

WILSON LUIZ GUESSER

**FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO  
EM FERROS FUNDIDOS NODULARES  
E MALEÁVEIS PRETOS**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para a obtenção  
do título de "Doutor em Engenharia".

ORIENTADOR: PROF. DR. RENATO ROCHA VIEIRA

São Paulo  
1993

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Renato Rocha Vieira pela orientação, estímulo e inestimável cooperação no decorrer deste trabalho.

Aos integrantes da equipe que realizou este trabalho:

Téc. Ivo Baumer, Téc. Dario Bauer e Eng. (M.Eng.) Luis Carlos Guedes.

Aos técnicos do CPqD da Fundação Tupy S.A. pela valiosa ajuda na realização das experiências.

À srta. Elisabeth Cordeiro João pela datilografia dos vários textos.

À Diretoria da Fundação Tupy S.A., por ter apoiado a realização deste trabalho no âmbito da Empresa.

## R E S U M O

Apresenta-se um estudo sobre fragilização por hidrogênio em ferros fundidos nodulares e maleáveis pretos.

O trabalho experimental envolveu ferros fundidos nodulares e maleáveis pretos com diferentes microestruturas (ferrita, perlita esferoidizada, ferrita + perlita, perlita com fases intercelulares), introduzindo-se hidrogênio por deca-pagem e por carregamento catódico.

Os resultados experimentais permitiram verificar que a introdução de hidrogênio favoreceu a ocorrência de modos frágeis de fratura, modos estes que a microestrutura tenha tendência a apresentar (fratura por clivagem em ferrita e perlita, e fratura intergranular em materiais ferríticos nos quais proporcionou-se a segregação de fósforo para contorno de grão). As trincas de clivagem bem como as áreas de fratura intergranular tendem a situar-se em torno dos nódulos de grafita. As evidências experimentais indicam que a localização preferencial de trincas de clivagem e de fratura intergranular junto aos nódulos de grafita seria devido principalmente ao acúmulo de hidrogênio provocado pela concentração de deformação plástica nestas regiões.

Deste modo, em ferros fundidos nodulares e maleáveis pretos, devido ao efeito de concentração de tensões causado pelos nódulos de grafita, em condições de introdução prévia de hidrogênio e seguindo-se a solicitação mecânica, a distribuição prévia de hidrogênio em interfaces ou contornos de grão não seria o fator preponderante na fragilização por hidrogênio (modo de fratura e localização de trincas). Os efeitos principais seriam a concentração de tensões e de deformações junto aos nódulos de grafita, a contribuição da matriz em distribuir a deformação plástica e a tendência da microestrutura à ocorrência de mecanismos frágeis de fratura.

Com base nestes resultados são apresentadas sugestões para a seleção de ferros fundidos para aplicações envolvendo a presença de hidrogênio.

## A B S T R A C T

A study carried out on hydrogen embrittlement in ductile cast irons and blackheart malleable irons is presented.

The experiments were made with ductile cast irons and blackheart malleable irons with different microstructures (ferrite, spheroidized pearlite, ferrite + pearlite, pearlite with intercellular phases), the hydrogen being introduced by pickling and by cathodic charging.

The results obtained have shown that hydrogen promotes the occurrence of brittle modes of fracture, whose modes the microstructures had a tendency to present (fracture by cleavage in ferrite and pearlite, and intergranular fracture in ferritic materials in which the segregation of phosphorus to grain boundaries was promoted). The cleavage cracks as well as the intergranular fracture area were more prone to form around the graphite nodules. The experimental evidences show that the preferred localization of the cleavage cracks and intergranular fracture around the graphite nodules resulted mainly from the accumulation of hydrogen caused by the concentration of plastic deformation in these areas.

Thus, in ductile cast irons and blackheart malleable irons, due to the stress concentration effect caused by the graphite nodules, under conditions of previous introduction of hydrogen followed by the mechanical stress, the previous distribution of hydrogen at interfaces or grain boundaries would not be the main factor in hydrogen embrittlement (fracture mode and localization of hydrogen induced cracks). The principal effects would be the concentration of stresses and plastic deformation near the graphite nodules, the contribution of the matrix in redistributing local strains and the tendency of the microstructure to the occurrence of brittle fracture mechanisms.

Based on this study some suggestions are indicated for the selection of cast irons for applications where hydrogen is present.

## Errata

- 1) Agradecimentos, 2º parágrafo: onde se lê "realizou este", leia-se "colaborou neste."
- 2) p.3, item 2.1.1, 5ª linha: onde se lê "formação de hidretos que reduzem a tenacidade", leia-se "formação de hidretos que reduzem a tenacidade (em Ti, Nb, Zr, não em aços)."
- 3) p.10, item 2.2, 7ª linha e p.92, referência nº 28: onde se lê "Beachen", leia-se "Beachem."
- 4) p.18, item 2.4, 2º parágrafo, 1ª linha: onde se lê "sequência", leia-se "seqüência."
- 5) p.19, último parágrafo, 12ª linha: onde se lê "Kuhl", leia-se "Kühl".
- 6) p.24, última linha: onde se lê "<450,...", leia-se "<450°C,..."
- 7) p.27, 1ª linha e 6ª linha e p.85, último parágrafo, 4ª linha e 6ª linha: onde se lê: "velocidade", leia-se "taxa de deformação."
- 8) p.51 e p.52, figuras 43 e 44: as fotos das figuras 43-a e 44-b estão trocadas.
- 9) p.63, legenda da fig.68: onde se lê "Bandas de de-formação", leia-se "Bandas de deformação."
- 10) p.74, legenda da fig.87: onde se lê "Trincas secundá-", leia-se "Trincas secundárias na perlita (c)."
- 11) p.80 e p.81, figuras 94 e 95: onde se lê "Início de formação de alvéolos em torno da grafita", leia-se "Descolamento da interface grafita/matriz junto a alguns nódulos."
- 12) p.83, 3º parágrafo, 15ª linha: onde se lê: "2,70%", leia-se "2,60%."
- 13) p.94. Referência nº 55. Vehoff, H. & Neumann, P. Hydrogen cracking of single crystals of Fe-alloys. In: HYDROGEN DEGRADATION OF FERROUS ALLOYS. Noyes Publ, New Jersey, 1985, p. 686-711.

# S U M Á R I O

PÁG.

1) INTRODUÇÃO.....	1
2) REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 - Principais efeitos do hidrogênio em aços:.....	3
2.1.1 - Formas de danificação por hidrogênio.....	3
2.1.2 - Transporte do hidrogênio na estrutura.....	3
2.1.3 - Localização preferencial do hidrogênio na microes- trutura.....	4
2.1.4 - Efeitos sobre a deformação plástica, em aços.....	7
2.1.5 - Efeitos sobre a fratura, em diferentes microestru- turas.....	8
2.2 - Modelos sobre o mecanismo de fragilização por hidrogênio.	10
2.3 - Efeitos do hidrogênio em ferros fundidos.....	13
2.3.1 - Ensaio em água.....	13
2.3.2 - Ensaio com introdução prévia de hidrogênio.....	15
2.3.3 - Interação do hidrogênio com as partículas de grafita	18
2.4 - Fratura em ferros fundidos nodulares e maleáveis pretos..	18
3) PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	24
4) APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	29
4.1 - Matriz ferrítica.....	29
4.2 - Matriz de perlita esferoidizada.....	46
4.3 - Matriz de ferrita + perlita.....	50
4.4 - Matriz perlítica, com carbonetos e fosfetos intercelula- res.....	79
5) DISCUSSÃO.....	83
- Matriz ferrítica.....	83
- Matriz de perlita esferoidizada.....	84
- Matriz de ferrita + perlita.....	84
- Matriz perlítica com fases intercelulares.....	85
- Discussão geral.....	85
6) CONCLUSÕES.....	89
Referências Bibliográficas.....	91
Lista de Figuras.....	98
Lista de Tabelas.....	105

## 1) INTRODUÇÃO

Os ferros fundidos nodulares e maleáveis, também denominados de ferros fundidos dúteis, têm sido especificados para muitas aplicações de responsabilidade, geralmente substituindo componentes de aço forjado ou fundido. Deve-se isto ao seu menor custo de produção e ao crescente desenvolvimento de classes de ferros fundidos e de processos de fabricação que otimizam suas propriedades.

Entretanto, a exemplo do que ocorre em aços, também os ferros fundidos podem ter suas propriedades mecânicas afetadas por mecanismos de fragilização, que geralmente são devidos à presença de fases indesejáveis (carbonetos, fosfetos intercelulares, inclusões), morfologia e distribuição inadequada de fases (grafitas degeneradas, alinhamento de nódulos de grafita, flotação de grafita), ou ainda acúmulo de elementos que reduzem as forças de coesão e causam sensível redução da tenacidade. Enquanto nos dois primeiros casos a identificação por metalografia ótica ou de varredura é geralmente possível (1), a fragilização por decoesão (segregação de fósforo para contornos de grão, fragilização por hidrogênio) somente pode ser identificada por técnicas mais sofisticadas ou por meios indiretos (2-5). Destaca-se assim a importância de sua prevenção, seja durante a produção dos componentes, seja em sua utilização. O presente trabalho é parte de uma linha de pesquisa que estuda os diferentes mecanismos de fragilização dos ferros fundidos, objetivando-se caracterizar a contribuição de variáveis à ocorrência de fragilização, em particular dos parâmetros microestruturais e de processamento, de modo a possibilitar a aplicação de ferros fundidos em sollicitações cada vez mais severas. Desta maneira, o principal enfoque desta linha de pesquisa é o tecnológico, e é nesta orientação que se baseia o presente trabalho.

A literatura registra poucos estudos relativos à fragilização de ferros fundidos por hidrogênio, e apesar do grande número de trabalhos publicados sobre os efeitos do hidrogênio em aços, inclusive na literatura brasileira (6-12), a transposição destes resultados para os ferros fundidos apresenta dificuldades, dada a presença de grafita e a maior quantidade de solutos nos ferros fundidos, em particular do silício. Tendo-se esses aspectos em vista, inicia-se assim a revisão bibliográfica com o exame dos principais efeitos do hidrogênio em aços, bem como os mecanismos propostos sobre fragilização por hidrogênio. Seguem-se então as informações da literatura sobre os efeitos do hidrogênio em ferros fundidos. Conclui-se a análise bibliográfica com a revisão do processo de início e propagação de trincas em ferros fundidos nodulares e maleáveis. Este conjunto de informações conduziu à formação de uma hipótese de trabalho, de que as partículas de grafita representariam locais de acúmulo de hidrogênio ("traps"), de modo que a matriz junto às partículas de grafita seria particularmente danificada pela ação do hidrogênio.

Outro aspecto a considerar é o de que componentes de ferros fundidos são comumente expostos ao hidrogênio em tratamentos superficiais, como em aplicação de revestimentos eletrolíticos e em decapagem ácida. Eventuais danos devidos ao hidrogênio localizam-se numa camada superficial, sendo importante o conhecimento do comportamento do componente nestas condições. O procedimento experimental foi então planejado para caracterizar este tipo de situação.

No trabalho experimental realizado estudaram-se então os efeitos do hidrogênio em diversas microestruturas, com especial ênfase nos materiais ferríticos e ferrítico-perlíticos, caracterizando-se variações nas propriedades mecânicas e no modo de fratura.

Na discussão dos resultados procurou-se ter presente a afirmação de Oriani (13), que denomina o hidrogênio como o "fragilizador versátil", o que torna sempre presente o desafio de elucidar quais características do hidrogênio predominam num dado cenário. Deste modo, as conclusões obtidas são apenas rigorosamente válidas dentro dos limites das condições experimentais empregadas. É claro que esta restrição é aplicável a qualquer trabalho experimental, porém é particularmente importante em estudos sobre fragilização por hidrogênio. Tentativas de estabelecimento de um modelo teórico único têm esbarrado na ocorrência de resultados experimentais aparentemente conflitantes, o que resultou na afirmação de um pesquisador, citado por Louthan (14), de que a literatura é "extensa, contraditória e confusa".



## 2) REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1) PRINCIPAIS EFEITOS DO HIDROGÊNIO EM AÇOS:

#### 2.1.1 - FORMAS DE DANIFICAÇÃO POR HIDROGÊNIO:

Pode-se agrupar os danos causados pelo hidrogênio em 3 formas principais (15):

- formação de poros ou trincas devido à recombinação do hidrogênio ou reação com carbono;
- formação de hidretos que reduzem a tenacidade;
- nucleação e crescimento de trincas favorecido pelo hidrogênio na presença de tensão.

Esta última forma de danificação, dada a sua complexidade, tem sido objeto de muitos trabalhos e será também a abordagem do presente estudo. A manifestação prática mais importante desta forma de dano é a fadiga estática (ou fratura retardada), podendo ser também identificada em ensaios de tração ou flexão, sob baixas velocidades, ou ainda em ensaios de fadiga (16). De qualquer modo, a variável tempo é importante neste fenômeno, como será visto no item que se segue.

#### 2.1.2 - TRANSPORTE DO HIDROGÊNIO NA ESTRUTURA

A forma das curvas de fadiga estática (figura 1) mostra que a fragilização induzida por hidrogênio depende do tempo de aplicação da carga, sugerindo que fenômenos de acúmulo de hidrogênio devam estar envolvidos. Medidas de resistividade mostram que o crescimento da trinca ocorre por reiniciação repetitiva de trincas na frente da trinca prévia, e ligação com a trinca principal (17). Os intervalos de tempo para reiniciação da trinca estariam relacionados à difusão do hidrogênio induzida pelo campo de tensões na frente da trinca (17, 18) e ao transporte por movimentação de discordâncias, localizando-se o hidrogênio na região de máxima triaxialidade de tensões e promovendo a nucleação de uma nova trinca (18).

O transporte de hidrogênio por movimentação de discordâncias foi comprovado experimentalmente, verificando-se que, em amostras previamente carregadas com hidrogênio, a deformação plástica ocorre simultaneamente com a eliminação do hidrogênio (19); além disso, em amostras sem introdução prévia de hidrogênio, observou-se que, se a deformação plástica ocorre durante exposição ao hidrogênio, a difusividade aparente do hidrogênio é aumentada, o que é atribuído ao seu transporte por discordâncias (19,20).

Segundo Louthan et al (14), a concentração de hidrogênio por difusão seria preponderante em condições de estado triaxial de tensões e baixas velocidades de sollicitação, enquanto a concentração de hidrogênio por movimentação de discordâncias ocorreria em situações de altos níveis de tensão, sendo porém também atuante em maiores velocidades de sollicitação do que a concentração por difusão.

Verifica-se assim que ocorre transporte de hidrogênio na microestrutura durante a sollicitação mecânica e o processo de fratura. A preocupação que se segue é o acúmulo de hidrogênio, assunto discutido a seguir.

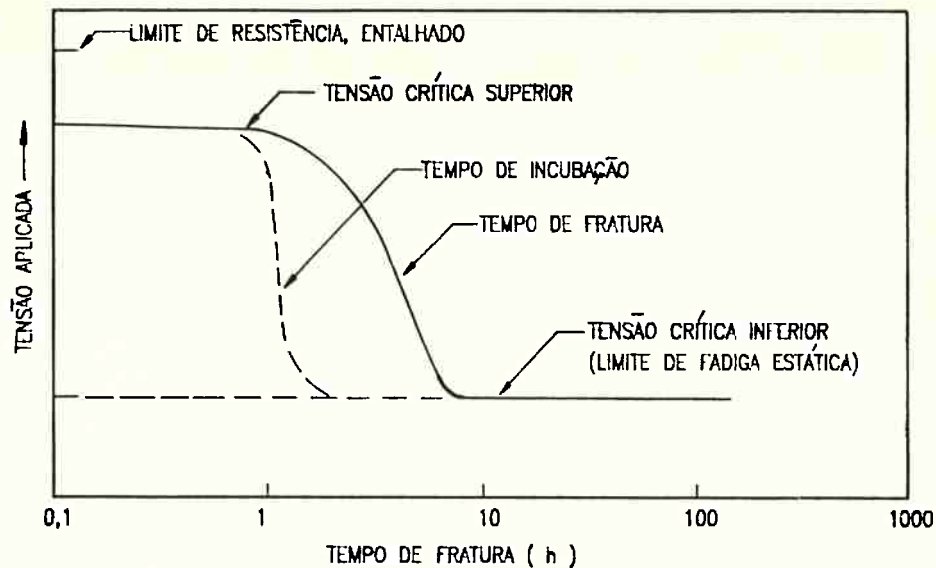


FIGURA 1 - Representação esquemática das características de fratura retardada induzida por hidrogênio (17).

### 2.1.3 - LOCALIZAÇÃO PREFERENCIAL DO HIDROGÊNIO NA MICROESTRUTURA ("TRAPS")

A interação do hidrogênio com defeitos como lacunas e discordâncias tem incentivado muitos pesquisadores a aprofundarem estudos de interação hidrogênio/defeito, considerando que qualquer alteração do reticulado perfeito do metal pode representar um "fixador" ("trap") para o hidrogênio (21-26).

Uma interação hidrogênio/fixador pode ser descrita por (21):



Para uma reação deste tipo, vale (21):

$$\frac{N_{\text{HFix}}}{\alpha N_{\text{Fix}} - N_{\text{HFix}}} = \frac{N_{\underline{H}}}{\beta N_1 - N_{\underline{H}}} \exp \frac{E_B}{kT}$$

- $N_{\text{HFix}}$  - densidade de H fixado
- $N_{\underline{H}}$  - densidade de H em solução
- $N_{\text{Fix}}$  - densidade de fixador
- $N_1$  - densidade de sítios de solvente no reticulado
- $\alpha$  - número de sítios de fixação por fixador
- $\beta$  - número de sítios intersticiais por átomo de solvente
- $E_B$  - energia de ligação (entalpia) entre o fixador e o hidrogênio

Na figura 2 pode-se visualizar a relação entre  $E_B$  e outros parâmetros termodinâmicos que caracterizam o hidrogênio no metal. Na tabela I são apresentados valores de  $E_B$  e de  $N_{Fix}$  (21). Uma maneira de classificar os fixadores em fracos, moderados e fortes é comparar a sua energia de ligação com o hidrogênio ( $E_B$ ) com o valor de  $60$  kJ/mol, cerca de duas vezes a entalpia de solução do hidrogênio no metal ( $E_S = 29$  kJ/mol)(24). A importância desta classificação está em que, durante a deformação plástica, certos fixadores teriam comportamento irreversível, isto é, a velocidade de escape de átomos de hidrogênio é menor do que a velocidade de captura. Estes fixadores irreversíveis podem atuar tanto como sorvedores de hidrogênio, produzindo sítios de fragilização, ou ainda, se sua saturabilidade é baixa, como sorvedouros inócuos que evitam o acúmulo em outros locais de alto potencial para fragilização. Assim, por exemplo, precipitados incoerentes são fixadores fortes ( $E_B > 60$  kJ/mol) e de alta saturabilidade específica (alto valor de  $\alpha$ ), representando locais de alto risco de fragilização (24).

Fixadores moderados e fracos apresentariam velocidade de escape de hidrogênio superior à de captura, sendo então considerados reversíveis (solutos, lacunas, discordâncias, precipitados coerentes).

De acordo com este modelo, os locais de nucleação de trincas e o seu percurso seriam determinados pela capacidade de captura de átomos de hidrogênio que os fixadores fortes teriam. A tabela II apresenta então a contribuição de vários aspectos microestruturais sobre a localização e o percurso da trinca. Deste modo, segundo Gibala & De Miglio (24), seria de se esperar que materiais com grande quantidade de fixadores reversíveis dificilmente apresentariam trincas interfaciais. Este mesmo resultado poderia ser obtido com uma alta densidade de fixadores irreversíveis, de baixa saturabilidade específica (24).

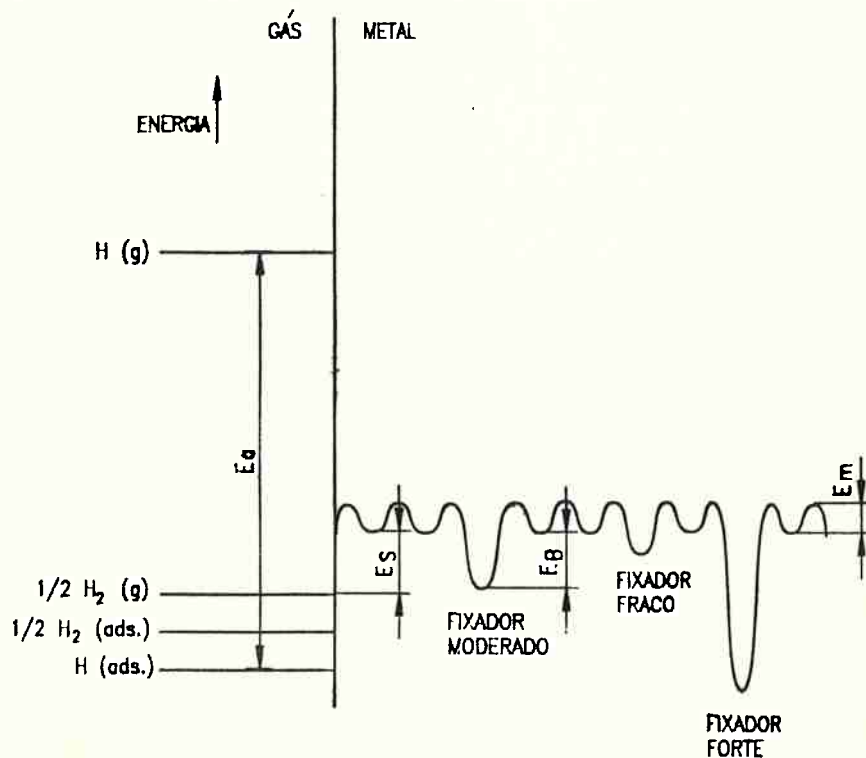


FIGURA 2 - Diagrama de energia potencial para o hidrogênio no gás e dissolvido no metal.  $E_a$  é a energia de adsorção e  $E_m$  é a energia de migração do hidrogênio no reticulado ( $=7$ kJ/mol) (21).

TABELA I - Características de fixadores, em ferro alfa (21)

FIXADOR	$E_B$ (kJ/mol)	NFix ( $m^{-3}$ )
Solutos intersticiais (N, C)	3-15	$10^{25}$
Átomo de Si	>20	$10^{27}$
Átomo de Ti	26	$10^{27}$
Lacuna	46	$< 10^{23}$
Campo de tensões elásticas de discord. em cunha	20	$10^{19} - 10^{26}$
Núcleo de discordância em hélice	20-30	$10^{19} - 10^{26}$
Núcleo de discordância mista	59	$10^{19} - 10^{26}$
$1/2 H_2$ (gás/porosidade)	29	-
Contorno de grão	59	$10^{19} - 10^{23}$
Superfície livre	70-95	$10^{21}$
Interface alfa/AlN	65	$10^{24} - 10^{25}$
Interface alfa/Fe <sub>3</sub> C	84	$10^{24} - 10^{25}$
Interface alfa/TiC	96	$10^{24} - 10^{25}$

TABELA II - Classificação dos fixadores ("traps") (24)

FIXADOR	Natureza dos fixadores	Susceptibilidade por fratura por H
Átomos de soluto, microporosidades, contornos de pequeno ângulo, discordâncias, precipitados coerentes	Interação com H fraca/moderada Reversível	Não é favorecido o trincamento por interfaces bem definidas.
Microtrincas pré-existentes e em propagação, contornos de grande ângulo, precipitados e interfaces incoerentes	Interação forte com H Irreversível	É favorecido o trincamento por interfaces que são fixadores irreversíveis.

Também a sensibilidade da liga à fragilização por hidrogênio seria influenciada pelo tipo de fixador e pela sua densidade. Para tanto, Pressouyre & Bernstein (23) classificam os fixadores em 4 categorias:

- i) reversíveis móveis: discordâncias
- ii) reversíveis tipo I: apresentam energia de ligação com o hidrogênio menor que as de discordâncias. Exemplos: átomo de Ti em solução, contorno de pequeno ângulo.
- iii) reversíveis tipo II: apresentam energia de ligação com o hidrogênio superior às de discordâncias. Exemplo: contorno de grão.
- iv) irreversíveis:  $E_B > 60$  kJ/mol. Exemplo: precipitado incoerente de TiC.

Estes autores (25) desenvolveram então um modelo, caracterizando a variação da concentração de hidrogênio nos diferentes fixadores com o tempo de ensaio mecânico (figura 3). Uma hipótese neste modelo é de que não ocorre saturação dos fixadores irreversíveis, o que restringe sua aplicação a sistemas com esta característica. Uma das conclusões é a de que somente os fixadores irreversíveis podem iniciar uma trinca, pois somente nestes locais o teor de hidrogênio aumenta. Deste modo, uma liga com baixa sensibilidade ao hidrogênio deveria apresentar fixadores fortemente irreversíveis, distribuídos homogênea e finamente, e baixa densidade de fixadores reversíveis (para diminuir a concentração inicial de hidrogênio) (25, 26).

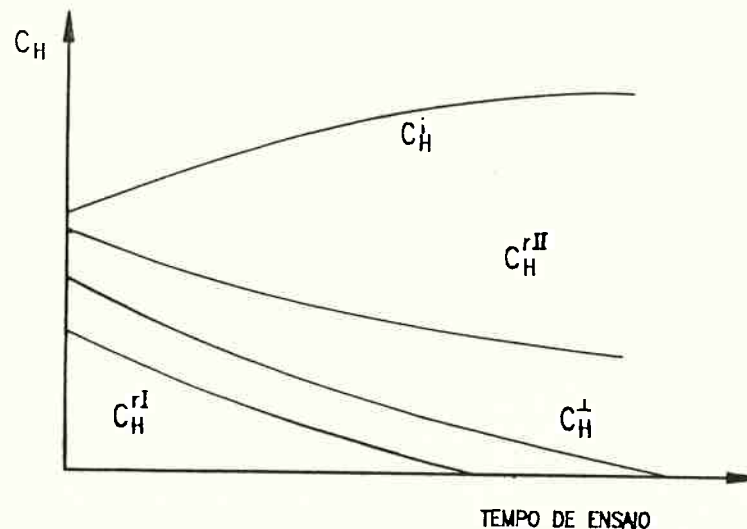


FIGURA 3 - Variação da concentração de hidrogênio em fixadores com o tempo de ensaio mecânico, segundo modelo de Pressouyre & Bernstein (25).

#### 2.1.4 - EFEITOS SOBRE A DEFORMAÇÃO PLÁSTICA:

Verifica-se pelos resultados da literatura que o hidrogênio pode causar tanto redução da tensão para escoamento (27,28) como aumento desta tensão (27,29), dependendo das condições experimentais empregadas, tais como teor de solutos, temperatura, encruamento prévio, etc (27,30,31).

Estes resultados são explicados por Kimura & Matsui (27) como devidos à contribuição dos seguintes efeitos do hidrogênio:

- a mobilidade das discordâncias em hélice seria aumentada;
- discordâncias com algum componente em cunha teriam sua mobilidade diminuída;
- a interação do H com certos solutos (Ti, C, N) resultaria em complexos soluto-H, que agiriam como barreiras à movimentação de discordâncias.

Assim, à temperatura ambiente, a deformação plástica nos estágios iniciais é geralmente controlada pela mobilidade das discordâncias em hélice, de modo que nestas condições, em ferro puro, o hidrogênio provocaria amolecimento (27). Já na presença de certos solutos (Ti, C, N) verifica-se que o hidrogênio resulta em endurecimento, que é tanto maior quanto maior for a interação do soluto (por ex. Ti) com o hidrogênio (27).



Outro efeito importante do hidrogênio é provocar escorregamento planar (30,32,33). Isto seria devido à diminuição da energia de defeito de empilhamento (30,32), ou ao acúmulo de hidrogênio em certos planos (112), tornando o escorregamento mais difícil nestes planos (33), ou ainda, segundo Park & Thompson (34), ao favorecimento do escorregamento em certos planos, segundo o modelo de deformação localizada. Este último efeito seria responsável pela nucleação de trincas em aços perlíticos esferoidizados (34).

## 2.1.5 - EFEITOS SOBRE A FRATURA, EM DIFERENTES MICROESTRUTURAS

### FERRITA

Em monocristais de ferro alfa, de alta pureza, Kimura & Matsui (27) verificaram que, com a introdução de hidrogênio, a fratura passa de alvéolos para clivagem. Tetelman & Robertson (35) também registraram, com monocristais de Fe-3%Si, formação de fraturas por clivagem induzidas pelo hidrogênio.

Em ferro alfa policristalino, a fratura pode alterar-se, sob a ação do hidrogênio, de alvéolos para clivagem ou intergranular (34,37). A clivagem, com hidrogênio, tende a seguir, segundo alguns autores (13,35,38), o plano usual de clivagem da ferrita, ou seja, (100), enquanto em outros trabalhos (20,30,37,39,40) registra-se clivagem nos planos (110) e (112). Como estes planos correspondem aos de escorregamento da ferrita, a clivagem em amostras contendo hidrogênio é denominada de decoesão no plano de escorregamento (30). As fraturas intergranulares ocorreriam quando, além do hidrogênio, também estivessem presentes P, S e outros metalóides (37), sendo o efeito destes elementos aditivo ao hidrogênio (31). Isto é confirmado pelos resultados de An et al (36), que verificaram que pequenos teores de C e N diminuíam a sensibilidade da liga ao hidrogênio. Como o carbono deslocaria o enxofre do contorno de grão (41), a liga apresentaria menor tendência à fratura intergranular.

### ESTRUTURAS PERLÍTICAS E ESFEROIDIZADAS:

Numa microestrutura composta por ferrita e cementita, lamelar ou esferoidizada, tanto a difusividade do hidrogênio como o teor de hidrogênio dissolvido são afetados pela morfologia e proporção das fases presentes. Assim, em aços carbono, a difusividade do hidrogênio diminui com o aumento do teor de carbono. Isto seria devido à estrutura lamelar da perlita, representando barreiras à difusão do hidrogênio (42). O teor de hidrogênio dissolvido seria máximo para aços com teor de carbono em torno de 0,7%. Chan & Charles (42) consideram que as interfaces ferrita pró-eutetóide/perlita atuariam como "traps" de hidrogênio, aumentando a solubilidade de hidrogênio. Nas condições experimentais empregadas por estes autores (42), a quantidade destas interfaces seria máxima para 0,7% C. Tratamento de esferoidização destruiria estas interfaces, verificando-se que em estruturas esferoidizadas o teor de hidrogênio é menor do que em matrizes perlíticas (42). Por outro lado, refino da perlita não aumenta o teor de hidrogênio. A interface alfa/cementita não é um fixador de alta energia (18,4 kJ/mol) (42). Estes fatos contribuem para o entendimento dos diferentes resultados encontrados na literatura, e que são discutidos a seguir, inicialmente para estruturas esferoidizadas e após para matrizes perlíticas.

Oriani (43), trabalhando com aço 1045 esferoidizado, verificou que carregamento catódico resultava em aumento do número de microcavidades (figura 4). Este fato foi observado mesmo para baixos valores de deformação, o que evidenciaria, segundo Oriani (43), que o efeito do hidrogênio seria favorecer a decoesão (ferrita/carboneto), facilitando a nucleação de microcavidades. Resultados diferentes foram obtidos por Garbert et al (44,45) com aços 1018 e 1080, esferoidizados (figura 5). Estes autores observaram que o efeito do hidrogênio evidenciar-se-ia apenas nos estágios finais do processo de fratura, favorecendo o coalescimento das microcavidades. Este efeito poderia ser atribuído, segundo Garbert et al (44) à formação de hidrogênio molecular na cavidade ou ainda à diminuição da resistência da matriz entre as microcavidades.

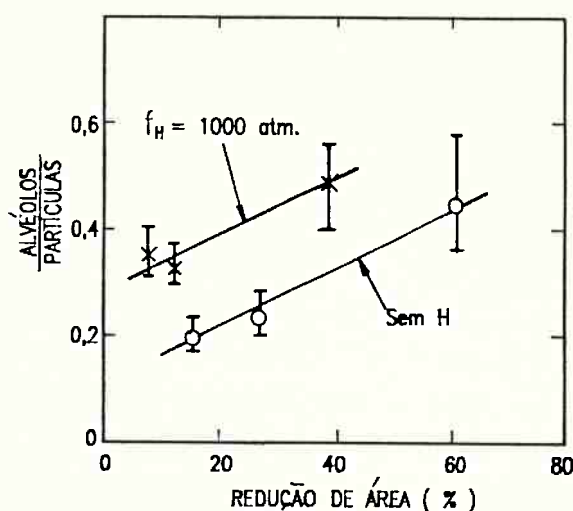


FIGURA 4 - Efeito do hidrogênio na fração de partículas de carbonetos esferoidizados que desenvolvem microcavidades. Aço 1045 (43).

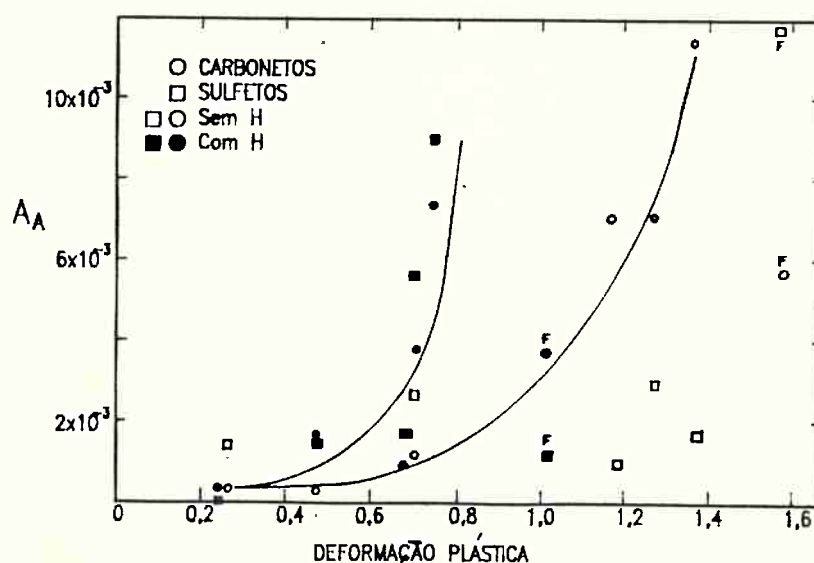


FIGURA 5 - Fração de área de microcavidades em função da deformação. Aço 1018 (46).

As diferenças de comportamento observadas entre estes trabalhos poderiam ser devidas a diferentes teores de hidrogênio nas amostras, sendo aparentemente menores no trabalho de Garbert et al (44) devido às condições de carregamento. Neste caso o efeito do hidrogênio somente se faria sentir após um processo de acumulação, através da deformação plástica (31).

Com relação ao modo de fratura, os resultados da literatura são concordantes de que, tanto nas amostras sem como com hidrogênio, em aços esferoidizados a fratura ocorre por nucleação e coalescimento de microcavidades (18,43,44,46).

Em estruturas perlíticas, lamelares, a introdução de hidrogênio resulta em alteração do modo de fratura, passando de microcavidades para clivagem (18,42,47). Chan & Charles (42), variando o teor de carbono, verificaram que, nas amostras com hidrogênio a percentagem de fratura por clivagem cresce com o aumento da quantidade de perlita, enquanto nas amostras sem hidrogênio a fratura era sempre alveolar. O tamanho das facetas de clivagem e o espaçamento entre os "rios" não seriam afetados pelo hidrogênio (48). Chan & Charles (42), observaram ainda que, nas amostras com hidrogênio, a fratura ocorria preferencialmente nas interfaces ferrita/perlita, não se constatando decoesão da interface ferrita/cementita. Resultados diferentes foram obtidos por Calavre et al (47), trabalhando com aços 4130 e 4145, com matrizes compostas de ferrita e perlita. Verificou-se que a introdução de hidrogênio modificava o modo de fratura, de alvéolos para fratura mista, composta de alvéolos e clivagem. Nas amostras com hidrogênio, os locais preferenciais de início de fratura eram os contornos das colônias de perlita e a interface ferrita/cementita, em regiões da perlita próximas a áreas da ferrita pró-eutetóide. Segundo Calavre et al (47), durante o carregamento catódico cria-se um fluxo de hidrogênio da ferrita pró-eutetóide para as lamelas adjacentes de ferrita da perlita, resultando um acúmulo de hidrogênio junto à interface  $\alpha$  /  $Fe_3C$ , o que favorece o início de formação de trincas nestes locais. Além disso, a mudança de orientação da estrutura lamelar de uma colônia para outra cria barreiras adicionais ao transporte de hidrogênio, aumentando a concentração local e favorecendo a formação de trincas também nos contornos entre colônias de perlita (47).

As diferenças entre os resultados de Calavre et al (47) e de Chan & Charles (42) poderiam estar relacionadas a diferenças de teores de hidrogênio, ou ainda de tensões residuais associadas a transformações de fase.

Nagumo et al (49) examinaram o efeito de impurezas (S,P) e de elementos endurecedores da ferrita em aços ferrítico/perlíticos, determinando o tamanho de trincas após exposição a  $H_2S$ . Estes autores verificaram que inclusões de MnS atuam como sítios de nucleação de trincas, e que inclusões de MnS alongadas induzem a formação de trincas de maior comprimento. Também aumento do teor de fósforo resultou em maior comprimento das trincas. Uma observação importante destes autores (49) é de que o tamanho das trincas aumentava à medida que crescia a microdureza da ferrita, endurecida por aumento nos teores de silício e de fósforo.

## 2.2 - MODELOS SOBRE OS MECANISMOS DE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO:

Diversos modelos têm sido sugeridos ao longo do tempo, procurando explicar os efeitos do hidrogênio e sua interação com a microestrutura. Destacam-se os seguintes (31):

- 1 - Teoria da pressão de expansão (Zapffe e Sims)
- 2 - Redução da energia de superfície (Petch e Stables)
- 3 - Decoesão (Troiano e Slaughter, Oriani)
- 4 - Deformação localizada (Beachen e Linch)



A partir da observação de trincas ("blisters") em carregamento por hidrogênio (gasoso, catódico ou por corrosão), Zapffe e Sims (31) desenvolveram a teoria da pressão de expansão, segundo a qual é gerada uma alta pressão de hidrogênio gasoso em microtrincas ou vazios internos e que conduz à expansão destas cavidades, seja por deformação plástica ou por clivagem. Este mecanismo ocorre principalmente em trincamento causado pelo hidrogênio na ausência de tensões aplicadas ou residuais (50-52). A formação de poros, observados na superfície de fratura, seria devido a esta precipitação de hidrogênio (53,54).

Outro modelo foi sugerido por Petch e Stables (13), que supunham que a adsorção de hidrogênio reduziria a energia de superfície do metal. Deste modo, seria diminuída a tensão para fratura, segundo o critério termodinâmico de Griffith, já que esta tensão é proporcional à energia de superfície. Entretanto determinações de energia de superfície não confirmaram o efeito suposto do hidrogênio (31). Além disso, provavelmente a crítica mais severa a este modelo é apresentada por Oriani (13), considerando que a abordagem de Petch e Stables confunde mecanismo com modificação de potencial termodinâmico, já que não é apresentado nenhum mecanismo pelo qual o hidrogênio facilitaria a geração de novas superfícies da trinca.

Posteriormente, Troiano e Slaughter desenvolveram o modelo da decoesão, que, com subsequentes aprimoramentos, vem sendo empregado até o presente momento. O hidrogênio dissolvido concentrar-se-ia em regiões sob tensão hidrostática positiva e diminuiria a força de coesão entre os átomos do metal no reticulado, em contornos de grão e em interfaces (31), possibilitando a nucleação de uma microtrinca, por exemplo na zona deformada plasticamente na frente de uma trinca. Esta microtrinca se uniria à trinca principal. A continuação do processo envolveria a deformação plástica na nova frente da trinca e a difusão do hidrogênio para esta região de máxima triaxialidade de tensões, e assim o processo se repetiria. Segundo Oriani (13), umas das mais fortes evidências da validade do modelo da decoesão é apresentada no trabalho de Vehoff & Neumann (55), trabalhando com monocristais de Fe-2,6%Si, orientados com relação à tensão aplicada de modo tal que uma trinca pode propagar-se de modo completamente dútil, pela ativação alternada de dois sistemas de escorregamento (planos (112)) que se intersectam na ponta da trinca (paralela à direção (110)). Nestas condições a trinca apresentaria um ângulo de abertura de  $71,4^\circ$ , verificando-se experimentalmente que este ângulo é diminuído pela ação do hidrogênio (figuras 6 e 7). Os autores interpretam esta diminuição do ângulo como devida à ocorrência sucessiva de escorregamento e microclivagem (figura 6), já que ângulos menores que  $71,4^\circ$  só são observados quando outro mecanismo de fratura se superimpõe ao mecanismo de escorregamento. Como não se encontraram evidências de microcavidades e verificou-se ainda que as superfícies de fratura coincidiam com o plano (100), tem-se uma forte evidência da existência do mecanismo de decoesão (55).

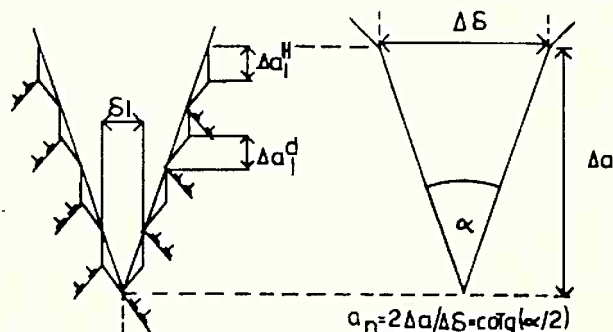


FIGURA 6 - Representação esquemática de avanço de uma trinca por eventos sucessivos de escorregamento ( ad) e microclivagem ( ah) (55).

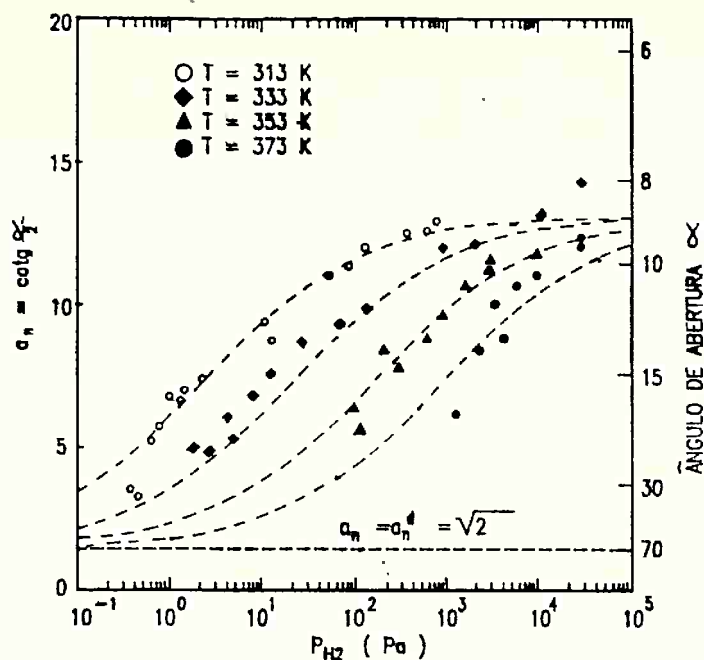


FIGURA 7 - Ângulo de abertura da trinca em função da pressão de hidrogênio (55).  $\alpha_n = \cotg \alpha / 2$

Segundo vários autores (20,30,37,39,40) as trincas transgranulares seguiriam os planos (110) e (112) e McMahon (30), com base nestas evidências, sugere que ocorreria decoesão no plano de escorregamento. O hidrogênio contido no núcleo das discordâncias seria responsável pela redução da força de coesão.

Além disso, diversos desenvolvimentos teóricos prevêm que o hidrogênio enfraqueceria as ligações metálicas (30,56), de modo que este conjunto de desenvolvimentos teóricos, ao lado das evidências experimentais indiretas, constitui a base do modelo da decoesão, provavelmente o modelo que mais tem sido empregado para a interpretação de resultados experimentais.

Mais recentemente, Beachem e Lynch (15,28) apresentaram um modelo segundo o qual o efeito do hidrogênio deve-se ao favorecimento de deformação localizada. A presença de hidrogênio na frente da trinca favoreceria qualquer processo de deformação que a estrutura permita. Esta deformação ocorre ao nível microscópico. A formação de trincas frágeis seria o resultado de deformação intensa, porém localizada, e não o resultado de restrição à deformação. Oriani (13) considera que tanto o modelo da decoesão como o da deformação localizada estão assentados sobre uma mesma base, sendo que "o mesmo fenômeno que faz crescer a força coesiva também diminui a resistência para separação por cisalhamento. A contribuição de cada um vai depender do tipo de carregamento (Modo I ou II, tração ou cisalhamento, respectivamente)." (13,57).

Entretanto, como visto no item anterior, a presença de hidrogênio pode resultar tanto em redução como em aumento da tensão para escoamento, dependendo do material e das condições experimentais, o que segundo Hirth (37) mostra que esta teoria não é geral. Park & Thompson (34) consideram porém que o efeito do hidrogênio seria favorecer deformação localizada em áreas de acúmulo de hidrogênio, de modo que este efeito microscópico poderia não ser detectado por medidas macroscópicas como por exemplo tensão de escoamento.

Este quadro de contradições mostra que não existe ainda um consenso sobre o mecanismo de fragilização por hidrogênio. Segundo Oriani (13) isto seria devido à multiplicidade de efeitos que o hidrogênio pode exercer num reticulado com defeitos, o que conduz este autor a considerar o hidrogênio como o "fragilizador versátil". Ainda de acordo com Oriani (13), esta versatilidade do hidrogênio torna sempre presente o desafio de elucidar quais características do hidrogênio predominam num dado conjunto de circunstâncias.

Afirmção semelhante é apresentada por Thompson (57), que admite que cada mecanismo proposto possa atuar num dado conjunto de circunstâncias. Este autor sugere ainda uma situação limite na qual uma trinca interna é pressurizada por hidrogênio gasoso, e cujas interfaces tem sua energia superficial diminuída por hidrogênio adsorvido, enquanto as ligações do reticulado são enfraquecidas por hidrogênio dissolvido. Para completar o cenário, a mobilidade das discordâncias é afetada com uma diminuição da tensão local necessária para causar movimentação de discordâncias.

## 2.3 - EFEITOS DO HIDROGÊNIO EM FERROS FUNDIDOS

Apesar do grande número de trabalhos publicados sobre os efeitos do hidrogênio em aços, a literatura registra poucos estudos em ferros fundidos, quais sejam, os de Gilbert e Richards (58, 59) com ensaios em água e os de Bastien et al (60) e de Middleton (61) com carregamento catódico, que são discutidos a seguir.

### 2.3.1 - ENSAIOS EM ÁGUA

Gilbert e Richards (58, 59) verificaram, para diversos ferros fundidos (cinzentos, maleável preto, nodulares), que ensaios de tração com o corpo-de-prova envolto em corrente de água resultavam em diminuição nos valores de resistência e alongamento. Apesar das tentativas de Gilbert (59), de comprovar que este efeito seria devido ao hidrogênio conduzirem a resultados negativos, as tendências observadas (aumento da sensibilidade à fragilização com o nível de resistência do material, caracterização de fadiga estática nesta condição de ensaio) indicam que a fragilização por hidrogênio esteja envolvida, o que também é sugerido por Middleton (61). Em aços de alta resistência comprovou-se que a fragilização por água apresenta as mesmas características da fragilização por hidrogênio, e aceita-se que seja realmente fragilização por hidrogênio, originário este elemento da reação da água com o ferro (62,63).

A tabela III apresenta resultados de Richards (59) para nodulares temperados e revenidos. Verifica-se que a diminuição do limite de resistência aumenta com o nível de resistência do material, o que também foi registrado por Gilbert (58) para nodulares perlíticos.

A figura 8 mostra resultados de fadiga estática para nodular perlítico (classe FE-70002), sendo que este mesmo comportamento foi caracterizado em ferro maleável preto perlítico (classe FMP 55005) e em ferro fundido cinzento (classes FC200, FC250 e FC350) (59).

TABELA III - Resultados de ensaios de tração ao ar e em água. Ferros nodulares temperados e revenidos (59).

Teor de Si (%)	Revenido	Dureza (HB)	LR (MPa)			alongamento (%)		
			(ao ar)	(em água)	decrécimo (%)	(ao ar)	(em água)	decrécimo (%)
2,1	1h - 450°C	429	1181	770	34,8	0,5	0,5	-
	4h - 450°C	415	1158	830	28,3	0,5	0,5	-
	1,5h - 500°C	370	1046	951	9,0	1,2	0,5	58
	1h - 550°C	319	961	884	8,0	3,0	1,0	67
	4h - 600°C	236	698	680	2,5	6,5	5,0	23
2,7	1h - 450°C	429	1326	698	47,4	0,5	0,5	-
	4h - 450°C	420	1214	762	37,2	0,5	0,5	-
	1,5h - 500°C	370	1110	888	20,0	1,0	0,5	50
	1h - 550°C	274	874	832	4,8	2,5	1,7	32
	4h - 600°C	200	610	627	0	8,0	7,7	4

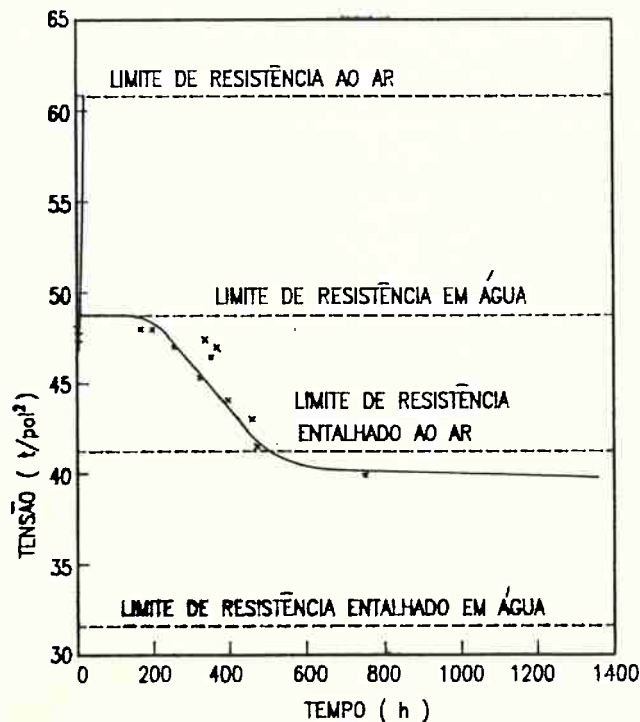


FIGURA 8 - Fadiga estática registrada com ensaios em água, para um ferro fundido nodular normalizado, corpo-de-prova sem entalhe. (59)



### 2.3.2 - ENSAIOS COM INTRODUÇÃO PRÉVIA DE HIDROGÊNIO:

Bastien et all (60) efetuaram ensaios em ferro maleável preto ferrítico (classe FMP 35012) e em ferros fundidos cinzentos (FC100 e FC200), submetidos a carregamento catódico prévio. Na tabela IV são apresentados resultados de determinações de teor de hidrogênio, verificando-se que, enquanto no ferro maleável preto o teor de hidrogênio cresce com o tempo de carregamento catódico, para os ferros fundidos cinzentos existiria um máximo de teor de hidrogênio para 24h de carregamento. Os autores (60) atribuem este comportamento a uma alteração do potencial de eletrodo da amostra durante o carregamento devido à remoção da grafita da superfície. De qualquer modo, os resultados de propriedades mecânicas são consistentes com as concentrações de hidrogênio determinadas, como pode ser visto na figura 9 para os ferros fundidos cinzentos. Adotando-se como referência o nível de resistência inicial, a diminuição relativa de resistência situou-se em torno de 10% (tabela V), exceto para o material com grafita D e matriz ferrítica; esta diferença não é discutida pelos autores (60).

TABELA IV - Concentração de hidrogênio em ferros fundidos, após carregamento catódico (valores em  $\text{cm}^3/100\text{g}$ ) (60).

Liga	Ferro Fundido	Matriz	LR (MPa)	Duração do carregamento catódico (h)			
				6	24	48	72
A	Maleável preto	ferrita	376	13,0	20,0	25,4	34,0
B	Cinzentos, grafita C	ferrita	97	1,2	3,3	2,6	4,7
C	Cinzentos, grafita C	perlita	147	0,70	3,0	1,8	0,7
D	Cinzentos, grafita D	ferrita	128	3,2	4,8	2,15	2,65
E	Cinzentos, grafita D	perlita	221	1,95	3,0	1,45	1,15

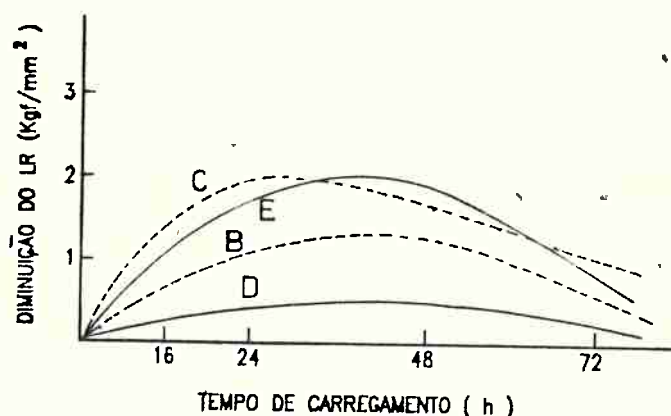


FIGURA 9 - Influência do tempo de carregamento catódico sobre a diminuição do limite de resistência, para diversos ferros fundidos cinzentos (as letras sobre as curvas designam diferentes ferros fundidos, ver tabela IV). (60)

TABELA V - Decréscimo máximo do limite de resistência de ferros fundidos cinzentos com carregamento catódico (57).

Liga	Tipo de Grafita	Matriz	Diminuição do limite de resistência (%)
B	C	ferrita	11
C	C	perlita	10
D	D	ferrita	3
E	D	perlita	10

A figura 10 mostra os resultados referentes ao ferro maleável preto, verificando-se a diminuição do limite de resistência e, principalmente, da estirção.

Bastien et al (60) comprovaram também a reversibilidade da fragilização, por tratamento de 2 meses a 50°C, tanto para ferro maleável preto como para os ferros fundidos cinzentos.

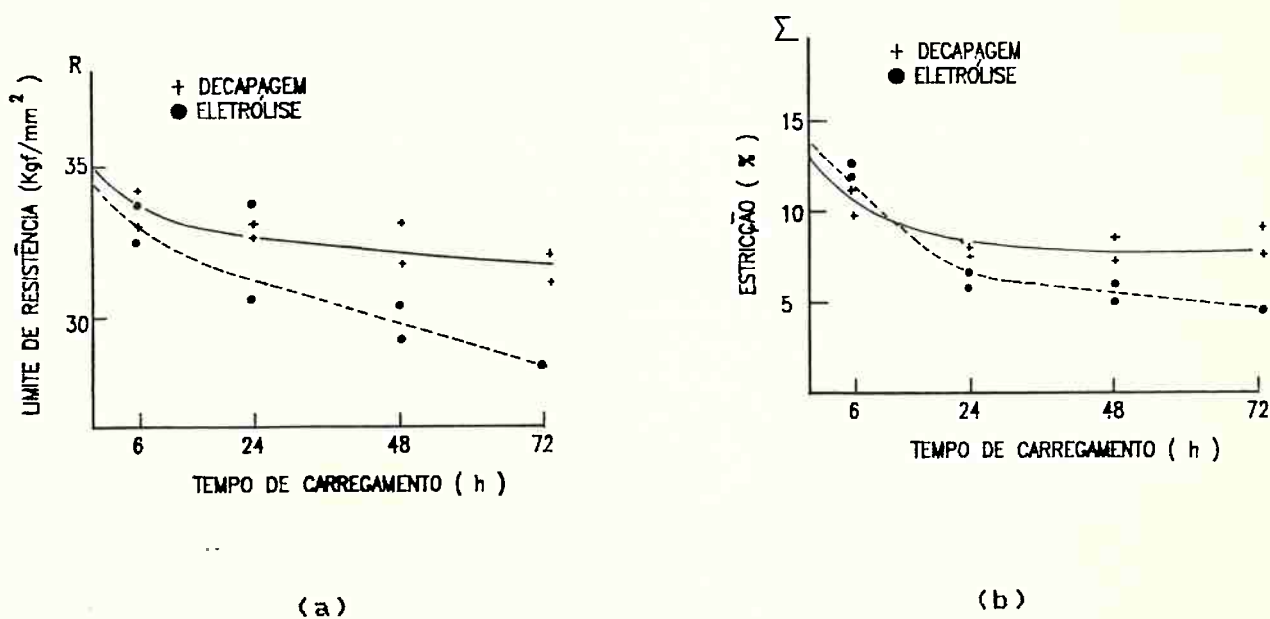


FIGURA 10 - Efeitos do hidrogênio sobre o limite de resistência e a estirção, em FMP ferrítico (60).

Resultados referentes a ferro nodular ferrítico são apresentados em trabalho de Middleton (61), empregando corpos-de-prova sem e com entalhe, de modo a avaliar o efeito do hidrogênio sobre o alongamento (amostra sem entalhe) e sobre o limite de resistência (amostra com entalhe). Estes resultados podem ser vistos nas figuras 11 e 12. A fratura dos corpos-de-prova exibia uma orla clara, e nesta orla verificou-se a presença de clivagem (a fratura no centro do corpo-de-prova ocorria por formação e coalescimento de microcavidades). A percentagem de fratura por clivagem na orla clara aumenta com o tempo de carregamento catódico. Middleton (61) constatou também a reversibilidade da fragilização, retornando o alongamento ao nível inicial com manutenção por cerca de 200h à temperatura ambiente.

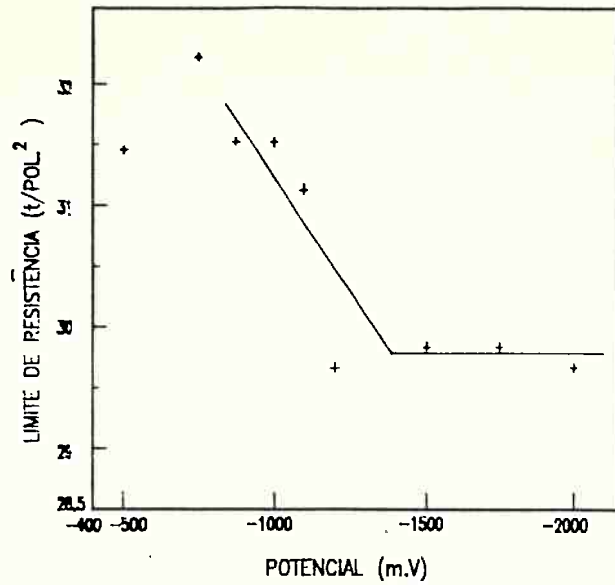


FIGURA 11 - Corpos-de-prova entalhados, polarizados por 24h a diversos potenciais. Ferro nodular ferrítico (61).

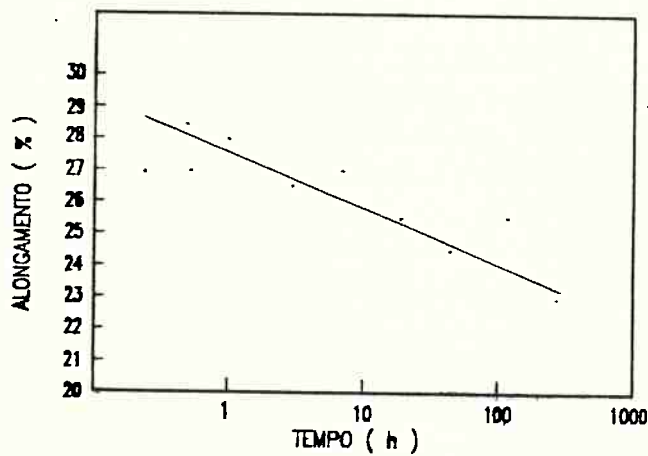


FIGURA 12 - Corpos-de-prova não entalhados, polarizados a -100mV por diversos tempos. Ferro nodular ferrítico (61).

### 2.3.3 - INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM AS PARTÍCULAS DE GRAFITA

Existem evidências que indicam haver uma interação forte entre o hidrogênio e as partículas de grafita. Em ferro maleável preto, o hidrogênio diminui a velocidade de nucleação de grafita e a cinética de grafitização (64). Em ferro fundido cinzento, associado a pequenos teores de chumbo e bismuto, o hidrogênio favorece o aparecimento de formas degeneradas de grafita (como grafita de Widmanstätten, grafita em rede e grafita "sooty") (65). Em ferro fundido nodular a presença de altos teores de hidrogênio dificulta a formação de grafita em regiões de linha-de-centro de peças planas (resultando a presença de coquilhamento inverso nestes locais) (66).

Além disso, o hidrogênio em solução na austenita retarda a reação eutetóide estável (67), sendo considerado então um elemento promovedor de perlita. Verificou-se também que, na austenitização de ferro nodular ferrítico, o hidrogênio diminui a velocidade de dissolução da grafita (68). Estes efeitos são atribuídos por Snape (68) à formação de uma camada de hidrogênio adsorvido sobre a partícula de grafita.

Também em ligas de níquel registram-se evidências de interação de partículas de grafita com o hidrogênio. Observou-se que a precipitação de pequenas partículas de grafita em contornos de grão aumenta a resistência da liga à fragilização por hidrogênio. Estas partículas de grafita atuam como "traps" irreversíveis, removendo o hidrogênio dos contornos de grãos (69).

Estes resultados da literatura sugerem que, também em ferros fundidos, a fragilização por hidrogênio possa ser afetada pelas partículas de grafita.

### 2.4 -FRATURA EM FERROS FUNDIDOS NODULAR E MALEÁVEL PRETO

Neste item procura-se caracterizar as etapas do processo de início e propagação de trincas em ferros fundidos nodular e maleável preto, examinando-se ainda a influência da microestrutura nestas etapas.

A caracterização da sequência de eventos envolvidos no início e propagação de trincas em ferros fundidos foi detalhada em vários estudos de Voigt e colaboradores (70-77) empregando exame em MEV de superfície polida de corpos-de-prova entalhados, solicitados a esforços estáticos crescentes. Os resultados destes trabalhos podem ser resumizados na seguinte sequência de eventos (77):

- fratura na interface grafita/matriz ou na grafita.
- deformação plástica na matriz.
- formação de microtrincas junto à grafita.
- formação da trinca principal.
- propagação da trinca principal.

Discute-se a seguir cada etapa.



2.4.1 - fratura na interface grafita/matriz ou na própria grafita: Ocorre no início do processo de deformação, e absorve pouquíssima energia de fratura (70-77). Não é considerado evento de início de fratura, mas de "pré-fratura" (77).

2.4.2 - deformação plástica da matriz: localiza-se junto às partículas de grafita, sendo devido ao efeito de concentração de tensões causado pela grafita (78). Ocorre em deformações (macroscópicas) correspondentes ao limite de escoamento (79).

2.4.3 - formação de microtrincas junto à grafita, rompendo a matriz entre partículas adjacentes de grafita (77,79,80). Este evento é considerado o início do processo de fratura e depende da resistência da matriz, como mostram os resultados da tabela VI. Verifica-se que com o aumento da resistência da matriz esta etapa é deslocada para níveis crescentes de sollicitação.

Em matrizes predominantemente ferríticas (> 70% ferrita), estas trincas são bloqueadas quando encontram uma grande distância ao próximo nódulo de grafita, ou uma região com perlita (81).

Também em ensaios de fadiga com nodulares ferríticos e ferrítico/perlíticos verificou-se que as trincas iniciavam-se junto às partículas de grafita (82,83).

Mesmo em microestruturas com orla de martensita revenida ou bainita em torno da grafita, Voigt et al (72) constataram que as trincas tinham início junto à grafita. Entretanto, este tipo de microestrutura oferece uma resistência à formação destas microtrincas muito maior do que materiais ferrítico-perlíticos, com orla de ferrita em torno da grafita.

Observações diferentes foram realizadas por Adewara & Loper (84), com nodular bruto-de-fundição, com cerca de 15% ferrita em torno da grafita (estrutura olho-de-boi), verificando início de formação de trincas na interface ferrita/perlita. Neste tipo de estrutura, e com esta proporção de fases, o modelo desenvolvido por estes autores (84) indica que a máxima concentração de tensões seria junto à interface ferrita/perlita, o que explicaria estes resultados para esta condição particular.

Apenas em materiais de alta resistência constata-se efeito dos contornos de células eutéticas. Em nodular bainítico, Voigt (76) verificou que, quando da presença de regiões de martensita em contornos de células, ocorria também início de formação de trincas nestas regiões. Observação similar foi registrada por Rocha Vieira et al (85) em nodulares martensíticos e perlíticos e por Adewara e Loper (84) e Verdesoto e Sikora (86), em nodulares perlíticos apresentando intensa segregação e carbonetos intercelulares. Kuroda & Takada (87) verificaram que, neste tipo de matriz, inclusões intercelulares, ricas em Mg e Ti, também se revelaram locais de início de trincas, ocorrendo a propagação preferencialmente pelos contornos de células eutéticas. Kuhl (82), em ensaios de fadiga em ferro fundido nodular, também constatou que microrechupes apenas se mostraram locais preferenciais de início de formação de trincas quando a matriz era completamente perlítica.

TABELA VI - Propriedades mecânicas e características de fratura de ferros fundidos com diferentes matrizes (77).

Material	LR (MPa)	A (%)	Dureza (HB)	Energia absorvida à Temperatura ambiente (J)	Deformação para início de micro-trincas (SU)	Deformação para início de trinca primária (SU)	Velocidade média de propagação da trinca (um/SU)
nodular ferrítico	450	20	114	18	160	520	10
nodular perlítico	690	3	257	5	180	250	40
nodular austem-perado	900	6	270	14	220	270	20
maleável ferrítico	330	16	140	9	---	240	10
maleável perlítico	660	6	223	8	---	350	30

(SU) - unidades de deformação arbitrárias.

2.4.4 - formação da trinca principal: após o início de formação de trincas individuais, ocorre propagação entre trincas próximas, formando uma trinca principal, cuja propagação posterior irá conduzir à fratura da amostra. Esta formação da trinca principal pode ser postergada por bloqueio das trincas individuais, e este processo é afetado tanto pelas características da matriz como pela morfologia da grafita (tabela VI). Observa-se nos resultados referentes ao ferro fundido nodular que, em matriz ferrítica, a formação da trinca principal ocorre apenas após intensa deformação plástica, evidenciando-se a alta capacidade deste material em bloquear as trincas individuais. O mesmo não se constata no ferro maleável preto, o que revela a importância da esferoidicidade da grafita (77).

O efeito dos nódulos de grafita no bloqueio de trincas foi também verificado por Shiota et al (83), em ensaios de fadiga, comparando nodular ferrítico com aço de baixíssimo teor de carbono. Estes autores registraram menor velocidade de propagação de trincas no nodular do que no aço, o que é atribuído ao bloqueio das trincas pelos nódulos de grafita.

Entretanto, a distribuição das partículas de grafita tem um forte efeito sobre a formação da trinca principal (e sua propagação). Poursadian e Voigt (74) constataram, em ferro maleável preto, que esta etapa é drasticamente facilitada quando da ocorrência de alinhamentos de nódulos.

2.4.5 - propagação da trinca principal: este processo ocorre por formação e coalescimento das trincas individuais com a principal. Como mostram os resultados da tabela VI, esta etapa tanto em nodular como em maleável preto é afetada pela tenacidade da matriz. A velocidade de propagação da trinca é crescente na seguinte ordem: ferrita, bainita superior e perlita (77).

Apesar dos trabalhos de Voigt et al não caracterizarem o efeito da quantidade de grafita e do número de nódulos, algumas informações podem ser obtidas de ensaios de tenacidade à fratura e de impacto. Resultados de diversos autores (88-96), com nodulares ferríticos e ferrítico-perlíticos, mostram o efeito da distância entre as partículas de grafita na propagação da trinca (figuras 13 a 15). Verifica-se que, enquanto a fratura ocorre por formação de microcavidades, um aumento do número de nódulos reduz a tenacidade, já que diminui a distância para coalescimento das microcavidades. Quando a fratura propaga-se por clivagem, um aumento do número de nódulos resulta em pequeno aumento da energia para fratura, devido ao frequente arredondamento da ponta da trinca causado pelas partículas de grafita.

Em nodular perlítico os resultados da literatura (96) indicam que o patamar superior em ensaios de tenacidade à fratura é aumentado com o aumento do número de nódulos de grafita. Apesar da diminuição da distância entre os nódulos, o efeito preponderante parece ser a minimização de segregações de solidificação e do tamanho de grão austenítico.

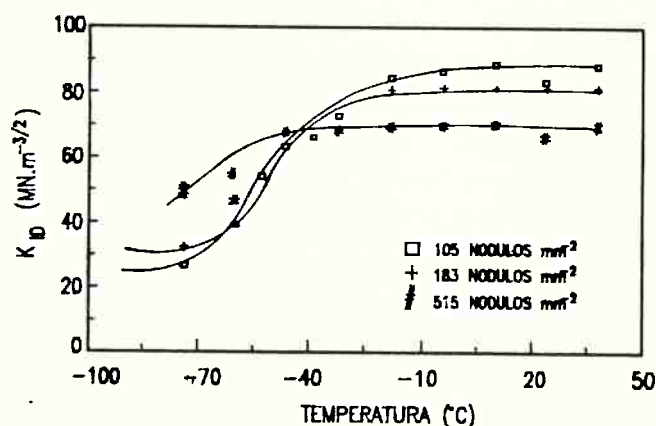


FIGURA 13 - Efeito do número de nódulos na tenacidade à fratura de ferros nodulares ferríticos (96).

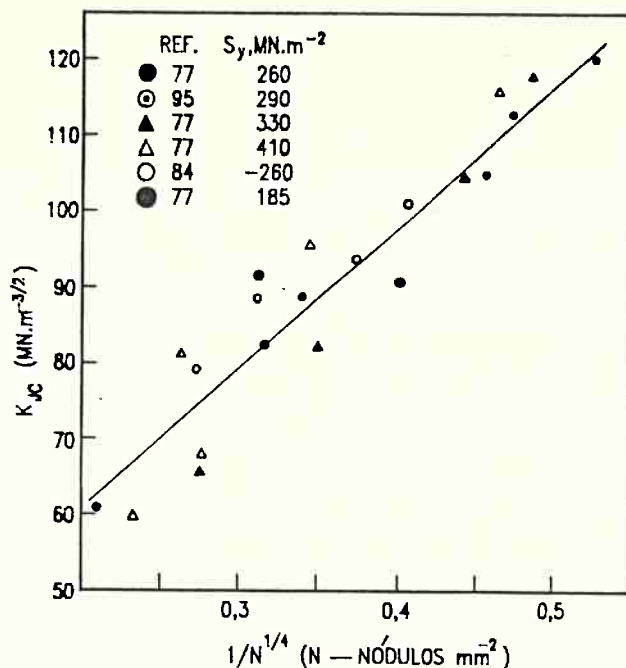


FIGURA 14 - Efeito do número de nódulos sobre o patamar superior da tenacidade à fratura de ferros nodulares ferríticos (96).

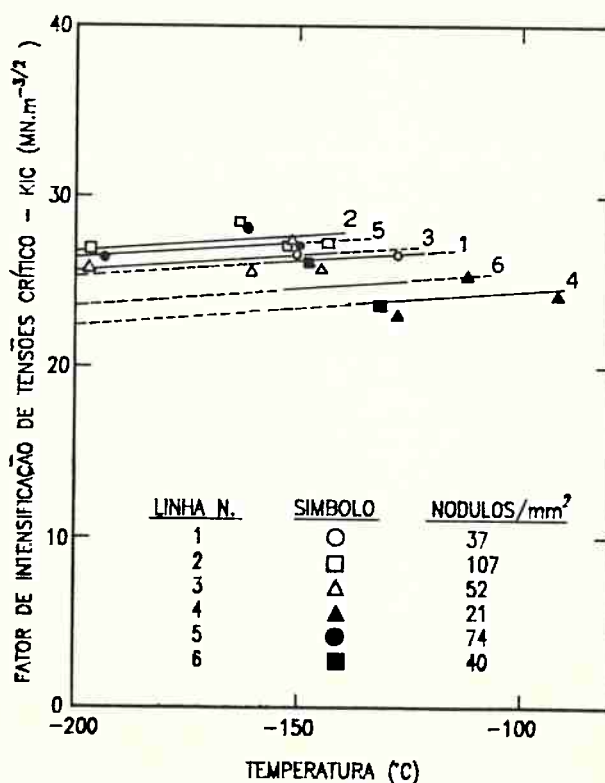


FIGURA 15 - Efeito do número de nódulos sobre o patamar inferior da tenacidade à fratura de ferros nodulares ferríticos (96).

A fração volumétrica de grafita e o grau de perfeição das esferas de grafita, em nodular ferrítico, também afetam a propagação da trinca, verificando-se em ensaios de COD que o patamar superior da abertura de trinca crítica é diminuído com o aumento da fração volumétrica de grafita e com a diminuição do grau de nodulização (96). Hornbogen & Motz (97) determinaram, para ferros fundidos cinzentos, vermicular e nodular, os fatores de concentração de tensão (tabela VII), que foram utilizados para estimativas de valores de K<sub>IC</sub>, com boa aderência aos resultados experimentais.

TABELA VII - Concentração de tensões junto a partículas de grafita (97).

Tipo de ferro fundido	cinzento, contaminado com Pb	cinzento, FC200	vermicular FV-250	nodular FE-40015
tamanho médio das partículas de grafita (um)	300	300	90	40
média do menor raio das partículas de grafita (um) - $\rho$	0,2	1,5	6	16
fator de concentração de tensões ( $2R/\rho$ )*	1500	200	15	2,5

$$* \frac{\sigma_{\text{máx}}}{\sigma} = (1 + 2R/\rho)$$

O efeito da matriz nesta etapa foi também caracterizado por trabalhos de Adewara & Loper (81). Enquanto com matriz ferrítica a fratura é dútil e seu percurso conecta o máximo número de nódulos possível, com cerca de 30% perlita (bruto-de-fundição) já se verifica a ocorrência de áreas com clivagem, cujas facetas não se restringem apenas às áreas de perlita, mas envolvem também alguns grãos de ferrita. Em materiais com 80% perlita (bruto-de-fundição), a fratura ocorre predominantemente por clivagem, envolvendo tanto a perlita como a ferrita. Neste caso a fratura tende a acompanhar os contornos de células eutéticas. Comportamento similar é verificado com material submetido à normalização (100% perlita), ocorrendo a fratura por clivagem. Com normalização e recozimento a 510°C, mesmo sem ocorrer ferritização (diminuição da dureza de 260 para 252 HB), constata-se que a fratura tende a apresentar uma proporção significativa de clivagem, e com recozimento a 570°C (6% ferrita, dureza de 237 HB) observa-se que ocorrem microcavidades em torno da grafita bem como fratura alveolar da perlita, e as facetas de clivagem são menores do que no caso anterior (81). Estes resultados são similares aos obtidos por Bradley (98), em ensaios de KIC em nodulares e maleáveis pretos.



### 3) PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A tabela VIII apresenta as composições químicas dos materiais estudados. As composições são típicas de materiais industriais, englobando as classes de ferros maleáveis pretos ferríticos e perlítico (ligas 1 a 4), bem como de nodulares ferríticos (ligas 5,6,7,9,10,12,16,17), e perlítico-ferríticos (ligas 8,11,13,14,18). A liga 15 foi empregada para examinar o efeito de fases intercelulares (altos teores de Mn, P e Mo). As ligas foram fundidas em fornos de indução a cadinho, de 350 kg (usina piloto), e de 8 e 16 t (industriais), empregando-se carga constituída por sucata de aço, gusa, retornos, carburante e ferro-ligas.

Para o ferro maleável preto o banho era superaquecido a 1530°C por 5 min, realizando-se adições na panela de 100 ppm Bi, 50 ppm Al e 20 ppm B, vazando-se os moldes a 1420-1440°C. A liga nº 2 foi obtida com tratamento prévio de desfosforação com CaO, desoxidação com CaSi, lingotamento e refusão dos lingotes com correções dos teores de C e Si.

Os banhos de ferro fundido nodular foram superaquecidos a 1520°C por 5 min, efetuando-se a nodulização com 1,7% FeSi Mg 5-7 com panela coberta e inoculação com 0,3% FeSi 75. O vazamento foi realizado a 1390-1400°C. Na liga nº 7 o teor de inoculante foi aumentado para 0,8%, objetivando-se aumento do número de nódulos.

A desmoldagem era sempre efetuada após 2h do vazamento, exceto na liga nº 15, onde empregou-se tempo de desmoldagem de 15min, de modo a garantir estrutura perlítica sem necessidade de tratamento térmico posterior.

Para o ferro maleável preto foram vazados pinos cilíndricos (comprimento de 80mm, diâmetro de 29mm) para a retirada dos corpos-de-prova de tração.

Para o ferro fundido nodular foram vazados blocos Y (espessura de 25 mm), retirando-se os corpos-de-prova para ensaios mecânicos da porção situada entre 25 a 50 mm a partir da parte inferior do bloco.

As microestruturas dos materiais estudados constam da tabela IX, registrando-se na tabela X os tratamentos térmicos efetuados. As micrografias das diversas estruturas são apresentadas em conjunto com os resultados experimentais.

A introdução de hidrogênio foi efetuada por deca-pagem ou por carregamento catódico. Para o carregamento catódico empregou-se uma célula eletrolítica com eletrodos de grafite e solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 4% com 0,25g/l NaAsO<sub>2</sub>. O tratamento padrão envolvia uma densidade de corrente de 7,5mA/cm<sup>2</sup>, por 24h. A deca-pagem foi efetuada em solução ácida de 50g/l HCl (concentração usual neste tipo de processo), com tempos de 0,5 a 72h, sem o uso de inibidores.

Numa série experimental procurou-se examinar o efeito conjunto de segregação de fósforo para contorno de grão e do hidrogênio. Foram então efetuados tratamentos sucessivos de deca-pagem (60 min.) e de zincagem (450°C, 2 min., resfriamento em água), comparando-se os resultados assim obtidos com os de amostras submetidas apenas a tratamento de segregação de fósforo (450, 60 min., resfriamento em água).

TABELA VIII - Composição química das ligas estudadas

	LIGA Nº	C (%)	Si (%)	Mn (%)	S (%)	P (%)	Mg (%)	Cu (%)	Mo (%)	Forno de Fusão
FERRO MALEÁVEL PRETO	1	2,54	1,42	0,29	0,14	0,022	-	-	-	16 t
	2	2,53	1,40	0,25	0,10	0,017	-	-	-	350 kg
	3	2,62	1,47	0,43	0,069	0,044	-	-	-	16 t
	4	2,55	1,45	0,44	0,071	0,030	-	-	-	16 t
FERRO FUNDIDO MODULAR	5	3,50	2,58	0,20	0,018	0,040	0,045	-	-	8 t
	6	3,41	2,47	0,12	0,024	0,042	0,044	-	-	350 kg
	7	3,51	2,53	0,13	0,025	0,041	0,041	-	-	350 kg
	8	3,58	2,60	0,39	0,020	0,031	0,042	-	-	8 t
	9	3,55	1,48	0,18	0,016	0,049	0,050	-	-	350 kg
	10	3,57	2,49	0,17	0,016	0,014	0,040	-	-	8 t
	11	3,55	2,55	0,42	0,018	0,045	0,048	0,24	-	8 t
	12	3,27	2,57	0,20	0,015	0,052	0,044	0,03	-	8 t
	13	3,62	2,47	0,46	0,021	0,045	0,040	0,17	-	8 t
	14	3,60	2,25	0,45	0,017	0,044	0,045	0,58	-	8 t
	15	3,56	2,71	0,74	0,019	0,160	0,050	0,74	0,10	350 kg
	16	3,49	2,70	0,16	0,022	0,055	0,041	-	-	8 t
	17	3,55	1,60	0,20	0,019	0,034	0,045	-	-	350 kg
	18	3,43	2,33	0,29	0,017	0,052	0,060	0,56	-	8 t

TABELA IX - Caracterização metalográfica dos materiais estudados

LIGA Nº	nº nód/ mm <sup>2</sup>	MATRIZ	CICLO TÉRNICO
1	80	ferrita	A
2	10	ferrita	A
	85	ferrita	B
3	90	perlita esferoidizada	C
4	80	ferrita	A
5	150	ferrita	D
6	110	ferrita	D
7	257	ferrita	D
8	350 + 27.000	ferrita + grafita secundária (partículas com diâmetro médio de 2 um)	E
9	145	ferrita	J
10	191	ferrita	H
11	218	"olho-de-boi", 27% perlita	H
		"olho-de-boi", 45% perlita	F
		"olho-de-boi", 68% perlita	G
12	183	ferrita	F
		"olho-de-boi", 45% perlita	Bruto-de-fundição
13	367	"olho-de-boi", 24% perlita	I
		"olho-de-boi", 56% perlita	Bruto-de-fundição
14	246	"olho-de-boi", 78% perlita	H
		"olho-de-boi", 84% perlita	Bruto-de-fundição
15	77	perlita, carbonetos e fosfetos intercelulares, 2% ferrita	Bruto-de-fundição
16	130	ferrita	D
17	130	ferrita	J
18	171 + 39.000	ferrita + grafita secundária (partículas com diâmetro médio de 1,5 um)	E



TABELA X - Ciclos de tratamento térmico empregados

CICLO TÉRMICO	CARACTERIZAÇÃO
A	recozimento a 950°C por 10 h, resfriamento até 800°C em 3 h, resfriamento até 680°C em 10 h, resfriamento ao ar.
B	pré-tratamento a 400°C por 4 h, seguindo-se o ciclo térmico A.
C	recozimento a 950°C por 10 h, resfriamento até 860°C em 2 h, resfriamento ao ar forçado. Recozimento a 600°C por 8h, resfriamento ao ar.
D	recozimento a 740°C por 4 h, resfriamento ao ar.
E	austenitização a 900°C por 2 h, resfriamento em óleo. Revenido a 650°C por 20h, resfriamento ao ar.
F	austenitização a 950°C por 4h, resfriamento dos corpos-de-prova dentro de caixa.
G	austenitização a 950°C por 4h, resfriamento em vermiculita fria.
H	austenitização a 950°C por 4h, resfriamento no forno até 550°C, resfriamento ao ar.
I	austenitização a 950°C por 4h, resfriamento ao ar forçado.
J	recozimento a 950°C por 15h, resfriamento no forno até 550°C, resfriamento ao ar.

Os ensaios de tração foram realizados a uma velocidade de  $50 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , empregando-se corpos-de-prova com diâmetro de 8mm e 40mm de comprimento útil (Norma DIN 50 125). Foram efetuados 3 ensaios para a caracterização de cada valor. Os ensaios eram efetuados até no máximo 4h após a introdução de hidrogênio. Experiências preliminares mostraram que, em materiais ferríticos, ensaios de tração conduzidos à velocidade padrão de  $50 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  não revelaram efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas e no modo de fratura.

Foram também efetuados ensaios para examinar o processo de início e propagação das trincas, utilizando o corpo-de-prova apresentado na figura 16 (99). A superfície superior da amostra é polida antes do carregamento catódico e, após a introdução de hidrogênio, aplicam-se esforços crescentes de compressão (velocidade de  $50 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) até o aparecimento de uma trinca. A amostra é polida (pasta de 1 um) e atacada (nital), e então examinada em microscópio eletrônico de varredura.

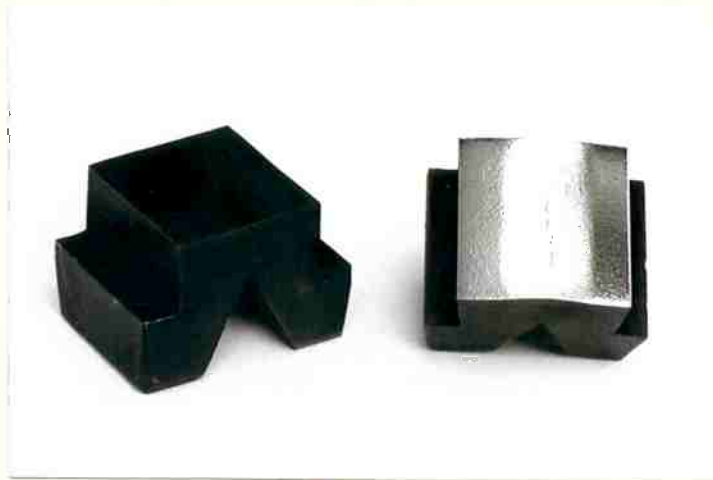
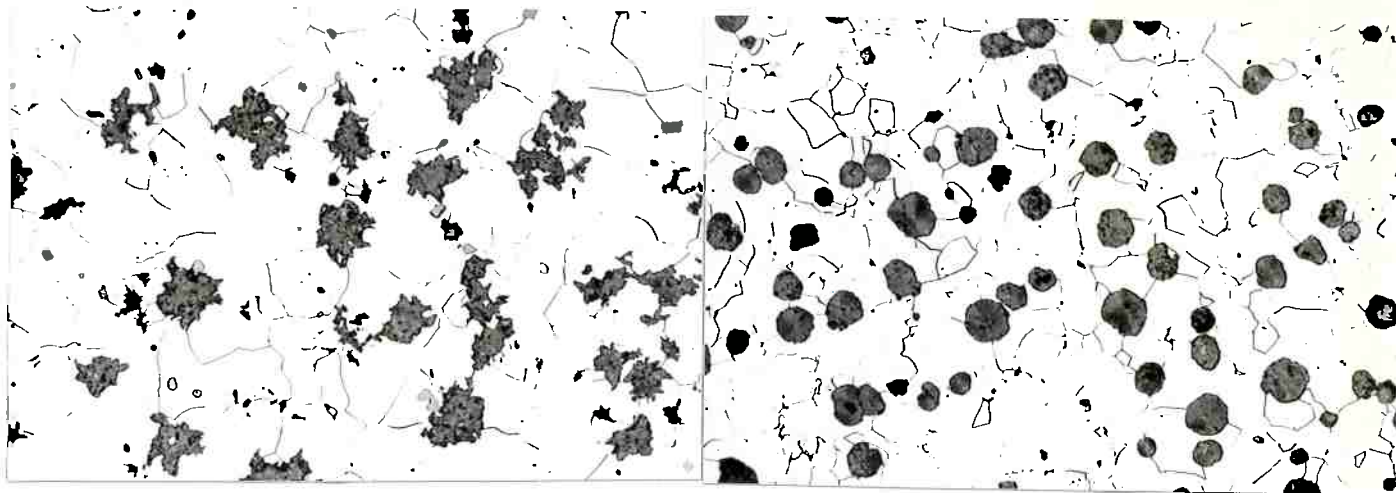


FIGURA 16 - Corpo-de-prova empregado para exame da seqüência do processo de fratura (99).

## 4 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

### 4.1 - MATRIZ FERRÍTICA

A figura 17 apresenta as microestruturas dos materiais ferríticos ensaiados, consistindo de partículas de grafita, matriz ferrítica e, no caso do ferro maleável preto, partículas de sulfeto de manganês. Ressalte-se que os ferros maleáveis pretos, de um modo geral, tendem a apresentar menor número de nódulos e maior tamanho de grão que os nodulares ferríticos, como ilustra a figura 17.



(a)

(b)

FIGURA 17 - Estruturas metalográficas de ferro maleável preto e ferro nodular, com matriz ferrítica. 250X, Nital.

a - liga nº 1

b - liga nº 5

Os resultados referentes aos ensaios com decapagem são apresentados na tabela XI e figura 18. Observa-se que, com o aumento do tempo de decapagem, diminui sensivelmente o alongamento e, em menor intensidade, o limite de resistência. As alterações nas inclinações das retas, que correlacionam as propriedades mecânicas com o tempo (log) de decapagem, são devidas à deterioração da superfície do corpo-de-prova, atacada pelo banho ácido. Verifica-se também que foi registrado apenas um pequeno efeito da concentração de ácido na solução (tabela XI).

TABELA XI - Efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas de ferro maleável preto ferrítico. Carregamento de hidrogênio por decapagem. Liga nº 1.

Tempo de decapagem (h)	solução ácida	LR (MPa)	alongamento (%)
0	-	361	15,1
0,5	HCl - 50g/l	361	13,8
1	HCl - 50g/l	347	14,4
3	HCl - 50g/l	351	13,0
6	HCl - 50g/l	341	11,4
	HCl - 70g/l	350	11,3
	HCl - 125g/l	351	10,9
18	HCl - 50g/l	334	9,4
	HCl - 125g/l	345	8,6
	58g/l HCl + 0,25g/l NaAsO <sub>2</sub>	336	8,9
72	HCl - 125g/l	298	6,3

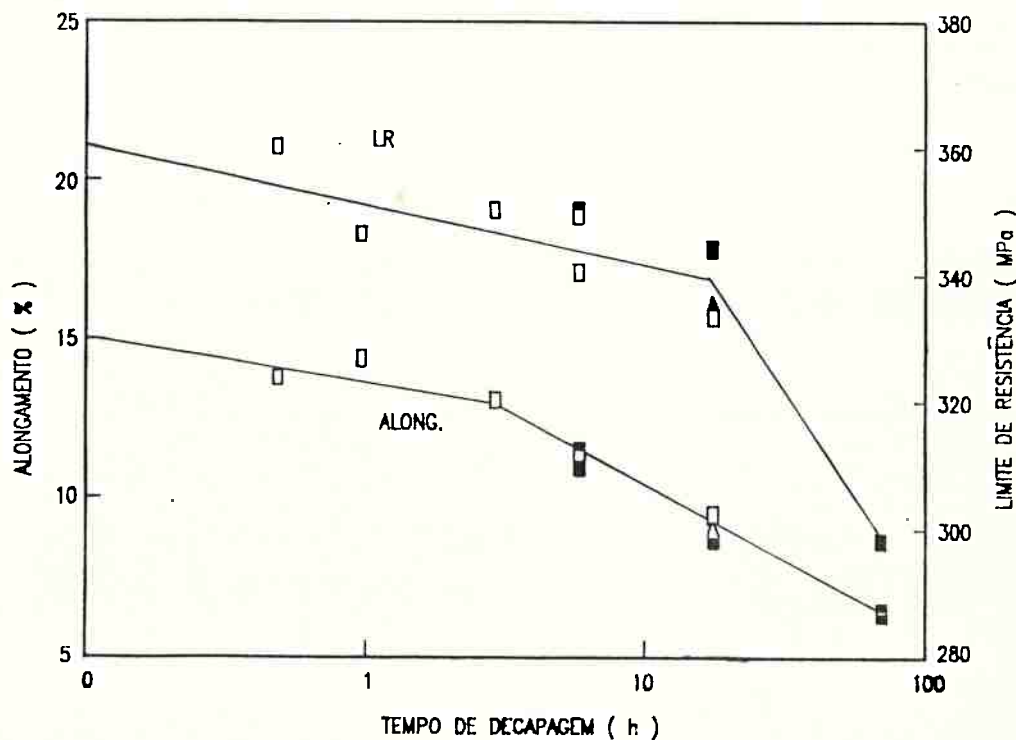


FIGURA 18 - Redução do alongamento e do limite de resistência com o tempo de decapagem. Ferro maleável preto ferrítico. Liga nº 1.

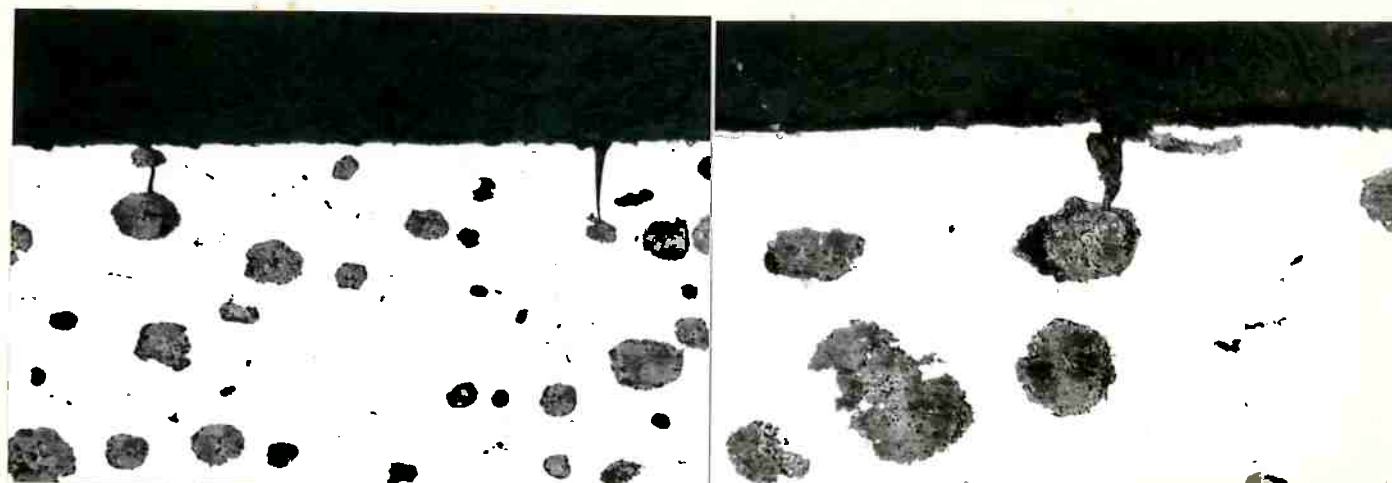
- - 50 g/l HCl
- - 125 g/l HCl
- ▲▲ - 58 g/l HCl + 0,25 g/l NaAsO<sub>2</sub>

Na tabela XII constam resultados referentes a corpos-de-prova com carregamento catódico, verificando-se a diminuição do alongamento com o aumento do tempo de carregamento e da intensidade de corrente. Pode-se observar também a reversibilidade da fragilização, com o tratamento a 200°C.

Durante o ensaio de tração de corpos-de-prova previamente carregados com hidrogênio, é possível observar a formação de trincas superficiais (figura 19). Algumas destas trincas são bloqueadas quando encontram nódulos de grafita.

TABELA XII - Efeito das condições de carregamento catódico sobre as propriedades mecânicas de ferro maleável preto e ferro nodular, matriz ferrítica.

Liga	nº	ciclo térmico	condições de carregamento	pós-tratamento	LR (MPa)	LE (MPa)	A (%)	Redução do alongamento (%)
Ferro Maleável Preto	2	A	-	-	319	197	13,7	-
			2,5 mA/cm <sup>2</sup> - 24 h	-	295	194	9,3	32
			2,5 mA/cm <sup>2</sup> - 96 h	-	287	194	7,5	45
			2,5 mA/cm <sup>2</sup> - 96 h	200°C - 4 h	311	192	14,3	-
			7,5 mA/cm <sup>2</sup> - 24 h	-	293	197	7,6	45
			7,5 mA/cm <sup>2</sup> - 24 h	200°C - 4 h	316	206	12,2	-
Ferro Nodular	5	D	-	-	446	313	21,8	-
			7,5 mA/cm <sup>2</sup> - 24 h	-	421	290	11,8	46
			7,5 mA/cm <sup>2</sup> - 24 h	200°C - 4 h	443	298	21,7	-
			7,5 mA/cm <sup>2</sup> - 72 h	-	421	288	12,5	43

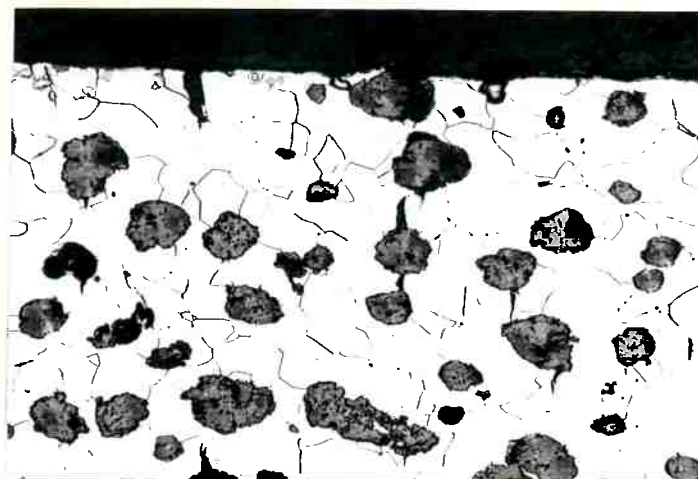


(a) 250 x

(b) 500 x

FIGURA 19 - Desenvolvimento de trincas superficiais durante o ensaio de tração. Liga nº 5.

Em outras regiões verifica-se, além das trincas superficiais, a presença de trincas subsuperficiais, transgranulares, formadas a partir dos nódulos de grafita (figura 20).



(a) 250 x, nital



(b) 500 x

FIGURA 20 - Desenvolvimento de trincas junto aos nódulos de grafita durante o ensaio de tração. Liga nº 5.

Na superfície de fratura destes corpos-de-prova podem-se observar diferentes mecanismos de fratura. Nas amostras sem hidrogênio, a fratura apresenta apenas alvéolos, nucleados sobre partículas de grafita e inclusões de sulfeto de manganês (em FMP). Quando do carregamento prévio com hidrogênio, pode-se verificar uma variação do modo de fratura com a distância, a partir da periferia do corpo-de-prova. Na região central da seção transversal, a fratura ocorre pela formação e coalescimento de microcavidades (fig 21), enquanto próximo à periferia a fratura ocorre predominantemente por clivagem (fig 22). Na região intermediária a fratura é mista, com alvéolos e clivagem (fig. 23).



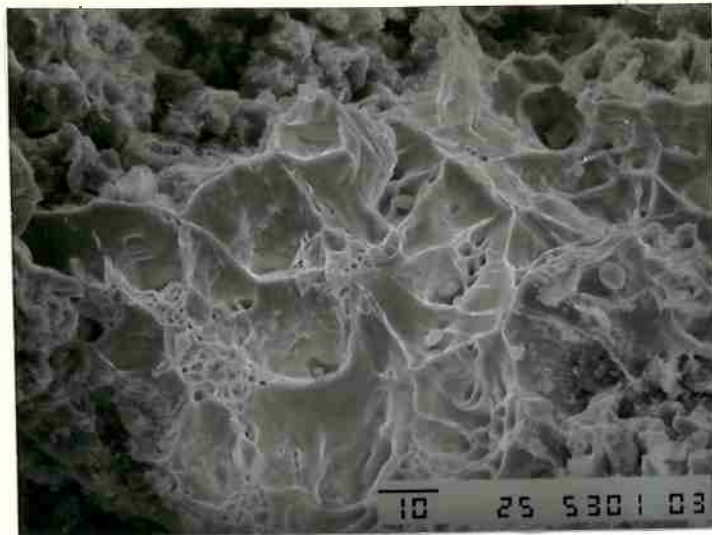
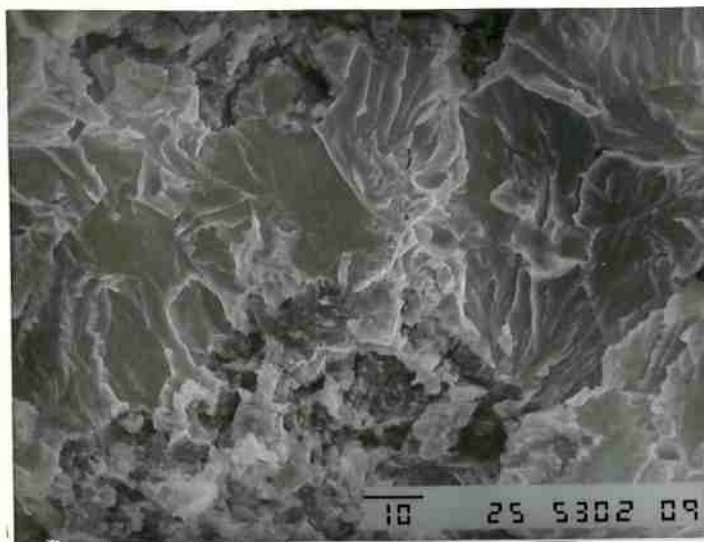
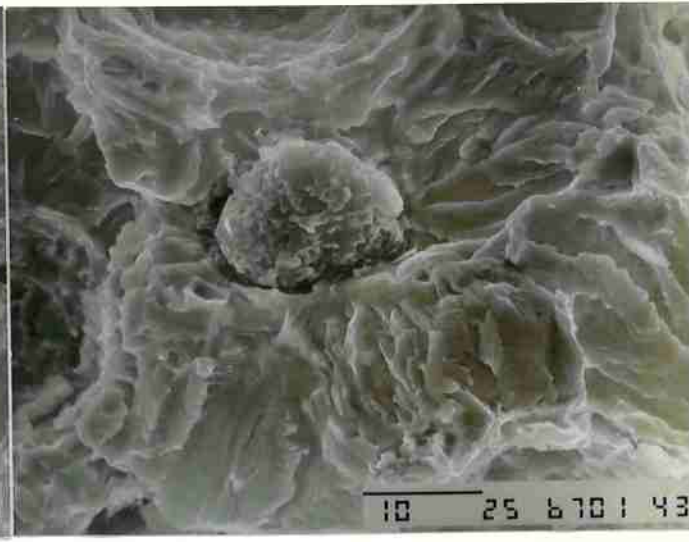


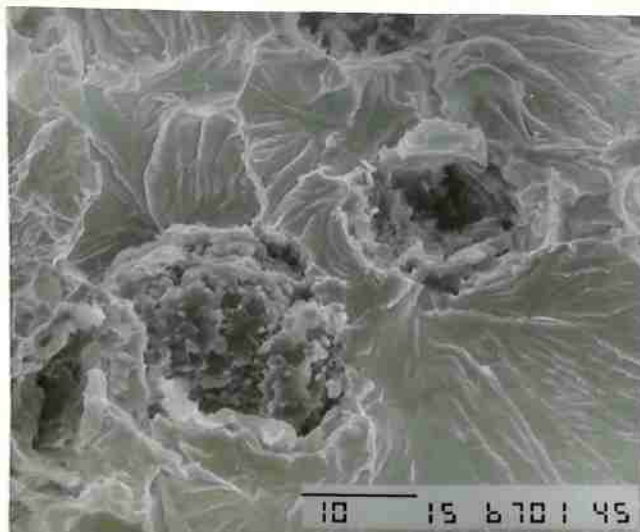
FIGURA 21 - Superfície de fratura de corpo-de-prova de tração, com hidrogênio. Região central. FMP, liga nº 1. Alvéolos formados sobre partículas de grafita e de sulfeto de manganês.



(a)



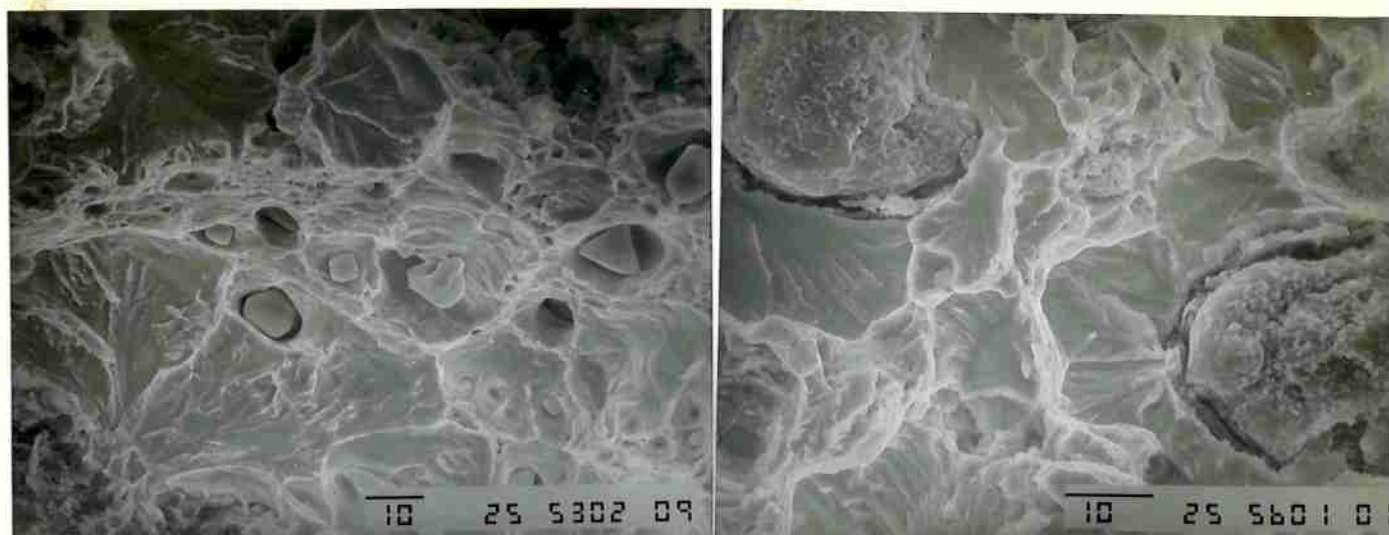
(b)



(c)

FIGURA 22 - Superfícies de fratura de corpos-de-prova de tração, com hidrogênio. Regiões periféricas. Facetas de clivagem, com predominância de orientação radial a partir das partículas de grafita. As figuras mostram também que entre as facetas de clivagem ocorre deformação plástica.

a- FMP, liga nº 1, 60 min de decapagem  
 b- FE, liga nº 5, carregamento catódico  
 c- FE, liga nº 5, carregamento catódico



(a)

(b)

FIGURA 23 - Superfícies de fratura de corpos-de-prova de tração, com hidrogênio. Região intermediária. Alvéolos (pouco desenvolvidos) em torno da grafita, facetas de clivagem orientadas radialmente a partir dos nódulos de grafita, alvéolos a meia-distância entre nódulos de grafita.

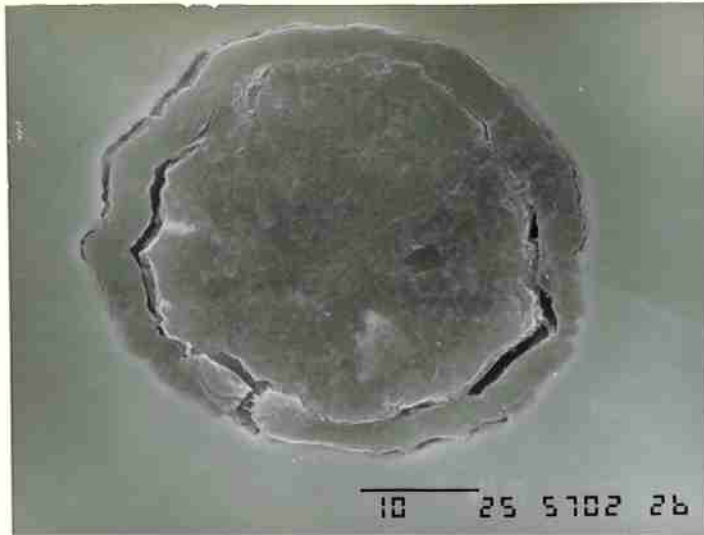
a - FMP, liga nº 1, 60 min. de decapagem

b - FE, liga nº 5, carregamento catódico

Utilizando corpos-de-prova com carregamento mecânico crescente (fig. 16), é possível identificar a seqüência de eventos que ocorrem no processo de fratura. Em amostras sem hidrogênio, a fratura inicia-se pelo trincamento da grafita (em maleável preto e em nodular) ou por decoesão da interface grafita/ferrita (em nodular) (figura 24-a), com pequena deformação plástica da matriz. Segue-se o crescimento dos alvéolos em torno da grafita, com intensa deformação plástica da ferrita (fig. 24-b). Em ferro maleável preto ocorre também nucleação de alvéolos sobre partículas de sulfeto de manganês (fig. 24-c). Verifica-se a seguir propagação de microtrincas a partir dos alvéolos, perpendicularmente à tensão de tração, acompanhada de intensa deformação plástica (fig. 24-d). O crescimento destas trincas conduz ao coalescimento de alvéolos (fig. 24-e) e à fratura final. Esta seqüência de eventos é similar à registrada por Voigt et al (74).

Em amostras com hidrogênio, a fratura também se inicia com o trincamento da grafita ou por decoesão da interface grafita/ferrita. Segue-se o crescimento dos alvéolos em torno da grafita, com deformação plástica da matriz, ocorrendo também, em ferro maleável preto, o desenvolvimento de alvéolos sobre inclusões de sulfeto de manganês. Entretanto, mesmo com alvéolos ainda de pequeno tamanho, ocorre a formação de trincas de clivagem a partir dos alvéolos em torno da grafita (fig. 25-a e 25-b), perpendicularmente à direção da tensão de tração. Estas trincas são transgranulares e extremamente agudas, crescendo associadas a pequenos níveis de deformação plástica da matriz (fig. 25-a e 25-b). A figura 25-c mostra a propagação da trinca.





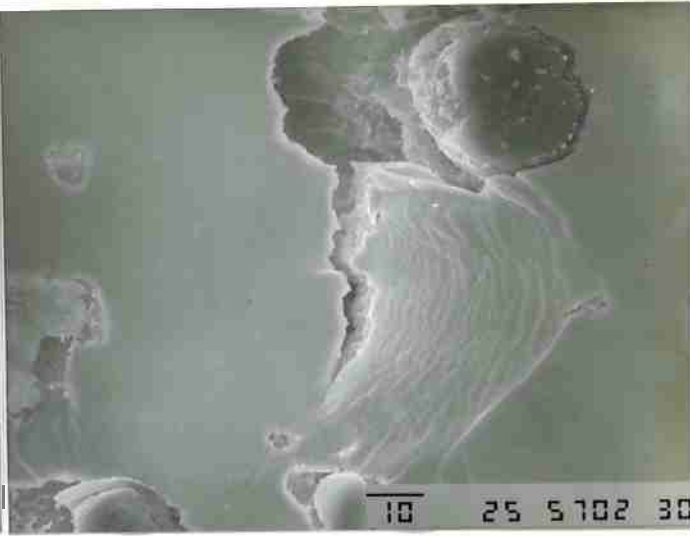
(a)



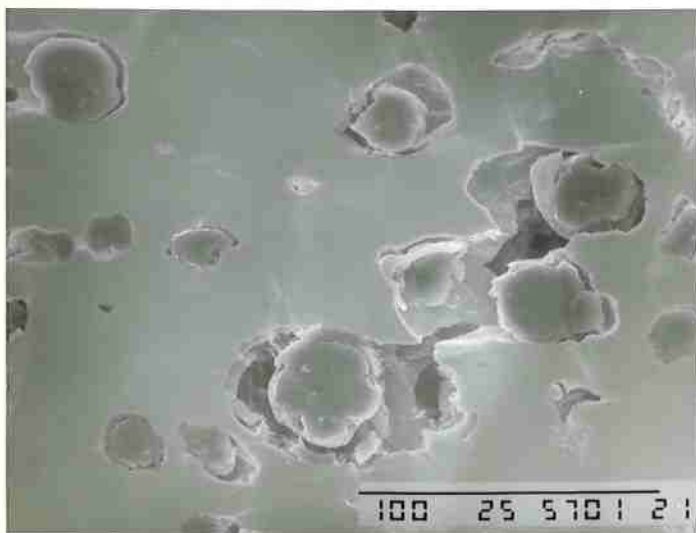
(b)



(c)

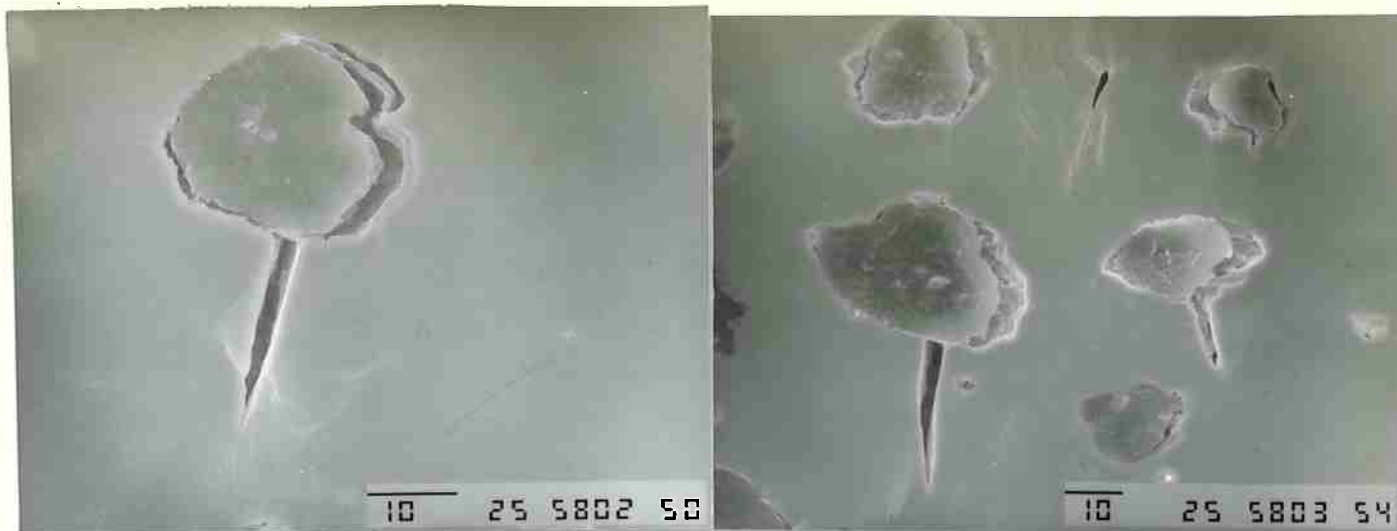


(d)



(e)

FIGURA 24 - Seqüência de fratura em amostras sem hidrogênio. Matriz ferrítica. Solicitação crescente de a até e. As figuras mostram o desenvolvimento de alvéolos em torno de partículas de grafita (a,b) e de sulfeto de manganês (c), com crescimento e coalescimento acompanhados de intensa deformação plástica.



(a)

(b)



(c)

FIGURA 25 - Sequência de fratura de amostras com hidrogênio. Matriz ferrítica. Solicitação crescente de a até c. As figuras a e b mostram a formação de fissuras agudas a partir dos alvéolos em torno da grafita, propagando-se associadas a pequenos níveis de deformação plástica na matriz.

De modo a investigar o efeito das partículas de grafita sobre a fragilização por hidrogênio com maiores detalhes, foi variado o número de nódulos, tanto em ferro maleável preto como em nodular, registrando-se na tabela XIII os resultados obtidos. Pode-se observar, em ambas as ligas, que a redução do alongamento causada pelo hidrogênio diminui com o aumento do número de partículas de grafita. Isto é particularmente evidente na amostra com alto número de partículas de grafita secundária, obtidas por precipitação a partir de matriz martensítica (fig.26). Neste caso, as facetas de clivagem não apresentam orientação radial em torno dos nódulos eutéticos (figura 28), como ocorria nas amostras sem grafita secundária.

TABELA XIII - Efeito do número de nódulos sobre a redução do alongamento causada pelo hidrogênio.

FERRO FUNDIDO	LIGA Nº	NOD/mm <sup>2</sup>	SEM HIDROGÊNIO			COM HIDROGÊNIO			Redução do alongamento (%)
			LR (MPa)	LE (MPa)	A (%)	LR (MPa)	LE (MPa)	A (%)	
MALEÁVEL PRETO		10	363	241	13,3	323	232	7,7	42
	2	85	364	227	13,5	337	225	9,1	35
	6	110	438	305	21,2	429	310	14,5	32
	7	257	444	312	19,2	439	311	14,2	26
NODULAR	8	27.350*	452	292	17,6	446	290	13,8	22

\* número de nódulos eutéticos - 350 nod/mm<sup>2</sup>  
 número de nódulos secundários - 27.000 nod/mm<sup>2</sup>

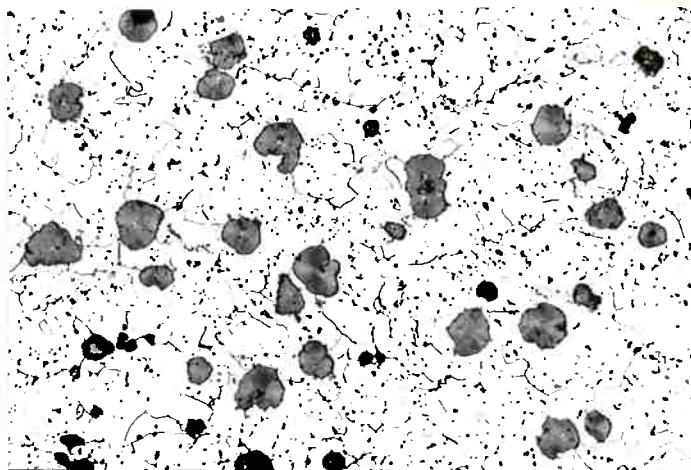


FIGURA 26 - Microestrutura de ferro nodular ferrítico com partículas de grafita secundária. Nital, 250X. Liga nº 8.

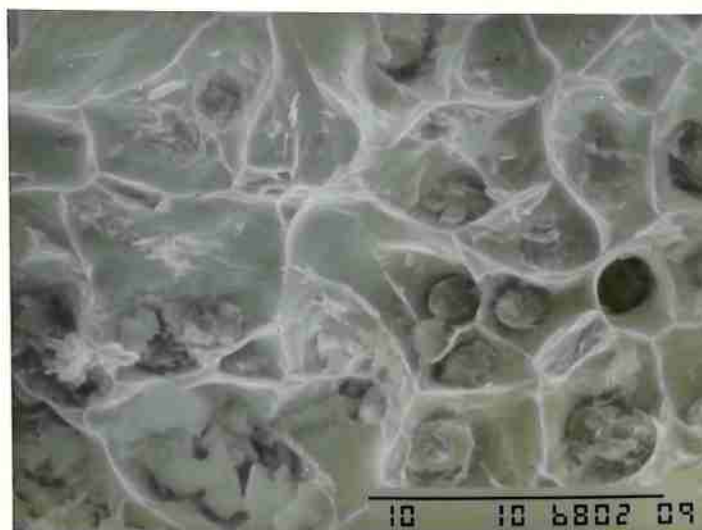


FIGURA 27 - Fratura em ferro nodular com grafita secundária. Liga nº 8. Sem hidrogênio. Formação de alvéolos sobre grafita secundária.

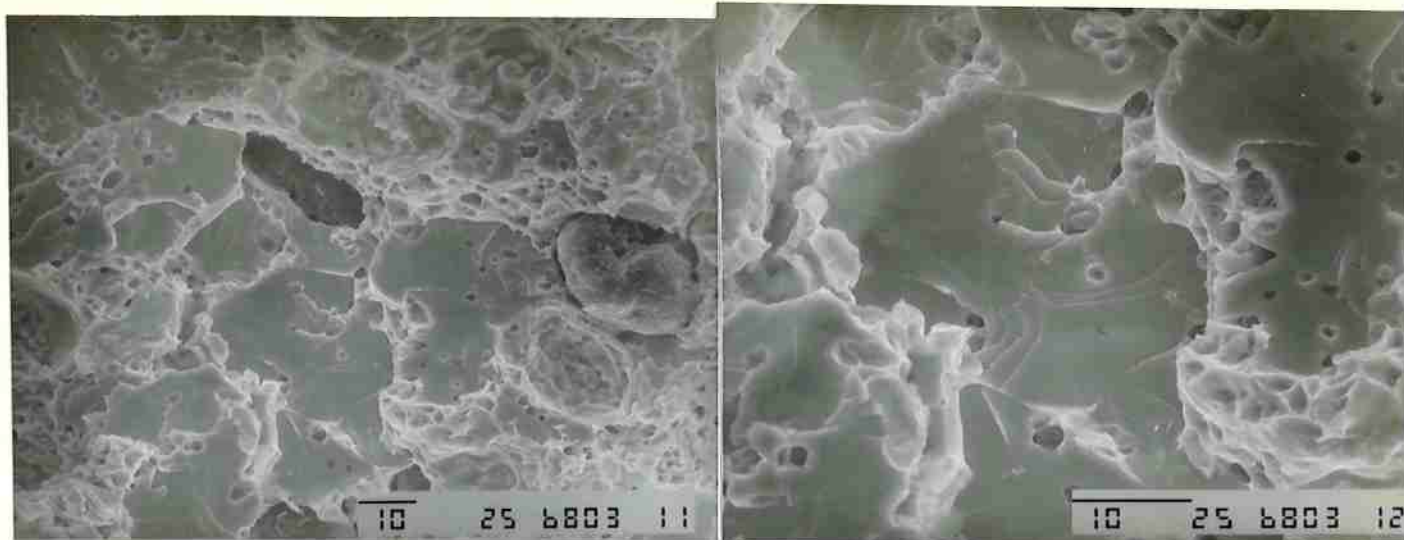


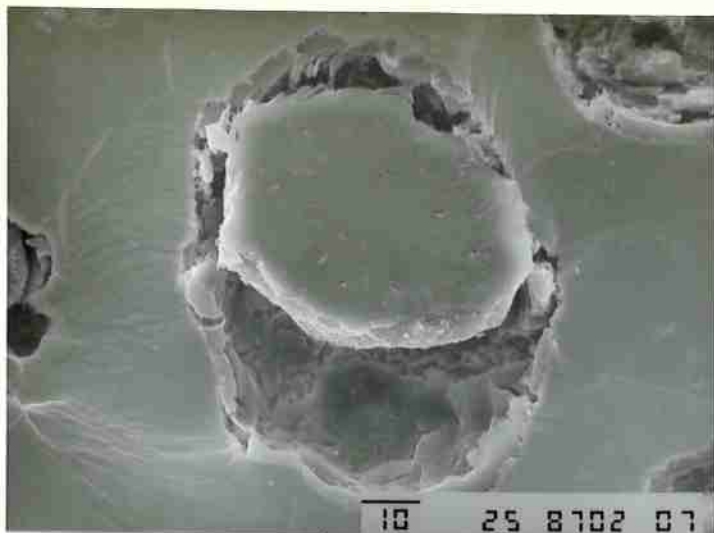
FIGURA 28 - Fratura de ferro fundido nodular com grafita secundária. Liga nº 8. Carregamento catódico. Alvéolos e clivagem.

Foi também efetuada uma série experimental comparando-se nodulares ferríticos com diferentes teores de silício (ligas nºs 9 e 10), submetidos a carregamento catódico. Os resultados referentes às propriedades mecânicas constam da tabela XIV, sendo apresentados nas figuras 29 a 33 os principais aspectos das fraturas dos corpos-de-prova com hidrogênio (sem hidrogênio a fratura é constituída apenas por alvéolos). Verifica-se que nos materiais com hidrogênio formam-se trincas agudas a partir dos alvéolos em torno da grafita, e que crescem associadas a menores níveis de deformação plástica do que nos materiais sem hidrogênio. Na figura 33 observa-se que em ambos os materiais a fratura, junto à periferia fragilizada por hidrogênio, é constituída de clivagem, com maior quantidade de gumes de arrancamento na liga com menor teor de silício.

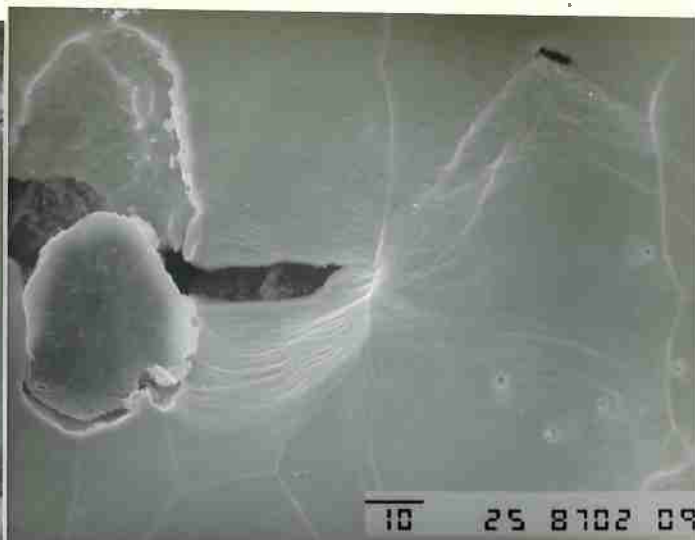
TABELA XIV- Ferro fundidos nodulares ferríticos com diferentes teores de Si, submetidos a carregamento catódico.

LIGA Nº	TEOR DE SI (%)	SEM HIDROGÊNIO			COM HIDROGÊNIO			Redução do alongamento (%)
		LR (MPa)	LE (MPa)	A (%)	LR (MPa)	LE (MPa)	A (%)	
9	1,5	344	189	27,8	335	182	18,9	32
10	2,5	479	263	25,8	395	259	15,5	40



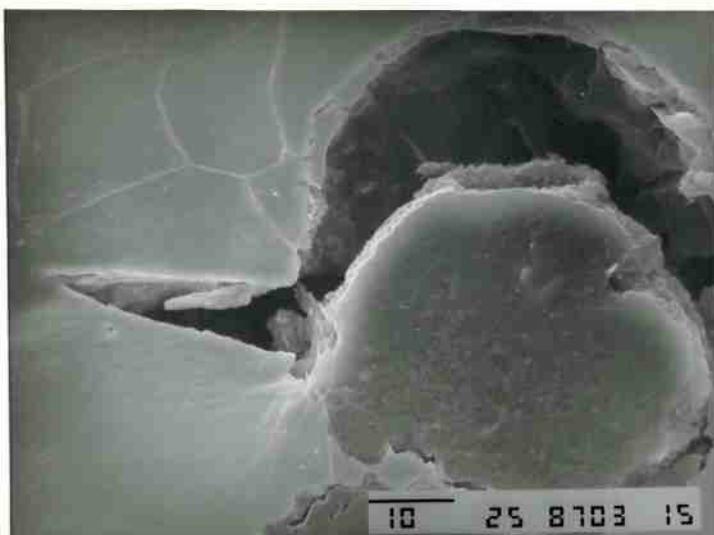


(a)

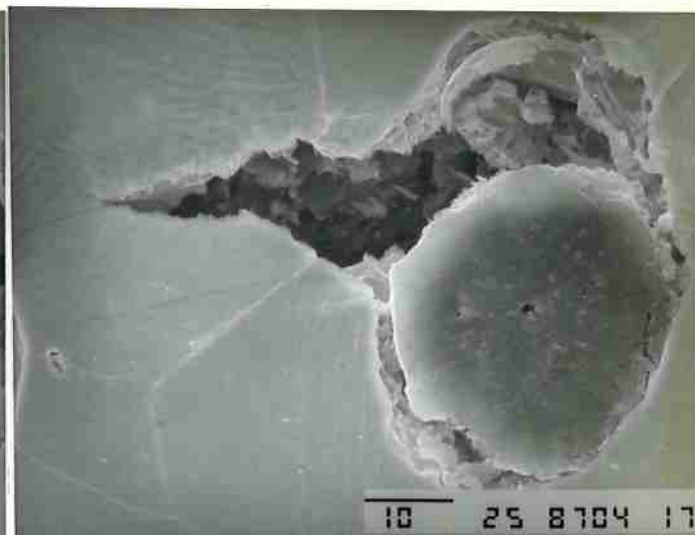


(b)

FIGURA 29 - Início de formação de trincas. Ferro nodular ferrítico, 1,5%Si, sem hidrogênio. Evidências de deformação intensa associada ao processo de fratura.



(a)



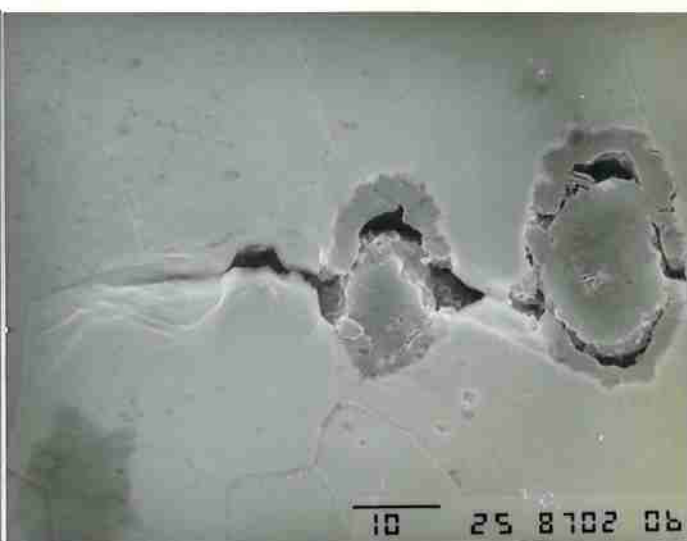
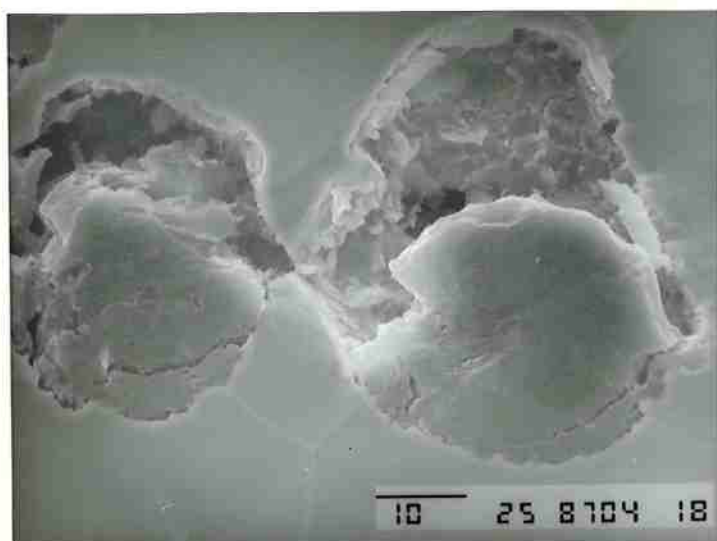
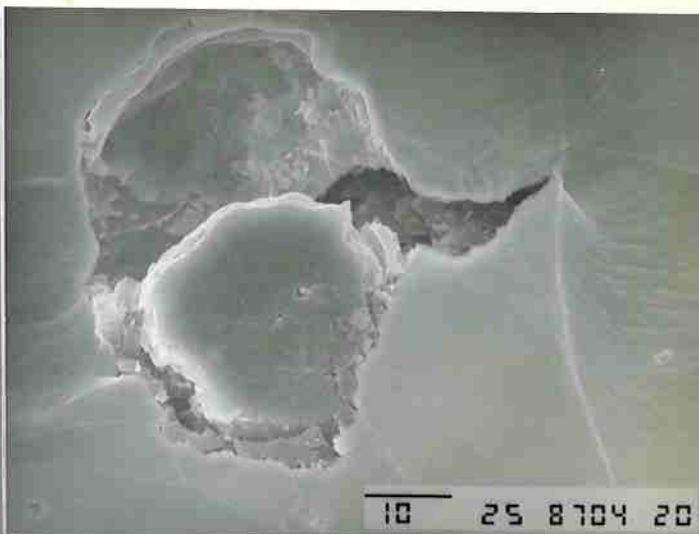
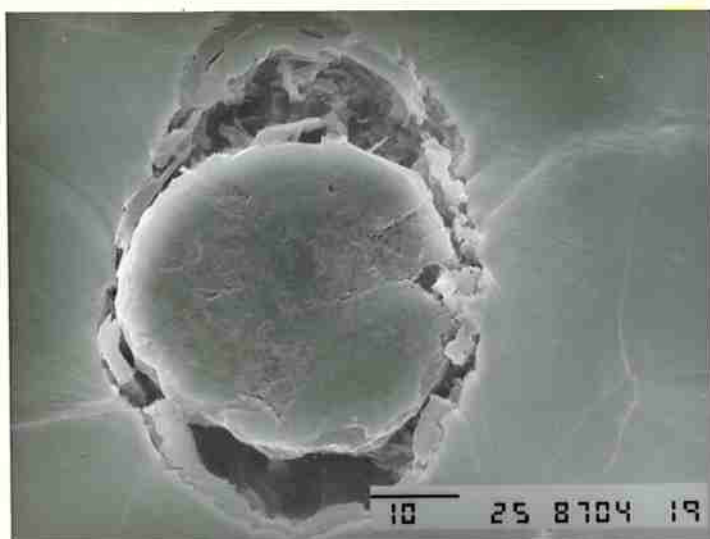
(b)



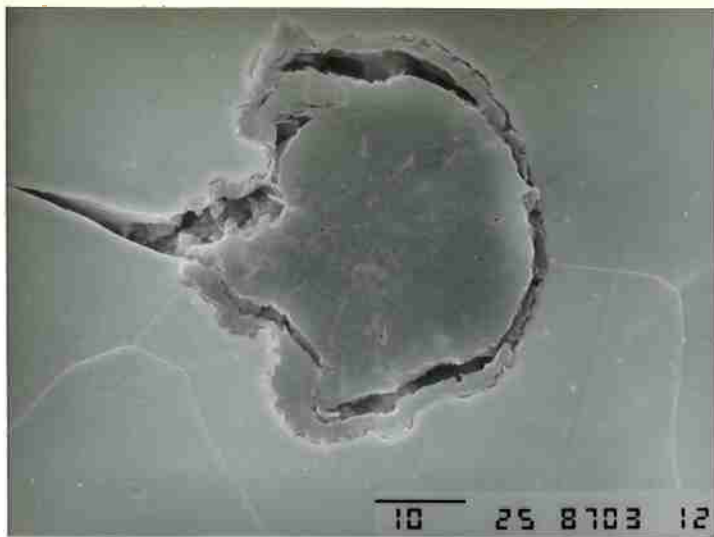
(c)

FIGURA 30 - Início de formação de trincas. Ferro nodular ferrítico, 1,5%Si, com hidrogênio. As figuras mostram a formação de fissuras agudas a partir dos alvéolos em torno da grafita.

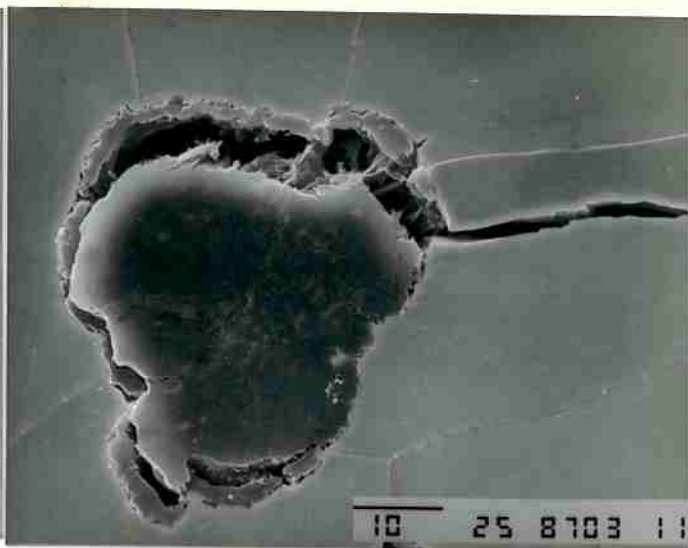




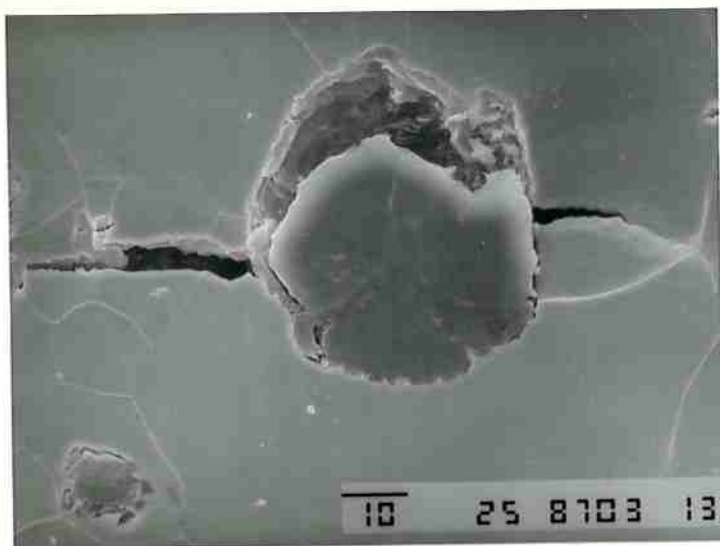
**FIGURA 31** - Formação e propagação de trincas. Ferro nodular ferrítico, 2,5%Si, sem hidrogênio. Deformação plástica intensa associada ao prosseguimento da fratura.



(a)

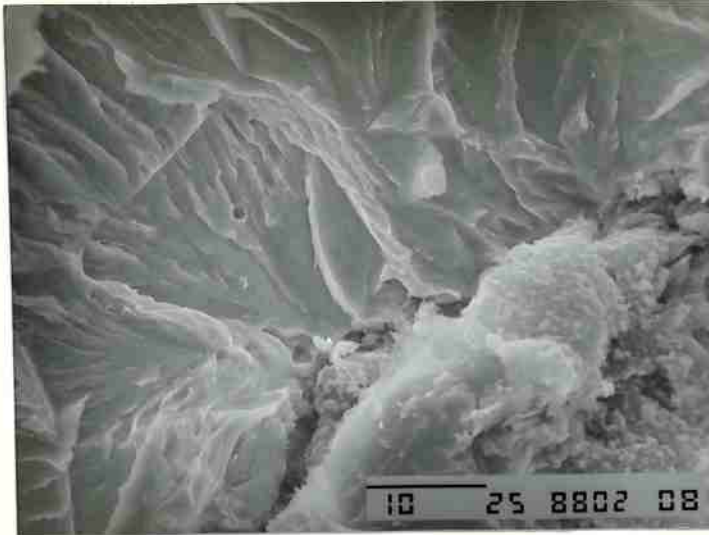


(b)

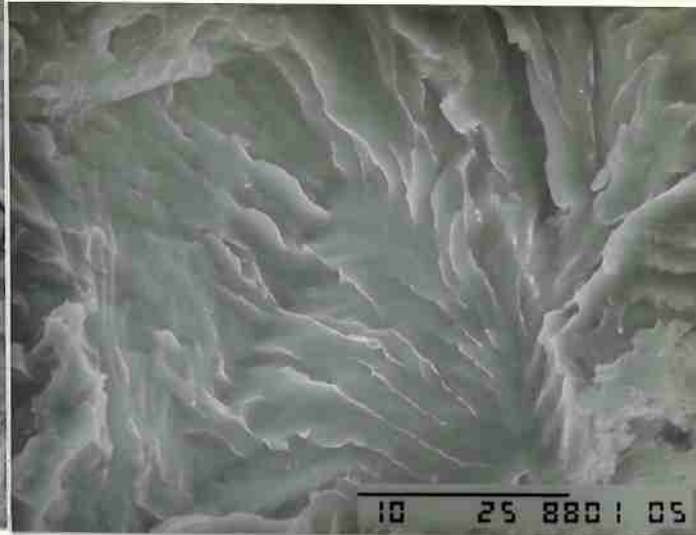


(c)

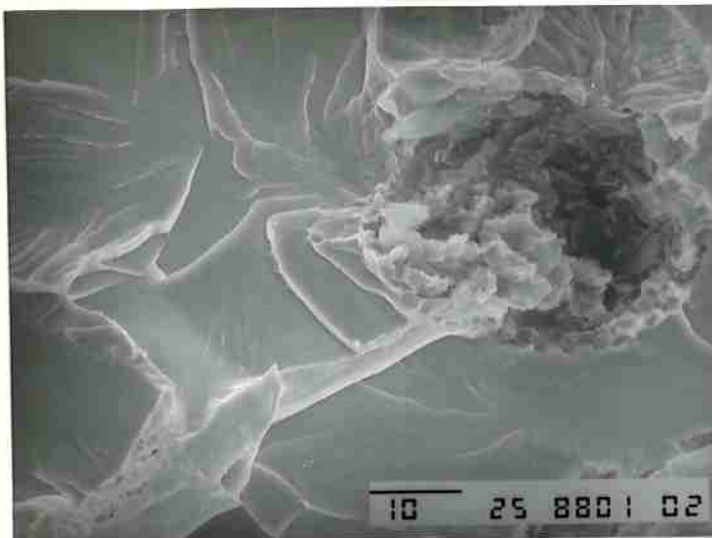
FIGURA 32 - Início de formação de trincas. Ferro nodular ferrítico, 2,5%Si, com hidrogênio. Formação de trincas agudas, a partir dos alvéolos em torno de nódulos de grafita.



(a) - 1,5% Si



(b) - 1,5% Si



(c) - 2,5% Si



(d) - 2,5% Si

FIGURA 33 - Superfície de fratura de corpos-de-prova de tração, com hidrogênio, de nodulares com diferentes teores de silício, junto à periferia dos corpos-de-prova. Clivagem em ambos os materiais, com maior quantidade de gumes de arrancamento na liga com menor teor de silício (a,b).

Foi ainda conduzida uma série experimental procurando-se associar os efeitos benéficos de baixo teor de silício e da presença de grafita secundária. Nesta série, no material com grafita secundária, manteve-se o teor de silício menor que 2,40%, de modo a diminuir a tendência à ocorrência de clivagem, fato que ocorreu com a liga nº 8 (2,60% Si).

Os resultados de propriedades mecânicas constam da tabela XV, registrando-se na tabela XVI as principais observações referentes aos modos de fratura verificados nos corpos-de-prova de tração. Verifica-se que, no nodular com grafita secundária, não ocorreu alteração no modo de fratura devido à ação do hidrogênio, enquanto nos materiais com matriz apenas de ferrita ocorre clivagem na região fragilizada pelo hidrogênio. Na figura 34 observa-se que, no nodular ferrítico com grafita secundária, a amostra contendo hidrogênio apresenta alvéolos menos profundos do que sem hidrogênio.

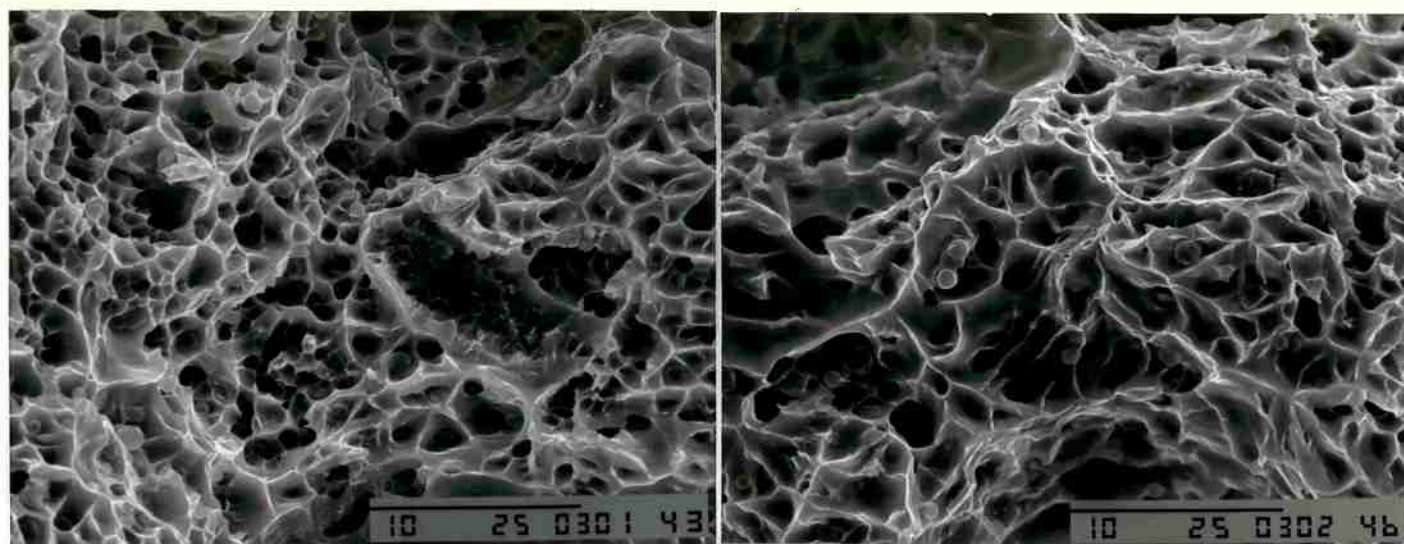
TABELA XV - Resultados de propriedades mecânicas sem e com introdução de hidrogênio.

LIGA Nº	MATRIZ	TEOR DE Si (%)	SEM HIDROGÊNIO			COM HIDROGÊNIO			REDUÇÃO DO ALONG. (%)
			LR (MPa)	LE (MPa)	A (%)	LR (MPa)	LE (MPa)	A (%)	
16	ferrita	2,70	418	283	18,6	400	284	10,8	42
17	ferrita	1,60	354	206	18,8	337	199	15,3	19
18	ferrita, grafita secundária	2,33	490	394	13,0	480	388	11,3	13

TABELA XVI - Modos de fratura verificados nos corpos-de-prova de tração.

LIGA Nº	MATRIZ	TEOR DE Si (%)	FRATURA	
			SEM HIDROGÊNIO	COM HIDROGÊNIO
16	ferrita	2,70	alvéolos poucas regiões com clivagem	clivagem junto à superfície
17	ferrita	1,60	alvéolos	clivagem junto à superfície
18	ferrita, grafita secundária	2,33	alvéolos sobre grafita eutética alvéolos sobre grafita secundária	alvéolos sobre grafita eutética alvéolos sobre grafita secundária



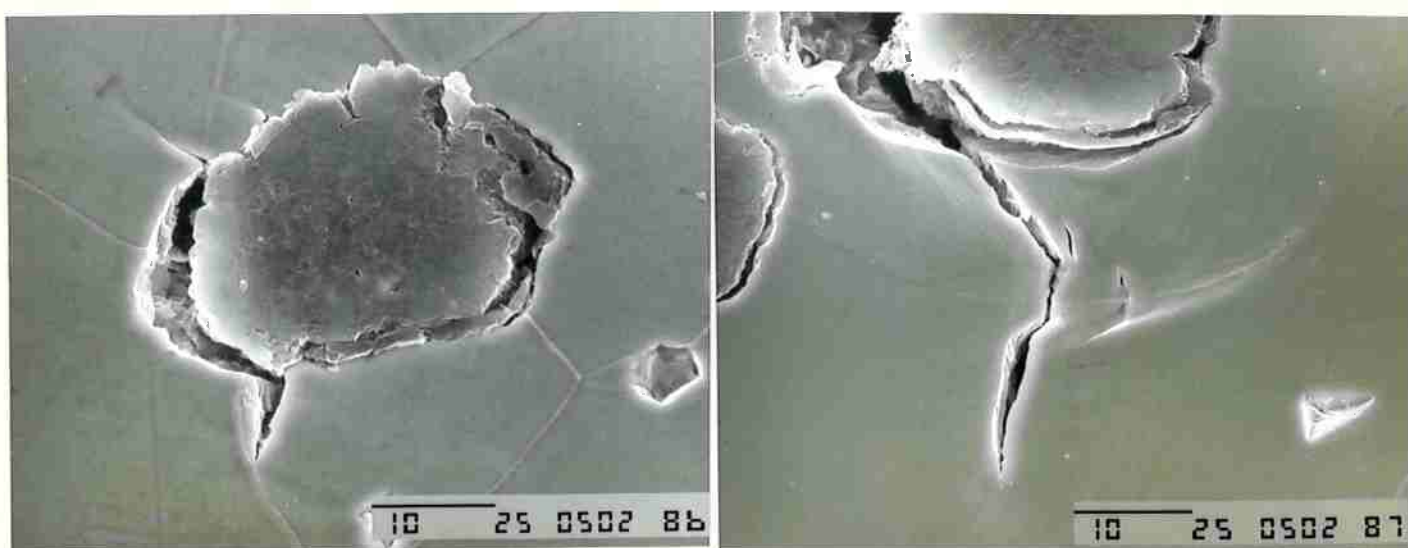


(a)

(b)

FIGURA 34 - Fraturas de amostras de ferro fundido nodular com grafita secundária, sem (a) e com (b) hidrogênio. Verifica-se que os alvéolos da amostra com hidrogênio apresentam-se menos profundos.

Nas figuras 35 e 36 pode-se verificar a diferença no desenvolvimento de trincas junto a nódulos de grafita eutética em amostras carregadas com hidrogênio, com matriz ferrítica sem e com grafita secundária. No material com matriz ferrítica, sem grafita secundária (fig.35), ocorre formação de trincas agudas, preferencialmente a partir dos nódulos de grafita eutética, enquanto no nodular ferrítico com grafita secundária (fig.36) ocorre desenvolvimento simultâneo de alvéolos em torno da grafita eutética e de partículas de grafita secundária. Também no crescimento da trinca ocorre formação de alvéolos à frente da trinca, sobre partículas de grafita secundária.

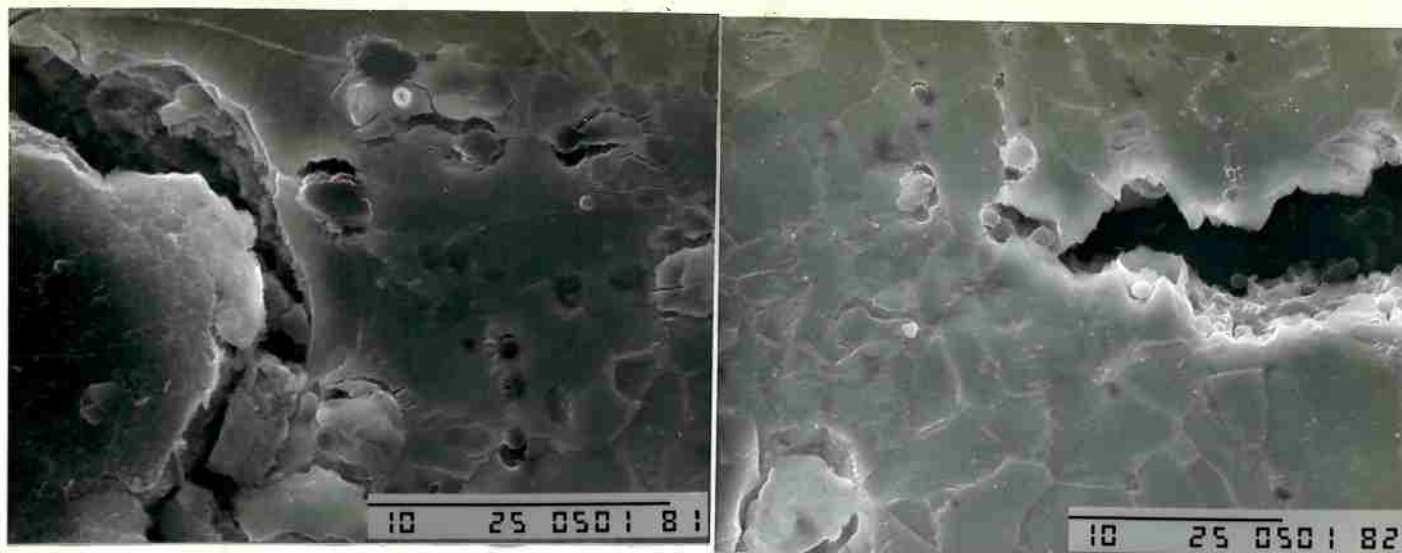


(a)

(b)

FIGURA 35 - Formação e crescimento de trincas em nodular ferrítico (liga nº 16), com hidrogênio.





(a)

(b)

FIGURA 36 - Formação e crescimento de trincas em nodular ferrítico com grafita secundária (liga nº 18), com hidrogênio.

Uma última série experimental, realizada com os materiais ferríticos, consistiu na realização de tratamentos que induzissem segregação de fósforo para contornos de grãos ferríticos, em ferro maleável preto. Foi efetuado tratamento a 450°C, por 1h, sem introdução de hidrogênio, e tratamentos de zincagem (450°C, 2 min.), com introdução prévia de hidrogênio através de decapagem. Os resultados obtidos constam da tabela XVII, verificando-se que, na ausência de hidrogênio, exposição a 450°C por 1h não resultou em fratura intergranular. Por outro lado, com 5 tratamentos sucessivos de decapagem + zincagem, com tempo total a 450°C de 10 min., constatou-se a presença de áreas de fratura intergranular, localizadas preferencialmente em torno dos nódulos de grafita (figura 37).

TABELA XVII - Efeitos de tratamentos de decapagem e de zincagem sobre as propriedades de ferro maleável preto ferrítico (liga nº 4).

TRATAMENTO	LR (MPa)	A (%)	REDUÇÃO DO ALONG. (%)	ASPECTOS DA FRATURA
maleabilização - ciclo A	340	11,0	-	alvéolos
decapagem por 360 min.	309	7,1	35	clivagem junto à superfície
decapagem (60 min) + zincagem (2 min)	310	7,8	29	clivagem junto à superfície
decapagem (60 min) + zincagem (2 min), 5 vezes sucessivas	292	6,3	43	intergranular e clivagem junto à superfície clivagem e alvéolos no núcleo
450°C, 1h, resfriamento em água	331	12,9	-	alvéolos

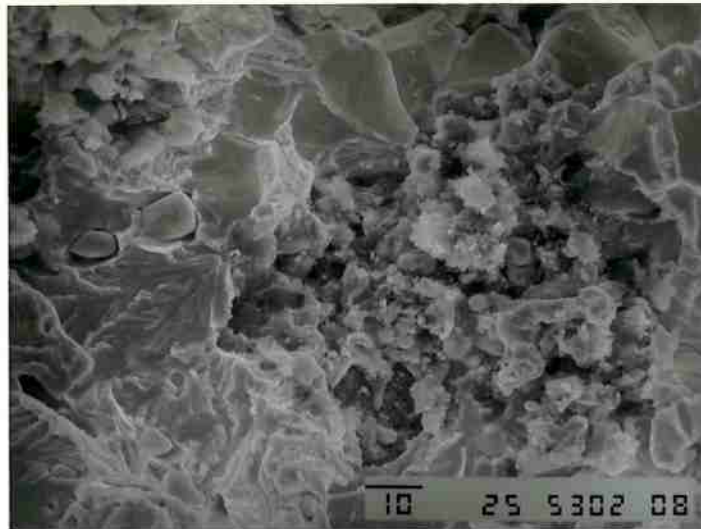


FIGURA 37 - Ferro maleável preto ferrítico (liga nº 4) submetido a 5 tratamentos sucessivos de decapagem (60 min) + zincagem (2min). Região próxima à superfície. Fratura intergranular e clivagem.

#### 4.2 - MATRIZ DE FERRITA + CARBONETOS ESFEROIDIZADOS (PERLITA ESFEROIDIZADA)

Na figura 38 é apresentada a microestrutura do ferro maleável preto com perlita esferoidizada, obtido por normalização e recozimento subcrítico. Observa-se que a grafitização que ocorre no recozimento subcrítico provoca a presença de áreas de ferrita isentas de carbonetos em torno da grafita.

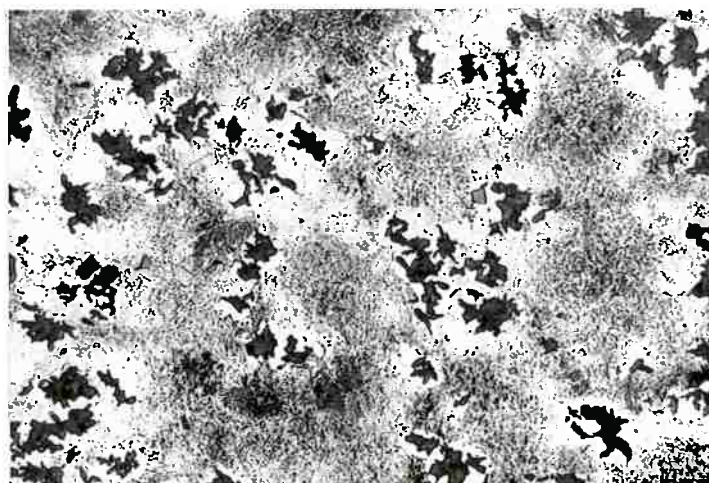


FIGURA 38 - Microestrutura de ferro maleável preto com perlita esferoidizada. 250X, nital.

Na tabela XVIII e na figura 39 constam os resultados referentes ao efeito do tempo de decapagem sobre as propriedades mecânicas, verificando-se a diminuição da resistência e, mais intensamente, do alongamento com o aumento do tempo de decapagem, como já constatado no material ferrítico. Na tabela XIX e figura 40 é comparada esta classe de ferro maleável preto com o de matriz ferrítica. Observa-se que, com o aumento do nível de resistência da classe de FMP aumenta a redução do alongamento causada pelo hidrogênio.

TABELA XVIII- Efeito do tempo de decapagem sobre as propriedades mecânicas de ferro maleável preto com perlita esferoidizada. Liga nº 3, ciclo térmico C.

TEMPO DE DECAPAGEM (h)	LR (MPa)	LE (MPa)	A (%)
0	472	321	7,0
0,5	441	318	5,9
1	445	314	5,4
3	441	306	4,9
6	388	276	4,1
18	398	296	3,4

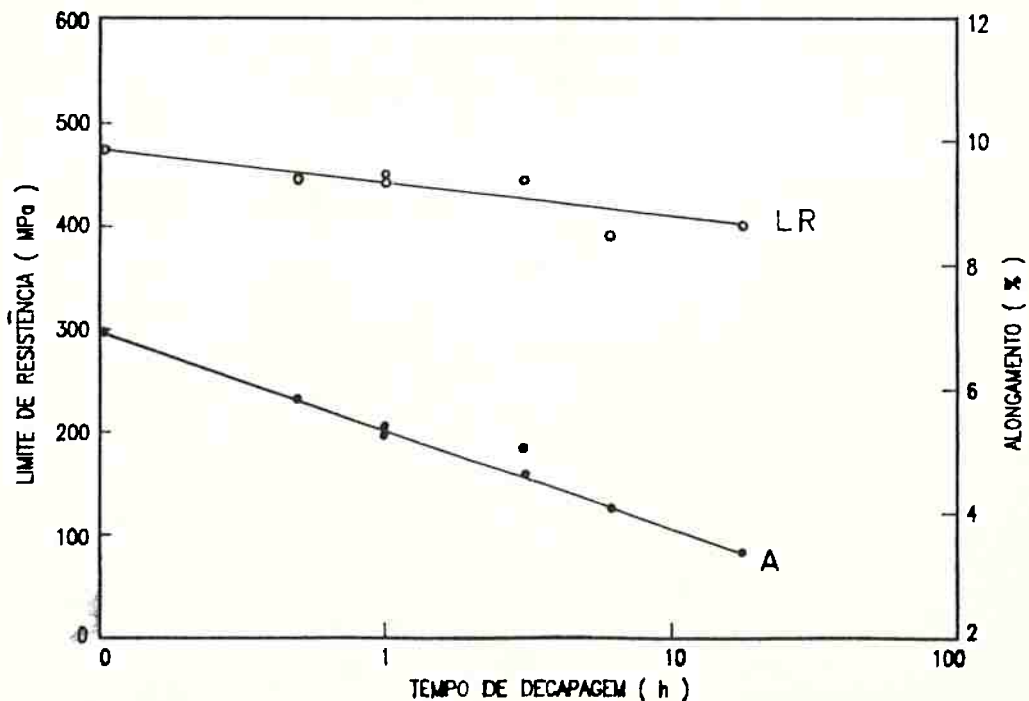


FIGURA 39 - Efeito do tempo de decapagem sobre as propriedades mecânicas de ferro maleável preto, com perlita esferoidizada, classe FMP45007. Liga nº 3.

TABELA XIX - Efeito do nível de resistência do material sobre a sensibilidade ao hidrogênio, avaliada através da redução do alongamento (%).

CLASSE	LIGA nº	MATRIZ	TEMPO DE DECAPAGEM (h)						
			0	0,5	1	3	6	18	72
FMP 35012	1	ferrita	0	9	5	14	26	40	58
FMP 45007	3	perlita esferoidizada	0	16	24	27	-	51	-

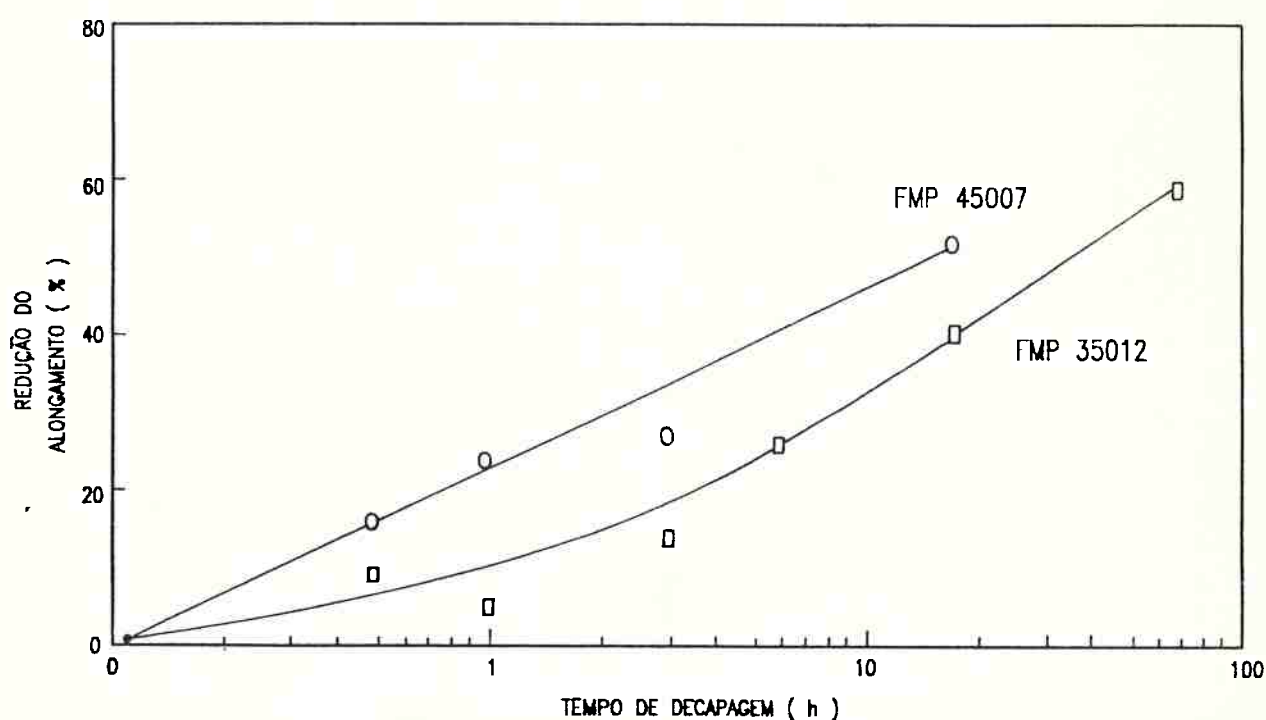
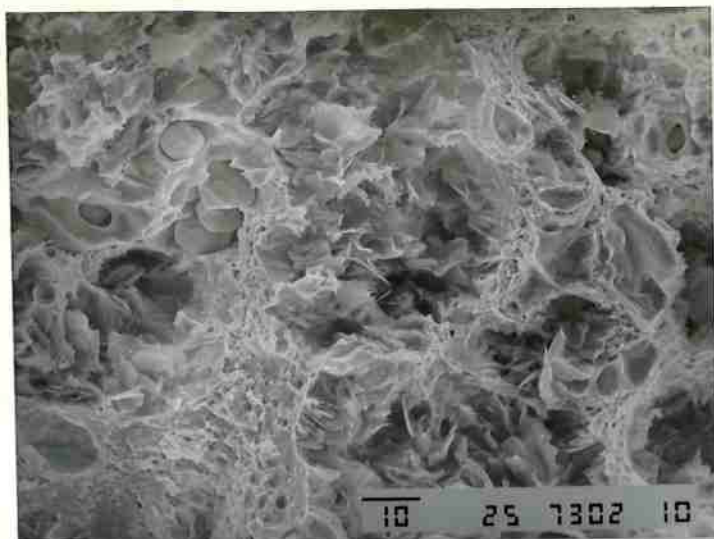


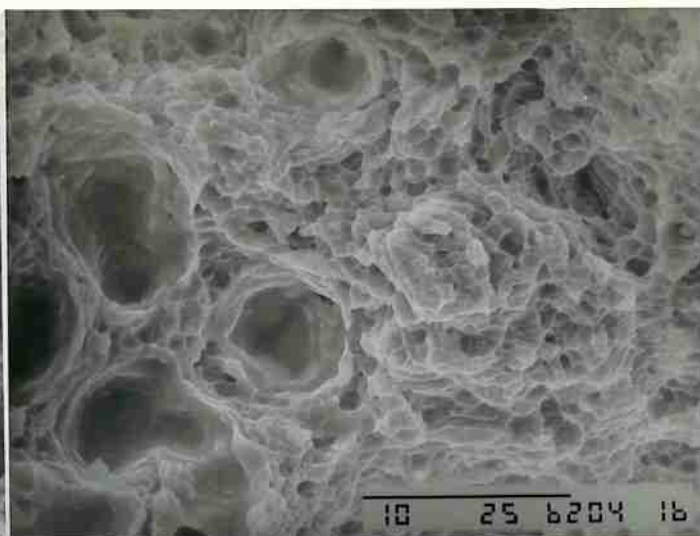
FIGURA 40 - Efeito do nível de resistência mecânica sobre a tendência à fragilização por hidrogênio  
 FMP 45007 - perlita esferoidizada  
 FMP 35012 - ferrita

As superfícies de fratura dos corpos-de-prova dos ensaios de tração são apresentadas nas figuras 41 e 42. Para o material com perlita esferoidizada, sem carregamento de hidrogênio, a fratura ocorre pela formação e coalescimento de microcavidades (fig. 41) iniciadas sobre partículas de grafita, de sulfeto de manganês e de cementita esferoidizada. Este mesmo tipo de fratura é observado na região central de amostras que sofreram decapagem. Na região de transição, e principalmente junto à superfície destes corpos-de-prova, verifica-se também a presença de facetas de clivagem (fig. 42).



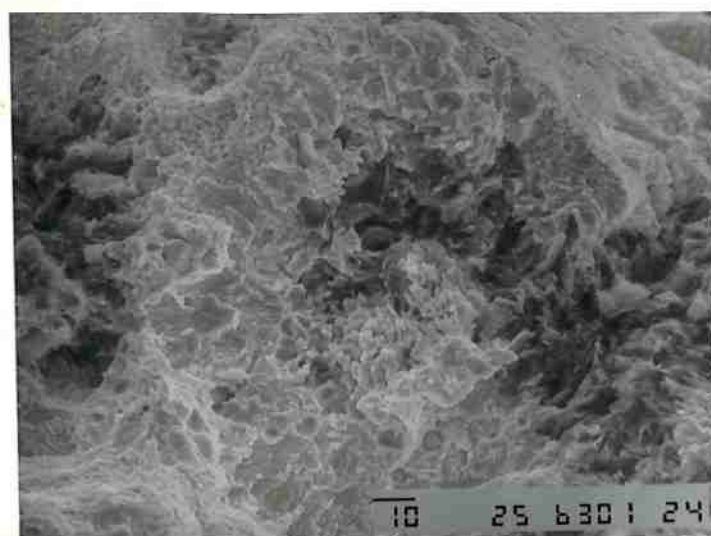


(a)

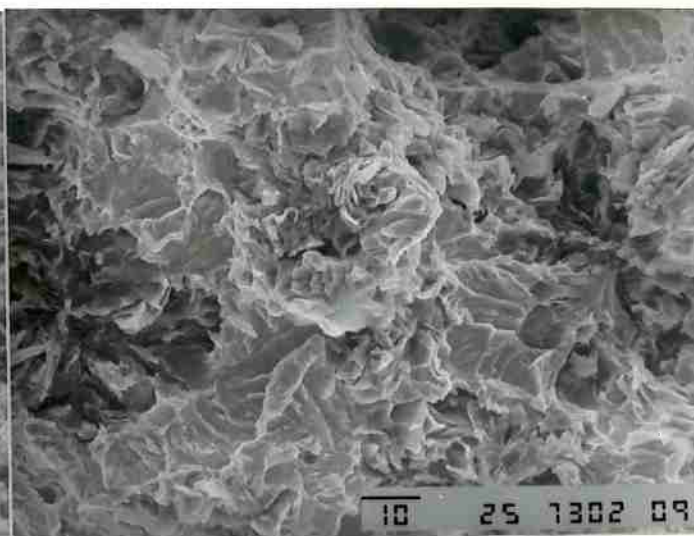


(b)

FIGURA 41 - Fratura de ferro maleável preto (liga n03) com matriz de perlita esferoidizada. Sem hidrogênio. Alvéolos em torno da grafita, de partículas de sulfeto de manganês (a, canto superior esquerdo) e de carbonetos esferoidizados (b).



(a)



(b)



(c)

FIGURA 42 - Fratura de ferro maleável preto com matriz de perlita esferoidizada (60 min. de decapagem). Com hidrogênio. Facetas de clivagem orientadas radialmente a partir da grafita, alvéolo sobre partícula de sulfeto de manganês (c) e alvéolos sobre carbonetos esferoidizados, a meia-distância entre partículas de grafita. Região de transição.

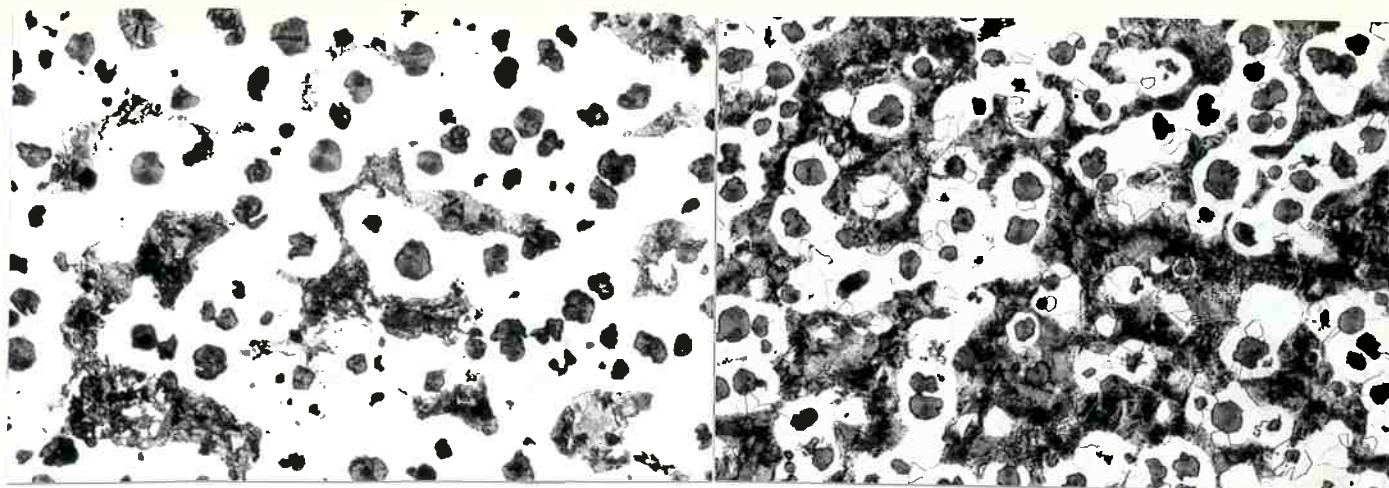


#### 4.3 - MATRIZ DE FERRITA + PERLITA

Foram ensaiados ferros fundidos nodulares com diferentes proporções de ferrita e perlita, com distribuição dos microconstituintes típica de "olho-de-boi", ou seja, as áreas de ferrita envolvendo os nódulos de grafita. Foram efetuadas 3 séries experimentais (tabela XX), sendo duas submetidas a tratamento térmico e uma ensaiada na condição bruta-de-fundição. As figuras 43 a 45 mostram as microestruturas dos materiais em exame.

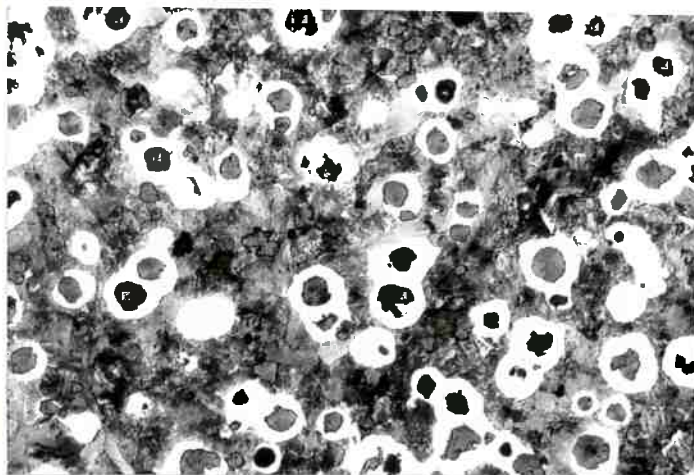
TABELA XX - Ferros fundidos nodulares com diferentes proporções de ferrita e perlita (distribuição "olho-de-boi").

Série Experimental	Liga	ciclo térmico (tabela X)	Quantidade de perlita (%)	Espaçamento interlamelar ( $\mu\text{m}$ )
1	11	H	27	0,7
		F	45	0,2
		G	68	0,5
2	12	F	0	-
	13	I	24	0,3
	14	H	78	0,6
3	12	bruto-de-fundição	45	0,4
	13	bruto-de-fundição	56	0,2
	14	bruto-de-fundição	84	0,2



(a)

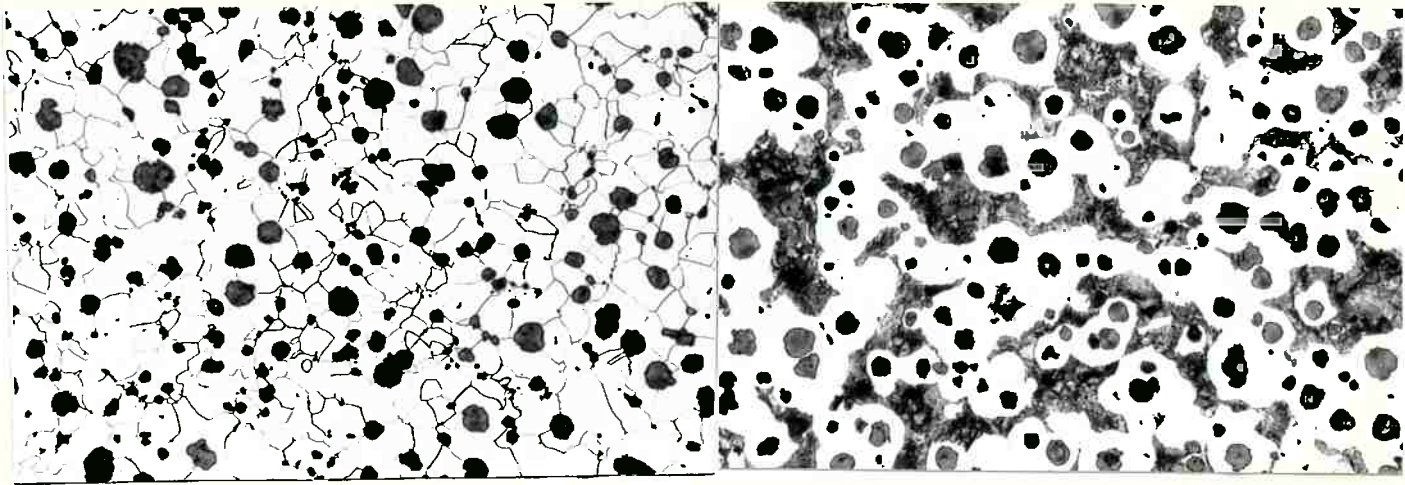
(b)



(c)

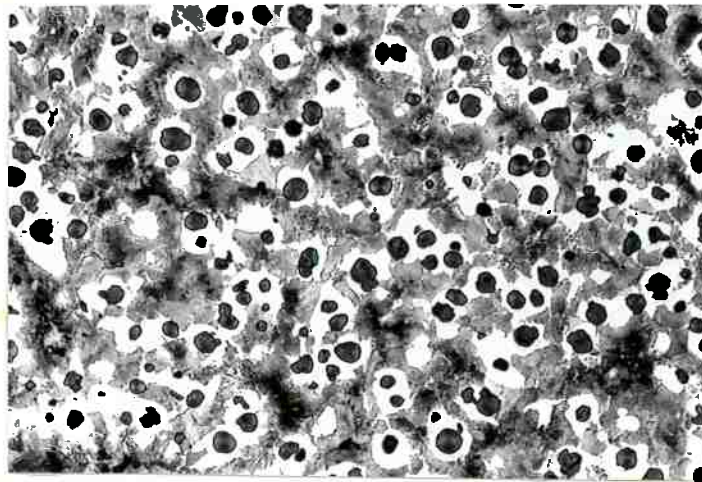
FIGURA 43 - Microestruturas de ferros fundidos nodulares, com estrutura "olho-de-boi", obtidas por tratamento térmico. 100X, Nital. Série experimental nº 1 (tabela XX).

- a - 27% perlita
- b - 45% perlita
- c - 68% perlita



(a)

(b)

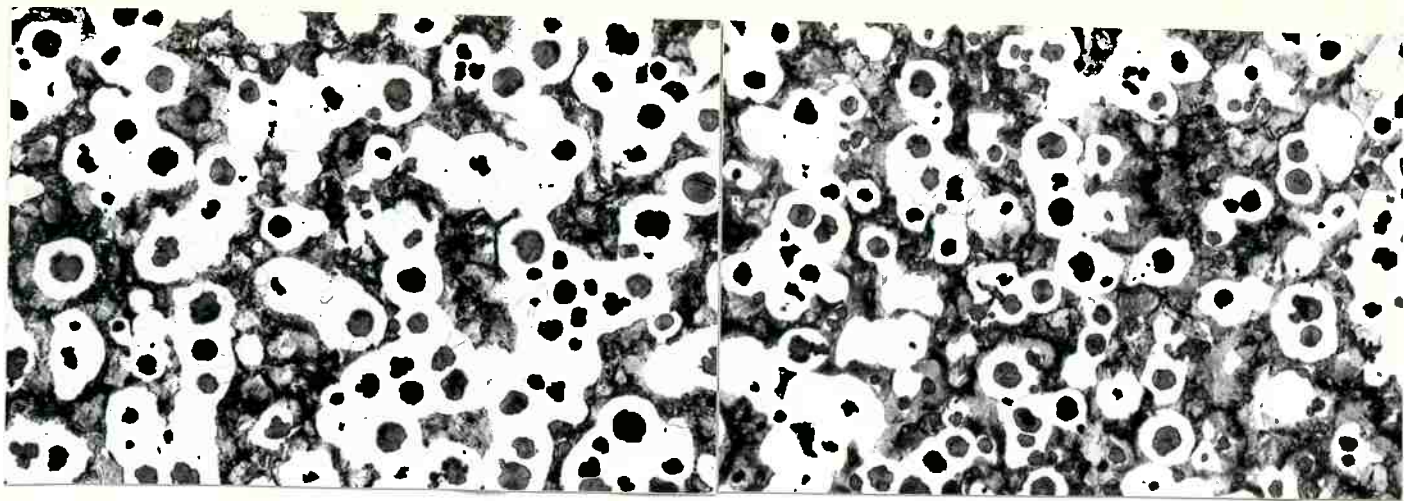


(c)

FIGURA 44 - Microestruturas de ferros fundidos nodulares, tratados termicamente, com diferentes quantidades de perlita. 100X, Nital. Série experimental nº 2 (tabela XX).

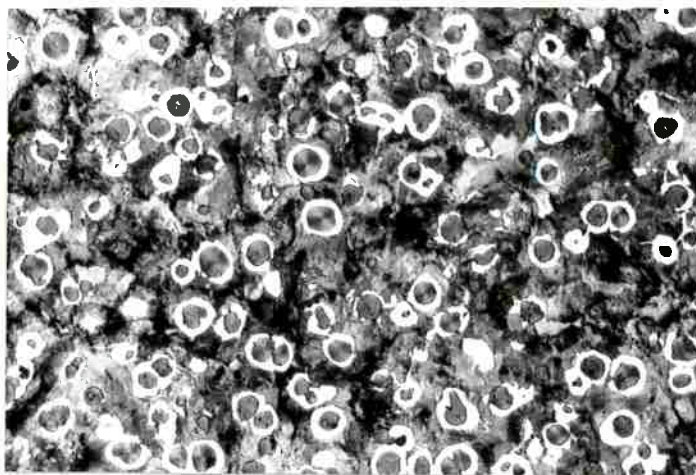
- a - 0% perlita
- b - 24% perlita
- c - 78% perlita





(a)

(b)



(c)

FIGURA 45 - Microestruturas de ferros fundidos nodulares, brutos-de-fundição, com diferentes quantidades de perlita. 100X, Nital. Série experimental nº 3 (tabela XX).

- a - 45% perlita
- b - 56% perlita
- c - 84% perlita

Os resultados de propriedades mecânicas, sem e com introdução de hidrogênio, são apresentados na tabela XXI. Verificam-se, com a introdução de hidrogênio, reduções no limite de resistência e, principalmente, no alongamento. A tendência à fragilização por hidrogênio, avaliada pela redução do alongamento, aumenta à medida que cresce a quantidade de perlita (ou o nível de resistência inicial), conforme pode ser visto na figura 46. Pode-se verificar também que os materiais brutos-de-fundição apresentam maior redução do alongamento devido ao hidrogênio do que os tratados termicamente. Não está claro o efeito do espaçamento interlamelar da perlita.

A seqüência do processo de fratura, e sua alteração devido ao hidrogênio, foi acompanhada por exame em corpos-de-prova previamente polidos e submetidos a esforços crescentes, empregando-se os materiais da 1a. série experimental (27-45-68% perlita).

TABELA XXI - Propriedades mecânicas de ferros fundidos nodulares com estruturas "olho-de-boi", sem e com hidrogênio. Carregamento catódico.

Condição (Série experimental)	perlita (%)	sem hidrogênio			com hidrogênio			Redução do alongamento (%)
		LR(MPa)	LE(MPa)	A(%)	LR(MPa)	LE(MPa)	A(%)	
Normalizado (nº 1)	45	457	282	13,1	446	283	8,5	35
	68	607	366	7,0	572	371	4,4	37
	0	433	288	24,9	423	282	17,3	31
Normalizado (nº 2)	24	463	301	15,0	450	297	9,7	35
	78	644	359	9,1	594	367	5,1	44
Bruto-de- fundição (nº 3)	45	558	365	11,9	568	386	6,6	45
	56	582	369	10,0	585	377	5,5	45
	84	735	448	6,2	618	431	2,6	58



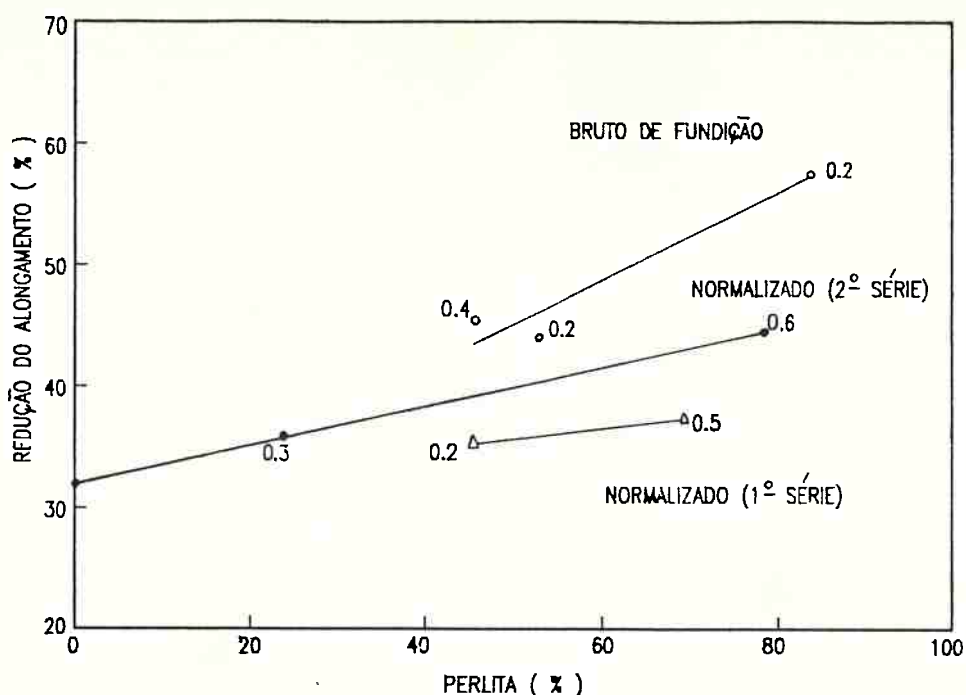


FIGURA 46 - Efeito da quantidade de perlita sobre a redução do alongamento devido ao hidrogênio. Ferros nodulares. Os números junto aos pontos experimentais indicam o espaçamento interlamelar da perlita (em  $\mu\text{m}$ ).

Para o material com 27% perlita, o processo de fratura é muito similar ao observado nos materiais ferríticos. A fratura inicia-se na grafita (fig. 47) e após intensa deformação plástica propaga-se para a matriz ferrítica que envolve os nódulos de grafita (fig. 48). Em alguns locais constata-se que a nucleação de trincas na interface grafita/ferrita acontece em bandas de deformação (fig. 49). A propagação destas trincas envolve intensa deformação plástica, tendendo a unir alvéolos formados sobre nódulos de grafita (fig. 50 e 51). Nas regiões de perlita, a fratura revela a microestrutura lamelar (figura 52).

Com introdução de hidrogênio, verificam-se alterações sensíveis no processo de fratura. A fratura também inicia-se na grafita ou por decoesão da interface grafita/ferrita, verificando-se também que bandas de deformação nucleiam trincas na ferrita (fig. 53). Enquanto trincas se propagam nas regiões de ferrita (fig. 54), verifica-se que junto a nódulos de grafita completamente envolvidos por matriz perlítica não ocorre propagação de trincas (fig. 55). Na figura 56 observa-se que a trinca se propagou apenas para a região com ferrita. Com carregamentos crescentes (e com conseqüente aumento do tamanho da trinca principal) a propagação da trinca também se dá por regiões de perlita (fig. 57).

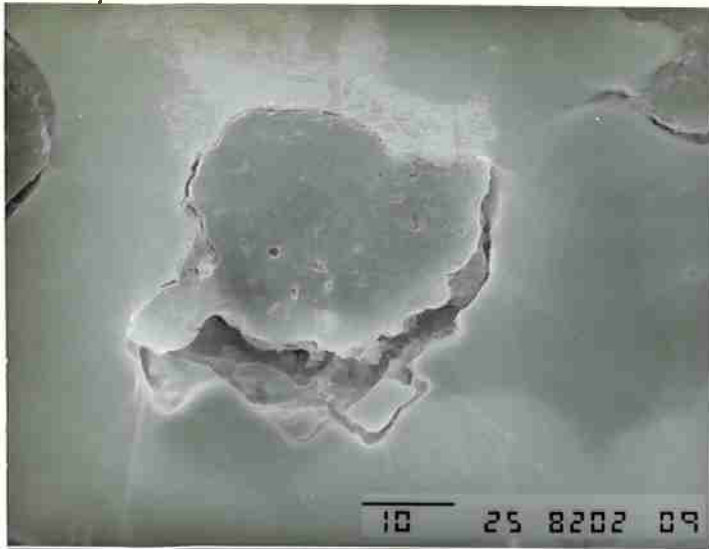


FIGURA 47 - Início de formação de alvéolo junto à grafita. Liga nº11, 27% perlita, sem hidrogênio. Observa-se que o alvéolo forma-se apenas junto à matriz ferrítica.

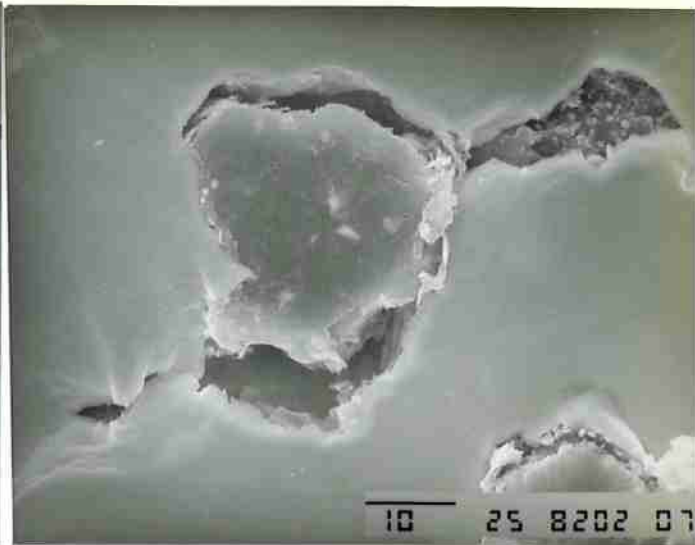


FIGURA 48 - Início de formação de trinca junto à grafita. Liga nº11, 27% perlita, sem hidrogênio. Evidências de deformação plástica acentuada.

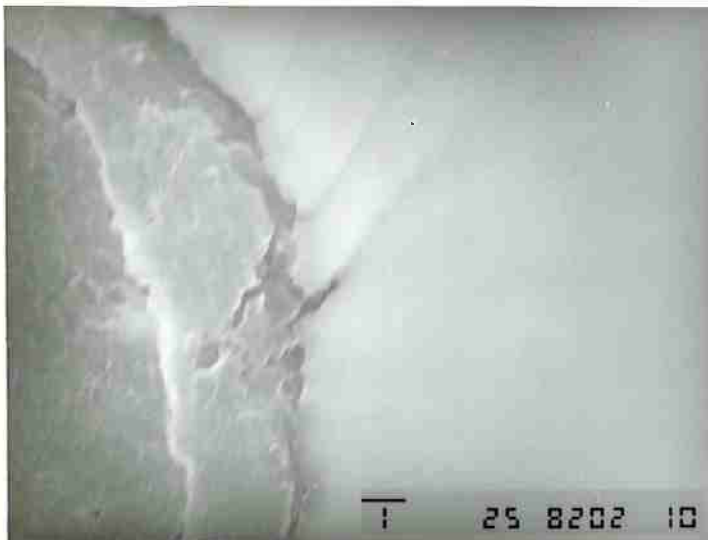


FIGURA 49 - Nucleação de trinca na ferrita junto à grafita, em bandas de deformação. Liga nº 11, 27% perlita, sem hidrogênio.



FIGURA 50 - Coalescimento de alvéolos formados sobre nódulos de grafita. Liga nº11, 27% perlita, sem hidrogênio. Intensa deformação plástica.

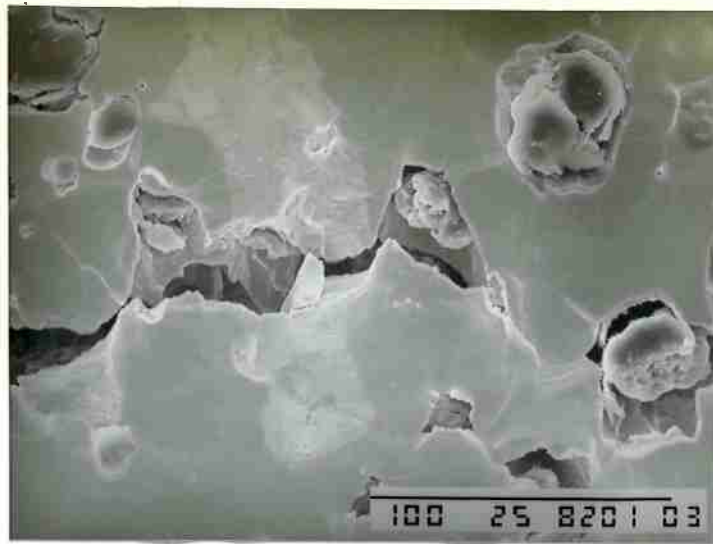
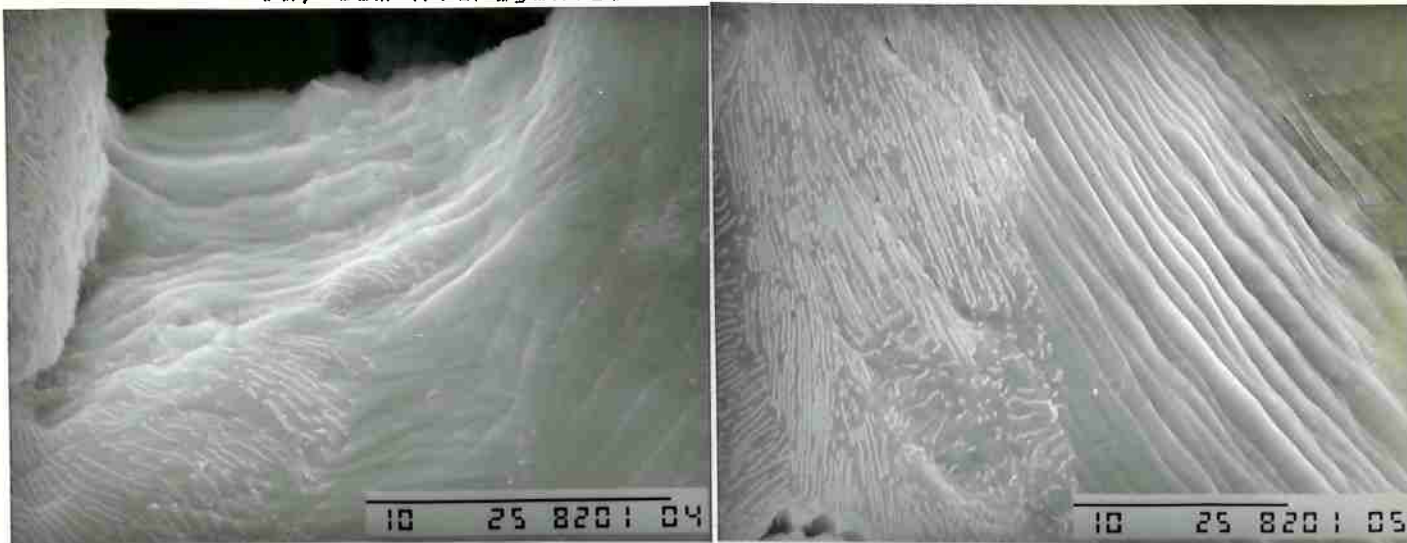


FIGURA 51 - Propagação de trinca através de região de perlita, após o crescimento nas áreas de ferrita. Liga nº 11, 27% perlita, sem hidrogênio.



(a) (b)  
FIGURA 52 - Ruptura de região de perlita. A figura a mostra a fratura, enquanto na figura b a fratura corresponde à área da direita da fotografia, sendo a parte esquerda a superfície polida da amostra. Liga nº 11, 27% perlita, sem hidrogênio.

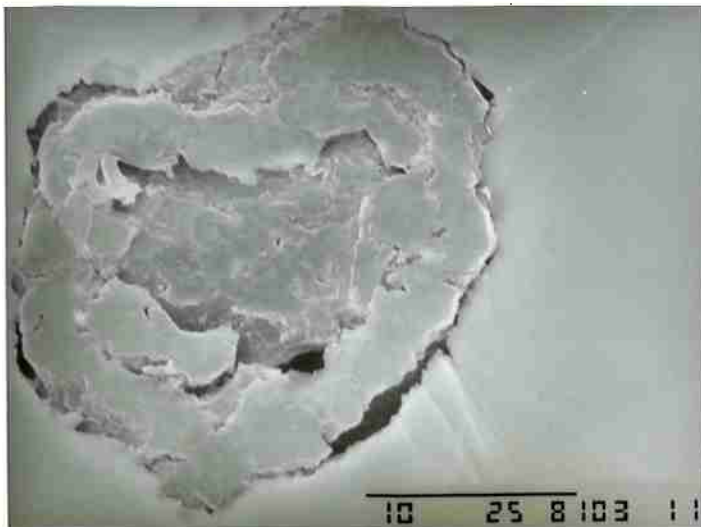


FIGURA 53 - Início de formação de trinca na ferrita sobre bandas de deformação. Liga nº 11, 27% perlita, com hidrogênio.

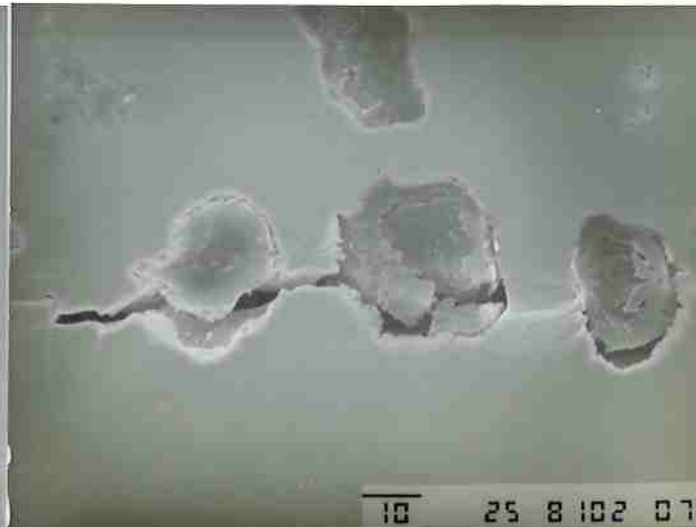


FIGURA 54 - Propagação de trinca na ferrita. Liga nº 11, 27% perlita, com hidrogênio.

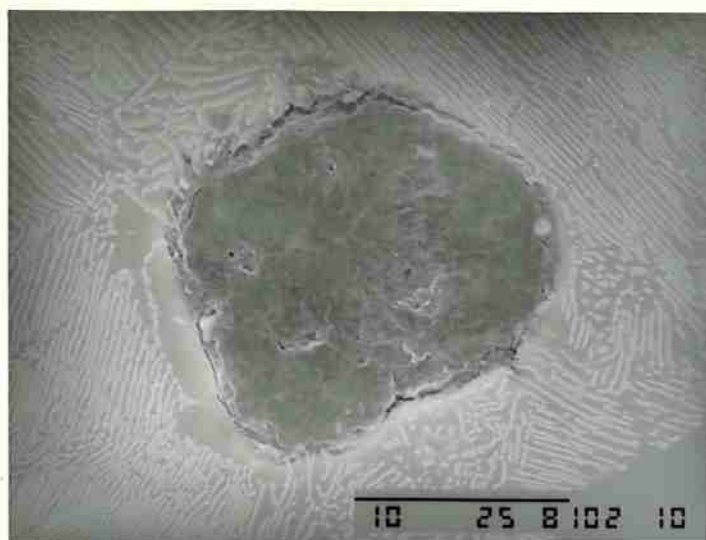


FIGURA 55 - Nódulo de grafita envolto por matriz perlítica, na qual não se verifica propagação de trinca. Liga nº 11, 27% perlita, com hidrogênio.

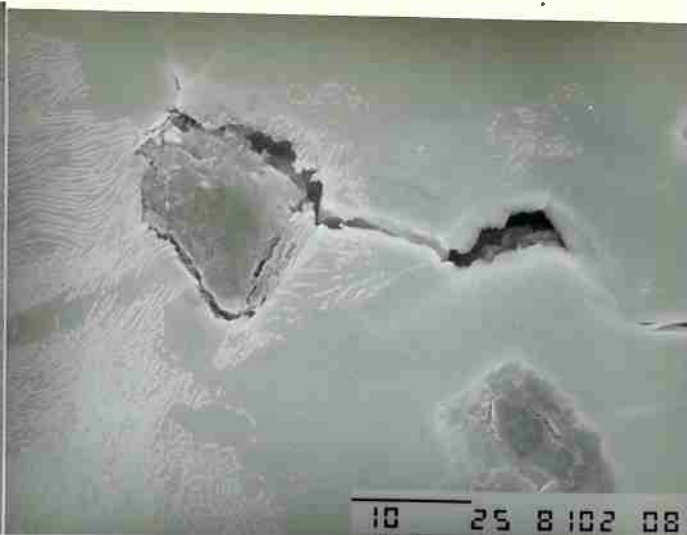


FIGURA 56 - Propagação de trinca preferencialmente na matriz ferrítica. Liga nº 11, 27% perlita, com hidrogênio.

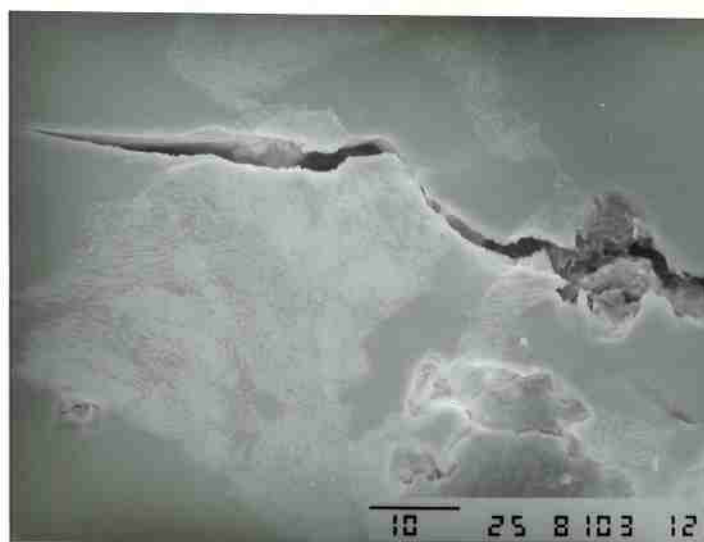


FIGURA 57 - Propagação de trinca também por colônias de perlita, após o crescimento preferencial em áreas de ferrita. Liga nº 11, 27% perlita, com hidrogênio.

No material com 45% perlita, sem hidrogênio, o processo de fratura é muito similar ao caso anterior, com 27% perlita. Na figura 58 pode-se verificar a formação de alvéolos em torno da grafita e seu coalescimento restrito a áreas de ferrita. Em certos locais verifica-se bloqueio à propagação da trinca causado por áreas de perlita (fig.59). A fratura posterior destas áreas de perlita revela o aspecto lamelar da perlita (fig. 60). Entretanto, diferentemente do material com 27% perlita, neste caso observa-se também a formação de alvéolos em torno de nódulos de grafita envoltos por matriz perlítica (fig.61).

Após carregamento com hidrogênio, as trincas também se iniciam junto aos nódulos de grafita envoltos por ferrita (figura 62). Entretanto, distintamente do verificado no material com 27% perlita, observa-se neste caso também o início de trincas junto a nódulos de grafita envoltos por perlita (fig.63).



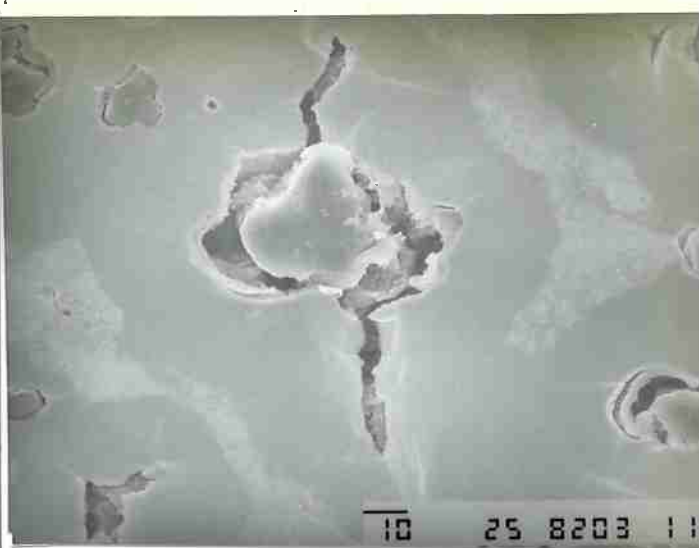
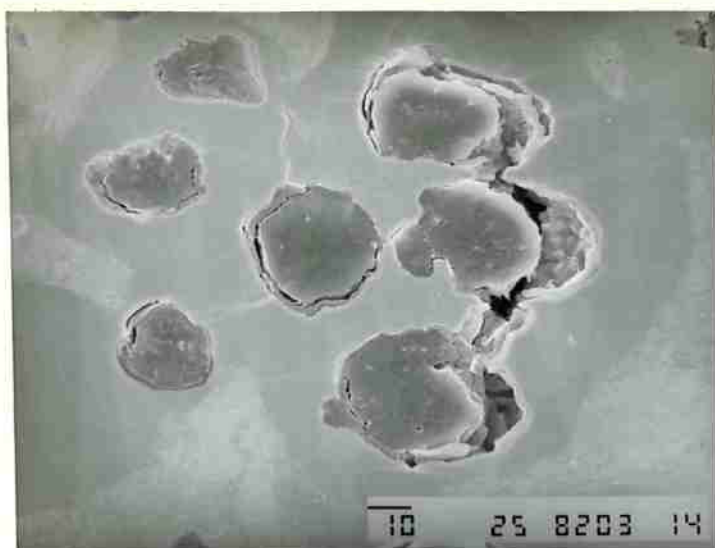


FIGURA 58 - Coalescimento de alvéolos confinados na ferrita (a) e trincamento da ferrita (b). Liga nº 11, 45% perlita, sem hidrogênio.



FIGURA 59 - Bloqueio de trinca por área de perlita. 45% perlita, sem hidrogênio.

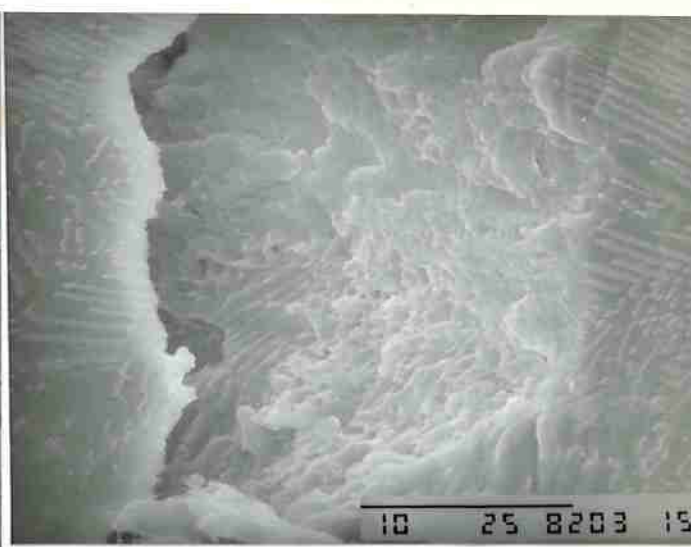


FIGURA 60 - Ruptura de área com perlita. Fratura alveolar da perlita. 45% perlita, sem hidrogênio.

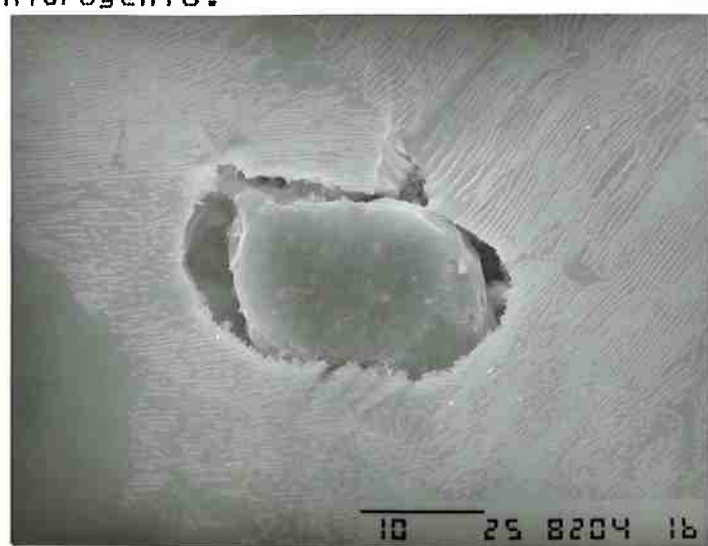
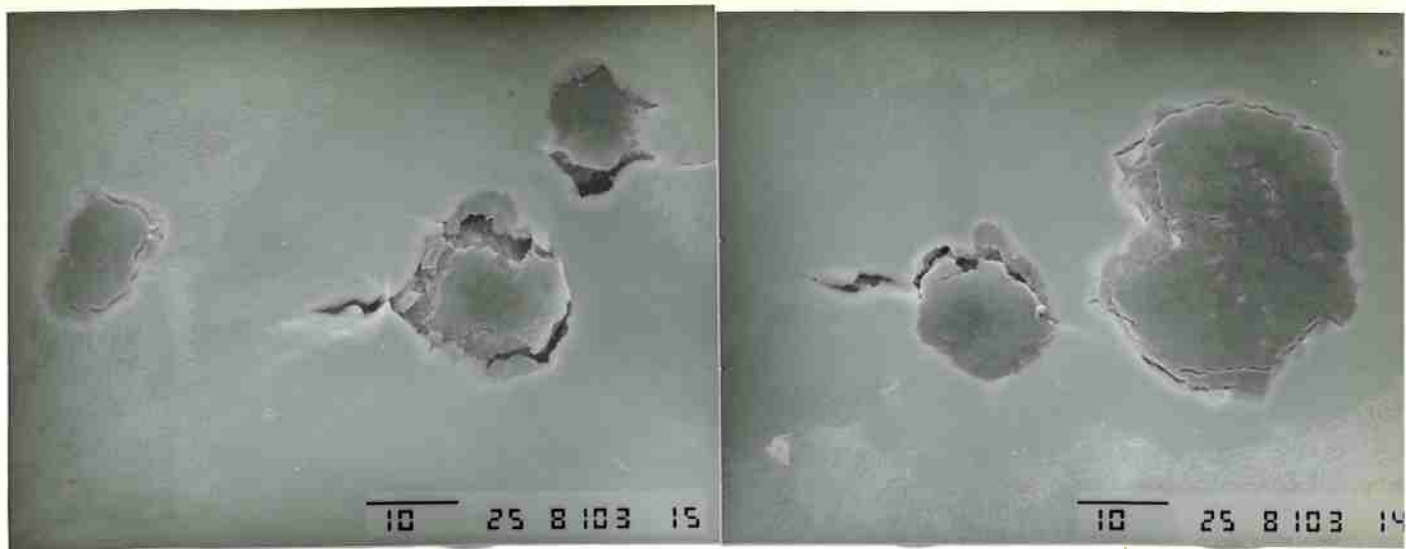


FIGURA 61 - Formação de alvéolo sobre grafita envolta por perlita e início de trinca a partir do alvéolo. Liga nº 11, 45% perlita, sem hidrogênio. Na parte superior observa-se que a trinca acompanha o contorno das colônias de perlita, perpendicularmente ao eixo de tração, enquanto na parte inferior as trincas ocorrem a 45° do eixo de tração.





(a)

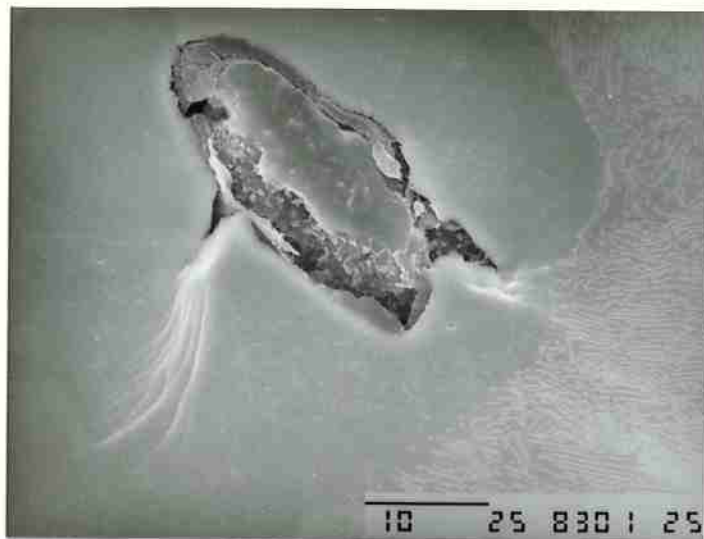
(b)

FIGURA 62 - Início de formação de trincas junto a nódulos de grafita envoltos por ferrita, associado a pequenos níveis de deformação plástica. Liga nº 11, 45% perlita, com hidrogênio.

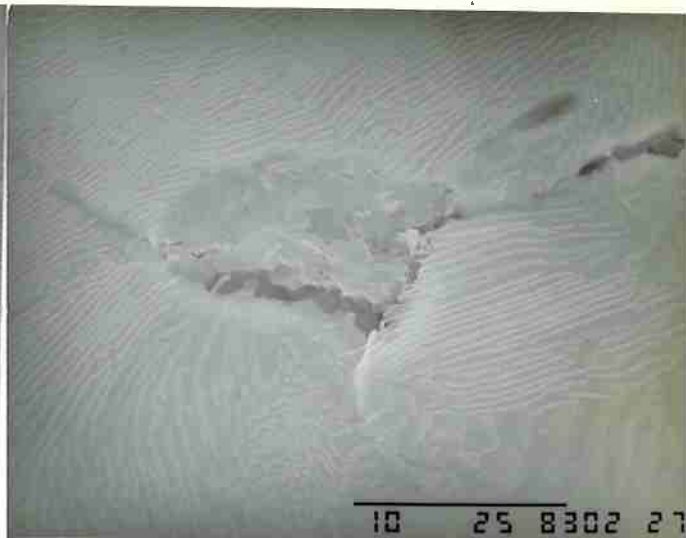


FIGURA 63 - Início de formação de trincas junto a nódulos de grafita envoltos por perlita. Liga nº 11, 45% perlita, com hidrogênio.

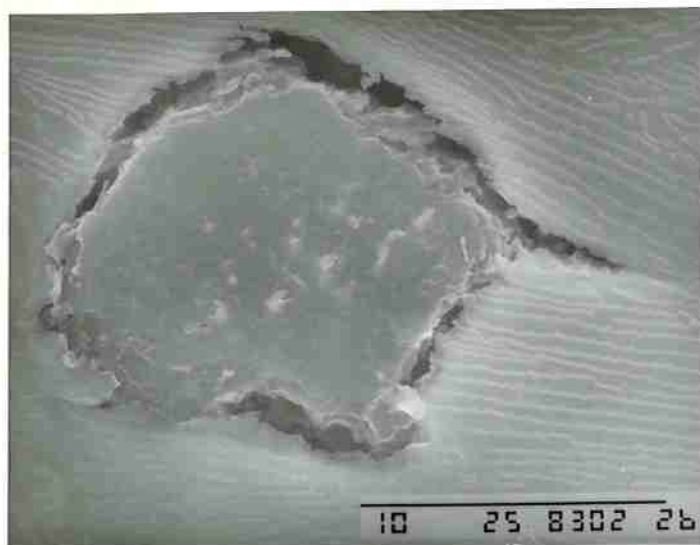
Em estruturas com 68% perlita, sem hidrogênio, a fratura na matriz também se inicia junto aos nódulos de grafita, envoltos por ferrita ou por perlita (fig. 64). Nos estágios iniciais ocorre junção das trincas originárias da ferrita envolvendo a grafita (fig. 65) e, a seguir, a propagação para áreas de perlita (fig. 66), em muitos casos unindo trincas formadas nos "olhos-de-boi" (fig. 66-b). Mesmo nesta estrutura com 68% perlita, inclusões em contornos de célula não se revelaram locais preferenciais para formação e propagação de trincas na matriz. (fig. 67).



(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 64 - Início de formação de trinca na matriz junto a nódulos de grafita. Liga nº 11, 68% perlita, sem hidrogênio.

- a - bandas de deformação na ferrita.
- b,c,d - trincamento em contornos de colônias e paralela-mente às lamelas.

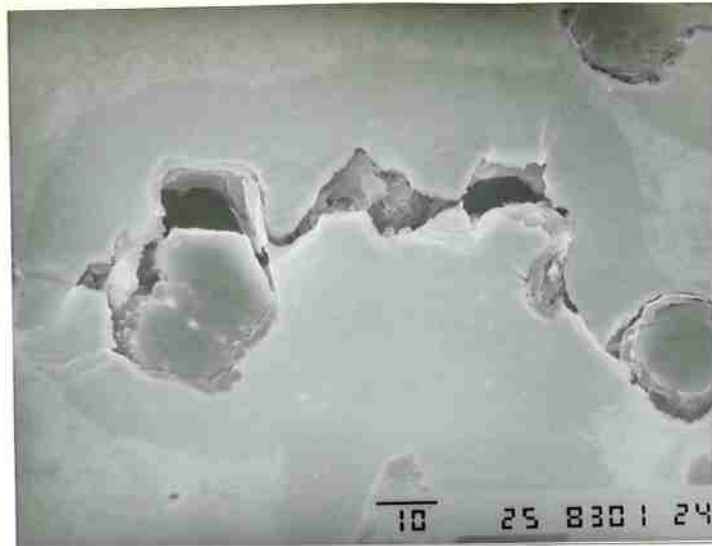
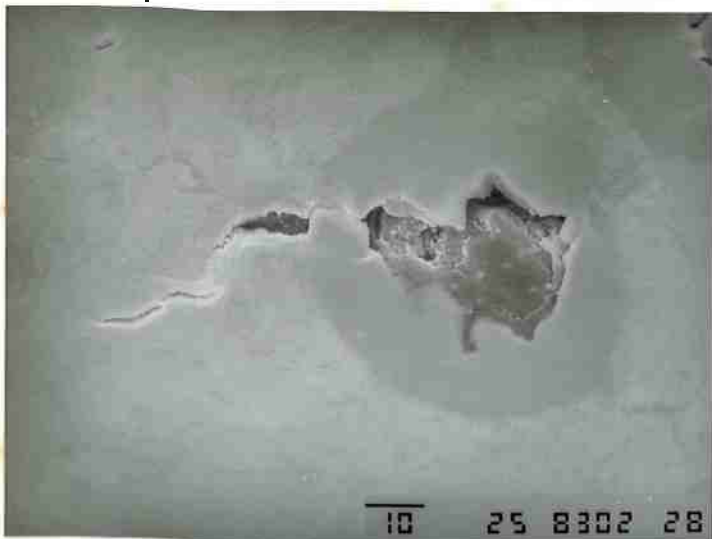
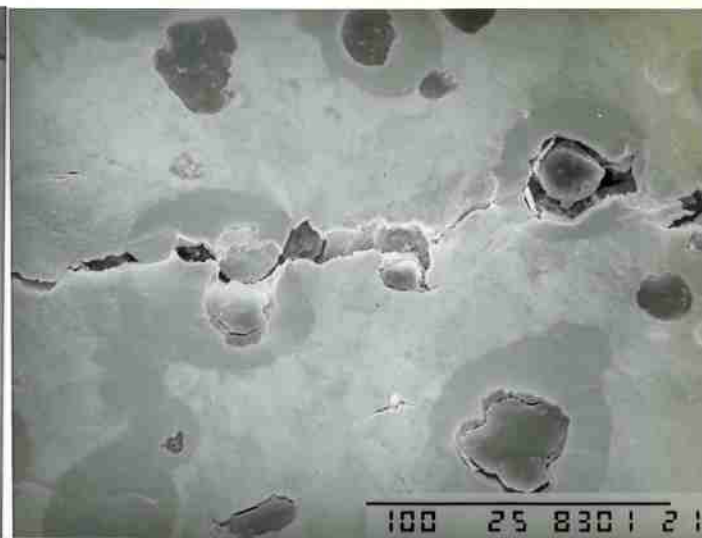


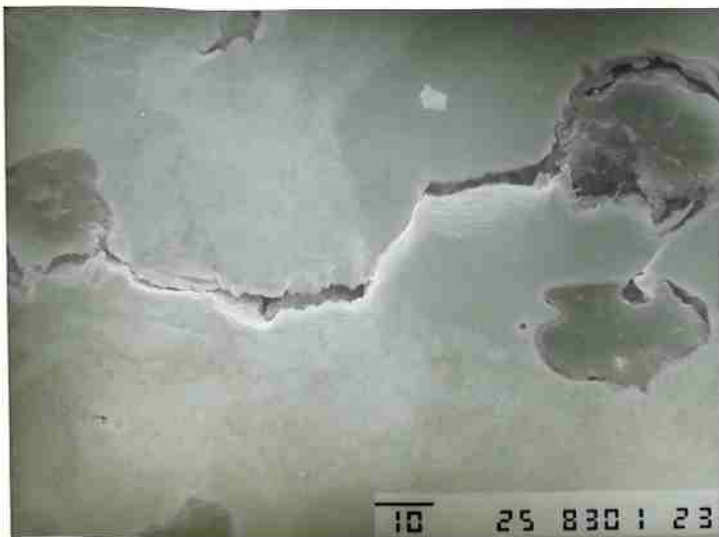
FIGURA 65 - Junção de trincas na ferrita. Liga nº 11, 68% perlita, sem hidrogênio.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 66 - Propagação de trincas pela perlita, após o seu crescimento nas áreas de ferrita. Liga nº 11, 68% perlita, sem hidrogênio.

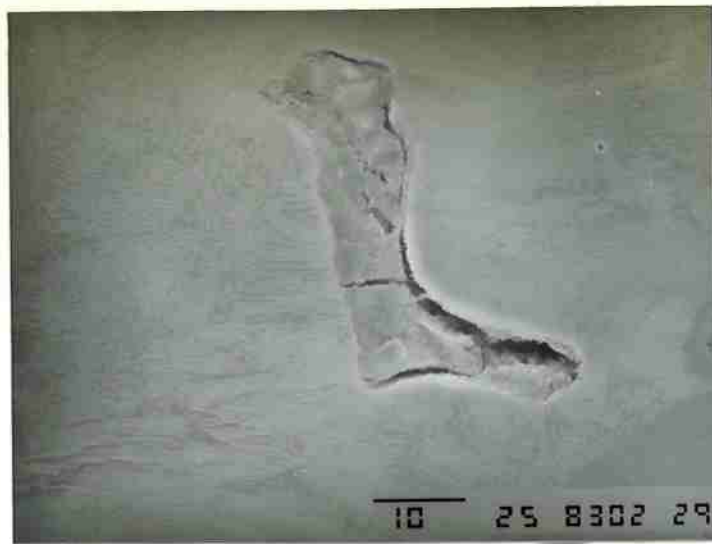
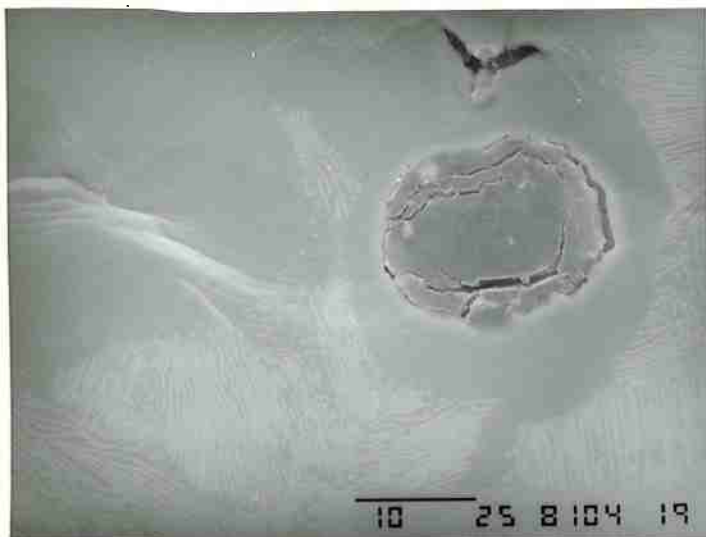
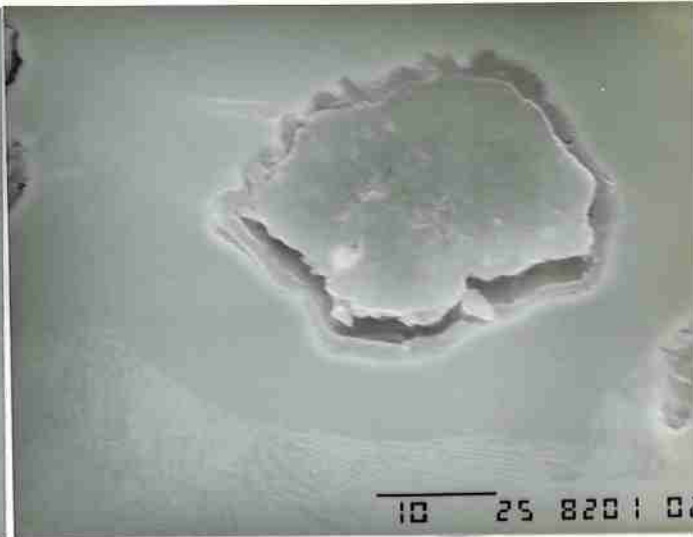


FIGURA 67 - Inclusão em contorno de células eutéticas. Liga nº 11, 68% perlita, sem hidrogênio. Não se verifica crescimento de trincas na matriz.

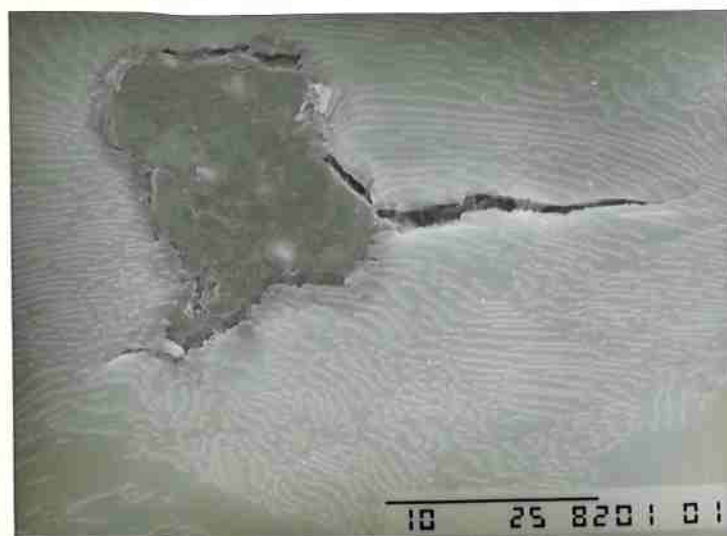
No material com 68% perlita, após carregamento com hidrogênio, a fratura também se inicia junto aos nódulos de grafita, envoltos por matriz ferrítica ou perlítica (fig.68). Neste caso não se observa mais a preferência de propagação inicial das trincas na ferrita (fig.69).



(a)



(b)



(c)

FIGURA 68 - Início de formação de trincas junto à grafita. Liga nº 11, 68% perlita, com hidrogênio. Bandas de deformação na ferrita (a,b) e trinca na perlita.



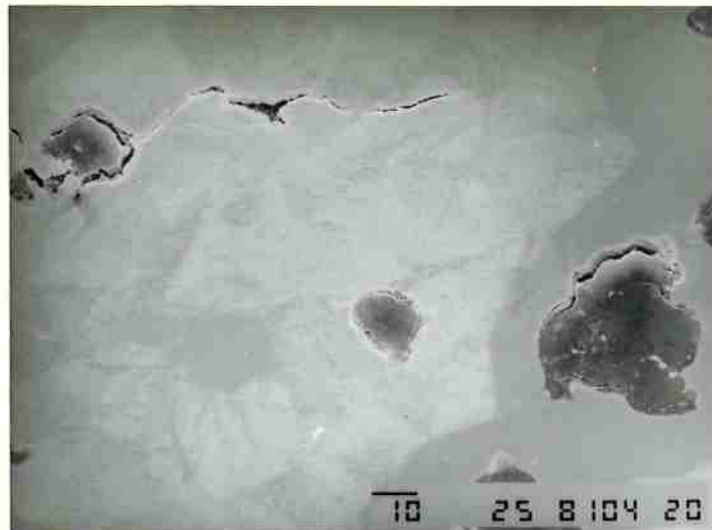
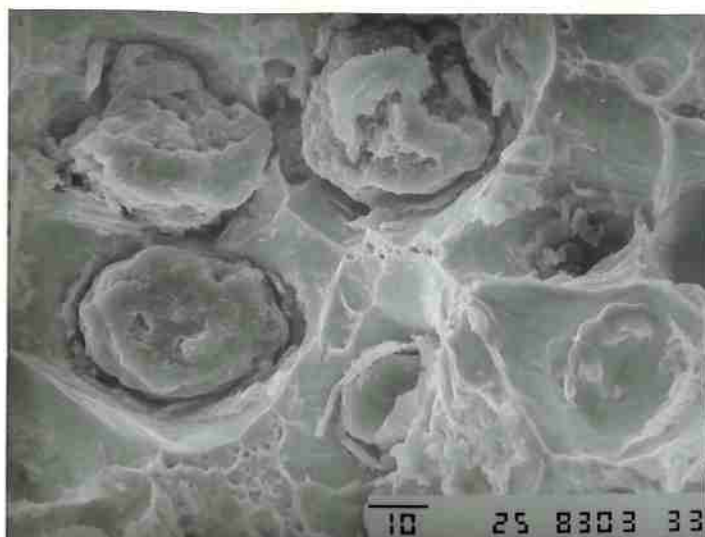


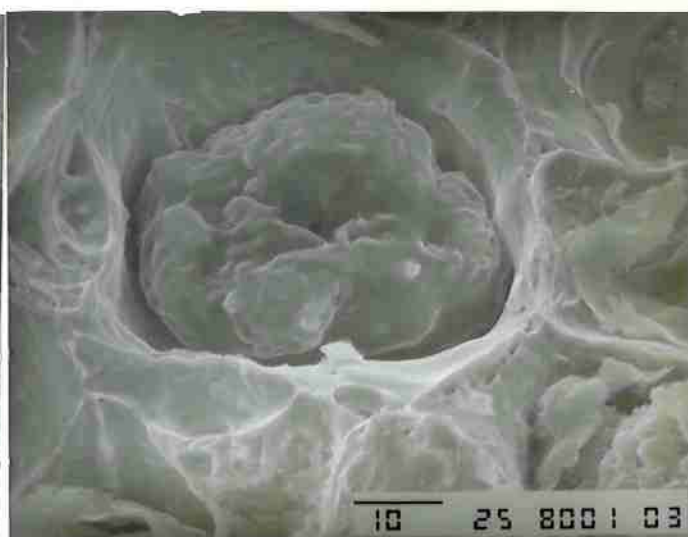
FIGURA 69 - Propagação de trinca na matriz perlítica, a partir do nódulo de grafita. Liga nº 11, 68% perlita, com hidrogênio.

Apresentam-se a seguir as observações realizadas nas superfícies de fratura dos corpos-de-prova de tração, inicialmente para os materiais submetidos a tratamentos térmicos (séries 1 e 2, tabela XX), e posteriormente para os brutos-de-fundição (série 3, tabela XX).

As figuras 70 e 71 registram as superfícies de fratura dos materiais com 27 e 24% perlita, sem hidrogênio, verificando-se a presença de alvéolos associados aos nódulos de grafita, bem como pequenos alvéolos em regiões intercelulares. Com a introdução de hidrogênio o aspecto predominante da fratura é o de facetas de clivagem (figuras 72 a 74), nucleadas preferencialmente a partir dos nódulos de grafita, similarmente ao verificado nos nodulares e maleáveis ferríticos.



(a)



(b)

FIGURA 70 - Superfície de fratura de corpos-de-prova de tração. Fratura dútil, com alvéolos sobre partículas de grafita e em regiões intercelulares. Liga nº 11, 27% perlita, sem hidrogênio.



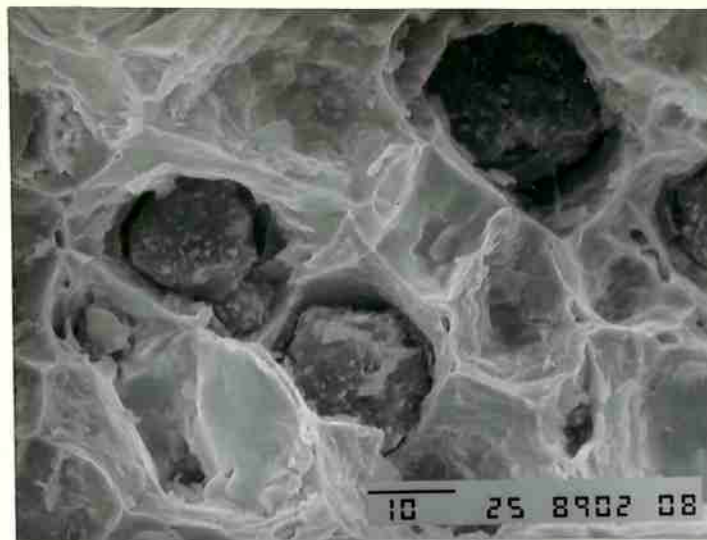
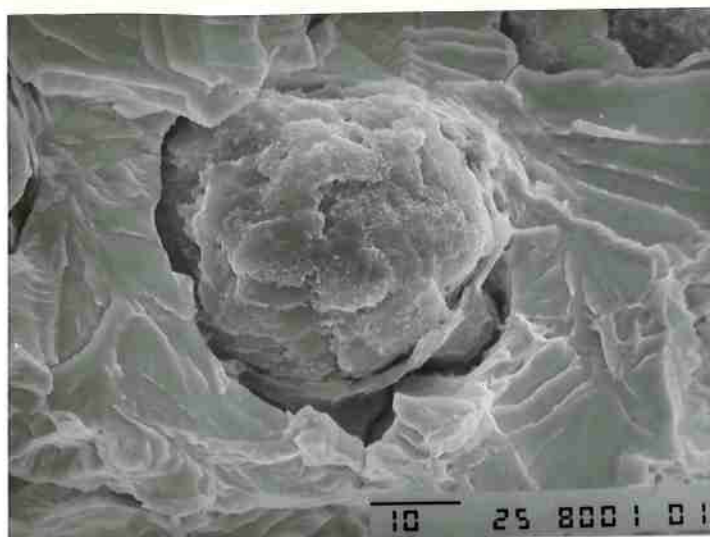
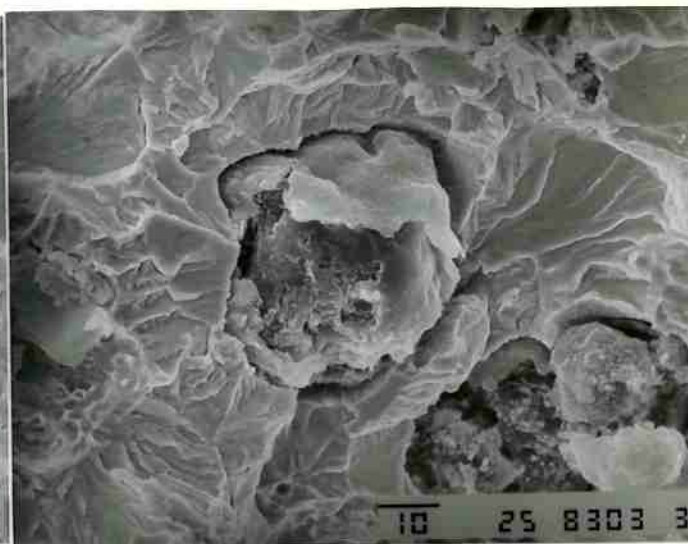


FIGURA 71 - Superfície de fratura de corpos-de-prova de tração. Fratura dútil, com alvéolos sobre nódulos de grafita e em regiões intercelulares. Liga nº 13, 24% perlita, sem hidrogênio.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 72 - Clivagem induzida por hidrogênio. Liga nº11, 27% perlita, com hidrogênio. A figura c mostra que as facetas de clivagem orientam-se radialmente a partir dos nódulos

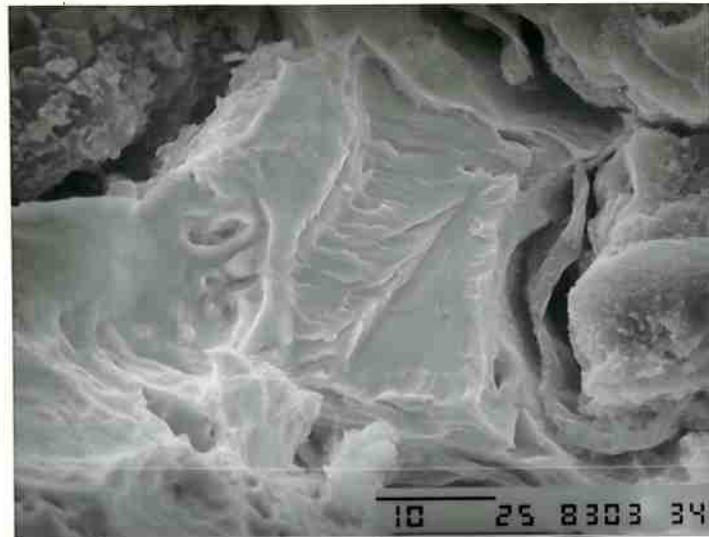
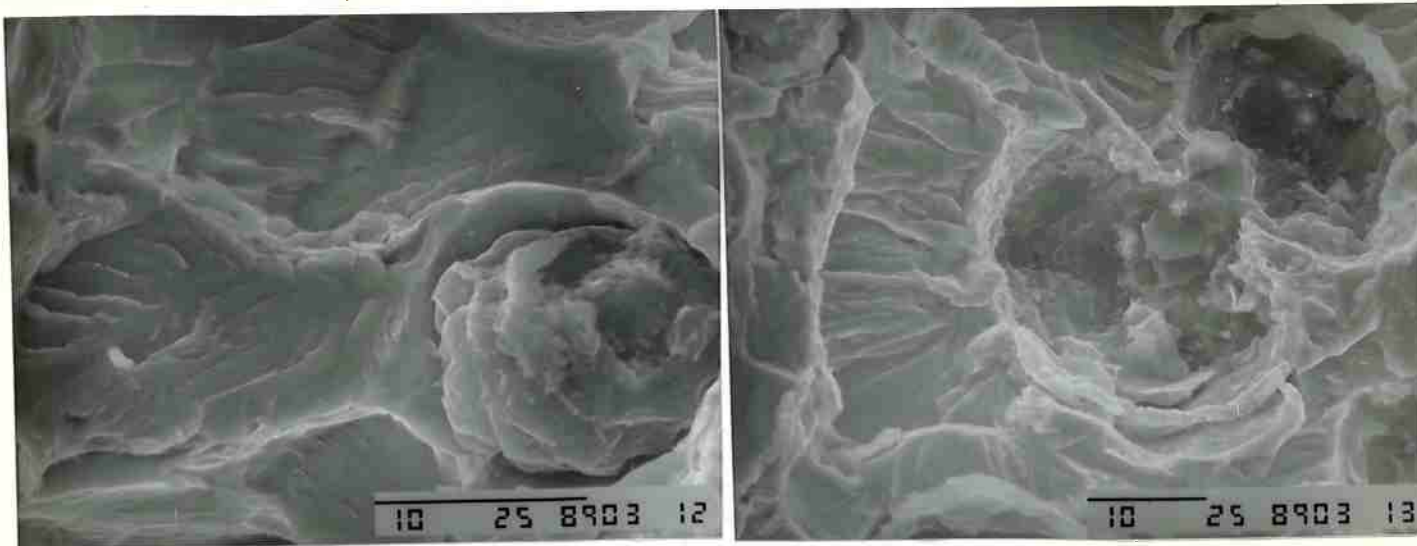


FIGURA 73 - Clivagem passando por região intercelular, com perlita. Liga nº 11, 27% perlita, com hidrogênio.

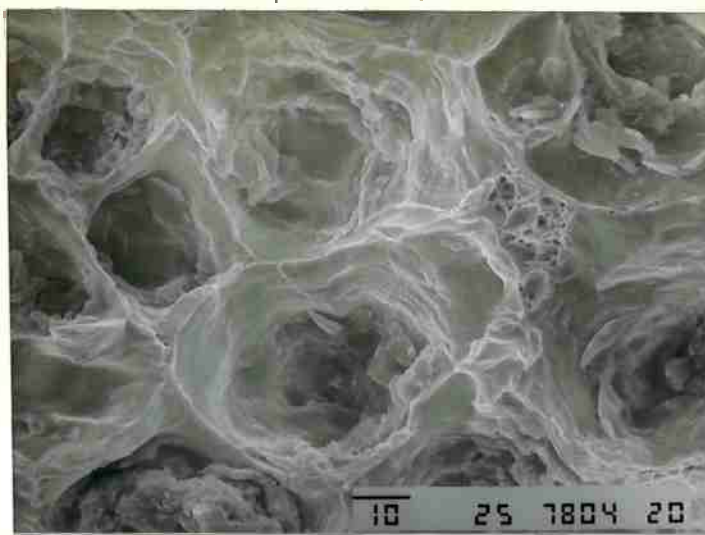


(a)

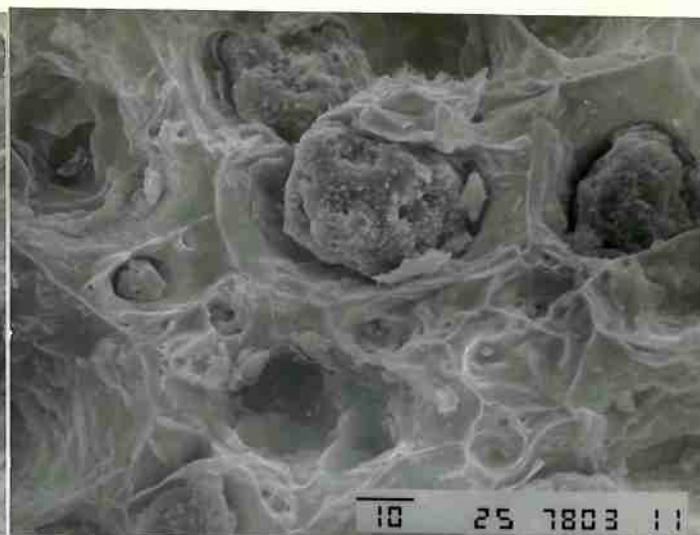
(b)

FIGURA 74 - Clivagem e alvéolos pouco desenvolvidos, em torno da grafita. Liga nº 13, 24% perlita, com hidrogênio. A figura b mostra a orientação radial, a partir do nódulo, das facetas de clivagem.

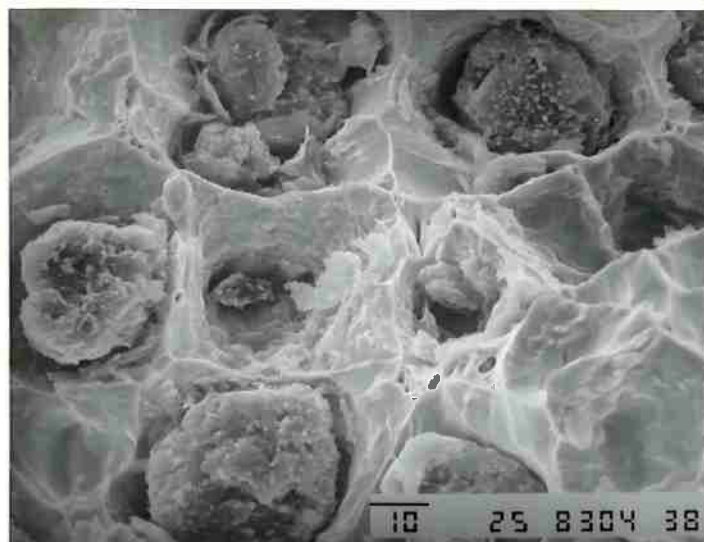
No material com 45% perlita, sem hidrogênio, as amostras apresentam alvéolos em torno dos nódulos de grafita e fratura alveolar da perlita (figs.75 e 76). Com a introdução de hidrogênio a fratura apresenta facetas de clivagem, constatando-se também regiões com fratura alveolar da perlita (figuras 77 e 78). As facetas de clivagem tendem a ser mais lisas (com menor quantidade de gumes de arrancamento) junto à superfície do corpo-de-prova (figs. 77 e 78).



(a)



(b)



(c)

FIGURA 75 - Superfície de fratura de corpos-de-prova de tração. Liga nº 11, 45% perlita, sem hidrogênio. Alvéolos em torno dos nódulos de grafita e pequenos alvéolos intercelulares.

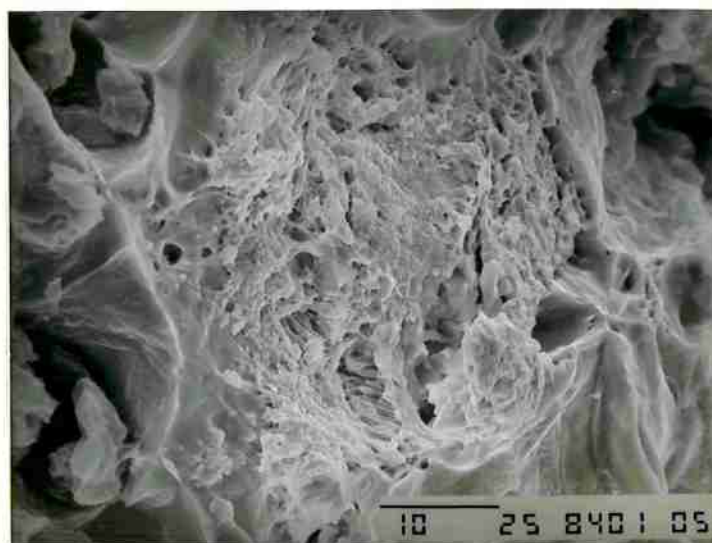
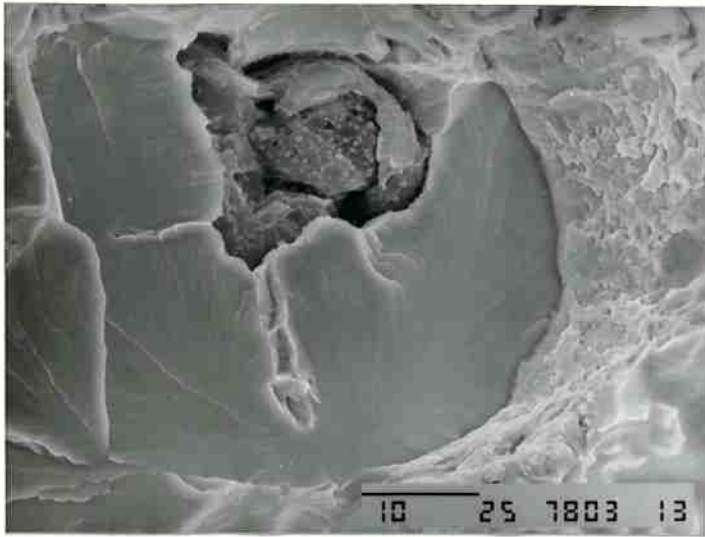
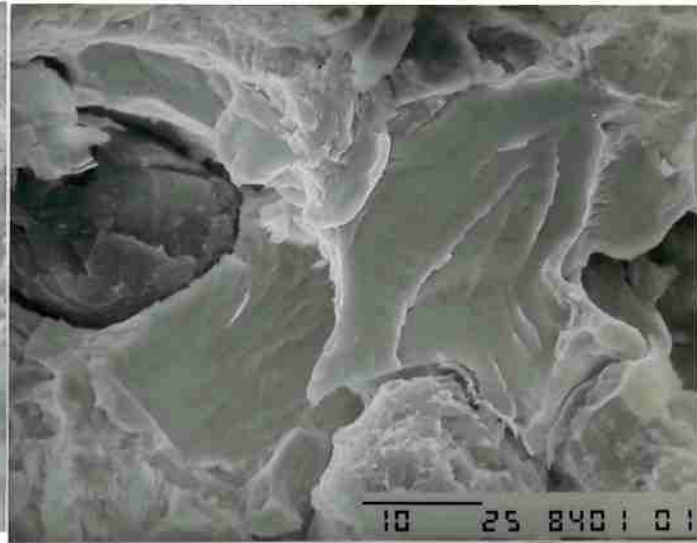


FIGURA 76 - Região intercelular com evidências de fratura alveolar da perlita. Liga nº 11, 45% perlita, sem hidrogênio.



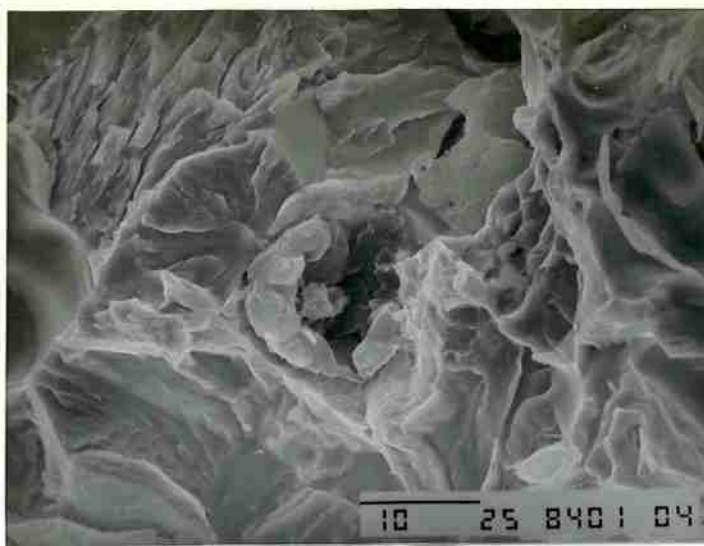


(a)

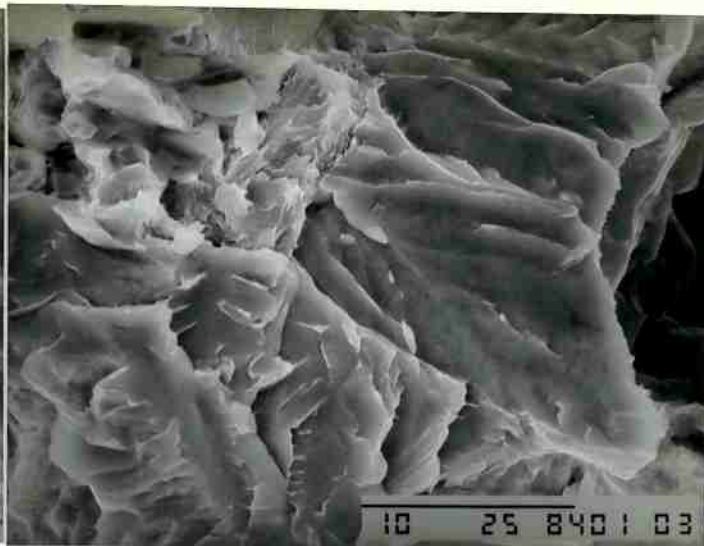


(b)

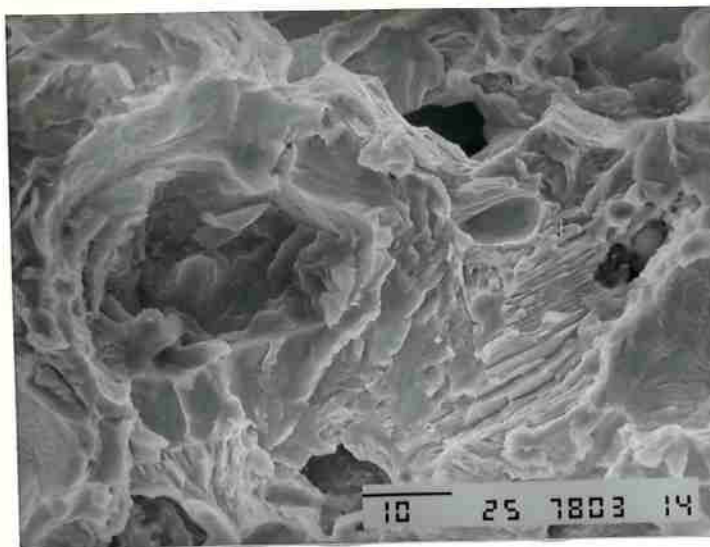
FIGURA 77 - Clivagem em torno da grafita e fratura alveolar da perlita. Liga nº 11, 45% perlita, com hidrogênio. Regiões periféricas.



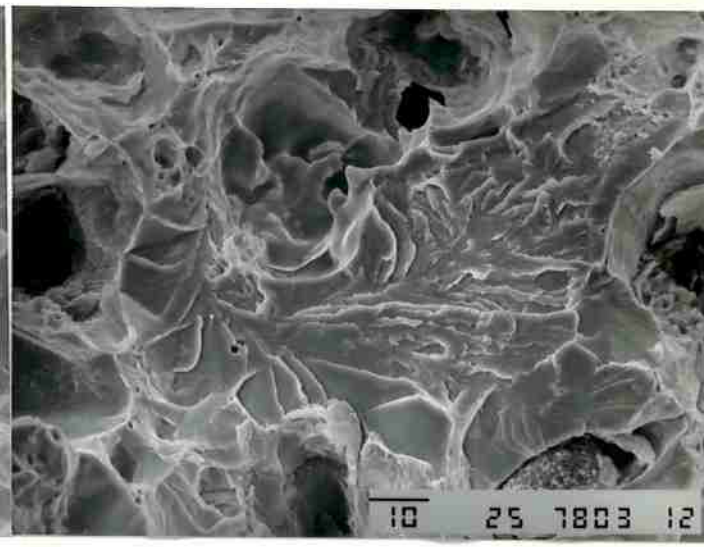
(a)



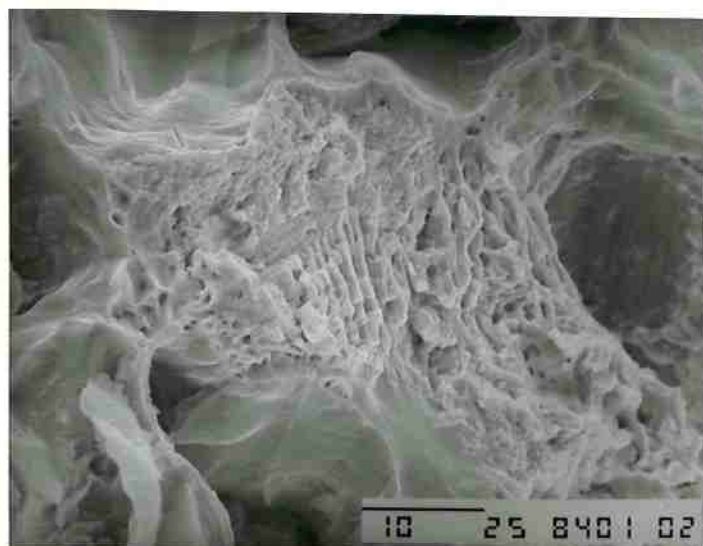
(b)



(c)



(d)

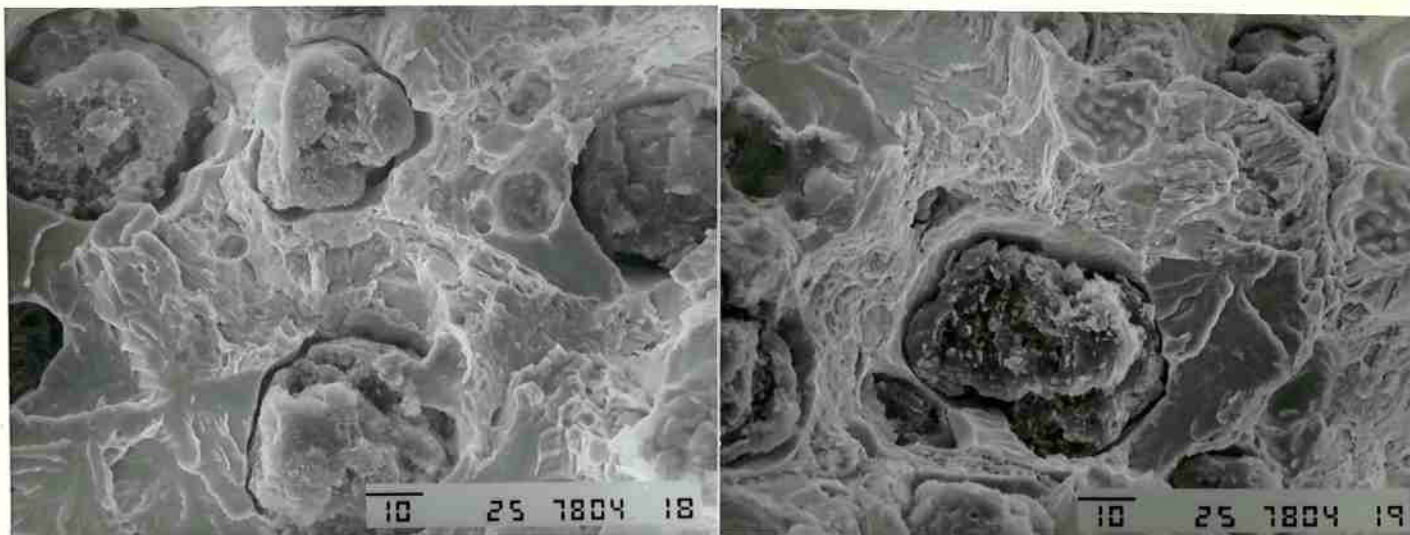


(e)

FIGURA 78 - Superfície de fratura de corpos-de-prova de tração, região de transição. Alvéolos, clivagem e fratura alveolar da perlita. Liga nº 11, 45% perlita, com hidrogênio.



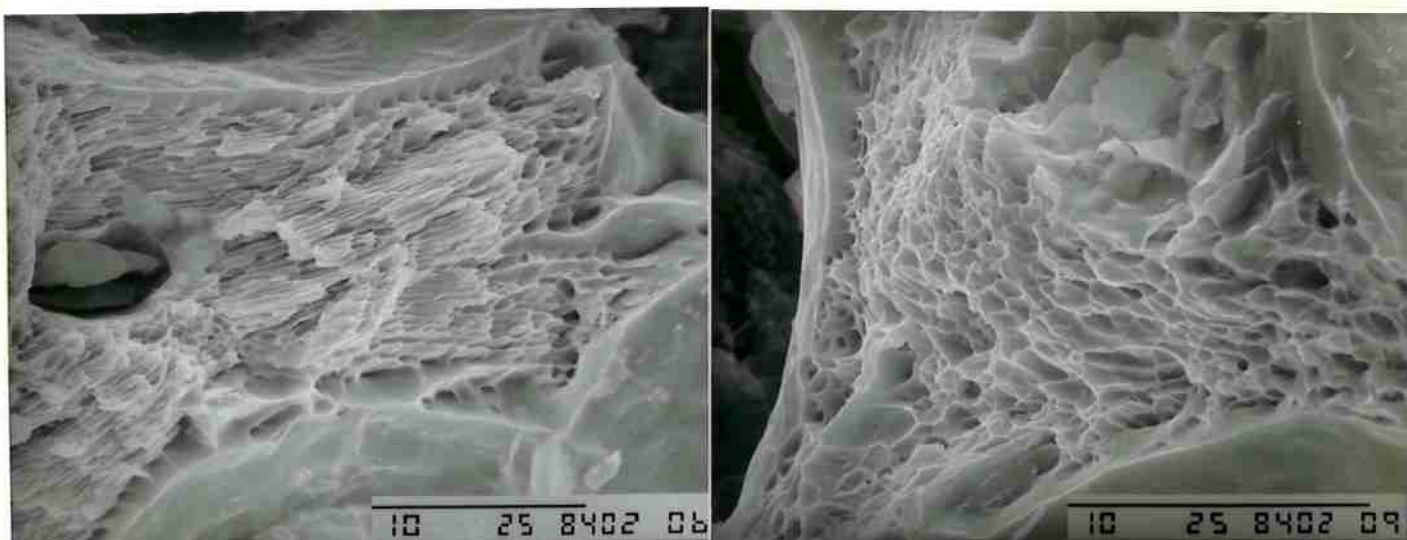
No material com 68% perlita, sem hidrogênio, a superfície de fratura revela a presença de início de formação de alvéolos junto aos nódulos de grafita, facetas de clivagem e fratura alveolar da perlita (figuras 79 a 82). Após a introdução de hidrogênio verifica-se a predominância de clivagem e áreas de fratura alveolar da perlita (figuras 83-d e 83-e). Na figura 84 pode-se observar uma área em que a fratura principal ocorreu paralelamente às lamelas da perlita.



(a)

(b)

FIGURA 79 - Início de microcavidades em torno de nódulos, clivagem e fratura alveolar da perlita. Liga nº 11, 68% perlita, sem hidrogênio.



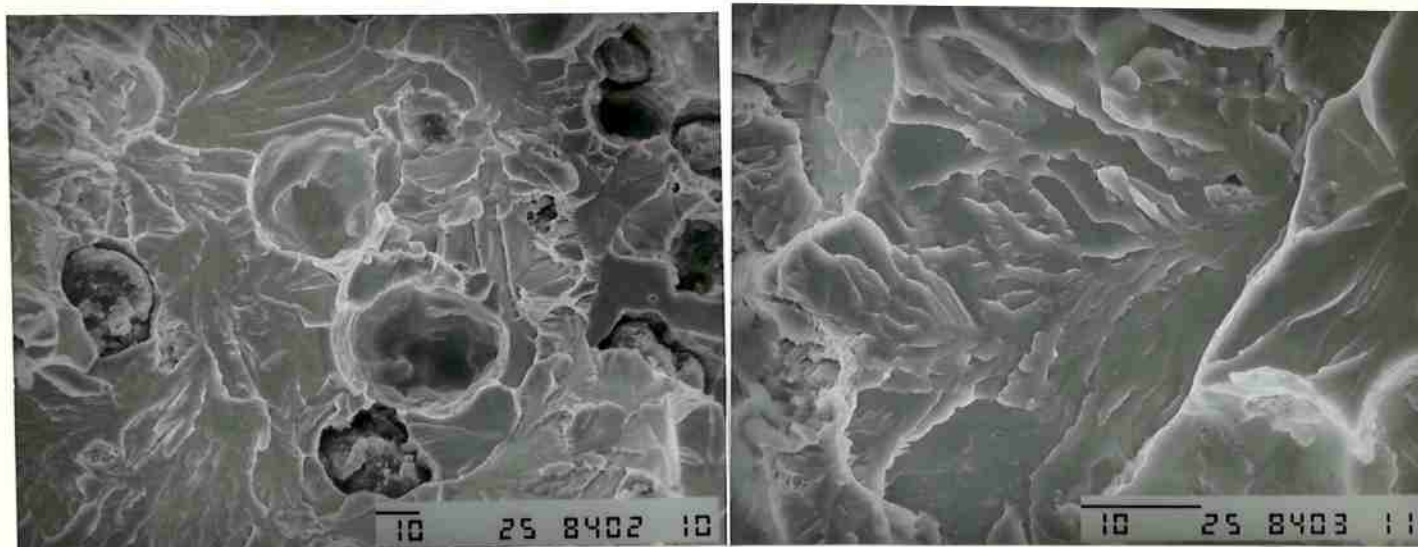
(a)

(b)

FIGURA 80 - Aspectos típicos de fratura alveolar da perlita, revelando a estrutura lamelar (a) e com pequenos alvéolos (b). Liga nº 11, 68% perlita, sem hidrogênio.



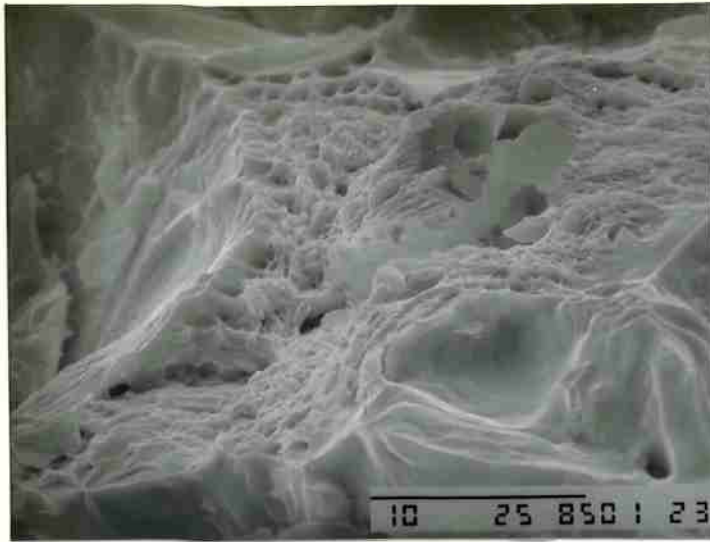
FIGURA 81 - Fratura alveolar da perlita. Liga nº 11, 68% perlita, sem hidrogênio.



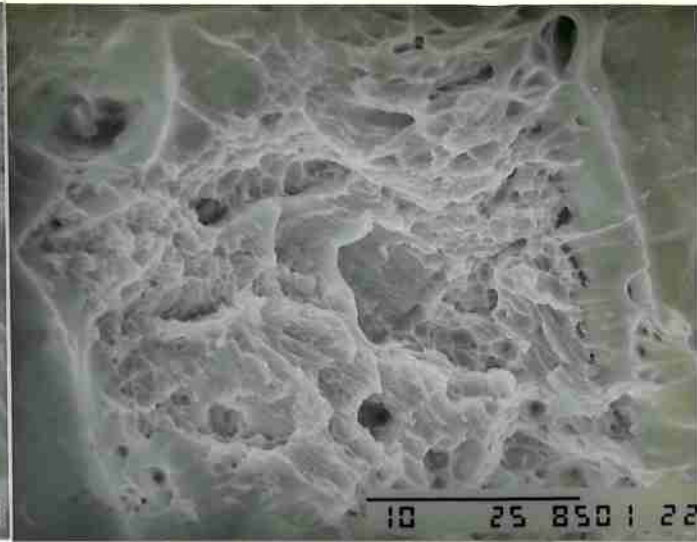
(a)

(b)

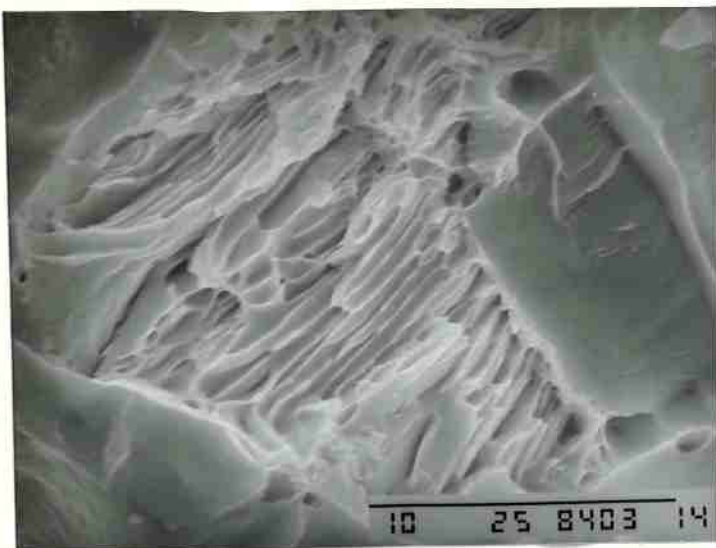
FIGURA 82 - Aspectos típicos de regiões com clivagem. Liga nº 11, 68% perlita, sem hidrogênio.



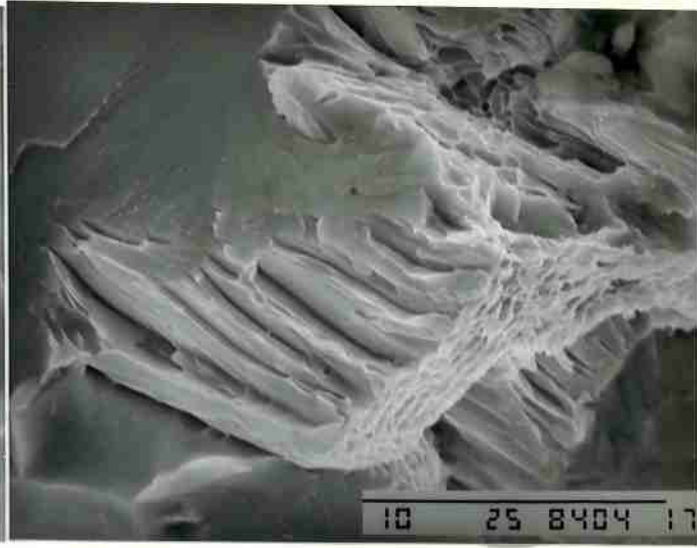
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

FIGURA 83 - Fratura alveolar (a,b,c,) e clivagem (c,d,e,) em regiões de perlita. Liga nº11, 68% perlita, com hidrogênio. Observa-se nas figuras d e e a presença de trincas secundárias de clivagem, paralelas às lamelas da estrutura perlítica.



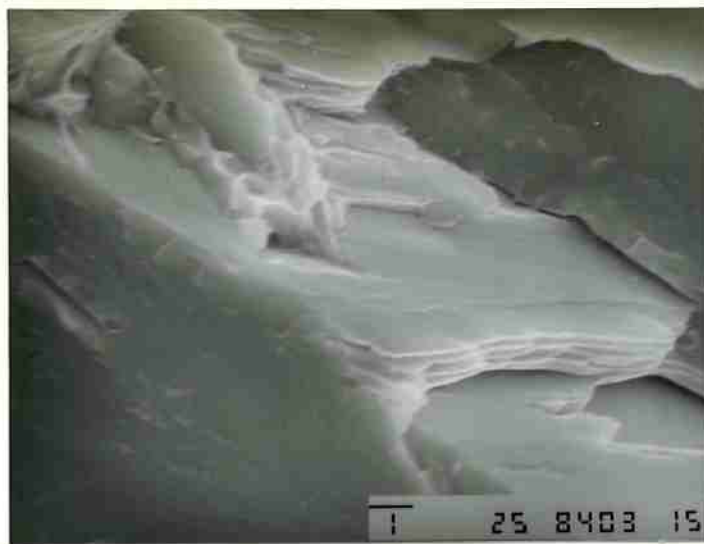
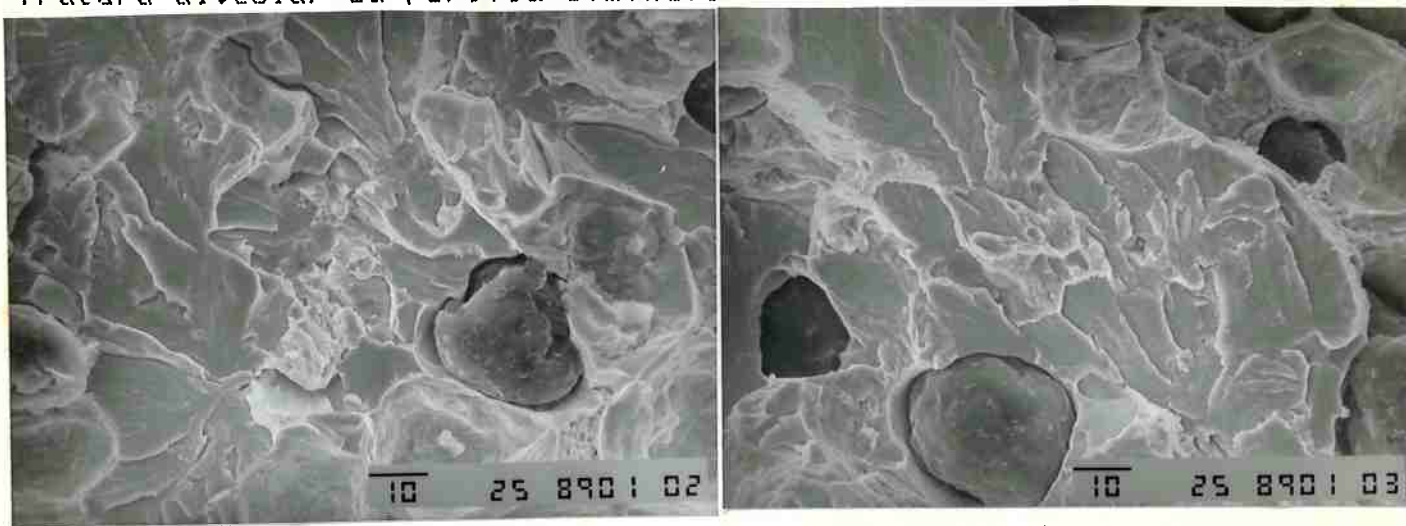


FIGURA 84 - Fratura paralela às lamelas da perlita. Liga nº 11, 68% perlita, com hidrogênio.

Na estrutura com 78% perlita, sem hidrogênio, a superfície dos corpos-de-prova de tração apresenta predominância de clivagem e algumas áreas de fratura alveolar da perlita (figura 85). Estes aspectos da fratura não parecem ser significativamente alterados com a introdução de hidrogênio (figura 86); apenas a quantidade de áreas com fratura alveolar da perlita diminui.



(a)

(b)



(c)

FIGURA 85 -Fratura de amostras com 78% perlita, sem hidrogênio. Liga nº14. Clivagem(a,b) e fratura alveolar da perlita (c).

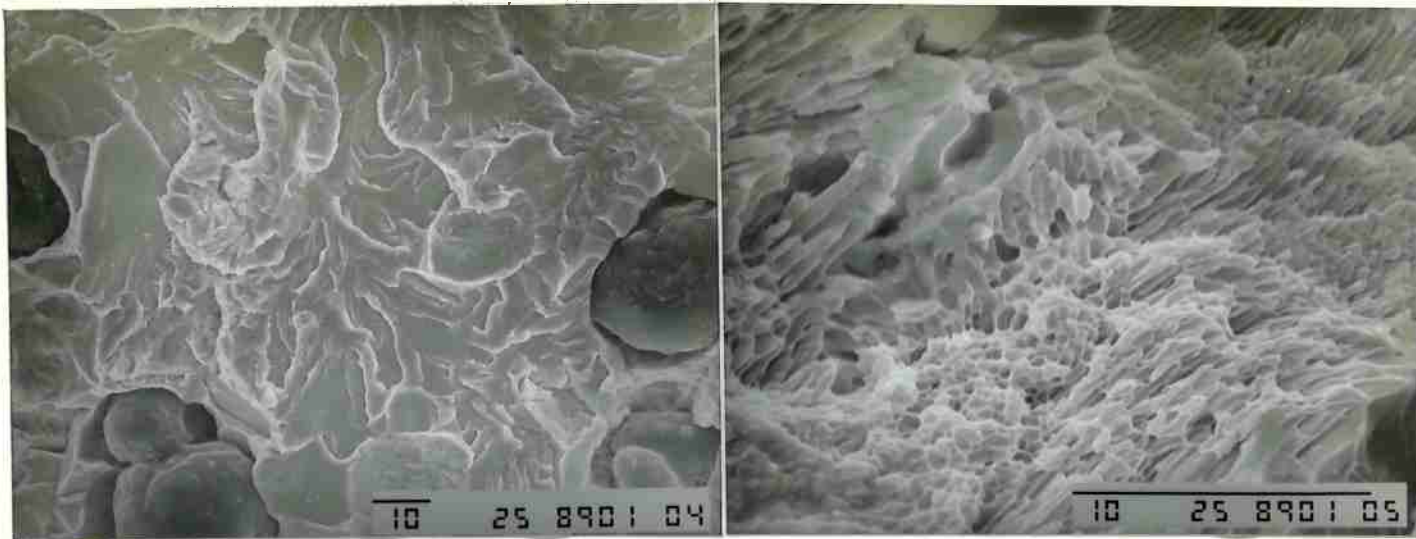
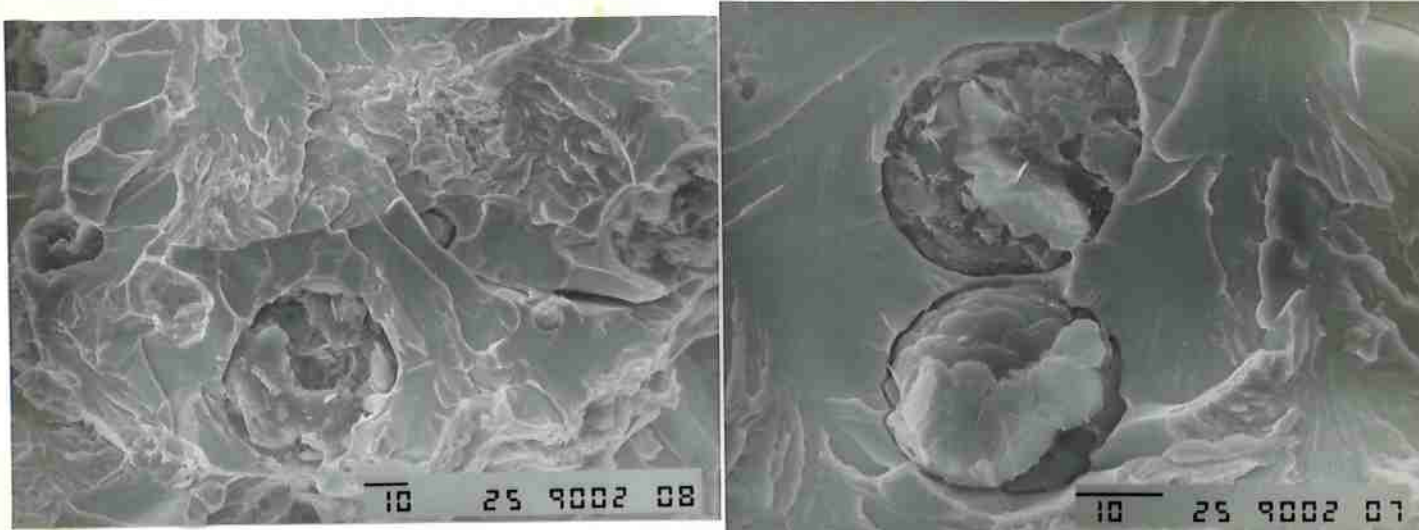


FIGURA 86 - Fratura de amostras após introdução de hidrogênio. Liga nº 14, 78%, perlita. Clivagem (a) e fratura alveolar da perlita (b).

A 3ª série de experiências foi efetuada com ferros fundidos nodulares bruto-de-fundição, de modo a examinar o efeito do hidrogênio em materiais com alta tendência à fratura por clivagem.

Nas amostras com 45% perlita, sem hidrogênio, a fratura apresenta clivagem, alvéolos muito pouco desenvolvidos em torno da grafita e fratura alveolar da perlita (figura 87).



(a)

(b)

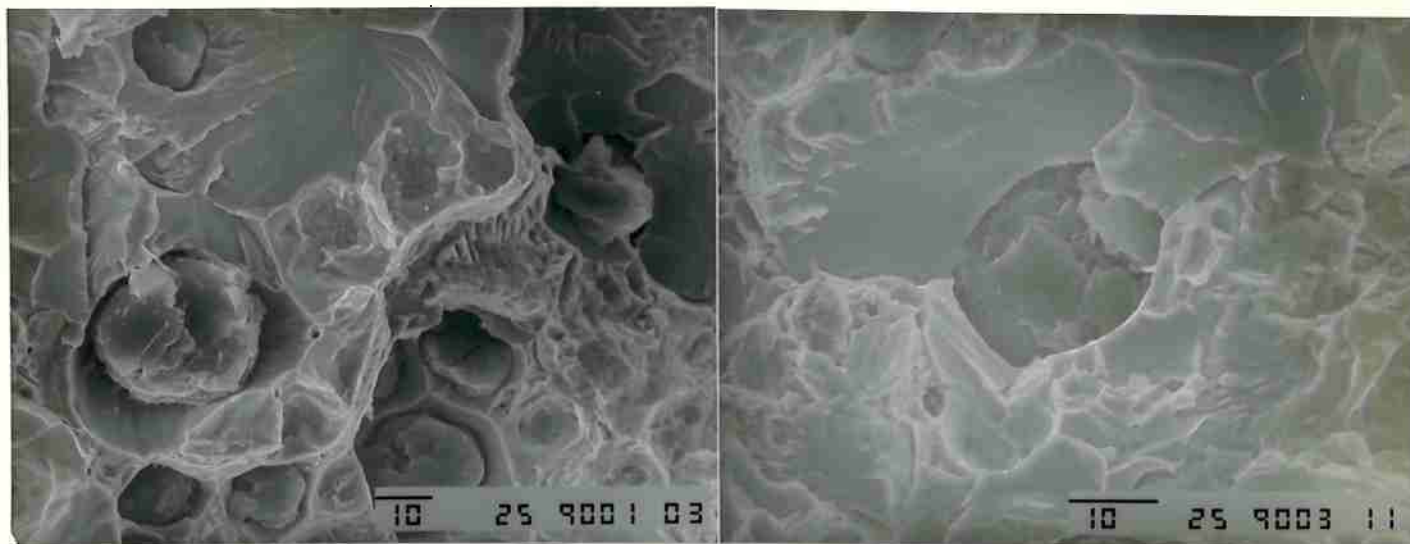


(c)

FIGURA 87 - Superfície de fratura de corpos-de-prova de tração. Liga nº 12, bruto-de-fundição, 45% perlita, sem hidrogênio. Clivagem e fratura alveolar da perlita. Trincas secundárias.



Com a introdução de hidrogênio, o aspecto da fratura não se modificou sensivelmente, observando-se clivagem, alvéolos pouco desenvolvidos em torno da grafita e fratura alveolar da perlita (figura 88).

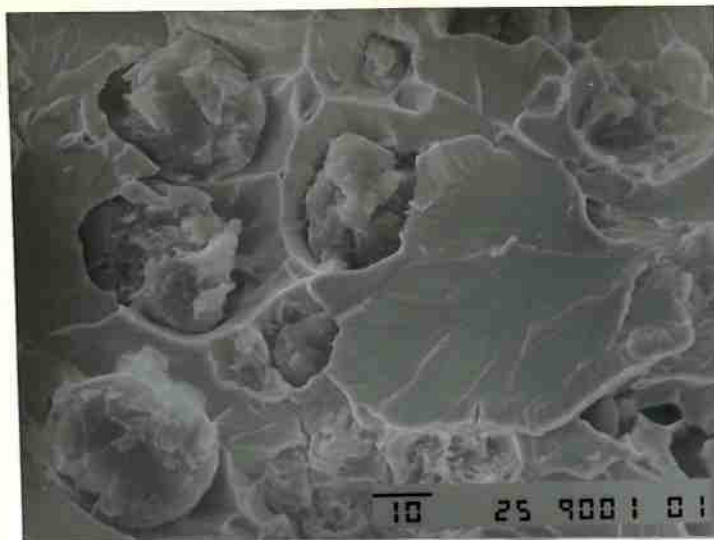


(a)

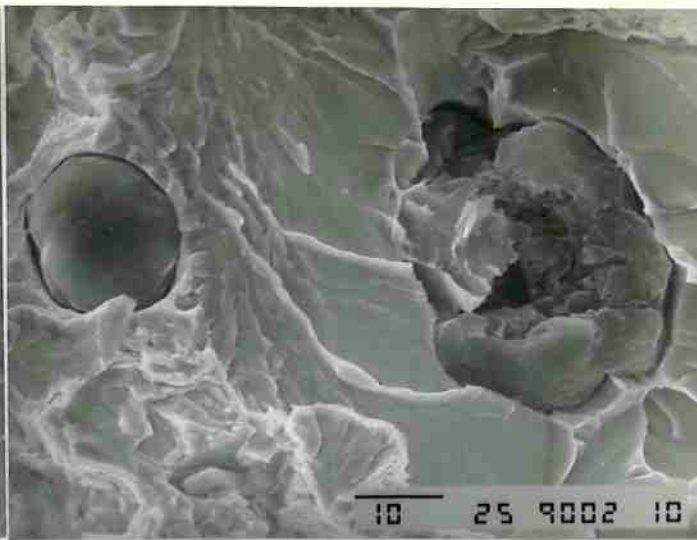
(b)

FIGURA 88 - Superfície de fratura de corpos-de-prova de tração. Liga nº 12, bruto-de-fundição, 45% perlita, com hidrogênio. Alvéolos em torno da grafita e clivagem.

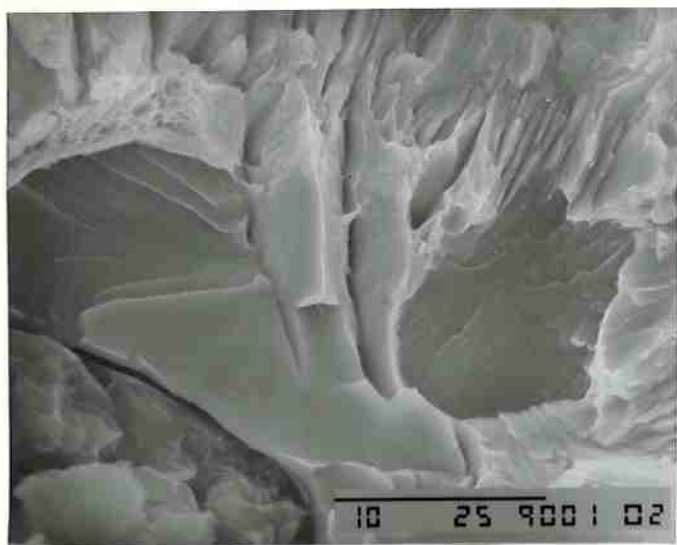
Com o aumento da quantidade de perlita de 45 para 56%, sem hidrogênio, a fratura não se modifica sensivelmente, revelando clivagem, alvéolos pouco desenvolvidos em torno da grafita e fratura alveolar da perlita (figura 89). Nesta estrutura com 56% perlita, a introdução de hidrogênio resulta em que a fratura apresente predominantemente facetas de clivagem (figura 90).



(a)

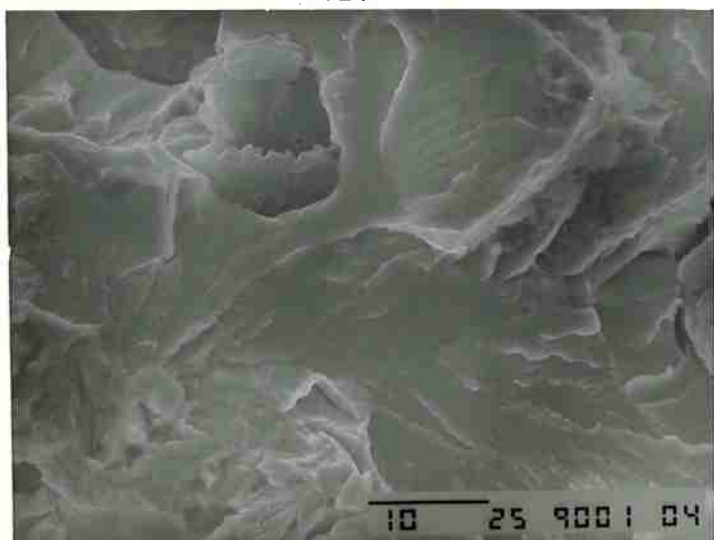


(b)



(c)

FIGURA 89 - Superfície de corpos-de-prova de tração. Liga nº 13, bruto-de-fundição, 56% perlita, sem hidrogênio. Alvéolos em torno da grafita, clivagem e fratura alveolar da perlita.



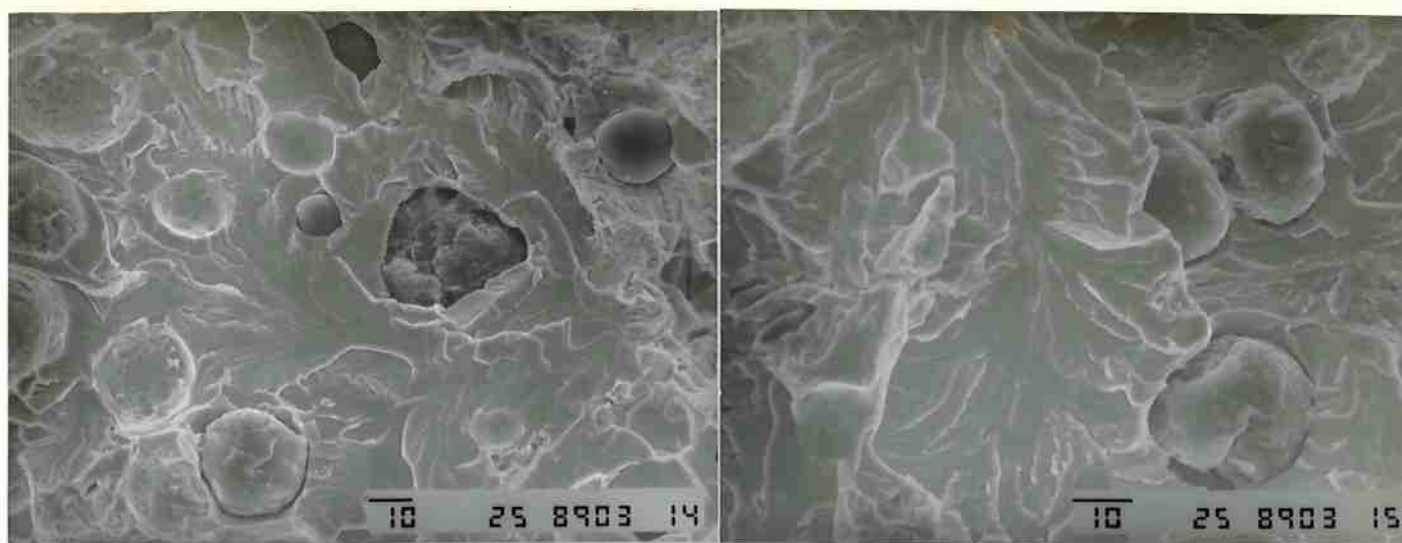
(a)



(b)

FIGURA 90 - Fratura de corpo-de-prova de tração. Liga nº 13, 56% perlita, bruto-de-fundição, com hidrogênio. Clivagem.

No material com 84% perlita, sem ou com hidrogênio, a fratura ocorre por clivagem (figura 91), verificando-se em ambas as situações que as facetas de clivagem são de grande tamanho. Em alguns casos, com hidrogênio, a fratura revela a estrutura de "olho-de-boi", como ilustrado na figura 92.



(a)

(b)

FIGURA 91 - Fratura de corpo-de-prova de tração, sem (a) e com (b) hidrogênio. Liga nº 14, 84% perlita, bruto-de-fundição. Clivagem.



FIGURA 92 - Fratura de amostra com hidrogênio. Liga nº 14, 84% perlita, bruto-de-fundição. A fratura por clivagem revela a estrutura de "olho-de-boi".

Um quadro resumo dos modos de fratura observados nos materiais com estrutura de "olho-de-boi" pode ser visto na tabela XXII.

TABELA XXII - Resumo das características de fratura de ferros nodulares com matriz de ferrita + perlita.

Condição	Quantidade de perlita (%)	Aspectos da fratura	
		sem hidrogênio	com hidrogênio
Normalizados (séries 1 e 2)	0	alvéolos	clivagem (*) alvéolos
	24-27	alvéolos	clivagem (*) alvéolos
	45	alvéolos junto à grafita fratura alveolar da perlita	clivagem alvéolos junto à grafita fratura alveolar da perlita
	68	alvéolos junto à grafita clivagem fratura alveolar da perlita	clivagem fratura alveolar da perlita
	78	clivagem fratura alveolar da perlita	clivagem fratura alveolar da perlita em menor quantidade
Brutos-de-fundição (série 3)	45	clivagem fratura alveolar da perlita alvéolos junto à grafita	clivagem fratura alveolar da perlita alvéolos junto à grafita pouco desenvolvidos
	56	clivagem fratura alveolar da perlita alvéolos junto à grafita	clivagem
	84	clivagem	clivagem

(\*) - preferencialmente em torno de nódulos de grafita.



#### 4.4 - MATRIZ PERLÍTICA, COM CARBONETOS E FOSFETOS INTERCELULARES

Foi efetuada uma série experimental adicional, procurando-se produzir um material no qual o início da formação de trincas não ocorresse junto à grafita, de modo a examinar se neste material, com hidrogênio, o início de formação de trincas se deslocaria para junto da grafita, como resultado de eventual acúmulo de hidrogênio nas partículas de grafita ou na interface grafita/matriz. Fundiram-se então corpos-de-prova em ferro fundido nodular com teores relativamente elevados de Mn, Mo e P (liga nº 15), que conduziram à formação de carbonetos e fosfetos intercelulares em toda a seção do corpo-de-prova (fig. 93). Os ensaios foram efetuados com o material bruto-de-fundição.

Os resultados de propriedades mecânicas constam da tabela XXIII.

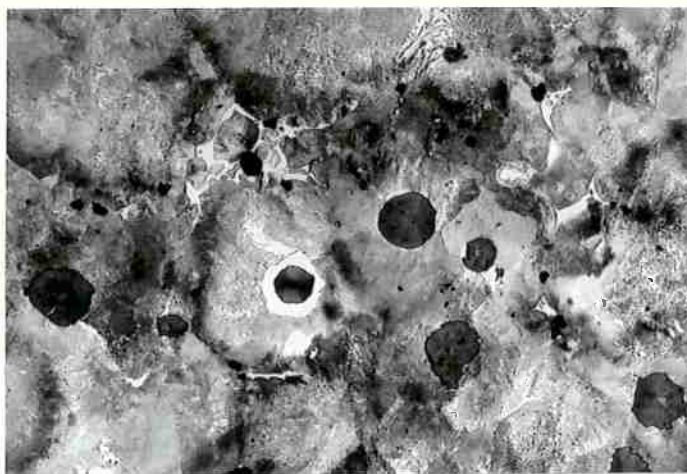


FIGURA 93 - Microestrutura da liga nº 15, apresentando carbonetos e fosfetos intercelulares. 250X, nital.

TABELA XXIII - Ferro fundido nodular perlítico com carbonetos e fosfetos intercelulares. Liga nº 15.

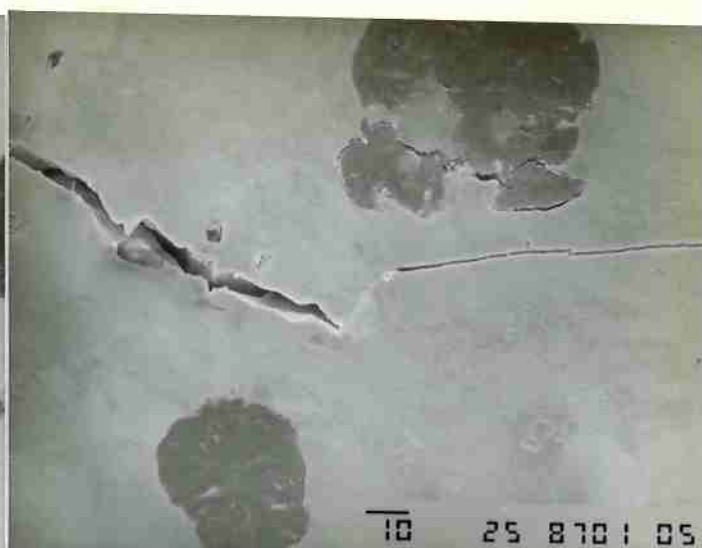
CONDIÇÃO	LR (MPa)	LE (MPa)	A (%)
sem hidrogênio	697	529	2,1
com hidrogênio	647	542	1,4

Na figura 94 pode-se observar o início de formação e propagação de trincas no material sem hidrogênio. Verifica-se que as partículas intercelulares revelam-se locais preferenciais de nucleação de trincas, ocorrendo a propagação principalmente ao longo dos contornos de células eutéticas.

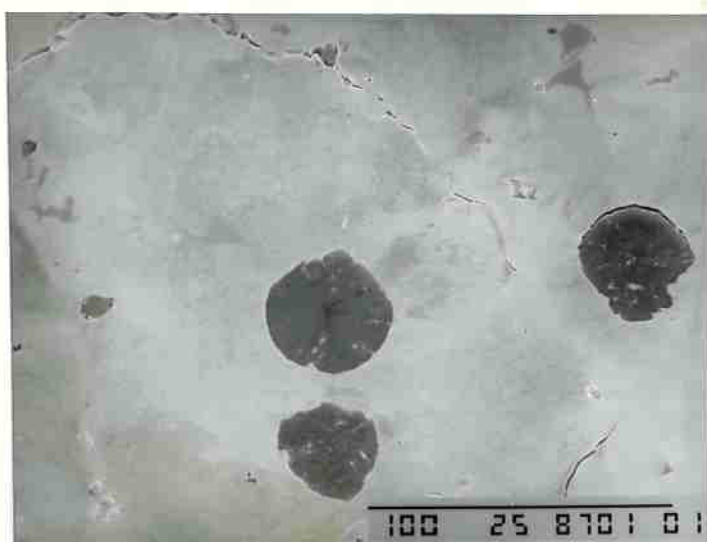
Após a introdução de hidrogênio (fig. 95) este quadro não se modifica, ocorrendo o início de formação de trincas nas regiões intercelulares.



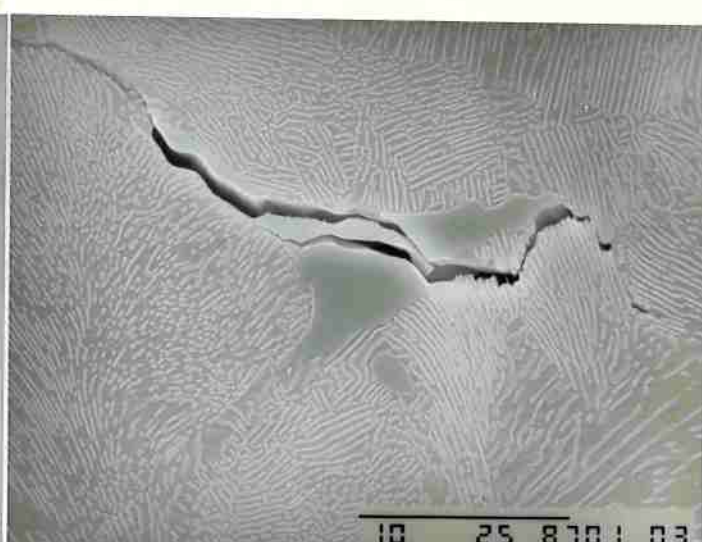
(a)



(b)

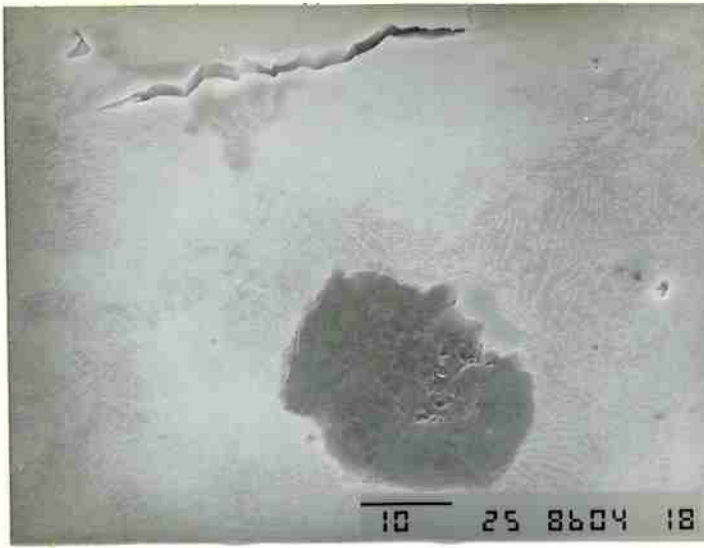


(c)



(d)

FIGURA 94 - Nucleação e propagação de trincas em contornos de células eutéticas. Início de formação de alvéolos em torno da grafita. Liga nº 15, sem hidrogênio.



(a)



(b)

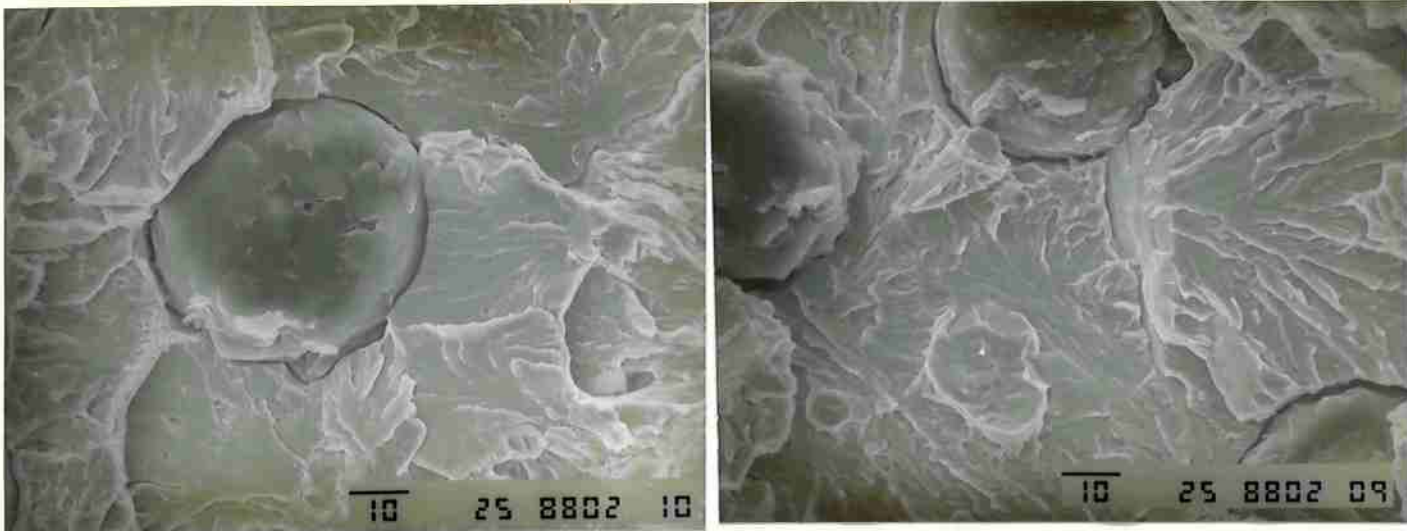


(c)

FIGURA 95 - Nucleação e propagação de trincas em contornos de células eutéticas. Início de formação de alvéolos em torno da grafita. Liga nº 15, com hidrogênio.

Também na superfície de fratura dos corpos-de-prova de tração não se verificou alteração no modo de fratura (fig. 96), sendo sempre por clivagem.

Deste modo, nesta liga não se verificou efeito do hidrogênio na localização do início da trinca bem como no seu modo de propagação.



(a)

(b)

FIGURA 96 - Fratura de corpos-de-prova de tração de nodular perlítico com carbonetos e fosfetos intercelulares, sem (a) e com (b) hidrogênio. Liga nº 15. Clivagem.



## 5 - DISCUSSÃO

### MATRIZ FERRÍTICA

Tanto nos nodulares como nos maleáveis pretos, sem hidrogênio, o início da formação de trincas na matriz ocorre junto aos nódulos de grafita eutética, e isto não é modificado pela introdução de hidrogênio. Entretanto, a presença de hidrogênio modifica o mecanismo de fratura, de formação e crescimento de microcavidades para clivagem. Também estas facetas de clivagem têm sua origem junto às partículas de grafita. Mesmo em ferro maleável preto, que apresenta partículas de sulfeto de manganês, sobre as quais formam-se alvéolos em amostras sem hidrogênio (fig. 24-c), as facetas de clivagem tiveram sua origem junto à grafita.

Com a diminuição do teor de silício, em nodular ferrítico carregado com hidrogênio, as trincas tornam-se menos agudas (figuras 30 e 32) e a fratura por clivagem apresenta maior quantidade de gumes de arrancamento (figura 33), evidenciando-se maior ductilidade da fratura. Este efeito do silício, observado no presente trabalho, é similar ao registrado na literatura em aços ferrítico/perlíticos (49).

Quando da presença de grafita secundária em nodular ferrítico, associada a um teor de silício relativamente baixo, a introdução de hidrogênio não modificou o modo de fratura, sendo sempre formação e coalescimento de microcavidades nucleadas sobre nódulos eutéticos de grafita e partículas de grafita secundária. A figura 36 mostra que ocorre a formação de microcavidades em torno de partículas de grafita secundária situadas proximamente à grafita eutética, bem como à frente de uma trinca em crescimento. A formação destas microcavidades deve aliviar o nível de tensão local, o que reduziria tanto a tendência à formação de clivagem como o acúmulo local de hidrogênio induzido por tensão e por deformação plástica. Deve-se ressaltar que, em materiais ferríticos, a ocorrência de clivagem induzida pelo hidrogênio somente foi evitada com a presença de grafita secundária e matriz com teor de silício relativamente baixo (2,33%Si, liga nº 18); com teor de silício de 2,70% e grafita secundária (liga nº 8), com hidrogênio, verificou-se a presença de facetas de clivagem, mesmo que em menor quantidade do que nos nodulares ferríticos sem grafita secundária. Isto mostra que o hidrogênio favorece mecanismos frágeis de fratura que a microestrutura tenha tendência a apresentar, pois o aumento do teor de silício favorece a ocorrência de clivagem em ferros fundidos de matriz ferrítica.

Este mesmo efeito do hidrogênio foi comprovado na série de experiências com tratamentos sucessivos de decapagem e zincagem, verificando-se com 5 tratamentos a ocorrência de áreas de fratura intergranular, concentradas em torno dos nódulos de grafita (figura 37). Vale ressaltar que, com tratamento apenas de segregação de fósforo (450°C, 1h), sem introdução de hidrogênio, a fratura apresentou somente alvéolos, ou seja, nestas condições (0,03%P, baixa velocidade de ensaio de tração) o efeito isolado do fósforo não foi suficiente para alterar o modo de fratura de alvéolos para intergranular. Por outro lado, com tratamentos de segregação de fósforo e introdução de hidrogênio (5 tratamentos sucessivos de decapagem e zincagem), mesmo com menor tempo a 450°C, a fratura apresentou regiões com fratura intergranular. Verifica-se aqui novamente que a ação do hidrogênio seria favorecer mecanismos frágeis de fratura que a microestrutura tenha tendência a apresentar, neste caso fratura intergranular devido à presença simultânea de fósforo em contorno de grão.

Outro aspecto a registrar é a localização preferencial das áreas de fratura frágil, clivagem e intergranular, em torno dos nódulos de grafita. Este aspecto será abordado na discussão geral.

## PERLITA ESFEROIDIZADA

Neste tipo de matriz, similarmente ao verificado no material ferrítico, o modo de fratura é alterado pela ação do hidrogênio, de alveolar para clivagem (figuras 41 e 42), sendo que as facetas de clivagem tendem a situar-se em torno dos nódulos de grafita. Ressalte-se que as áreas em torno dos nódulos de grafita são predominantemente ferríticas, resultado da grafitização da cementita que ocorreu no recozimento sub-crítico (figura 38). A localização preferencial das facetas de clivagem junto à grafita será abordada na discussão geral.

## FERRITA + PERLITA

Em todos os materiais examinados (0 a 68% perlita), sem e com hidrogênio, as trincas na matriz iniciam-se junto à grafita. Com relação ao modo de fratura, a tabela XXII apresenta um resumo das observações realizadas, verificando-se que a introdução de hidrogênio tende a promover fratura por clivagem, diminuindo a quantidade de regiões com modos dúteis de fratura, isto é, fratura alveolar da ferrita e da perlita. Também aqui verifica-se que o hidrogênio tende a promover modos frágeis de fratura que a microestrutura tenha tendência a apresentar (clivagem).

Verifica-se também que, até 27% perlita, as facetas de clivagem situam-se preferencialmente em torno da grafita (fig. 72). Nestes materiais predominantemente ferríticos as etapas iniciais do processo de fratura da matriz confinam-se aos halos de ferrita envolvendo os nódulos de grafita; em torno de nódulos de grafita envoltos por perlita não se verificou início de formação de trincas (fig. 55).

Com quantidades maiores de perlita, as facetas de clivagem, em amostras com hidrogênio, não se localizam preferencialmente em torno dos nódulos de grafita. Observou-se também que o início de formação de trincas na matriz não se dá mais exclusivamente junto a nódulos envoltos por ferrita, ocorrendo também junto a nódulos envoltos por perlita (figura 68-c).

Verifica-se assim que a localização preferencial das facetas de clivagem em torno da grafita, em amostras contendo hidrogênio, estaria relacionada com concentração de deformação plástica na matriz junto ao nódulo.

Ressalte-se que, em todas as amostras examinadas (0 a 68% perlita), o início de formação de trincas na matriz sempre ocorreu junto aos nódulos de grafita, similarmente ao registrado por Voigt e colaboradores (71,75,77), não se verificando início de trincamento na interface ferrita/perlita, como constatado por Adewara & Loper (81,84). Entretanto, estes autores (81,84) constataram início de trincamento na interface ferrita/perlita apenas em matriz com 15% ferrita; com 70% ferrita o início de formação de trincas ocorria junto aos nódulos de grafita. Com pequenos halos de ferrita em torno dos nódulos realmente pode ocorrer concentração de tensões na interface ferrita/perlita após a deformação plástica da ferrita, e esta poderia ser a razão destas diferenças de resultados, já que nem no presente trabalho nem nos de Voigt e colaboradores (71,75,77) ensaiaram-se nodulares com pequenas quantidades de ferrita.

## PERLITA + FASES INTERCELULARES

Nesta série experimental procurou-se examinar se, numa microestrutura na qual o início de formação de trincas na matriz situa-se não junto à grafita, a presença de hidrogênio deslocaria este local de início de formação de trincas na matriz para junto da grafita, como resultado de um acúmulo de hidrogênio nas partículas de grafita ou na interface grafita/matriz.

No material sem hidrogênio a fratura realmente iniciou-se junto às fases intercelulares, porém isto não se alterou com a introdução de hidrogênio. A não confirmação da hipótese inicial não significa que não ocorra acúmulo de hidrogênio nas partículas de grafita, já que é conhecido o efeito de partículas intercelulares como locais de início de trincas em nodulares essencialmente perlíticos (84,86,87). Apenas pode-se concluir que, se existe acúmulo de hidrogênio na grafita ou na interface grafita/matriz (e é provável que isto ocorra, pois esta interface é incoerente), esta distribuição do hidrogênio não alterou o local de início de formação de trincas na matriz, nesta microestrutura. Vale ressaltar que, neste material, não ocorre deformação plástica acentuada na matriz, provavelmente o aspecto mais importante no que se refere a acúmulo de hidrogênio, como será discutido no item que se segue.

## DISCUSSÃO GERAL

O efeito do hidrogênio sobre a redução do alongamento, nas condições experimentais empregadas, se por um lado é um parâmetro tecnológico importante, por outro lado não permite a obtenção de conclusões sobre os mecanismos de atuação do hidrogênio, já que parece refletir muito mais a tenacidade do núcleo não fragilizado pelo hidrogênio do que propriedades da microestrutura afetada pelo hidrogênio. Deste modo as discussões que se seguem concentram-se nos efeitos do hidrogênio sobre a fratura.

Os resultados referentes a diversas matrizes examinadas (ferrita, perlita esferoidizada, ferrita + perlita - até 27% perlita) mostram que as facetas de clivagem induzidas pelo hidrogênio, bem como as áreas com fratura intergranular no maleável preto ferrítico fragilizado por fósforo e hidrogênio, tendem a localizar-se preferencialmente em torno dos nódulos de grafita. Este efeito poderia ter duas origens: concentração prévia de hidrogênio nas partículas de grafita ou nas interfaces grafita/matriz, ou acúmulo de hidrogênio devido à concentração de deformação junto aos nódulos de grafita. Os resultados experimentais (discutidos a seguir) mostram que, apesar de não ser possível excluir definitivamente nenhuma destas alternativas, o acúmulo de hidrogênio devido à concentração de deformação plástica parece ser o fator mais importante.

A primeira evidência disto aparece nas experiências preliminares, comentadas na descrição do procedimento experimental, de que não se constatou evidência de fragilização por hidrogênio quando da realização do ensaio de tração em velocidade padrão. A fragilização por hidrogênio apenas tornou-se evidente (redução do alongamento, modificação do modo de fratura) quando se diminuiu a velocidade do ensaio, confirmando-se as observações da literatura do efeito da velocidade de solicitação (16,17).



A segunda evidência é constatada nas experiências com matriz ferrítica e grafita secundária. Se a grafita ou a interface grafita/matriz constituem sítios de fixação do hidrogênio, e se este fosse o efeito preponderante, então neste material deveria ser maior o teor de hidrogênio, resultando em alteração sensível do modo de fratura e diminuição acentuada do alongamento. Os fatos observados foram de tendências inversas a estas, o que é atribuído à diminuição da concentração de tensão e de deformação em torno dos nódulos de grafita eutética, causada pela presença das partículas de grafita secundária.

Outra evidência é encontrada no material com matriz de ferrita + 27% perlita, com hidrogênio, onde junto a nódulos de grafita envoltos por matriz perlítica não ocorreu início de formação de trincas na matriz (figura 55). Se o principal fator fosse o acúmulo de hidrogênio na grafita, então não deveria ocorrer preferência de início de formação de trincas junto a nódulos envoltos por ferrita. Novamente, a deformação plástica nestas áreas de ferrita, resultando em acúmulo local de hidrogênio, parece ter sido o fator preponderante.

Ainda outra evidência pode ser obtida observando-se a tabela XXII, que resume as características de fratura dos materiais com ferrita + perlita. Verifica-se que a localização preferencial das facetas de clivagem em torno da grafita, nas amostras com hidrogênio, apenas se manifestou em matrizes com baixos percentuais de perlita (até 27%). Com maiores quantidades de perlita a deformação plástica da ferrita ficaria restringida pelo esqueleto de perlita, não ocorrendo mais o acúmulo preferencial do hidrogênio nas regiões de ferrita.

Assim, este conjunto de evidências experimentais indica que o fator preponderante sobre a localização preferencial das trincas induzidas pelo hidrogênio (clivagem e intergranular), em torno dos nódulos de grafita, seria o acúmulo de hidrogênio causado pela concentração de deformação plástica nestes locais, e não o acúmulo prévio de hidrogênio na grafita ou na interface grafita/matriz, não se confirmando a hipótese inicial de trabalho.

Em ferro maleável preto, o fato de não se observar clivagem a partir dos alvéolos formados sobre sulfeto de manganês seria devido ao efeito preponderante da concentração de tensões junto a partículas de grafita, pois neste caso a grafita não possui forma esférica.

Um último fato, ligado ao efeito preponderante da concentração de deformação plástica sobre o acúmulo de hidrogênio, refere-se às experiências com perlita + fases intercelulares. É possível que a não alteração do local de início de trincas esteja relacionada à ausência de concentração de deformação plástica acentuada. Seria interessante examinar-se, em experiências posteriores de ferritização parcial em torno da grafita, se existe uma microestrutura na qual, sem hidrogênio as trincas se iniciariam junto às fases intercelulares e, devido ao acúmulo de hidrogênio provocado pela deformação da ferrita, o início de formação das trincas seria deslocado para junto da grafita.

É provável que os resultados de Bastien et al (60), verificando que em ferros fundidos cinzentos a menor sensibilidade ao hidrogênio foi obtida com matriz ferrítica e grafita tipo D (tabela V), também estejam relacionados a este efeito de diminuição da concentração de tensões e de deformações, neste caso provocado pela alteração do tipo de grafita, de C para D.



Outro aspecto constatado neste trabalho foi de que o hidrogênio favorece mecanismos frágeis de fratura que a microestrutura em questão tenha tendência a apresentar. Isto foi verificado nos nodulares ferríticos com grafita secundária, com diferentes teores de silício. Sabe-se que um aumento do teor de silício dissolvido na ferrita aumenta a tendência à ocorrência de clivagem. Os resultados obtidos mostram que um aumento do teor de silício de 2,33% para 2,60%, apesar de não alterar o modo de fratura nas amostras sem hidrogênio, foi suficiente para modificar o modo de fratura nos corpos-de-prova com hidrogênio, de alvéolos para alvéolos + clivagem.

Outra evidência é obtida examinando-se a tabela XXII, referente aos nodulares ferrítico-perlíticos brutos-de-fundição. O aumento da quantidade de perlita aumenta a tendência à ocorrência de clivagem. Nas amostras sem hidrogênio verifica-se que a fratura apresenta apenas clivagem com 84% perlita, enquanto com hidrogênio isto já é constatado com 56% perlita.

Ainda outra evidência de que o hidrogênio favorece modos de fratura frágeis que a microestrutura tenha tendência a apresentar é obtida da observação de que fratura intergranular induzida pelo hidrogênio apenas foi registrada em condições que proporcionassem segregação de fósforo para contorno de grão; em todas as outras situações, clivagem foi o modo de fratura favorecido pelo hidrogênio.

Deste modo, o efeito do hidrogênio de reduzir as forças de coesão parece refletir-se muito mais de maneira generalizada na microestrutura do que localmente em certas interfaces.

É interessante notar que o efeito do hidrogênio de favorecer mecanismos frágeis de fratura que a microestrutura tenha tendência a apresentar também é confirmado pelos resultados da literatura (apesar de pouco discutido), como pode ser visto nos exemplos abaixo:

- Chan & Charles (42), variando o teor de carbono de aços ferrítico-perlíticos, obtidos com matérias-primas de alta pureza, constataram que, sem hidrogênio, a fratura era sempre alveolar, enquanto que, com hidrogênio, a percentagem de fratura com clivagem aumentava com a quantidade de perlita;

- em amostras de ferro alfa, de alta pureza, é comum a observação de que o hidrogênio favorece fratura intergranular (31,36,37). Neste material é alta a sensibilidade à fratura intergranular causada por segregação de enxofre e de oxigênio para contorno de grão, e o hidrogênio acentua esta tendência à fratura intergranular. Com a introdução de carbono e de nitrogênio, elementos sempre presentes em aços ferríticos, diminui a tendência à fratura intergranular em amostras com ou sem hidrogênio.

Em resumo verificou-se que:

- a localização preferencial das trincas de clivagem e fratura intergranular na matriz junto aos nódulos de grafita seria devido ao acúmulo de hidrogênio causado pela concentração de tensões e de deformações em torno dos nódulos de grafita.
- o hidrogênio promove mecanismos frágeis de fratura que a microestrutura tenha tendência a apresentar, o que sugere que a redução das forças de coesão causada pelo hidrogênio reflete-se principalmente de modo generalizado na microestrutura e não localmente em certas interfaces.

Ambas as conclusões mostram que, em ferros fundidos, devido ao efeito de concentração de tensões exercido pelas partículas de grafita, em condições de carregamento prévio de hidrogênio e seguindo-se a solicitação mecânica, a distribuição prévia de hidrogênio em interfaces ou contornos de grão não seria o fator mais importante na fragilização por hidrogênio (modo de fratura e localização das trincas). Os efeitos principais seriam a concentração de tensões e de deformações junto às partículas de grafita, a contribuição da matriz em distribuir a deformação plástica e a tendência da microestrutura à ocorrência de mecanismos frágeis de fratura.

A contribuição destas interfaces, atuando como fixadores ("traps"), possivelmente seria importante em fadiga estática ou em condições de trincamento por hidrogênio na ausência de tensões externas ou residuais e em situações que provocassem altos teores de hidrogênio no material.

Deste conjunto de resultados e conclusões podem ainda ser extraídas algumas sugestões para a seleção de ferros fundidos, para aplicações envolvendo introdução prévia de hidrogênio. Verificou-se que é importante reduzir a tendência intrínseca do material à ocorrência de modos frágeis de fratura (pois esta tendência é aumentada pela presença de hidrogênio); outro fator que deve ser minimizado é a concentração de deformação em torno dos nódulos de grafita (de modo a evitar o acúmulo de hidrogênio nestas regiões, durante a solicitação mecânica). Deste modo, em matrizes ferríticas é importante que o teor de silício seja mantido o menor possível e que se empreguem técnicas de processamento que proporcionem a formação de um grande número de partículas de grafita secundária, de modo a dificultar a formação de trincas de clivagem. Ainda em matriz ferrítica deve-se evitar condições que favoreçam a segregação de fósforo para contornos de grão, diminuindo-se assim a tendência à ocorrência de fratura intergranular. Em matrizes ferrítico/perlíticas, a realização de tratamento térmico de normalização seria recomendável, reduzindo-se a tendência à ocorrência de fratura por clivagem. Além disso, para as classes de alta resistência, parece ser interessante evitar-se microestruturas tipo olho-de-boi ou obtidas por recozimento subcrítico, com áreas de ferrita envolvendo a grafita. O uso de elementos tenso-ativos, evitando a precipitação de carbono sobre a grafita em recozimento subcrítico, ou ainda normalização dentro da zona crítica poderiam proporcionar microestruturas nas quais o efeito de concentração de tensão dos nódulos de grafita não resultasse em deformação acentuada da matriz em torno da grafita.

## 6 - CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais obtidos, e respeitadas as condições experimentais empregadas, pode-se concluir que:

### CONCLUSÕES GERAIS:

- A técnica experimental utilizada para observação da seqüência do processo de fratura, sugerida por Pohl & Lange (99), permitiu a identificação dos locais de início de formação de trincas bem como de sua propagação tanto para materiais sem como com hidrogênio.
- A introdução de hidrogênio favoreceu modos frágeis de fratura, modos estes que a microestrutura tenha tendência a apresentar. Assim, em materiais submetidos a condições que favorecem segregação de fósforo para contorno de grão, a presença de hidrogênio induziu a ocorrência de fratura intergranular; em matrizes ferríticas e ferrítico/perlíticas, o hidrogênio promoveu a formação de trincas de clivagem.
- Em matrizes de ferrita, perlita esferoidizada e ferrita + perlita (com até 27% perlita), as facetas de clivagem induzidas pelo hidrogênio tendem a situar-se em torno dos nódulos de grafita. A localização preferencial do início de formação de trincas de clivagem junto aos nódulos de grafita seria devido principalmente ao acúmulo local de hidrogênio provocado pela concentração de deformação plástica nestas regiões.
- Em ferros fundidos nodulares e maleáveis pretos, devido ao efeito de concentração de tensões causado pelas partículas de grafita, em condições de introdução prévia de hidrogênio e seguindo-se a sollicitação mecânica, a distribuição prévia de hidrogênio em interfaces ou contornos de grão não seria o fator mais importante na fragilização por hidrogênio (modo de fratura e localização das trincas). Os efeitos principais seriam a concentração de tensões e de deformações junto aos nódulos de grafita, a contribuição da matriz em distribuir a deformação plástica e a tendência da microestrutura à ocorrência de mecanismos frágeis de fratura.
- A introdução de hidrogênio numa camada superficial da amostra provocou redução do alongamento, em todos os materiais estudados. De um modo geral, esta redução do alongamento cresce com o aumento do nível de resistência do material.

### MATRIZ FERRÍTICA

- O início de formação de trincas na matriz, tanto em amostras sem e com hidrogênio, ocorreu junto aos nódulos de grafita.
- A diminuição do teor de silício da matriz, de 2,5 para 1,5%, resultou em que as trincas de clivagem induzidas pelo hidrogênio, formadas junto aos nódulos de grafita, se apresentassem menos agudas; além disso, as facetas de clivagem revelam uma maior quantidade de gumes de arrancamento.

- Em nodular ferrítico contendo partículas de grafita secundária e com teor de silício de 2,33%, a introdução de hidrogênio não modificou o modo de fratura. Ocorre formação de microcavidades junto aos nódulos de grafita eutética e também sobre partículas de grafita secundária, o que deve aliviar o nível de tensão junto aos nódulos de grafita eutética bem como distribuir a deformação mais homogeneamente na matriz, minimizando-se assim o acúmulo de hidrogênio em alguns poucos locais.

#### MATRIZ DE PERLITA ESFEROIDIZADA

- O modo de fratura é alterado pela ação do hidrogênio, de alveolar para clivagem, sendo que as facetas de clivagem tendem a situar-se em torno dos nódulos de grafita, região esta predominantemente ferrítica no material ensaiado.

#### MATRIZ DE FERRITA + PERLITA (olho-de-boi, 0 a 84% perlita)

- O início de formação de trincas na matriz, em amostras sem e com hidrogênio, ocorre junto aos nódulos de grafita. Até 27% perlita apenas os nódulos de grafita envoltos por matriz ferrítica revelaram-se locais de início de formação de trincas. Com maiores quantidades de perlita também ocorreu início de trinca junto a nódulos de grafita envoltos por matriz perlítica.
- A presença de hidrogênio tende a alterar o modo de fratura, de alveolar para clivagem, tanto nas áreas de ferrita como de perlita.

#### MATRIZ DE PERLITA + FASES INTERCELULARES

- O início de formação de trincas na matriz, em amostras sem hidrogênio, ocorre junto aos carbonetos e fosfetos intercelulares. A introdução de hidrogênio não modificou o local de início de trincas.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Baumer, I & Guedes, L.C. Ferros fundidos nodulares bainíticos - Efeito do tempo e temperatura de austêmpera nas propriedades mecânicas. *Metalurgia ABM*, 45 (383): 1018-1027, 1989.
- 2) Guesser, W.L. et al. A study about galvanizing embrittlement in ferritic malleable cast iron. In: *FRACTURE PREVENTION IN ENERGY AND TRANSPORT SYSTEMS*. Rio de Janeiro, 1983, p.717-726.
- 3) Guedes, L.C. et al. Über einige Wirkungen von Phosphor in Bainitischem Gusseisen mit Kugelgraphit. *Giesserei-Praxis* (17): 276, 1990.
- 4) Guesser, W.L. et al. Fragilização intergranular de ferros fundidos de alta ductilidade. *Metalurgia-ABM*, 40 (322): 485-490, 1984.
- 5) Guedes, L.C. et al. Efeitos do fósforo em ferros fundidos nodulares austemperados. In: *SEMINÁRIO SOBRE METALURGIA FÍSICA E TRATAMENTO TÉRMICO*, ABM, São Paulo, set/1992.
- 6) Velloso Silva, T.C. & Miranda, P.E.V. Caracterização das microtrincas induzidas pelo hidrogênio no aço inoxidável austenítico. In: *40º CONGRESSO ANUAL DA ABM*, Rio de Janeiro, 1985, p.89-94.
- 7) Silveira, V.L.A. et al. Determinação dos parâmetros de tratamento eletrotérmico de aços AISI 4340 para controle de fragilização pelo hidrogênio. In: *40º CONGRESSO ANUAL DA ABM*, Rio de Janeiro, 1985, p.125-139.
- 8) Miranda, F.J.F & Ratnapuli, R.C. Técnicas de avaliação de aços API resistentes a trincas induzidas pelo hidrogênio. In: *42º CONGRESSO ANUAL DA ABM*, Salvador, 1987, p.455-466.
- 9) Strohaecker, T.R. Comportamento à fratura de aços estruturais de alta resistência mecânica frente a ambientes agressivos. UFRJ, Tese de doutoramento, 1989.
- 10) Rocha Vieira, R. Ação do hidrogênio sobre martensitas de aços. Tese de Livre Docência. EPUSP, 1973.
- 11) Rocha Vieira, R. Verificação de tensões residuais em engrenagens e peças cementadas por meio de corrosão sob tensão. *Metalurgia ABM*, 26 (150): 387-392, 1970.
- 12) Rocha Vieira, R. & Carneiro, T. Verificação de tensões residuais em aço cementado martensítico revenido a 170°C, por reativo de ácido acético e sulfeto de sódio. *Metalurgia ABM*, 37 (283): 337-340, 1981.
- 13) Oriani, R.A. Hydrogen- the versatile embrittler. *Corrosion-NACE*, 43 (7): 390-397, jul/1987.
- 14) Louthan, M.R. et al. Importance of stress state on hydrogen embrittlement. In: *ADVANCED TECHNIQUES FOR CHARACTERIZING HYDROGEN IN METALS*. AIME, 1981, p. 25-41.

- 15) Beachem, C.D. Introduction. In: HYDROGEN DAMAGE SOURCE BOOK, ASM, 1977, p. ix - xxiii.
- 16) Lynch, S.P. & Ryan, N.E. Mechanisms of hydrogen embrittlement - crack growth in a low alloy ultra-high-strength steel under cyclic and sustained stresses in gaseous hydrogen. In: HYDROGEN DAMAGE SOURCE BOOK, ASM, 1977, p. 369-376.
- 17) Troiano, A.R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals. In: HYDROGEN DAMAGE SOURCE BOOK, ASM, 1977, p. 151-177.
- 18) Thompson, A.W. & Bernstein, I.M. Microstructure and hydrogen embrittlement. In: HYDROGEN IN METALS, AIME, 1981, p. 291-308.
- 19) Louthan, M.R. et al. Hydrogen embrittlement of metals. In: HYDROGEN DAMAGE SOURCE BOOK, ASM, 1977, p. 289-300.
- 20) Nagumo, M. & Myamoto, K. Role of plastic deformation on hydrogen embrittlement of iron. In: MECHANICAL PROPERTIES OF BCC METALS, M. Meshu, AIME, 1981, p. 143-151.
- 21) Gibala, R. & Kumnick, A.J. Hydrogen trapping in iron and steels. In: HYDROGEN EMBRITTLEMENT AND STRESS CORROSION CRACKING, ASM, 1984, p. 61-67.
- 22) Stevens, M.F. et al. Analysis of trapping effects on hydrogen embrittlement of a HSLA steel. In: HYDROGEN IN METALS, AIME, 1981, p. 341-348.
- 23) Pressouyre, G.M. & Bernstein, I.M. A kinetic trapping model for hydrogen-induced cracking. Acta Metallurgica, 27: 89-100, 1979.
- 24) Gibala, R. & DeMiglio, D.S. Hydrogen in iron and steels: interactions, traps and crack paths. In: HYDROGEN IN METALS, AIME, 1981, p. 113-122.
- 25) Pressouyre, G.M. & Bernstein, I.M. An example of the effects of hydrogen trapping on hydrogen embrittlement. Metallurgical Transactions, 12A: 835-844, may/1981.
- 26) Pressouyre, G.M. & Bernstein, I.M. A quantitative analysis of hydrogen trapping. Metallurgical Transactions, 9A: 1571-1580, nov/1978.
- 27) Kimura, H. & Matsui, H. Softening and hardening in high purity iron and its alloys charged with hydrogen. In: HYDROGEN IN METALS, AIME, 1981, p. 191-208.
- 28) Beachem, C.D. A new model for hydrogen-assisted cracking. In: HYDROGEN DAMAGE SOURCE BOOK, ASM, 1977, p. 259-273.
- 29) Ramachandran, E.G. & Ruge, J. The effect of hydrogen on the hardness of steel. Z. Metallkunde, 80 (5): 359-60, 1989.
- 30) McMahon Jr., C.J. Effects of hydrogen on plastic flow and fracture of iron and steel. In: HYDROGEN EFFECTS IN METALS, AIME 1980, p. 219-234.

- 31) Oriani, R.A. Hydrogen embrittlement of steels. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 8: 327-357, 1978.
- 32) Cornet, M. & Talnot-Besnard, S. Present ideas about mechanisms of hydrogen embrittlement of iron and ferrous alloys. *Metals Science*: 335-339, July 1978.
- 33) Cornet, M. & Talnot-Besnard, S. Hydrogen influence on several properties of high purity iron. In: ENVIRONMENT-SENSITIVE FRACTURE OF ENGINEERING MATERIALS, Z.A. Foroulis, AIME, 1979, p.411-429.
- 34) Park, I.G. & Thompson, A.W. Hydrogen-assisted ductile fracture in spheroidized 1520 steel. *Metallurgical Transactions*, 22A: 1615-1626, July 1991.
- 35) Tetelman, A.S. & Robertson. The mechanism of hydrogen embrittlement observed in iron-silicon single crystals. *Transactions of AIME*, 224: 178-190, Aug. 1962.
- 36) An, T.S. et al. The influence of minute alloy elements (C, N, S, Mn) on the hydrogen embrittlement of  $\alpha$ -Fe. *Metallurgical Transactions*, 17A: 331-337, Feb/1986.
- 37) Hirth, J.P. Theories of hydrogen-induced cracking of steels. In: HYDROGEN EMBRITTLEMENT AND STRESS CORROSION CRACKING, ASM, 1984, p. 29-41.
- 38) Kandar, M.H. Crack nucleation in Fe-3%Si in a hydrogen environment. In: HYDROGEN IN METALS. ASM, 1974, p.107-112.
- 39) Bernstein, I.M. Hydrogen-induced cracking in iron: morphology and crack path dependence. *Metallurgical Transactions*, 1: 3143-3150, Nov. 1970.
- 40) Takeyama, T. & Takahashi. Nucleation of crack and micro-structure induced by hydrogen. In: MECHANICAL PROPERTIES OF BCC METALS. AIME, 1981.
- 41) Shin, K.S. & Meshi, M. Role of hydrogen, sulfur and other impurities in intergranular fracture in iron. In: STRENGTH OF METALS AND ALLOYS. Proc. Conf., Montreal, Canada, 1985. Pergamon Press, p. 1093-1098.
- 42) Chan, S.L.I. & Charles, J.A. Effect of carbon content on hydrogen occlusivity and embrittlement of ferrite-perlite steels. *Materials Science and Technology*, 2: 956-962, Sep/1986.
- 43) Oriani, R.A. Hydrogen embrittlement of steels. In: HYDROGEN EMBRITTLEMENT AND STRESS CORROSION CRACKING, ASM, 1984, p. 43-59.
- 44) Garbert, R. et al. Effect of hydrogen on ductile fracture of spheroidized steel. In: HYDROGEN DAMAGE SOURCE BOOK, ASM, 1977, p. 352-356.
- 45) Garbert, R. et al. Hydrogen assisted ductile fracture of spheroidized carbon steels. *Metallurgical Transactions*, 12A: 225-234, Feb. 1981.

- 46) Bernstein, I.M. & Thompson, A.W. The role of microstructure in hydrogen embrittlement. In: HYDROGEN EMBRITTLEMENT AND STRESS CORROSION CRACKING, ASM, 1984, p. 135-152.
- 47) Calavre, G. et al. Hydrogen embrittlement studies of pearlite microstructures. In: FIELD METALLOGRAPHY, FAILURE ANALYSIS AND METALLOGRAPHY CONFERENCE, ASM, Boston, 1986, p. 241-250.
- 48) Thompson, A.W. & Bernstein, I.M. Quantitative metallography and fractography in hydrogen embrittlement studies. In: ADVANCED TECHNIQUES FOR CHARACTERIZING HYDROGEN IN METALS, AIME, 1981, p. 43-60.
- 49) Nagumo, M. et al. Implication of strengthening mechanisms in hydrogen embrittlement sensitivity of HSLA steels. In: HYDROGEN EFFECTS IN METALS. AIME, 1980, p. 331-349.
- 50) Naumann, F.K. Das Buch der Schadensfälle. 1980, p. 276-285.
- 51) Bargel, H.J. & Schulze, G. Werkstoffkunde. Hermann Schroedel Verlag, 1978, p. 156-158.
- 52) Landgrebe, T. et al. Untersuchung zur wasserstoffinduzierten Rissbildung bei hochfesten Schrauben aus Vergütungsstählen infolge galvanischer Verzinkung. Oberfläche, 28 (7): 8-13, 1987.
- 53) Horstmann, D. Riss- und Brucherscheinungen bei metallischen Werkstoffen. Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf, 1983.
- 54) Engel, L. & Klingele, H. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von Metallschäden. 2. Auflage. Carl Hanser Verlag, München, 1982.
- 56) Wilson, W.D. & Keeton, S.C. Effect of H on structure and bonding. In: ADVANCED TECHNIQUES FOR CHARACTERIZING HYDROGEN IN METALS. AIME, 1981, p. 3-24.
- 57) Thompson, A.W. Effect of metallurgical variables on environmental fracture of engineering materials. In: ENVIRONMENT-SENSITIVE FRACTURE OF ENGINEERING MATERIALS. AIME, 1979, p. 379.
- 58) Gilbert, G.N.J. The tensile properties of pearlitic nodular irons in air and water. BCIRA Confidential Report, n° 463, 1957.
- 59) Gilbert, G.N.J. The effect of a water environment on the tensile properties of cast irons. BCIRA Confidential Report, n° 1083, 1972.
- 60) Bastien, P. et al. Influence de l'hydrogène introduit à froid dans les fontes. Foundrie (117): 4713-23, oct. 1955.
- 61) Middleton, W.R. Hydrogen embrittlement of ferritic nodular-graphitic cast iron. BCIRA Confidential Report n° 1205, 1975.
- 62) Johnson, H.H. Overview on hydrogen degradation phenomena. In: HYDROGEN EMBRITTLEMENT AND STRESS CORROSION CRACKING. ASM, 1984, p. 3-27.



- 63) Wei, R.P. et al. Fracture mechanics and surface chemistry investigations of environment-assisted crack growth. In: HYDROGEN EMBRITTLEMENT AND STRESS CORROSION CRACKING. ASM, 1984, p.103-133.
- 64) Schürmann, E. et al. Quantitative Untersuchungen über Einflussfaktoren auf die Graphitisierung von Temperguss. Giesserei, 53 (4): 810-816, 1966.
- 65) Greenhill, J.M. Lead contamination of cast iron - some practical observations. BCIRA Journal, 33 (4): 273-283, 1985.
- 66) Beckert, E.A. Eliminação de coquilhamento inverso em peças de ferro fundido nodular. Documento Técnico nº 636, Fundação Tupy, 1990.
- 67) Brown, F. & Hawkes, M.F. Effect of hydrogen on graphitization. AFS Transactions, 60: 635-640, 1952.
- 68) Snape, E. Heat treatment of ductile iron in hydrogen. AFS Cast Metals Research Journal, 6 (1): 32-34, 1970.
- 69) Lee, T.S.F. & Latanision, R.M.M. Effect of grain boundary segregation and precipitation on the hydrogen susceptibility of nickel. Metallurgical Transactions, 18-A (9): 1653-1662, 1987.
- 70) Eldory, L. & Voigt, R.C. Fracture of ferritic ductile cast iron. AFS Transactions, 94: 621-630, 1986.
- 71) Voigt, R.C. & Eldory, L.M. Crack initiation and propagation in as-cast and fully pearlitic ductile cast irons. AFS Transactions, 94, 637-644, 1986.
- 72) Voigt, R.C. & Eldory, L.M. Crack initiation and propagation in quenched and tempered ductile cast irons. AFS Transactions, 94: 631-636, 1986.
- 73) Voigt, R.C. et al. Fracture of ductile cast irons with dual matrix structures. AFS Transactions, 94: 645-656, 1986.
- 74) Poursadian, B. & Voigt, R.C. Fracture of malleable iron, Part I: Ferritic malleable iron. AFS Transactions, 95: 515-522, 1987.
- 75) Poursadian, B. & Voigt, R.C. Fracture of malleable iron, Part II: Pearlitic malleable iron. AFS Transactions, 95: 681-688, 1987.
- 76) Voigt, R.C. Austempered ductile iron - processing and properties. Cast Metals, 2 (2): 71-93, 1989.
- 77) Voigt, R.C. Fracture of cast irons. In: 57th WORLD FOUNDRY CONGRESS, 5, Osaka, 1990.
- 78) Mogford, I.L. et al. Fracture of nodular cast iron. Journal of The Iron and Steel Institute: 729-7332, July 1967.
- 79) Erg, H. et al. Elastic modulus and continuous yielding behaviour of ferritic spheroidal graphite cast iron. Materials Science and Technology, 8: 257-261, Mar. 1992.

- 80) Adewara, J.O.T. & Loper Jr, C.L. Crack initiation and propagation in fully ferritic ductile iron. AFS Transactions, 84: 527-534, 1976.
- 81) Adewara, J.O.T. & Loper Jr, C.L. Effect of pearlite on crack initiation and propagation in ductile iron. AFS Transactions, 84: 513-526, 1976.
- 82) Kuhl, R. Estudo sobre o mecanismo de fratura por fadiga em ferros fundidos nodulares ferrítico-perlíticos. Dissertação de Mestrado, EPUSP 1983.
- 83) Shiota, T. et al. Fatigue crack initiation and propagation behaviors in ferritized spheroidal graphite cast iron and extremely low carbon steel. In: BCIRA Abstracts: 45-46, may 1990.
- 84) Adewara, J.O.T. & Loper Jr, C.L. Mechanism of crack initiation in as-cast ductile iron. AFS Cast Metals Research Journal, 11 (4): 104-108, 1975.
- 85) Rocha Vieira, R. et al. Interpretação de ensaios de início de fissuramento em ferro fundido nodular. In: SIMPÓSIO SOBRE DEFEITOS EM PEÇAS FUNDIDAS. ABM, Joinville, 1979, p. 49.
- 86) Verdesoto, W.J.V. & Sikora, J.A. Crack initiation and propagation in spheroidal-graphite cast iron with different micromorphologies. Cast Metals, 1 (4): 210-214, 1989.
- 87) Kuroda, Y. & Takada, H. Study of cast iron fracture using the scanning type electron microscope. AFS Cast Metals Research Journal, 6 (2): 63-74, 1970.
- 88) Sinátorá, A. et al. Contribuição para o estudo da fratura frágil de ferros fundidos nodulares ferríticos. Metalurgia ABM, 42 (339): 59-63, 1986.
- 89) Vatauvuk, J. et al. Efeito da morfologia e do número de partículas de grafita na fratura de ferros fundidos com matriz ferrítica. Metalurgia ABM, 46 (386): 66-70, 1990.
- 90) Richards, P.J. Ductile and brittle fracture in ferritic nodular-graphite irons. Journal of the Iron and Steel Institute: 190-196, march 1971.
- 91) Wolfensberger, S. et al. Die Bruchzähigkeit von Gusseisen. Teil II: Gusseisen mit Kugelgraphit. Giesserei-Forschung, 39 (2): 71-80, 1987.
- 92) Salzbrenner, R. & Sorenson, K. Relationship of fracture toughness to microstructure in ferritic ductile cast iron. AFS Transactions, 95: 757-764, 1987.
- 93) Wojmar, L. Der Einfluss des Gefüge und der Temperatur auf das Bruchverhalten von Gusseisen mit Lamellen - und Kugelgraphit. Giessereitechnik, 36 (4): 105-108, 1990.
- 94) Speidel, M.O. et al. Fracture toughness of cast iron. In: 54th INTERNATIONAL FOUNDRY CONGRESS, New Delhi, 31, 1987.

- 95) Mead, H.E. Jr. & Bradley, W.L. Fracture toughness studies of ductile cast iron using a J-integral approach. AFS Transactions, 88: 265-276, 1980.
- 96) Bradley, W.L. & Srinivasan, M.N. Fracture and fracture toughness of cast irons. International Materials Reviews, 35 (3): 129-161, 1990.
- 97) Hornbogen, E. & Motz, J.M. Über die Bruchzähigkeit von graphithaltigen Eisen-Kohlenstoff-Gusswerkstoffen. Giessereiforschung, 29(4):115-120, 1977.
- 98) Bradley, W.L. Fracture toughness studies of gray, malleable and ductile cast iron. AFS Transactions, 89: 837-848, 1981.
- 99) Pohl, M. & Lange, G.A. Analysis of Technical Failures. Curso de Pós-Graduação, EPUSP, 1988.

## LISTA DAS FIGURAS

Nº	TÍTULO	PÁG
1	Representação esquemática das características de fratura retardada induzida por hidrogênio (17).....	4
2	Diagrama de energia potencial para o hidrogênio no gás e dissolvido no metal. $E_a$ é a energia de adsorção e $E_m$ é a energia de migração do hidrogênio no reticulado ( $=7\text{kJ/mol}$ ) (21).....	5
3	Variação da concentração de hidrogênio em fixadores com o tempo de ensaio mecânico, segundo modelo de Pressouyre & Bernstein (25).....	7
4	Efeito do hidrogênio na fração de partículas de carbonetos esferoidizados que desenvolvem microcavidades. Aço 1045 (43).....	9
5	Fração de área de microcavidades em função da deformação. Aço 1018(46).....	9
6	Representação esquemática de avanço de uma trinca por eventos sucessivos de escorregamento ( $\Delta a_d$ ) e microclivagem ( $\Delta a_h$ ) (55)...	11
7	Ângulo de abertura da trinca em função da pressão de hidrogênio(55) $\alpha_n = \cotg \alpha/2$ .....	12
8	Fadiga estática registrada com ensaios em água, para um ferro fundido nodular normalizado, corpo-de-prova sem entalhe. (59).	14
9	Influência do tempo de carregamento catódico sobre a diminuição do limite de resistência, para diversos ferros fundidos cinzentos (as letras sobre as curvas designam diferentes ferros fundidos, ver tabela IV). (60).....	15
10	Efeitos do hidrogênio sobre o limite de resistência e a estricção, em FMP ferrítico (60).....	16
11	Corpos-de-prova entalhados, polarizados por 24h a diversos potenciais. Ferro nodular ferrítico (61).....	17
12	Corpos-de-prova não entalhados, polarizados a $-100\text{mV}$ por diversos tempos. Ferro nodular ferrítico (61).....	17
13	Efeito do número de nódulos na tenacidade à fratura de ferros nodulares ferríticos (96).....	21
14	Efeito do número de nódulos sobre o patamar superior da tenacidade à fratura de ferros nodulares ferríticos (96).....	22
15	Efeito do número de nódulos sobre o patamar inferior da tenacidade à fratura de ferros nodulares ferríticos (96).....	22



Nº	TÍTULO	PÁG
16	Corpo-de-prova empregado para exame da seqüência do processo de fratura (99).....	28
17	Estruturas metalográficas de ferro maleável preto e ferro nodular, com matriz ferrítica. 250X, Nital.....	29
18	Redução do alongamento e do limite de resistência com o tempo de decapagem. Ferro maleável preto ferrítico. Liga nº 1.....	30
19	Desenvolvimento de trincas superficiais durante o ensaio de tração. Liga nº 5.....	31
20	Desenvolvimento de trincas junto aos nódulos de grafita durante o ensaio de tração. Liga nº 5.....	32
21	Superfície de fratura de corpo-de-prova de tração, com hidrogênio. Região central. FMP, liga nº 1. Alvéolos formados sobre partículas de grafita e de sulfeto de manganês.....	33
22	Superfícies de fratura de corpos-de-prova de tração, com hidrogênio. Regiões periféricas. Facetas de clivagem, com predominância de orientação radial a partir das partículas de grafita. As figuras mostram também que entre as facetas de clivagem ocorre deformação plástica.....	33
23	Superfícies de fratura de corpos-de-prova de tração, com hidrogênio. Região intermediária. Alvéolos (pouco desenvolvidos) em torno da grafita, facetas de clivagem orientadas radialmente a partir dos nódulos de grafita, alvéolos a meia-distância entre nódulos de grafita.....	34
24	Seqüência de fratura em amostras sem hidrogênio. Matriz ferrítica. Solicitação crescente de a até e. As figuras mostram o desenvolvimento de alvéolos em torno de partículas de grafita (a,b) e de sulfeto de manganês (c), com crescimento e coalescimento acompanhados de intensa deformação plástica.....	35
25	Seqüência de fratura de amostras com hidrogênio. Matriz ferrítica. Solicitação crescente de a até c. As figuras a e b mostram a formação de fissuras agudas a partir dos alvéolos em torno da grafita, propagando-se associadas a pequenos níveis de deformação plástica na matriz.....	36
26	Microestrutura de ferro nodular ferrítico com partículas de grafita secundária. Nital, 250X. Liga nº 8.....	37
27	Fratura em ferro nodular com grafita secundária. Liga nº 8. Sem hidrogênio. Formação de alvéolos sobre grafita secundária....	37
28	Fratura de ferro fundido nodular com grafita secundária. Liga nº8. Carregamento catódico. Alvéolos e clivagem.....	38
29	Início de formação de trincas. Ferro nodular ferrítico, 1,5%Si, sem hidrogênio. Evidências de deformação intensa associada ao processo de fratura.....	39

Nº	TÍTULO	PÁG
30	Início de formação de trincas. Ferro nodular ferrítico, 1,5%Si, com hidrogênio. As figuras mostram a formação de fissuras agudas a partir dos alvéolos em torno da grafita.....	39
31	Formação e propagação de trincas. Ferro nodular ferrítico, 2,5%Si, sem hidrogênio. Deformação plástica intensa associada ao prosseguimento da fratura.....	40
32	Início de formação de trincas. Ferro nodular ferrítico, 2,5%Si, com hidrogênio. Formação de trincas agudas, a partir dos alvéolos em torno de nódulos de grafita.....	41
33	Superfície de fratura de corpos-de-prova de tração, com hidrogênio, de nodulares com diferentes teores de silício, junto à periferia dos corpos-de-prova. Clivagem em ambos os materiais, com maior quantidade de gumes de arrancamento na liga com menor teor de silício (a,b).....	42
34	Fraturas de amostras de ferro fundido nodular com grafita secundária, sem (a) e com (b) hidrogênio. Verifica-se que os alvéolos da amostra com hidrogênio apresentam-se menos profundos.....	44
35	Formação e crescimento de trincas em nodular ferrítico (liga nº 16), com hidrogênio.....	44
36	Formação e crescimento de trincas em nodular ferrítico com grafita secundária (liga nº 18), com hidrogênio.....	45
37	Ferro maleável preto ferrítico (liga nº 4) submetido a 5 tratamentos sucessivos de decapagem (60 min) + zincagem (2min). Região próxima à superfície. Fratura intergranular e clivagem.....	46
38	Microestrutura de ferro maleável preto com perlita esferoidizada. 250X, nital.....	46
39	Efeito do tempo de decapagem sobre as propriedades mecânicas de ferro maleável preto, com perlita esferoidizada, classe FMP45007. Liga nº 3.....	47
40	Efeito do nível de resistência mecânica sobre a tendência à fragilização por hidrogênio.....	48
41	Fratura de ferro maleável preto (liga nº3) com matriz de perlita esferoidizada. Sem hidrogênio. Alvéolos em torno da grafita, de partículas de sulfeto de manganês (a, canto superior esquerdo) e de carbonetos esferoidizados (b).....	49
42	Fratura de ferro maleável preto com matriz de perlita esferoidizada (60 min. de decapagem). Com hidrogênio. Facetas de clivagem orientadas radialmente a partir da grafita, alvéolo sobre partícula de sulfeto de manganês (c) e alvéolos sobre carbonetos esferoidizados, a meia-distância entre partículas de grafita. Região de transição.....	49

Nº	TÍTULO	PÁG
43	Microestruturas de ferros fundidos nodulares, com estrutura "olho-de-boi", obtidas por tratamento térmico. 100X, Nital. Série experimental nº 1 (tabela XX).....	51
44	Microestruturas de ferros fundidos nodulares, tratados termicamente, com diferentes quantidades de perlita. 100X, Nital. Série experimental nº 2 (tabela XX).....	52
45	Microestruturas de ferros fundidos nodulares, brutos-de-fundição, com diferentes quantidades de perlita. 100X, Nital. Série experimental nº 3 (tabela XX).....	53
46	Efeito da quantidade de perlita sobre a redução do alongamento devido ao hidrogênio. Ferros nodulares. Os números junto aos pontos experimentais indicam o espaçamento interlamelar da perlita (em um).....	55
47	Início de formação de alvéolo junto à grafita. Liga nº 11, 27% perlita, sem hidrogênio. Observa-se que o alvéolo forma-se apenas junto à matriz ferrítica.....	56
48	Início de formação de trinca junto à grafita. Liga nº 11, 27% perlita, sem hidrogênio. Evidências de deformação plástica acentuada.....	56
49	Nucleação de trinca na ferrita junto à grafita, em bandas de deformação. Liga nº 11, 27% perlita, sem hidrogênio.....	56
50	Coalescimento de alvéolos formados sobre nódulos de grafita. Liga nº 11, 27% perlita, sem hidrogênio. Intensa deformação plástica.....	56
51	Propagação de trinca através de região de perlita, após o crescimento nas áreas de ferrita. Liga nº 11, 27% perlita, sem hidrogênio.....	57
52	Ruptura de região de perlita. A figura a mostra a fratura, enquanto na figura b a fratura corresponde à área da direita da fotografia, sendo a parte esquerda a superfície polida da amostra. Liga nº 11, 27% perlita, sem hidrogênio.....	57
53	Início de formação de trinca na ferrita sobre bandas de deformação. Liga nº 11, 27% perlita, com hidrogênio.....	57
54	Propagação de trinca na ferrita. Liga nº 11, 27% perlita, com hidrogênio.....	57
55	Nódulo de grafita envolto por matriz perlítica, na qual não se verifica propagação de trinca. Liga nº 11, 27% perlita, com hidrogênio.....	58
56	Propagação de trinca preferencialmente na matriz ferrítica. Liga nº 11, 27% perlita, com hidrogênio.....	58

NO	TÍTULO	PÁG
57	Propagação de trinca também por colônias de perlita, após o crescimento preferencial em áreas de ferrita. Liga nº 11, 27% perlita, com hidrogênio.....	58
58	Coalescimento de alvéolos confinados na ferrita (a) e trincamento da ferrita (b). Liga nº 11, 45% perlita, sem hidrogênio.....	59
59	Bloqueio de trinca por área de perlita. 45% perlita, sem hidrogênio.....	59
60	Ruptura de área com perlita. Fratura alveolar da perlita. 45% perlita, sem hidrogênio.....	59
61	Formação de alvéolo sobre grafita envolta por perlita e início de trinca a partir do alvéolo. Liga nº 11, 45% perlita, sem hidrogênio. Na parte superior observa-se que a trinca acompanha o contorno das colônias de perlita, perpendicularmente ao eixo de tração, enquanto na parte inferior as trincas ocorrem a 45° do eixo de tração.....	59
62	Início de formação de trincas junto a nódulos de grafita envoltos por ferrita, associado a pequenos níveis de deformação plástica. Liga nº 11, 45% perlita, com hidrogênio.....	60
63	Início de formação de trincas junto a nódulos de grafita envoltos por perlita. Liga nº 11, 45% perlita, com hidrogênio.....	60
64	Início de formação de trinca na matriz junto a nódulos de grafita. Liga nº 11, 68% perlita, sem hidrogênio.....	61
65	Junção de trincas na ferrita. Liga nº 11, 68% perlita, sem hidrogênio.....	62
66	Propagação de trincas pela perlita, após o seu crescimento nas áreas de ferrita. Liga nº 11, 68% perlita, sem hidrogênio....	62
67	Inclusão em contorno de células eutéticas. Liga nº 11, 68% perlita, sem hidrogênio. Não se verifica crescimento de trincas na matriz.....	63
68	Início de formação de trincas junto à grafita. Liga nº 11, 68% perlita, com hidrogênio. Bandas de deformação na ferrita (a,b) e trinca na perlita.....	63
69	Propagação de trinca na matriz perlítica, a partir do nódulo de grafita. Liga nº 11, 68% perlita, com hidrogênio.....	64
70	Superfície de fratura de corpos-de-prova de tração. Fratura dútil, com alvéolos sobre partículas de grafita e em regiões intercelulares. Liga nº 11, 27% perlita, sem hidrogênio.....	64
71	Superfície de fratura de corpos-de-prova de tração. Fratura dútil, com alvéolos sobre nódulos de grafita e em regiões intercelulares. Liga nº 13, 24% perlita, sem hidrogênio.....	65



Nº	TÍTULO	PÁG
72	Clivagem induzida por hidrogênio. Liga nº11, 27% perlita, com hidrogênio. A figura <b>c</b> mostra que as facetas de clivagem orientam-se radialmente a partir dos nódulos.....	65
73	Clivagem passando por região intercelular, com perlita. Liga nº 11, 27% perlita, com hidrogênio.....	66
74	Clivagem e alvéolos pouco desenvolvidos, em torno da grafita. Liga nº 13, 24% perlita, com hidrogênio. A figura <b>b</b> mostra a orientação radial, a partir do nódulo, das facetas de clivagem....	66
75	Superfície de fratura de corpos-de-prova de tração. Liga nº 11, 45% perlita, sem hidrogênio. Alvéolos em torno dos nódulos de grafita e pequenos alvéolos intercelulares.....	67
76	Região intercelular com evidências de fratura alveolar da perlita. Liga nº 11, 45% perlita, sem hidrogênio.....	67
77	Clivagem em torno da grafita e fratura alveolar da perlita. Liga nº 11, 45% perlita, com hidrogênio. Regiões periféricas...	68
78	Superfície de fratura de corpos-de-prova de tração, região de transição. Alvéolos, clivagem e fratura alveolar da perlita. Liga nº11, 45% perlita, com hidrogênio.....	69
79	Início de microcavidades em torno de nódulos, clivagem e fratura alveolar da perlita. Liga nº 11, 68% perlita, sem hidrogênio.	70
80	Aspectos típicos de fratura alveolar da perlita, revelando a estrutura lamelar (a) e com pequenos alvéolos (b). Liga nº 11, 68% perlita, sem hidrogênio.....	70
81	Fratura alveolar da perlita. Liga nº 11, 68% perlita, sem hidrogênio.....	71
82	Aspectos típicos de regiões com clivagem. Liga nº 11, 68% perlita, sem hidrogênio.....	71
83	Fratura alveolar (a,b,c,) e clivagem (c,d,e,) em regiões de perlita. Liga nº 11, 68% perlita, com hidrogênio. Observa-se nas figuras <b>d</b> e <b>e</b> a presença de trincas secundárias de clivagem, paralelas às lamelas da estrutura perlítica.....	72
84	Fratura paralela às lamelas da perlita. Liga nº 11, 68% perlita, com hidrogênio.....	73
85	Fratura de amostras com 78% perlita, sem hidrogênio. Liga nº14. Clivagem (a,b) e fratura alveolar da perlita (c).....	73
86	Fratura de amostras após introdução de hidrogênio. Liga nº 14, 78% perlita. Clivagem (a) e fratura alveolar da perlita (b)..	74
87	Superfície de fratura de corpos-de-prova de tração. Liga nº 12, bruto-de-fundição, 45% perlita, sem hidrogênio. Clivagem e fratura alveolar da perlita. Trincas secundárias de clivagem paralelas às lamelas da perlita (c).....	74

Nº	TÍTULO	PÁG
88	Superfície de fratura de corpos-de-prova de tração. Liga nº 12, bruto-de-fundição, 45% perlita, com hidrogênio. Alvéolos em torno da grafita e clivagem.....	75
89	Superfície de corpos-de-prova de tração. Liga nº 13, bruto-de-fundição, 56% perlita, sem hidrogênio. Alvéolos em torno da grafita, clivagem e fratura alveolar da perlita.....	76
90	Fratura de corpo-de-prova de tração. Liga nº 13, 56% perlita, bruto-de-fundição, com hidrogênio. Clivagem.....	76
91	Fratura de corpo-de-prova de tração, sem (a) e com (b) hidrogênio. Liga nº 14, 84% perlita, bruto-de-fundição. Clivagem....	77
92	Fratura de amostra com hidrogênio. Liga nº 14, 84% perlita, bruto-de-fundição. A fratura por clivagem revela a estrutura de "olho-de-boi".....	77
93	Microestrutura da liga nº 15, apresentando carbonetos e fosfetos intercelulares. 250X, nital.....	79
94	Nucleação e propagação de trincas em contornos de células eutéticas. Início de formação de alvéolos em torno da grafita. Liga nº 15, sem hidrogênio.....	80
95	Nucleação e propagação de trincas em contornos de células eutéticas. Início de formação de alvéolos em torno da grafita. Liga nº 15, com hidrogênio.....	81
96	Fratura de corpos-de-prova de tração de nodular perlítico com carbonetos e fosfetos intercelulares, sem (a) e com (b) hidrogênio. Liga nº 15. Clivagem.....	82

## LISTA DAS TABELAS

Nº	TÍTULO	PÁG
I	Características de fixadores, em ferro alfa (21).....	6
II	Classificação dos fixadores ("traps") (24).....	6
III	Resultados de ensaios de tração ao ar e em água. Ferros nodulares temperados e revenidos (59).....	14
IV	Concentração de hidrogênio em ferros fundidos, após carregamento catódico (valores em $\text{cm}^3/100\text{g}$ ) (60).....	15
V	Decréscimo máximo do limite de resistência de ferros fundidos cinzentos com carregamento catódico (57).....	16
VI	Propriedades mecânicas e características de fratura de ferros fundidos com diferentes matrizes (77).....	20
VII	Concentração de tensões junto a partículas de grafita (97).	23
VIII	Composição química das ligas estudadas.....	25
IX	Caracterização metalográfica dos materiais estudados.....	26
X	Ciclos de tratamento térmico empregados.....	27
XI	Efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas de ferro maleável preto ferrítico. Carregamento de hidrogênio por deca-pagem. Liga nº 1.....	30
XII	Efeito das condições de carregamento catódico sobre as propriedades mecânicas de ferro maleável preto e ferro nodular, matriz ferrítica.....	31
XIII	Efeito do número de nódulos sobre a redução do alongamento causada pelo hidrogênio.....	37
XIV	Ferros fundidos nodulares ferríticos com diferentes teores de Si, submetidos a carregamento catódico.....	38
XV	Resultados de propriedades mecânicas sem e com introdução de hidrogênio.....	43
XVI	Modos de fratura verificados nos corpos-de-prova de tração..	43
XVII	Efeitos de tratamentos de deca-pagem e de zincagem sobre as propriedades de ferro maleável preto ferrítico (liga nº 4)....	45

Nº	TÍTULO	PÁG
XVIII	Efeito do tempo de decapagem sobre as propriedades mecânicas de ferro maleável preto com perlita esferoidizada. Liga nº 3, ciclo térmico C.....	47
XIX	Efeito do nível de resistência do material sobre a sensibilidade ao hidrogênio, avaliada através da redução do alongamento (%). .....	48
XX	Ferros fundidos nodulares com diferentes proporções de ferrita e perlita (distribuição "olho-de-boi").....	50
XXI	Propriedades mecânicas de ferros fundidos nodulares com estruturas "olho-de-boi", sem e com hidrogênio. Carregamento catódico.....	54
XXII	Resumo das características de fratura de ferros nodulares com matriz de ferrita + perlita.....	78
XXIII	Ferro fundido nodular perlítico com carbonetos e fosfetos intercelulares. Liga nº 15.....	79