ESTUDO DA INTERAÇÃO E DOS DANOS CAUSADOS PELO HIDROGÊNIO AOS METAIS

ADILAR GONÇALVES DOS SANTOS JUNIOR[1], LUCIANO VOLCANOGLO BIEHL[2]

RESUMO

Dentre os vários tipos de degradações as quais os metais estão propensos, a interação com o hidrogênio é uma das menos esclarecidas e que vem ganhando importância devido à descoberta de novas reservas de petróleo e da possibilidade de utilização do hidrogênio como combustível. O objetivo principal deste estudo foi de ampliar o conhecimento da interação do hidrogênio com os metais e ligas. Iniciou-se pela descrição do mecanismo físico-químico, o qual geralmente engloba quatro etapas: adsorção física, adsorção química, penetração e difusão. Apontou-se o fato de que apenas o hidrogênio atômico é capaz de se difundir no metal sólido. Foram descritas algumas características qualitativas (como sítios aprisionadores) e quantitativas (como difusividade e solubilidade) do hidrogênio no metal. Na segunda parte do trabalho foi estudado o dano resultante da interação, desde suas teorias até a proposição de uma classificação, bem como a descrição das diferentes formas de dano, que incluem empolamento, fragilização, ataque por hidrogênio, defeitos provenientes da fabricação e formação de hidretos A pesquisa constatou-se a importância do assunto, confirmando que este é um campo de estudos vasto e não totalmente compreendido, o qual representa um grande desafio científico e tecnológico.

PALAVRAS-CHAVES: Dano por Hidrogênio. Fragilização por Hidrogênio. Hidrogênio nos Metais e Ligas. Interação Hidrogênio-Metal.

ESTUDY OF THE INTERACTION AND THE DAMAGES CAUSED BY THE HYDROGEN TO METALS

ABSTRACT

Among the several types of degradations which metals are susceptible, the interaction with hydrogen is one of the less enlightened and it has its importance increasing due to the discovery of new oil reserves and the possibility of using hydrogen as a fuel. The main aim of this study was to develop the knowledge of the interaction of hydrogen with metals and alloys. The first step was to describe the physical-chemical mechanism, which usually includes four stages, physical adsorption, chemical adsorption, penetration and diffusion. It was pointed out the fact that only atomic hydrogen is able to diffuse in solid metal. Some qualitative features (such as trapping) and quantitative (such as diffusivity and solubility) of hydrogen in metal were described. In the second part of the work was studied the resulting damage from the interaction, since the theories until the proposition of a

[1]Especialista em Engenharia de Campo – Construção e Montagem pela Universidade Federal do Rio Grande – FURG. E-mail: adilargsj@gmail.com

[2] Doutor em Ciências dos Materiais – Professor da Universidade Federal do Rio Grande – FURG. E-mail: lucianobiehl@furg.br

classification, as well as the description of the different forms of damage, including blistering, embrittlement, hydrogen attack, defects from manufacturing and hydride formation. The research proved the importance of the matter, confirming that this is a vast field of study and not quite comprehended, which represents a great scientific and technological challenge.

KEYWORDS: Hydrogen Damage. Hydrogen Embrittlement. Hydrogen in Metal and Alloys. Interaction Hydrogen-Metal.

1. INTRODUÇÃO

Na infinidade de segmentos da atividade humana são encontrados diversos tipos de estruturas, equipamentos, utensílios e afins feitos a partir dos metais e suas ligas, os quais são submetidos aos mais variados tipos de ambientes e condições. Muitas modificações não desejadas, como variação das propriedades mecânicas e físicas, podem ocorrer nesses componentes devido a interações inesperadas, como esforços não previstos, fluência, situações de fadiga, etc. Um caso especial de falha é a deterioração química e eletroquímica proveniente da ação do meio ambiente sobre o material, a qual é denominada corrosão. Porém existe um tipo específico de deterioração, proveniente da interação dos metais e suas ligas com o hidrogênio, que apesar de muitas vezes ser colocado como uma forma de corrosão é na verdade um tipo de dano que surge, não exclusivamente, como resultado de reações de corrosão.

A pesquisa neste campo de estudos é justificada principalmente pelos desafios em dois setores distintos, o de hidrogênio combustível e o setor de óleo e gás. Para o primeiro faz-se necessário o desenvolvimento de materiais capazes de armazenar e distribuir este tipo de combustível, já que este se apresenta como proeminente fonte de energia mundial, devido ao fato de ser renovável e não poluente. Já em relação ao setor de óleo e gás, existe a tendência de um aumento significativo na produção de petróleo no Brasil em vista da descoberta de novas reservas deste combustível fóssil, e de acordo com Gomes [1], cerca de 25% das falhas ocorridas nesta indústria são provenientes da interação dos metais com o hidrogênio.

Schweitzer [2] define o termo dano por hidrogênio como o resultado da degradação física e mecânica das propriedades dos metais devido à ação do hidrogênio. A preocupação da influência negativa do hidrogênio no comportamento dos metais e suas ligas é agravada

pelo fato de que este elemento é extremamente abundante e existe em uma ampla variedade de ambientes.

Do ponto de vista qualitativo, salvo algumas exceções, para que seja possível a ocorrência do dano por hidrogênio é necessária uma fonte de hidrogênio molecular (H_2) bem como alguma reação que propicie a geração de hidrogênio atômico (H), isso é justificado pelo fato de que apenas o hidrogênio atômico é capaz de se difundir no metal em condições normais de pressão e temperatura. Ainda deve-se considerar a influência da estrutura cristalina do metal, microestrutura, presença de sítios aprisionadores, etc. No que diz respeito ao ponto de vista quantitativo, outras características devem ser levadas em conta na análise da interação hidrogênio-metal, como difusividade, solubilidade e permeabilidade.

O dano por hidrogênio se manifesta de diversas maneiras, como trincas, bolhas, formação de hidretos, perda de ductilidade, entre outros [3]. O aspecto da falha ou o modo a que esta ocorre está diretamente ligado ao mecanismo pelo qual o dano por hidrogênio acontece. Cada tipo de dano tem atributos específicos e distintos entre si. As variáveis que definem sua classificação incluem: o tipo de material, a temperatura, a fonte de hidrogênio e o processo de fabricação.

O objetivo deste artigo foi aprofundar o conhecimento acerca dos danos causados pelo hidrogênio aos metais e ligas. O estudo incluiu desde o mecanismo físico-químico de interação hidrogênio-metal, bem como as variáveis qualitativas e quantitativas envolvidas no processo, posteriormente foi proposta uma classificação para os diferentes tipos de danos causados pelo hidrogênio.

2. A INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM OS METAIS E LIGAS

2.1. O Elemento Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, tendo como característica ser um gás seguro, limpo e de alto valor calorífico [4]. Atkins [5] destaca que, dentre todos os elementos, o hidrogênio é o mais simples já que, em sua maior parte, ele é formado por um elétron e um próton. Além disso, apesar de ser abundante no universo há pouco hidrogênio livre na terra, pois suas moléculas são tão leves e movem-se tão rapidamente que tendem a escapar da gravidade do planeta, por isso ele é geralmente encontrado na forma de composto.

A maior parte de hidrogênio da terra está na forma de água ou hidrocarbonetos (formando os combustíveis fósseis como carvão, petróleo e gás natural).

Conforme Fukai [6], o hidrogênio apresenta vários atributos únicos, como por exemplo, sua reatividade com muitos elementos distintos até mesmo em baixas temperaturas. No geral, esse comportamento pode ser descrito por três características: a) médio valor de eletronegatividade (aproximadamente 2,2 na escala de *Pauling*), isso significa que o hidrogênio pode formar diferentes tipos de ligação química com vários elementos, b) pequeno tamanho atômico, c) pequena massa nuclear.

No que se refere à presença do hidrogênio nos metais, ele pode ser encontrado em várias formas, as quais predominam [7]:

- Hidrogênio atômico em solução sólida;
- Hidrogênio atômico presente em defeitos como discordâncias, vazios, entre outros;
- Hidrogênio na forma de gás H_2 ou o CH_4 presente em cavidades ou superfícies livres;
- Sob a forma de hidreto (H x M).

2.2. O Mecanismo de Interação do Hidrogênio com os Metais

O hidrogênio no seu estado natural, como gás molecular, tem volume demasiadamente elevado para se difundir na maioria dos metais, exceto quando estes se encontram no estado fundido. Já o hidrogênio atômico é capaz de se difundir de maneira mais rápida que qualquer outro átomo intersticial ou substitucional, devido ao elevado coeficiente de difusão e baixa energia de ativação, ambos relacionados à sua pequena massa [8] apud [7]. Entretanto, antes da difusão ocorre a interação metal-meio, onde o hidrogênio sofre o processo de adsorção e absorção na superfície do metal, somente então se difundido para o interior da rede cristalina [9].

De acordo com Siquara [10], para um processo em que a superfície do metal está em contato direto com o gás hidrogênio, o mecanismo que ocorre é a dissolução, a qual engloba quatro etapas: adsorção física (fisissorção), adsorção química (quimissorção), penetração e difusão, os quais são descritas a seguir:

a) Adsorção física (E_{fis} = 10 kJ.mol^{-1}): As moléculas do gás são fracamente ligadas a superfície através de forças de Van der Waals. Este tipo de interação não envolve transferência de carga entre o substrato e o adsorvido, ou seja, não é uma ligação química propriamente dita [7].

$$H_2(g) \leftrightarrow H_2(ads)$$

b) Adsorção química (E_{quim} = 50 kJ.mol^{-1}): Ocorrem fortes interações entre as moléculas adsorvidas e os átomos da superfície com troca de elétrons entre eles, o que gera uma reação química superficial. Em geral ocorre a dissociação ou decomposição da molécula de gás [10].

$$H_2(ads) \leftrightarrow 2H^+(ads) + 2e^-$$

A etapa de dissociação não é necessária caso o hidrogênio seja depositado na superfície metálica, eletroquimicamente ou por via gasosa, parcialmente dissociado e/ou ionizado [9].

c) Penetração através da superfície: Para que esta etapa aconteça é necessário que os átomos adsorvidos se difundam desde os sítios de dissociação até os locais da superfície que possuem baixa barreira de potencial [9], pois é necessário que os átomos de hidrogênio superem essa barreira de potencial para ter acesso ao interior da rede.

$$H^+(ads) \leftrightarrow H^+(abs)$$

d) Difusão: o átomo se difunde para o interior do metal.

$$H^+(abs) \leftrightarrow H^+(dif.)$$

Conforme Torres [9], no decorrer do processo de dissolução os átomos de hidrogênio podem se recombinar e voltar ao seu estado inicial como moléculas de hidrogênio, por isso a entrada dos átomos de hidrogênio na rede é limitada pela cinética da reação de recombinação. Após absorvido, o hidrogênio que penetra na subsuperfície apresenta uma concentração C_o, e posteriormente a sua movimentação se dá por difusão. A equação a seguir apresenta a reação global para o processo de dissolução do hidrogênio a partir do hidrogênio gasoso H_2 até o hidrogênio difusível H(dif).

$$H_2(g) \leftrightarrow 2H(dif.)$$

A FIGURA 1 apresenta o mecanismo de dissolução do hidrogênio nos metais, representando as quatro etapas descritas acima.

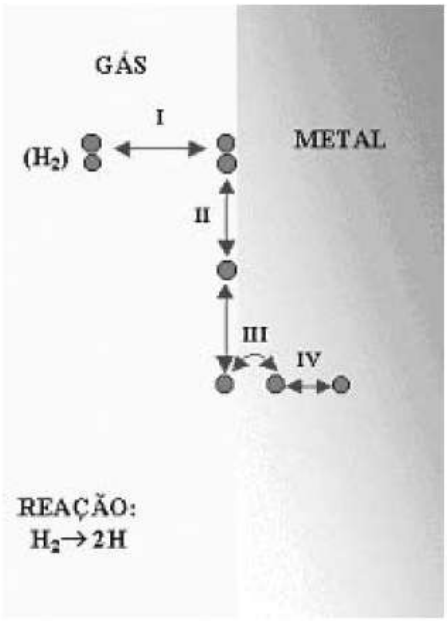

Figura 1 – Mecanismo de dissolução do hidrogênio nos metais [10].

2.3. O Caminho do Hidrogênio na Estrutura Cristalina dos Metais

O hidrogênio que se difunde através das posições intersticiais da rede cristalina apresenta diferente mobilidade de acordo com o tipo de estrutura cristalina. Para o caso do ferro, as estruturas cúbicas de corpo centrado (CCC) e de face centrada (CFC) possuem dois sítios intersticiais, os tetraédricos e os octaédricos. O caminho preferencial do hidrogênio na estrutura cristalina CCC (ferrita, ferro α) é pelos sítios tetraédricos e na estrutura cristalina CFC (austenita, ferro γ) o hidrogênio se direciona preferencialmente para os sítios octaédricos. A FIGURA 2 ilustra os dois tipos de sítios intersticiais para cada estrutura cristalina [9].

Essa preferência de cada estrutura cristalina por determinado sítio intersticial se deve ao tamanho do sítio ou volume livre (ou seja, a facilidade que é oferecida pela rede para o posicionamento do átomo de hidrogênio), como é mostrado na TABELA 1. Na estrutura cristalina CCC (ferrita) o maior interstício é o tetraédrico e seu raio é aproximadamente igual ao menor interstício da estrutura cristalina CFC (austenita), isso ocasiona uma maior solubilidade do hidrogênio na austenita em relação à ferrita [6].

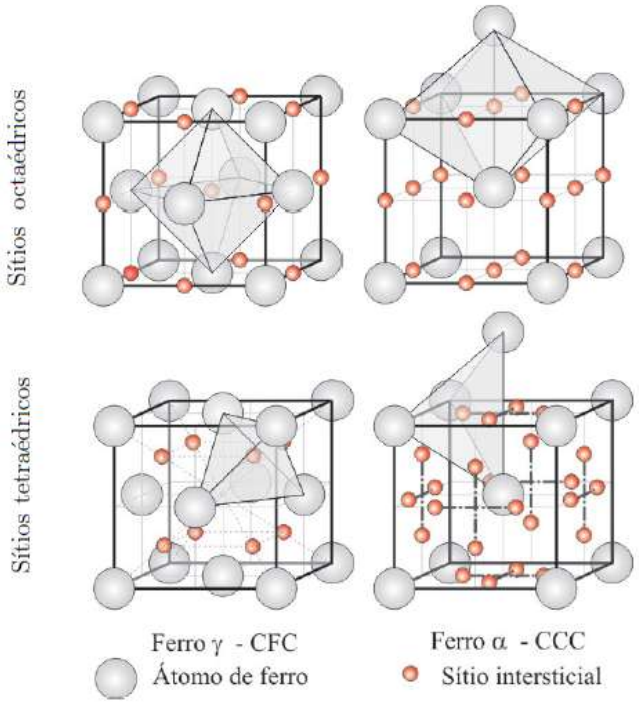

Figura 2 - Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos ocupados pelo hidrogênio nas estruturas cristalinas CCC e CFC [9].

Tabela 1- Tamanho e número de sítios intersticiais para as estruturas CCC e CFC.

Estrutura	CFC		CCC	
Tipo de sítio	Octaédrico	Tetraédrico	Octaédrico	Tetraédrico
Número de sítios intersticiais por átomo do metal	1	2	3	6
Esfera de raio (1)	0,414	0,225	0,155	0,291

Fonte: adaptado de Fukai [6]
(1) Esfera de raio representa o valor máximo para ser acomodado no espaço intersticial formado pelos átomos esféricos do metal em unidades do raio do átomo do metal.

Entretanto, quando o hidrogênio está dentro do metal, ele não ocupa apenas os sítios intersticiais da rede cristalina durante a difusão, parte do hidrogênio tende a ocupar outras regiões. O conceito a respeito desse caminho alternativo seguido pelo hidrogênio é abordado no tópico a seguir.

2.4. Sítios Aprisionadores de Hidrogênio

O hidrogênio não se difunde uniformemente no interior do metal, pois além de se movimentar entre os sítios intersticiais de forma aleatória, pode ser aprisionado ou retardado em algum dos vários tipos de defeitos, que atuam como armadilhas, os quais são definidos como aprisionadores de hidrogênio [9].

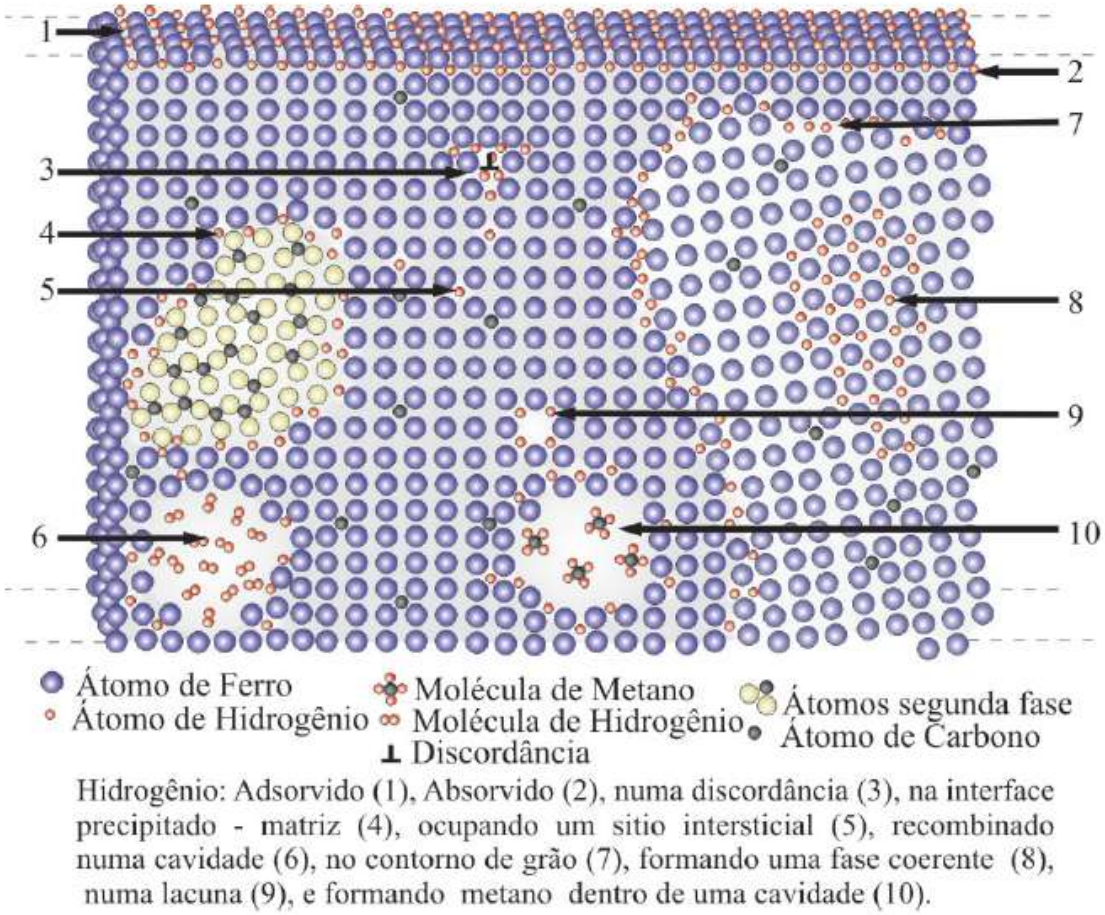

Figura 3 – Representação esquemática da segregação do hidrogênio nos sítios aprisionadores [9].

Dentre os principais sítios aprisionadores podemos citar: contorno de grão, precipitados coerentes e incoerentes, vazios e discordâncias, lacunas, trincas e bolhas, entre outros. A FIGURA 3 ilustra alguns desses aprisionadores.

Dessa forma, entende-se que a suscetibilidade de um metal aos danos por hidrogênio não depende somente das condições de carregamento deste elemento (hidrogenação), mas também dos processos pelos quais esse material foi submetido.

Os sítios aprisionadores são locais na rede cristalina para os quais o hidrogênio é atraído [9]. Segundo Makishi [7], essa força de atração pode ser de origem:

- Eletroquímica: ocorre devido à atração de elementos químicos em solução sólida na rede, atingindo o equilíbrio de cargas eletrônicas.
- Tensionamento local: referente ao posicionamento no campo de tração de uma discordância.
- Temperatura: a localização do hidrogênio de maior temperatura é favorecida pelo gradiente de temperatura, aumentando a solubilidade.
- Termodinâmica: relacionada com as diferenças de potencial químico, dependente do coeficiente de atividade, concentração de hidrogênio e coeficiente de interação com outro elemento químico.

Além disso, as descontinuidades físicas da rede cristalina também têm influência energética ao longo de interfaces (contorno de grão, maclas, interface entre partículas de segunda fase e matriz), o que favorece o acúmulo de hidrogênio nessas regiões.

Conforme Torres [9], as principais consequências do aprisionamento de hidrogênio em metais e ligas são:

- Incremento da solubilidade aparente do hidrogênio na matriz;
- Menor difusividade aparente, ocasionado o aumento do tempo de difusão;
- Possível modificação na cinética da penetração, devido a mudanças na atividade do hidrogênio na superfície;
- Segregação do hidrogênio e o aumento local da concentração, favorecendo os mecanismos de dano causados pelo hidrogênio.

Para que a caracterização de um aprisionador de hidrogênio seja bem realizada é necessário conhecer: a energia de ativação para retirada de hidrogênio, a energia de ligação do hidrogênio, os fatores que determinam a solubilidade e as propriedades de difusão do hidrogênio.

2.5. Fontes de Hidrogênio nos Metais

O hidrogênio pode vir a surgir nos metais desde o processamento, durante a fabricação ou em serviço. Como dito anteriormente, apenas o hidrogênio na sua forma atômica H pode

se difundir nos metais, o mesmo não acontece para o hidrogênio molecular H_2, isso ocorre devido ao maior volume do hidrogênio molecular [11].

Conforme Gentil [11], alguns dos principais processos em que o hidrogênio é absorvido são:

- Hidrogênio retido quando o metal passa do estado líquido para o estado sólido, esse hidrogênio é quase sempre proveniente da reação do metal com a umidade ou com materiais orgânicos;
- Decapagem ácida;
- Deposição eletrolítica de metais, quando há a formação de hidrogênio no cátodo;
- Em fornos de tratamento térmico, onde haja hidrogênio puro ou sob a forma de NH_3 ou hidrocarbonetos;
- Decomposição térmica de hidrocarbonetos a altas temperaturas;
- Craqueamento da amônia;
- Reações com água, em que o metal reage e forma óxido, liberando oxigênio;

Além dessas, têm-se: reações de corrosão, aplicação inadequada de proteção catódica, durante processos termomecânicos, operações de soldagem, entre outras.

Mas não é somente uma fonte geradora de hidrogênio que determina a entrada deste elemento no metal, outra característica relevante é a presença de substâncias conhecidas como venenos, as quais retardam a recombinação do hidrogênio atômico para molecular, o que favorece entrada do hidrogênio no metal. Dentre as substâncias que apresentam essa característica pode-se citar: sulfeto, cianeto, arsênico, selênio, fósforo e antimônio.

2.6. Propriedades Quantitativas do Hidrogênio nos Metais

Cada espécie de metal ou liga metálica pode interagir de forma distinta com o hidrogênio. Essa interação é fortemente influenciada pelas suas características quantitativas, as quais são relacionadas aos fenômenos de transporte. São três as principais propriedades que caracterizam o comportamento do hidrogênio nos metais e ligas, sendo apresentadas e descritas a seguir:

2.6.1. Difusividade (Coeficiente de difusão)

É a propriedade que quantifica a velocidade de propagação do hidrogênio no interior dos metais, sendo considerado o principal parâmetro comparativo referente à interação dos dois. Pode ser determinado através do fluxo resultante das espécies difundentes e do gradiente de concentração [7].

A força motriz da difusão é o gradiente de potencial químico entre o soluto e o solvente, isso para o caso de condições ideais, e é esse gradiente de potencial químico que define o sentido da difusão. Já em condições reais pode ocorrer a influência de forças externas como potencial elétrico, temperatura, tensão e força centrífuga [10].

Geralmente em processos de absorção e dessorção procura-se definir o perfil de concentração dos átomos de gás dissolvidos no metal e sua dependência com o tempo de reação, porém em situações específicas o conhecimento da relação entre a quantidade total de gás absorvido ou dessorvido e a concentração média na amostra em função do tempo, são suficientes [6]. Para tal, podem ser utilizadas as equações de Fick para difusão, as quais são dependentes da condição inicial, distribuição uniforme ou não da concentração, da geometria do corpo sólido e de condições de contorno [7].

Para a primeira lei de Fick, conforme Callister [12], o fluxo de difusão (J) para um processo em regime estacionário em uma única direção (x) é proporcional ao gradiente de concentração e é dado por:

$$J = -D\frac{dC}{dx} \tag{1}$$

onde *D* é o coeficiente de difusão, expresso em metros quadrados por segundo. O sinal de negativo indica que a difusão se dá a partir da concentração mais alta para a concentração mais baixa.

Para situações de regime não estacionário aplica-se a segunda lei de Fick, que para o caso de o coeficiente de difusão não depender da composição e para uma única direção (x) a equação é dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{2}$$

Para correta solução da segunda lei de Fick, em geral, utiliza-se métodos analíticos ou numéricos, e requer o estabelecimento das condições inicial e de contorno [9]. Conforme Baboian [13], a difusividade pode ser expressa pela equação de Arrhenius, que é dada por:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\mathrm{Ea}}{RT}\right) \quad (3)$$

onde D_0 é um fator pré exponencial relacionado a frequência vibracional do hidrogênio e da estrutura cristalina do metal, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

A TABELA 2 apresenta alguns valores dos parâmetros de difusividade D_o e E_a para diferentes metais de acordo com a sua estrutura cristalina. Pode ser observado que para uma mesma temperatura os metais CCC apresentam uma difusão de hidrogênio mais rápida que metais CFC, isso ocorre porque geralmente a distância entre sítios intersticiais é menor na rede CCC, além de uma interferência menos intensa dos átomos de metal nos caminhos de difusão desta rede [14] apud [7].

Tabela 2 – Parâmetros de difusividade *Do* e *Ea* para o hidrogênio em alguns metais.

Metal CFC	*T* (K)	D_0 ($m^2.s^{-1}$) $\times 10^8$	E_a (Ev)
Cu	723-1200	11,3	0,40
Ni	220 – 330	1,8	0,40
	385 – 620	6,7	0,41
	620 – 1200	6,9	0,42
Pd	230 – 760	2,9	0,230
Metal CCC	*T* (K)	*D* ($m^2.s^{-1}$) $\times 10^{-8}$	Q (Ev)
Fe	290 – 1040	4,2	0,040
V	143 – 667	3,1 ± 0,8	0,045
	810 – 1380	8,9	0,113
Nb	108 – 250	0,9 ± 0,2	0,068 ± 0,004
	250 – 560	5,0 ± 1,0	0,106 ± 0,006
	873 – 1390	10	0,144
Ta	90 – 190	0,028 ± 0,012	0,042 ± 0,06

	250 – 573	4,2 ± 1,2	0,136 ± 0,010
	986 – 1386	10	0,167

Fonte: [14] apud [7].

2.6.2. Solubilidade

Conforme Makishi [7], solubilidade (S) é a concentração máxima de hidrogênio que o metal é capaz de reter e pode ser escrita como:

$$S = \sqrt{P_H}.exp\frac{\Delta S}{\mathrm{R}}.exp\left(\frac{-\Delta H}{\mathrm{RT}}\right) \quad (4)$$

onde P_H é a pressão parcial do hidrogênio, ΔS é a variação de entropia, ΔH a variação de entalpia, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

Quando a solubilidade máxima do material é atingida, pode ocorrer a formação de outras fases que contenham hidrogênio [9]. A figura 4 mostra o digrama de fases P (H_2) – T para o sistema F_e-H.

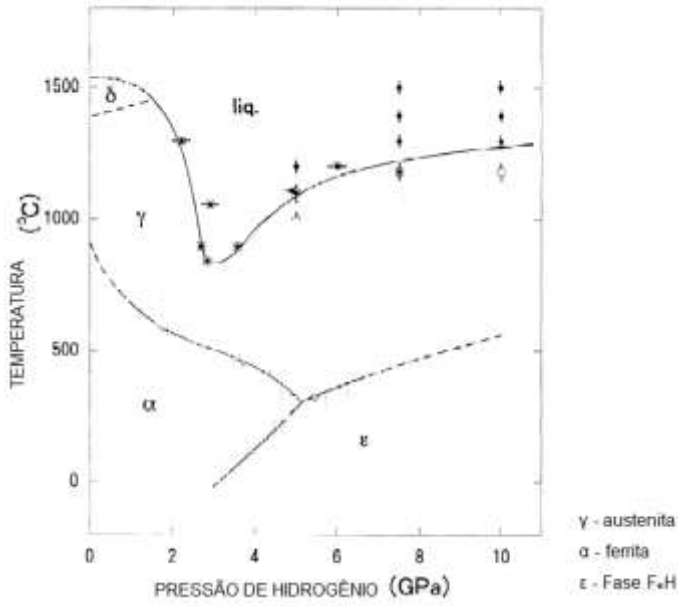

Figura 4 – Diagrama de fases P (H2) – T para o sistema Fe-H (adaptado de FUKAI et. al. [15]).

Alguns materiais apresentam comportamento endotérmico em relação à absorção de hidrogênio, enquanto outros têm comportamento exotérmico. A diferença entre eles é que para materiais exotérmicos (paládio, titânio, etc.) a solubilidade decai com o aumento de temperatura, o contrário é visto para materiais endotérmicos (cobre, ferro, níquel, zircônio, etc.), que têm um ganho de solubilidade com o aumento de temperatura [13].

2.6.3. Permeabilidade

A permeabilidade pode ser definida como o produto da solubilidade pela difusividade, expressão essa que define a eficiência com que o hidrogênio atravessa uma camada padrão de um material sob condições de temperatura e pressão determinadas. Para amostras em chapas em função do tempo (t) e da posição (x) temos a seguinte relação [7]:

$$P\ (x,t) = D.C(x,t) \tag{5}$$

onde *D* é o coeficiente de difusão do hidrogênio no material e *C* a concentração de hidrogênio. Quando o parâmetro de permeabilidade se torna constante e independente do tempo, pode-se escrever:

$$P = D.S \tag{6}$$

onde *P* representa a permeabilidade e *S* o limite de solubilidade.

3. O DANO CAUSADO PELO HIDROGÊNIO AOS METAIS

A interação do hidrogênio com os metais acarreta em modificações nas propriedades mecânicas destes, o que geralmente resulta em fraturas inesperadas [11]. O dano causado pelo hidrogênio é uma forma de falha relacionada à ação do ambiente em que o material está inserido e que está geralmente associada à combinação da presença de hidrogênio com tensões residuais ou aplicadas [3]. A presença do hidrogênio em um material pode ocasionar a falha deste em níveis de tensão muito abaixo que o projetado, o que em algumas situações pode vir a ocorrer após vários anos em serviço [14] apud [7].

Conforme Schweitzer [2], o hidrogênio pode estar previamente presente no metal ou se acumular devido à absorção. O dano geralmente se apresenta da seguinte forma:

- Perda da ductilidade e/ou resistência à tração;
- Propagação de falhas para tensões abaixo do esperado;
- Falhas internas;
- Danos macroscópicos como bolhas, fissuras e trincas.

3.1. Classificação dos Danos Causados pelo Hidrogênio

3.1.1. Empolamento

A FIGURA 5 mostra a parede de um tanque onde no interior há um eletrólito e o exterior está exposto à atmosfera. O hidrogênio atômico é gerado na parede externa como resultado da corrosão e parte desse hidrogênio se recombina na forma molecular, escapando para atmosfera como gás hidrogênio H_2. Do montante de hidrogênio atômico que se difunde, duas partes seguem caminhos diferentes, a maior parcela atravessa todo o material se recombinando na forma molecular no exterior e a outra parte segue para os vazios presentes no metal, onde se acumula, até se recombinar na forma molecular, sendo então impedido de se difundir no metal. Consequentemente a concentração e pressão do gás hidrogênio aumentam dentro do vazio, levando a falha do material [16].

Conforme ASM [17], o empolamento por hidrogênio é normalmente encontrado em aços com baixa resistência mecânica (geralmente com limite de resistência a tração menor que aproximadamente 550 Mpa). A fratura causada tem o aspecto de bolhas (FIGURA 6a) ou desprendimento de camadas (FIGURA 6b).

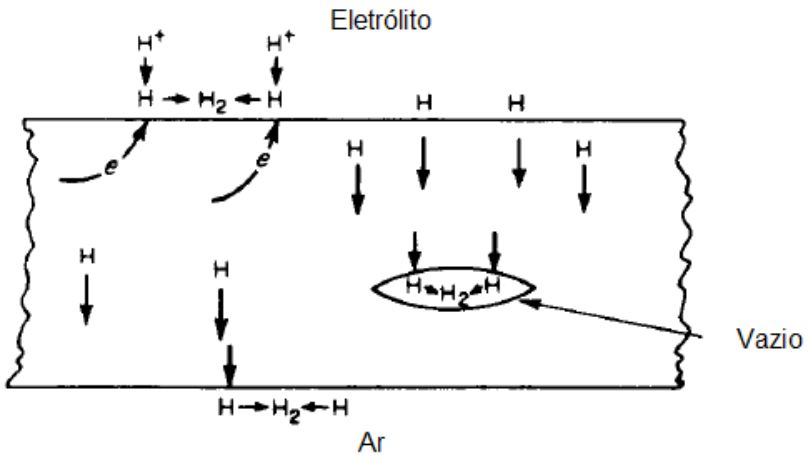

Figura 5 – Esquema ilustrando o mecanismo de empolamento por hidrogênio (adaptado de FONTANA, [16]).

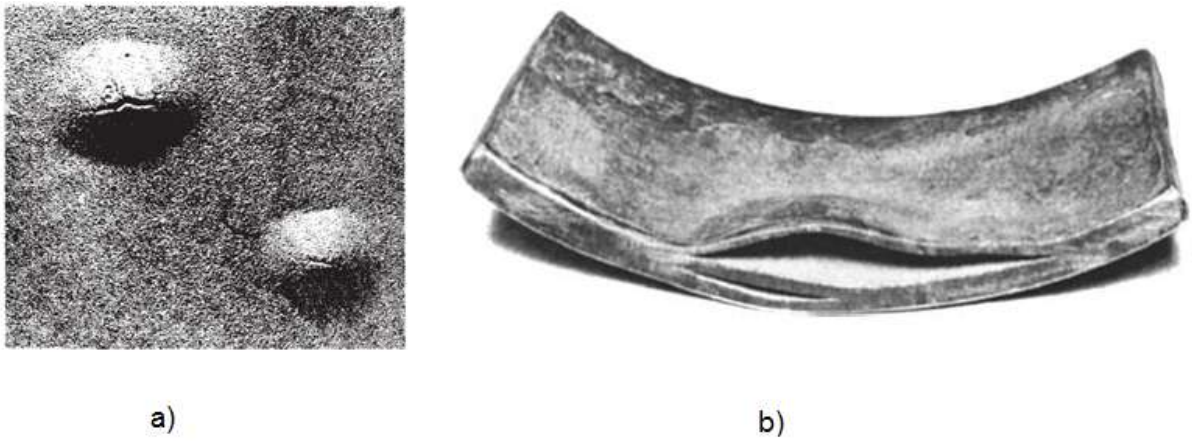

Figura 6 – Falha por empolamento com a) aspecto de bolha e b)desprendimento de camadas [17].

Na prevenção contra o empolamento, recomenda-se o uso de aços contendo níquel ou ligas de níquel, pois este elemento apresenta uma taxa de difusão de hidrogênio muito baixa. Outra sugestão, caso seja viável, deve-se evitar a presença no ambiente de substâncias que maximizem a difusão do hidrogênio, como cianeto, arsênico, fósforo, entre outros.

3.1.2. Fragilização por Hidrogênio

A fragilização ocorre em aços de alta resistência e a suscetibilidade de um metal ao dano aumenta com o aumento do limite de resistência à tração do metal. Conforme Fontana [16], o mecanismo inicial de falha é o mesmo que o empolamento, ou seja, a entrada de hidrogênio atômico no metal, porém o fenômeno completo ainda não é totalmente conhecido. Além disso, o aspecto da falha é diferente do que as bolhas apresentadas pelo empolamento, como mostra a FIGURA 7.

Uma recomendação geral para se evitar a fragilização por hidrogênio, conforme Schweitzer [2], é que alguns metais e ligas são classificados de acordo com a suscetibilidade ao dano, os quais são geralmente restritos a uma dureza máxima de 22 HRC para aços carbono e 35 HRC para ligas metálicas.

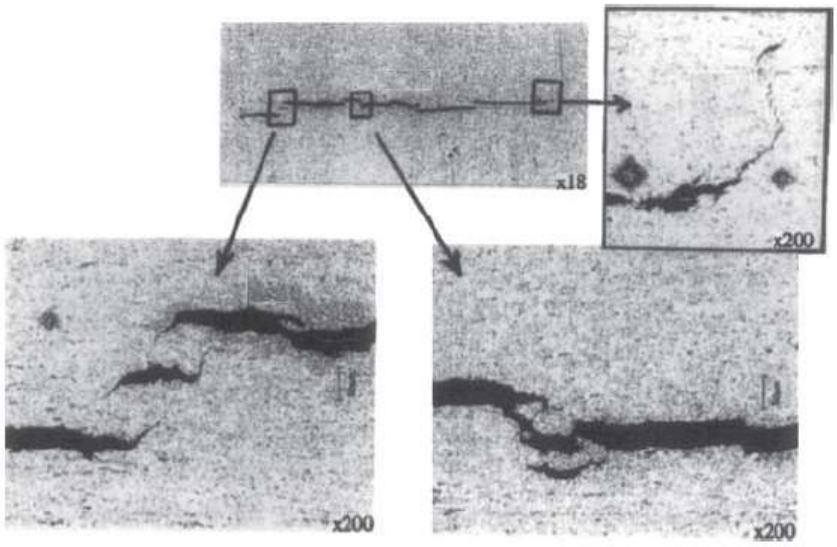

Figura 7 – Trincas induzidas por Hidrogênio (adaptado de WINSTON, [18]).

Existem três diferentes formas de fragilização por hidrogênio, as quais são apresentadas e descritas a seguir.

a) Fragilização por hidrogênio associada ao ambiente:

Ocorre nos metais e ligas submetidos à deformação plástica na presença de hidrogênio devido a carregamento gasoso [3]. Conforme Schweitzer [2], a pressão do gás

hidrogênio a qual os metais são submetidos é geralmente da ordem de 35 a 70 Mpa, sendo mais severo em temperatura ambiente. O grau de fragilização é máximo para baixas taxas de deformação e quando a pureza do gás é alta.

Apesar desta categoria de fragilização ser algumas vezes classificada como trinca induzida por hidrogênio, sua particularidade é provada pelo fato de que ligas a base de níquel são altamente suscetíveis somente a fragilização por hidrogênio associada ao ambiente.

b) Trinca induzida por Hidrogênio:

Na ausência de microtrincas pré-existentes o trincamento ocorre devido ao acúmulo de hidrogênio molecular (proveniente da recombinação do hidrogênio atômico difundido), nos vazio do metal. Como o hidrogênio molecular é incapaz de se difundir no metal a concentração de hidrogênio tende a aumentar, o que provoca uma elevação da pressão no interior do vazio, levando a fratura [7]. Porém, na presença de microtrincas pré-existentes o trincamento começa preferencialmente na ponta da trinca.

Uma característica deste tipo de dano é que sua ocorrência é demorada, devido à necessidade de um acúmulo de hidrogênio na região da falha. Conforme ASM [3], geralmente o dano é caracterizado por uma fratura frágil de uma liga normalmente dúctil. Esse tipo de falha depende da quantidade de hidrogênio presente no ambiente, resistência mecânica do material, tratamento térmico, microestrutura, tensão aplicada e temperatura. Um caso especial deste tipo de falha são as trincas induzidas por sulfetos, que ocorrem devido à presença de sulfeto de hidrogênio H_2S.

c) Perda de ductilidade:

Foi uma das primeiras formas de dano causado pelo hidrogênio a ser reconhecida [3]. A entrada do hidrogênio no metal resulta em diminuição no alongamento e redução de área sem a formação de defeitos visíveis, produtos químicos ou trincas. Essa perda de ductilidade é observada apenas em testes com taxa de deformação lenta. O limite de resistência à tração também é afetado, porém sem perda de resistência ao impacto.

A ductilidade pode ser restaurada retirando-se o hidrogênio do metal, o que pode ser feito através de aquecimento, porém deve-se ter cuidado para que essa temperatura não exceda 315° C, pois há o risco de ataque por hidrogênio [2].

3.1.3. Ataque por Hidrogênio

Conforme Gentil [11], o ataque por hidrogênio ocorre sob pressão e temperatura elevadas, onde o hidrogênio atômico que se difunde no metal tende a reduzir certos constituintes de liga, devido à característica do hidrogênio de ser um forte agente redutor.

Como exemplo, tem-se a descarbonetação de aços, em que o hidrogênio reage com o carbeto de ferro (cementita), formando o metano CH_4.

$$Fe_3C + 2H_2 \rightarrow 3Fe + CH_4$$

Esse ataque geralmente se dá nos contornos de grão. Conforme Torres [9], este fenômeno requer um longo tempo de incubação, podendo envolver desde horas até anos de exposição do aço ao hidrogênio em altas temperaturas.

A descarbonetação pode ser superficial ou interna. No primeiro caso não há ocorrência de fissuras internas, pois o metano não fica aprisionado, porém há diminuição da resistência mecânica e da dureza, com incremento na ductilidade. Já na descarbonetação interna há a tendência de ocorrer fissuras, pois o gás metano aprisionado não é capaz de se difundir e acaba exercendo altas pressões internas, o que pode causar fratura [11]. A descarbonetação superficial ocorre a aproximadamente 540°C e a descarbonetação interna de 200° para cima.

Uma técnica que pode auxiliar no controle sobre a tendência do ataque por hidrogênio ocorrer é a utilização das curvas de Nelson, mostradas na FIGURA 8.

De acordo com as curvas de Nelson, acima das linhas tracejadas encontra-se a região com tendência de ocorrer descarbonetação superficial, já acima e a direita das linhas contínuas as regiões com tendência à descarbonetação interna. A área abaixo e a esquerda das linhas representa a região segura da curva, onde para cada liga se observa um desempenho satisfatório durante 40 anos [11].

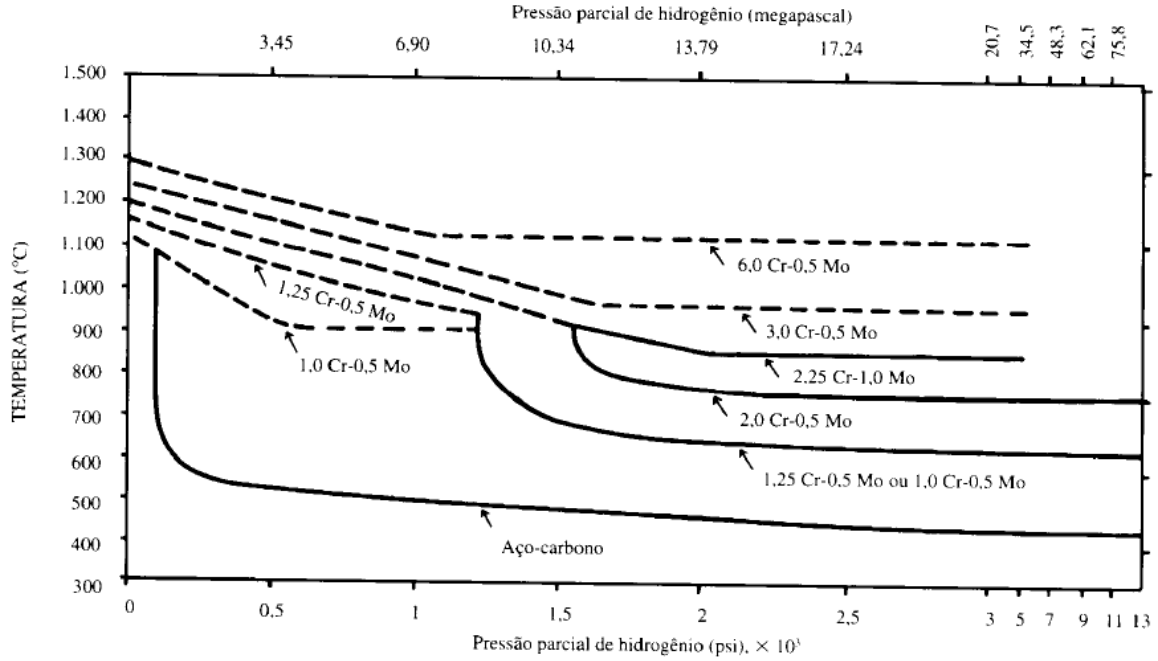

Figura 8 – Curvas de Nelson com valores limites de pressão e temperatura para se evitar a o ataque por hidrogênio [11].

Dentre os materiais geralmente recomendados para se evitar o ataque por hidrogênio, destacam-se os aços carbono e aços baixa liga adicionados de estabilizadores de carbeto como molibdênio, cromo, vanádio, titânio ou nióbio.

3.1.4. Defeitos provenientes da fabricação

São geralmente provenientes de forjamento, soldagem e fundição, onde o hidrogênio é captado durante as operações de fusão, quando o material fundido apresenta uma maior solubilidade de hidrogênio. Durante o resfriamento o hidrogênio se acumula nos vazios, ocasionando uma diminuição da solubilidade de hidrogênio em temperatura ambiente, oque pode causar uma falha antes do esperado caso este fato não seja previsto em determinada aplicação. Esse tipo de falha pode ser considerado um caso especial de empolamento [3]. Conforme Schweitzer [2], os defeitos produzidos podem ser detectados por radiografia, ultrassom ou ainda por inspeção visual ou por microscópio.

3.1.5. Formação de hidretos

Esse tipo de falha acarreta na fragilização do magnésio, tântalo, nióbio, vanádio, zircônio, titânio e suas ligas, assim como em outros materiais menos conhecidos. O que ocorre é a geração de um hidreto de metal frágil na ponta da trinca, o que tende a gerar uma fratura. Para que isso ocorra há a necessidade de concentrações suficientes de hidrogênio no metal. Em algumas ligas, a propagação da trinca ocorre pela contínua formação de hidretos a frente da trinca, com posterior clivagem destes e precipitação de novos hidretos que seguem a mesma lógica, ocasionando a fratura [3]. A FIGURA 9 mostra um exemplo deste tipo de dano.



Figura 9 – Micrografia de um dano causado pela formação de hidretos em uma amostra de titânio [17].

4. CONCLUSÃO

Após a realização deste trabalho foi possível confirmar que a interação do hidrogênio com os metais e ligas representa um grande desafio científico e tecnológico. Além de ser um campo de estudos não bem compreendido até o momento, apresenta uma tendência de se tornar mais relevante ainda, já que novas reservas de petróleo ou outros combustíveis fósseis são encontradas a cada dia, além da possibilidade do hidrogênio se tornar importante fonte de combustível no futuro. Por isso se faz necessária a pesquisa continuada de materiais resistentes a degradação causada pelo hidrogênio bem como o advento de novas técnicas para detecção e quantificação do dano.

Um ponto importante a ressaltar é que os danos causados pelo hidrogênio não podem ser meramente atrelados a uma forma de corrosão, e sim como mecanismo de degradação dos metais que por ventura possa ser uma consequência da corrosão, porém, este também é causado por diversos outros fatores, como ambientes carregados de hidrogênio, processos de soldagem, decapagem, processos químicos, entre outros.

O mecanismo físico-químico de entrada do hidrogênio no metal é bem conhecido, porém as dificuldades começam a partir desse ponto, visto que os materiais estão sujeitos a diversos tipos de sítios aprisionadores, os quais são difíceis de serem pré-determinados. A quantificação do dano é possível através de experimentos e equações matemáticas, porém muitas variáveis devem ser conhecidas, o que dificulta a determinação de propriedades como coeficiente de difusão e solubilidade fora do ambiente laboratorial.

Apesar de haver, na maioria dos casos, distinções claras entre os diferentes tipos de danos e fraturas causados pelo hidrogênio, ainda existem algumas exceções difíceis de serem identificadas, dificultando a definição exata de uma classificação sem que haja sobreposição de diferentes situações.

EFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] GOMES, A. S. **Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamentos e descarregamentos de hidrogênio**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2007.

[2] SCHWEITZER, P. A. **Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes and preventative method**. New York, USA, CRC Press, 2010.

[3] ASM, International. **Corrosion Handbook,** v. 13, 4ª ed. USA, ASM International, 1992.

[4] CARTER, T. J.; CORNISH, L. A. Hydrogen in metals, Engineering Failure Analysis, 8, p. 113-121. USA, Elsevier Science Ltd. 2001.

[5] ATKINS, P. W. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3ª ed. Porto Alegre, Brasil, Bookman, 2006.

[6] FUKAI, Y. **The metal-hydrogen system.** Springer Series in Materials Science, v. 21, 2 ed. Berlin, Germany, Springer, 2005.

[7] MAKISHI, L. M. M. **Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados (Pt-PAni) e (Pt-PAni-Pd) quando expostos ao hidrogênio.** Tese (Doutorado), Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2010.

[8] BESENBACHER, F.; MYERS, S. M.; NORSKOV, J. K. Interaction of hydrogen with defects in metals. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 7, p. 55-66, 1985.

[9] TORRES, L. F. L. **influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo envelhecido**. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2011.

[10] SIQUARA, P. C. **Influência da microestrutura nas propriedades físicas e mecânicas de aços 2,25Cr-1Mo usados em ambientes ricos em hidrogênio.** Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2006.

[11] GENTIL, V. **Corrosão.** 6ª ed. Rio de Janeiro, Brasil, LTC, 2012.

[12] CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia dos materiais**: uma introdução. 7ª ed. Rio de Janeiro, Brasil, LTC, 2008.

[13] BABOBIAN, R. **Corrosion tests and standards**. 2ª ed. Baltimore, USA, 2006.

[14] MIRANDA P. E. V.; RODRIGUES, J. A. **Gases em metais e ligas – fundamentos e aplicações na engenharia**. Rio de Janeiro, Brasil, Editora Didática e Científica Ltda., 1994

[15] FUKAI, Y; MORI, K; SHINOMIYA, H. The phase diagram and superabundant vacancy formation in Fe-H alloys under high hydrogen pressures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 348, n. 1-2, p. 105-109, 2003.

[16] FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. 3ª ed. Singapura, Mc Graw-Hill Book Company, 1987.

[17] ASM, International. **Corrosion : understanding the basics,** 1ªed.Ohio, USA, ASM International, 2000.

[18] WINSTON, R. R. **Uhlig's Corrosion Handbook.** 3ª ed. Ottawa, USA, John Wiley & sons Inc., 2011.