

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO DA LIGA Ti-6Al-4V ELI:
Métodos de Hidrogenação e Caracterização Mecânica**

Loïc Serrigny Borrut

SÃO CARLOS -SP
2024

FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO DA LIGA Ti-6Al-4V ELI: Métodos de Hidrogenação e Caracterização Mecânica

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini

Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Loic Serrigny Borrut

RA: 727396

TÍTULO: Fragilização por hidrogênio da liga Ti-6Al-4V ELI: determinação das propriedades mecânicas estáticas.

Titulo Alterado para : Fragilização por hidrogênio da liga Ti-6Al-4V ELI:Métodos de Hidrogenação e Caracterização Mecânica

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini

CO-ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga

DATA/HORÁRIO: 01/02/2024, 15h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini	8,0	8,0
Prof. Dr. Lucas Barcelos Otani	8,0	8,0
Média	8,0	8,0

BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini

Documento assinado digitalmente
gov.br CLAUDEMIRO BOLFARINI
Data: 01/02/2024 17:57:06-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Lucas Barcelos Otani

Documento assinado digitalmente
gov.br LUCAS BARCELOS OTANI
Data: 01/02/2024 18:23:51-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

DEDICATÓRIA
A Marie e Salvador

AGRADECIMENTO

Agradeço meu orientador, professor Claudemiro Bolfarini, e meu co-orientador, professor Guilherme Yuuki Koga, que me guiaram ao longo do projeto.

Agradeço o Vinícius, do Laboratório de Hidrogênio em Metais (LHM), pelo auxílio em momentos importantes.

Agradeço toda a equipe do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), em especial o Matheus, pelas contribuições nos experimentos.

Agradeço a equipe da Comptest Engenharia, pelos ensinamentos preciosos.

Agradeço minha família, Salvador, Marie, Julien, e Caroline, por todo o apoio. Agradeço também meus grandes amigos e colegas de curso, Lucas, Marcelo, Ricardo e Vinícius, pelo incentivo.

RESUMO

As ligas de titânio são materiais valorizados devido à combinação de diversas propriedades de interesse comercial, unindo elevada resistência específica e à corrosão, alto ponto de fusão e ductilidade. A versatilidade de propriedades apresentada por essas ligas, em especial as ligas Ti-6Al-4V, as torna atraentes para uma série de aplicações, despertando inclusive o interesse para possível uso em estruturas de exploração de petróleo em alto mar. As ligas de titânio, contudo, são suscetíveis à fragilização por formação de hidretos quando expostas a ambientes contendo altas concentrações de hidrogênio. Os materiais estruturais, em ambientes marítimos, tipicamente são submetidos a mecanismo de proteção catódica por corrente impressa para evitar corrosão. Um possível efeito colateral da proteção catódica é a liberação de hidrogênio na interface entre o metal protegido e o eletrólito em contato com este metal, devido à ocorrência de reações de evolução de hidrogênio, podendo levar o metal protegido a absorver significativas quantidades de hidrogênio. Isso surge como um possível fator limitante para o uso de ligas de titânio em estruturas marítimas. Este trabalho buscou investigar a influência da presença de hidrogênio nas principais propriedades mecânicas estáticas da liga Ti-6Al-4V ELI, em especial a ductilidade, para avaliar a suscetibilidade dessa liga à fragilização por hidrogênio. Para isso, corpos de prova do material de estudo foram submetidos a processos de hidrogenação, por diferentes intervalos de tempo, para posteriormente terem suas propriedades mecânicas determinadas por meio de ensaio de tração à baixa taxa de deformação. Os resultados dos ensaios de tração, no entanto, foram semelhantes, tanto para o material não hidrogenado, quanto para os corpos de prova hidrogenados por diferentes períodos, indicando que os corpos de prova hidrogenados não absorveram quantidades de hidrogênio suficientes para causar fragilização nas condições utilizadas nos testes de hidrogenação utilizados nesse trabalho.

Palavras-chave: Ti-6Al-4V, hidreto, hidrogênio, fragilização, ductilidade.

ABSTRACT

Titanium alloys are highly valued materials due to the combination of various commercially relevant properties, including high specific strength and corrosion resistance, a high melting point, and ductility. The versatility of properties exhibited by these alloys, especially Ti-6Al-4V alloys, makes them attractive for a range of applications, even sparking interest for potential use in offshore oil exploration structures. However, titanium alloys are susceptible to hydrogen embrittlement when exposed to environments containing high concentrations of hydrogen. Structural materials in maritime environments are typically subjected to cathodic protection by impressed current to prevent corrosion. A potential side effect of cathodic protection is the release of hydrogen at the interface between the protected metal and the electrolyte in contact with it, due to hydrogen evolution reactions, which can lead the protected metal to absorb significant amounts of hydrogen. This is a possible limiting factor for the use of titanium alloys in maritime structures. This study aimed to investigate the influence of hydrogen presence on the static mechanical properties of Ti-6Al-4V ELI alloy, especially ductility, to evaluate the susceptibility of this alloy to hydrogen embrittlement. For this purpose, specimens of the study material were subjected to hydrogenation processes for different periods, and subsequently, their mechanical properties were determined through a low-strain rate tensile test. The results of the tensile tests, however, were similar for the non-hydrogenated material and the specimens hydrogenated for different periods, indicating that the hydrogenated specimens did not absorb sufficient amounts of hydrogen to cause embrittlement under the hydrogenation conditions applied in this study.

Keywords: Ti-6Al-4V, hydride, hydrogen, embrittlement, ductility.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Influência dos elementos intersticiais na resistência à tração do Ti puro.	5
Figura 2 – Efeito da proteção catódica no comportamento de corrosão.	9
Figura 3 - Lamelas de hidreto delta em liga Ti-6Al-4V com 0,302% de hidrogênio em peso	13
Figura 4 - Plaquetas de hidreto orientadas perpendicularmente à direção de tração, em uma liga Zircaloy 2.	14
Figura 5 - Plaquetas de hidreto em amostra de Zircaloy 2 livre de tensões.	14
Figura 6 - Influência do hidrogênio na estabilidade das fases do titânio puro.	15
Figura 7 - Estágios da adsorção do hidrogênio em metais.	17
Figura 8 - Influência do hidrogênio na estabilidade das fases (Ti6Al4V).	18
Figura 9 - Influência do alumínio na formação de hidreto, a 25°C.	18
Figura 10 - Tensão normal x Deformação em corpos de prova de Ti-6Al-4V ELI, para diferentes teores de hidrogênio.	20
Figura 11 - Superfície de fratura dos corpos de prova não hydrogenado (à esquerda) e hydrogenado com 365 ppm (à direita).	20
Figura 12 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura, obtida por feixe de elétrons retroespalhados, mostrando hidretos subsuperficiais nas interfaces entre α e β	21
Figura 13 - Trincas em hidretos intergranulares, a 1 mm de profundidade e 150 μ m abaixo da superfície de fratura. As setas vermelhas indicam a direção e sentido da tensão.	22
Figura 14 - microestruturas de Ti-6Al-4V: lamelar (a) e duplex (b).	23
Figura 15 - Microestruturas de Ti-6Al-4V, obtidas por diferentes tratamentos térmicos.	25
Figura 16 - Razão entre a tenacidade à fratura sob 1 atm de H ₂ (K _{scg}) e ao ar (K _q). Os pequenos triângulos se referem à microestrutura com grãos α aciculares em matriz beta, os pequenos quadrados se referem à microestrutura com grãos α equiaxiais em matriz β , e os pequenos círculos se referem à microestrutura com grãos equiaxiais α e fase β dispersa em matriz α .	27
Figura 17 - Configuração do corpo de prova para o ensaio de SLC	29
Figura 18 - Evolução da taxa de crescimento de trinca, em mm/dia, em função da temperatura, para amostras com diferentes teores de hidrogênio	29
Figura 19 - Comprimento de trinca (mm) em função do tempo e da temperatura, para amostras com diferentes teores de hidrogênio.	30
Figura 20 - Material disponibilizado para o estudo.	32
Figura 21 - Corpos de prova para o ensaio de tração.	33
Figura 22 – amostras cilíndricas de Ti-6Al-4V ELI utilizadas nos testes de hidrogenação por reação sólido-gás.	34
Figura 23 - Equipamento de hidrogenação sólido-gás do tipo Sieverts.	36
Figura 24 - Corpos de prova parcialmente recobertos com isolante. A área exposta ao eletrólito é menor do que a seção útil do corpo de prova.	37
Figura 25 - Montagem da célula eletroquímica, com o eletrodo de trabalho, o contraeletrodo e o eletrodo de referência.	37
Figura 26 - Máquinas utilizadas nos ensaios de tração.	40
Figura 27 - Gráficos de pressão de hidrogênio em função do tempo de experimento	41

Figura 28 - Gráficos de pressão e temperatura versus tempo de experimento	43
Figura 29 - Gráficos de pressão e temperatura versus tempo de experimento	44
Figura 30 - Tensão versus Deformação para o material como recebido	47
Figura 31- Tensão versus Deformação para o material após 24h na célula eletroquímica	47
Figura 32 - Tensão x Deformação para o material após 30h na célula eletroquímica	48
Figura 33 - Tensão versus deformação para o material após 35h na célula eletroquímica	48
Figura 34 - Corpos de prova após ensaio de tração. De cima para baixo, são mostrados corpos de prova submetidos à hidrogenação durante 24h, 30h e 35h, respectivamente. As setas amarelas indicam os limites da região hidrogenada para cada um dos corpos de prova.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Requisitos químicos da liga Ti-6Al-4V ELI.....	6
Tabela 2 - Requisitos mecânicos da liga Ti-6Al-4V ELI.	6
Tabela 3 - Teor de hidrogênio dos materiais com diferentes microestruturas, submetidos a diferentes densidades de corrente de hidrogenação.	24
Tabela 4 - Dados de tenacidade à fratura para diferentes microestruturas.	26
Tabela 5 - Coeficientes de difusão no óxido de titânio e nas fases α e β	45
Tabela 6 - Teores médios de hidrogênio dos materiais hidrogenados, obtidos por análise elementar (ASTM E1447).....	46
Tabela 7 - Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração.	50

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1	TITÂNIO E SUAS LIGAS	3
2.1.1	Propriedades	3
2.1.2	Especificações da liga TI-6Al-4V ELI	5
2.2	INTRODUÇÃO ÀS INTERAÇÕES HIDROGÊNIO METAL	7
2.3	ORIGEM DO HIDROGÊNIO NAS ESTRUTURAS <i>OFFSHORE</i>	7
2.3.1	Proteção catódica.....	7
2.3.2	Princípios da proteção catódica	8
2.3.3	Proteção Catódica Galvânica	10
2.3.4	Proteção Catódica por Corrente Impressa	10
2.3.5	Reações químicas envolvidas na proteção catódica.....	10
2.4	A INTERAÇÃO HIDROGÊNIO-METAL	11
2.5	FRAGILIZAÇÃO DEVIDA À PRECIPITAÇÃO DE HIDRETOS (<i>CRACKING FROM HYDRIDE FORMATION</i>).....	12
2.6	INTERAÇÕES ENTRE O HIDROGÊNIO E LIGAS DE TITÂNIO.....	15
2.6.1	Formação de hidreto	15
2.6.2	Aspectos termodinâmicos da formação de hidretos	16
2.6.3	Efeito dos elementos de liga na interação entre titânio e hidrogênio.....	17
2.6.4	Efeitos deletérios do hidrogênio nas ligas de titânio	19
2.6.5	Influência da Microestrutura na Interação entre Hidrogênio e Titânio	22
2.6.6	<i>Sustained Load Cracking</i> (SLC).....	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1	MATERIAL	32
3.2	HIDROGENAÇÃO VIA REAÇÃO SÓLIDO-GÁS	33
3.3	HIDROGENAÇÃO POR VIA ELETROQUÍMICA	36
3.4	ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR.....	38
3.5	ENSAIO DE TRAÇÃO	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1	HIDROGENAÇÃO POR REAÇÃO SÓLIDO-GÁS.....	41
4.1.1	Primeira amostra cilíndrica.....	41
4.1.2	Segunda amostra cilíndrica	42
4.1.3	Terceira amostra cilíndrica	44

4.2	ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR	46
4.3	ENSAIO DE TRAÇÃO À BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO.....	47
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	52
6	REFERÊNCIAS	

1 INTRODUÇÃO

O petróleo, desde o fim da década de 1960, é considerado a principal fonte energética mundial (Albino Lopes D’Almeida, 2015). A partir dele, são obtidos produtos diversos, tais como gasolina, óleo diesel, querosene para aviação, óleos lubrificantes, GLP, além do nafta, derivado utilizado na fabricação de plásticos e borrachas (UNIPETRO, 2021).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, o volume de petróleo produzido em 2022 foi de 93,8 milhões de barris por dia. Para que estes números expressivos pudessem ser atingidos, foram necessárias muitas décadas de estudo e desenvolvimento tecnológico. As primeiras estruturas de exploração petrolífera marítima, do final do século XIX, como as construídas em madeira na costa da Califórnia a poucos metros da praia, deram lugar às atuais plataformas flutuantes, destinadas à produção em águas profundas, o que foi motivado pela descoberta de imensas reservas petrolíferas situadas a grandes distâncias da costa, e a conseqüente necessidade de estruturas de exploração cada vez mais seguras, para suportar as condições severas do ambiente submarino a profundidades que podem superar 2000 metros (PLATONOW, 2021).

Atualmente, um dos mais utilizados sistemas de produção de petróleo e gás é o FPSO (*Floating Production Storage Offloading*), ou seja, uma unidade flutuante de produção, armazenagem e transferência de petróleo. Esse sistema é construído a partir de um navio tanque, sobre o qual são montados os módulos de produção. A plataforma é conectada às reservas contidas no leito submarino por meio de extensas tubulações, os *risers*. Através deles, a unidade flutuante recebe fluidos como óleo cru, água, gás natural e impurezas, que são posteriormente separados. Essas estruturas tubulares, tais como *risers* e *spools* (componentes tubulares flangeados responsáveis pela transição entre os *risers* e a tubulação de chegada na plataforma), exercem um papel crítico na produção de óleo e gás, tendo em vista o vasto volume de fluidos transportado por meio delas, bem como a severidade do meio ao qual estão submetidas. No ambiente subaquático, as tubulações são sujeitas à ação de compostos corrosivos, bem como do hidrogênio oriundo da proteção catódica proveniente da plataforma, além de solicitações mecânicas, como carregamentos mecânicos cíclicos que podem levar a falhas por fadiga, e a pressão interna exercida pelos fluidos transportados. Assim, faz-se necessário o emprego de materiais adequados para esta aplicação, a fim de aumentar a vida útil destes componentes, bem como reduzir os riscos de falhas catastróficas, capazes de provocar desastres ambientais de grandes proporções.

Dentre os possíveis materiais para estas aplicações, aparecem as ligas de titânio. As ligas de titânio, em geral, são materiais com características bastante atraentes para fins estruturais, tais como alta relação resistência/peso, boa resistência à corrosão e à fadiga, em uma faixa de temperaturas relativamente ampla. O titânio, no entanto, é conhecido também por sua susceptibilidade à formação de hidretos, e consequente fragilização, na presença de hidrogênio. Considerando-se que elementos das estruturas *offshore* muitas vezes são submetidos à proteção catódica para prevenção de processos corrosivos, o que desencadeia grande liberação de hidrogênio na superfície dessas estruturas, a fragilização por hidrogênio pode se tornar um limitante no emprego de ligas de titânio para estas aplicações. O presente trabalho buscou investigar o quão afetadas são as propriedades mecânicas estáticas da liga Ti-6Al-4V ELI, grade 23, pela absorção de certos teores de hidrogênio, para avaliar suas possibilidades de aplicação em tubulações da indústria *offshore*.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 TITÂNIO E SUAS LIGAS

O titânio comercialmente puro possui estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta a 25°C, a qual é denominada fase α . Quando aquecido a temperaturas acima de 882°C, o titânio assume uma estrutura cúbica de corpo centrado, conhecida como fase β (CALLISTER JR, 2016).

A temperatura de transformação pode ser alterada por meio da introdução de elementos de liga. Elementos β estabilizadores, como vanádio, nióbio e molibdênio, reduzem a temperatura de transformação, podendo tornar a fase β estável à temperatura ambiente, dependendo do teor adicionado. Já o alumínio, estanho, oxigênio e o nitrogênio são elementos estabilizadores da fase α , tendendo a aumentar a temperatura da transformação (DONACHIE, 2000).

As ligas de titânio podem ser classificadas com base nas fases presentes após o seu processamento. Elas podem ser dos tipos α , β , $\alpha+\beta$ e quase- α . As ligas α são normalmente empregadas em aplicações a altas temperaturas, devido às suas características relacionadas à fluência. As ligas β apresentam concentrações de elementos β estabilizadores que possibilitam a retenção da fase β à temperatura ambiente, quando submetidas a taxas de resfriamento suficientemente elevadas. As ligas $\alpha+\beta$ possuem, em sua composição, elementos estabilizadores das fases α e β . Sua resistência mecânica pode ser aumentada por meio de tratamentos térmicos. As ligas quase- α caracterizam-se pela presença majoritária da fase α , com uma pequena fração de fase β , o que é possível com baixas concentrações de elementos β estabilizadores (CALLISTER JR, 2016).

2.1.1 Propriedades

O titânio puro é caracterizado por massa específica de 4,5 g/cm³, ponto de fusão de 1668°C e módulo de elasticidade de 107 GPa. As ligas de titânio, por sua vez, podem atingir altíssimos valores de resistência à tração, da ordem de 1400 MPa (CALLISTER JR, 2016), tendo emprego frequente como materiais estruturais para carcaças de avião e componentes de motores a jato. Essas ligas apresentam baixa densidade quando comparadas aos aços e ligas

de níquel, além de possuírem resistência específica superior à do alumínio, bem como excelente resistência à corrosão (ABOUELMAGD et al, 1993).

A maioria das ligas de titânio comerciais disponíveis são do tipo $\alpha+\beta$, amplamente aplicadas na indústria aeronáutica, bem como em implantes ortopédicos (SILVA, 2006). Para aplicações de grande responsabilidade, que demandam maior tenacidade e ductilidade, são empregadas as ligas ELI (*Extra Low Interstitial*), caracterizadas por baixas concentrações de elementos intersticiais, principalmente oxigênio, nitrogênio e hidrogênio (DONACHIE, 2000).

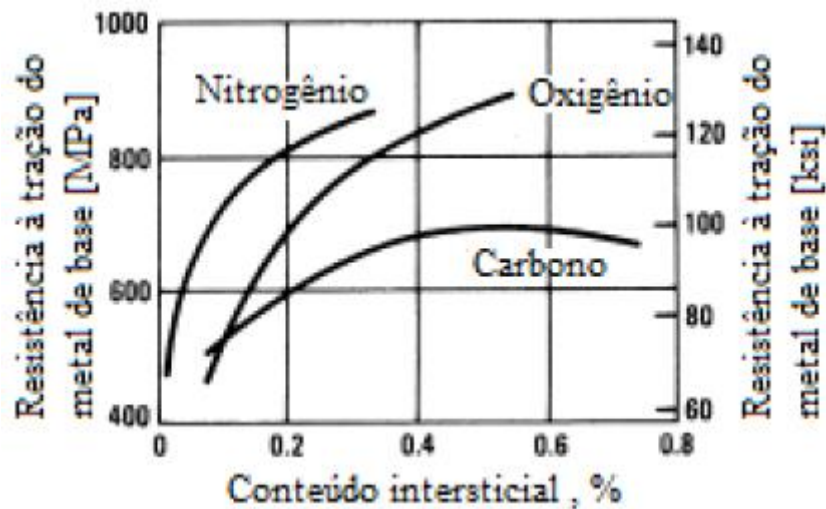
A mais comum das ligas de titânio é a liga Ti6Al4V, que apresenta alumínio (6 %p.) e vanádio (4%p.) como elementos de liga. O vanádio é um elemento β estabilizador, enquanto o alumínio estabiliza a fase α (DONACHIE, 2000). A presença desses elementos de liga, nas proporções consideradas, faz com que, à temperatura ambiente, estejam presentes na microestrutura da liga as fases α e β . Esta liga é utilizada em condição recozida, atingindo limite de resistência à tração de 947MPa (CALLISTER JR, 2016).

O alumínio é comumente empregado como elemento estabilizador da fase α , devido principalmente à sua baixa densidade e elevada capacidade de proporcionar endurecimento por solução sólida. A fase β , mais dúctil do que a fase α , contribui para a forjabilidade da liga quando presente (SILVA, 2006).

Na liga Ti-6Al-4V, a faixa de temperatura de transição da fase α para fase β é denominada β transus, sendo esta definida como a menor temperatura para a qual o material é constituído unicamente por fase β , em condições de equilíbrio (DONACHE, 2000).

A resistência mecânica das ligas Ti-6Al-4V é proveniente da presença de elementos substitucionais e elementos intersticiais em solução sólida nas fases α e β , bem como da proporção entre as fases e da morfologia.

Figura 1 - Influência dos elementos intersticiais na resistência à tração do Ti puro.



Fonte: Donachie, (2000).

O titânio tende a formar soluções sólidas intersticiais com carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (SILVA, 2006), com os quais apresenta grande afinidade. Ao ocuparem os sítios intersticiais do metal base, esses elementos causam aumento significativo da resistência mecânica, em detrimento da ductilidade (DONACHIE, 2000). Este aumento de resistência pode ser verificado na Figura 1.

O endurecimento proporcionado pela presença de alumínio em solução sólida, por sua vez, é limitado para concentrações de até 6%. Acima deste valor, é formada a fase α_2 , Ti_3Al , a qual provoca fragilização. Esta fase também pode ser formada na liga Ti-6Al-4V, quando resfriada lentamente, em condições próximas à de equilíbrio, levando a aumento de 15 e 35 MPa na resistência à tração, porém degradando a resistência à corrosão sob tensão, bem como a ductilidade. Esses efeitos são menos acentuados nas ligas ELI (DONACHIE, 2000).

2.1.2 Especificações da liga TI-6Al-4V ELI

A liga de titânio cujo comportamento será estudado no presente trabalho é a liga Ti-6Al-4V *Extra Low Interstitial*, grau 23. Seus requisitos químicos, mecânicos e metalúrgicos estão especificados na norma ASTM F136. Na Tabela 1, podem ser verificados os requisitos em termos de composição química, bem como as tolerâncias aceitas.

Tabela 1 - Requisitos químicos da liga Ti-6Al-4V ELI.

Elemento	Composição %p.	Tolerância %p.
Nitrogênio	0,05	0,02
Carbono	0,08	0,02
Hidrogênio	0,012	0,002
Ferro	0,25	0,1
Oxigênio	0,13	0,02
Alumínio	5,50 - 6,50	0,4
Vanádio	3,5 - 4,5	0,15

Fonte: ASTM (2012).

Na Tabela 2, são mostrados alguns dos requisitos mínimos em termos de propriedades mecânicas, válidos para barras, fios e peças forjadas recozidas, ainda segundo a norma ASTM F136, para peças com 2 a 4 mm de diâmetro.

Tabela 2 - Requisitos mecânicos da liga Ti-6Al-4V ELI.

Diâmetro Nominal (mm)	Resistência à tração mínima (MPa)	Tensão de escoamento mínima (MPa)	Alongamento (%)	Redução mínima de área (%)
2,5 a 4,0	825	760	8	15

Fonte: ASTM (2012).

2.2 INTRODUÇÃO ÀS INTERAÇÕES HIDROGÊNIO METAL

Segundo M. R. Louthan Jr, o hidrogênio é capaz de reduzir o tempo de serviço de diversas estruturas metálicas, sendo um dos grandes responsáveis por falhas nesses componentes. De acordo com Xinfeng Li et al, ao interagir com metais, o hidrogênio pode causar redução da resistência à tração, da resistência à fadiga, bem como da tenacidade. Dependendo do metal ou liga em questão e do meio ao qual este é exposto, diferentes tipos de interações entre o material e o hidrogênio podem vir a ocorrer, sendo estas extremamente prejudiciais às propriedades mecânicas. O mecanismo de fragilização por hidrogênio, no entanto, ainda não está completamente esclarecido, e não existe uma única teoria capaz de explicar todos os casos de fragilização.

Sendo o hidrogênio capaz de provocar os efeitos deletérios mencionados acima, o estudo da interação entre materiais metálicos estruturais e o hidrogênio se faz muito importante, a fim de se prevenir potenciais falhas catastróficas. As estruturas submersas da indústria *offshore* são exemplos de materiais de responsabilidade estrutural frequentemente expostos ao hidrogênio, oriundo da proteção catódica à qual esses materiais são em geral submetidos. A seguir, será explicado o mecanismo de proteção catódica, e como este resulta na liberação de hidrogênio na superfície dos metais protegidos catodicamente.

2.3 ORIGEM DO HIDROGÊNIO NAS ESTRUTURAS *OFFSHORE*

2.3.1 Proteção catódica

A proteção catódica é uma técnica em crescente aplicação a nível mundial, visando o combate à corrosão de instalações metálicas submersas, enterradas ou em contato com eletrólitos. Seu emprego se faz cada vez mais necessário, devido à crescente construção de estruturas expostas a ambientes corrosivos, tais como oleodutos, gasodutos, bem como plataformas de produção de petróleo (GENTIL, 1982). A utilização em ambientes marítimos é cada vez mais comum, devido à grande corrosividade da água do mar, caracterizada por alta condutividade elétrica proveniente da presença de íons cloreto, bem como a presença de gases dissolvidos, como o oxigênio, favoráveis à corrosão (SHREIR; JARMAN, 1994).

O uso das técnicas de proteção catódica permite que as estruturas metálicas sejam mantidas livres de corrosão por períodos indeterminados, mesmo diante de meios

extremamente severos, e na ausência de revestimentos na superfície dessas estruturas. Isso é de grande importância, sobretudo no caso de estruturas metálicas construídas em locais de difícil acesso, cuja inspeção periódica não pode ser realizada, como no caso de instalações enterradas ou submersas (GENTIL, 1982).

A proteção catódica pode ser utilizada eficientemente mesmo quando se trata de estruturas metálicas nuas. No entanto, seu emprego é facilitado quando as estruturas a serem protegidas são revestidas previamente. Assim, a finalidade da proteção catódica passa a ser a complementação da proteção proporcionada pelos revestimentos, que sempre apresentam imperfeições, tais como poros (GENTIL, 1982).

2.3.2 Princípios da proteção catódica

O processo de corrosão que atua sobre uma estrutura metálica, enterrada ou imersa em meio corrosivo, dá-se sempre pelo surgimento de regiões catódicas e regiões anódicas na superfície do material. Conseqüentemente, tem-se um fluxo de corrente elétrica das regiões anódicas para as regiões catódicas por meio do eletrólito, considerando-se a corrente no sentido convencional. A origem dos potenciais diferentes ao longo da estrutura metálica imersa no eletrólito pode estar relacionada a variações na composição química do material, bem como à presença de inclusões não metálicas e até mesmo a diferentes tensões internas, oriundas dos processos de conformação utilizados na fabricação (GENTIL, 1982).

Como mencionado anteriormente, durante o processo eletroquímico corrosivo, estabelece-se um fluxo de corrente elétrica por meio do eletrólito e do metal. Nesse processo, cátions metálicos deixam o anodo, dirigindo-se para a solução, ao passo que elétrons se dirigem do ânodo para o catodo através do metal. A taxa de corrosão resultante dependerá da intensidade da corrente resultante (GENTIL, 1982).

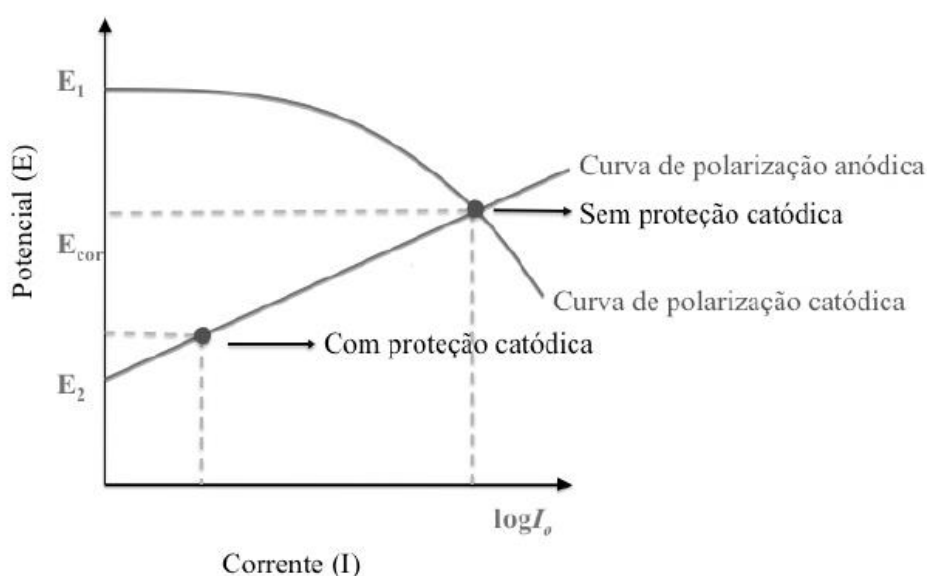
O princípio de funcionamento da proteção catódica, para inibir a corrosão, consiste em fazer com que a estrutura metálica a ser protegida, como um todo, passe a atuar como o catodo de uma célula eletroquímica ou eletrolítica, o que interrompe o fluxo de corrente elétrica entre anodo e catodo, eliminando então o processo corrosivo (GENTIL, 1982). Para que todas as áreas da superfície metálica adquiram comportamento catódico, esta superfície deve ser polarizada a um determinado nível (VITIELLO, 2009).

O efeito da proteção catódica pode ser ilustrado com auxílio da seguinte equação química genérica:



sendo “M” a espécie metálica imersa no eletrólito, e “ne” o número de elétrons envolvidos no processo eletroquímico. Quando a interface metálica na qual se processa a reação mostrada recebe elétrons, ocorre aceleração da reação catódica de redução do metal, no sentido de consumir os elétrons fornecidos, e a reação anódica, expressa acima, pode ser inibida (SHREIR; JARMAN, 1994). Isso resulta na queda do potencial do metal, acompanhada de grande redução da sua taxa de dissolução, como mostrado na Figura 2:

Figura 2 – Efeito da proteção catódica no comportamento de corrosão.



Fonte: Roberge (2000)

O diagrama de Evans apresentado mostra a diminuição do potencial de corrosão, bem como da corrente de corrosão, quando o metal é submetido à proteção catódica. Para que o baixo potencial de corrosão seja mantido, o metal deve receber elétrons continuamente.

Com base neste princípio, a proteção catódica pode se dar de duas maneiras: proteção catódica galvânica e proteção catódica por corrente impressa.

2.3.3 Proteção Catódica Galvânica

Na proteção catódica galvânica, a corrente elétrica responsável pela proteção decorre da diferença de potencial existente entre o metal a ser protegido e outro metal, sendo que este último atuará como anodo, devendo, portanto, ter potencial menor. Os metais normalmente empregados com esta finalidade são ligas de magnésio, zinco e alumínio (GENTIL, 1982).

2.3.4 Proteção Catódica por Corrente Impressa

Na proteção catódica por corrente impressa, a origem da corrente é a força eletromotriz proporcionada por uma fonte geradora de corrente contínua. Frequentemente são empregados retificadores para conversão da corrente alternada recebida em corrente contínua, necessária para a proteção. Empregam-se, para dispersão da corrente no eletrólito, anodos inertes, cujas características são determinadas com base no eletrólito em questão (GENTIL, 1982).

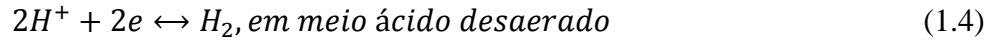
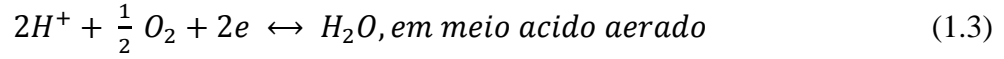
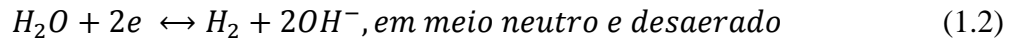
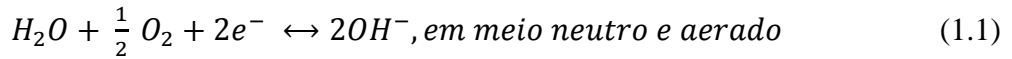
A maior vantagem da proteção catódica por corrente impressa reside na versatilidade proporcionada pela fonte geradora. A fonte pode ter a potência e a tensão de saída configuradas conforme as necessidades impostas pela resistividade do eletrólito (GENTIL, 1982).

Em geral, o controle de corrosão por proteção catódica é realizado em conjunto com o emprego de revestimentos protetores. O uso de revestimentos possibilita redução da superfície exposta ao processo corrosivo, de modo que a proteção catódica pode ser proporcionada por correntes menores. Frequentemente os revestimentos são utilizados em estruturas submersas, tais como cascos de embarcações e tubulações submarinas.

Os revestimentos selecionados para atuar em conjunto com o sistema de proteção catódica devem possuir como requisitos básicos uma boa resistência às condições alcalinas do catodo e à sobrevoltagem aplicada no processo (VITIELLO, 2009).

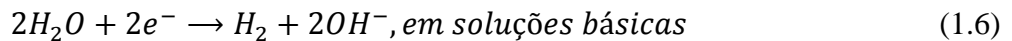
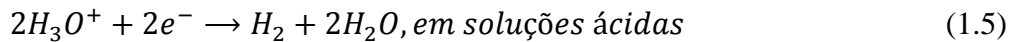
2.3.5 Reações químicas envolvidas na proteção catódica

Como mencionado anteriormente, a proteção catódica faz com que todas as áreas da superfície do metal, ao serem polarizadas, se tornem catódicas, de modo que, nessas superfícies, irão se processar reações de redução. Segundo Vitiello, algumas das reações de redução mais comuns são:



Dentre as possíveis reações catódicas, algumas possuem como produto o hidrogênio molecular. Estas são as reações de evolução de hidrogênio.

As principais reações de evolução de hidrogênio são descritas pelas seguintes equações (ORIANI et al, 1985):



O hidrogênio dissolve-se nos metais, geralmente, na forma atômica, e não na forma molecular (LOUTHAN JR, 2008). Conseqüentemente, para que ocorra absorção de hidrogênio pelo metal, é preciso que haja hidrogênio atômico em contato com a superfície metálica, sendo necessário que o hidrogênio molecular se dissocie. Esse processo será aprofundado adiante, no tópico relacionado à formação de hidretos.

2.4 A INTERAÇÃO HIDROGÊNIO-METAL

O hidrogênio absorvido pelo metal pode se alojar em dois tipos de localizações na microestrutura: nos sítios intersticiais da rede cristalina ou nos defeitos da microestrutura (LOUTHAN JR, 2008). A difusão ocorre preferencialmente para esses defeitos, que, devido a seu maior tamanho, acomodam mais facilmente o hidrogênio do que os sítios intersticiais da rede. Alguns desses defeitos são: contornos de grão, vacâncias, discordâncias e inclusões.

A concentração de hidrogênio aprisionado nos defeitos, em geral, apresenta-se em equilíbrio local com a concentração de hidrogênio dissolvido nos interstícios da rede. Essa situação de equilíbrio pode ser mantida devido à grande mobilidade do hidrogênio na maioria dos metais, mesmo à temperatura ambiente. No entanto, o tempo de residência do hidrogênio nos defeitos é maior do que o tempo nos interstícios, devido ao maior espaço disponível, o

que faz com que a concentração de hidrogênio nesses defeitos seja normalmente maior (LOUTHAN JR, 2008). Para temperaturas muito superiores a 25°C, a mobilidade do hidrogênio é extremamente alta, e essa diferença de concentração entre defeitos e interstícios torna-se desprezível. Por outro lado, a temperaturas baixas, a mobilidade do hidrogênio é menor, e as diferenças de concentração são maiores (LOUTHAN JR, 2008).

De acordo com o ASM Materials Handbook, há cinco tipos de danos, em metais e ligas, que podem ser causados pelo hidrogênio. São eles: fragilização por hidrogênio (*hydrogen embrittlement*), empoamento (*hydrogen-induced blistering*), fragilização por precipitação interna de hidrogênio (*cracking from precipitation of internal hydrogen*), ataque por hidrogênio a altas temperaturas (*hydrogen attack*), e fragilização devida à precipitação de hidretos (*cracking from hydride formation*). No presente trabalho, será discutido o mecanismo de fragilização devida à precipitação de hidretos, que tipicamente afeta ligas de titânio expostas a hidrogênio.

2.5 FRAGILIZAÇÃO DEVIDA À PRECIPITAÇÃO DE HIDRETOS (*CRACKING FROM HYDRIDE FORMATION*)

A partir de certa concentração de hidrogênio, metais como zircônio, titânio e tântalo são suscetíveis à formação de hidretos (LI et al, 2020).

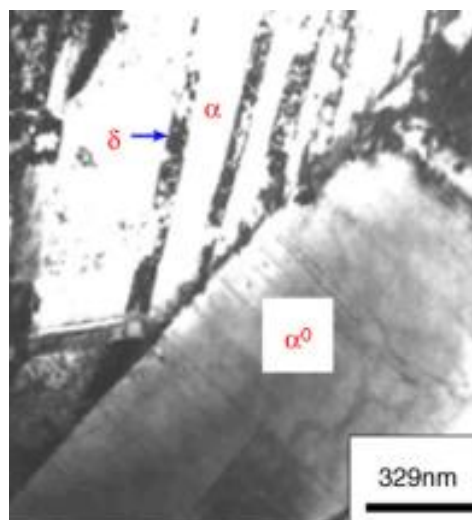
Metais que não tem tendência à formação de hidretos, como alumínio, ferro e cobre, apresentam solubilidade extremamente baixa para hidrogênio. O alumínio, a 660°C, é capaz de dissolver 0,000001 %p. de hidrogênio quando exposto a 1 atm deste gás, enquanto ferro dissolve 0,0003 %p. a 912°C, e cobre solubiliza 0,003 %p. a 1075°C (LOUTHAN JR, 2008). O titânio, por sua vez, é capaz de solubilizar 0,2 por cento a 300°C. Essa diferença de solubilidade é responsável por uma grande diferença no mecanismo de dano por hidrogênio entre os metais suscetíveis à formação de hidretos (como Ti, Zr, Ta, U), e os não suscetíveis (Fe, Al, Cu).

Quando a quantidade de hidrogênio no alumínio ou em aços, por exemplo, excede o limite de solubilidade, há precipitação de bolhas de gás hidrogênio, o que pode acarretar porosidade ou levar à formação de trincas. Já nos metais suscetíveis à formação de hidretos, como o titânio, quando o teor de hidrogênio supera o limite de solubilidade, ocorre precipitação de hidretos metálicos, compostos frágeis e geralmente de baixa densidade, cuja

presença compromete a ductilidade da liga (LOUTHAN JR, 2008). A Figura 3 mostra a morfologia de hidreto intragranular, em uma liga Ti-6Al-4V com 0,302%p. de hidrogênio.

A queda de ductilidade induzida pela formação de hidretos pode se dar por diferentes maneiras. Pequenos hidretos podem atuar como sítios para nucleação de microvazios, e a coalescência desses vazios provoca queda de ductilidade. Já os hidretos maiores, ao sofrerem fratura, geram trincas, cujas extremidades atuam como concentradores de tensão. Tem-se então um mecanismo de fratura constituído por quatro etapas principais: nas extremidades das trincas, mais hidrogênio vem a se alojar; o hidrogênio nestes locais precipita-se novamente na forma de hidreto; frágil, o hidreto formado vem a trincar ao longo de um plano de clivagem; a ponta da trinca atinge a interface entre o hidreto e a matriz metálica, levando a mais acúmulo de hidrogênio na ponta da trinca, repetindo o processo até que a trinca gerada atinja o tamanho crítico, e o material sofra fratura (LI et al, 2020).

Figura 3 - Lamelas de hidreto delta em liga Ti-6Al-4V com 0,302% de hidrogênio em peso



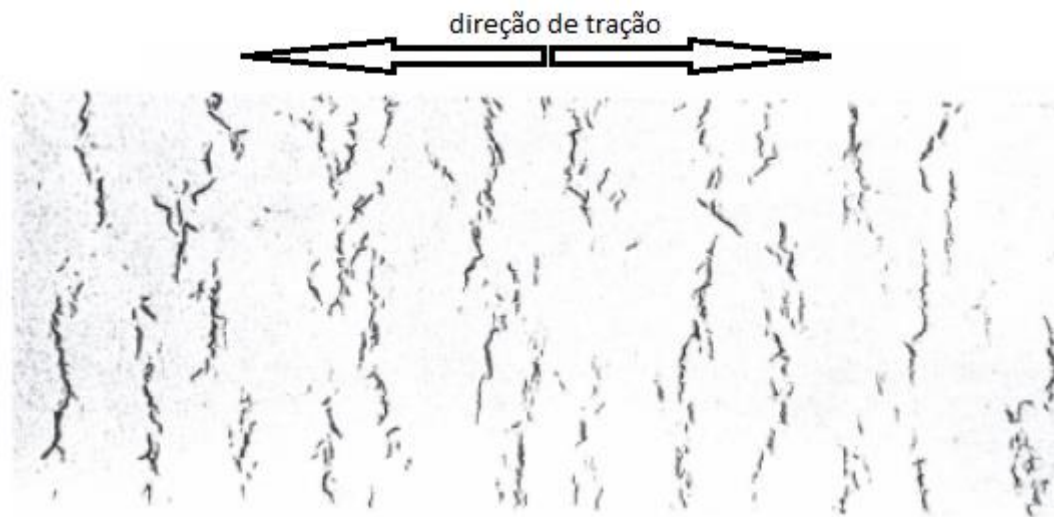
Fonte: Luo et al (2006)

Considerando o maior volume dos hidretos em relação ao metal de base, os hidretos tendem a precipitar perpendicularmente à direção de tensões trativas, e paralelamente a tensões compressivas, sendo a precipitação, portanto, um processo orientado por tensões.

A Figura 4 ilustra esse comportamento em uma liga Zircaloy 2, que fora submetida a tração. É possível verificar a orientação dos hidretos de zircônio, na forma de plaquetas, cujo crescimento se deu perpendicularmente à direção da aplicação da carga de tração. Na figura

5, pode-se observar a microestrutura do mesmo material sem ser submetido a tração, em que as plaquetas de hidreto distribuem-se sem orientação preferencial.

Figura 4 - Plaquetas de hidreto orientadas perpendicularmente à direção de tração, em uma liga Zircaloy 2.



Fonte: Louthan Jr (2008).

Figura 5 - Plaquetas de hidreto em amostra de Zircaloy 2 livre de tensões.

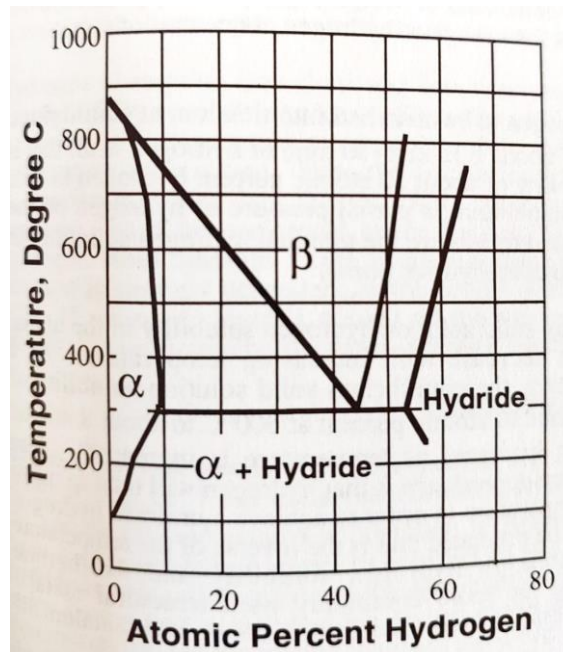


Fonte: Louthan Jr (2008).

2.6 INTERAÇÕES ENTRE O HIDROGÊNIO E LIGAS DE TITÂNIO

A interação do hidrogênio com o titânio aparece na forma de uma transformação eutetóide, com as fases α e hidreto formando-se diretamente a partir da fase β (TALGUTELMACHER, 2005, Figura 6).

Figura 6 - Influência do hidrogênio na estabilidade das fases do titânio puro.



Fonte: Thompson, A. W; Moody, N. R (1996).

O hidrogênio tem elevado poder de estabilização da fase β , reduzindo a temperatura de transformação α - β de 882°C para até 300°C, como pode ser visto na Figura 6.

A presença do hidrogênio em solução sólida nas fases α e β resulta em expansões da rede cristalina. A fase β apresenta aumento de volume de cerca de 5,35% quando atinge a máxima solubilidade para hidrogênio, a cerca de 600°C. Já a transformação da fase α para hidreto proporciona um aumento de volume da ordem de 18% a 300°C (THOMPSON, A. W; MOODY, N. R, 1994).

2.6.1 Formação de hidreto

A formação de hidretos de titânio pode se dar a partir das fases α e β . Os hidretos de titânio mais comuns são os hidretos δ , ϵ e γ . O hidreto δ apresenta estrutura cristalina CFC, e composição entre $\text{TiH}_{1,5}$ e $\text{TiH}_{1,99}$. Sob concentrações de hidrogênio mais altas, pode ser

formado o hidreto ε TiH_2 , de estrutura tetragonal de faces centradas (TFC), por meio de transformação sem difusão a partir do hidreto ε . Já o hidreto γ , também de estrutura TFC, é metaestável (THOMPSON, A. W; MOODY, N. R, 1994).

Como mencionado anteriormente, a formação de hidretos de titânio geralmente é acompanhada de significativo aumento de volume. A formação de hidreto a partir da fase α resulta em aumento de 18% no volume. A consequência disso é uma limitação espacial que dificulta a formação do hidreto, principalmente a partir da fase α (THOMPSON, A. W; MOODY, N. R, 1994).

Os hidretos têm maior tendência a precipitar nas interfaces entre α e β e em superfícies livres. Nessas regiões, a formação de hidretos é menos afetada pelas restrições à expansão volumétrica do que no caso da precipitação de hidretos em posições transgranulares (THOMPSON, A. W; MOODY, N. R, 1994).

A alta solubilidade do hidrogênio na fase β do titânio, bem como a rápida difusão, especialmente a elevadas temperaturas, decorre da estrutura atômica cúbica de corpo centrado desta fase, que é relativamente aberta, e consiste em 12 interstícios tetraedrais e 6 octaedrais. A efeito de comparação, a estrutura hexagonal compacta da fase α exhibe apenas 4 interstícios tetraedrais e 2 interstícios octaedrais (TAL-GUTELMACHER, 2005).

2.6.2 Aspectos termodinâmicos da formação de hidretos

Muitos metais e ligas podem reagir com o hidrogênio para formar hidretos metálicos, de acordo com a reação:

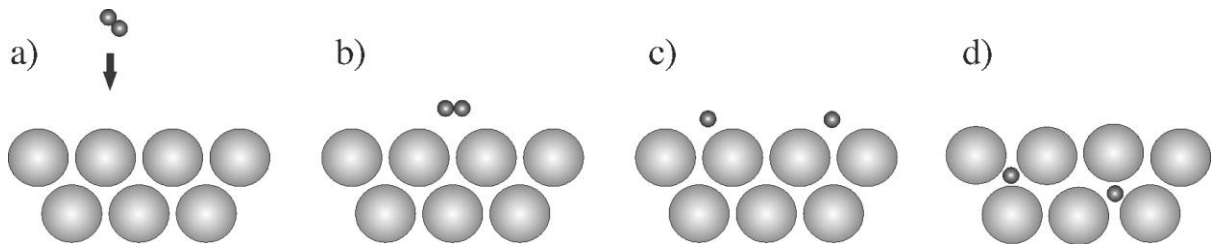


sendo Me o material metálico, MeH_x o hidreto do respectivo metal, x a razão hidrogênio/metálico, e Q o calor de reação. A entalpia do hidreto é inferior à entalpia do metal e do hidrogênio gasoso, o que quer dizer que a formação de hidreto é uma reação exotérmica, e a liberação do hidrogênio é um processo endotérmico (DORNHEIM, 2011).

Materiais metálicos podem ser carregados com hidrogênio tanto por interação com o hidrogênio gasoso quanto pelo contato com átomos de hidrogênio provenientes de um eletrólito. No caso da carga por hidrogênio gasoso, o processo de formação de hidreto ocorre em etapas.

Primeiramente, as moléculas de gás hidrogênio que se aproximam da superfície metálica interagem com átomos dessa superfície por meio de forças de van der Waals, fenômeno conhecido como fisissorção. A etapa seguinte consiste na superação da barreira energética para que o hidrogênio se dissocie e se ligue ao metal, processo conhecido como quimissorção.

Figura 7 - Estágios da adsorção do hidrogênio em metais.



Fonte: Dornheim, (2011)

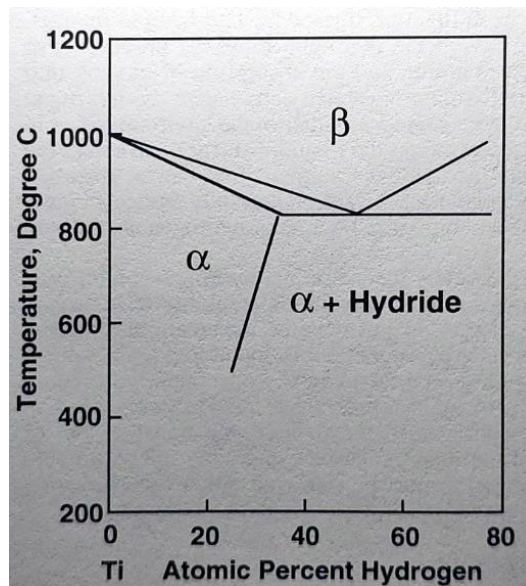
A Figura 7 mostra as diferentes etapas envolvidas no processo de adsorção. Em (a), a molécula de gás hidrogênio se aproxima da superfície metálica. Em (b), ocorre a interação entre a molécula e a superfície metálica por meio de forças de van der Waals, originando um estado de fisissorção. Em (c), a molécula apresenta-se dissociada em dois átomos de hidrogênio, quimicamente ligados à superfície metálica (quimissorção). Em (d), os átomos de hidrogênio difundem-se para o interior do metal, ocupando sítios intersticiais, e originando assim uma solução sólida M-H (DORNHEIM, 2011).

2.6.3 Efeito dos elementos de liga na interação entre titânio e hidrogênio

A adição de elementos de liga pode ter grande influência na microestrutura das ligas de titânio, bem como na maneira pela qual essas ligas interagem com o hidrogênio. O alumínio é o mais utilizado elemento estabilizador da fase α nas ligas quase α e $\alpha+\beta$ comerciais. Já elementos como molibdênio e vanádio são usados para estabilização e aumento da resistência da fase β (THOMPSON, A. W; MOODY, N. R, 1994).

O alumínio possui significativo efeito na temperatura eutetóide envolvendo titânio e hidrogênio. No titânio puro, a temperatura eutetóide é de 300°C, chegando a cerca de 815°C nas ligas Ti-6Al-4V, o que faz com que a formação de hidretos ocorra a temperaturas mais altas, vide Figura 8.

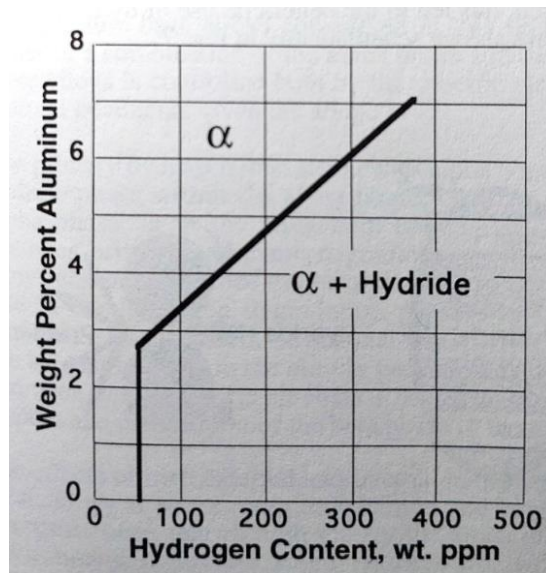
Figura 8 - Influência do hidrogênio na estabilidade das fases (Ti6Al4V).



Fonte: Thompson, A. W; Moody, N. R (1996).

Segundo Thompson, A. W e Moody, N. R, o limite de solubilidade do hidrogênio na liga de titânio aumenta com o aumento do teor de alumínio, como pode ser visto na Figura 9.

Figura 9 - Influência do alumínio na formação de hidreto, a 25°C.



Fonte: Thompson, A. W; Moody, N. R (1996).

Uma possível explicação para este comportamento sugere que a formação de hidreto é dificultada com o aumento do teor de alumínio devido ao aumento do limite de escoamento proporcionado pelo alumínio, o que dificulta a nucleação e crescimento da fase hidreto, de menor densidade (THOMPSON, A. W; MOODY, N. R, 1994).

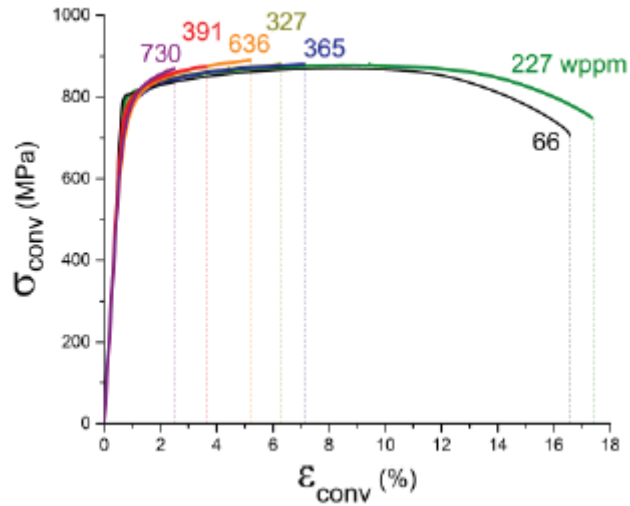
A atividade do hidrogênio, por sua vez, também aumenta com o aumento do teor de elementos de liga. Como consequência, nas ligas de titânio que apresentam heterogeneidades na distribuição dos elementos de liga, haverá segregação de hidrogênio para regiões com menores teores de elementos de liga, para garantir a uniformidade da atividade do hidrogênio na liga. Assim, o gradiente de hidrogênio formado é o inverso do gradiente de elementos de liga (THOMPSON, A. W; MOODY, N. R, 1994).

2.6.4 Efeitos deletérios do hidrogênio nas ligas de titânio

Poloni et al (2019) estudaram a influência do hidrogênio nas propriedades mecânicas da liga $\alpha + \beta$ Ti6Al4V ELI (grade 23). O estudo foi feito a partir de uma amostra laminada na forma de chapa, contendo 6% de fase β em volume. Para a inserção de hidrogênio, foi utilizado o método de hidrogenação eletroquímica, em solução de água do mar artificial (ASTM-D1141), com pH 8, a 30°C, sob um potencial de -1,8V/SCE. Dentro de 30 minutos após as hidrogenações, os corpos de prova com diferentes teores de hidrogênio, bem como o corpo de prova não hidrogenado, passaram por ensaio de tração, com taxa de deformação de $10^{-5} \cdot s^{-1}$.

O resultado do ensaio de tração, mostrado na Figura 10, foi a ruptura dos corpos de prova antes do início da estricção para aqueles com teores de hidrogênio superiores a cerca de 300 ppm em peso. Para o corpo de prova não hidrogenado, obteve-se uma deformação próxima de 17%, enquanto que, para os corpos de prova com teores de hidrogênio superiores a 300 ppm em peso, a deformação não chegou a 8%. Essa queda de ductilidade poderia ser um indicativo da precipitação de hidretos para teores de hidrogênio superiores a 300 ppm.

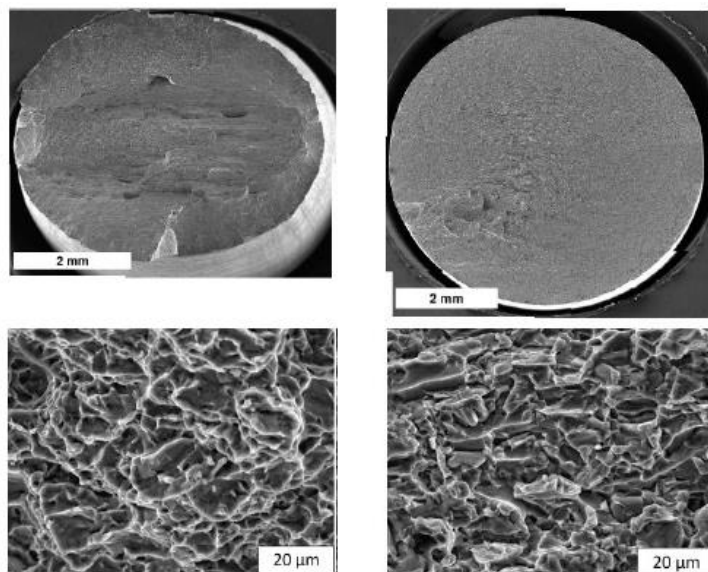
Figura 10 - Tensão normal x Deformação em corpos de prova de Ti-6Al-4V ELI, para diferentes teores de hidrogênio.



Fonte: Poloni et al (2019).

Os autores obtiveram imagens de microscopia eletrônica da superfície de fratura de um corpo de prova hidrogenado (365 ppm em peso) e um não hidrogenado. Para o corpo de prova não hidrogenado, foi vista uma superfície de fratura rugosa, indicativa de fratura dúctil, enquanto que para o hidrogenado, constatou-se fratura frágil, vide Figura 11.

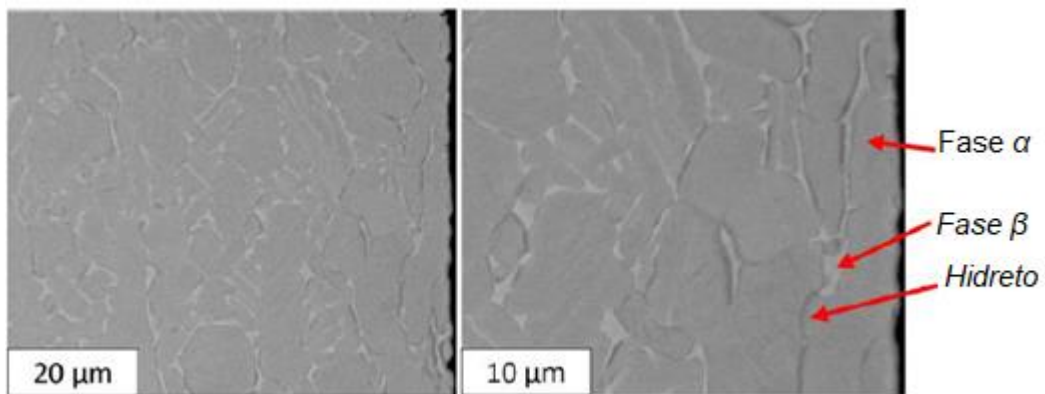
Figura 11 - Superfície de fratura dos corpos de prova não hidrogenado (à esquerda) e hidrogenado com 365 ppm (à direita).



Fonte: Poloni et al (2019).

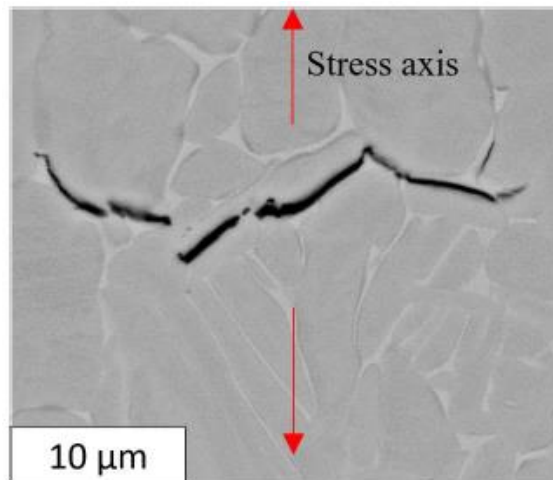
Os autores mencionam também que, para o corpo de prova não submetido à hidrogenação, a fratura teve início a partir do interior do corpo de prova, enquanto que para o corpo de prova hidrogenado, a fratura iniciou-se na superfície. Isso poderia ser um indicativo de maior concentração de hidretos frágeis nas proximidades da superfície do corpo de prova, o que foi depois confirmado também por imagens de microscopia eletrônica, nas quais verificou-se que a quantidade de hidretos intergranulares era maior quanto mais próximo da superfície. A Figura 12 mostra a microestrutura de um corte longitudinal do corpo de prova com 636 ppm em peso de hidrogênio. Já a Figura 13 mostra trincas em hidretos intergranulares, próximos da superfície de fratura.

Figura 12 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura, obtida por feixe de elétrons retroespalhados, mostrando hidretos subsuperficiais nas interfaces entre α e β



Fonte: adaptado de Poloni et al (2019).

Figura 13 - Trincas em hidretos intergranulares, a 1 mm de profundidade e 150 μm abaixo da superfície de fratura. As setas vermelhas indicam a direção e sentido da tensão.



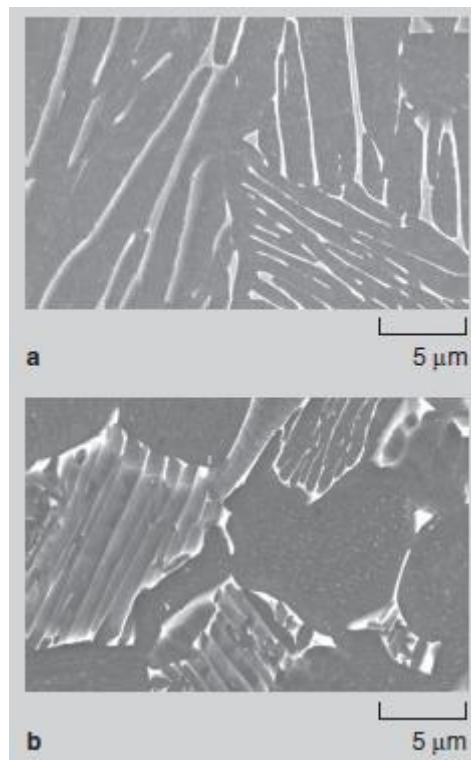
Fonte: Poloni et al (2019).

2.6.5 Influência da Microestrutura na Interação entre Hidrogênio e Titânio

Embora o titânio seja consideravelmente resistente a ataque químico, sérios problemas podem vir a ocorrer quando ligas à base de titânio permanecem em contato com ambientes contendo hidrogênio. A severidade e a extensão com a qual o hidrogênio interage com ligas de titânio estão diretamente relacionadas à microestrutura da liga (TAL-GUTELMACHER, 2005).

Em seus estudos sobre a interação do titânio com hidrogênio, Ervin Tal-Gutelmacher e Dan Eliezer compararam a absorção de hidrogênio em duas ligas Ti-6Al-4V, com diferentes microestruturas, sendo uma lamelar e a outra duplex, esta última contendo grãos de fase alfa e lamelas de beta transformada. As microestruturas podem ser visualizadas na Figura 14.

Figura 14 - microestruturas de Ti-6Al-4V: lamelar (a) e duplex (b).



Fonte: Tal Gutelmacher. Dan Eliezer (2005).

Essas ligas foram submetidas à hidrogenação eletroquímica, sob diferentes densidades de corrente catódica. Como pode ser visto na Tabela 3, os teores de hidrogênio obtidos para a liga com estrutura lamelar, em todos os casos, foram mais elevados do que os teores verificados na liga com microestrutura duplex. A explicação dada pelos autores é de que, sendo a solubilidade e a taxa de difusão de hidrogênio na fase beta ($D_{\beta} = 5,0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, a 298K) maior do que na fase alfa ($D_{\alpha} = 2,6 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, a 298K), a microestrutura lamelar, que apresenta extensas lamelas de fase beta interligadas, absorverá mais hidrogênio do que a microestrutura contendo grãos equiaxiais alfa e lamelas dispersas de alfa e beta. Os coeficientes de difusão foram retirados do trabalho de Yakun Zhu et al (2022).

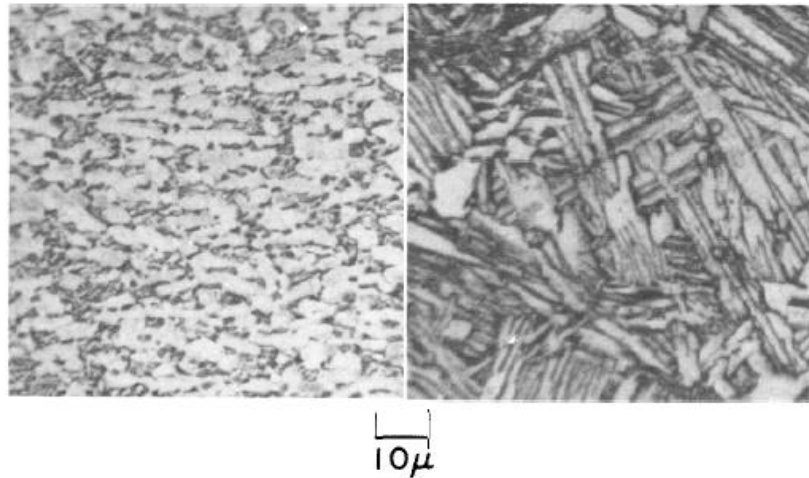
Tabela 3 - Teor de hidrogênio dos materiais com diferentes microestruturas, submetidos a diferentes densidades de corrente de hidrogenação.

Estado do material	Microestrutura lamelar	Microestrutura duplex
Como recebido	58 ppm	44 ppm
Hidrogenado à corrente de 50mA/cm ²	600 ppm	200 ppm
Hidrogenado à corrente de 100 mA/cm ²	1100 ppm	240 ppm

Fonte: Tal Gutelmacher. Dan Eliezer (2005).

H. G. Nelson et al estudaram a fragilização por hidrogênio em ligas Ti-6Al-4V, em função da taxa de deformação e da microestrutura. Para isso, a partir de uma chapa recozida de Ti-6Al-4V, obtiveram corpos de prova para ensaios de tenacidade à fratura, entalhados, os quais foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos, com o intuito de gerar diferentes microestruturas. As microestruturas resultantes foram divididas em duas categorias principais: aquelas contendo grãos equiaxiais de fase α , com fase β dispersa, em contornos de grãos α ; e aquelas contendo grãos grosseiros e agulhas de fase α , em uma matriz β contínua. A Figura 15 mostra uma microestrutura representativa de cada grupo: do lado esquerdo, grãos α com fase β descontínua, dispersa nos contornos de grão, resultante de tratamento térmico de recozimento sem recristalização completa (*mil-annealing*, tempo e temperatura não informados). Do lado direito, é mostrada uma microestrutura de fase α primária em uma matriz β , resultante de aquecimento a 1800°F (982°C) por 40 minutos, seguido de estabilização a 1300°F (~700°C, por tempo não informado), e resfriamento ao ar.

Figura 15 - Microestruturas de Ti-6Al-4V, obtidas por diferentes tratamentos térmicos.



Fonte: H. G. Nelson et al (1972)

Posteriormente, foram conduzidos ensaios de tenacidade à fratura em um sistema de flexão em 3 pontos, tanto ao ar, quanto a 1 atm de pressão de H₂, a 25°C. A velocidade de deslocamento imposta pelo dispositivo de ensaio foi de $1,27 \times 10^{-3}$ mm/s. Os resultados dos ensaios de tenacidade à fratura, tanto ao ar quanto sob 1 atm de pressão de H₂, são mostrados na Tabela 4, para os corpos de prova com microestruturas distintas.

Os resultados do experimento mostraram que, nas condições do teste, a severidade da fragilização por hidrogênio foi muito maior para os corpos de prova contendo microestrutura com fase α , primária ou transformada, em uma matriz β , do que para aqueles contendo matriz α contínua e fase β dispersa nos contornos de grão α .

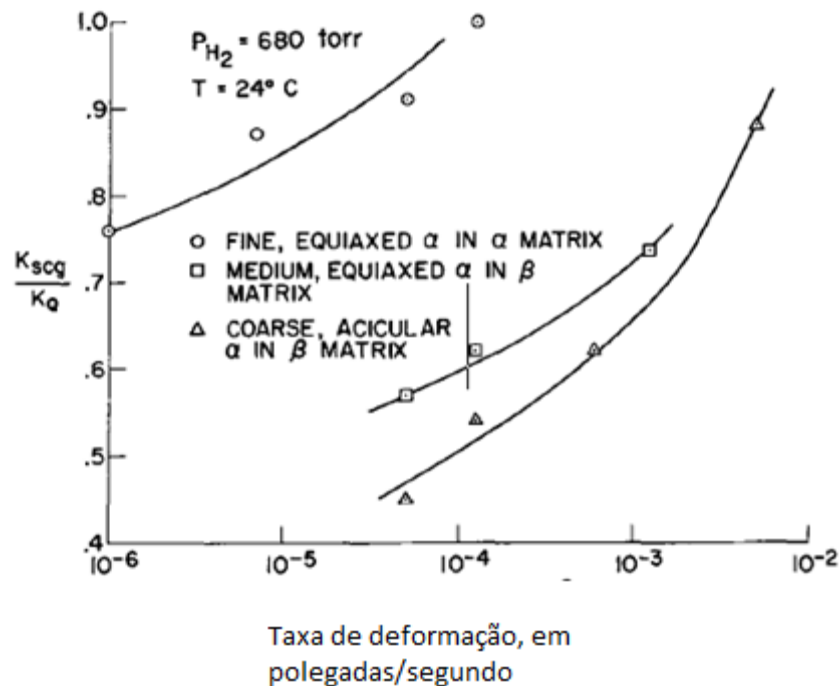
Tabela 4 – Dados de tenacidade à fratura para diferentes microestruturas.

Microestrutura	Tenacidade à fratura ao ar, (ksi.in ^{1/2})	Tenacidade à fratura a 1 atm de pressão de H ₂ (ksi.in ^{1/2})	Razão	Microestrutura	Tenacidade à fratura ao ar, (ksi.in ^{1/2})	Tenacidade à fratura a 1 atm de pressão de H ₂ (ksi.in ^{1/2})	Razão
	K _Q	K _{scg}	K _{scg} /K _Q (%)		K _Q	K _{scg}	K _{scg} /K _Q (%)
Grãos refinados equiaxiais α, com fase β dispersa	117	95	81	Grãos equiaxiais médios de fase α e fase α acicular, em rede β contínua	128	64	50
Grãos refinados equiaxiais α, com fase β dispersa	105	95	91	Grãos equiaxiais grosseiros de fase α, com agulhas médias de fase α, em rede β contínua	115	56	49
Grãos refinados equiaxiais α, com fase β dispersa	122	107	88	Grãos equiaxiais médios de fase α, com agulhas grosseiras de fase α, em rede β contínua	123	57	46
Grãos refinados equiaxiais α, e fase α acicular	121	104	86	Agulhas grosseiras de fase α, em rede β contínua	130	59	45
Grãos equiaxiais médios de fase α em rede β	112	57	51				

Fonte: H. G. Nelson et al (1972), adaptado.

Além disso, neste mesmo trabalho de H. G. Nelson et al, corpos de prova com 3 tipos de microestruturas distintas foram também submetidos a ensaios de flexão em 3 pontos, à 25°C e 1 atm de pressão de H₂, porém com variadas taxas de deformação, em intervalo entre 2,51x10⁻⁵ e 2,51x10⁻¹ mm/s, para avaliar o efeito da velocidade de deformação na fragilização por hidrogênio. Os resultados do ensaio são mostrados na Figura 16.

Figura 16 - Razão entre a tenacidade à fratura sob 1 atm de H₂ (K_{scg}) e ao ar (K_q). Os pequenos triângulos se referem à microestrutura com grãos α aciculares em matriz beta, os pequenos quadrados se referem à microestrutura com grãos α equiaxiais em matriz β, e os pequenos círculos se referem à microestrutura com grãos equiaxiais α e fase β dispersa em matriz α.



Fonte: H. G. Nelson et al (1972)

A grande influência da microestrutura nos resultados observados sugere que o transporte de hidrogênio através da rede cristalina está envolvido no processo de fragilização, o que ficou mais evidente para as ligas contendo fase β contínua. Os resultados obtidos no segundo ensaio mostraram que todas as microestruturas são suscetíveis à fragilização por hidrogênio, porém, para as microestruturas contendo matriz β, a fragilização pode ser verificada variando-se a taxa de deformação em um intervalo entre $2,5 \times 10^{-2}$ e $2,5 \times 10^{-4}$ mm/s, enquanto que para a microestrutura contendo matriz α, foram necessárias taxas de deformação menores (entre 10^{-3} e 10^{-5}). Sabendo-se que o coeficiente de difusão do hidrogênio na fase β é algumas ordens de grandeza maior do que na fase Alfa (ZHU et al, 2022), pode-se inferir que a matriz β permitiu transporte de hidrogênio através do material a uma taxa significativamente mais elevada do que a matriz α, diminuindo o tempo para que a fragilização ocorresse.

Nas ligas com matriz Alfa, H. G. Nelson et al, observaram fratura transgranular ao longo dos grãos Alfa, a qual associaram à possível formação e ruptura de hidreto. Já nas ligas com matriz Beta, foi observada fratura intergranular ao longo das interfaces entre Alfa e Beta, onde os autores encontraram indícios da formação de filme de hidreto, atribuindo a fratura a possíveis formações e rupturas sucessivas de hidreto nessas interfaces.

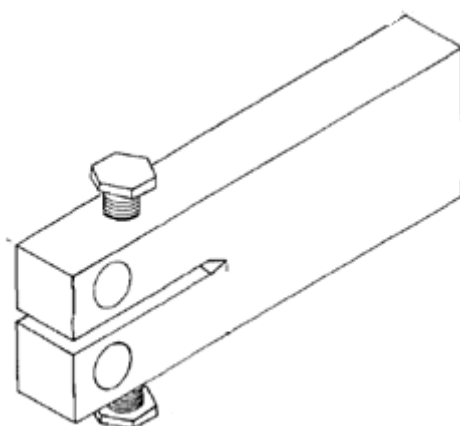
2.6.6 Sustained Load Cracking (SLC)

Um tipo de degradação assistida por hidrogênio também mencionado na literatura é o SCL (*Sustained Load Cracking*), degradação que ocorre em ambiente inerte, sendo o hidrogênio já contido no material o responsável por sua fragilização.

O SLC resulta do acúmulo de hidrogênio localmente, no material, como resultado de um gradiente de tensões trativas provocado pela presença de uma trinca, enquanto este material é submetido a tensão de tração aplicada por longo período (THOMPSON, A. W; MOODY, N. R, 1994). Este gradiente induz a nucleação e crescimento de hidreto a partir da fase α , o hidreto formado eventualmente sofre fratura, torna-se instável e se dissolve, devido à perda do campo de tensões dilatacional. Posteriormente, hidrogênio passa a se movimentar na direção da extremidade da trinca, obedecendo ao gradiente de tensões. A concentração de hidrogênio neste local faz com que hidreto seja novamente formado, e o processo se repete, levando ao gradativo crescimento da trinca (MOODY N. R, COSTA, J. E, 1991).

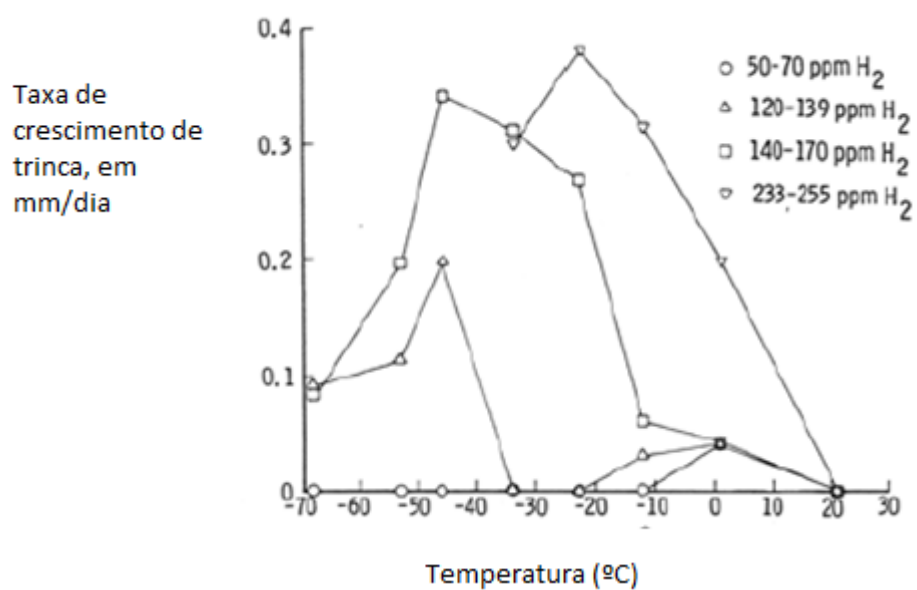
Para avaliar o SLC, e sua relação com teor de hidrogênio e temperatura, Rodney R. Boyer e William F. Spurr realizaram ensaios de carregamento estático em amostras de Ti-6Al-4V (vide Figura 17), com pré-trincas induzidas por fadiga, previamente carregadas com hidrogênio por meio de reação sólido-gás. Os teores de hidrogênio das amostras ficaram em intervalo entre 50 e 255 ppm em peso. As amostras foram fixadas em máquina de tração, responsável por aplicar uma carga constante, no sentido de abertura da trinca. O tamanho de trinca foi monitorado, e o sistema foi submetido a diferentes temperaturas. Acompanhou-se então a evolução do tamanho de trinca (Figura 19), bem como a taxa de crescimento de trinca (Figura 18), em função do tempo, para os corpos de prova com diferentes teores de hidrogênio.

Figura 17 - Configuração do corpo de prova para o ensaio de SLC



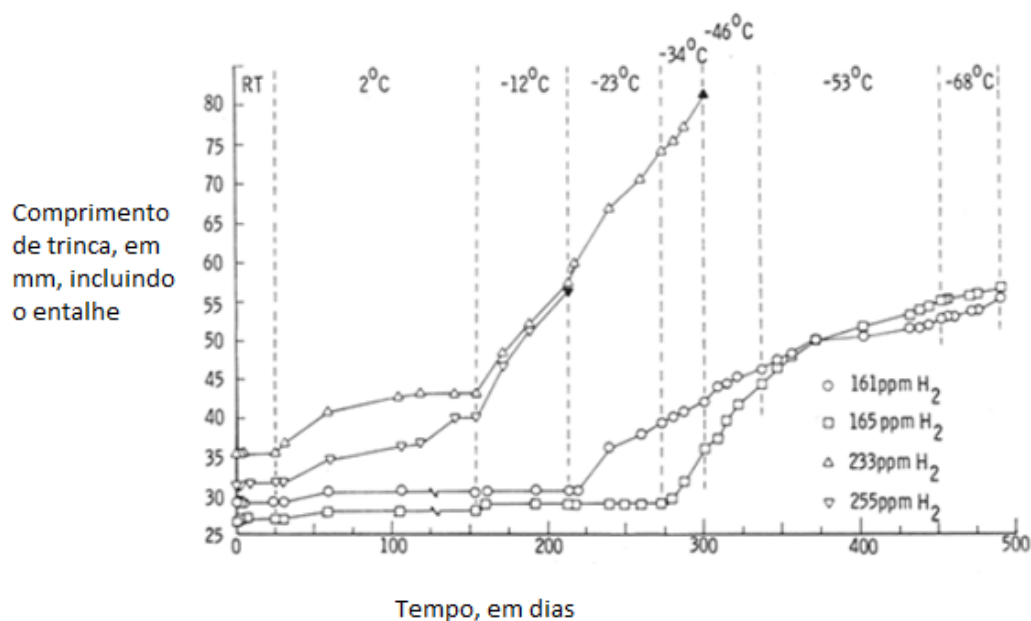
Fonte: Boyer R. R, Spurr W. F (1978)

Figura 18 - Evolução da taxa de crescimento de trinca, em mm/dia, em função da temperatura, para amostras com diferentes teores de hidrogênio



Fonte: Boyer R. R, Spurr W. F (1978)

Figura 19 - Comprimento de trinca (mm) em função do tempo e da temperatura, para amostras com diferentes teores de hidrogênio.



Fonte: Boyer R. R, Spurr W. F (1978)

De posse dos dados de tamanho de trinca e taxa de crescimento de trinca, em função de temperatura e teor de hidrogênio, Rodney R. Boyer e William F. Spurr verificaram que, quanto maior o teor de hidrogênio, maior a temperatura para a qual a SLC atinge sua máxima intensidade. Isso pode ser visto na Figura 18, em que o ápice da taxa de crescimento de trinca para corpos de prova com 233 a 255 ppm de hidrogênio se deu a cerca de -20°C , enquanto que, para os corpos de prova com teores de hidrogênio entre 120 e 139 ppm, a taxa de crescimento de trinca atingiu o maior valor em temperatura próxima a -50°C .

Uma possível explicação dada pelos autores para este comportamento está relacionada à influência da temperatura na solubilidade e na difusão, e consequentemente na precipitação de hidreto. A precipitação de hidreto é favorecida por menores temperaturas, que fazem com que a solubilidade do hidrogênio na rede cristalina diminua. Por outro lado, para que haja precipitação de hidreto na região adjacente à ponta da trinca, é preciso haver difusão de hidrogênio para este local. Uma vez que a difusão é um processo dependente de temperatura, as temperaturas muito baixas tendem a diminuir o aporte de hidrogênio por difusão nas vizinhanças da ponta da trinca. Assim, nos corpos de prova com maiores teores de hidrogênio, em que a precipitação de hidreto é possível a temperaturas maiores, o crescimento de trinca é máximo a temperaturas maiores, para as quais a difusão é maior.

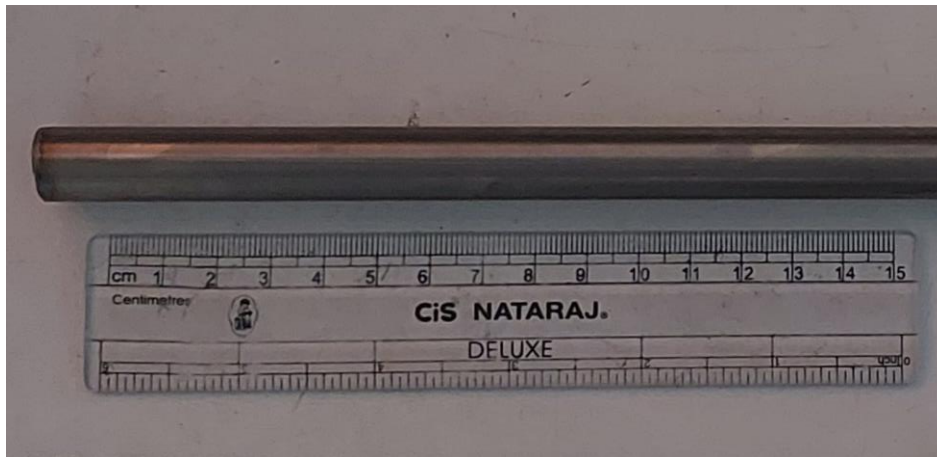
Conforme diminui o teor de hidrogênio dos corpos de prova considerados, temperaturas menores são necessárias para que haja precipitação de hidreto, e assim o maior crescimento de trinca se dá a temperaturas menores (a solubilidade do hidrogênio se torna mais crítica do que a difusão para que haja precipitação de hidreto).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

O material disponibilizado para estudo foi uma barra cilíndrica de Ti-6Al-4V ELI, da grade 23 (Figura 20), cujos requisitos químicos e mecânicos são especificados pela norma ASTM F136.

Figura 20 - Material disponibilizado para o estudo.



Fonte: autoria própria.

A partir da barra fornecida, foram usinados 4 corpos de prova para ensaio de tração uniaxial (vide Figura 21). A geometria dos corpos de prova foi escolhida com base na norma ASTM E8/E8M, que determina as condições para realização do ensaio de tração em materiais metálicos. Optou-se por um corpo de prova de seção circular, com dimensões reduzidas o suficiente para possibilitar sua inserção na célula eletroquímica, no experimento de hidrogenação.

Figura 21 - Corpos de prova para o ensaio de tração.

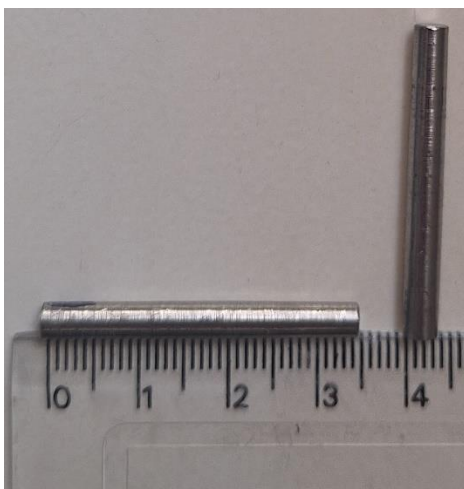


Fonte: autoria própria.

3.2 HIDROGENAÇÃO VIA REAÇÃO SÓLIDO-GÁS

Para a inserção de hidrogênio nos corpos de prova, foi escolhido, em primeiro momento, o procedimento de hidrogenação por reação sólido-gás. Nesse tipo de experimento, em linhas gerais, a amostra a ser hidrogenada é colocada em um compartimento fechado, cuja temperatura é controlada. Neste compartimento, uma certa quantidade de hidrogênio gasoso é inserida. Com o tempo, conforme o hidrogênio é absorvido pelo material, a quantidade de hidrogênio gasoso disponível no compartimento diminui, e conseqüentemente a pressão de hidrogênio no compartimento é reduzida. A quantidade aproximada de hidrogênio absorvida pelo material pode ser calculada em função da queda de pressão decorrente, conhecendo-se pressão, volume e temperatura, e atribuindo-se ao hidrogênio o comportamento de gás real.

Figura 22 – amostras cilíndricas de Ti-6Al-4V ELI utilizadas nos testes de hidrogenação por reação sólido-gás.



Fonte: autoria própria.

Antes de proceder com a hidrogenação dos corpos de prova a serem utilizados no ensaio de tração, optou-se pela realização de testes de absorção de hidrogênio em pequenas amostras da liga Ti-6Al-4V ELI (duas dessas amostras são mostradas na Figura 22). Os testes foram feitos com o objetivo de verificar se o material absorveria hidrogênio dentro das condições experimentais possibilitadas pelo equipamento, mostrado na Figura 23. No total, 3 amostras foram testadas.

Para a primeira amostra, primeiramente, foram feitas medições do diâmetro ao longo de sua extensão para que, com o diâmetro médio, fosse possível calcular o volume. Foi então feito um processo de ativação térmica: a amostra foi aquecida, sob vácuo, até 350°C. Após estabilização da temperatura, foi mantida a 350°C durante duas horas. Depois, a temperatura foi reduzida para 100°C, e foi feita a calibração do volume efetivo do compartimento nesta temperatura, na presença da amostra. A seguir, a válvula manual que faz a separação entre o compartimento de hidrogenação e o reservatório de gás foi aberta, e a amostra foi então submetida à pressão de H₂. A pressão inicial no reservatório era próxima de 0,6 bar, atingindo cerca de 0,4 bar com a abertura da válvula. Essa pressão foi imposta pois, caso houvesse absorção de todo o H₂ então disponível, a quantidade de hidrogênio seria suficiente para atingir 300 ppm em peso, concentração possivelmente suficiente para a precipitação de hidretos (POLONI et al, 2019).

Após cerca de 7 horas a 100°C, verificou-se que não houve queda de pressão, sugerindo que não houve absorção de hidrogênio. A temperatura foi então aumentada para 350°C, e a pressão de H₂ foi mantida. Sem alterações significativas de pressão, além das esperadas devido ao aumento de temperatura no compartimento, elevou-se a pressão de H₂ sobre a amostra para 1 bar, durante 1 hora. Nenhuma outra alteração apreciável de pressão foi observada. A célula de hidrogenação foi então resfriada até a temperatura ambiente, e o primeiro teste foi encerrado. A amostra foi então levada à análise química para determinação do teor de hidrogênio.

Para a segunda amostra testada, optou-se por uma pressão de H₂ de 10 bar, mais elevada, buscando favorecer a absorção de H₂ pelo material. A amostra foi aquecida novamente a 350°C e permaneceu nesta temperatura, sob 10 bar de pressão, durante cerca de 20 horas. Depois, a célula de hidrogenação foi resfriada à temperatura ambiente, e verificou-se que a pressão de H₂ permaneceu aproximadamente constante. Esta amostra foi também levada à análise química, para quantificação do teor de hidrogênio.

Após dois testes de hidrogenação, novo experimento foi feito com uma terceira amostra cilíndrica. Considerando a possível influência do estado da superfície do cilindro na dificuldade para a absorção, esta amostra foi previamente lixada com uma lixa 600, sem água, e depois limpada com álcool etílico, medida e pesada. Foi feita a ativação térmica da amostra, a 350°C, sob vácuo permanente, seguida de resfriamento a temperatura ambiente. A amostra foi então submetida a uma pressão de 10 bar, e aquecida a 350°C, temperatura na qual permaneceu por 15 horas. A seguir, resfriou-se à temperatura ambiente, e foi verificado que as pressões de H₂ na célula de hidrogenação antes do aquecimento e após o resfriamento eram essencialmente as mesmas. Após o final do experimento, a terceira amostra também foi encaminhada à análise química.

Figura 23 - Equipamento de hidrogenação sólido-gás do tipo Sieverts.



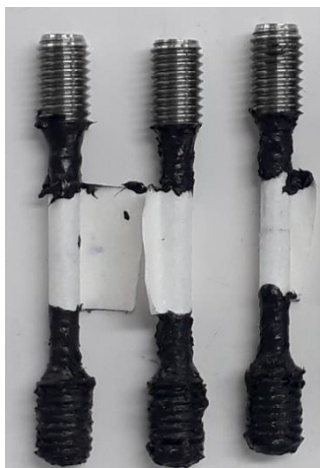
Fonte: autoria própria

3.3 HIDROGENAÇÃO POR VIA ELETROQUÍMICA

Esse experimento resume-se a inserir o material a ser hidrogenado em um eletrólito, e fornecer a ele uma diferença de potencial suficiente para que, na sua superfície em contato com o eletrólito, processem-se reações eletroquímicas de evolução de hidrogênio e liberação de cátions H^+ . O hidrogênio liberado pelas reações seria então absorvido pelo metal. O metal, nestas condições, estaria em uma situação de proteção catódica por corrente impressa, análoga àquela utilizada frequentemente em estruturas subaquáticas.

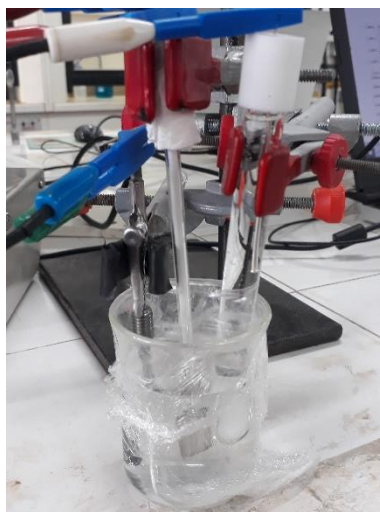
Para o experimento, foram utilizados uma célula eletroquímica, um eletrodo de referência de Ag/AgCl, um contra eletrodo inerte de platina, uma solução de NaCl 0,6 molar e uma fonte de corrente contínua da marca Gamry. A montagem da célula eletroquímica pode ser vista na figura 25. Nos corpos de prova, uma área de $2,5\text{cm}^2$ foi delimitada para ser exposta ao eletrólito, e o restante foi recoberto com isolante líquido, para evitar assim a absorção de hidrogênio pela região externa ao comprimento útil dos corpos de prova. Os corpos de prova parcialmente isolados são mostrados na Figura 24.

Figura 24 - Corpos de prova parcialmente recobertos com isolante. A área exposta ao eletrólito é menor do que a seção útil do corpo de prova.



Fonte: autoria própria.

Figura 25 - Montagem da célula eletroquímica, com o eletrodo de trabalho, o contraeletrodo e o eletrodo de referência.



Fonte: autoria própria.

O eletrodo de trabalho (material a ser hidrogenado), o contraeletrodo de platina e o eletrodo de referência foram parcialmente imersos na solução de NaCl, e conectados por cabos à fonte de corrente contínua. Foi utilizada tensão de $-1,5V$ em relação ao eletrodo de Ag/AgCl (prata cloreto de prata), um valor típico de tensão para proteção catódica de estruturas marítimas.

Os três corpos de prova de tração foram então submetidos ao processo eletroquímico, durante diferentes intervalos de tempo (24h, 30h e 35h). O objetivo era fazer com que absorvessem diferentes quantidades de hidrogênio, para então comparar, por meio do ensaio de tração, a influência dos teores de hidrogênio no limite de resistência à tração e na ductilidade em termos de deformação percentual.

3.4 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR

Para verificar o teor de hidrogênio contido nas amostras após hidrogenação, tanto por interação sólido-gás quanto por técnica eletroquímica, foi utilizado um analisador químico elementar ONH 836, da marca Leco. A análise química elementar consiste, basicamente, na queima da amostra metálica. Como resultado da combustão, são gerados compostos gasosos, que são posteriormente separados. O composto de interesse, no caso H₂, tem sua concentração medida com auxílio de uma célula de condutividade.

A análise química elementar foi executada seguindo a norma ASTM E 1447, que estabelece as diretrizes para a determinação do teor de hidrogênio no titânio e suas ligas, em concentrações entre 0,001 e 0,02%.

Para a análise química da região hidrogenada dos corpos de prova de tração, essa região foi separada do resto da seção útil dos corpos de prova utilizando-se uma serra de bancada do tipo *cut-off*.

3.5 ENSAIO DE TRAÇÃO

Para a avaliação das propriedades mecânicas estáticas da liga em estudo, foi utilizado o ensaio de tração uniaxial à baixa taxa de deformação. As normas consultadas foram a ASTM E8/E8M, e a ASTM G129, que especifica condições para a realização do ensaio de tração a baixa taxa de deformação com controle ambiental, destinado a avaliar a susceptibilidade de materiais metálicos à fragilização estimulada por condições ambientais severas.

Em geral, os ensaios de tração a baixa taxa de deformação são ensaios comparativos. Realizam-se testes de tração em amostras submetidas a um ambiente de controle (*control environment*), livre de condições fragilizantes. São também realizados testes de tração em amostras submetidas a condições que simulam ambientes inóspitos (nos quais o material

encontra-se sujeito, por exemplo a fragilização por hidrogênio, trincamento induzido por sulfetos ou corrosão), combinando assim os efeitos da tensão e do ambiente. Os resultados dos testes são então comparados, para que se possa avaliar a influência exercida pelo ambiente sobre as propriedades mecânicas estáticas. Nesta comparação, são considerados, por exemplo, o tempo necessário para o rompimento das amostras, e a ductilidade em cada caso.

Nos ensaios de tração a baixa taxa de deformação, são geralmente utilizadas taxas de 10^{-4} a 10^{-7} s^{-1} . A taxa de deformação deve ser baixa o suficiente, de modo a haver tempo hábil para que as condições ambientais exerçam influência sobre as propriedades mecânicas. No entanto, a taxa de deformação deve ser elevada o suficiente para que o ensaio possa ser conduzido dentro de um intervalo de tempo viável.

Quando o ensaio de tração à baixa taxa de deformação é destinado a avaliar a influência do hidrogênio nas propriedades mecânicas da liga estudada, há duas possibilidades experimentais. Na primeira delas, o ensaio de tração é realizado com o corpo de prova dentro de uma célula eletroquímica, de modo que a hidrogenação e a sollicitação mecânica ocorram simultaneamente. Na segunda, o corpo de prova é previamente hidrogenado, e posteriormente submetido ao ensaio de tração, assim o experimento ocorre em duas etapas distintas. No presente trabalho, optou-se pela realização do ensaio de tração após a hidrogenação, levando em consideração a maior facilidade para execução.

No total, foram realizados 4 ensaios de tração, para a amostra não submetida à hidrogenação, e para as amostras que passaram pelo processo de hidrogenação por 24h, 30h e 35h. Os equipamentos utilizados no ensaio de tração são mostrados na Figura 26.

O corpo de prova que não passou por hidrogenação foi ensaiado em uma máquina universal de ensaios da marca INSTRON, com célula de carga de 200 kN, com taxa de deformação de 10^{-5} s^{-1} , e velocidade do travessão móvel de 0,01 mm/min, sem uso de extensômetro.

O corpo de prova hidrogenado por 24h foi parcialmente ensaiado nas mesmas condições descritas acima. Em vista dos problemas técnicos apresentados pelo equipamento durante a execução do ensaio, a sequência dos ensaios se deu em uma máquina da marca EMIC, com célula de carga de 100 kN, com uma velocidade de travessão de 0,1 mm/min,

correspondente à taxa de deformação de 10^{-4}s^{-1} , o que ainda configura um ensaio de tração à baixa taxa de deformação.

Figura 26 - Máquinas utilizadas nos ensaios de tração.



Fonte: autoria própria.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

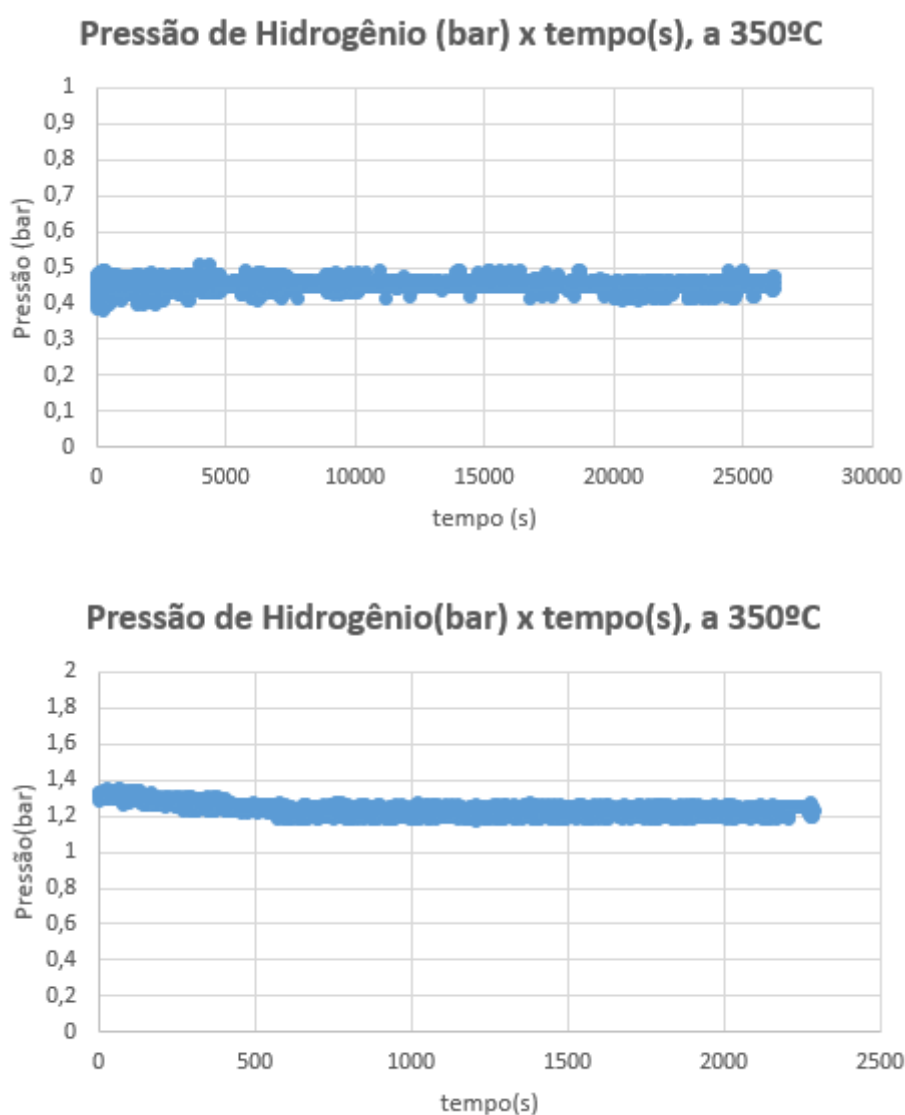
4.1 HIDROGENAÇÃO POR REAÇÃO SÓLIDO-GÁS

Abaixo, são mostrados a evolução da pressão de H₂ na célula de hidrogenação, em função do tempo e da temperatura, para cada uma das três amostras cilíndricas testadas.

4.1.1 Primeira amostra cilíndrica

A segunda amostra, como dito anteriormente, foi submetida a duas condições distintas de pressão inicial de hidrogênio: 0,4 bar e 1,3 bar, ambas a 350°C.

Figura 27 - Gráficos de pressão de hidrogênio em função do tempo de experimento



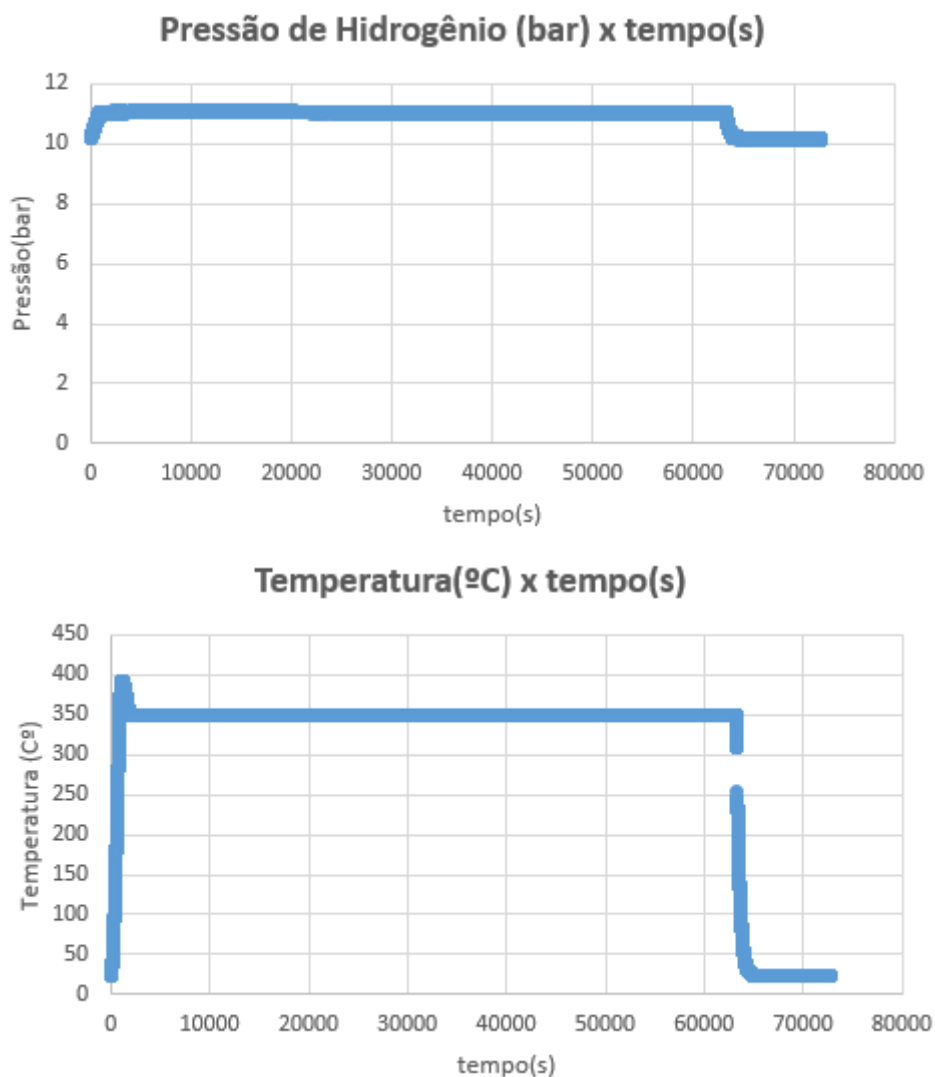
Fonte: autoria própria.

Como pode ser visto nos gráficos da Figura 27, tanto para a pressão inicial de 0,4 bar quanto para a pressão inicial de 1,3 bar, a pressão no interior da célula de hidrogenação se manteve aproximadamente constante durante o período do experimento, com pequena flutuação de cerca de 0,2 bar, o que está compreendido pelo limite de erro do sensor de pressão. Disso, pôde-se inferir que a quantidade de hidrogênio na célula de hidrogenação permaneceu constante, dando a entender que não houve absorção de hidrogênio pelo material. Essa suposição foi confirmada pela análise química subsequente da amostra, que indicou um teor de hidrogênio de 27 ppm.

4.1.2 Segunda amostra cilíndrica

Em vista do resultado do teste anterior, em que não houve absorção de hidrogênio, a amostra foi submetida à pressão de hidrogênio de cerca de 10 bar, partindo-se da temperatura ambiente, e aumentando-se até 350°C, vide Figura 28.

Figura 28 - Gráficos de pressão e temperatura versus tempo de experimento



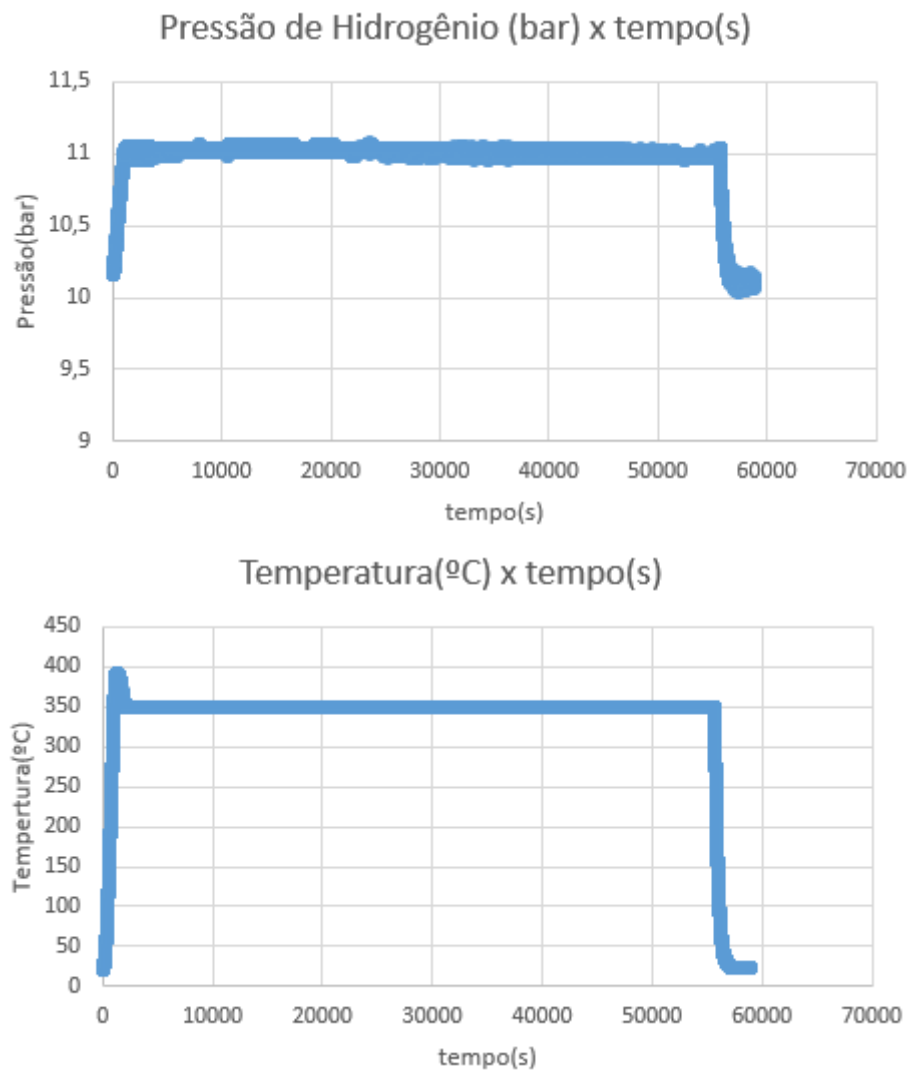
Fonte: autoria própria.

Mesmo nestas condições, no entanto, a única alteração de pressão percebida foi um pequeno aumento, de cerca de 1 bar, claramente devido ao aumento de temperatura da célula de hidrogenação, uma vez que, com o resfriamento da célula à temperatura ambiente, voltou a ser indicado o valor inicial de pressão de 10 bar. Deduziu-se novamente que o material não absorveu hidrogênio. A análise química da amostra indicou teor de hidrogênio de apenas 50 ppm, ligeiramente superior ao da amostra anterior.

4.1.3 Terceira amostra cilíndrica

A terceira amostra cilíndrica foi submetida à pressão inicial de 10 bar e temperatura de 350°C após lixamento. A Figura 29 mostra a pressão e a temperatura ao longo do experimento.

Figura 29 - Gráficos de pressão e temperatura versus tempo de experimento



Fonte: autoria própria.

Novamente, as únicas alterações de pressão identificadas ao longo do experimento foram aquelas decorrentes das variações de temperatura, permitindo inferir mais uma vez que não houve absorção. Para a análise química desta amostra, o teor de hidrogênio detectado foi de 63 ppm, um pouco acima do teor obtido nas amostras anteriores, mas ainda muito abaixo dos 300 ppm esperados para a formação de hidretos e fragilização.

Uma possível explicação para a não absorção de quantidades significativas de hidrogênio seria a influência do estado da superfície do material na cinética de absorção, incluindo a presença do óxido TiO₂. Segundo Zhu et al (2022), o tempo de exposição necessário para que ocorra absorção de hidrogênio pelo titânio depende da espessura do filme de óxido superficial presente no material. Destaca-se o papel do óxido de titânio como barreira à entrada de hidrogênio na fase metálica, uma vez que o coeficiente de difusão de hidrogênio através do óxido é algumas ordens de grandeza inferior ao coeficiente de difusão nas fases α e β do titânio (vide Tabela 5), sendo capaz de reduzir consideravelmente a velocidade da absorção.

Tabela 5 - Coeficientes de difusão no óxido de titânio e nas fases α e β

Material	Coeficiente de difusão (cm²s⁻¹) através do material, a 25°C
Filme policristalino de TiO ₂	$2,9 \times 10^{-20}$
TiO ₂ amorfo	$1,0 \times 10^{-15}$
Fase α -Ti	$2,6 \times 10^{-10}$
Fase β -Ti	$5,0 \times 10^{-9}$

Fonte: Zhu et al, 2022. Adaptado

Possivelmente, para que quantidades mais significativas de hidrogênio fossem absorvidas dentro do intervalo de tempo disponibilizado, temperaturas maiores deveriam ser aplicadas. Em sua breve descrição sobre o método de hidrogenação sólido-gás, Zhu et al dizem que esse tipo de experimento, com titânio, é normalmente feito a temperaturas entre 480 e 650°C.

4.2 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR

A Tabela 6 mostra os resultados da análise química elementar, tanto para as amostras submetidas à hidrogenação por reação sólido-gás, quanto para as regiões hidrogenadas dos corpos de prova que passaram por hidrogenação eletroquímica.

Tabela 6 - Teores médios de hidrogênio dos materiais hidrogenados, obtidos por análise elementar (ASTM E1447)

Material	Técnica de hidrogenação	Teor médio de hidrogênio (ppm)	Material	Técnica de hidrogenação	Teor médio de hidrogênio (ppm)
Cilindro 1	Sólido-gás	27,5	Corpo de prova 1	Eletroquímica (24h)	54,4
Cilindro 2	Sólido-gás	50,3	Corpo de prova 2	Eletroquímica (30h)	50,4
Cilindro 3	Sólido-gás	63	Corpo de prova 3	Eletroquímica (35h)	67,8
Máximo tolerado (ASTM F136)	-	120			

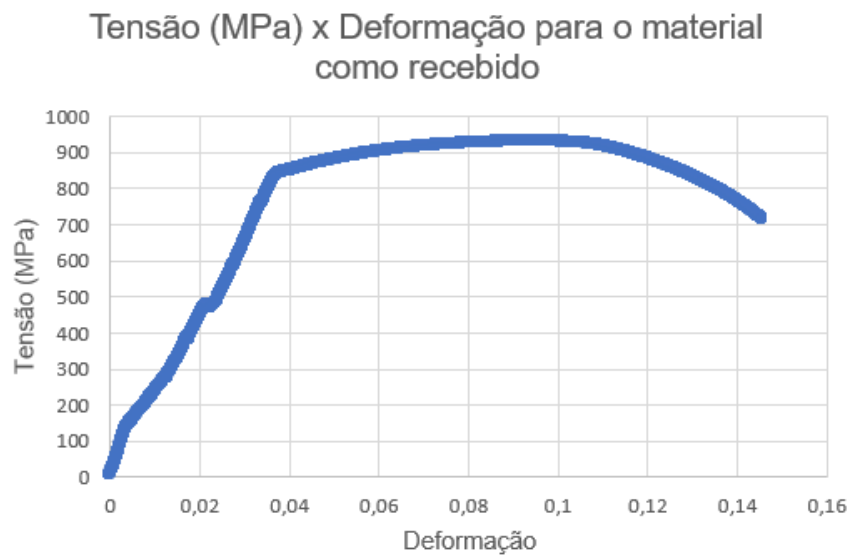
Fonte: autoria própria.

Os resultados mostraram que os teores de hidrogênio, para amostras submetidas às duas técnicas de hidrogenação, ficaram muito próximos. Houve absorção de hidrogênio, porém em quantidades muito inferiores ao limite máximo de 120 ppm especificado pela norma ASTM F136, e aos 300 ppm indicados por Poloni et al (2019) como suficientes para precipitação de hidretos, e conseqüente fragilização da liga.

4.3 ENSAIO DE TRAÇÃO À BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO

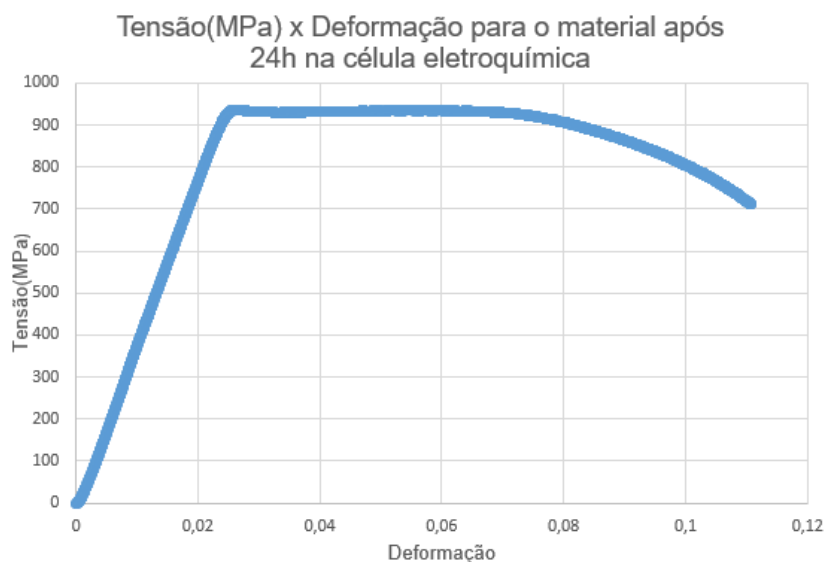
A seguir, são mostrados os gráficos de tensão versus deformação de engenharia para os corpos de prova do material como recebido (Figura 30), bem como após hidrogenação eletroquímica por diferentes períodos (Figuras 31 a 33).

Figura 30 - Tensão versus Deformação para o material como recebido



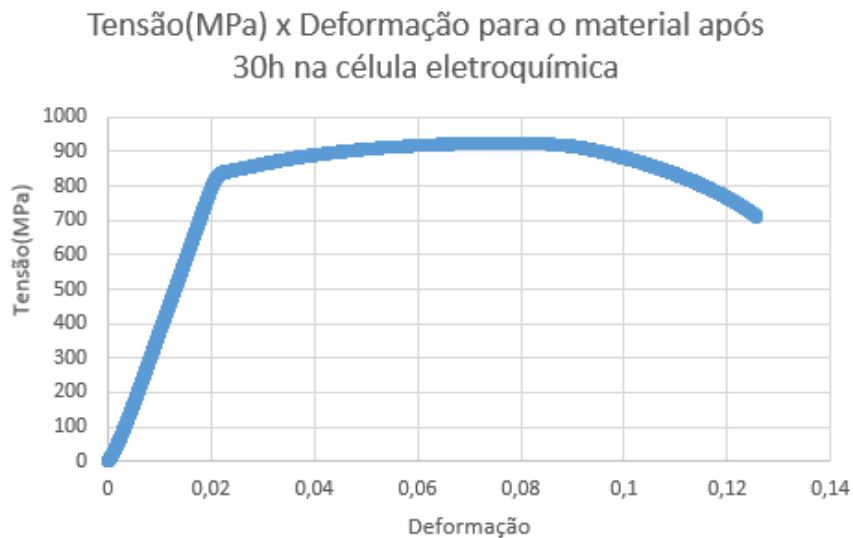
Fonte: autoria própria.

Figura 31- Tensão versus Deformação para o material após 24h na célula eletroquímica



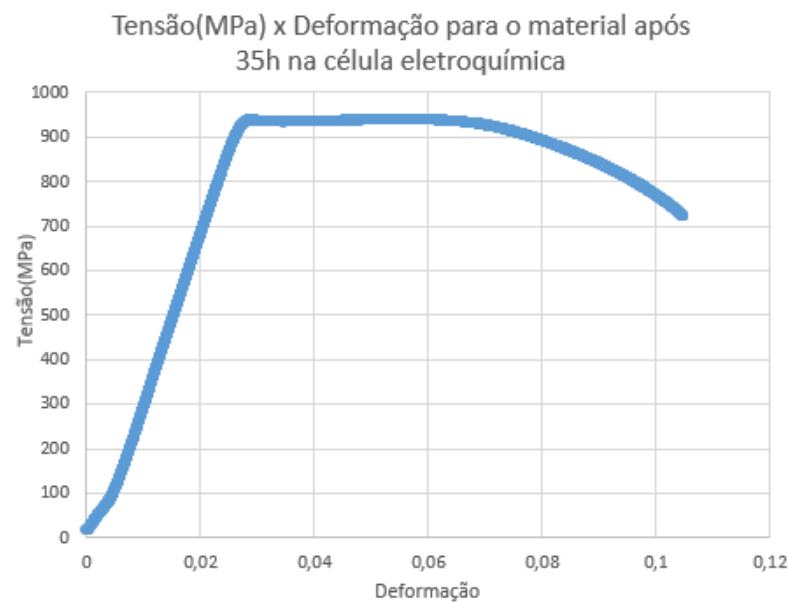
Fonte: autoria própria.

Figura 32 - Tensão x Deformação para o material após 30h na célula eletroquímica



Fonte: autoria própria.

Figura 33 - Tensão versus deformação para o material após 35h na célula eletroquímica



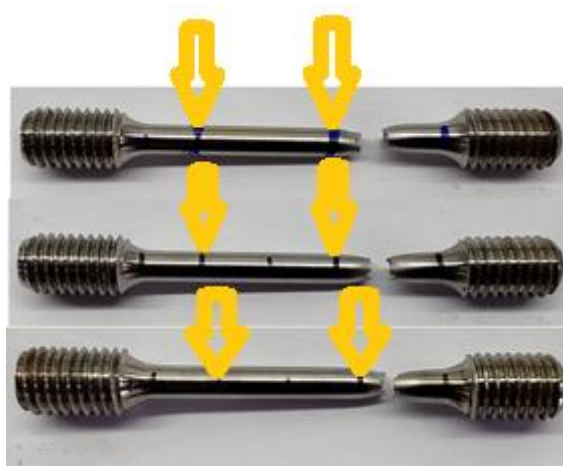
Fonte: autoria própria.

Algumas diferenças podem ser notadas no formato dos gráficos de tensão x deformação apresentados, o que pode ser justificado por questões experimentais. O corpo de prova do material como recebido foi ensaiado no equipamento Instron, sem interrupções. Já no ensaio do corpo de prova submetido à hidrogenação por 24h, houve interrupção devido à queda da energia elétrica local, de modo que o ensaio precisou ser refeito uma vez que o corpo de prova já havia sido deformado plasticamente, o que justifica o maior limite de

escoamento apresentado, de cerca de 930 MPa. Situação semelhante ocorreu com o corpo de prova submetido à hidrogenação por 35h que, após a interrupção, foi novamente ensaiado. O corpo de prova submetido à hidrogenação por 30h foi ensaiado no equipamento da marca Emic sem interrupções.

Como os ensaios de tração foram conduzidos sem uso de extensômetro, a deformação elástica apresentada nos gráficos inclui deformações das garras de fixação da máquina de ensaio. Nesta situação, a norma ASTM E8/E8M recomenda que a ductilidade em termos de deformação seja calculada por meio das diferenças entre os comprimentos inicial e final da seção útil do corpo de prova, bem como da redução percentual de área apresentada. Para o cálculo da ductilidade em termos de redução percentual de área, foram considerados o diâmetro inicial da seção transversal do comprimento útil do corpo de prova, e o diâmetro da região de estrição. A Figura 34 mostra os corpos de prova após os ensaios de tração. As propriedades mecânicas obtidas estão resumidas na Tabela 7.

Figura 34 - Corpos de prova após ensaio de tração. De cima para baixo, são mostrados corpos de prova submetidos à hidrogenação durante 24h, 30h e 35h, respectivamente. As setas amarelas indicam os limites da região hidrogenada para cada um dos corpos de prova.



Fonte: autoria própria.

Tabela 7 - Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração.

Corpo de prova	Deformação na ruptura(%)	Redução de área na ruptura(%)	Limite de resistência à tração(MPa)
Como recebido	7,8	41,2	930
24 horas de hidrogenação	12,9	42,2	936
30 horas de hidrogenação	11,8	45,6	924
35 horas de hidrogenação	8,1	49,3	938
Requisitos mínimos (ASTM F136)	8,0	15,0	825

Fonte: autoria própria.

Os resultados de ductilidade obtidos indicam que não houve influência do tempo de hidrogenação na ductilidade, uma vez que seria esperada queda de ductilidade conforme o aumento do teor de hidrogênio. O que se viu foram valores de redução de área na ruptura ligeiramente crescentes conforme o aumento do tempo de exposição ao hidrogênio. Já para os valores de deformação na ruptura, o menor valor foi obtido para o corpo de prova do material que não foi exposto ao hidrogênio. Estes resultados, bem como a ruptura dos corpos de prova ensaiados fora da região hidrogenada, sugeriram que os corpos de prova não absorveram hidrogênio em quantidades suficientes para causar fragilização nas condições do experimento de tração, uma vez que o esperado seria a ruptura dentro da área que fora submetida à hidrogenação, bem como queda considerável na ductilidade, caso hidrogênio suficiente fosse

absorvido. No entanto, os valores de ductilidade em termos de redução percentual de área obtidos estão todos muito acima do limite mínimo determinado pela norma ASTM F136.

A hipótese inicial de que os corpos de prova não tinham absorvido quantidades significativas de hidrogênio foi posteriormente confirmada pela análise química elementar das seções submetidas à hidrogenação eletroquímica, cujos resultados estão mostrados na Tabela 6.

Na Figura 34, é possível verificar a fratura dos corpos de prova fora da região hidrogenada, e o caráter dúctil da fratura, indicado pela significativa redução da área de secção transversal na região de estrição. Uma possível explicação para a ruptura dos corpos de prova fora da região hidrogenada estaria relacionada ao endurecimento por solução sólida da região hidrogenada. Com o aumento da resistência dessa região, a deformação plástica resultante ficaria concentrada na região adjacente da seção útil do corpo de prova, de menor resistência.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho, foram estudadas as principais interações do hidrogênio com o titânio e ligas de titânio, em especial a liga Ti-6Al-4V ELI, de grande importância comercial, que tem sido considerada para o uso na exploração de petróleo em alto mar. Foram apresentadas algumas das principais informações encontradas na literatura a respeito da fragilização por hidrogênio das ligas Ti-6Al-4V, e sua relação com aspectos como taxa de deformação e microestrutura. No âmbito experimental, buscou-se avaliar a susceptibilidade da liga Ti-6Al-4V ELI à fragilização por hidrogênio, por meio de ensaios de tração à baixa taxa de deformação para corpo de prova do material como recebido, e para corpos de prova submetidos à hidrogenação, contendo diferentes teores de hidrogênio. O intuito era comparar propriedades mecânicas estáticas, em especial a ductilidade resultante, para os diferentes teores de hidrogênio. Para inserir hidrogênio nos corpos de prova, duas técnicas de hidrogenação foram testadas.

Primeiramente foi testada a técnica de hidrogenação via interação sólido-gás, por meio da qual não foi possível a inserção de hidrogênio no material de teste para as pressões de hidrogênio e temperaturas alcançadas pelo equipamento.

Recorreu-se então à técnica de hidrogenação eletroquímica como alternativa, que além de introduzir hidrogênio no material, seria capaz de representar a condição de proteção catódica, tipicamente aplicada a estruturas metálicas em ambientes marinhos. O resultado dos ensaios mecânicos, no entanto, não mostrou diferenças significativas de ductilidade entre os corpos de prova testados, que tiveram comportamento muito próximo daquele observado para o corpo de prova do material como recebido, e dentro dos requisitos mecânicos da norma ASTM F136 para o material, sugerindo que não houve absorção de hidrogênio em quantidades suficientes para causar fragilização.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico 2023**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2023/secao-1/secao-1.pdf>>. Acesso em 8 de outubro de 2023.

American Society of Testing and Materials. **E 1447 - Standard Test Method for Determination of Hydrogen in Titanium and Titanium Alloys by the Inert Gas Fusion Thermal Conductivity Method**. West Conshohocken, 2021. 3p.

American Society of Testing and Materials. **E8/E8M - Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials**. West Conshohocken, 2021. 31p.

American Society of Testing and Materials. **F 136 - Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications**. (UNSR56401)1. West Conshohocken, 2012. 5p.

American Society of Testing and Materials. **G 129 - Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking**. West Conshohocken, 2000. 7p.

ARDITTI, D. L. **The Hydrogen Embrittlement of Titanium Alloys**. 1993. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Department of Materials, Imperial College of Science, Londres, 1993.

ASM Materials Handbook, **Metals Handbook**, Ninth Edition, Volume 11, Failure Analysis and Prevention, ASM International, Materials Park, OH, 1986.

BERTOCCO, Bruno. **Adsorção, Absorção, dessorção e difusão de hidrogênio nascente no aço AISI 4340**. 2011. 68p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

BOYER R. R; SPURR, W. F. **Characteristics of Sustained-Load Cracking and Hydrogen Effects in Ti-6Al-4V**. Metallurgical. Trans. A, vol. 9A, jan.1978. 23–29. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/BF02647166>>. Acesso em 18 de dezembro de 2023.

CALLISTER JR, William D, RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia de Materiais** – uma introdução. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

DONACHIE, M. J. J. D. **Titanium, a technical guide**. 2 ed. Materials Park, Ohio: ASM International, 2000.

LEYENS, C; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications**. Primeira edição. Cologne: Wiley-VCH, 2003. 513 páginas.

Li et al. **Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlement Mechanism and Prevention**. Acta Metallurgica LOUTHAN, M.R. **Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst**. Savannah River Site (SRS), Aiken, SC (United States), WSRC-STI-2008-00062. 8, jan. 2008. p. 289–307. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/225251548_Hydrogen_Embrittlement_of_Metals_A_Primer_for_the_Failure_Analyst. Acesso em 06 de junho.

LUO, Liangshun et al. **Formation of Titanium Hydride in Ti-6Al-4V alloy**. Harbin, China: Journal of Alloys and Compounds 425, 2006. 140-144.

MEINHARDT, Cristian. **Fragilização pelo hidrogênio de soldas produzidas por fricção e mistura mecânica (FSW) do Aço Inoxidável Superduplex UNS S32760**. 2020. 158f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

MOODY N. R, COSTA, J. E. **A Review of Microstructure Effects on Hydrogen-Induced Sustained Load Cracking in Structural Alloys**. KIM, Y.W, BOYER, R.R. **Microstructure/Property Relationship in Titanium Alloys and Titanium Aluminides**. 1ed. Warrendale: TMS-AIME, 1991.

NATIONAL OCEAN INDUSTRIES ASSOCIATION. **The Basics of Offshore Oil & Gas**. Disponível em: <<https://www.noia.org/basics-offshore-oil-gas/>>. Acesso em 7 de outubro de 2023.

NELSON, H. G. BRIANT C.L, BANERJI, S.K. **Hydrogen Embrittlement**. Treatise on Materials Science and Technology. Vol. 25. Embrittlement of Engineering Alloys. 1ed. Nova Iorque, NY: Academic Press, 1985, pg 275-359.

ORIANI, R.A. et al. **Hydrogen degradation of ferrous alloys**. Park Ridge, NJ, USA: Noyes Publications, 1985. 214p.

PFEIL, L. B. **The effect of occluded hydrogen on the tensile strength of iron**, in **Proceedings of the Royal Society of London**. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, vol. 112 (1926), p. 182–195.

PLATONOW, Vladimir. **Petrobras atinge profundidade recorde em perfuração de poço**. Disponível em: <agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2021-12/petrobras-atinge-profundidade-recorde-em-perfuracao-de-poco#:~:text=A%20Petrobras%20bateu%20o%20recorde,uma%20%20C3%A1rea%20conhecida%20como%20Monai>. Acesso em 7 de outubro de 2023.

POLONI, A et al. **Influence of hydrogen on mechanical properties of pure titanium T40 (grade 2) and TA6V ELI (grade 23): a local approach of fracture**. Mtec Web of Conferences, vol. 321, 2019. 8p. Disponível em: <https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/abs/2020/17/mateconf_ti2019_09004/mateconf_ti2019_09004.html>. Acesso em 20 de dezembro de 2023.

REDAÇÃO 360. **O que é um FPSO**. Disponível em: <<https://engenharia360.com/solucoes-de-engenharia-para-chorume/>>. Acesso em 7 de outubro de 2023.

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineer**. New York: McGraw-Hill Book company, 2000.

SHREIR, L. L, JARMAN, R.A, BURSTEIN, G.T. **Corrosion: Metal/Environment Reactions**. Terceira Edição. Butterworth-Heinemann, UK, 1994. 2700p.

SILVA, A. L. C. **Aços e ligas especiais**: 2 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 664 p.

T. P. PERNG, J. K. WU, **A brief review note on mechanisms of hydrogen entry into metals**. Materials Letters, 2003; 57: 3437–3438.

TAL-GUTELMACHER, Ervin; Eliezer, D. **The Hydrogen Embrittlement of Titanium-Based Alloys**. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. Pittsburgh, Pennsylvania. Volume 57, Número 3. março, 2005. p. 46-49. Disponível em: <<https://link.springer.com/journal/11837/volumes-and-issues/57-3>>. Acesso em 10 de junho de 2023.

THOMPSON, A. W; MOODY, N. R. **Hydrogen Effects in Materials**. 1 ed. Livermore, Califórnia: TMS, 1996.

UNIPETRO. **Quais são os derivados do petróleo e suas aplicações?** Disponível em: <<https://unipetro.com.br/quais-sao-os-derivados-do-petroleo-e-suas-aplicacoes/>>. Acesso em 6 de outubro de 2023.

VITIELLO, Rodrigo. **Trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio em aços superduplex submetidos à proteção catódica**. 2009. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Inspeção de Equipamentos) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

ZHU Y et al. **Hydriding of titanium: Recent trends and perspectives in advanced characterization and multiscale modeling**. Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol 26, 2022. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359028622000407>. Acesso em 20 de janeiro de 2024.

