

FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO NOS AÇOS

Danilo Eduardo Fonseca Souza, Universidade Federal de Uberlândia, daniloefsouza81@gmail.com

Guilherme Antonelli Martiniano, Universidade Federal de Uberlândia, gmartiniano@gmail.com

Sinésio Domingues Franco, Universidade Federal de Uberlândia, sdfranco@ufu.br

Resumo: O hidrogênio é o elemento mais simples e encontrado em maior quantidade no universo e, na terra, em sua maior parte, na forma de água e hidrocarbonetos. Possui como características ser um gás não poluente e com alto poder calorífico o que faz, portanto, que o hidrogênio seja visto como uma provável fonte de energia alternativa futuramente. No entanto surgem problemas relacionados à interação do hidrogênio com materiais metálicos e não-metálicos usados na armazenagem, transporte e em outras situações onde possa haver a permeação do hidrogênio e sua eventual absorção, como ocorre em processos de soldagem, eletrodeposição e proteção catódica. O problema decorre do fato de que a exposição constante ao hidrogênio pode causar um fenômeno chamado “Fragilização por hidrogênio”, que pode eventualmente levar à falhas catastróficas nos principais Metais e Não-Metais utilizados na indústria. A fragilização por hidrogênio pode ser definida como a perda gradual das propriedades mecânicas de tenacidade e resistência mecânica em decorrência da presença de hidrogênio na matriz de um material que seja suscetível ao fenômeno, ou seja, componentes considerados dúcteis podem falhar em tensões de carregamento muito abaixo das quais normalmente se observa em condições onde não há permeação do hidrogênio e exibir fratura frágil.

Palavras-chave: Fragilização por hidrogênio, aços, fratura frágil

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o hidrogênio é utilizado extensivamente em uma gama variada de aplicações industriais o que faz com que as possíveis fontes de hidrogênio no processo de fragilização de materiais sejam variadas. Podem-se citar:

- Aplicações Petroquímicas – Combustíveis (extração e transporte) e Polímeros
- Produção de fertilizantes – Amônia
- Indústria de componentes eletrônicos – Fabricação de Circuitos
- Indústria Aeroespacial – Combustível

A fragilização por hidrogênio é um tópico especialmente relevante para a indústria de óleo e gás e a de combustíveis alternativos em função dos desafios que representa. Para ambos os setores, faz-se necessário o desenvolvimento de materiais capazes de extrair, armazenar, transportar e distribuir esse tipo de combustível e, em função da demanda cada vez mais alta por combustíveis no mundo, o hidrogênio surge como uma excelente opção por ser uma fonte de energia renovável e limpa (Dos Santos Jr e Biehl 2014).

A capacidade do hidrogênio em se movimentar através da rede cristalina depende diretamente da maneira como os átomos estão ordenados no espaço, do tamanho dos sítios intersticiais e defeitos cristalinos presentes em estruturas. O hidrogênio, devido ao seu pequeno volume, pode se difundir facilmente e ocupar posições intersticiais, sítios tetraédricos ou octaédricos, dentro do reticulado de um material como, por exemplo, o aço. Na estrutura CFC os interstícios octaédricos têm maior volume livre, enquanto que os sítios tetraédricos na estrutura CCC apresentam maior tamanho. Como a Austenita (CFC) possui sítios intersticiais de maior volume do que os da Ferrita (CCC), a solubilidade do hidrogênio é maior na Austenita. No entanto, o coeficiente de difusão do hidrogênio é maior na Ferrita, fazendo com que Aços de estrutura austenítica sejam mais resistentes ao ataque por hidrogênio (Rosado 2011). A Fig. 1 demonstra esquematicamente as posições dos sítios octaédricos para as estruturas CCC e CFC:

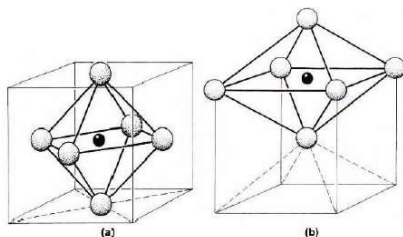


Figura 1: (a) Interstícios octaédricos dos sistemas cúbicos de face centrada e (b) cúbico de corpo centrado. (Landolt, 1993, apud (Rosado 2011))

A difusividade é a propriedade que especifica o quão rápido os átomos de um dado elemento podem percorrer um determinado material. Há vários fatores que podem influenciar na difusividade como a Temperatura e os espécimes envolvidos (Callister e Rethwisch 2007). Calcular a quantidade de hidrogênio difusível nos materiais, no entanto, é um dos pontos mais desafiadores no estudo da fragilização por hidrogênio e, neste caso, são utilizadas técnicas de Espectro de Desorção Térmica (Thermal Desorption Spectra – TDS) e Análise de Desorção Térmica (Thermal Desorption Analysis – TDA). Dentre as principais formas como o hidrogênio pode ser encontrado difundido nos materiais podem-se citar dissolvido intersticialmente na forma atômica (H^+), precipitado na forma de hidrogênio molecular (H_2) ou na forma de diferentes compostos devido a reações com elementos do material (CH_4 , H_2O , TiH_2) (Rosado 2011).

2. MECANISMOS DE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

Os mecanismos de fragilização por hidrogênio têm sido amplamente estudados e discutidos mas ainda não são completamente entendidos. Não há, atualmente, uma teoria única que possa explicar de maneira específica o fenômeno, uma vez que, diferentes mecanismos podem atuar em função das condições do ambiente ao qual um material está exposto. Ou seja, há que se considerar o sistema como um todo quando se trata da fragilização por hidrogênio. As variáveis operacionais dependem do material, das condições de carregamento de hidrogênio e das tensões presentes (Knarbak 2015 e Robertson et al. 2015). Vários mecanismos já foram propostos na tentativa de explicar adequadamente a atuação do hidrogênio no processo de fragilização dos materiais e, atualmente, há quatro mecanismos de fragilização por hidrogênio usualmente mencionados na literatura:

Teoria da Decoção – HEDE (*Hydrogen Enhanced Decohesion*) – É o mecanismo citado mais frequentemente e baseado na hipótese de que o hidrogênio reduz localmente a força coesiva entre os átomos da estrutura cristalina pela dilatação do reticulado atômico e, assim, reduz-se a energia necessária para a fratura do material. Isto leva ao enfraquecimento das ligações metálicas em regiões próximas à pontas de trincas pela alta concentração local de hidrogênio, de maneira que a decoção irá ocorrer em planos de preferenciais (Sofronis et al. 2001). Este modelo propõe que deve haver uma concentração crítica de hidrogênio que pode levar à fratura frágil, no entanto, não consegue explicar fraturas acompanhadas de deformação plástica (Knarbak 2015).

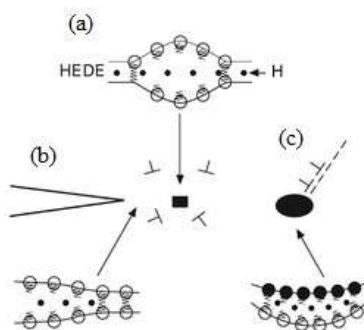


Figura 2: Representação esquemática do mecanismo de Decoção (HEDE) onde ocorre a separação dos átomos devido ao enfraquecimento das ligações interatômicas. (a) hidrogênio no reticulado. (b) hidrogênio adsorvido. (c) hidrogênio na interface partícula-matriz. (Gangloff e Somerday 2012).

Teoria da Plasticidade Localizada – HELP (*Hydrogen Enhanced Localized Plasticity*) – Como o nome sugere, é baseado no aumento local de plasticidade em determinadas regiões do material. A presença do hidrogênio em solução sólida irá aumentar a mobilidade das discordâncias, aumentando a densidade de discordâncias em pontas de trinca, o que irá criar regiões com alta deformação localizada. O aumento da mobilidade de discordâncias ocorre devido ao efeito de blindagem pelo hidrogênio nas discordâncias localizadas nas pontas de trincas (Stroe 2006). Este “amaciamento” local do material resulta em trincamento devido à coalescência de microvazios ao longo de planos cristalográficos preferenciais.

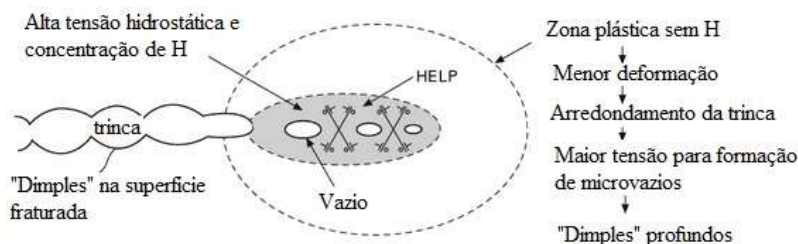


Figura 3: Representação esquemática do mecanismo de Plasticidade Localizada (HELP). No processo há coalescência de microvazios com plasticidade localizada e facilitada em regiões de alta concentração de hidrogênio. (Gangloff e Somerday 2012); modificado.

Teoria da Emissão de Discordâncias Induzida por Adsorção – AIDE (*Adsorption Induced Dislocation Emission*) – Este mecanismo é baseado no enfraquecimento das ligações interatômicas pela presença do hidrogênio, com crescimento de trincas ocorrendo por deslizamento localizado e alternado (Lynch 1989). O termo “emissão de discordâncias” engloba ambas nucleação e subsequente movimento de discordâncias se distanciando da ponta da trinca, e é importante salientar que o estágio de nucleação de trincas é crítico e facilitado pela adsorção de hidrogênio (Gangloff e Somerday 2012).

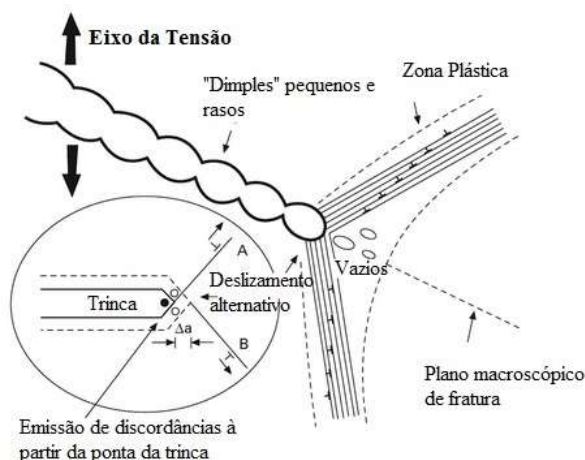


Figura 4: Representação esquemática do mecanismo de Emissão de Discordâncias Induzida por Adsorção (AIDE). O mecanismo envolve crescimento de trincas por deslizamento alternativo (caminho transgranular) a partir da ponta da trinca, o que facilita a coalescência de pequenos vazios formados na zona plástica à frente das trincas. (Gangloff e Somerday 2012); modificado.

Formação de Hidretos – Esta teoria é bastante aceita para sistemas específicos como ligas de Titânio ou ligas de Zircônio (Robertson et al. 2015). Ocorre apenas em temperaturas e taxas de deformação onde o hidrogênio tem tempo suficiente para se difundir para regiões à frente de pontas de trinca e em temperaturas onde a fase de hidreto formada seja estável. O crescimento de trincas para este mecanismo está associado à ocorrência cíclica e sequencial de quatro eventos (Lynch 1989):

- 1) Difusão de hidrogênio para regiões de alto estado triaxial de tensões em pontas de trinca;
- 2) Nucleação e crescimento de fase hidreto;
- 3) Fratura por clivagem na interface entre hidreto e matriz;
- 4) Impedimento da propagação de trinca na interface entre hidreto e matriz;

O fenômeno de fragilização por hidrogênio ocorre devido à penetração de hidrogênio em sua forma atômica dentro da estrutura cristalina dos Aços. As reações eletroquímicas que ocorrem na superfície dos Metais fazendo com que parte do hidrogênio adsorvido na superfície se difunda e seja absorvido pela estrutura cristalina são:



O processo descrito é mostrado na Fig. 5:

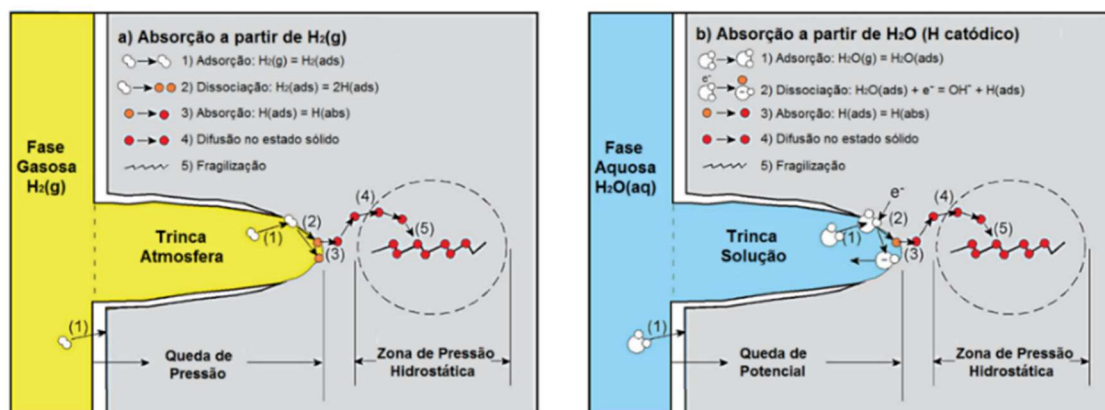


Figura 5: Mecanismo de difusão e absorção do hidrogênio em Metais. (Herring, 2010).

O hidrogênio absorvido se difunde para dentro do reticulado e vai se acumular em pontos de concentração de tensão, defeitos cristalinos tais como lacunas, interstícios, inclusões não-metálicas onde irá, após atingir uma concentração crítica, induzir fratura frágil (Marina et al. 2011).

3. FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO NOS AÇOS

A fragilização por hidrogênio nos aços é caracterizada na maioria das vezes por fratura intergranular e é normalmente observada em aços de alta resistência temperados e revenidos (McMahon 2001). Em tais aços, as falhas ocorrem ao longo do contorno de grão prévio austenítico. Isto pode ocorrer como resultado de carregamento catódico no qual hidrogênio de alta fugacidade é introduzido no aço e a nucleação de trincas ocorre em decorrência das altas tensões geradas pela precipitação de gás hidrogênio em torno de concentradores de tensão.

Os efeitos da deterioração de ligas metálicas pelo hidrogênio podem ser medidos através de testes laboratoriais como ensaio de Tração com Baixa taxa de Deformação (BTD), Carga incremental (RSL), e, em ambos os casos, o meio é “assistido”, ou seja, na presença de hidrogênio. A Fig. 6 mostra uma representação esquemática dos ensaios citados. Pelo uso da fractografia se observa que, materiais carregados com hidrogênio, exibem tipicamente fratura de aparência frágil por clivagem ou fratura intergranular.

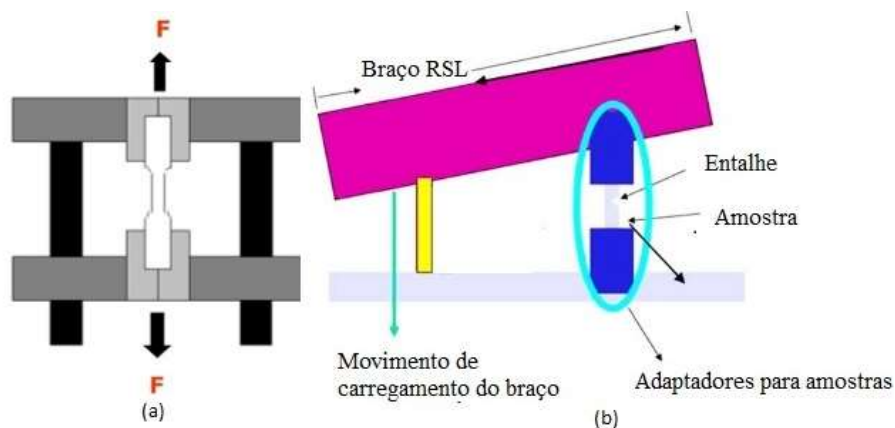


Figura 6: Representação esquemática (a) Ensaio de tração com baixa taxa de deformação (BTD) e (b) Dispositivo de carga incremental (RSL) (Zhang 2016); modificado.

A Fig. 7 apresenta resultados para amostras de aço Ferrítico-Martensítico ensaiadas em Tração com Baixa Taxa de Deformação, com diferentes tempos de carregamento de hidrogênio. Observa-se que o material irá fraturar a cargas mais baixas quando carregado com hidrogênio. A região fraturada para a amostra sem carregamento de hidrogênio Fig. 7(a) apresentou “dimples” uniformemente distribuídos por toda a superfície de fratura, mostrando claramente que o mecanismo de fratura predominante foi a coalescência de microvazios. A Fig. 7(b) mostra o aspecto da superfície de fratura para o mesmo aço, porém, carregado com hidrogênio. A fratura é predominantemente frágil, com “dimples” alongados e estrutura facetada (Sonak et al. 2015):

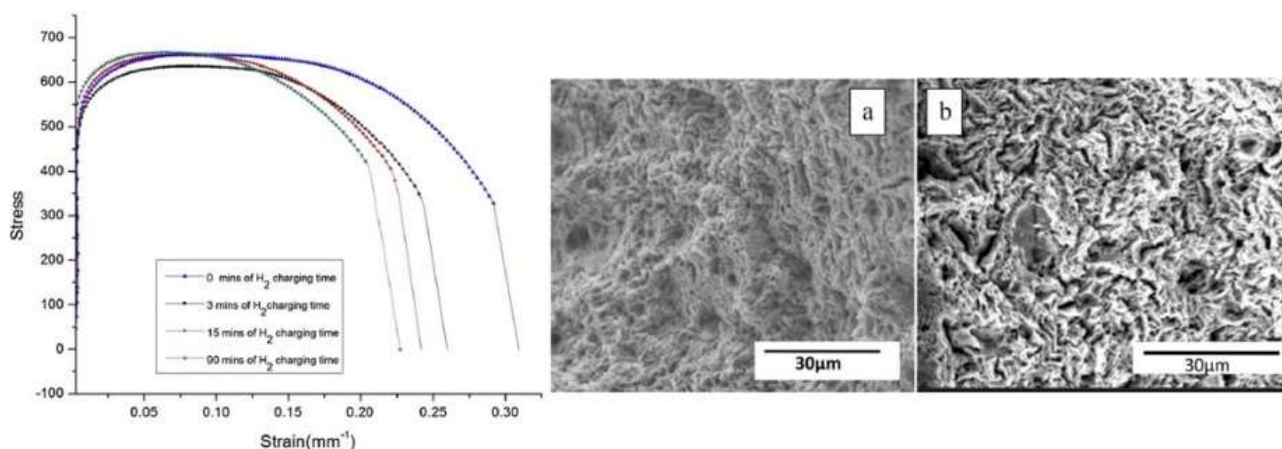


Figura 7: Curvas de tensão vs deformação para amostras. (a) Amostra sem carregamento de hidrogênio. Dimples de fratura dúctil, coalescência de vazios. (b) Com carregamento de hidrogênio. Estrutura facetada. (Sonak et al. 2015)

4. CONCLUSÃO

Conclui-se que é de extrema importância o aprofundamento nas pesquisas, desenvolvimento de novas técnicas e metodologias para diferentes sistemas de ligas metálicas e não-metálicas direcionadas ao fenômeno de fragilização pelo hidrogênio para se determinar com maior precisão como atuam os principais mecanismos uma vez que este problema se trata de um fenômeno de baixa previsibilidade e grande potencial de causar falhas catastróficas.

5. AGRADECIMENTOS

À Capes pela concessão da bolsa de mestrado, ao LTAD e toda a sua equipe pela possibilidade de realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- Callister, W. e Rethwisch, D. *Materials science and engineering: an introduction. Materials Science and Engineering*, Vol. 94, 2007. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(87\)90343-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(87)90343-0)
- Dos Santos Jr, A. G., & Biehl, L. V. Estudo da interação e dos danos causados pelo Hidrogênio nos metais. *Vetor*, 24(2), 2014, pp. 70–92.
- Gangloff, Richard P., and Brian P. Somerday. 2012. “Introduction.” *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies*, xv–xix. doi:10.1016/B978-0-85709-536-7.50018-0.
- Knarbak, K. Hydrogen Induced Stress Cracking of Inconel 718 under Cathodic Polarization. Effect of Hydrogen on the Initiation and Propagation of Cracks, 2015, pp. 1–142.
- Lynch, S.P. Metallographic contributions to understanding mechanisms of environmentally assisted cracking. *Metallography*, 23(2), 1989, pp. 147–171. [https://doi.org/10.1016/0026-0800\(89\)90016-5](https://doi.org/10.1016/0026-0800(89)90016-5)
- Marina, C., Sergio, L., Paolo, M. e Tommaso, P. Hydrogen embrittlement behaviour of HSLA linepipe steels under cathodic protection. *Corrosion Reviews*, 261, 2011. <https://doi.org/10.1515/CORRREV.2011.009>
- McMahon, C.J. Hydrogen-induced intergranular fracture of steels. *Engineering Fracture Mechanics*, 68(6), 2001, pp. 773–788. [https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(00\)00124-7](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(00)00124-7)
- Robertson, I.M., Sofronis, P., Nagao, A., Martin, M.L., Wang, S., Gross, D.W., e Nygren, K.E. Hydrogen Embrittlement Understood. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 46(6), 2015, pp. 2323–2341. <https://doi.org/10.1007/s11661-015-2836-1>
- Rosado, D.B. Comparação do efeito de Fragilização por Hidrogênio em Aços com Resistência à tração acima de 1000MPa. UFRGS, 2011, pp. 1–92.
- Sofronis, P., Robertson, I.M., Liang, Y., Teter, D.F., & Aravas, N. Recent Advances in the Study of Hydrogen Embrittlement At the University of Illinois, September 2001, 20.
- Sonak, S., Tiwari, A., Jain, U., Keskar, N., Kumar, S., Singh, R.N., e Dey, G.K. Effect of pre-strain on susceptibility of Indian Reduced Activation Ferritic Martensitic Steel to hydrogen embrittlement. *Journal of Nuclear Materials*, 465, 2015, pp. 78–82. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.05.009>
- Stroe, M.E. Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials. Université Libre de Bruxelles. 2006, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.02.011>
- Zhang, W. Evaluation of Susceptibility to Hydrogen Embrittlement—A Rising Step Load Testing Method. *Materials Sciences and Applications*, 7(August) 2016, pp. 389–395. <https://doi.org/10.4236/msa.2016.7803>

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do trabalho.