

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

INFLUÊNCIA DA RAZÃO DE ÁREA ENTRE CONTRA ELETRODO E ELETRODO DE
TRABALHO EM ENSAIOS EM FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

Luiz Otavio Teixeira Braga

Trabalho de Diplomação

Orientador: Professor Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski

Porto Alegre
2024

CIP - Catalogação na Publicação

Braga, Luiz Otavio Teixeira
INFLUÊNCIA DA RAZÃO DE ÁREA ENTRE CONTRA ELETRODO E
ELETRODO DE TRABALHO EM ENSAIOS EM FRAGILIZAÇÃO POR
HIDROGÊNIO / Luiz Otavio Teixeira Braga. -- 2024.
38 f.
Orientador: Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de
Engenharia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Porto
Alegre, BR-RS, 2024.

1. Fragilização por Hidrogênio. 2. tenacidsade. 3.
contra eletrodo. I. Kwietniewski, Carlos Eduardo
Fortis, orient. II. Título.

Dedico esta dissertação a minha mãe...

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Fortis e a toda equipe do Gecor/Lamef pela oportunidade e apoio para a realização do trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	IX
RESUMO	X
ABSTRACT	XI
1.0 INTRODUÇÃO	1
2.0 OBJETIVOS	2
2.1 Objetivo geral.....	2
2.2 Objetivos específicos	2
3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 A Fragilização por Hidrogênio	3
3.2 As formas de ingresso do hidrogênio nas ligas metálicas.....	5
3.3 Estudos em fragilização por hidrogênio	6
3.4 O método eletroquímico de hidrogenação	8
3.5 A platina como contra eletrodo.....	9
3.6 Ligas de titânio como contra eletrodo.....	10
3.7 A razão de área superficial entre contra eletrodo e eletrodo de trabalho.....	10
3.8 O ensaio de tração com baixa taxa de deformação (BTD)	10
4.0 MATERIAIS E MÉTODOS	12
4.1 O material de estudo	12
4.2 Preparo de amostras	13
4.3 O ensaio de cronopotenciometria.....	14
4.4 Procedimentos.....	15
4.5 Ensaio de tração em BTD	16
4.6 Ensaio de hidrogenação para análise de platina dissolvida	17

5.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
5.1	Resultados dos ensaios BTM e comparativo interlaboratorial	19
5.2	Resultados de cronopotenciometria	21
5.3	Resultados de dissolução de platina.....	23
6.0	CONCLUSÕES	24
7.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	25
8.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Representação esquemática dos sítios ocupados por hidrogênio em escala atômica em materiais.....	3
Figura 3.2	Representação esquemática dos sítios ocupados por hidrogênio em escala microscópica em materiais.	4
Figura 3.3	Representação esquemática de mecanismos híbridos em trincas assistidas por hidrogênio: (A) AIDE com contribuição de HELP e HEDE, e (B) AIDE alternando com HEDE.	4
Figura 3.4	Representação de uma liga metálica (M) sob ação de corrosão (esquerda) e sob proteção catódica (direita)..	6
Figura 3.5	Curva registrada pelo ensaio de dessorção térmica.....	7
Figura 3.6	Representação esquemática da célula de Devanathan-Stachurski para ensaios de permeação de hidrogênio.	8
Figura 3.7	A célula eletroquímica de três eletrodos..	9
Figura 3.8	Contra eletrodo de fio de platina.	11
Figura 3.9	Contra eletrodo de liga de titânio.	11
Figura 4.1	Metalografia da seção transversal da liga de níquel 718.....	13
Figura 4.2	Representação da posição dos corpos de prova extraídos da barra circular e representação dos corpos de prova para os ensaios BTS, segundo a norma .	14
Figura 4.3	Sistema de controle e captação de dados do ensaio	15
Figura 4.4	Imagem da célula eletroquímica com sistema de aquecimento e mangueiras de entrada e saída de gás nitrogênio.....	16
Figura 4.5	Máquina de ensaios universal EMIC com a célula eletroquímica acoplada...	17
Figura 4.6	Contra eletrodos com razão de área 1:1 e 10:1 em relação ao eletrodo de trabalho (centro)... ..	18
Figura 5.1	Curva tensão vs. deformação para o ensaio BTS realizado no Lamef. Curva azul ao ar e curva laranja em carga de hidrogênio	19
Figura 5.2	Cronopotenciometria do corpo de prova com razão de área entre CE e WE de 1:1.....	22

Figura 5.3 Cronopotenciometria do corpo de prova com razão de área entre CE e WE de 27:1..... 22

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Composição química típica da liga de níquel 718.....	12
Tabela 5.1	Resultados de ensaios BTD realizados no LAMEF (CP-1 e CP-2) e na França (FCI).....	21
Tabela 5.2	Resultados das análises de platina dissolvida	23

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CE	contra eletrodo;
WE	eletrodo de trabalho;
RE	eletrodo de referência;
CRA	corrosion resistant alloy
NACE	National Association of Corrosion Engineers
BTD	baixa taxa de deformação

RESUMO

A fragilização por hidrogênio em metais é um tema de estudo importante, uma vez que a prática comum de proteção contra a corrosão, a proteção catódica, pode, paradoxalmente, causar fragilização por hidrogênio. No laboratório, ensaios são conduzidos para reproduzir as condições de proteção catódica em equipamentos buscando entender a perda de desempenho/tenacidade das ligas metálicas. Para tal se utiliza a configuração de célula de três eletrodos onde o metal a ser caracterizado corresponde ao eletrodo de trabalho (WE). Este eletrodo de trabalho é acompanhado por um eletrodo de referência (RE) que é responsável por estabelecer uma escala de potencial e o contra eletrodo (CE) que fecha o circuito ligando o potenciostato ao eletrodo de trabalho pelo caminho de condução iônica formado pelo eletrólito. A informação sobre o parâmetro da relação de área entre o CE e o WE tem sido omitida na literatura nos estudos de fragilização por hidrogênio, podendo ter influência direta nos resultados. Neste trabalho, foi realizada uma análise comparativa entre um CE com a mesma área superficial do WE e outro com área 27 vezes maior. Através de medições da variação de potencial entre o CE e o RE, foi demonstrado que o contra eletrodo de menores dimensões contribui para um meio menos severo de exposição ao hidrogênio. Portanto, esse parâmetro deve ser considerado para se obter resultados confiáveis e reprodutíveis em estudos de fragilização por hidrogênio.

ABSTRACT

Hydrogen embrittlement in metals is an important area of study, as the common practice of corrosion protection, cathodic protection, can paradoxically cause hydrogen embrittlement. In the laboratory, tests are conducted to reproduce the conditions of cathodic protection in equipment in order to understand the loss of performance/toughness of metallic alloys. To do this, the three-electrode cell configuration is used, where the metal to be characterized corresponds to the working electrode (WE). This working electrode is accompanied by a reference electrode (RE) that is responsible for establishing a potential scale and the counter electrode (CE) that closes the circuit by connecting the potentiostat to the working electrode through the ionic conduction path formed by the electrolyte. The information on the parameter of the area ratio between the CE and the WE has been omitted in the literature in studies of hydrogen embrittlement, and can have a direct influence on the results. In this work, a comparative analysis was carried out between a CE with the same surface area as the WE and another with an area 27 times larger. Through measurements of the potential difference between the CE and the RE, it was demonstrated that the counter electrode of smaller dimensions contributes to a less severe hydrogen exposure environment. Therefore, this parameter should be considered to obtain reliable and reproducible results in hydrogen embrittlement studies.

1.0 INTRODUÇÃO

Este trabalho trata-se de um estudo paramétrico, onde o parâmetro investigado é a razão de área superficial formada entre contra eletrodo (CE) e eletrodo de trabalho (WE) em ensaios eletroquímicos voltados ao estudo de fragilização por hidrogênio. Células eletroquímicas são utilizadas para provocar a absorção de hidrogênio no material de estudo, caracterizado na célula como o WE.

Sendo a razão de área CE/WE relevante na taxa de absorção de hidrogênio, tornando o ensaio mais ou menos severo ao efeito de hidrogênio, torna-se imprescindível o estabelecimento em norma de ensaios a informação de razão de área entre eletrodos usada. O uso de diferentes tamanhos de CE, como foi notado, têm gerado dispersão de resultados interlaboratoriais.

Partindo dessa motivação, foi desenvolvido um método de avaliar a severidade de hidrogenação através da medição da variação do potencial do WE em relação ao eletrodo de referência (RE) ao longo do tempo ao manter uma densidade de corrente catódica constante, a cronopotenciometria. Curvas de potenciais foram comparadas aos resultados de ensaios mecânicos do material e uma relação entre a severidade de hidrogenação e a perda de propriedades mecânicas foram estabelecidas para duas diferentes razões de área.

2.0 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a influência da razão de área entre a superfície do contra eletrodo e a superfície do eletrodo de trabalho em uma célula eletroquímica usada em estudo do efeito do hidrogênio em ligas metálicas e a dissolução de platina usada como contra eletrodo.

2.2 Objetivos específicos

Avaliar a influência da razão de área entre eletrodos comparando os resultados de ensaios BTM com CE 27 vezes maior com resultados realizados com CE de mesmo tamanho na FCI.

Analisar a mudança de potencial entre eletrodos durante os ensaios, em diferentes razões de área, e correlacionar com a perda de propriedade mecânicas em corpos de prova submetido à ação do hidrogênio.

Avaliar a dissolução da platina usada como CE em ensaios eletroquímicos por análise do eletrólito.

3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A Fragilização por Hidrogênio

O efeito negativo do hidrogênio nas propriedades mecânicas de ligas metálicas é um tema de estudo desde a década de 1930, quando ligas de aço de alta resistência começaram a ser produzidas. Não há uma teoria universal que explique o mecanismo de degradação das propriedades devido ao hidrogênio na rede dos metais. Contudo alguns mecanismos são mencionados na literatura para descrever o efeito deletério nas propriedades mecânicas, especialmente no que diz respeito à perda de tenacidade (LYNCH, 2012).

Os mecanismos que explicam o efeito do hidrogênio nos metais estão relacionados com as diferentes posições (armadilhas) ocupadas pelo hidrogênio absorvido, tanto em escala atômica (figura 3.1) quanto em escala microscópica (figura 3.2). Os sítios citados são: (i) os interstícios formados pelos átomos constituintes da estrutura cristalina do material, (ii) as vacâncias correspondida pela ausência de um átomo na estrutura, (iii) as discordâncias, um defeito no arranjo cristalino do material, (iv) os contornos de grãos, também compreendidos por um defeito de continuidade da estrutura cristalina; além das armadilhas de hidrogênio de maior concentração de H, visualizadas em escala micrométrica (LYNCH, 2012).

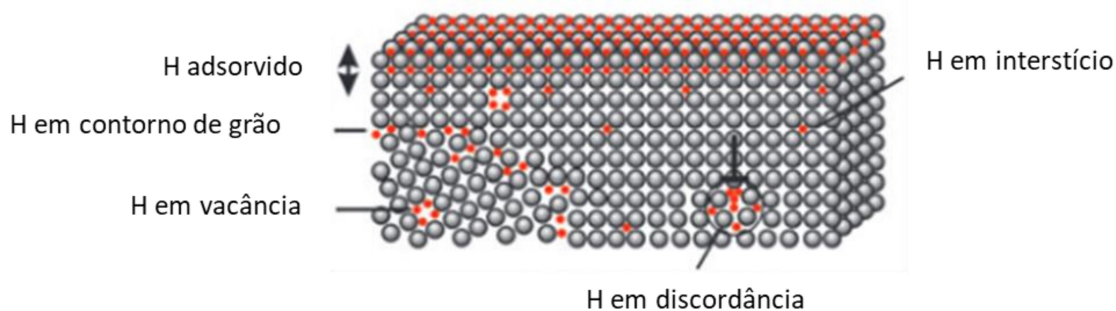


Figura 3.1 Representação esquemática dos sítios ocupados por hidrogênio em escala atômica em materiais.

Fonte: Adaptado de LYNCH, 2012

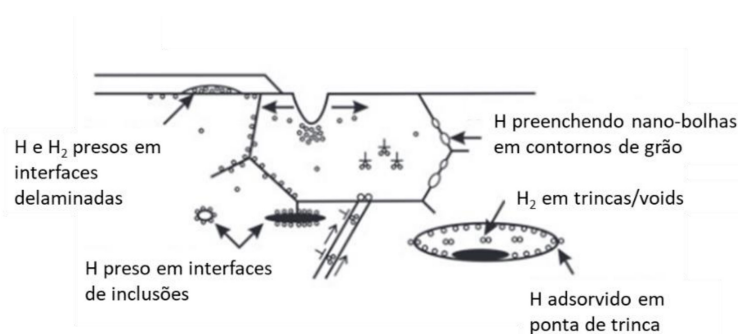


Figura 3.2 Representação esquemática dos sítios ocupados por hidrogênio em escala microscópica em materiais.

Fonte: Adaptado de LYNCH, 2012

Entre os mecanismos de ação do hidrogênio estão: (i) mecanismo de decoesão pelo hidrogênio (do termo em inglês Hydrogen-Enhanced Decohesion (HEDE)), que explica a ação do hidrogênio como um elemento que enfraquece as ligações químicas da estrutura do material, facilitando o alcance da tensão crítica de abertura de ponta de trinca, (ii) mecanismo de plasticidade localizada pelo hidrogênio (do termo em inglês Hydrogen-Enhanced Localised Plasticity (HELP)) que considera que o H como soluto facilita o movimento de discordâncias, e, como o H é atraído para pontas de trincas por ser uma região concentradora de tensões, o crescimento de trincas é favorecido, (iii) mecanismo de emissão de discordâncias por H adsorvido (do termo em inglês Adsorption-Induced Dislocation Emission (AIDE)) que considera o acúmulo de H em ponta de trinca como um nucleador e emissor de discordâncias e (iv) mecanismo de formação de hidretos na ponta da trinca, favorecendo fraturas frágeis e propagação catastrófica de trincas. Também é notado a combinação de mecanismos agindo simultaneamente em materiais (figura 3.3), denominados mecanismos híbridos (LYNCH, 2012).

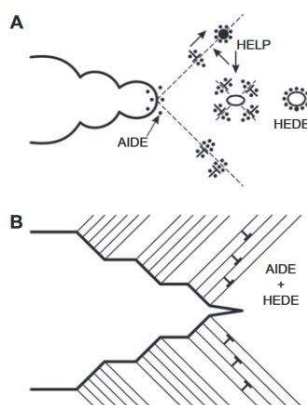


Figura 3.3 Representação esquemática de mecanismos híbridos em trincas assistidas por hidrogênio: (A) AIDE com contribuição de HELP e HEDE, e (B) AIDE alternando com HEDE.

Fonte: Adaptado de LYNCH, 2012

3.2 As formas de ingresso do hidrogênio nas ligas metálicas

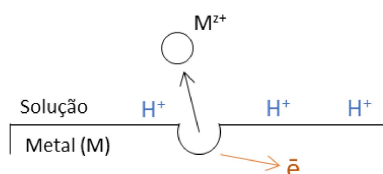
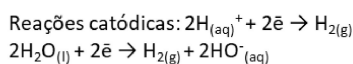
O hidrogênio é um elemento químico sempre indesejado em ligas metálicas. É uma preocupação constante em processos de fabricação o esforço de se manter o teor de hidrogênio de matérias-primas e produtos finais o menor possível. Para muitas aplicações não é necessário obtenção de teores extremamente baixos de hidrogênio, como é o caso de aços de baixo carbono e baixa liga, material com considerável tenacidade, portanto, não muito sensível à fragilização.

O efeito do hidrogênio passa a ser um fator de maior importância quando se trata de ligas metálicas de alta resistência. O empenho em se aumentar a resistência mecânica geralmente leva, também, à maior suscetibilidade a fragilização do material. Se a forma de endurecimento da liga for a transformação martensítica, o ganho em dureza causado pela distorção do retículo cristalino também causará queda na sua tenacidade. Segundo Lynch (2012), quantidades tão pequenas quanto 0,5-1ppm (em massa) de H podem causar trincas em aços martensíticos de ultra dureza, com limite de escoamento de cerca de 1400MPa. Para aços ferríticos, de escoamentos menores que 750MPa, teores de H relativamente maiores (~10ppm em massa) são necessários para o efeito do H ser significativo.

Um exemplo de aplicação de ligas de alta resistência mecânica são os componentes estruturais de plataformas de extração de óleo e gás submarinas. Estes componentes precisam suportar altas cargas devido ao profundo alcance das tubulações e ainda sofrer o efeito de marés e correntezas. Nesta aplicação é comum o uso de proteção catódica na estrutura metálica, devido ao meio extremamente corrosivo à que são expostos.

A proteção catódica tem a função de tornar o componente metálico resistente à corrosão ao mitigar a reação anódica do metal, evitando sua oxidação e degradação. Porém as reações catódicas continuam a ocorrer em menor escala. Um dos produtos das reações catódicas é o hidreto (figura 3.4).

METAL SOFREDO CORROSÃO



METAL EM PROTEÇÃO CATÓDICA

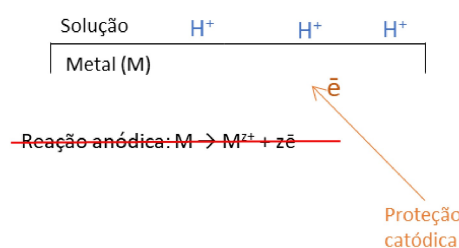
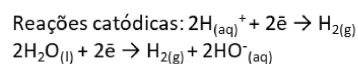


Figura 3.4 Representação de uma liga metálica (M) sob ação de corrosão (esquerda) e sob proteção catódica (direita).

Fonte: O Autor.

3.3 Estudo em fragilização por hidrogênio

Os experimentos para analisar a suscetibilidade de um material ao efeito do hidrogênio são realizados, muitas vezes, em duas etapas. Na primeira etapa o hidrogênio é introduzido na amostra, seja por método eletroquímico ou por aumento de pressão de gás hidrogênio em câmara pressurizada. Na segunda etapa é medido o efeito da absorção de hidrogênio através de métodos de dessorção térmica, quantificando a quantidade de hidrogênio dissolvido pela amostra e a energia necessária para liberá-lo, ou através de métodos mecânicos, mensurando as perdas de propriedades mecânicas em comparação com amostras sem hidrogenação.

Para a obtenção de resultados representativos e reproduzíveis torna-se indispensável o respeito aos parâmetros no processo de hidrogenação. Tanto o método eletroquímico quanto o método de pressão parcial de H_2 se baseiam no aumento de concentração de hidrogênio na superfície da amostra ao ponto de provocar a absorção do H atômico para a microestrutura do material.

Na análise de dessorção térmica a amostra previamente hidrogenada é submetida a um acréscimo de temperatura para favorecer a saída do hidrogênio na forma de gás. O equipamento trabalha com um fluxo de gás nitrogênio ultrapuro que arrasta o gás dessorvido pela amostra passando através de um sensor de condutividade térmica. A condutividade do nitrogênio puro é considerada o zero do sistema. Quando o hidrogênio começa a ser liberado pela amostra e misturado ao fluxo de nitrogênio, o sensor começa a registrar alteração na condutividade térmica. A curva registrada pelo equipamento de alteração de condutividade ao longo do tempo pode ser trabalhada matematicamente tornando-se uma curva de taxa de H_2 ao longo do tempo (figura 3.5). A integração desta curva ao longo do tempo de ensaio fornece a quantidade total de hidrogênio liberado pela amostra até a temperatura configurada. Apesar da quantificação do hidrogênio não ser suficiente para a caracterização total de uma liga quanto à fragilização por hidrogênio (BERGERS, 2010), este resultado produz informações valiosas para o desenvolvimento de novos materiais mais resistentes ao efeito do hidrogênio.

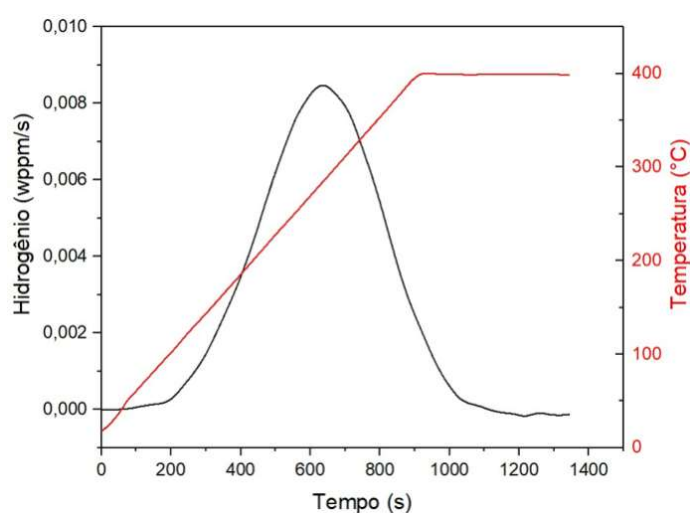


Figura 3.5 Curva registrada pelo ensaio de dessorção térmica.

Fonte: O Autor.

Outro tipo de ensaio para avaliar o efeito do hidrogênio em materiais é o ensaio de permeação de hidrogênio. Neste ensaio é usada a célula desenvolvida por Devanathan e Stachurski (figura 3.6) em 1962. Nesta célula a amostra do material tem a geometria de uma fina chapa (de espessura pelo menos 10 vezes menor que as outras dimensões) e é posta separando duas células eletroquímicas. Na célula de carga é favorecida a reação de redução do hidrogênio por potencial catódico, corrente catódica ou corrosão livre que causa a concentração de hidrogênio na interface da amostra. Quando alcançada a concentração crítica de hidrogênio,

este começa a ser absorvido pelo material. À medida que o hidrogênio vai preenchendo o interior da amostra a superfície oposta começa a ser ocupada por hidrogênio que difundiu pela amostra um incremento de hidrogênio adsorvido. Na célula de descarga um potencial é atribuído ao material tal que o hidrogênio adsorvido é oxidado e é liberado para o eletrólito. A corrente lida nessa célula pode ser trabalhado matematicamente sendo convertido para uma curva de taxa de hidrogênio transportado por tempo.

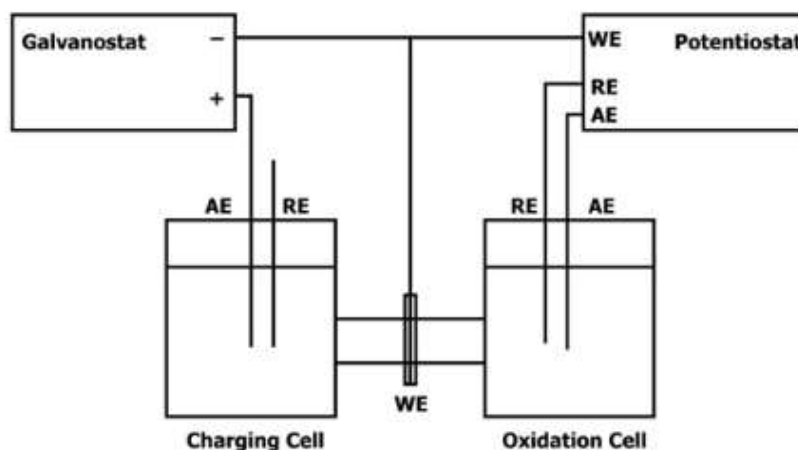


Figura 3.6 Representação esquemática da célula de Devanathan-Stachurski para ensaios de permeação de hidrogênio.

Fonte: ASTM G148.

O ensaio em célula de permeação pode fornecer valiosos dados sobre o material de estudo como a taxa de permeação de hidrogênio e o coeficiente efetivo de difusão. A taxa de permeação estabelece uma quantidade de hidrogênio por unidade de área sendo difundida. Altas taxas de permeação indicam baixa resistência à permeação de hidrogênio. O coeficiente efetivo é um parâmetro calculado a partir de informações do ensaio de permeação que quantificam um valor inerente ao material quanto a forma como o hidrogênio interage com o material.

3.4 O método eletroquímico de hidrogenação

O uso de células eletroquímicas para promover a absorção de hidrogênio em corpos de prova se baseia na simulação de um material sob proteção catódica em ambiente corrosivo. Cada elemento da célula eletroquímica de três eletrodos (figura 3.7) desempenha uma função específica. O eletrodo de trabalho é a amostra do material a ter suas propriedades estudadas. No caso deste trabalho, os corpos de prova da liga de níquel 718. O eletrodo de referência possui um potencial fixo e definido, assim fornece uma relação de potencial ao sistema. O

potenciostato tem a função de fornecer corrente ao sistema de forma controlada. O contra eletrodo tem a função de fechar o circuito elétrico formado pelo potenciostato, o eletrodo de trabalho e a condução iônica realizada pelo eletrólito.

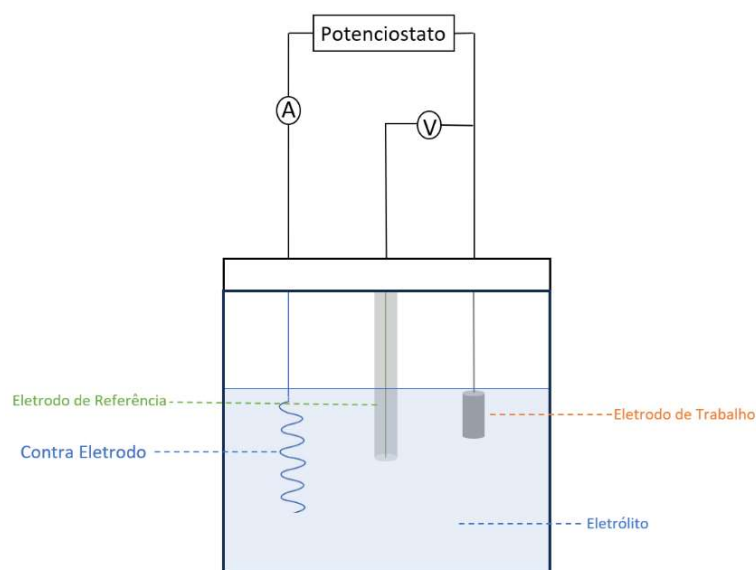


Figura 3.7 A célula eletroquímica de três eletrodos.

Fonte: O Autor.

Alguns autores têm revelado a influência de variação de parâmetros dos ensaios de hidrogenação nos resultados de estudos de fragilização por hidrogênio. Ozdirik (2017) mostrou a relação entre o tempo de carregamento de hidrogênio nos resultados de análise de dessorção térmica. Cui et al. (2023) variou diferentes parâmetros em seus ensaios, como relação de área entre contra eletrodo e eletrodo de trabalho, material do contra eletrodo (platina e grafite) e gás de saturação (N_2 e H_2). Khalid (2023) estudou a influência do tamanho de grão do material, após tratamentos térmicos, na quantidade de hidrogênio medida.

3.5 A platina como contra eletrodo

Com frequência, a platina é escolhida como material usado em contra eletrodos devido a sua excelente condutividade elétrica e por ser um elemento bastante inerte quimicamente. Porém o uso da platina tem levantado dúvidas quanto à precisão e a confiabilidade de resultados em ensaios longos em proteção catódica elevada. Em seu trabalho, Cui et al. (2023) avaliou a dissolução de platina por meio da separação do eletrólito entre o contra e o eletrodo de trabalho

por meio de membrana separadora de íons. Como resultado pôde notar uma quantidade de platina dissolvida consideravelmente maior na região do contra eletrodo de platina.

3.6 Ligas de titânio como contra eletrodo

Como uma alternativa de material usado como contra eletrodo, ligas de titânio com deposição na superfície de elementos dopantes vêm sendo estudadas. Dondapati (2021) mostrou que CE de platina experienciam variações de potencial devido à dissolução do material na solução, enquanto que em CE de titânio com deposição de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ não foi notada essa alteração.

3.7 A razão de área superficial entre contra eletrodo e eletrodo de trabalho

A literatura voltada às práticas eletroquímicas frequentemente destaca a influência de se respeitar uma razão de área entre a área superficial formada pelo contra CE e a área superficial da amostra (ou WE). Para Westbroek (2005) o contra eletrodo deve ser pelo menos dez vezes maior que o eletrodo de trabalho para que as meia-reações ocorrendo no CE não sejam o passo limitador do sistema.

3.8 O ensaio de tração com baixa taxa de deformação (BTD)

Uma das formas de se estudar o efeito do hidrogênio em ligas metálicas é a execução de ensaios de tração com o material simultaneamente submetido à hidrogenação. Os estudos desenvolvidos neste trabalho foram realizados respeitando a norma NACE TM0198, que diz respeito a método de ensaio de BTD para triagem de Corrosion-Resistant Alloys (CRAs) para falha por corrosão sob tensão em campo de petróleo ácido.

Ensaio de tração para CRAs, submetidos à meios agressivos, costumam ter uma taxa de deformação consideravelmente lenta. Isto para que o efeito do hidrogênio no material tenha tempo para se desenvolver e seja notado na curva tensão vs. deformação, para então ser comparado com a curva de corpo de prova idêntico, porém sem a ação do meio.

A motivação para a realização de estudos sobre a influência de parâmetros eletroquímicos de ensaios partiu da observação de discordância de resultados interlaboratoriais,

entre os ensaios realizados no Lamef com os ensaios realizados no FCI, na França. Após uma análise colaborativa entre os laboratórios das possíveis causas das discordâncias, notou-se diferenças nos contra eletrodos usados em cada laboratório. Na FCI usou-se o contra eletrodo de fio de platina (figura 3.8) formando uma razão de área entre CE e WE de 1:1. No Lamef optou-se pelo uso de contra eletrodo de liga de titânio com dopantes (figura 3.9) que forma razão de área de aproximadamente 27:1.

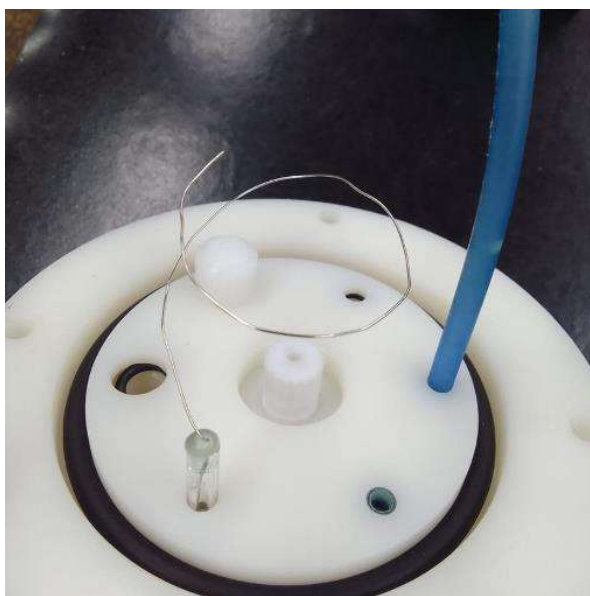


Figura 3.8 Contra eletrodo de fio de platina.

Fonte: O Autor.



Figura 3.9 Contra eletrodo de liga de titânio.

Fonte: O Autor.

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 O material de estudo

As superligas de níquel encontram aplicações interessantes como elemento estrutural em estruturas de extração de gás e óleo submarino por suas excelentes propriedades mecânicas e resistência à corrosão. A liga 718 foi escolhida por ser um material de uso na indústria de óleo e gás. A composição química da liga pode ser observada na tabela 3.1.

Tabela 4.1 Composição típica da liga de níquel 718

Elemento	Ni	Fe	Cr	Nb	Mo	Ti	Al
% (em massa)	Balanço	19,14	17,62	4,98	2,87	0,95	0,52

Fonte: LU, 2020.

Uma caracterização foi realizada a fim de registrar a microestrutura do material. A figura 4.1 mostra a uniformidade microestrutural do material, formado, em grande maioria da fase γ , que pode assumir coloração de intensidades diferente dependendo do plano cristalográfico do grão.

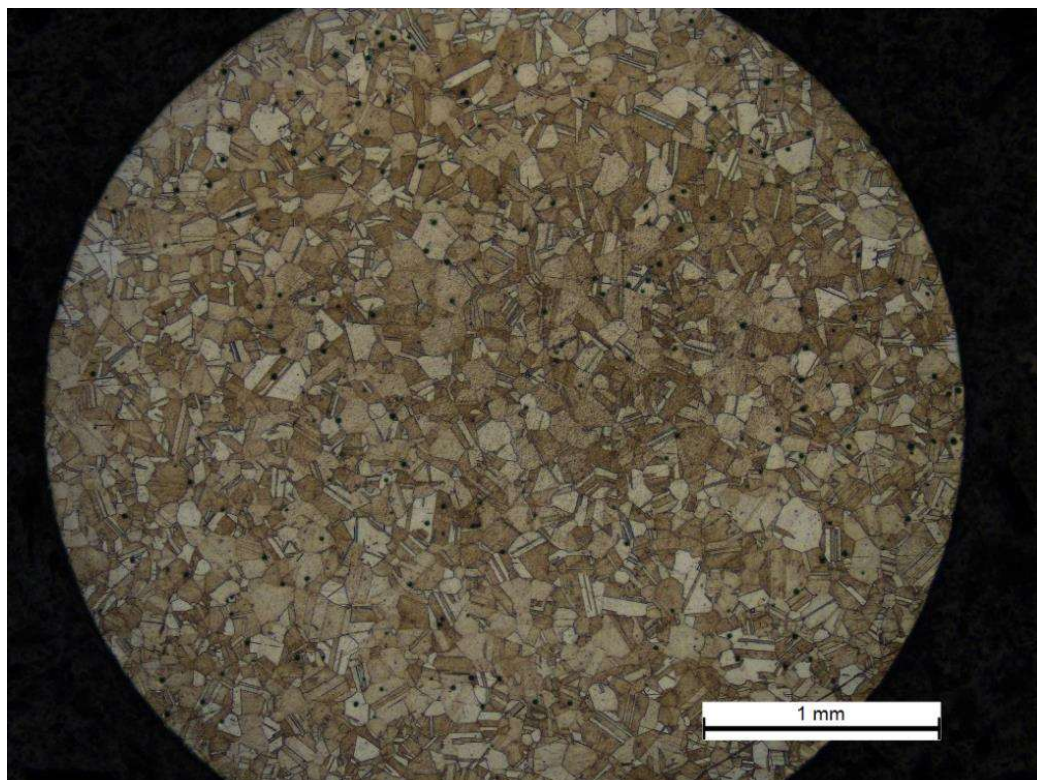


Figura 4.1 Metalografia da seção transversal da liga de níquel 718, visualizando toda a seção circular do corpo de prova. Ataque químico com reagente ASTM E407-07 #20 (solução de 20:1 de HCl e peróxido de hidrogênio).

Fonte: O Autor.

4.2 Preparo de amostras

O material foi recebido na forma de barra cilíndrica laminada de 60mm de diâmetro. Para manter uniformidade microestrutural entre as amostras, os corpos de prova foram extraídos da mesma região radial de seção, a meio raio do centro da barra (figura 4.2).

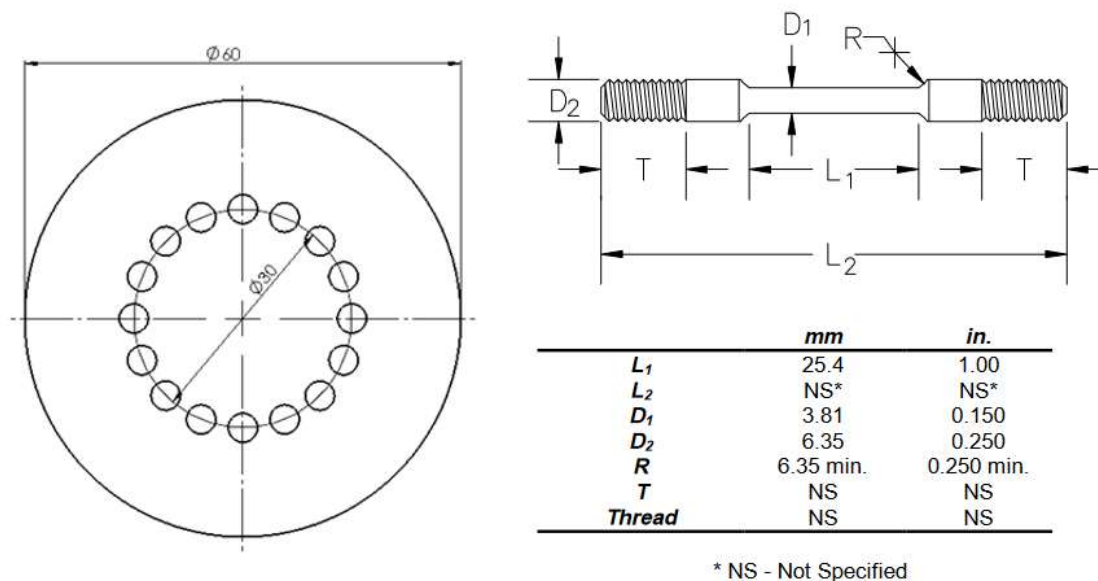


Figura 4.2 Representação da posição dos corpos de prova extraídos da barra circular e representação dos corpos de prova para os ensaios BTDT, segundo a norma

Fonte: NACE TM0198

Os corpos de provas foram extraídos via usinagem por eletroerosão a fio. A rugosidade é um fator relevante para os ensaios de hidrogenação, então as amostras foram lixadas de forma idêntica até lixas de granulometria 1200#. A rugosidade foi aferida com uso de rugosímetro e todos os corpos de provas mantiveram valores abaixo de 0,2mm de Ra.

4.3 O ensaio de cronopotenciometria

A célula eletroquímica foi montada de modo que o eletrodo de trabalho permanecesse imerso no eletrólito de 0,5 mol/L de ácido sulfúrico. A área superficial formada entre eletrodo de trabalho e solução foi de 3,154 cm². A densidade de corrente adotada no ensaio foi de -5μA/cm². Logo, a corrente ajustada no potenciostato foi de -15,77μA.

O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo composto por prata e cloreto de prata (Ag/AgCl) com concentração de 3 mol/L de KCl. Os eletrodos de referência foram previamente aferidos e apresentaram valores de potencial de aproximadamente 0,207V vsNHE.

A captação dos valores de potencial foi feita por sistema eletrônico do potenciostato da marca Gamry e software da Versastat (figura 4.3). Os dados foram captados a uma taxa de $4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.



Figura 4.3 Sistema de controle e captação de dados do ensaio.

Fonte: O Autor.

4.4 Procedimento

Antes do início do ensaio o eletrólito foi submetido à desaeração por borbulhamento de gás nitrogênio 5.0 por uma hora/litro a uma taxa de 100mL/min de gás. O oxigênio dissolvido na solução desempenha influência determinante nas reações de oxidação e redução, por isso a necessidade de remover o O_2 dissolvido a partir do N_2 . Para manter o padrão de análise, as células foram mantidas a uma temperatura fixa de $40^\circ C$, uma temperatura encontrada em estruturas submarinas de extração de óleo e gás. O sistema de aquecimento foi realizado com resistências elétricas acopladas às células (figura 4.4) e o controle foi realizado com termopar submerso no eletrólito e um controlador de temperatura eletrônico.

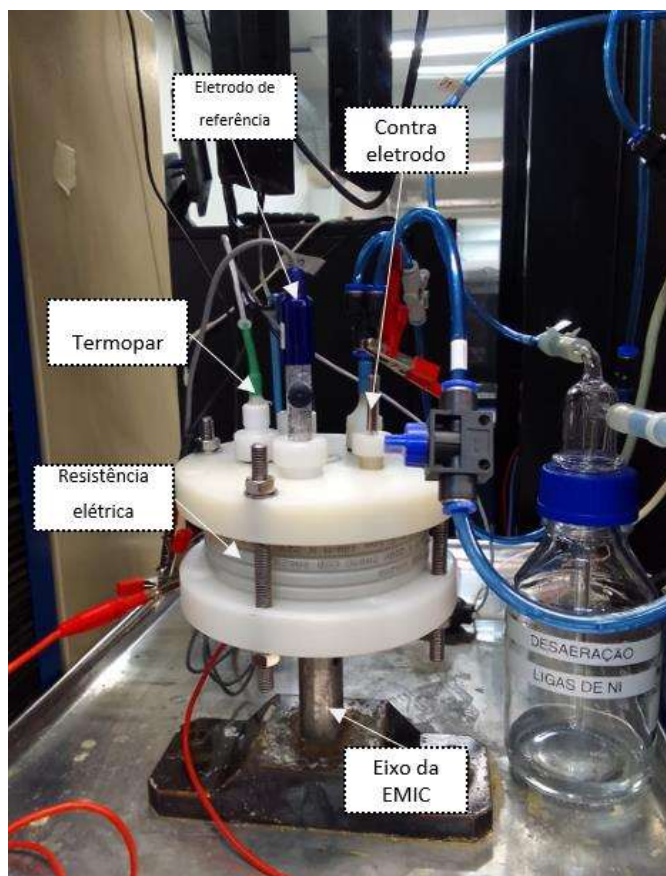


Figura 4.4 Imagem da célula eletroquímica com sistema de aquecimento e mangueiras de entrada e saída de gás nitrogênio.

Fonte: O Autor.

Ao fim do processo de desaeração e estabilização da temperatura o ensaio deu-se início com a aplicação da corrente constante. Os ensaios de cronopotenciometria foram realizados em tempos de 3 dias, como previsto em estudos anteriores do mesmo material. Devido à grande resistência da liga de níquel 718 à corrosão, os parâmetros de ensaio necessários para análise são muito agressivos. Notados neste trabalho pelo eletrólito extremamente ácido e pelo tempo relativamente alto de hidrogenação.

4.5 Ensaio de tração em BTD

Com os parâmetros da célula eletroquímica devidamente configurados e estáveis é possível dar início ao ensaio mecânico pela máquina universal de ensaios (figura 4.5). A taxa de deformação adotada foi de $2,54 \times 10^{-8}$ m/s, conforme estabelecida pela norma. O ensaio é considerado terminado quando a falha do corpo de prova é indicada pela queda da carga à aproximadamente zero.



Figura 4.5 Máquina de ensaios universal EMIC com a célula eletroquímica acoplada.

Fonte: O autor.

A norma NACE TM0198 sugere a avaliação de dois parâmetros para o relatório de dados experimentais quanto a ductilidade do material estudado.

O primeiro deles é o cálculo de redução de área (RA) dado pela equação (1). Para os valores observados nos corpos de prova ensaiados, obteve-se valores de RA (%) de 44 e 18 para os ensaios ao ar e ao meio, respectivamente.

$$RA(\%) = \frac{D_i^2 - D_f^2}{D_i^2} * 100 \quad (1)$$

Onde: RA = Redução em área (%)

D_i = Diâmetro da seção reduzida inicial em mm;

D_f = Diâmetro da seção reduzida na fratura final em mm.

O segundo parâmetro é o cálculo da deformação plástica até a ruptura (e_p) dada pela equação (2). Os valores de e_p para os ensaios ao ar e ao meio foram, respectivamente, 25,6% e 12,6%.

$$e_p(\%) = \left[\frac{\Delta L_f}{L_i} - \left(\frac{S_f}{S_{PL}} * \frac{\Delta L_{PL}}{L_i} \right) \right] * 100 \quad 2$$

Onde: e_p = Deformação plástica até a fratura (%);

ΔL_f = Extensão na falha em mm;

L_i = Comprimento inicial da seção reduzida em mm;

S_f = Tensão na falha;

S_{PL} = Tensão proporcional à parte elástica;

ΔL_{PL} = Extensão proporcional à parte elástica em mm.

A comparação dos parâmetros de ductilidade entre os ensaios ao ar e ao meio podem ser feitos pelas equações (3) e (4):

$$RAR(\%) = \frac{RA_E}{RA_A} * 100 \quad 3$$

Onde: RAR = Razão de redução em área (%)

RA_E = Redução em área ao meio;

RA_A = Redução em área ao ar;

$$e_pR(\%) = \frac{e_{pE}}{e_{pA}} * 100 \quad 4$$

Onde: e_pR = Razão de deformação plástica até a fratura (%);

e_{pE} = Deformação plástica até a fratura em meio;

e_{pA} = Deformação plástica até a fratura ao ar.

4.6 Ensaio de hidrogenação para análise de platina dissolvida

Para o estudo de platina dissolvida na solução foram realizados ensaios estáticos com corpos de prova da mesma liga de níquel em tamanho reduzido e dois tamanhos de CE. Os CE foram produzidos a partir de fio de platina de 0,5mm a fim de se obter duas razões de área distintas em relação ao WE (figura 4.6).

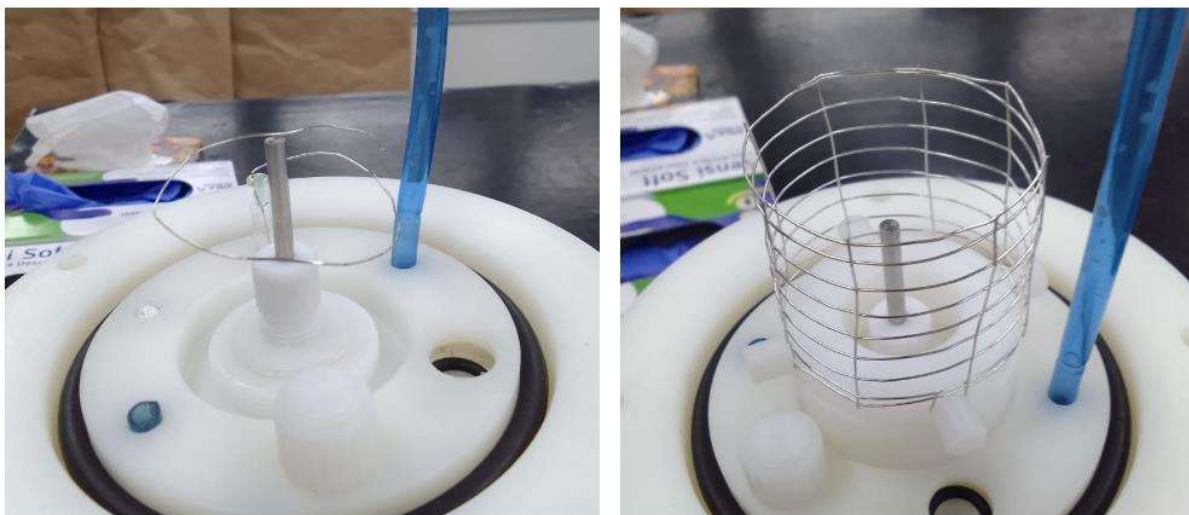


Figura 4.6 Contra eletrodos com razão de área 1:1 e 10:1 em relação ao eletrodo de trabalho (centro).

Fonte: O autor.

Análise de eletrólito em inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) foram realizados no Laboratório de Corrosão (LACOR) na UFRGS para detectar dissolução da platina decorrente de sua oxidação. O método consiste na ionização da amostra líquida por meio de bobinas de indução e consequente quantificação dos íons por espectrômetro de massa.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados de ensaios de tração BTB e comparativo interlaboratorial

As figuras 5.1 mostra a curva de tensão vs. deformação para os ensaios em BTB em meio, com o CE de titânio, (curva laranja) e ao ar (curva azul). Como esperado o copo de prova com carga de hidrogênio sofre considerável perda de propriedades mecânicas, especialmente no que diz respeito a tenacidade, observado pela redução da área sobre a curva de tensão vs. deformação.

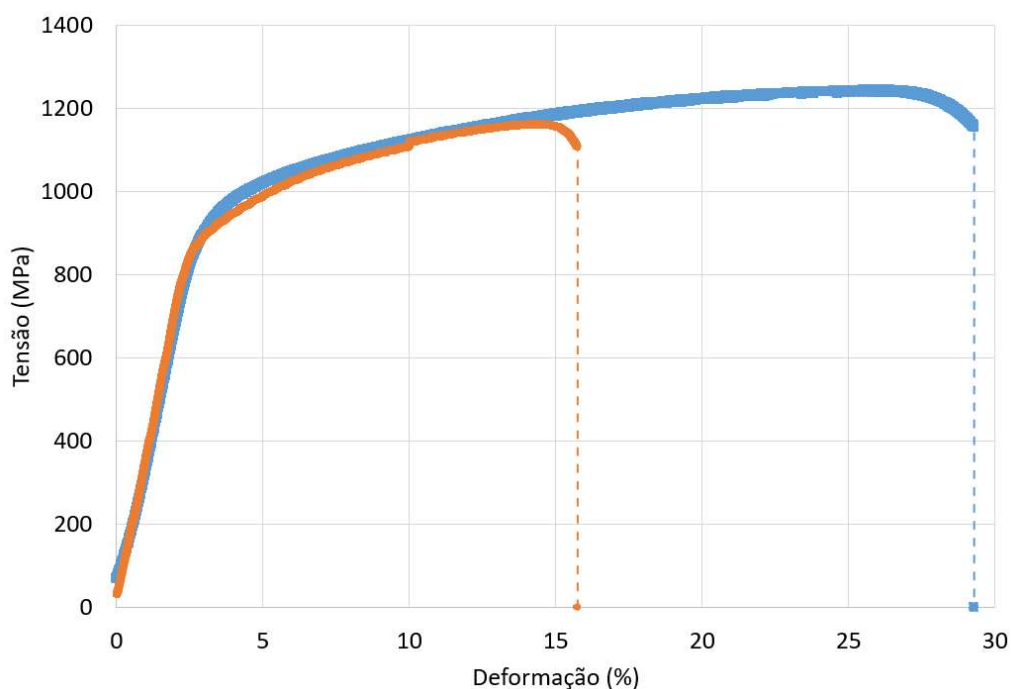


Figura 5.1 Curva tensão vs. deformação para o ensaio BTB realizado no Lamef. Curva azul ao ar e curva laranja em carga de hidrogênio.

Fonte: O autor.

O tempo para fratura também foi um fator notável na comparação entre os ensaios. Para o ensaio ao ar o corpo de prova levou 523 horas para colapsar, enquanto que ao meio, 44 horas.

A tabela 5.1 traz os resultados sumarizados dos ensaios assim como os resultados alcançados pelo laboratório FCI, na França. Como mencionado, o FCI usou o CE de platina na razão de área 1:1. A evidência da possível menor severidade do ensaio BTM para esse tipo de CE está no maior tempo até a ruptura e maiores deformação plástica até a ruptura destes casos.

Tabela 5.1 Resultados de ensaios BTM realizados no Lamef (CP-1 e CP-2) e na França (FCI).

ID	Meio	UTS [MPa]	YS [MPa]	ϵ_p (%)	E_pR (-)	RA (%)	RAR(-)	Tempo até a falha (h)
CP-1	Ar	1245	880	25,6	-	44	-	523
CP-2	H	1163	860	12,6	0,49	18	0,40	44
FCI	H	1154	887	16,6	0,62	-	-	60

5.2 Resultados de cronopotenciometria

As figuras 5.3 e 5.4 mostram a variação do potencial entre WE e RE ao longo do tempo de ensaio para as relações de área CE:WE de 1:1 e 27:1, respectivamente. Linhas auxiliares foram adicionadas para indicar o caráter de severidade do meio de ensaio. A linha cinza apresenta um decréscimo de potencial catódico experienciado no ensaio realizado com CE de menor dimensão caracteriza uma condição menos severa da ação do hidrogênio.

Em ambos os casos é notada um aumento do potencial catódico inicial, representado pela reta em amarelo. Esse fenômeno ocorre devido provavelmente a estabilização das reações de ativação eletroquímica dos eletrodos, um processo de alteração da superfície dos eletrodos, e a transferência de massa, tempo em que os reagentes levam para alcançar a superfície dos eletrodos.

As diferenças de comportamento começam a ser notadas logo após o período inicial, quando deveria ocorrer uma estabilização do potencial entre WE e RE. No caso da configuração com razão de área entre CE/WE de 1:1 o potencial sofre um considerável aumento, ou seja, fica menos catódico. Ao fim do ensaio o potencial entre WE e RE estava em $-433mV_{SCE}$.

Para o caso com razão de área 27:1 não foi notada perda de potencial catódico, apenas um acréscimo até um valor de estabilização. Ao fim do ensaio foi registrado o valor de potencial entre WE e RE de $-588mV_{SCE}$. Essa diferença de potencial reflete um meio menos catódico e

menos agressivo. Há menos H sendo absorvido e é provável que isso seja a causa do aparato experimental influenciar a fragilização por H do material estudado

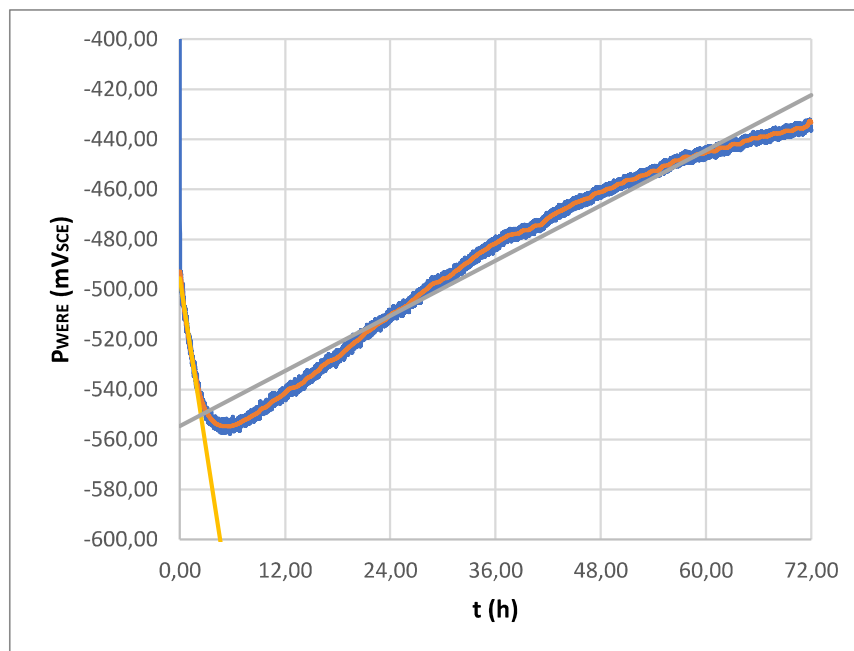


Figura 5.2 Cronopotenciometria do corpo de prova com razão de área entre WE e RE de 1:1.

Fonte: O autor.

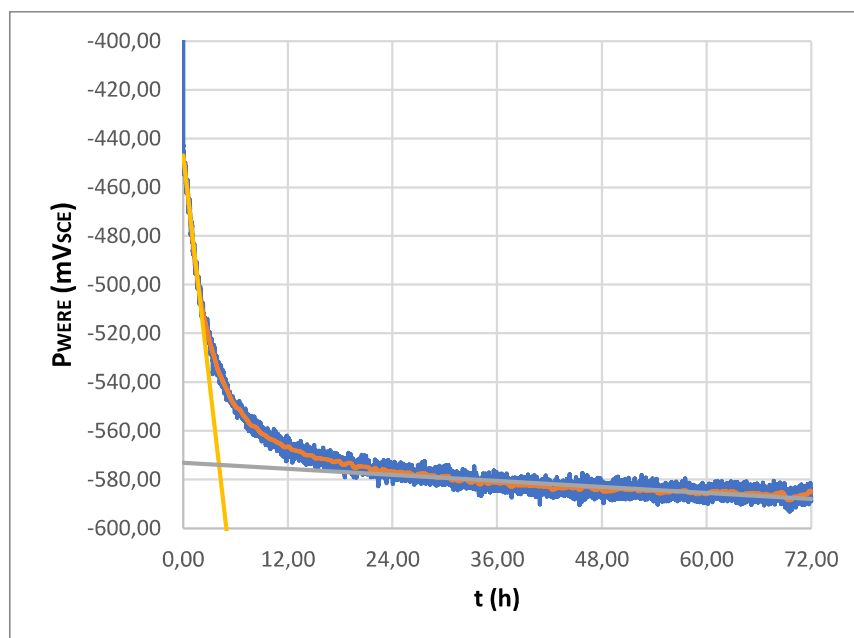


Figura 5.3 Cronopotenciometria do corpo de prova com razão de área entre WE e RE de 27:1.

Fonte: O autor.

5.3 Resultados de dissolução de platina

Ao total foram analisadas alíquotas de eletrólito de quatro ensaios em razão 1:1 e cinco ensaios de relação 10:1 em ensaios de hidrogenação de sete dias em solução de 0,5 mol/L de H₂SO₄. Os resultados podem ser vistos na tabela 5.2. A média dos valores de platina dissolvida mostram teores levemente maiores na razão de área 1:1 (3,60ppm) em relação à razão de área 10:1 (3,49ppm). Apesar da diferença de dissolução entre as razões de área não serem significativas, a baixa dispersão dos resultados revela coerência de análise e sustentação da ideia de que a platina não é absolutamente inerte em soluções ácidas.

Tabela 5.2 Resultados das análises de platina dissolvida

Razão de Área 1:1	Dissol plat. (ppm)
Amostra 1	4,15
Amostra 2	3,33
Amostra 3	3,62
Amostra 4	3,33
Média	3,61
Desvio padrão	0,39
Razão de Área 10:1	
Amostra 1	2,96
Amostra 2	3,8
Amostra 3	3,92
Amostra 4	3,45
Amostra 5	3,33
Média	3,63
Desvio padrão	0,28

6.0 CONCLUSÕES

Os resultados em ensaios de BTD para os diferentes CE mostraram que a razão de área entre CE e WE é relevante para a reprodutibilidade de resultados, notado nos valores de tempo até ruptura (44 horas para o caso do eletrodo 27:1 e 60 horas eletrodo 1:1). Os ensaios de cronopotenciometria foram valiosos para estabelecer uma relação mensurável à influência deste parâmetro, chamado neste trabalho de severidade de hidrogenação, onde o eletrodo 1:1 sofreu notada queda de valor de potencial catódico enquanto o eletrodo 27:1 manteve seu potencial estável.

As análises de platina dissolvida comprovaram que houve oxidação do material do CE, supostamente inerte às condições de ensaios. A platina dissolvida no eletrólito pode causar alteração em resultados quando depositada sobre o material, alterando sua interação com o hidrogênio.

A alteração de normas referentes ao estudo em fragilização por hidrogênio torna-se uma questão fundamental. O parâmetro razão de área entre CE e WE deve ser exigido em norma para se ter resultados reproduzíveis.

7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para futuros estudos na pesquisa do tema pode-se citar:

- Análise conjunta de ensaio em BTM e cronopotenciometria;
- Análise por dessorção térmica dos corpos de prova ensaiados para avaliar a influência da razão de área na quantidade de hidrogênio dissolvido;
- Estudo da possível dissolução do eletrodo de titânio e sua influência em resultados;
- Análise da dissolução de oxigênio no eletrólito e sua influência na termodinâmica das reações ocorrendo nas superfícies dos eletrólitos;
- Realização de ensaio BTM com CE de titânio na razão de área 1:1 para comparar com CE de platina afim de verificar a influência do material nessa relação.

8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERGERS, K., Camisão de Souza, E., Thomas, I., Mabho, N. & Flock, J. **Determination of Hydrogen in Steel by Thermal Desorption Mass Spectrometry**. *steel research int.* 81, 499–507 (2010).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E04 Committee**. ASTM E407 - Practice for Microetching Metals and Alloys. (2015) doi:10.1520/E0407-07R15E01.

BARD, A. J. & Faulkner, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. (Wiley, 2001).

WESTBROEK, P. **Fundamentals of electrochemistry**. in *Analytical Electrochemistry in Textiles* 3–36 (Elsevier, 2005). doi:10.1533/9781845690878.1.1.

NACE International. **NACE TM0198 - Standard test method: slow strain rate test method for screening corrosion-resistant alloys (CRAs) for stress corrosion cracking in sour oilfield service**. (1998).

LYNCH, S. **Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms**. *Corrosion Reviews* 30, 105–123 (2012).

LU, X., MA, Y. & WANG, D. **On the hydrogen embrittlement behavior of nickel-based alloys: Alloys 718 and 725**. *Materials Science and Engineering: A* 792, 139785 (2020).

CUI, Z. & SHENG, W. **Thoughts about Choosing a Proper Counter Electrode**. *ACS Catal.* 13, 2534–2541 (2023).

TIAN, M. et al. **Influence of the Working and Counter Electrode Surface Area Ratios on the Dissolution of Platinum under Electrochemical Conditions**. *ACS Catal.* 6, 5108–5116 (2016).

OZDIRIK, B. et al. **Development of an Electrochemical Procedure for Monitoring Hydrogen Sorption/Desorption in Steel**. *J. Electrochem. Soc.* 164, C747–C757 (2017).

KHALID, H., Shunmugasamy, V. C., DeMott, R. W., Hattar, K. & Mansoor, B. **Effect of grain size and precipitates on hydrogen embrittlement susceptibility of nickel alloy 718**. *International Journal of Hydrogen Energy* S0360319923059785 (2023) doi:10.1016/j.ijhydene.2023.11.233.

BAWARI, S., NARAYANAN, T. N. & MONDAL, J. **Insights into the reaction pathways of platinum dissolution and oxidation during electrochemical processes**. *Electrochemistry Communications* 147, 107440 (2023).

DONDAPATI, J. S., THIRUPPATHI, A. R., SALVERDA, A. & CHEN, A. **Comparison of Pt and IrO₂-Ta₂O₅/Ti as a counter electrode in acidic media.** *Electrochemistry Communications* 124, 106946 (2021).

ASTM G01 Committee. **ASTM G148 - Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique.** (2018)
doi:10.1520/G0148-97R11.