

## FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM PROTEÇÃO CATÓDICA

***Gabriela Souza de Carvalho***

Graduanda em Engenharia Mecânica  
gabriela.sgc@gmail.com

***Daiana Rocha***

Graduanda em Engenharia Mecânica  
daianacrochaa@gmail.com

***Patrick Magalhães***

Graduando em Engenharia Mecânica  
patrick.icm@hotmail.com

***Mário Lucas Santana Silva***

Me. em Engenharia e Ciência dos Materiais  
[mariolucas@ymail.com](mailto:mariolucas@ymail.com)

### RESUMO

Processos de corrosão são reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície de separação que ocorrem entre o metal e o meio corrosivo. A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas, como a fragilização por hidrogênio, que será o tema principal deste artigo. O hidrogênio interage com a maioria dos metais por uma série de mecanismos, resultando em modificações das propriedades mecânicas que levam a fraturas frágeis e altamente danosas. Os problemas relacionados com a presença de hidrogênio são descritos há muito tempo e tiveram grande avanço nos últimos anos, principalmente em relação aos aços, com a utilização de aços de alta resistência mecânica.

**Palavras chave:** hidrogênio, fraturas, resistência mecânica, aços.

**ABSTRACT**

The corrosion processes are considered heterogeneous chemical reactions or electrochemical reactions that are usually at the interface between the metal and the corrosive environment. Corrosion may happen in different forms, as the hydrogen embrittlement, which will be the main theme of this article. The Hydrogen interacts with the most metals through a number of mechanisms resulting in mechanical properties changes that causes fragile fractures and highly damage. The problems related with hydrogen presence, described a long time ago, and had a great progress in last years, mainly in relation to steel, using high mechanical strength steels.

**Keywords:** hydrogen, fractures, mechanical strength, steels.

**1. INTRODUÇÃO**

A fragilização pelo hidrogênio, que pode surgir através da proteção catódica, nada mais é que um termo referente a um comprometimento da propriedade de resistência à tração própria de um metal moldado ou de uma liga metálica, devido a uma infiltração de gases ou átomos de hidrogênio. Em suma, as moléculas de hidrogênio ocupam as moléculas do metal, de modo que ele reage e se torna um material mais frágil e propenso a rachaduras. Obviamente, a fragilização de hidrogênio é um problema bastante significativo na medida em que reduz a confiabilidade e a resistência do metal, afetando a integridade estrutural de pontes, grandes construções, arranha-céus, aviões, navios, entre outros. Em verdade, esse fenômeno natural é a causa direta da muitos desastres mecânicos que ocorrem com certos equipamentos ou estruturas metálicas.

A proteção catódica é uma técnica cada vez mais utilizada no Brasil e no mundo para combater a corrosão. Assim sendo, um elemento é escolhido para sofrer corrosão no lugar do que se deseja preservar. Este método é normalmente utilizado para combater corrosão das instalações metálicas enterradas, submersas e em contatos com eletrólitos. Com isso tornam-se cada vez mais necessário a utilização devido à construção cada vez maior de oleodutos, gasodutos, tubulações que transportam derivados de petróleo e produtos químicos. Com a utilização da proteção catódica adequada consegue-se manter essas instalações metálicas completamente livres da corrosão por tempo indeterminado. A grande vantagem dessa técnica é permitir o controle seguro da corrosão em instalações que, por

estarem enterradas ou imersas em meios aquosos, não podem ser inspecionadas ou revestidas periodicamente.

Um dos meios mais eficazes para a prevenção da corrosão é a proteção catódica, e envolve simplesmente, a partir de uma fonte externa, de elétrons para o metal a ser protegido, tornando-o um catodo. Esse método emprega um par galvânico: o metal a ser protegido é conectado eletricamente a outro metal mais reativo naquele ambiente específico. Este último metal sofre oxidação e, ao ceder elétrons protege o primeiro metal contra a corrosão. O metal oxidado é chamado de anodo de sacrifício, o alumínio e o zinco são utilizados com frequência para esta finalidade, visto que estão localizados na extremidade anódica da série galvânica.

## 2. DESENVOLVIMENTO

Várias ligas metálicas, especificamente alguns aços, apresentam uma redução significativa na ductilidade e no limite de resistência à tração quando o hidrogênio atômico (H) penetra no material. O hidrogênio na sua forma atômica (H, em contraste com a sua forma molecular, H<sub>2</sub>) se difunde intersticialmente através da rede cristalina, e concentrações tão reduzidas quanto algumas partes por milhão podem levar a um trincamento (CALLISTER, 2007).

O aparecimento do hidrogênio nos metais pode ocorrer durante o processamento e fabricação ou posteriormente em serviço. Qualquer processo que produza hidrogênio atômico (ou nascente) na superfície do metal poderá ocasionar absorção pelo mesmo. Uma grande parte do hidrogênio produzido tende, no entanto, a se combinar na forma molecular, escapando sob a forma de bolha de gás. A fração que penetra o metal é, portanto determinada pela presença de substâncias que diminuem a formação de moléculas de hidrogênio, tais como sulfeto, cianeto e arsênico, e pela expansão da superfície do metal exposta ao hidrogênio (CALLISTER, 2007).

O hidrogênio também é um subproduto de reações corrosivas, como, por exemplo, a ferrugem. A decomposição de hidrogênio pode ser desencadeada igualmente pelas mesmas medidas tomadas para evitar a corrosão do metal e seu conseqüente enfraquecimento, quando são mal aplicadas. Por exemplo, a fragilização de hidrogênio muitas vezes é atribuída à proteção catódica, que se destina a aumentar a resistência à corrosão do metal revestido, modificando os componentes mais vulneráveis da matéria e ampliando sua proteção contra o hidrogênio. Isto é, conseguido através da introdução de

uma corrente oposta para fazer anular as influências dos anodos metálicos que possuem um menor potencial de corrosão do que o metal em si. Com efeito, o material torna-se polarizado.

Para a ocorrência desta reação, os átomos de hidrogênio começam a se dispersar em todo o metal acumulando em sua microestrutura, onde então se reagrupam para formar moléculas de hidrogênio. O hidrogênio absorvido, agora retido, começa a procurar uma forma de escape. Ele faz isso ao provocar uma pressão interna, que permite ao hidrogênio emergir em bolhas que, eventualmente, se quebram na superfície do metal.

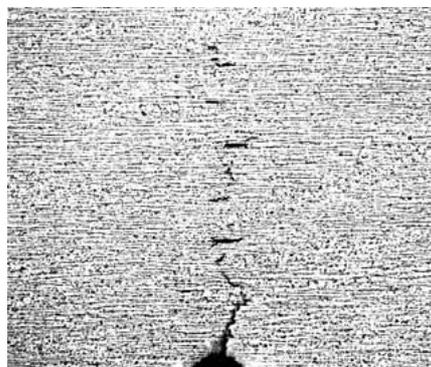
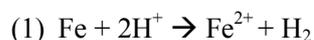


Fig. 1: Defeitos causados pelo hidrogênio.

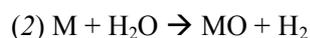
**Fonte:** GENTIL, 2012.

Alguns dos mais importantes processos durante os quais o hidrogênio é absorvido são:

- Alta solubilidade do metal em estado líquido, levando as grandes concentrações no metal solidificado na forma de peças fundidas ou na de filetes de solda. O hidrogênio provém quase sempre da reação do metal com umidade ou materiais orgânicos;
- Decapagem, ácida, em que o hidrogênio é gerado pela ação de ácido sulfúrico ou clorídrico sobre o metal;



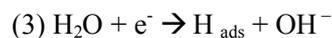
- Reações generalizadas com água, quando um metal reage formando óxido e liberando hidrogênio. Daí a necessidade de aquecer o eletrodo de solda para eliminar umidade presente no mesmo, evitando-se assim a possibilidade dessa formação durante a soldagem;



Vários fatores devem ser levados em conta para evitar a fragilização pelo hidrogênio. Evidentemente, deve-se combater essencialmente a danificação da estrutura do material ou a presença de hidrogênio durante a sollicitação mecânica. O problema se torna mais grave à medida que aumenta a resistência mecânica e diminui a ductilidade do metal (GENTIL 2006).

Portanto, a melhor forma de combater o problema é evitar a absorção de hidrogênio pelo metal, submetendo o material ao processo de recozimento a uma temperatura relativamente baixa (geralmente em torno de 190 °C), permitindo sua difusão e liberação na superfície. Essa desidrogenização é usada para evitar a ação do hidrogênio proveniente de processos de eletrodeposição e de decapagem ácida: aquecimento a cerca de 200 °C durante 4-8 horas (FEDERAL SPECIFICATION QQC-320).

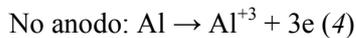
A fragilização pelo hidrogênio é proporcional à resistência mecânica do material. Materiais de elevada resistência mecânica possuem maior susceptibilidade ao fenômeno de fragilização. Para muitos aços existe uma relação entre o material e a concentração crítica de hidrogênio, onde nenhum trincamento ocorrerá abaixo de certa quantidade de hidrogênio presente. A concentração de hidrogênio na liga será influenciada por algumas variáveis como, temperatura, composição química, estrutura cristalina, sobrepotencial catódico e pressão. A reação catódica na superfície do material induz a reação de redução da água do mar, resultando na formação de hidrogênio atômico na interface metal/solução.



De acordo com a norma **API 17D** item **5.1.4.8.3** alguns materiais demonstraram susceptibilidade à fragilização quando expostos a protecção catódica em água do mar. Deve haver cuidado na seleção de materiais para aplicações que exigem alta resistência, resistência à corrosão e resistência à fragilização por hidrogênio. Materiais que têm demonstrado essa suscetibilidade incluem aços inoxidáveis martensíticos e os aços de alta liga com tensões de escoamento de mais de 900 MPa (131 000 psi). Outros materiais sujeitos a este fenômeno são temperados (especificar), aços de baixa liga, em particular com os níveis de dureza superior a Rockwell "C" 35 [com limite de escoamento superior a 900 MPa (131 000 psi)], as ligas de níquel-cobre-endurecido precipitação (???) e alguns de alta ligas de titânio de força (???)

Pela natureza eletroquímica da corrosão verifica-se que há um fluxo de corrente através do eletrólito e do metal, de tal maneira que os cátions saem do anodo para a solução ao mesmo tempo em que os elétrons se dirigem do anodo para o catodo seguindo o circuito metálico.

As reações que envolvem este processo são:



Aonde esses elétrons vão para a superfície metálica e são consumidas pelas reações de redução, que ocorrem na superfície do catodo:  $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 3OH^-$  (5)

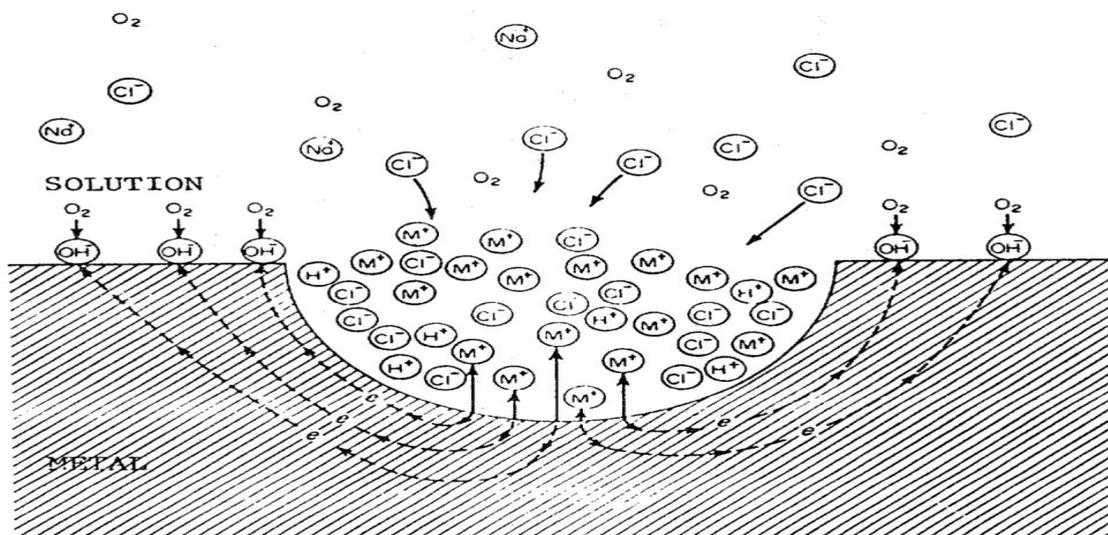


Figura 2 - Ação do Hidrogênio atômico na superfície metálica. Fonte: SCHWEITZER, 1983

### 3. CONCLUSÃO

Nas reações apresentadas (4) e (5), pode ser observado que as áreas anódicas sofreram um processo de oxirredução, denominado oxidação, pois perderam elétrons, permanecendo com cargas positivas (+). Esta condição caracteriza que as áreas anódicas sofreram oxidação (corrosão) no lugar das áreas catódicas, que ganharam elétrons e foram dominadas por cargas negativas (-) sem sofrerem corrosão. De forma geral, pode ser concluído então que as trocas elétricas motivadas por diferenças de potenciais entre anodos e catodos num eletrólito irão causar estas reações, e os anodos de sacrifício irão

atuar com proteção catódica dos equipamentos *subsea* (catodos) contra corrosão eletroquímica. A equação (3) mostra, no entanto, que as reações também liberam hidrogênio atômico.

Vale lembrar que os sistemas de proteção catódica são baseados na troca de elétrons entre o anodo e o catodo. Quanto mais intensa for essa troca, maior será a produção de hidrogênio atômico pela proteção catódica e maior será a velocidade de fragilização dos aços suscetíveis a tal. Por isso, que nos projetos de sistemas de proteção catódica, não pode haver superdimensionamento da quantidade de anodos, pois o numero excessivo destes também irá produzir mais hidrogênio nocivo.

Para evitar que sistemas de proteções catódicas sejam superdimensionados e produza uma intensa troca de elétrons que irá produzir hidrogênio atômico, algumas literaturas sugerem que o número de anodos não seja calculado somente pela massa de anodos, mas sim que o número de anodos seja calculado pela corrente elétrica do sistema.

Num sistema de proteção catódica bem dimensionada, a troca de elétrons estará associada a uma diferença de potencial do anodo com o catodo na faixa de -850mV a -1050mV. Isso não quer dizer que esta faixa não produza hidrogênio nocivo para os materiais suscetíveis à fragilização por hidrogênio. Esta faixa irá caracterizar apenas que o sistema estará com a distribuição de anodos adequada para materiais adequados. Estudos como estes também comprovam que a redução da carga elétrica do sistema de proteção catódica também diminui a quantidade de hidrogênio permeado pelos aços. Tal condição permite concluir que após a estabilização da diferença de potencial entre o equipamento com proteção catódica e o eletrólito (as cargas elétricas dos equipamentos são balanceadas após algum tempo de contato com o eletrólito), a permeação de hidrogênio atômico será menor, visto que terá menos quantidade de hidrogênio nocivo. Em conjunto com as características de aços menos suscetíveis à fragilização, parte do hidrogênio absorvido no início do contato do equipamento com o eletrólito, poderá ser liberada de volta para o meio quando as cargas elétricas forem balanceadas. Desta forma, os níveis de contaminação podem não causar danos em pequenos períodos de tempo, mas a contaminação será sempre contínua.

#### 4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**API 17D, Specification for Design and Operation of Subsea Production Systems Subsea Wellhead and Tree Equipment**, 2º edição, maio 2011.

**CALLISTER**, William. **Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução**, 7º edição. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

**DICK**, L. F.. **Estudos eletroquímicos de permeação de Hidrogênio e determinação de concentrações críticas de Hidrogênio em um aço de alta dureza**. 1986. Monografia de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

**GENTIL**, Vicente. **Corrosão**, 4ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

**LEITE, R.A. Avaliação da tenacidade de uma junta soldada de um aço inoxidável superduplex com a utilização de proteção catódica**. 2009. 195p. Tese (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

**NACE MR0175**, Petroleum and natural gas industries – Materials H<sub>2</sub>S – containing environments in oil and gas production., NACE International, 2001.

**SIQUARA**, Paula Cristina. **Influência da Microestrutura nas Propriedades Físicas e Mecânicas de Aços 2,25 Cr-Mo Usados em Ambientes Ricos em Hidrogênio**. 2006. 122p. Tese (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

**REIS**, C. A., **Fragilização de Aços pelo Hidrogênio Liberado da Proteção Catódica de Equipamentos Submarinos**. 2009. 91p. Monografia de graduação, Faculdade Salesiana Maria Auxiliadora, Macaé, Rio de Janeiro.