

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA**

**LUCAS PEREIRA KADOTA**

**ANÁLISE DA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM LIGAS FE-NI**

**SÃO PAULO  
2022**

**LUCAS PEREIRA KADOTA**

**ANÁLISE DA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM LIGAS FE-NI**

Trabalho de Formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de São  
Paulo como requisito obrigatório para a  
obteção do grau de bacharel em  
Engenharia Metalúrgica.

Departamento de Engenharia Metalúrgica  
e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Eduardo F.  
Monlevade

**SÃO PAULO**

**2022**

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

Eu, Eduardo Monlevade, orientador deste trabalho, autorizo a publicação deste trabalho na biblioteca da USP, para fins de divulgação científica

*Eduardo Monlevade*

#### Catálogo-na-publicação

Kadota, Lucas

Análise da fragilização por hidrogênio em ligas Fe-Ni / L. Kadota -- São Paulo, 2022.  
p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Fragilização por Hidrogênio 2.Ligas Fe-Ni 3.Defeitos Mecânicos  
4.Hidrogênio I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente gostaria de começar agradecendo às pessoas que são a base de tudo, os motivos pelos quais eu sou capaz de estar concluindo meu curso de engenharia, toda minha família. Um agradecimento especial ao meu pai, Décio, minha mãe, Teones, meu irmão, Felipe e minha prima, Karen por sempre acreditarem em mim, me apoiarem em momentos difíceis e me motivarem a ser tão bom quanto eles acreditam que eu possa ser.

Além disso, gostaria de agradecer fortemente ao meu professor orientador Eduardo Monlevade, sem o qual não teria conseguido compreender todas as nuances relativas a este trabalho de formatura. Ainda neste aspecto, possuo este mesmo sentimento de gratidão para com todos os professores e funcionários que encontrei na minha breve, porém intensa, vivência na Escola Politécnica. Ressalto ainda um carinho especial por aqueles do departamento que me recebeu e abraçou pelos últimos anos, o PMT.

No que tange os aspectos da vida politécnica, gostaria de agradecer o Centro Moraes Rego, que não só foi um local que me abraçou e me acolheu como também me ensinou muito e é fortemente responsável e me proporcionou um ambiente onde poderia me tornar uma melhor versão de mim. Este pequeno trecho da história deste centro acadêmico, trecho do qual eu tive a honra de fazer parte, guardarei para sempre em minhas mais preciosas memórias. Agradeço a todos que este CA me deu a oportunidade de conhecer, mas em especial, neste momento, ao Alan e a Malu que me acompanharam durante toda esta jornada, compartilhando momentos intensos. Além disso, uma menção especial a algumas das pessoas que me acolheram e dividiram sua jornada comigo, seja em tempo bom ou ruim: Guy, Rehem, Benito, Felipe, Fernando, Jun, Sofia, Bia, Dinei, Matheus, Pestana, Paulo, Champs e Marsola.

Por fim, gostaria de demonstrar gratidão também a uma porção de pessoas que não se encaixam nas categorias já agradecidas, mas, de uma forma ou de outra, me auxiliaram, impulsionaram e me possibilitaram traçar minha caminhada até este momento; Margareth, Fanta, Vinícius, Kiyoshi, Manabu, Bruno, Alan, Higa, Aya, Steffany, Akio e Aline.

## RESUMO

Hoje, a ameaça da degradação por hidrogênio é um fenômeno que atinge a expectativa de vida de qualquer estrutura que seja exposta a um ambiente que contém hidrogênio em qualquer etapa de seu ciclo de vida, da manufatura ao serviço. O processo de fragilização por hidrogênio é um processo muito complexo e torna a estimativa da duração de um produto, uma tarefa árdua. Por este motivo, a fragilização por hidrogênio pode ser considerada uma das maiores causas de falha prematura de estruturas na engenharia. Este tipo de degradação é complexo pois seus diversos fatores que podem afetar intensidade e forma interagem entre si, criando uma dificuldade ainda maior para estudos que permitam previsão. As ligas Ferro-Níquel são ligas usadas a muito tempo na engenharia, e com o avanço da eletrônica, vêm sendo utilizadas ainda mais. Tanto por seu baixo coeficiente de dilatação térmica, quanto por seu magnetismo mole, esta liga se prova muito versátil. O intuito deste trabalho é analisar a estrutura das ligas Ferro-Níquel e compreender o mecanismo de atuação mais plausível para ser entendido para estas ligas. No final é esperado uma análise do fenômeno utilizando uma ótica envolvendo modelos mais modernos.

**Palavras-chave:** Fragilização por Hidrogênio; Hidrogênio; Ferro-Níquel.

## **ABSTRACT**

Today the threat of hydrogen degradation is a phenomenon that impacts on any hydrogen-environment exposed structure's life expectancy, no matter in which phase of its life cycle, from manufacture to service. The hydrogen embrittlement is an extraordinarily complex process and turn estimating the product's lifespan a hard job. For this reason, hydrogen embrittlement can be considered one of the major causes of premature failing in engineering structures. This type of degradation is complex because the diversity of factors that can affect intensity or form interact with one another, creating a bigger difficulty to studies aiming to predict it. The Iron-Nickel alloys have been used throughout many years in engineering, and with the advances in electronical, they have been employed even more. They are considered very versatile alloys for their low thermal dilatation coefficient and their soft magnetism. This paper's purpose is to analyze the structure of Iron-Nickel alloys and comprehend the more plausible mechanism of hydrogen embrittlement to affect these alloys. It is expected to analyze this phenomenon from a new point of view of the most modern models.

**Keywords:** Hydrogen Embrittlement; Hydrogen; Iron-Nickel.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Armadilhas de hidrogênio em aços: a) sítios intersticiais; b) armadilhas de superfície; c) armadilhas subsuperficiais; d) armadilhas de contorno de grão; e) armadilhas de discordâncias; f) armadilhas de vazios .....13
- Figura 2** – Etapas que controlam a taxa de transporte de hidrogênio para a região de propagação da trinca (BORCHERS, 2008) .....14
- Figura 3** – Uma representação esquemática de crescimento de falha em um aço de alta resistência de acordo com Beachem (1972). (a) Falha sem o hidrogênio presente em que a falha ocorre por coalescência microvóide com uma zona plástica espessa próxima a ponta. (b) Com o hidrogênio presente a deformação se torna mais fácil e o crescimento da trinca resulta em uma deformação severa na ponta da trinca. ....20
- Figura 4** – Representação dos mecanismos: Transformação de fase induzida por hidrogênio (HIPT); Mecanismo de aumento de decoesão induzida por hidrogênio (HEDE); Mecanismo de aumento de plasticidade localizada; Mecanismo de coalescência nanovoide (NVC); e Mecanismo composto de HELP+HEDE. ....21
- Figura 5** - Fratura por hidrogênio na escala macro e micro.....22
- Figura 6** – Representação do mecanismo de absorção de hidrogênio por um substrato metálico durante polarização catódica. ....23
- Figura 7** – (a) Estrutura cúbica de corpo centrado, como a Kamacita. (b) Estrutura cúbica de face centrada, como a taenita .....25
- Figura 8** – À esquerda, a estrutura ferrítica em situação sem níquel. À direita, estrutura austenítica após a inclusão de níquel. ....33

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1** – Comparativo de Taxa de Crescimento de falha observados no aço AISI-4130 ( $\sigma_y = 1330 \text{ mm.m}^{-2}$ ) exposto a três ambientes diferentes com mesmos parâmetros excluindo a origem do hidrogênio.....15

**Tabela 2** – Compilado de variados métodos e estudos de como realizar a síntese química de ligas Ferro-Níquel. ....28



## LISTA DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 1</b> – Energia livre de superfície em comparação a concentração de hidrogênio na ponta da trinca.....	20
<b>Gráfico 2</b> – Relação dos dois parâmetros mais relevantes em ligas Fe-Ni, a permeabilidade magnética inicial e a saturação da densidade de fluxo para diferentes tipos de ligas. ....	26
<b>Gráfico 3</b> – Taxa de constante em relação à porcentagem de ferro.....	29
<b>Gráfico 4</b> – Representação do mecanismo de fragilização predominante em função da concentração de hidrogênio e tensão aplicada. ....	31

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

**CCC** – Cúbica de Corpo Centrado

**CFC** – Cúbica de Face Centrada

**HEDE** – Hydrogen-Enhanced Decohesion

**HELP** – Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity

**HESIV** – Hydrogen-Enhanced Strain-Induced Vacancies

**HIPT** – Hydrogen-Induced Phase Transformation

**NVC** – Nanovoid Coalescence

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

$\sigma_{cH}$  Tensão coesiva Crítica local

$\sigma_{co}$  Tensão coesiva Crítica padrão

$i$  Densidade da corrente

$\beta$  Parâmetro de perda de tensão coesiva em decorrência do Hidrogênio

$C_H$ - Concentração de Hidrogênio

$S$  – Constante de Solubilidade

$P_{H_2}$  -Pressão parcial de hidrogênio

$C$ - Concentração

$K$ - Constante relativa à concentração

$e$  – Carga elétrica do elétron

$\rho$ - Resistividade da liga

$T$ - Temperatura

$Z^*$  - Número de carga efetiva

$k$  – Constante de Boltzmann

$\varphi$ - Fator de eletromitigação

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>12</b>
2.1. HIDROGÊNIO .....	12
2.2. DIFUSÃO DE HIDROGÊNIO .....	12
2.3. FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO .....	14
2.3.1. Mecanismos para a fragilização .....	16
2.4. GERAÇÃO E ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA ELETROQUÍMICA .....	22
2.5. LIGAS DE FE-NI .....	23
2.5.1. Mercado das ligas Fe-Ni .....	24
2.5.2. Estrutura das ligas Fe-Ni .....	24
2.5.3. Processamento de Ligas Ferro-Níquel .....	25
2.5.4. Tamanho de Grão.....	25
2.5.5. Influência da composição no magnetismo mole em ligas Ferro-Níquel.....	25
2.5.6. Síntese Química .....	27
2.6. ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO ELETROLÍTICO EM LIGAS FERRO-NÍQUEL .....	29
2.7. DIFUSÃO EM LIGAS FERRO-NÍQUEL .....	29
2.8. FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM LIGAS FERRO-NÍQUEL .....	30
2.9. AÇO INOXIDÁVEL.....	32
2.9.1. Usos para Aços Inoxidáveis com Níquel .....	32
2.9.2. Estrutura do Aço Inoxidável na presença de Níquel .....	33
2.9.3. Efeitos do Hidrogênio em ligas de Aço Inoxidável .....	34
2.9.4. Difusão do Hidrogênio em Aço Inoxidável .....	34
2.9.5. Fragilização por Hidrogênio em Aços Inoxidáveis .....	34
<b>3. CONCLUSÃO .....</b>	<b>36</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>37</b>

## 1. INTRODUÇÃO

As ligas Ferro-Níquel são ligas que já são utilizadas na indústria a muitos anos devido a gama de propriedades que elas podem ter a depender de suas composições. O uso de ligas Ferro-Níquel em componentes eletrônicos, desde dispositivos para registro e leitura de dados até para a cobertura de circuitos integrados, atrai grande interesse para esse tipo de liga e atrai estudos e análises direcionados a eles.

A Fragilização por Hidrogênio tem sido objeto de estudo e curiosidade científica devido a, entre outros fatores, ter impacto em diversas áreas da indústria. O site “Hydrogen Tools” ([h2tools.org](http://h2tools.org)), fundado e mantido pelo “Pacific Northwest National Laboratory” pode ser uma ferramenta interessante para ter esta dimensão. Ele possui um banco de dados alimentado pelos próprios usuários com casos de acidentes e incidentes relacionados a hidrogênio, seus impactos, possíveis causas e lições aprendidas com estes acidentes. Cinco destes foram reportados como incidentes relacionados a fragilização por hidrogênio, nos quais os resultados variaram desde machucados leves e danos a propriedade até fechamento da instalação e perda de vida humana.

Combinando esses dois pontos, temos o objeto de interesse deste trabalho, que consiste em analisar a fragilização por hidrogênio em ligas Ferro-Níquel, seus mecanismos e impactos em propriedades relevantes.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. HIDROGÊNIO

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, em uma estimativa deste elemento ser responsável por aproximadamente 75% da massa do universo. O tópico de sua interação com metais é de grande interesse para a ciência dos materiais, uma vez que sua interação pode ser desejável ou não.

Por exemplo se o hidrogênio se tornar uma fonte energética de grande relevância no futuro, a capacidade de captação, retenção, liberação e segurança no transporte, seriam de grande relevância. Entretanto, na maioria das vezes a reação entre o hidrogênio e o metal não é desejada, e mesmo em poucas quantidades pode ser responsável pelo fenômeno conhecido como fragilização por hidrogênio.

### 2.2. DIFUSÃO DE HIDROGÊNIO

Devido ao pequeno raio dos átomos de hidrogênio, o hidrogênio permeia os aços na forma de átomos. Gás hidrogênio em alta pressão, carregamento por hidrogênio eletroquímico e reações de corrosão são fontes típicas de hidrogênios para os metais.

Para gás hidrogênio de alta pressão, a dissolução de hidrogênio envolve três passos. O primeiro passo é a adsorção na superfície sólida devido a interações de Van der Waals entre o gás hidrogênio e a superfície com baixa energia de adsorção, coisa que pode ser facilmente revertida. Essa etapa é chamada de adsorção física. O passo seguinte é a absorção química. Devido a interações químicas de baixo alcance, que ocorre em apenas uma camada atômica. Esta etapa é irreversível e mais lenta devido à alta energia de dissociação da molécula de hidrogênio e à alta energia de absorção, algo da ordem de 25 a 80 vezes maior. O terceiro passo é a dissolução de hidrogênio. Seguindo a absorção química, os átomos se difundem para o interior do material devido ao gradiente de concentração seguindo a Lei de Sieverts (1):

$$C_H = S\sqrt{P_{H_2}} \quad (1)$$

Onde  $C_H$  é a concentração de hidrogênio,  $S$  é a constante de solubilidade e  $P_{H_2}$  é a pressão parcial de hidrogênio.

Para o hidrogênio de origem eletroquímica, a quantidade de hidrogênio é determinada pela densidade da corrente de carregamento de hidrogênio, potencial de carregamento de hidrogênio, tempo de carregamento, tipos de eletrólitos, agente “envenenador”, temperatura em que ocorre o carregamento e método. Foi chegado em uma relação numérica para a concentração de hidrogênio de acordo com a raiz quadrada da corrente representada por (2):

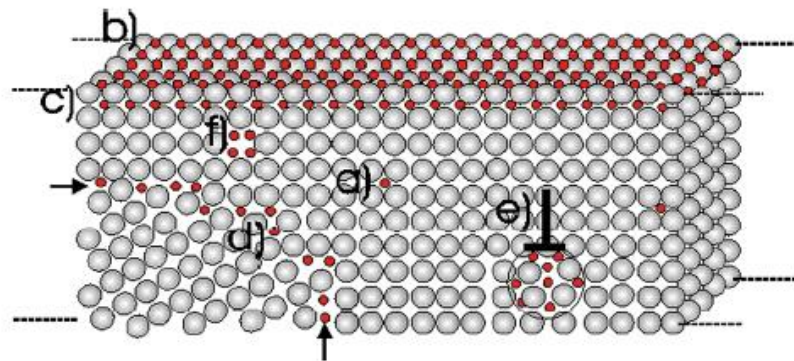
$$C_H = K\sqrt{i} \quad (2)$$

Onde  $C_H$  é a concentração de hidrogênio,  $K$  é a constante e  $i$  é a densidade da corrente. O hidrogênio contido nos aços é definido pelo fator de eletromitigação, expresso por (3):

$$\varphi = \frac{Z^*e\rho}{kT} \quad (3)$$

Onde  $Z^*$  é o número da carga efetiva,  $e$  é a carga do elétron,  $\rho$  é a resistividade da liga,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

Para um cristal ideal, átomos de hidrogênio ficam preferencialmente localizados em sítios intersticiais de em estruturas cúbicas de corpo centrado tetraédricas ou cúbicas de face centrada octaédrica. No entanto, na prática, a quantidade de hidrogênio é sempre significativamente maior que os valores esperados devidos aos diversos tipos de armadilhas de hidrogênio, como vazios, discordâncias, contornos de grão e armadilhas superficiais, todas esquematizadas na figura x.



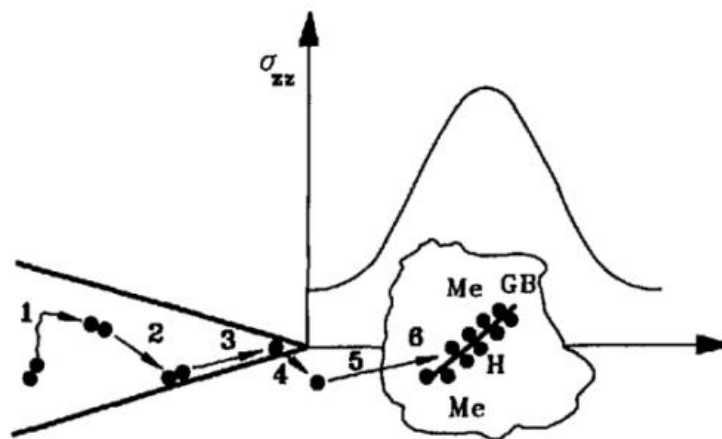
**Figura 1** – Armadilhas de hidrogênio em aços: a) sítios intersticiais; b) armadilhas de superfície; c) armadilhas subsuperficiais; d) armadilhas de contorno de grão; e) armadilhas de discordâncias; f) armadilhas de vazios

### 2.3. FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

A fragilização por hidrogênio pode ser definida como um processo de degradação das propriedades mecânicas de um material devido à presença de hidrogênio em sua estrutura, e manifesta-se pela ocorrência de fratura frágil, com redução de ductilidade e do limite de resistência à fratura.

A fragilização por hidrogênio é definitivamente relacionada à absorção deste elemento, sendo necessário que haja, muitas vezes, um período de incubação relativo ao carregamento e transporte, resultando em uma fratura retardada. Em sua maioria, as fraturas relativas à fragilização por hidrogênio são trincas individuais mais evidentes (intergranular e transgranular), ao contrário das trincas ramificadas características na corrosão sob tensão (ALSARRAF, 2010; MABHO, 2010; STROE, 2006).

Esquemáticamente, podemos resumir de maneira generalizada o entendimento do processo de fragilização por meio de um processo sequencial esquemático a seguir e representado na figura 2:



**Figura 2** – Etapas que controlam a taxa de transporte de hidrogênio para a região de propagação da trinca (BORCHERS, 2008)

1. Transporte do gás até a ponta da trinca
2. Adsorção física
3. Adsorção física
4. Entrada do hidrogênio
5. Difusão de hidrogênio nos campos de tensão até a zona de propagação da falha
6. Aprisionamento de hidrogênio em defeitos e interfaces internas



7. Interações entre discordâncias e hidrogênio
8. Surgimento de lacunas induzidas por hidrogênio
9. Formação de martensita induzida por hidrogênio
10. Redução das forças coesivas induzidas por hidrogênio
11. Redução da energia superficial induzidos por hidrogênio

As etapas de 1 a 6 são padrão da difusão gerais e compartilhadas independentemente do mecanismo de fragilização que esteja ocorrendo, sendo o restante as possibilidades de fenômenos que são atribuídos a depender das condições do sistema e do mecanismo definido.

Segundo a definição de Howard G. Nelson (1983), o nome “fragilização por hidrogênio” engloba diferentes processos que podem variar no efeito que tem sobre o comportamento da liga a depender de três fatores:

- Origem do Hidrogênio
- Mudança de comportamento observado
- Reações necessárias de transporte e os mecanismos de interação entre hidrogênio e metal.

Vale ressaltar que os fatores estão interligados, uma vez que a mudança de um impacta diretamente nos outros. A origem do hidrogênio e sua forma é relevante para estabelecer os tipos e a quantidade de etapas envolvidas no transporte de hidrogênio. Um exemplo de como a forma pode influir em questões da falha, como a velocidade do crescimento da trinca, pode ser observada para o aço AISI-4130, mantendo o ambiente alterando apenas a fonte de hidrogênio.

**Ambiente (P=45 Torr) Taxa de crescimento Comentários  
da trinca (m.s<sup>-1</sup>)**

<b>Hidrogênio molecular, 9,0 x 10<sup>-6</sup> H<sub>2</sub></b>		Extrapolado de pressões altas
<b>Sulfeto de Hidrogênio, 8,0 x 10<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>S</b>		A P=45 Torr
<b>Hidrogênio dissociado, H</b>	1,2 x 10 <sup>-2</sup>	Extrapolado de pressões baixas

**Tabela 1** – Comparativo de Taxa de Crescimento de falha observados no aço AISI-4130 ( $\sigma_y = 1330$  mm.m<sup>-2</sup>) exposto a três ambientes diferentes com mesmos parâmetros excluindo a origem do hidrogênio.

Pela análise da tabela, é perceptível que existe uma certa semelhança entre os processos em ambientes de sulfeto de hidrogênio e de hidrogênio dissociado, mas que ambos são bem discrepantes do apresentado pelo hidrogênio molecular, o que evidencia o impacto da origem do hidrogênio nos efeitos.

Sobre as reações de hidrogênio responsáveis pelo transporte da localização original para o local onde ocorre a degradação é um aspecto complexo. Muito raramente o transporte será feito por apenas um processo, e diversas das múltiplas etapas pode ser as responsáveis pelo controle da taxa de transporte, de quão severo e da forma que ocorre a fragilização. Justamente por conta da importância e complexidade dessa característica no processo de fragilização, estas etapas podem ser fortemente afetadas por fatores secundários, como impurezas no ambiente, na superfície ou na liga. Por conta de um contaminante específico ou uma reação afetada por este fator, o transporte pode ter sua taxa aumentada ou diminuída.

### **2.3.1. Mecanismos para a fragilização**

Ao longo dos anos diversos mecanismos foram propostos para descrever a fragilização por hidrogênio. Eles incluem, mas não se limitam, aos que serão tratados a seguir.

Primeiramente é necessário dividir os tipos de fragilização por hidrogênio em reversíveis e irreversíveis (LI *et al.*, 2020). Nos casos das fragilizações reversíveis, os átomos de hidrogênio migram e se acumulam nos locais onde podem existir trincas em potencial, conduzindo a fraturas tardias das ligas. Por outro lado, nas fragilizações irreversíveis, os átomos se combinam formando moléculas de hidrogênio em interstícios defeituosos, gerando gás de hidrogênio em alta pressão e causando uma trinca induzida por hidrogênio.

Se conduzido um tratamento de remoção de hidrogênio, pode haver uma recuperação da liga se a fragilização por hidrogênio for reversível. O que não é possível se esta for do tipo irreversível. Diversos mecanismos de fragilização por hidrogênio surgiram como explicação, e cada um deles pode explicar a fragilização reversível ou irreversível, mas é consenso que não há atualmente meio de explicar completamente a fragilização por hidrogênio reversível.

Nos locais de acumulação de átomos de hidrogênio são formadas moléculas de hidrogênio que se difundem em direção às falhas e produzem uma pressão alta de gás hidrogênio. Quando a pressão local de gás supera a resistência crítica do material, uma fratura induzida por hidrogênio ocorre. Este modelo da pressão de hidrogênio, chamado de HIPT, atua melhor metais do tipo Zr, Nb, V e Ta, que combinam facilmente com o hidrogênio formando hidretos frágeis devido a sua alta energia de ligação. Quando falado sobre a concentração de hidrogênio em ligas, os hidretos podem ser os espontaneamente formados ou os formados sob stress. O mecanismo de fratura para metais com hidretos é composto por quatro etapas, a difusão e acumulação do hidrogênio na ponta da falha, formação de hidretos e crescimento seguido de ocorrência de falha seguindo o plano de clivagem dos hidretos e a falha se propaga na interface destes. A repetição deste mecanismo leva à propagação da trinca.

O mecanismo de aumento da decoesão induzida pelo hidrogênio (*Hydrogen-Enhanced Decohesion* – HEDE) se baseia na concentração de hidrogênio localizado sendo suficientemente alta para que o hidrogênio intersticial diminua a força coesiva das ligações atômicas metal-metal via dilatação dos retículos cristalinos. Devido ao acúmulo de hidrogênio se fazer em regiões de campos de tensão das pontas de trincas, este acúmulo pode favorecer a propagação da trinca em níveis menores de tensão. Quando a concentração de hidrogênio local aumenta, o grau de redução da força metálica interatômica pode ser quantitativamente descrita como (4):

$$\sigma_{cH} = \sigma_{co} - \beta C \quad (4)$$

Onde  $\sigma_{cH}$  é a tensão coesiva crítica local a uma concentração específica C.  $\sigma_{co}$  é a tensão coesiva crítica padrão sem hidrogênio.  $\beta$  é um parâmetro relacionado para a perda de tensão coesiva em decorrência do hidrogênio.

O mecanismo HEDE é apoiado pela observação das fraturas intergranulares e por cálculos teóricos. No caso das fraturas intergranulares, o hidrogênio tem um papel similar ao de elementos que atuam como impurezas, segregando nos contornos de grão e reduzindo as interações coesivas entre os átomos dos metais. Foi possível concluir, experimentalmente, que as energias coesivas diminuem linearmente com o aumento da concentração de hidrogênio.

Uma das explicações para esta interação é o entendimento de que a presença de hidrogênio pode afetar a mobilidade de uma discordância. A ideia foi proposta originalmente por Bastien e Azou (1951) no estudo da interação do hidrogênio com o ferro.

A alteração da mobilidade de uma discordância pode afetar o comportamento de fratura de uma liga. Sua redução pode tornar mais difícil a deformação na ponta de fratura permitindo crescimento da falha submetida a tensões menores. No sentido oposto, um dos primeiros modelos, o de Beachem (1972), é o de aumento da plasticidade local induzida pelo hidrogênio (*Hydrogen-Enhanced Local Plasticity – HELP*). Ele propunha que a presença de hidrogênio em grandes concentrações pode fazer com que qualquer processo de deformação que a microestrutura normalmente permite seja facilitado. Nesse modelo as deformações ficam extremamente localizadas e o comportamento se altera do típico comportamento de fratura apresentando coalescência microvóide e uma zona plástica próxima a ponta da fratura para um comportamento que condiz com a maior facilidade de deformação conforme representação esquemática abaixo. Este mecanismo permite que as discordâncias se acumulem, se movimentando em velocidades maiores, mas inibindo o deslizamento cruzado, o que ocasiona a propagação de trinca em níveis menores de tensão.

Esse é um dos mecanismos mais relevantes considerados historicamente, que explica a fragilização por hidrogênio por meio das interações das discordâncias.

Outro mecanismo muito relevante foi o proposto por Nagumo em 2004, conhecido como HESIV (*hydrogen-enhanced strain-induced vacancy*). Este mecanismo assume que o hidrogênio acelera a formação de lacunas induzidas por tensão e estabiliza aglomerados de agrupamento de vazios. Esses agrupamentos facilitam o surgimento e crescimento de vazios e gerando falha prematura.

Outro mecanismo historicamente relevante é chamado de mecanismo de interação da ligação com o retículo. Ele originalmente foi proposto por Petch e Stables (1952). Eles propuseram que a absorção de hidrogênio pela superfície do metal, implicaria na diminuição na energia livre de superfície.

Outros estudos, como o de Xiao Xing (2019), corroboram o comportamento com um modelo a partir da proposição de que a presença de hidrogênio diminui a energia livre de superfície drasticamente, acompanhada por um aumento na energia de falha de empilhamento enquanto a energia de transição de fase permanece estável, o que ocasiona em um aumento de “*strain energy of loading*”, que

eventualmente é liberada formando uma falha em uma ponta de falha rica em hidrogênio.

Pelas definições é perceptível que o mecanismo HIPT pode explicar a fragilização por hidrogênio irreversível, enquanto a reversível é mais explicada por outros mecanismos, como HEDE e HELP, mas nenhum mecanismo sozinho é aceito como explicação para todos os fenômenos de fragilização por hidrogênio reversível.

Devido à implementação de várias abordagens em escalas variadas, passando pelo macro, micro-meso e até nanoatômica, juntamente com aplicação de diversos métodos experimentais, surgiu uma nova abordagem de interesse. A perspectiva que vem gerando maior quantidade de estudos hoje e sendo mais aceita, principalmente é a teoria da atividade coexistente e sinérgica de vários efeitos que agem de maneira concomitante e cooperativa para a ocorrência da fragilização.

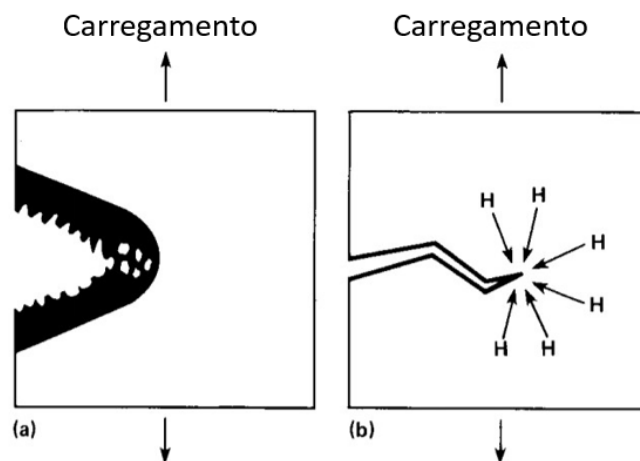
É entendido pelo modelo de HELP + HEDE, que ambos os modelos ocorrem simultaneamente na fragilização por hidrogênio, mas que cada um opera de maneira predominante a depender das condições em que ocorrem. A proposição inclusive, seria que inicialmente um modelo dominasse inicialmente (HELP ou outros), e por conta das mudanças de condições ao longo do processo, outro se tornasse o meio dominante (HEDE). Durante a fratura intergranular ou decoesão da interface o mecanismo HEDE prevalece enquanto o mecanismo HELP atua quando a trinca assistida por hidrogênio se inicia pela intersecção entre planos de escorregamento. Wang e Martin observaram a combinação de fratura assistida por hidrogênio, fraturas com evolução microestrutural sob a fratura intergranular sugerindo o efeito sinérgico dos mecanismos de HEDE e HELP. Alguns processos que podem afetar quais são os mecanismos dominantes são os meios de entrada do hidrogênio, sua difusão e captura e o aumento ou diminuição das tensões localizadas.

Esse modo de interpretar, se tornou muito relevante por ser uma importante maneira de entender as maneiras pelas quais são cumpridos os requisitos para a ativação do HEDE. A cinética de uma difusão de hidrogênio elastoplástica transiente pode ser aumentada pelo movimento das discordâncias carregando o hidrogênio. Isso pode induzir à acumulação do hidrogênio nas pontas das trincas.

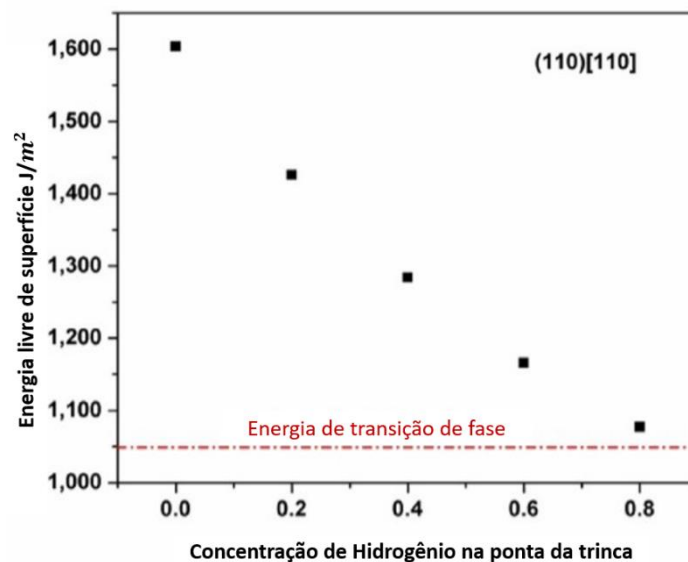
O desafio, porém, reside agora em entender as pontas de trinca, uma vez que diversos estudos já ajudaram a compreender o modelamento dos mecanismos e suas interações. Outro problema é a limitação para transferir resultados para diferentes sistemas de hidrogênio-metal. Além disso, nesta linha, existe a limitação para modelar

sob as condições simultâneas da difusão de hidrogênio e o amolecimento induzido no metal com a redução da força de coesão causada pelo HEDE.

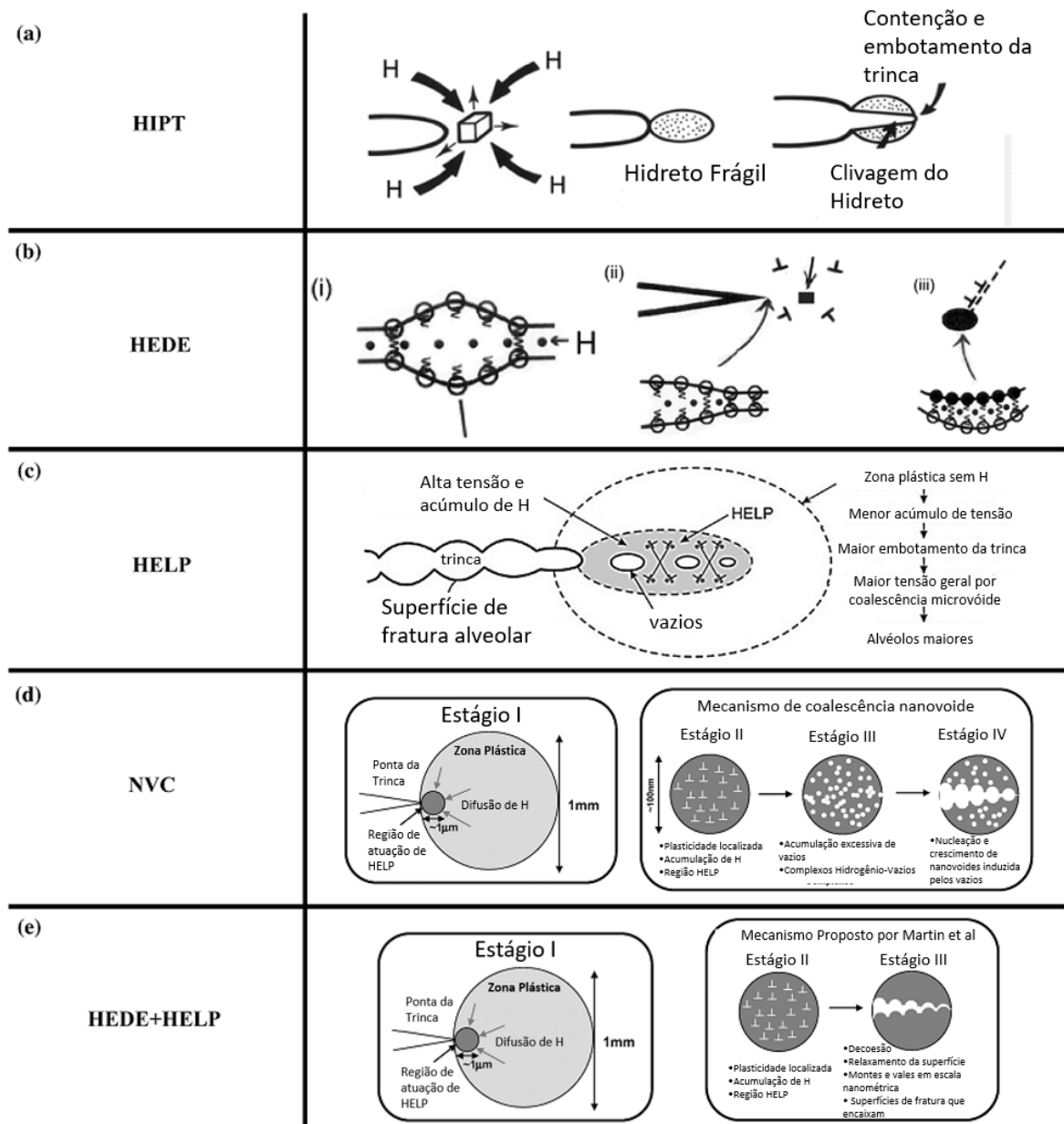
Um último mecanismo a ser discutido é o de coalescência nanovóide, ou NVC (*nanovoid coalescence*). A essência desse mecanismo é a atuação simultânea de HEDE, HELP e HESIV. Mas é importante notar que este mecanismo, é oriundo de análises feitas em amostras *post-mortem*, ou seja, após as fraturas ocorridas, o que não provém evidências da redução da força coesiva por conta do hidrogênio no mecanismo HEDE ou a ocorrência de movimentação de discordâncias devido ao hidrogênio do mecanismo HELP.



**Figura 3** – Uma representação esquemática de crescimento de falha em um aço de alta resistência de acordo com Beachem (1972). (a) Falha sem o hidrogênio presente em que a falha ocorre por coalescência microvóide com uma zona plástica espessa próxima a ponta. (b) Com o hidrogênio presente a deformação se torna mais fácil e o crescimento da trinca resulta em uma deformação severa na ponta da trinca.



**Gráfico 1** – Energia livre de superfície em comparação a concentração de hidrogênio na ponta da trinca



**Figura 4** – Representação dos mecanismos: Transformação de fase induzida por hidrogênio (HIPT); Mecanismo de aumento de decoesão induzida por hidrogênio (HEDE); Mecanismo de aumento de plasticidade localizada; Mecanismo de coalescência nanovóide (NVC); e Mecanismo composto de HELP+HEDE.

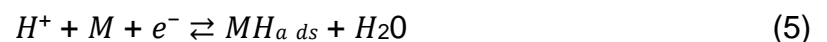


**Figura 5** – Representação macro e micro do fenômeno da fragilização por hidrogênio observável por meio de uma fratura intergranular. Fonte <https://www.imetllc.com/hydrogen-embrittlement-steel/> acesso em 29 dez 2022.

#### 2.4. GERAÇÃO E ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA ELETROQUÍMICA

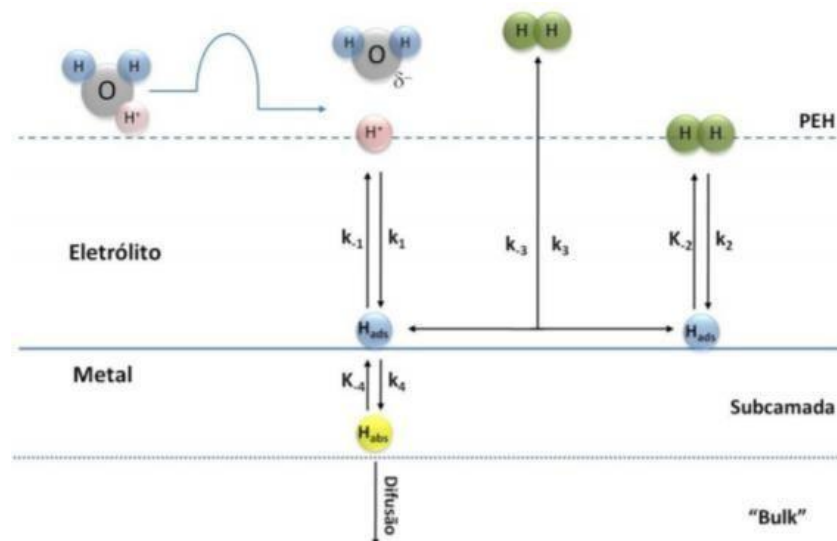
O mecanismo proposto originalmente por Bockris (1965) consiste em dizer que a absorção de hidrogênio durante a polarização catódica tem início na adsorção de átomos de hidrogênio na superfície do metal, os quais podem ser absorvidos pelo eletrodo em sequência ou se desprender para o eletrólito na forma de hidrogênio gasoso.

A figura 5 representa o mecanismo de absorção do hidrogênio em um substrato metálico na etapa de polarização catódica. Nele é possível perceber que o  $H^+$  proveniente do  $H_3O^+$  participa de uma reação de transferência de carga e se forma um átomo de hidrogênio adsorvido por meio da reação (5):



Há então duas possibilidades, a formação de hidrogênio gasoso, que se coalesce e se desprende, ou a absorção do hidrogênio pelo metal do hidrogênio já adsorvido.





**Figura 6** – Representação do mecanismo de absorção de hidrogênio por um substrato metálico durante polarização catódica.

Desta maneira, a taxa de absorção sofre impacto direto das velocidades relativas das reações de descarga, recombinação e adsorção-absorção do sistema eletroquímico, como citada anteriormente.

## 2.5. LIGAS DE FE-NI

Ferro e Níquel são os elementos mais abundantes na nucleossíntese de estrelas massivas. De tal modo, são os metais mais abundantes em meteoritos metálicos e nos núcleos metálicos de planetas como a Terra. Então ligas Ferro-Níquel acontecem naturalmente na superfície terrestre como ferro telúrico e ferro meteórico.

As ligas de Ferro-Níquel têm diversas aplicações no mundo atual e são ligas cuja composição em níquel pode variar muito. Tal variação permite uma variedade de aplicações em decorrência das propriedades que a liga adquire.

A principal propriedade das ligas ferro-níquel é o fato de formarem ligas com magnetismo mole, ou seja, cujo magnetismo é reversível. Tais materiais são necessários para aplicações onde o material magnético precisa se adaptar rapidamente a alterações na corrente elétrica.

Outra importante propriedade é sua estabilidade dimensional devido ao baixo coeficiente de expansão térmica. A liga Invar® (UNS K93600), com 36% em níquel e o restante em ferro é muito aplicada em casos que necessitam de uma estabilidade dimensional muito alta devido ao seu coeficiente de expansão térmica muito próxima

de zero na temperatura ambiente. Isso é valioso para aplicações que exigem alta estabilidade, como instrumentos de medida de precisão ou varetas de termostatos.

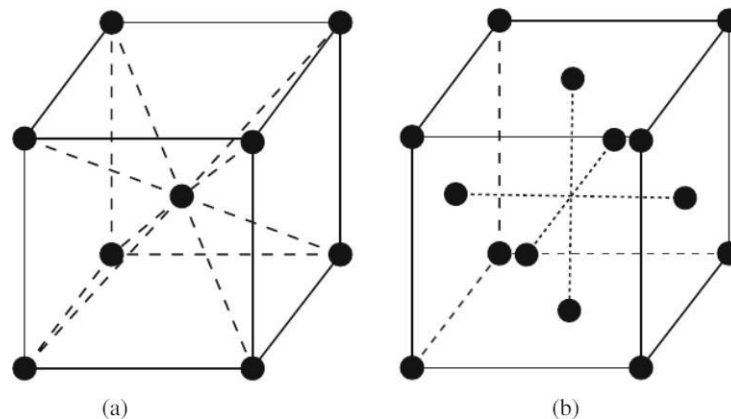
### **2.5.1. Mercado das ligas Fe-Ni**

As ligas Ferro Níquel têm sido empregadas na indústria a mais de 100 anos devido ao seu conjunto de propriedades. Algumas aplicações para seu baixo coeficiente de expansão térmica são justamente em lâminas bimetálicas, selamento de vidros, na proteção de circuitos integrados, tubos de raios catódicos, entre outros.

Por conta de seu magnetismo mole, é comum seu emprego em cabeças de leitura e gravação de memória em equipamentos eletrônicos, em atuadores magnéticos e núcleos de transformadores de alta performance. Materiais de magnetismo mole tem sido chave para uma operação eficiente de eletrônicos e máquinas elétricas da próxima geração, como motores e geradores.

### **2.5.2. Estrutura das ligas Fe-Ni**

O sistema ferro-níquel forma uma liga binária com duas fases estáveis e desordenadas. A kamacita é o nome da fase  $\alpha$  de até 7% de níquel que cristaliza em uma estrutura de ferro cúbico de corpo centrado. Acima de 7% a kamacita não é mais estável por conta própria e o cristal se torna uma mistura de  $\alpha$  e taenita, que é uma fase  $\gamma$  cúbica de face centrada com mais de 30% de níquel. Após chegar a uma quantidade crítica de níquel (25-45%) apenas a fase  $\gamma$  é estável e existe de maneira única. Isso se deve ao fato do níquel se estabelecer como solução sólida substitucional dentro da estrutura cristalina do ferro por meio de processos difusivos auxiliado pela temperatura e estabilizar a estrutura CFC (cúbica de face centrada) na temperatura ambiente.



**Figura 7** – (a) Estrutura cúbica de corpo centrado, como a Kamacita. (b) Estrutura cúbica de face centrada, como a taenita

O equilíbrio termodinâmico das ligas Ferro-Níquel também depende de suas taxas de aquecimento e resfriamento. Resfriar rapidamente uma liga além do limite de estabilidade da taenita+kamacita pode inibir a formação de kamacita e converter taenita em martensita. Por sua composição, tal efeito de criação de microestrutura martensítica pode ser obtida via deformação plástica também.

### 2.5.3. Processamento de Ligas Ferro-Níquel

Usualmente as ligas Fe-Ni são processadas por meio de processos de conformação mecânica, como laminação e trefilação, mas vale ressaltar a crescente tendência da metalurgia do pó e como ela pode ser utilizada para o processamento de ligas Ferro-Níquel, uma vez que permite um melhor aproveitamento da matéria prima e controle de microestrutura por meio de processos como a prensagem e a moldagem pós injeção.

### 2.5.4. Tamanho de Grão

O tamanho de grão é um fator de grande importância para a caracterização das propriedades magnéticas. O tamanho determina se a partícula será superparamagnética, de domínio simples, de pseudo domínio simples, ou multidomínios (NÉEL, 1949,1955; DUNLOP; ÖZDEMİR, 1997).

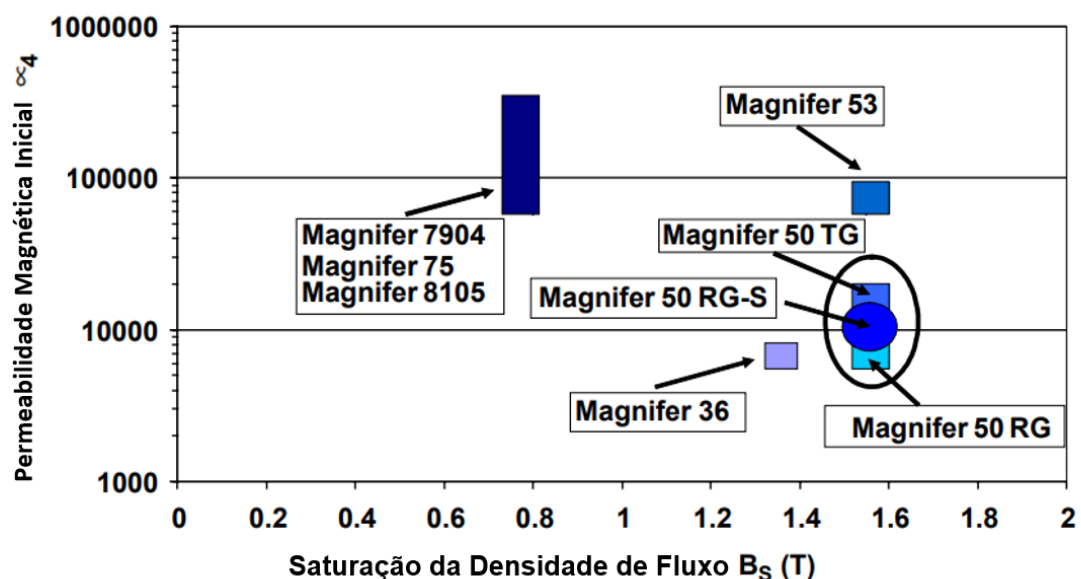
### 2.5.5. Influência da composição no magnetismo mole em ligas Ferro-Níquel

Para a classificação das ligas ferro-níquel, elas podem ser divididas em categorias de acordo com duas propriedades relevantes, a permeabilidade magnética inicial e a saturação da densidade de fluxo.

A densidade de fluxo é o valor limitante para o valor de densidade do fluxo magnético, que ocorre pois o material atingiu a magnetização máxima.

As ligas Fe-Ni Magnifer 75, Magnifer 7904 e Magnifer 8105, com composição entre 75 e 82% atingem uma saturação de aproximadamente 0,8 T e a permeabilidade magnética de até 100.000 a depender da espessura e da frequência do campo magnético aplicado.

Outras opções são ligas com saturação mais alta, de em torno de 1,6 T, porém com menores valores para permeabilidade magnética inicial, de em torno de 10.000. Estas ligas, as Magnifer 36 e Magnifer 50, com composição em níquel de aproximadamente 36 e 48% respectivamente. O caso da Magnifier 50, diferentes graus podem, ser produzidos alterando as rotas de processamento e tendo diferentes estruturas de grãos e texturas, resultando em diferentes comportamentos magnéticos. A Magnifer 53 reúne as duas faces, possui alta saturação e relativamente alta permeabilidade magnética aplicando um campo magnético durante o recozimento após o tratamento térmico de altas temperaturas usando “*tape wound cores*” processados a partir de uma fina camada do material.



**Gráfico 2** – Relação dos dois parâmetros mais relevantes em ligas Fe-Ni, a permeabilidade magnética inicial e a saturação da densidade de fluxo para diferentes tipos de ligas.

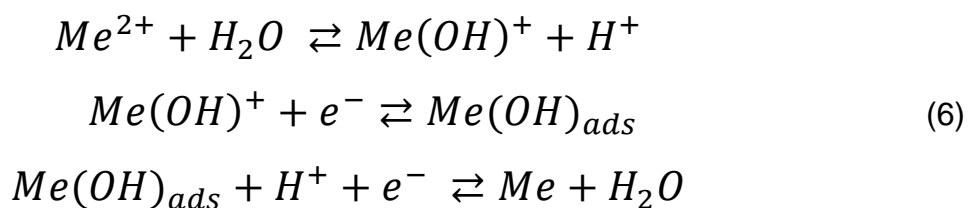
### 2.5.6. Síntese Química

Existe uma imensa variedade de sínteses para as ligas Ferro- Níquel. O mais comum e simples deles é a reação reduzindo  $Fe^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  a partir de uma solução aquosa com as razões desejadas. Estas soluções são obtidas dissolvendo sais de ferro e níquel (ex.  $FeCl_3$  e  $NiCl_2$ ) em água deionizada. Normalmente a composição do precipitado corresponde a proporção inicial dos metais.

Outro processo extremamente relevante de síntese é o de eletrodeposição. A eletrodeposição consiste em agregar íons metálicos positivamente carregados de uma solução em um eletrodo carregado. Tal método é versátil pois pode servir para realizar desde recobrimentos, quanto para gerar filmes finos (de 10 a 250 $\mu$ m) até chapas mais grossas (acima de 5 mm), além de representar uma rota economicamente viável.

Tentar realizar uma eletrodeposição simultânea dos dois metais pode gerar uma deposição em porcentagem maior que esperada de ferro devido a interação entre ambos em solução, na qual o ferro inibe que o níquel reduza enquanto o ferro reduz mais do que o esperado (KIELING, 1997). De tal modo, além dos controles da porcentagem dos sais no banho, é necessário o controle da densidade de corrente elétrica que passa por este (KIELING, 1997; LI; EBRAHIMI, 2003).

O estudo da competição no processo de adsorção na deposição de ligas Fe-Ni atualmente é descrito pelo modelo simplificado a seguir (6):



Nestes casos, *Me* representa um metal, seja ele ferro ou níquel. Sendo a segunda das reações supracitadas, a etapa responsável pela determinação da velocidade (etapa lenta), implica-se que a primeira etapa é a etapa chamada de pré-equilíbrio. Nesta etapa, é possível estimar a concentração de  $Me(OH)^+$  por meio de sua constante de dissociação. De tal modo, a anomalia de composição pode ser explicada por parte do ferro devido à diferença entre as constantes de ionização dos grupos de Fe, resultando na disparidade de  $Me(OH)^+$  encontrada na superfície dos cátodos. Sua preferência em relação ao níquel também pode ser explicada por esta lógica uma vez que a constante de dissociação do  $Ni(OH)^+$  é cerca de três ordens de

grandeza maior que a do  $\text{Fe}(\text{OH})^+$ . Tal diferença implica em uma menor concentração de  $\text{Ni}(\text{OH})^+$  o que leva à deposição preferencial do Fe.

Este mecanismo, apesar de explicar de maneira satisfatória algumas questões, não explica o aumento da deposição de elementos menos nobres na presença de elementos mais nobres. De tal modo, é importante a capacidade de explicar cineticamente o modelo de deposição de ligas Fe-Ni por meio de parâmetros cinéticos de deposições individuais para a compreensão simplificada de um sistema que possui o comportamento anômalo.

Abaixo uma tabela que referencia outros métodos de síntese e as composições obtidas nestes estudos compilada por Mark Wack (2018). Nela é possível analisar a gama de composições possíveis via diferentes métodos além dos dois analisados e abordados acima.

Outros métodos incluem a evaporação de ligas Ferro Níquel em um gás inerte seguido pela condensação de em uma superfície fria e o spray de uma “névoa” de gotículas em um forno por atomização ultrassônica.

Método	Estudos	Composição [%Ni]
Redução a partir de solução	Bolsoni (2002)	50
	Vitta (2008)*	0,26,51,81,100
	McNerny (2010)*	12,14,15,20,25
	Mohamed (2013)	50
Eletr deposição	Cheung (1995)	78,86,93,96,100
	Li e Ebrahimi (2003)	49,57,65,75,79,94,95
Deposição não eletrônica	Moustafa e Daoush (2007)*	80
Processo Polyol	Viau (1996)	79,82,88
	Kodama (2010)*	80
Redução Hidrotérmica	Liao (2006)*	75
	Chen (2012)*	75
"Microwave plasma"	Chau (2007)	CFC
Reação de plasma de hidrogênio	Li (1997)*	0,20,40,60,80,100
	Dong (1999)*	0,5,12,19,28,49,100
Coprecipitação	Davarpanah (2008)*	60
Pirólise via spray ultrasônico	Gurmen (2009)	CCC
Método de evaporação de gás	Kaito (1989)	25,50,75
	Scorzelli (1994)*	38-50
Condensação de gás Inerte	Djekoun (2009a)	50
Nanopartículas em nanotubos de carbono	Wu (2010)*	CFC+CCC
	Zhang (2013)*	68,72,85,86,90
Combustão de Sol-gel	Cao (2014)*	CFC

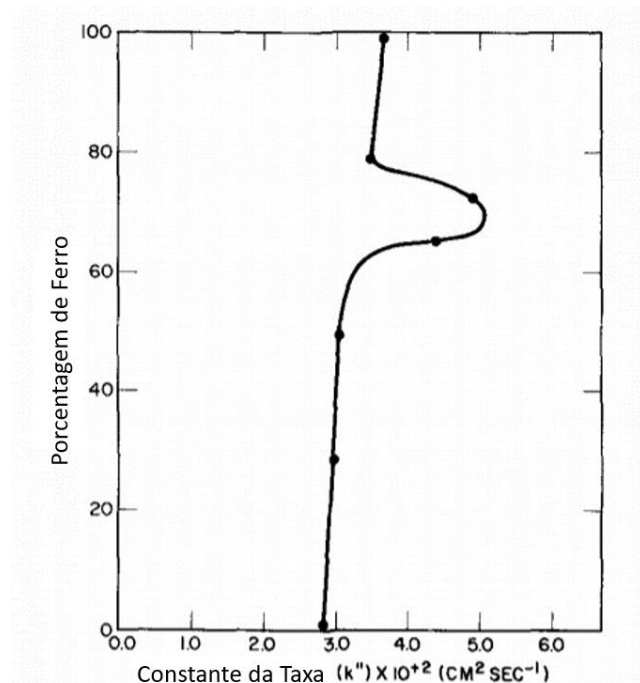
\* indica que o estudo inclui dados sobre o magnetismo

**Tabela 2** – Compilado de variados métodos e estudos de como realizar a síntese química de ligas Ferro-Níquel.

## 2.6. ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO ELETROLÍTICO EM LIGAS FERRO-NÍQUEL

O estudo conduzido por Franklin (1965), estudou a absorção de hidrogênio por ligas de níquel e ferro de diferentes composições. Nele ele considerou para as ligas que a taxa de absorção era diretamente proporcional à quantidade de hidrogênio adsorvido. Com diferentes composições, ele conseguiu traçar um gráfico que correlacionava a constante da taxa com a porcentagem de ferro na liga.

Neste gráfico é possível observar um decréscimo na constante da taxa conforme a quantidade de ferro na liga diminui, exceto na região entre 75% e 65%, que é a região crítica da quantidade de níquel em que a fase  $\gamma$ , a taenita começa a prevalecer e ocorre uma mudança de estrutura de CCC para CFC, permitindo que existam mais contornos de grão na região e consequentemente, mais facilitada é a entrada de hidrogênio nestes contornos.



**Gráfico 3** – Taxa de constante em relação à porcentagem de ferro.

## 2.7. DIFUSÃO EM LIGAS FERRO-NÍQUEL

Otsuka (2008) revisitou o comportamento do hidrogênio em ligas Fe-Ni com uma tecnologia de rastreamento de trítio aplicando uma solução analítica para a equação da difusão de Fick, chegando em alguns resultados interessantes. O primeiro

é que na região da fase  $\gamma$  o comportamento se assemelha ao do Níquel. Conforme o parâmetro de rede aumenta, o coeficiente de difusão aparente tende a aumentar também. A expansão da rede cristalina enfraquece a força de ligação do hidrogênio intersticial, o que pode causar coeficientes de difusão maiores.

Na região  $\alpha'$  o comportamento do hidrogênio não é bem descrito por um mecanismo de difusão simples, mas como um mecanismo que inclui um componente adicional de difusão mais lenta. A variação do comportamento do componente de difusão rápida correlaciona bem inversamente com a variação dos parâmetros de rede dos componentes da liga. A energia de ativação para difusão também diminui com o aumento dos parâmetros de rede ou conteúdo de níquel nas ligas. Sugere-se desta maneira que o coeficiente de difusão mais rápido pode ser atribuído à difusão normal de hidrogênio na matriz  $\alpha'$ . Por conta do domínio da difusão rápida, é difícil precisar os parâmetros, mas pode estar correlacionado fortemente com a fragilização por hidrogênio.

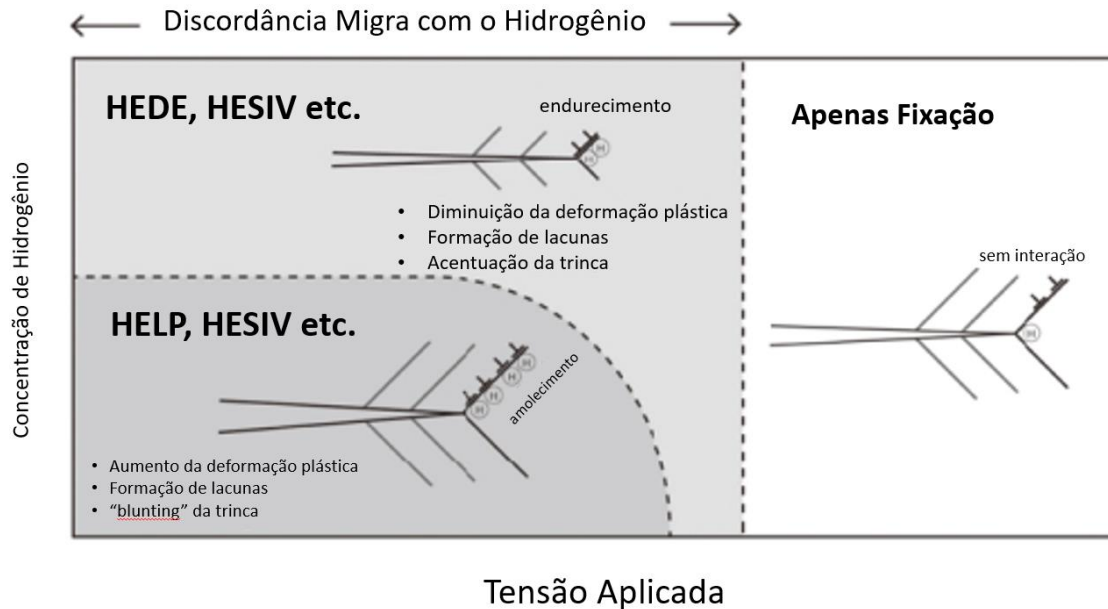
## **2.8. FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM LIGAS FERRO-NÍQUEL**

Um modelo computacional de mecânica continua baseado no efeito sinérgico dos mecanismos de HELP e HEDE foram propostos por Barrera (2016) para Fe-Ni. O modelo enfatiza e defende o relacionamento competitivo entre os mecanismos HELP e HEDE.

Eles revelaram que a iniciação de micro trincas devido ao processo de decoesão (HEDE) na matriz, seguido por um fluxo plástico localizado devido à atividade do mecanismo HELP. Uma investigação atomística performada por Taketomi (2017) de mecanismos de fragilização por hidrogênio em ferro  $\alpha$  e a análise da dinâmica das discordâncias indicam alguns resultados interessantes. Os resultados indicam uma possível mudança de mecanismo de fragilização por hidrogênio de amolecimento induzido por hidrogênio (HELP, HESIV, etc.) para o tipo HEDE de fratura frágil e o endurecimento induzido por hidrogênio. A transição de mecanismos depende das condições em que a liga se encontra, como a concentração de hidrogênio e a tensão aplicada, o que está alinhado com o modelo HELP + HEDE. Matsumoto chegou em conclusões similares em um teste com modelamento complexo, envolvendo simulação de propagação da trinca, nanoidentação e simulação de carregamentos de tensão. Pela simulação, os mais diversos



mecanismos de fragilização por hidrogênio, como HELP, HEDE, HESIV entre outros conceitos podem ocorrer de maneira simultânea. O grau das atividades depende apenas da interface e das condições iniciais do material e defeitos na rede.



**Gráfico 4** – Representação do mecanismo de fragilização predominante em função da concentração de hidrogênio e tensão aplicada.

Um experimento conduzido para avaliar a fragilização por hidrogênio em ligas Ferro-Níquel foi o de Chu e Birnbaum pela Universidade de Illinois em 1988. Eles fizeram uso de ligas preparadas usando fornos de indução a vácuo e fundidas em lingotes e laminados a quente em chapas de 6.64 mm de espessura. Depois, laminados a frio em tiras de 0.25 mm de espessura e destas, foram retirados os corpos de prova que foram testados em direções paralelas a direção de laminação.

Todos os espécimes foram tratados por 30 minutos no vácuo a 1273K e temperados a óleo sem remover o espécime do vácuo para estabilizar o tamanho de grão. Algumas sofreram tratamentos térmicos diferentes para permitir diferentes condições experimentais, como o aumento de enxofre segregado nos limites de grão.

O Hidrogênio foi introduzido antes da deformação por corrosão livre em soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou por carga catódica em várias densidades de correntes em solução de 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 10 mg/L de  $\text{NaAsO}_2$ . Como abordado anteriormente, o hidrogênio precisa de tempo para que ocorra a difusão deste no metal, desta maneira a pré-carga foi feita por 24h, mais que o necessário para que a difusão ocorresse por toda a espessura do corpo de prova.

A conclusão que o trabalho chegou, foi que o hidrogênio introduzido por carga catódica tem forte efeito fragilizante aparente por todas as composições, medido pela tensão para fratura e pelo tamanho da fratura intergranular. Os resultados indicavam que a liga 50% Ni e 50% Fe e a liga de níquel puro foram as menos suscetíveis aos menores efeitos de fragilização.

A fragilização por hidrogênio também teve indicativos de ter correlação com a segregação de enxofre, aumentando à medida que esta segregação aumenta. A “sharpness” da transição dúctil-frágil é maior em ligas com enxofre muito segregado e a fugacidade do hidrogênio diminui enquanto a segregação de enxofre aumenta, indicando a questão de que os defeitos de rede e impurezas podem facilitar o fenômeno de fragilização por hidrogênio.

Os poucos estudos feitos em ligas Invar se demonstraram inconclusivos ou no sentido de não interferência do hidrogênio em nenhuma das propriedades da liga, como o estudo feito em INVAR Fe-36Ni por Michler *et al.* (2014). Michler (2014) concluiu por meio da análise em condições de 1 MPa de gás H<sub>2</sub> a -50°C que não há indicações de que haja fragilização por hidrogênio nesta liga.

## **2.9. AÇO INOXIDÁVEL**

Mais de dois terços do níquel produzido mundialmente é utilizado na produção de aço inoxidável. Atualmente, segundo o Nickel Institute (2022), 75% do aço inoxidável produzido possui níquel na composição, sendo os mais famosos os Tipos 304, com 8% de níquel e o tipo 316, com 11% de níquel. De tal modo, apesar de não ser propriamente uma liga de apenas Fe-Ni, uma vez que o que caracteriza este tipo de liga é a presença de Cromo em grande quantidade junto ao Ferro, é interessante no escopo deste trabalho analisar brevemente o funcionamento dos mecanismos de fragilização por hidrogênio nestas ligas. Como um elemento de liga, o Níquel aumenta propriedades importantes como soldabilidade, ductilidade e formabilidade, além de poder até aumentar a resistência à corrosão em certas aplicações.

### **2.9.1. Usos para Aços Inoxidáveis com Níquel**

As ligas austeníticas que contém níquel são úteis não só pelas suas aplicabilidades como sua reciclabilidade em fim de vida. Este material é

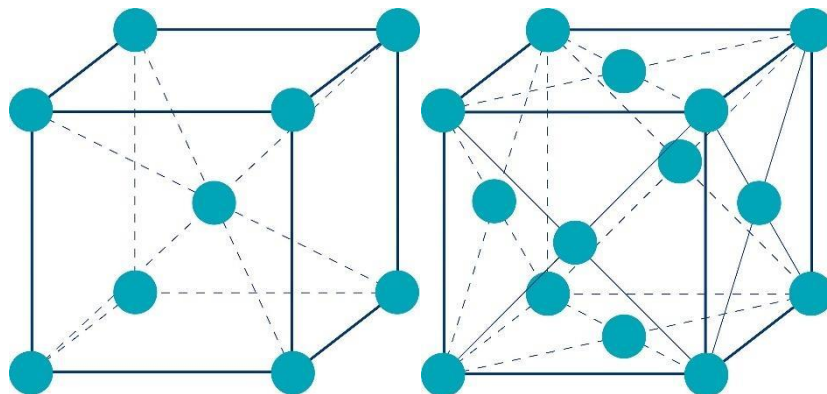
frequentemente escolhido como material prático e sem muitos riscos. A abrangência de usos passa por:

- Materiais que entram em contato direto com comida e área da saúde, por conta da facilidade de limpar e desinfetar este tipo de material;
- Uso industrial em plantas de processamento, oleodutos e gasodutos, plantas de geração de energia, controle de poluição, produção química e farmacêutica;
- Uso em meios de transporte, como carros, trens, aeroespacial e naval
- Uso em arquitetura, para revestimento, mobília externa, uso estrutural e reforço em concreto
- Uso em tratamento de água, distribuição, encanamento e dessalinização

Por causa da alta gama de aplicações, as diversas ligas de aço Inox podem ficar expostas aos mais diversos tipos de ambientes, e consequentemente exposta ao hidrogênio, abrindo margem para a ocorrência de fragilização por hidrogênio.

### 2.9.2. Estrutura do Aço Inoxidável na presença de Níquel

A estrutura do ferro convencional tem a estrutura ferrítica (cristal cúbico de corpo centrado) na temperatura ambiente. A adição de Níquel em uma faixa acima de 8 a 10% é a responsável por alterar a estrutura do cristal para uma estrutura austenítica (cúbica de corpo centrado). Esta alteração é responsável por diversas propriedades, como manter a liga dúctil em baixas temperaturas e mesmo assim poder ser usada para aplicações em altas temperaturas. Além disso, ao contrário de ligas de ferro convencionais e aços inoxidáveis sem níquel, as ligas de aço inoxidável com níquel são não magnéticas, o que abre margem para aplicação em produtos das mais variadas áreas.



**Figura 8** – À esquerda, a estrutura ferrítica em situação sem níquel. À direita, estrutura austenítica após a inclusão de níquel.

### **2.9.3. Efeitos do Hidrogênio em ligas de Aço Inoxidável**

Em um experimento de Takakuwa (2014), que avaliava o efeito do hidrogênio na tensão de escoamento local na superfície de um aço inoxidável que possuía cerca de 12% de Níquel em sua composição. Ele correlacionou o aumento de tensão de escoamento com o aumento do carregamento de hidrogênio catódico, chegando a quase dobrar de valor. Após a interrupção do carregamento, a tensão de escoamento se reverteu ao valor original devido à dessorção do hidrogênio. Uma conclusão plausível é a correlação entre o endurecimento e a interação hidrogênio-discordâncias, que também é a interação chave para o entendimento do fenômeno de fragilização por hidrogênio.

### **2.9.4. Difusão do Hidrogênio em Aço Inoxidável**

A difusão de hidrogênio no ferro e em metais tem sido discutido em diversos trabalhos. Os valores dos coeficientes de difusão mostram uma discrepância grande, principalmente a temperaturas mais baixas. A dificuldade de obter superfícies de ferro limpas tem implicado na grande dificuldade de criar resultados reprodutíveis. Em ligas, a composição da superfície pode diferir e, conseqüentemente impacto no efeito das interações entre hidrogênio e liga. O que mais afeta, no entanto, o processo de absorção de hidrogênio é a concentração superficial dos elementos. Nos aços inoxidáveis austeníticos a permeabilidade do hidrogênio é substancialmente menor que nos casos analisados em aços ferríticos.

### **2.9.5. Fragilização por Hidrogênio em Aços Inoxidáveis**

Os aços inoxidáveis, assim como a maior parte dos componentes estruturais, tendem a apresentar trincas. Elas surgem por conta da tensão local para acomodar a tensão localizada fornecendo maior área superficial. Gavriljuk (2003) reportou resultados experimentais em diversos aços austeníticos com porcentagens de Cr variando de 12 a 25% e de Ni variando de 12 a 20%, podendo conter 10 a 18% de Mn e pequenas adições de Mo e Si. As conclusões que chegaram foi de que o hidrogênio induz a uma diminuição da linha de tensão das discordâncias, uma diminuição da tensão necessárias para que as fontes emitam discordâncias e uma diminuição na distância entre acúmulos de discordâncias. Ou seja, hidrogênio presente próximo ou

nas discordâncias auxilia um surgimento e multiplicação mais rápido destas. Quando a tensão é suficientemente baixa, hidrogênio resulta no aumento da mobilidade das discordâncias. Ambos os efeitos juntos de aumento do número de discordâncias, diminuição da linha de tensão e a mobilidade maior promove micro trincas sob baixo stress aplicado que induzem à fragilização por hidrogênio.

Outra ideia que foi já analisada para aços inoxidáveis foi a de redução das forças coesivas causadas pelo hidrogênio, ou seja, o mecanismo HEDE. Barnoush e Vehoff (2006a; 2006b) observaram uma facilitação da nucleação de discordâncias em função do hidrogênio dissolvido na rede. Jiang e Carter realizaram testes de densidade funcional para obter as energias de fratura ideal como função da distribuição do hidrogênio. Eles encontraram uma redução da coesão em planos cobertos com hidrogênio de até 80% quando os planos de Fe (110) estavam cobertos com uma camada de hidrogênio. A temperatura tem pouco efeito nesse fenômeno, sendo apenas responsável por definir a mobilidade do hidrogênio e sua tendência de permanecer no plano em que foi aprisionado.

### 3. CONCLUSÃO

As análises, tanto do processo de fragilização por hidrogênio em si quanto de sua ocorrência em ligas Fe-Ni é um estudo em desenvolvimento. Durante a elaboração deste trabalho foram publicados diversos estudos, que possibilitaram novas análises e conclusões acerca do tema. O mecanismo sinérgico HELP+HEDE ainda é o que mais possui aceitação e coerência com a maior parte das ocorrências, ainda mais se levados em conta que engloba diferentes condições sob as quais a fragilização pode ocorrer e os mecanismos que atuam em cada etapa dela.

Aguarda-se então futuros avanços no sentido do estudo da fragilização que permitam uma análise mais aprofundada e precisa dos processos que governam o fenômeno analisado. Além disso, é necessário o estudo da influência de tal fenômeno em filmes finos para a análise mais profunda dos riscos gerados pela produção via deposição eletrolítica de ligas Fe-Ni, um método de produção amplamente usado e com alto risco de contaminação de hidrogênio. Além disso, outros usos relevantes, como o Invar, possuem poucos estudos que se mostram no sentido de não influência da fragilização nestes casos, necessitando um aprofundamento nos motivos, sendo um possível motivo a estrutura da rede cristalina na composição específica do Invar.

## REFERÊNCIAS

BARNOUSH, A.; VEHOFF, H. Electrochemical nanoindentation: a new approach to probe hydrogen/deformation interaction. **Scripta Materialia**, [S.L.], v. 55, n. 2, p. 195-198, jul. 2006a. Elsevier BV.

BARNOUSH, Afrooz; VEHOFF, Horst. In situ electrochemical nanoindentation of a nickel (111) single crystal: hydrogen effect on pop-in behaviour. **International Journal Of Materials Research**, [S.L.], v. 97, n. 9, p. 1224-1229, 1 set. 2006b. Walter de Gruyter GmbH.

BARRERA, O. *et al.* Modelling the coupling between hydrogen diffusion and the mechanical behaviour of metals. **Computational Materials Science**, [S.L.], v. 122, p. 219-228, set. 2016. Elsevier BV.

BOCKRIS, J. O'M.; MCBREEN, J.; NANIS, L. The Hydrogen Evolution Kinetics and Hydrogen Entry into  $\alpha$ -Iron. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 112, n. 10, p. 1025, 1965.

BORCHERS, C.; MICHLER, T.; PUNDT, A. Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of Stainless Steels. **Advanced Engineering Materials**, v. 10, n. 1-2, p. 11-23, fev. 2008.

BRIOTTET, L. *et al.* Industrial Consequences of Hydrogen Embrittlement. **Mechanics - Microstructure - Corrosion Coupling**, p. 223-244, 2019.

CHU, W. Y.; BIRNBAUM, H. K. Hydrogen embrittlement of iron-nickel alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 20, n. 8, p. 1475-1482, ago. 1989.

DJUKIC, M. B. *et al.* Hydrogen damage of steels: A case study and hydrogen embrittlement model. **Engineering Failure Analysis**, v. 58, p. 485-498, dez. 2015.

DJUKIC, M. B. *et al.* Hydrogen Embrittlement of Industrial Components: Prediction, Prevention, and Models. **Corrosion**, v. 72, n. 7, p. 943-961, jul. 2016.

DJUKIC, M. B. *et al.* Hydrogen Embrittlement of Low Carbon Structural Steel. **Procedia Materials Science**, v. 3, p. 1167-1172, 2014.

DJUKIC, M. B. *et al.* Recent Advances on Hydrogen Embrittlement Understanding and Future Research Framework, Editorial. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 241, p. 107439, jan. 2021.

DJUKIC, M. B. *et al.* The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 216, p. 106528, jul. 2019.

DJUKIC, M. *et al.* The synergistic action of HELP and HEDE mechanisms of hydrogen embrittlement in steels. In: **Research Symposium on Hydrogen-Materials Interactions, Kyushu University: Fukuoka, Japan**. 2021.

DJUKIC, Milos B. et al. The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 216, p. 106528, 2019.

GABE, D. R. The role of hydrogen in metal electrodeposition processes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, n. 8, p. 908–915, 1997.

GAVRILJUK, V.G.; SHIVANYUK, V.N.; FOCT, J. Diagnostic experimental results on the hydrogen embrittlement of austenitic steels. **Acta Materialia**, [S.L.], v. 51, n. 5, p. 1293-1305, mar. 2003. Elsevier BV.

GEHRMANN, B. Nickel–iron alloys with special soft magnetic properties for specific applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290-291, p. 1419–1422, abr. 2005.

LI, X. et al. Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlement Mechanism and Prevention. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 33, n. 6, p. 759–773, 22 abr. 2020.

LIMA JÚNIOR, Enio. **ESTUDO DAS LIGAS Fe-Ni PRODUZIDAS POR MÉTODOS NÃO CONVENCIONAIS**. 2000. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina.

LIN, Q.; HOGLUND, E.; ZANGARI, G. Electrodeposition of Fe–Ni alloy on Au(111) substrate: Metastable BCC growth via hydrogen evolution and interactions. **Electrochimica Acta**, v. 338, p. 135876, abr. 2020.

LOUTHAN, M. R. et al. Hydrogen embrittlement of metals. **Materials Science and Engineering**, v. 10, p. 357–368, jan. 1972.

LYNCH, S. Corrosion Reviews. **Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms**, v. 30, n. 3-4, p. 105–123, 2012.

MATLOSZ, M. Competitive Adsorption Effects in the Electrodeposition of Iron-Nickel Alloys. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 140, n. 8, p. 2272–2279, 1 ago. 1993.

MICHLER, T. Influence of gaseous hydrogen on the tensile properties of Fe–36Ni INVAR alloy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 22, p. 11807–11809, jul. 2014.

MILLS, R. L.; EDESKUTY, F. J. **HYDROGEN EMBRITTLEMENT TESTS OF CRYOGENIC METALS**. Disponível em: <https://www.osti.gov/servlets/purl/4583616>. Acesso em: 29 nov. 2022

MONIRUZZAMAN, M. et al. Fe-Ni ALLOY ELECTRODEPOSITION FROM SIMPLE AND COMPLEX TYPE SULFATE ELECTROLYTES CONTAINING Ni/Fe RATIO OF 1 AND 12. **Journal of Mechanical Engineering**, v. 44, n. 1, p. 51–56, 13 jul. 2014.

NELSON, H. G. Hydrogen Embrittlement. **Embrittlement of Engineering Alloys**, v. 25, p. 275–359, 1983.



NICKEL INSTITUTE. **More than two thirds of global nickel production is used to produce stainless steel. As an alloying element, nickel enhances its important properties such as formability, weldability and ductility, while increasing corrosion resistance in certain applications.** 2022. Disponível em: <https://nickelinstitute.org/en/about-nickel-and-its-applications/stainless-steel/>. Acesso em: 01 dez 2022

OTSUKA, T.; SASABE, S.; TANABE, T. Hydrogen diffusion in Fe–Ni alloys around room temperature. **Journal of Nuclear Materials**, v. 386-388, p. 884–887, 30 abr. 2009.

PENG, Y. et al. Research on pulse electrodeposition of Fe-Ni alloy. **AIP Advances**, v. 4, n. 3, p. 031301, mar. 2014.

RIBAMAR, Giovani Gonçalves; LOBO, Candido Jorge de Solza; SILVA, Marcelo José Gomes da. CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS Fe-Ni PROCESSADAS POR METALURGIA DO PÓ: influência dos parâmetros nas propriedades mecânicas. In: **69º Congresso Anual da ABM - Internacional**, São Paulo – Brasil, p. 7471-7480, jul. 2014. Editora Blucher.

ROSADO, D. B. **Comparação do efeito da fragilização por hidrogênio em aços com resistência à tração acima de 1000 MPa.** Porto Alegre: UFRGS, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, 2011.

SWARTZENDRUBER, L. J.; ITKIN, V. P.; ALCOCK, C. B. The Fe-Ni (iron-nickel) system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 12, n. 3, p. 288–312, jun. 1991.

TAKAKUWA, O.; MANO, Y.; SOYAMA, H. Increase in the local yield stress near surface of austenitic stainless steel due to invasion by hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 11, p. 6095–6103, 4 abr. 2014.

TAKETOMI, Shinya; MATSUMOTO, Ryosuke; HAGIHARA, Seiya. Molecular Statics Simulation of the Effect of Hydrogen Concentration on {112} Edge Dislocation Mobility in Alpha Iron. **Isij International**, [S.L.], v. 57, n. 11, p. 2058-2064, 2017. Iron and Steel Institute of Japan. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.isijint-2017-172>. V. G. Gavriljuk, V. N. Shivanyuk, J. Foct, Acta Mater. 2003, 51, 1293–1395.

TEHRANCHI, A.; CURTIN, W. A. The role of atomistic simulations in probing hydrogen effects on plasticity and embrittlement in metals. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 216, p. 106502, jul. 2019.

VIEIRA JUNIOR, L. E. et al. Produção e caracterização de uma liga Fe-Ni obtida por processamento coloidal aquoso e reação de estado sólido. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 21, p. 921–929, 2016.

WACK, M.; VOLK, M.; WEI, Q. Magnetic Properties of the Iron–Nickel System: Pressure, Composition, and Grain Size. **Magnetic Fields in the Solar System**, p. 383–406, 2018.

WASIM, M.; DJUKIC, M. B. Hydrogen embrittlement of low carbon structural steel at macro-, micro- and nano-levels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 3, p. 2145–2156, jan. 2020.

XING, X. et al. Hydrogen inhibited phase transition near crack tip – An atomistic mechanism of hydrogen embrittlement. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 31, p. 17146–17153, jun. 2019.