço de médio carbono

A interação do hidrogênio com cada tipo de armadilha pode ser classificada de acordo com a sua energia de ligação e reversibilidade.

De acordo com a energia de ligação com o hidrogênio, E_L , os sítios aprisionadores de hidrogênio no ferro α podem ser classificados como aprisionadores fracos, intermediários e fortes. Os aprisionadores fracos possuem energia de ligação de até 20 KJ/mol, e nesta categoria estão incluídas as discordâncias, precipitados finos, contornos de grão de baixo ângulo e microvazios. Os aprisionadores intermediários possuem energia de ligação de aproximadamente 50 KJ/mol, dos quais estão incluídos as microcavidades, interfaces das ripas de martensita e os contornos de grão da austenita prévia. Por outro lado os aprisionadores fortes possuem alta energia de ligação em torno de 100-120 KJ/mol, e esta alta energia garante que o hidrogênio fique aprisionado até elevadas temperaturas. Estão incluídos precipitados, inclusões não metálicas, partículas esféricas, contornos de grãos em estrutura martensítica com austenita retida, segregação de impurezas e precipitados finos (PARVARTHAVARTHINI *et al.*, 2001; SZOST *et al.*, 2013).

A classificação dos sítios aprisionadores de acordo com a reversibilidade considera o tempo médio de residência do hidrogênio no mesmo. Os aprisionadores irreversíveis são sítios capazes de armazenar o hidrogênio por um tempo longo, tanto em temperatura ambiente quanto em temperaturas mais altas. Pode-se citar as lacunas,

microtrincas, elementos como ítrio e neodímio, interfaces de carbonetos como Fe_3C , TiN , TiC e a interface entre plaquetas de martensita (VIANNA, *et al.*, 2001). Enquanto que os aprisionadores reversíveis são sítios onde o hidrogênio pode ser liberado mesmo ocorrendo uma diminuição da temperatura, conseqüentemente uma contração na rede (PARVARTHAVARTHINI *et al.*, 2001). Nesta categoria estão incluídos os solutos intersticiais (C, N), discordâncias, maclas, sítios da rede, campos de tensão elásticos e, dependendo da temperatura e se não há inclusões precipitadas, os contornos de grão de alto ângulo (PRESSOUYRE e BERNSTEIN, 1978; VIANNA, *et al.*, 2001).

Ressaltando que um fator importante nas interações do hidrogênio com as microestruturas dos materiais, é a possibilidade de o hidrogênio ser aprisionado de forma reversível ou irreversível nestas. Disso depende a energia de ligação do hidrogênio com a espécie microestrutural considerada, como defeitos cristalinos pontuais, lineares, superficiais e volumétricos (DOS SANTOS *et al.*, 1996).

Em trabalhos realizados com aços de baixo carbono (LINO, 1987; LUPPO, 1991; COELHO Jr., 1997), foram detectados aprisionadores de hidrogênio fortes em suas microestruturas. Lino (1987), reportou valores de energia de ligação de $82,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$ em temperaturas variando entre 315°C a 340°C , no qual foi identificado o pico de dessorção do hidrogênio proveniente de sulfeto de manganês (MnS) presente na liga, conforme constatado anteriormente por microscopia eletrônica de varredura, a presença expressiva de MnS no aço carbono. Embora tenha sido observado a presença também de alumina (Al_2O_3), foi atribuído que, provavelmente o hidrogênio acumulou-se nas inclusões de MnS de uma forma irreversível do que em Al_2O_3 , por apresentarem volume menor de vazios para esta liga.

De certa forma isto já havia sido verificado por Savage *et al.* (1976), ao hidrogenar um aço de baixa liga HY-80, com presença de segregações e inclusões e observar o trincamento na zona de ligação. As trincas que ocorreram na ZTA aparentemente iniciaram em inclusões do tipo sulfeto. A evolução de bolhas de hidrogênio ocorreu em inclusões e nos contornos de grãos. Quando a concentração de hidrogênio atinge um nível crítico na região, as ligações atômicas quebram causando a formação de uma nova trinca ou uma extensão naquelas que já existem.

Na microestrutura que apresenta segregação, precipitados e carbonetos, juntamente com outros elementos de impureza, o hidrogênio pode se acumular nestes defeitos. A presença destes defeitos aumenta o acúmulo de hidrogênio, devido aos aprisionadores, e sua quantidade local disponível na adjacência. Isso pode propiciar a fragilização. De acordo com que foi estudado por Hirth (1980), que observou que impurezas têm campos maiores de deformação e, portanto, podem reduzir a energia de ativação para o aprisionamento de hidrogênio. Então, além do efeito da microestrutura, tem ainda o efeito da interação do hidrogênio com as impurezas de segregação nos contornos de grãos (HIRTH, 1980).

Por influência da microestrutura, o coeficiente de difusão varia para diferentes aços carbono de baixa liga e alta resistência. A cinética de aprisionamento e liberação do hidrogênio dos aprisionadores reversíveis sendo mais lenta que aquela de difusão na rede interferirá na cinética global de difusão, com intenção de retardá-la. Foi observado em estudo da interação do hidrogênio com microestruturas de aços de baixa liga como o API X-65 e X-70, que o hidrogênio se difunde mais lentamente no aço API X-70, uma vez que este contém ilhas de martensita na matriz ferrítica (DE MIRANDA, 1996).

A influência da microestrutura de aços ao carbono e de baixa liga e alta resistência na permeabilidade, solubilidade e difusividade do hidrogênio, foi estudada por dos Santos *et al.* (1996), conforme apresentado na tabela 2.7. A natureza da interface predominante entre a ferrita e a cementita nas amostras de aço carbono variou de um tipo para outro em função das diferentes microestruturas. No material perlítico, dois tipos de interface podem ser considerados, os contornos de alta energia entre as colônias perlíticas e a ferrita pró-eutetóide, e as interfaces mais coerentes entre a ferrita perlítica e as lamelas de cementita. No entanto não se supõe que estas possam desempenhar papel importante no aprisionamento do hidrogênio. Observa-se na tabela que o coeficiente de difusão aparente do hidrogênio no aço baixo carbono perlítico é muito superior ao encontrado para os demais materiais. Esse resultado pode refletir na efetividade da interface semicontínua perlita/ferrita nos contornos da ferrita pró-eutetóide atuar como caminho de difusão preferencial para o hidrogênio.

Tabela 2.7: Difusividade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio em aços baixo carbono, perlítico e de ARBL obtidos através de testes eletroquímicos (Adaptado de DOS SANTOS *et al.*, 1996).

Material	Microestrutura	D_{ap} ($m^2 s^{-1} \times 10^{10}$)	P_{∞} ($mol H m^{-1} s^{-1} \times 10^{10}$)	S_{ap} ($mol H m^{-3}$)	T ($^{\circ}C$)
Aço baixo Carbono	ABCp	6,8	0,9	0,1	27
	ABCg	3,7	1,1	0,3	27
Aço Perlítico (SAE 1080)	APf	2,1	0,8	1,5	35
	APgr	1,5	0,4	0,8	35
ARBL X-65	Perlita fina em bandas	1,5	1,9	1,3	35
ARBL X-70	Perlita e ilhas de martensita	0,4	1,5	4	35

ABCp: perlita fina; ABCg: cementita globular Fina; APf : perlita fina nos contornos de grãos da austenita prévia; APgr: cementita nos contornos de grãos da austenita prévia.

Várias observações feitas na análise do comportamento dos aços ao carbono podem também ser aplicadas para os aços de baixa liga e alta resistência. O autor ressalta que à temperatura ambiente precipitados de TiC, numa matriz ferrítica, são sítios de aprisionamento irreversível para o hidrogênio, e que contribuem com o aumento da solução sólida do mesmo. Para as amostras do aço SAE 1080, contendo perlita fina precipitada nos contornos de grão (APf) apresentaram parâmetros da permeação do hidrogênio maiores que aqueles das amostras que possuíam perlita grosseira (APgr), precipitada nos contornos de grãos da austenita (DOS SANTOS *et al.*, 1996).

2.5 Mecanismos de fragilização pelo hidrogênio

Qualquer que seja o mecanismo de fragilização proposto, deve-se considerar no presente estudo o efeito dos aprisionadores nos aços C-Mn, como impurezas, partículas de segunda fase, sulfetos (MnS) ou carbonetos (Al_2O_3 , Fe_3C), que favorecem o surgimento de microvazios na sua interface com a matriz devido a deformação plástica do aço.

A geração de hidrogênio na soldagem e a sua difusão para a ZTA podem causar trincamento a frio. O hidrogênio na forma atômica é bastante móvel na poça de fusão e difunde-se rapidamente para a ZTA. O metal de solda, com menor teor de carbono e menos temperável que o metal de base, transforma-se de austenita em ferrita e cementita antes da transformação da austenita da ZTA em martensita. Devido à menor solubilidade do hidrogênio na ferrita, este é rejeitado da ferrita próxima à interface entre o metal de solda ferrítico e a ZTA austenítica, figura 2.10.

No metal de base existe uma faixa que também está austenitizada e observa-se na figura 2.10 que a partir do momento em que ocorre a decomposição da austenita em ferrita + cementita, no ponto A, a solubilidade do hidrogênio cai e se difunde para a região austenitizada do metal de base. No resfriamento, essa região com maior teor de hidrogênio pode temperar, obtendo uma microestrutura martensítica, ponto B, possuindo, portanto o hidrogênio associado à uma microestrutura frágil. Entretanto, como a difusividade deste elemento é maior na fase alfa (figura 2.7), o mesmo tende a atravessar a região entre os pontos AB, indicado com setas na figura 2.10, e penetrar na austenita ainda não transformada da ZTA. Esta austenita supersaturada de hidrogênio ao transformar-se em martensita favorece a nucleação da trinca.

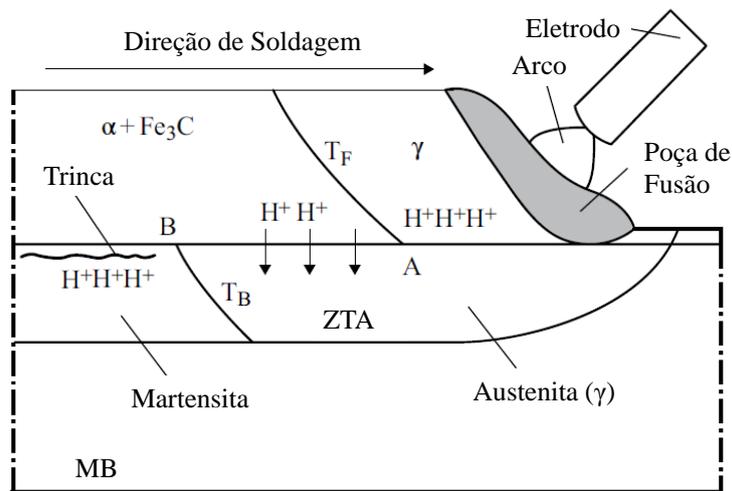


Figura 2.10: Difusão do hidrogênio do metal de solda para a ZTA durante a soldagem (Adaptado de LIPPOLD, 2015).

O teor de hidrogênio no metal de base é expresso em ppm e o teor de H no metal de solda é normalmente dado em ml/100g de metal de solda. Existem alguns métodos que medem o hidrogênio na solda, como o hidrogênio total (Ht) introduzido na solda e o hidrogênio difusível (Hd), isto é, a quantidade de H que difunde na temperatura ambiente (25°C) para fora da amostra soldada. A diferença entre o Ht e Hd é o hidrogênio residual. Sugere-se que apenas o hidrogênio difusível cause fragilização e trincamento. Os níveis de hidrogênio difusível introduzidos no metal de solda são classificados como: muito baixo ($Hd \leq 5$ ml/100 g), baixo ($5 < Hd \leq 10$ ml/100 g), médio ($10 < Hd \leq 15$ ml/100 g) e alto ($Hd > 15$ ml/100 g). (MIRANDA, e RODRIGUES, 1994).

O processo de difusão é promovido pelo elevado coeficiente de difusão do hidrogênio na ferrita, que mesmo em temperaturas inferiores a 100°C, conforme foi visto na figura 2.7. Na ZTA não ocorre difusão do hidrogênio por maiores distâncias devido ao seu menor coeficiente de difusão na austenita, promovendo assim o trincamento (LIPPOLD, 2015).

Existem várias teorias que explicam os mecanismos da fragilização provocada pelo hidrogênio nos aços. Segue a descrição resumida de algumas das discutidas e que evoluíram ao longo dos anos (LIPPOLD, 2015):

2.5.1 Teoria da pressão

A teoria pressão planar foi proposto por Zapffe e Sims (1941). Esta teoria de fragilização está associada ao desenvolvimento de bolhas de hidrogênio na microestrutura baseado na difusão de hidrogênio atômico aos sítios aprisionadores, tais como contornos de grãos, defeitos como interface de carbonetos e inclusões. Uma vez que o hidrogênio se acumula nesses locais, este se combina para formar bolhas de H₂ de alta pressão interna. Se esta pressão ultrapassa o limite de escoamento do material, estes vazios internos podem crescer e se ligar, o que pode levar à formação de trincas pelo mecanismo de clivagem ou deformação plástica. A presença desses vazios na superfície de fratura, observados em microscópio óptico, provavelmente, levou Zapffe e Sims a propor que a pressão interna era a força motriz para a fragilização pelo hidrogênio (LIPPOLD, 2015).

Após observações feitas em imagens de alta resolução através da microscopia eletrônica, esta teoria não pode mais ser sustentada para explicar a fragilização pelo hidrogênio, porém pode explicar um fenômeno conhecido como "bolhas de hidrogênio" onde a exposição prolongada em ambientes ricos em hidrogênio pode levar a uma decoesão superficial aparecendo como bolhas (LIPPOLD, 2015).

2.5.2 Teoria da energia superficial

A teoria da energia superficial, proposto por Petch (1956), sugere que a energia livre da superfície de um metal atômicamente puro é reduzida pelo hidrogênio adsorvido sobre a superfície interna da trinca. Quando o hidrogênio é adsorvido nesta superfície de uma trinca ou um vazio, essa energia diminui abaixo de um valor crítico, iniciando o processo de trincamento. Na superfície criada pela propagação da ponta da trinca são adsorvidos mais átomos de hidrogênio, diminuindo novamente a energia da superfície. De acordo com estas condições, as trincas podem se propagar com a aplicação de uma baixa tensão. Esta teoria possui um bom fundamento experimental, mas nunca houve uma explicação satisfatória sobre comportamento do hidrogênio atômico na ponta da trinca (LIPPOLD, 2015).

2.5.3 Teoria da decoesão

Essa teoria foi, primeiramente, estudada por Troiano (1960). A teoria da decoesão feita por Troiano propõe que elevadas tensões triaxiais que estão presentes em torno do concentrador de tensões, como na ponta de uma trinca, levam o hidrogênio atômico dissolvido a se difundir para esse local e reduzir a resistência de coesão local. Quando uma concentração crítica de hidrogênio é atingida, a trinca tende a se propagar, e com esta propagação, há uma diminuição da concentração de hidrogênio atômico que se recombina na forma molecular. Para que haja um acréscimo no tamanho da trinca, toda a sequência descrita se repete até que se forme uma fratura macroscópica, que pode levar a uma falha no metal. Este processo está representado esquematicamente na figura 2.11 (GANGLOFF, 2012; LIPPOLD, 2015).

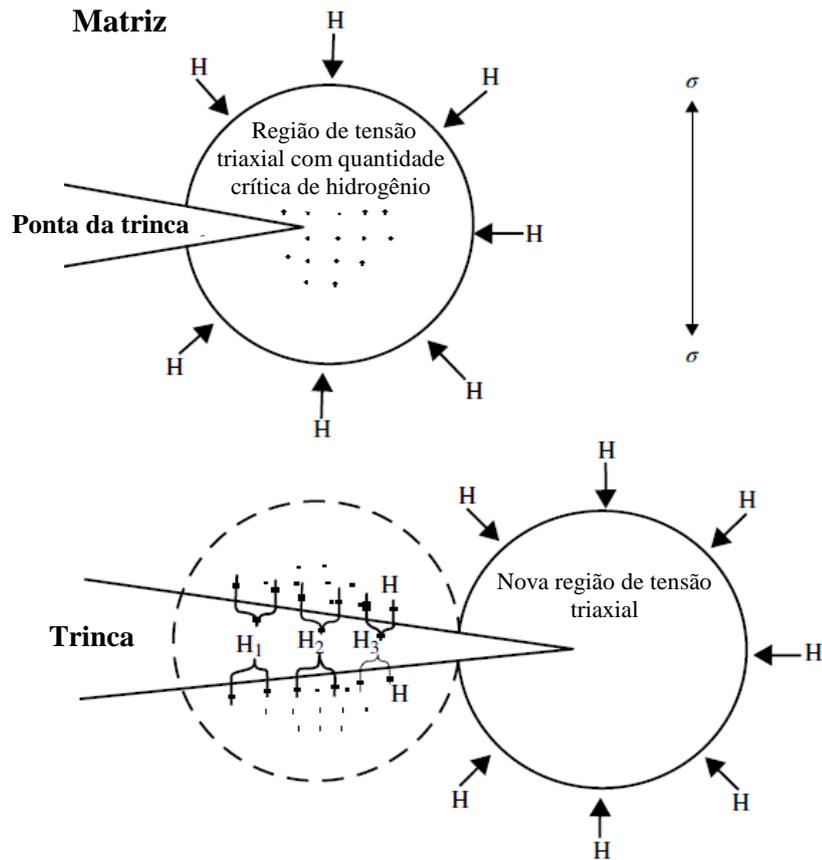


Figura 2.11: Esquema da teoria da decoesão proposta por Troiano (Adaptado de TROIANO, 1960).

Existem algumas teorias mais recentes que tentam explicar os mecanismos de fragilização pelo hidrogênio, como o apresentado por Miranda (2001), no qual sugere que o hidrogênio atinge uma concentração crítica para então iniciar os processos de fragilização. Este mecanismo de propagação de trinca pode ser explicado pelo comportamento preferencial do hidrogênio em se localizar nas regiões de tensão triaxial, ou seja, na ponta da trinca. O avanço da trinca até a falha completa do material se dá de forma gradual, dependendo sempre do fator difusional. A figura 2.12 indica esquematicamente este mecanismo de propagação de trinca assistida pelo hidrogênio na estrutura martensítica.

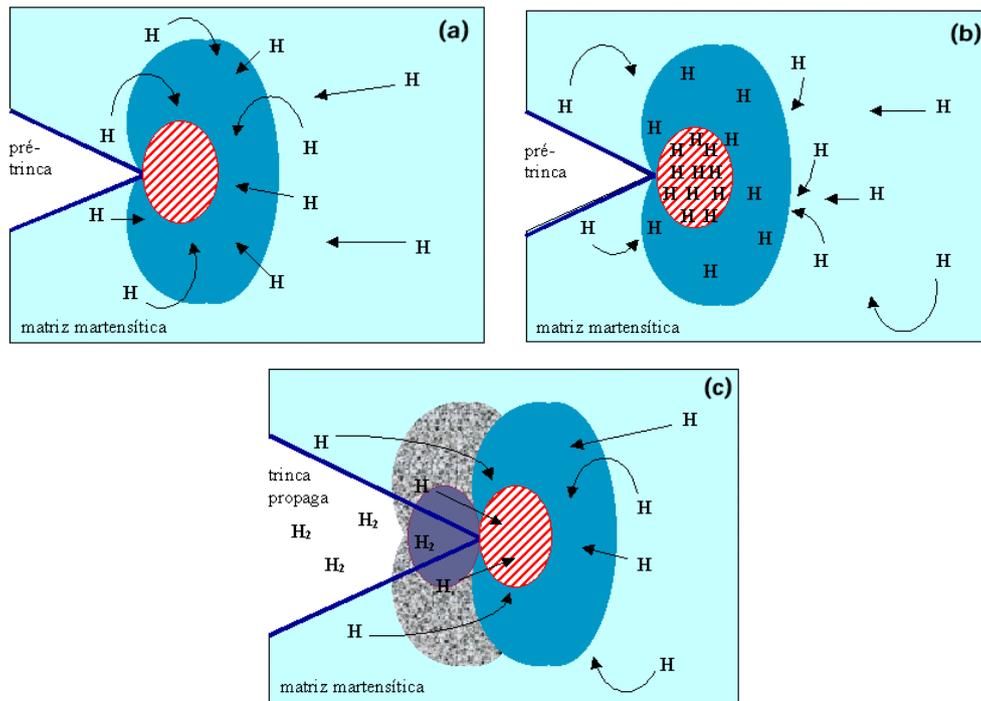


Figura 2.12: Estágios da propagação da trinca: (a) hidrogênio difundindo-se para a zona de processo da pré-trinca; (b) zona de processo saturada de hidrogênio; (c) trinca propaga na zona de processo da pré-trinca e o hidrogênio migra para a nova zona de processo (Adaptado de MIRANDA, 2001).

Na figura 2.12 o H representa o hidrogênio protônico e/ou atômico e H_2 é a molécula de hidrogênio. A difusão do hidrogênio da matriz martensítica em direção à zona de processo da pré-trinca é mostrada na figura 2.12(a). Na figura 2.12(b) é visto a saturação do hidrogênio na zona de processo da pré-trinca, enquanto que na figura 2.12(c), a trinca propagou sobre a zona de processo da pré-trinca e o hidrogênio difundiu-se para a nova zona de processo formada. Caso a trinca seja superficial, o hidrogênio gasoso gerado com a propagação da trinca evolui para fora do material. Caso a trinca seja interna, a acumulação deste hidrogênio gasoso, contribuirá para aumentar a concentração de tensão na ponta da trinca. Isto faz com que diminua o valor da concentração crítica para posterior fragilização (MIRANDA, 2001).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O material utilizado neste trabalho corresponde a uma amostra de uma junta soldada entre chapas de aço C-Mn do tipo ST52-3 que atende à norma DIN 17100 (EN 10025-2: 2004), equivalente ao aço ASTM A 572, com 150 mm de espessura, que havia apresentado trincas na soldagem. Trata-se de um material acalmado ao alumínio, não desgaseificado a vácuo. As condições de soldagem originalmente impostas estão apresentadas na tabela 3.1.

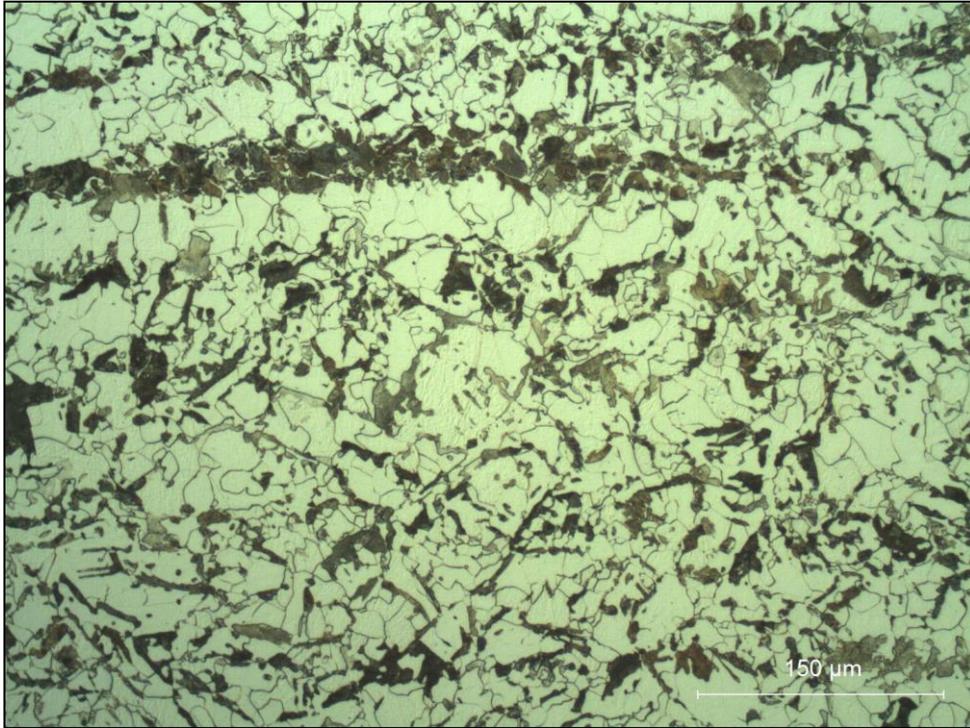
Tabela 3.1: Condições da amostra da junta soldada como recebida para ensaios.

Espessura	Tipo de chanfro	Processo de soldagem	Pré-aquecimento	Interpasses (máxima)	Tratamento térmico
150 mm	Duplo V	Arco submerso em múltiplos passes	80°C	250°C	Não aplicado, pois foram detectados defeitos por ultrassom

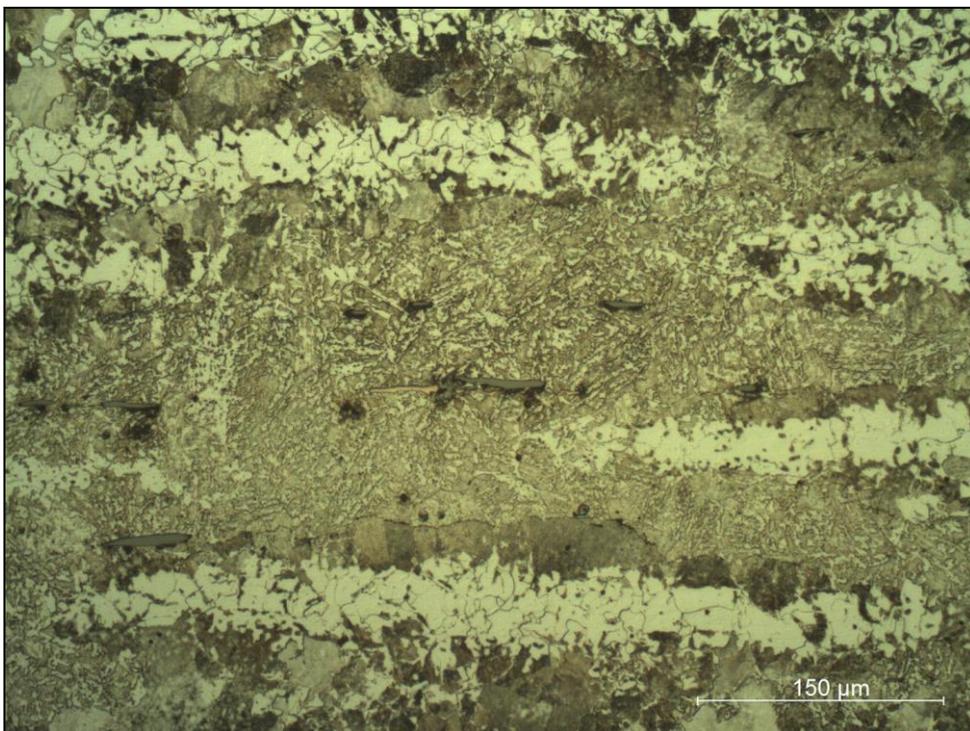
O material de base na condição como recebido foi caracterizado através de análise química por espectroscopia de emissão ótica em dez posições ao longo da espessura da chapa (tabela 3.2), sendo a posição 1 e a posição 10 adjacentes à superfície e as posições 5 e 6 centrais, buscando evidenciar composições diferentes. O material de base se apresentou com microestrutura ferrítico-perlítica, algumas regiões do centro da chapa com estrutura acicular (Widmanstatten) e bandas de segregação com inclusões e estrutura perlítica e bainítica, como pode ser observado na metalografia por microscopia ótica, de uma seção longitudinal no centro da chapa, figura 3.1.

Tabela 3.2: Composição química do aço C-Mn em estudo (% peso).

Região	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C	0,175	0,159	0,187	0,175	0,160	0,163	0,168	0,151	0,15	0,147
Si	0,396	0,399	0,420	0,410	0,403	0,395	0,391	0,366	0,376	0,353
Mn	1,51	1,45	1,46	1,52	1,47	1,37	1,42	1,36	1,39	1,40
P	0,023	0,023	0,024	0,024	0,026	0,021	0,023	0,022	0,021	0,023
S	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011
Cr	0,043	0,041	0,04	0,044	0,043	0,041	0,042	0,042	0,041	0,043
Ni	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,006	0,007
Mo	0,035	0,033	0,028	0,036	0,037	0,029	0,032	0,031	0,029	0,032
Al	0,104	0,045	0,093	0,045	0,048	0,044	0,044	0,039	0,043	0,036
Cu	0,089	0,086	0,089	0,091	0,087	0,084	0,087	0,078	0,081	0,079
Ti	0,007	0,004	0,004	0,004	0,005	0,003	0,003	0,003	0,004	0,003
Nb	0,006	0,003	0,007	0,005	0,005	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
V	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
W	0,016	0,021	0,021	0,021	0,021	0,022	0,021	0,019	0,018	0,015
N (ppm)	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155



(a)



(b)

Figura 3.1: Aspecto metalográfico de uma seção longitudinal no centro da chapa, mostrando (a) a estrutura ferrítico-perlítica e (b) inclusões nas bandas de segregação.

Ataque de Nital 2%.

A junta recebida apresentava as dimensões de 107 x 150 x 18 mm e incluía tanto regiões de metal de base, como zona termicamente afetada e metal de solda. A figura 3.2 apresenta as macrografias da amostra recebida já cortada (a), a seção utilizada para este trabalho (b) e o detalhe da região das segregações centrais (c).

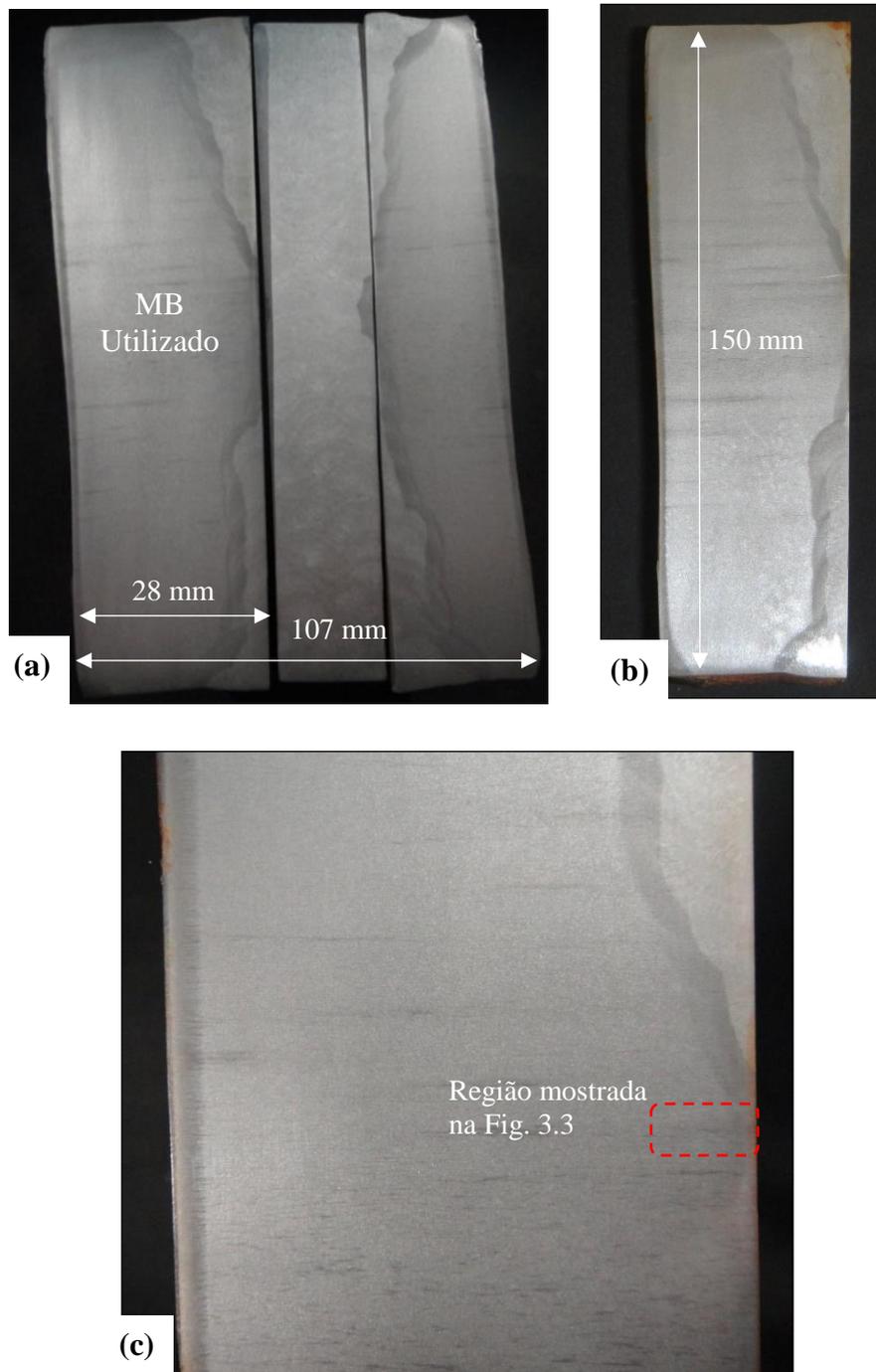


Figura 3.2: (a) Dimensões da amostra da junta soldada de aço C-Mn como recebida, (b) do metal de base utilizado e (c) o detalhe das regiões de segregação macroscópica.

A região central da junta soldada como recebida está ilustrada na figura 3.3 mostrando a região de ligação entre um passe de solda de estrutura colunar e o passe anterior de estrutura reaquecida. Nesta figura pode-se verificar ainda as regiões de segregação do material de base e as regiões da zona termicamente afetada, com grãos grosseiros próximos à linha de fusão.

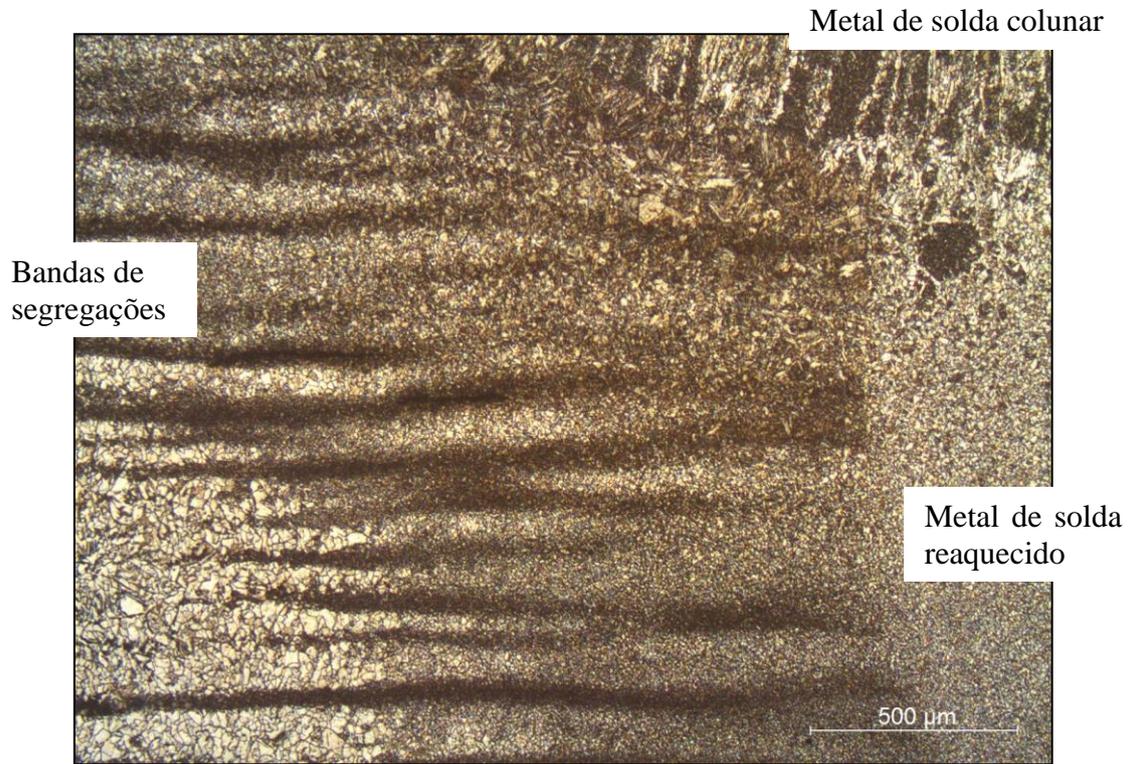
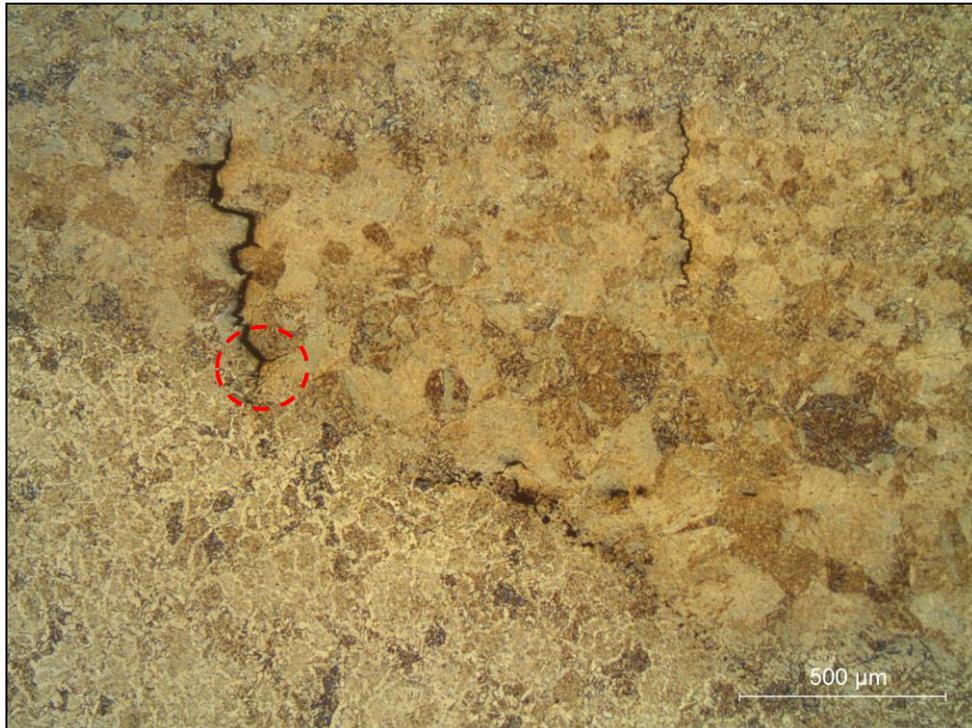
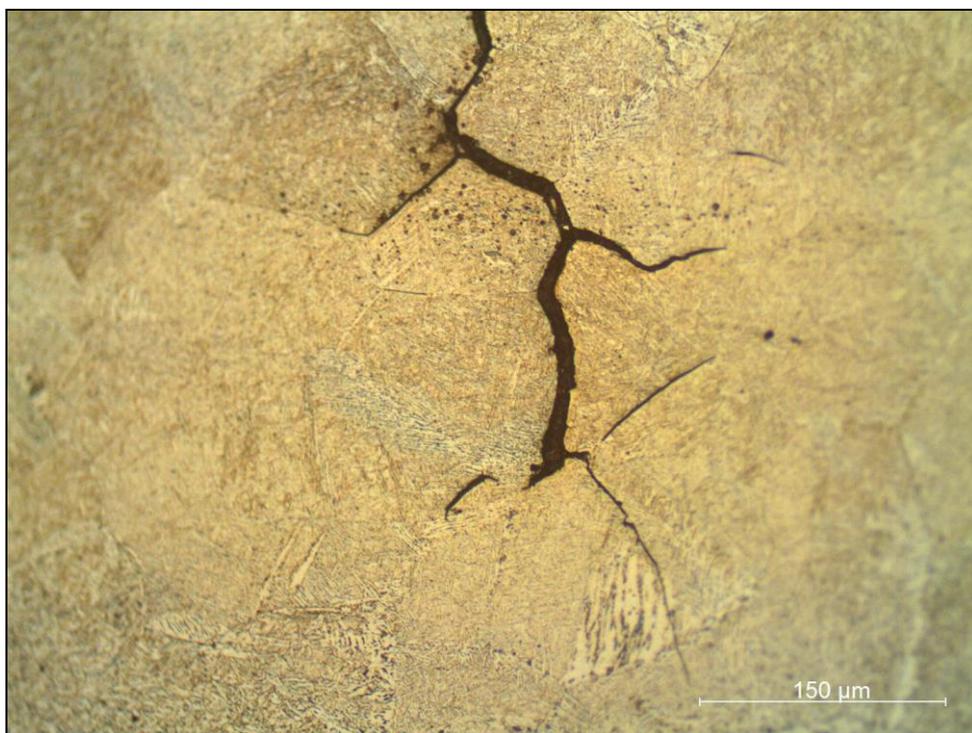


Figura 3.3: Detalhe estrutura da solda como recebida na amostra apresentado na figura 3.1(c), evidenciando metal de solda ferrítico com dureza de 198 HV10, e regiões da zona termicamente afetada (ZTA) com dureza variando entre 188 e 220 HV10, além de metal de base mostrando bandas de segregação.

Esta junta soldada, mesmo com valores de dureza baixos na ZTA (inferiores a 220 HV10) e com estrutura bainítica na zona termicamente afetada de grãos grosseiros apresentou trincas em contornos de austenita prévia, figura 3.4.



(a)



(b)

Figura 3.4: (a) Trincamento na zona termicamente afetada da junta soldada, bainítica na região de grãos grosseiros e o (b) detalhe de uma das extremidades da trinca.

3.2 Métodos

O presente trabalho foi conduzido de forma a identificar em que condições este material, que se apresentou fortemente segregado e com possíveis aprisionadores de hidrogênio, poderia apresentar trincas similares às ocorridas na junta soldada como recebida, na região da zona termicamente afetada de grãos grosseiros, com estrutura bainítica, em contornos de austenita prévia e com morfologia típica de ação do hidrogênio.

Como não existia mais material para realizar uma soldagem similar, foi utilizada a amostra de metal de base da junta como recebida e o trabalho consistiu em seccionar o material, contendo as regiões segregadas e não segregadas, e aplicar um ciclo térmico de soldagem em amostras previamente hidrogenadas, para verificar em que situação ocorreriam trincas pelo hidrogênio, com a sequência apresentada no fluxograma da figura 3.5 e descrita nos tópicos a seguir.

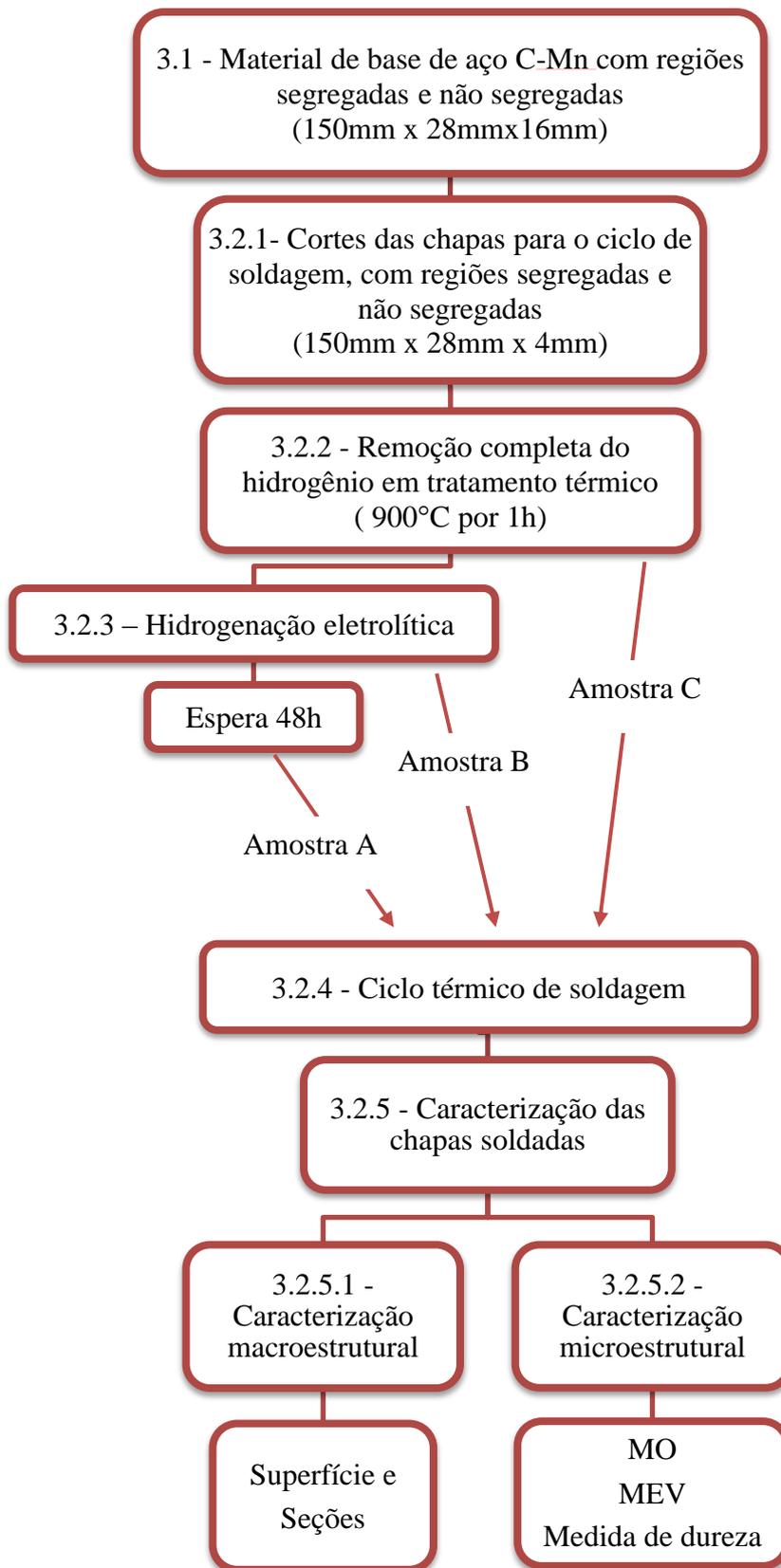


Figura 3.5: Fluxograma da sequência das atividades realizadas.

3.2.1 Cortes em chapas para o ciclo térmico de soldagem

De posse do metal de base apresentado na figura 3.1(b), as chapas da junta como recebida foram cortadas por eletro erosão, em três chapas com dimensões de 150 mm de comprimento (a espessura original da chapa), 28 mm de largura e 4 mm de espessura (cortes A, B e C). A figura 3.6 apresenta o esquema do corte das chapas.

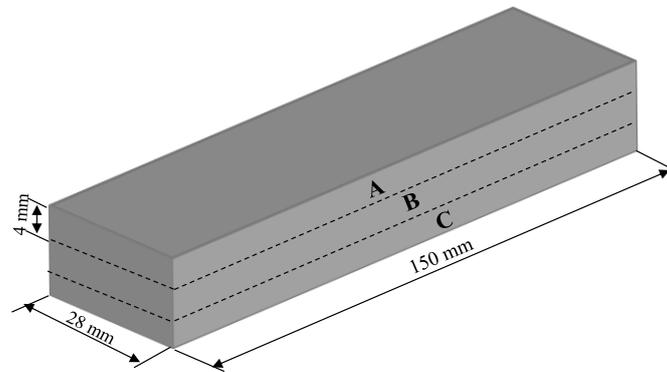


Figura 3.6: Esquema dos cortes das chapas A, B e C para o ciclo térmico de soldagem.

3.2.2 Tratamento térmico para remoção completa de hidrogênio

O tratamento térmico para remoção de hidrogênio, do tipo normalização, foi realizado em um forno mufla nas dependências do laboratório TERMIC/PEMM. As chapas A, B e C foram submetidas a 900°C por 1 h e resfriadas ao ar até a temperatura ambiente, como mostrado na figura 3.7, de forma a extrair todo o hidrogênio presente.

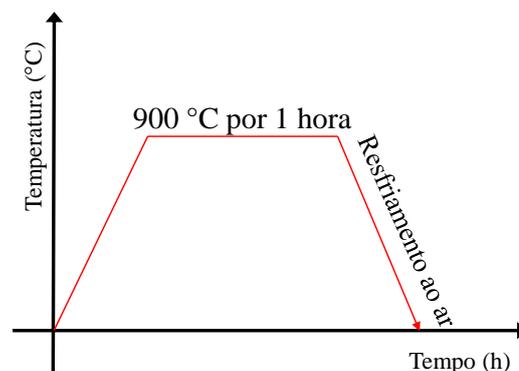
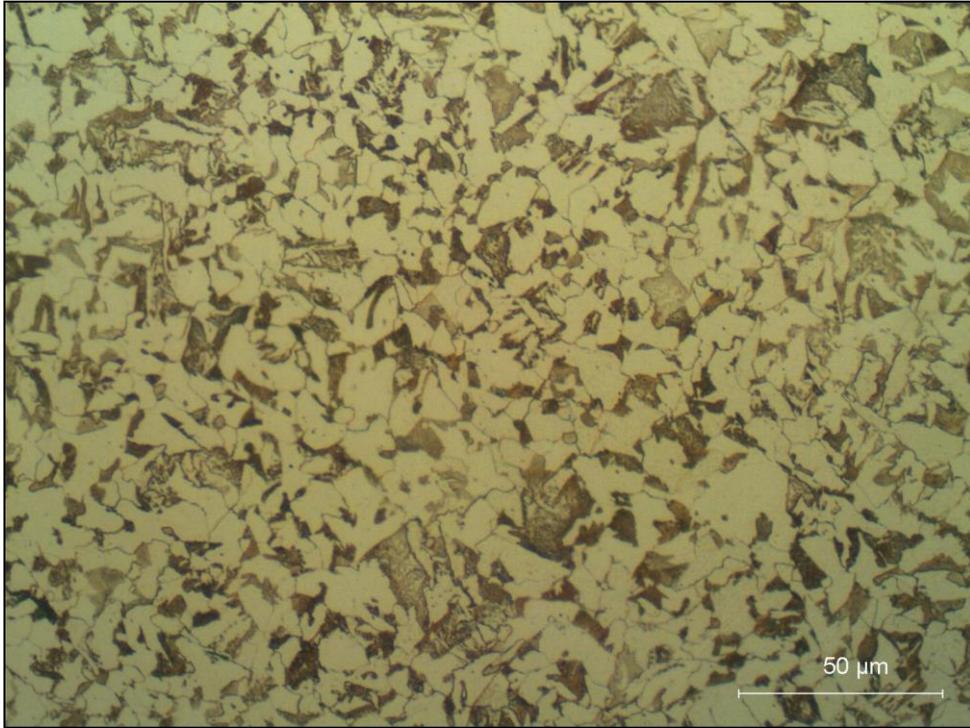


Figura 3.7: Tratamento térmico para remoção completa de hidrogênio das chapas.

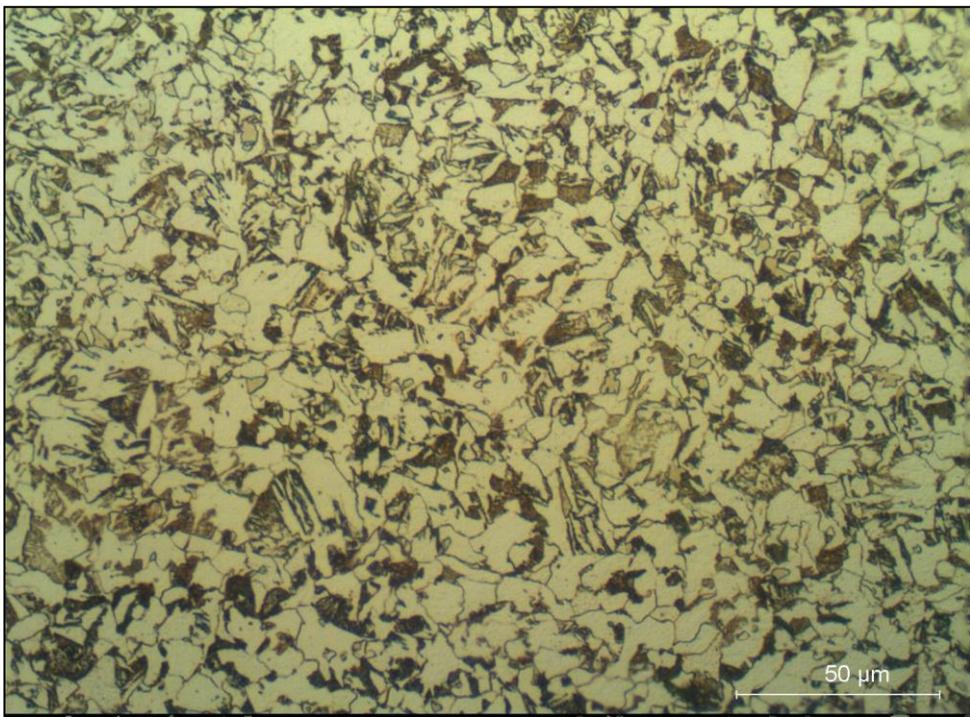
3.2.2.1 Caracterização microestrutural das chapas após tratamento térmico

As micrografias foram realizadas na superfície e na região transversal da chapa. Para tanto, as três chapas foram preparadas utilizando sequência de lixamento através de lixas d'água de granulometria de 80, 100, 220, 320, 400, 600 e 1200, seguido de polimento mecânico utilizando panos para polir com pasta diamante industrial de 15 μm , 6 μm e 3 μm . Após estas etapas apenas uma das chapas foi submetida a ataque químico por imersão em solução de Nital 2%, analisada em microscópio ótico.

As microestruturas das regiões da superfície e da seção transversal do metal de base após tratamento térmico estão apresentadas na figura 3.8, observadas através de microscopia ótica para aumentos de 500x. Esse tratamento, feito para a remoção completa de hidrogênio, mudou a microestrutura do metal de base ferrítico-perlítico da junta como recebida, devido ao processo de austenitização e resfriamento lento, porém essa microestrutura do metal de base não foi avaliada neste estudo, apenas as regiões da ZTA e do metal de solda da nova solda realizada nas chapas.



(a)



(b)

Figura 3.8: Aspecto metalográfico das regiões (a) de superfície e (b) da transversal do metal de base após tratamento térmico, mostrando microestrutura de ferrita + perlita diferente da junta como recebida. Ataque de Nital 2%.

3.2.3 Condições de hidrogenação eletrolítica prévia ao ciclo térmico de soldagem

A hidrogenação eletrolítica das duas chapas (A e B), após serem lixadas e polidas de acordo com o item 3.2.2.1, foi realizada utilizando como eletrólito a solução de 0,1M de NaOH, usando um fio de platina como anodo da célula eletrolítica e uma corrente catódica de 20 mA/cm² por 72 h à temperatura ambiente (figura 3.9). A diferença de potencial foi criada através de uma fonte pertencente à PROPMEC/PEMM. Na tabela 3.4 estão descritas as condições das chapas para a hidrogenação e os tempos de pós-hidrogenação antes do ciclo térmico de soldagem.

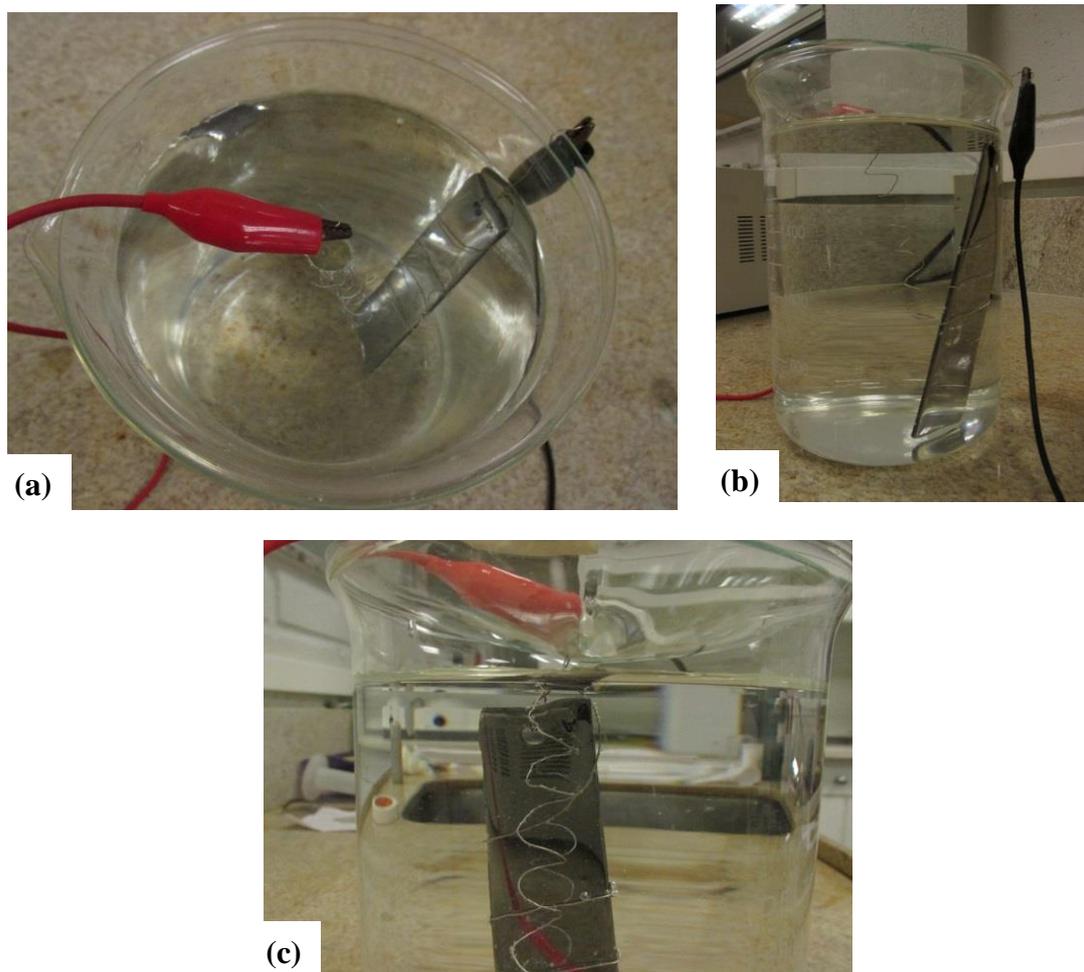


Figura 3.9: (a) Montagem da célula para hidrogenação eletrolítica, vista superior, (b) vista frontal, e (c) detalhe da presença de bolhas na chapa sendo hidrogenada.

Tabela 3.4: Condições das chapas A, B e C para a hidrogenação e os tempos de pós-hidrogenação antes do ciclo térmico de soldagem.

Chapa	Condições	Eletrólito	J (mA/cm ²)	Tempo de Carregamento (h)	Tempo de Espera (h)
A	Hidrogenada	0,1M NaOH	20	72	48
B	Hidrogenada	0,1M NaOH	20	72	Imediato
C	Não Hidrogenada	-	-	-	-

3.2.4 Ciclo térmico de soldagem das chapas

Neste trabalho optou-se por realizar, na superfície de cada chapa, um cordão de solda a arco elétrico reproduzindo as condições térmicas do ciclo de soldagem da chapa como recebida. Este arco elétrico, nas chapas com 4 mm, foi realizado pelo processo GTAW autógeno, através da máquina de soldagem automatizada TIG ARC-05P, em um único passe, na mesma posição, com os mesmos parâmetros e em momentos consecutivos, e as chapas foram deixadas para resfriar ao ar (figura 3.10). A opção por esta técnica de deposição de um cordão sobre a chapa foi por criar uma condição térmica que levasse à formação de estruturas de ZTA similares às da chapa como recebida, embora o metal de solda formado tenha sido muito diferente, por não ter sido utilizado consumível, ou seja, o metal de solda corresponde a 100% do metal de base fundido. A tabela 3.5 apresenta as condições e os parâmetros do ciclo térmico de soldagem das chapas.

Tabela 3.5: Condições e parâmetros do ciclo térmico de soldagem das chapas A, B e C.

Condições e Parâmetros do Ciclo térmico de soldagem	
Pré-aquecimento	Ambiente
Proteção gasosa	Argônio (99,999% de pureza)
Corrente (A)	160
Tensão (V)	12
Velocidade (mm/min)	160
Aporte de calor (KJ/mm)	0,72
Interpasses	Não aplicado
Espessura soldada	10 mm
Pós-aquecimento	Não aplicado

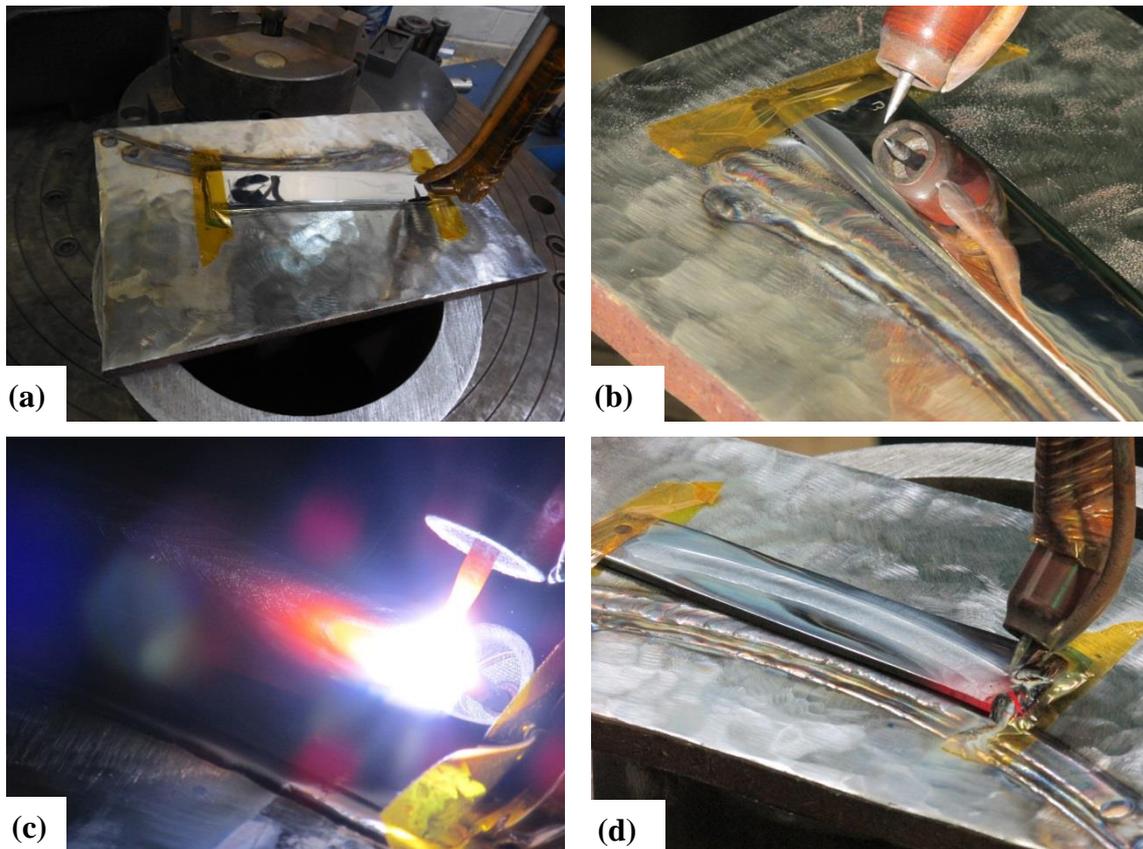


Figura 3.10: (a) máquina de soldagem automatizada GTAW autógena; (b) medição do comprimento de arco e início do ciclo térmico de soldagem em uma das peças; (c) raiz do cordão durante o ciclo térmico de soldagem TIG e (d) final do ciclo térmico de soldagem.

3.2.5 Caracterização das chapas soldadas

Para a caracterização macro e microestrutural do metal de solda e da ZTA, foram feitas análises das superfícies das chapas soldadas, das faces opostas à solda e em duas seções transversais à solda em diferentes pontos. O MS e a ZTA foram caracterizados através da análise metalográfica por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, ensaios de dureza e microdureza. Estes procedimentos estão descritos no item 3.2.5.2.

3.2.5.1 Caracterização macroestrutural

A figura 3.11(a) apresenta a imagem da superfície da solda de uma das chapas. Na figura 3.11(b) é mostrada a superfície do lado oposto à solda com a marcação variando de 5 em 5 mm, e a marcação das regiões para os cortes de descarte do material, nas regiões de abertura e fechamento do arco. Na figura 3.11(c) é mostrada a chapa após o descarte e com os pontos marcados em sua superfície. O comprimento total ficou de 80 mm, variando entre os pontos de 1 a 15, em que o ponto 7 é o ponto que está no centro da chapa. A figura 3.12 apresenta uma macrografia estéreo da superfície de solda na região 7 mostrando a zona de ligação e o centro da solda.

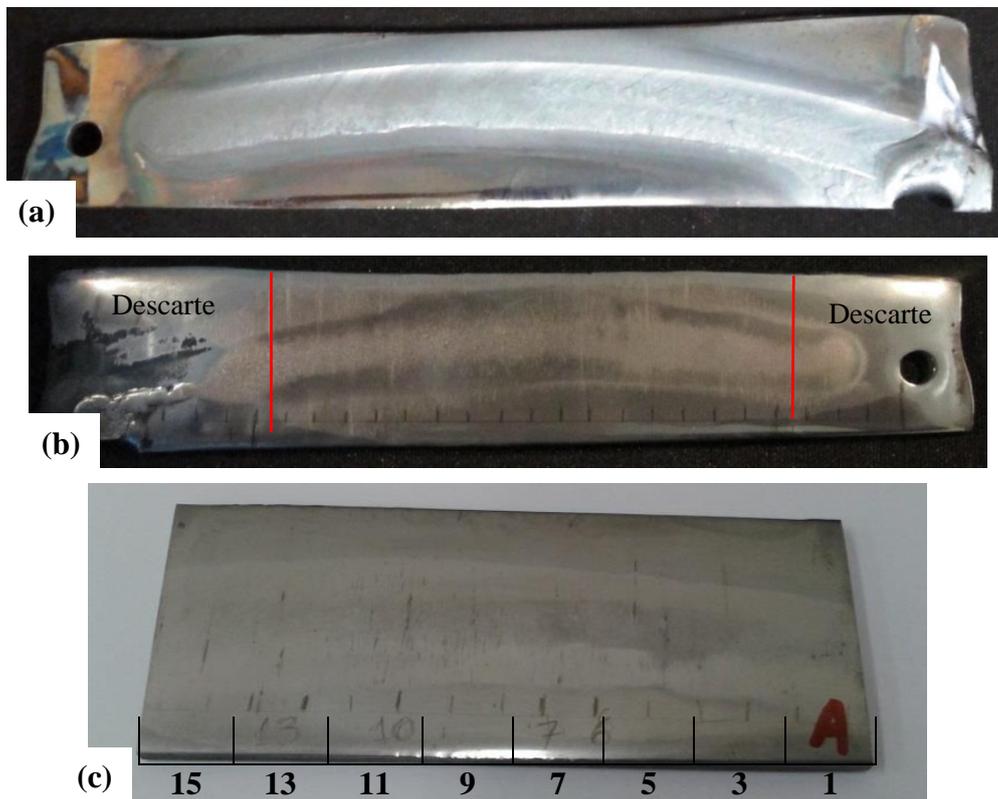


Figura 3.11: Aspecto das chapas após o ciclo térmico de soldagem GTAW automática autógena; (a) face soldada; (b) face oposta a solda com a marcação dos cortes nas regiões de abertura e fechamento do arco para os descartes dos materiais; (c) Chapa após os cortes dos descartes de material e com a marcação do centro da chapa que é no ponto 7.

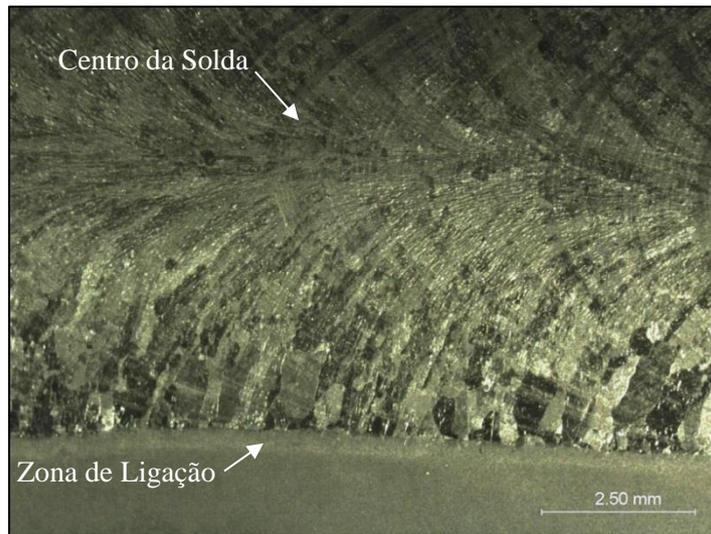


Figura 3.12: Macrografia estéreo da superfície de solda na região 7 mostrando a zona de ligação e o centro da solda.

Para o estudo das seções e superfícies das chapas, foram cortadas amostras na cortadora de precisão linear Isomet 4000. Desta etapa foram obtidas 4 amostras de cada chapa para as análises metalográficas e de dureza. A figura 3.13 mostra o desenho esquemático das regiões dos cortes das 4 amostras extraídas das chapas A, B e C, enquanto que na tabela 3.6 estão apresentados quais os ensaios foram conduzidos em cada amostra. Para tanto, as amostras foram preparadas utilizando sequência de lixamento através de lixas d'água de granulometria de 100, 220, 320, 400, 600, 1200 e 2500, seguido de polimento mecânico utilizando panos para polir com pasta diamante industrial de 3 μm e 1 μm .

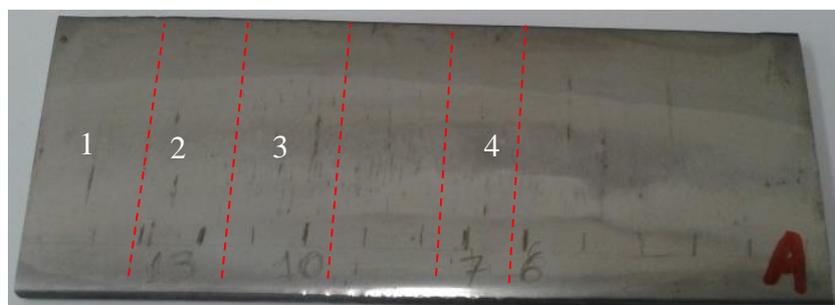


Figura 3.13: Desenho esquemático do corte das 4 amostras extraídas das chapas. Amostra 1: análise micrográfica da superfície oposta a solda; amostras 2 e 4: análise micrográfica e dureza da seção transversal; amostra 3: análise micrográfica da superfície da solda.

Tabela 3.6: Ensaios realizados em cada amostra extraída das chapas A, B e C.

Amostra	Região Analisada	Ensaio
1	Superfície da face oposta à solda	MO e MEV
2 (T13)	Transversal à solda	MO, MEV e Durezas
3	Superfície da face de solda	MO e MEV
4 (T7)	Transversal à solda	MO, MEV e Durezas

Todas as superfícies de solda e as superfícies opostas à solda das chapas foram analisadas metalograficamente, porém as regiões 7 e 13 foram as regiões que possuíam mais segregações e portanto foram feitos cortes transversais nessas regiões denominados de T7 e T13, logo essas regiões serão as mais abordadas nos resultados. Como o ciclo térmico de soldagem iniciou em A (ponto 1) e terminou em B (ponto 15) espera-se que em T7 tenha ocorrido uma menor penetração da solda, e em T13 uma penetração de solda maior visto que enquanto o arco elétrico caminha pela peça vai causando um pré-aquecimento no material.

3.2.5.2 Caracterização microestrutural

As chapas na condição após ciclo térmico de soldagem foram analisadas tanto na face soldada quanto na face oposta, através de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. Para a execução dos referidos procedimentos, o lado oposto à solda de cada chapa seguiu a sequência de lixamento através de lixas d'água de granulometria de 100, 220, 320, 400, 600, 1200 e 2500, seguido de polimento mecânico utilizando panos para polir com pasta diamante industrial de 3 μm e 1 μm , e submetidas a ataque químico em solução de Nital 2%. As regiões das chapas que foram analisadas são aquelas descritas no item 3.2.5.1. A caracterização macroscópica das chapas foi conduzida em equipamento Estereoscópio Olympus SZ61, com aumento de 6,7 vezes.

Microscopia ótica

As micrografias foram obtidas na superfície polida oposta à solda, na superfície da face de solda e nas transversais a solda das chapas com aumentos de 50x, 200x e 500x. As regiões fotografadas da amostra foram escolhidas segundo o grau de segregações, distribuição de fases ou presença de elementos como precipitados, presença de trincas e porosidades. A microscopia ótica permitiu caracterizar a região da solda e da zona termicamente afetada, próximas ao centro das chapas (com maior foco nas regiões 7 e 13).

A preparação metalográfica seguiu a mesma sequência descrita acima para a preparação macrográfica, e submetidas a ataque químico em solução de Nital 2%. As imagens foram obtidas utilizando microscópio ótico Zeiss do laboratório de análise microestrutural da TECMETAL.

Microscopia eletrônica de varredura

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para um melhor estudo da microestrutura nas regiões do metal de solda e da ZTA, identificar a natureza das fases, bem como a determinação qualitativa da composição química, e as trincas presentes nestas regiões. Como a região analisada por MEV é muito pequena, foi selecionada através do MO áreas na chapa para melhor caracterização (figura 3.13).

As imagens foram obtidas nas dependências do laboratório de microscopia eletrônica do PEMM/COPPE/UFRJ, utilizando o MEV JEOL JSM-6460LV com aumentos de 200, 500, 1000, 3000, 5000 e 10000x para as imagens obtidas nas seções transversais à solda e na superfície da face polida oposta à solda, utilizando a técnica de observação em modo de elétrons secundários. Eventualmente foi utilizada a técnica de observação por elétron retroespalhados, que se baseia na dependência da reflexão do feixe de elétrons com o número atômico médio do material.

A preparação metalográfica seguiu a mesma sequência descrita acima para a preparação macrográfica, e submetidas a ataque químico em solução de Nital 2%.

Medida de dureza

Para as regiões das chapas T7 e T13, foram realizados perfis de dureza Vickers com carga de 1 kg (HV1) ao longo da zona termicamente afetada (ZTA) e metal de solda (MS), com o objetivo de avaliar as transformações ao longo da junta soldada, utilizando o durômetro HVS10 – TIME. Os perfis de dureza foram feitos em duas linhas a aproximadamente 1 mm da superfície das juntas com 24 endentações espaçadas em 2 mm, conforme figura 3.14. Os resultados estão apresentados em forma gráfica.

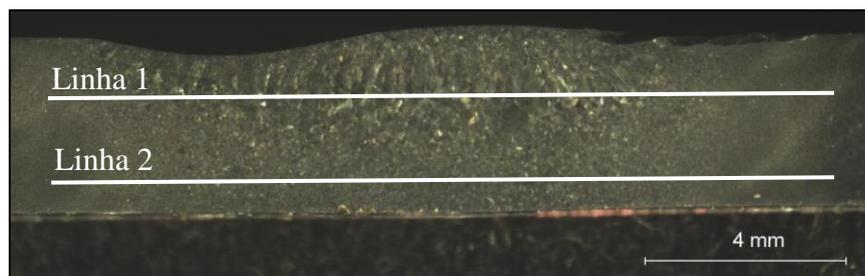


Figura 3.14: Perfil de dureza utilizado neste trabalho.

Medida de microdureza

Para as regiões das chapas T7 e T13, foram realizados perfis de microdureza Vickers com carga de 100g (HV100) ao longo da zona termicamente afetada (ZTA) e metal de solda (MS), com o objetivo de avaliar as microestruturas na região de trincas, utilizando o durômetro HVS10 – TIME. Os resultados estão apresentados nas imagens obtidas por microscopia ótica.

4. RESULTADOS

4.1 Caracterização das chapas soldadas

Os resultados estão apresentados, separados por chapa, e mostram as principais características macro e microestruturais, e resultados de dureza para as diferentes regiões da solda (metal de solda, zona de ligação e ZTA) nas seções equivalentes aos pontos 7 e 13. Nestes pontos existiam linhas de segregação que equivalem respectivamente a uma região próxima ao meio da solda e outra próxima ao final da solda.

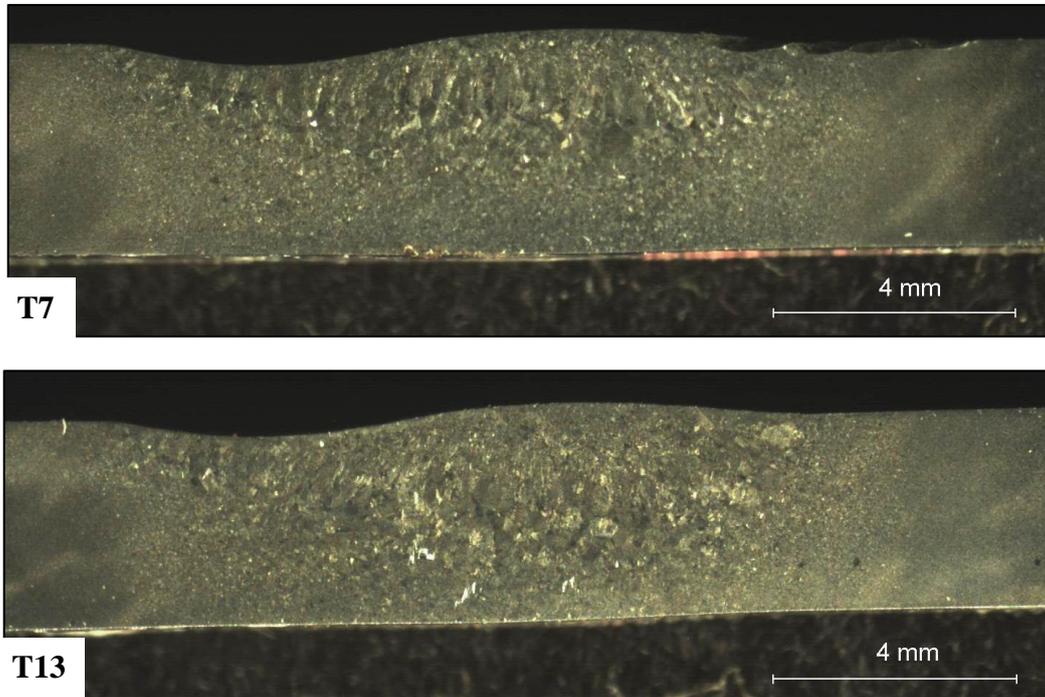
4.1.1 Chapa A

As figuras 4.1 a 4.7 apresentam os resultados de caracterização obtidos para a chapa A. Constatou-se que as regiões de solda e ZTA da microestrutura em T7 (cuja penetração de solda foi menor) apresentaram valores de dureza mais altos que as em T13 (figura 4.1), pois seu resfriamento foi nitidamente mais rápido. As medidas de microdureza (figura 4.2) permitem ter uma ideia melhor das estruturas bainíticas de dureza mais baixa e martensíticas de maior dureza, formadas em cada região do MS, ZTAGG e ZTAGF.

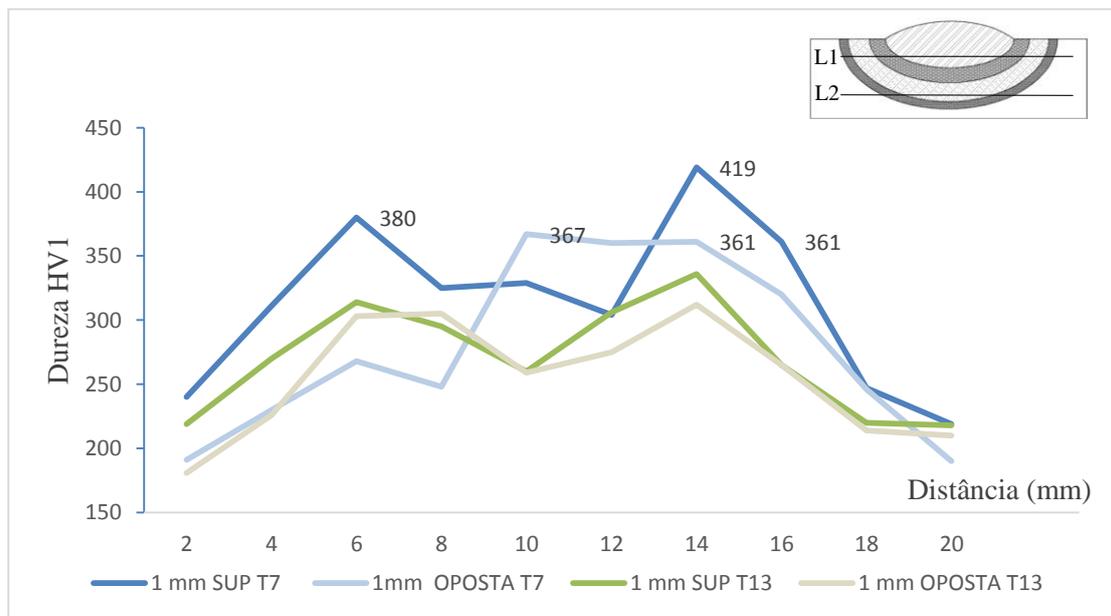
A figura 4.3 mostra a região de ligação e a presença de inclusões esféricas dentro do MS, que se caracteriza como a região que sofreu fusão. Na figura 4.4 é possível verificar que o MS da micrografia em T7 tem estrutura menos grosseira que em T13, cujo aspecto no MEV (figura 4.5) evidencia estruturas bainíticas e algumas ilhas de martensita.

O tamanho de grão na região da ZTA GG de ambas as micros (T7 e T13) podem ser comparados na figura 4.6. É possível constatar que em T13 os grãos da ZTA GG são maiores que os grãos da ZTA GG de T7 e as estruturas bainíticas em T13 se apresentam mais grosseiras e com maior espaçamento entre ripas de carbonetos, o que naturalmente faz com que a estrutura seja mais macia.

A figura 4.7 mostra em detalhe a estrutura bainítica da ZTA GG da microestrutura em T13 no MEV, onde além de carbonetos existem também ilhas de martensita e microfases.

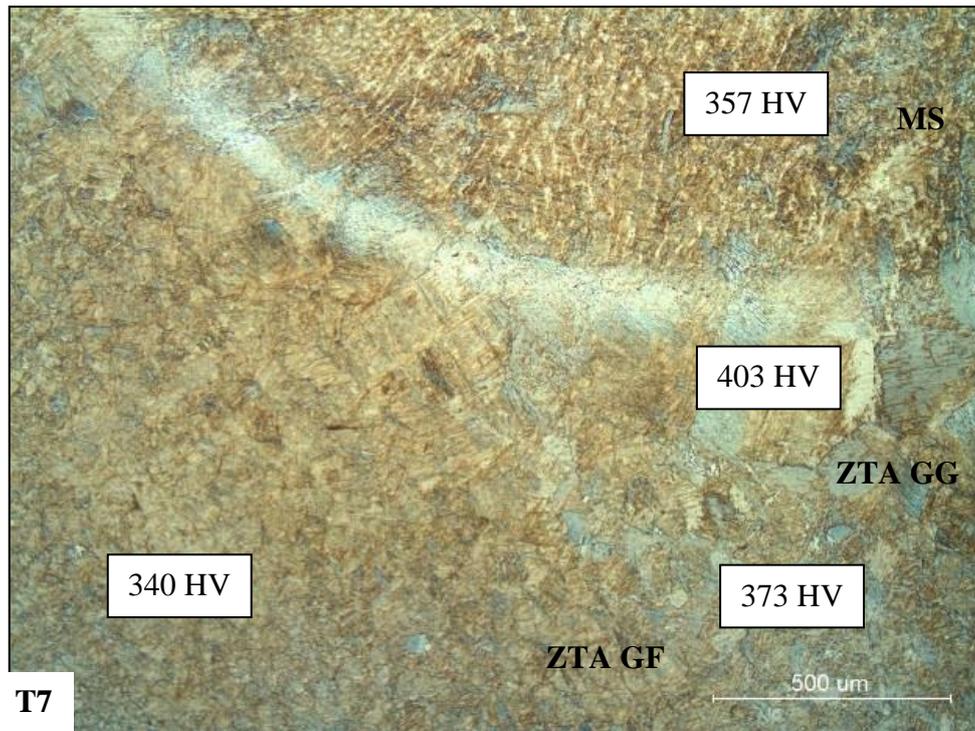


(a)

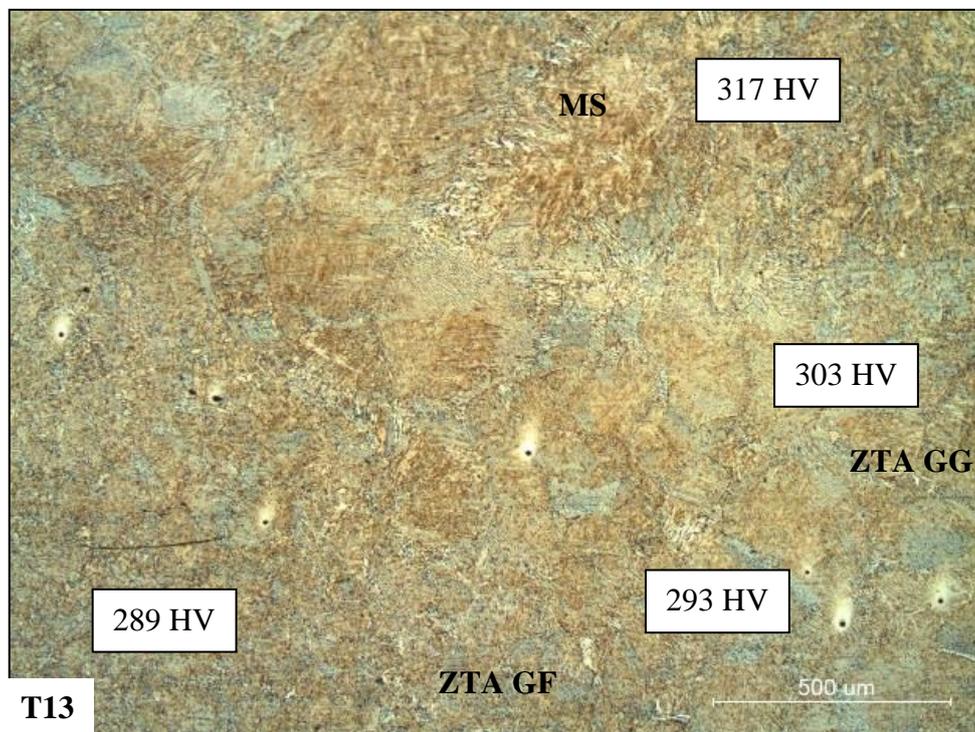


(b)

Figura 4.1: Chapa A: (a) macrografias das seções transversais nas posições T7 e T13, e (b) perfil de durezas para as amostras. Ataque de Nital 2%.

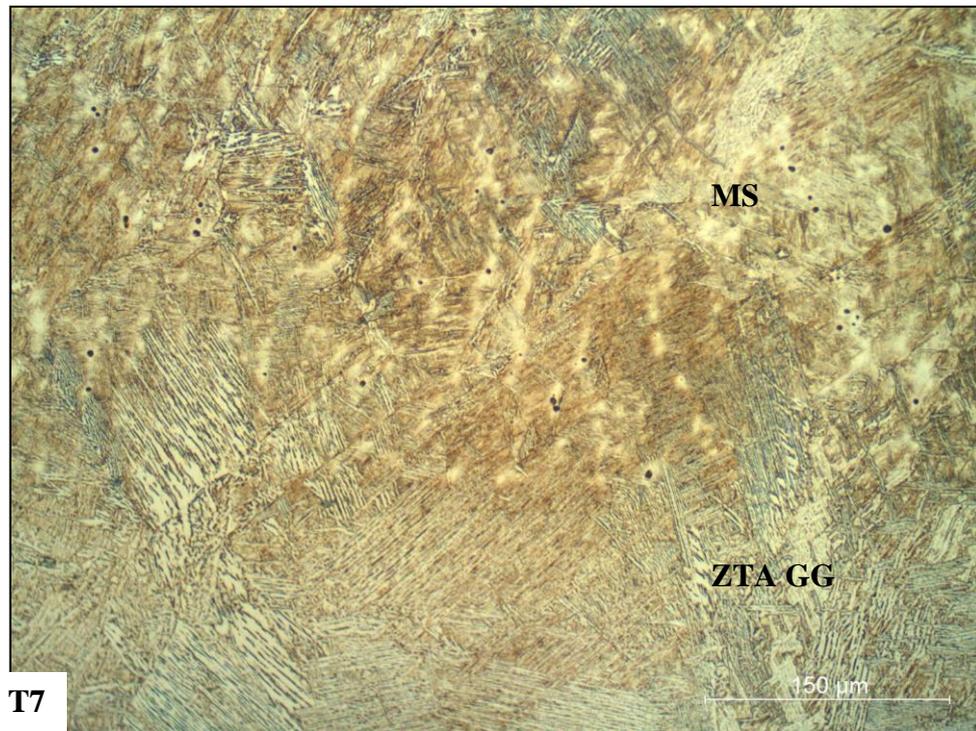


(a)

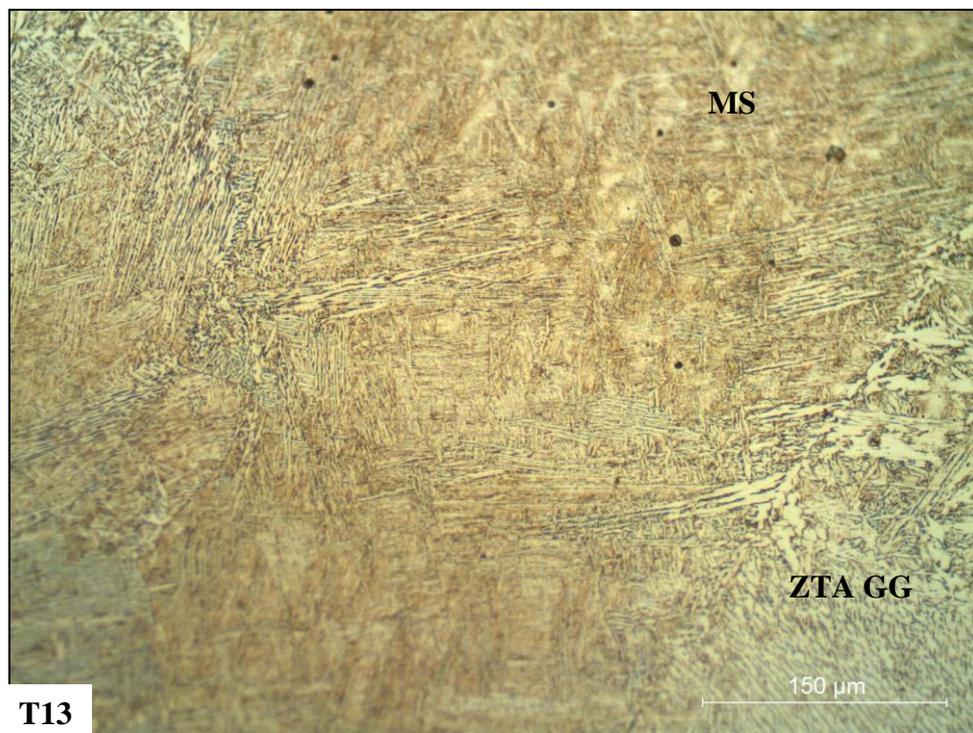


(b)

Figura 4.2: Chapa A - Micrografias em baixa ampliação da zona de ligação das amostras (a) T7 e (b) T13. Os valores de microdureza para as diferentes regiões estão apresentados nas imagens. Ataque de Nital 2%.



(a)

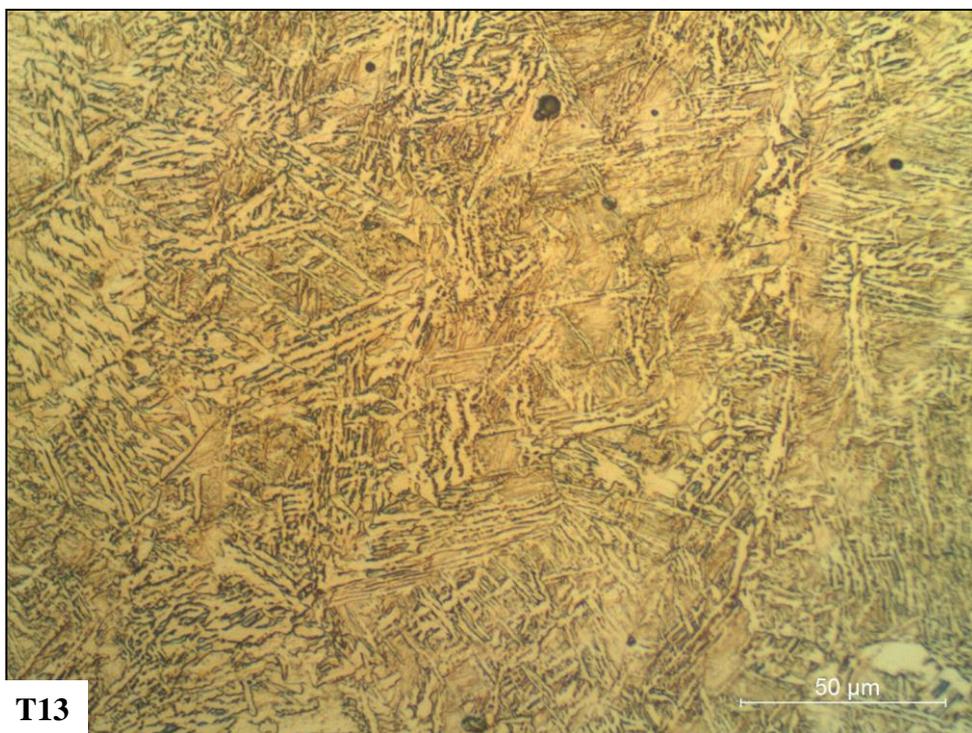


(b)

Figura 4.3: Chapa A - Micrografias em detalhe da zona de ligação das amostras em (a) T7 e em (b) T13. Presença de inclusões esféricas. Ataque de Nital 2%.

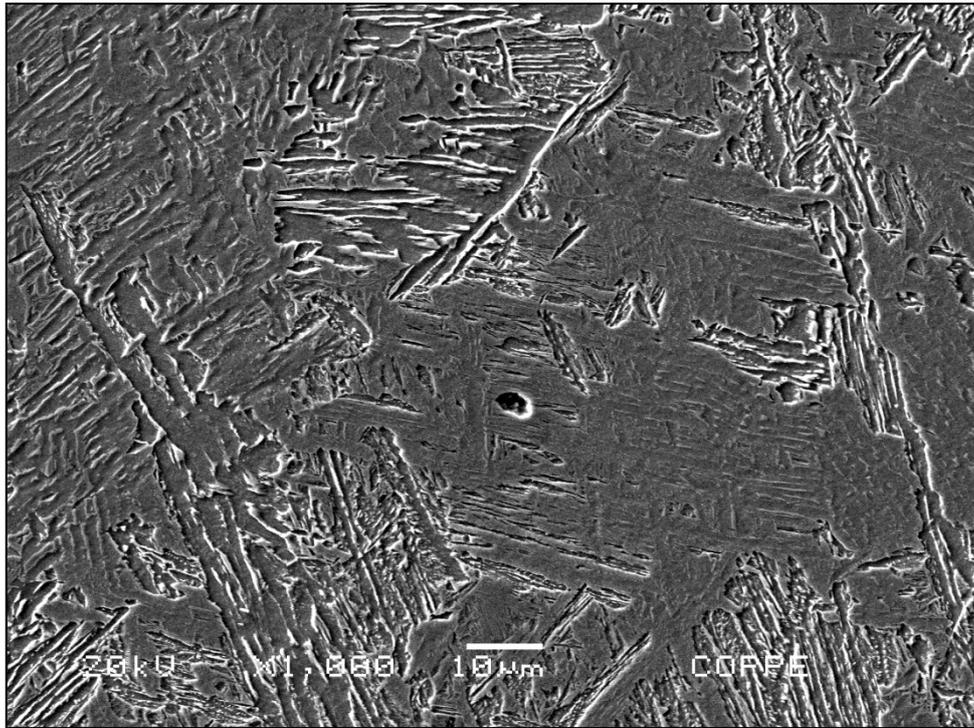


(a)

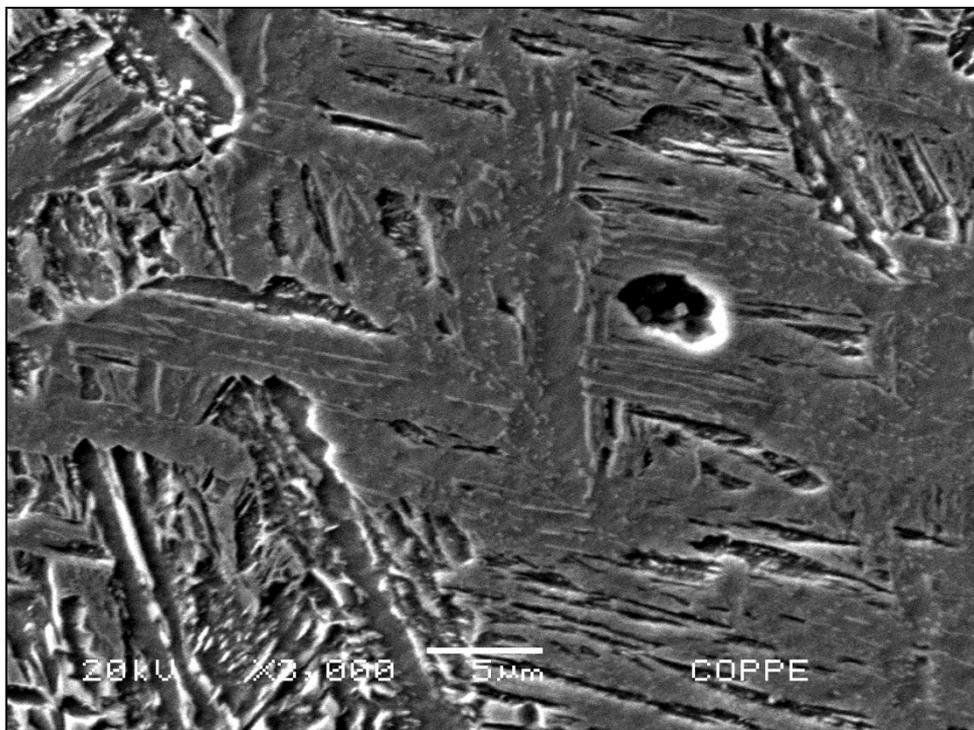


(b)

Figura 4.4: Chapa A - Micrografias em detalhe do metal de solda das amostras em (a) T7 e em (b) T13. Ataque de Nital 2%.

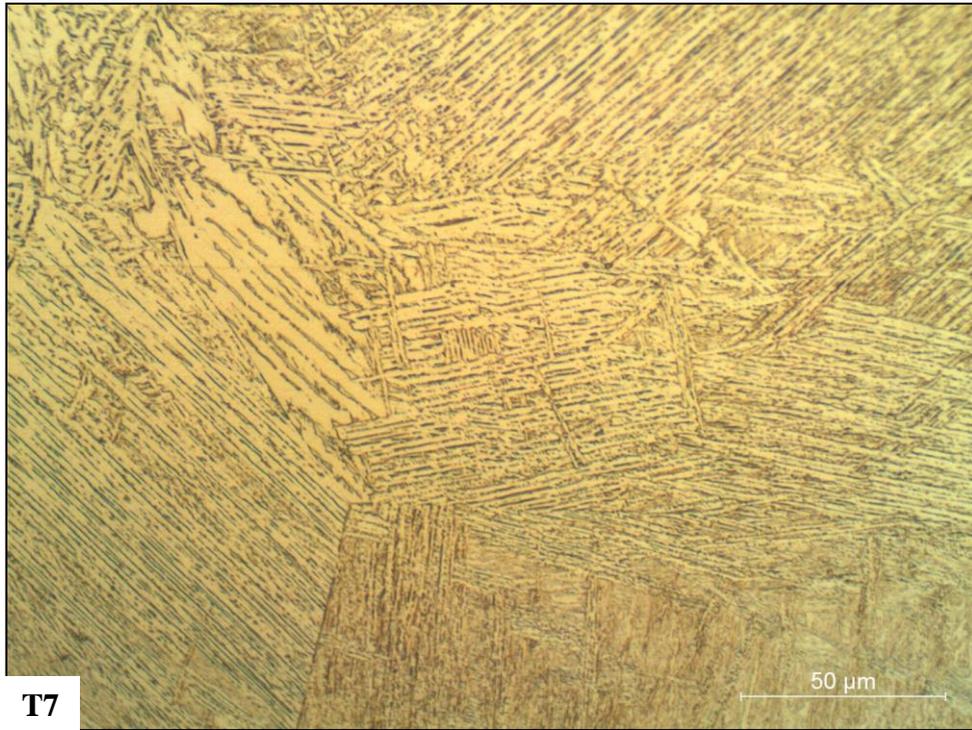


(a)

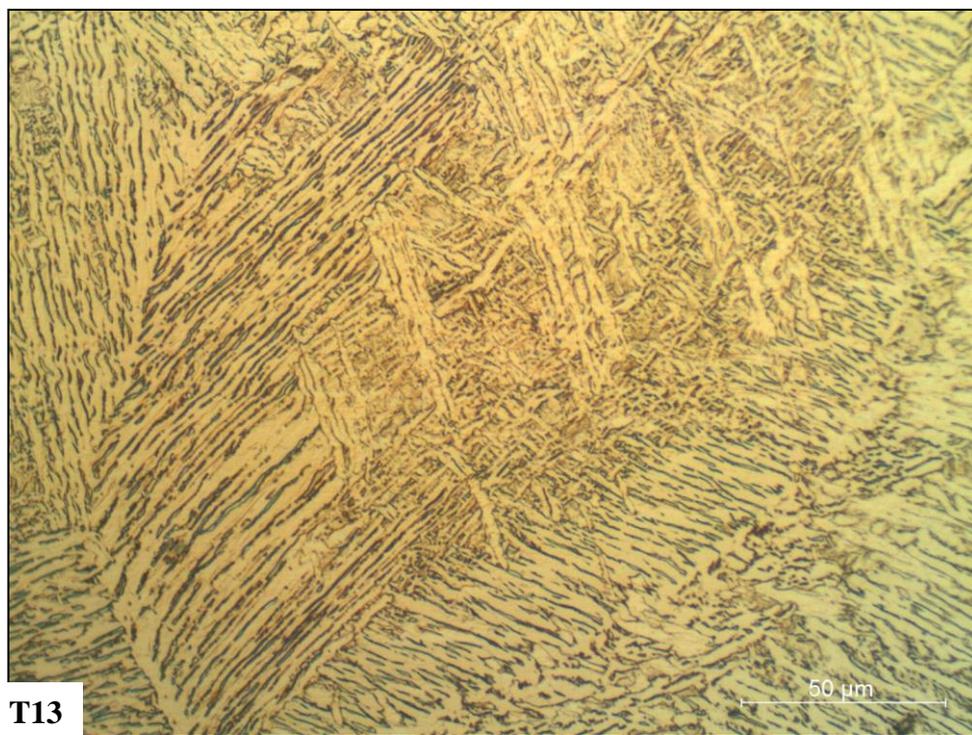


(b)

Figura 4.5: Chapa A - Microestruturas em detalhe do metal de solda da amostra T13 por MEV. Aumento em (a) 1000x e em (b) 3000x.

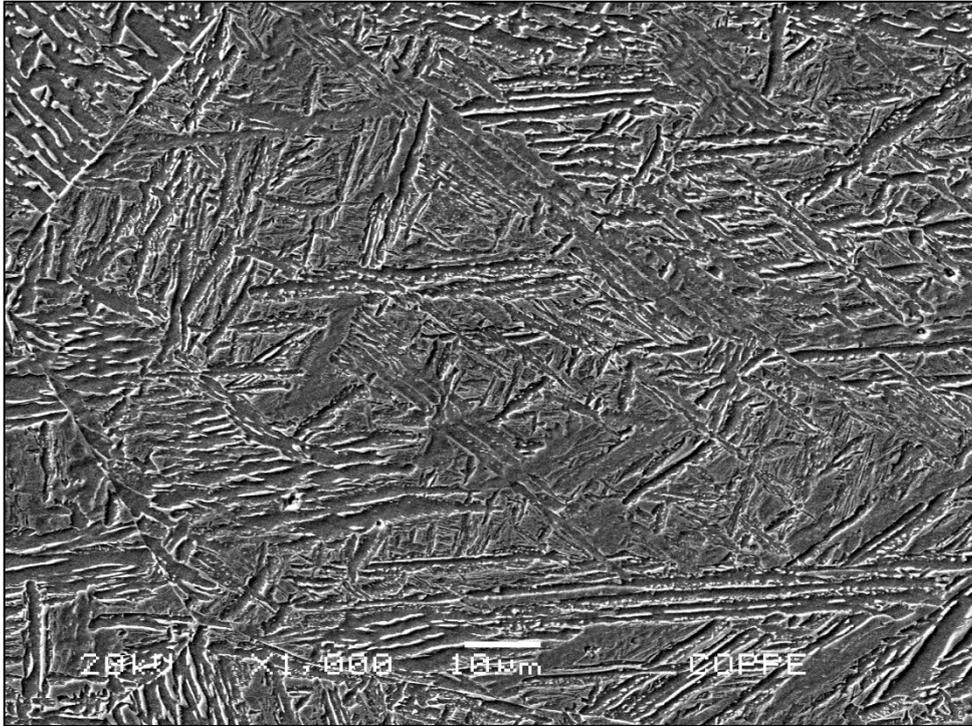


(a)

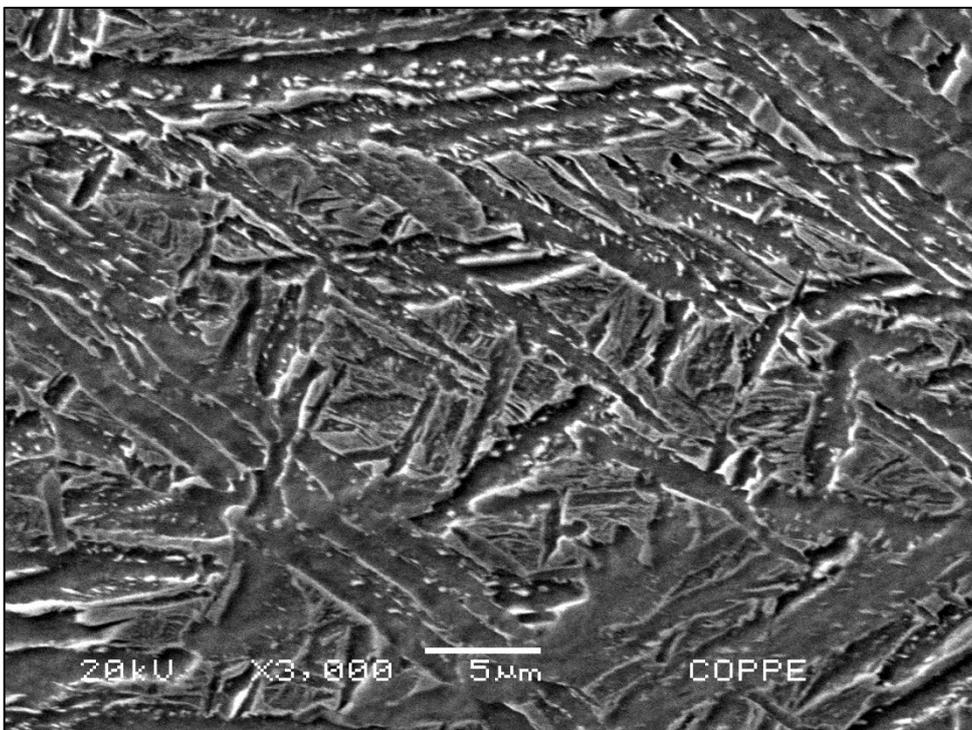


(b)

Figura 4.6: Chapa A - Micrografias em detalhe da ZTA GG das amostras em (a) T7 e em (b) T13. Ataque de Nital 2%.



(a)



(b)

Figura 4.7: Chapa A - Microestruturas em detalhe da ZTA GG da amostra T13 por MEV. Aumento em (a) 1000x e em (b) 3000x.

4.1.2 Chapa B

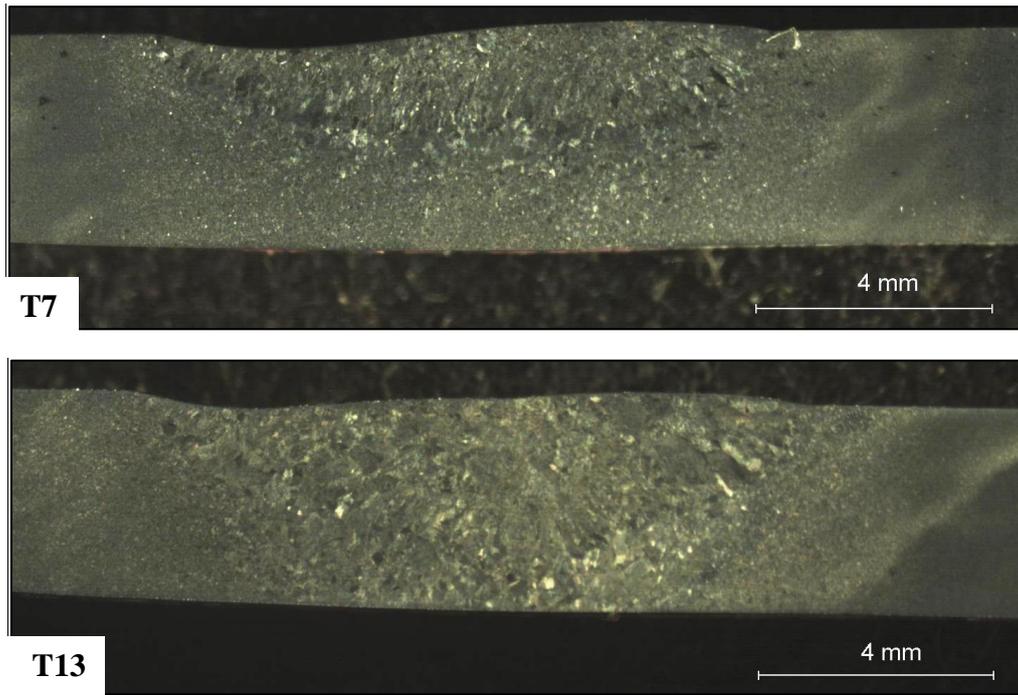
As figuras 4.8 a 4.14 apresentam os resultados de caracterização obtidos para a chapa B. Nesta chapa, os mesmos efeitos de penetração de solda e estruturas mais grosseiras em T13 do que em T7 estão repetidos, como é observado na figura 4.8, em que as regiões de solda e ZTA da microestrutura em T7 apresentaram valores de dureza mais altos que as em T13, pois seu resfriamento foi nitidamente mais rápido.

As diferenças significativas verificadas em relação à chapa A foram a presença de uma banda de segregação muito próxima à solda da microestrutura em T7, e a presença de muitos poros no MS, principalmente em T13. A presença dessa banda de segregação favoreceu a formação de estrutura martensítica na banda e microdureza de até 495 HV, figura 4.9. Esta banda, entretanto não foi identificada no perfil de durezas da figura 4.8, pois se tratava de uma região muito localizada.

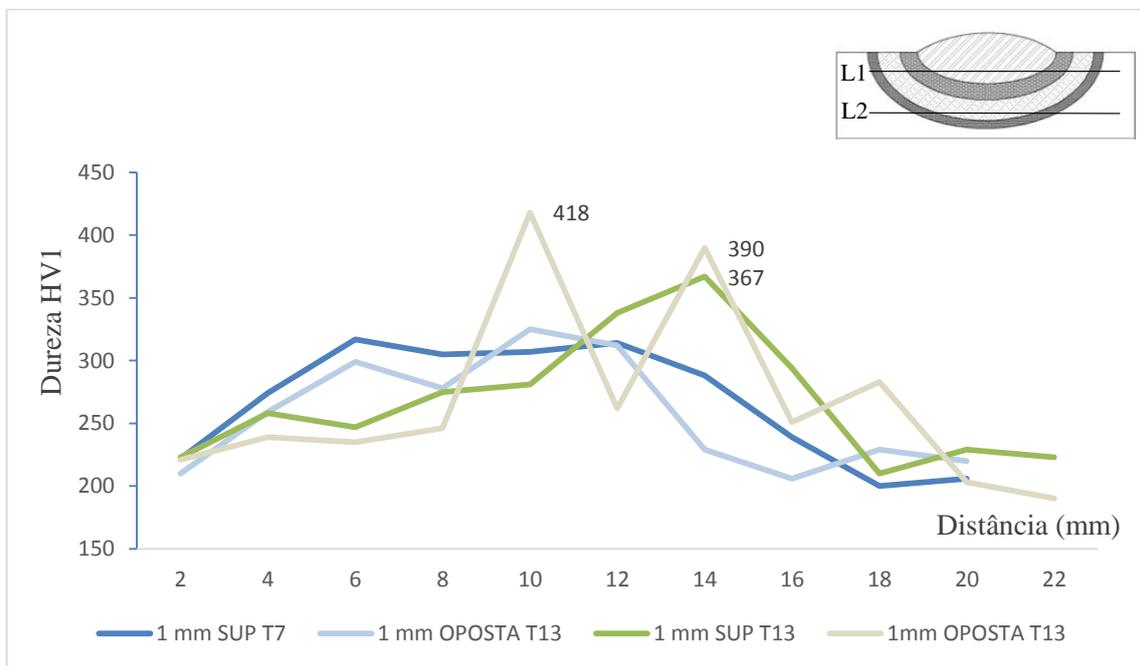
A figura 4.10 mostra a região de ligação e a presença de inclusões esféricas dentro do MS, que se caracteriza como a região que sofreu fusão. Na figura 4.11 é possível verificar presença de muitos poros no MS, principalmente em T13, cujo detalhe está apresentado no MEV da figura 4.12.

O tamanho de grão na região da ZTA GG de ambas as micros (T7 e T13) podem ser comparados na figura 4.13. É possível constatar que em T13 os grãos da ZTA GG são maiores que os grãos da ZTA GG de T7 e as estruturas bainíticas em T13 se apresentam mais grosseiras e com maior espaçamento entre ripas de carbonetos, o que naturalmente faz com que a estrutura seja mais macia.

A figura 4.14 mostra em detalhe a estrutura bainítica da ZTA GG da microestrutura em T13 no MEV, onde além de carbonetos existem também ilhas de martensita e microfases.

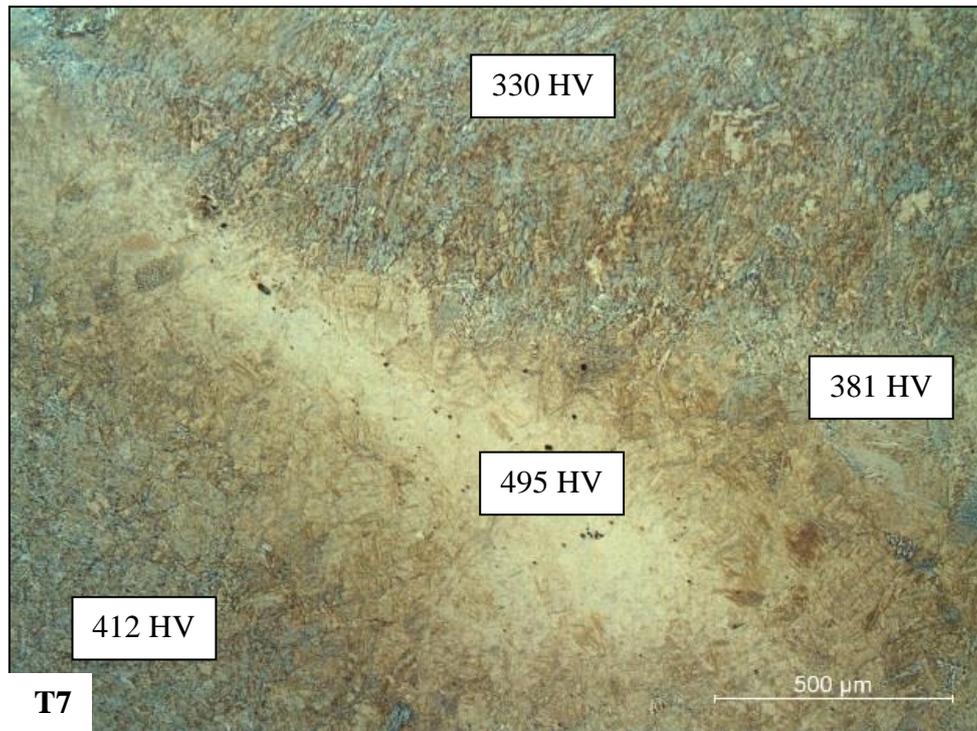


(a)

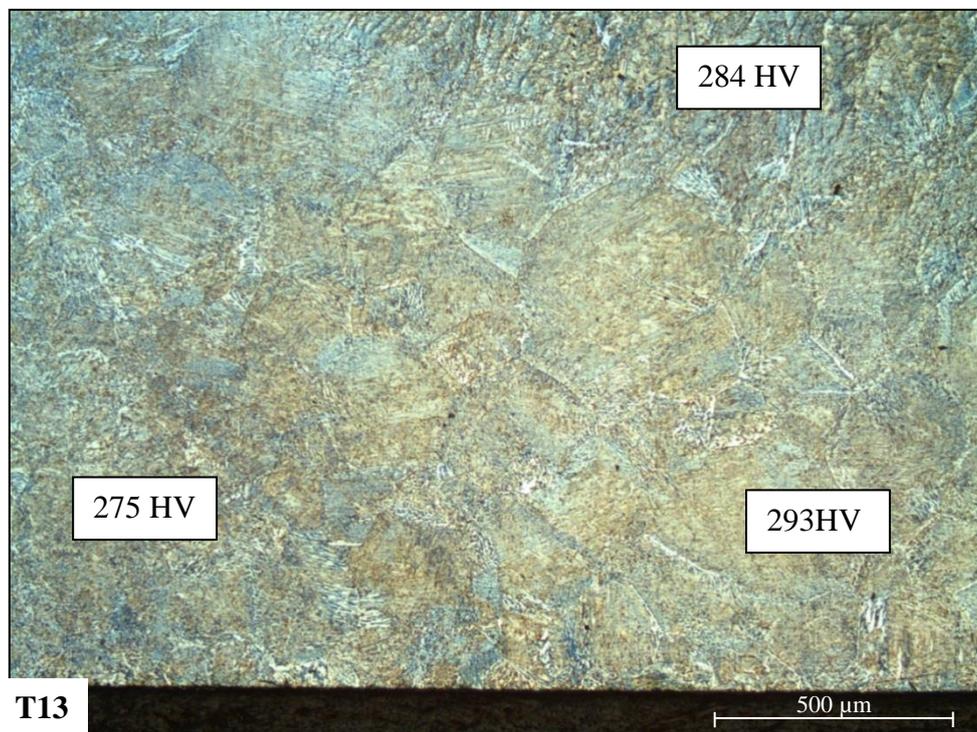


(b)

Figura 4.8: Chapa B: (a) macrografias das seções transversais nas posições T7 e T13, e (b) perfil de durezas para as amostras. Ataque de Nital 2%.

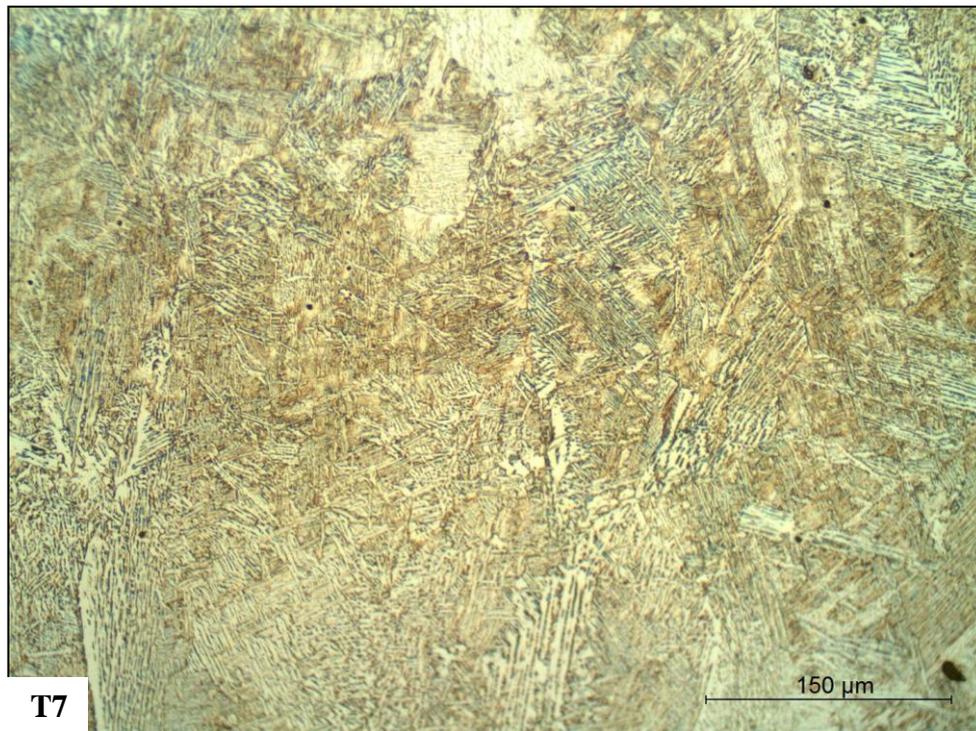


(a)

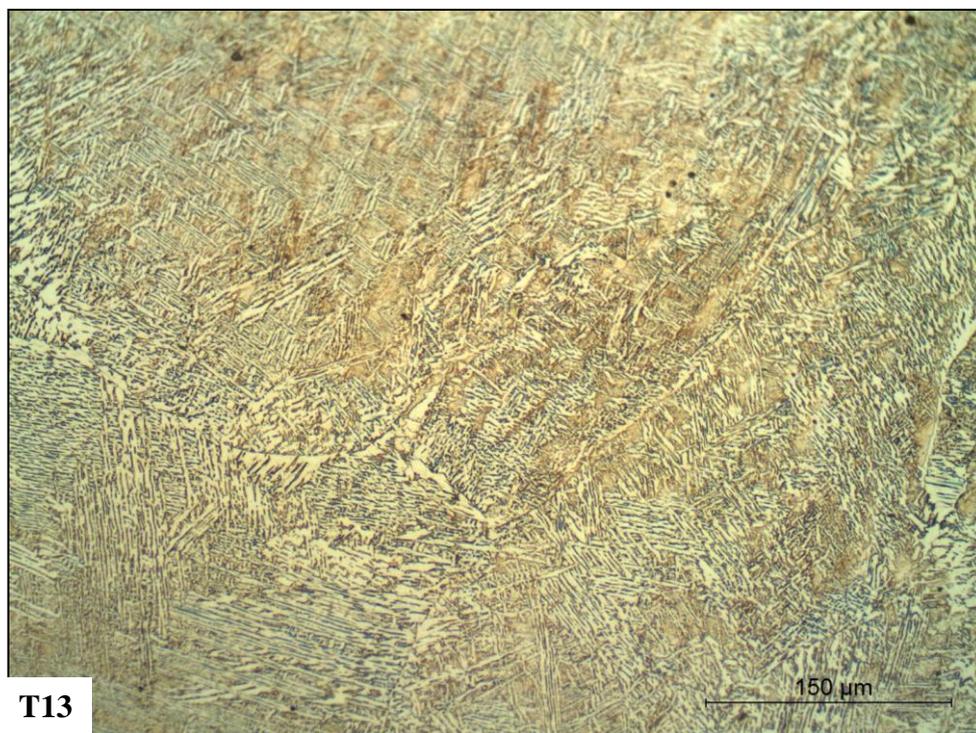


(b)

Figura 4.9: Chapa B - Micrografias em baixa ampliação da zona de ligação das amostras em (a) T7 e em (b) T13. Os valores de microdureza para as diferentes regiões estão apresentados nas imagens. Ataque de Nital 2%.

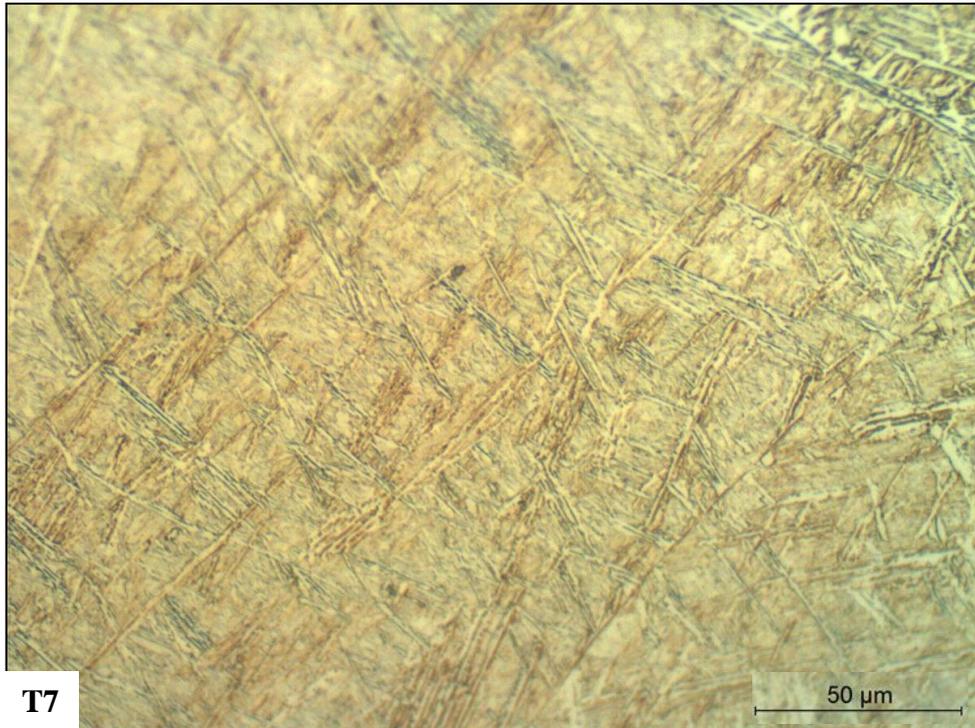


(a)

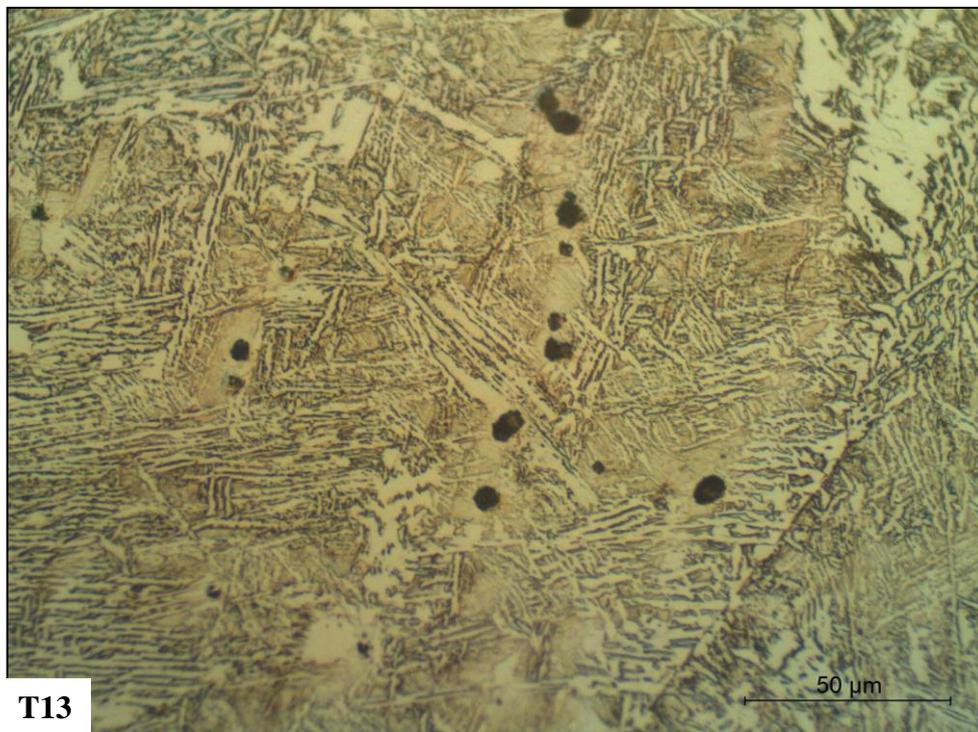


(a)

Figura 4.10: Chapa B - Micrografias em detalhe da zona de ligação das amostras em (a) T7 e em (b) T13. Ataque de Nital 2%.

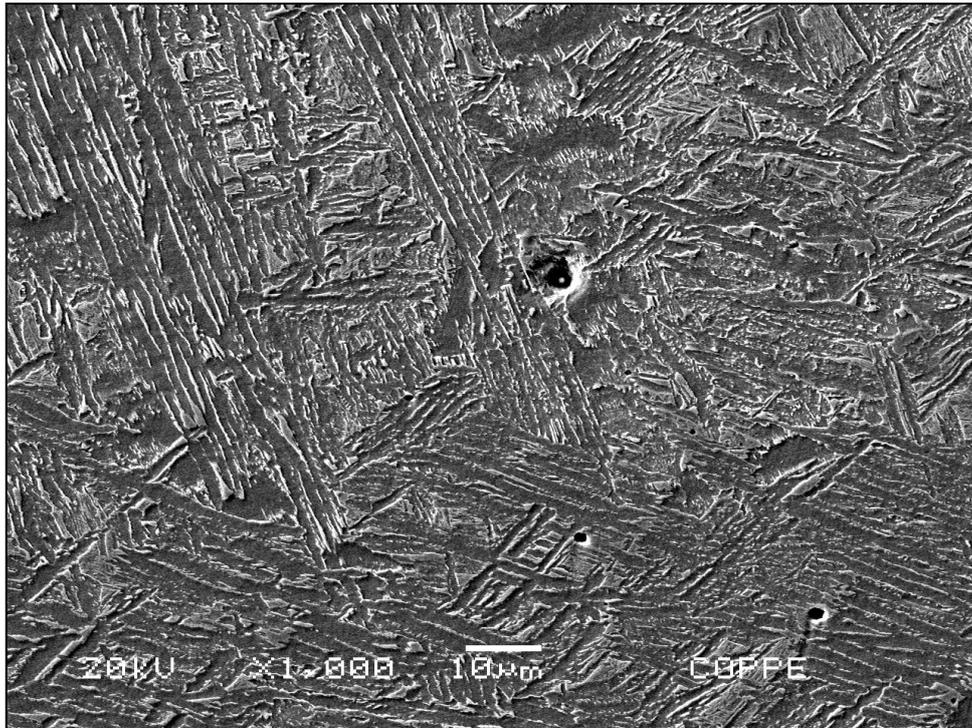


(a)

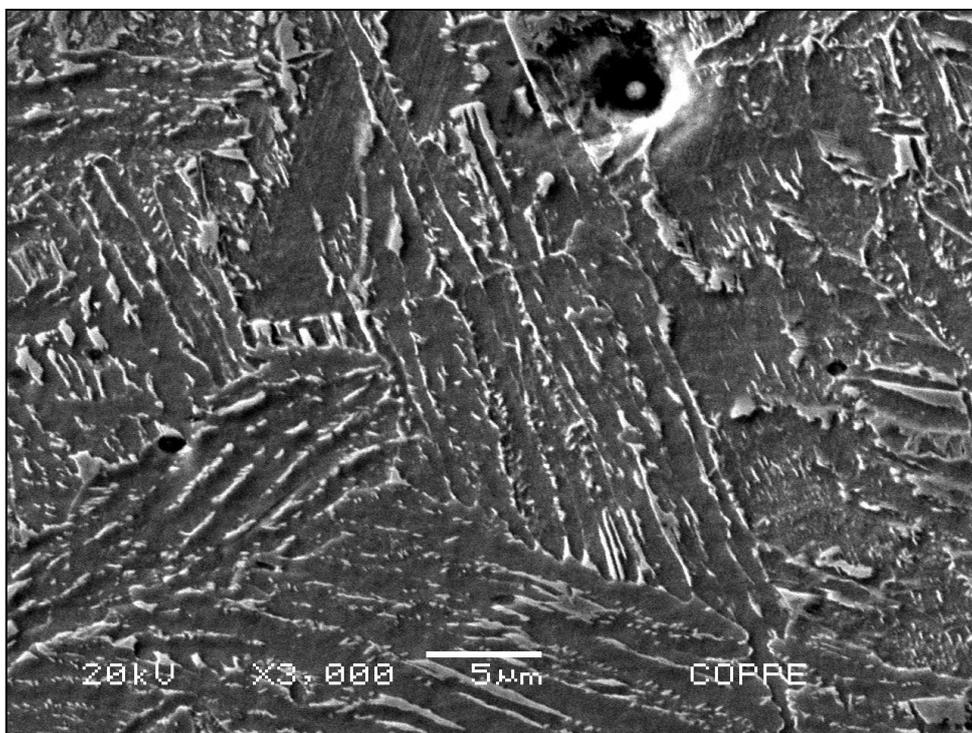


(b)

Figura 4.11: Chapa B - Micrografias em detalhe do metal de solda das amostras em (a) T7 e em (b) T13. Ataque de Nital 2%.

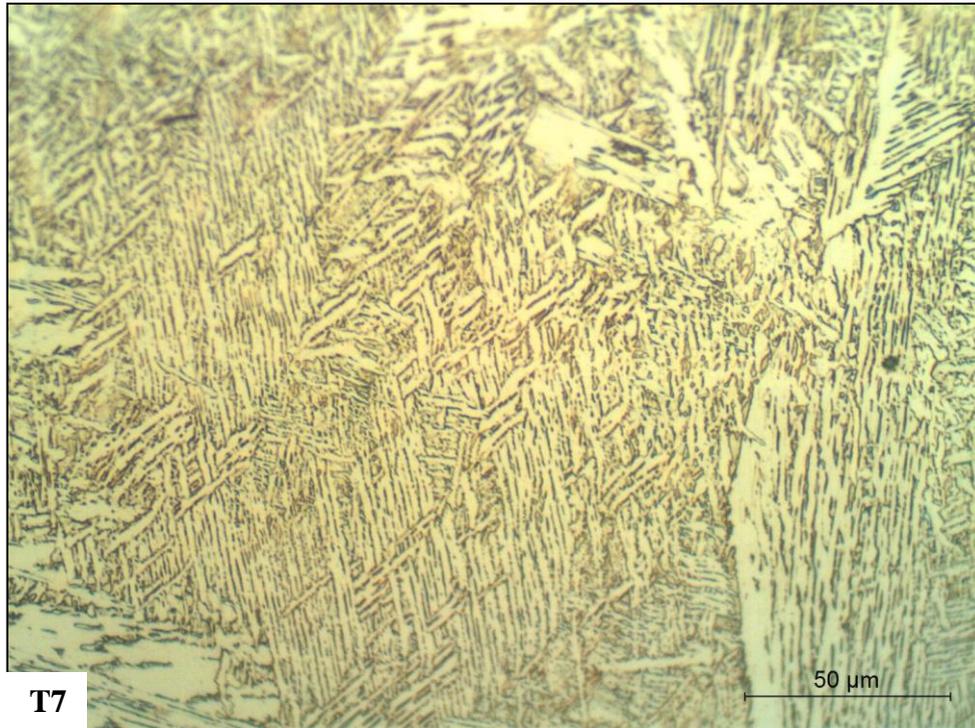


(a)

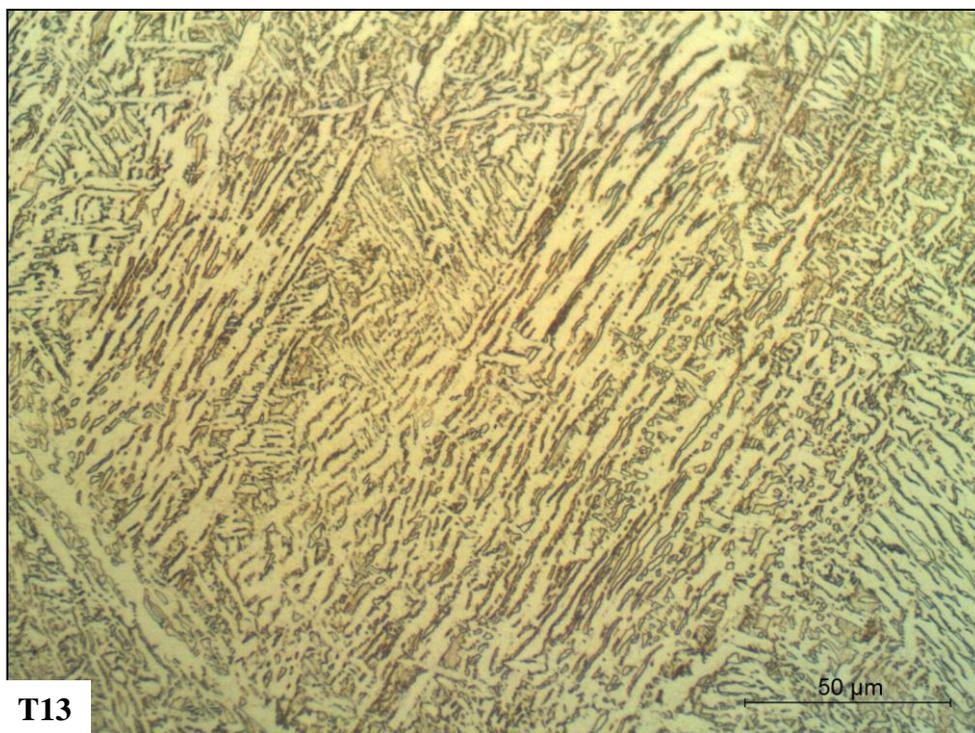


(b)

Figura 4.12: Chapa B - Microestruturas em detalhe do metal de solda da amostra T13 por MEV. Aumento em (a) 1000x e em (b) 3000x.

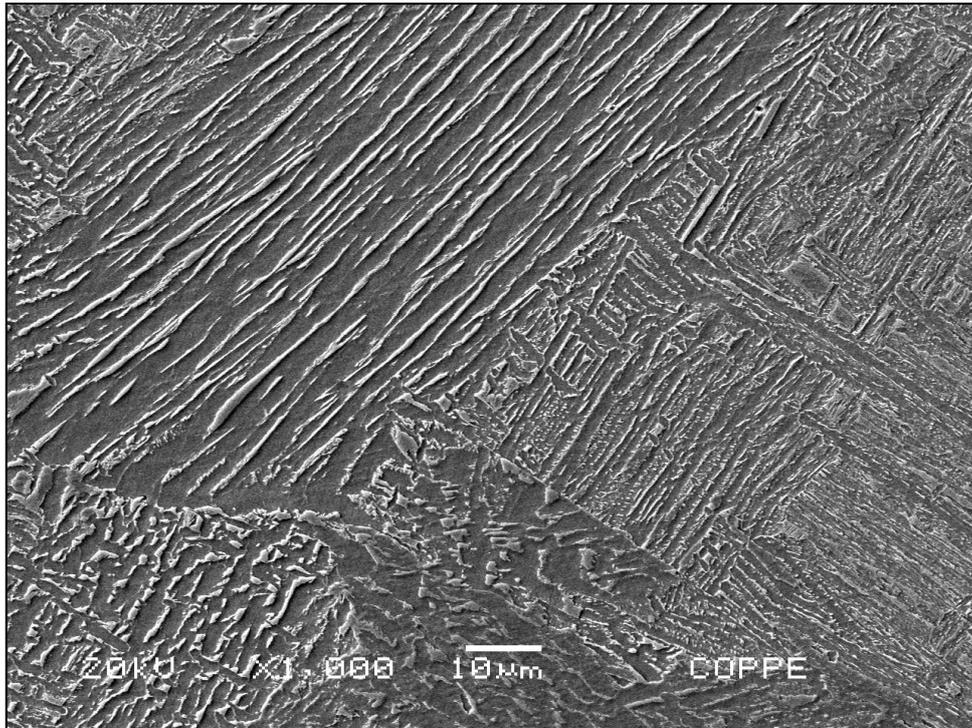


(a)

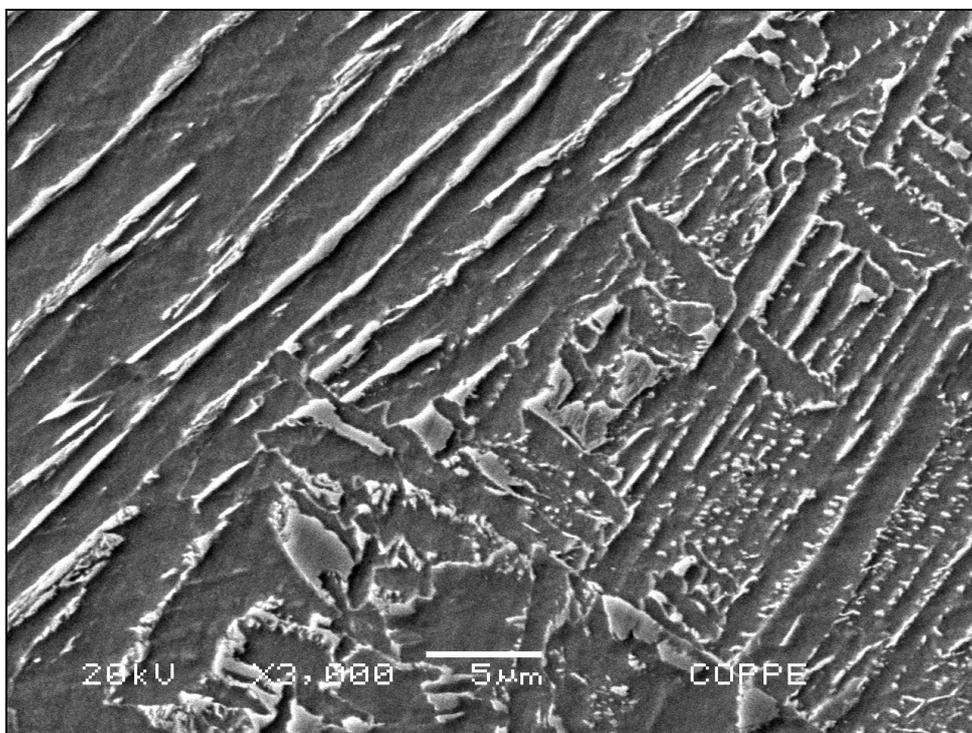


(b)

Figura 4.13: Chapa B - Micrografias em detalhe da ZTA GG das amostras em (a) T7 e em (b) T13. Ataque de Nital 2%.



(a)



(b)

Figura 4.14: Chapa B - Microestruturas em detalhe da ZTA GG da amostra T13 por MEV. Aumento em (a) 1000x e em (b) 3000x.

4.1.3 Chapa C

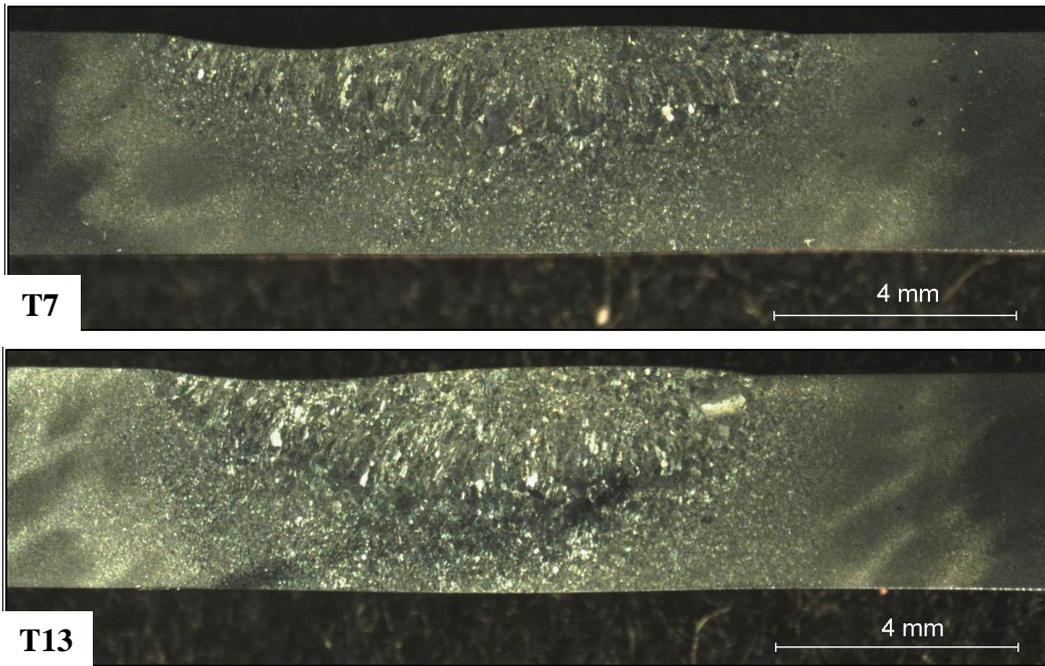
As figuras 4.15 a 4.21 apresentam os resultados de caracterização obtidos para a chapa C. Esta chapa apresentou características similares às das chapas A e B. Observa-se na figura 4.15 que as regiões de solda e ZTA da microestrutura em T7 apresentaram valores de dureza mais altos que as em T13, pois seu resfriamento foi nitidamente mais rápido.

As medidas de microdureza permitem ter uma ideia melhor das estruturas bainíticas de dureza mais baixa e martensíticas de maior dureza, formadas em cada região do MS, ZTAGG e ZTAGF. Além de evidenciar uma banda de segregação como a da chapa B, com valores de microdurezas de até 500HV, figura 4.16.

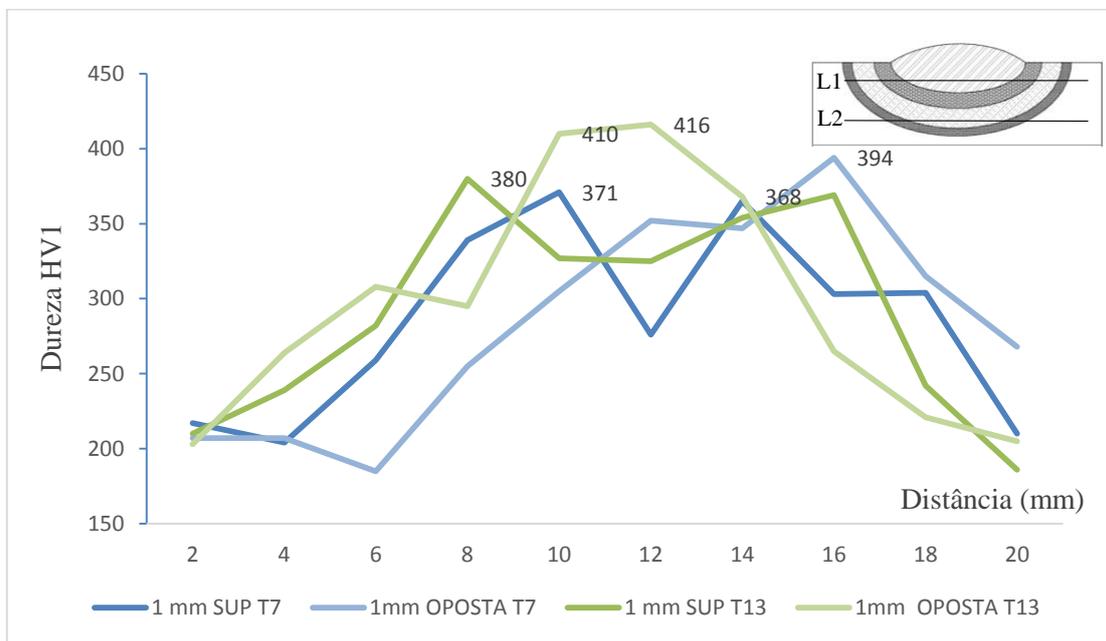
A figura 4.17 mostra a região de ligação e a presença de pequenas inclusões esféricas dentro do MS, que se caracteriza como a região que sofreu fusão. Na figura 4.18 é possível verificar a presença de pequenos poros, e que o MS da micrografia em T7 tem estrutura menos grosseira que em T13, cujo aspecto no MEV (figura 4.19) evidencia estruturas bainíticas e algumas ilhas de martensita.

O tamanho de grão na região da ZTA GG de ambas as micros (T7 e T13) podem ser comparados na figura 4.20. É possível constatar que as estruturas bainíticas da ZTA GG em T13 se apresentam mais grosseiras e com maior espaçamento entre as ripas de carbonetos, o que naturalmente faz com que a estrutura seja mais macia.

A figura 4.21 mostra em detalhe a estrutura bainítica da ZTA GG da microestrutura em T13 no MEV, onde além de carbonetos existem também ilhas de martensita e microfases.

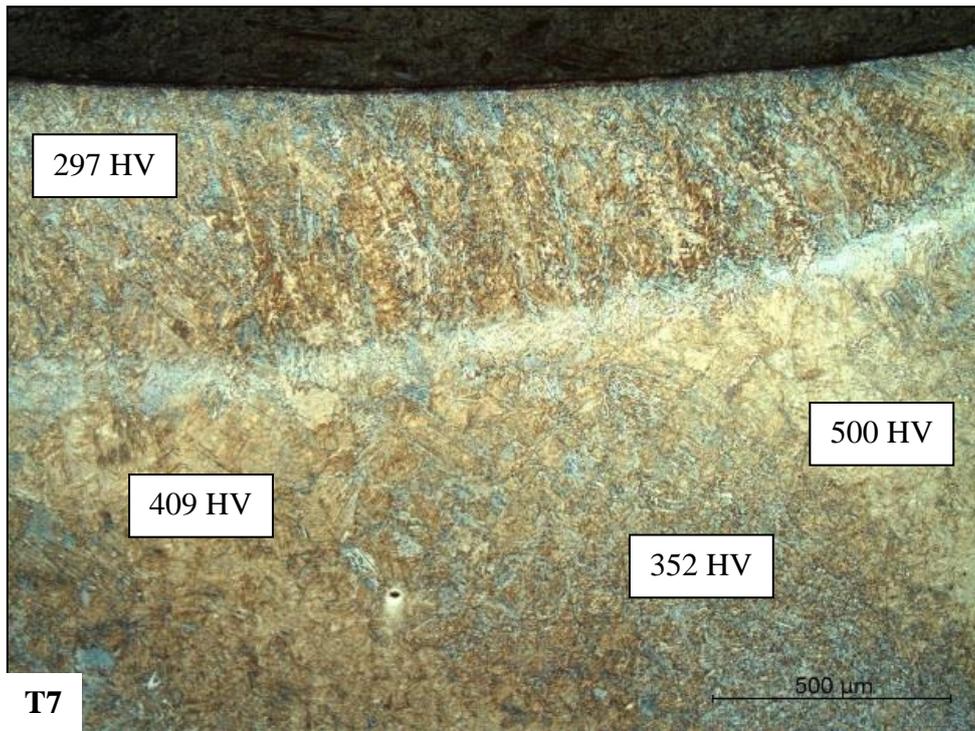


(a)

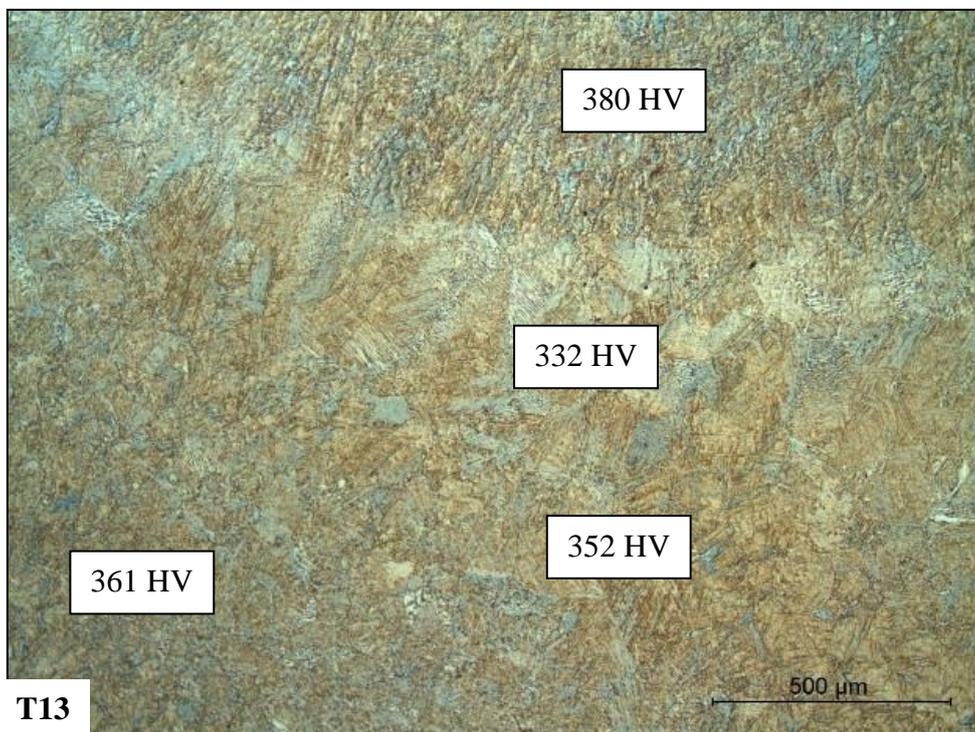


(b)

Figura 4.15: Chapa C: (a) macrografias das seções transversais nas posições T7 e T13, e (b) perfil de durezas para as amostras. Ataque de Nital 2%.

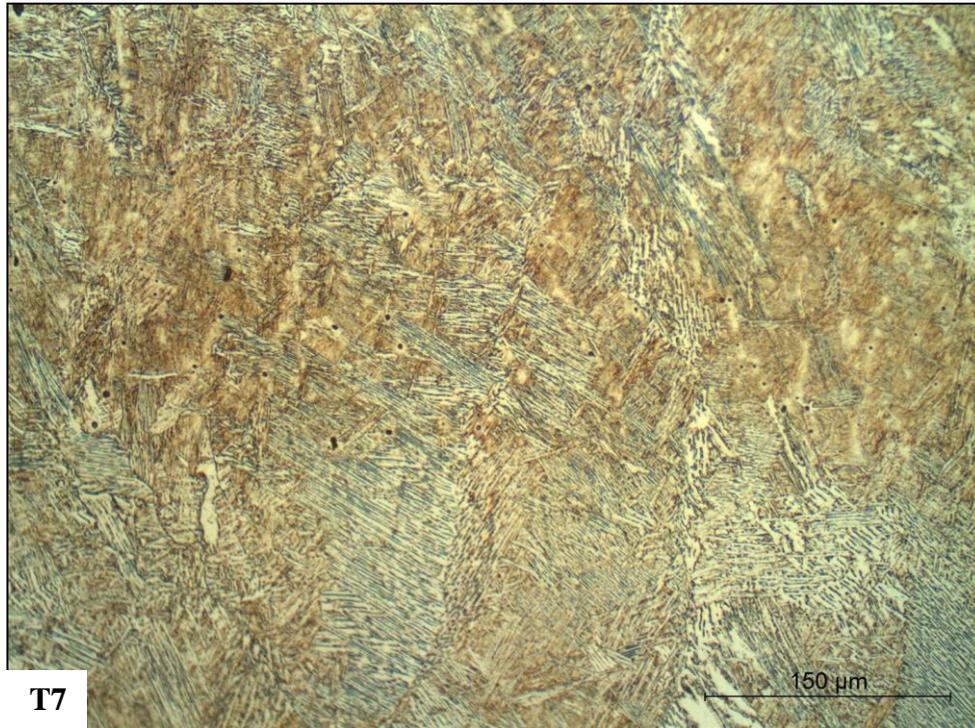


(a)

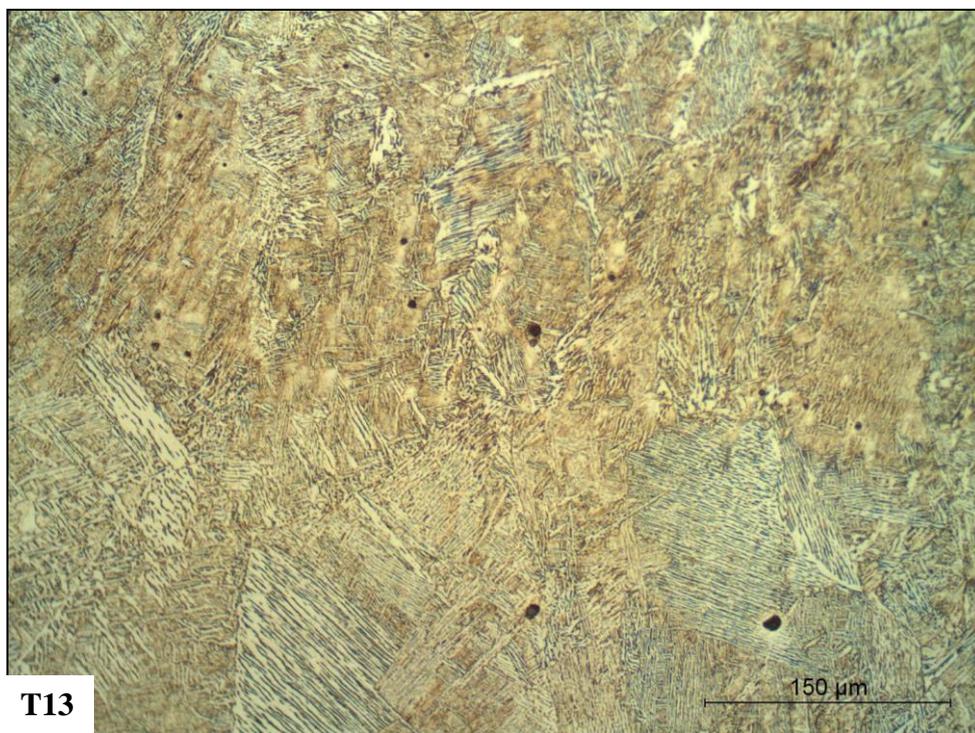


(b)

Figura 4.16: Chapa C - Micrografias em baixa ampliação da zona de ligação das amostras em (a) T7 e em (b) T13. Os valores de microdureza para as diferentes regiões estão apresentados nas imagens. Ataque de Nital 2%.

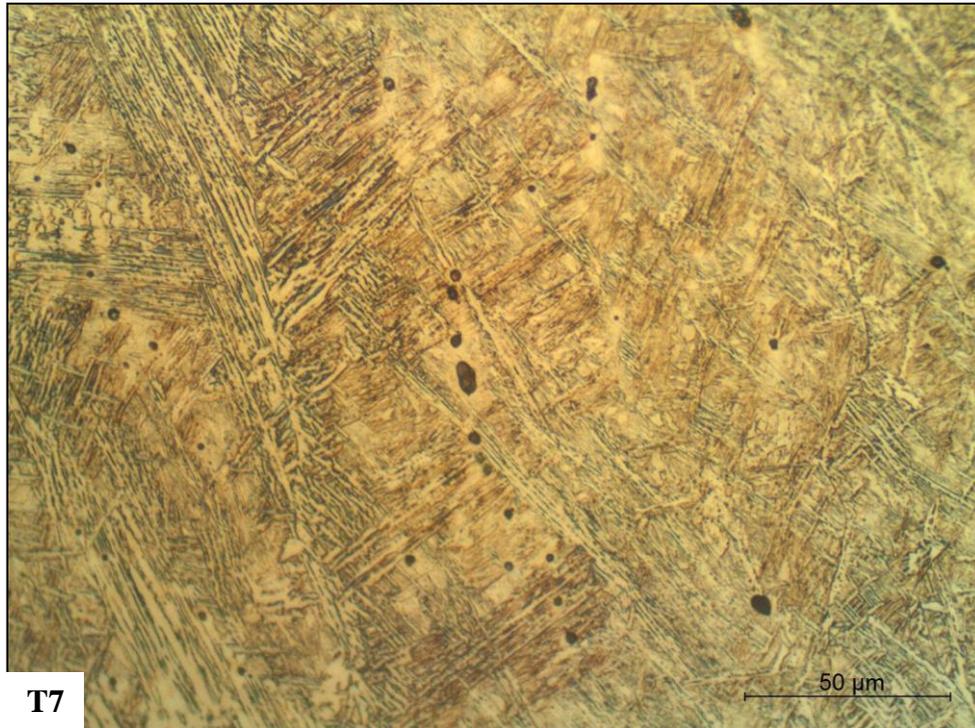


(a)

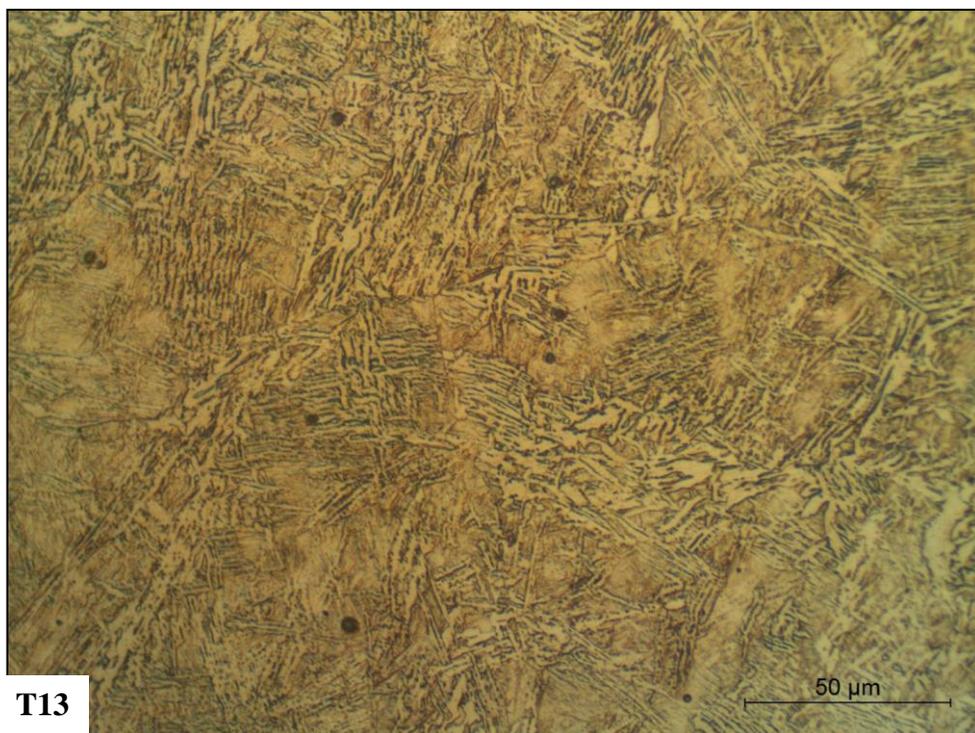


(b)

Figura 4.17: Chapa C - Micrografias em detalhe da zona de ligação das amostras em (a) T7 e em (a) T13. Presença de pequenas inclusões esféricas. Ataque de Nital 2%.

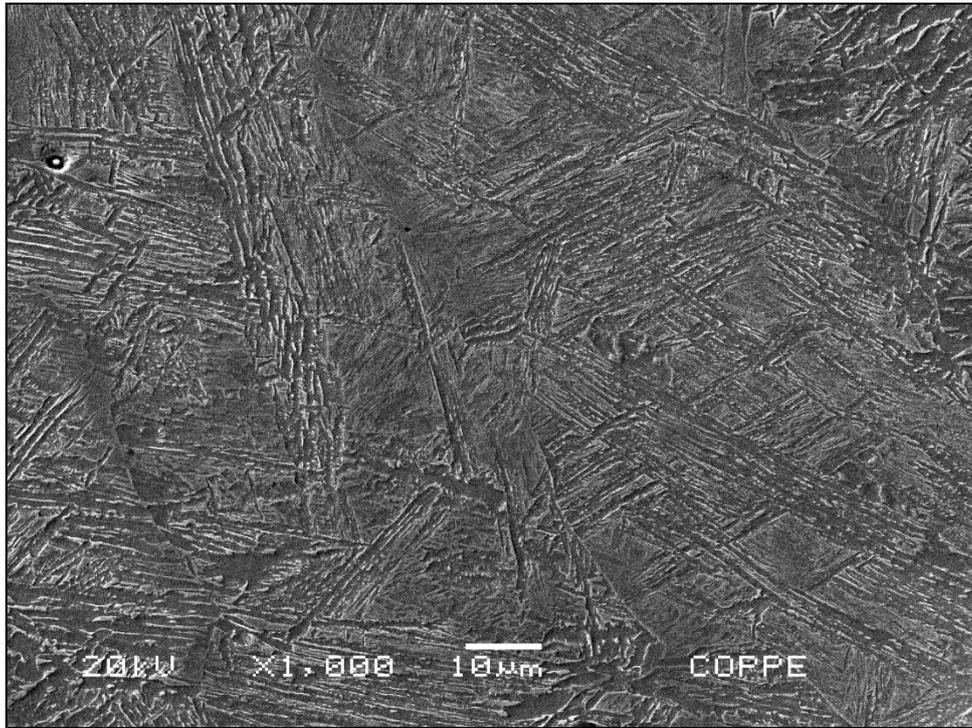


(a)

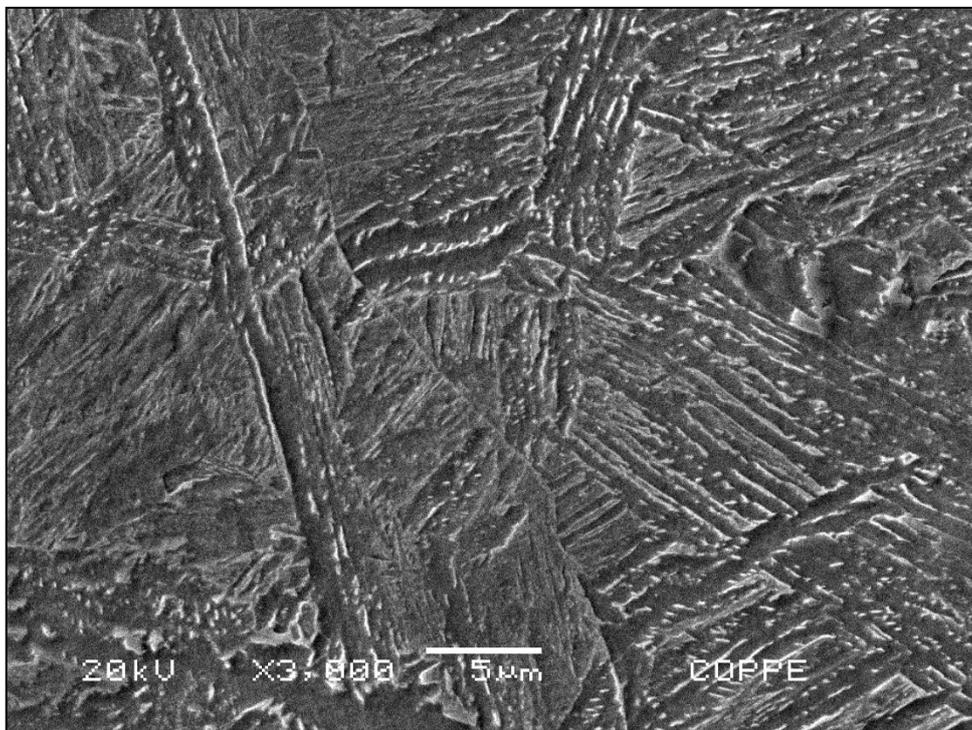


(b)

Figura 4.18: Chapa C - Micrografias em detalhe do metal de solda das amostras em (a) T7 e em (b) T13. Ataque de Nital 2%.

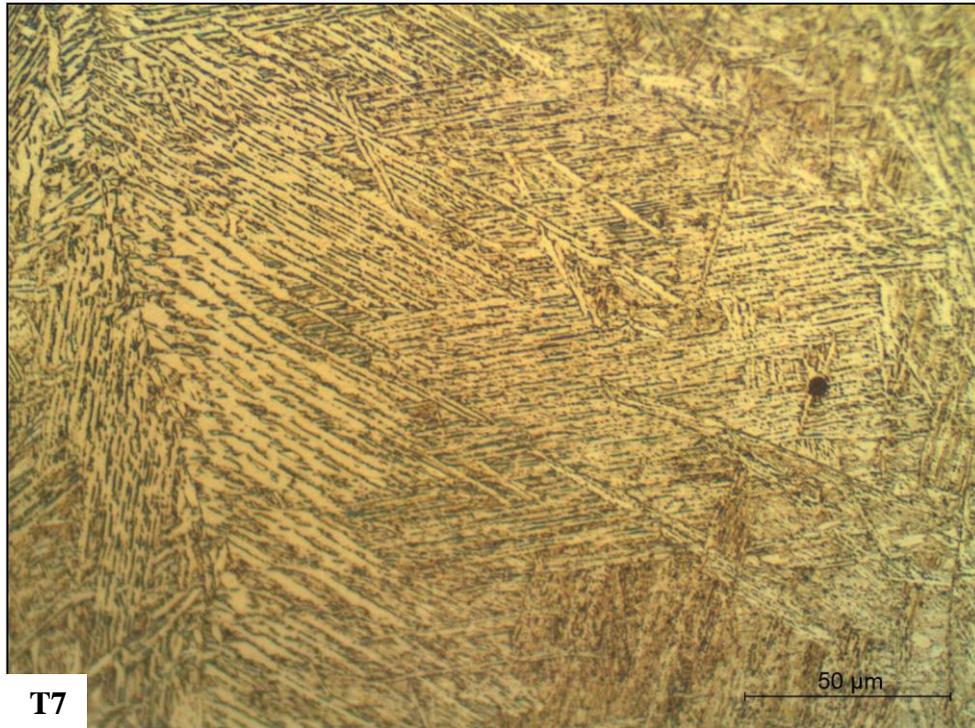


(a)



(b)

Figura 4.19: Chapa C - Microestruturas em detalhe do metal de solda da amostra T13 por MEV. Aumento em (a) 1000x e em (b) 3000x.

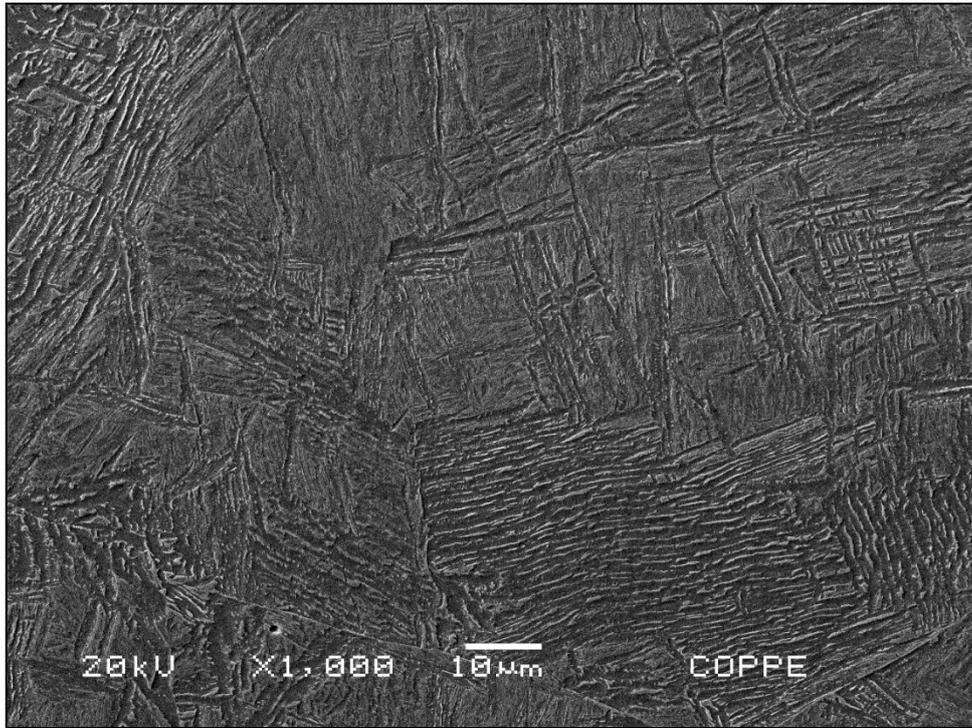


(a)

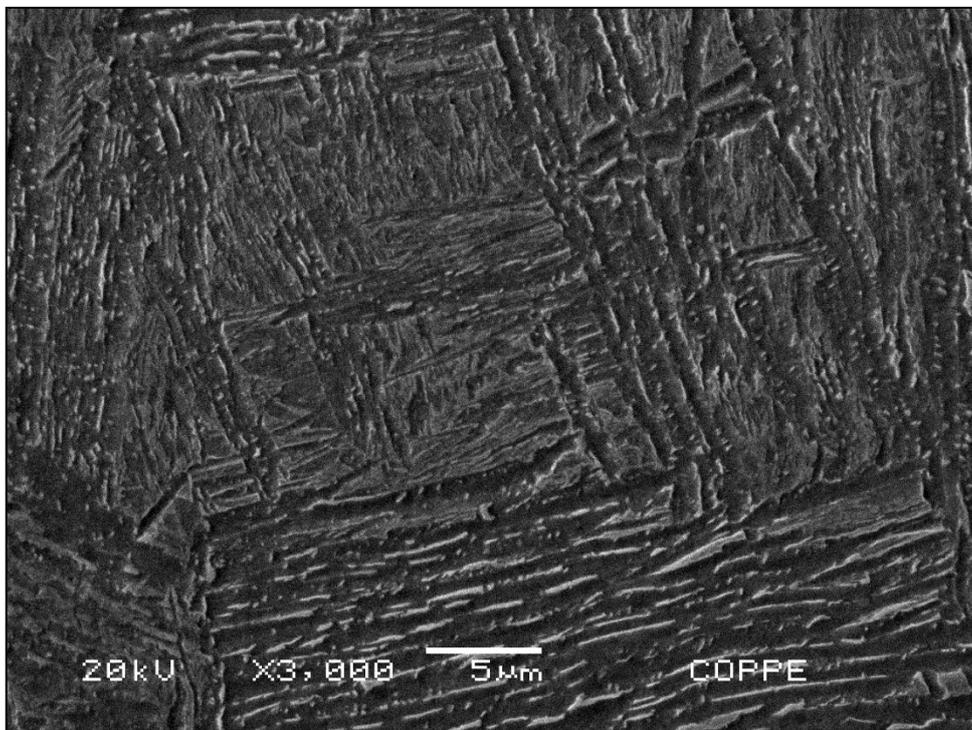


(b)

Figura 4.20: Chapa C - Micrografias em detalhe da ZTA GG das amostras em (a) T7 e em (b) T13. Ataque de Nital 2%.



(a)



(b)

Figura 4.21: Chapa C - Microestruturas em detalhe da ZTA GG da amostra T13 por MEV. Aumento em (a) 1000x e em (b) 3000x.

Com as observações das chapas A, B e C, pode-se resumidamente destacar alguns aspectos. A tabela 4.1 apresenta um resumo dos resultados obtidos para as chapas soldadas, rastreando as evidências com as figuras onde elas aparecem. A tabela 4.2 apresenta os valores médios de dureza para cada região de solda nas micrografias em T7 e T13.

- Não ocorreu o vazamento de solda na espessura da chapa, nas regiões de análise, ou seja, o arco elétrico não chegou a fundir totalmente a chapa. A penetração da solda foi igual nas três chapas, das quais houve menor penetração em T7 e maior penetração em T13. Consequentemente, o grão da austenita prévia na ZTA GG em T13 é muito maior do que em T7, com microestrutura bainítica na ZTAGG em todas as condições e mais grosseira e macia em T13 do que em T7;
- Não foram observadas grandes variações microestruturais e de durezas entre as três condições. Os valores médios de dureza HV1 da ZTA variaram de 242 HV a 343 HV e os de solda de 315 HV a 350 HV, tabela 4.2, ou seja, os valores de solda são similares aos da ZTA, conforme seria esperado, pois a solda é de mesma composição química que a ZTA;
- Os valores de microdureza HV 100g da chapa B na região T7, e em alguns pontos da região T7 da chapa C, chegam a 500 HV devido ao ponto estar localizado em uma banda de segregação e ter formado estrutura martensítica.

Tabela 4.1: Resumo dos resultados obtidos para as chapas soldadas A, B e C.

Ensaio	Chapa A	Chapa B	Chapa C
Valores máximo e médio de dureza de T7 estão superiores as de T13.			
Dureza	Fig. 4.1	Pico de dureza na região T13 onde tem segregação (418 HV). Fig. 4.8	Fig. 4.15
Região de maior dureza é onde apresenta segregação.			
Microdureza	Máximo de 403HV na T7. Fig. 4.2	Máximo de 495HV na T7. Fig. 4.9	Máximo de 500HV na T7. Fig. 4.16
Microestruturas Bainíticas. T7 e T13 similares. Presença de poros no MS.			
Micrografia	Fig. 4.3 a 4.7	Poros maiores em T13. Fig. 4.10 a 4.14	Fig. 4.17 a 4.21

Tabela 4.2: Dureza média das diferentes regiões das chapas soldadas.

Região		Dureza Média (HV1)		
		Chapa A	Chapa B	Chapa C
Metal de Solda	T7	350	309	315
	T13	301	329	349
ZTA GG	T7	343	303	338
	T13	280	285	316
ZTA GF	T7	316	263	251
	T13	272	242	273

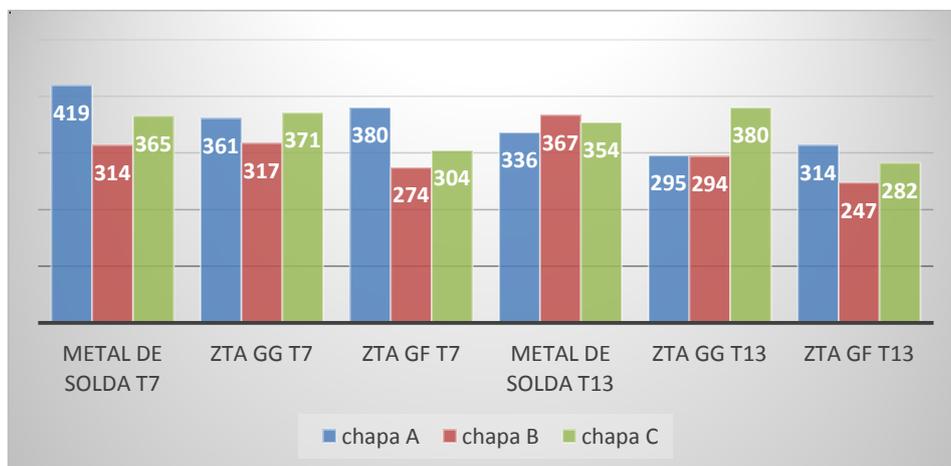


Figura 4.22: Dureza máxima das diferentes regiões das chapas.

4.2 Caracterização de trincas

4.2.1 Localização das trincas na solda da chapa B

Todas as superfícies de solda, transversais a solda e opostas à solda da chapa B foram analisadas metalograficamente, porém apenas na região 13 foram encontradas as trincas, sugerindo que estas somente ocorreram no final da solda, onde estava mais quente, a penetração foi maior e a estrutura se tornou mais grosseira.

As trincas estão localizadas apenas na ZTA GG, e foram caracterizadas nas regiões opostas à superfície de solda e seções transversais à solda. Essas trincas são intergranulares em todas as condições analisadas. A figura 4.23 mostra a região da chapa B onde as trincas foram localizadas.

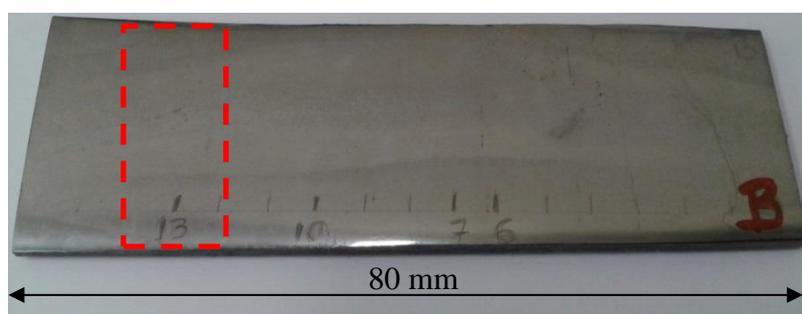


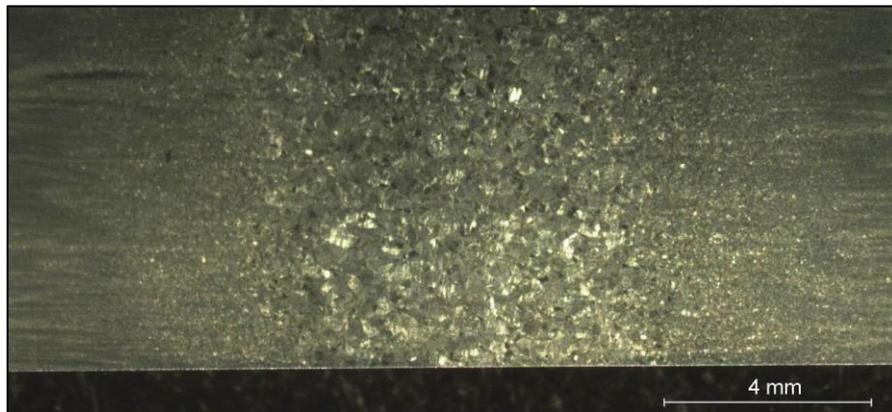
Figura 4.23: Localização da região de trincas na chapa B. Detalhe mostrando a região 13.

4.2.2 Trincas na face oposta a solda da chapa B

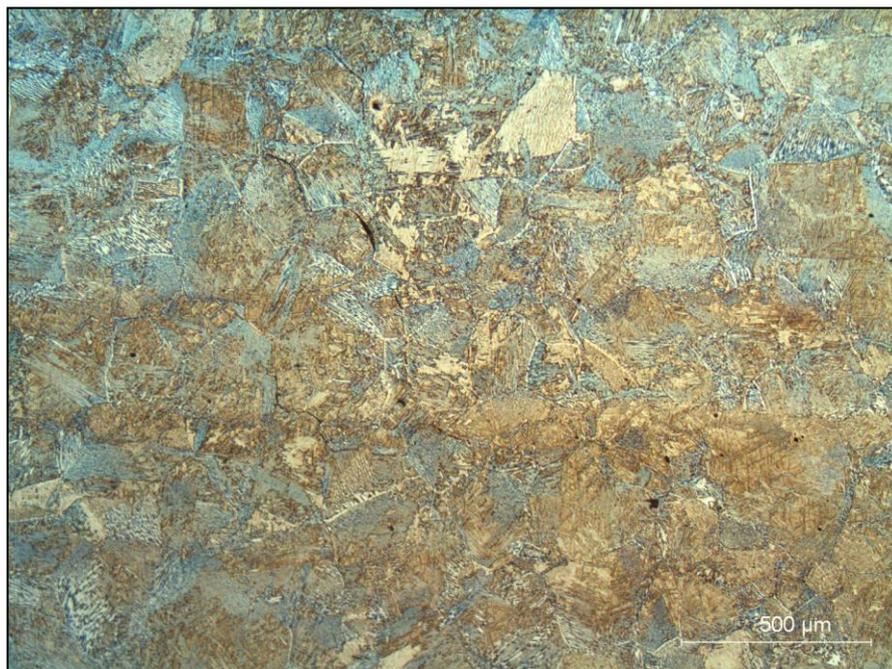
Como se pode observar pela macrografia da figura 4.24 o ciclo promoveu o crescimento de grão do material, mas não ocorreu a fusão, ou seja, ao se analisar esta superfície somente se está observando regiões de ZTA, pois a solda não teve penetração completa. Mesmo sendo uma seção paralela à solda (e não transversal como se costuma observar) é possível verificar que ocorreu o trincamento intergranular, na estrutura bainítica formada nas regiões onde houve o crescimento de grão austenítico, e os grãos têm tamanhos de quase 500 microns.

Na figura 4.25 é possível verificar o que parecem trincas formadas a partir de vazios, nos contornos, e também estruturas deformadas associadas às trincas, cujo aspecto está evidenciado no MEV (figura 4.26). A figura 4.27 mostra em detalhe as trincas apresentadas no contorno de grão da austenita prévia da ZTA GG da microestrutura em T13 no MEV.

As figuras 4.28 e 4.29 também mostram este aspecto de trincamento intermitente em contornos de austenita prévia onde a estrutura atual é bainítica.

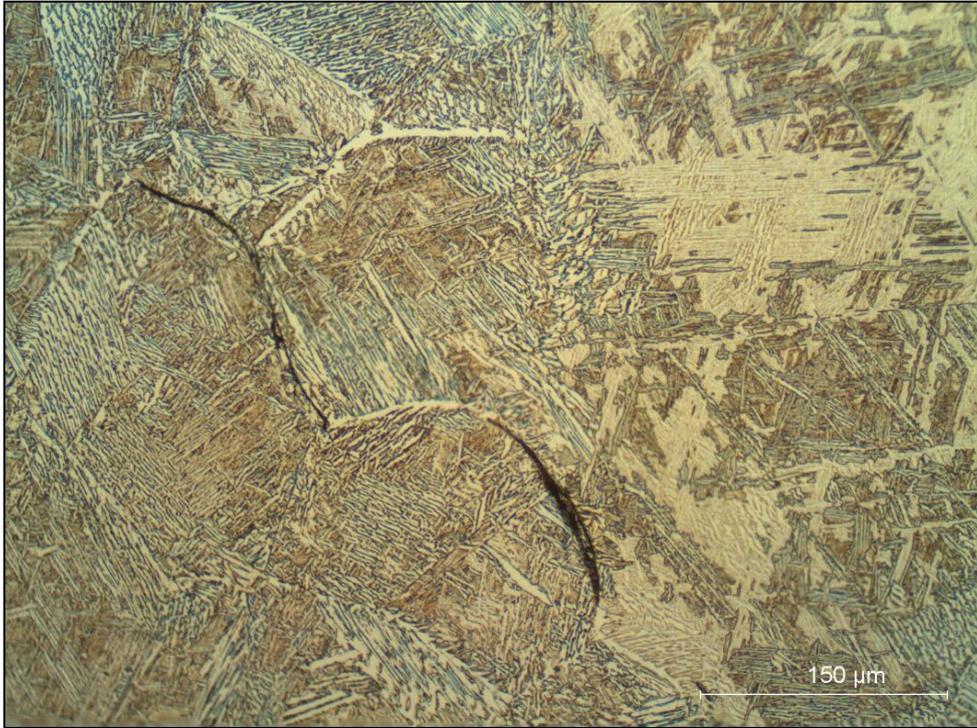


(a)

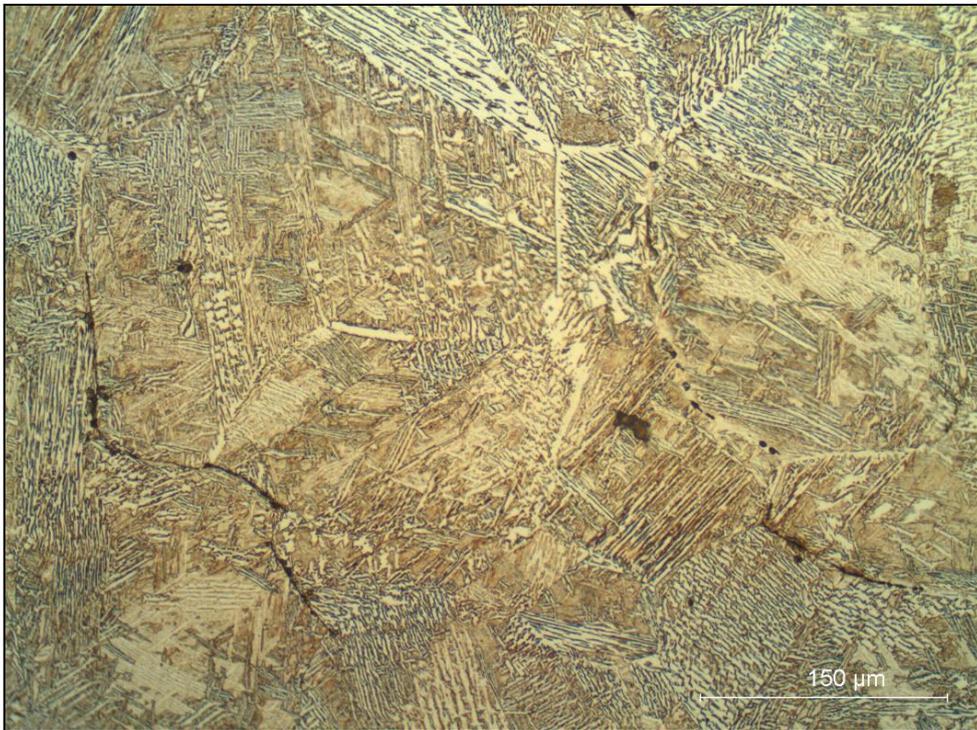


(b)

Figura 4.24: (a) macrografia da superfície polidas opostas a solda da chapa B e (b) micrografia em baixa ampliação da zona termicamente afetada da região 13. Ataque de Nital 2%.

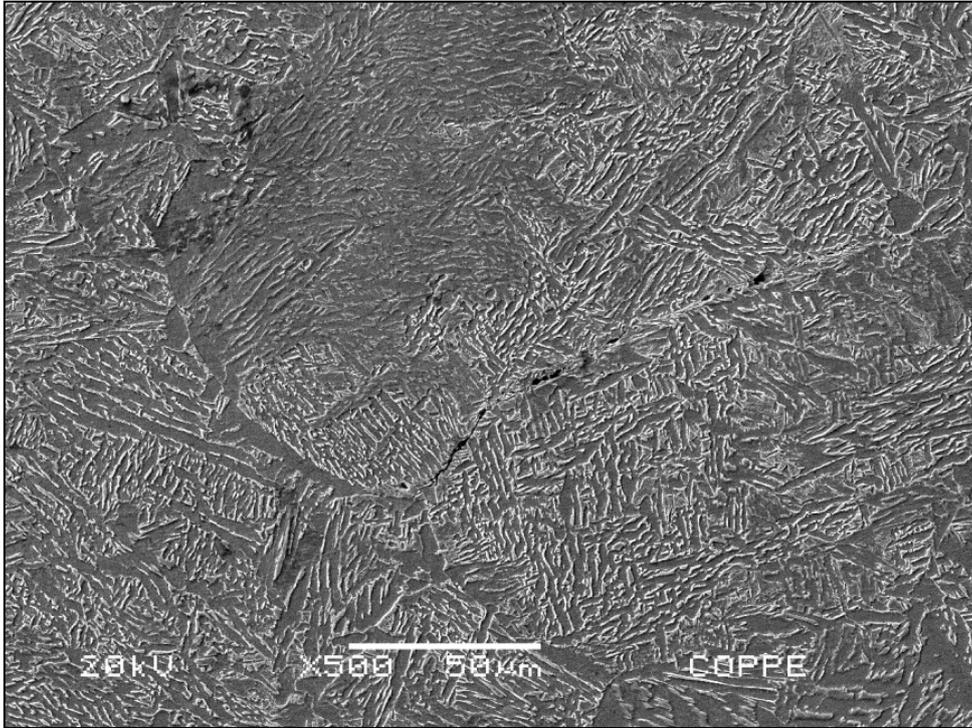


(a)

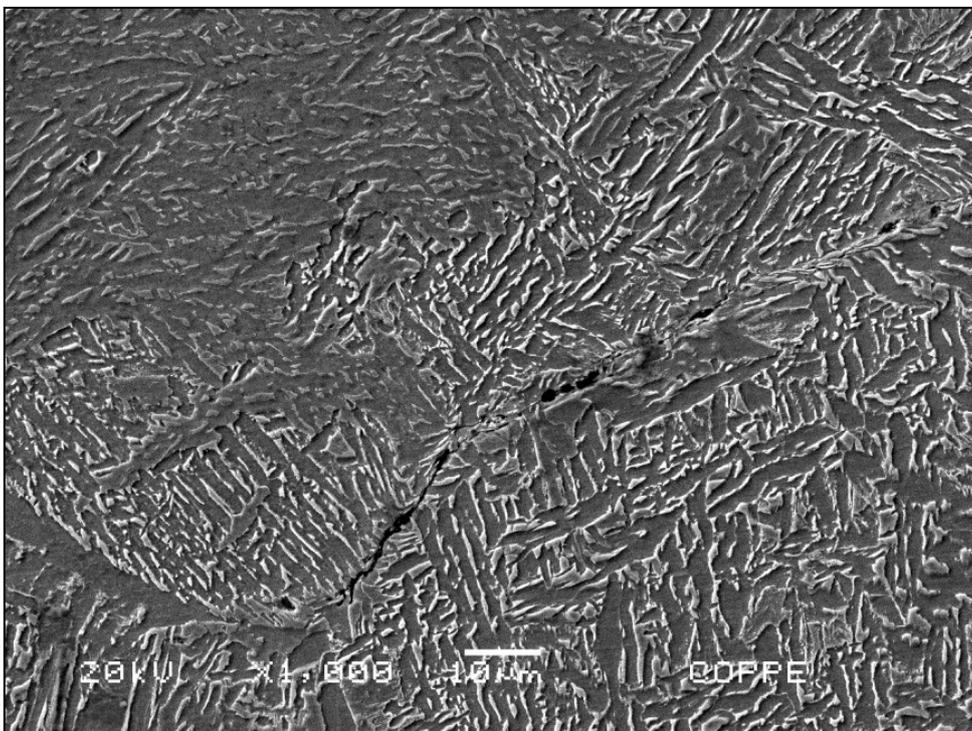


(b)

Figura 4.25: (a) micrografias das trincas intergranulares com (b) detalhe dos vazios nos contornos na zona termicamente afetada da região 13. Ataque de Nital 2%.

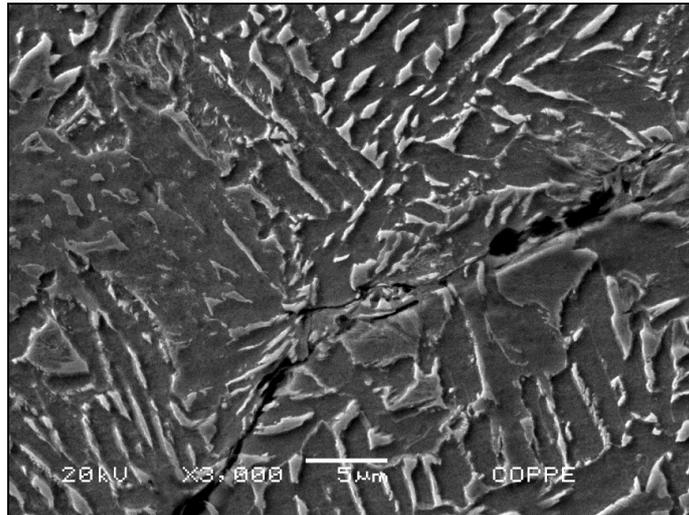


(a)

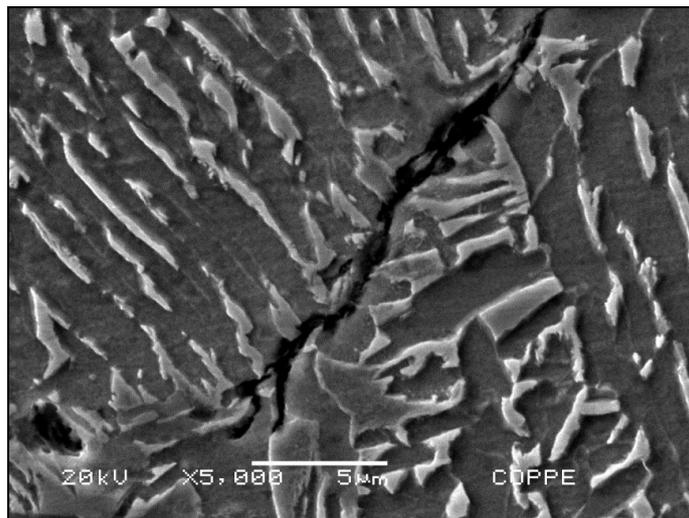


(b)

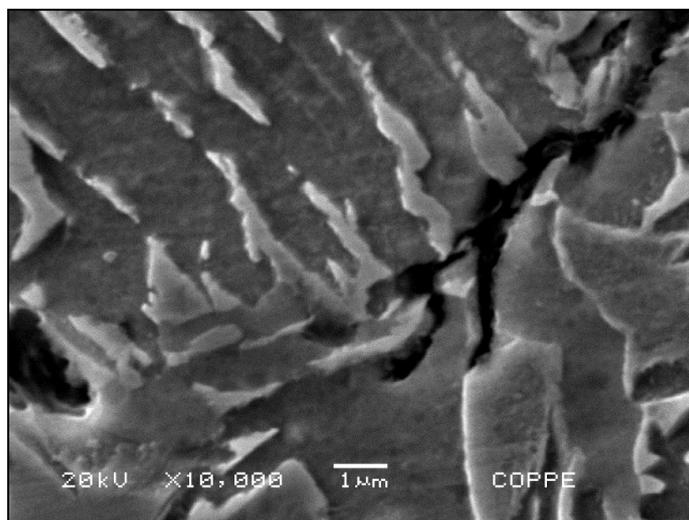
Figura 4.26: Micrografias em detalhe das trincas na zona termicamente afetada da região 13, em aumento de (a) 500x e (b) 1000x por MEV.



(a)

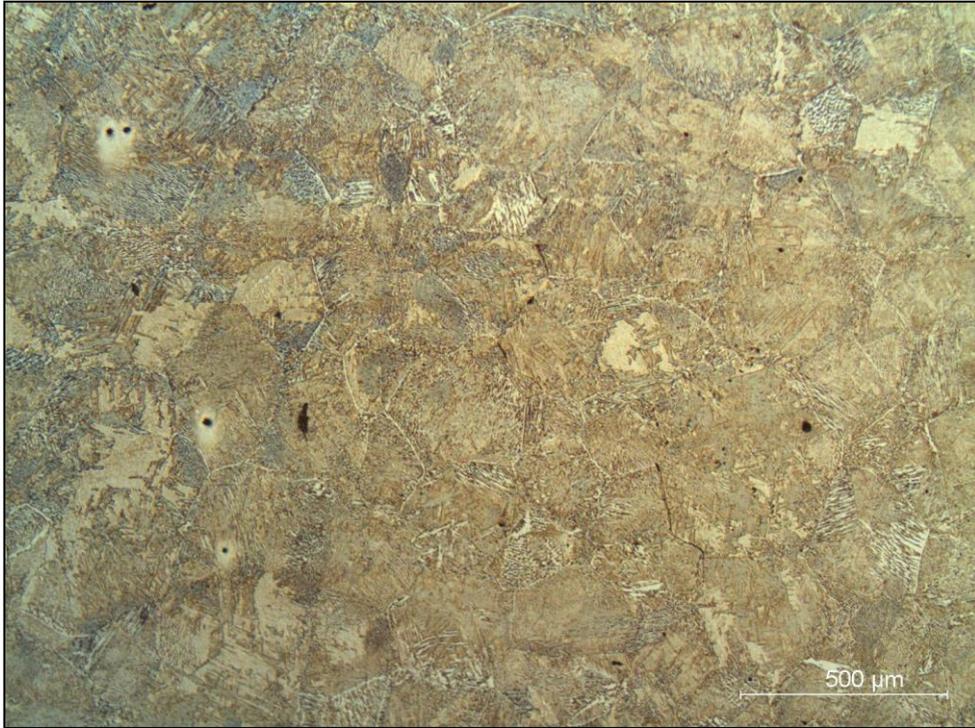


(b)

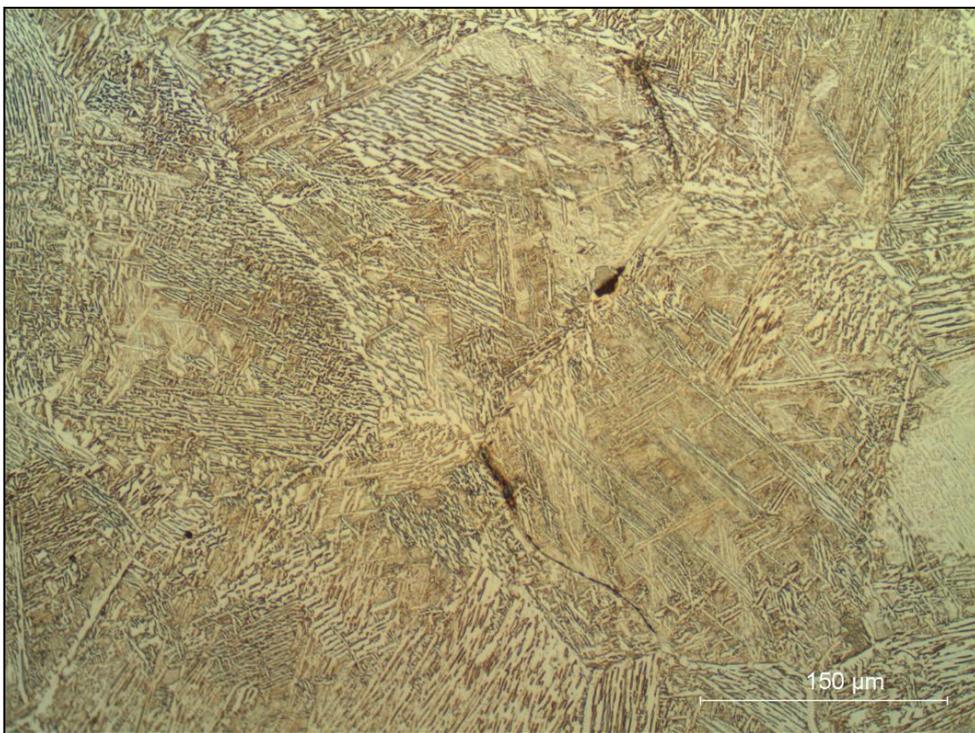


(c)

Figura 4.27: Detalhe das trincas apresentadas no contorno de grão da austenita prévia da ZTA na região 13, em aumento de (a) 3000x, (b) 5000x e (c) 10000x por MEV.

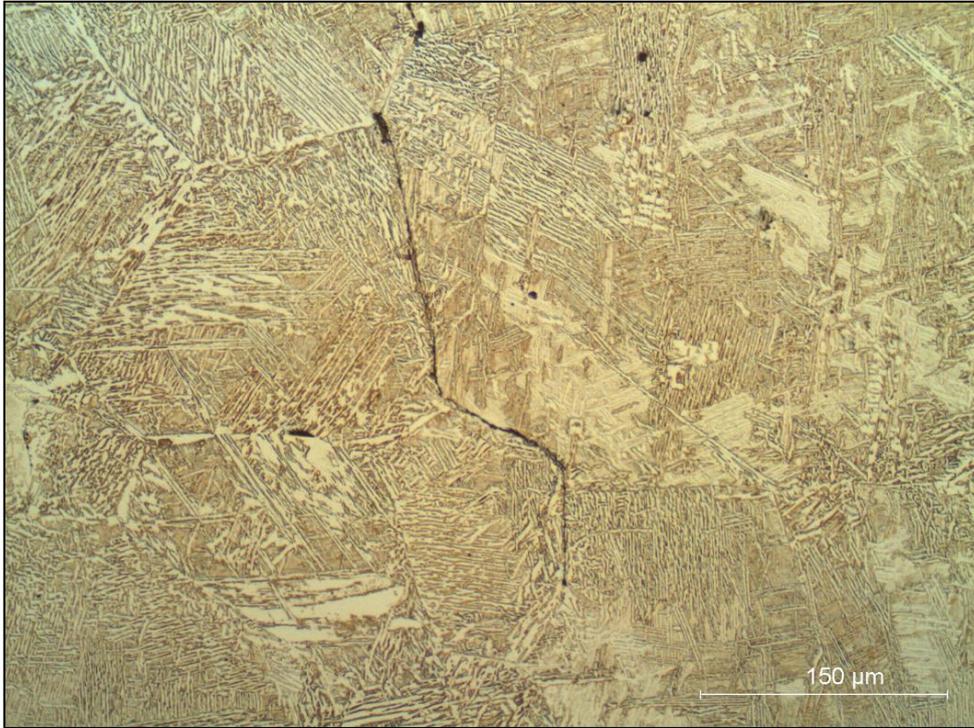


(a)

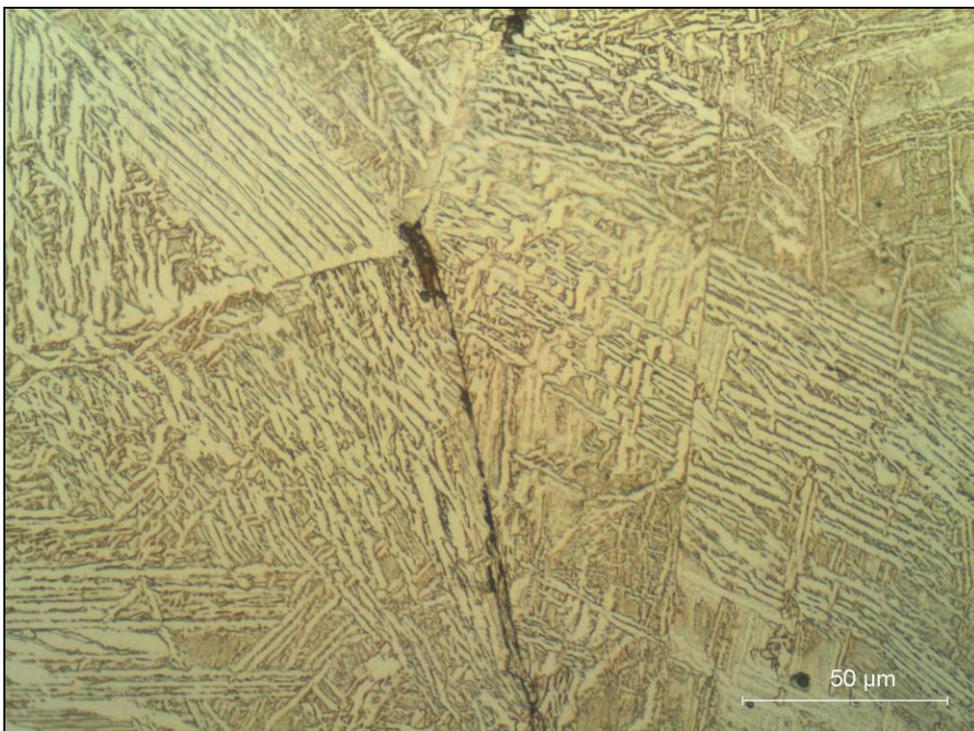


(b)

Figura 4.28: Micrografias em detalhe das trincas intergranulares na zona termicamente afetada da região 13, em aumento de (a) 50x, (b) 200x. Ataque de Nital 2%.



(a)



(b)

Figura 4.29: Micrografias em detalhe das trincas intergranulares na zona termicamente afetada da região 13, em aumento de (a) 200x, (b) 500x. Ataque de Nital 2%.

4.2.3 Trincas na seção transversal a solda da chapa B

Nesta seção é mais fácil ver que as trincas iniciaram na ZTA GG, muito próxima à zona de ligação, figuras 4.30, 4.31 e 4.39, ou seja, onde a granulometria da austenita prévia era a maior, e que existem trincas com ou sem estruturas deformadas nas adjacências, figuras 4.32 a 4.38. Na figura 4.35(b) é mostrado a presença de vazios nos contornos de grão da austenita prévia da ZTA por MEV.

Embora algumas regiões das chapas soldadas tenham apresentado durezas (HV 1 kg) máximas acima de 350HV, figura 4.22, as médias das medidas de dureza não excederam este valor. Na região da ZTA GG da microestrutura em T13, onde ocorreram as trincas, a dureza máxima foi de 294 HV.

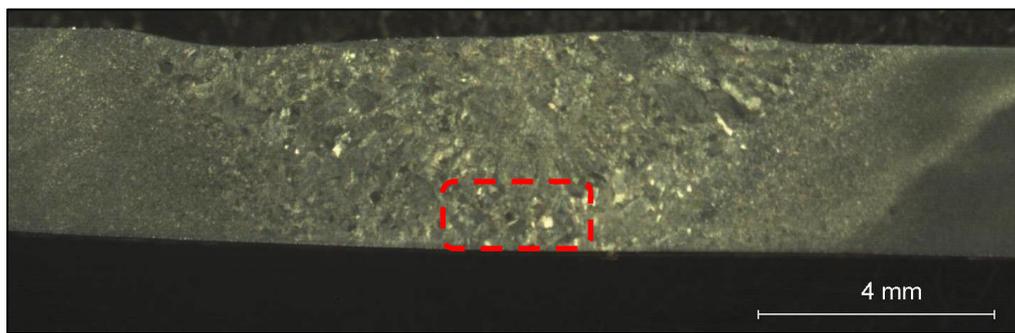
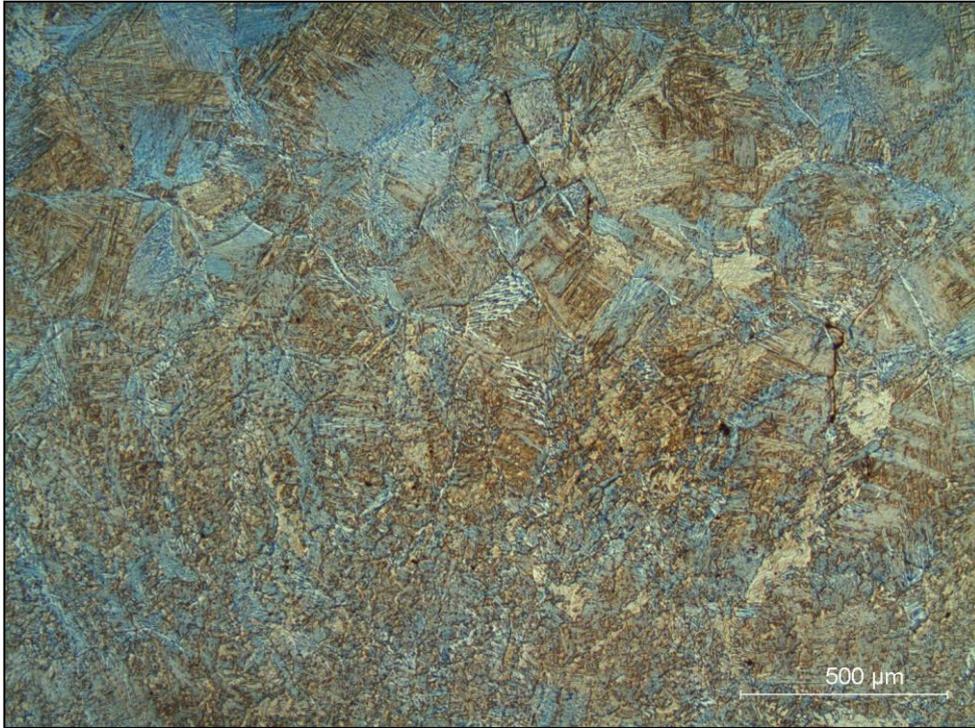
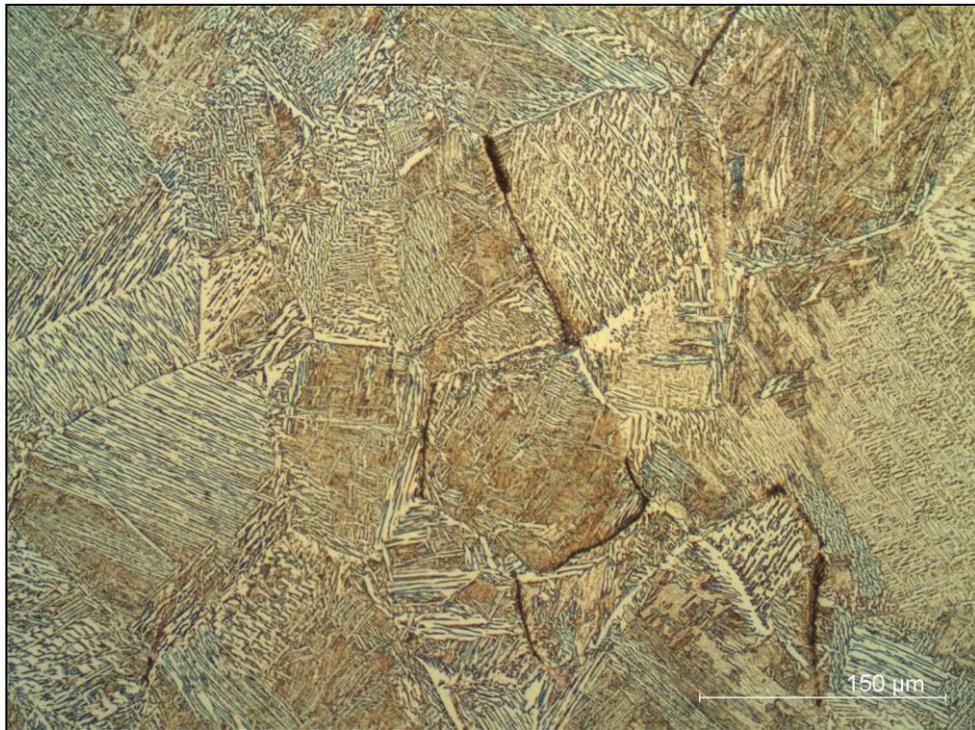


Figura 4.30: Macrografia da seção transversal a solda T13 da chapa B, com detalhe da localização das trincas. Ataque de Nital 2%.

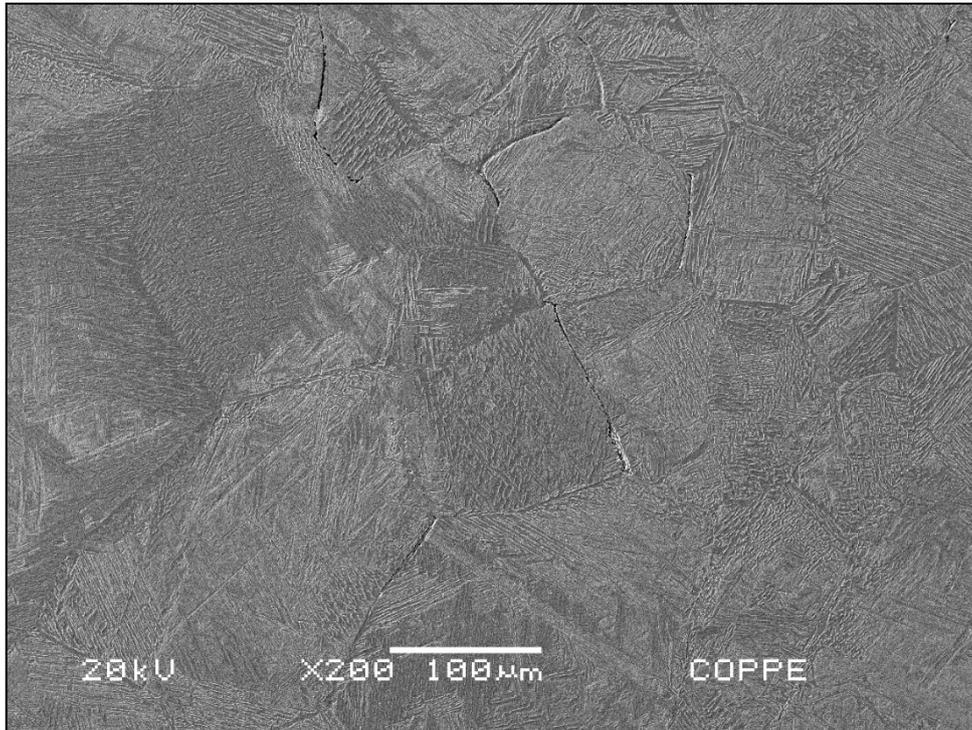


(a)

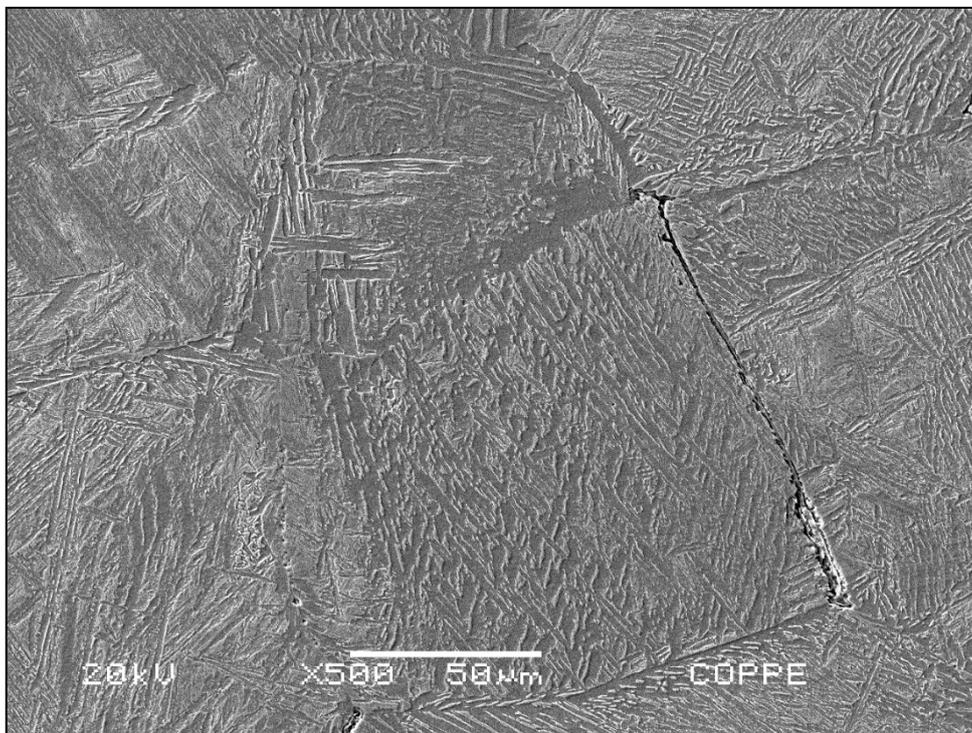


(b)

Figura 4.31: Micrografias da Seção Transversal a Solda na ZTA da T13, em aumento de (a) 50x e (b) 200x. Presença de trincas intergranulares. Ataque de Nital 2%.

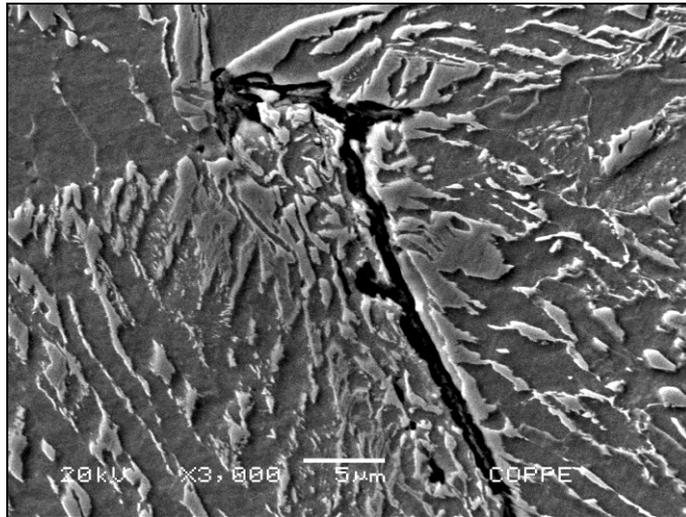


(a)

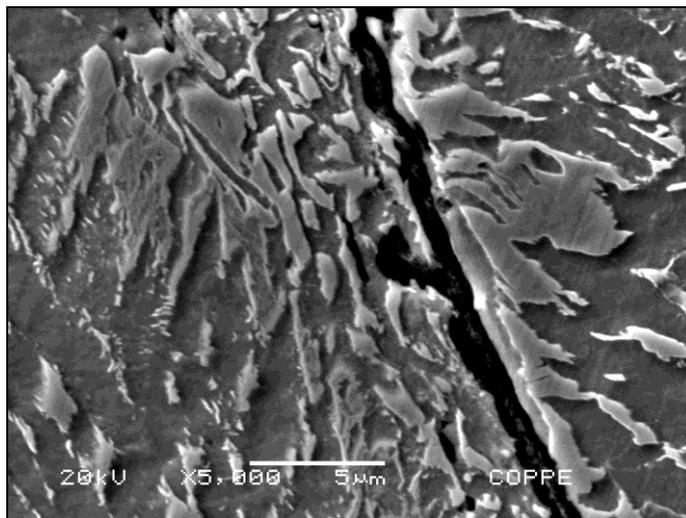


(b)

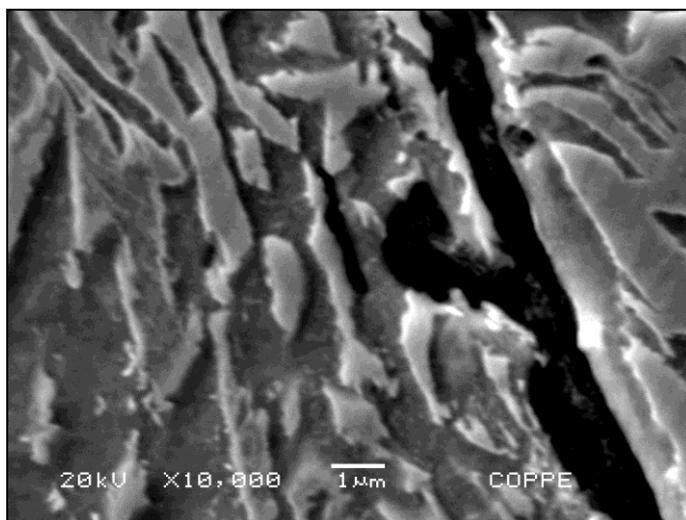
Figura 4.32: Micrografias em detalhe das trincas intergranulares da seção transversal a solda na ZTA da T13, em aumento de (a) 200x e (b) 500x por MEV.



(a)

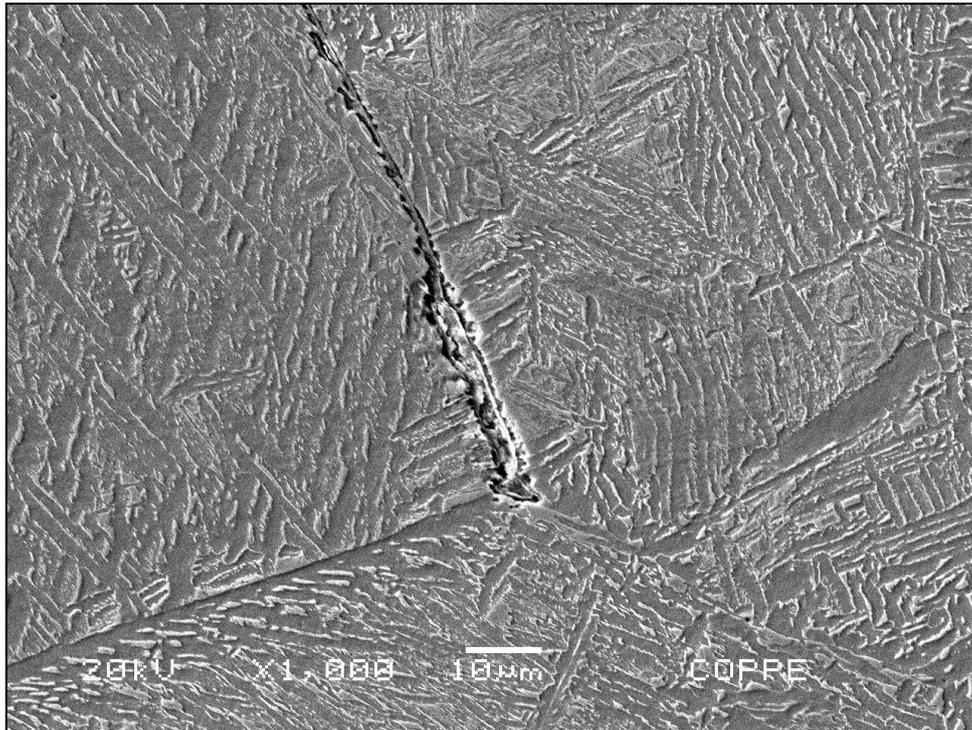


(b)

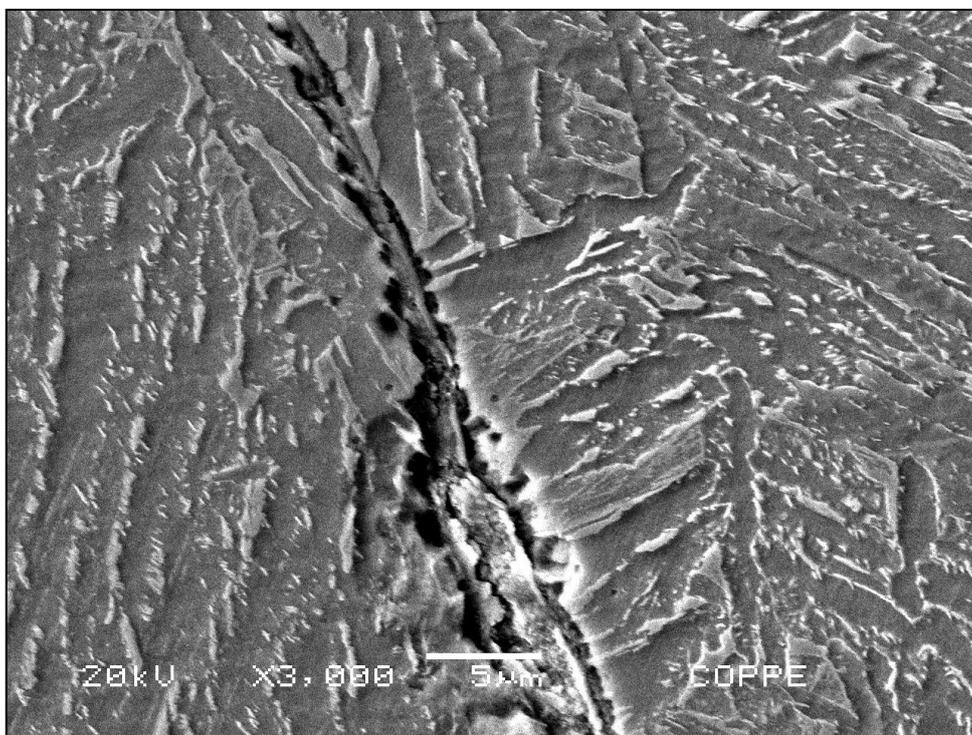


(c)

Figura 4.33: Micrografias em detalhe das trincas com deformação na seção transversal a solda na ZTA da T13, em aumento de (a) 3000x, (b) 5000x e (c) 10000x por MEV.

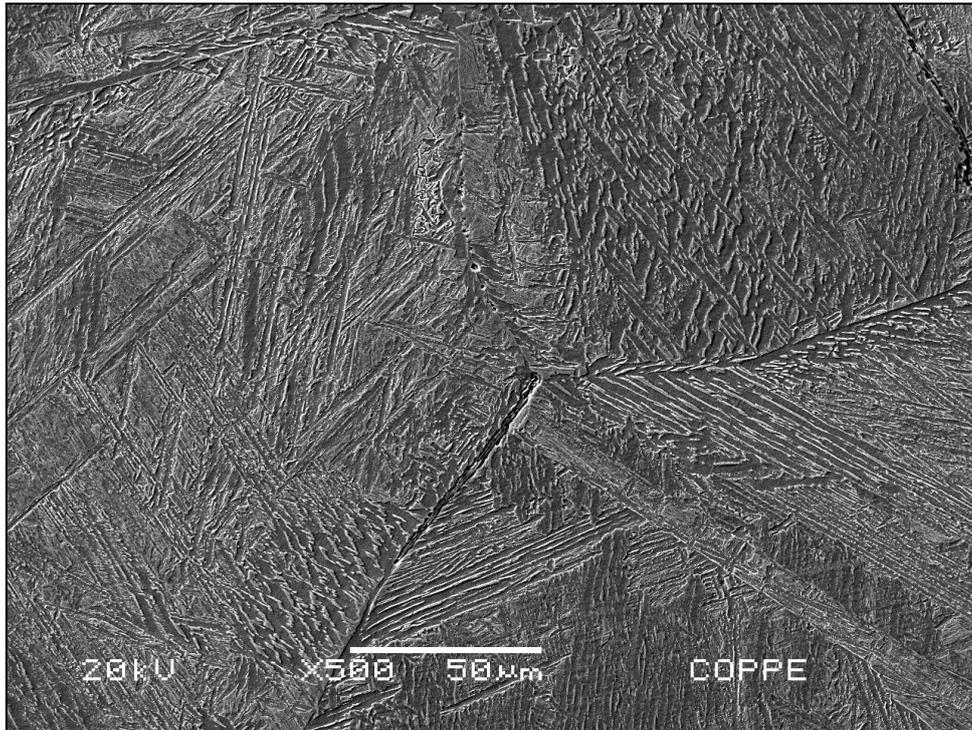


(a)

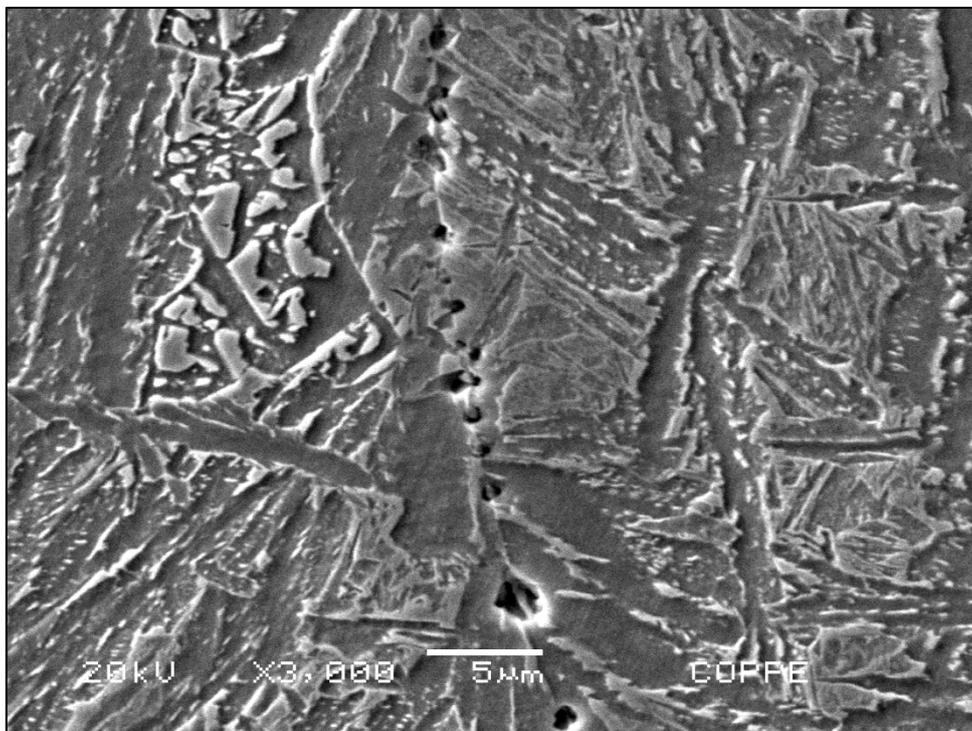


(b)

Figura 4.34: Micrografias em detalhe das trincas na seção transversal a solda na ZTA da T13, em aumento de (a) 1000x e (b) 3000x por MEV.

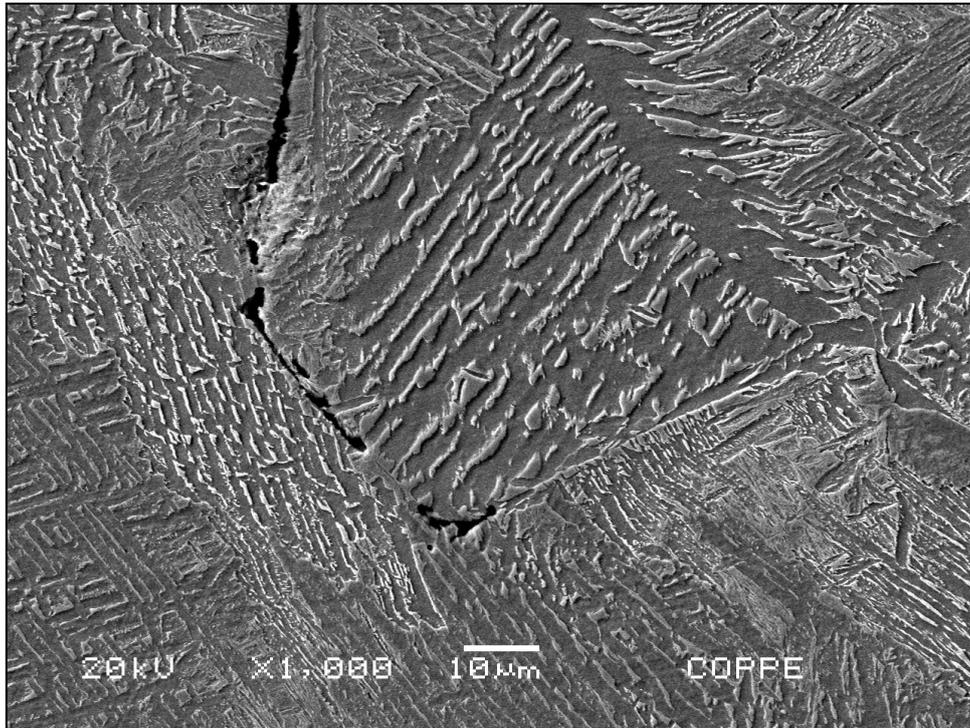


(a)

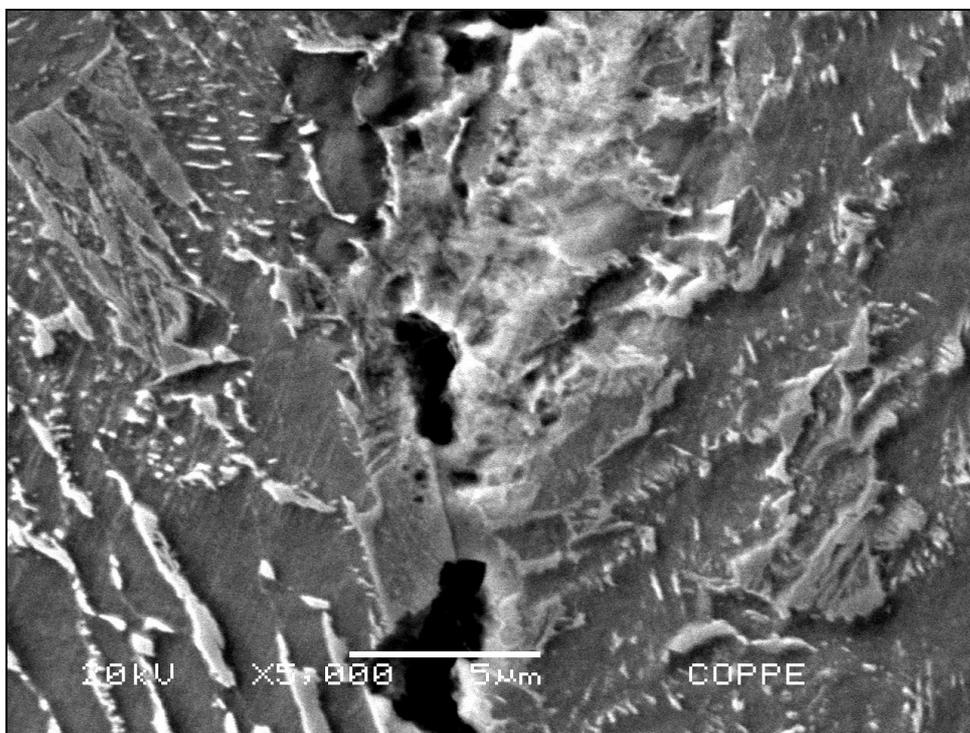


(b)

Figura 4.35: Micrografias em detalhe das trincas e vazios nos contornos de grão na seção transversal a solda na ZTA da T13, em aumento de (a) 500x e (b) 3000x por MEV.

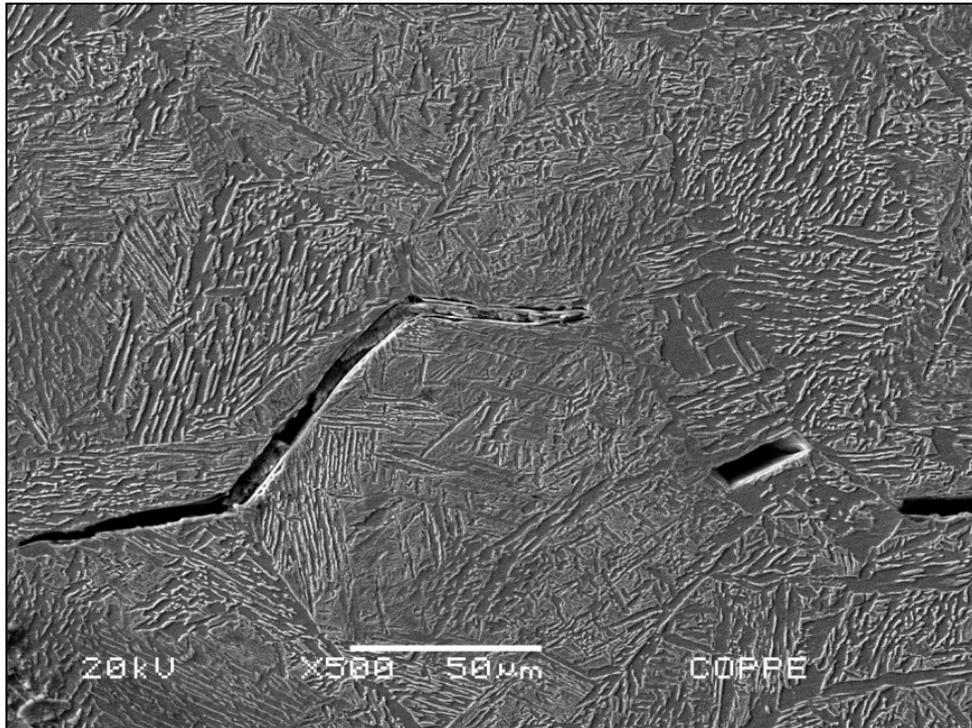


(a)

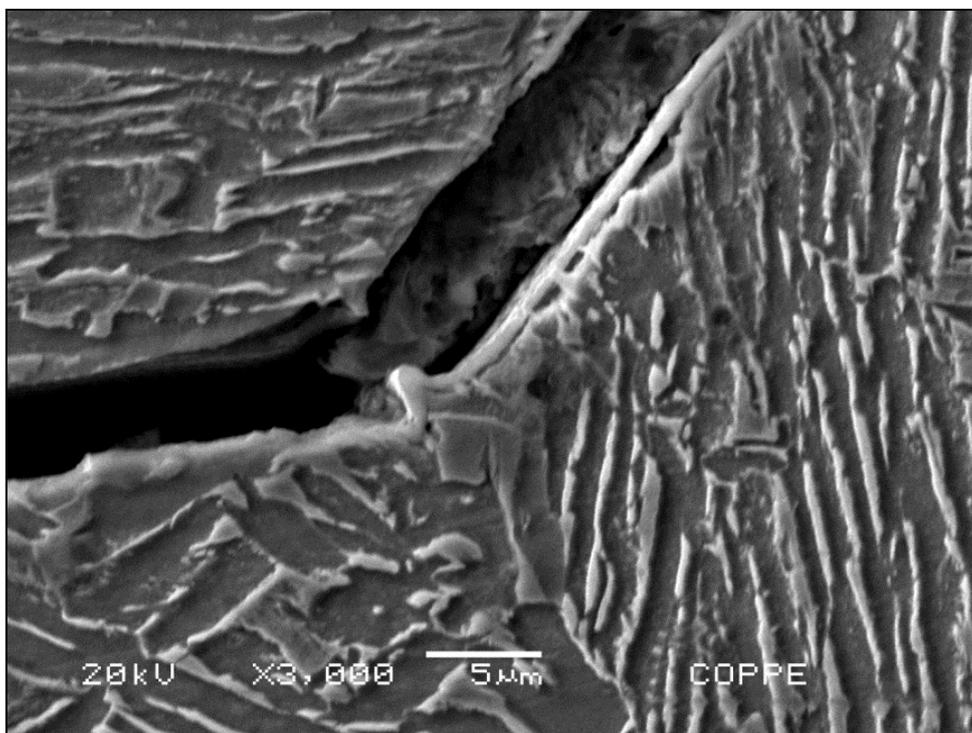


(b)

Figura 4.36: Detalhe do trincamento na seção transversal a solda na ZTA da T13, em aumento de (a) 1000x e (b) 5000x por MEV.

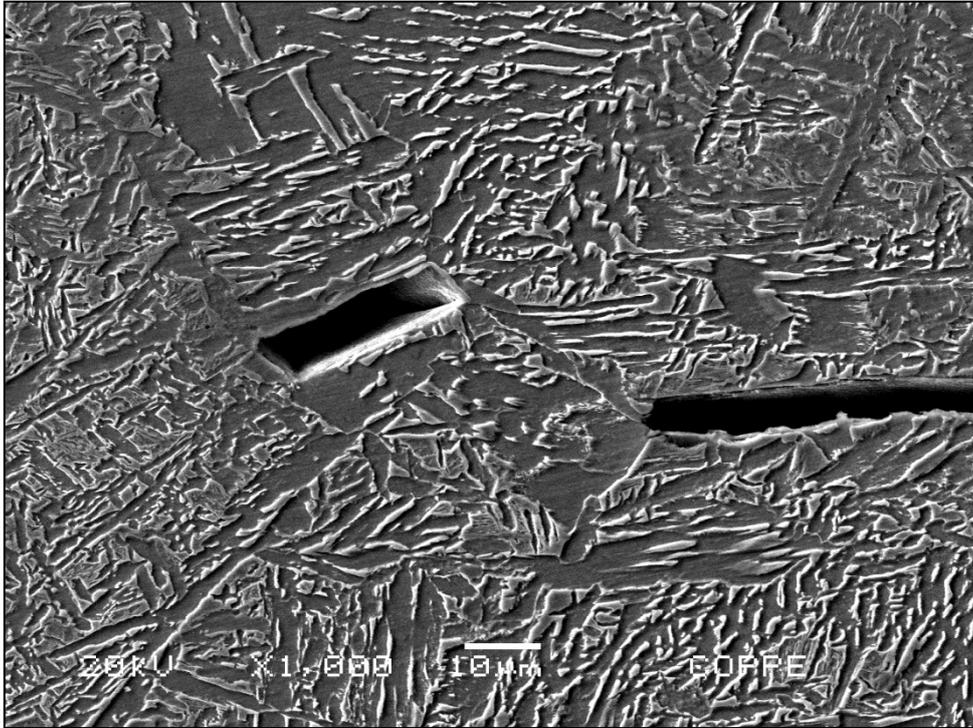


(a)

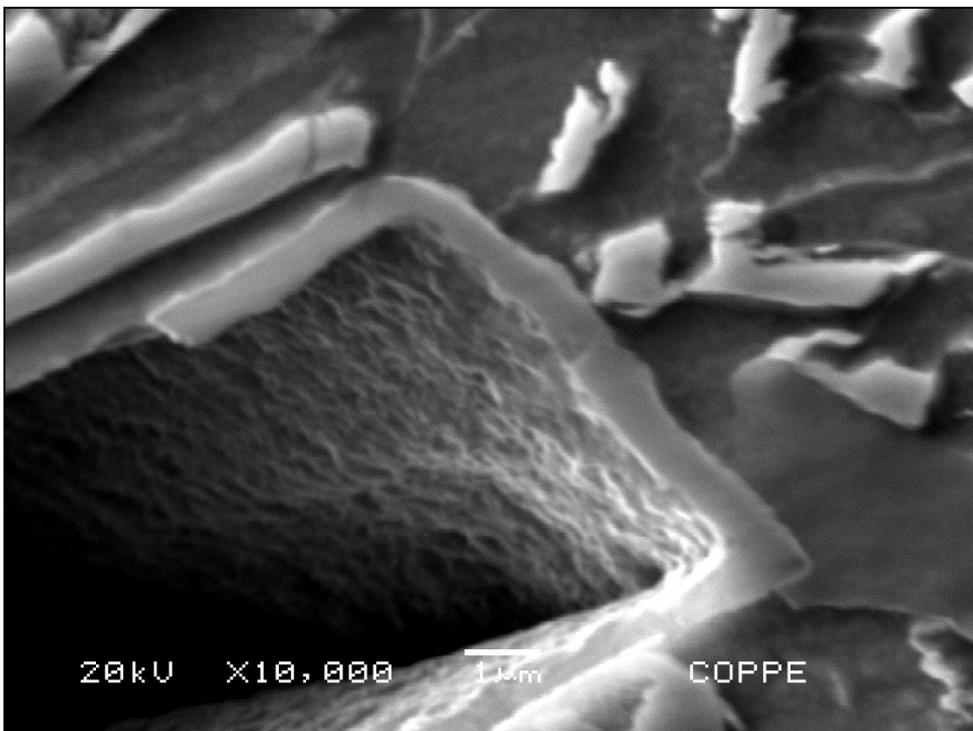


(b)

Figura 4.37: Microestruturas da região T13 apresentando detalhe uma trinca no contorno de grão da austenita prévia da ZTA na chapa B, em aumento de (a) 500x e (b) 3000x por MEV.



(a)

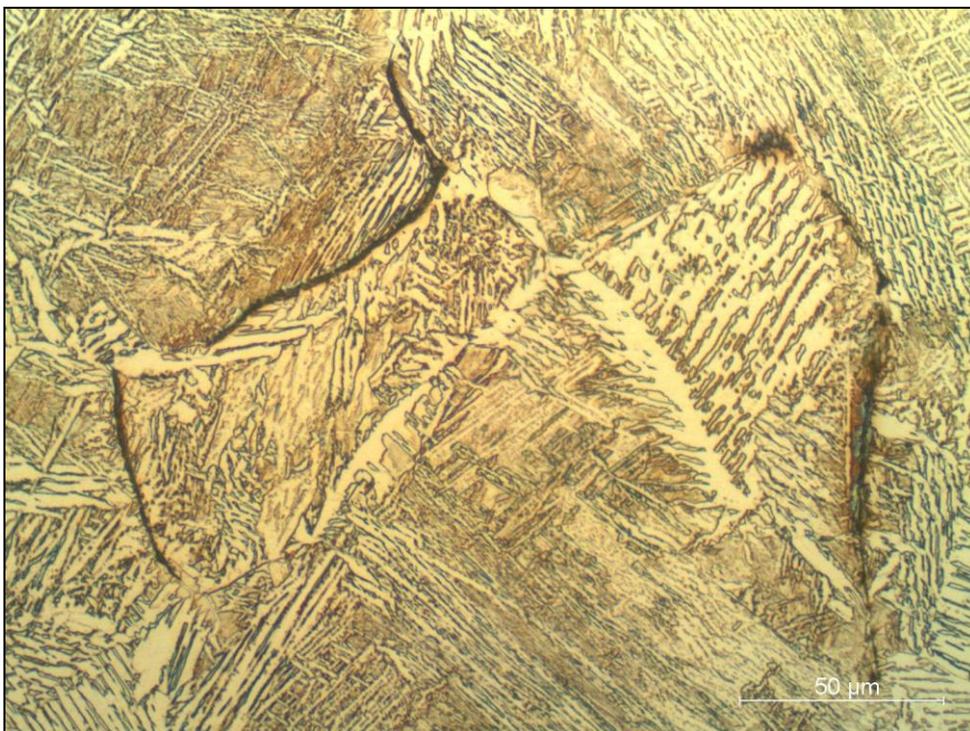


(b)

Figura 4.38: Microestrutura da região T13 apresentando detalhe uma trinca sem deformação na ZTA na chapa B, em aumento de (a)1000x e (b) 10000x por MEV.



(a)



(b)

Figura 4.39: Micrografias da seção transversal a solda na ZTA da T13 com presença de trincas, em aumento de (a) 200x e (b) 500x.. Ataque de Nital 2%.

5. DISCUSSÃO

5.1 Junta soldada como recebida

A junta soldada como recebida em aço C-Mn, acalmado ao alumínio, não desgaseificado a vácuo, com 150 mm de espessura, foi soldada por processo de alto aporte (SAW) devido a sua elevada espessura. A microestrutura é composta basicamente por ferrita acicular no metal de solda com dureza média de 198 HV10; e bainita nas regiões da zona termicamente afetada (ZTA) com dureza variando entre 188 e 220 HV10 na região de grãos grosseiros próximos a linha de fusão. O material de base é composto por microestrutura ferrítico-perlítica, com algumas regiões do centro da chapa em estrutura acicular (ferrita de Widmanstätten), e regiões com bandas de segregação e inclusões onde a estrutura é ferrítico/perlítica e bainítica.

A composição química da chapa ao longo da espessura, apresentada na tabela 3.2, mostra elementos típicos de um aço C-Mn acalmado ao alumínio, apresentando baixos teores de enxofre e fósforo, porém com variações químicas significativas para diferentes pontos (carbono, por exemplo, variando de 0,150 a 0,175% ou manganês de 1,36% a 1,51%), explicando as variações microestruturais onde existem as segregações. Existe ainda a presença de elementos residuais como Nb e Ti não usuais em aços C-Mn, porém não raramente encontrados, mas que também podem afetar a estrutura do aço quando segregados. Observa-se que o nitrogênio apresenta valor muito elevado, que é aproximadamente quatro vezes maior que o valor usual de um aço carbono.

A susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio de um aço está relacionada tanto com a composição química do material, como com seu processamento siderúrgico, pois estes afetam a formação de inclusões e a facilidade do material em acomodar hidrogênio na rede cristalina (HUANG, 2011).

Em uma junta soldada de aço estrutural, onde o material não vai trabalhar em condições que possam sofrer algum tipo de hidrogenação, garantir baixa susceptibilidade ao trincamento pelo hidrogênio não é exatamente uma preocupação, mas garantir que o material não sofra trincamento a frio após a soldagem é muito importante, e de certa forma a questão microestrutural acaba sendo determinante.

A adição de elementos de liga em aços está diretamente relacionada com os efeitos que se espera nas propriedades mecânicas. Quanto maior o nível de resistência mecânica dos aços, maiores são as tendências de trincar a frio na soldagem.

No caso dos aços C-Mn, que apresentam o Mn como o principal elemento de liga, não se espera que o nível de resistência mecânica do material seja elevado. A estrutura é ferrítico-perlítica, em geral refinada pelo efeito do manganês, mas raramente se espera estruturas martensíticas no material de base. Com relação às regiões da ZTA, o teor de carbono usual do metal de base (de até 0,25%) associado a um alto teor de manganês, que pode chegar a 1,6%, podem favorecer a têmpera do material nesta região da junta. A formação martensítica é, segundo a literatura básica, a causa da fragilização pelo hidrogênio conhecida como trinca a frio.

É importante mencionar que em geral as trincas a frio não ocorrem no metal de solda, pois apesar da estrutura deste aço ser fundida e muitas vezes grosseira, a composição química dos consumíveis de solda é de baixo carbono e dificilmente ocorre a têmpera do metal de solda, ou seja, a estrutura é refinada e de alta resistência, mas basicamente ferrítica.

Para evitar a formação da estrutura martensítica na ZTAGG e, portanto, o trincamento pelo hidrogênio, são necessários cuidados na soldagem para evitar resfriamentos muito rápidos. Estes cuidados são: a adoção de pré-aquecimento, principalmente em chapas de grande espessura (BEZERRA, 2005); e o uso de aportes compatíveis com as espessuras, pois aportes muito baixos tendem a promover resfriamentos muito rápidos e conseqüentemente a têmpera.

Em solda essa tendência é medida pelo carbono equivalente (CE), cuja fórmula mais comumente empregada é a do Instituto Internacional de Soldagem (IIW) CE_{IIW} (fórmula 2.1), conforme visto anteriormente (ASM HANDBOOK, 1993). Sabe-se que aços com $CE > 0,4$ necessitam dos cuidados especiais mencionados anteriormente.

Para este aço (composição da tabela 3.2), o valor do CE é de 0,45, mas o trincamento sofrido nesta chapa não era esperado, pois durante a soldagem foram tomados os cuidados básicos de pré-aquecimento para evitar a formação martensítica, considerado pela literatura como um dos fatores necessários para a formação de trincas a frio. E de fato ao analisar a microestrutura da junta como recebida (figuras 3.1 e 3.3) verificou-se que a microestrutura formada era bainítica com dureza máxima de

220HV10 na ZTAGG, ou seja, bem inferior ao limite de 350HV10, mesmo nas regiões de trincamento (figura 3.3), ou seja, não existia a microestrutura martensítica e com elevada dureza (BEZERRA, 2005), que juntamente com o hidrogênio e as tensões residuais seriam os fatores requeridos para o trincamento a frio.

O fato de a chapa ter 150 mm de espessura, e as regiões de segregações serem mais centrais pode ter influenciado na dificuldade do hidrogênio de sair do material ao ser resfriado.

Isto significa que o fato do material ter impurezas que pudessem aprisionar o hidrogênio, traria ao aço maior susceptibilidade ao trincamento a frio do que o fato do material ser temperável, pois quanto à temperabilidade já se sabe que o pré-aquecimento pode evitar a formação martensítica, mas quanto às impurezas não existe um conhecimento específico de quais cuidados adicionais deveriam ser tomados quando o material estivesse com uma elevada quantidade de hidrogênio, pelo menos para este tipo de aço cuja resistência mecânica não é alta.

Para a junta como recebida, mesmo com valores de dureza baixos na ZTA (inferiores a 220 HV10) e com estrutura bainítica na zona termicamente afetada de grãos grosseiros foram detectadas trincas em contornos de austenita prévia, como mostra a figura 3.4, e a morfologia sugere que o trincamento tenha sido induzido pelo hidrogênio.

O fenômeno ocorrido nesta junta sugere que o hidrogênio, possivelmente proveniente do metal de solda, teria permanecido em grande quantidade em sítios aprisionadores do tipo inclusões, segregações e impurezas. Estas segregações, assim como a presença de inclusões ou precipitados em maior quantidade no material, poderiam representar um sério problema com relação à fragilização, pois é possível que estes atraiam o hidrogênio para regiões específicas, aumentando sua concentração local e segregando em algum ponto, como nos contornos de grão.

Conforme visto na revisão, na soldagem o hidrogênio é absorvido pela poça de fusão através da atmosfera do arco, e durante o resfriamento, grande parte deste hidrogênio evolui para o ambiente a partir do próprio metal de solda, pois durante a solidificação sua solubilidade cai drasticamente, figura 2.7, porém parte dele se difunde para a ZTA e metal de base pelo modelo ilustrado na figura 2.10. Conforme o metal de solda se transforma de austenita para ferrita, o hidrogênio difunde para a vizinhança

devido à menor solubilidade do hidrogênio na ferrita em relação à austenita, porém, o menor coeficiente de difusão do hidrogênio na austenita dificulta a difusão do hidrogênio da ZTA para o metal de base antes da transformação da austenita.

A hipótese inicial foi de que esta difusão do hidrogênio para fora das adjacências da solda não tivesse ocorrido como seria esperado pela presença de impurezas ou inclusões no material de base, e isto tivesse causado um aumento de concentração de hidrogênio nas regiões da ZTA GG. Depois do resfriamento, e por efeito de tensões ou deformações localizadas, estes sítios aprisionadores poderiam ter liberado o hidrogênio e mesmo estruturas menos susceptíveis, como a bainítica, teriam sofrido a fragilização.

Como base para o fenômeno estudado neste trabalho sugere-se que na junta como recebida a trinca ocorreu no meio de sua espessura, devido a sinergia entre três efeitos: 1) porque as regiões de segregações poderiam ter aprisionado o hidrogênio; 2) porque estas regiões centrais apresentariam mais alta triaxialidade e maior tensionamento residual; e 3) porque no meio da espessura o hidrogênio precisaria migrar longas distâncias para sair (SAVAGE *et al.*, 1976; WANG *et al.*, 2002; Szost *et al.*, 2013; OLDEN *et al.*, 2013).

Em função da junta como recebida ser muito espessa não foi possível neste experimento simular um estado de triaxialidade elevado ou grandes distâncias para difusão do hidrogênio na solda, mas foi possível simular regiões segregadas e soldadas. Também foi possível impor um ciclo térmico em chapas previamente hidrogenadas, que promovesse a formação de estruturas bainíticas na ZTAGG, o que foi a primeira preocupação.

5.2 Chapas soldadas previamente hidrogenadas

Para avaliar o efeito de aprisionadores de hidrogênio na soldagem e o trincamento nesse material específico, de acordo com o planejamento do trabalho, foram hidrogenadas chapas retiradas de posições no material que contivessem segregações e impurezas no centro da junta como recebida. Foram extraídas chapas de 4 mm de espessura do mesmo material, que foram tratadas a 900°C por 1h e resfriadas ao ar, para assegurar completa desidrogenação, o que conseqüentemente modificou a sua microestrutura, figura 3.8, pois o tratamento promoveu um efeito de normalização. Esta

modificação no entanto não foi importante pois os ciclos térmicos de soldagem impostos causaram nova austenitização e crescimento de grão austenítico na região da ZTA.

Estas chapas contendo regiões centrais segregadas foram hidrogenadas (chapas A e B) em mesmas condições, mas com diferentes tempos de pós-hidrogenação, e sofreram um rápido ciclo térmico de soldagem sem pré-aquecimento. A condição de hidrogenação das chapas e o seus ciclos térmicos de soldagem foram descritas nas tabelas 3.4 e 3.5, respectivamente. Após a hidrogenação, a chapa A ficou 48h ao ar antes de soldar para avaliar o comportamento do aprisionamento do hidrogênio em sua microestrutura. Não apareceram trincas nesta chapa, o que sugere que neste tempo de espera o hidrogênio difusível saiu e o que ficou retido não foi suficiente para promover trincamento na estrutura bainítica.

Na literatura não está claro como o hidrogênio interage na microestrutura bainítica, se o que causa a fragilização seria o que está na forma retida ou difusível. O efeito do aprisionamento de hidrogênio em um aço bainítico com agregados de ferrita e sem carbonetos (SB 200 e SB300), em comparação com um aço martensítico endurecido (100Cr6 e 100Cr6+0,5V) foi estudado por Szost *et al.* (2013), que hidrogenou por 24 h a 80°C amostras de cada um destes materiais e analisou a quantidade de hidrogênio logo após a hidrogenação. Após 24 h do carregamento eletrolítico foi observado apenas o hidrogênio que ficou retido. Este tempo de 24 h foi baseado na difusão do hidrogênio na martensita da literatura e pelo cálculo de difusão do hidrogênio dado pela seguinte fórmula:

$$\bar{x} = \sqrt{2D_H t} \quad (5.1)$$

Onde \bar{x} é a distância média que um átomo de hidrogênio pode se difundir durante um tempo t , e o D_H é o coeficiente de difusão. De acordo com essa equação o tempo para o hidrogênio se difundir 1 mm a 25°C na martensita é de 12 h e no tempo de 24 horas todo o hidrogênio difusível já teria evoluído para o ambiente. Na figura 5.1 é observado o teor total de hidrogênio para os dois materiais antes e após 24 h. O autor conclui que na bainita estudada, sem carbonetos, o aprisionamento de hidrogênio ocorreu na interface entre a ferrita e a austenita retida, o que sugere que este

aprisionamento é reversível e a sua energia diminui com a coerência da interface (Szost *et al.*, 2013).

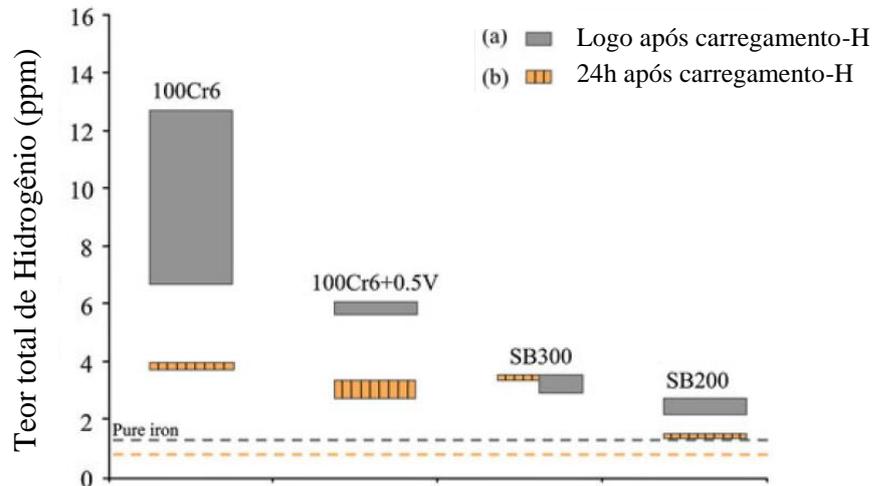


Figura 5.1: (a) Hidrogênio total medido logo após o carregamento de H e (b) teor de hidrogênio aprisionado após 24h (Adaptado de Szost *et al.*, 2013).

Com relação às microestruturas formadas nas diferentes regiões da solda, cabe ressaltar que foi aplicado um cordão com aporte de calor compatível com a soldagem em uma chapa de 4 mm, para obter microestruturas de solda similares à da junta como recebida sem que necessariamente este procedimento (TIG autógena) tivesse relação com o da junta recebida (SAW com consumíveis).

Foram obtidas microestruturas similares entre a solda da junta como recebida e as soldas realizadas nas chapas, identificadas como chapas A, B e C, principalmente na ZTAGG, e também foi identificado trincamento pelo hidrogênio semelhante ao ocorrido na junta como recebida. Na figura 3.4 está apresentado o trincamento na região próxima da zona de ligação da microestrutura da junta soldada como recebida e na figura 4.29, o trincamento ocorrido na ZTA da região 13 da chapa B, que foi a única região que trincou.

O ponto central da análise é que o trincamento ocorreu somente na posição 13 da chapa B, e estas trincas somente ocorreram na ZTAGG, associadas a estruturas bainíticas. Por isso o foco do trabalho é na ZTAGG, e o que sugere é que nesta região há aprisionadores de hidrogênio que podem levar ao trincamento depois de resfriar, mas

não se pode deixar de mencionar que em várias outras posições soldadas foram formadas estruturas martensíticas, que não trincaram. Dessa forma algumas afirmativas da literatura podem ser contestadas, como será melhor analisado no item 5.3.

As regiões que formaram estrutura martensítica e cuja dureza foi muito alta, chegando a 500 HV, foram:

- Regiões de metal de solda autógeno, pois a granulometria grosseira da solda combinada com a composição química do metal de base fundido promoveu soldas muito temperáveis. Nenhuma trinca ocorreu em metal de solda.
- Bandas de segregação originais do metal de base (provavelmente ricas em carbono e segregações de V e Nb) que foram aquecidas em alta temperatura, posicionadas dentro da ZTA, mas um pouco mais afastado da zona de ligação, ou seja, fora da ZTAGG. Não ocorreram trincas nas bandas de segregação.
- Posição 7 (próximo ao início do ciclo térmico de soldagem), pois o ciclo de soldagem foi mais rápido, como explicado abaixo. Nesta posição não foram verificadas trincas.

Os resultados apresentados na tabela 4.1 mostram um resumo dos resultados de dureza, microdureza e micrográficos. De forma geral as durezas nas seções transversais das posições T7 estão superiores as das T13, como podem ser observadas nas figuras 4.1, 4.8 e 4.15, que apresentam o perfil de durezas HV1. O gradiente do ciclo de soldagem em T7 é maior devido à ausência de pré-aquecimento no começo do ciclo térmico favorecendo estruturas de mais alta dureza, martensíticas, na ZTA GG como mencionado acima. Conforme o arco vai caminhando ao longo da chapa, o calor vai aquecendo as regiões seguintes e conseqüentemente em T13 o pré-aquecimento é maior. A penetração de solda cresce e o resfriamento se torna mais lento, sendo por isso que as estruturas em T13 são mais grosseiras, de estrutura bainítica e menor dureza do que T7.

5.3 Interação do hidrogênio com as microestruturas da chapa soldada

De maneira geral as microestruturas nas diversas regiões de solda são bainíticas e martensíticas, sendo que o metal de solda corresponde à mesma composição do metal de base fundida e as regiões da ZTA correspondem à mesma composição do metal de base aquecida em diferentes temperaturas, com diferentes crescimentos de grão austenítico, e resfriamentos rápidos. Na altura do ponto 7 o resfriamento foi mais rápido, pois estava menos preaquecido, e mais lento no ponto 13, mais preaquecido pelo próprio ciclo térmico de soldagem.

É importante ressaltar que neste trabalho o metal de base foi hidrogenado e depois soldado, que é diferente do hidrogênio que entra no arco elétrico e permanece na poça de fusão até o momento em que ocorre a solidificação, e este migra para ao metal de base passando pela ZTA. Neste caso estudado, tudo indica que no momento do ciclo térmico de soldagem somente a chapa B tinha uma concentração de hidrogênio suficiente para promover o trincamento após o resfriamento.

Os efeitos visíveis da ação de hidrogênio na chapa B foram a formação de grande quantidade de poros do metal de solda e trincas na ZTA GG, ambos os efeitos que somente ocorreram na chapa B. Nas chapas A e C também se formaram poros no metal de solda, porém em menor quantidade. Provavelmente o hidrogênio que estava dissolvido no líquido da chapa B, pode ter se combinado no momento da solidificação formando bolhas que permaneceram como poros no metal de solda.

Foi observado que nenhuma trinca ocorreu no metal de solda, apesar deste ter apresentado estruturas tão ou mais duras e grosseiras que a ZTA. Apesar das chapas A, B e C possuírem mesmas características microestruturais e apresentarem mesmas condições impostas pelo ciclo térmico de soldagem, somente a chapa B apresentou trincas. As chapas A e C não trincaram por não apresentarem hidrogênio retido em sua estrutura no momento em que sofreram as transformações no resfriamento. Com relação à chapa C é o esperado, porém em relação à chapa A é possível afirmar que as segregações e inclusões, presentes nesta chapa, não foram fortes o suficiente para aprisionar uma quantidade significativa de hidrogênio nos aprisionadores.

O trincamento induzido pelo hidrogênio ocorreu apenas na região 13 da chapa B. É interessante notar que todas as trincas estão associadas aos contornos de grãos da

austenita prévia em uma região de grãos grosseiros da ZTA de dureza abaixo de 350HV com estrutura bainítica, como pode ser observado nas figuras do item 4.2.

Com relação à chapa B, constatou-se que:

- Não ocorreu trincamento em nenhum ponto do metal de solda embora sua dureza chegasse a 418HV na posição T13 (Figura 4.8). Provavelmente porque o hidrogênio que entrou na solda se combinou e formou bolhas reduzindo a quantidade de hidrogênio difusível. Essas bolhas são mostradas na Figura 4.11.
- Não ocorreu trincamento em regiões segregadas aonde a dureza chegou a 495HV, com estrutura martensítica, o que sugere que a quantidade de hidrogênio que estava na martensita não tenha sido suficiente para causar uma trinca.
- Não ocorreu trincamento em nenhuma outra posição que não fosse T13. Neste local ocorreu transformações menos drásticas do que na posição de T7 (que facilmente temperou). Esta característica talvez seja a mais significativa e que pode trazer maior contribuição ao estudo da ação do hidrogênio na fragilização de juntas soldadas. Apesar desta ter hidrogênio em grande concentração, ser uma solda que aqueceu e resfriou rapidamente, e portanto estava tensionada, e ter estruturas martensíticas (em pontos de segregação), o trincamento não ocorreu com esta combinação de fatores que tipicamente levam ao trincamento a frio. Todavia, o trincamento ocorreu em uma estrutura bainítica grosseira, mais macia e de menor susceptibilidade, sugerindo que estes contornos de grão, que podem ter sido parcialmente fundidos na zona de ligação, sejam as regiões de maior susceptibilidade.

De certa forma isto já havia sido verificado por Savage *et al.* (1976), ao hidrogenar um aço de baixa liga HY-80, com presença de segregações e inclusões e observar o trincamento na zona de ligação. Ele criou condições de soldagem com diferentes quantidades de hidrogênio - através da deposição de óleo em sua superfície sendo uma amostra com apenas 2 ppm de hidrogênio e a outra com 30 ppm. Verificou-se que não ocorreram trincas a frio na junta com baixa quantidade de hidrogênio. Na

junta com alta quantidade de hidrogênio ocorreram trincas a frio na ZTA e na região parcialmente fundida, e foram predominantemente intergranulares. As trincas que ocorreram na ZTA aparentemente iniciaram em inclusões do tipo sulfeto. A evolução de bolhas de hidrogênio ocorreu em inclusões e nos contornos de grãos. Segundo o autor, quando a concentração de hidrogênio atinge um nível crítico na região, as ligações atômicas quebram causando a formação de uma nova trinca ou uma extensão naquelas que já existem. Destaca-se que este material era martensítico e seria esperado o trincamento integranular na estrutura martensítica com a presença do hidrogênio.

O autor sugere que ocorreu uma perda de coesão na interface próxima à borda aguda da inclusão com a matriz martensítica, gerando vazios com tamanho suficiente para se tornar um aprisionador, e tornando propício a reação do hidrogênio com o enxofre nesta interface, ocorrendo a evolução das bolhas. As inclusões de sulfeto na forma elipsoidal fina e alongadas podem ser eficientes para a nucleação de trincas a frio na ZTA em aços HY-80. Se os sulfetos estiverem nos contornos de grãos, estes são locais potenciais para a iniciação de uma trinca. Esses contornos podem servir como fontes de hidrogênio, pois estes podem chegar a uma região de tensão triaxial mais rapidamente através dos contornos. Ressaltando ainda que durante a solidificação ocorre a segregação de impurezas para os contornos de grãos e subgrãos, tornando estas regiões mais suscetíveis (SAVAGE *et al.*, 1976).

No presente trabalho é importante ressaltar que mesmo existindo estruturas martensíticas, a fragilização dos contornos ocorreu na estrutura bainítica, não especialmente por ser bainítica, mas apenas porque era a estrutura relacionada com o grão mais grosseiro da ZTA, indicando que o ponto importante não foi a microestrutura, mas sim as impurezas nos contornos de grão. Sabe-se que a bainita também fragiliza pelo hidrogênio, mas o tipo de fragilização que ocorre na bainita causa trincamento por quase-clivagem e não intergranular. Isto porque quando se estuda a fragilização de estruturas bainíticas, mesmo sendo em soldas, a hidrogenação ocorre depois das estruturas estarem formadas e não antes.

Não foram reportados na literatura muitos trabalhos sobre permeabilidade e solubilidade do hidrogênio em juntas de aços. Em geral a permeabilidade e a difusividade aparente do hidrogênio no aço de baixa liga são afetadas pela presença de precipitados e inclusões, e este depende do tamanho, distribuição, morfologia e coerência das mesmas na matriz metálica. A presença de carbonetos Fe_3C dispersos

causa a diminuição da difusividade, pois aumenta a densidade de aprisionadores de hidrogênio (OLDEN *et al.*, 2013). Este efeito aprisionador pode aumentar o potencial de fragilização do material.

O efeito da difusão de hidrogênio em microestruturas de aços baixa liga e alta resistência produzidas termo-mecanicamente (TCMP), e soldadas por processos em arco submerso, foi estudada por Wang *et al.* (2002). A microestrutura bainítica da ZTA apresentou o menor valor de taxa de permeação e difusividade efetiva, o que sugere que a cementita atua como obstáculo para o transporte de hidrogênio. Nessa microestrutura bainítica o caminho preferencial de difusão são os contornos de grão ferrítico e interface carboneto/ferrita. As interfaces carboneto/ferrita em aços perlíticos e esferoidizados são sítios preferencias para o acúmulo irreversível de hidrogênio, enquanto que estruturas como ferrita acicular e bainita atuam como acumuladores reversíveis do hidrogênio.

Em geral as interfaces matriz/carbonetos são sítios de aprisionamento de hidrogênio, como: interface ferrita/carboneto, interfaces da perlita e interface ferrita/cementita esferoidizada. O autor conclui que a solubilidade do hidrogênio aumenta na seguinte ordem: metal de base, ZTA e metal de solda. Os aprisionadores de hidrogênio são os contornos de grãos e interfaces carboneto/ferrita, tanto para a ferrita refinada do metal de base, como para a microestrutura bainítica da ZTA (WANG *et al.* 2002).

Para o presente estudo as regiões soldadas que solubilizam o hidrogênio estariam líquidas (contornos da austenita parcialmente fundidos). As regiões onde o líquido seria rico em impurezas, e por isso teria seu ponto de fusão mais baixo, com inclusões fundidas que poderiam depois solidificar nos contornos, estes seriam os aprisionadores de hidrogênio.

No trabalho de Savage *et al* (1976), foi observado que o efeito do contorno de grão na fragilização pelo hidrogênio (da martensita) só ocorre na presença de impurezas, principalmente o fósforo. Enquanto que Shewmon e Anderson (1998), sugerem que a presença de microvazios nos contornos de grão torna-os como locais potenciais para a fragilização pelo hidrogênio de forma intergranular, e que a taxa de segregação de soluto nestes contornos pode influenciar bastante a nucleação destes vazios.

No presente estudo, o efeito do aquecimento localizado do material pelo arco elétrico foi determinante na difusão do hidrogênio para a região que ficou mais tempo em alta temperatura, e a presença das impurezas e inclusões foi o que contribuiu para a retenção do hidrogênio nesta região, mas a fragilização somente ocorreu no resfriamento, quando o hidrogênio deixou de estar aprisionado e começou a ser liberado. Logo, durante o resfriamento não foi necessária a migração do hidrogênio para as regiões tensionadas, e o trincamento ocorreu provavelmente por que o hidrogênio não conseguiu sair e aumentou a concentração localmente.

Na Figura 5.2, referente às Figuras 4.35 e 4.36, são observados pequenos poros associados à presença de enxofre, sugerindo a participação das inclusões de MnS no processo de trincamento induzido pelo hidrogênio, devido a migração do hidrogênio pelo contorno até a interface do sulfeto. Ali ocorreria a transformação em molécula de H₂, e iniciaria a propagação da trinca para os dois lados da inclusão.

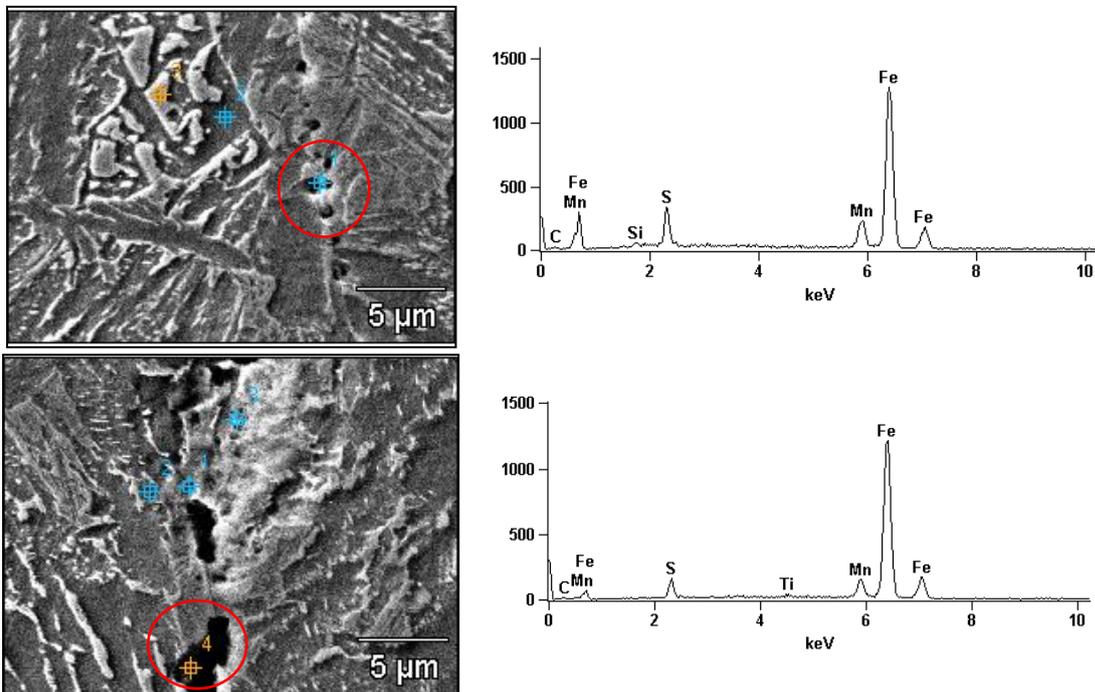


Figura 5.2: Chapa B - Detalhe das trincas apresentadas no contorno de grão da austenita prévia da ZTA na região 13, referente as Figuras 4.35 e 4.36 , e o espectrograma de EDS pontual das inclusões presentes na formação das trincas apontando a presença de sulfetos de manganês, por MEV. Ataque de Nital 2%.

Além das trincas terem aberto em contornos que nitidamente tinham inclusões e outros onde se verificou filmes de carbonetos, também se constatou regiões com deformação ao redor da trinca, possivelmente devido ao acúmulo de maior quantidade de hidrogênio numa estrutura mais macia, como pode ser observado nas Figuras 4.34 a 4.37. As trincas que abriram sem muita deformação plástica possivelmente foram por estar em uma microestrutura mais dura em que se têm algumas ilhas de martensita.

Os efeitos de impurezas em contornos de grão da austenita prévia também foram estudados por Gangloff (2012) que, não conseguiu relacionar tamanhos de grão com efeitos de fragilização, pois os experimentos para crescer o grão em geral mudam outras características. Mas ele mostra que quando se aumenta a temperatura de austenitização e ocorre o crescimento de grão, existe uma potencial tendência de aumentar a quantidade de enxofre segregado em contornos e, quando se resfria pode ocorrer uma re-precipitação de sulfetos em contornos, e isto poderia aumentar a susceptibilidade a fragilização. No caso de soldas isto deve ocorrer sempre, principalmente em aços segregados.

A teoria proposta é que esta região T13 foi a que estava segregada, sofreu um aquecimento em maior temperatura, teve a maior penetração, conforme observado na Figura 4.9 que apresenta as seções transversais nas posições T7 e T13, e teve o maior crescimento de grão austenítico na ZTA. Como existiam impurezas nestas regiões é provável que na zona de ligação, entre a linha líquidus e linha sólidus, e que é próximo de onde se identifica a ZTAGG, tenha ocorrido uma fusão parcial em contornos de grão e estas regiões tenham atraído (ou dissolvido e retido) o hidrogênio, que ficou aprisionado e após o resfriamento foi liberado, o que causou a fragilização no contorno de grão. Este mecanismo proposto será explicado em detalhes no item 5.4.

5.4 Mecanismo de fragilização pelo hidrogênio proposto

Os diversos trabalhos apresentados anteriormente buscam evidenciar como a fragilização pelo hidrogênio poderia ocorrer nos aços baixa liga, e muitas vezes em juntas soldadas. Estes efeitos de fragilização em condições onde os materiais são hidrogenados nem sempre podem ser associados ao trincamento a frio, que é um tipo específico de fragilização pela presença do hidrogênio durante o processo de soldagem.

Apesar do mecanismo de trincamento a frio ser ainda pouco esclarecido, os fatores que o influenciam são bem abordados pela literatura, principalmente para aços baixa liga de estrutura ferrítica. A composição química no que diz respeito à temperabilidade é o fator mais importante.

A principal forma de contornar o trincamento a frio é não produzir uma estrutura martensítica pela aplicação de gradientes térmicos menos drásticos, combinado com o pré-aquecimento da chapa de acordo com espessuras. Entretanto neste trabalho verificou-se que o hidrogênio presente na junta soldada, no momento do resfriamento, já está presente nas posições que posteriormente serão fragilizadas, ou seja, o trincamento pode ocorrer após o resfriamento devido a cinética de liberação do hidrogênio de seus sítios aprisionadores e restrição (baixa difusividade) de sair da região onde estava posicionado. Por outro lado existem evidências de que o hidrogênio não migrou para áreas tensionadas e duras, como é o que a literatura sugere, e que mais importante do que a dureza (e a estrutura martensítica) para a fragilização é o potencial de aprisionamento em regiões de impurezas formadas durante o ciclo térmico imposto.

As figuras 5.3 a 5.5 ilustram a seguir a sequência proposta de formação de trincas de hidrogênio na chapa B, soldada neste trabalho.

A chapa B estava hidrogenada (figura 5.3a) no momento em que foi aberto o arco elétrico e formada a poça de fusão em temperaturas muito superiores à de fusão da chapa. O gradiente de temperatura gerado na chapa e a presença de metal líquido atraíram o hidrogênio para a poça de fusão, onde este apresentava grande solubilidade. A figura 5.3(b) ilustra a solda no momento da máxima temperatura de passagem do arco elétrico. É importante mencionar que existe na interface entre o metal de solda e o metal de base uma zona de fusão parcial (chamada zona de ligação) cujas temperaturas estão entre a solidus e a liquidus. Nesta região cuja extensão é tanto maior quanto maior for o intervalo de solidificação o líquido é mais “concentrado” em impurezas e a composição desta região não é igual à zona fundida (onde a turbulência na poça favorece uniformidade), nem é igual à do metal de base.

A solidificação vai prosseguindo em direção à superfície da poça de fusão e devido à menor solubilidade do hidrogênio no sólido, em relação ao líquido, a tendência é do hidrogênio ser liberado na superfície da solda. Mas uma boa parte fica na estrutura formada, austenítica quando a temperatura ainda está elevada. Na figura 5.4(a) observa-

se que o MS está iniciando a solidificação e o hidrogênio está preferencialmente no líquido, inclusive na região da zona de ligação (ainda líquida, pois tem mais baixa temperatura de fusão), e na figura 5.4(b) toda a solda está sólida mas o metal de solda e parte da ZTA estão austeníticos ainda, com hidrogênio dissolvido.

Sendo o líquido na região parcialmente fundida mais rico em impurezas o efeito de aprisionamento nesta região é maior. O que produz um acréscimo da concentração de hidrogênio. Isso sugere que a entrada de hidrogênio da solda para o metal de base não é através da janela de transformação, como foi visto na revisão bibliográfica e explicado através da figura 2.10.

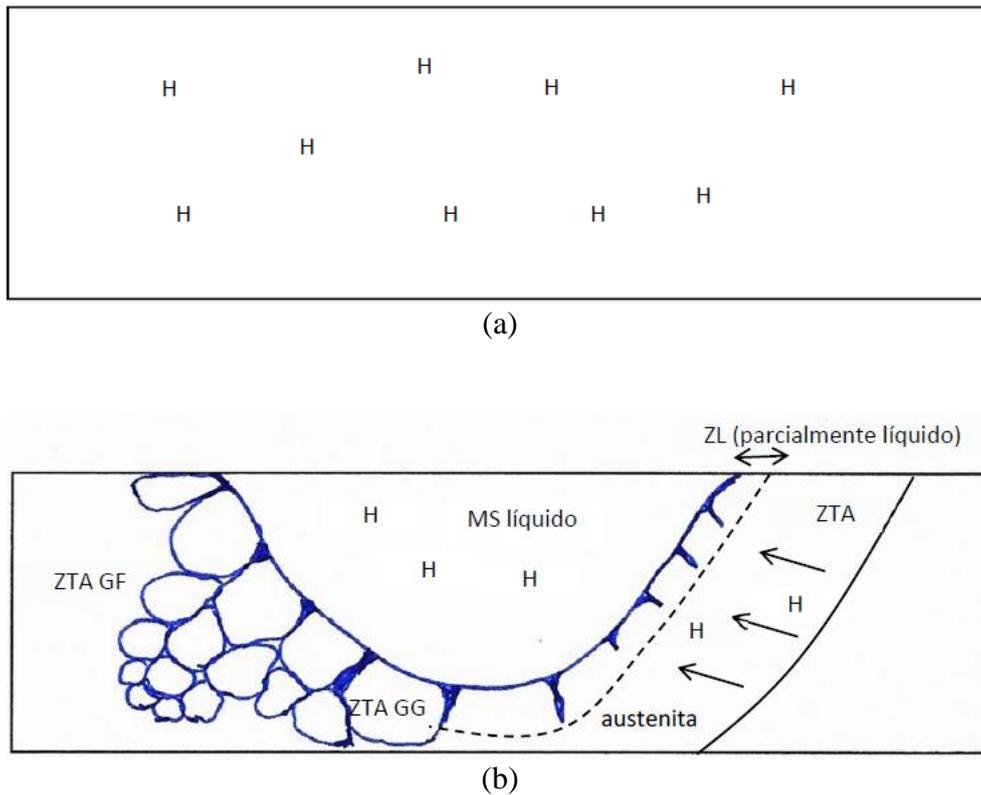


Figura 5.3: (a) Seção transversal da chapa hidrogenada antes do ciclo térmico de soldagem e (b) a mesma seção transversal após passagem do arco, no momento da soldagem na máxima temperatura.

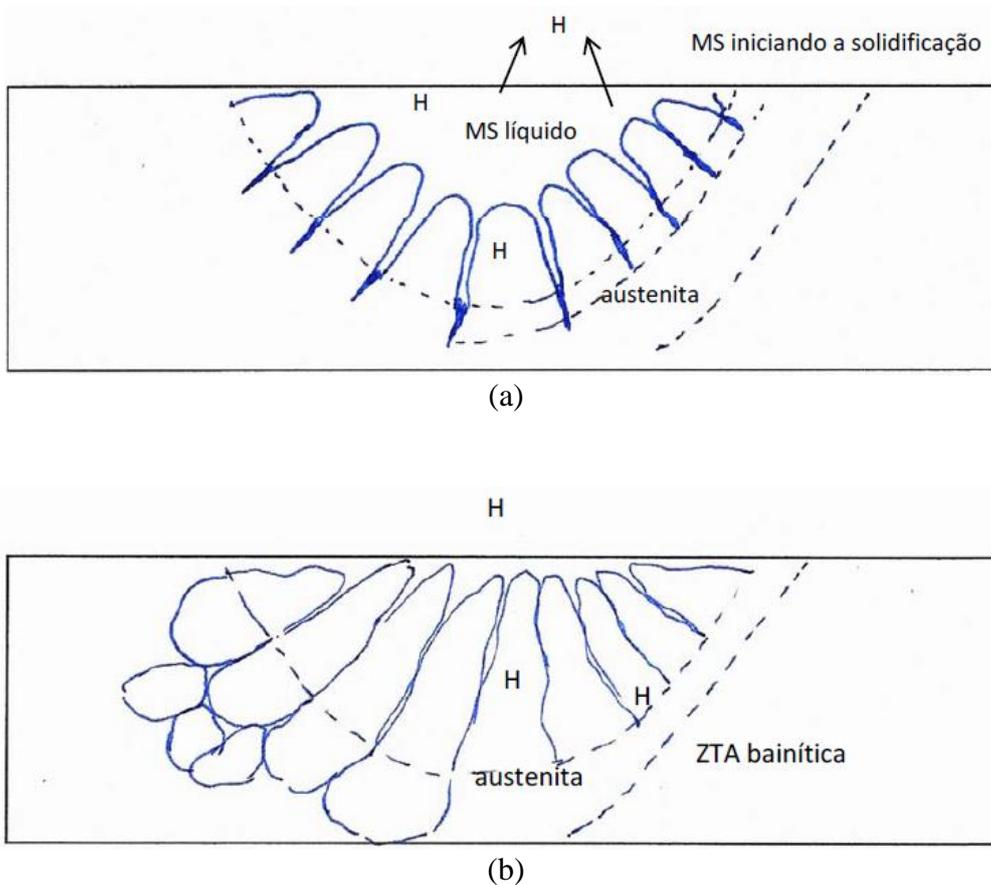
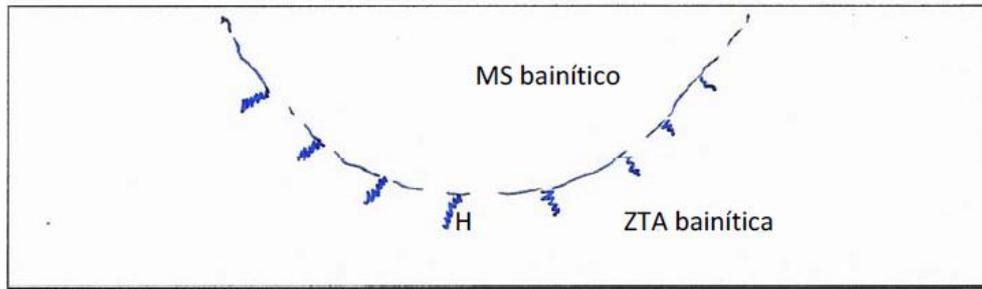
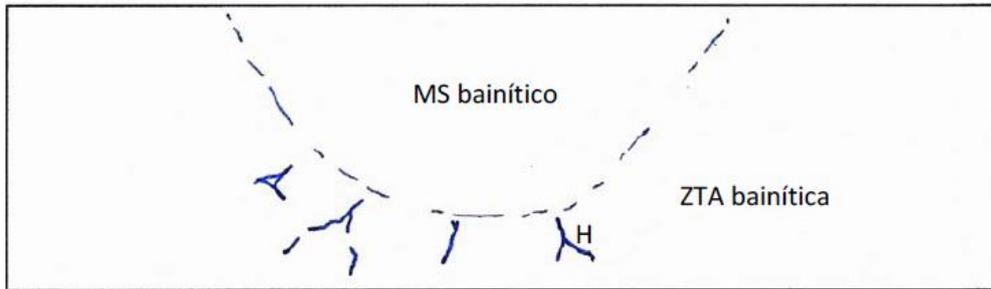


Figura 5.4: (a) Região parcialmente fundida nos contornos da austenita prévia na zona de ligação entre a poça de fusão e o metal de base. Tendência do hidrogênio de evoluir na superfície da poça de fusão, e permite dissolver parte do hidrogênio. (b) Toda a solda está sólida, mas o metal de solda e parte da ZTA estão austeníticos ainda e com hidrogênio dissolvido.

Quando a região da solda começa a esfriar, o hidrogênio, retido nos contornos de grão da austenita, é aprisionado em inclusões ou em impurezas que após a transformação da austenita em estruturas bainíticas ou martensíticas, o hidrogênio começa a ser liberado no contorno, porque não consegue estar dissolvido. Na figura 5.5(a) observa-se que toda a solda transformou-se, no MS e na ZTA, mas as regiões da ZL aprisionaram hidrogênio, e na figura 5.5(b) ocorre a liberação do hidrogênio nas regiões da ZL.



(a)



(b)

Figura 5.5: (a) Regiões onde o hidrogênio estaria sendo aprisionado por causa da maior concentração de impurezas e o (b) trincamento nas regiões de impurezas nos contornos da ZTA GG. As regiões da ZL liberam o hidrogênio.

Como a região tem alto nível de tensões residuais e a difusão pela estrutura martensítica ou bainítica é dificultada pelo menor coeficiente de difusão (figura 5.6), há uma alta concentração de hidrogênio nos contornos. Isto favorece a formação de vazios e a nucleação de trincas, conforme mostrado nas figuras 4.25 e 4.35, apresentando maior ou menor deformação, dependendo da estrutura presente (figuras 4.33 e 4.38).

Assim, em resumo, o mecanismo sugerido para o aparecimento de trincas é a segregação do hidrogênio da solda para o metal de base através das zonas parcialmente fundidas e seu aprisionamento em impurezas. E posterior liberação a temperatura ambiente. Basicamente a susceptibilidade estaria relacionada à concentração de hidrogênio que ficaria disponível depois do resfriamento. Esta concentração estaria relacionada com a concentração de impurezas.

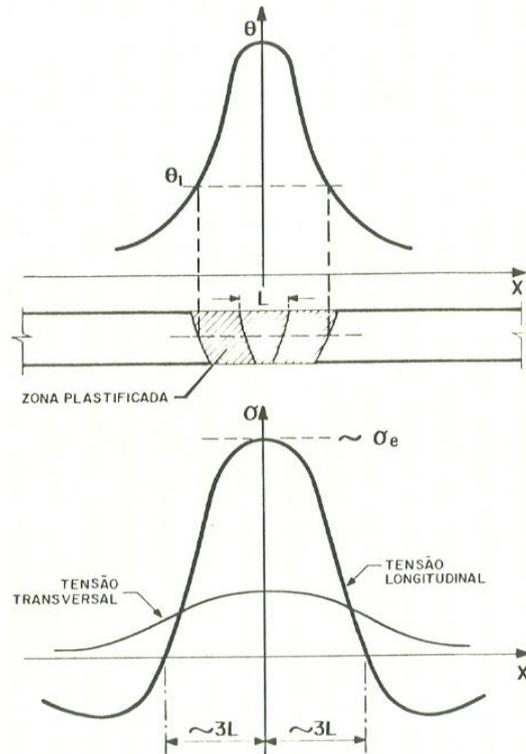


Figura 5.6: Gráfico que mostra que o tensionamento residual é trativo e maior exatamente na região da solda (Adaptado de LINNERT, 1967).

Isto explicaria o motivo pelo qual materiais com maior quantidade de impurezas e segregações, eventualmente sofrem trincamento a frio mesmo em condições onde os cuidados usuais estariam sendo tomados. Seria essa também a razão para a ocorrência das trincas observadas no presente trabalho, pois ocorreram em locais que não fosse uma estrutura martensítica.

Desta forma na chapa de grande espessura que estava trincada na condição soldada como recebida, pode ter ocorrido a entrada de hidrogênio pela solda e este permaneceu aprisionado na zona de ligação em regiões centrais da chapa, devido à presença dos bandeamentos de impurezas e inclusões. Assim, ao resfriar, estas regiões da ZTA GG apresentaram uma alta concentração de hidrogênio, devido a grande espessura e a baixa difusibilidade das estruturas endurecidas dificultaram sua saída, gerando as trincas intergranulares.

6. CONCLUSÕES

Através de uma avaliação dos resultados de dureza juntamente com as análises microestruturais, por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura nas soldas cujos ciclos promoveram estruturas bainíticas na ZTAGG de chapas hidrogenadas, é possível concluir que:

- O procedimento experimental adotado reproduziu a morfologia das trincas observadas na junta soldada como recebida, típicas de trincas induzidas pelo hidrogênio, em contornos de austenita prévia na região da zona termicamente afetada de grãos grosseiros de microestrutura bainítica.
- Existe uma relação entre o trincamento em regiões de contornos de grão e os sítios de aprisionamento de hidrogênio na ZTA. Estas trincas estão associadas à presença de impurezas e inclusões nos contornos de grãos, pois se constatou um efeito direto do hidrogênio nesses contornos com impurezas, que aprisionaram o hidrogênio.
- A chapa que não foi hidrogenada, não trincou, pois apenas a presença de segregações, o bandeamento de carbono e as impurezas não foram suficientes para trincar este aço após a soldagem.
- A chapa que foi hidrogenada e ficou 48h ao ar não trincou porque o hidrogênio inicialmente saturou o material, mas se difundiu para a superfície com o tempo, e a quantidade de hidrogênio remanescente após esse tempo não foi o suficiente para provocar defeitos.
- A chapa que foi soldada imediatamente após hidrogenação, sofreu trincamento intergranular na ZTA GG, em regiões bainíticas de baixa dureza, que a princípio não sofreriam fragilização em contornos. Sugere-se que isso tenha ocorrido porque durante a soldagem, no momento de máxima temperatura, houve a fusão parcial de contornos da austenita na zona de ligação em regiões de forte segregação de impurezas e presença de inclusões, o que permitiu que o hidrogênio permanecesse dissolvido e retido. Após resfriamento a alta concentração de hidrogênio promoveu a formação de trincas no local.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Segue as seguintes recomendações para trabalhos futuros:

- Observação por MET das inclusões formadas, carbonetos e impurezas presentes nos contornos de grãos da ZTA de grãos grosseiros;
- Ensaio de permeação eletroquímica de hidrogênio das regiões de solda para obter os parâmetros da permeação, pois as cinéticas de absorção, solubilização e difusão do hidrogênio em cada microestrutura do aço são melhor entendidas através de medidas da permeabilidade do hidrogênio no material, sendo importante o conhecimento desta propriedade para a análise da susceptibilidade a fragilização induzida pelo hidrogênio de cada microestrutura.

REFERÊNCIAS

- ASM HANDBOOK, Vol. 01. Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. ASM International the Materials Information Company, 1990.
- ASM HANDBOOK, Vol. 06. Welding Brazing and Soldering. ASM International, 1993.
- ASM HANDBOOK, Vol. 15. Castings. ASM International the Materials Information Company, pp. 88-97, 1993.
- AWS D1.1. Structural Welding Code – Steel. American Welding Society, 2010.
- BESENBACHER, F.; MYERS, S.M.; NØRSKOV, J.K.; Interaction of Hydrogen with Defects in Metals. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 7–8, Part 1, pp.55-66, 1985.
- BEZERRA, A.A. Trinca a Frio na Soldagem. Sinergia, São Paulo, v. 6, n. 1, p. 71-76, jan./jun. 2005.
- BOTT, A.H.; DOS SANTOS, D.S.; DE MIRANDA, P.E.V. Influence of cementite morphology on the hydrogen permeation parameters of low-carbon steel. Journal of Materials Science Letters, v. 12, pp. 390-393, 1993.
- BRAMFITT, B.L.; BENSCOTER, A.O., Metallographer's Guide 1 ed., ASM International, EUA, 2002.
- CAO, R.; LI, G.; FANG, X.Y.; SONG, J; CHEN, J.H. Investigation on the Effects of Microstructure on the Impact and Fracture Toughness of a C–Mn Steel with Various Microstructures. Materials Science and Engineering: A. v. 564, Pages 509–524, March 2013.
- CAPELLE, J.; GILGERT, J.; DMYTRAKH, I.; PLUVINAGE, G. The Effect of Hydrogen Concentration on Fracture of Pipeline Steels in Presence of a Notch. Engineering Fracture Mechanics, v. 78, pp. 364–373, 2011.
- CERJAK, H.; MAYR, P. Creep Strength of Welded Joints of Ferritic Steels. In: Creep-resistant steels, 1ed, chapter 17, Cambridge, England: Woodhead and Maney Publishing, 2008.

CHOO, W.Y.; LEE, J.Y. Hydrogen Trapping Phenomena in Carbon Steel. *Journal of Materials Science*, v. 17, n. 7, pp. 1930-1938, 1982.

COELHO Jr., T.P. Interação do Hidrogênio com a Microestrutura do Aço. COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 1997.

DE MIRANDA, P.E.V. Hidrogênio em Sólidos. *Difusão em Materiais*/ J. Philibert, A.C.S. Sabioni, F. Dymont. Ouro Preto: Editora REM – Revista Escola de Minas, ISBN 85-86112-01-1, 1996.

DIN 17100. European Steel and Alloy Grades. EN 10025-2, S355JR. Disponível em: <http://www.steelnumber.com/en/steel_composition_eu.php?name_id=8> Acesso em 10 jun. 2015.

DOS SANTOS, D.S.; BOTT, A.H.; ZAMPONIO, M.A.; ARAUJO NETO, H.A.G.; DE MIRANDA, P.E.V. Difusibilidade do Hidrogênio em aços: A influencia da Microestrutura e do Grau de Deformação Plástica. *Difusão em Materiais*/ J. Philibert, A.C.S. Sabioni, F. Dymont. Ouro Preto: Editora REM – Revista Escola de Minas, ISBN 85-86112-01-1, 1996.

FERRISS, D.H.; TURNBULL, A. Analysis of Reversible and Irreversible Hydrogen Trapping in Metals. National Physical Lab., Teddington (GB). Div. Materials Applications, v. 154 de NPL report DMA, ISSN 0143-7313, Reino Unido, 1988.

FORTES, C. Metalurgia da Soldagem. *Desenvolvimento e Pesquisa – ESAB BR*. Abril de 2004.

FUKAI, Y. *The Metal Hydrogen System - Basic Bulk Properties*, Springer, 2005.

GANGLOFF, R.P.; SOMERDAY, B.P. (Eds.). *Gaseous Hydrogen Embrittlement for Materials in Energy Technologies*. v. 1: The problem, its characterisation and effects on particular alloy classes. Woodhead, 2012.

GENTIL, V. *Corrosão*. 5ª Edição, Editora LTC, pp 149-152, 2007.

GEORGIEV, J.S. et al. *Nucl. Mater.*, v.249, pp. 133–141, 1997.

GHOSH, A. *Secondary Steelmaking*. 1ª ed. USA: Editora CRC Press LLC, 2001.

- GONZALEZ, C.S. Efeitos do Hidrogênio nas Propriedades Mecânicas e Microestruturais dos Aços Inoxidáveis Austeníticos Utilizados na Indústria Petrolífera. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- HENRIQUES, B.R. Estudo da Incorporação de Hidrogênio no Aço Líquido. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, REDEMAT, Ouro Preto, 2010.
- HIRTH, J.P. Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel. Metallurgical Transactions A, v. 11, Issue 6, pp.861-890, 1980.
- HONG, G.W.; LEE, J.Y. The Interaction of Hydrogen and the Cementite-Ferrite Interface in Carbon Steel. Journal of Materials Science 18, 271-277, 1983.
- HUANG, F., LI XG, LIU J, QU YM, JIA J, DU CW. Hydrogen-induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of different microstructure X80 pipeline steel. Materials Science. 2011;46(3):715-722. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-010-4799-3>.
- JOHNSON, H. H. Hydrogen in Iron. Metallurgical Transactions A, v. 19A, pp. 2371-2387, 1988.
- 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, pp. 168-179, 1875.
- KORCHYNSKY, M. Use of Vanadium in Flat Products (plate and strip). In. The use of Vanadium in Steel. Proceedings. p. 42-47, Guilin, 2000.
- KOU, S. Welding Metallurgy. USA: John Wiley & Sons, A Wiley-Interscience publication. 2002.
- KRAUSS, G. Solidification, Segregation and Banding in Carbon and Alloy Steels. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 34, Issue 6, pp. 781-792, 2003.
- KROM, A.H.M.; BAKKER, A. Hydrogen Trapping Models in Steel. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 31, n. 6, 2000.
- LEE, H.W.; KANG, S.W. The Relationship between Residual Stresses and Transverse Weld Cracks in Thick Steel Plate. Welding Journal, pp. 225-230, 2003.

- LEE, J-Y.; LEE, S.M. Hydrogen Trapping Phenomena in Metals with B.C.C. and F.C.C. Crystal Structures by the Desorption Thermal Analysis Technique. *Surface and Coatings Technology*, v. 28, pp. 301-314, 1986.
- LEE, S.M; LEE, J.Y. The Trapping and Transport Phenomena of Hydrogen in Nickel. *Met. Trans. A*, v. 17A, pp. 181-187, 1986.
- LINNERT, G.E. *Welding Metallurgy – Carbon and Alloy Steels*. v. 2, American Welding Society, 1967.
- LINO, M. Evaluation of Hydrogen - Trap Binding Enthalpy I. *Metall. Trans.*, v. 18A, pp. 1559-1564, 1987.
- LIPPOLD, J. C. *Welding Metallurgy and Weldability*. First Edition. John Wiley & Sons, Inc. 2015.
- LUNARSKA, E.; OSOSKOV, Y.; JAGODZINSKY, Y. Correlation Between Critical Hydrogen Concentration and Hydrogen Damage of Pipeline Steel. *Hydrogen Energy*, v. 22, no. 2/3, pp. 279-284, 1997.
- LUPPO, M.I.; OVEJERO-GARCIA, J. The Influence of Microstructure on the Trapping and Diffusion of Hydrogen in a Low Carbon Steel. *Corrosion Science*, v. 32, pp. I 125-136, 1991.
- MAGALHÃES, H.L.G de. *Melhoria da Limpeza do Aço SAE 1045 Desoxidado ao Alumínio com Aplicação na Indústria Automobilística, Utilizando Termodinâmica Computacional*. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, REDEMAT, Ouro Preto, 2010.
- MAIER, H.J.; POPP, W.; KAESCHE, H. A Method to Evaluate the Critical Hydrogen Concentration for Hydrogen-Induced Crack Propagation. *Acta Metallurgica*, v. 35, no. 4, pp. 875-880, 1987.
- MANDZIEJ, S.T. The Effect of Nitrogen and Strain Aging of C-Mn Steel Welds. *Advanced Materials Analysis, Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 27, n°. 7, pp. 793-798, 1992.
- MESSLER, R.W.Jr. *Joining of Materials and Structures: From Pragmatic Process to Enabling Technology*. Elsevier Butterworth–Heinemann, ISBN: 0-7506-7757-0, 2004.
- METALS HANDBOOK. *Corrosion*, Vol.13, ASM International, 9th Edition, 1987.

MIRANDA, F. J., Estudo da Corrosão de Aços Baixa Liga em Meios Aquosos Contendo H₂S. Tese de M.Sc., COPPERJFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1987.

MIRANDA, P.E.V. Concentração Crítica de Hidrogênio para a Fragilização pelo Hidrogênio em Aços, Revista Matéria, v. 5, n. 1, 2001.

MIRANDA, P.E.V. Efeitos Mecânico-Metalúrgicos do Hidrogênio no Aço Inoxidável Austenítico. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1987.

MIRANDA, P.E.V.; RODRIGUES, J.A. Editores, Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia. Editora Didática e Científica Ltda, Rio de Janeiro, 1994.

MODENESI, P.J. Soldabilidade de Aços Transformáveis. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Belo Horizonte, 2012.

MODENESI, P.J. Soldabilidade de Algumas Ligas Metálicas. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Belo Horizonte, 2008.

MODENESI, P.J.; MARQUES, P.V.; SANTOS, D.B. Introdução à Metalurgia da Soldagem. Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Belo Horizonte, 2012. Disponível em: <<http://demet.eng.ufmg.br>>. Acesso em: 15 out. 2014.

NUNES, A.L.V.C.; MEI, P.R. Aços e Ligas Especiais, 3^a ed., São Paulo: Blücher, 646 p., 2010.

OLDEN, V.; ALVARO, A.; AKSELSSEN, O.M. Hydrogen Diffusion and Hydrogen Influenced Critical Stress Intensity in an API X70 Pipeline Steel Welded Joint - Experiments and FE Simulations. International journal of hydrogen energy 37, 1147 - 11486. 2012.

OLDEN, V.; THAULOW, C.; JOHNSEN, R. Modelling of Hydrogen Diffusion and Hydrogen Induced Cracking in Supermartensitic and Duplex Stainless Steels. Materials and Design, v. 29, pp. 1934–1948, 2008.

- OLEA, C.A.W. Caracterização por Microscopia Eletrônica do Aço Sae 1141 Microligado ao Nb. Dissertação (mestrado) – Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2002.
- OLIVEIRA, S.P. Concentração Crítica para a Fragilização por Hidrogênio em Aço. Tese de D.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COOPE/UFRJ, 2002.
- OLIVEIRA, T.P. Estudo da Soldagem Dissimilar entre os Aços ASTM P91 e DIN 14MoV6.3 para Componentes Sujeitos a Fluência. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2010.
- ORIANI, R.A. The Diffusion and Trapping of Hydrogen in Steel. *Acta Metallurgica*, v. 18, 1970.
- PARANHOS, R.; NUNES, C.L.J. Fissuração pelo Hidrogênio (Trincas a Frio). 2003. Disponível em: <<http://www.infosolda.com.br/artigos/metalurgia/440-fissuracao-pelo-hidrogenio-trinca.html>>. Acesso em 15 out. 2014.
- PARVARTHAVARTHINI, N.; SAROJA, S.; DAYAL, R.K.; KHATAK, H.S. Studies on Hydrogen Permeability of 2.25Cr-1Mo Ferritic Steel: Correlation with Microstructure. *Journal of Nuclear Materials*, v. 288, n. 2-3, p. 187–196, 2001.
- PETCH, N.J. The Lowering of Fracture-Stress Due to Surface Adsorption. *Philos Mag*; 1:331–337, 1956.
- PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E., *Phase Transformations in Metals and Alloys*. Van Nostrand Reinhold, 1981.
- PRESSOUYRE, G.M.; BERNSTEIN, I.M. A Quantitative Analysis of Hydrogen Trapping. *Metallurgical Transactions A*. v. 9, Issue 11, pp. 1571-1580, 1978.
- PRESSOUYRE, G.M.; FAURE, F.M. Quantitative Analysis of Critical Concentrations for Hydrogen-Induced Cracking. *Hydrogen Embrittlement: Prevention and Control*, Louis Raymond (ed.), pp. 353-371, STP 962, ASTM, Philadelphia, USA, 1988.

RAMÍREZ, M.F.G. Influência da Microestrutura nas Propriedades Mecânicas e na Fragilização por Hidrogênio em um Aço Microligado. Tese de D.Sc., Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, SP, Brasil, 2012.

RAMUNNI, V.P.; DE PAIVA COELHO, T.; DE MIRANDA P.E.V. Interaction of Hydrogen with the Microstructure of Low-Carbon Steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 435–436, pp. 504–514, 2006.

SAVAGE, W.F.; NIPPES, E.F.; SZEKERES, E.S. Hydrogen Induced Cold Cracking in a Low Alloy Steel. *Welding Research Supplement*, 276-284, 1976.

SHEWMON, P.; ANDERSON, P. Void Nucleation and Cracking at Grain Boundaries. *Acta mater.* v. 46, no. 14, pp. 4861-4872, 1998.

SUN, L.; JIN, S.; ZHOU, H-B.; ZHANG, Y.; ZHANG, W.; UEDA, Y.; LEE, H.T.; LU, G-H. Critical Concentration for Hydrogen Bubble Formation in Metals. *Journal of Physics: Condensed Matter*. v. 26, pp. 9, 2014.

SZOST, B.A.; VEGTER, R.H.; RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, P.E.J. Hydrogen Trapping Mechanisms in Nanostructured Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 44, n. 10, p. 4542–4550, 2013.

TIG ESAB (Elektriska SvetsningsAktieBolaget) no Brasil. Disponível em: <http://www.esab.com.br/br/por/Instrucao/processos_soldagem/upload/1902373_rev-0_Cartaz-Soldagem-TIG_GTAW_web.pdf> Acessado em: 20 out. 2014.

TOMITA, Y. Effect of Desulphurization and Calcium Treatments on the Inclusion Morphology of 0.4C-Cr-Mo-Ni Steel. *Journal of Materials Science* v. 29, pp. 2873-2878, 1994.

TORRES, L.F.L. Influência da Microestrutura na Interação do Hidrogênio com o Aço 2,25Cr-1Mo Envelhecido. Tese de D.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COOPE/UFRJ, 2011.

TROIANO, A.R. The Role of Hydrogen and other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals. *Trans ASM* 52:54–80, 1960.

VIANNA, C.S.; OLIVEIRA, S.P.; MIRANDA, P.E.V. Influência de Aprisionadores na Difusão do Hidrogênio em Aço API P-110. *Revista Matéria*, v. 5, nº. 1, 2001.

- WAGNER, D.; MORENO, J.C.; PRIOUL, C. Dynamic Strain Aging Sensitivity of Heat Affected Zones in C-Mn Steels. *Journal of Nuclear Materials*, v. 252 pp. 257–265, 1998.
- WAGNER, D.; PRIOUL, C.; FRANCOIS, D. Sensitivity to Dynamic Strain Aging in C-Mn Steels. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 211/212, pp. 132-135, 1994.
- WAINER, E.; BRANDI, S.D.; MELLO, F.D.H. *Soldagem, Processos e Metalurgia*. Ed. Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 1992.
- WANG, M.; AKIYAMA, E.; TSUZAKI, K. Determination of the Critical Hydrogen Concentration for Delayed Fracture of High Strength Steel by Constant Load Test and Numerical Calculation. *Corrosion Science*, v. 48, pp. 2189–2202, 2006.
- WANG, S.H.; LUU, W.C.; HO, K.F.; WU, J.K. Hydrogen permeation in a submerged arc weldment of TMCP steel, 77, 447–454, 2002.
- YEN, S.K.; HUANG, I.B. Critical Hydrogen Concentration For Hydrogen-Induced Blistering On AISI 430 Stainless Steel. *Materials Chemistry and Physics*, v. 80, pp. 662–666, 2003.
- YURIOKA, N.; SUZUKI, H. Hydrogen Assisted Cracking in C-Mn and Low Alloy Steel Weldments. *International Materials Reviews*, 35 (4): 217, 1990.
- ZAPFFE, C.; SIMS, C. Hydrogen Embrittlement, Internal Stress and Defects in Steel. *Trans AIME*;145:225–271, 1941.