



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**ANÁLISE EXPERIMENTAL E REVISÃO CRÍTICA DA EQUAÇÃO RECOMENDADA
PELAS NORMAS ASTM G148-97 E ISO 17081:2004 PARA O CÁLCULO DO
COEFICIENTE DE DIFUSIVIDADE DO HIDROGÊNIO EM METAIS E LIGAS.**

João Paulo Dantas de Carvalho

Campina Grande
Novembro/2015

João Paulo Dantas de Carvalho

**ANÁLISE EXPERIMENTAL E REVISÃO CRÍTICA DA EQUAÇÃO
RECOMENDADA PELAS NORMAS ASTM G148-97 E ISO 17081:2004 PARA O
CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DIFUSIVIDADE DO HIDROGÊNIO EM
METAIS E LIGAS.**

Dissertação apresentado ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

Campina Grande

Novembro/2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

C331a Carvalho, João Paulo Dantas de.
Análise experimental e revisão crítica da equação recomendada pelas normas ASTM G148-97 e ISO 17081:2004 para o cálculo do coeficiente de difusividade do hidrogênio em metais e ligas / João Paulo Dantas de Carvalho. – Campina Grande, 2015.
60 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar".

Referências.

1. Técnica Eletroquímica - Permeação de Hidrogênio. 2. API 5L X70.
3. API 5L X65. 4. Difusão de Hidrogênio em Aços. 5. Cálculo da Difusividade. I. Vilar, Eudésio Oliveira. II. Título.

CDU 544.6(043)

**ANÁLISE EXPERIMENTAL E REVISÃO CRÍTICA DA EQUAÇÃO
RECOMENDADA PELAS NORMAS ASTM G148-97 E ISO 17081:2004 PARA O
CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DIFUSIVIDADE DO HIDROGÊNIO EM
METAIS E LIGAS.**

João Paulo Dantas de Carvalho

Dissertação apresentado ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da
Universidade Federal de Campina Grande.

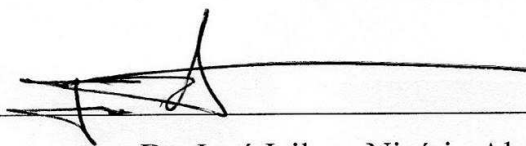
Aprovado em 11 de novembro de 2015, pela banca examinadora constituída dos seguintes
membros:



Dr. Bruno Allison Araújo

Examinador Externo

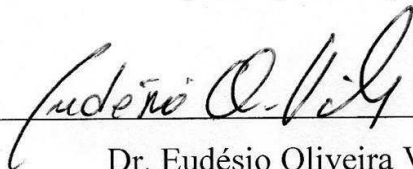
(IFPB – Campus de Esperança)



Dr. José Jailson Nicário Alves

Examinador Interno

(UAEQ/UFCG)



Dr. Eudésio Oliveira Vilar

Orientador

(UAEQ/UFCG)

AGRADECIMENTOS

Inicialmente eu gostaria de agradecer aos meus pais, Francisco e Teresa, por todo o apoio que me deram até hoje, sem vocês este trabalho nunca teria nem começado.

Agradeço ao Prof^o Eudésio, por ter me dado a oportunidade de trabalhar no LEEq, e pela confiança depositada em mim no desenvolvimento deste trabalho.

Ao LABSOL, em especial ao amigo Raphael, por ter cedido os aços para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os amigos e colegas do LEEq, por todas as descontrações, por todas dúvidas tiradas, e toda ajuda mútua.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, e ao CNPq por todo apoio financeiro.

RESUMO

Desde a sua descoberta, em 1864 por Cailletet, a fragilização de metais por hidrogênio, foi sujeito a inúmeras investigações, sendo primeiramente estudado com a injeção de hidrogênio gasoso em metais e ligas. Devanathan e Stachurski (1962) desenvolveram a técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio em metais e ligas, tornando o estudo mais prático, esta metodologia se baseia em uma dupla célula eletroquímica dispostas simetricamente onde o metal a ser estudado é inserido entre elas. Uma delas conhecida como célula de carga irá gerar o H_2 a ser permeado através do corpo de prova e na outra, conhecida como célula de detecção, o mesmo será oxidado e quantificado seu fluxo. Toda a detecção é realizada potenciostaticamente, mas a geração pode ser realizada por meio galvanostático (método galvanostático-potenciostático), potenciostaticamente (método duplo-potenciostático) ou por permeação em circuito aberto em meio ácido, chamado de 'PCAA'. As normas ASTM 148-97 (2003) e ISO 17081 (2004) padronizam os experimentos de permeação eletroquímica de hidrogênio. Como os diferentes métodos são baseados em soluções de contorno diferenciados para solução da segunda lei de Fick, tais normas não levam isto em consideração adotando o cálculo da difusividade do hidrogênio apenas pelo método duplo potenciostático, mesmo para aqueles que estudam o fenômeno, diga-se de passagem, em sua grande maioria, utilizando a metodologia galvanostático-potenciostático. Autores como McBreen et al (1966) e Boes & Zuchner (1972) descrevem o fenômeno de permeação de hidrogênio em metais de forma matemática, a partir da solução da segunda de lei de Fick, estes trabalhos atestam a diferença entre os métodos duplo-potenciostático e galvanostático-potenciostático, porém nunca foi proposto um modelo que descreva o comportamento do método PCAA. Com isso, o trabalho tem como objetivo elucidar o emprego dos modelos matemáticos para determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio em metais através das distintas técnicas eletroquímicas de permeação, utilizando os aços API 5L X70 e X65, além disto procurou-se um modelo matemático para o caso em que a geração de hidrogênio seja realizada pelo método PCAA. Neste trabalho atesta-se que o uso das equações proposta pela norma, a princípio, subestimam o valor da difusividade. A equação proposta para o método PCAA, apresentou um perfeito ajuste de dados experimentais de permeação. A correlação proposta para o cálculo da difusividade mostrou-se coerente para estimar este parâmetro, não só para o caso PCAA, como também para todos os casos.

Palavras chave: Aço API 5L X70, aço API 5L X65, técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio, difusão de hidrogênio em aços, cálculo da difusividade, função sigmoide.

ABSTRACT

Since its discovery in 1864 by Cailletet, hydrogen embrittlement of metals, was subjected to numerous investigations, first being studied with the injection of gaseous hydrogen in metals and alloys. Devanathan and Stachurski (1962) developed the electrochemical technique of hydrogen permeation in metals and alloys, making it the study more practical this methodology is based on a dual symmetrically arranged electrochemical cell where the metal to be studied is inserted between them. One known as load cell will generate H₂ to be permeated through the specimen and the other, known as the detection cell, it will be oxidized and its flow quantified. All detection is performed potentiostatically, but the generation can be performed by galvanostatic (galvanostatic-potentiostatic method), potentiostatically (double-potentiostatic method), or by hydrogen permeation on acid environment method known as a PCAA. The regulations ASTM 148-97 (2003) and ISO 17081 (2004) standardize the electrochemical hydrogen permeation experiments. How different methods are based on different workarounds for solution of the second Fick's law, such rules do not take this into account by adopting the calculation of the hydrogen diffusivity only by the dual voltage method, even for those who study the phenomenon, say passing for the most part, using the galvanostatic-potentiostatic methodology. Authors such as McBreen et al (1966) and Boes & Züchner (1972) describe the hydrogen permeation phenomenon in mathematical form of metal from the solution of the second Fick law, these works attest to the difference between the double-potentiostatic methods and galvanostatic-potentiostatic, but has never proposed a model that describes the behavior of the PCAA method. Thus, the study aims to elucidate the use of mathematical models to determine the hydrogen diffusion coefficient in metals through the different electrochemical techniques permeation using the API 5L steels X70 and X65, in addition sought a mathematical model for the case where the hydrogen generation is performed by the PCAA method. This work testifies that the use of the equations proposed by the standard at first underestimate the value of diffusivity. The equation proposed for the PCAA method, presented a perfect fit experimental permeation data. The proposed correlations for calculating the diffusivity was found to be consistent to estimate this parameter not only to the case PCAA, but also for all cases.

Keywords: API 5L X70 steel, API 5L X65 steel, electrochemical technique of hydrogen permeation, hydrogen diffusion in steels, calculation of diffusivity, sigmoidal function

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	1
1.1 Posição do problema	1
1.2 Justificativa	1
2.OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos específicos	3
3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Interação Hidrogênio-Metal.....	5
3.1.1 Processos de Adsorção em um Sólido.....	5
3.2 Mecanismos de Interação Hidrogênio-Metal.....	7
3.3 Técnicas Eletroquímicas de Permeação de Hidrogênio	9
3.4 Equacionamento do coeficiente de difusão nos métodos de permeação de hidrogênio	11
3.4.1 Solução da Equação de Difusão Método Galvanostático-Potenciostático (GP)	12
3.4.2 Solução da Equação de Difusão Método Duplo-Potenciostático (DP)	13
3.4.3 Parâmetros da Curva de Permeação	13
3.4.4 Permeação de hidrogênio em circuito aberto em meio ácido (PCAA)	15
3.4.5 Permeabilidade e Solubilidade	15
4.MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1 Preparação das Amostras	17
4.2 Polarização Potenciodinâmica	18
4.3 Ensaio De Permeação.....	19
4.3.1 Permeação Duplo-Potenciostática e Galvanostática-Potenciostática.....	20
4.3.2 Permeação em circuito aberto em meio ácido (PCAA)	21
4.4 Proposta de uma equação para a determinação da difusividade do hidrogênio em metais e ligas para a metodologia PCAA	22
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
5.1 Polarização Potenciodinâmica	24
5.2 Permeação de Hidrogênio para os aços API 5L X65 e X70	25
5.3 Comparação da difusividade calculada pela correlação recomendada pelas normas ISO 17081 (2004) e ASTM 148-97 (2003) e pelos modelos GP e DP	26
5.4 Proposta de um modelo para o cálculo da difusividade utilizando a metodologia PCAA	28

5.5 Metodologia proposta ou alternativa às tradicionais	40
6. CONCLUSÕES.....	42
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema geral do mecanismo de absorção do hidrogênio com um metal (Modificado).....	7
Figura 2 - Etapas da dissolução do hidrogênio nos metais: 1) Adsorção física da molécula na superfície do metal; 2) Adsorção química com dissociação dos átomos da molécula de hidrogênio na superfície do metal; 3) Absorção do átomo para a camada subsuperficial do metal; 4) Difusão do átomo para o interior do metal, onde o hidrogênio fica dissolvido.	8
Figura 3 - Identificação dos tempos característicos em uma curva de permeação de hidrogênio.....	14
Figura 4 - Amostras cortadas do API 5L X70.....	17
Figura 5 - Amostra do aço API 5L X70 lixada e polida.....	18
Figura 6 - Esquema do sistema experimental para ensaios de polarização potenciodinâmica.	18
Figura 7 - Gráfico típico de polarização potenciodinâmicas.....	19
Figura 8 - Esquema dos conjuntos experimentais – célula eletroquímica de permeação: (a) métodos galvanostático e potencioestático; (b) método PCAA.	20
Figura 9 - Potencioestato PAR (<i>Pricenton Applied Research</i>) – Modelo VMP3	21
Figura 10 - Curva Típica de permeação de hidrogênio (Haq et al, 2013).....	22
Figura 11 - Curva de Polarização potenciodinâmica para o aço API 5L X65 (a) e X70 (b)....	24
Figura 12 - Curva experimental para permeação Galvanostático-Potencistático no API 5LX 65 (a) e API 5L X70 (b).....	25
Figura 13 - Curva experimental para permeação Duplo-potencioestático no API 5LX 65 (a) e API 5L X70 (b).....	25
Figura 14 - Curva experimental do método PCAA para os aços API 5LX 65 (a) e API 5L X70 (b).....	26
Figura 15 - Curva do modelo proposto ajustado aos dados experimentais método Galvanostático-potencioestático para o API 5L X65	32
Figura 16 - Curva do modelo proposto ajustado aos dados experimentais método Galvanostático-potencioestático para o API 5L X70	32
Figura 17 - Curva do modelo proposto ajustado aos dados experimentais método duplo-potencioestático para o API 5L X65	33
Figura 18 - Curva do modelo proposto ajustado aos dados experimentais método duplo-potencioestático para o API 5L X70	33
Figura 19 - Curva do modelo proposto ajustado aos dados experimentais método PCAA para o API 5L X65	34
Figura 20 - Curva do modelo proposto ajustado aos dados experimentais método PCAA para o API 5L X70	34

Figura 21 - Curva do modelo proposto ajustado aos dados experimentais método Galvanostático-potenciostático para o API 5L X60	35
Figura 22 - Curva do modelo proposto ajustado aos dados experimentais método Galvanostático-potenciostático para o API 5L X80	35
Figura 23 - Estimativa do parâmetro “time-lag” (a) aço API 5L X-70 método galvanostático-potenciostático (b) aço API 5L X-70 método galvanostático-potenciostático (c) aço API 5L X-70 método PCAA (d) aço API 5L X-65 método galvanostático-potenciostático (e) aço API 5L X-65 método duplo-potenciostático (f) aço API 5L X-65 método PCAA (g) aço API 5L X-60 método galvanostático-potenciostático (h) aço API 5L X-80 método galvanostático-potenciostático	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química	6
Tabela 2 - Determinação dos tempos “break-through” e “time lag”	14
Tabela 3- Resumo de diferentes métodos usados sobre permeação de hidrogênio	16
Tabela 4 - Composição nominal do API 5L X70 e X65 em % (International Suppliers, LLC)	17
Tabela 5 - Estimativa da difusividade por diferentes métodos.....	27
Tabela 6 - Parâmetros da Equação 20 para a permeação de Hidrogênio para o aço API 5L X70	29
Tabela 7 - Parâmetros da Equação 20 para a permeação de Hidrogênio para o aço API 5L X65	29
Tabela 8 - Parâmetros da Equação 20 para a permeação de Hidrogênio para o aço API 5L X60	30
Tabela 9 - Parâmetros da Equação 20 para a permeação de Hidrogênio para o aço API 5L X80	30
Tabela 10 - Estimativa do parâmetro “time-lag”	38
Tabela 11 - Estimativa dos coeficientes de difusão por diferentes métodos	39
Tabela 12 - Quantificação dos parâmetros de Permeabilidade e Solubilidade.....	40

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

DP – Método de permeação duplo-potenciostático

GP – Método de permeação galvanostático-potenciostático

$J(t)$ – Fluxo do hidrogênio ou densidade de corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

J_{SS} – Fluxo do hidrogênio em estado estacionário ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

t_L – Time-lag (s)

t_B – ‘Breakthrough time’

PCAA – Permeação em circuito aberto em meio ácido

1. INTRODUÇÃO

Introduzida por Devanathan e Stachurski em 1962, a técnica eletroquímica de permeação, representou um grande avanço no estudo do processo de difusão de hidrogênio em aços e ligas. No decorrer das décadas, o processo de modernização da engenharia eletroquímica consolidou o uso de tal técnica, no entanto, em consequência do avanço das pesquisas científicas, algumas questões têm sido levantadas com a aplicação da técnica de permeação, em especial quando se trata dos modelos matemáticos desenvolvidos com base na tecnologia aplicada, e que vêm sendo usados no estudo do fenômeno de difusividade do hidrogênio em metais.

1.1 Posição do problema

Aços grau API, como o API 5L X65 e X70, são largamente usados no transporte de petróleo e gás natural. Seu tempo de vida útil é afetado tanto pelo fluido transportado, quanto pelas condições operacionais. Um dos motivos que causam a fragilização e degradação das propriedades mecânicas dos aços ocorre devido a sua exposição ao hidrogênio (Haq, 2013).

A absorção do hidrogênio atômico, ocorre comumente nos casos de proteção catódica, galvanoplastia, corrosão dentre outros processos eletroquímicos. Em todos os casos os átomos de hidrogênio podem se combinar rapidamente para formar moléculas de H_2 que podem coalescer formando bolhas que se desprendem da superfície do metal, porém uma porção de hidrogênio adsorvido na superfície do metal, permanece na sua forma atômica sendo absorvido, em seguida, pela estrutura cristalina do material. Entretanto esta fração absorvida pode vir a causar danos na estrutura do metal, originando perda na sua resistência e dureza do material, acarretando o fenômeno conhecido por “fragilização do metal assistida pelo hidrogênio” (Yan & Weng, 2006; Addach et al. 2009; Mohtadi-Bonab et al. 2013)

1.2 Justificativa

A técnica eletroquímica para o estudo da permeação do hidrogênio em metais e ligas, foi introduzida por Devanathan e Stachurski em 1962. No decorrer dos últimos anos, houve importantes avanços de pesquisas neste campo.

Esta técnica consiste em uma célula dupla, onde em uma célula há produção de hidrogênio e na outra acontece a detecção. Nesta metodologia a detecção é sempre realizada potenciostaticamente, no entanto pode-se gerar hidrogênio de diversas formas: por corrente constante (Galvanostático-potenciostático), por potencial constante (Duplo-potenciostático) ou ainda via permeação de hidrogênio em potencial de circuito aberto em meio ácido (PCAA). (Yan & Weng, 2006; Park et al 2008; Dong, 2009; Araújo, 2013). No entanto, questões têm sido levantadas, em especial quando se trata dos modelos matemáticos desenvolvidos com base nesta metodologia, e que vêm sendo usados no estudo do fenômeno de difusividade do hidrogênio em matrizes metálicas Araújo, (2014) e Araújo, (2013). Para o calcular a difusividade do hidrogênio, é comum encontrar em muitos trabalhos a utilização da equação válida apenas para o método do duplo-potenciostato, mesmo que o ensaio eletroquímico utilizado tenha sido o galvanostático- potenciostático, pelo método PCAA. Essa interpretação equivocada é consequência de normas que regulamentam o uso da técnica eletroquímica de permeação, como a ASTM G148-97 e a ISO 17081:2004, que não fazem distinção entre esses métodos e conduz muitos pesquisadores ao uso inadequado destas equações. Boes & Zuchner (1976) evidenciaram que ambos os métodos possuem condições de contorno distintas portanto, trazem soluções igualmente diferenciadas a partir da equação diferencial da segunda lei de Fick. Entende-se, portanto, que normas da ASTM G148-97 e a ISO 17081:2004 são omissas em relação ao que foi exposto anteriormente e nem tão pouco justificam o emprego de uma única equação válida para um único método de permeação a saber, duplo-potenciostático.

Visando contribuir para o esclarecimento desta questão, o presente trabalho tem como objetivo revisar o uso adequado dos modelos matemáticos destinados ao cálculo do coeficiente de difusão do hidrogênio em metais e ligas, de acordo com a técnica eletroquímica de permeação usada - método galvanostático-potenciostático, duplo-potenciostático ou através da técnica PCAA. Os resultados aqui mostrados foram obtidos a partir de ensaios eletroquímicos de permeação do hidrogênio realizados em aços da classe API 5L X65 e API 5L X70. Finalmente, ainda foi proposto uma equação alternativa para o cálculo da difusividade onde sua avaliação e comparação com os principais modelos encontrados na literatura especializada, estão reportadas no capítulo 5.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O trabalho tem como objetivo elucidar o emprego dos modelos matemáticos para determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio em metais através das distintas técnicas eletroquímicas de permeação deste elemento a saber - método galvanostático-potenciostático, duplo-potenciostático e PCAA, através de ensaios de permeação realizados em aços da classe API 5L X65 e X70. Também será proposto um modelo matemático para o método PCAA

2.2 Objetivos específicos

- Obter experimental a curva de permeação do hidrogênio através do aço API 5L X65 e X70 utilizando o método *galvanostático-potenciostático* e determinar os parâmetros de difusão, permeabilidade e solubilidade segundo as normas ASTM G148-97 e a ISO 17081:2004.
- Obter experimental a curva de permeação do hidrogênio através do aço API 5L X65 e X70 utilizando o método *potenciostático-potenciostático* e determinar os parâmetros de difusão, permeabilidade e solubilidade segundo as normas ASTM G148-97 e a ISO 17081:2004.
- Utilizar os modelos matemáticos adequados para determinação do coeficiente de difusão, solubilidade e permeabilidade do hidrogênio segundo a metodologia eletroquímica empregada, e comparar os resultados com aqueles obtidos com o modelo matemático indicado pelas referidas normas.
- Obter experimentalmente a curva de permeação do hidrogênio através do aço API 5L X65 e X70, utilizando o método PCAA e propor um modelo matemático adequado para determinação do coeficiente de difusão, solubilidade e permeabilidade deste elemento, para este caso particular.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Devido a sua pequena massa e dimensão, o hidrogênio possui elevado coeficiente de difusão (no aço carbono por exemplo, sua difusividade é de $2,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$), podendo assim se difundir facilmente nos sólidos e de forma mais rápida, estando na forma atômica ou protônica. (Makishi, 2010; Haq et al. 2013). Nos metais, o H_2 , dissolvido na matriz cristalina pode provocar uma fragilização mecânica, entre os danos causados ao metal destaca-se a sua perda de ductilidade, empolamento e outros fenômenos, em casos extremos pode causar uma fissura no material. (Gemelli, 2001, Mamani, 2005, Alvaro et al 2014). Em determinadas condições, átomos de hidrogênio se combinam nas imperfeições passando para a forma molecular (H_2), conseqüentemente há aumento de volume, provocando fissuras irreversíveis (Dorigon, 2003; Addach et al. 2005; Boiadjieva et al. 2013).

Além disso, a sua movimentação por difusão no estado sólido acontece com relativa facilidade, mesmo em baixas temperaturas. Portanto, qualquer processo que produza hidrogênio na superfície do metal poderá resultar em absorção do mesmo. Porém, grande parte deste elemento tende a se combinar sob a forma molecular e assim escapar na forma de bolhas de gás. A fração que penetra no metal é então determinada pela presença de agentes que diminuem a formação de moléculas de hidrogênio gasoso como sulfetos, cianetos e arsenetos, e pela extensão da superfície exposta ao hidrogênio (Frappart et al. 2010, Kyo et al 2011).

Em geral, os elementos químicos e impurezas que constituem metais e ligas, alteram determinadas propriedades dos mesmos, sendo assim essa característica pode ter um determinado efeito sobre a interação metal-hidrogênio. Adicionalmente à composição química, uma grande variedade de parâmetros metalúrgicos podem influenciar à susceptibilidade de um aço estrutural ao hidrogênio. Estes parâmetros incluem o tipo, tamanho e distribuição de fases diferentes, a dimensão do grão do aço e do grau de trabalho a frio. (Schliefer et al. 2000, Serna et al. 2005, Ramunni et al 2006). No curso da absorção, difusão e concentração do hidrogênio atômico (H), o retículo cristalino e outros defeitos serão dilatados.

O hidrogênio adsorvido na superfície do metal provém de reações químicas ou eletroquímicas. Entre elas destacam-se: tratamentos químicos ou eletroquímicos de superfície (decapagem, fostatização etc.), eletrodeposição de metais, proteção catódica, reações de corrosão em meios ácidos, dentre outras (Gemelli, 2001, Stroe 2006).

A permeação de hidrogênio, que pode dar origem aos danos no metal, compreende duas etapas básicas: adsorção do átomo de hidrogênio à superfície metálica, formando uma camada de recobrimento e a difusão de H absorvido para o interior do metal (Jambo et al, 2008).

3.1 Interação Hidrogênio-Metal

As forças moleculares que existem na superfície de um líquido estão em um estado de desbalanceamento, também chamadas de estado insaturado. O mesmo é verdade para a superfície de um sólido, onde as moléculas ou íons na superfície de um cristal não têm todas as forças satisfeitas pela união com outras partículas. Como resultado desta instauração, superfícies sólidas e líquidas tendem a satisfazer suas forças residuais pela atração mútua e pela retenção na superfície de gases ou partículas dissolvidas com as quais tenham entrado em contato (Rodrigues & Miranda, 1994, Stroe, 2006).

De um modo geral, são quatro as reações intermediárias, ou etapas, envolvidas nas reações gás-sólido:

- Transporte do gás na fase gasosa, para a superfície da partícula do reagente sólido.
- Adsorção dos reagentes gasosos sobre as superfícies sólidas e a dessorção dos produtos gasosos das superfícies sólidas.
- A reação química efetiva (real) entre o gás adsorvido e o sólido.
- Difusão do reagente gasoso ou do produto gasoso através dos poros do produto sólido da reação ou através dos poros do sólido parcialmente reagido (Makishi, 2010).

3.1.1 Processos de Adsorção em um Sólido

Um átomo ou molécula ao atingir uma superfície sólida pode ser refletido especularmente ou difratado sem perder energia; pode perder energia para os átomos superficiais por excitá-los vibracionalmente ou eletricamente e pode ser então espalhado inelasticamente. Alternativamente, pode perder energia suficiente para ficar preso na superfície, quando o fenômeno chamado de adsorção ocorre. (Rodriguez et. al., 2000).

Adsorção, por tanto, pode ser definida como sendo o acúmulo ou a concentração de substâncias em uma superfície ou interface. O processo pode ocorrer em uma interface entre

duas fases, tais como, líquido-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido (Stroe, 2006, Makishi, 2010).

A forma mais fraca de adsorção é chamada de adsorção física, ou fisissorção. Já a adsorção química ou quimissorção ocorre quando há troca de elétrons entre uma molécula adsorvida e a superfície com a formação de uma ligação química superficial (Morris, 1998; Mamani, 2005; Araújo, 2009).

As forças que ligam os átomos a superfície do sólido no caso da fisissorção, são do tipo de Van der Waals, ou seja, as interações desse tipo não envolvem troca e carga, portanto não são uma ligação química de fato, conseqüentemente a natureza química do substrato permanece inalterada (Morris, 1998; Makishi, 2010).

A ligação da molécula com o substrato na quimissorção pode ser de dois tipos; covalente: forma-se quando os elétrons responsáveis pela ligação movem-se em orbitais entre o substrato e o adsorvido. O caso mais extremo quando números inteiros de elétrons são transferidos do adsorvido ao próximo átomo da superfície, ou vice-versa, uma ligação iônica se forma. A adsorção química acontece geralmente de forma mais rápida que a adsorção física. A interação, neste caso, também é mais forte. Em muitos casos a adsorção é irreversível e difícil de separar adsorvido de substrato (Coutinho et al, 2001). Na Tabela 1 mostra as diferenças entre os tipos de adsorção.

Tabela 1 – Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química (COUTINHO *et al.*, 2001).

Fisissorção	Quimissorção
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Causada por forças de Van der waals ▪ Não há transferências de elétrons ▪ Calor de adsorção 2-6 kcal/mol ▪ Fenômeno geral para qualquer espécie ▪ A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção. ▪ Lenta ou Rápida ▪ O adsorvente quase não é alterado 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes ou Iônicas ▪ Há transferência de elétrons ▪ Calor de adsorção 10-200 kcal/mol ▪ Fenômeno específico e seletivo ▪ A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção. ▪ Instantânea ▪ Adsorvente totalmente alterado

3.2 Mecanismos de Interação Hidrogênio-Metal

Usualmente, considera-se que átomos de hidrogênio penetram no metal por um mecanismo de dois estágios, indireto, ou por um mecanismo de absorção direta. As equações químicas abaixo são descritas assumindo-se que ambos os processos ocorram em paralelo, conforme esquematizado na Figura 1 (Amokrane et al., 2007).

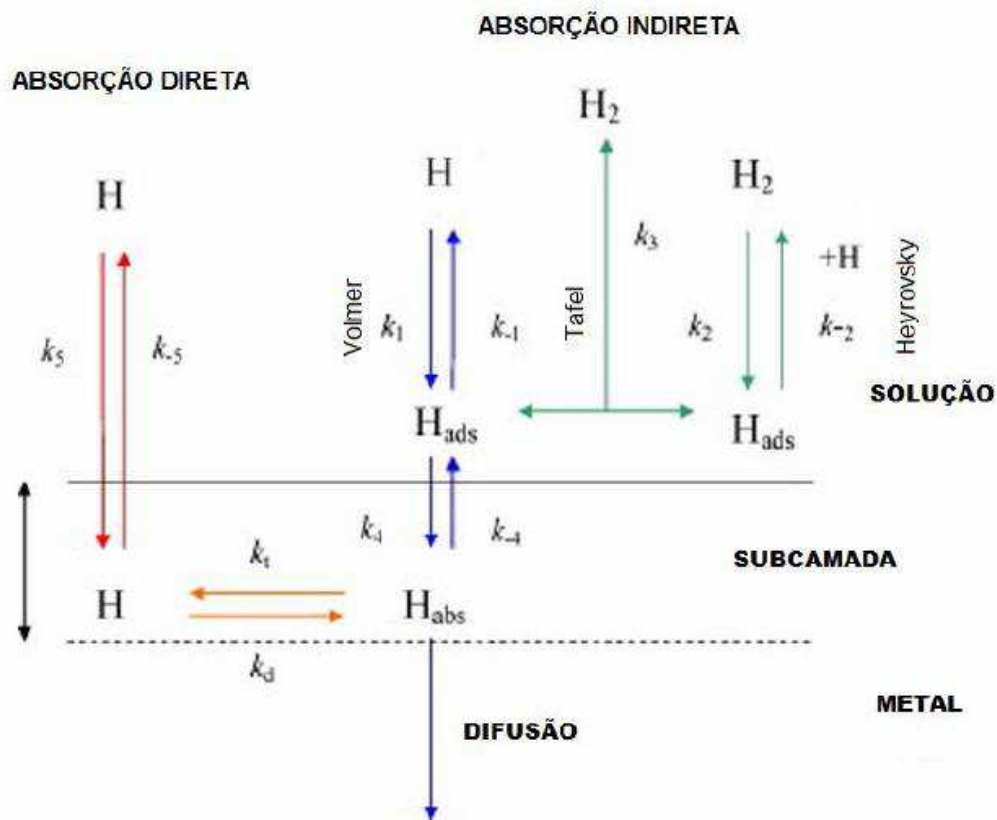


Figura 1 - Esquema geral do mecanismo de absorção do hidrogênio com um metal (Modificado). (Amokrane *et al.*, 2007).

A Figura 2, mostra este mecanismo de uma forma mais simplificada.

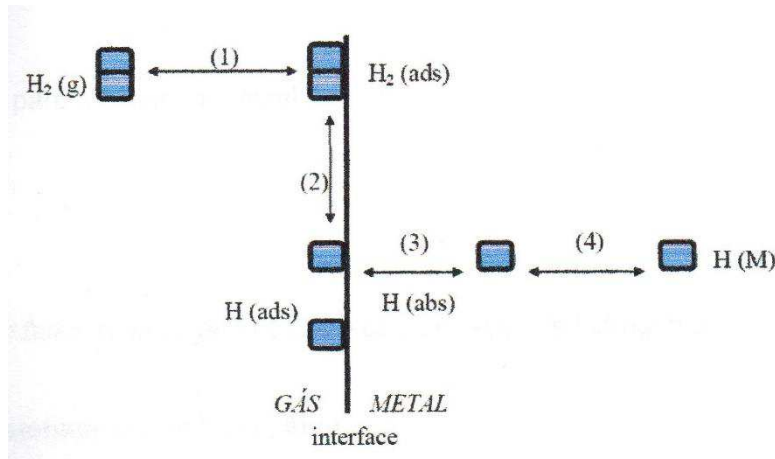


Figura 2 - Etapas da dissolução do hidrogênio nos metais: 1) Adsorção física da molécula na superfície do metal; 2) Adsorção química com dissociação dos átomos da molécula de hidrogênio na superfície do metal; 3) Absorção do átomo para a camada subsuperficial do metal; 4) Difusão do átomo para o interior do metal, onde o hidrogênio fica dissolvido (Oliveira, 2002 *apud* Vianna, 2005).

A reação de interface, no caso de soluções eletrolíticas alcalinas que contribui para a penetração do hidrogênio através de uma superfície metálica, é representada pela equação de Volmer. Essa etapa é correspondente à formação do hidrogênio atômico que é adsorvido na superfície do metal (Morris, 1998; Gabrielli et al., 2006; Makishi, 2010).



Se o meio for ácido a reação de Volmer que contribuirá para a penetração do hidrogênio através de uma superfície metálica será:



Como já foi dito anteriormente, o hidrogênio adsorvido pode penetrar no metal, ou se recombinar com outro hidrogênio adsorvido, formando hidrogênio molecular em forma gasosa, isto pode acontecer por dois diferentes processos:

- 1) Dessorção eletroquímica (Reação de Heyrovsky):

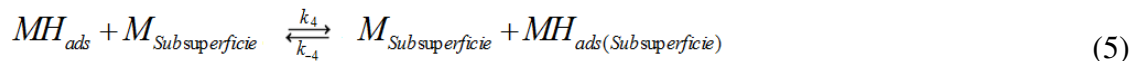


- 2) Recombinação química (Reação de Tafel)



Nestas reações **M** é um sítio de adsorção sobre a superfície metálica e **MH_{ads}** o hidrogênio adsorvido sobre a superfície do eletrodo de trabalho (membrana metálica).

A reação de adsorção é seguida pela absorção do hidrogênio dentro de uma camada subsuperficial:



Assim como pela difusão adicional em todo volume do metal



3.3 Técnicas Eletroquímicas de Permeação de Hidrogênio

A determinação da quantidade de hidrogênio que penetra em uma membrana metálica pode ser feita a partir do ensaio de permeação de hidrogênio desenvolvido por Devanathan e Stachurski em 1962 (ASTM G148-97, 2003). O trabalho desenvolvido por estes dois cientistas permitiu o desenvolvimento de um teste padrão de onde se pode obter parâmetros relativos à susceptibilidade de um material a ação danosa do hidrogênio. Este método constitui-se de duas células adjacentes, uma célula catódica (Célula de Carga) e uma célula anódica (Célula de Detecção), separadas por uma membrana metálica chamada de eletrodo de trabalho. Cada um desses compartimentos está composto também por um eletrodo de referência e um contra eletrodo. (Hardie, et al 2006; Kim et al. 2008; Araújo, 2009; Bueno et al. 2014).

Segundo descreve a ISO 17081 (2004), que regulamenta a aplicação dessa técnica, algumas das vantagens deste método são:

- Pode ser aplicada, em princípio, a todos os metais e ligas que têm uma elevada solubilidade para o hidrogênio;
- Especifica o método para avaliar a absorção de hidrogênio em metais com base no fluxo de hidrogênio em estado estacionário;
- Descreve o cálculo da difusividade efetiva dos átomos de hidrogênio em metais, para distinguir aprisionadores reversíveis e irreversíveis;

- Pode ser utilizada para classificar a agressividade relativa dos diferentes ambientes em termos de consumo de hidrogênio do metal exposto.

No compartimento catódico, ou de geração, aplica-se uma polarização catódica para produzir hidrogênio na interface metal/solução – célula de carga. Às vezes, somente um meio agressivo que gere um processo corrosivo severo é suficiente. O hidrogênio absorvido difunde-se através do metal até a outra superfície da membrana metálica, onde se aplica uma polarização anódica para oxidar o hidrogênio ($H^0 \rightarrow H^+ + e^-$), célula de detecção, mantendo a praticamente zero sua concentração. (Stroe, 2006; Makishi, 2010; Haq et al. 2013). Portanto, a intensidade da corrente de oxidação do hidrogênio atômico é uma medida direta do seu fluxo de permeação.

Observando só o lado da geração, se a produção de hidrogênio for por potencial constante, denomina-se de método duplo-potenciostático. Em 1976, Boes & Züchner desenvolveram a técnica galvanostática-potenciostática, em que se aplica uma densidade de corrente constante, ou ainda, em outro método, o hidrogênio pode ser gerado via potencial de circuito aberto em meio ácido (PCAA).

A diferença entre as duas primeiras técnicas reside no fato que ambas possuem condições de contorno diferentes; enquanto o método duplo-potenciostático possui condição de contorno que assegura concentração constante hidrogênio na célula de carga, o método galvanostático-potenciostático assegura um fluxo constante de hidrogênio. Na prática o primeiro método pode ser ineficaz, pois não assegura uma concentração constante de hidrogênio devido a aderência de bolhas de hidrogênio coalescidas, variando assim a área de cobertura deste gás na superfície do metal. No segundo caso, é possível assegurar a produção constante de hidrogênio por unidade de área (Fluxo) devido à permanência da densidade de corrente durante todo o ensaio, desta forma, a condição de contorno é garantida.

A praticidade desta técnica é devida ao fato de que a corrente anódica medida na célula de extração ou detecção, é uma medida direta da permeação de hidrogênio através da membrana. Dividindo-se a corrente de permeação pela constante de Faraday, obtém-se o número de átomos de hidrogênio que difundiram através da membrana num dado instante. Em função de sua grande estabilidade, esta técnica é utilizada para se estudar a presença de hidrogênio em metais suscetíveis à fragilização por este elemento, bem como, a possibilidade de utilização de materiais como matrizes sensores no monitoramento de hidrogênio permeado.

(Makishi, 2010; Fallahmohammadi et al. 2014; Haq et al. 2014). Segundo Velasco (2007) os parâmetros de difusividade, solubilidade e permeabilidade são definidos da seguinte forma:

- **A difusividade:** também conhecida como coeficiente de difusão. Esta propriedade qualifica a velocidade de propagação do hidrogênio no interior do metal, sendo o parâmetro de comparação mais importante entre os metais.
- **A solubilidade:** concentração máxima de hidrogênio que o material pode reter. Na realidade, a maioria das vezes está relacionada à concentração máxima de hidrogênio absorvido na superfície do metal; e, no volume do material.
- **A permeabilidade:** quantidade máxima de hidrogênio que atravessa uma lâmina metálica de espessura conhecida num tempo determinado.

3.4 Equacionamento do coeficiente de difusão nos métodos de permeação de hidrogênio

O fenômeno de permeação de um gás através de uma membrana sólida é descrito pela Segunda Lei de Fick, que mostra o perfil de concentração da espécie gasosa espacialmente e temporalmente sobre a membrana sólida. A equação está descrita a seguir (Oriani, 1970; Li et al. 2013).

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (7)$$

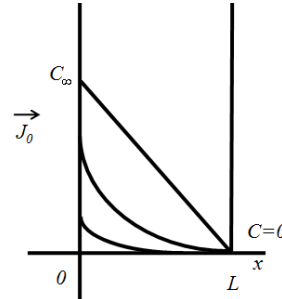
Onde **c** é a concentração de hidrogênio, **x** a distância e **t** o tempo.

Segundo Owczarek & Zakroczymski (2000), o transporte do hidrogênio em um sistema bifásico e o modelo não-estacionário, ainda não foram completamente resolvidos, mas o modelo de simples difusão para a permeação do H em uma membrana homogênea, pode ser usada para determinar a difusividade aparente (McBreen et al. 1966). As Equações (8) e (9) descrita por Boes & Zuchner (1974); ambas só são válidas para uma membrana de espessura **L**, difusão constante **D**. Onde as equações 8 e 9 são válidas para as condições galvanostática-pontencistática (GP) e duplo-potenciostática (DP) respectivamente.

3.4.1 Solução da Equação de Difusão Método Galvanostático-Potenciostático (GP)

No método GP, o eletrodo de trabalho, em um lado é exposto a um fluxo constante de hidrogênio (Célula de Carga) e no outro, saída, é mantida sob uma concentração igual a zero, portanto suas condições de contorno são (Boes & Züchner, 1974):

- $C(x,0) = 0$
- $J_0 = \text{cte}$; em $t > 0$ e $x = 0$;
- $C(L,t) = 0$; em $t > 0$.



Foi usando o método de separação de várias variáveis, o perfil de concentração para este caso é dado por (Mamani, 2005):

$$c(x,t) = F_0(x-L) + c_L + 2 \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{2c_L(-1)^m}{2m+1} + \frac{4F_0L}{[(2m+1)\pi]^2} \right] \cos\left(\frac{(2m+1)\pi x}{2L}\right) \exp\left[-\frac{(2m+1)^2\pi^2 Dt}{L^2}\right] + \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos\left[\frac{(2n+1)\pi x}{2L}\right] \exp\left[-\frac{(2n+1)^2\pi^2 Dt}{4L^2}\right] \quad (8)$$

Onde $F_0 = J_{SS}/D$

É comprovado experimentalmente que C_0 e C_L são mantidos constantes, portanto:

$$c(x,t) = F_0(x-L) + 8F_0L \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{(2n+1)^2\pi^2} \right] \cos\left[\frac{(2n+1)\pi x}{2L}\right] \exp\left[-\frac{(2n+1)^2\pi^2 Dt}{4L^2}\right] \quad (9)$$

Aplicando o modelo da Primeira Lei de Fick, a equação se resume:

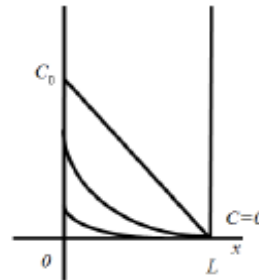
$$J(t) = J_{SS} \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2\pi^2 Dt}{4L^2}\right) \right] \quad (10)$$

Onde J_{SS} é o fluxo de hidrogênio e L a espessura da membrana. Onde $J(t)$ é a medida da densidade de corrente em um tempo t , e J_{SS} é a densidade de corrente em estado estacionário.

3.4.2 Solução da Equação de Difusão Método Duplo-Potenciostático (DP)

Neste caso tem-se uma concentração constante na superfície de carregamento, as condições de contorno são descritas como:

- $C(x,0) = 0$
- $C(0,t) = C_0$; em $t > 0$;
- $C(L,t) = 0$; em $t > 0$.



Foi usando o método de separação de várias variáveis, o perfil de concentração para este caso é dado por (Mamani, 2005):

$$C(x,t) = c_i + (c_L + c_i) \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_L \cos n\pi - c_i \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \exp \left(-\frac{Dn^2 \pi^2 t}{L^2} \right) + \frac{4c_0}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m+1} \operatorname{sen} \left[\frac{(2m+1)\pi x}{L} \right] \exp \left[-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 Dt}{L^2} \right] \quad (11)$$

Como neste método tanto as concentrações de entrada e saída (C_0 e C_L respectivamente), portanto a equação obtida é:

$$c(x,t) = c_i - c_i \frac{x}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_i}{n} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{L^2} \right) \quad (12)$$

Aplicando o modelo da Primeira Lei de Fick, a equação se resume:

$$J(t) = J_{ss} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{L^2} \right) \right] \quad (13)$$

3.4.3 Parâmetros da Curva de Permeação

Dos parâmetros característicos obtidos a partir da curva de permeação eletroquímica, o coeficiente de difusão, D , pode ser encontrado. Estes parâmetros são os tempos de break-through time, t_b , e o time lag, t_L . A intersecção da tangente no ponto de inflexão da curva sigmoidal, mostrada na Figura 3, fornece o chamado break-through time, t_b . Este parâmetro representa o tempo necessário para que as primeiras moléculas de hidrogênio sejam oxidadas.

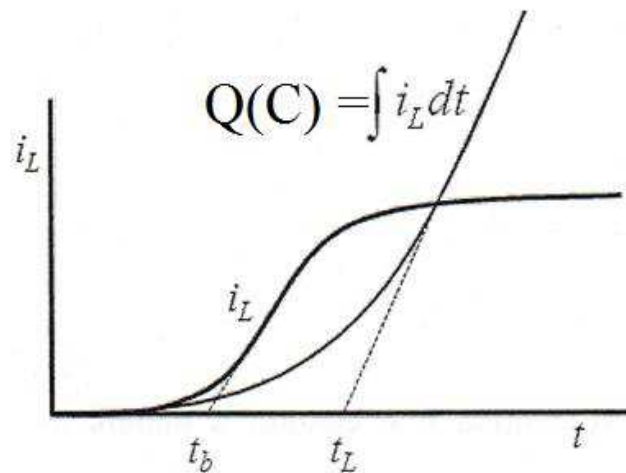


Figura 3 - Identificação dos tempos característicos em uma curva de permeação de hidrogênio. (Adaptado de Boes & Zuchner, 1976).

Através do cálculo da integral da corrente para um tempo $t > 0$, ou seja, determinando-se a quantidade total de carga proveniente da oxidação do hidrogênio, tem-se uma curva ascendente como representada pela Figura 3. A interseção da linha tangente com o eixo do tempo determina o time lag, t_L . Esse parâmetro é o ponto onde começa a ocorrer a saturação da matriz metálica pelo hidrogênio (Boes & Zuchner, 1976).

Por outro lado, outra forma encontrada para o cálculo do “time-lag” é apresentada na Tabela 2 onde mostra as expressões usadas para calcular o coeficiente de difusão usando o breakthrough time, t_b , e o time lag, t_L , para os métodos galvanostático-potenciostático e duplo-potenciostático.

Tabela 2 - Determinação dos tempos “break-through” e “time lag”

Tempos	Galvanostático- Potenciostático	Duplo-potenciostático
Time Lag (t_L)	$t_L = \frac{L^2}{2D}$ (14)	$t_L = \frac{L^2}{6D}$ (15)
break-through (t_b)	$t_b = \frac{0,76L^2}{\pi^2 D}$ (16)	$t_b = 0,5 \frac{L^2}{\pi^2 D}$ (17)

3.4.4 Permeação de hidrogênio em circuito aberto em meio ácido (PCAA)

Para o método PCAA, entende-se que um modelo de equação precisa ser estabelecido neste caso particular, pois este método não possui nenhuma equação que descreva seu comportamento ou uma correlação para o cálculo da difusão, porém, a equação (10) é recomendada pelas normas (ASTM G148–97 e a ISO 17081:2004) sem nenhuma justificativa plausível.

3.4.5 Permeabilidade e Solubilidade

Finalmente para o cálculo da Permeabilidade e Solubilidade são utilizadas as equações:

$$P = J_{SS} \cdot L \quad (18)$$

$$S = P / D \quad (19)$$

Muitos trabalhos na literatura fazem discussões questionáveis sobre o método de calcular a difusividade de um aço por essa metodologia, muitos utilizam a metodologia GP, porém calculam este parâmetro por meio da Equação (15) que é um método DP. Tabela 3 mostra alguns trabalhos que cometem esse erro.

A primeira incoerência que pode ser notada, além do uso equivocado da equação (15), é chamar difusividade aparente de efetiva. Estes autores utilizaram da mesma metodologia que o corrente trabalho, onde o cálculo realizado para difusividade aparente, procede do primeiro transiente da curva de permeação. Estes trabalhos não foram mencionados o levantamento experimental do segundo transiente, tornando equivocado o uso da terminologia ‘difusividade efetiva’. Este equívoco se dá por que a ISO 17081 e a ASTM 148-97, que padronizam os experimentos de permeação de hidrogênio em aços, não fazem uma distinção clara entre difusividade efetiva e aparente. Outra observação que pode ser realizada é que em todos os trabalhos citados usa-se uma determinada corrente ou densidade de corrente sem uma justificativa plausível de sua escolha, que se dá como sabemos através de uma polarização potenciodinâmica.

Tabela 3- Resumo de diferentes métodos usados sobre permeação de hidrogênio

Material	Polimento	Tratamento	Célula de detecção	Célula de carga	Difusividade	Autores
API 5L x-70	2000 papel SiC 1 e 3 μm de pasta de diamante	Revestimento de Paládio (Detecção)	0,1M NaOH +250mV vs SCE >1 μA (CF)	0,1M H ₂ SO ₄ 3 g/L NH ₄ SCN -5 mA	$D_{eff} = \frac{1 L^2}{6 t_L}$	Mohtadi-Bonab (2013)
API 5L x-70	Polido	Revestimento de Níquel (Detecção)	0,1M NaOH +300mV vs SCE	0,5M H ₂ SO ₄ 250mg/L As ₂ O ₃ -0,5mA/cm ²	“	Dong (2009)
API 5L x-80	1200 papel SiC 1 μm de pasta de diamante	Revestimento de Níquel (Detecção)	0,1M NaOH +200mV vs SCE	0,5M H ₂ SO ₄ -10mA/cm ²	“	Xue & Cheng (2012)
Fe-C-Mo	4000 papel SiC	-----	0,1M NaOH +358mV vs SSE >0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (CF)	1M H ₂ SO ₄ -(5-200) mA/cm ²	$D_{app} = \frac{1 L^2}{6 t_L}$	Frappart (2010)
API 5L X-80	Polido Alumina 0,3 μm	Revestimento de Níquel (Detecção)	0,1M NaOH +0,15V vs Ag/AgCl	-10mA 1%NaCl 5mL Ac. Acético 0,4g/L Na ₂ S.H ₂ O	$D_{eff} = \frac{1 L^2}{6 t_L}$	Han (2012)
AISI 430	-----	-----	0,1 N NaOH +50mV vs SCE	0,1N Ác. Acético + 0,2 N Acetato de Sódio -500 A/m ²	“	Yen & Huang (2003)

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os ensaios foram realizados no LEEq (Laboratório de Engenharia Eletroquímica) Unidade Acadêmica Engenharia Química, CCT – UFCG.

4.1 Preparação das Amostras

Os aços que foram utilizados nos experimentos foram o API 5L X65 e o API 5L X70, gentilmente cedidos pelo Laboratório de Soldagem da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica UFCG, onde as composições nominais encontra-se na Tabela 4. Estes aços foram cortados em amostras, em dez amostras de cada material, com 40 mm de diâmetro e de aproximadamente 1mm de espessura, como mostra com a Figura 4.



Figura 4 - Amostras cortadas do API 5L X70

Tabela 4 - Composição nominal do API 5L X70 e X65 em % (International Suppliers, LLC)

Aço	C	Si	Mn	P	S	Nb	Ti	V
API 5L X70	0,17	0,45	1,65	0,02	0,01	0,05	0,006	0,09
API 5L X65	0,16	0,45	1,65	0,002	0,001	0,05	0,06	0,09

Com as amostras cortadas, as superfícies das mesmas passaram por um processo de lixamento (lixa d'água 220, 360, 400, 600 e 1200), em seguida o polimento foi realizado com suspensão de alumina de granulometrias 1 μ m, 0,3 μ m e 0,05 μ m respectivamente. A amostra foi protegida com Pomada Veselina 100%, envolta em um lenço de papel e

acondicionada até a hora de uso. Para a realização dos testes eletroquímicos limpou-se cada amostra com etanol, em seguida os corpos de prova, foram imersos em um béquer contendo acetona e submetida a um banho de ultrassom em uma lavadora ultrassônica **Unique Ultrasonic Cleaner – Modelo USC 1450A**, por cerca de vinte minutos. Este último procedimento é necessário para remoção de possíveis resíduos e/ou impurezas que tenham permanecido sobre a superfície. A amostra final está representada na Figura 5.



Figura 5 - Amostra do aço API 5L X70 lixada e polida

4.2 Polarização Potenciodinâmica

Este teste corresponde à etapa prévia do teste de permeação de hidrogênio. Esta determinação funciona variando-se continuamente o potencial de eletrodo e registra-se a variação de corrente, que também varia de uma forma contínua. Neste experimento determina-se o potencial e a corrente para geração de hidrogênio sobre a superfície do metal. A Figura 6 mostra a esquematização desta avaliação (Wolyneec, 2003).

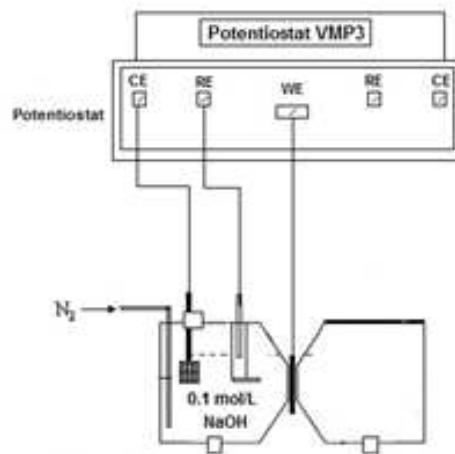


Figura 6 - Esquema do sistema experimental para ensaios de polarização potenciodinâmica

Pode ser observado alguns parâmetros destacados no sistema experimentais, onde CE consiste em contra eletrodo de platina, RE o eletrodo de referência, neste caso é usado o SCE, WE o eletrodo de trabalho, ou seja a amostra dos aços (API 5L X65 e X70) e também é adicionado ao sistema gás nitrogênio, que serve para desarear a solução, onde neste trabalho foi utilizada 0,1 mol/L de NaOH.

A Figura 7 mostra um gráfico típico de uma polarização potenciodinâmica. A evolução de hidrogênio acontece ao entre -1,2 --- -3,0 V, no entanto deve-se escolher uma condição ótima, onde ocorra a produção de hidrogênio molecular. Condições mais severas, ou seja, valores maiores de corrente/potencial pode acarretar em produção maior de hidrogênio, ao invés deste H se adsorver no material, ele irá sofrer coalescência e em seguida haverá formação de bolhas.

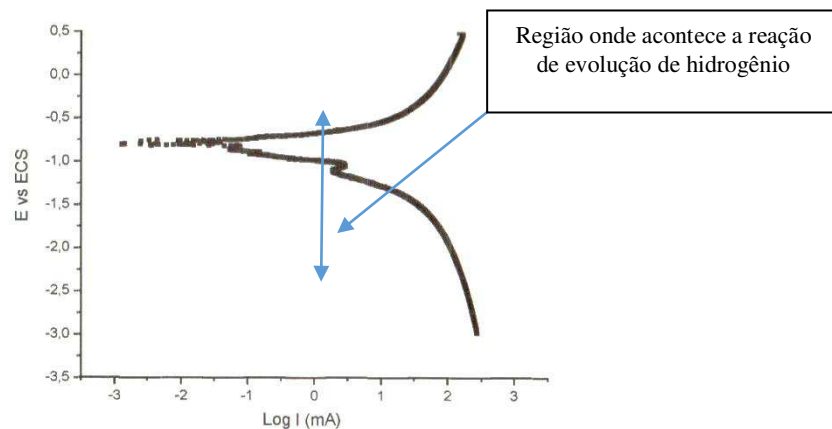


Figura 7 - Gráfico típico de polarização potenciodinâmicas (Araújo, 2013)

4.3 Ensaio De Permeação

Realizou-se os ensaios de permeação de acordo com as normas ASTM G148-97 e a ISO 17081:2004. Os experimentos foram realizados aplicando o método galvanostático-potenciostático (GP), duplo-potenciostático (DP) e por redução da água em meio ácido (PCAA). A esquematização da montagem do experimento está representada pelas Figuras 8 (a) e (b).

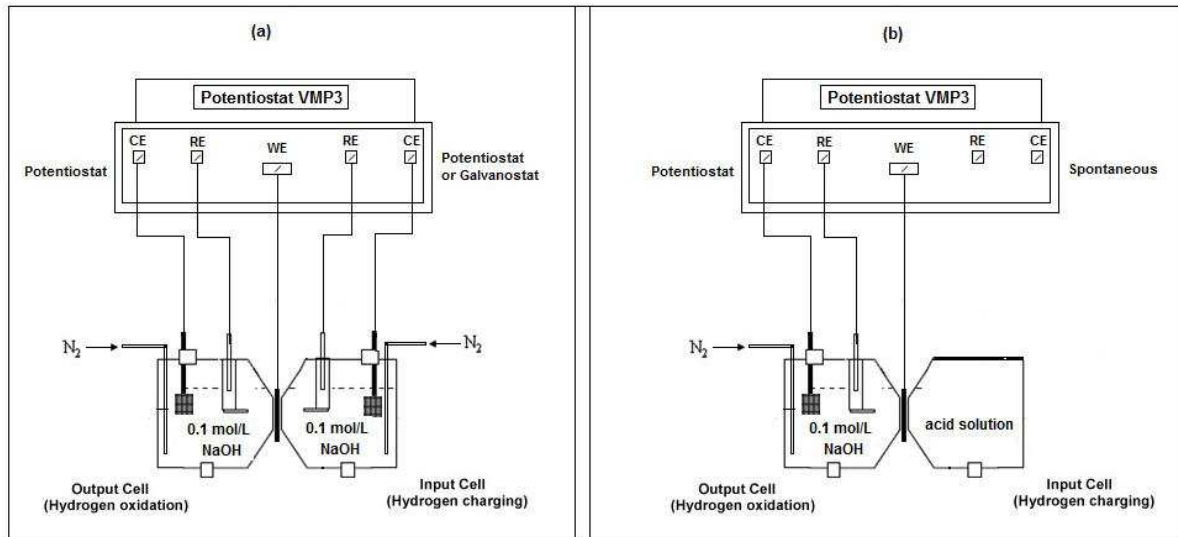


Figura 8 - Esquema dos conjuntos experimentais – célula eletroquímica de permeação: (a) métodos galvanostático e potenciostático; (b) método PCAA.

4.3.1 Permeação Duplo-Potenciostática e Galvanostática-Potenciostática

O eletrodo de referência que foi utilizado nos ensaios, em ambas as células, foi o o calomelano saturado (ECS) e usou-se como contra eletrodo platina. A amostra foi colocada entre as duas células com uma exposição de $3,14 \text{ cm}^2$ na solução. O lado anódico, ou célula de detecção, foi preenchida com uma solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH. A amostra sofreu passivação de no mínimo 24 horas, em seguida aplicou-se um potencial de $+300 \text{ mV}$ (ECS), até ser alcançado um valor de densidade de corrente $< 0,2 \text{ mA/cm}^2$ (corrente de fundo).

Quando se alcançou a corrente de fundo, a célula de carga foi preenchida com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH, em seguida foi aplicado a corrente ou potencial escolhida(o) pela curva de polarização potenciodinâmica. Uma vez atingido o estado estacionário – fluxo de hidrogênio constante, o experimento foi concluído.

Todo controle e medição foi realizado através do potenciostato multicanal PAR (*Princeton Applied Research*) – Modelo VMP3, (Figura 8) através o software Ec-Lab versão 10.40. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$).

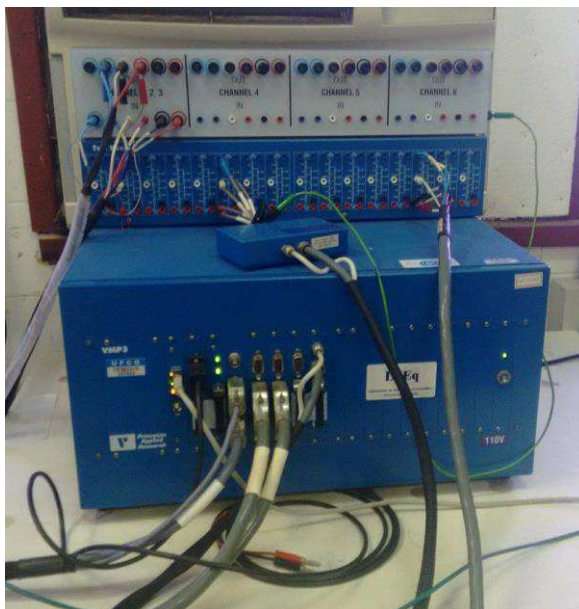


Figura 9 - Potenciostato PAR (*Pricenton Applied Research*) – Modelo VMP3

4.3.2 Permeação em circuito aberto em meio ácido (PCAA)

Outra forma de se produzir hidrogênio sem utilizar os métodos descritos anteriormente, consiste na geração de hidrogênio a partir de um meio ácido, utilizando o H₂S borbulhado na solução de carga. Tsujikawa (1993) propôs o uso de tiosulfato de sódio como substituto do gás sulfídrico, sendo uma alternativa mais segura, pois este gás é extremamente tóxico. O efeito do gás sulfídrico é inibir a formação ou coalescência das moléculas de hidrogênio.

Após ser atingido a corrente de fundo, da mesma forma do item anterior, a célula de carga foi preenchida com a solução NACE TM0284-96A (0,5% ácido acético glacial e 5% de NaCl) juntamente com 10⁻³ mol.L⁻¹ de Na₂S₂O₃ pH =3,1-3,4 Tsujikawa (1993), Araújo (2013). Todo o controle e detecção foi realizado da mesma forma que no item anterior.

A curva transiente representada pela variação do fluxo de hidrogênio com o tempo, evolui assintoticamente, ou seja, é alcançado o estado estacionário de permeação no qual o fluxo de hidrogênio torna-se constante e os dados de difusividade, permeabilidade e solubilidade podem ser obtidos a partir das equações previamente apresentadas. Na Figura 10 apresenta-se uma curva típica de permeação de hidrogênio.

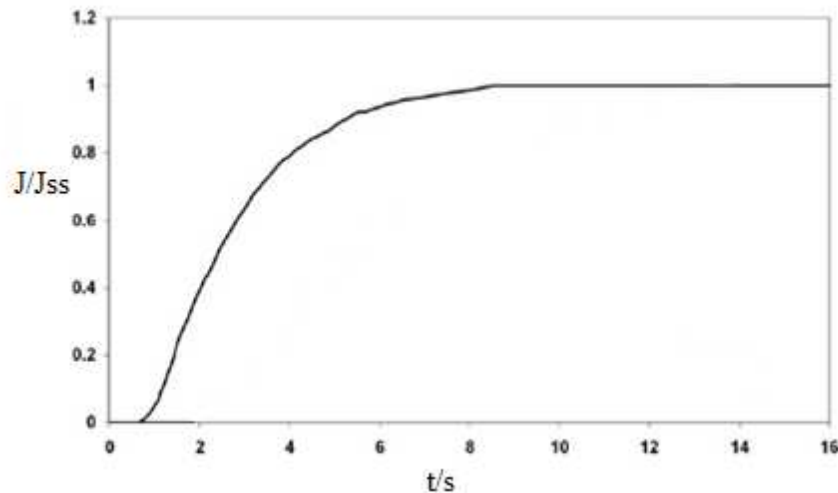


Figura 10 - Curva Típica de permeação de hidrogênio (Haq et al, 2013)

Uma vez o experimento concluído, e a curva experimental de permeação de hidrogênio levantada (Figura 10), estimou-se o “time-lag” de acordo como foi abordado no item 3.4.3, porém as normas ISO e ASTM define este parâmetro como o tempo correspondente a $J(t)/J_{SS} = 0,63$.

4.4 Proposta de uma equação para a determinação da difusividade do hidrogênio em metais e ligas para a metodologia PCAA

O método de geração de hidrogênio via redução da molécula de água em meio ácido (PCAA), não se enquadra à princípio nenhuma equação específica para o cálculo da difusão, já que o procedimento experimental adotado e associado às respectivas condições de contorno, não corresponde a nenhuma das metodologias descritas anteriormente, ou seja, duplo-potenciostático ou galvanostático-potenciostático. Em geral os autores e trabalhos publicados sobre tema que utilizam este procedimento, continuam utilizando a equação recomendado pelas normas ASTM 148-97(2003) e ISO 17081 (2004) válidas apenas para o método DP. No entanto não se tinha até um momento uma ideia de qual destas metodologias se enquadraria ou se ajustaria melhor ao procedimento por PCAA. Diante disto, o presente trabalho procurou elucidar esta questão.

A equação escolhida foi para correlacionar os dados experimentais foi a sigmoide logística, descrita pela Equação (16). Com auxílio do OriginPro 6.0 ajustou-se todas as curvas de permeações de hidrogênio, inclusive aproveitando dados de trabalhos anteriores

(Araújo, 2009; Segundo et al (2008) como o, API 5L X60 e X80. As curvas com os seus respectivos ajustes encontram-se no tópico 5.3 juntamente com os valores de cada parâmetro da Equação (16) encontram-se no, presentes também neste apêndice.

Antes de passar a detalhar o novo tratamento matemático proposto para os dados experimentais, far-se-á um breve comentário sobre a função sigmoide. Criada em 1845, esta função (Equação 16), inicialmente foi usada por geógrafos, antropólogos e biólogos para se estudar o crescimento populacional relacionado aos seus temas de pesquisa, para ajustes não lineares. Atualmente ela passou a ser usada em diversas áreas do conhecimento (Chen et al. 2002). Este nome sigmoide vem do perfil da curva experimental assintótica obtida, que lembra a letra **S**, e cujo formato por exemplo, pode ser associado ao perfil da curva de permeação de hidrogênio. A equação (20) mostra o modelo matemático desta função.

$$f(x) = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p} \quad (20)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Polarização Potenciodinâmica

A curva de polarização potenciodinâmica para o aço API 5L X65 e X70 obtidas à temperatura ambiente são mostradas na Figura 11

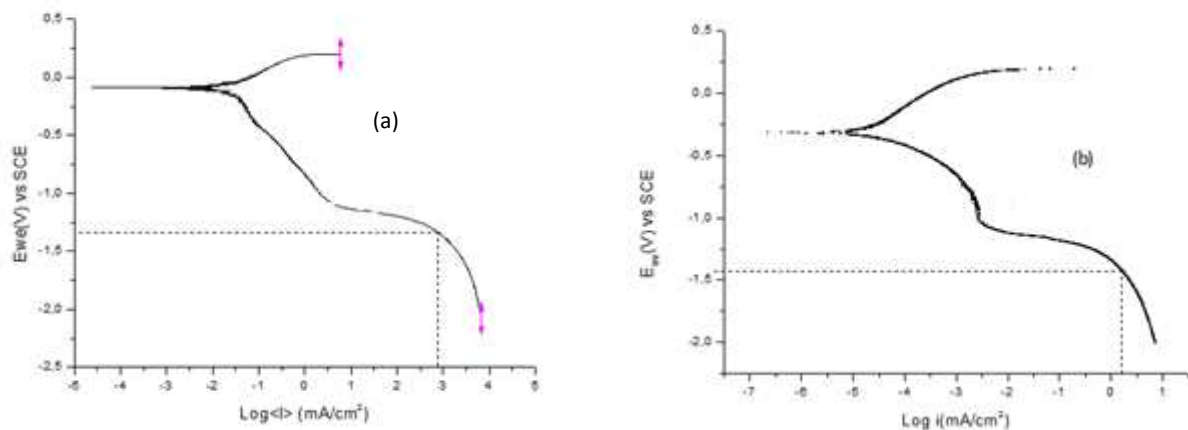


Figura 11 - Curva de Polarização potenciodinâmica para o aço API 5L X65 (a) e X70 (b)

Analisando as curvas descritas pela Figura 11, observa-se que após o ponto de inflexão (-1,15 V em ambos casos) tem início a produção de hidrogênio molecular. Para o aço API 5L X65 foi escolhido uma densidade de corrente igual a 1,8 mA/cm² que corresponde a um potencial de -1,21V, de forma semelhante para o API 5L X70, selecionou-se uma densidade de corrente de valor igual a 1,6 mA/cm² que corresponde ao potencial de -1,43 V.

Caso fosse escolhido uma condição de uma corrente/potencial maiores acarretaria em formação de bolhas na superfície da amostra, logo haveria uma diminuição da área efetiva, dificultando o processo de adsorção e posterior absorção, prejudicando assim o processo de difusão.

5.2 Permeação de Hidrogênio para os aços API 5L X65 e X70

As Figuras a seguir mostram as curvas experimentais de permeação de hidrogênio para os aços API 5L X65 e X70, pelos métodos galvanostático-potenciostático, duplo-potenciostático e PCAA, respectivamente.

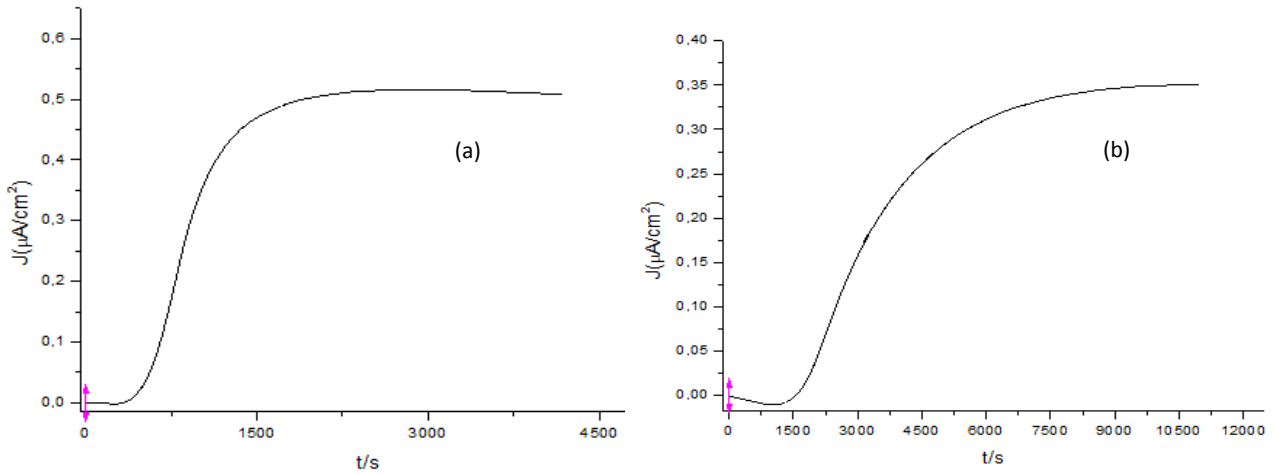


Figura 12 - Curva experimental para permeação Galvanostático-Potenciostático no API 5L X65 (a) e API 5L X70 (b)

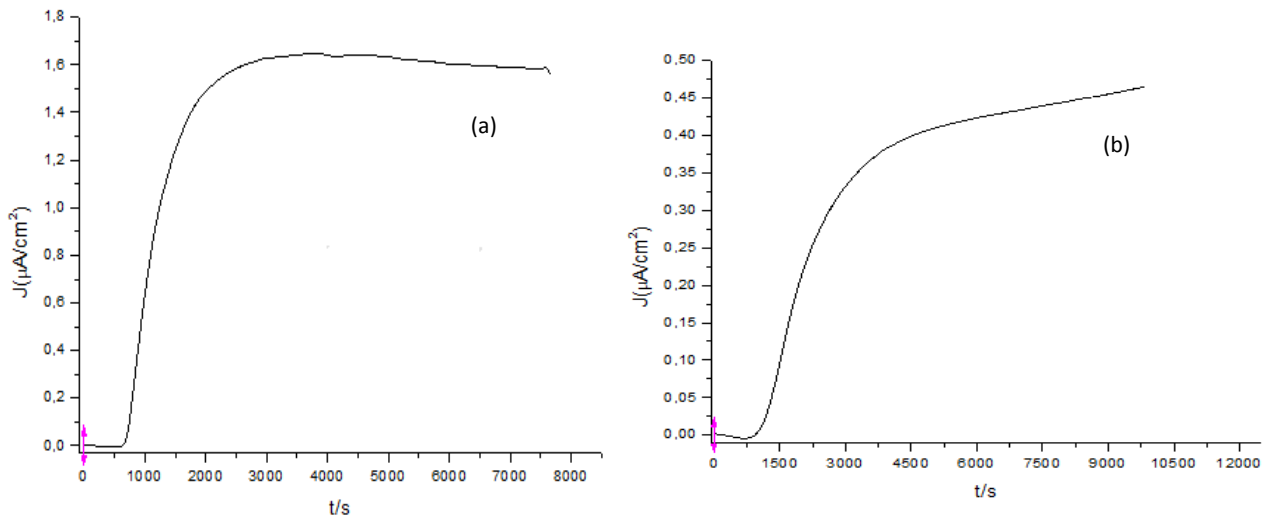


Figura 13 - Curva experimental para permeação Duplo-potenciostático no API 5L X65 (a) e API 5L X70 (b)

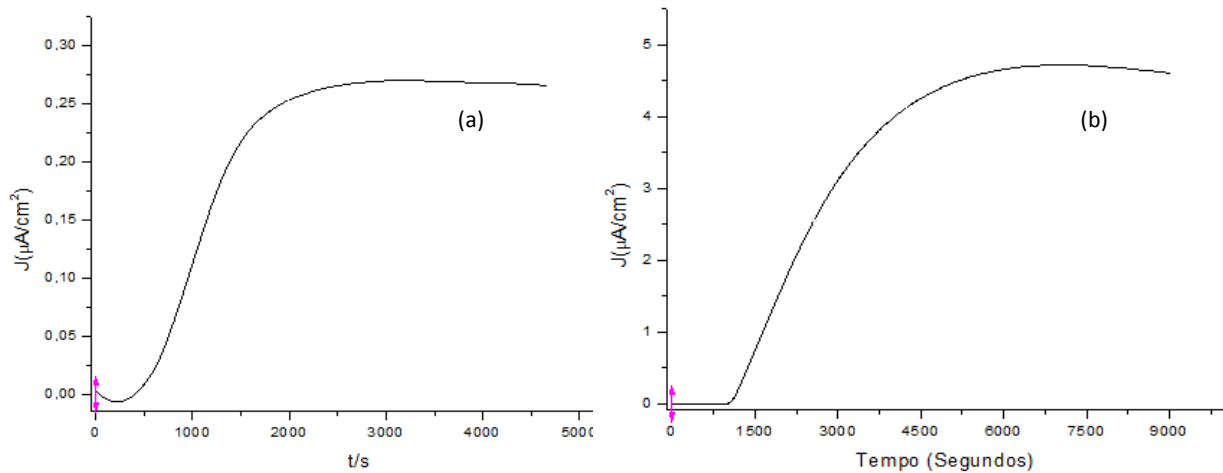


Figura 14 - Curva experimental do método PCAA para os aços API 5LX 65 (a) e API 5L X70 (b)

Observando as Figuras 11-14, avalia-se que em todos os ensaios o tempo para se atingir o estado estacionário foi menor no aço API 5L X65 do que o X70, devido provavelmente às suas características microestruturais. Outra ressalva é sobre o método PCAA, alcançou o estado estacionário com o valor de densidade de corrente muito superior aos ensaios GP e DP, tal fato mostra que neste ensaio uma quantidade maior de hidrogênio atravessou a membrana metálica do que os demais experimentos, devido ao aparecimento de microerosões provocado pelo ataque ácido.

5.3 Comparação da difusividade calculada pela correlação recomendada pelas normas ISO 17081 (2004) e ASTM 148-97 (2003) e pelos modelos GP e DP

Como foi abordado anteriormente, Tabelas (2) e (3) e Tópicos 3.4.1 e 3.4.2, a recomendação das normas ISO 17081 (2004) e ASTM 148-97 (2003), não são adequadas para aqueles trabalhos que utilizam em sua grande maioria, o método GP, que por sinal trata-se da metodologia mais adequada, por garantir uma produção de hidrogênio constante. Tais normatizações só usam um dos modelos citados, no caso a solução do método duplo-potenciostático para o cálculo da difusão aparente.

As soluções da segunda lei de Fick para os casos GP e DP, datam de mais de quarenta anos. Tais padrões foram propostos em 2003 e 2004, que resultaram nas normas ASTM e ISO respectivamente. O conjunto destas equações retratam condições de geração de hidrogênio, perfis de concentração e correlação para o cálculo da difusividade totalmente distintas, de acordo com o método utilizado; DP ou GP. Uma questão que se levantar é que tais trabalhos de desenvolvimento das soluções da segunda lei de Fick, já haviam sido escritos quando

houve a normatização destes experimentos, e por quê razão tais órgãos, sérios e competentes, não atentaram para o fato de que segundo a metodologia experimental empregada, demandaria uma solução correspondente para o cálculo da difusividade do hidrogênio. Pode-se admitir ainda uma certa justificativa destas normas pensando no aspecto relativo do resultado da difusividade entre vários metais e ligas. No entanto em se tratando de estudos como a determinação da densidade de sítios aprisionadores reversíveis e irreversíveis de hidrogênio ou a estimativa de energias de aprisionamento, ou até mesmo para a avaliação do tempo em que um aço que exposto ao hidrogênio irá fraturar. Isto demanda uma análise mais acurada e precisa do coeficiente de difusão.

A Tabela 5, mostra a difusividade quantificada para os aços API 5L X65 e X70, usando os diferentes métodos, ou seja, utilizando a Equação (15), que descreve a correlação aplicada pelas normas ISO e ASTM. A equação (14), utilizada para estimar o coeficiente de difusividade utilizando o método GP. Neste caso o parâmetro “time-lag” foi estimado de acordo com as normas, ou seja, o valor do tempo que corresponde a $J(t)/J_{SS} = 0,63$.

Tabela 5 - Estimativa da difusividade por diferentes métodos

Material	Método Utilizado na Permeação	Difusividade ($\cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) GP	Difusividade ($\cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ISO/ASTM
API 5L X70	GP	2,78±0,85	1,74±0,71
	DP	0,78±0,09	0,99±0,02
	PCAA	2,69±0,68	1,24±0,24
API 5L X65	GP	6,01±0,05	2,33±0,09
	DP	2,21±0,12	2,45±0,31
	PCAA	5,53±1,95	2,11±0,61

O método DP, tem como condição de contorno um potencial constante e suposta, concentração igualmente constante. Experimentalmente esta condição não é alcançada em toda superfície do metal, pois sempre existe falhas estruturais, regiões passivas ou bolhas aderidas na superfície do metal, que dificultam a adsorção do hidrogênio.

Diferentemente do método citado acima, o método GP, assegura uma densidade de corrente constante, logo mantem-se uma produção de hidrogênio por fluxo constante. Esta

metodologia é mais efetiva experimentalmente, pois mesmo que haja regiões passivas e falhas microestruturas na superfície do metal, há uma compensação, ou seja, haverá regiões de alta adsorção que compensam as regiões de menor adsorção, de maneira a se manter um fluxo constante de hidrogênio.

No método PCAA, quando o aço entra em contato com a solução ácida, ocorre uma corrosão em toda superfície exposta, esta reação resulta em formação de hidrogênio molecular e assim, este irá ser adsorvido e em seguida absorvido para o interior da membrana metálica. Como a corrosão está diretamente associada a toda área exposta do metal, forma-se um fluxo constante de H_2 , assemelhando-se à condição do método GP. Observando os valores de difusividade descritos pela Tabela 5, os valores do coeficiente de difusão do método PCAA são similares aos do método GP, isto acontece, pois ambos os métodos se baseiam na produção de hidrogênio a partir de um fluxo constante de hidrogênio, diferentemente do método DP, onde seus valores de difusividade divergem consideravelmente dos demais.

A Tabela 5 mostra tanto os resultados de difusividade calculada pela recomendação da ISO e ASTM, quanto para os demais modelos, a maioria dos resultados são próximos, porém alguns diferem muito ao padrão, com isso levanta-se a questão de saber qual equação para estimar o coeficiente de difusão é a mais recomendada.

5.4 Proposta de um modelo para o cálculo da difusividade utilizando a metodologia PCAA

Analisando as Tabelas 6- 9, inicialmente, pode-se verificar que a equação proposta se ajustou significativamente aos dados experimentais, tendo a maioria dos ajustes valores de $R^2 = 0,99$. Outro fator a ser observado diz respeito aos valores de A_1 . Estes podem ser considerados desprezíveis ou não significativos para os resultados da equação 19.

Tabela 6 - Parâmetros da Equação 20 para a permeação de Hidrogênio para o aço API 5L X70

	Amostras	R ²	A ₁	A ₂	x ₀	p
Galvanostático	1	0,99	-0,02	0,99	1517	2,632
	4	0,99	-0,04	1,02	3217	3,397
Potenciostático	2	0,99	-0,05	1,13	2954	2,854
	3	0,99	-0,05	0,99	2226	3,05
Ácido	1	0,99	-0,003	1,01	1598	2,928
	2	0,99	-0,011	1,04	2348	2,93
	3	0,99	-0,015	1,02	2456	3,35
Média		0,99	-0,028	1,03	2330,857	3,020143
DP		0,0015	0,019	0,048754	632,4488	0,272823
Mediana		0,99	-0,024	1,02	2348	2,93

Tabela 7 - Parâmetros da Equação 20 para a permeação de Hidrogênio para o aço API 5L X65

	Amostra	R ²	A ₁	A ₂	x ₀	p
Galvanostático	1	0,99	-0,01	0,99	866	4,61
	2	0,99	-0,01	0,99	912	3,87
Potenciostático	1	0,99	-0,04	1,06	1075	3,77
	2	0,99	-0,06	1,02	1026	3,88
	3	0,99	-0,01	1,01	1074	4,21
Ácido	1	0,99	0,003	1,14	2782	3,97
	2	0,99	-0,02	0,98	1125	4,58
Média		0,99	-0,02	1,03	1265,71	4,13
DP		0,002	0,02	0,055	675,08	0,349
Mediana		0,99	-0,01	1,01	1074	3,97

Tabela 8 - Parâmetros da Equação 20 para a permeação de Hidrogênio para o aço API 5L X60

	Amostra	R ²	A ₁	A ₂	x ₀	p
X60 GALVANOSTÁTICO	1	0,99	-0,001	0,55	2588	2,49
	2	0,99	-0,04	1,03	2466	1,78
	3	0,99	0,001	0,44	1263	2,24
	4	0,99	-0,04	0,84	1578	1,72
Média		0,99	0,01	0,71	1727,833	2,116667
DP		0,0005	0,05	0,27	673,6742	0,335778
Mediana		0,99	0,001	0,69	1588	2,12

Tabela 9 - Parâmetros da Equação 20 para a permeação de Hidrogênio para o aço API 5L X80

	Amostra	R ²	A ₁	A ₂	x ₀	p
004'' Pd	1	0,99	-0,04	1,22	1300	5,40
	2	0,99	-0,04	1,23	1763	4,10
	3	0,99	-0,05	1,42	826	3,05
008'' Pd	1	0,99	-0,06	1,47	646	2,32
	2	0,99	-0,11	1,56	882	2,52
	3	0,99	-0,06	1,50	918	2,22
Média		0,99	-0,06	1,40	1056	3,27
DP		0,003	0,025	0,14	407	1,25
Mediana		0,99	-0,06	1,44	900	2,78

Analisando as curvas experimentais mostradas anteriormente, juntamente com as Tabelas 6-9, pode-se assumir o parâmetro x_0 corresponde ao ponto onde a relação $J(t)/J_{SS}$ tem um valor aproximado de 0,5. Outro parâmetro que chamou atenção foi o valor do expoente **p**. Foi observado que seu valor dependeu do material estudado, onde no presente estudo, esta variação situou-se entre 2 e 4,2.

O último parâmetro analisado foi o A_2 . Neste caso ele está relacionado com a inclinação da curva transiente de permeação, ou com o perfil sigmoide. Por outro lado, a magnitude desta inclinação vai estar relacionada com as características físico-químicas do material, como sua difusividade e espessura. Estes determinam a maior ou menor resistência oferecida pela membrana metálica ao fluxo de hidrogênio, além de influenciar no tempo necessário para que seja atingido seu estado estacionário. A equação (21) mostra a correlação empírica proposta para o cálculo da difusividade D .

$$A_2 = \frac{L^2}{D \cdot t_L} \rightarrow D = \frac{L^2}{A_2 \cdot t_L} \quad (21)$$

Onde L – Espessura da membrana metálica

D – Difusividade a ser estimada

t_L – Time-lag

Esta, portanto foi a correlação proposta para calcular a difusividade usando a metodologia PCAA associada ao ajuste de curva sigmoide aos dados experimentais. Vários parâmetros de temporais foram utilizados para fazer esta estimativa, (x_0 , t_B etc.), porém o que obteve melhor ajuste foi quando se usou o t_L determinado a partir da integração da curva de permeação.

Os resultados desta proposta foram considerados tão promissores que procurou-se avaliar esta correlação (equação 21) para os demais métodos eletroquímicos empregados GP e DP. Os resultados são apresentados nas tabelas 10 e 11. Lembrando que o parâmetro A_2 é determinado a partir de um ajuste sigmoide.

Com base no que foi discutido até agora a Equação (20), pode ser descrita no modelo apresentado na Equação (21), onde esta equação é válida para os métodos Galvanostático-potenciostático, duplo-potenciostático e também para o PCAA.

$$\frac{J(t)}{J_{SS}} = \frac{L^2}{D \cdot t_L} \cdot \left(1 + \frac{1}{1 + \left(\frac{t}{t_{1/2}} \right)^p} \right) \quad (22)$$

Nas figuras abaixo, encontra-se o ajuste dos dados experimentais utilizando este modelo proposto (Equação 22). Foi estimado a difusividade dos materiais trabalhados tanto utilizando a correlação descrita pelas normas ASTM e ISO, Equação (15) quanto pelo método GP (Equação 14) e a correlação proposta neste trabalho (Equação 21), o resultado está presente na Tabela 10.

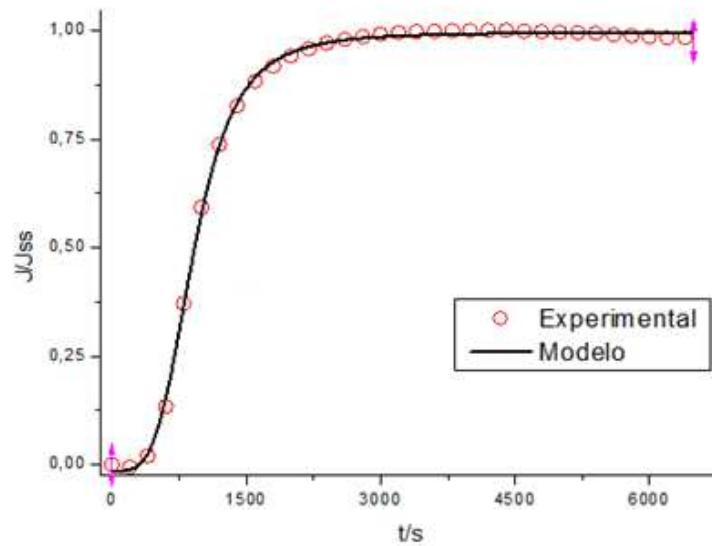


Figura 15 - Curva do modelo proposto ajustado aos dados experimentais método Galvanostático-potenciostático para o API 5L X65

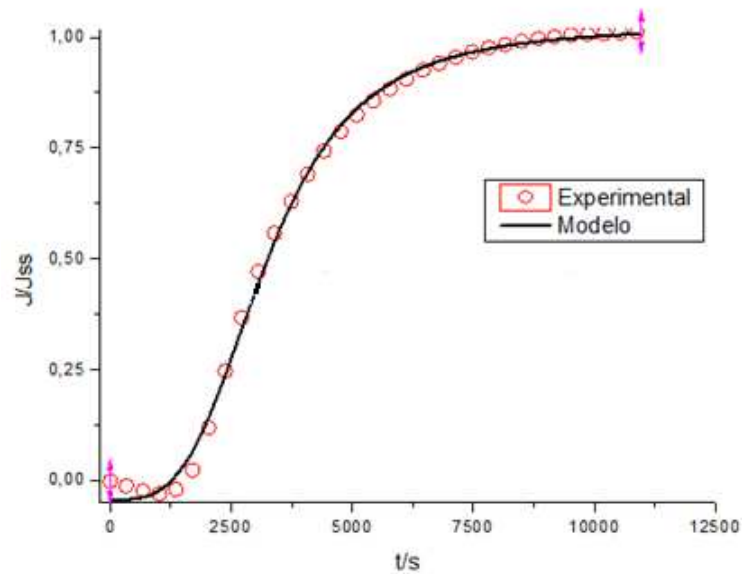


Figura 16 - Curva do modelo proposto ajustado aos dados experimentais método Galvanostático-potenciostático para o API 5L X70

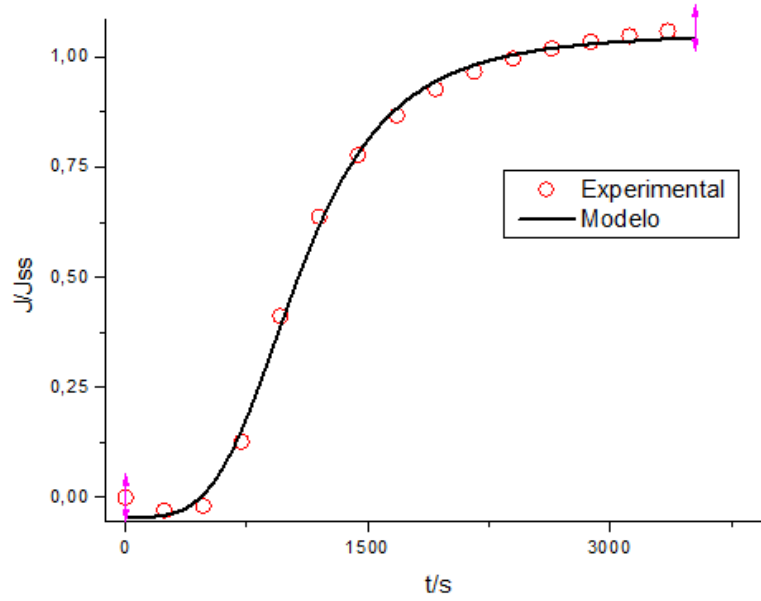


Figura 17 - Curva do modelo proposto ajustado aos dados experimentais método duplo-potenciostático para o API 5L X65

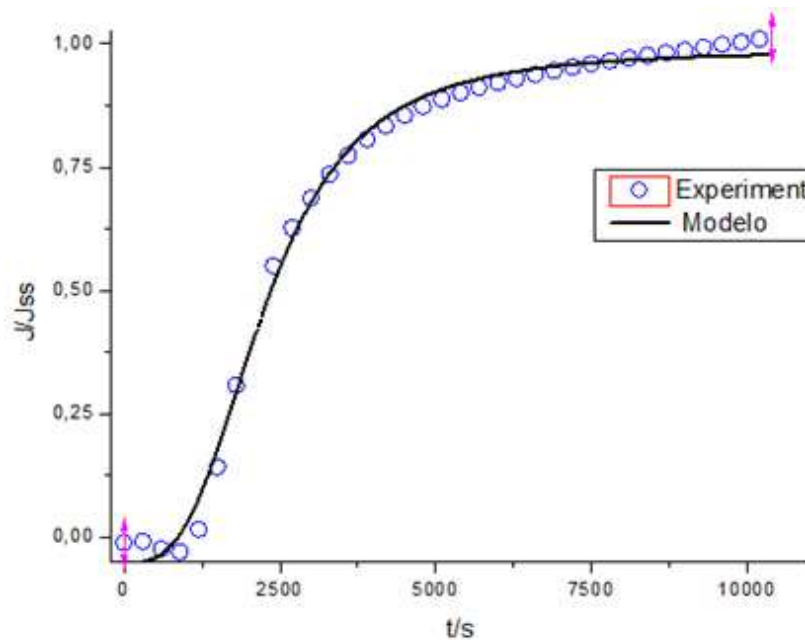


Figura 18 - Curva do modelo proposto ajustado aos dados experimentais método duplo-potenciostático para o API 5L X70

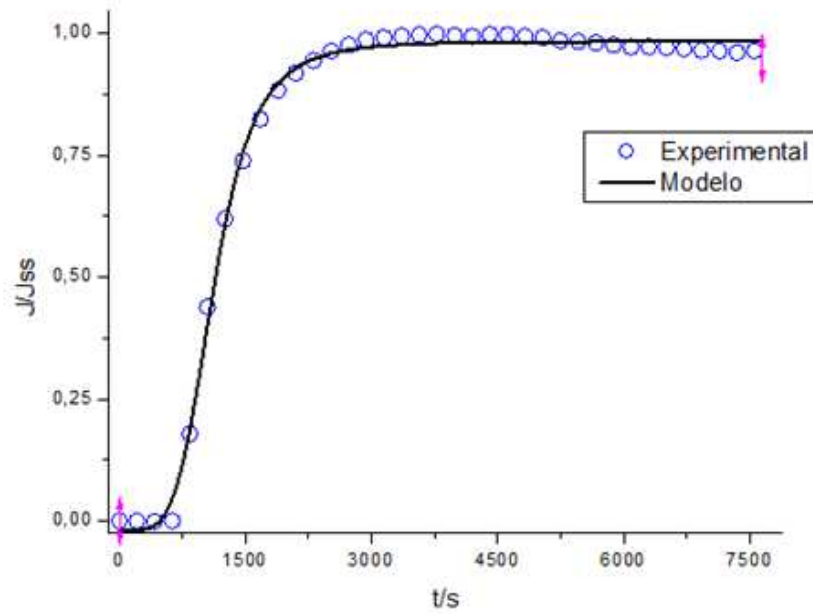


Figura 19 - Curva do modelo proposto ajustado aos dados experimentais método PCAA para o API 5L X65

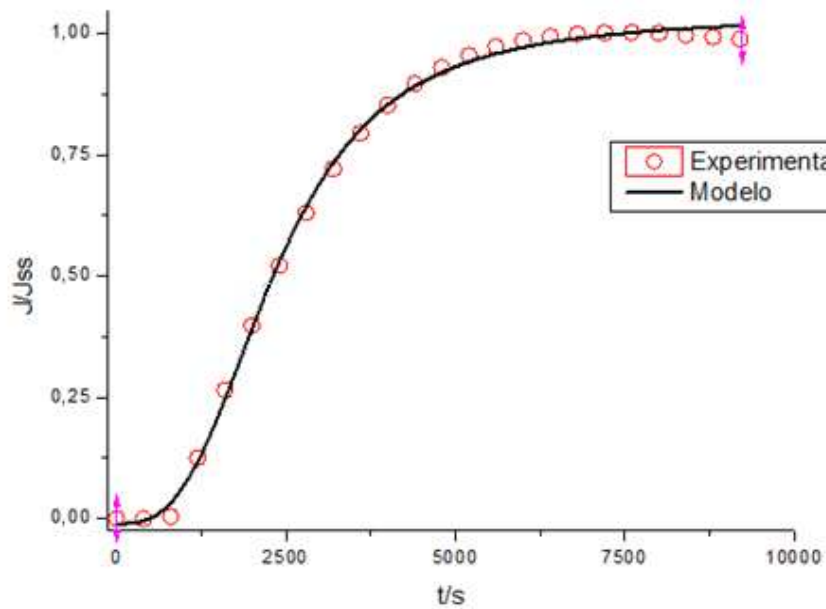


Figura 20 - Curva do modelo proposto ajustado aos dados experimentais método PCAA para o API 5L X70

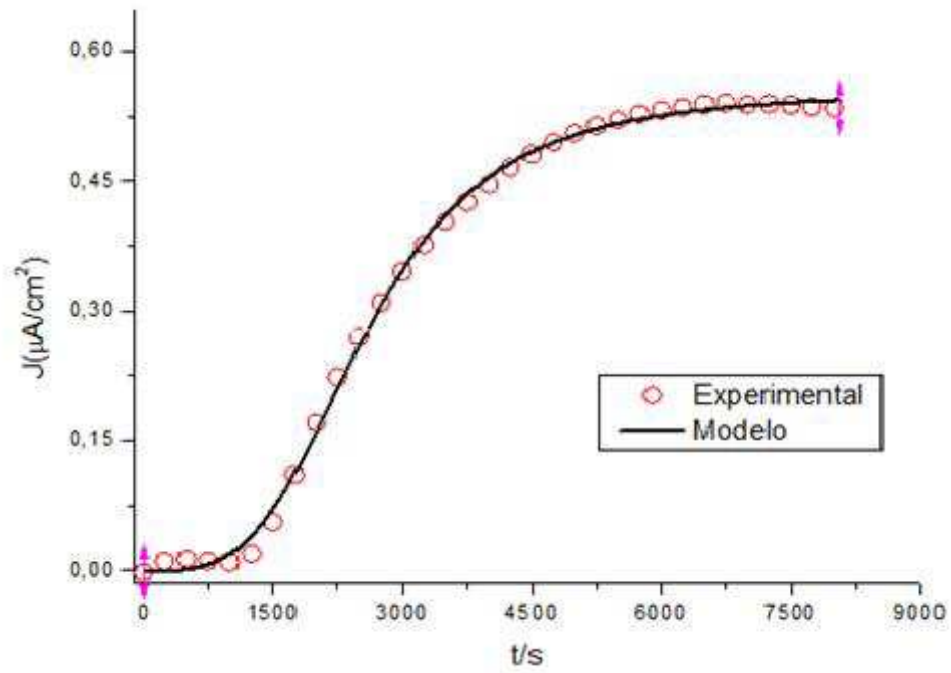


Figura 21 - Curva do modelo proposto ajustado aos dados experimentais método Galvanostático-potenciostático para o API 5L X60

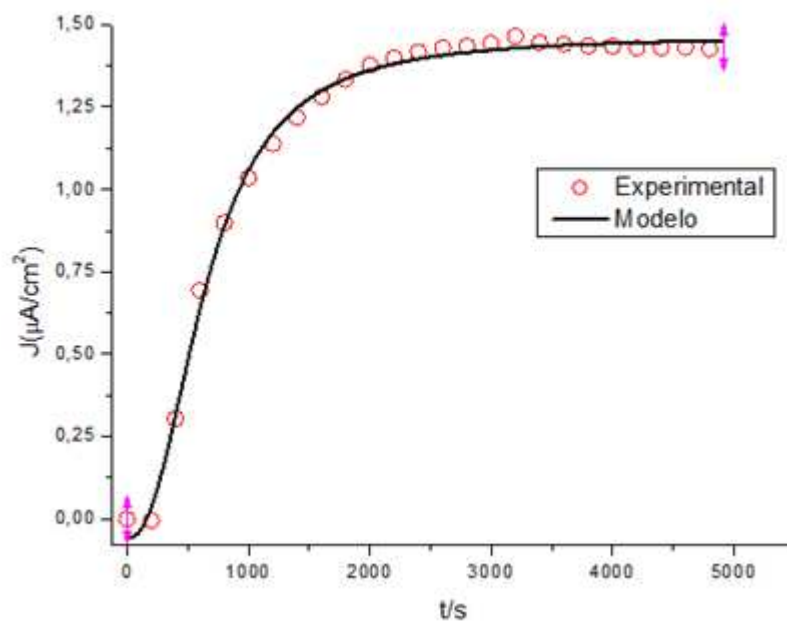


Figura 22 - Curva do modelo proposto ajustado aos dados experimentais método Galvanostático-potenciostático para o API 5L X80

Observando as curvas experimentais de permeação, ajustadas pela equação proposta, pode-se verificar, que a equação se ajusta quase que perfeitamente a todas as curvas experimentais, mostrando assim a validade e precisão deste modelo.

A Tabela 10 mostra os valores estimados do parâmetro “time-lag” da forma que foi discutido no item 3.4.3, a Figura 23, mostra os gráficos da integração das curvas de permeação com o intuito de estimar o “time-lag”.

A Tabela 11, mostra os valores estimados de difusividade de diversos métodos, chama atenção a disparidade de valores entre os métodos. Comparando os erros médios entre as metodologias, verifica-se que a correlação para o cálculo da difusividade pelas normas ASTM e ISO possui maior erro quando relacionado com a equação proposta. O método GP possuiu erro médio menor, do que a correlação descrita pelas normas, porém este erro ainda é muito alto, alcançando erro médio de até 48%. Este resultado de certa forma preocupa, pois, além de apresentar valores subestimados, coloca em questão a validade das correlações tradicionais utilizadas.

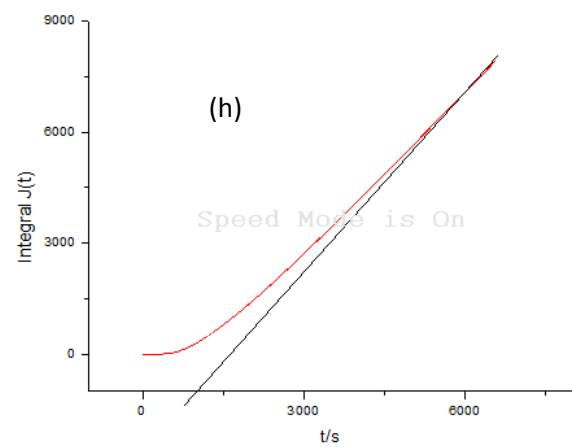
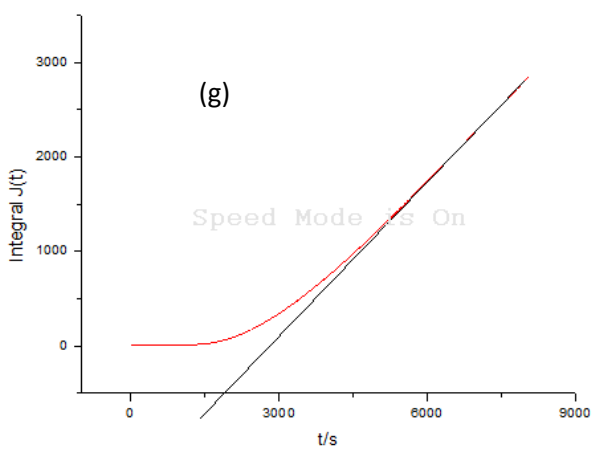
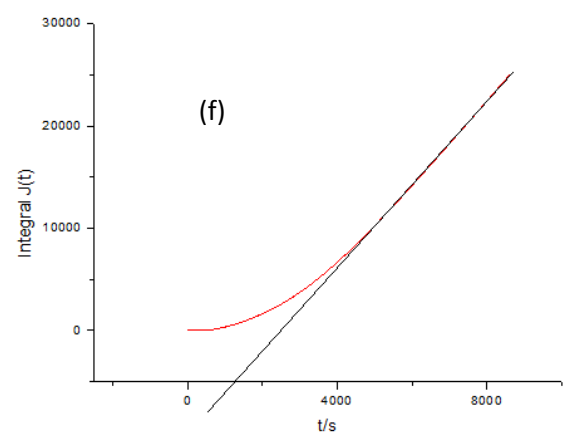
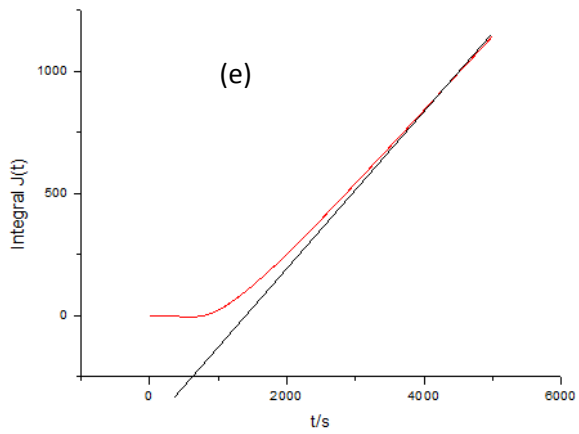
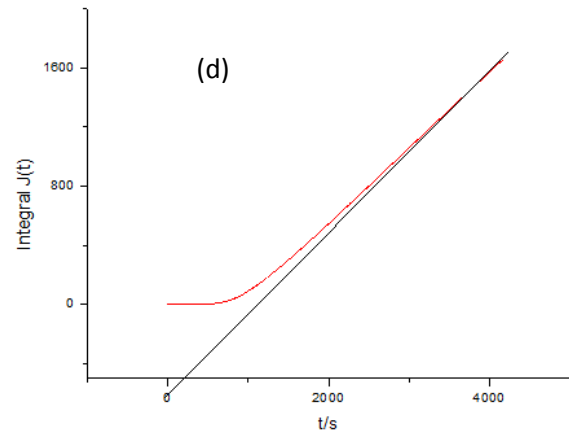
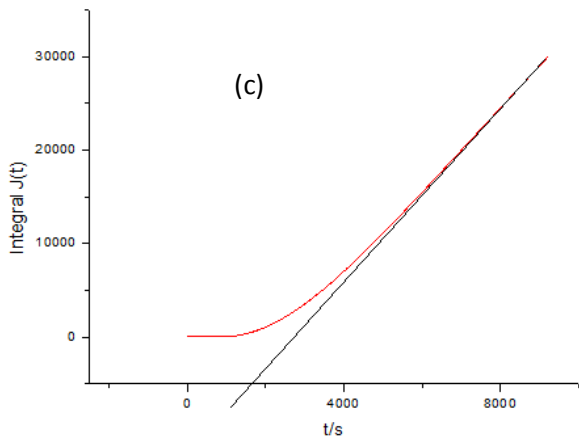
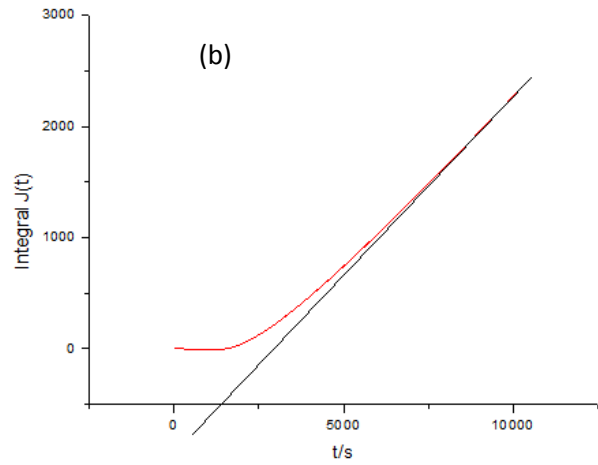
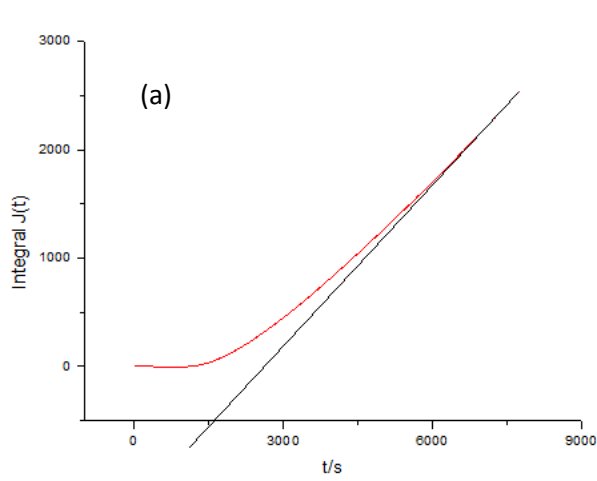


Figura 23 - Estimativa do parâmetro “time-lag” (a) aço API 5L X-70 método galvanostático-potenciostático (b) aço API 5L X-70 método galvanostático-potenciostático (c) aço API 5L X-70 método PCAA (d) aço API 5L X-65 método galvanostático-potenciostático (e) aço API 5L X-65 método duplo-potenciostático (f) aço API 5L X-65 método PCAA (g) aço API 5L X-60 método galvanostático-potenciostático (h) aço API 5L X-80 método galvanostático-potenciostático

Tabela 10 - Estimativa do parâmetro “time-lag”

Material/ Método de Permeação	“time-lag” (s)
API 5L X70/ GP	1966
API 5L X70/ DP	1478
API 5L X70/ PCAA	1570
API 5L X65/ GP	670
API 5L 65/ DP	723
API 5L X65/ PCAA	839
API 5L X60/ GP	956
API 5L X80/ GP	1411

Tabela 11 - Estimativa dos coeficientes de difusão por diferentes métodos

Material/ Método de Permeação	Difusividade ($\cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ISO/ASTM	Difusividade ($\cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) Correlação Proposta	Erro Médio (%) Norma/Proposto	Difusividade ($\cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) GP	Erro Médio (%) GP/Proposto
API 5L X70/ GP	1,19±0,02	6,99±0,12	82,84	3,59±0,06	48,52
API 5L X70/ DP	1,61±0,01	9,37±0,03	82,84	4,82±0,01	48,52
API 5L X70/ PCAA	1,44±0,06	8,43±0,39	82,84	4,34±0,21	48,52
API 5L X65/ GP	3,17±0,02	18,54±0,12	82,88	9,52±0,05	48,64
API 5L 65/ DP	3,19±0,13	18,56±2,12	82,88	9,54±1,25	48,64
API 5L X65/ PCAA	2,55±0,17	14,76±1,06	82,88	7,65±0,55	48,64
API 5L X60/ GP	1,26±0,01	15,89±4,18	88,12	5,84±0,04	64,35
API 5L X80/ GP	1,26±0,17	5,43±0,23	76,65	3,83±0,69	29,97

A Tabela 12 mostra a estimativa para os parâmetros de permeabilidade e solubilidade, calculados a partir dos dados presentes na Tabela 8.

Tabela 12 - Quantificação dos parâmetros de Permeabilidade e Solubilidade

Método/Material	Permeabilidade ($\cdot 10^{-12}$ $\text{molH.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Solubilidade (Modelo Proposto) ($\cdot 10^{-6}$ molH.cm^{-3})	Solubilidade (GP) ($\cdot 10^{-6}$ molH.cm^{-3})	Solubilidade (Normas ISO/ASTM) ($\cdot 10^{-6}$ molH.cm^{-3})
GP/X70	0,88±0,23	0,16±0,03	0,96±0,04	0,31±0,02
DP/X70	0,50±0,06	0,11±0,05	0,68±0,02	0,21±0,07
PCAA/X70	6,51±0,44	1,24±0,12	7,31±0,25	2,42±0,52
GP/X65	0,63±0,04	0,05±0,01	0,10±0,05	0,29±0,09
DP/X65	0,36±0,02	0,03±0,01	0,05±0,01	0,16±0,05
PCAA/X65	5,95±0,27	0,55±0,03	1,07±0,14	3,23±0,45
GP/X60	0,87±0,03	0,09±0,01	0,26±0,03	0,78±0,08
GP/X80	1,85±0,15	0,38±0,07	0,54±0,13	1,62±0,25

Observa-se, inicialmente, que os valores de solubilidade e permeabilidade para o método PCAA é bem maior do que os demais; como foi abordado anteriormente, este ensaio gera hidrogênio a partir da corrosão superficial, com isso a estrutura cristalina do aço sofre microerosões causando assim uma difusão maior de H_2 . Ainda, segundo Araújo (2009) tanto o aço API 5L X60 quanto o API 5L X80 apresentam distribuição de carbonetos em sua microestrutura, porém a forma como é distribuída no API 5L X60 é mais uniforme do que o API 5L X80, a distribuição de ferrita e perlita, no API 5L X60, podem agir de forma mais eficiente a impedir o processo de difusão, pois o hidrogênio sempre encontra mais a frente uma camada de carboneto que age como barreira ao processo difusivo, coisa que não ocorre no API 5L X80, conseqüentemente isso pode contribuir para uma maior difusividade neste aço.

5.5 Metodologia proposta ou alternativa às tradicionais

Para finalizar este trabalho, abaixo encontra-se uma breve descrição do método associado ao tratamento dos dados experimentais.

Uma vez com a curva experimental de permeação de hidrogênio, faz-se uma adimensionalização relacionando o fluxo de hidrogênio $J(t)$, dividindo-o seu valor em estado estacionário, J_{ss} . Em seguida, a curva experimental será ajustada a função sigmoide utilizando-se um software adequado, com intuito de se estimar os parâmetros desta função a saber: A_2 , P e $t_{1/2}$. Com estes parâmetros definidos, usa-se o valor de A_2 para se determinar o valor da difusividade utilizando-se a Equação 18 rescrita abaixo. Foi adotado o time-lag, descrito no tópico 3.4.3, este parâmetro temporal acarretou um melhor ajuste.

$$A_2 = \frac{L^2}{D \cdot t_L} \rightarrow D = \frac{L^2}{A_2 \cdot t_L} \quad (18)$$

6. CONCLUSÕES

As correlações para o cálculo de difusividade pelo método GP e os propostos pelas normas, a princípio subestimam a difusividade ou superestimam os resultados de solubilidade.

A proposição da equação sigmoide logística apresentou um perfeito ajuste de dados experimentais de permeação, onde quase todos os casos possuíram o coeficiente de correlação $R^2 = 0,99$.

A correlação proposta para o cálculo da difusividade mostrou-se coerente para estimar este parâmetro, não só para o caso PCAA, como também para todos os casos.

Este trabalho levanta uma incerteza sobre a precisão das equações tradicionais utilizadas na literatura.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Addach, H.; Berçot, P.; Rezrazi, M.; Takadoum, J. **Study of the electrochemical permeation of hydrogen in iron.** *Corrosion Science*, vol.51, pp. 263-267, 2009.

Addach, H.; Berçot, P.; Rezrazi, M.; Wery, M. **Hydrogen permeation in iron at different temperatures.** *Materials Letters*, vol. 59 pp. 1347– 1351, 2005.

Alvaro, A.; Olden, V.; Akelsen, O. M. **3D cohesive modelling of hydrogen embrittlement in the heat affected zone of an X70 pipeline steel e Part II.** *Hydrogen Energy*, v. 39, pp. 3528-3541, 2014.

Amokrane N.; Gabrielli C.; Ostermann E.; Perrot, H. **Investigation of hydrogen adsorption-absorption on iron by EIS.** *Electrochimica Acta*, v. 53, pp. 700-709, 2007.

Araújo, B. A. **Avaliação do nível de tensão residual e susceptibilidade à fragilização por hidrogênio em juntas soldadas do aço API 5L X80 utilizados para o setor de petróleo e gás.** Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013.

Araújo, B. A. **Caracterização experimental da fragilização assistida pelo hidrogênio dos aços API 5L X60 e API 5L X80.** 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

Araújo, D. F. **Avaliação de sítios aprisionadores de hidrogênio em aços API 5L X65 e API 5L X70 utilizados no setor petroquímico.** 2013. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013.

Araújo, D. F.; Vilar, E. O.; Carrasco, J. P. **A critical review of mathematical models used to determine the density of hydrogen trapping in steels and alloys.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v.39, pp. 12194-12200, 2014.

ASTM G 148-97. **Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique**, 2003.

Boes, N. Zuchner, H. **Eletrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals.** *Journal of the Less-Common Metals*, v. 49, pp. 223-246, 1976.

Boiadjievaa, T.; Mirkovab, L.; Kronbergerc, H.; Steckd, T.; Monev, M. **Hydrogen Permeation through Steel Electroplated with Zn or Zn–Cr Coatings**. *Electrochimica Acta*, v. 114, pp. 790–798, 2013.

Bueno, A. H. S.; Moreira, E. D.; Gomes, J. A. C. P. **Evaluation of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement in an API grade steel**. *Engineering Failure Analysis*, v.36 pp.423-431, 2014.

Caillietet, L. *Compt. Rend.*, v.58 p. 327, 1864.

Chen, F.; Lee, M.; Huang, H. W. **Sigmoidal Concentration Dependence of Antimicrobial Peptide Activities: A Case Study on Alamethicin**. *Biophysical Journal*, v. 82, pp 908-914, 2002.

Chiaverini, V. **Tecnologia Mecânica**. São Paulo: Editora McGraw Hill, v. 2, Segunda Edição. 1986.

Coutinho.B.M.F; Gomes.S.A; Teixeira.G.V. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno**. *Química Nova*, v. 24, pp. 808-818, 2001.

Devanathan, M. A. V; Stachurski, Z. **Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium**. *Proceedings of the Royal Society*, v.A270, pp.90- 102, 1962.

Dong, C.F.; Li, X.G.; Liu, Z.Y.;Zhang Y.R. **Hydrogen-Induced Cracking And Healing Behaviour Of X70 Steel**. *Journal Of Alloys And Compounds*, v. 484, pp. 966–972. 2009.

Dorigon, G.; Ponte, H. A. **Estudo Do Mecanismo De Fragilização Por Hidrogênio Em Aços Submetidos A Tratamentos Químico E Térmico**. Proposta de projeto de pesquisa. Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2003.

Fallahmohammadi, E.; Bolzoni, F.; Fumagalli G.; Benassi, G.R. G.; Lazzari, L. **Hydrogen Diffusion Into Three Metallurgical Microstructures Of A C-Mn X65 And Low Alloy F22 Sour Service Steel Pipelines**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, pp. 13300-13313, 2014.

Frappart, S.; Feugas, X.; Creus, J.; Thebault, F.; Delattre, L.; Marchebois, H. **Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe–C–Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test**. *Journal of physics and chemistry of solids*, v. 71, pp. 1467-1479, 2010.

Gabrielli C.; Maurin G.; Mirkova L.; Perrot H.; Tribollet. **Transfer Function Analysis of Hydrogen Permeation through a Metallic Membrane in a Devanathan Cell. I. Theory.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 590, pp. 1-14, 2006.

Gemelli, E. **Corrosão De Materiais Metálicos E Sua Caracterização.** Editora LTC, p. 66-75, 2001.

Han, Y.D.; Jing, H.Y.; Xu, L.Y.; **Welding Heat Input Effect On The Hydrogen Permeation In The X80 Steel Welded Joints.** Materials Chemistry and Physics, v. 132, pp.216– 222, 2012.

Haq, J. A.; Muzaka, K.; Dune, D. P.; Calka, A.; Pereloma, E. V. **Effect of microstructure and composition on hydrogen permeation in X70 pipeline steels.** Hydrogen Energy, vol 38 p. 2544-2556. 2013

Hardie, D.; Charles, E. A.; Lopes, A. H. **Hydrogen Embrittlement of High Strength Pipeline Steels.** Corrosion Science, v. 48, pp. 4378-4385, 2005.

International Suppliers, LLC. <http://pmfirst.com/materials/api-5lx.php> (Acessado em 01/09/2015 as 16:23).

ISO 17081. **International Organization for Standardization. Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique.** 2004.

Jambo, H. C. M.; Fófano, S.; Pelicone, A. S. **Corrosão – Fundamentos, Monitorização e controle.** Editora Ciência Moderna, pp. 155-167, 2008.

Kim, W. K.; Koh, S. U.; Yang, B. Y.; Kim, K. Y. **Effect Of Environmental And Metallurgical Factors On Hydrogen Induced Cracking Of HSLA Steels.** Corrosion Science, v.50, pp. 3336-3342, 2008.

Kyo, Y.; Yadav, P. A.; Nishikata, A.; Tooru, T. **Hydrogen Entry Behaviour of Hot-Dip Al–Mg–Si Coated Steel.** Corrosion Science, v. 53, pp.3866-3871, 2011.

Li, Y.; Zhao, L.; Pan, H. **Hydrogen Permeation Behaviour and Associated Phase Transformations in Annealed AISI304 Stainless Steels.** Materials and Structures Vol. 46, pp. 621–627. 2013.

Liu, A.; Atrens, A. **Reversible Hydrogen Trapping In a 3.5nicrmov Medium Strength Steel.** Corrosion Science, v. 96, pp. 112-120. 2015

Makishi, L. M. M. **Estudo Do Comportamento Eletroquímico Dos Eletrodos Modificados (Pt-Pani) E (Pt-Pani-Pd) Quando Expostos Ao Hidrogênio.** 165f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

Mamani, S. C. **Study of Hydrogen Permeation and Diffusion in Steels: Predictive Model for Determination of Desorbed Hydrogen Concentration.** Thesis, University of Puerto Rico, 2005.

McBreen, J.; Nanis, L.; Beck, W. **A Method for Determination of the Permeation Rate of Hydrogen through Metal Membranes.** J. electrochem. Soc., vol. 113, p 1218-1222, 1966.

Mohtadi-Bonab, M.A.; Szpunar, J.A.;Razavi-Tousi, S.S. **Hydrogen Induced Cracking Susceptibility In Different Layers Of A Hot Rolled X70 Pipeline Steel.** International Journal of Hydrogen Energy, Vol 38 P 13831-13841, 2013.

Morris, B. **Microstructural Characteristics and Processing Parameters Affecting Hydrogen Permeation through Polycrystalline Materlals.** Thesis, University of Montreal, Quebec – Canada, 1998.

Nelson, H.G., “**Treatise on materials science and technology**” In: Briant CL, Banerji SK, editors, v. 25. New York: Academic Press, p. 275-359, 1983.

Oriani, R. A. **The Diffusion and Trapping of Hydrogen in Steel.** Acta Metallurgica, V. 18, p.147-157, 1970.

Owczarek, E.; Zakroczymski, T.; **Hydrogen Transport in a Duplex Stainless Steel.** Acta materiallia, v. 48, p. 3059-3070, 2000.

Park, G. T.; Koh, S. U.; Jung, H. G.; Kim, K. Y. **Effect Of Microstructure On The Hydrogen Trapping Efficiency And Hydrogen Induced Cracking Of Linepipe Steel.** Corrosion Science, Vol. 50 P. 1865–1871. 2008.

Ramunni, V. P.; Coelho, T. P.; Miranda, P. E. V. **Interaction of Hydrogen with the Microstructure of Low-Carbon Steel.** Materials Science and Engineering A, v. 435, pp. 504-514, 2006.

Rodrigues J.; Miranda P. E. V. D. **Fundamentos da Reação Metal-Gás.** chapter 1, Rio de Janeiro, Núcleo de Publicações COPPE, p. 3-7, 1994.

Rodriguez J. M. D.; Melián J. A. H.; Pena J. P. **Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry**. Journal of Chemical Education, v. 77, p. 1195-1197, 2000.

Schliefer, F; Chao, L.; Jung, P.; **Difusion and permeation of hydrogen in low-activation martensitic stainless steel effect of irradiation**, Journal of Nuclear Materials, v. 283, pp 540-544.

Segundo, J.E.D.V; Vilar, E. O.; Araújo, B. A. **Estudo da oxidação do hidrogênio permeado através da liga API 5L X80 com depósito de Níquel ou Paládio**. In: XIX Congresso de la SIBAE (Sociedad Ibero Americana de Eletroquímica), Alcalá de Henares. Madrid. Anais do XIX Congresso de la SIBAE, 2010.

Serna, S.; Martinez, H.; Lopez, S. Y.; Rodriguez, J. G. G.; Albarrán, J. L. **Electrochemical Technique Applied To Evaluate The Hydrogen Permeability In Microalloyed Steels**, International Journal of Hydrogen Energy, v.30, pp. 1333-1338, 2005.

Stroe, M. E. **Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials**. Thesis, Université Libre Bruxelles, Bruxelles - Bélgica, 2006.

Wolyneq, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

Xue, H.B.; Cheng, Y.F. **Hydrogen Permeation and Electrochemical Corrosion Behavior of the X80 Pipeline Steel Weld**. Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 22 P. 170-175. 2012.

YAN, M.; WENG, Y. **Study on Hydrogen Absorption of Pipeline Steel under Cathodic Charging**. Corrosion Science, vol. 48 p. 432-444. 2006.

Yen, S. K.; Huang, I. B. **Critical Hydrogen Concentration for Hydrogen-Induced Blistering On AISI 430 Stainless Steel**. Materials Chemistry and Physics, v. 80, p. 662–666, 2003.

Vianna, C. S. **Comportamento Mecânico do Aço API 5L X60 com e sem Hidrogênio**. 2005. 98p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Metalúrgica de Materiais). COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

Velasco. C. S. **Interação do Hidrogênio com Filmes Passivos na Célula Eletroquímica de Permeação**. 2007. 92f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.