

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO
CENTRO CIENCIAS TECNOLOGICAS
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

RENAN SOUZA ALGARVES

FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM PARAFUSOS DE VEÍCULOS
PESADOS

SÃO LUÍS/MA

2019

RENAN SOUZA ALGARVES

**FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM PARAFUSOS DE VEÍCULOS
PESADOS**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual do Maranhão como requisito para obtenção de título de Engenheiro Mecânico. Orientado pelo Prof. Dr. José Roberto Pereira Rodrigues.

SÃO LUÍS/MA

2019

Algarves, Renan Souza.

Fragilização por hidrogênio em parafusos de veículos pesados / Renan Souza Algarves. – São Luís, 2019.

... f

Monografia (Graduação) – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual do Maranhão, 2019.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Pereira Rodrigues.

Elaborado por Giselle Frazão Tavares- CRB 13/665

RENAN SOUZA ALGARVES

**FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM PARAFUSOS DE VEÍCULOS
PESADOS**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual do Maranhão como requisito para obtenção de título de Engenheiro Mecânico. Orientado pelo Prof. Dr. José Roberto Pereira Rodrigues.

APROVADO EM: ____/____/____

Prof. Dr. José Roberto Pereira Rodrigues.

Prof. Dr. Fabio Alejandro Carvajal Flores

Prof. Dr. Jean Robert Pereira Rodrigues

SÃO LUÍS/MA

2019

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a Deus, pois foi quem me deu vida, saúde, e cuidou de mim em todo o tempo de minha vida.

Meus sinceros agradecimentos ao meu orientador, Prof. Dr. José Roberto P. Rodrigues, pela paciência e por não desistir deste projeto.

Ao meu amigo, Prof. Fernando Especialista em Didática do Ensino Superior, que me ajudou para melhorar este trabalho.

Agradeço a minha mãe e pai, que sempre se importaram comigo e me ajudaram em tudo que precisei para chegar até aqui concluir este trabalho.

Aos meus irmãos, Débora e Michael, que sempre foram ótimos motivadores.

À minha esposa e companheira, Keuliane, que me ajudou muito a enfrentar os desafios que a vida coloca a nossa frente.

Aos amigos do trabalho, que tem sido uma ótima influência para minha vida estudantil e profissional.

E a todo corpo docente do curso de Engenharia Mecânica que se dedicou a minha formação profissional.

*Por falta de um prego, a ferradura se perde;
por falta de uma ferradura, o cavalo se perde;
e, por falta de um cavalo, o cavaleiro se perde.*

GEORGE HERBERT

RESUMO

A fragilização do hidrogênio em metais é comum a todas as peças de um veículo. Para o desenvolvimento de nosso trabalho utilizaremos artigos e livros que tratem do tema proposto: Fragilização por hidrogênio de parafusos automotivos. Por meio deste trabalho temos por objetivo principal compreender como se dá o processo de fragilização pelo hidrogênio em aço, em parafusos de motores de combustão interna, de novos e usados. Para melhor compreendermos o tema proposto, dividimos em quatro partes nosso trabalho: a primeira é sobre os principais aspectos do hidrogênio e suas reações. A segunda parte é acerca dos efeitos do hidrogênio quando em contato com metais. A terceira é sobre a danificação pelo hidrogênio em parafusos de veículos pesados. Já a quarta parte trata dos métodos propostos para minimizar o problema. O método utilizado para o melhor desenvolvimento de nosso trabalho foi a análise de textos, e a busca de imagens sobre a fragilização dos metais por meio do hidrogênio.

Palavras – Chave: Fragilização. Hidrogênio. Metais. Parafusos. Veículos pesados

ABSTRACT

The embrittlement of hydrogen into metals is common to all parts of a vehicle. For the development of our work we will use articles and books that deal with the proposed theme: Hydrogen embrittlement of automotive screws. Through this work we have as main objective to understand how the process of hydrogen embrittlement in steel, in new and used internal combustion engine bolts takes place. To better understand the proposed theme, we divide our work into four parts: the first is about the main aspects of hydrogen and its reactions. The second part is about the effects of hydrogen when in contact with metals. The third is about hydrogen damage in heavy vehicle bolts. The fourth part deals with the proposed methods to minimize the problem. The method used for the best development of our work was the text analysis, and the search for images about the embrittlement of metals through hydrogen.

Keywords: Frailization. Hydrogen. Metals Screws Heavy vehicles

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Átomo de hidrogenio.....	3
Figura 2.2 : Isotopos de hidrogênio comum, deutério e trítion. (Adaptado de Manual da Química).....	4
Figura 2.3 : Ligação iônica. (Adaptado de educacao.uol).....	5
Figura 2.4 : Ligação covalente. (Adaptado de educacao.uol).....	6
Figura2.5:Hidrogênio. (Adaptado de alunosonline.uol).....	6
Figura 3.1 : Comportamento mecânico do aço api 5l x-60 com e sem hidrogênio. (Adaptado de Vianna) – Teses COPPE/UFRJ.....	10
Figura 3.2 : Difusão do hidrogênio via reticulado cristalino. (Adaptado de Bockris, 1977).....	11
Figura3.3:Material produzido. (Adaptado de WildeBueno).....	12
Figura 3.4 : Interação do hidrogênio para que apareçam trincas. (Adaptado de LIPPOLD,2015).....	13
Figura 3.5 : Solubilidade x temperatura do hidrogênio.(ASM, 1985).....	13
Figura 3.6 : Estrutura CFC com espaços maiores em seus interstícios. (Callister 10ªed. 2018).....	14
Figura 3.7 : Estrutura CCC com espaços menores em seus interstícios. (Callister 10ªed. 2018).....	14
Figura 4.1 : Parafusos, elementos de fixação dentro do motor.....	15
Figura 4.2 : Parafuso e porca de fixação da balança, que sustenta os feixes de molas, quebrados.....	16
Figura 4.3 : Estrutura químicas de óleos vegetais. (Adaptado de Oliveira e Silva, 2011).....	16

Figura 4.4 : Parafuso e porca de fixação da balança, que sustenta os feixes de molas, quebrados. No detalhe, toda a peça impregnada de adubo.....17

Figura 4.5: Reação de óleo vegetal (usado como biocombustível) com um reagente, álcool, que tem como resultado outros hidrocarbonetos e fuga do hidrogênio.....17

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	x
1. Introdução.....	01
1.1 Objetivos.....	02
1.2 Geral.....	02
1.3 Específicos.....	02
2. Principais aspectos do hidrogênio e suas reações.....	03
2.1 Isótopos do hidrogênio.....	04
2.2 O hidrogênio molecular.....	04
2.3 Sobre as ligações químicas.....	05
3. Efeitos do hidrogênio quando em contato com metais.....	07
3.1 Fragilizações de metais por hidrogênio.....	09
4. Danificação pelo hidrogênio em parafusos de veículos pesados.....	15
5. Considerações finais.....	20
6. Referências bibliográficas.....	21

1. INTRODUÇÃO

Existem ainda muitas perguntas sobre a fragilização de peças de aço por hidrogênio. Muitas peças têm sofrido fraturas e quebras por razão da absorção do hidrogênio através da corrosão, soldagem, limpeza ácida, galvanoplastia, no momento da formação austenítica da uma peça, entre outros.(HUDSON,1996).

Muitas vezes no momento da torção dos parafusos em oficinas mecânicas percebe-se que alguns deles já se encontram fragilizados, trazendo um sério problema ao técnico responsável pela manutenção do veículo e conseqüentemente ao dono do bem. Isto nos leva a realizar um estudo sobre a fragilização por hidrogênio de parafusos localizados no cabeçote de motores de veículos pesados ou em outras áreas em que se percebe a presença abundante deste átomo.(CHRISTENSEN et al., 2006).

Deste modo, vemos que os motores modernos trazem consigo algumas mudanças em seus sistemas, como a diminuição do peso e um melhor desempenho no gerenciamento do combustível e ignição. Assim, aumentando a pressão em suas câmeras e também o aquecimento de seus componentes de vedação e fixação, no caso, arruelas e parafusos.(CHRISTENSEN et al., 2006).

Logo, os materiais sofrem muito por causa da vibração e choques que continuamente lhes trazem prejuízos, muitas vezes, fraturas e sucessiva quebra.

Existe também o caso de parafusos que mesmo trabalhando fora do motor entram em contato com o átomo H já na sua fabricação e são lançados no mercado à disposição do consumidor.(NORTON,2013).

A força do torque e o ângulo em que ele é aplicado sobre a peça podem com certeza trazer danos ao material, no entanto, mesmo que todo o procedimento do mecânico esteja correto, existe a quebra, pois há uma série de variáveis envolvidas, entre elas a fragilização do aço pelos átomos de hidrogênio que é o tema escolhido neste estudo.(NORTON,2013).

1.1 OBJETIVOS

1.2 Geral

- Entender o processo de fragilização pelo hidrogênio em parafusos de motores a combustão interna fabricados em aços.

1.1.3 Específicos:

- Identificar os diferentes mecanismos de fragilização por hidrogênio em aço carbono;
- Reconhecer em que condições se dão os danos causados pelo hidrogênio em parafusos de veículos automotivos, em especial, os pesados.
- Apresentar algumas propostas para diminuir os danos causados pelo hidrogênio.

2. PRINCIPAIS ASPECTOS DO HIDROGÊNIO E SUAS REAÇÕES

Ao analisar a estrutura do átomo do hidrogênio, percebemos que é de longe o mais abundante no universo, e apesar disso, não o encontramos com facilidade na natureza.(MAHAN,2003)

Devido sua densidade e peso, serem muito pequenos, estes átomos em sua forma de molecular, formada com outro semelhante, monta a molécula de H_2 , que é um gás que não possui cheiro, invisível ao olho humano. É quatorze vezes menos denso que a molécula de água, e que atravessa e se evade facilmente da atmosfera deste planeta.(TENG,2010).

Podemos encontrar o H^o em muitas moléculas de outros compostos químicos, como no gás metano (CH_4) , no metanol (C_2H_6) e mesmo no elemento que temos em abundância em nosso planeta, na molécula de água (H_2O). (TENG,2010).

O mais simples de todos os elementos químicos conhecidos, tem apenas um próton em seu núcleo e a um elétron circulando em torno deste, na camada mais externa, conforme apresentado na figura 2.1 (TENG,2010).

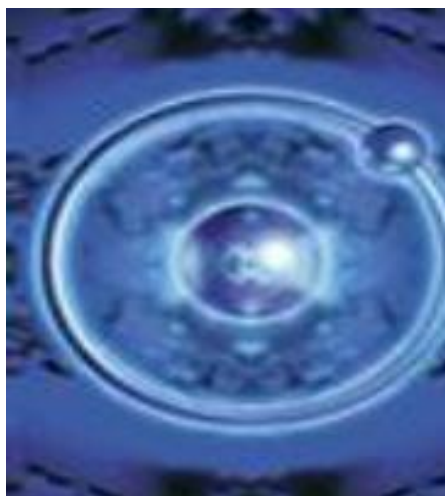


Figura 2.1 Representação da estrutura atômica do hidrogenio.

O hidrogênio em seu estado gasoso é incolor, muito fácil de conseguir a partir da eletrólise da água, logo é um átomo que está presente em uma enorme quantidade em nosso planeta.(TENG,2010).

Somos capazes de encontrar este átomo abundantemente nos hidrocarbonetos, como o petróleo, conseqüentemente, na gasolina, no diesel, também no gás natural e no carvão mineral, entre outros. Logo, podemos identificar o átomo H em uma série de elementos que usamos para transformação de energias e utilizá-los em muitas máquinas do nosso dia a dia.(OLIVEIRA E SILVA.2011).

Este átomo pode se unir a outro semelhante a ele mesmo compartilhando apenas um único elétron, já que possui apenas um em sua camada eletrônica e precisa de dois para manter-se estável.(TENG, 2010).

2.1 Isótopos do hidrogênio

Até hoje, são conhecidos 3 isótopos de hidrogênio. Isótopos, são átomos que possuem mesmo número de prótons, contudo diferentes números de massa, devido a quantidade de nêutrons, também ser diferente. No caso do H, estes são: o hidrogênio ($1H^1$), que não possui nêutrons, apenas prótons, o deutério ($1H^2$), que em sua composição dispõe de um próton e um nêutron, e o trítio($1H^3$) que conta com 1 próton e dois nêutrons. Dos três isótopos, apenas o trítio é radiativo (TENG,2010). Na figura 2.2 é apresentado os três isótopos de hidrogenio.

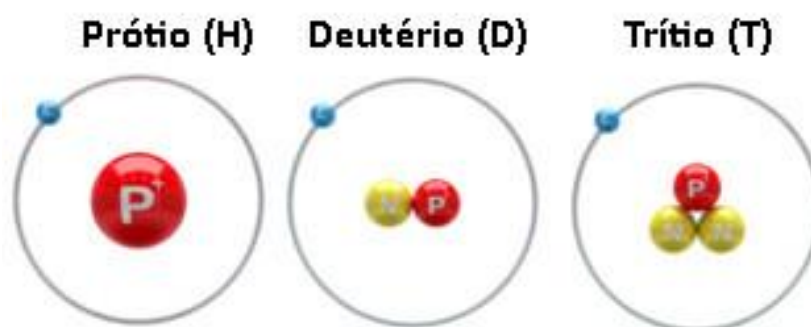


Figura 2.2 Representação dos três isótopos de hidrogênio: Prótio, deutério e trítion. (Adaptado de manual daquímica)

2.2 O hidrogênio molecular

Já é conhecido que o hidrogênio necessita de apenas uma ligação covalente simples, e que precisa de apenas mais um elétron para se tornar estável, e assim formar o gás H_2 . (Lee, J.D,1996).

O comprimento da ligação H-H é de aproximadamente $0,74 \text{ \AA}$ ($\text{\AA} = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} m$), e para se chegar a este número utiliza-se de uma técnica cristalográfica de difração de Raio -X. (Lee, J.D,1996). A molécula do gás H_2 tem pouca força atração com qualquer outra molécula. (Lee, J.D,1996).

2.3 Sobre as ligações químicas

As ligações químicas acontecem partir da combinação, ou compartilhamento de elétrons no nível de valência entre dois ou mais átomos. O hidrogênio muitas vezes poder abster-se de um elétron, o que faz dele um cátion H^+ , e em outras vezes este átomo pode ganhar um elétron transformando-se em um ânion, hidreto H^- , este pode ser encontrado em arranjos estruturais com metais alcalinos e alcalinos-terrosos.(Atkins, P. W.2012).

A maioria dos átomos para se adquirir estabilidade precisa ter em sua última camada oito elétrons, exceto em casos especiais, como é o caso do hidrogênio, que possui apenas um elétron livre na última camada e para se estabilizar precisa de apenas mais um.(Atkins, P. W.2012).

Nas ligações químicas muitas vezes estes átomos são mais fortes que outros, em suas ligações, em termos de eletronegatividade, isto faz com estes em vez de compartilharem um ou mais elétrons, eles o roubam. Na figura 2.3, é apresentado uma representação da ligação iônica que o hidrogênio faz com alguns metais.

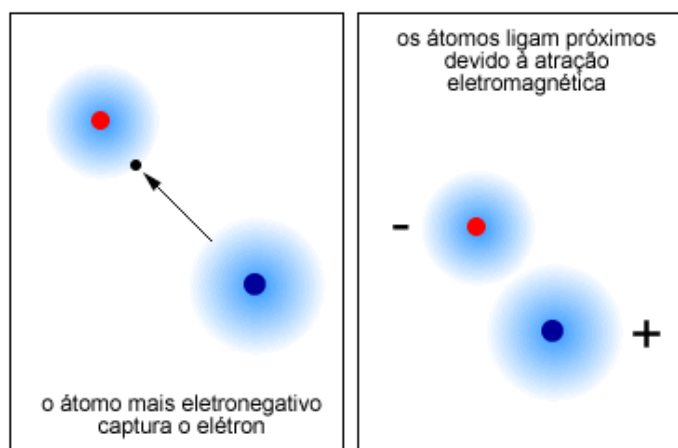


Figura 2.3 Representação da ligação iônica que o hidrogênio faz com alguns metais . (Adaptado de educacao.uol)

Neste caso o mais fraco terá que ceder definitivamente o elétron para o mais forte, assim deixando de ser nêutron para passar a ser íon, por causa do equilíbrio desfeito entre prótons e elétrons que os átomos possuem. Seja ele carregado positivamente por perder elétrons ou negativamente por ganhar, ele poderão se atrair ao serem colocados próximos por causa da força eletromagnética entre eles, em que cargas opostas tendem à atração entre si. Sendo assim formarão o que conhecemos como Ligação Iônica.(TENG,2010).

O hidrogênio faz este tipo de ligação com alguns metais, mesmo não sendo um ametal ele tende a ganhar elétrons. É o caso da ligação entre ele e o magnésio

(MgH₂). (TENG, 2010). Mas há também casos em que os dois átomos tem uma eletronegatividade grande, isto faz com que estes não consigam capturar os elétrons uns dos outros definitivamente, ao se aproximarem. Um leva o elétron do outro, logo este que foi roubado o toma de volta, e ainda vai lá e pega outro do que roubou, assim perpetuando o vai e volta de elétrons, tornando entre eles um tipo de ligação em que há o compartilhamento. Esta ligação entre átomos é conhecida como Ligação Covalente, ver figura 2.4. (MAHAN, 2003).

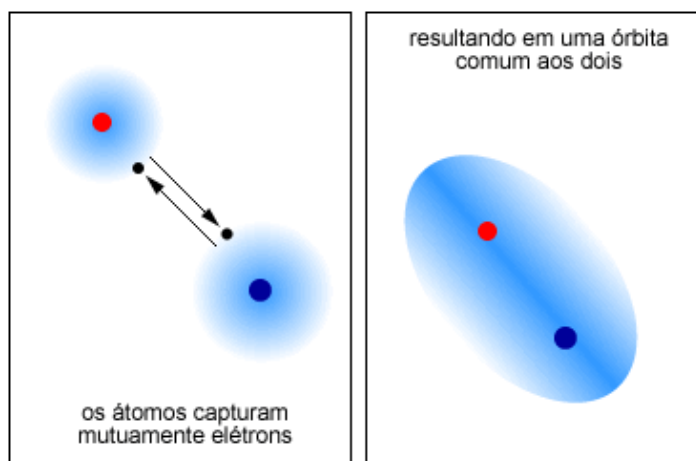


Figura 2.4. Representação da covalente que o hidrogênio faz com alguns metais. (Adaptado de educacao.uol)

A ligação covalente é o tipo de ligação que a hidrogênio faz com o oxigênio formando uma molécula de água (H₂O) ou a ligação que ele faz com o carbono formando o gás metano (CH₄). Enfim é o tipo de ligação feita entre não metais. Conforme apresentado na figura 2.5, o hidrogênio pode simplesmente compartilhar um elétron com outro átomo semelhante, pois precisa apenas de um elétron para se tornar estável e adquirir a forma de gás, conforme. (MAHAN, 2003).

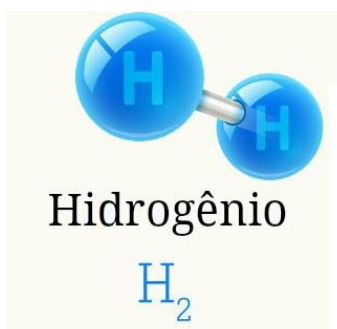


Figura 2.5 Representação do compartilhamento de um elétron com outro átomo semelhante de hidrogênio. (Adaptado de alunonline.uol.)

3. EFEITOS DO HIDROGÊNIO QUANDO EM CONTATO COM METAIS

Há muito tempo tem se notado efeitos deletérios nas propriedades dos aços causados pelo átomo de Hidrogênio. Ele tem comprometido, por exemplo, a ductilidade de peças de metálicas.(apud. Robertison, 2001).

Indústrias químicas, petroquímicas, e muitas outras que trabalham com processamentos de metais, têm enfrentado vários tipos de problemas com o átomo ^1H . (apud. Robertison, 2001).

Estes problemas foram documentados primeiramente por Johnson (1975) (apud. Robertison, 2001). Ele teria observado essa redução da ductilidade em materiais de ferro e aço. Desde então se tem observado que estes efeitos nas propriedades mecânicas dos materiais não estavam presentes apenas em materiais metálicos (apud. Robertison, 2001).

Na revista ABTS - Edição 24, com publicação em Julho a Agosto de 1977 - Revista Tratamento de Superfície e Noticiário da Galvanoplastia, já existia uma preocupação com a danificação do material com hidrogênio, principalmente nas operações com decapagem e recobrimento eletrolítico em soluções aquosas. Nestas ocasiões o hidrogênio se desprendia e se incluía na película superficial base.(ABTS,1977).

Era notado a partir de experimentos que a superfície perdia suas propriedades físicas, e também se notava que o maior efeito destrutivo estava nas peças de aços que passavam por endurecimento por tratamentos térmicos, e que a origem dessas incorporações do H, seria nos procedimentos que envolviam decapagem e eletrólise. (ABTS,1977).

Muitas vezes trabalhadores de depósitos de níquel brilhante se deparavam com situações em que precisavam amarrar peças com fios de cobre, e o fio níquelado se tornava quebradiço. Perceberam que esta ação de se tornar quebradiço não se dava pela camada de níquel que tinha uma espessura maior que 20 microns, e ao verificar no microscópio foi constatado eu a microestrutura cristalina do cobre havia mudado..(ABTS,1977).

Nos tratamentos eletrolíticos, é extraordinária a taxa de desprendimento do H, além disso, percebeu-se uma variância neste desanexo de acordo com o a deposição do metal..(ABTS,1977).

Em outra publicação da revista ABTS - Edição 23, com publicação de Setembro a Outubro de 1986 - Revista Tratamento de Superfície e Noticiário da Galvanoplastia, trás o título de “Fragilização por Hidrogênio, um fenômeno mal compreendido”, com um artigo de autoria de José Maria Vespuci Gomes, da GaltecGalvanoquímica Ltda. Neste artigo ele diz

que ainda não estava claro o fenômeno da fragilização por hidrogênio que no processo de acabamento de superfícies trazia trincas e danos ao material. Até aquele momento não existia uma teoria que pudesse explicar com mais clareza o fenômeno e como este causava tensões por um átomo tão simples e pequeno.

Ainda neste artigo Vespuci Gomes comenta que nos processos de acabamento de superfície como normalização, aquecimento, alívio de tensões e recozimento, é de total importância um pós tratamento térmico para que seja extraído pelo menos o excesso de hidrogênio .(ABTS,1986).

A danificação pelo hidrogênio é decorrente em metais puros quando este átomo está acima de um nível tolerado, produzindo altíssimas tensões internas e acima de tudo, diminuindo violentamente a capacidade de deformação do material..(ABTS,1986).

As peças mais sujeitas ao problema de danificação pelo H seriam as que sofriam extremos esforços mecânicos como tração, torção, torque, ação de mola, ou até peças que continham esforços próprios de conformação como é o caso de peças para estampagem ou as peças que eram usinadas a alta pressão, pois as tensões envolvidas no trabalho que estas peças desempenham solicitam altíssima qualidade..(ABTS,1986).

O uso de óleos para usinagem, que tenha característica de extrema pressão, de um material metálico normalmente poderiam gerar problemas de danificação.(ABTS,1986).

No início do século XX houve os primeiros casos de observação nas formações de flocos em metais cujos problemas estavam ligados a um fenômeno denominado “termal cracking”, “hairlinecracking, ou “flaking”. No momento da fabricação de componentes militares, e aços de alto carbono que eram utilizados na fabricação de trilhos e rodas forjadas de aplicação ferroviária. (Murphy &Steiner,1986).

Naquela época este tipo de defeito no material era considerado irrelevante já que não faziam nenhuma associação da falha com o átomo ^1H . Já nos anos 30 do século passado a indústria reconheceu que a falha era ocasionada pelo Hidrogênio, no entanto, por mais que se esforçassem no controle do átomo no metal, ainda não existia nenhuma forma eficaz comprovada.Em meados dos anos 40 e 50 a criação de flocos e a fragilização por hidrogênio foi reconhecida como principais problemas em metais associados ao ^1H . Nesta época chegou-se à fabricação de peças metálicas a vácuo, o que dificultaria a introdução do hidrogênio nos interstícios dos metais no meio processo. (Murphy & Steiner, 1986).

Em 1990 foi a vez da “*NationalAeronauticsand Space Administration- NASA*” dar a sua contribuição no estudo da fragilização por hidrogênio, tendo em vista problemas que estavam tendo com tanques de combustíveis nos quais eram armazenados o composto. Neste

evento, foi considerado que problema poderia atingir também ao meio ambiente. Primeira vez que isto fora considerado, se tratando do assunto (Lawset al., 1969; Gray,1972).

No século XX, Woodtli&Kieselbach (2000) aprofundaram os estudos sobre fragilização por hidrogênio dando exemplos recentes de peças problemáticas em decorrência da fragilização pelo ^1H .

Atualmente este assunto é discutido com bastante relevância, se tratando de mecanismos que minimizem os danos causados à peças por causa da fragilização pelo hidrogênio em algumas indústrias principalmente a automobilística, setores de elementos de fixação e de revestimento (Adaptado de Kline, 2000).

Apesar de todos estes esforços apresentados aqui, ainda não existe uma forma realmente eficaz para que não aconteça este fenômeno, apenas formas para diminuir a fragilização. Wojciechowski (2011), explica que a decapagem ácida, com ácido clorídrico que seria uma boa forma de diminuir a entrada do átomo de hidrogênio nos interstícios dos metais está sendo ignorada nas linhas de zincagem por causa da falta de literatura técnica sobre o assunto.

3.1 Fragilizações de metais por hidrogênio

Alguns aços passam por uma redução da ductilidade e do seu limite de resistência à tração quando em seu material infiltra-se o átomo de hidrogênio (H). A este fenômeno dar-se o nome de Fragilização por Hidrogênio ou trincamento induzido pelo hidrogênio, ou ainda trincamentosob tensão devido ao hidrogênio. (Callister,2008).

Por ser um átomo muito pequeno o hidrogênio pode se infiltrar na estrutura do material, em cavidades pequenas, e o acúmulo deste átomo pode acarretar em perda de resistência mecânica do material deixando-o quebradiço. (Hardie, *et al.*, 2004).

Em particularidade, o H_2S , é severamente perigoso no processo de corrosão de materiais, pois este tem a capacidade de gerar com facilidade o H^0 (hidrogênio atômico), que, pois sua vez penetra na estrutura cristalina dos metais provocando trincas e fraturas. (GRARCIA et al.,2001).

Em outras palavras, inicialmente hidrogênio molecular não é o grande vilão. A molécula de hidrogênio é grande para se infiltrar nos espaços intersticiais. Quem realmente pode fazer esta infiltração é o hidrogênio atômico derivado do que sobrou de outras ligações químicas realizadas no metal.

De acordo com a figura 3.1, quando os átomos de hidrogênio atômico penetram nas pequenas falhas entre um átomo e outro do aço, eles se combinam e ficam presos entre as descontinuidades já na forma de hidrogênio molecular causando as trincas e danificando o material, ver figura 3.1. [PONTE, et al., 2001; SILVA, 2002].

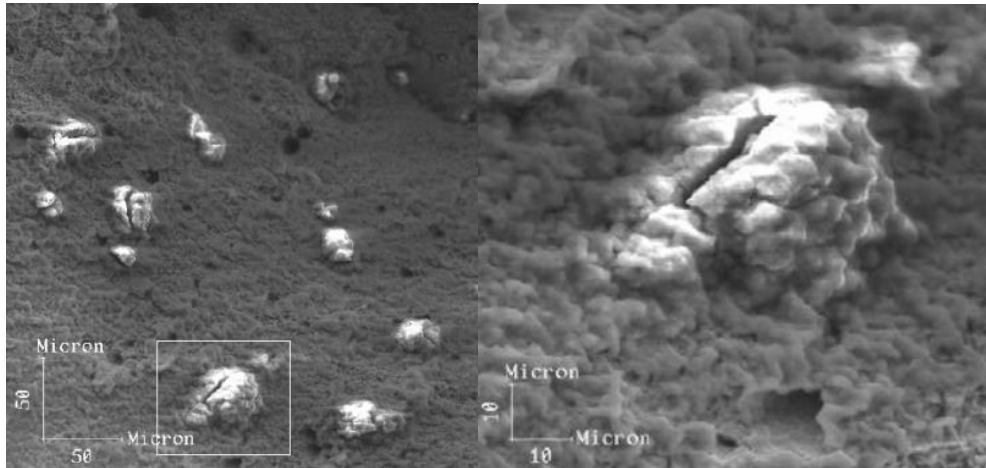
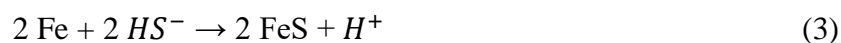


Figura 3.1 Comportamento mecânico do aço API 5L X - 60 com a presença de hidrogênio (Adaptado de Vianna).

Chaves et.al (2001), aponta vários componentes derivados do craqueamento catalítico do petróleo para produção de produtos mais leves, que são altamente rentáveis, no entanto geram com eles o ácido sulfídrico (H₂S) , ácido cianídrico (HCN) e amônia(CH₃). Estes produtos atestam claramente o quanto este ambiente pode ser corrosivo, além do que todo maquinários envolvido é sujeito a danificação pelo H.

Nas refinarias de petróleo, onde estes elementos são formados e onde também há presenta de água (H₂O). (Chaves et.al 2001). Em exemplo de corrosão dos aços, estas reações podem ser dadas através das equações 1, 2, e 3:



O H⁰ é o hidrogênio que pode ser incorporado nas paredes do aço, e depois fazendo uma ligação covalente com outro átomo de hidrogênio e se transformando na molécula de gás (H₂):



O ferro pode se apresentar de uma forma geral, na forma cúbica de corpo centrado e cúbico de faces centradas. Estas alterações quanto à estrutura provocam efeitos diretos na difusão (Matsumoto, Inoue e Taketom, 2008). Na figura 3.2 é apresentado a difusão do hidrogênio via reticulado cristalino.

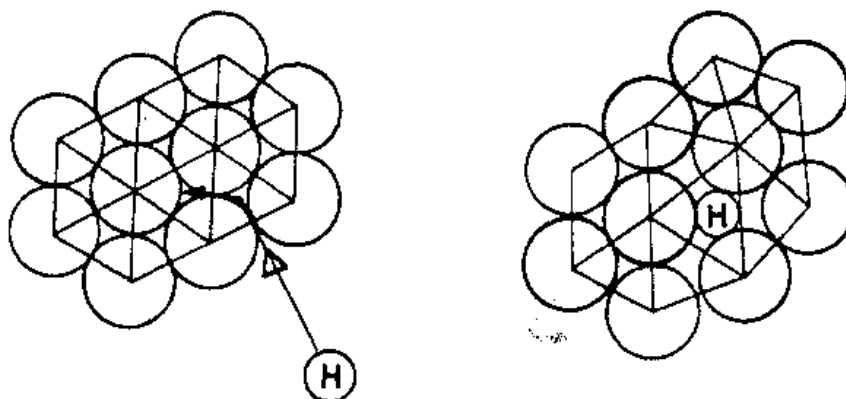


Figura 3.2 Representação da difusão do hidrogênio via reticulado cristalino. (Adaptado de Bockris, 1977).

Em termos gerais nota-se uma diferença entre as propriedades dos materiais quando em sua estrutura cristalina há um átomo pequeno em seus interstícios. Com a aplicação de tensões residuais ou uma tensão de tração sob o material ele tende a apresentar trincas que podem crescer e se espalhar pela superfície e interior de uma peça, por exemplo, fabricada com este material e submetida a um local onde a presença do átomo ^1H é constante. Isto pode ocorrer de diferentes formas, seja de forma natural ou induzida, entre estas estão, a decapagem de aços pelo ácido sulfúrico, vapor d' água, altas temperaturas, tratamentos térmicos, etc.(Matsumoto, Inoue e Taketom, 2008).

As danificações só ocorrem pela grande quantidade de átomos H retida na estrutura cristalina da matéria. O principal problema é saber exatamente a quantidade de H que o material pode aguentar sem que haja estragos, fazendo assim um controle e aumentando a qualidade da peça e sua vida útil. [PONTE, et al., 2002; SILVA, 2003].

Quantificar o hidrogênio retido é extremamente difícil, pois este resultado pode ser alterado por vários fatores como a composição do metal, da microestrutura, tipo de falha e do nível de tensões na peça.[PONTE, et al., 2002; SILVA, 2003].

O átomo H também não fica preso apenas nos interstícios, ele pode estar preso em defeitos microestruturais, conhecidos também como sítios, como deslocações, contornos de grão, inclusões não metálicas e outras mais, conforme apresentado na figura 3.3.[ZAKROCZYMSKI *et al.*,1999].

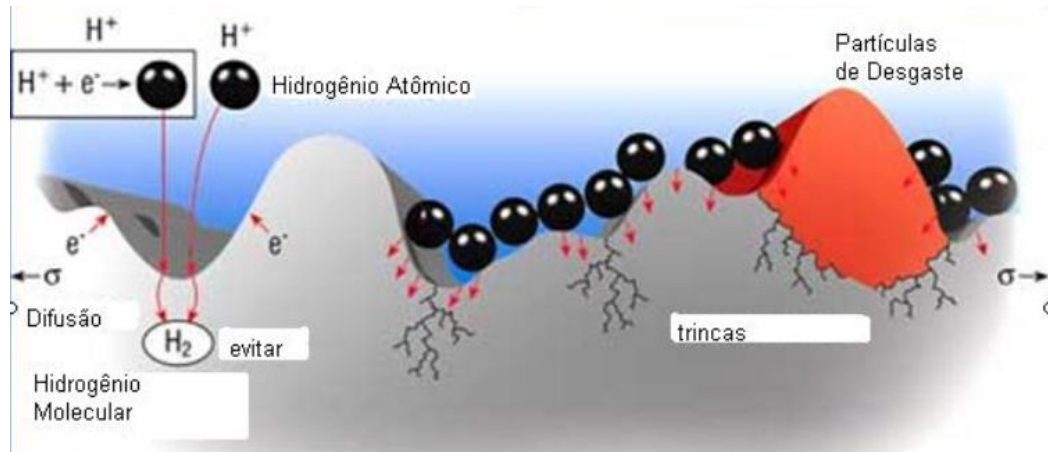


Figura 3.3 Representação do mecanismo de difusão do átomo de H preso em defeitos microestruturais. (Material Adaptado de Wilde Bueno).

O hidrogênio também pode ficar retido no material em decorrência de altas temperaturas. É comum que o aço passe por processos com altas temperaturas em tratamentos térmicos, ações de soldagens, processos de forjamento e fundição, principalmente. Ao ser colocado o material em contato com a umidade, ou por processo de resfriamento ou por contato com a atmosfera, em tempos de chuva ou frio, ou até mesmo pela alta umidade do ar, [ZAKROCZYMSKI *et al.*, 1999]. A reação química mostra a formação do H₂ gasoso:



Como também acontece nas outras formas de penetração do H, parte deste hidrogênio vira moléculas de gás e vai embora, e outra parte fica presa nos espaços do material. [ZAKROCZYMSKI *et al.*, 1999].

Normalmente percebemos isso no momento da soldagem, que é feita em alta temperatura juntamente com um eletrodo úmido ou o fluxo granulado que também pode estar úmido, isto poderá acarretar problemas à soldagem. [ZAKROCZYMSKI *et al.*, 1999].

Na figura 3.4 é apresentado os três fatores importantes para a que uma trinca apareça em decorrência da entrada do átomo H no material. (LIPPOLD, 2015). Esta figura mostra como a microestrutura de alta dureza, com o hidrogênio e somados com as tensões acabam gerando danos à peça.

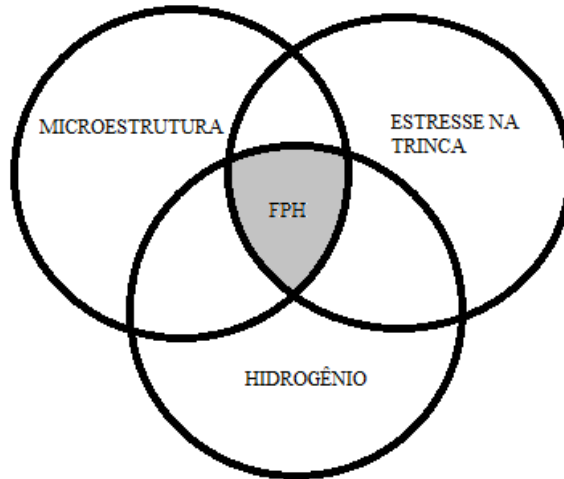


Figura 3.4 Interação do hidrogênio para que apareçam trincas em decorrência da entrada do átomo H no material. (Adaptado de LIPPOLD, 2015).

De acordo com a figura 3.5, a taxa de disseminação do átomo H no material é alta, e ele se difunde pela zona termicamente afetada, espalhando o hidrogênio ainda mais na superfície e conseqüentemente para dentro da peça. (LIPPOLD, 2015).

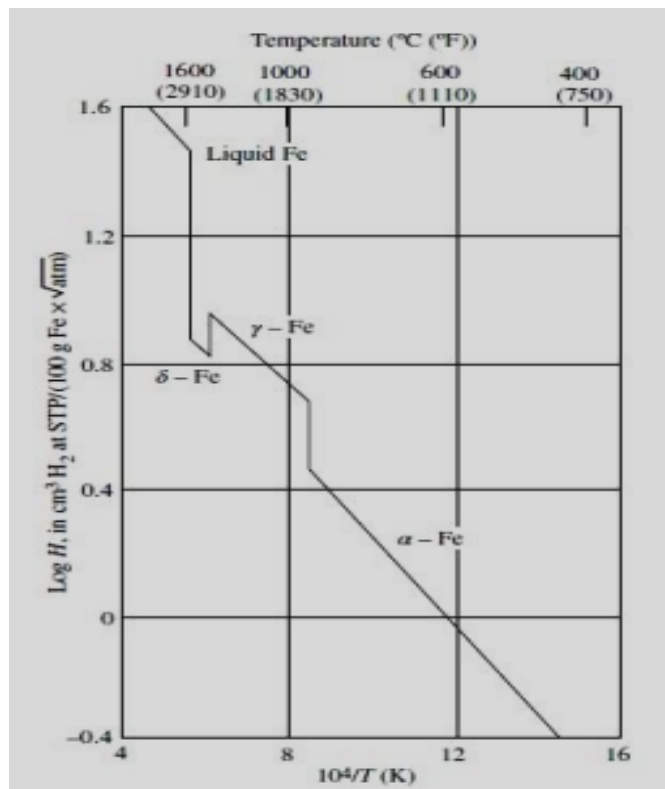


Figura 3.5. Relação da solubilidade em função da temperatura do hidrogênio em metais. (Adaptado de ASM, 1985).

Nas figuras 3.6 e 3.7, são apresentadas as estruturas CFC e CCC respectivamente. Como a austenita possui uma estrutura do tipo CFC (Cúbica de Face Centrada) ela consegue dissolver o hidrogênio com mais facilidade, pois nela contém espaços intersticiais maiores que nos aços ferríticos que tem uma estrutura do tipo CCC (Cúbica de Corpo Centrado). (LIPPOLD, 2015).

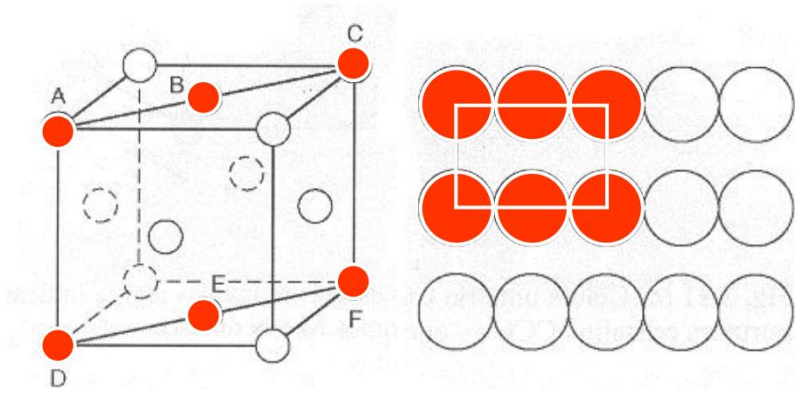


Figura 3.6 Representação da estrutura CFC com espaços maiores em seus interstícios. (Adaptado de Callister, 2018).

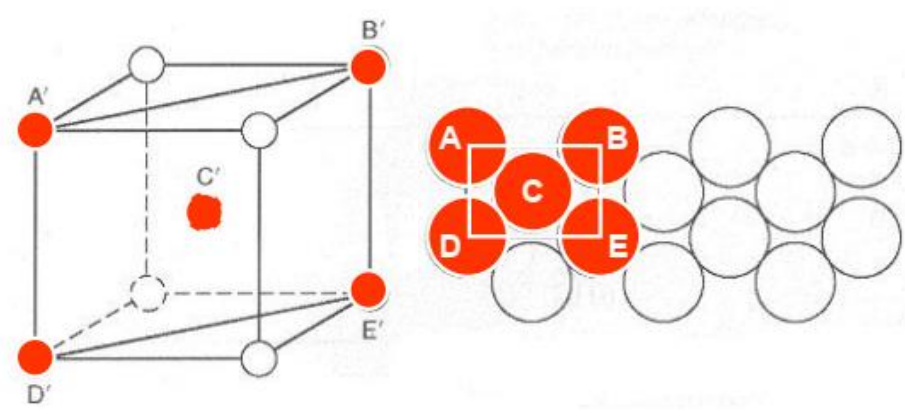


Figura 3.7 representação da estrutura CCC com espaços menores em seus interstícios. (Adaptado de Callister, 2018).

Nessas condições as ligas de aço CFC são mais resistentes a ataques do hidrogênio que as ligas de estrutura CCC. Os átomos de hidrogênio podem percorrer pelos espaços intersticiais dependendo também da temperatura e do material em que o átomo atua. (LIPPOLD, 2015).

4. DANIFICAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM PARAFUSOS DE VEÍCULOS PESADOS.

Poucas pessoas tem mostrado interesse nos estudos sobre parafusos e porcas, mas a realidade é que são estes pequenos instrumentos de um projeto mecânico que darão a sustentação e muitas vezes ate um pequeno ajuste desses farão a calibragem necessária para que o projeto funcione harmoniosamente. (Norton, 2013).

As empresas que projetam parafusos e produzem em grande quantidade desses pequenos elementos de fixação tem lucrado milhões, onde muitos são utilizados, inclusive, na indústria automobilística e aeronáutica. (Norton, 2013).

Na figura 4.1, são apresentados alguns parafusos e elementos de fixação dentro do motor. Em muitas fontes de hidrogênio, os elementos de fixação estão em contato direto, e apesar de serem dimensionados para exercerem funções que suportam altas tensões, vibrações e choques mecânicos, estes elementos também ao sofrerem danificações pelo átomo H, e estas podem trazer grandes prejuízos a maquina.(CHRISTENSEN et al., 2006) .



Figura 4.1. Alguns parafusos e elementos de fixação localizados dentro do motor sujeito a fragilização por hidrogênio .

Entre estas fontes encontramos combustíveis fósseis, tanto na extração quanto no transporte. Também podemos nos deparar com a amônia, que é uma forte fonte de hidrogênio pela facilidade de estocá-lo e ter um custo baixo em sua produção. Além disso, a sua disposição e distribuição no mercado é enorme (CHRISTENSEN et al., 2006) . Na figura 4.2, são apresentados alguns parafusos impregnados por amônia. A amônia é utilizada em fertilizantes ou adubos, produtos de limpeza e na refrigeração industrial.

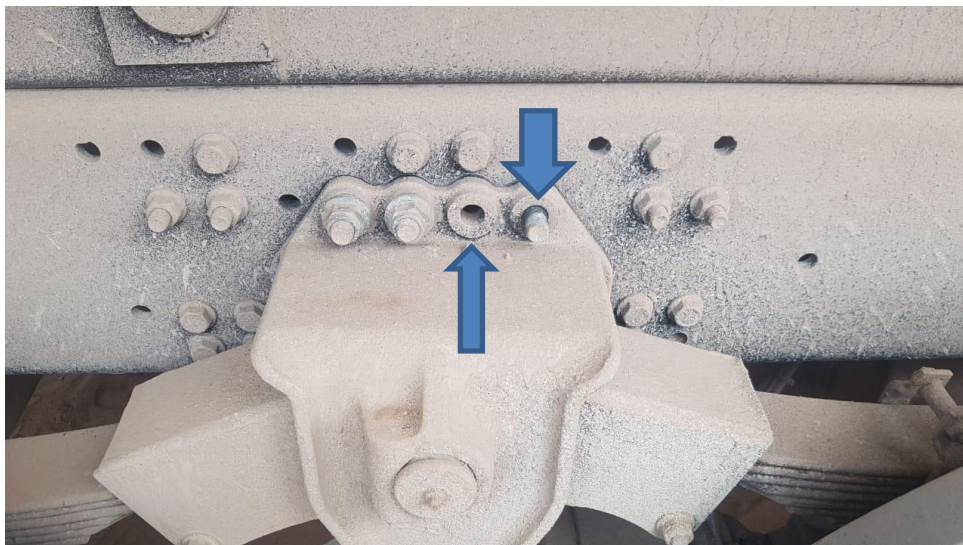


Figura 4.2. Parafuso e porca de fixação da balança, que sustenta os feixes de molas impregnados por amônia.

Muitos veículos pesados tem tido problemas com o contato direto de seus elementos de fixação com produtos repletos do H. Parafusos de dentro do motor e caixa de marchas têm se submetidos a fontes de combustíveis como o próprio diesel e óleos lubrificantes, todos hidrocarbonetos de cadeias longas de carbono e hidrogênio, juntamente com outros compostos.(CHRISTENSEN et al., 2006). Como exemplo do composto químico são apresentados nas figura 4.3 e 4.4, as estruturas químicas do ácido graxo, glicerol, triglicerídeo e parte de uma caixa de marcha de um ônibus articulado repleta de óleo, respectivamente..

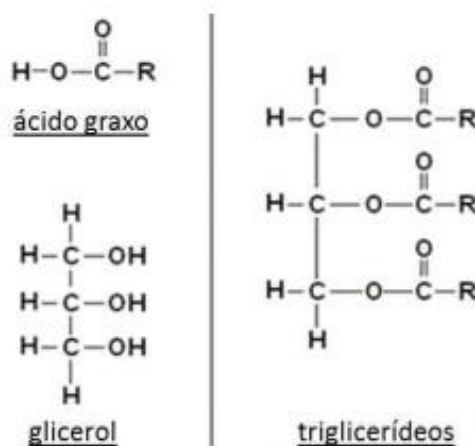


Figura 4.3 Representação da estruturas químicas do ácido graxo, glicerol e do triglicerídeo. (Adaptado de Oliveira e Silva, 2011).



Figura 4.4. Caixa de marcha de um ônibus articulado repleta de óleo.

A queima de combustíveis fósseis e óleos lubrificantes, sejam de forma sintética ou vegetal podem gerar átomos de hidrogênios que ficam soltos na superfície do do material, podendo se inserir em sua estrutura e causar danos tanto na parte superficial quanto em sua parte mais interna. Abaixo, o esquema da quebra da cadeia carbonica, formação de novos componentes químicos, e liberação de átomos H. (CHRISTENSEN et al., 2006) . Na figura 4.5, é apresentado o mecanismo de reação do biocombustível (óleo vegetal) com álcool, com a formação de hidrocarbonetos e hidrogênio.

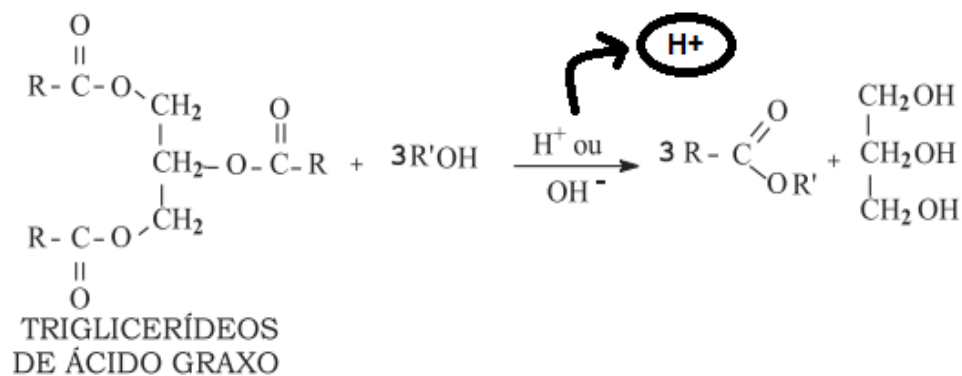


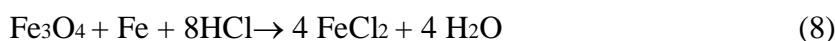
Figura 4.5. Representação do mecanismo de reação do biocombustível (óleo vegetal) com álcool, resultando outros hidrocarbonetos e formação de hidrogênio.

Na grande maioria das vezes os parafusos são submetidos a lavagem química e outras até mergulhados e deixados por dias em soluções hidrocarbonicas, soluções ácidas e,

até mesmo recebem “revestimento anódico de sacrifício e em sua maioria são eletrodepositados” (ASTM F2078-08a, 2008). Dentro todos, um dos mais agressivos é o mecanismo de decapagem ácida.

A decapagem ácida é um mecanismo onde se pode retirar todos os componentes que recobrem o metal, como por exemplo, óxidos, ou seja, quando aparece a ferrugem ou outra substância na superfície do parafuso ele é submetido a uma solução química ácida, ou eletroquímica, para que este volte a ter uma melhor aparência. No entanto, este processo é perfeito para entrada de grande quantidade de átomos H na estrutura no parafuso. Como este é um material que trabalha com constantes tensões, a fragilização em termos proporcionais ao tamanho, é enorme. (ASTM B374, 2006).

Mesmo que este processo seja apenas com a utilização de ácidos minerais, estes são compostos por ácido clorídrico. A entrada nestes ácidos nos espaços onde há óxidos atua sobre os óxidos, nas trincas, até chegar nas camadas superficiais e mais internas reagem com o metal, e causam liberação de hidrogênio (Hudson, 1996). As equações 7, 8, e 9, abaixo mostram esta reação:



A solução que Hudson (1996), dá ao problema é a utilização de inibidores, são soluções que diminuem a taxa da reação química e eletroquímica. Assim nos processos de decapagem e limpeza dos óxidos estes podem se tornar eficazes, pois não influenciam na retirada da camada oxigenada do material e tem alta afinidade com o ferro, reduzindo e tornando mais difícil a entrada do H na estrutura do material.

Outro processo que pode reduzir os riscos de danificação é o de desidrogenação. Consiste em aquecer a peça a uma determinada temperatura, sem que esta possa gerar alterações metalúrgicas ao material antes que o hidrogênio possa causar danos ao arranjo atômico da peça (ASTM F2078-08a, 2008). Logo, por meio de difusão o átomo H pode se retirar do meio, mas é difícil dizer por quanto tempo esta temperatura deve permanecer para que o material esteja salvo de danos, visto que, tudo depende da estrutura cristalina, procedimento aplicado e composição química do material. (JIS B 1044, 2001; ISO 9588 (2007)).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para muitos é desconhecida a ação que um átomo tão pequeno pode fazer numa peça. Estas informações são extremamente importantes para todo o tipo de indústrias, não só a automotiva, pois a grande maioria das que utilizam o aço como matéria-prima também se utiliza de parafusos como elemento de fixação.

É importante salientar que, como a permeabilidade do hidrogênio na estrutura cristalina do aço depende da composição química, temperatura, manuseio, tensões aplicadas, dentre outros fatores, a fragilização por hidrogênio ainda não tem uma solução definitiva para impedir danos ao material. Além disso, os parafusos sempre estarão em contato com hidrocarbonetos ou soluções que possam causar absorção do átomo H, no entanto, como descrito neste trabalho sempre há formas e cuidados a serem tomados a fim de minimizar os danos.

Apesar dos parafusos serem peças de pequeno custo, trazem prejuízos enormes quando fraturadas em sua rosca ou quebrados, daí a importância de estudar os mínimos detalhes do projeto de uma máquina e os possíveis problemas que possam aparecer, tudo isso, visando diminuir riscos e custos à indústria e ao consumidor.

Enfim, os riscos, danos e problemas com as máquinas sempre vão aparecer, sendo papel do engenheiro estudar, entender, procurar ou criar soluções para minimizar ou resolver estas adversidades.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABTS - Edição 23 - Publicação_ Setembro_Outubro1986 - Revista Tratamento de Superfície e Noticiário da Galvanoplastia

ABTS - Edição 24 - Publicação_ Julho_Agosto1977 - Revista Tratamento de Superfície e Noticiário da Galvanoplastia

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F2078-08a**: standard terminology relating to hydrogen embrittlement testing. West Conshohocken, Pennsylvania, United States of America, 2008. 4p.

ASM HANDBOOK, Vol. 09. **Metallography and Microstructures**.ASM International,1985

ATKINS, P. W.; Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente, 5. ed., Bookman: Porto Alegre, 2012.

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Bookman: Porto Alegre, 2001.

CALLISTER, William D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2008. 705p.

<https://www.manualdaquimica.com/quimica-geral/isotopos.htm>

HUDSON, R. M. Pickling and Descaling. In: American Society for Metals International. **ASM Metals Handbook Volume 5: Surface Engineering, second printing**. Materials Parks, Ohio,United States of America: American Society for Metals International, 1996. p.156-184.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION.**ISO 9588: 2007**: metallic and other inorganic coatings – post-coating treatments of iron or steel to reduce the risk of hydrogen embrittlement. Switzerland, 2007. 9p.

JAPANESE STANDARDS ASSOCIATION.**JIS B 1044: 2001**: fasteners – electroplated coatings. Akasaka Minato-ku, Tokyo, Japan, 2001. 9p.

KLING, S.R. Hydrogen hysteria.**ProductsFinishing**, v.64, p.6-6, 2000.

LAWS, J.S.; FRICK, V.; MCCONNELL, J. Hydrogen gas pressure vessel problems in the M-1 facilities. In: **National Aeronautics and Space Administration. NASA Contractor Report: CR-1305**. National Aeronautics and Space Administration: Washington, DC, United States of America, 1969. p.1-57.

Lee, J.D.- Química Inorgânica- 4ª Edição- Editora Edgar BlucherLtda- 1996,-São Paulo - Brasil.

LIPPOLD, J.C. **Welding Metallurgy and weldability of stainless steels** / John C.Lippold, Damian J. Kotechi.P. cm. "A Willey-Interscience publication". 2005.

MAHAN, Bruce H. & MYERS, R. J. Química - Um CursoUniversitário.Ed. Edgard Blucher LTDA: São Paulo, 2003.

MURPHY, E.L.; STEINER, E.L. Hydrogen-Its occurrence, determination, and control in steel forgings. In: NISBETT, Edward.; MELILLI, Albert (Ed.). **Steel forgings-ASTM Special Technical Publication-STP 903**. American Society for Testing and Materials: Philadelphia, Pennsylvania, United States, 1986. p.573-582.

NORTON, ROBERT L. **Projeto de máquinas** [recurso eletrônico] : uma abordagem integrada / Robert L. Norton ; [tradução: Konstantinos DimitriouStavropoulos ... et al.]. – 4. ed. – Dados eletronicos. – Porto Alegre :Bookman, 2013.

OLIVEIRA E SILVA, ALBERTO EDUARDO DE. **Transposição didática: A química dos óleos lubrificantes**. Brasília,2011.

ROBERTSON, I.M. The effect of hydrogen on dislocation dynamics.**Engineering Fracture Mechanics**, v.68, p.671-692, 2001.

TENG, A. **Hydrogen Energy**. Solid State II.Department of Physics – University of Tennessee.2010.

VOJCIECHOVSKI, A.L. Uma abordagem prática da decapagem com ácido clorídrico antes da eletrodeposição de zinco. **Revista Tratamento de Superfície**, n.15, p.38-43, 2011.

WOODTLI, J.; KIESELBACH, R. Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking.**Engineering Failure Analysis**, v.7, p.427-450, 2000.