



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DE SÍTIOS APRISIONADORES DE HIDROGÊNIO EM
AÇOS API 5L X65 E API 5L X70 UTILIZADOS NO SETOR
PETROQUÍMICO**

ALUNO (A): DANIELLE FREIRE DE ARAÚJO

ORIENTADOR: PROF.Dr. EUDÉSIO OLIVEIRA VILAR

**CAMPINA GRANDE - PB
MARÇO - 2013**

DANIELLE FREIRE DE ARAÚJO

Dissertação de Mestrado

**AVALIAÇÃO DE SÍTIOS APRISIONADORES DE HIDROGÊNIO EM
AÇOS API 5L X65 E API 5L X70 UTILIZADOS NO SETOR
PETROQUÍMICO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito e em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

ORIENTADOR: PROF.Dr. EUDÉSIO OLIVEIRA VILAR

CAMPINA GRANDE - PB

MARÇO - 2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A663a Araújo, Danielle Freire de.
Avaliação de sítios aprisionadores de hidrogênio em aços API 5L X65 e API 5L X70 utilizados no setor petroquímico / Danielle Freire de Araújo. – 2013.
162 f. : il. color.

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

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

1. Eletroquímica. 2. Aprisionadores de Hidrogênio. 3. Corrosão. 4. Fragilização I. Vilar, Eudésio Oliveira. II. Título.

CDU 544.6(043)

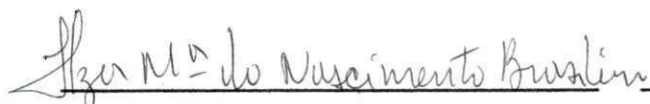
**AVALIAÇÃO DE SÍTIOS APRISIONADORES DE HIDROGÊNIO EM AÇOS
API 5L X65 E API 5L X70 UTILIZADOS NO SETOR PETROQUÍMICO**

Danielle Freire de Araújo

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DOS PROGRAMAS DE
PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA
GRANDE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO
DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

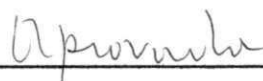
BANCA EXAMINADORA

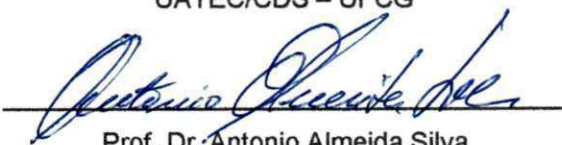
PARECER



Prof. Dra. Ilza Maria do Nascimento Brasileiro

Examinador Externo
UATEC/CDS - UFCG

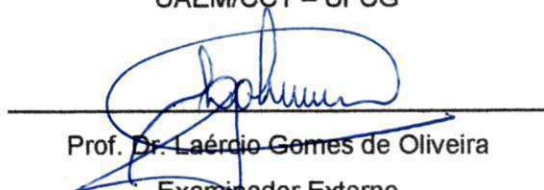




Prof. Dr. Antonio Almeida Silva

Examinador Externo
UAEM/CCT - UFCG

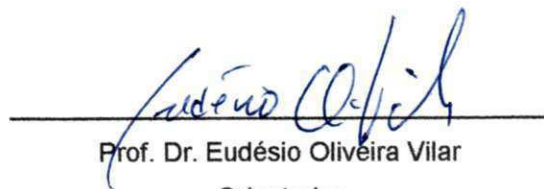




Prof. Dr. Laércio Gomes de Oliveira

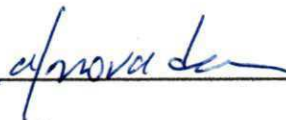
Examinador Externo
UAEQ/CCT - UFCG





Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

Orientador
UAEQ/CCT - UFCG



Campina Grande, 07 de Março de 2013.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha tia Gisélia Maria Freire, grande mulher que deixou-me seu exemplo de vida, que esteve sempre presente em todos os momentos da minha vida com suas orações e infinito amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por manter a minha fé sempre forte e ajudar-me a superar os momentos difíceis e a lutar pelos meus sonhos.

À minha família, em especial ao meu pai Francisco Damião de Araújo, minha mãe Giselda Maria Freire e a minha irmã Cláudia Freire, pelo apoio e amor incondicional.

Ao Professor Dr. Eudésio Oliveira Vilar, meu orientador, pela confiança, amizade e humildade em transmitir o seu conhecimento, contribuindo para o meu enriquecimento profissional e pela oportunidade de desenvolver este grande trabalho.

Ao Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq) pela estrutura fornecida.

A todos os amigos do LEEq, em especial a Cláudio Emanuel e Kátia Neri, pela acolhida durante esse tempo e ajuda em todos os momentos.

A Jorge Palma Carrasco e Bruno Allison Araújo, alunos de Doutorado/ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - UFCG, pela gentil colaboração na realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Soldagem da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da UFCG, pelo fornecimento dos aços API 5L X65 e API 5L X70 - material fonte de estudo deste trabalho.

À CAPES, pela concessão da bolsa de Mestrado durante os dois anos da pesquisa.

ÍNDICE GERAL

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xvi
LISTA DE SIMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xviii
RESUMO.....	xxii
ABSTRACT.....	xxiii
INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO 1 – DIFUSÃO DE HIDROGÊNIO EM AÇOS.....	03
1.1 Introdução.....	04
1.2 Fundamentação teórica.....	04
1.2.1 Mecanismos da difusão do hidrogênio em metais.....	05
CAPÍTULO 2 – APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO EM METAIS.....	09
2.1 Introdução.....	10
2.2 Fundamentação teórica.....	11
2.2.1 Sítios aprisionadores de hidrogênio.....	12
2.2.2 Identificação e determinação dos sítios aprisionadores de hidrogênio.....	14
2.2.2.1 Determinação da densidade de sítios aprisionadores pela técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio.....	15
2.2.2.2 Identificação dos tipos de aprisionadores de hidrogênio pelas curvas de permeação.....	23
2.2.2.3 Identificação e determinação de sítios aprisionadores pelo método da dessorção térmica de hidrogênio.....	24
2.2.3 Fatores que interferem no aprisionamento de hidrogênio.....	28
2.2.3.1 Efeito da temperatura no aprisionamento de hidrogênio.....	28
2.2.3.2 Efeito do potencial no aprisionamento de hidrogênio.....	29
CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	31
3.1 Introdução.....	32
3.2 Fundamentação teórica.....	32
3.2.1 Proteção catódica.....	33
3.2.1.1 Formas de aplicação da proteção catódica.....	35
3.2.1.2 Potenciais de proteção catódica.....	37
3.2.2 Técnica de polarização potenciodinâmica.....	39

3.2.3 Técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio.....	41
3.2.3.1 Modelo matemático da técnica de permeação de hidrogênio.....	42
3.2.3.2 Fatores que interferem na permeação de hidrogênio.....	49
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E METODOLOGIA.....	53
4.1 Introdução.....	54
4.2 Materiais utilizados.....	54
4.2.1 Composição química.....	55
4.2.2 Preparação das amostras.....	56
4.3 Ensaio eletroquímicos.....	56
4.3.1 Ensaio de polarização potenciodinâmica.....	58
4.3.2 Ensaio eletroquímicos de permeação de hidrogênio.....	59
4.3.3 Identificação e determinação dos sítios aprisionadores de hidrogênio pela técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio.....	60
4.4 Caracterização de superfície.....	62
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO: AÇO API 5L X65.....	63
5.1 Introdução.....	64
5.2 Ensaio de polarização potenciodinâmica.....	64
5.3 Ensaio eletroquímicos de permeação por hidrogênio.....	64
5.3.1 Determinação da densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio.....	68
5.3.2 Identificação dos tipos de aprisionadores de hidrogênio.....	72
5.3.3 Comparação entre dados experimentais e teóricos.....	72
5.4 Caracterização de superfície.....	77
CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO: AÇO API 5L X70.....	78
6.1 Introdução.....	79
6.2 Ensaio de polarização potenciodinâmica.....	79
6.3 Ensaio eletroquímicos de permeação por hidrogênio.....	79
6.3.1 Determinação da densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio.....	82
6.3.2 Identificação dos tipos de aprisionadores de hidrogênio.....	85
6.3.3 Comparação entre dados experimentais e teóricos.....	86
6.4 Caracterização de superfície.....	90
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	91
7.1 Conclusões.....	92
7.2 Contribuições.....	93

7.3 Trabalhos futuros.....	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
ANEXOS.....	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 - Etapas da dissolução do hidrogênio nos metais: (1) Adsorção física, (2) Adsorção química, (3) Absorção do átomo para a camada subsuperficial do metal, (4) Difusão do átomo para o interior do metal (VIANNA, 2005)	06
Figura 2-1 – Níveis de energia de um sítio normal e um sítio aprisionador: E_B é a energia de ligação, E_S representa o salto de energia, e $E_T = E_B + E_S$ representa a energia de ativação para liberação do hidrogênio de um sítio aprisionador (Adaptado de MAROEF <i>et al</i> ; 2002)	13
Figura 2-2 – Identificação dos aprisionadores reversíveis e irreversíveis (a) técnica eletroquímica de permeação e (b) método de dessorção térmica (Adaptado de MAROEF <i>et al</i> ; 2002)	15
Figura 2-3 – Difusão e aprisionamento de hidrogênio na membrana metálica.....	17
Figura 2-4 – Transientes normalizados da permeação de hidrogênio em aços 2.25Cr-1Mo e 3Cr-1Mo-V. Carregamento catódico (a) 0.1N NaOH(-1350 mV/SCE) e 1N H ₂ SO ₄ a (5 mA/cm ²). (b) Carregamento catódico 1N H ₂ SO ₄ a 0.1 e 5 mA/cm ² (Adaptado de BRASS <i>et al</i> , 2004)	24
Figura 2-5 – Esquema experimental do método de dessorção térmica de Hidrogênio (<i>Hydrogen Thermal Desorption, HTD</i>), Adaptado de MAROEF <i>et al.</i> (2002)	25
Figura 2-6 – Curvas de permeação: (1) curva típica de permeação sem presença de anomalias em seus transientes (a e b); (2) curva de permeação apresentando anomalia no segundo transiente (b) (Adaptado de BOCKRIS e SUBRAMANYAN,1971)	30
Figura 3-1 – Diagrama de Pourbaix para um metal: equilíbrio potencial – pH (Fonte: Adaptado de HAMILTON, 2011)	34

Figura 3-2 – Mecanismo de proteção catódica galvânica (BAXTER e BRITTON, 2011)	36
Figura 3-3 – Mecanismo de proteção catódica por corrente impressa (BAXTER e BRITTON, 2011)	37
Figura 3-4 – Proteção catódica e regimes de polarização de aço exposto como uma função do potencial de eletrodo (ISO 12473, 2006).....	39
Figura 3-5 - Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido (LEIBEL, 2007)	40
Figura 3-6 - Esquema da célula eletroquímica de permeação (Adaptado de CHANDRA e DAEMEN, 2004).....	41
Figura 3-7 - Identificação dos tempos característicos em uma curva (transiente) de permeação de hidrogênio.....	45
Figura 4-1 – Esquema da obtenção das amostras dos aços API 5L X65 e API 5L X70.....	54
Figura 4-2 - Amostra do aço API 5L X65 utilizado nos ensaios eletroquímicos (a) Amostra antes do processo de permeação; (b) Amostra após o processo de permeação.....	55
Figura 4-3 - Célula de permeação eletroquímica conectada ao potenciostato VMP3 (Projeto RPCMODE - ARAÚJO, 2009).....	57
Figura 4-4 – Esquema do capilar de Luggin (Fonte: Glossário de Corrosão, MAIA <i>et al</i> ; 2005)	57
Figura 4-5 - Fluxograma experimental para os ensaios de permeação eletroquímica.....	60
Figura 5-1 – Análise do transiente de permeação de hidrogênio pelos métodos do tempo de <i>breakthrough</i> e <i>time lag</i> (CHENG , 2007).....	73

Figura 5-2 - Curva de polarização potenciodinâmica obtida para o aço API 5L X65 em solução de NaCl à temperatura ambiente.....	106
Figura 5-3 – Transientes para o aço API 5L X65: primeiro ensaio com potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	107
Figura 5-4 – Transientes para o aço API 5L X65: segundo ensaio com potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	108
Figura 5-5 – Transientes para o aço API 5L X65: terceiro ensaio com potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	109
Figura 5-6 – Transientes para o aço API 5L X65: primeiro ensaio com potencial de proteção catódica de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	110
Figura 5-7 – Transientes para o aço API 5L X65: segundo ensaio com potencial de proteção catódica de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	111
Figura 5-8 – Transientes para o aço API 5L X65: terceiro ensaio com potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	112
Figura 5-9 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X65: primeiro ensaio com o potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	113
Figura 5-10 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X65: segundo ensaio com o potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	114
Figura 5-11 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X65: terceiro ensaio com o potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	115
Figura 5-12 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X65: primeiro ensaio com o potencial de proteção catódica de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	116
Figura 5-13 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X65: segundo ensaio com o potencial de proteção catódica de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	117

Figura 5-14 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X65: terceiro ensaio com o potencial de proteção catódica de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	118
Figura 5-15 – Microscopia eletrônica de varredura para amostra do aço API 5L X65 (a) aumento de 200X e (b) aumento de 500X – Região exposta à hidrogenação.....	119
Figura 5-16 – Microscopia eletrônica de varredura para amostra do aço API 5L X65 (c) aumento de 500X e (d) aumento de 1000X – Região exposta à hidrogenação.....	120
Figura 5-17 – Microscopia eletrônica de varredura para amostra do aço API 5L X65 (a) aumento de 200X e (b) aumento de 500X – Região exposta à hidrogenação.....	121
Figura 5-18 – Microscopia eletrônica de varredura para amostra do aço API 5L X65 (c) aumento de 500X e (d) aumento de 1000X – Região exposta à hidrogenação.....	122
Figura 6-1 – Análise do transiente de permeação de hidrogênio pelo método de <i>time lag</i> (DONG <i>et al.</i> , 2009).....	86
Figura 6-2 – Densidade de corrente de permeação em função do tempo para o aço X70 (SKJELLRUSDSVEEN <i>et al.</i> , 2010).....	88
Figura 6-3 - Curva de polarização potenciodinâmica obtida para o aço API 5L X70 em solução de NaCl à temperatura ambiente.....	123
Figura 6-4 – Transientes para o aço API 5L X70: primeiro ensaio com potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	124
Figura 6-5 – Transientes para o aço API 5L X70: segundo ensaio com potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	125

Figura 6-6 – Transientes para o aço API 5L X70: terceiro ensaio com potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	126
Figura 6-7 – Transientes para o aço API 5L X70: primeiro ensaio com potencial de proteção catódica de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	127
Figura 6-8 – Transientes para o aço API 5L X70: segundo ensaio com potencial de proteção catódica de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	128
Figura 6-9 – Transientes para o aço API 5L X70: terceiro ensaio com potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	129
Figura 6-10 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X70: primeiro ensaio com o potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	130
Figura 6-11 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X70: segundo ensaio com o potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	131
Figura 6-12 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X70: terceiro ensaio com o potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	132
Figura 6-13 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X70: primeiro ensaio com o potencial de proteção catódica de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	133
Figura 6-14 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X70: segundo ensaio com o potencial de proteção catódica de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	134
Figura 6-15 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X70: terceiro ensaio com o potencial de proteção catódica de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	135
Figura 6-16 – Microscopia eletrônica de varredura para amostra do aço API 5L X70 (a) aumento de 100X e (b) aumento de 200X – Região exposta à hidrogenação.....	136

Figura 6-17 – Microscopia eletrônica de varredura para amostra do aço API 5L X70 (c) aumento de 500X e (d) aumento de 1000X – Região exposta à hidrogenação..... **137**

Figura 6-18 – Microscopia eletrônica de varredura para amostra do aço API 5L X70 (a) aumento de 100X e (b) aumento de 200X – Região exposta à hidrogenação..... **138**

Figura 6-19 – Microscopia eletrônica de varredura para amostra do aço API 5L X70 (c) aumento de 500X e (d) aumento de 1000X – Região exposta à hidrogenação..... **139**

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 – Modelos matemáticos para determinação da densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio com base na concentração e fluxo de H ₂	22
Tabela 3-1 – Determinação dos tempos <i>break-through time</i> e <i>time lag</i> (Adaptado de ARAÚJO, 2009).....	46
Tabela 4-1 - Composição química do aço API 5L X65 em % peso	55
Tabela 4-2 - Composição química do aço API 5L X70 em % peso.....	56
Tabela 4-3 - Dados utilizados para obtenção das curvas de polarização potenciodinâmicas para cada tipo de aço	58
Tabela 4-4 – Correntes correspondentes aos potenciais de proteção catódica induzida para cada tipo de aço.....	59
Tabela 5-1 – Parâmetros obtidos para o aço API 5L X65: Ensaios com potencial de proteção catódica de -1100 mV _{ECS}	65
Tabela 5-2 – Parâmetros obtidos para o aço API 5L X65: ensaios com potencial de proteção catódica de -1300 mV _{ECS}	65
Tabela 5-3 - Densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio para o aço API 5L X65: Ensaios com potenciais de proteção catódica de -1100 mV _{ECS} e -1300 mV _{ECS}	70
Tabela 5-4. Densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio - aço API 5L X65: Resultados Experimentais x Teóricos.....	76
Tabela 6-1 – Parâmetros obtidos para o aço API 5L X70: Ensaios com potencial de proteção de catódica de -1100 mV _{ECS}	80
Tabela 6-2 – Parâmetros obtidos para o aço API 5L X70: Ensaios com potencial de proteção catódica de -1300 mV _{ECS}	80

Tabela 6-3 - Densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio para o aço API 5L X70:
Ensaio com potenciais de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e
 $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$**84**

Tabela 6-4. Densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio - Aço API 5L X70:
Resultados Experimentais x Teóricos.....**89**

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

		Unid./Valor
ϕ	fração de sítios aprisionadores ocupados	
θ	concentração de equilíbrio de hidrogênio	mol/cm ³
τ	tempo adimensional	
λ	distância de salto difusivo	cm.
$\partial\phi/\partial t$	taxa de aprisionamento	s ⁻¹
$\partial C_L/\partial t$	taxa de variação da concentração normal de hidrogênio.	mol/cm ³ .s
$\partial C/\partial x$	taxa de variação da concentração ao longo da distância.	mol/cm ³ .s
ν_L	freqüência de vibração do átomo de hidrogênio em um sítio aprisionador	Hertz
ν_T	freqüência de vibração do átomo de hidrogênio em um sítio normal	Hertz
μm	micrômetro	
A	Área	cm ²
Ag AgCl	eletrodo de prata - cloreto de prata	
API	American Petroleum Institute	
AQDS	9,10-antraquinona-2,6-dissulfonato	
ASTM	American Society for Testing and Materials	
c	concentração total de hidrogênio	mol/cm ³
c_T^0	concentração de sítios aprisionadores na matriz	mol/cm ³
C(L,t)	concentração de hidrogênio no material em função da distância quando x = L	mol/cm ³
C(x,0)	concentração de hidrogênio no material no instante em que t = 0	mol/cm ³
C(x,t)	concentração de hidrogênio no material em função da distância	mol/cm ³
C ₀	concentração de subsuperfície	mol/cm ³
CaCO ₃	carbonato de cálcio	
CCC	corpo centrado cúbico	
Ceq	compostos em equilíbrio	

C_L	concentração de hidrogênio na matriz metálica	mol/cm^3
$C_{o(\text{ap})}$	concentração de subsuperfície aparente	mol/cm^3
$C_{o(\text{ef})}$	concentração de subsuperfície efetiva	mol/cm^3
C_s	concentração total de hidrogênio	mol/cm^3
C_t	concentração de hidrogênio aprisionado	mol/cm^3
$\text{Cu} \text{CuSO}_4$	eletrodo de cobre - sulfato de cobre	
dc/dx	gradiente de concentração total	$(\text{mol/cm}^3)/\text{cm}$
dC_L/dc	gradiente de concentração normal de hidrogênio	$(\text{mol/cm}^3/\text{cm})$
D	coeficiente de difusão	cm^2/s .
D_{AB}	coeficiente de difusão do soluto A no meio B	cm^2/s
D_{ap}	coeficiente de difusão aparente	cm^2/s .
D_{ef}	coeficiente de difusão efetivo	cm^2/s .
D_{Fe}	coeficiente de difusão para ferro puro, para temperaturas de 298 a 300K	$1,28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{s}$.
D_L	coeficiente de difusão na matriz com defeitos	cm^2/s .
DNV	Det Norske Veritas	
DP	desvio padrão	
E_B^{Fe}	energia de ligação de aprisionamento no ferro puro	$28945,5 \text{ J/mol}$
e^-	elétron	
E_B	energia de ligação de aprisionamento	J/mol .
ECS	eletrodo de calomelano saturado	
EDS	espectrometria por dispersão de energia	
E_S	ponto de energia de sela ou a energia de ativação para um salto de sítios aprisionadores para sítios normais	J/mol .
E_T	energia total de aprisionamento	J/mol
F	constante de Faraday	$96485,34 \text{ sA/mol}$.
h	constante de Planck	$6,582 \times 10^{-16} \text{ eV.s}$
i	corrente	A
$i(L,0)$	intensidade de corrente anódica de background	A
$i(L,t)$	intensidade de corrente anódica no tempo t	A
ISO	International Organization for Standardization	
J_0	fluxo de hidrogênio no instante t_0	$\mu\text{A/cm}^2$
J_∞	fluxo de hidrogênio no estado estacionário	$\mu\text{A/cm}^2$
$J(L,t)$	fluxo de hidrogênio no instante t	$\mu\text{A/cm}^2$

J_x	fluxo de hidrogênio	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$
k	taxa de captura do hidrogênio	s^{-1}
L	espessura da membrana metálica	cm
m	massa do hidrogênio	g
M	metal	
M_d	média aritmética	
MEV	microscopia eletrônica de varredura	
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	hidróxido de magnésio	
mm	milímetro	
mV	milivolts	
n	número de termos da série	
n_L	densidade de sítios intersticiais normais	cm^{-3}
N	densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio	cm^{-3}
N_A	constante de Avogrado	$6,022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$
Na_2S	sulfeto de sódio	
NACE	<i>National Association of Colleges an Employers</i>	
NaCl	cloreto de sódio	
NaHCO_3	bicarbonato de sódio	
N_{Fe}	densidade de sítios aprisionadores no ferro puro para temperaturas de 298 a 300K	$7,22 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$
NHE	Normal hydrogen <i>electrode</i>	
N_L	densidade de sítios intersticiais no metal	cm^{-3}
N_T	densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio	cm^{-3}
$N_{T(\text{mod}1)}$	número de sítios aprisionadores de hidrogênio para o modelo 1 de Dong et al (2009) e Yen & Huang (2003).	cm^{-3}
$N_{T(\text{mod}2)}$	número de sítios aprisionadores de hidrogênio para o modelo 2 de Dong <i>et al.</i> (2009)	cm^{-3}
$\overset{0}{\text{A}}$	angstroms	
OH^-	hidroxila	
p	taxa de liberação do hidrogênio do sítio aprisionador	s^{-1}
P	Permeabilidade	$\text{mol}/\text{cm}.\text{s}$
pH	potencial hidrogeniônico	

p_{H_2}	pressão do gás hidrogênio	atm
PT	primeiro transiente	
Q	energia de ativação	J/mol
R	constante universal dos gases	8,3145 J/K.mol
R_C	é a velocidade de liberação constante de hidrogênio.	cm/s
r_0	distância em que o átomo de hidrogênio se difunde em um sítio aprisionador	cm
RP	Received Pronunciation	
S	solubilidade	mol/cm ³
ST	segundo transiente	
t	tempo	s
T	temperatura	K
t_b	tempo de break-through	
Ti	titânio	
t_L	time lag	s
V	vanádio	
x	distância	cm
π	pi	3,1416

RESUMO

Os aços utilizados no setor petroquímico geralmente apresentam uma boa resistência mecânica. No entanto, devido a exposição à substâncias químicas agressivas presentes no petróleo, tais como o H_2S , essas matérias sofrem processos corrosivos, entre os quais destaca-se a fragilização por hidrogênio. O processo de fragilização ocorre, principalmente, quando o hidrogênio que está presente no meio externo por ser um elemento muito pequeno, de elevado coeficiente de difusão e baixa energia de ativação, é adsorvido na superfície do metal e difunde-se através da sua rede cristalina. Como os materiais, especialmente os metálicos, possuem sítios defeituosos na rede cristalina (núcleos, discordâncias, vazios, lacunas e interfaces), esses sítios podem servir como aprisionadores do hidrogênio. Nesses sítios, se a concentração de hidrogênio aumentar até atingir um nível de saturação, isso pode fazer com que fissuras sejam nucleadas e levar a um efeito fragilizante sobre o material. Este trabalho tem por finalidade avaliar o aprisionamento de hidrogênio em dois tipos de aços usados no setor petroquímico, API 5L X65 e API 5L X70, pela aplicação da **técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio**. A determinação da densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio e a análise das curvas de permeação, evidenciaram a presença de elevada concentração de hidrogênio na rede cristalina dos materiais. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para uma análise microestrutural das amostras dos aços, permitindo a visualização dos danos causados pelo hidrogênio à microestrutura dos materiais. Os resultados fornecidos nesse trabalho visam contribuir para o entendimento do mecanismo de corrosão e aprisionamento de hidrogênio em metais, afim de encontrar soluções para os problemas de fragilização pelo hidrogênio e evitar acidentes como vazamentos e rompimentos de dutos os quais acarretam prejuízos sócio-econômicos e principalmente ambientais.

Palavras-Chave: eletroquímica, aprisionadores de hidrogênio, corrosão, fragilização por hidrogênio.

ABSTRACT

Steels used in the petrochemical sector generally have good mechanical strength. However, due to exposure to aggressive chemical substances present in the oil, such as H₂S, these materials suffer corrosive processes, among which to hydrogen embrittlement. The process of embrittlement occurs mainly when hydrogen is present in the external medium because it is an element very small diffusion coefficient of high and low activation energy is adsorbed on the metal surface and diffuses into the crystal lattice. As the materials, especially metals, have defective sites in the crystal lattice (cores, dislocations, voids, gaps and interfaces), these sites can serve as traps for hydrogen. This study aims to evaluate the trapping of hydrogen in two types of steels used in the petrochemical industry, API 5L X65 and API 5L X70, by applying the Technique Electrochemical Permeation of Hydrogen. The determination the density of hydrogen trapping sites was for permeation curve analysis, demonstrating the presence of high concentration of hydrogen in the crystal lattice of materials. The technique of scanning electron microscopy (SEM) was used for analysis of samples microstructure steels, allowing visualization of the damage caused by the hydrogen microstructure of materials. The data provided in this study aim to contribute to the understanding of the corrosion mechanism and trapping of hydrogen in metals, in order to find solutions to the problems of hydrogen embrittlement and avoid accidents such as leaks and ruptures of studies which mainly entail economic losses and environmental.

Keywords: electrochemical, hydrogen traps, corrosion, hydrogen embrittlement.

INTRODUÇÃO

As recentes descobertas de novas reservas petrolíferas, em especial no Brasil, impulsionaram a exploração e produção *offshore*, fazendo do setor petrolífero um atividade extremamente lucrativa. No entanto, a exploração de novos reservatórios trouxe à tona antigos problemas como os recentes acidentes ocorridos no Campo de Frade na Bacia de Campos (RJ) em Novembro de 2011 e na BP no Golfo do México em Abril de 2012. Esses acidentes demonstram, mais uma vez, a necessidade de avanços tecnológicos no sistema de exploração, produção e transporte do petróleo em alto mar.

O conjunto tecnológico, (plataformas, sistema de perfuração e mecanismo de transporte do petróleo) que caracteriza a exploração *offshore*, de maneira geral apresentam um alto risco nessa atividade. Por isso, a utilização de materiais de alta resistência para fabricação dos componentes que irão constituir um conjunto estrutural para o transporte de óleo situados em águas profundas, é de fundamental importância para possibilitar a segurança operacional com redução das falhas de determinados procedimentos no processo de exploração e minimização dos riscos de vazamentos .

Considerando que os materiais utilizados nos processos de exploração e transporte do petróleo estão em permanente contato com substâncias químicas corrosivas, tais como a água do mar (proveniente da exploração marítima) que é rica em cloretos e H_2S (proveniente do produto transportado), essa exposição constante leva a um processo de corrosão, com conseqüente degradação das propriedades mecânicas dos materiais que é agravada pela ação do hidrogênio produzido pelo processo corrosivo. Esse elemento se difunde facilmente na estrutura dos metais de alta resistência, modificando suas propriedades originais como tenacidade, ductilidade e resistência à fadiga ocasionando sua ruptura ou propagação de trincas.

Desta forma, é de interesse para as companhias petrolíferas o avanço das pesquisas no que diz respeito aos materiais de alta resistência utilizados nos processos *offshore*, e como os mesmos interagem na presença do hidrogênio, com

o intuito de garantir a máxima eficiência e segurança dos processos de exploração e assim evitar prejuízos econômicos e ambientais.

Além disso, um outro ponto de importante estudo é a aplicação de técnicas ou métodos que possam prevenir ou retardar os efeitos e mecanismos da corrosão induzida pelo hidrogênio. Um método muito aplicado no combate a corrosão é o da **proteção catódica**, que utiliza sistemas galvânicos ou por corrente impressa para promover a proteção da estrutura metálica.

Quanto ao estudo da interação entre materiais metálicos e o hidrogênio, a aplicação da **técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio** tem se mostrado bastante eficaz, tendo como base a aplicação da Segunda Lei de Fick da difusão, permitindo uma análise precisa de forma qualitativa e quantitativa do processo de difusão do hidrogênio em metais, especialmente no que diz respeito aos efeitos e danos que o hidrogênio molecular pode ocasionar quando fica aprisionado em imperfeições na microestrutura cristalina dos metais.

Em vista da importância desses estudos, este trabalho tem por objetivo avaliar o aprisionamento de hidrogênio pela Técnica Eletroquímica de Permeação por Hidrogênio em dois aços de alta resistência: API 5L X65 e API 5L X70, utilizados na indústria petroquímica, em tubulações para o transporte de gás natural e petróleo. Neste estudo, para a geração de hidrogênio em meio salino (solução de cloreto de sódio de 0,42 mol/L e pH = 8,22) foram utilizados diferentes potenciais de proteção catódica, -1100 mV_{ECS} e -1300 mV_{ECS}. A escolha do primeiro potencial foi de acordo com a norma BS EN 13173 (2001) e a ISO 12473 (2006), e o segundo para configurar uma condição de superproteção catódica. A determinação de parâmetros como difusividade, solubilidade, permeabilidade e concentração de subsuperfície, extraídos das curvas de permeação, permitiu determinar a densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio, para cada tipo de aço. A partir das curvas normalizadas de permeação identificou-se os aprisionadores, reversíveis e irreversíveis para os aços estudados.

CAPÍTULO 1

DIFUSÃO DE HIDROGÊNIO EM METAIS

1.1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio é um elemento químico de massa e dimensão muito pequenas (massa atômica = $1,00794u$ e raio atômico = $0,37 \times 10^{-10}m$), quando comparado a outros elementos como por exemplo, o oxigênio (massa atômica = $15,9994u$ e raio atômico = $0,73 \times 10^{-10}m$) e nitrogênio (massa atômica = $14,0067u$ e raio atômico = $0,75 \times 10^{-10}m$) (BROWN *et al*, 2005).

Devido a sua pequena massa e dimensão, esse elemento possui um elevado coeficiente de difusão (no aço carbono, por exemplo, sua difusividade é igual a $2,5 \times 10^{-8} cm^2 / s$) e por isso pode difundir-se facilmente nos sólidos esteja ele na forma atômica ou protônica, de forma muito mais rápida que qualquer outro átomo através do mecanismo intersticial ou substitucional (MAKISHI, 2010).

Nos metais, o hidrogênio dissolvido pode provocar uma danificação ou uma fissuração de sua estrutura ou matriz original. Entre os danos causados ao metal, destaca-se sua fragilização mecânica, que consiste em uma ruptura do material metálico provocada pelo hidrogênio dissolvido e agravada quando o material é submetido a uma tensão de tração (GEMELLI, 2001).

Neste capítulo será abordado o mecanismo da difusão do hidrogênio em materiais metálicos.

1.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

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 (GEMELLI, 2001).

A presença de hidrogênio nos metais prejudica suas propriedades, uma vez que mesmo em pequenas quantidades, este elemento pode ficar retido em defeitos

presentes na estrutura metálica, atingindo concentrações localmente elevadas (SANTOS, 2009).

Durante o processo de permeação, por difusão, os átomos de hidrogênio podem se concentrar em diversos tipos de imperfeições na microestrutura cristalina (discordâncias, vacâncias, contornos de grãos, interfaces de inclusões e de precipitados puros, etc.) e ainda em outras imperfeições que serão criadas pelo próprio hidrogênio absorvido. No curso da absorção, difusão e concentração do hidrogênio atômico (H), o retículo cristalino e outros defeitos serão dilatados. Em determinadas condições, átomos de hidrogênio se combinam nas imperfeições passando para a forma molecular (H₂), com conseqüente aumento de volume, provocando fissuras e trincas irreversíveis (DORIGON, 2003).

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

A seguir serão apresentados o mecanismo da difusão do hidrogênio e os tipos de danos que esse elemento pode produzir nos metais.

1.2.1 Mecanismo da difusão do hidrogênio em metais

Cada metal tem uma forma diferente de interagir com o hidrogênio. Um fator crítico para que o hidrogênio seja absorvido por um metal é sua superfície, uma vez que ela ativa a dissociação das moléculas de hidrogênio gasosas, permitindo a posterior difusão para dentro do material (MAKISHI, 2010).

A difusão do hidrogênio no metal só será possível se existir um gradiente de concentração. Isso significa que a concentração de hidrogênio nas vizinhanças deve ser maior, ou seja, a superfície do metal deve está sobressaturada. Quanto maior a pressão parcial de hidrogênio na superfície do metal, maior é a dissolução de hidrogênio no metal.

A interação entre hidrogênio-metal é um processo onde ocorre a dissolução do gás no metal. Esse processo compreende quatro etapas: Adsorção física

(fisissorção), adsorção química (quimissorção), penetração através da superfície e difusão (COTTERIL, 1961), conforme ilustra o esquema da Figura 1-1:

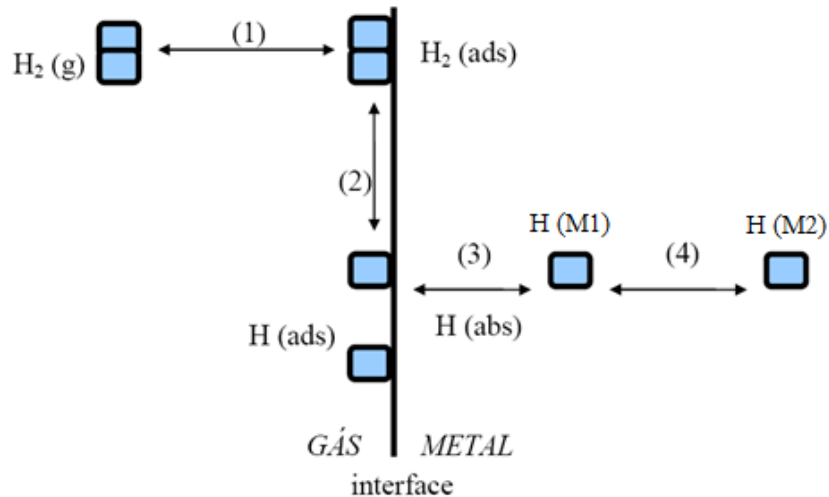


Figura 1-1 - Etapas da dissolução do hidrogênio nos metais: (1) Adsorção física, (2) Adsorção química, (3) Absorção do átomo para a camada subsuperficial do metal, (4) Difusão do átomo para o interior do metal (Adaptado de VIANNA, 2005).

O hidrogênio adsorvido pode se dissolver no metal em sua forma atômica ou se dissolver no eletrólito na sua forma molecular - gás. Essa competição depende da solubilidade do hidrogênio no metal e da pressão parcial de hidrogênio gasoso na superfície do metal (GEMELLI, 2001).

A molécula de hidrogênio é adsorvida sobre a superfície metálica, de acordo com a reação de equilíbrio:



Segundo Amokrane *et al.* (2007), os átomos de hidrogênio penetram no metal por um mecanismo de dois estágios: mecanismo de absorção indireta e por um mecanismo de absorção direta. As equações abaixo são descritas assumindo-se que ambos os processos ocorrem em paralelo.

O primeiro passo da absorção indireta é a adsorção do hidrogênio (**reação de Volmer**). Essa etapa consiste na adsorção do hidrogênio na superfície do eletrodo com formação da molécula de água, conforme mostra a reação:



Onde M é o local de adsorção na superfície metálica e MH_{ads} é o átomo de hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo. O hidrogênio adsorvido pode formar hidrogênio gasoso de acordo com os dois processos descritos abaixo:

- **Dessorção eletroquímica (reação de Heyrovsky):**

Nesta etapa, os prótons hidratados são descarregados sobre os hidrogênios adsorvidos formando moléculas de hidrogênio.



- **Recombinação química (reação de Tafel):**

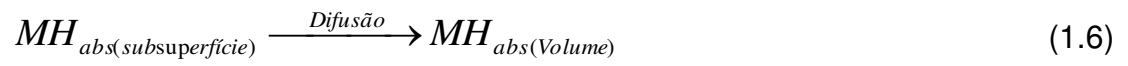
Na etapa de Tafel, os hidrogênios adsorvidos se recombinaam formando moléculas de hidrogênio.



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



Assim como pela difusão adicional em todo volume do metal:



Sendo H_{abs} difundido de um local M1 para um local M2.

CAPÍTULO 2

APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO EM METAIS

2.1 INTRODUÇÃO

O aprisionamento de hidrogênio é um fenômeno complexo e que ainda não foi completamente elucidado.

Os processos físicos que controlam a difusão e o mecanismo da fragilização na rede cristalina de um metal, demandam do conceito dos processos de aprisionamento em locais específicos da rede, denominados de aprisionadores de hidrogênio (MAKISHI, 2010).

Esses aprisionadores têm sido relacionados a características microestruturais, tais como deslocamentos, interfaces, espaços vazios, impurezas atômicas, microvazios ou algum outro defeito de matriz (RIVERA *et al*, 2011).

Em geral, um aprisionador é um sítio onde o hidrogênio atômico é preferencialmente retido (CHAUDHARI e RADHAKRISHNAN, 1993).

Segundo Jambo *et al.* (2008), os coeficientes de difusão de hidrogênio, medidos a temperatura ambiente, apresentam uma grande discrepância de valores entre si. Isso se deve ao fato da presença de aprisionadores de hidrogênio no material metálico, os quais retêm o hidrogênio em concentrações superiores às existentes na rede cristalina. Isso provoca um retardado no processo de difusão do hidrogênio.

Esses sítios aprisionadores podem ser classificados em dois tipos, dependendo da magnitude da sua energia de ligação. Os aprisionadores que possuem uma energia de ligação menor que 60 kJ/mol são denominados aprisionadores reversíveis – nestes o hidrogênio uma vez retido pode ser liberado e difundir-se novamente. Por outro lado, aqueles com energia de ligação maior que 60 kJ/mol são denominados de aprisionadores irreversíveis retendo o hidrogênio na matriz metálica (MAROEF *et al*, 2002).

Ao longo de décadas, muitos modelos matemáticos têm sido propostos para explicar o fenômeno do aprisionamento de hidrogênio em metais. McLellan *et al.* (1979) e Kircchheim (1982) adotaram um modelo estatístico para entender os efeitos do aprisionamento. McNabb e Foster (1963) propuseram um modelo cinético baseado no conceito de aprisionamento, o qual apesar de inicialmente ter sido desenvolvido para aprisionadores reversíveis têm sido extensivamente adotado por

outros pesquisadores para o estudo do comportamento de aprisionadores irreversíveis em aços. Oriani (1970) propôs um modelo cinético considerando a existência de um equilíbrio local entre o hidrogênio aprisionado e o hidrogênio livre no metal.

Todos os modelos acima citados têm servido como referência para o desenvolvimento de novos modelos matemáticos, na avaliação do aprisionamento de hidrogênio em metais. Chaudhari e Radhakrishnan (1993) com base no modelo de McNabb e Foster (1963), desenvolveram um modelo matemático simplificado para a determinação da densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio. Outros pesquisadores Dong *et al.* (2009a) e Yen & Huang (2003), também com base nos modelos de Oriani (1970), McNabb e Foster (1963) propuseram dois modelos para a determinação da densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio.

Como ferramentas para a investigação do aprisionamento de hidrogênio em metais, dois métodos experimentais são aplicados para avaliar os aprisionadores de hidrogênio. Esses métodos são a técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio e a técnica de dessorção térmica.

No presente capítulo, serão abordadas as principais teorias e modelos matemáticos aplicados no estudo do aprisionamento de hidrogênio em metais. Além disso, será abordado o uso das técnicas de permeação e dessorção na avaliação do aprisionamento de hidrogênio, como também, os fatores que interferem no aprisionamento de hidrogênio.

2.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Como já foi mencionado anteriormente, nos metais, os átomos de hidrogênio têm interações atrativas com várias características microestruturais, particularmente em defeitos como deslocamentos, vazios, contornos de grãos e inclusões. Esses diferentes defeitos microestruturais têm sido associados com o aprisionamento de hidrogênio (RIVERA *et al.*, 2011).

Essa atração entre os átomos de hidrogênio e microestruturas pode ser temporária ou permanente. Como um resultado do aprisionamento, os átomos de

hidrogênio são particionados, ou seja, os átomos que migram para locais de aprisionamento são denominados de hidrogênio aprisionado ou residual. O resto dos átomos de hidrogênio, os quais ainda são livres para migrar nos sítios da rede cristalina, são chamados de hidrogênio difusível (MAROEF *et al*, 2002).

A conseqüência do aprisionamento do hidrogênio pode ser observada pela diminuição da taxa de transporte deste átomo através do metal. Considerando que os locais de aprisionamento agem essencialmente como fontes ou sumidouros de átomos de hidrogênio, a 2ª Lei de Fick não será mais válida, uma vez que a taxa de transporte de hidrogênio passa a ser em regime estacionário. Nota-se a ocorrência de efeito semelhante com alteração da taxa de transporte de hidrogênio no material quando aprisionadores de hidrogênio estão acumulados em uma camada superficial do material (VIANNA, 2005).

Como efeito do atraso na difusão de hidrogênio devido à presença de imperfeições microestruturais, o coeficiente de difusão aparente (D_{ap}) é menor do que o coeficiente de difusão em um corpo centrado cúbico perfeito de ferro (D_L). A magnitude do atraso na difusão do hidrogênio depende da força do aprisionamento, ou seja da energia livre de aprisionamento (ΔG) e da densidade de aprisionamento ou de sítios aprisionadores (N), isto é do número de sítios aprisionadores por unidade de volume (RIVERA *et al*, 2011).

De acordo com Lukito e Smialowska (1997), aprisionadores com alta energia de ligação e alto coeficiente de saturação específico, isto é, máximo número de átomos de hidrogênio que podem ser aprisionados por defeito, são aqueles que têm a maior ocupação, em razão da alta taxa de captura e baixa taxa de liberação de átomos de hidrogênio, e são tidos como os que mais devem contribuir para a fragilização por hidrogênio.

Portanto, a identificação dos tipos de aprisionadores é crucial para a determinação da susceptibilidade à fragilização por hidrogênio.

2.2.1 Sítios aprisionadores de hidrogênio

Um aprisionador de hidrogênio é bem caracterizado se são conhecidos, a energia de ativação (para o escape do hidrogênio), energia de ligação do hidrogênio,

densidade do aprisionador e a fração de ocupação do aprisionador. (LEE & LEE, 1987).

Um diagrama representando os níveis de energia relativos a um sítio aprisionador é mostrado pela Figura 2-1.

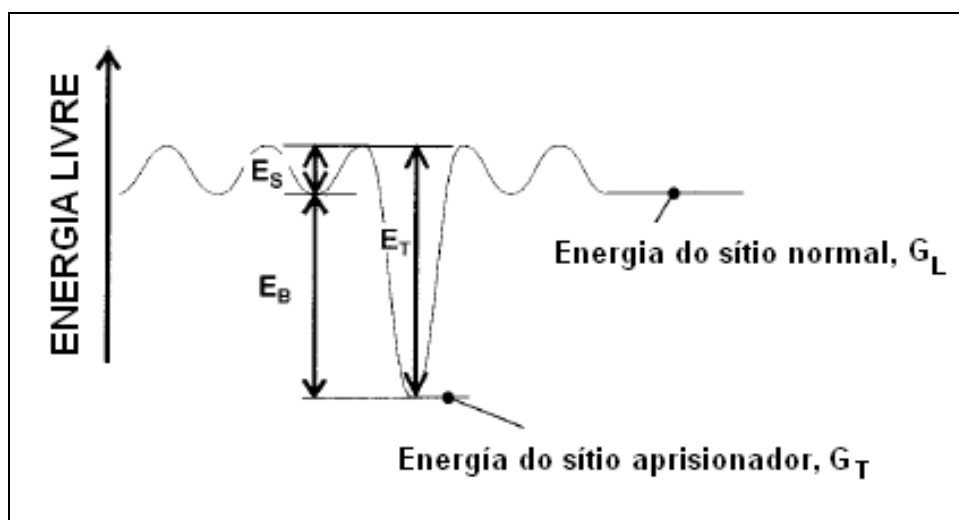


Figura 2-1 – Níveis de energia de um sítio normal e um sítio aprisionador: E_B é a energia de ligação, E_S representa o salto de energia, e $E_T = E_B + E_S$ representa a energia de ativação para liberação do hidrogênio de um sítio aprisionador (Adaptado de MAROEF *et al*, 2002).

De acordo com a Figura 2-1, quando o hidrogênio se difunde na rede cristalina de um metal o átomo pode ocupar um sítio normal ou um sítio aprisionador. A energia livre do sistema metal-hidrogênio é menor para os átomos que residem em sítios aprisionadores do que em sítios normais. As interações atrativas podem ser quantificadas pela energia de ligação E_B , a qual é representada pela diferença entre as energias livres G_L e G_T . A energia livre G_L é a energia livre requerida para transferir um átomo de hidrogênio de um estado padrão para um sítio intersticial normal, enquanto G_T é a energia livre requerida para transferir o átomo do estado padrão para um sítio aprisionador.

Os aprisionadores de hidrogênio são classificados de acordo com a magnitude da energia de ligação. Quando a ativação térmica é suficiente para vencer a energia de ligação com o aprisionador, liberando o átomo de hidrogênio para difundir-se, o aprisionador é dito reversível. No caso contrário, situação em que

o átomo de hidrogênio é mantido aprisionado (são sumidouros por definição), deixando de contribuir para o processo difusivo, denomina-se de aprisionadores irreversíveis (VIANNA, 2005).

Rivera *et al.* (2011), classifica os aprisionadores como fortes e fracos. Os aprisionadores que possuem uma energia livre de aprisionamento, ΔG , menor ou igual a 35 kJ/mol são considerados aprisionadores fracos. Enquanto os aprisionadores fortes serão aqueles em que $-70 \text{ kJ/mol} < \Delta G < -35 \text{ kJ/mol}$.

Como visto anteriormente, os aprisionadores reversíveis são caracterizados por um processo reversível de captura, isto é os átomos de hidrogênio são liberados à mesma taxa em que são retidos. Já os aprisionadores irreversíveis, devido à elevada energia de ligação, capturam o hidrogênio até atingir um nível de saturação máximo, o que torna a liberação dos átomos de hidrogênio um processo quase impossível (MAROEF *et al.*, 2002).

2.2.2 Identificação e determinação dos sítios aprisionadores de hidrogênio

Existem dois diferentes métodos para avaliar o tipo de aprisionador e determinar a quantidade de sítios aprisionadores. Esses dois métodos são abordados por Maroef *et al.* (2002).

O primeiro método é através da técnica eletroquímica de permeação, a qual será estudada no Capítulo 3. Este método é usualmente aplicado à temperaturas ambientes. Pode-se facilmente observar um aprisionador reversível através de curvas de permeação (transientes), porque este irá predominantemente capturar hidrogênio até atingir o seu nível máximo de saturação, causando um efeito de tempo na permeação do hidrogênio na amostra.

O segundo método é denominado de dessorção térmica de hidrogênio (*Hydrogen Thermal Desorption, HTD*). Este método consiste em aplicar diferentes taxas de aquecimento para avaliar a presença de sítios aprisionadores reversíveis e irreversíveis. Sítios aprisionadores irreversíveis, por exemplo, podem ser facilmente identificados por suas altas temperaturas de evolução de hidrogênio, principalmente devido à relutância desses sítios em liberar o hidrogênio.

A diferença entre o método de permeação e dessorção, é mostrada esquematicamente na Figura 2-2.

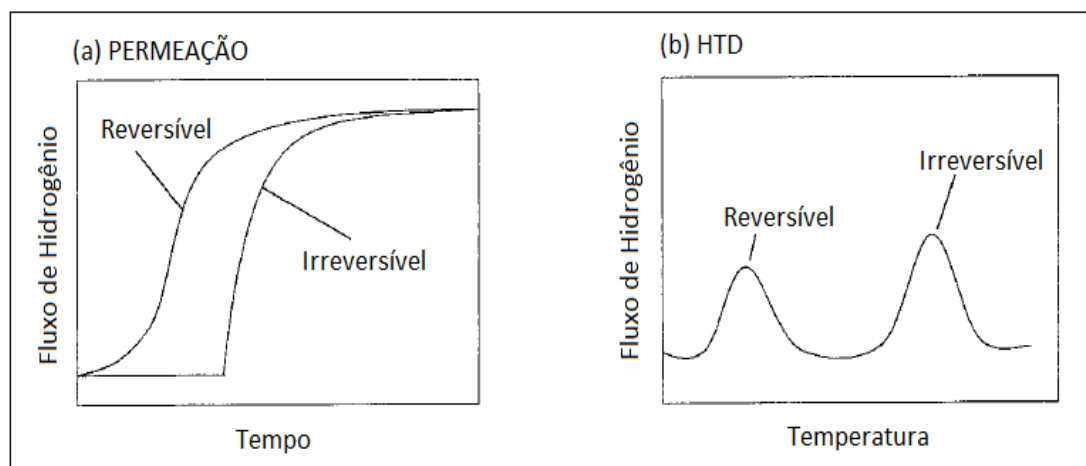


Figura 2-2 – Identificação dos aprisionadores reversíveis e irreversíveis (a) técnica eletroquímica de permeação e (b) método de dessorção térmica (Adaptado de MAROEF *et al*, 2002).

2.2.2.1 Determinação da densidade de sítios aprisionadores pela técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio.

Através da técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio também é possível determinar o número de sítios aprisionadores em um material metálico. Normalmente, obtém-se duas curvas de permeação para o metal. Cada curva irá fornecer parâmetros, que serão utilizados na determinação da densidade de sítios aprisionadores. Esses parâmetros são os coeficientes de difusão aparente (D_{ap}) e efetivo (D_{ef}). A diferença entre esses dois parâmetros está no fato de que o coeficiente de difusão aparente é considerado quando o processo de difusão do hidrogênio no metal ocorre sem que haja a interferência dos sítios aprisionadores, isto é, considera-se que os sítios aprisionadores não estão saturados pelo hidrogênio. No caso do coeficiente de difusão efetiva será considerado que os sítios aprisionadores estarão supersaturados de hidrogênio, o que causará um retardo no

processo de difusão do hidrogênio na matriz metálica. Por isso é que o coeficiente de difusão aparente é sempre determinado para o primeiro transiente, enquanto que o coeficiente de difusão efetiva é determinado para um segundo transiente. Ambos coeficientes são determinados de maneira semelhante, embora o modelo matemático adotado no ensaio, isto é se o método é galvanostático ou potencioestático, é o que prediz qual fórmula será aplicada para a determinação desses coeficientes. O método para o cálculo desses coeficientes será descrito no Capítulo 3.

Os coeficientes de difusividade aparente e efetivo, são aplicados em modelos matemáticos, que foram desenvolvidos para quantificar o número de sítios aprisionadores de hidrogênio. Entre os principais modelos matemáticos, destacam-se dois: o modelo cinético de McNabb e Foster (1963) e o modelo de Oriani (1970). Esses modelos servem como base para outros pesquisadores no desenvolvimento de modelos matemáticos aplicados ao estudo e determinação de sítios aprisionadores de hidrogênio.

- **Modelo cinético de McNabb e Foster para aprisionamento de hidrogênio.**

O modelo cinético de McNabb e Foster (1963) é baseado no conceito de aprisionamento e subsequente escape de hidrogênio de um sítio aprisionador durante o transporte de hidrogênio por difusão (CHAUDHARI e RADHAKRISHNAN, 1993).

McNabb e Foster (1963), consideram que os aprisionadores são isolados e de um tipo, isto é não formam uma rede estendida. Considerando que irá ocorrer difusão e aprisionamento de hidrogênio para o plano da membrana metálica em $x = 0$ ou $x = L$, onde L é a espessura da membrana metálica, então a densidade de sítios aprisionadores por unidade de volume será N_T , e ϕ a fração de aprisionadores que são ocupados em um determinado momento.

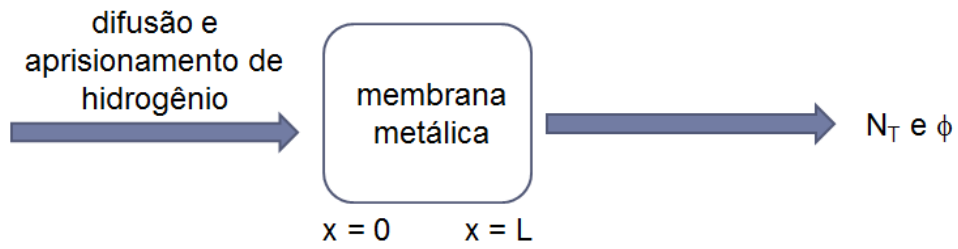


Figura 2-3 – Difusão e aprisionamento de hidrogênio na membrana metálica.

Denotando C_L como a concentração normal de hidrogênio, C_t a concentração de hidrogênio aprisionado e D_L coeficiente de difusão na matriz com defeitos, a Equação da 2ª Lei de Fick da difusão do hidrogênio com o aprisionamento é dada pela expressão:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + N_T \frac{\partial C_t}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (2.1)$$

Se k é a taxa constante para a captura do hidrogênio por um sítio normal ou um sítio aprisionador, e p corresponde à taxa de escape ou liberação do hidrogênio de um sítio aprisionador para um sítio normal, então a Equação 2.1 pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + N_T \frac{\partial \phi}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (2.2)$$

Onde: $\frac{\partial \phi}{\partial t}$ é a taxa de aprisionamento.

$\frac{\partial C_L}{\partial t}$ é a taxa de concentração normal de hidrogênio.

Na presença de um aprisionador reversível, a taxa de aprisionamento pode ser escrita em função da taxa de captura, k , e da taxa de liberação, p . Desta forma:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = kC_L(1 - \phi) - p\phi \quad (2.3)$$

Onde ϕ é fração de sítios aprisionadores ocupados.

Percebe-se que o modelo de McNabb e Foster (1963) para o aprisionamento de hidrogênio é um sistema não-linear, de segunda ordem e com o conjunto de duas equações diferenciais, (2.2) e (2.3) que envolvem quatro parâmetros desconhecidos.

O significado dos parâmetros de McNabb e Foster (1963), k e p têm sido amplamente discutidos por vários pesquisadores. Segundo Maroef *et al.* (2002), a taxa de liberação p é interpretada como sendo a energia de ligação por aprisionador, e pode ser expressa por:

$$p \approx \nu_T \phi(Z) \exp\left[-\frac{(E_B - E_S)}{RT}\right] \quad (2.4)$$

Onde: ν_T é a freqüência de vibração do hidrogênio em um sítio normal.

E_B é a energia de ligação de aprisionamento.

E_S é ponto de energia de sela ou energia de ativação para um salto de sítios aprisionadores para sítios normais.

Sendo a função $\phi(Z)$ dada por:

$$\phi(Z) = [1 - \exp(-Z)]/Z \quad (2.5)$$

Com Z definido como sendo:

$$Z = \frac{h \cdot \nu_T}{R \cdot T} \quad (2.6)$$

Onde: h é a constante de Planck

T é a temperatura.

R é a constante universal dos gases

Oriani (1970), aplicando a teoria bimolecular de Waite (1957), interpretou a relação entre k e p como sendo:

$$\frac{k}{p} = 4\pi \cdot r_0 \cdot \lambda^2 \exp(E_B / RT) \quad (2.7)$$

Sendo r_0 a distância em que o átomo de hidrogênio se difunde em um sítio aprisionador.

De acordo com Fukai (1993), o termo (E_B / RT) pode assumir três valores distintos de acordo com a interação de sítios aprisionadores com o hidrogênio. Para os casos em que não ocorre interação ou aprisionamento, $(E_B / RT) = 0$; no caso da presença de sítios aprisionadores, ou seja, ocorre aprisionamento de hidrogênio, $(E_B / RT) = -10$ e $(E_B / RT) = 10$.

Oriani (1970), assumindo que a frequência de vibração do hidrogênio em um sítio normal, ν_T , será o mesmo que um sítio aprisionador, ν_L , definiu a seguinte relação:

$$\nu_T \approx \nu_L = [0,5(E_B / m\lambda^2)]^{1/2} \approx 10^{13} \text{ s}^{-1} \quad (2.8)$$

Onde: m é a massa do hidrogênio.

λ é distância do salto difusivo.

- **Modelo de Oriani para Aprisionamento de Hidrogênio**

O modelo de Oriani (1970), tem como fundamento a suposição da existência de um equilíbrio local entre o hidrogênio móvel e a população de hidrogênio aprisionado. Com base neste fundamento, Oriani propôs a seguinte equação para o coeficiente de difusão aparente:

$$J_x = -D_{ap} \frac{dc}{dx} = -D_L \frac{dC_L}{dc} \frac{dc}{dx} \quad (2.9)$$

Onde: J_x é o fluxo de hidrogênio

D_L é o coeficiente de difusão na matriz com defeitos

D_{ap} é o coeficiente de difusão aparente

$\frac{dc}{dx}$ é o gradiente de concentração total

$\frac{dC_L}{dc}$ é o gradiente de concentração normal de hidrogênio

Considerando que a relação entre a concentração do hidrogênio em sítios normais e a energia de aprisionamento é dada pela expressão:

$$C_L = \frac{c}{1 + c_T^0 \exp(-E_B / RT)} \quad (2.10)$$

Onde: c é a concentração total de hidrogênio

c_T^0 é a concentração de sítios aprisionadores na matriz

R é a constante universal dos gases

A equação (2.9) será escrita na forma:

$$D_{ap} = D_L \frac{dC_L}{dc} = \frac{D_L}{1 + c_T^0 \exp(-E_B / RT)} \quad (2.11)$$

• Outros Modelos para Aprisionamento de Hidrogênio

Com base nos modelos de McNabb e Foster (1963) e Oriani (1970), os pesquisadores Dong *et al.* (2009) e Yen & Huang (2003), apresentam um modelo para a determinação da densidade e/ou quantidade de sítios aprisionadores. Esse modelo é apresentado pela expressão:

$$N_{T(\text{mod } 1)} = \frac{C_0}{3} \left(\frac{D_{Fe}}{D_{ef}} - 1 \right) \times N_A \quad (2.12)$$

Onde: C_0 é a concentração de subsuperfície

N_A é a constante de Avogadro

D_{Fe} é o coeficiente de difusão do ferro puro

D_{ef} é o coeficiente de difusão efetivo

Dong *et al.* (2009), também descreve outra forma para determinação da densidade de sítios aprisionadores, no qual são levados em consideração parâmetros como a energia de ligação de aprisionamento de hidrogênio e o efeito da temperatura sobre o processo de permeação. O modelo proposto assemelha-se ao do salto energético de um soluto em soluções sólidas sendo expresso da seguinte forma:

$$N_{T(\text{mod } 2)} = N_L \times \left(\frac{D_{Fe}}{D_{ef}} - 1 \right) \times e^{-\frac{E_B}{RT}} \quad (2.13)$$

Onde: N_L é a densidade de sítios intersticiais no metal

E_B é a energia de ligação de aprisionamento.

R é a constante universal dos gases

T é a temperatura

Para o uso das equações (2.12) e (2.13), Dong *et al.* (2009b) e Yen & Huang (2003) atribuem os seguintes valores aos parâmetros D_L , N_L , e E_B :

$$D_{Fe} = 1,28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{s}.$$

$$N_L = N_{Fe} = 7,52 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

$$E_B = E_B^{Fe} = 28945,5 \text{ J/mol}$$

Tais valores acima admitidos por Dong *et al.* (2009) e Yen & Huang (2003) são referentes ao coeficiente de difusão, número de sítios aprisionadores e energia

de ligação aprisionamento para o ferro puro a temperaturas de 298 a 300K. Além disso, esses parâmetros podem ser aplicados para o cálculo da densidade de sítios aprisionadores para qualquer outro tipo de aço ou liga metálica.

Chaudhari e Radhakrishnan (1993), propõem um modelo para a determinação da densidade de sítios aprisionadores, também com base nos modelos de McNabb e Foster (1963), e de Oriani (1970). Os modelos matemáticos para examinar e determinar a densidade dos sítios aprisionadores, são propostos de acordo com as condições de concentração e fluxo de hidrogênio. A Tabela 2-1, mostra um resumo dos modelos matemáticos que são aplicados de acordo com o tipo de situação.

Tabela 2-1 – Modelos Matemáticos para Determinação da Densidade de Sítios Aprisionadores de Hidrogênio com Base na Concentração e Fluxo de H₂.

Densidade de Aprisionadores – N_T.			
Modelo/ Condição	Para baixas coberturas de aprisionadores	Para altas coberturas de aprisionadores	Para altas coberturas de aprisionadores e D _{ef} >> D _{ap} .
1. Concentração constante de Hidrogênio	$\frac{p}{k} \left(\frac{D_{ef}}{D_{ap}} - 1 \right)$	$\left(\frac{D_{ef}}{D_{ap}} - 1 \right) \frac{C_0}{3} = \frac{1}{3} (C_s - C_0)$	$\frac{J_{\infty} \cdot L}{3D_{ap} \cdot F}$
2. Fluxo constante de Hidrogênio	$\frac{3p}{k} \left(\frac{D_{ef}}{D_{ap}} - \frac{1}{3} \right)$	$\left(\frac{D_{ef}}{D_{ap}} - \frac{1}{3} \right) \cdot C_0 = \left(C_s - \frac{C_0}{3} \right)$	$\frac{J_{\infty} \cdot L}{D_{ap} \cdot F}$
3. Cobertura constante de hidrogênio	$\frac{1.67p}{k} \left(\frac{D_{ef}}{D_{ap}} - 0.6 \right)$	$\left(\frac{D_{ef}}{D_{ap}} - 0.6 \right) \frac{C_0}{1.8} = \left(\frac{C_s}{1.8} - \frac{C_0}{3} \right)$	$\frac{J_{\infty} \cdot L}{1.8D_{ap} \cdot F}$

Fonte: Chaudhari e Radhakrishnan (1993).

Uma restrição importante que deve ser feita para essas expressões é que só são aplicáveis para os casos em que C_s > C₀, onde o termo C_s é concentração total de hidrogênio, sendo definida pela expressão:

$$C_s = \frac{D_{ef} \cdot C_0}{D_{ap}} \quad (2.14)$$

Além disso, vale ressaltar que todas as expressões mostradas na Tabela 2-1 devem ser multiplicadas pela constante de Avogadro para a determinação da densidade de sítios aprisionadores.

2.2.2.2 Identificação dos Sítios Aprisionadores de Hidrogênio pelas Curvas de Permeação.

Como citado anteriormente, os aprisionadores de hidrogênio podem ser de dois tipos: reversíveis e irreversíveis. É possível a identificação dos tipos de aprisionadores presentes em um metal a partir da análise das curvas de permeação normalizadas. Essas curvas normalizadas são plotadas na forma da razão entre o fluxo de hidrogênio normal e o fluxo de hidrogênio no estado estacionário em função da variável adimensional, τ . Essa variável adimensional é obtida da expressão do modelo matemático que será adotado no ensaios de permeação, ou seja depende se o método adotado será galvanostático-potenciostático ou duplo potenciostático. Esse dois modelos serão discutidos posteriormente no Capítulo 3 deste trabalho. A distância entre as curvas de permeação normalizada e uma curva normalizada teórica, é o que identifica o tipo de aprisionador, como mostra a Figura 2-4.

A curva teórica, também é obtida a partir do modelo matemático referente ao tipo de método adotado no ensaio de permeação. Para a obtenção da curva teórica deve ser utilizado o coeficiente de difusão do hidrogênio em metal puro associada a solução da segunda lei de Fick e condições de contorno adequadas ao método eletroquímico empregado.

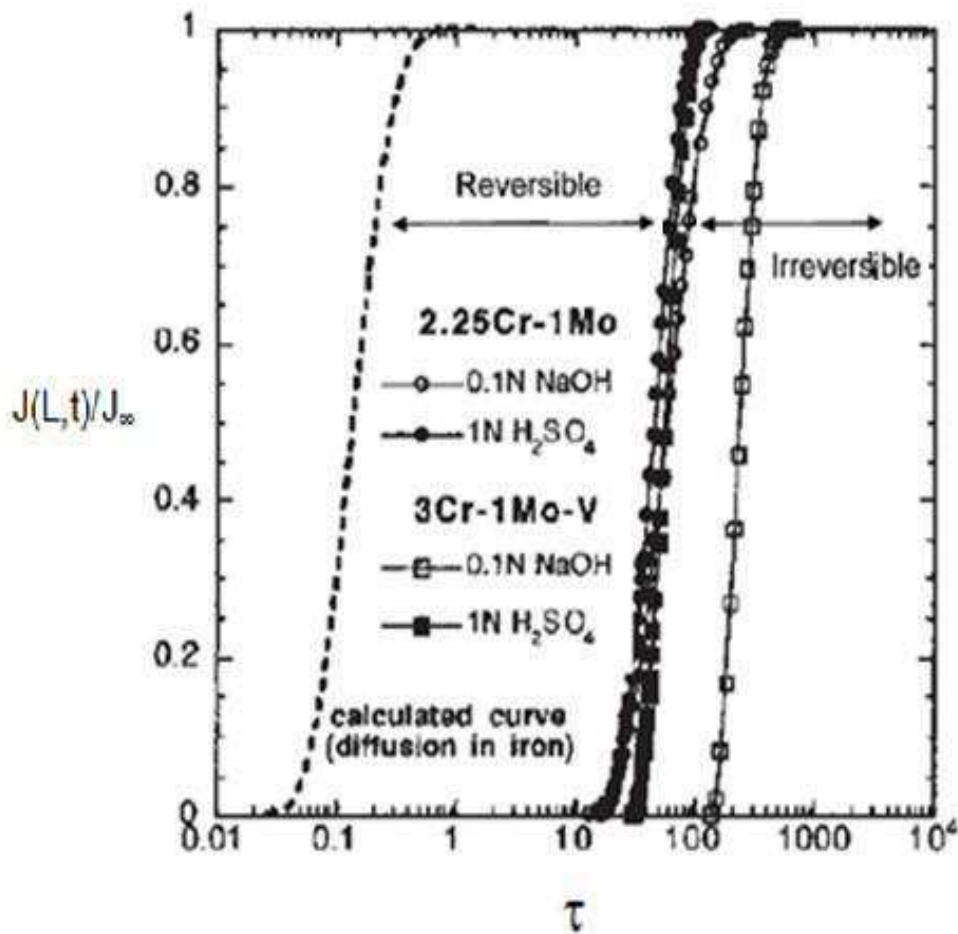


Figura 2-4 – Transientes normalizados da permeação de hidrogênio em aços 2.25Cr-1Mo e 3Cr-1Mo-V. Carregamento catódico (a) 0.1N NaOH(-1350 mV/SCE) e 1N H₂SO₄ a (5 mA/cm²). (b) Carregamento catódico 1N H₂SO₄ a 0.1 e 5 mA/cm² (Adaptado de BRASS *et al*, 2004).

2.2.2.3 Identificação e determinação da densidade de sítios aprisionadores pelo método da dessorção térmica de hidrogênio

O método de dessorção térmica de hidrogênio (*Hydrogen Thermal Desorption, HTD*) é descrito por Maroef *et al.* (2002). Nesse método, um metal carregado com hidrogênio é submetido a alta temperatura, visto que na dessorção por hidrogênio a natureza dos sítios aprisionadores é sensível a temperatura e a geometria da amostra.

Dentro de um dispositivo de medição de gás hidrogênio, geralmente conectado a um cromatógrafo de gás (com detector de condutividade térmica), o metal é aquecido para desgaseificar a supersaturação de hidrogênio. A Figura 2-5, mostra um esquema do processo de dessorção térmica.

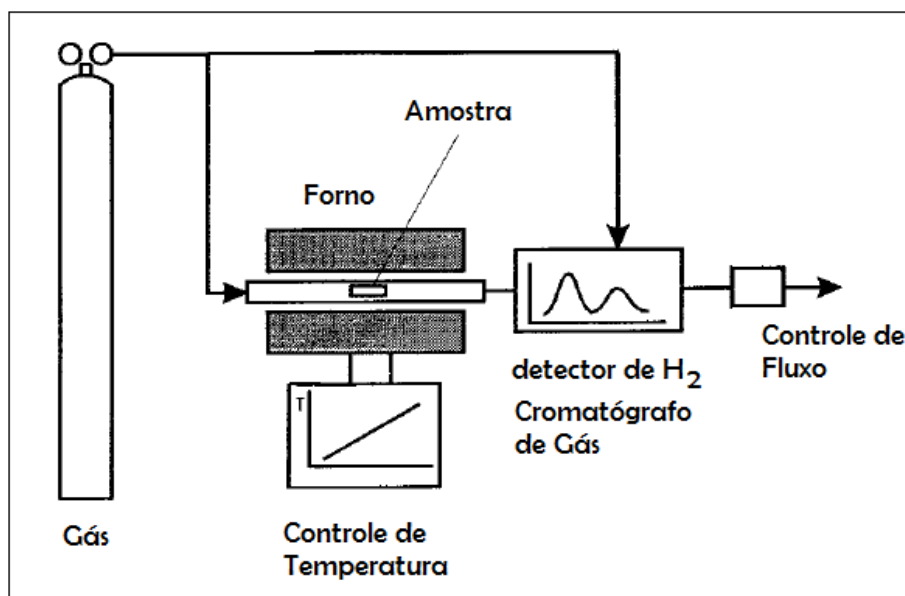


Figura 2-5 – Esquema experimental do método de dessorção térmica de Hidrogênio (*Hydrogen Thermal Desorption, HTD*), Adaptado de MAROEF *et al.* (2002).

Através da taxa de aquecimento constante, é possível obter picos diferentes de evolução de hidrogênio correspondentes a diferentes tipos de sítios aprisionadores na amostra. Ao contrário da técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio, o método da dessorção permite que apenas um aprisionador ativo libere hidrogênio sem que exista interferência significativa a partir de outros aprisionadores. Desta forma, diferentes tipos de aprisionadores que coexistem na espécie podem ser identificados. Semelhante ao método de permeação, as análises HTD baseiam-se também sobre as mesmas duas categorias discutidas para a técnica de permeação. A primeira tem como base a formulação de difusão aparente de Oriani (1970), e é proposta por Ono e Meshi (1992). A segunda categoria tem o modelo proposto por Lee & Lee (1987), o qual é baseado nos modelos de McNabb e Foster (1963) e Kissinger (1957).

- **Modelo de Ono e Meshi para aprisionamento de hidrogênio**

Tendo como base o modelo de difusão aparente de Oriani (1970), Ono e Meshi (1992) propuseram que para a evolução de gás em um metal, o coeficiente de difusão depende do tempo (devido à mudança de temperatura com o tempo) e é independente do espaço do sítio. Essa evolução de hidrogênio a partir da espécie foi expressa como:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = -\alpha^2 \cdot D_L (C_L - \theta) = -\alpha^2 \cdot D_{ap} (c - \theta) \quad (2.15)$$

Sendo θ a concentração de equilíbrio de hidrogênio e α o valor mais baixo que satisfaz as condições de contorno para a expressão acima. Os parâmetros α e θ são definidos respectivamente por:

$$\alpha = \frac{\pi}{2} \quad (2.16)$$

$$\theta = \frac{n_L}{N_{Fe}} = 0,00185 \cdot (p_{H_2})^{1/2} \exp(-3440/T) \quad (2.17)$$

Onde: n_L é a densidade de sítios intersticiais normais.

N_{Fe} é a densidade de sítios aprisionadores no ferro puro para temperaturas de 298K a 300K.

p_{H_2} é a pressão do gás hidrogênio

T é a temperatura.

O coeficiente de difusão aparente, D_{ap} , é menor que o coeficiente de difusão do hidrogênio na matriz com defeitos, D_L , sendo definido como:

$$D_{ap} = \frac{D_L C_L}{C_L C_T} = \frac{D_L}{1 + [1 + (\kappa/p) c_T^0]} \quad (2.18)$$

Onde a razão entre os parâmetros κ e p é definida como sendo:

$$\frac{k}{p} = \gamma \exp(E_B / RT) \quad (2.19)$$

Sendo γ a relação entre os parâmetros de liberação e captura de hidrogênio.

Uma vez que D_L e κ/p são funções da temperatura, as curvas obtidas serão ajustadas pela solução numérica da Equação (2.15) para se obter os parâmetros de aprisionamento E_B e γ .

- **Modelo de Lee & Lee para aprisionamento de hidrogênio**

O modelo de Lee & Lee (1987), basea-se nas formulações de Kissinger (1957) e de McNabb e Foster (1963). É uma análise mais simplificada, onde considera-se a energia de ativação para liberação do hidrogênio aprisionado, ao invés da energia de ligação. Assumindo que os átomos de hidrogênio só podem escapar dos sítios aprisionadores durante o aquecimento, a taxa de liberação de hidrogênio a partir de locais de aprisionamento pode ser expressa como:

$$\frac{dX_R}{dt} = R_C (1 - X_R) \exp\left(-\frac{E_T}{RT}\right) \quad (2.20)$$

Onde: $\frac{dX_R}{dt}$ é o fluxo de liberação instantâneo de hidrogênio a partir de um sítio aprisionador.

X_R é a fração de hidrogênio liberado.

R_C é a velocidade de liberação constante de hidrogênio.

$(1 - X_R)$ corresponde a ϕ na Equação 2.2.

Sendo E_T a energia total de aprisionamento, que é a soma da energia de ligação de aprisionamento, E_B , e o ponto de energia de sela, E_S , temos:

$$E_T = E_B + E_S. \quad (2.21)$$

2.2.3 Fatores que Interferem no aprisionamento de hidrogênio.

Muitos estudos descrevem que fatores como temperatura e aplicação de altos potenciais de corrosão, quando associados aos defeitos microestruturais, podem interferir de modo significativo no processo de aprisionamento de hidrogênio. Essa influência seria notada, principalmente, sobre os coeficientes de difusividade aparente e efetivo, o que implicaria em efeitos sobre a determinação dos sítios aprisionadores.

2.2.3.1 Efeito da temperatura no aprisionamento de hidrogênio

Maroef *et al.* (2002), faz referência de que a classificação do tipo de aprisionadores a partir da demarcação do valor da energia de ligação decorre de estudos realizados isotermicamente à temperatura ambiente. Em princípio, a natureza reversível de um local de aprisionamento é relativa. Com base na termodinâmica estatística, um aprisionador com uma energia constante de ligação de 100 kJ/mol é irreversível à temperatura ambiente, mas torna-se reversível a temperaturas elevadas.

Rivera *et al.* (2011), no seu trabalho considera que os valores de N e ΔG não serão afetados em temperaturas entre 30°C e 70°C. Nessa faixa de temperatura, os aprisionadores, isto é a natureza e a densidade dos defeitos microestruturais, não serão alterados.

Segundo Shi (1991), é certo que a temperatura influencia tanto na difusividade e solubilidade do hidrogênio no material quanto na capacidade dos

sítios aprisionadores reterem hidrogênio. Com o aumento da temperatura, torna-se maior o ingresso de hidrogênio para dentro do metal, e conseqüentemente mais hidrogênio seria aprisionado.

Dos dados obtidos em experimentos de permeação, Choo e Lee (1982), mostraram que uma grande quantidade de hidrogênio pode ser dissolvida em ferro e aço em altas temperaturas, porque o processo de solubilidade do hidrogênio aumenta com a elevação da temperatura. Nesta situação é fácil chegar a um estado supersaturado de hidrogênio. Isto provoca um aumento do coeficiente de difusividade aparente (D_{ap}) e como consequência interfere no aprisionamento dos átomos de hidrogênio, pois a altas temperaturas os sítios aprisionadores não serão tão efetivos.

Skjellerudsveen *et al.* (2010) mostraram que o coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) aumentou de uma ordem de grandeza de 10, a partir dos ensaios efetuados a 25°C para os ensaios realizados a 70°C, ou seja o aumento da temperatura levou a um alto coeficiente de difusão. Com isso, a quantidade de sítios aprisionadores reversíveis encontrados foi extremamente alto, na ordem de 10^{19} cm^{-3} .

2.2.3.2 Efeito do potencial sobre o aprisionamento de hidrogênio.

Como citado anteriormente na sessão 2.2.2, na investigação sobre o aprisionamento de hidrogênio, a aplicação da técnica eletroquímica de permeação é bastante utilizada para avaliar a quantidade e os diferentes tipos de sítios aprisionadores em materiais metálicos.

Segundo Bockris e Subramanyan (1971), durante o processo eletroquímico de permeação, a aplicação de altos potenciais para proteção catódica (potenciais de geração do hidrogênio molecular) provocar uma expansão de defeitos microestruturais, devido ao aumento do fluxo de hidrogênio durante o processo de permeação. Desta forma, mais hidrogênio irá ser absorvido pelo metal, tendo como efeito a retenção continua de hidrogênio pelos sítios aprisionadores, em lugares específicos da rede, sem que se atinga um estado estacionário bem definido. Logo, o transiente apresentará certas “anomalias”, isto é, o transiente foge do seu perfil normal como observado na Figura 2-6.

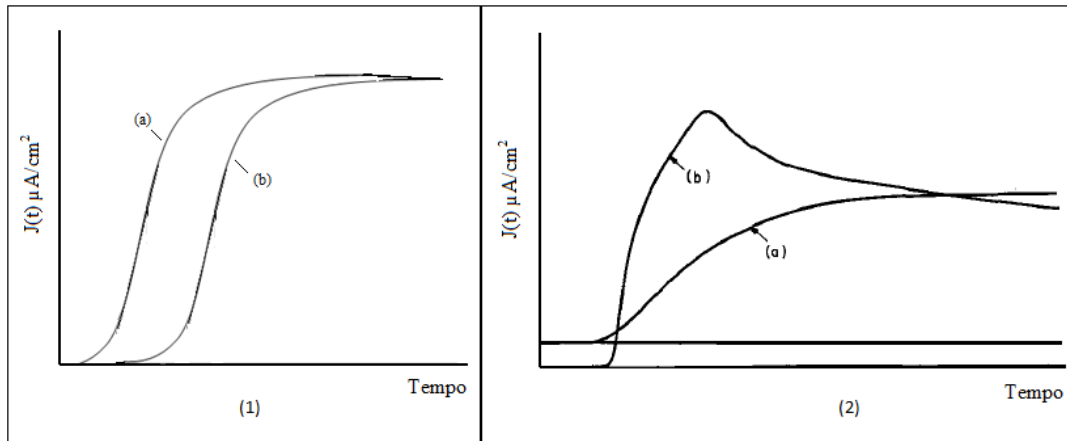


Figura 2-6 – Curvas de permeação: (1) curva típica de permeação sem presença de anomalias em seus transientes (a e b); (2) curva de permeação apresentando anomalia no segundo transiente (b) (Adaptado de BOCKRIS e SUBRAMANYAN,1971).

Para compreender melhor o que representa um transiente anômalo, a Figura 2-6 mostra a diferença entre curvas de permeação típicas que devem ser obtidas durante os ensaios de permeação e curvas de permeação com anomalias. Observa-se que na Figura 2-6 (2), o transiente b apresenta um comportamento atípico, isto é, sobrepõe-se ao primeiro transiente, quando deveria ocorrer o inverso, visto que no segundo transiente, supondo-se que já exista uma quantidade de hidrogênio retido no interior do metal, o processo de difusão deve sofrer um retardo, em virtude do aprisionamento do hidrogênio, e como consequência a segunda curva deve estar abaixo da primeira, como é mostrado na Figura 2-6 (1).

Para casos de transientes anômalos, a determinação dos coeficientes de difusão torna-se menos preciso. Isto se deve ao fato de que a determinação do intervalo de tempo *time lag*, necessário para a obtenção desse coeficiente e que corresponde a uma determinada taxa do fluxo de permeação no estado estacionário, torna-se de difícil identificação, visto que o ponto onde o fluxo começa a atingir o estado estacionário não fica bem evidenciado e isso pode levar a obtenção de um *time lag* menos preciso, ou seja, isto implicaria numa determinação equivocada do coeficiente de difusão e consequentemente do número de sítios aprisionadores de hidrogênio. Outra consequência dessas irregularidades, é que ao se fazer a normalização dessas curvas não é possível identificar os tipos de aprisionadores.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

3.1 INTRODUÇÃO

No decorrer das últimas décadas a eletroquímica teve um surpreendente avanço. A aplicação de métodos eletroquímicos são muitas vezes indispensáveis no estudo e análise da deteriorização de materiais, principalmente de processos corrosivos em materiais metálicos.

As técnicas eletroquímicas, do ponto de vista teórico, envolvem principalmente dois parâmetros: o potencial elétrico (V) de um sólido condutor e a intensidade de corrente de eletrólise (Coulomb/segundo). O potencial elétrico é parâmetro conclusivo de todos os aspectos termodinâmicos de um sistema eletroquímico e a intensidade de corrente elétrica, define os aspectos cinéticos e, portanto, a velocidade troca de carga elétrica entre o condutor sólido e as espécies (iônicas) solubilizadas presentes na interface metal-solução (LÓPEZ, 2010).

O conhecimento de tais parâmetros possibilita a obtenção de informações importantes, tais como taxa e tipos de corrosão, o que permite o desenvolvimento e aplicação de métodos anticorrosivos.

Neste capítulo será abordado a técnica de proteção catódica e as técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e permeação de hidrogênio, as quais foram aplicadas neste trabalho para a obtenção de parâmetros que permitiram analisar o aprisionamento de hidrogênio em diferentes tipos de metais, neste caso, em aços API 5L X65 e API 5L X70.

3.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A corrosão em materiais metálicos manifesta-se em diferentes tipos de meios, contudo o meio em que ela ocorre com maior frequência é o aquoso. Nesse meio o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico. Deste modo, as técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas para avaliação, controle e investigação da corrosão de metais que sofrem diferentes ataques corrosivos (WOLYNEC, 2003).

Dentre os processos corrosivos mais comuns em metais, destaca-se a corrosão pelo ataque de hidrogênio. Esse tipo de corrosão tem sido, ao longo das últimas décadas, extensivamente investigada pela aplicação da técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio. Somada a essa técnica, uma determinação prévia da polarização potenciodinâmica, permite estabelecer a densidade de corrente associada ao potencial de proteção catódica induzida o qual é o potencial aplicado para produção do hidrogênio molecular.

3.2.1 Proteção catódica

Segundo descreve a norma DVN RP – B401 (2010), proteção catódica (CP) pode ser definida como proteção eletroquímica através da diminuição do potencial de corrosão para um nível em que a taxa de corrosão do metal é significativamente reduzida (ISO 8044, 1999) ou como uma técnica para reduzir a corrosão em uma superfície de metálica, tornando a superfície catódica (NACE RP0176, 1994).

Nunes (2007), cita que devido às heterogeneidades do meio e do próprio metal, surgem regiões anódicas e catódicas na superfície metálica, com fluxo de corrente no sentido das áreas anódicas para as áreas catódicas. Esta corrente flui através do eletrólito e o retorno se dá na própria superfície fechando, desta forma, o circuito elétrico. A proteção catódica visa a eliminação das áreas anódicas através do fornecimento de um fluxo contrário ao originalmente presente, por meio de uma fonte externa de corrente. Esta corrente deve ser tal que situe o potencial eletroquímico da estrutura metálica na região de imunidade. Essa região pode ser observada através de um diagrama E x pH, ou Diagrama de Pourbaix, como exemplo, a Figura 3-1 mostra o comportamento de um metal, onde verifica-se que em função do pH do meio, há um potencial abaixo do qual o metal se encontra imune à corrosão. Este domínio é limitado por uma concentração arbitrariamente pequena de M^{2+} gerado na reação anódica do ferro: $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$. O potencial apresentado no diagrama pode ser medido em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, sendo que na prática de proteção catódica é comum o uso de outros

eletrodo de referência como Cu/CuSO_4 , no caso de medições em estruturas enterradas, de Ag/AgCl e eletrodo de calomelano saturado (ECS).

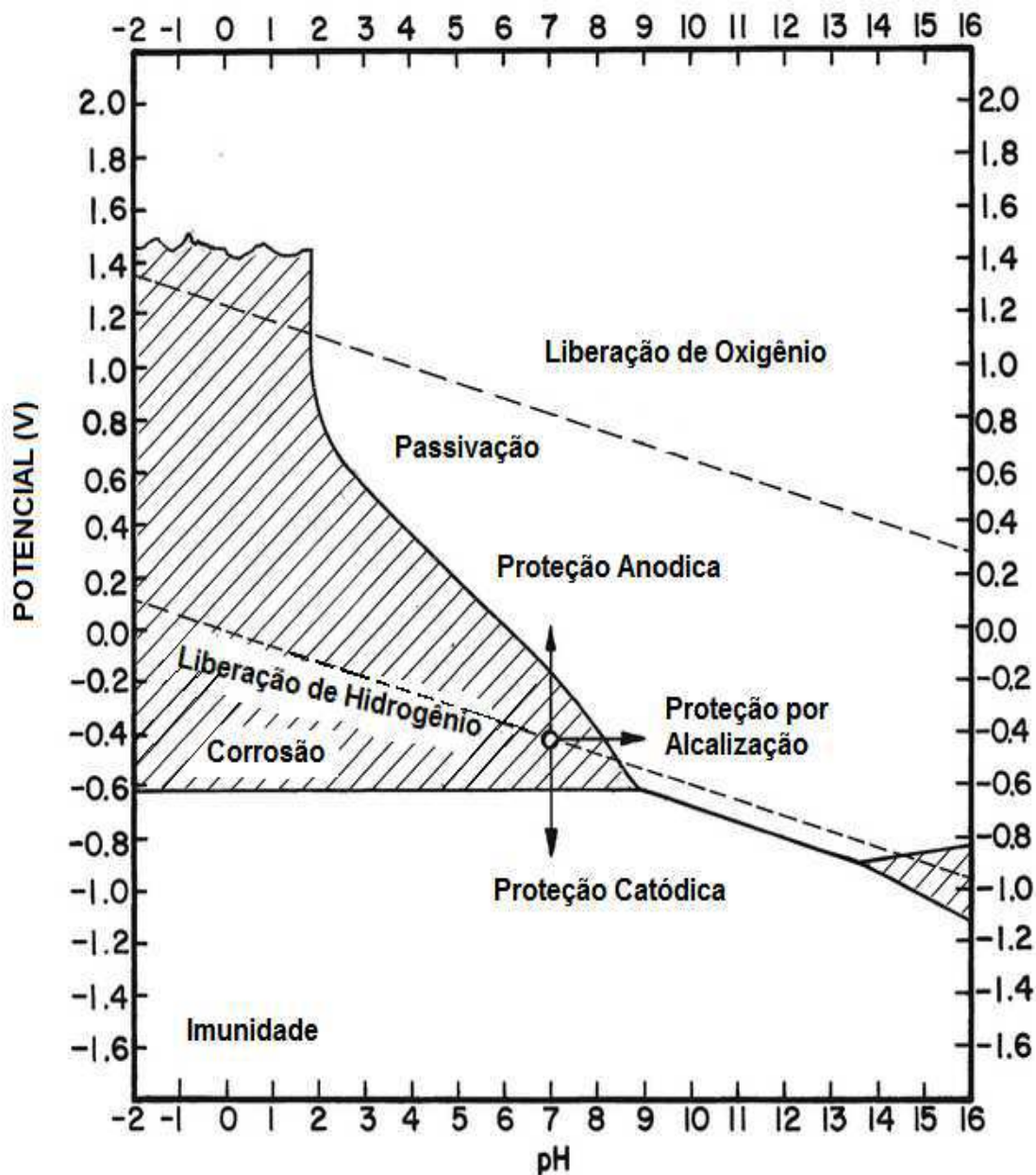


Figura 3-1 – Diagrama de Pourbaix para um metal: equilíbrio potencial – pH
(Fonte: Adaptado de HAMILTON, 2011).

Segundo Gentil (2007), são três os mecanismos que podem ocasionar a redução da corrosão quando se aplica a proteção catódica. O primeiro mecanismo consiste no potencial do metal atingir um determinado valor tal que, em todas as

áreas do metal, só ocorre um processo catódico, o que impede a seguinte reação de ocorrer:



O segundo mecanismo ocorre quando o eletrólito adjacente à superfície metálica se torna mais básica devido à redução dos íons hidrogênio ou à redução do oxigênio.



O terceiro mecanismo é para o caso de materiais metálicos ferrosos, em que a elevação do valor do pH, devida à formação de OH^{-} , pode servir de inibição para a corrosão. A elevação do pH pode acarretar a precipitação de substâncias insolúveis, como $CaCO_3$ e $Mg(OH)_2$, que pode depositar-se sobre o metal produzindo uma camada protetora.

3.2.1.1 Formas de aplicação da proteção catódica

A obtenção da proteção catódica pode ser obtida através de dois métodos: proteção catódica galvânica ou proteção catódica por corrente impressa. Na proteção catódica galvânica, também chamada de sistema sacrificial, pois os anodos galvânicos sacrificam a si mesmos para proteger o aço estrutural ou a tubulação contra a corrosão, como mostrado na Figura 3-2, o fluxo de corrente a ser fornecido é originado da diferença de potencial existente entre o metal a proteger e um anodo de sacrifício geralmente de magnésio ou alumínio, que deve ter o potencial menos nobre ou mais negativo na série de potenciais (ANEXO 3-1) em relação ao metal que se quer proteger.

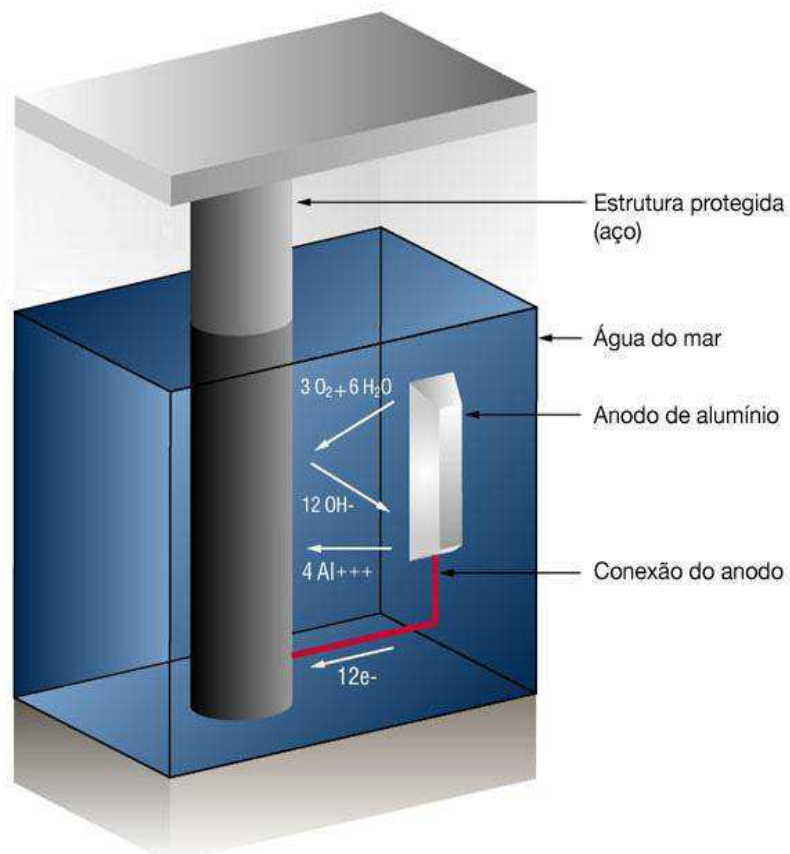


Figura 3-2 – Mecanismo de proteção catódica galvânica (BAXTER e BRITTON, 2011).

No caso da proteção catódica por corrente impressa, esta se caracteriza pelo fornecimento de uma corrente elétrica ao sistema através de uma fonte externa retificada. A Figura 3-3 mostra um esquema do método de proteção catódica por corrente impressa.

Devido às altas correntes envolvidas em muitos sistemas em água do mar, não é incomum usar sistemas de corrente impressa. Os sistemas de corrente impressa usam anodos de um tipo que não se dissolve facilmente em íons metálicos, mas sustenta uma reação alternativa, a oxidação dos íons de cloreto dissolvidos (BAXTER e BRITTON, 2011).

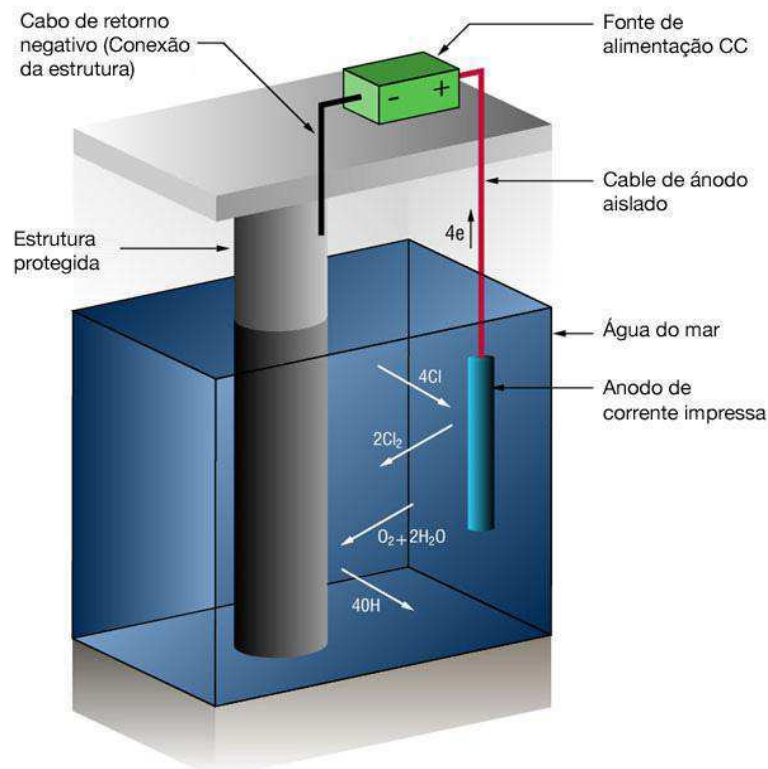


Figura 3-3 – Mecanismo de proteção catódica por corrente impressa (BAXTER e BRITTON, 2011).

Maiotes detalhes sobre proteção catódica, podem ser encontrados nas literaturas especializadas de Gentil (2007) e Nunes (2007) .

3.2.1.2 Potenciais de proteção catódica

Segundo Gentil (2007), a forma mais segura e aplicada no mundo inteiro para saber se uma estrutura metálica encontra-se protegida catodicamente consiste nas medições dos potenciais estrutura/eletrólito: tubo/solo, estaca/água, tanque/solo, etc.

Tais medições são realizadas com o auxílio de um eletrodo de referência e a utilização no campo das meias-células ou eletrodos de $\text{Cu} | \text{CuSO}_4$ (para solos) e de $\text{Ag} | \text{AgCl}$ (para água do mar ou eletrólitos líquidos).

De acordo com a norma BS EN 13173 (2001) e a ISO 12473 (2006), o critério aceito para proteção de aço em água do mar aerada, é a utilização de um potencial mais negativo que -0,80 volts (-800mV) (eletrodo de referência $\text{Ag} | \text{AgCl}/\text{água do mar}$). Em caso de aço leve um limite negativo de -1,10 volts (-1100mV) é geralmente recomendado.

A Figura 3-4 apresenta uma comparação entre os eletrodos de referência utilizados normalmente para um ambiente marinho em conjunto com uma breve descrição dos efeitos de potencial em aço em água do mar.

De acordo com Kean e Davies (1981), existem algumas limitações para o uso de proteção catódica. Potenciais negativos excessivos podem causar corrosão acelerada de estruturas como de chumbo e alumínio por causa dos ambientes alcalinos criados no cátodo.

A ISO 12473 (2006) cita que no caso de aços de alta resistência (forças de rendimento $> 700 \text{ N/mm}^2$), devido a um risco de fragilização por hidrogênio é importante evitar o excesso de polarização. Assim, tem sido prático utilizar potenciais no intervalo -0,80 volts (-800 mV) a -0,95 volts (-950 mV) (eletrodo de referência de $\text{Ag} | \text{AgCl}/\text{água do mar}$) para muitas aplicações. E geralmente, como resultado da aplicação de proteção catódica para os potenciais mais negativos ocorre produção de hidrogênio, que devido ao seu pequeno tamanho podem difundir-se através do metal.

De acordo com a norma BS EN 13173 (2001), onde existe uma possibilidade de descolamento do revestimento e fadiga por corrosão, o limite negativo deve ser mais positivo e este limite negativo deve ser documentado.

Embora as normas não recomendem o uso de um potencial de proteção catódico mais negativo que -1100mV, devido aos riscos anteriormente citados, dependendo da aplicabilidade do metal e das condições que está submetido (se o meio em que o metal está imerso é alcalino ou ácido) esse limite pode ser estendido para que se atinga uma proteção catódica mais eficaz.

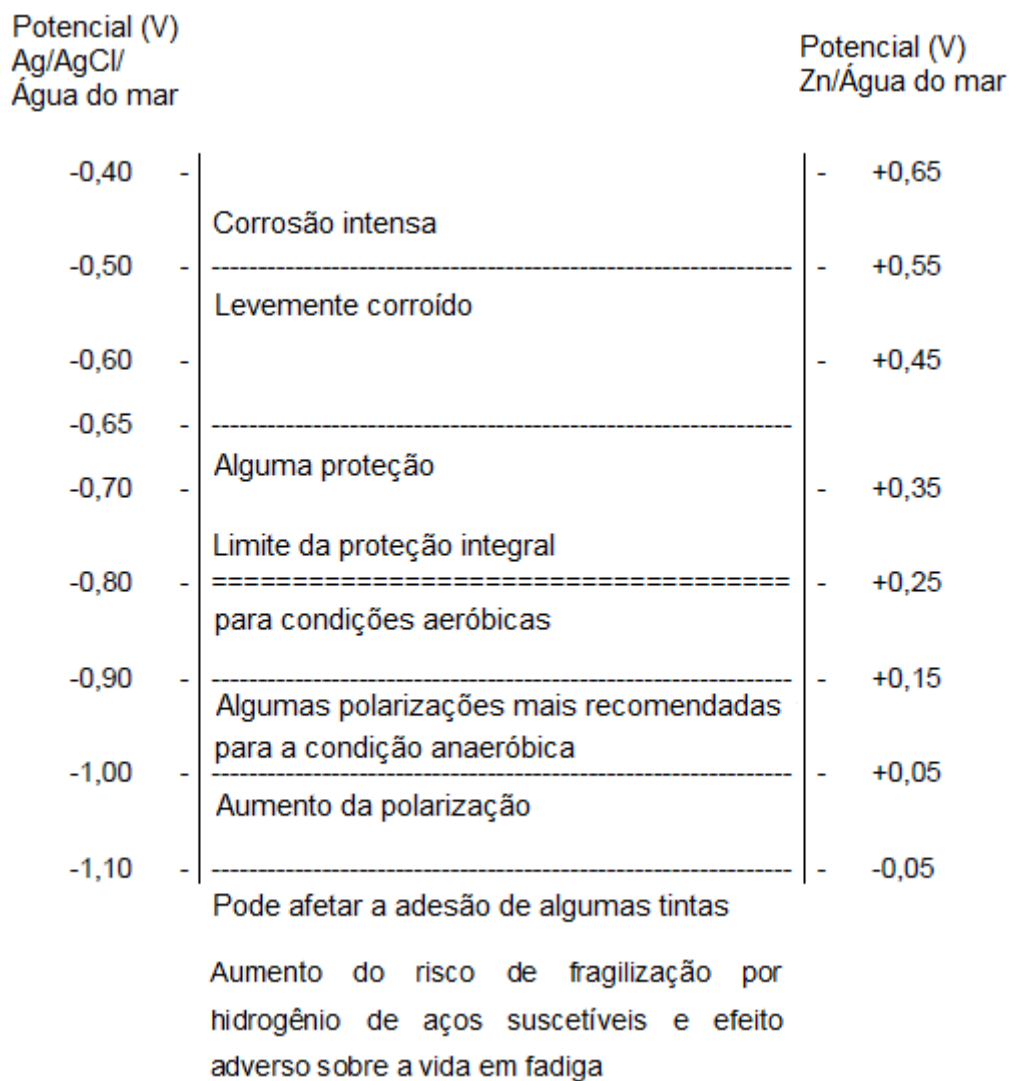


Figura 3-4 – Protecção catódica e regimes de polarização de aço expresso como uma função do potencial de eléctrodo (ISO 12473, 2006).

3.2.2 Técnica de polarização potenciodinâmica

A técnica de polarização potenciodinâmica ou potenciocinética consiste em levantar uma curva de polarização de uma amostra metálica imersa em uma solução de ensaio (WOLYNEC, 2003).

A polarização potenciodinâmica consiste de uma varredura contínua do potencial da amostra medido em relação a um determinado potencial fixo dado por um eletrodo de referência (ECS, Ag/AgCl, NHE, etc.). Uma curva típica de polarização é mostrada na Figura 3-5. Observa-se regiões denominadas catódica e anódica, esta última subdividida em regiões ativa, passiva e transpassiva. Esta é uma curva de polarização típica para aços inoxidáveis em meio ácido. Na região catódica a taxa de dissolução do metal é baixa, devido a predominância de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio. Todo o trecho anódico representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a dissolução anódica (corrosão) do metal, podendo haver redução ou oxidação de compostos da solução utilizada. (MAGNABOSCO,1995).

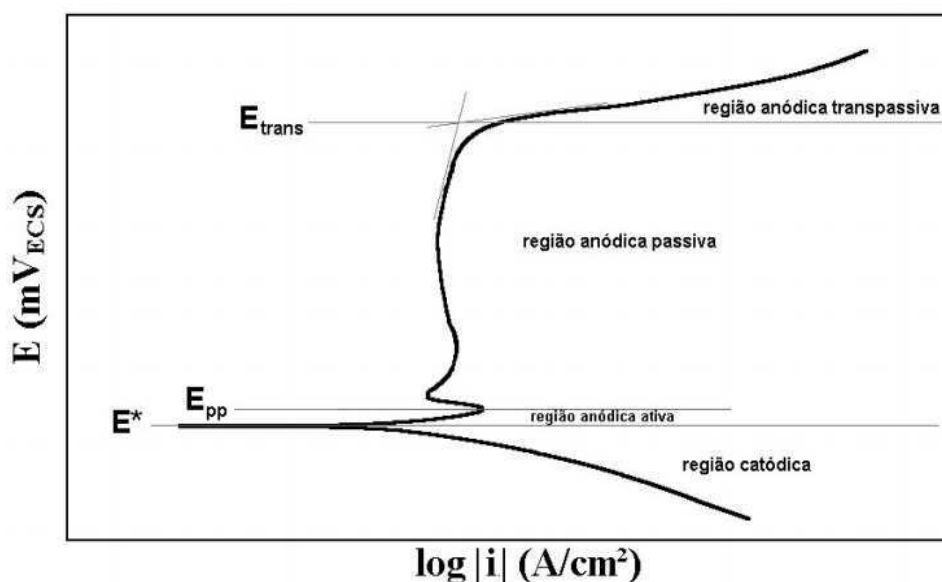


Figura 3-5 – Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido (LEIBEL, 2007).

Como mencionado anteriormente, no caso específico da realização de um teste eletroquímico de permeação por hidrogênio, o ensaio potenciodinâmico é realizado anteriormente com a finalidade de extrair, a partir da curva de polarização, os potenciais de geração de hidrogênio a serem utilizados.

3.2.3 Técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio.

A técnica eletroquímica de permeação por hidrogênio foi desenvolvida por Devanathan e Stachurski em 1962 (ASTM G148-97, 2003). Segundo descreve a ISO 17081 (2011), que regulamenta a aplicação dessa técnica, algumas das vantagens do uso desse 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 do consumo de hidrogênio do metal exposto.

A técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio utiliza uma célula eletroquímica de dois compartimentos (o de geração e o de detecção de hidrogênio), conforme a representação esquemática da Figura 3-6:

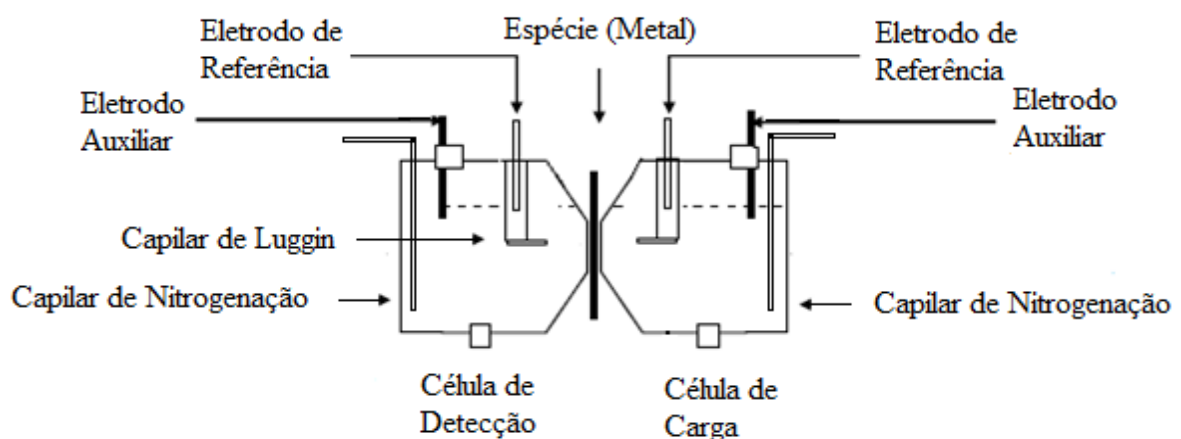


Figura 3-6 – Esquema da célula eletroquímica de permeação (Adaptado de CHANDRA e DAEMEN, 2004).

A geração de hidrogênio ocorre do lado catódico também conhecido como célula de carga, onde o átomo de hidrogênio adsorvido na superfície do metal é absorvido para o interior do metal por meio da diferença de concentração. Na célula de detecção (anódica) é aplicado um potencial suficientemente anódico em relação a um eletrodo de referência de maneira a oxidar o hidrogênio difundido. O potencial aplicado para oxidar o hidrogênio, segundo a norma ASTM G148-97 (2003), deve ser de +300 mV (ECS). No entanto, esse valor poderá ser alterado de acordo com o tipo de amostra metálica utilizada nos ensaios de permeação. Na célula de carga, é aplicado um potencial para a geração de hidrogênio, o qual é determinado a partir dos ensaios preliminares de polarização potenciodinâmica.

3.2.3.1 Modelo matemático da técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio

No decorrer do ensaio eletroquímico de permeação de hidrogênio, a variação da concentração de hidrogênio no metal irá depender tanto da posição como do tempo, caracterizando portanto um estado transiente. Como se sabe, esse fenômeno é descrito pela 2ª Lei de Fick da difusão, a qual é expressa pela Equação (3.4):

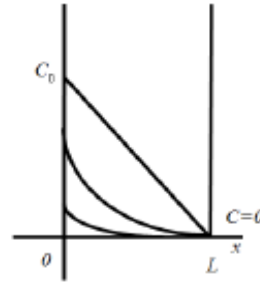
$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.4)$$

Para avaliar eletroquimicamente como o perfil de concentração do hidrogênio evolui em função do tempo até atingir um perfil linear no estado estacionário, a expressão (3.4) deve ser resolvida satisfazendo as condições de contorno apropriadas ao ensaio eletroquímico, ou seja, potencioestático ou galvanostático. Empregando-se o método duplo-potencioestático a condição de contorno na célula de produção de hidrogênio assegura uma concentração constante de hidrogênio enquanto que no método galvanostático-potencioestático a célula de carga assegura um fluxo ou produção constante de hidrogênio (ARAÚJO, 2009).

O problema do método potenciostático é que a concentração constante de hidrogênio (atômico) nem sempre é alcançada devido a fatores interferentes como a cobertura da superfície de carga por microbolhas de hidrogênio aderidas.

No caso do teste duplo-potenciostático, as condições de contorno utilizadas na resolução da expressão (3.4) serão:

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

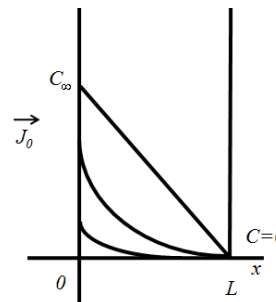


E para este caso, a solução da 2ª Lei de Fick será dada por:

$$C(x,t) = C_0 - C_0 \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_1^{\infty} -\frac{C_0}{n} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \exp\left(-\frac{Dn^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \quad (3.5)$$

Segundo Boes e Züchner (1976), para o caso do método ser galvanostático-potenciostático, onde a superfície de carregamento é exposta a um fluxo constante de hidrogênio e a superfície de saída é mantida sob uma concentração zero de hidrogênio, as condições de contorno serão:

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



Neste caso, a solução da 2ª Lei de Fick será:

$$C(x,t) = \frac{j_0(L-x)}{D} - \frac{8J_0L}{D\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \operatorname{sen} \frac{2n+1}{2L} \pi(L-x) \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right) \quad (3.6)$$

Após um certo intervalo de tempo o sistema entra em equilíbrio estabelecendo um gradiente linear de concentração. Neste caso, o fluxo de hidrogênio é obtido a partir da 1ª Lei de Fick expressa por:

$$J(L,t) = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=L} \quad (3.7)$$

Onde (L,t) é determinado experimentalmente a partir da seguinte relação:

$$J(L,t) = \frac{i(L,t) - i(L,0)}{A} \quad (3.8)$$

Sendo $i(L,t)$ e $i(L,0)$ a intensidade de corrente anódica no tempo t e de *background* respectivamente e A a área geométrica efetiva de permeação.

Combinando-se as Expressões (3.5) e (3.7), para o método duplo-potenciostático teremos:

$$J(L,t) = J_{\infty} \left[1 + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right) \right] \quad (3.9)$$

Por outro lado, combinando-se agora as Equações (3.6) e (3.9) para o caso do método galvanostático-potenciostático teremos:

$$J(L,t) = J_{\infty} \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4L^2}\right) \right] \quad (3.10)$$

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 3-7, fornece o chamado *break-through time*, t_b (BOES e ZÜCHNER, 1976).

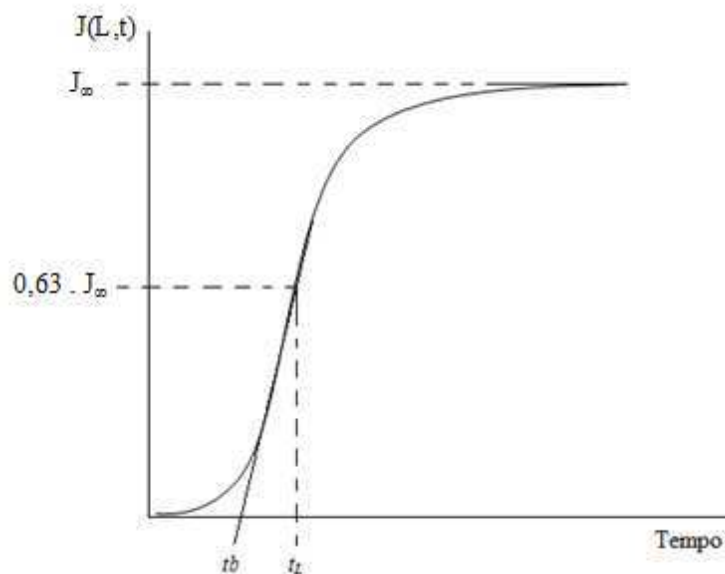


Figura 3-7 - Identificação dos tempos característicos em uma curva (transiente) de permeação de hidrogênio.

O *break-through time*, t_b , representa o tempo necessário para que as primeira moléculas de hidrogênio sejam oxidadas, enquanto que o *time lag*, t_L , representa o tempo em $J(L,t) / J_{\infty} = 0,63$. Esse valor, segundo a norma ASTM G148-97 (2003), é o ponto onde começa a ocorrer a saturação da matriz metálica pelo hidrogênio.

A partir de um certo tempo a quantidade total de hidrogênio que é oxidado do lado de detecção, torna-se constante estabelecendo uma condição de equilíbrio traduzida pelo fluxo constante J_{∞} .

A interceptação sobre o eixo do tempo da extrapolação da linha reta fornece o chamado *time lag*, t_L (ARAÚJO, 2009).

Através de um tratamento matemático adequado, pode-se determinar as Equações para t_b e t_L a partir das Equações (3.9) e (3.10).

A Tabela 3-1 abaixo mostra as expressões para determinação dos tempos de *break-through time*, t_b , e o *time lag*, t_L , para os métodos galvanostático-potenciostático e duplo potenciostático.

Tabela 3-1 – Determinação dos tempos *break-through time* e *time lag*.

Métodos Eletroquímicos		
Tempos	Galvanostático-Potenciostático	Duplo-Potenciostático
<i>Time Lag</i> (t_L)	$t_L = \frac{L^2}{2D}$	$t_L = \frac{L^2}{6D}$
<i>break-through</i> (t_b)	$t_b = 0,76 \frac{L^2}{\pi^2 D}$	$t_b = 0,5 \frac{L^2}{\pi^2 D}$

Fonte: Adaptado de ARAÚJO, 2009.

Segundo descreve a norma ASTM G148-97 (2003), o coeficiente de difusão (difusividade) pode ser calculado com base no tempo decorrido (t_L) em $J(t) / J_{ss} = 0,63$, ou pelo método de inclinação do tempo *break-through* (t_b).

Um método proposto, por alguns pesquisadores, para a obtenção do coeficiente de difusividade, consiste na determinação desse coeficiente a partir da média aritmética dos coeficientes de difusão obtidos pelos tempos *break-through*, t_b , e o *time lag*, t_L . No entanto, esse método é questionável devido ao fato de que o valor extraído para o tempo t_b não é muito preciso quando comparado a determinação do *time lag*. Assim, considerando a diferença entre essas duas medidas, têm sido sugerido determinar o coeficiente de difusividade apenas pelo

valor do *time lag*. Neste trabalho, adotou-se esse último método para a determinação dos coeficiente de difusividade aparente e efetivo. Esses coeficientes são determinados utilizando a mesma expressão, como mostrado na Tabela 3-1, mas diferem quanto ao método aplicado durante o ensaio de permeação e os valores de t_b e t_L , de modo que:

- Determinação do coeficiente de ***difusão aparente e efetivo*** pelo o método galvanostático-potenciostático, usando o valor de t_L :

$$D_{ap} = D_{ef} = \frac{L^2}{2 \cdot t_L} \quad (3.11)$$

- Determinação do coeficiente de ***difusão aparente e efetivo*** pelo o método galvanostático-potenciostático, usando o valor de t_b :

$$D_{ap} = D_{ef} = 0,76 \frac{L^2}{\pi^2 \cdot t_b} \quad (3.12)$$

- Determinação do coeficiente de ***difusão aparente e efetivo*** pelo o método duplo-potenciostático, usando o valor de t_L :

$$D_{ap} = D_{ef} = \frac{L^2}{6 \cdot t_L} \quad (3.13)$$

- Determinação do coeficiente de ***difusão aparente e efetivo*** pelo o método duplo-potenciostático, usando o valor de t_b :

$$D_{ap} = D_{ef} = 0,5 \frac{L^2}{\pi^2 \cdot t_b} \quad (3.14)$$

Como explicado anteriormente no Capítulo 2, os coeficiente de difusão aparente e efetivo são determinados para o primeiro e segundo transientes, respectivamente. O conhecimento do coeficiente de difusão permite a determinação

de outros parâmetros: permeabilidade, solubilidade e concentração de subsuperfície. A permeabilidade pode ser expressa como:

$$P = j_o \times L \quad (3.15)$$

Onde J_0 definido por:

$$J_0 = \frac{J_\infty}{F} \quad (3.16)$$

Onde F é a constante de Faraday.

A solubilidade é expressar como sendo a razão entre a permeabilidade e o coeficiente de difusão, ou seja:

$$S = \frac{P}{D} \quad (3.17)$$

A permeabilidade representa a quantidade máxima de hidrogênio que atravessa uma superfície metálica de espessura conhecida num determinado tempo, enquanto que a solubilidade corresponde à concentração máxima de hidrogênio que o material pode reter (VELASCO, 2007). Já a concentração de subsuperfície, C_0 , é definida pela expressão:

$$C_0 = \frac{J_0 \times L}{D} = \frac{P}{D} \quad (3.18)$$

Esse parâmetro o qual possui a mesma dimensão do parâmetro de solubilidade, corresponde a concentração máxima de hidrogênio nas camadas situadas logo abaixo da superfície da matriz metálica. Assim como o coeficiente de difusão, a concentração de subsuperfície também pode ser aparente ou efetiva, no entanto para a determinação da densidade de sítios aprisionadores, utiliza-se a concentração de subsuperfície efetiva.

3.2.3.2 Fatores que interferem na permeação de hidrogênio

Os fatores mais importantes que podem afetar o processo de permeação por hidrogênio são: influência da microestrutura e influência da temperatura.

A. Influência da microestrutura

Os parâmetros permeabilidade, solubilidade e difusividade são fortemente influenciados pela microestrutura do metal ou liga metálica sendo estudada.

1. Aços Inoxidáveis

No caso específico dos aços inoxidáveis, estes são formados por ligas de Fe-Cr com um mínimo de 10,50% de cromo. A adição de outros elementos (silício, manganês, fósforo e enxofre) permite formar um extenso conjunto de materiais. Nos aços inoxidáveis, dois elementos se destacam: o cromo, sempre presente, por seu importante papel na resistência à corrosão, e o níquel, por sua contribuição na melhoria das propriedades mecânicas (CARBÓ, 2001).

Os aços inoxidáveis podem ser classificados em três tipos: martensíticos, ferríticos e austeníticos. As diferenças entre os três tipos de estrutura são explicados pela quantidade de cromo e carbono que estão presentes na composição do aço.

- **Aços martensíticos:**

Os aços inoxidáveis martensíticos apresentam uma determinada concentração de carbono que permite sua transformação de ferrita em austenita em altas temperaturas. Durante o resfriamento a austenita se transforma em martensita.

A martensita é uma fase rica em carbono, frágil e muito dura. A alta dureza do material temperado (estrutura martensítica) faz com que estes materiais sejam muito resistentes à corrosão (CARBÓ, 2001).

O aço inoxidável 420 é o mais comum entre os martensíticos e apresenta na sua composição pouco mais de 12% de cromo e aproximadamente 0,35% de carbono.

- **Aços ferríticos**

Segundo Carbó (2001), os aços inoxidáveis ferríticos contêm, em geral, uma quantidade de cromo superior a dos martensíticos. Isto melhora a resistência à corrosão, mas em parte sacrifica outras propriedades, como a resistência ao impacto.

Esses aços possuem de 14,5% à aproximadamente 27% de cromo, mas podem também conter alumínio, um estabilizador da ferrita (VIEIRA SEGUNDO, 2010).

- **Aços austeníticos**

A adição de níquel ou manganês como elemento de liga, em determinadas quantidades, permite transformar a estrutura ferrítica em austenítica e isso tem como consequência uma grande mudança em muitas propriedades.

Esses aços possuem excelente resistência à corrosão, excelente ductilidade (existe aqui uma grande mudança nas propriedades mecânicas se os comparamos com os ferríticos) e excelente soldabilidade. Os inoxidáveis austeníticos são utilizados em aplicações em temperatura ambiente, em altas temperaturas (até 1150°C) e em baixíssimas temperaturas (condições criogênicas), uma série de alternativas que dificilmente são conseguidas com outros materiais.

2. Aços ARBL

Outra classe considerável de aços são os de alta resistência e baixa liga. Como diz o nome, são aços com baixos teores de liga com altos limites de resistência. Eles têm as chamadas microadições de elementos de liga como o Nb, Ti e/ou V e associados com os tratamentos termo mecânicos tem microestrutura com grãos finos. No Brasil estes aços são muitas vezes referenciados como ARBL, BLAR (Baixa Liga e Alta Resistência), ou em inglês HSLA - High Strength Low Alloy (CIMM, 2012)

Os aços ABRL, são mais resistentes e tenazes do que aços carbono convencionais, dúcteis, tem boa conformabilidade e soldabilidade. O desenvolvimento dos aços ARBL de graus mais elevados de aços microligados da classe API – *American Petroleum Institute* - com maior resistência mecânica, são muitos usados em dutos para o transporte de petróleo e gás natural (ARAÚJO, 2009)

A composição química de um aço ARBL pode variar de um produto para outro. Um aço típico possui normalmente menos que 0,15% de carbono, 1,65% de manganês e níveis baixos (abaixo de 0,035%) de fósforo, enxofre e outros elementos. O baixo carbono garante boa conformabilidade e soldabilidade (CIMM, 2012)

B. Influência da temperatura

A temperatura influencia no processo difusivo pelo fato de fornecer aos átomos uma maior energia de vibração, fazendo com que os átomos passem a ocupar uma nova posição de equilíbrio. O coeficiente de difusão segue a relação de Arrhenius e é expressa pela equação (9):

$$D_{AB} = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (3.19)$$

Au (2007), observou que à temperaturas elevadas, a carga eletroquímica de hidrogênio torna-se mais eficaz para introduzir níveis elevados de hidrogênio em matérias em um curto período de tempo. Além disso, esse método é particularmente útil quando aplicado em metais com fase austenítica e que possuem baixa difusividade ao hidrogênio.

Addach *et al.* (2005) analisaram o efeito da temperatura sobre a permeação de hidrogênio em membranas de ferro puro. Os resultados obtidos mostraram que a densidade de corrente no estado-estacionário aumentou com a elevação da temperatura. Como consequência ocorreu um aumento da taxa de permeação, do coeficiente de difusão e da solubilidade.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E METODOLOGIA

4.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo mostra de forma detalhada, o conjunto de procedimentos experimentais e os materiais utilizados no estudo do processo de aprisionamento do hidrogênio em metais.

4.2 MATERIAIS UTILIZADOS

No presente trabalho, foram utilizadas amostras dos aços API 5L X65 e API 5L X70. Esses aços foram cedidos pela PETROBRÁS ao Laboratório de Soldagem da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da UFCG, sendo gentilmente repassados ao Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, da mesma instituição, para o desenvolvimento deste trabalho.

Dos aços em forma de tubo foram cortadas pequenas chapas quadráticas, que após passarem por um processo de usinagem foram transformadas em discos de 40 mm de diâmetro e com aproximadamente 1mm de espessura e área efetiva de $3,14 \text{ cm}^2$, como ilustra a Figura 4-1.

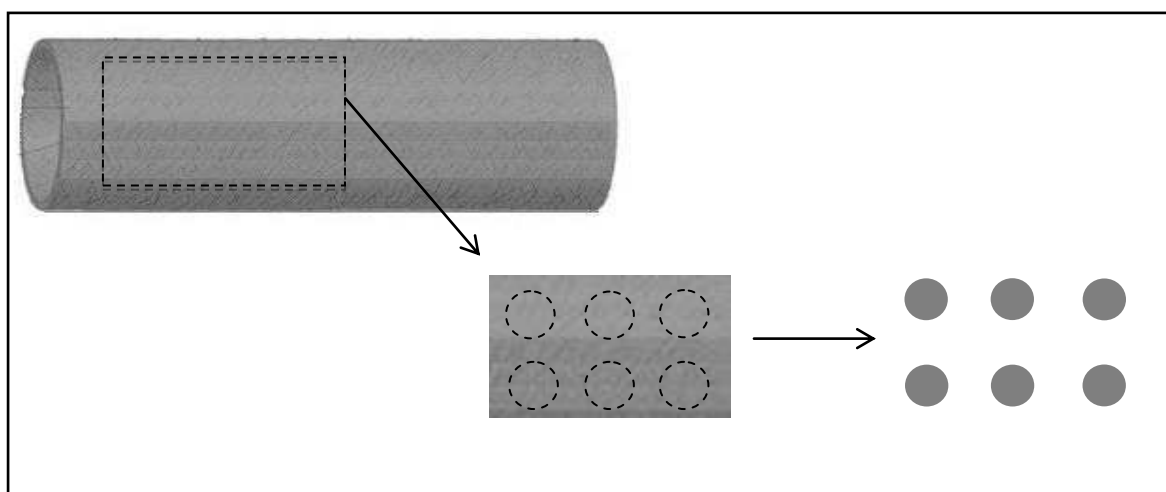


Figura 4-1 – Esquema da obtenção das amostras dos aços API 5L X65 e API 5L X70.

A Figura 4-2 apresenta uma amostra de um dos aços utilizados nos ensaios eletroquímicos. Para cada tipo de aço foram produzidas seis amostras e em todos os ensaios realizados utilizou-se o material na forma como recebido, isto é, sem tratamento térmico.



Figura 4-2 – Amostra do aço API 5L X65 utilizado nos ensaios eletroquímicos: (a) Amostra antes do processo de permeação; (b) Amostra após o processo de permeação.

4.2.1 Composição química

As Tabela 4-1 e 4-2 mostram a composição química para os aços API 5L X65 e API 5L X70. Para análise da composição química do material, foi utilizada a técnica de análise química quantitativa por Espectrometria por Emissão Óptica, por meio do equipamento PDA-7000 de marca *Shimadzu*. Essa análise foi realizada pelo **LABORATÓRIO DE ENSAIOS DE MATERIAIS – CTGÁS/RN**.

Tabela 4-1 - Composição química do aço API 5L X65 em % peso

Aço	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V
X65	0,07	0,18	1,37	0,019	0,004	0,186	0,021	0,0009	0,026	0,037

Tabela 4-2 - Composição química do aço API 5L X70 em % peso

Aço	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V
X70	0,10	0,24	1,58	0,013	0,004	0,174	0,022	0,002	0,029	0,048

4.2.2 Preparação das amostras

Todas as amostras passaram por um processo de lixamento (lixas 100, 200, 400, 600 e 1200) e polimento com alumina e pastas de diamante de granulometrias 1 μm ; 0,3 μm e 0,05 μm . Após a preparação da superfície, e antes da realização dos testes eletroquímicos, cada amostra foi imersa em um béquer de 50 mL contendo acetona e depois submetida a um banho de ultrasom em uma lavadora ultra-sônica de marca **Unique Ultrasonic Cleaner – Modelo USC 1450A**, por cerca de 10 minutos. Esse último procedimento é necessário para remoção de possíveis resíduos e/ou impurezas que tenham permanecido sobre a superfície da amostra.

4.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Para cada tipo de aço, isto é API 5L X65 e API 5L X70, foram realizados ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e permeação de hidrogênio. Na realização dos ensaios eletroquímicos, utilizou-se uma célula eletroquímica de dois compartimentos (um de carga e outro de detecção do hidrogênio), conectada a um potenciostato multicanal **PAR (Princeton Applied Research) – Modelo VMP3**, com o software **Ec-Lab versão 10.21**, para aquisição dos dados, como mostrado pela Figura 4-3. Cada célula é constituída de três eletrodos - o eletrodo de referência (e respectiva ponte salina), eletrodo de trabalho (amostra) e o contra-eletrodo de platina. Um tubo de vidro é inserido em cada compartimento da célula eletroquímica pelo qual é feito a nitrogenação da solução.



Figura 4-3 – Célula de permeação eletroquímica conectada ao potenciostato VMP3 (Projeto RPCMODE, ARAÚJO 2009).

Essa célula eletroquímica foi fabricada inicialmente para o desenvolvimento do trabalho de Araújo (2009), cujos recursos para fabricação foram concedidos pelo Projeto Corrodutos da Rede RPCMODE.

Para minimizar a queda ôhmica, os eletrodos de referência foram inseridos em um *capilar de Luggin* que é uma ponte salina com extremidade situada o mais próximo possível da superfície da amostra, representado pela Figura 4-4.

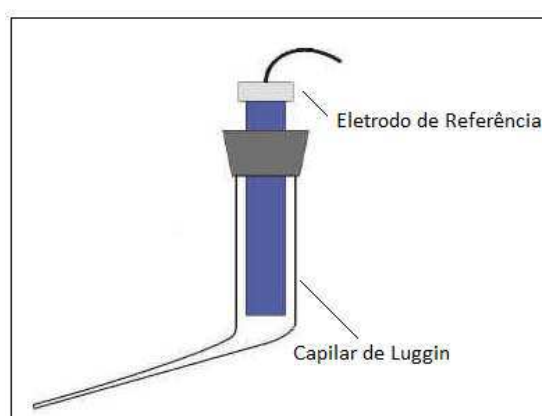


Figura 4-4 – Esquema do Capilar de Luggin (Glossário de Corrosão, MAIA *et al*; 2005)

Os eletrólitos utilizados nos ensaios eletroquímicos foram as soluções de NaOH – 0,1 mol/L (célula de detecção) e de NaCl – 0,42 mol/L e pH 8,22 (célula de carga). Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente (cerca de 25°C). Neste trabalho optou-se por utilizar uma solução salina de cloreto de sódio para a realização dos ensaios ao invés da utilização da água do mar, devido ao fato que a água do mar, mesmo que sintética, possui uma elevada concentração de sais o poderia levar a formação de incrustações na célula eletroquímica e nas amostras, conforme descreve Lima (2012). A formação de incrustações dificultaria o processo de difusão, além de danos ao equipamento. Levando-se em conta que na composição da água do mar a maior parte é cloreto de sódio, pode-se dizer que o uso de tal solução remete as condições da água do mar e por isso o uso dos potenciais de proteção catódica induzida segue a normas citadas no Tópico 3.2.1.2 do Capítulo 3.

A seguir serão apresentados o procedimento e a finalidade para cada um dos ensaios eletroquímicos realizados.

4.3.1 Ensaio de polarização potenciodinâmica

Para cada tipo de aço, foi realizada um ensaio de polarização potenciodinâmica. Nos ensaios de polarização potenciodinâmica, a varredura de potencial partiu de um potencial anódico específico para um potencial catódico também específico, conforme está descrito na Tabela 4-3.

Tabela 4-3 – Dados utilizados para obtenção das curvas de polarização potenciodinâmicas para cada tipo de aço.

Aços	API 5LX65	API 5L X70
$Ei_{A(ECS)}$	0,700V	0,500V
$Ei_{C(ECS)}$	-3,00V	-3,00V

* Ei_A = potencial de corrosão anódico; Ei_C = potencial de corrosão catódico.

A partir da curva de polarização potenciodinâmica, extraíu-se a corrente correspondente ao potencial de proteção catódica induzida a ser utilizado para a geração de hidrogênio molecular sem coalescência. A Tabela 4-4, mostra os potenciais de proteção catódica e suas respectivas correntes para cada tipo de aço. No presente trabalho, a aplicação do potencial de -1100mV foi de acordo com a norma BS EN 13173 (2001) e a ISO 12473 (2006), enquanto que a aplicação do potencial de -1300mV foi para caracterizar uma condição de superproteção catódica. Os dois potenciais de proteção catódica induzida utilizados, -1100 mV_{ECS} e -1300 mV_{ECS}, correspondem aos valores de -811,9 mV_{Ag/AgCl} e -1011,9 mV_{Ag/AgCl}, respectivamente. Essa conversão é feita com base na Tabela de conversão de potencial da NBR 9106 (1985) – ANEXO 4-1.

Tabela 4-4 – Correntes correspondentes aos potenciais de proteção catódica induzida para cada tipo de aço.

Aços	API 5L X70	API 5L X65
PPC	Corrente	Corrente
-1100 mV _{ECS}	-2,0 mA	-1,8 mA
-1300 mV _{ECS}	-11,8 mA	-14,0 mA

*PPC = Potencial de Proteção Catódica.

4.3.2 Ensaios eletroquímicos de permeação de hidrogênio

Todos os ensaios de permeação foram realizados sobre as mesmas condições: na célula de detecção foi aplicado um potencial anódico de 250 mV vs ECS, com a finalidade de oxidar o hidrogênio permeado.

Na célula de carga, para a geração de hidrogênio em meio salino, utilizou-se potenciais de proteção catódica distintos (-1100 mV_{ECS} e -1300 mV_{ECS}). Os ensaios para cada tipo de aço foram divididos de acordo com o potencial de proteção catódica utilizado na célula de carga.

Para cada potencial foram realizados três ensaios, o que correspondeu a um total de seis ensaios realizados para cada tipo de aço. A Figura 4-5 mostra uma representação esquemática de como os ensaios foram realizados para cada tipo de aço.

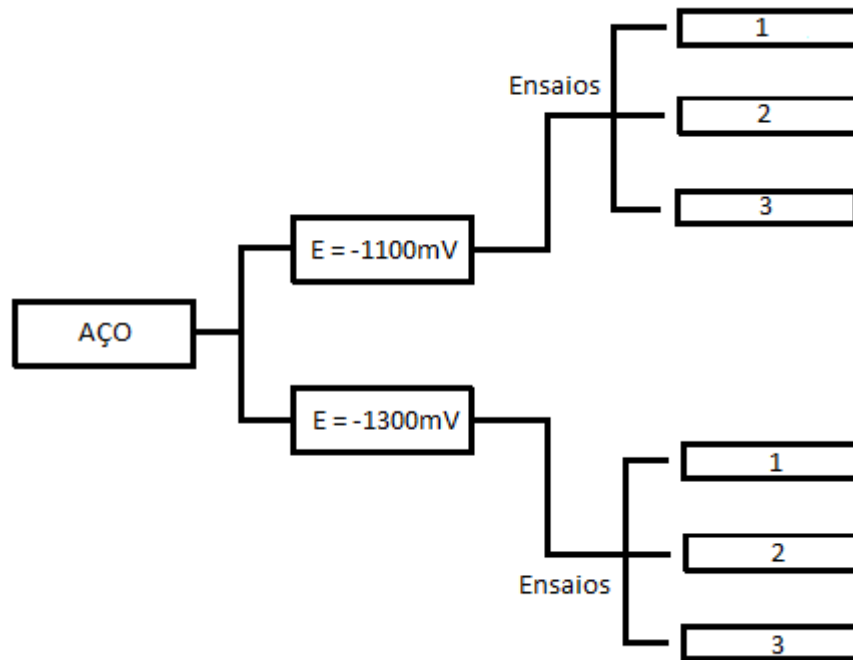


Figura 4-5 – Fluxograma experimental para os ensaios de permeação eletroquímica.

4.3.3 Identificação e determinação dos sítios aprisionadores de hidrogênio pela técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio

Para cada ensaio realizado obteve-se duas curvas de permeação (transientes), onde de cada transiente foram extraídos os parâmetros difusividade, permeabilidade, solubilidade e concentração de subsuperfície. Neste trabalho, como o método utilizado nos ensaios eletroquímicos de permeação foi galvanostático-potenciostático, para a determinação dos coeficientes de difusão aparente e efetivo utilizou-se a Equação (3.8).

Os coeficientes de difusão aparente e efetivo foram determinados a partir do valor de *time lag* extraído da curva de permeação. Vale ressaltar que para cada

transiente determina-se um *time lag* respectivo. A partir dos dados dos coeficientes de difusão determinou-se os parâmetros de permeabilidade, solubilidade e concentração, cujas expressões utilizadas para a determinação de tais parâmetros são mostradas no Capítulo 3 deste trabalho.

A partir dos parâmetros obtidos, coeficiente de difusão aparente, D_{ap} , coeficiente de difusão efetivo, D_{ef} , e concentração de subsuperfície efetiva, $C_{0(ef)}$, determinou-se a densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio para cada ensaio dos aços API 5L X65 e API 5L X70. Neste trabalho utilizou-se três equações matemáticas distintas para a determinação da densidade de sítios aprisionadores. As equações utilizadas, apresentadas no Capítulo 2, foram a (2.12), (2.13) e a equação do segundo modelo da Tabela 2-1, referente as condições de fluxo constante e altas extensões de aprisionadores. O uso de diferentes equações para a determinação da densidade de sítios teve por finalidade a comparação dos resultados obtidos entre estes modelos.

Como citado anteriormente no Capítulo 2, a identificação do tipo de aprisionador presente em aços, é feita a partir da comparação das curvas de permeação normalizadas experimentais com uma curva normalizada de um metal puro. Essa comparação é feita através do gráfico de $J(t)/J_{\infty}$ em função da variável adimensional τ . No presente trabalho, para a obtenção de tais curvas, experimentais e do metal puro, a variável adimensional τ foi obtida pela Equação (4-1), a qual é extraída da Equação (3.6) do Capítulo 3, visto que o método adotado durante os ensaios de permeação foi o galvanostático-potenciostático.

$$\tau = \frac{D \cdot t}{4 \cdot L^2} \quad (4.1)$$

Sendo D o coeficiente de difusão, em cm^2/s ; t é o tempo em segundos e L é a espessura do metal, em cm. Na obtenção da curva de permeação normalizada do metal puro foi adotado o coeficiente de difusão do ferro puro.

As curvas estão divididas de acordo com o potencial de proteção catódica (potencial de geração de hidrogênio molecular) aplicado, ou seja, para $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Entretanto, a identificação dos aprisionadores só foi possível nos casos em que as curvas de permeação apresentaram-se dentro do perfil padrão,

para os casos em que se constataram anomalias não foi possível a identificação dos tipos de aprisionadores.

4.4 Caracterização de superfície

A caracterização de superfície das amostras do aço API 5L X65 e API 5L X70, foram realizadas após os ensaios de permeação. Para cada tipo de aço, escolheu-se uma amostra de um dos ensaios realizados com potencial de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e uma amostra de um dos ensaios realizados $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para analisar comparativamente as modificações microestruturais causadas pelo processo eletroquímico de permeação de hidrogênio no aço. Essa análise microestrutural foi realizada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de marca *Shimadzu* de Modelo SSX-550 Superscan do Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. Foram obtidas imagens de 100x a 1000x de aumento.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

AÇO API 5L X65

5.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados do ensaio de polarização potenciodinâmica, dos ensaios eletroquímicos de permeação, das análises microestruturais por MEV, além dos resultados obtidos para a densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio e a identificação do tipo de sítios aprisionadores a partir das curvas normalizadas de permeação, para o aço API 5L X65.

5.2 ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

A curva de polarização potenciodinâmica obtida para o aço API 5L X65 está no ANEXO 5-1. Através dessa curva, obteve-se as correntes correspondentes para os potenciais de proteção catódica (potenciais de geração de hidrogênio) os quais correspondem a $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$ e $-1300\text{mV}_{\text{ECS}}$. A utilização desses potenciais segue a norma BS EN 13173 (2001) e a ISO 12473 (2006).

5.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE PERMEÇÃO DE HIDROGÊNIO

As curvas de permeação (transientes) experimentais obtidas nos ensaios de permeação para cada potencial de proteção catódica (potenciais de geração de hidrogênio), aplicado estão no ANEXO 5-2 e 5-3. As Tabelas 5-1 e 5-2 mostram os resultados obtidos para os parâmetros de cada ensaio com os potenciais de $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$ e $-1300\text{mV}_{\text{ECS}}$, respectivamente.

Tabela 5-1 – Parâmetros obtidos para o aço API 5L X65: Ensaios com potencial de proteção catódica de -1100 mV_{ECS}.

Ensaio	1º Transiente				2º Transiente			
	D _{ap} (10 ⁻⁶ cm ² /s)	P (10 ⁻¹³ mol/cm.s)	S (10 ⁻⁷ mol/cm ³)	C _{o (ap)} (10 ⁻⁷ mol/cm ³)	D _{ef} (10 ⁻⁶ cm ² /s)	P (10 ⁻¹³ mol/cm.s)	S (10 ⁻⁷ mol/cm ³)	C _{o (ef)} (10 ⁻⁷ mol/cm ³)
1º	3,20	4,99	1,56	1,56	2,70	4,00	1,48	1,48
2º	1,67	5,38	3,23	3,23	1,39	4,73	3,41	3,41
3º	2,33	4,82	2,06	2,06	2,35	3,52	1,50	1,50
Md ± DP	2,40 ± 0,77	5,06 ± 0,29	2,28 ± 0,85	2,28 ± 0,85	2,15 ± 0,68	4,08 ± 0,61	2,13 ± 1,11	2,13 ± 1,11

Tabela 5-2 – Parâmetros obtidos para o aço API 5L X65: Ensaios com potencial de proteção catódica de -1300 mV_{ECS}.

Ensaio	1º Transiente				2º Transiente			
	D _{ap} (10 ⁻⁶ cm ² /s)	P (10 ⁻¹³ mol/cm.s)	S (10 ⁻⁷ mol/cm ³)	C _{o (ap)} (10 ⁻⁷ mol/cm ³)	D _{ef} (10 ⁻⁶ cm ² /s)	P (10 ⁻¹³ mol/cm.s)	S (10 ⁻⁷ mol/cm ³)	C _{o (ef)} (10 ⁻⁷ mol/cm ³)
1º	3,41	9,27	2,72	2,72	3,64	9,96	2,74	2,74
2º	2,38	3,90	1,64	1,64	2,22	3,92	1,76	1,76
3º	3,31	11,1	3,35	3,35	1,58	9,92	6,29	6,29
Md ± DP	3,03 ± 0,57	8,09 ± 0,37	2,57 ± 0,86	2,57 ± 0,86	2,48 ± 1,05	7,93 ± 3,47	3,60 ± 2,38	3,60 ± 2,38

Analisando comparativamente os valores das propriedades físicas dos aços apresentados nas Tabelas 5-1 e 5-2, nota-se que os valores dos coeficientes de difusão e da solubilidade para o aço API 5L X65 estudado, apresentaram uma considerável variação. Isso pode ser atribuído ao fato de que para cada ensaio realizado obteve-se um perfil de curva distinto, apesar da aplicação de um mesmo potencial, o que pode ser claramente observado nos ANEXOS 5-3 e 5-4. Como consequência dessa diferença de perfil, o valor dos parâmetros extraídos para cada curva também sofre uma significativa variação.

Observando-se os valores obtidos para os parâmetros do primeiro transiente do segundo ensaio na Tabela 5-1, percebe-se que o valor do coeficiente de difusão aparente é quase à metade do valor do coeficiente de difusão obtido no primeiro ensaio. Em contrapartida, o valor da solubilidade para o segundo ensaio é mais da metade do valor obtido no primeiro ensaio. Do mesmo modo, analisando-se agora o segundo transiente do segundo ensaio na Tabela 5-1, observa-se que o coeficiente de difusão efetivo é quase metade do valor do coeficiente de difusão obtido para o primeiro e o terceiro ensaio. Assim como o coeficiente de solubilidade é praticamente o dobro dos outros valores obtidos no primeiro e terceiro ensaio.

Observando os resultados obtidos para o parâmetro permeabilidade nos ensaios com potencial de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, mostrados na Tabela 5-2, nota-se que a discrepância entre os valores é ainda mais acentuada, pondo em evidência, mais uma vez, que a variação do perfil das curvas obtidas tem significativa interferência na determinação dos parâmetros.

Em termos estatísticos, observa-se que o desvio padrão para o parâmetro permeabilidade referente aos ensaios com potencial de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ foi bastante alto, essencialmente por causa do valor obtido no primeiro ensaio. Para o primeiro transiente do primeiro ensaio com o potencial de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, dividindo-se o desvio padrão pela média e tomarmos a fração em termos de porcentagem, obtêm o valor de 106%. Analisando esse valor, conclui-se que o padrão do desvio em torno da média representa 106% do valor desta, o que indica uma heterogeneidade dos resultados dos ensaios realizados com o potencial de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Essa heterogeneidade nos valores dos parâmetros obtidos pode estar relacionada a alguns fatores importantes como: o tipo de microestrutura das

amostras e o potencial de geração de hidrogênio (potencial de proteção catódico) aplicado na obtenção das curvas de permeação.

No primeiro caso, apesar das amostras do aço API 5L X65 terem sido produzidas a partir de uma mesma peça metálica (chapa) não se pode garantir que a peça possua uma microestrutura uniforme. Portanto, cada amostra apresenta característica microestrutural distinta. Essa diferença em termos microestruturais, como citado no Capítulo 1, interfere no processo de difusão e é um dos fatores que pode ter contribuído para a obtenção de curvas de permeação com perfil distinto em cada ensaio realizado, sob a aplicação de um mesmo potencial.

Outro fator preponderante é o potencial de proteção catódico (potencial de geração de hidrogênio) que foi aplicado. No caso dos ensaios com o potencial de -1100 mV_{ECS}, observa-se que não houve o aparecimento de nenhuma anomalia no perfil dos transientes, ao contrário do que ocorreu nos ensaios em que foi aplicado um potencial de -1300 mV_{ECS}. Como abordado no Capítulo 3, o aumento do potencial pode ocasionar danos a microestrutura do metal o que pode levar a obtenção de transientes anômalos.

Uma vez que a geração de hidrogênio aumenta, a concentração de H₂ no interior do metal também irá aumentar até que se atinja um nível de saturação o que ocasionaria a nucleação de microfissuras ou microtrincas que tão logo se tornam aprisionadores de hidrogênio e passam a ocupar a estrutura interna do metal de maneira desordenada, de modo que a interferir no processo de difusão.

Observando o ANEXO 5-5, verifica-se que as curvas de permeação obtidas distanciam-se completamente do esperado, inclusive se comparado com as curvas obtidas para os ensaios com o potencial de -1100 mV_{ECS}. Observa-se que as curvas de permeação obtidas no primeiro ensaio com o potencial de -1300 mV_{ECS}, não apresentaram um distanciamento e ficam sobrepostas. Além disso, o valor do fluxo de hidrogênio no estado estacionário, J_∞, para ambos os transientes foram muito próximos, praticamente não havendo uma diferença significativa entre eles, além de serem valores muito altos quando comparados com os demais valores obtidos nos outros ensaios realizados. Conseqüentemente, os resultados dos parâmetros apresentaram significativa variação, especialmente no caso do parâmetro permeabilidade.

No segundo ensaio com potencial de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, verifica-se, mais uma vez, a obtenção de um transiente anômalo. Neste caso, o segundo transiente se sobrepõe ao primeiro, quando na realidade se esperava que ocorresse o inverso, isto é o segundo transiente deveria ser menor que o primeiro, visto que o processo de difusão deve sofrer um retardo proveniente da existência de hidrogênio atômico que está retido no interior do metal. Obviamente, isso também ocasiona interferência na determinação dos parâmetros, especialmente da permeabilidade, solubilidade e concentração de subsuperfície.

5.3.1 Determinação da densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio

Na Tabela 5-3 encontram-se os resultados da densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio para cada grupo de ensaios realizados com o aço API 5L X65.

A partir da análise dos resultados apresentados na Tabela 5-3, observa-se que apesar da diferença significativa de valores, de modo geral, há uma alta quantidade de sítios aprisionadores de hidrogênio no aço.

Os resultados para a densidade de aprisionadores apresenta uma grande variabilidade de acordo com o modelo matemático adotado. Isso pode estar relacionado com o tipo de parâmetro que foi aplicado em cada modelo. No primeiro modelo, proposto por Dong *et al.* (2009a) e Yen & Huang (2003), que remete a Equação (2.13), verifica-se que a concentração de subsuperfície é dividida por um fator 3, assim como no terceiro modelo o qual é proposto por Chaudhari e Radhakrishnan (1993).

A diferença entre esses dois modelos, é o fator de ajuste ou correção considerado. No primeiro caso esse fator relaciona a difusividade do metal puro, neste caso do ferro puro, com a difusividade efetiva do aço estudado. No terceiro modelo, tal fator de correção é representado pelo termo C_s o qual representa uma correlação entre a difusividade aparente, difusividade efetiva e a concentração de subsuperfície como mostrado pela Equação (2.14). Desta forma, considera-se que apesar de ambos os modelos terem fatores comuns como a concentração de

subsuperfície e a constante de Avogrado, o que realmente faz com que a densidade de sítios aprisionadores seja da ordem de 100 vezes maior entre o primeiro modelo (Eq. 2.12) e o terceiro são os fatores de ajuste empregados.

Além disso, pode-se inferir que no primeiro modelo, a relação com a difusividade do ferro puro, limita o seu emprego pois é válida apenas para temperatura ambiente onde o ferro apresenta uma estrutura CCC, número de coordenação 8, fator de empacotamento 0,68 e raio atômico de 1,241^oÅ, não levando em consideração portanto, as diferentes formas alotrópicas do ferro.

Outra consideração é que a concentração de subsuperfície C_0 - condição de contorno utilizada na solução da 2^a lei de Fick no modo duplo-potenciostato, pode ser influenciada por fenômenos superficiais como variação da área de recobrimento que interfere na difusão do átomo de hidrogênio devido a aderência de microbolhas e impurezas.

No presente trabalho, o cálculo de C_0 (Equação 3.18) foi efetuado a partir do emprego do método galvanostato-potenciostato, considerado mais adequado pois assegura uma produção contínua de hidrogênio e que independe das variações de sua concentração na superfície, o que, muito provavelmente, implicou na obtenção de valores maiores do que se o método duplo-potenciostático tivesse sido empregado. Como consequência obteve-se valores 100 vezes mais elevados no cálculo dos sítios aprisionadores, quando comparado ao modelo de Chaudhari e Radhakrishnan (1993).

O segundo modelo, também proposto por Dong *et al.* (2009b) e expresso pela Equação (2.13), embora tenha sido utilizado inicialmente para o método duplo-potenciostático, sua aplicação pode ser estendida para o método galvanostático-potenciostático. Tal modelo, também apresenta um fator de correção similar ao primeiro e tem a clara vantagem de levar em conta a teoria do salto energético de um soluto em soluções sólidas.

Segundo a teoria do salto energético ou teoria de *Eyring*, para que ocorra difusão em sólidos cristalinos, o movimento atômico é devido à energia vibracional dos átomos, isto é, um átomo ao difundir mantém-se vibrando na sua posição inicial de equilíbrio, devido à energia cinética à ele associada. Quando esta vibração, dependendo da temperatura, for suficientemente elevada, o soluto salta para uma nova posição de equilíbrio.

Tabela 5-3 – Densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio para o aço API 5L X65: Ensaio com os potenciais de proteção catódica de $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$ e $-1300\text{mV}_{\text{ECS}}$.

Densidade de Sítios Aprisionadores de Hidrogênio – N_T (cm^{-3})			
Modelos Matemáticos Utilizados			
PPC	$N_{T(\text{mod 1})} = \frac{C_0}{3} \left(\frac{D_{Fe}}{D_{ef}} - 1 \right) \times N_A$	$N_{T(\text{mod 2})} = N_L \times \left(\frac{D_{Fe}}{D_{ef}} - 1 \right) \times e^{-\frac{E_B}{RT}}$	$\left(\frac{D_{ef}}{D_{ap}} - \frac{1}{3} \right) \cdot C_0 = \left(C_s - \frac{C_0}{3} \right)$
-1100mV_{ECS}	$2,51 \times 10^{18}$	$3,75 \times 10^{19}$	$7,17 \times 10^{16}$
-1300mV_{ECS}	$3,66 \times 10^{18}$	$3,23 \times 10^{19}$	$1,13 \times 10^{17}$

Legenda:

N_L é a densidade de sítios intersticiais no metal ($N_L = N_{Fe} = 7,52 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$)

E_B é a energia de ligação de aprisionamento ($E_B = E_B^{Fe} = 28945,5 \text{J/mol}$)

R é a constante universal dos gases

T é a temperatura

C_0 é a concentração de subsuperfície

N_A é a constante de Avogrado

D_{Fe} é o coeficiente de difusão do ferro puro ($D_{Fe} = 1,28 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$)

D_{ef} é o coeficiente de difusão efetivo

C_s concentração total de hidrogênio, onde: $C_s = (D_{ef} \cdot C_0) / D_{ap}$

Para a teoria do salto energético ou teoria de *Eyring* (1935), o modelo matemático proposto apresenta o termo $e^{-Q/RT}$, onde Q representa a energia de ativação necessária para o átomo vencer a barreira energética e ocupar uma nova posição de equilíbrio. O termo $e^{-Q/RT}$ é bastante similar ao termo presente no modelo proposto por Dong *et al.* (2009b). No caso do modelo de Dong *et al.* (2009), pode-se considerar que o átomo de hidrogênio para poder sair de um local na matriz metálica e ocupar um sítio aprisionador também necessita vencer uma barreira energética, o termo $e^{-E_B/RT}$ da Equação (2.13), representa tal condição. Onde E_B é denominada como a energia de aprisionamento, suficiente para o átomo de hidrogênio ocupar um sítio aprisionador.

Além disso, outro fator que deve ser considerado no segundo modelo proposto por Dong *et al.* (2009b), é uso do termo N_L , o qual representa a densidade de sítios intersticiais no aço puro. A aplicação desse parâmetro contribui para que os resultados obtidos para a densidade de sítios aprisionadores sejam bem próximos dos resultados obtidos pela aplicação do primeiro modelo proposto por Dong *et al.* (2009) e Yen & Huang (2003).

O que vale ressaltar aqui é que tanto o primeiro modelo como o segundo, ambos propostos por Dong *et al.* (2009a,b), foram aplicados para as condições de ensaio em que o método utilizado foi duplo-potenciostático, ao contrário do terceiro modelo proposto por Chaudhari e Radhakrishnan (1993) que foi aplicado para as condições de ensaio duas situações, isto é para o método galvanostático-potenciostático e para o método duplo-potenciostático.

Assim, tendo em vista os resultados obtidos no presente trabalho para a densidade de sítios aprisionadores através dos diferentes modelos utilizados, pode-se considerar que o modelo proposto por Chaudhari e Radhakrishnan (1993) seja o mais eficaz para a determinação da densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio para o caso do método ser galvanostático-potenciostático. Como esse modelo já foi anteriormente aplicado as mesmas condições, isso permite o uso mais amplo dos parâmetros experimentais obtidos, como D_a , D_{ef} e C_0 , o que torna a determinação da densidade dos sítios aprisionadores cada vez mais precisa e próximo do real. Além disso, os modelos propostos por Dong *et al.* (2009a,b), que utiliza certos parâmetros de materiais puros como D_L , E_B e N_L , que têm grande influência na determinação da densidade dos sítios aprisionadores, induzem a

obtenção de resultados que podem não ser de fato o valor real da densidade de sítios aprisionadores.

5.3.2 Identificação dos tipos de aprisionadores de hidrogênio

As curvas de permeação normalizadas para o aço API 5L X65 em conjunto com a curva de permeação do ferro puro para os ensaios de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ são mostradas no ANEXO 5-4 e 5-5. Analisando tais curvas pode ser visto de maneira clara a presença dos sítios aprisionadores reversíveis e irreversíveis. A distância entre as curvas dá uma noção da intensidade com que os diferentes tipos aprisionadores presentes no aço interferem no processo de difusão do hidrogênio.

Outro ponto que fica evidenciado, mais uma vez, é que a aplicação de altos potenciais para geração de hidrogênio pode interferir na identificação dos sítios. Observa-se que em alguns casos a distância entre as curvas é mínima, chegando ao ponto de algumas curvas ficarem quase sobrepostas, e desta forma não pode se ter uma visualização tão clara da ação dos sítios aprisionadores no processo de difusão. Isso pode ser considerado para o caso dos transientes anômalos obtidos nos ensaios com potencial de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ onde devido à aplicação de um alto potencial de proteção catódica a quantidade de hidrogênio produzido é maior e conseqüentemente a uma interferência na ação dos sítios aprisionadores reversíveis e irreversíveis.

5.3.3 Comparação entre dados experimentais e teóricos.

Para uma avaliação mais precisa dos resultados experimentais é necessário que os mesmos sejam comparados com resultados encontrados na literatura. Apesar do grande número de trabalhos científicos na literatura referentes a aplicação da técnica eletroquímica de permeação no estudo da influência do hidrogênio em materiais metálicos, é bastante difícil encontrar dados para um mesmo tipo de aço,

devido a grande diversidade de materiais estudados. Com relação ao aço API 5L X65, foi encontrado na literatura apenas um artigo que faz referência a aplicação da técnica de eletroquímica de permeação no estudo da influência do hidrogênio para este aço.

Cheng (2007), autor do referido artigo, descreve que os valores encontrados da difusividade do hidrogênio e da concentração de subsuperfície pelo método eletroquímico de permeação à temperatura ambiente são $9,24 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $0,20 \text{ mol/m}^3$ ($2,0 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$) respectivamente. No entanto, Cheng (2007) não deixa claro no artigo se a difusividade do hidrogênio e a concentração de subsuperfície obtidas, são aparentes ou efetivas. Outro ponto relevante de tal trabalho é o método aplicado no ensaio de permeação, o qual foi o duplo-potenciostático. O coeficiente de difusão foi determinado utilizando o valor de *time lag* obtido a partir da curva de permeação, a qual é mostrada pela Figura 5-1.

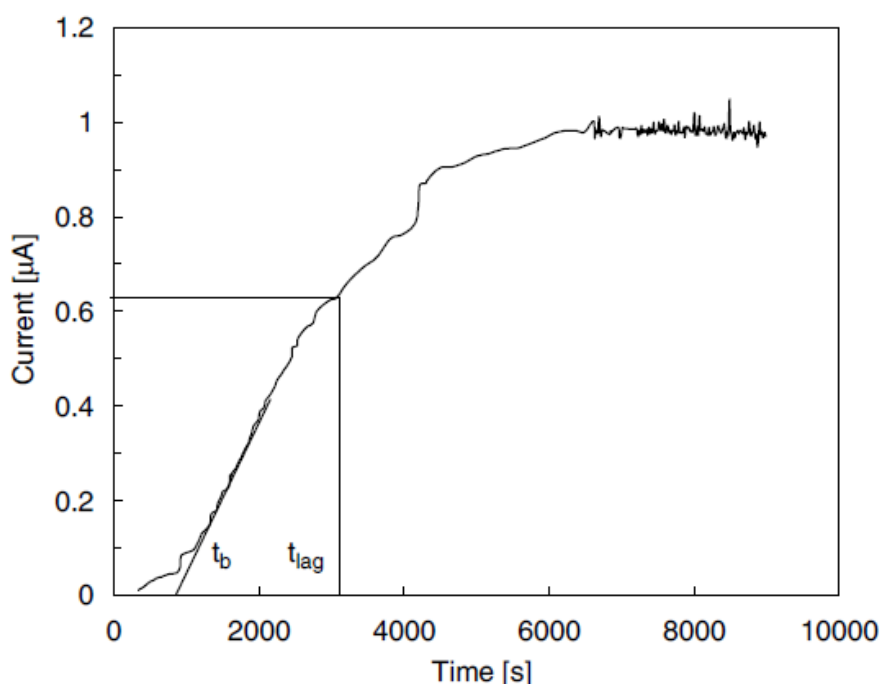


Figura 5-1 – Análise do transiente de permeação de hidrogênio pelos métodos do tempo de *breakthrough* e *time lag* (CHENG , 2007).

Para a determinação do coeficiente de difusão citado anteriormente, este coeficiente foi determinado por uma equação diferente da que foi utilizada neste trabalho, visto que o método adotado nesta pesquisa foi galvanostático-

potenciostático. Também deve-se levar em consideração as condições aplicadas durante o processo de permeação, onde o referido autor relata que utilizou um potencial de proteção catódica de $-900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, e uma solução no compartimento de carga de $\text{NaHCO}_3 - 0,01 \text{ mol/L}$, tendo sido adicionado a esta 10 ppm de AQDS (9,10-antraquinona-2.6-dissulfonato) e 10ppm de Na_2S . Todas essas condições interferem nos resultados obtidos no trabalho de Cheng (2007), o que aparentemente impossibilita uma comparação com os resultados obtidos neste trabalho.

No entanto, supondo-se que os parâmetros difusividade e concentração de subsuperfície obtidos por Cheng (2007) sejam efetivos, pode-se chegar a resultados para a densidade de sítios aprisionadores para o aço API 5L X65 através de dois dos modelos que foram utilizados neste trabalho, expressos pelas Equações (2.12) e (2.13). Assim, ao aplicar valores dos parâmetros encontrados nas equações acima, obteve-se $5,52 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e $8,78 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ respectivamente.

A escolha e aplicação desses dois modelos para a obtenção da densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio para o trabalho de Cheng (2006) , teve como base os trabalhos de Dong *et al.* (2009) e Yen & Huang (2003) devido ao fato deste modelos matemáticos terem sido aplicados em condições de ensaio em que o método utilizado foi duplo-potenciostático, portanto, as mesmas condições de ensaio adotadas por Cheng (2007).

Na Tabela 5-4 são apresentados os resultados obtidos por Cheng (2007) e os resultados obtidos neste trabalho para o aço API 5L X65. Ao compararmos resultados para a densidade de sítios aprisionadores encontrados a partir dos parâmetros difusividade e concentração de subsuperfície obtidos por Cheng (2007) com os resultados encontrados neste trabalho para o mesmo tipo de aço, verifica-se uma significativa diferença de valores, embora ambos os resultados indicam a existencia de uma alta quantidade de sítios aprisionadores de hidrogênio para aço API 5L X65.

Mais uma vez, é importante ressaltar que fatores como microestrutura e potencial de proteção catódica aplicado interferem diretamente na obtenção do parâmetro difusividade e conseqüentemente nos parâmetros permeabilidade, solubilidade e concentração de subsuperfície, uma vez que estes são dependentes do primeiro parâmetro. Além disso, os métodos aplicados nos ensaios de Cheng

(2007) e no presente trabalho são diferentes, ou seja Cheng (2007) utilizou o método duplo-potenciostático, enquanto que no presente trabalho o método utilizado para a realização dos ensaios foi o galvanostático-potenciostático. Logo, os valores de parâmetros como D_{ap} , D_{ef} e C_0 terão diferenças bem significativas, e desta forma as diferenças de valores encontradas para a densidade de sítios aprisionadores para o mesmo tipo de aço, o API 5L X65, entre o presente trabalho e o trabalho de Cheng (2007) são expressivas.

Portanto, fica evidenciado que para a determinação da densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio, a aplicação dos modelos matemáticos deve ser de acordo com o método aplicado nos ensaios de permeação, ou seja se o método aplicado nos ensaios for o duplo-potenciostático o modelo matemático aplicado deverá ser aquele que foi utilizado nesta mesma condição, para este caso deve-se utilizar os modelos matemáticos propostos por Dong *et al.* (2009a,b) e Yen & Huang (2003). Para as situações em que o método utilizado nos ensaios de permeação for o galvanostático-potenciostático deve-se utilizar o modelo matemático condizente com esta condição e neste caso deve-se aplicar o modelo proposto por Chaudhari e Radhakrishnan (1993). Essa destinação permitirá uma comparação mais efetivas entre os resultados experimentais e aqueles encontrados na literatura para um determinado tipo de aço.

Tabela 5-4 – Densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio - Aço API 5L X65: Resultados Experimentais x Teóricos

Autores	Parâmetros		Dens. de Sítios Aprisionadores de Hidrogênio - N _T Modelos		Condições de Trabalho		
	D_{ef} (cm ² /s)	C_0 (mol/cm ⁻³)	$N_{T(mod 1)} = \frac{C_0}{3} \left(\frac{D_{Fe}}{D_{ef}} - 1 \right) \times N_A$	$N_{T(mod 2)} = N_L \times \left(\frac{D_{Fe}}{D_{ef}} - 1 \right) \times e^{-\frac{E_B}{RT}}$	PPC	T (°C)	Método Aplicado
CHENG, Y.F. (2007)	$9,24 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-7}$	$5,52 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$8,78 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	-900 mV _{ECS}	ambiente (*)	Duplo Potenciostático
ARAÚJO, D.F. (2013)	$2,14 \times 10^{-6}$	$2,13 \times 10^{-7}$	$2,51 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$3,75 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	-1100 mV _{ECS}	25°C	Galvanostático Potenciostático
	$2,48 \times 10^{-6}$	$3,60 \times 10^{-7}$	$3,88 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$3,23 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	-1300 mV _{ECS}		

(*) valor tomado como referência para o cálculo dos parâmetros foi 25°C.

Legenda:

N_L é a densidade de sítios intersticiais no metal ($N_L = N_{Fe} = 7,52 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$)

E_B é a energia de ligação de aprisionamento ($E_B = E_B^{Fe} = 28945,5 \text{ J/mol}$)

D_{Fe} é o coeficiente de difusão no ferro puro ($D_{Fe} = 1,28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$)

D_{ef} é o coeficiente de difusão efetivo

C_0 é a concentração de subsuperfície

PPC = Potencial de Proteção Catódica

T é a temperatura

R é a constante universal dos gases

N_A é a constante de Avogrado

C_S concentração total de hidrogênio, onde:

$$C_S = (D_{ef} \cdot C_0) / D_{ap}$$

5.4 Caracterização de superfície

O resultado das microscopias eletrônicas de varredura (MEV) das superfícies das amostras como-recebido do aço API 5L X65 para os ensaios com potencial de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ são apresentadas nos ANEXOS 5-6 e 5-7. Foram feitas das micrografias eletrônicas de varredura das regiões carregadas eletroliticamente com hidrogênio.

Nota-se que a região hidrogenada das amostras apresentam corrosão, o que evidencia o efeito do hidrogênio no material. Para as amostras que foram submetidas ao potencial de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, o efeito da corrosão foi bem mais acentuado do que a amostra foi submetida a um potencial de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Isso se deve ao fato de que quanto maior o potencial de proteção catódica aplicado mais hidrogênio é gerado e por consequência o ataque será mais intenso a região exposta.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

AÇO API 5L X70

6.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados do ensaio de polarização potenciodinâmica, dos ensaios eletroquímicos de permeação, das análises microestruturais por MEV, os resultados obtidos para a densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio e a identificação do tipo de sítios aprisionadores a partir das curvas normalizadas de permeação, para o aço API 5L X70.

6.2 ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

A curva de polarização potenciodinâmica obtida para o aço API 5L X70 está no ANEXO 6-1. Através dessa curva, obteve-se as correntes correspondentes para os potenciais de proteção catódica (potenciais de geração de hidrogênio) os quais correspondem a $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$ e $-1300\text{mV}_{\text{ECS}}$. A utilização desses potenciais segue a norma BS EN 13173 (2001) e a ISO 12473 (2006).

6.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO

As curvas de permeação (transientes) experimentais obtidas nos ensaios de permeação para cada potencial de proteção catódica (potenciais de geração de hidrogênio), aplicado estão no ANEXO 6-2 e 6-3. As Tabelas 6-1 e 6-2 mostram os resultados obtidos para os parâmetros de cada ensaio com os potenciais de $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$ e $-1300\text{mV}_{\text{ECS}}$, respectivamente.

Tabela 6-1 – Parâmetros obtidos para o aço API 5L X70: Ensaios com potencial de proteção catódica de -1100 mV_{ECS}.

Ensaio	1º Transiente				2º Transiente			
	D _{ap} (10 ⁻⁶ cm ² /s)	P (10 ⁻¹³ mol/cm.s)	S (10 ⁻⁷ mol/cm ³)	C _{o (ap)} (10 ⁻⁷ mol/cm ³)	D _{ef} (10 ⁻⁶ cm ² /s)	P (10 ⁻¹³ mol/cm.s)	S (10 ⁻⁷ mol/cm ³)	C _{o (ef)} (10 ⁻⁷ mol/cm ³)
1º	2,46	4,85	1,97	1,97	1,68	3,43	2,04	2,04
2º	2,74	10,5	3,81	3,81	1,78	9,14	5,13	5,13
3º	2,04	5,80	2,85	2,85	1,36	6,07	4,45	4,45
Md + DP	2,41 ± 0,36	7,05 ± 3,00	2,88 ± 0,92	2,88 ± 0,92	1,61 ± 0,22	6,21 ± 2,86	3,87 ± 1,62	3,87 ± 1,62

Tabela 6-2 – Parâmetros obtidos para o aço API 5L X70: Ensaios com potencial de proteção catódica de -1300 mV_{ECS}.

Ensaio	1º Transiente				2º Transiente			
	D _{ap} (10 ⁻⁶ cm ² /s)	P (10 ⁻¹² mol/cm.s)	S (10 ⁻⁷ mol/cm ³)	C _{o (ap)} (10 ⁻⁷ mol/cm ³)	^(*) D _{ef} (10 ⁻⁶ cm ² /s)	^(*) P (10 ⁻¹² mol/cm.s)	^(*) S (10 ⁻⁶ mol/cm ³)	^(*) C _{o (ef)} (10 ⁻⁶ mol/cm ³)
1º	1,63	0,93	5,70	5,70	2,01	9,52 (*)	4,72 (*)	4,72 (*)
2º	2,46	1,31	5,32	5,32	1,15	0,94	0,82	0,82
3º	2,97	1,07	3,61	3,61	1,20	0,87	0,73	0,73
Md + DP	2,35 ± 0,36	1,10 ± 0,17	4,88 ± 1,11	4,88 ± 1,11	1,18 ± 0,03	0,91 ± 0,04	0,78 ± 0,48	0,78 ± 0,48

(*)Esse valores não foram considerados para a fazer Md e DP, devido ao alto desvio com relação aos demais resultados para o segundo transiente do 2º e 3º ensaios com potencial de -1300 mV_{ECS}.

Os resultados apresentados nas Tabelas 6-1 e 6-2 mostram que, para o aço API 5L X70, há uma considerável variação de valores para cada parâmetro determinado. O fato de que para cada ensaio realizado obteve-se um perfil de curva distinto, apesar da aplicação de um mesmo potencial, como mostra os ANEXOS 6-3 e 6-4, contribui para essa diferença significativa. Outros fatores que contribuem para essa significativa diferença de valores nos parâmetros obtidos são tipo de microestrutura das amostras e o potencial proteção catódica (potencial de geração de hidrogênio) aplicado na obtenção das curvas de permeação.

Analisando os resultados, mostrados na Tabela 6-2, obtidos para o parâmetro permeabilidade, nota-se que há uma grande variação de valores para este parâmetro, o que evidencia, mais uma vez, que a variação de perfil das curvas obtidas tem significativa interferência na determinação dos parâmetros, em especial para a permeabilidade. Observa-se que o desvio padrão para o parâmetro este parâmetro em alguns casos foi bastante alto, onde o desvio padrão em torno da média chegou a ser de mais de 45%.

Sabe-se que o potencial de proteção catódico é um fator preponderante, visto que no caso dos ensaios com o potencial de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, observa-se que houve o aparecimento de uma anomalia no perfil dos transientes do terceiro ensaio, ao contrário do que ocorreu nos ensaios do aço API 5L X65 em que a aplicação do mesmo potencial não levou a geração de nenhuma curva anômala. Para a aplicação do potencial de proteção catódica mais negativo, $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, também obteve-se um transientes anômalo, no caso do primeiro ensaio, em contrapartida os demais ensaios para este potencial mostraram-se normais e dentro do que se espera num ensaio de permeação.

A intensidade da anomalia no primeiro ensaio com o potencial de proteção catódica de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, está evidenciada pelo distanciamento das curvas, conforme mostra o ANEXO 6-3, tendo o segundo transiente atingindo um valor para J_{∞} nove vezes maior do que o primeiro transiente. Essa discrepância entre os dois transientes se deve ao fato não apenas da aplicação de um potencial mais negativo, mas também pode estar relacionado ao fato que a amostra utilizada neste ensaio, foi a mesma utilizada no ensaio de polarização potenciodinâmica, a qual precisou passar por um novo processo de polimento para ser utilizada no ensaio de permeação. Como já explicado no Capítulo 1, Sabe-se que uma condição

preponderante para adsorção do hidrogênio no metal é sua superfície, visto que ela ativa a dissociação das moléculas de hidrogênio. Tendo esta superfície passado por um novo processo de polimento, ela ficará mais delgada o que pode permitir uma adsorção maior de hidrogênio. Considerando que quanto mais negativo é o potencial de proteção catódica aplicado maior será a quantidade de hidrogênio produzido, logo a sua adsorção na superfície metálica também deverá ser maior.

De um modo geral, pode-se dizer aço API 5L X70 quando submetido a aplicação do potencial de proteção catódica mais negativo (-1300 mV_{ECS}), apresentou-se dentro da normalidade, cuja maioria dos ensaios não apresentaram anomalias e as curvas de permeação mantiveram-se dentro do perfil esperado.

Para o caso da anomalia obtida para o terceiro ensaio com potencial de proteção catódica de -1100 mV_{ECS}, foi observado que o primeiro transiente atingiu de forma mais rápida o estado estacionário, enquanto que o segundo transiente (anômalo) demorou mais tempo para atingir tal condição. Mais uma vez, o fator microestrutura pode está associado a obtenção dessa curva atípica, visto que os outros ensaios realizados para o mesmo potencial transcorreram dentro da normalidade.

Obviamente, a determinação dos parâmetros como coeficiente de difusão, permeabilidade, solubilidade e concentração de subsuperfície para os casos de transientes anômalos, fica comprometida, uma vez que é difícil identificar o ponto da curva em que o fluxo passa ao estado estacionário, o que pode levar a interpretações equivocadas de valores para J_{∞} e *time lag* que interferem na obtenção do coeficiente de difusão e conseqüentemente na obtenção dos demais parâmetros. Logo, pode-se obter resultados com alto grau de variância.

6.3.1 Determinação da densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio

Na Tabela 6-3 encontram-se os resultados da densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio para cada grupo de ensaios realizados com o aço API 5L X70.

Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 6-3, indicam que apesar da diferença significativa de valores, de modo geral, há uma alta quantidade de sítios aprisionadores de hidrogênio no aço API 5L X70.

Os resultados para a densidade de aprisionadores apresenta uma grande variabilidade de acordo com potencial de proteção catódica, o modelo matemático adotado e o tipo de parâmetro que foi utilizado em cada modelo. Para os modelos propostos por Dong *et al.* (2009) e Yen & Huang (2003), que remetem as Equações (2.11) e (2.12), verifica-se que os únicos parâmetros experimentais admitidos são a concentração de subsuperfície e o coeficiente de difusão efetivo. Os demais parâmetros utilizados nesses modelos são parâmetros com valores fixos e definidos, para o ferro puro, que podem levar a resultados não tão precisos, ou seja o uso de tais parâmetros pode gerar resultados que não representam o que de fato existe no aço.

Ao contrário dos modelos propostos por Dong *et al.* (2009), o modelo proposto por Chaudhari e Radhakrishnan (1993), admite em sua totalidade o uso da maioria dos parâmetros experimentais, coeficiente de difusão aparente e efetivo e concentração de subsuperfície, exceto por ele aplicar a constante de Avogrado. No entanto seus resultados são mais condizentes com a realidade, isto é, caracteriza melhor a quantidade de sítios aprisionadores que de fato existe no metal. Além disso, tal modelo foi aplicado para condições de trabalho semelhantes ao do presente trabalho, isto é, para o método galvanostático-potenciostático, enquanto que no trabalho de Dong *et al.* (2009) e Yen & Huang (2003), o método aplicado foi o duplo-potenciostático.

Logo, admite-se que o uso do modelo de Chaudhari e Radhakrishnan (1993) para a determinação da densidade de sítios aprisionadores seja o mais indicado para os casos em que o método galvanostático-potenciostático for aplicado.

Como já citado no Capítulo 5, o parâmetro concentração de subsuperfície, C_0 , cuja condição de contorno é utilizada na solução da segunda lei de Fick no modo duplo-potenciostático, pode ser influenciada por fenômenos superficiais como variação da área de recobrimento que interfere na difusão do átomo de hidrogênio devido a aderência de microbolhas e impurezas.

Tabela 6-3 – Densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio para o aço API 5L X70: Ensaios com potenciais de proteção catódica de -1100mV_{ECS} e -1300mV_{ECS}.

Densidade de Sítios Aprisionadores de Hidrogênio – N_T (cm⁻³)			
Modelos Matemáticos Utilizados			
PPC	$N_{T(\text{mod 1})} = \frac{C_0}{3} \left(\frac{D_L}{D_{ef}} - 1 \right) \times N_A$	$N_{T(\text{mod 2})} = N_L \times \left(\frac{D_L}{D_{ef}} - 1 \right) \times e^{-\frac{E_B}{RT}}$	$\left(\frac{D_{ef}}{D_{ap}} - \frac{1}{3} \right) \cdot C_0 = \left(C_s - \frac{C_0}{3} \right)$
-1100mV_{ECS}	6,11 × 10 ¹⁸	5,02 × 10 ¹⁹	7,78 × 10 ¹⁶
-1300mV_{ECS}	3,65 × 10 ¹⁹	5,54 × 10 ¹⁹	3,60 × 10 ¹⁷

Legenda:

N_L é a densidade de sítios intersticiais no metal ($N_L = N_{Fe} = 7,52 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$)

E_B é a energia de ligação de aprisionamento ($E_B = E_B^{Fe} = 28945,5 \text{ J/mol}$)

R é a constante universal dos gases

T é a temperatura

C_0 é a concentração de subsuperfície

N_A é a constante de Avogrado

D_L é o coeficiente de difusão na matriz com defeitos ($D_L = D_{Fe} = 1,28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$)

D_{ef} é o coeficiente de difusão efetivo

C_s concentração total de hidrogênio, onde: $C_s = (D_{ef} \cdot C_0) / D_{ap}$

Assim, dependendo do método que é aplicado durante os ensaios de permeação, isto é, método galvanostático-potenciostático ou duplo-potenciostático, haverá interferência no resultado de C_0 , uma vez que se seu cálculo foi efetuado a partir do emprego do método galvanostato-potenciostato, o qual é considerado mais adequado pois assegura uma produção contínua de hidrogênio e que independe das variações de sua concentração na superfície, o seu resultado será mais preciso. Ao contrário do método duplo-potenciostático, que não pode garantir as mesmas condições e muito provavelmente, implicará na obtenção de valores maiores do que se o método duplo-potenciostático.

Como consequência, os valores obtidos para a densidade de sítios aprisionadores pelos modelo propostos por Dong *et al.* (2009) e Yen & Huang (2003), são 100 vezes mais elevados quando comparados ao resultados obtidos pelo modelo de Chaudhari e Radhakrishnan (1993).

6.3.2 Identificação dos tipos de aprisionadores de hidrogênio

As curvas de permeação normalizadas para o aço API 5L X70 em conjunto com a curva de permeação do ferro puro para os ensaios de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ são mostradas no ANEXO 6-4 e 6-5. A distância entre as curvas permite identificar de maneira clara a presença dos sítios aprisionadores reversíveis e irreversíveis, apenas para os casos com potencial de -1100 mV . Analisando tais curvas fica evidenciado, mais uma vez, é que a aplicação de altos potenciais para geração de hidrogênio pode interferir na identificação dos sítios, uma vez que ocasionando danos a matriz metálica, podem induzir a formação de sítios aprisionadores reversíveis e irreversíveis que podem atuar de maneira intensa na retenção das moléculas de hidrogênio. Isso pode ser considerado para o caso dos transientes anômalos obtidos nos ensaios com potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

6.3.3 Comparação entre dados experimentais e teóricos

A avaliação precisa dos resultados experimentais se dá através de uma comparação com resultados encontrados na literatura. Com relação ao aço API 5L X70, foi encontrado na literatura dois artigos que fazem referência a aplicação da técnica de eletroquímica de permeação no estudo da influência do hidrogênio para este aço.

Dong *et al.* (2009), autor de um dos artigos, apresenta valores para difusividade efetiva, concentração de subsuperfície efetiva e densidade de sítios aprisionadores para o aço API 5L X70. No trabalho de Dong *et al.* (2009) o método aplicado no ensaio de permeação, o qual foi o duplo-potenciostático. O coeficiente de difusão foi determinado utilizando o valor de *time lag* obtido a partir da curva de permeação, a qual é mostrada pela Figura 6-1.

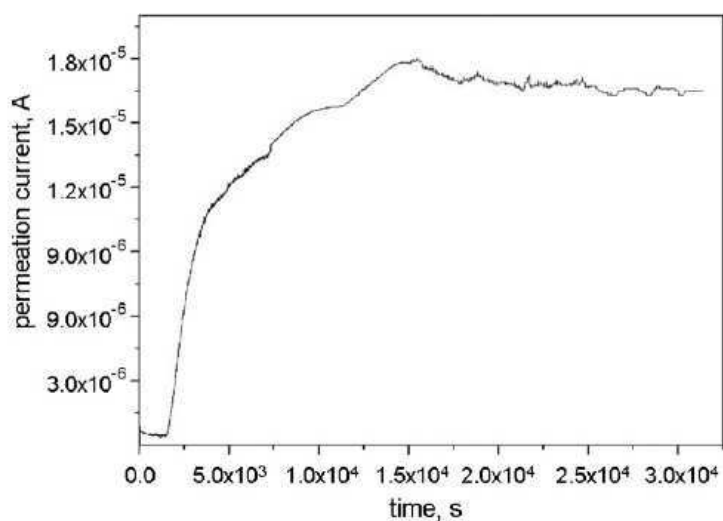


Figura 6-1 – Análise do transiente de permeação de hidrogênio pelo método de *time lag* (DONG *et al.*, 2009).

No trabalho de Dong *et al.* (2009), o coeficiente de difusão foi determinado por uma equação diferente da que foi utilizada neste trabalho, visto que o método adotado por ele foi duplo-potenciostático, enquanto que neste trabalho aplicou-se o galvanostático-potenciostático.

Também deve-se levar em consideração as condições aplicadas durante o processo de permeação, onde o referido autor relata que no compartimento de carga uma solução de H_2SO_4 – 0,5 mol/L, com adição de 250 mg/L de As_2O_3 . No entanto o autor não relata qual foi o potencial de proteção catódica utilizado para geração de hidrogênio.

Dong *et al.* (2009) no seu trabalho, descreve que os valores encontrados para os parâmetros difusividade efetiva e concentração de subsuperfície efetiva, são respectivamente: $2,63 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $2,88 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{cm}^3$. A partir desses valores, aplicados na Equação (2.11), utilizada no trabalho do referido autor, determinou-se a densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio, cujo valor foi de $2,81 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Aplicando-se o valor da difusividade efetiva, citado acima, na Equação (2.12), o resultado obtido para a densidade de sítios aprisionadores foi de $8,45 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

Skjellerusdsveen *et al.* (2010), também faz referência a aplicação da técnica de eletroquímica de permeação no estudo da influência do hidrogênio para o aço X70. Neste artigo, o referente autor faz uso do método duplo-potenciostático e descreve que as condições de trabalho utilizadas para os ensaios de permeação, a diferentes temperaturas, foram: no compartimento de carga utilizou-se uma solução de NaOH de 0,1M; e que o potencial de proteção catódica utilizado foi de -1050 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Sob tais condições, Skjellerusdsveen *et al.* (2010) obteve para o aço X70, três transientes a diferentes temperaturas, conforme mostra a Figura 6-2 abaixo:

Para cada transiente, foram obtidos os parâmetros coeficiente de difusão efetivo e concentração de subsuperfície efetiva, cujos respectivos valores médios obtidos foram: $7,60 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ e 0,278 ppm ($4,98 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^3$). Aplicando-se os valores de tais parâmetros nas Equações (2.11) e (2.12), determinou-se a densidade de sítios aprisionadores, pelos dois modelos, cujo resultados obtidos foram respectivamente: $1,67 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e $1,15 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

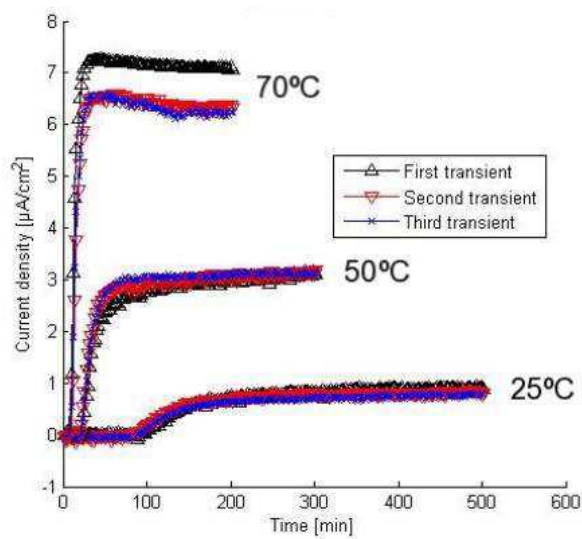


Figura 6-2 – Densidade de corrente de permeação em função do tempo para o aço X70 (SKJELLERUSDSVEEN *et al.*, 2010)

Na Tabela 6-4 são apresentados os resultados obtidos por Dong *et al.* (2009) (2006) e Skjellerusdsveen *et al.* (2010), além dos resultados obtidos neste trabalho para o aço API 5L X70. Ao compararmos resultados para a densidade de sítios aprisionadores encontrados a partir dos parâmetros difusividade e concentração de subsuperfície obtidos por Dong *et al.* (2009) e Skjellerusdsveen *et al.* (2010) com os resultados encontrados neste trabalho para o mesmo tipo de aço, verifica-se uma significativa diferença de valores, embora ambos os resultados indiquem a existência de uma alta quantidade de sítios aprisionadores de hidrogênio para aço API 5L X70. Mais uma vez, deve-se ressaltar que fatores como microestrutura e potencial de proteção catódica aplicado interferem diretamente na obtenção do parâmetro difusividade e conseqüentemente nos parâmetros permeabilidade, solubilidade e concentração de subsuperfície, uma vez que estes são dependentes do primeiro parâmetro.

Tabela 6-4 – Densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio - Aço API 5L X70: Resultados Experimentais x Teóricos.

Autores	Parâmetros		Dens. de Sítios Apris. de Hidrogênio - N_T		Condições de Trabalho		Método Aplicado
	D_{ef} (cm ² /s)	C_0 (mol/cm ⁻³)	Modelos		PPC	T (°C)	
SKJELLERSDSVEN							
<i>et al.</i> (2010)	$7,60 \times 10^{-7}$	$4,98 \times 10^{-6}$	$N_{T(mod 1)} = \frac{C_0}{3} \left(\frac{D_L}{D_{ef}} - 1 \right) \times N_A$	$N_{T(mod 2)} = N_L \times \left(\frac{D_L}{D_{ef}} - 1 \right) \times e^{-\frac{E_B}{RT}}$	-1050 mV _{Ag/AgCl}	25°C	Duplo Potenciostático
DONG <i>et al.</i> (2009)	$2,63 \times 10^{-7}$	$2,88 \times 10^{-5}$			Não informado	25°C	Duplo Potenciostático
ARAÚJO, D.F. (2013)	$1,61 \times 10^{-6}$	$3,88 \times 10^{-7}$			-1100 mV _{ECS}	25°C	Galvanostático Potenciostático
	$1,18 \times 10^{-6}$	$7,76 \times 10^{-7}$			-1300 mV _{ECS}		

Legenda:

N_L é a densidade de sítios intersticiais no metal ($N_L = N_{Fe} = 7,52 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$)

T é a temperatura

E_B é a energia de ligação de aprisionamento ($E_B = E_B^{Fe} = 28945,5 \text{ J/mol}$)

R é a constante universal dos gases

D_L é o coeficiente de difusão na matriz com defeitos ($D_L = D_{Fe} = 1,28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$)

N_A é a constante de Avogrado

D_{ef} é o coeficiente de difusão efetivo

C_S concentração total de hidrogênio, onde:

C_0 é a concentração de subsuperfície

$$C_S = (D_{ef} \cdot C_0) / D_{ap}$$

PPC = Potencial de Proteção Catódica

6.4 Caracterização de superfície

O resultado das microscopias eletrônicas de varredura (MEV) das superfícies das amostras como-recebido do aço API 5L X70 para os ensaios com potencial de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ são apresentadas nos ANEXOS 6-6 e 6-7. Foram feitas das micrografias eletrônicas de varredura das regiões carregadas eletroliticamente com hidrogênio.

Assim como ocorreu para o aço API 5L X65, nota-se que a região hidrogenada das amostras apresentam corrosão, o que evidencia o efeito do hidrogênio no material. Observou-se que quanto mais negativo o potencial de proteção catódica aplicado, mais hidrogênio é gerado e por consequência o ataque será mais intenso a região exposta. Logo, para as amostras que foram submetidas ao potencial de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, o efeito da corrosão foi bem mais acentuado do que para as amostras que foram submetidas a um potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

7.1 Conclusões

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

Para cada tipo de aço obteve-se curvas de permeação com perfis distintos. Essa diferença de perfis está diretamente relacionada a microestrutura de cada material e ao potencial de proteção catódico aplicado.

Comprovou-se que a utilização de um potencial de proteção catódico mais negativo que -1100 mV não foi satisfatório, uma vez que se produzem curvas de permeação anômalas, ocasiona uma maior deteriorização no metal e interfere na identificação dos sítios aprisionadores reversíveis e irreversíveis.

Em especial, para o aço API 5L X65 o uso do potencial de -1300 mV_{ECS} foi mais danoso, sob o qual as anomalias foram mais intensas. O efeito dos potenciais de proteção catódica de -1100 mV_{ECS} e de -1300 mV_{ECS} e o aço API 5L X70, foi de igual proporção. Para ambos os potenciais obteve-se um transiente anômalo, no entanto na maioria dos ensaios o perfil das curvas manteve-se dentro da normalidade.

As microscopias eletrônicas de varreduras mostraram que quanto mais negativo é o potencial de proteção catódico aplicado, maior será o dano causado pelo hidrogênio a superfície do metal, devido a grande quantidade de hidrogênio que é produzido.

A obtenção dos parâmetros coeficiente de difusão e concentração de subsuperfície, através das curvas de permeação, possibilitaram a determinação da densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio para cada tipo de aço, pela aplicação de diferentes modelos matemáticos. Esses resultados mostram a quantidade de sítios totais presentes em cada aço, sem fazer uma distinção dos sítios reversíveis dos irreversíveis.

Por meio das curvas de permeação normalizadas, identificou-se os aprisionadores reversíveis e irreversíveis, para os aços API 5L X65 e API 5L X70.

Dentre os modelos utilizados na determinação da densidade de sítios aprisionadores, o modelo proposto por Chaudhari e Radhakrishnan (1993) é o mais adequado por admitir um maior número de parâmetros experimentais, o que permite avaliar de forma mais precisa a quantidade desses sítios.

A comparação dos dados experimentais deste trabalho com resultados da literatura, mostraram que para um mesmo tipo de aço os resultados para densidade de sítios aprisionadores são bastante distintos, e que tais diferenças são devido a microestrutura dos aços e das condições de trabalho aplicadas, nos ensaios de permeação.

Finalmente, presume-se através dos resultados obtidos para a densidade de sítios aprisionadores e pelas curvas normalizadas de permeação, que em ambos os materiais há uma grande quantidade de sítios aprisionadores e que os sítios aprisionadores reversíveis são tão atuantes quanto os irreversíveis na retenção do hidrogênio atômico nos aços estudados.

7.2 Contribuições

A grande contribuição desse trabalho foi no sentido de permitir uma melhor compreensão sobre o fenômeno do aprisionamento de hidrogênio em tipos diferentes de metais e ligas utilizados no transporte de petróleo e gás, e auxiliar na solução de problemas gerados com a retenção do hidrogênio atômico, como os processos de fragilização por hidrogênio.

Além das contribuições principais, outro aspecto interessante e não menos importante explorado neste trabalho está ligado a aplicação de elevados potenciais de proteção catódica. Embora, as avaliações realizadas para os aços API 5L X65 e API 5L X70, demonstrem que os resultados não são satisfatórios para a aplicação de sobrepotenciais de proteção catódica, isto não significa que tal situação irá se repetir para todos os tipos de metais e ligas. Isso dependerá da microestrutura do metal ou da liga que venha a ser analisada.

7.3 Trabalhos futuros

Alguns dos tópicos listados têm como objetivo complementar o estudo realizado neste trabalho, explorando outros problemas associados ao aprisionamento de hidrogênio em metais e ligas.

- Determinar a densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio pela técnica de dessorção térmica e comparar os resultados obtidos com os resultados provenientes da técnica eletroquímica de permeação.
- Avaliar a influência do pH sobre o aprisionamento de hidrogênio associado ao mecanismo de fragilização, através de ensaios mecânicos;
- Propor uma nova metodologia experimental para determinação da densidade de sítios aprisionadores;
- Modificar as características microestruturais do metal ou liga estudado por tratamento térmico para avaliar os parâmetros eletroquímicos, e comparar os com os parâmetros do metal ou liga na condição como-recebido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADDACH, H.; BERÇOT, P.; REZRAZI, M.; WERY, M. **Hydrogen permeation in iron at different temperatures**. Materials Letters, v.59, n.11, p. 1347-1351, 2005.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API Specification 5L**. Specification for linepipe, 44^a ed. USA: National adoption. p. 154, 2007.

AMOKRANE, N.; GABRIELLI, C.; OSTERMANN, E.; PERROT, H. **Investigation of hydrogen adsorption-absorption on iron by EIS**. Electrochimica Acta, v. 53, p. 700-709, 2007.

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 Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

ASTM G148–97. Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique, 2003.

AU, M. **High temperature electrochemical charging of hydrogen and its Application in hydrogen embrittlement research**. Materials Science and Engineering A, v.454–455, p. 564–569, 2007.

BAXTER, R. e BRITTON, J. **Proteção Catódica Offshore**. Deepwater Corrosion Services Inc, p.4–6, 2011.

BOCKRIS, O'M. J. e SUBRAMANYAN, K. P. **Hydrogen embrittlement and hydrogen traps** J. Electrochem. Science., v.118, p. 1114 -1119, 1971.

BOES, N. e ZUECHNER, H. **Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals**. Journal of the Less-Common Metals, v. 49, p. 223-246, 1976.

BRASS, A. M.; GUILLON, F. e VIVET, S. **Quantification of hydrogen diffusion and trapping in 2.25Cr-1Mo and 3Cr-1Mo-V steels with the electrochemical permeation technique and melt extractions.** Metallurgical and Materials Transactions A, v. 35A, p.1449 – 1464, 2004.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E. e BRUSTEN, B. E., **Química – A Ciência Central** – 9ª edição, editora Pearson Education, capítulo 2, 2005.

BS EN 13173 – Cathodic protection for steel offshore floating structure, 2001.

CARBÓ, H. M. **Aço Inoxidável – Aplicações e Especificação.** p.10, 2001.

CHANDRA, D. e DAEMEN, J. **Corrosion Research on Rock Bolts and Steel Sets for Sub-surface Reinforcement of the Yucca Mountain.** United States Department of Energy - University of Nevada, p.27, 2004.

CHAUDHARI, B.S e RADHAKRISHNAN, T. P. **A Reexamination of the Trapping of Hydrogen in Iron and Steel.** *Materials Transactions, JZM*, v. 34, N^o 5, p. 443 – 449, (1993).

CHENG, Y.F. **Analysis of electrochemical hydrogen permeation through X-65 pipeline steel and its implications on pipeline stress corrosion cracking.** International Journal of Hydrogen Energy, v.32, p. 1269-1276, 2007.

CHOO, W.Y. e LEE, J. Y. **Hydrogen trapping phenomena in carbon steel.** Journal of Materials Science, v.17, p. 1930 – 1938, 1982.

COTTERILL, P. Progress in Material Science. v. 9, p. 201, 1961.

DEVANATHAN, M. A. V e STACHURSKI, Z. **The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium.** Proceedings of the Royal Society, v.A270, p.90- 102, 1962.

DONG, C.F.; LI, X.G.; LIU, Z.Y. e ZHANG, Y.R. **Hydrogen-induced cracking and healing behavior of X70 steel**. Journal of Alloys and Compounds, v.484, p. 966 – 972, 2009a.

DONG, C.F.; LIU, Z.Y.; LI, X.G. e CHENG, Y.F. **Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 34, p. 9879 – 9884, 2009b.

DORIGON, G.; PONTE, H. A. **Estudo do Mecanismo de Fragilização por Hidrogênio em Aços submetidos a Tratamento Químico e Térmico**. Proposta de Projeto de Pesquisa. Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2003.

Eyring, H. **Journal of Chemical Physics**, v.3, p.107-115, 1935

EUROPEAN STANDARD EN **ISO 8044**. Corrosion of metals and alloys-Basic terms and definitions, 1999.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização**. Editora LTC, p.66 – 75, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 2007.

HAMILTON, D.L. **Archaeological Metal Artifact Reduction/Cleaning By Electrolysis**. Texas A&M University - College Station, TX 77843, USA, October, 2011. Electrochemistry Encyclopedia - Electrochemistry of Corrosion ([Http://Electrochem.Cwru.Edu/Encycl/](http://Electrochem.Cwru.Edu/Encycl/)).

INTERNATIONAL STANDARD **ISO 12473**. General principles of cathodic protection in sea water, 2006.

INTERNATIONAL STANDARD **ISO 17081**. Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique. USA, 2011.

JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S.; PELLICCIONE, A. S. **Corrosão -Fundamentos, Monitorização e Controle**. Editora Ciência Moderna, p. 155 -167, 2008.

KEAN, E.I.R, e DAVIES, M. K. G. **Cathodic Protection**. ARK Corrosion Services and Corrosion Engineer, Department of Trade and Industry, 1981.

KINSSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. Anal. Chem, v. 29 , Nº. 11, p. 1702–1706, 1957.

KIRCHHEIM, R. **Solubility, diffusivity and trapping of hydrogen in dilute alloys, deformed and amorphous metals**. *Acta Metal*, v.30, Nº2, P.1069-1078, 1982.

LEE, S. M. e LEE, J. Y. **The Trapping and Transport Phenomena of Hydrogen in Nickel**. *Metallurgical Transactions A*, v. 17A, pp. 181-187, 1987.

LEIBEL, N. **Influência da velocidade de varredura nos parâmetros de resistência a corrosão por pite do aço inoxidável austenítico UNS S31600**. Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM, Departamento de Engenharia Mecânica - Centro Universitário da FEI, São Paulo, 2007.

LIMA, J. F. **Minimização do efeito da incrustação catódica de uma célula eletroquímica para eletroflotação de águas produzidas na indústria petroquímica**. 2012. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

LÓPEZ, E. V. **Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parámetros de interfase en sistemas heterogéneos metal/medio acuoso**. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia – UPTC. *Rev. Acad. Colomb. Cienc*, v.34, p. 241-251, 2010.

LUKITO, H. e SMIALOWSKA, S. Z. **Susceptibility of medium–strength Steels to hydrogen induced cracking**. *Corrosion Science*, v.39, n.12, p. 2151-2169, 1997.

MACNABB, A. e FOSTER, P. K. **A New Analysis of the Diffusion of Hydrogen in Iron and Ferritic Steels**. Trans. AIME, v. 227, p. 618-627, 1963.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. Tese (Doutorado em Engenharia), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, p. 181,1995.

MAIA, B.; MARTINS, L. e MONTEIRO, C. Glossário de Corrosão, 2005. Disponível em: http://paginas.fe.up.pt/~mcnunes/QAE/QAE_gloss_b.htm.

MAKISHI, L. M. M. **Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados (Pt-PAni) e (Pt-PAni-Pd) quando expostos ao hidrogênio**. 165 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

MAROEUF, I.; OLSON, D. L.; EBERHART, M. e EDWARDS, G. R. **Hydrogen trapping in ferritic steel weld metal**. International Materials Reviews. v. 47, N^o4, 2002.

MCLELLAN, R. B.; FARRARO, R. J. e KATSUTA, H. **The diffusivity of Hydrogen in palladium**. Acta Metallurgica, v. 27, p. 1111-1114, 1979.

NACE RP0176. **Corrosion Control of Steel Fixed Offshore Structures Associated with Petroleum Production**. 1994.

NBR 9106. **Convenções, grandezas e unidades de medida aplicáveis a ensaios eletroquímicos de corrosão**. (1985).

Norma DNV-RP-B401, **Cathodic Protection Design**. p. 10, 2010.

NUNES, L.P. **Fundamentos de Resistência à Corrosão**. 1^aed. Interciência, Rio de Janeiro, 2007.

ONO, K e MESHU, M. Acta Metall, v. 40, p. 1357 – 1364, 1992.

ORIANI, R.A. **The diffusion and trapping of hydrogen in steel.** Acta Metallurgica, v. 18, p. 147 – 152, 1970.

RIVERA, P.C.; RAMUNNI, V.P.e BRUZZONI, P. **Hydrogen trapping in an API 5L X60 steel.** Corrosion Science, v. 54, p.106–118, 2011.

SANTOS, T. S. R. **Estudo dos efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas da liga 718 em diferentes condições de envelhecimento.** 2009. Dissertação (Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SHI, S.Q. **Permeation and Thermal Desorption Studies of Deuterium diffusion and trapping in ion-implanted nickel.** 167 f. B.Sc. (Department of Applied Physics, University of Science and Technology in Beijing and M.Sc. (Department of Applied Physics, University of Science and Technology in Beijing), McMASTER UNIVERSITY, Hamilton, Ontario, 1991.

SKJELLERUSDSVEEN, M.; AKSELSEN, O.M.; OLDEN, V.; JOHNSEN, R. e SMIRNOVA, A. **Effect of microstructure and temperature on hydrogen diffusion and Trapping in X70 grade pipeline steel and its weldments.** SINTEF Materials and Chemistry, p.1-13, 2010.

VELASCO, J. A. C. **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, 2007.

VIANNA, C. S. **Comportamento mecânico do aço API 5L X-60 com e sem hidrogênio.** 2005. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais). COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

VIEIRA SEGUNDO, J. E. D. **Estudo da influência dos depósitos de níquel e paládio sobre a densidade de corrente de oxidação do hidrogênio na liga API 5L X80.** Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.

WAITE, T. R. Theoretical treatment of the kinetic of diffusion-limited reaction. *Phys. Rev*, v.107, p. 463 – 470, 1957.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas de Corrosão.** Editora da Universidade de São Paulo – Edusp, 2003.

YEN, S.K e 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.

ANEXOS

ANEXO 3-1 – TABELA DE POTENCIAIS DE REDUÇÃO (E_{RED}) EXPRESSOS EM VOLTS (SOLUÇÃO AQUOSA 1MOL/L a 25°C e 1 ATM)

Potencial de redução (E_{red}^0)	Estado reduzido	Estado oxidado	Potencial de oxidação (E_{oxid}^0)
-3,04	Li	$\text{Li}^+ + \text{e}^-$	+3,04
-2,92	K	$\text{K}^+ + \text{e}^-$	+2,92
-2,90	Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^-$	+2,90
-2,89	Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^-$	+2,89
-2,87	Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	+2,87
-2,71	Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^-$	+2,71
-2,37	Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	+2,37
-1,66	Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	+1,66
-1,18	Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	+1,18
-0,83	$\text{H}_2 + 2(\text{OH})^-$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	+0,83
-0,76	Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,76
-0,74	Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	+0,74
-0,48	S^{2-}	$\text{S} + 2\text{e}^-$	+0,48
-0,44	Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,44
-0,28	Co	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,28
-0,23	Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,23
-0,13	Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,13
0,00	H_2	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,00
+0,15	Cu^+	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$	-0,15
+0,34	Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,34
+0,40	$2(\text{OH})^-$	$\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	-0,40
+0,52	Cu	$\text{Cu}^+ + \text{e}^-$	-0,52
+0,54	2I^-	$\text{I}_2 + 2\text{e}^-$	-0,54
+0,77	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	-0,77
+0,80	Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^-$	-0,80
+0,85	Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,85
+1,09	2Br^-	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^-$	-1,09
+1,23	H_2O	$2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	-1,23
+1,36	2Cl^-	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	-1,36
+2,87	2F^-	$\text{F}_2 + 2\text{e}^-$	-2,87

Fonte: <http://www.profpcc.com.br/eletroquimica.htm>

ANEXO 4-1 – TABELA DE CONVERSÃO: Eletrodos de referência e coeficientes de temperatura

Tabela 1 - Eletrodos de referência e coeficientes de temperatura

Eletrodo	Reação	E (25°C) (V)	$\frac{dE_o}{dt}$ (V/°C)
Eletrodo de hidrogênio-padrão	$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	0,0000	0,0000
Eletrodo de calomelano/0,1MKCl	$2Hg = Hg_2^{++} + 2e^-$	+0,3337	$-0,7 \cdot 10^{-4}$
Eletrodo de calomelano/1,0MKCl	$2Hg = Hg_2^{++} + 2e^-$	+0,2800	$-2,4 \cdot 10^{-4}$
Eletrodo de calomelano/KCl saturado	$2Hg = Hg_2^{++} + 2e^-$	+0,2415	$-7,5 \cdot 10^{-4}$
Eletrodo de cloreto de prata/0,1MKCl	$Ag = Ag^+ + e^-$	+0,2881	$-6,5 \cdot 10^{-4}$
Eletrodo de cobre/sulfato de cobre saturado	$Cu = Cu^{++} + 2e^-$	+0,3000	-

Tabela 2 - Fatores de conversão de potencial para as escalas EPH e ECS

De	Para escala EPH	Para escala ECS
H ₂ /H ⁺	-	-0,241
Ag/AgCl/1MKCl	+0,235	-0,006
Hg/Hg ₂ Cl ₂ /sat KCl	+0,241	-
Hg/Hg ₂ Cl ₂ /1MKCl	+0,280	+0,039
Hg/Hg ₂ Cl ₂ /0,01MKCl	+0,334	+0,093
Cu/CuSO ₄ saturado	+0,300	+0,060

Exemplo: um potencial eletroquímico de +1,000V "versus" ECS seria (1,000 + 0,241) = + 1,241 V "versus" EPH. Um potencial eletroquímico de -1,000 V "versus" ECS daria (-1,000 + 0,241) = -0,759 V "versus" EPH.

Fonte: NBR 9106/1985 - Convenções, grandezas e unidades de medida aplicáveis a ensaios eletroquímicos de corrosão.

ANEXO 5-1 - CURVA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA PARA O AÇO API 5L X65.

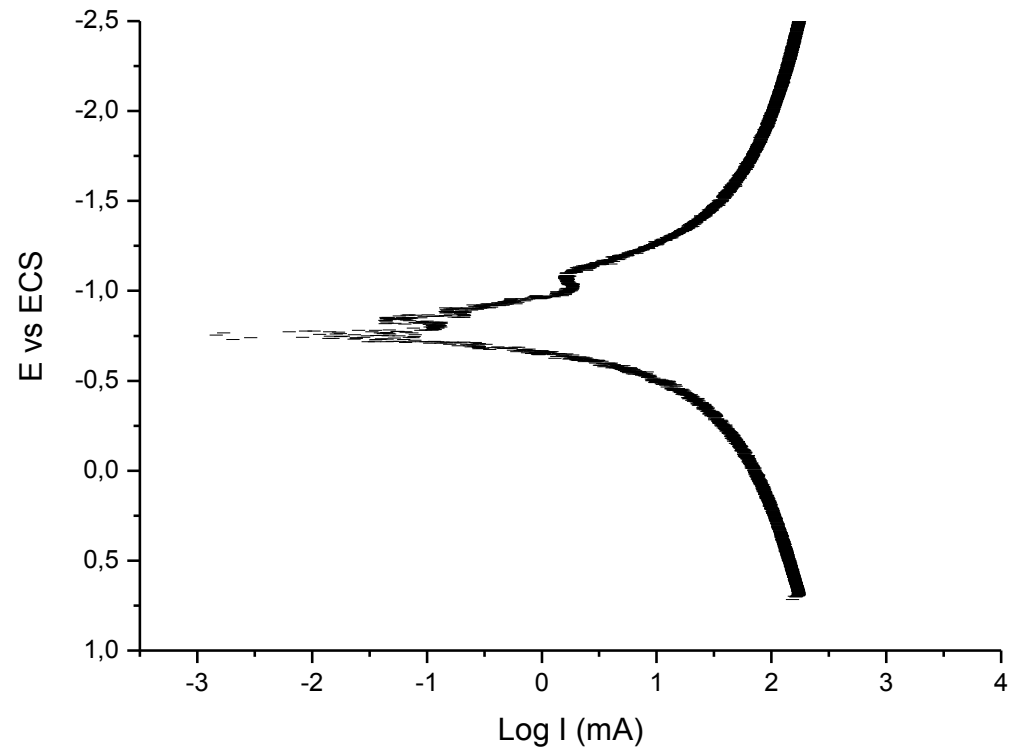


Figura 5-2 - Curva de Polarização Potenciodinâmica obtida para o aço API 5L X65 em solução de NaCl à temperatura ambiente.

ANEXO 5-2. CURVAS DE PERMEAÇÃO PARA O AÇO API 5L X65: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

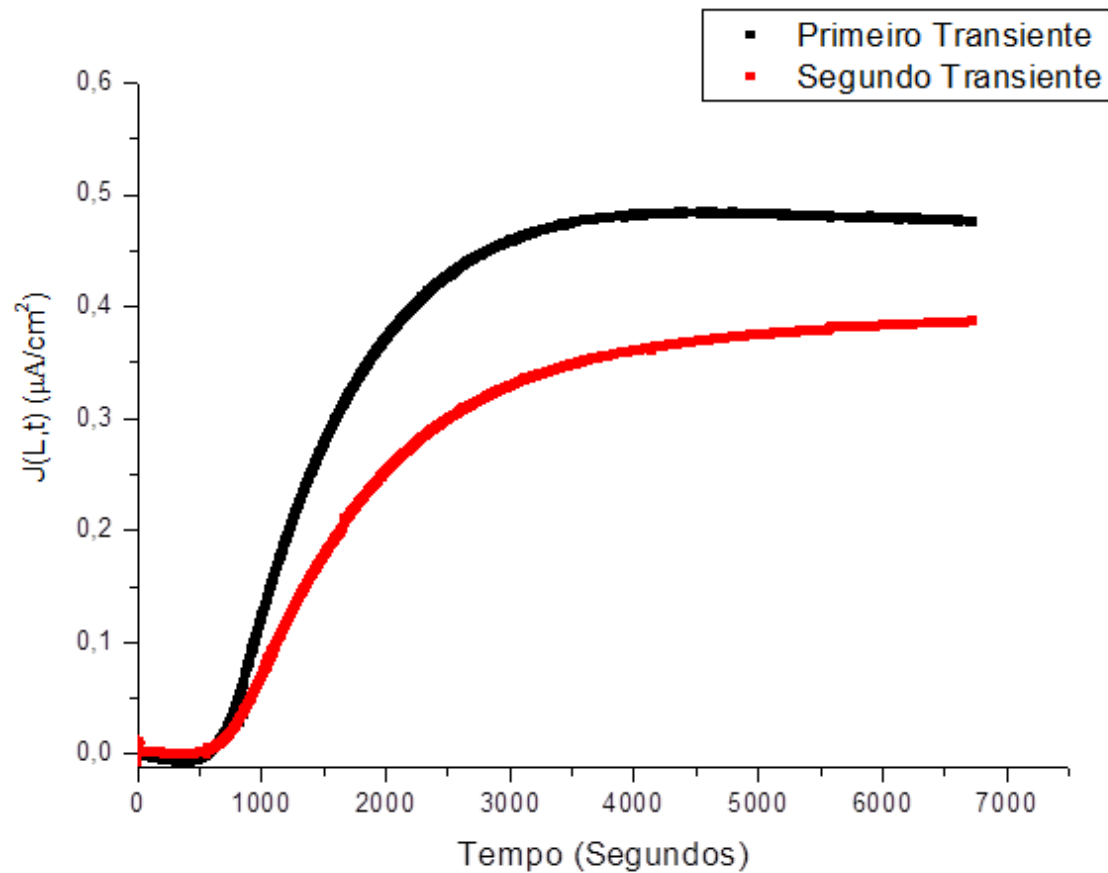


Figura 5-3 – Transientes para o aço API 5L X65: **primeiro ensaio** com potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

ANEXO 5-2. CURVAS DE PERMEAÇÃO PARA O AÇO API 5L X65: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

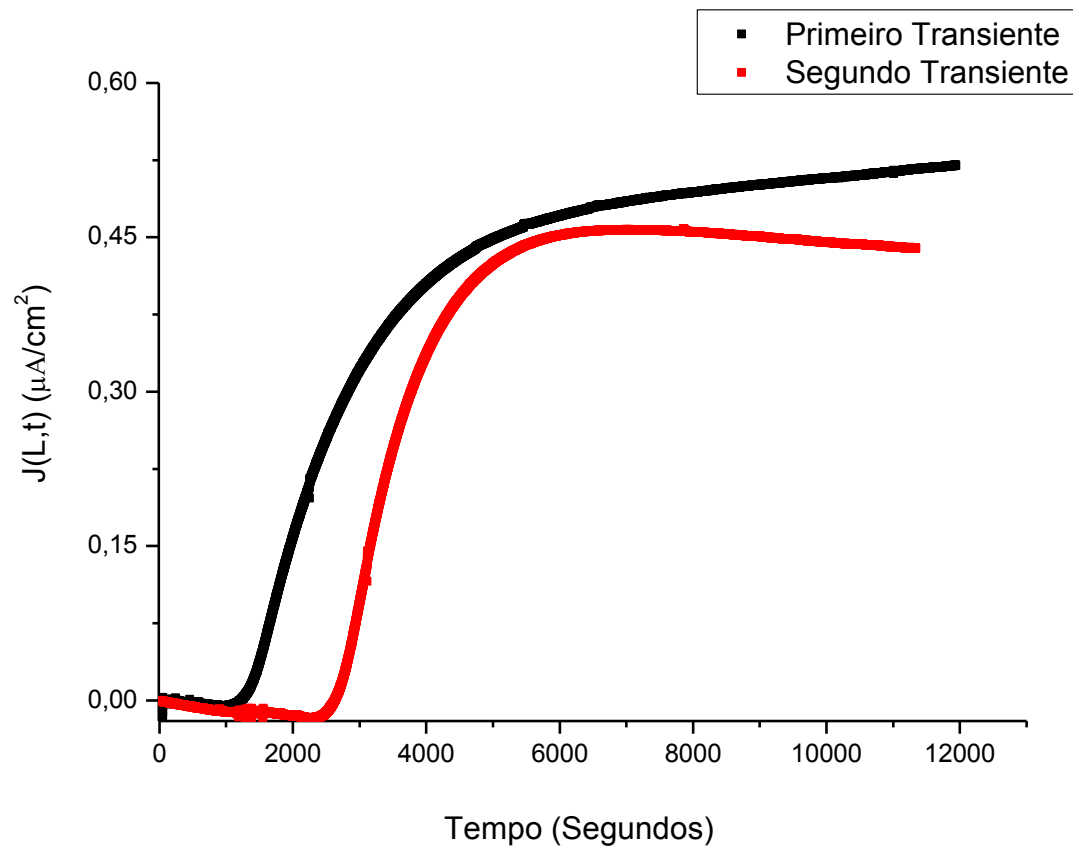


Figura 5-4 – Transientes para o aço API 5L X65: **segundo ensaio** com potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

ANEXO 5-2. CURVAS DE PERMEAÇÃO PARA O AÇO API 5L X65: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

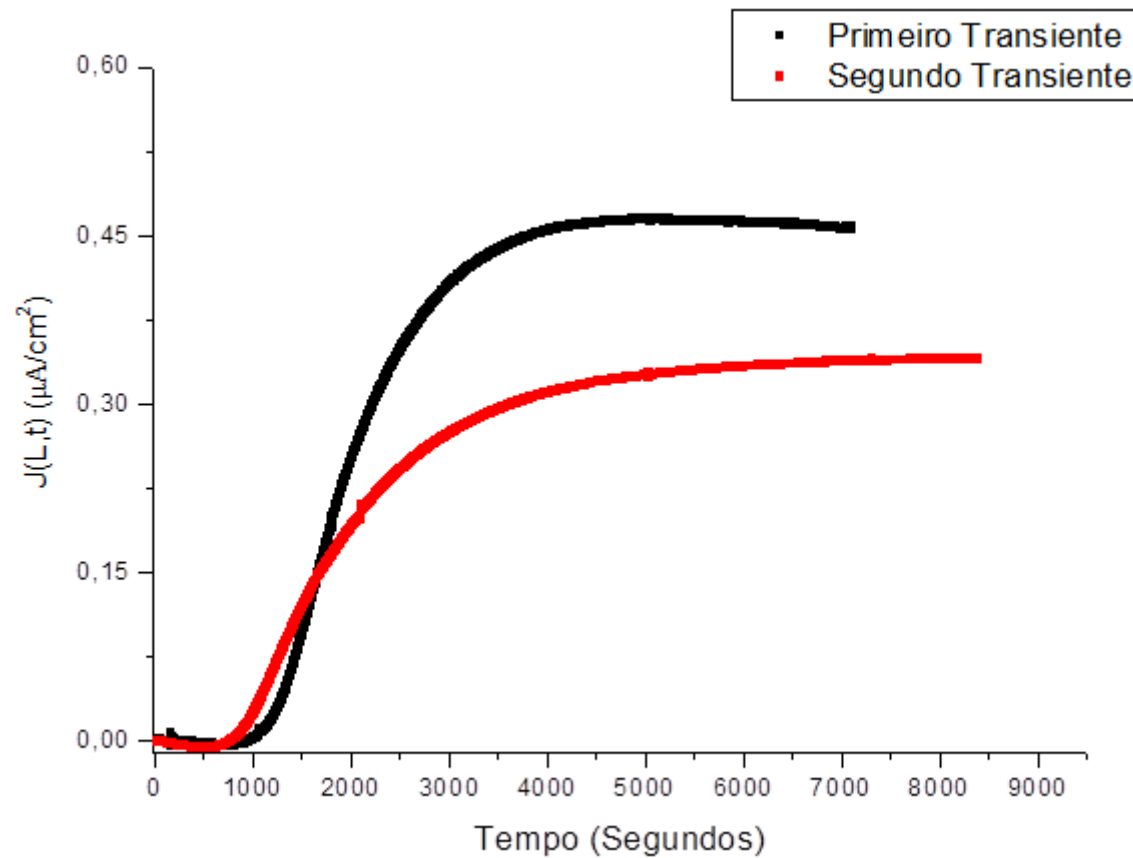


Figura 5-5 – Transientes para o aço API 5L X65: **terceiro ensaio** com potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

ANEXO 5-3. CURVAS DE PERMEAÇÃO PARA O AÇO API 5L X65: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

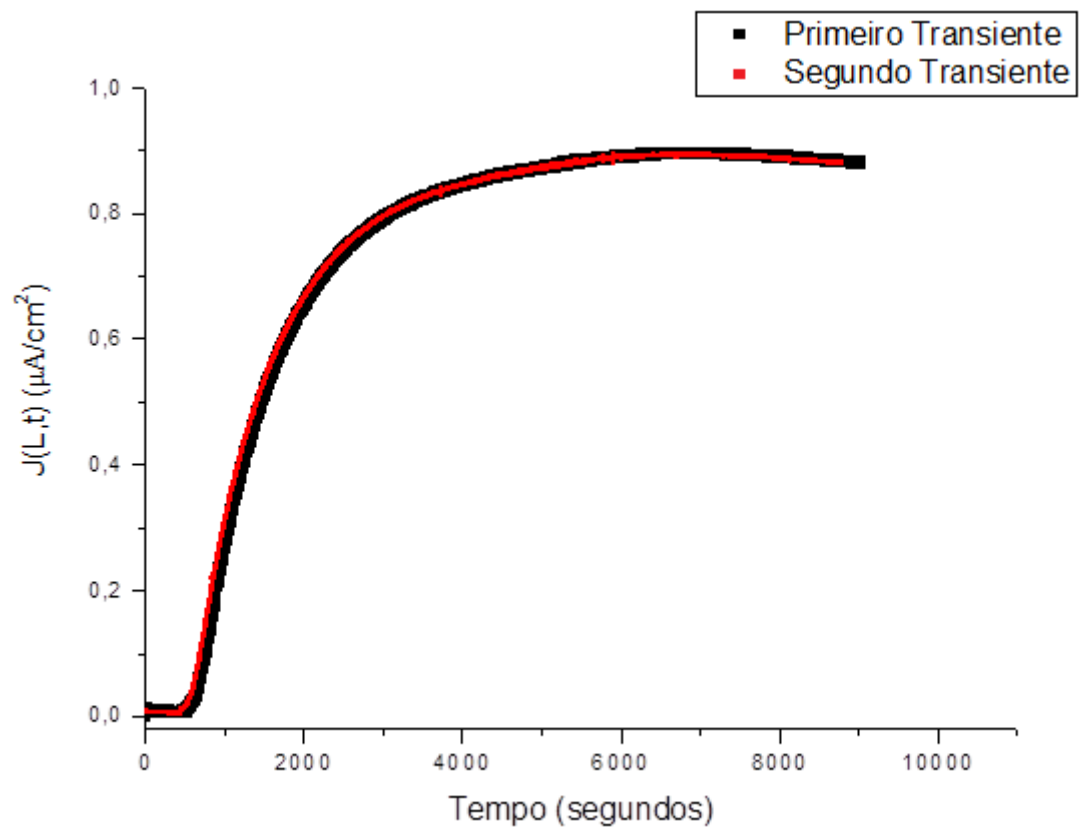


Figura 5-6 – Transientes para o aço API 5L X65: **primeiro ensaio** com potencial de proteção catódica de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

ANEXO 5-3. CURVAS DE PERMEAÇÃO PARA O AÇO API 5L X65: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

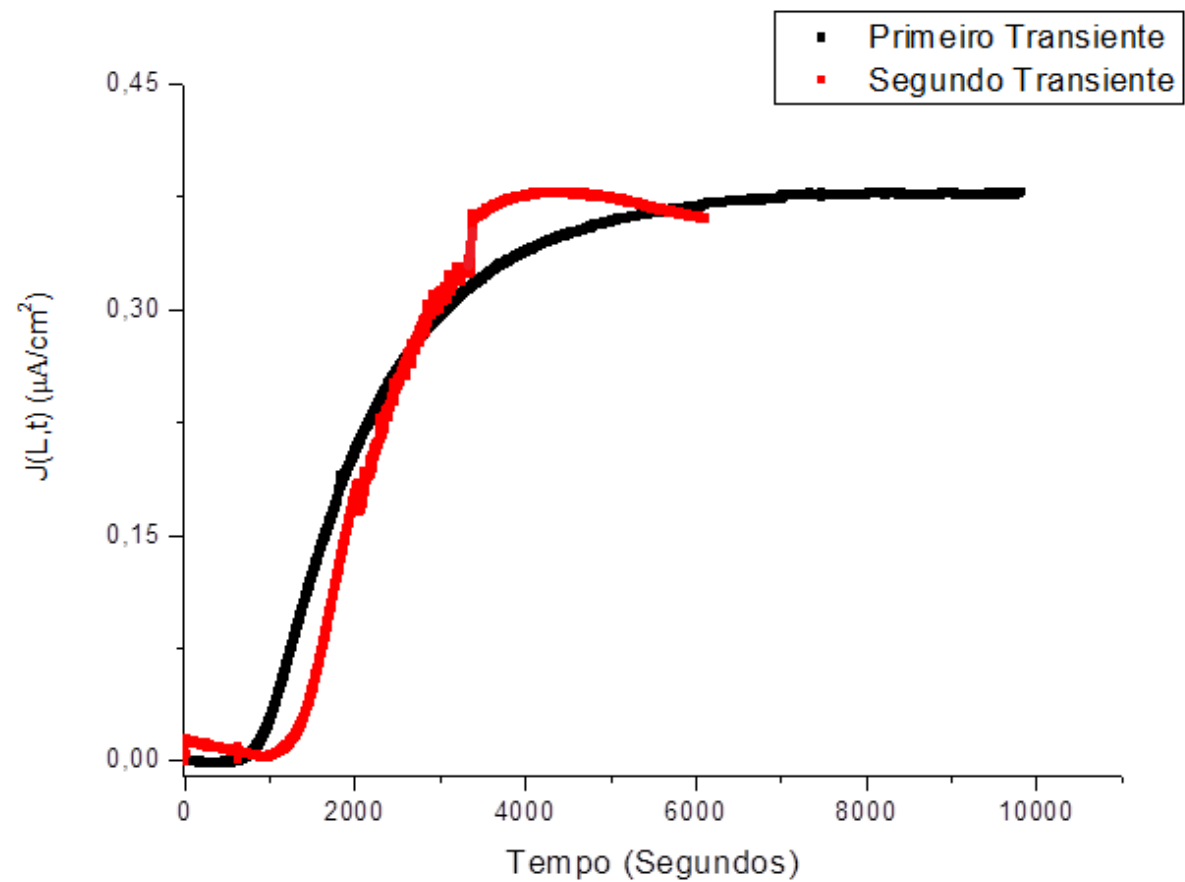


Figura 5-7 – Transientes para o aço API 5L X65: **segundo ensaio** com potencial de proteção catódica de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

ANEXO 5-3. CURVAS DE PERMEAÇÃO PARA O AÇO API 5L X65: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

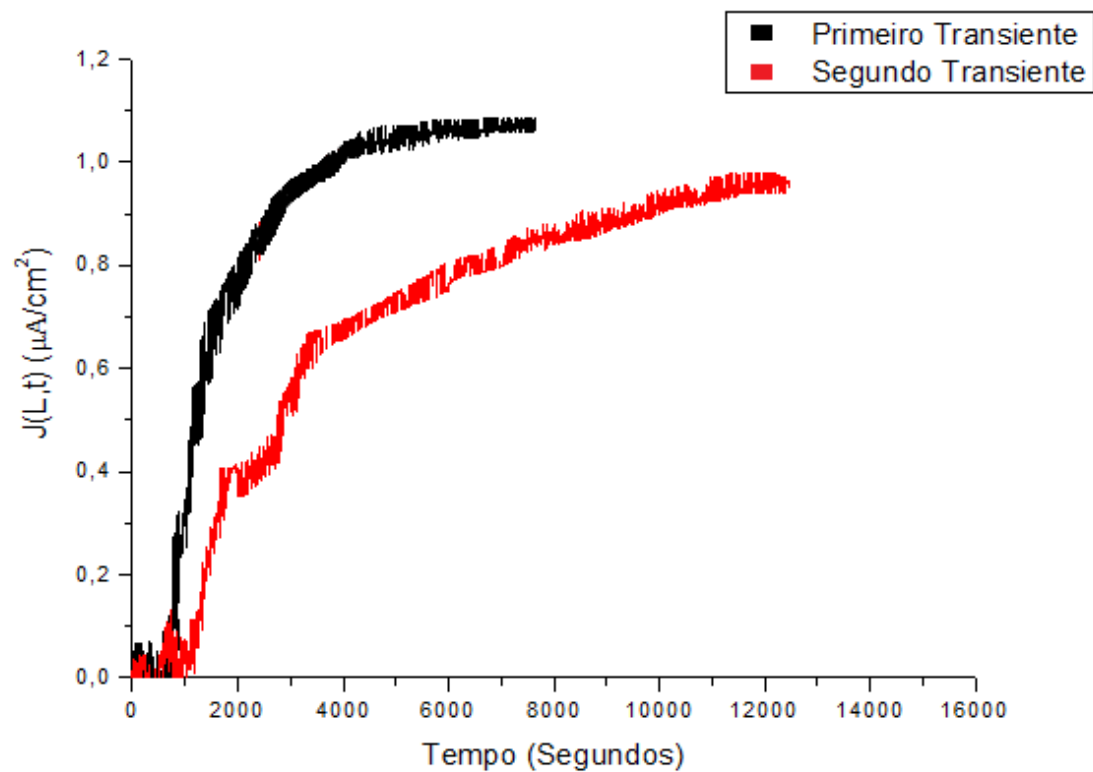


Figura 5-8 – Transientes para o aço API 5L X65: **terceiro ensaio** com potencial de proteção catódica de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

ANEXO 5-4 – CURVAS DE PERMEAÇÃO NORMALIZADAS PARA O AÇO API 5L X65: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

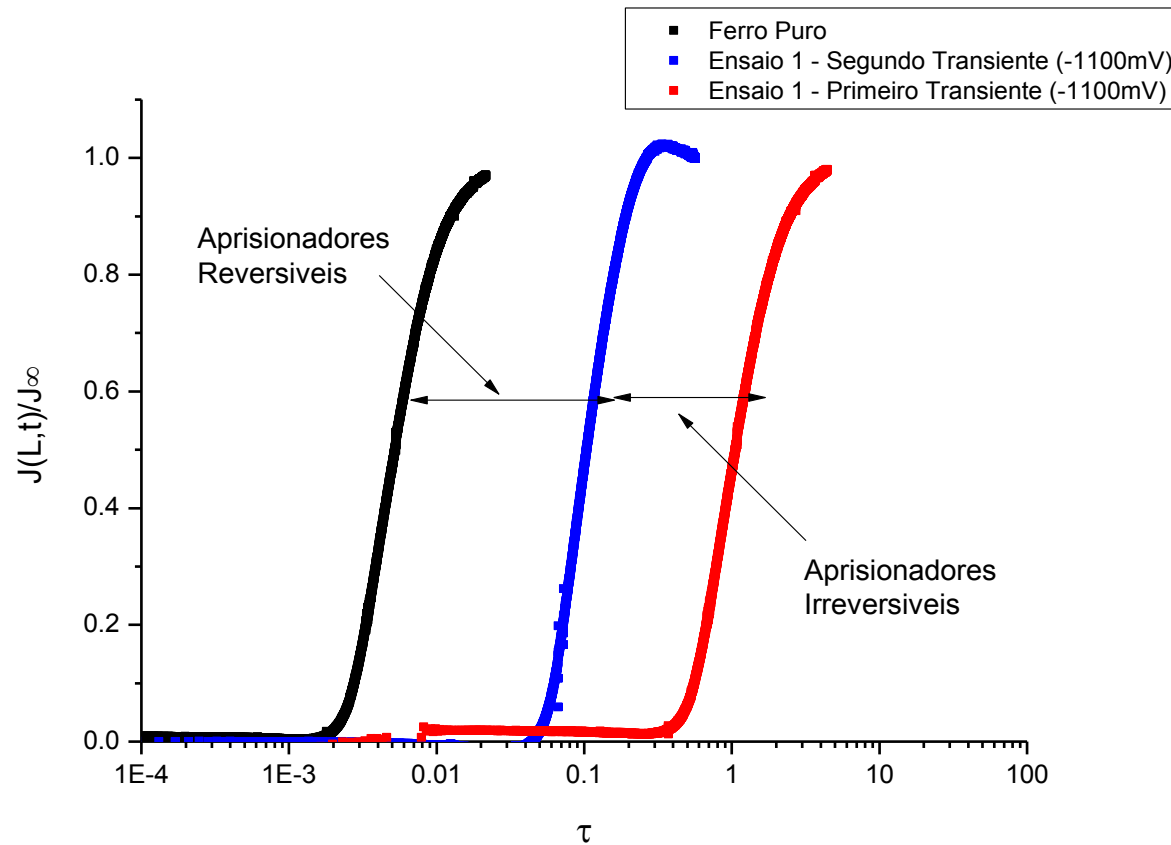


Figura 5-9 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X65: **primeiro ensaio** com o potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

ANEXO 5-4 – CURVAS DE PERMEAÇÃO NORMALIZADAS PARA O AÇO API 5L X65: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE -1100 mV_{ECS}.

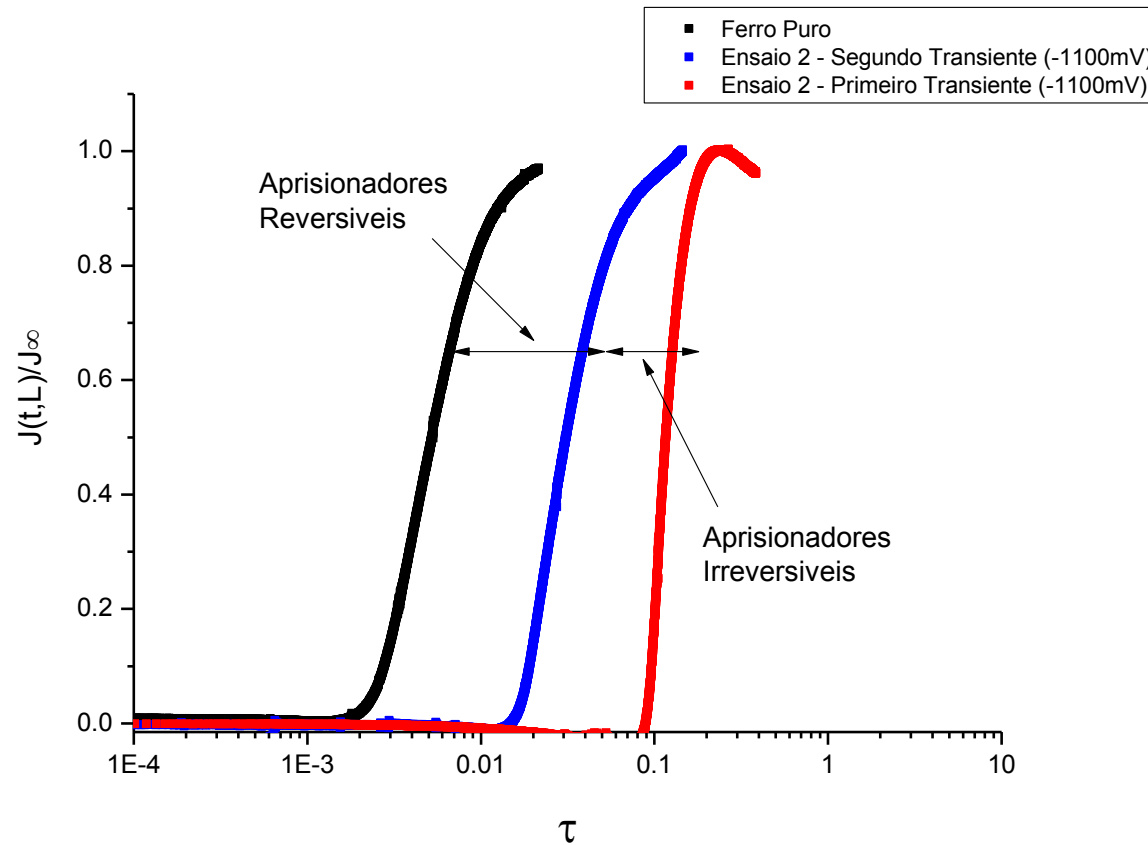


Figura 5-10 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X65: **segundo ensaio** com o potencial de proteção catódica de -1100 mV_{ECS}.

ANEXO 5-4 – CURVAS DE PERMEAÇÃO NORMALIZADAS PARA O AÇO API 5L X65: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

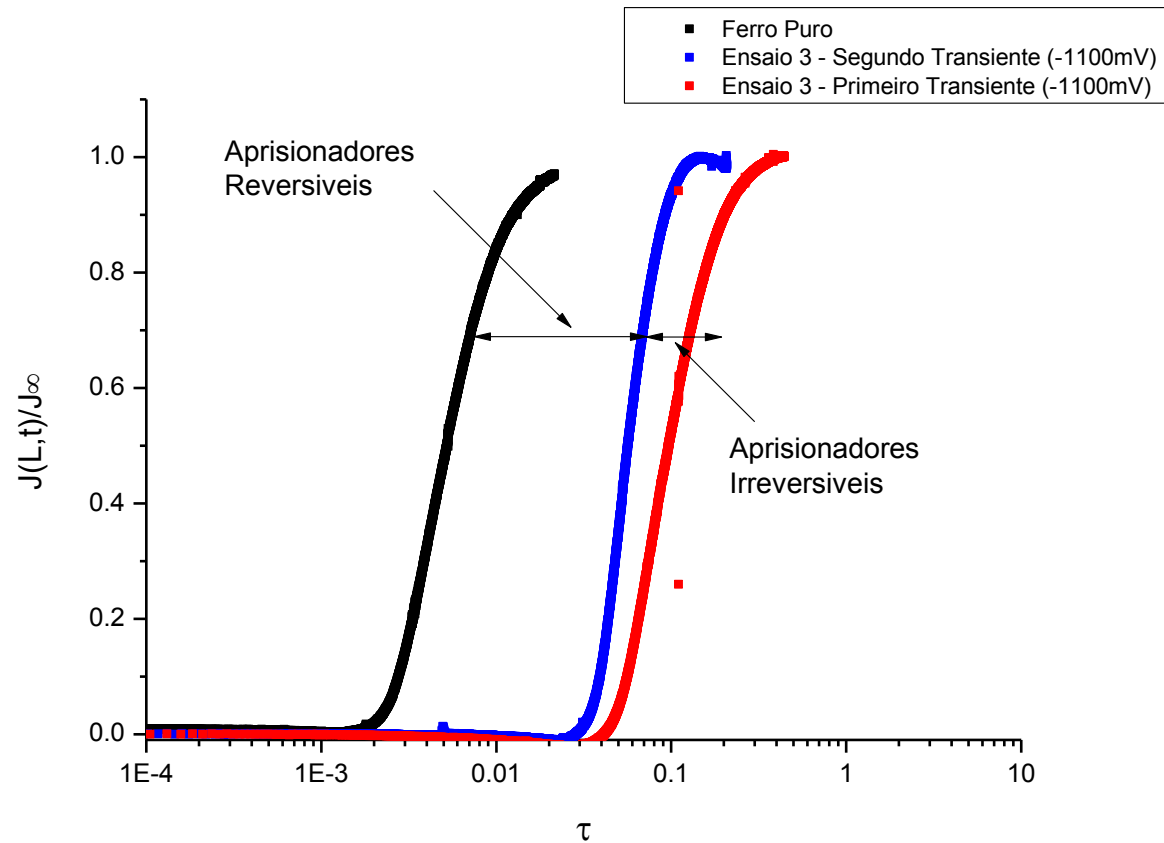


Figura 5-11 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X65: **terceiro ensaio** com o potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

ANEXO 5-5 – CURVAS DE PERMEAÇÃO NORMALIZADAS PARA O AÇO API 5L X65: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE -1300 mV_{ECS}.

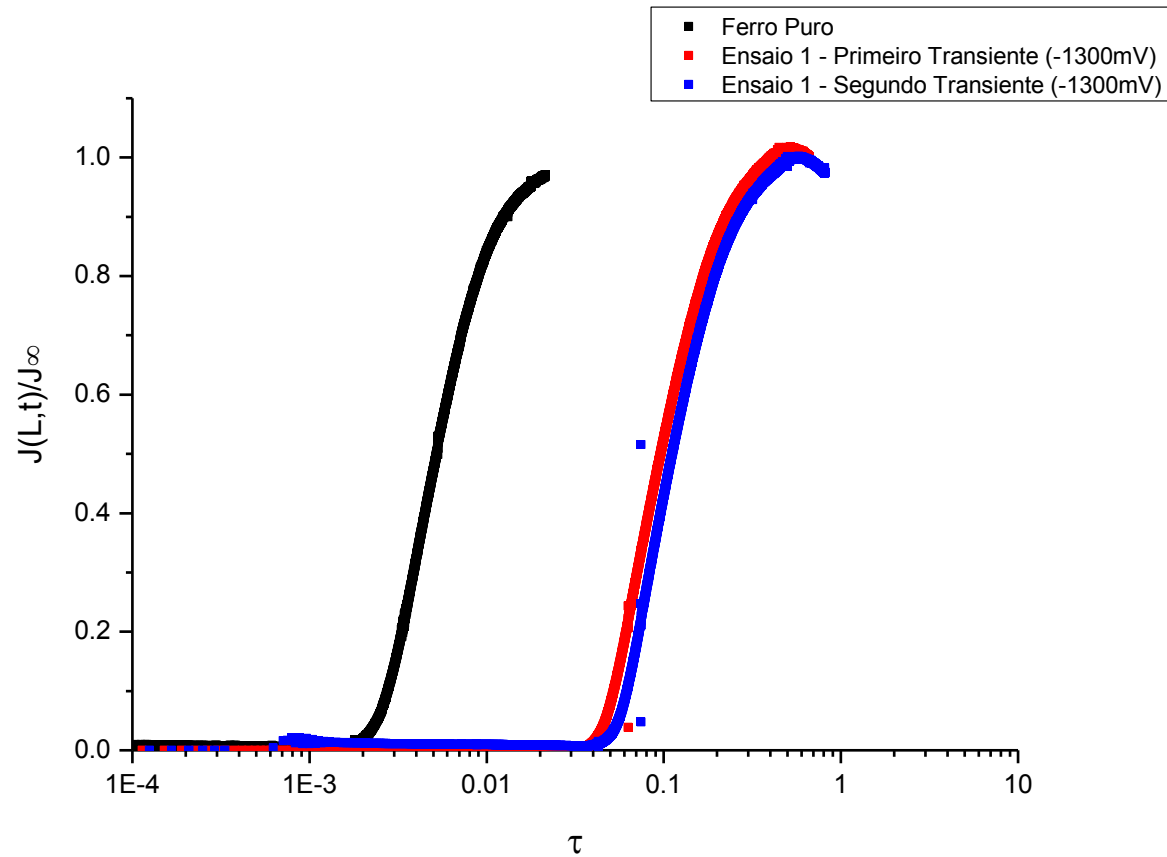


Figura 5-12 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X65: **primeiro ensaio** com o potencial de proteção catódica de -1300 mV_{ECS}.

ANEXO 5-5 – CURVAS DE PERMEAÇÃO NORMALIZADAS PARA O AÇO API 5L X65: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

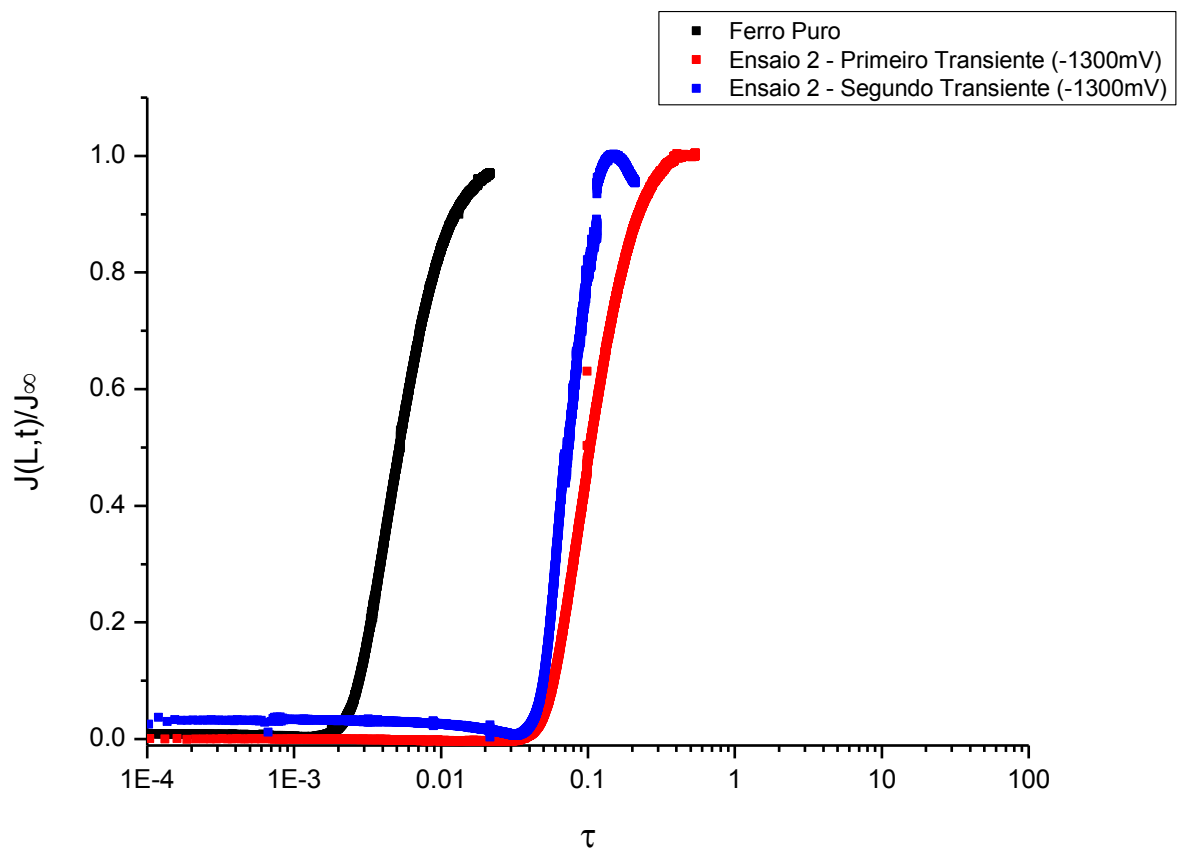


Figura 5-13 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X65: **segundo ensaio** com o potencial de proteção catódica de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

ANEXO 5-5 – CURVAS DE PERMEAÇÃO NORMALIZADAS PARA O AÇO API 5L X65: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE -1300 mV_{ECS}.

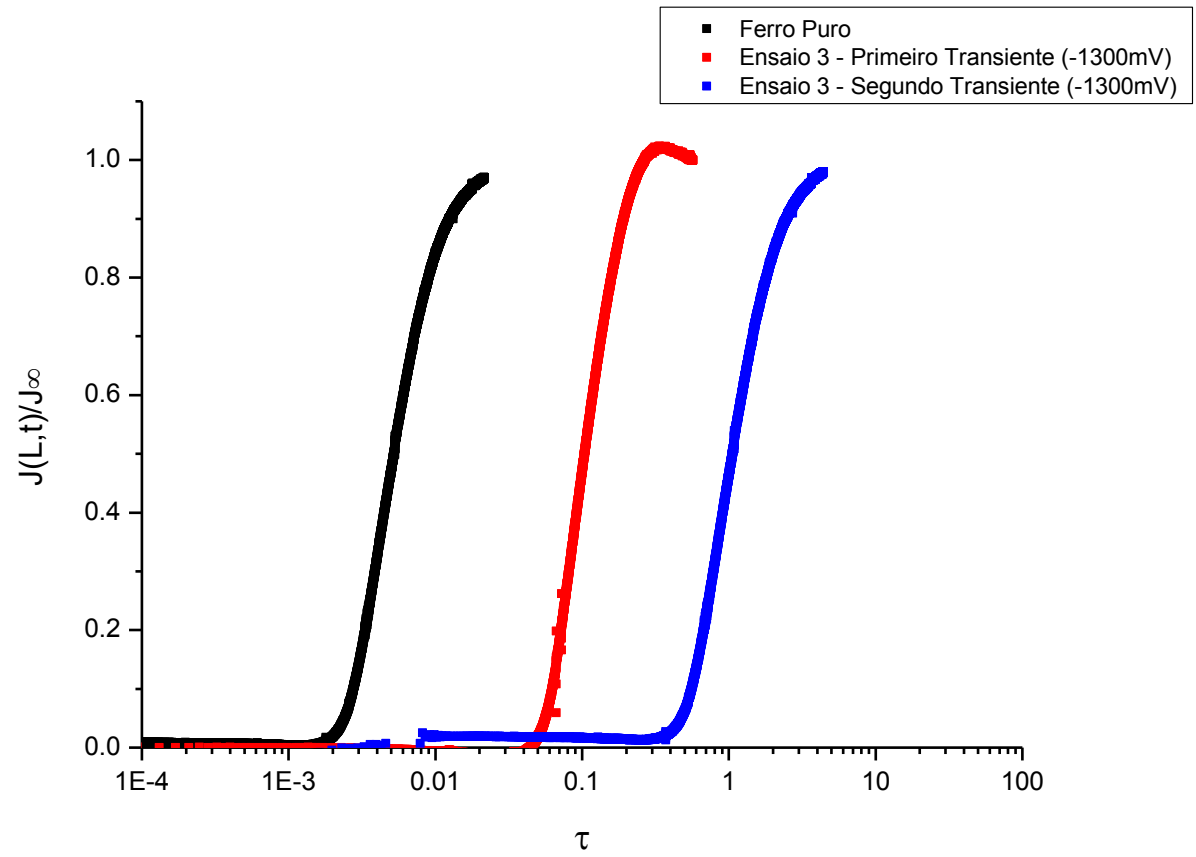
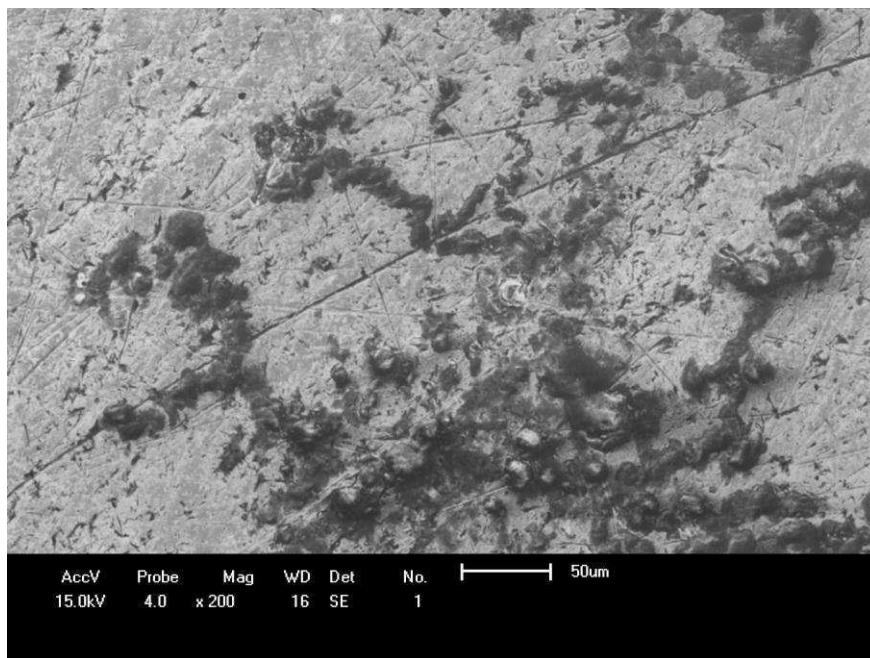
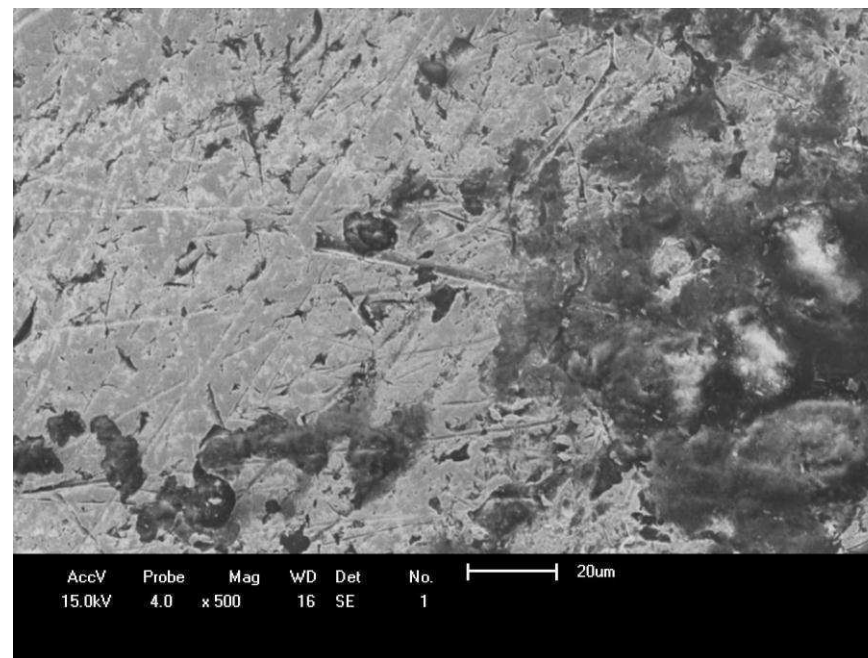


Figura 5-14 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X65: **terceiro ensaio** com o potencial de proteção catódica de -1300 mV_{ECS}.

ANEXO 5-6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AMOSTRA DO AÇO API 5L X65: ENSAIO COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-1100\text{ mV}_{\text{ECS}}$.



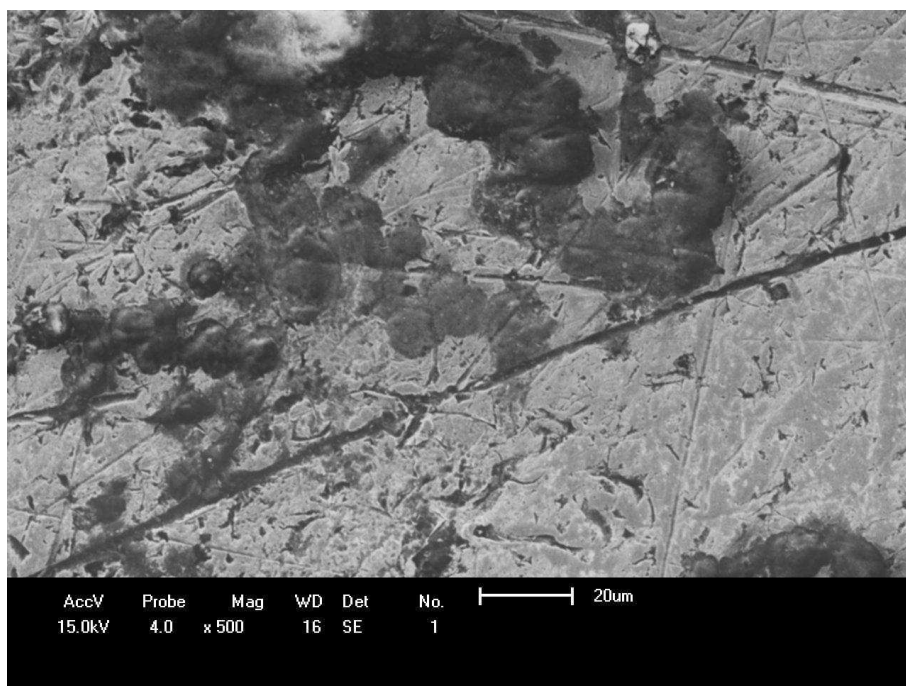
(a)



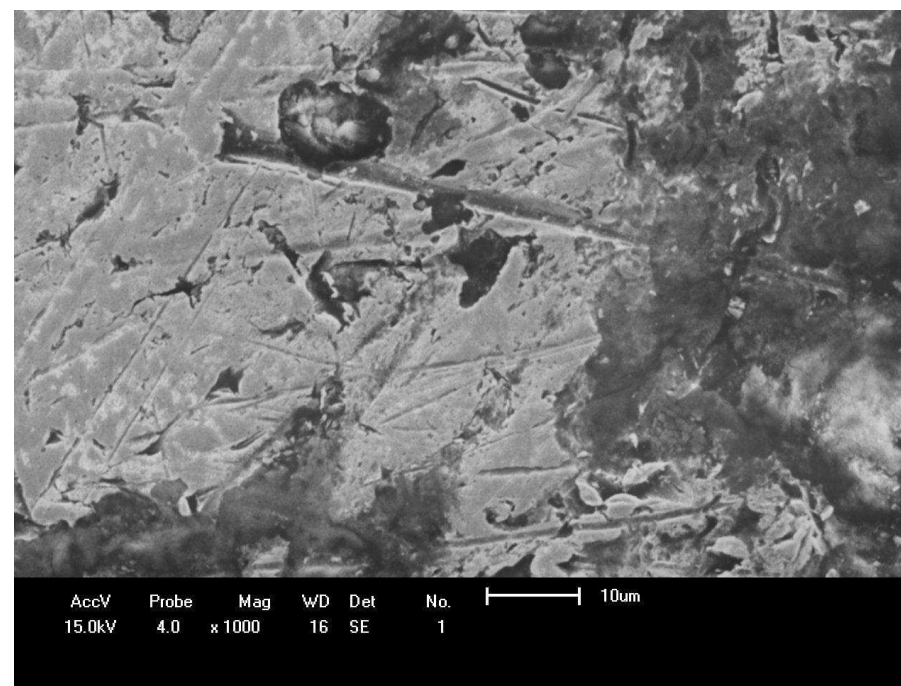
(b)

Figura 5-15 – Microscopia Eletrônica de Varredura para amostra do aço API 5L X65 (a) aumento de 200X e (b) aumento de 500X: Região exposta à hidrogenação.

ANEXO 5-6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AMOSTRA DO AÇO API 5L X65: ENSAIO COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-1100\text{ mV}_{\text{ECS}}$.



(c)



(d)

Figura 5-16 – Microscopia Eletrônica de Varredura para amostra do aço API 5L X65 (c) aumento de 500X e (d) aumento de 1000X: Região exposta à hidrogenação.

ANEXO 5-7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AMOSTRA DO AÇO API 5L X65: ENSAIO COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-1300\text{ mV}_{\text{ECS}}$.

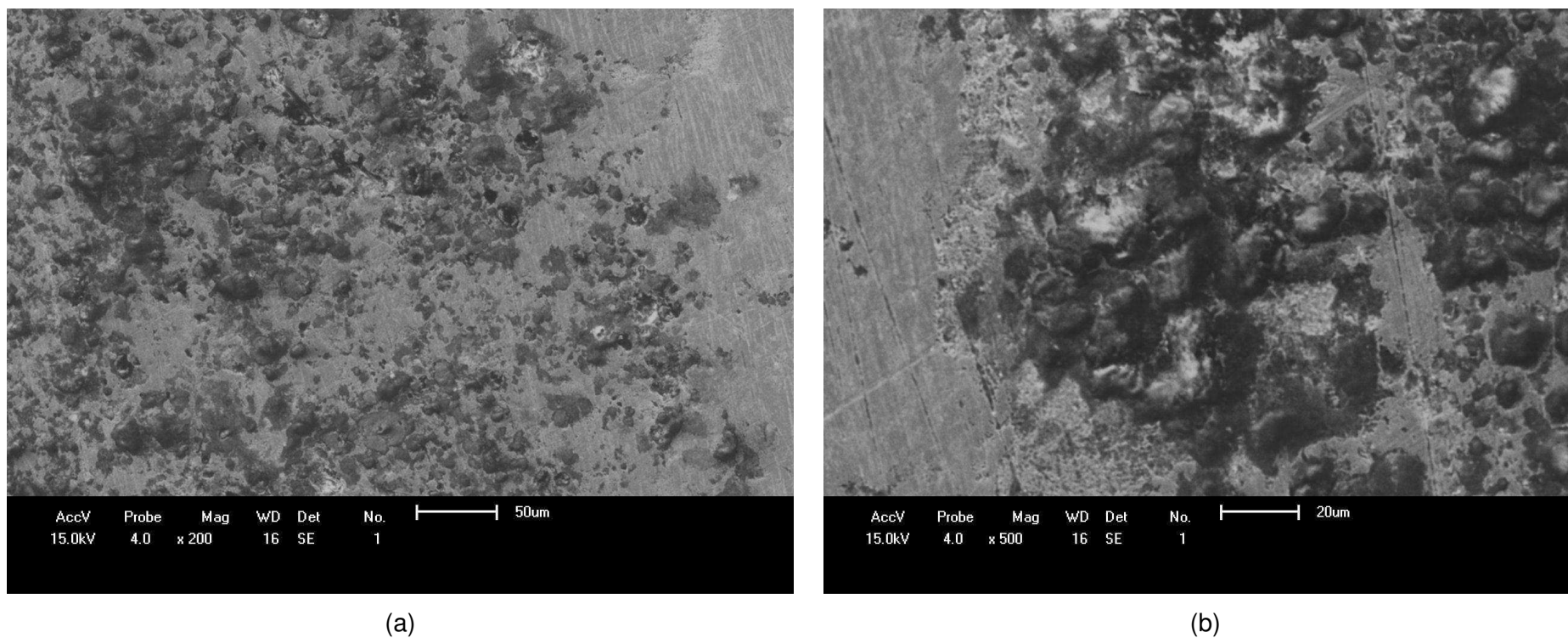
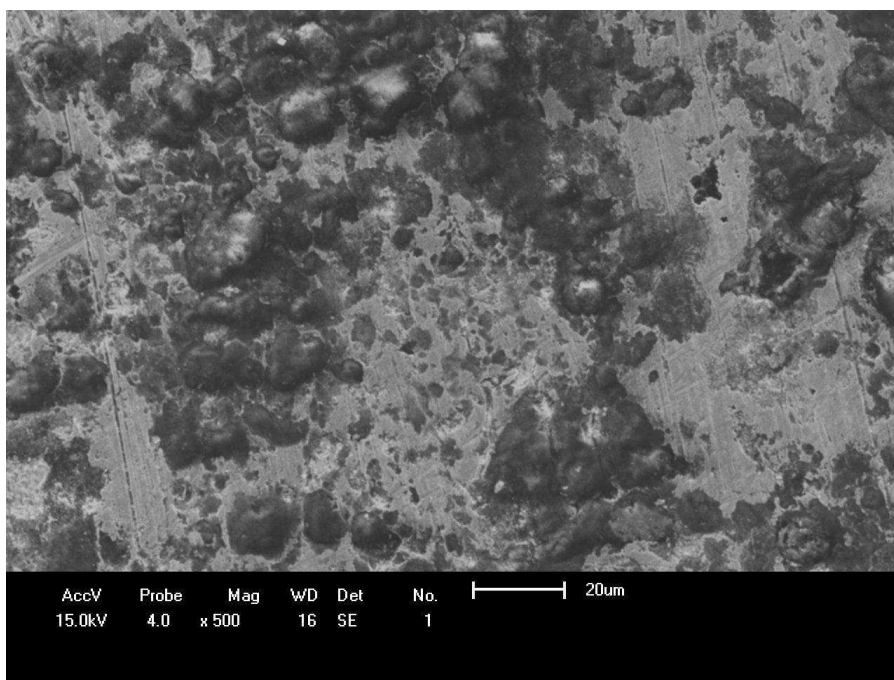
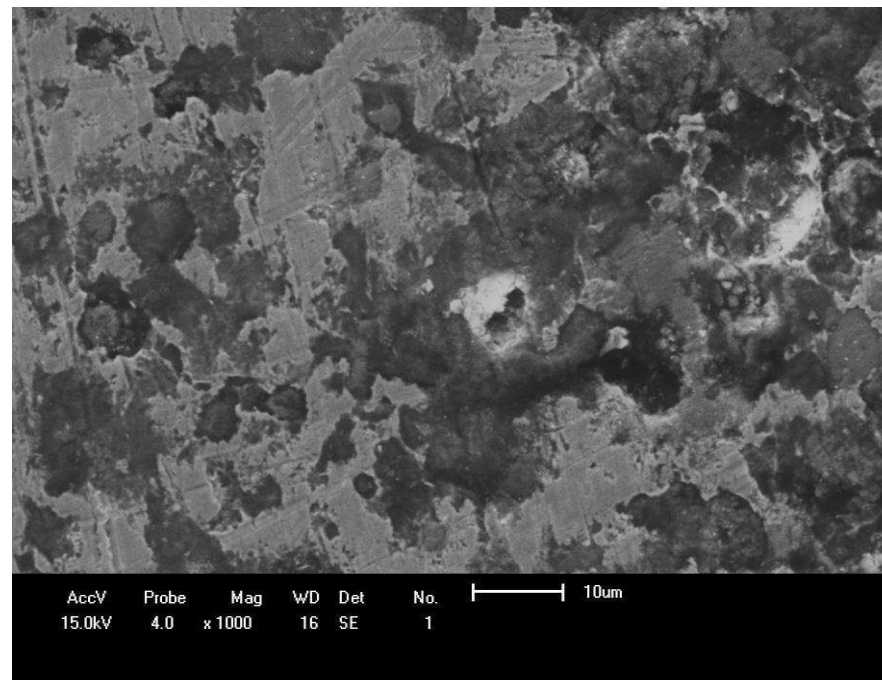


Figura 5-17 – Microscopia Eletrônica de Varredura para amostra do aço API 5L X65 (a) aumento de 200X e (b) aumento de 500X: Região exposta à hidrogenação.

ANEXO 5-7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AMOSTRA DO AÇO API 5L X65: ENSAIO COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-1300\text{ mV}_{\text{ECS}}$.



(c)



(d)

Figura 5-18 – Microscopia Eletrônica de Varredura para amostra do aço API 5L X65 (c) aumento de 500X e (d) aumento de 1000X: Região exposta à hidrogenação.

ANEXO 6-1 - CURVA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA PARA O AÇO API 5L X70.

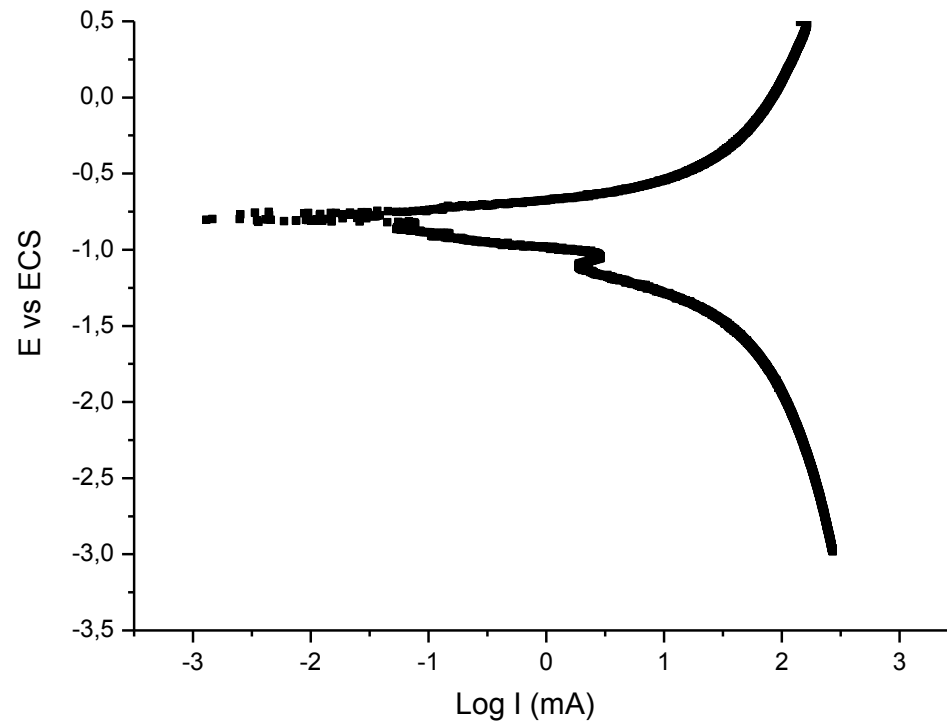


Figura 6-3- Curva de Polarização Potenciodinâmica obtida para o aço API 5L X70 em solução de NaCl à temperatura ambiente.

ANEXO 6-2. CURVAS DE PERMEAÇÃO PARA O AÇO API 5L X70: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

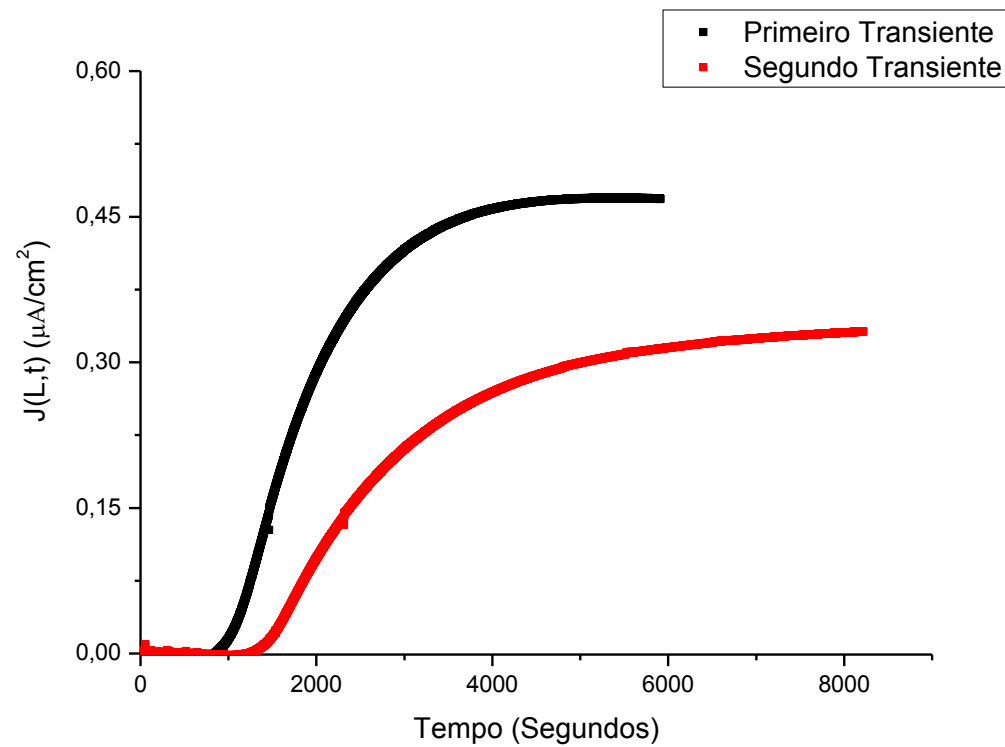


Figura 6-4 – Transientes para o aço API 5L X70: **primeiro ensaio** com potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

ANEXO 6-2. CURVAS DE PERMEAÇÃO PARA O AÇO API 5L X70: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

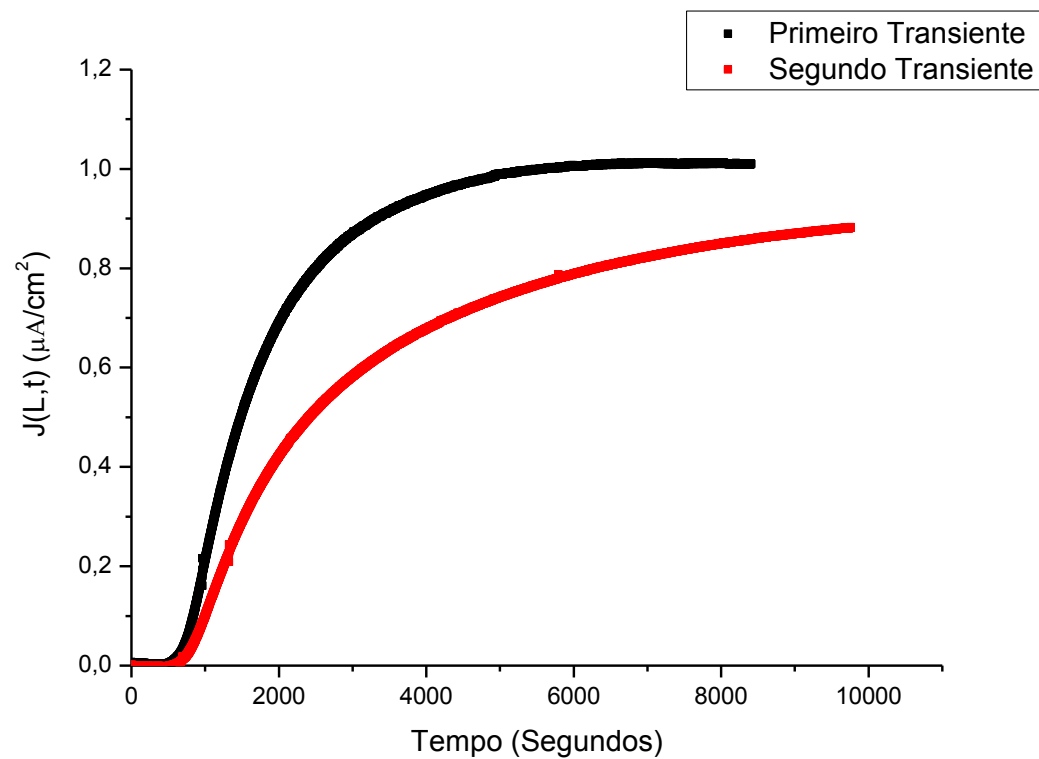


Figura 6-5 – Transientes para o aço API 5L X70: **segundo ensaio** com potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

ANEXO 6-2. CURVAS DE PERMEAÇÃO PARA O AÇO API 5L X70: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

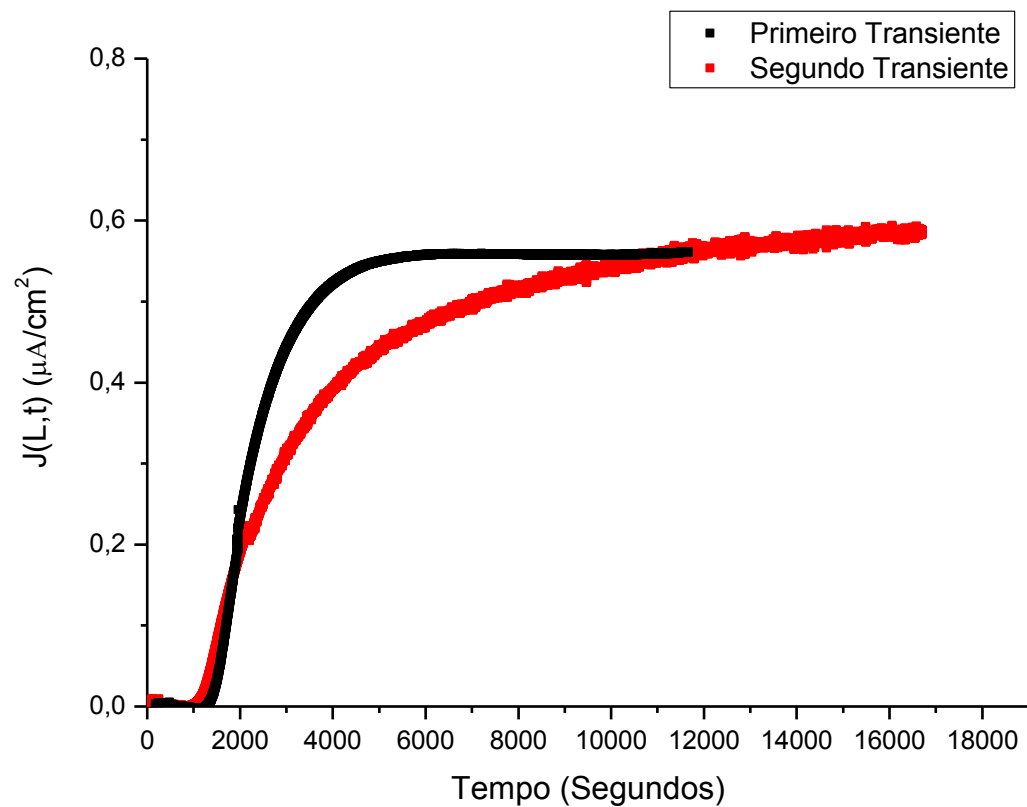


Figura 6-6 – Transientes para o aço API 5L X70: **terceiro ensaio** com potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

ANEXO 6-3. CURVAS DE PERMEAÇÃO PARA O AÇO API 5L X70: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

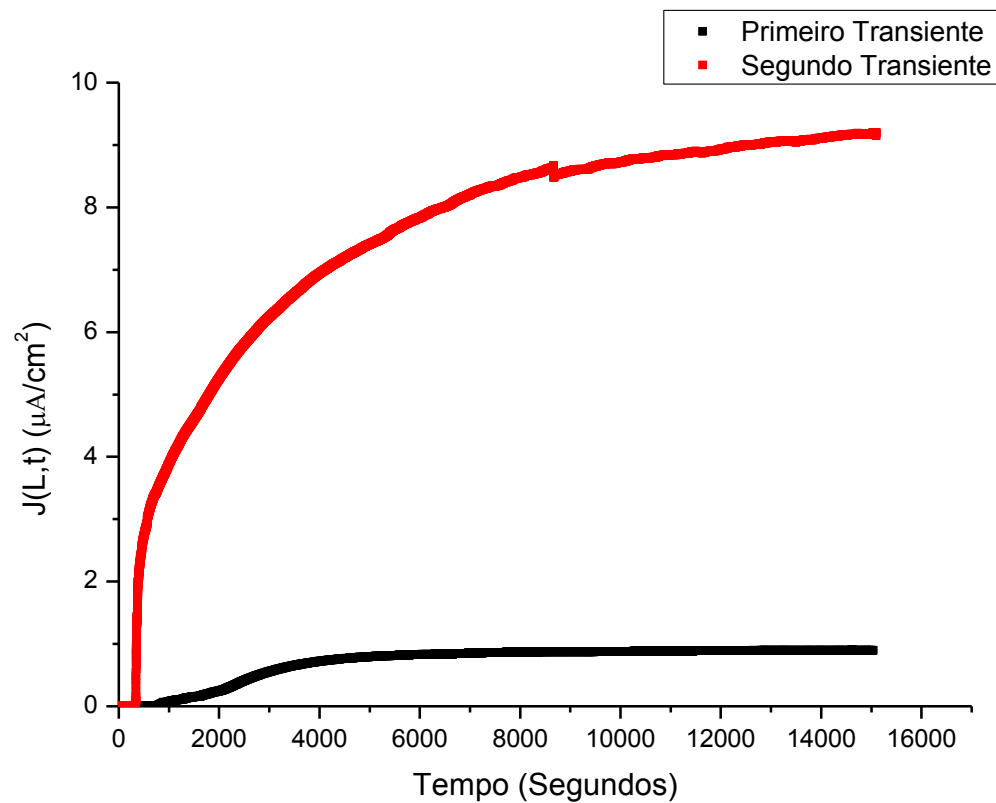


Figura 6-7 – Transientes para o aço API 5L X70: **primeiro ensaio** com potencial de proteção catódica de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

ANEXO 6-3. CURVAS DE PERMEAÇÃO PARA O AÇO API 5L X70: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

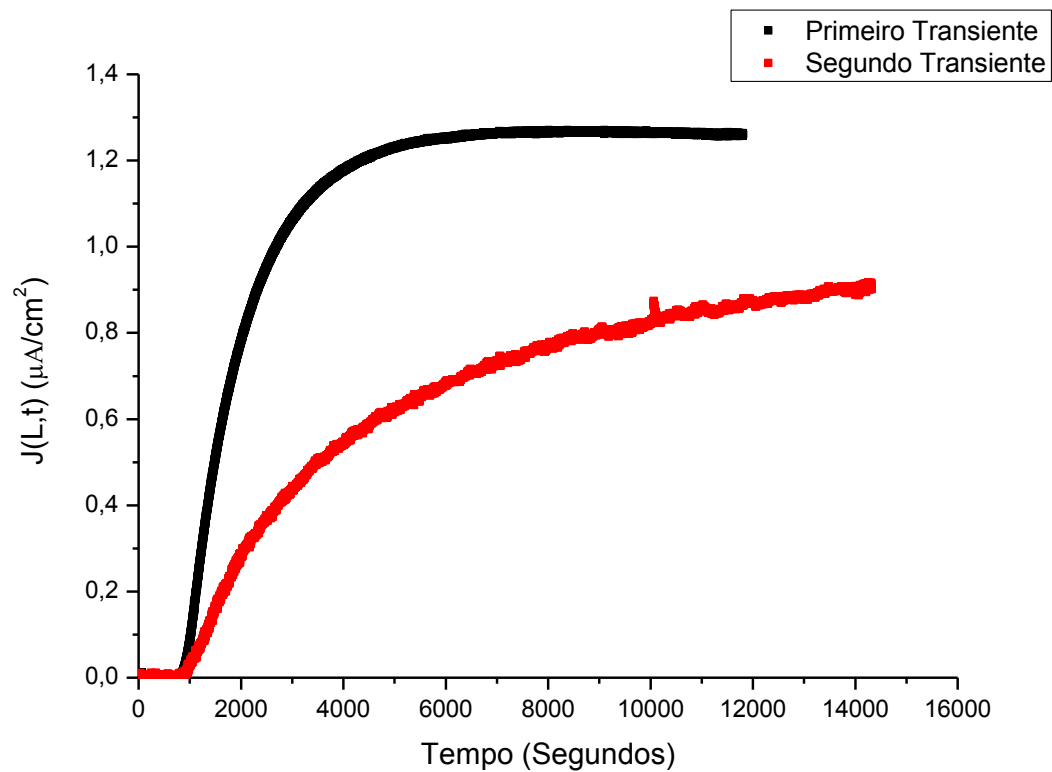


Figura 6-8 – Transientes para o aço API 5L X70: **segundo ensaio** com potencial de proteção catódica de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

ANEXO 5-3. CURVAS DE PERMEAÇÃO PARA O AÇO API 5L X70: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

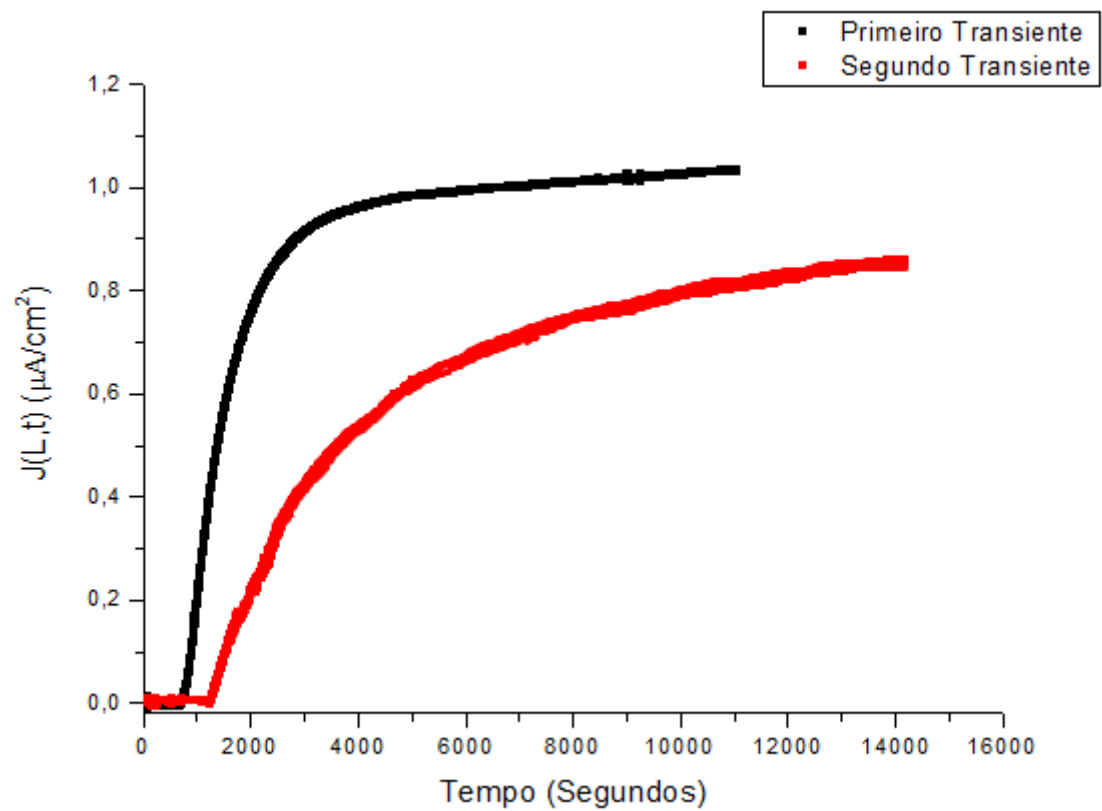


Figura 6-9 – Transientes para o aço API 5L X70: **terceiro ensaio** com potencial de proteção catódica de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

ANEXO 6-4 – CURVAS DE PERMEAÇÃO NORMALIZADAS PARA O AÇO API 5L X70: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

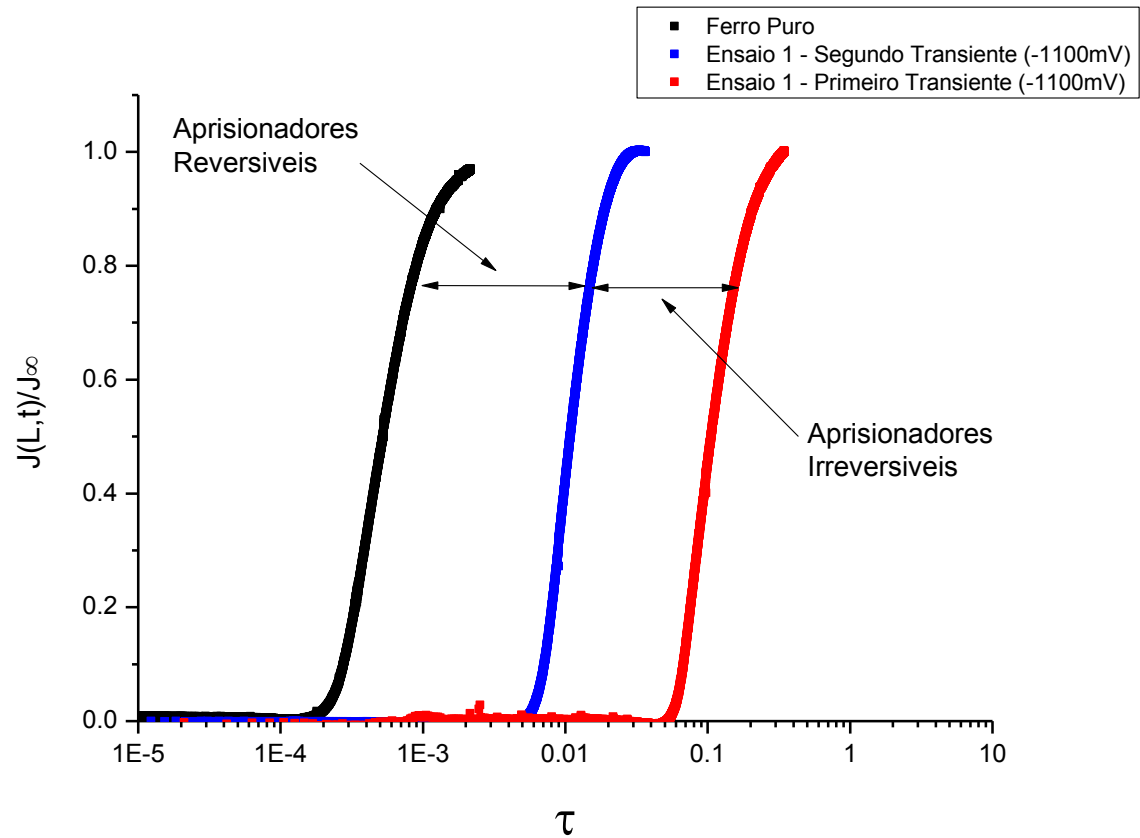


Figura 6-10 – Curvas normalizadas teórica e experimental para para o aço API 5L X70: **primeiro ensaio** com o potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

ANEXO 6-4 – CURVAS DE PERMEAÇÃO NORMALIZADAS PARA O AÇO API 5L X70: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

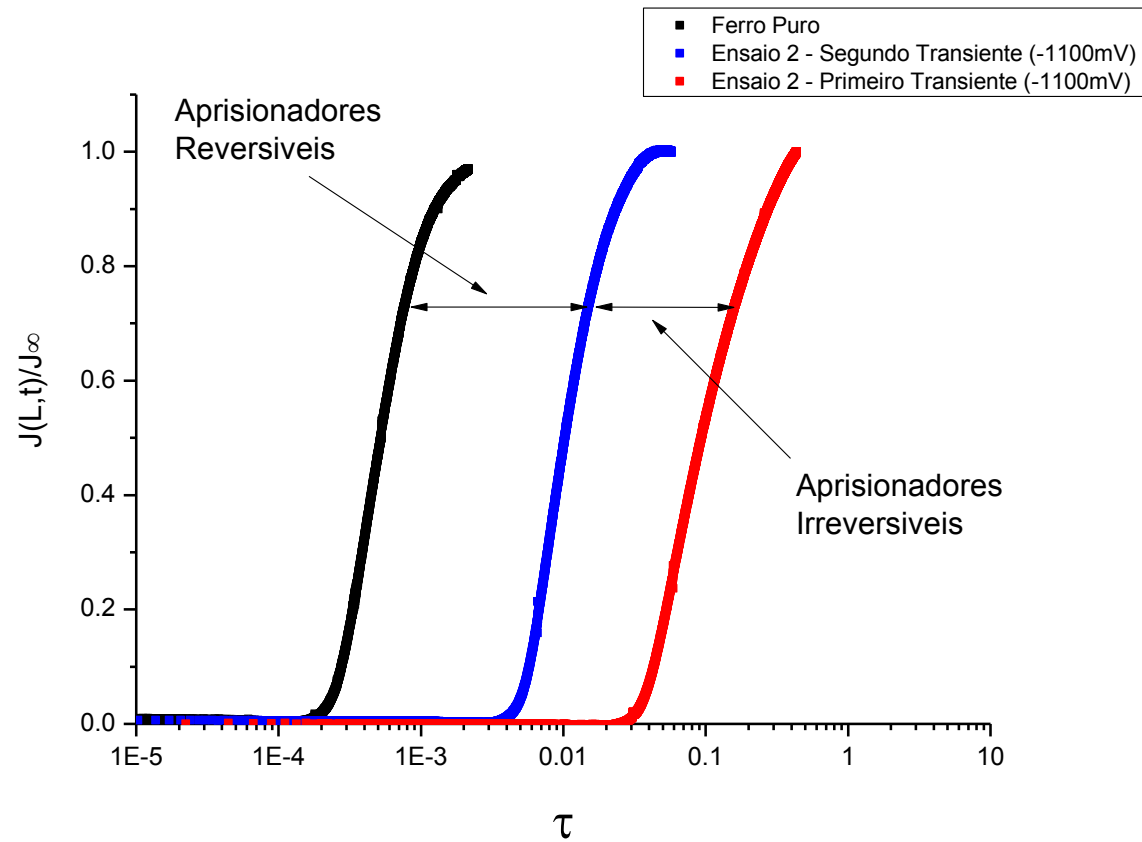


Figura 6-11 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X70: **segundo ensaio** com o potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

ANEXO 6-4 – CURVAS DE PERMEAÇÃO NORMALIZADAS PARA O AÇO API 5L X70: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

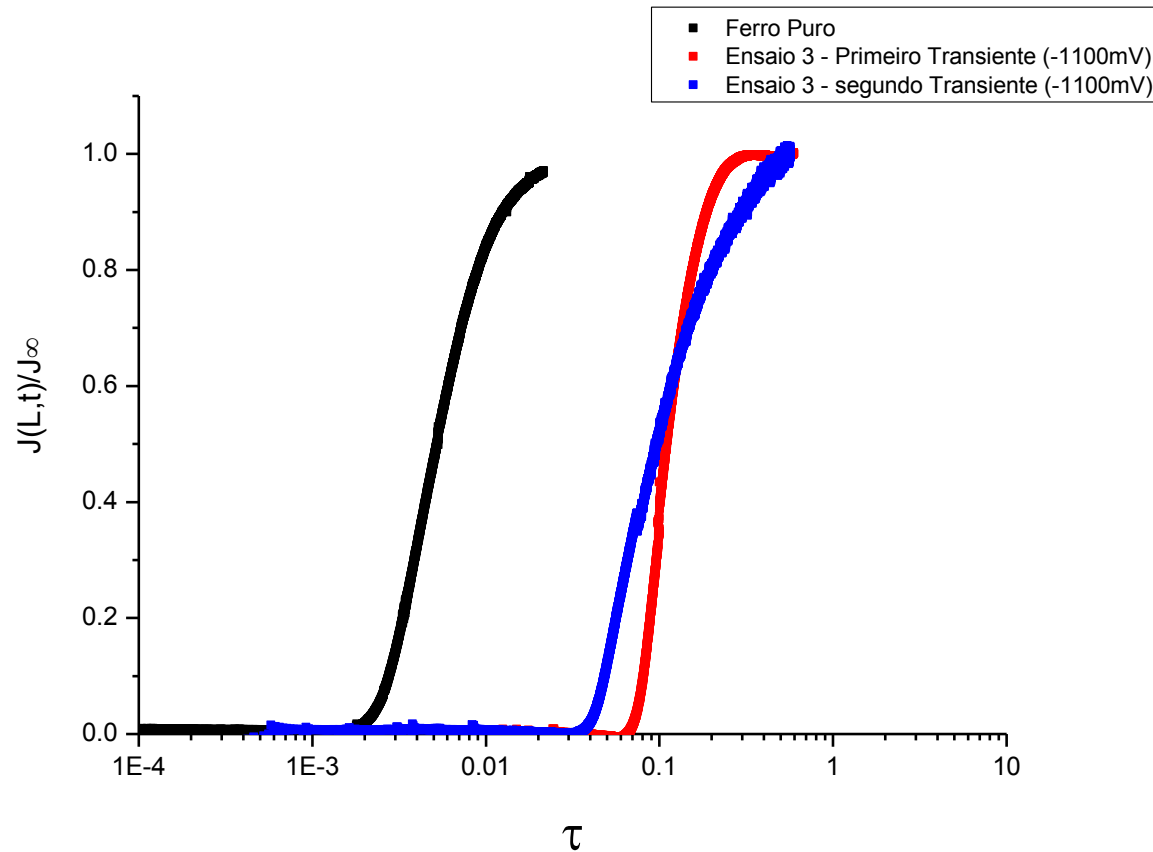


Figura 6-12 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X70: **terceiro ensaio** com o potencial de proteção catódica de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

ANEXO 6-5 – CURVAS DE PERMEAÇÃO NORMALIZADAS PARA O AÇO API 5L X70: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE -1300 mV_{ECS}.

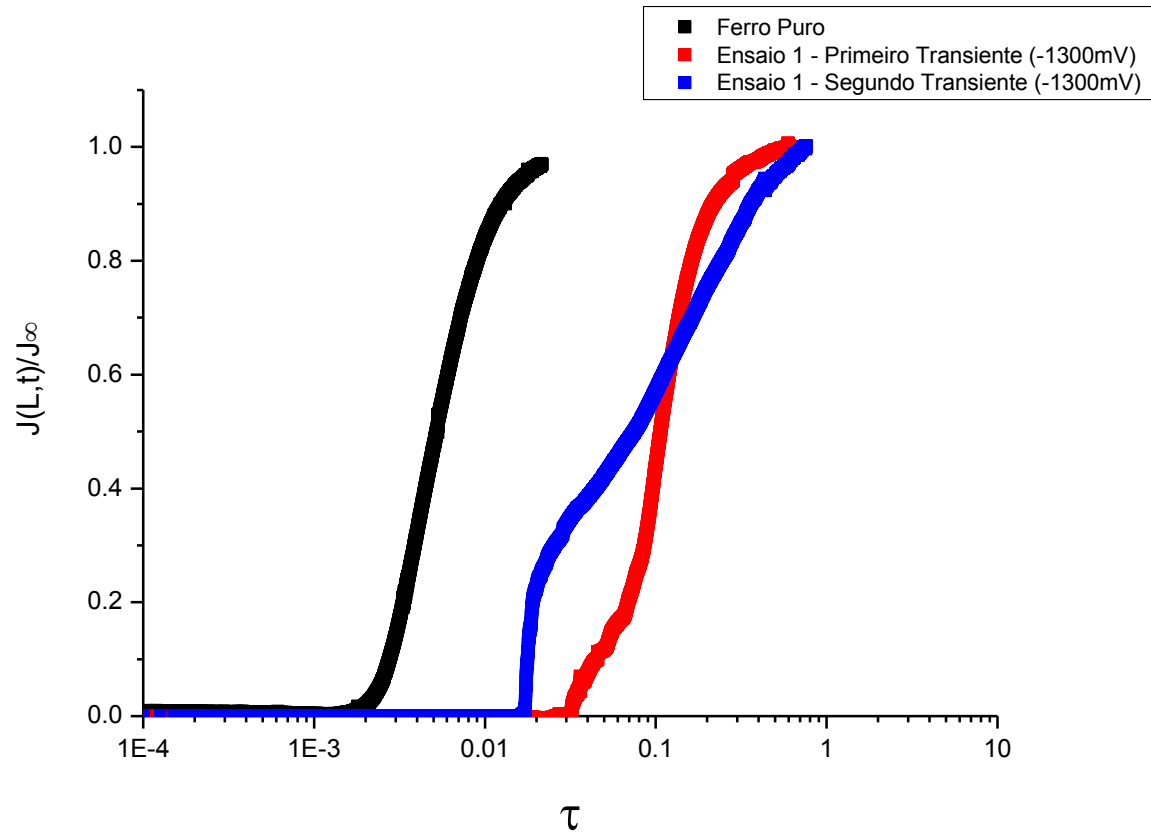


Figura 6-13 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X70: **primeiro ensaio** com o potencial de proteção catódica de -1300 mV_{ECS}.

ANEXO 6-5 – CURVAS DE PERMEAÇÃO NORMALIZADAS PARA O AÇO API 5L X70: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

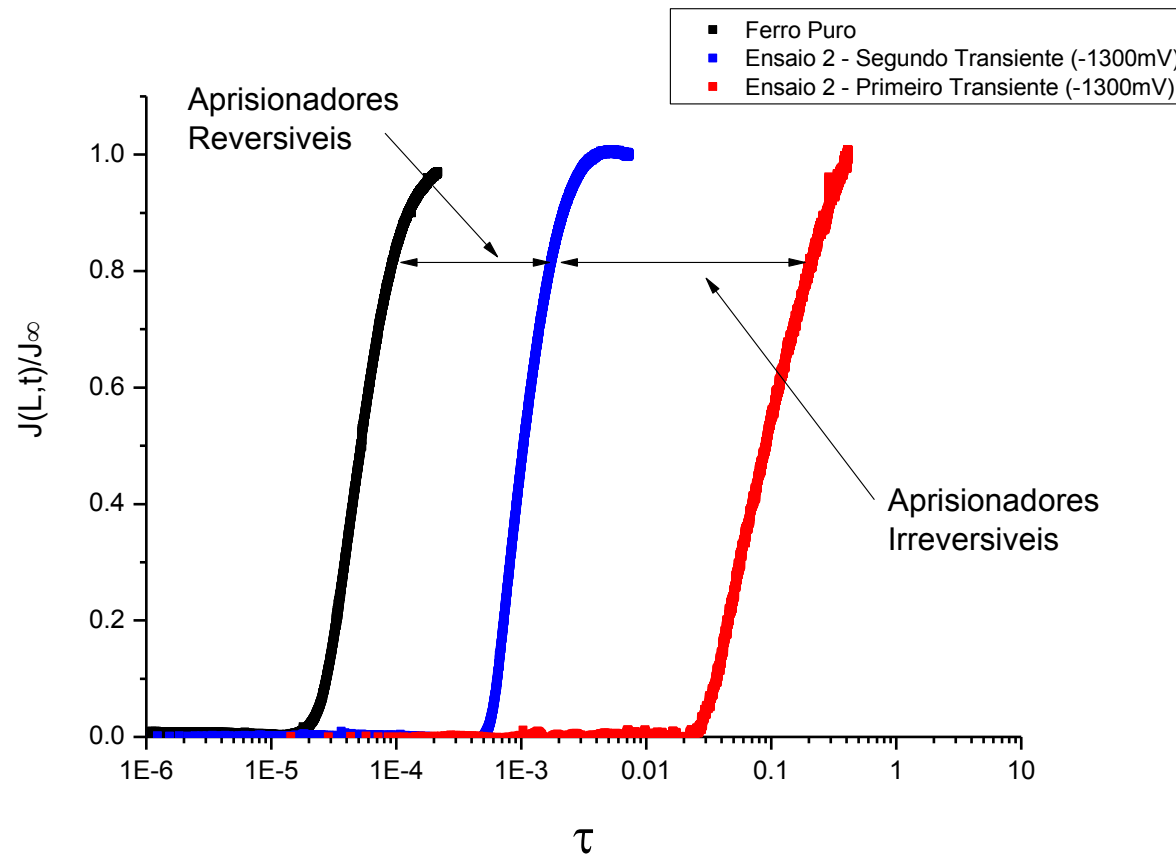


Figura 6-14 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X70: **segundo ensaio** com o potencial de proteção catódica de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

ANEXO 6-5 – CURVAS DE PERMEAÇÃO NORMALIZADAS PARA O AÇO API 5L X70: ENSAIOS COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

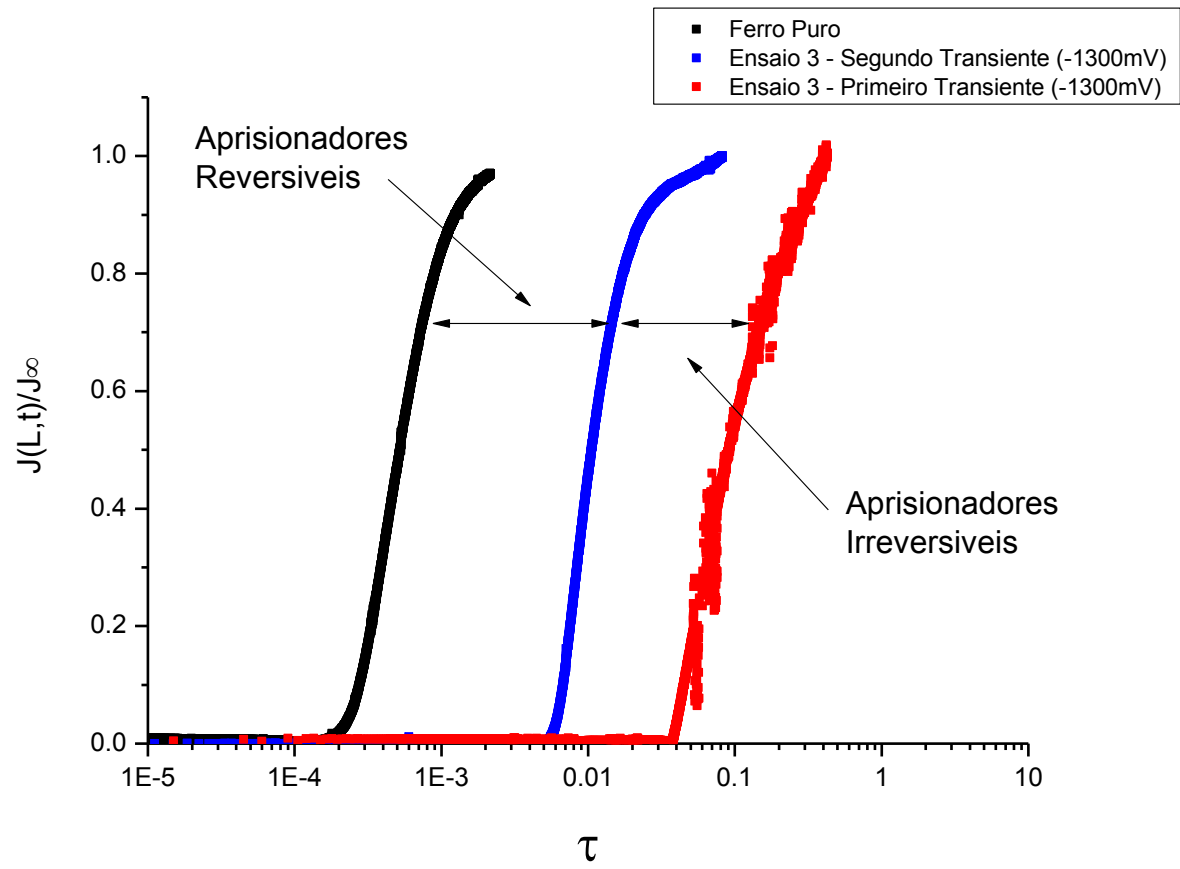
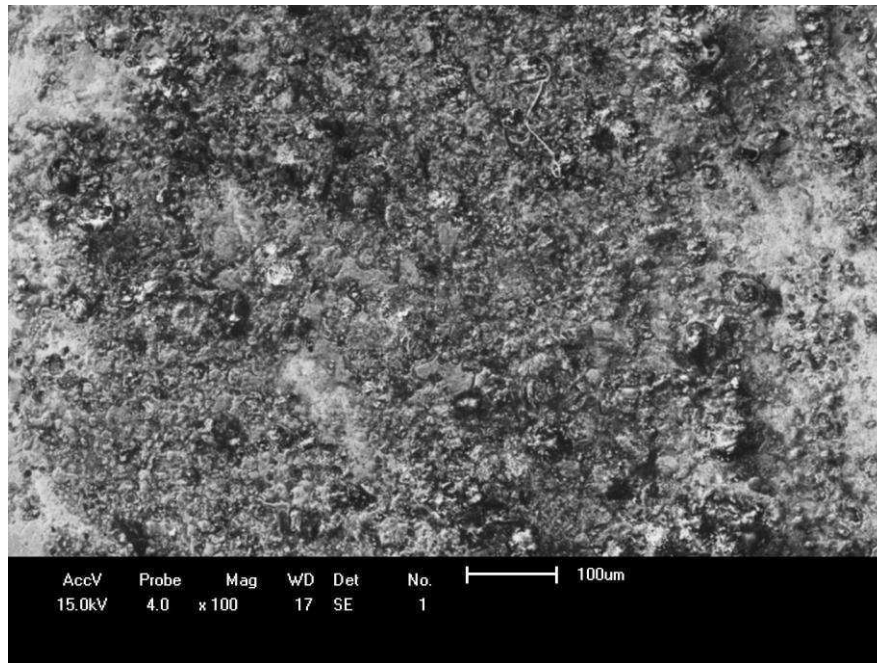
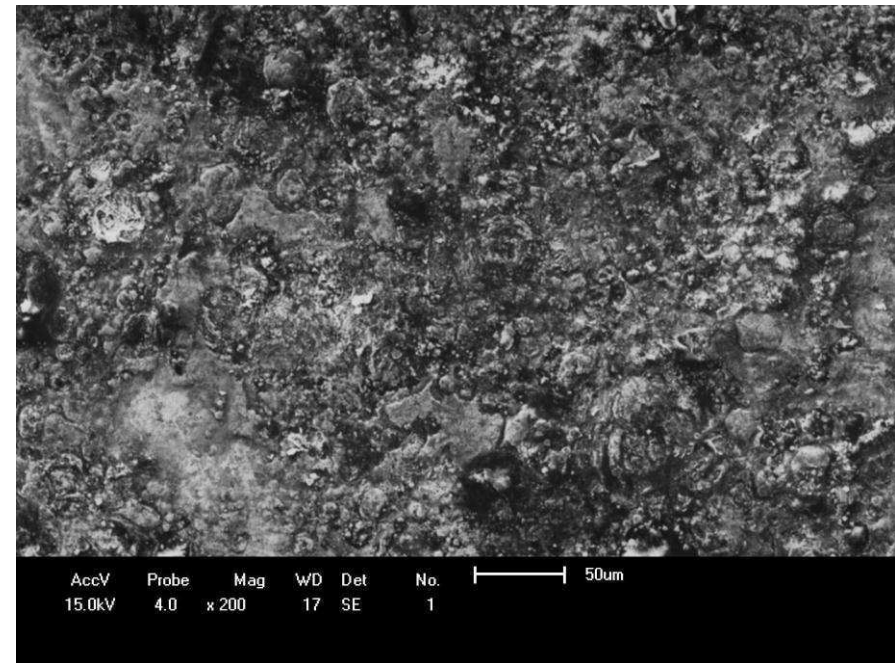


Figura 6-15 – Curvas normalizadas teórica e experimental para o aço API 5L X70: **terceiro ensaio** com o potencial de proteção catódica de $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

ANEXO 6-6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AMOSTRA DO AÇO API 5L X70: ENSAIO COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-1100\text{ mV}_{\text{ECS}}$.



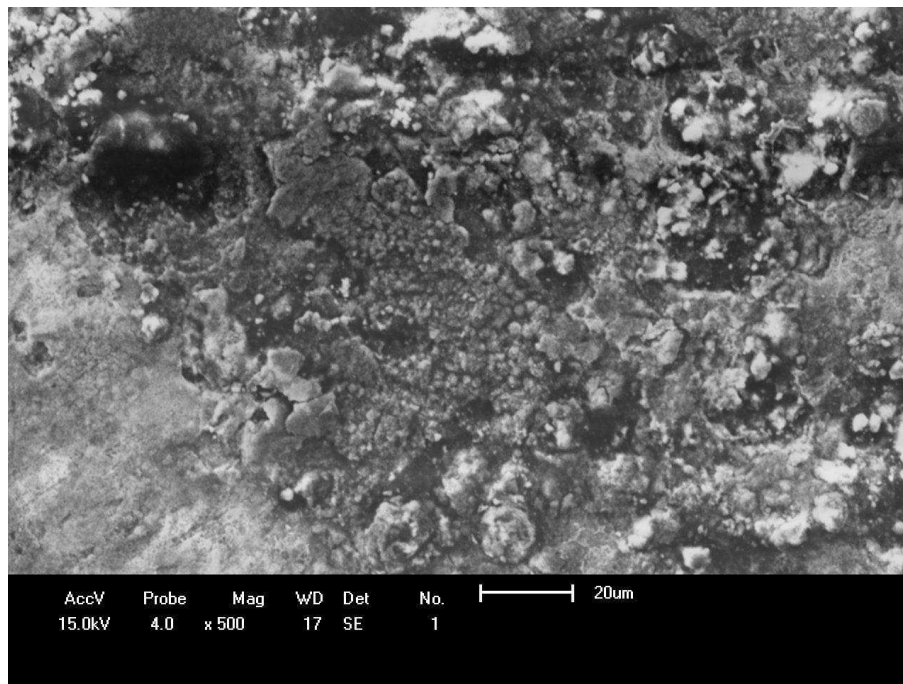
(a)



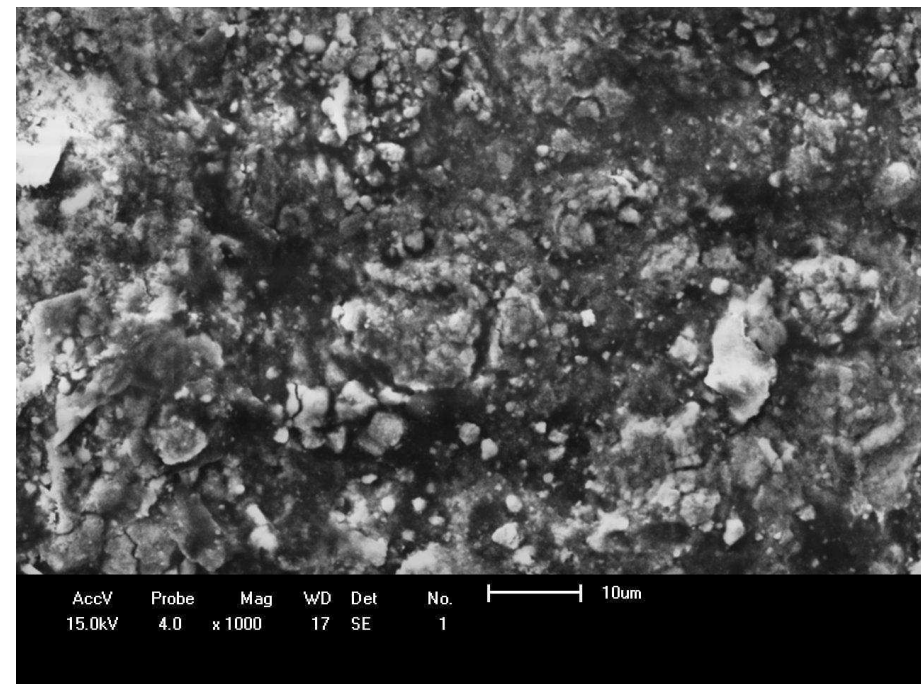
(b)

Figura 6-16 – Microscopia Eletrônica de Varredura para amostra do aço API 5L X70 (a) aumento de 100X e (b) aumento de 200X: Região exposta à hidrogenação.

ANEXO 6-6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AMOSTRA DO AÇO API 5L X70: ENSAIO COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-1100\text{ mV}_{\text{ECS}}$.



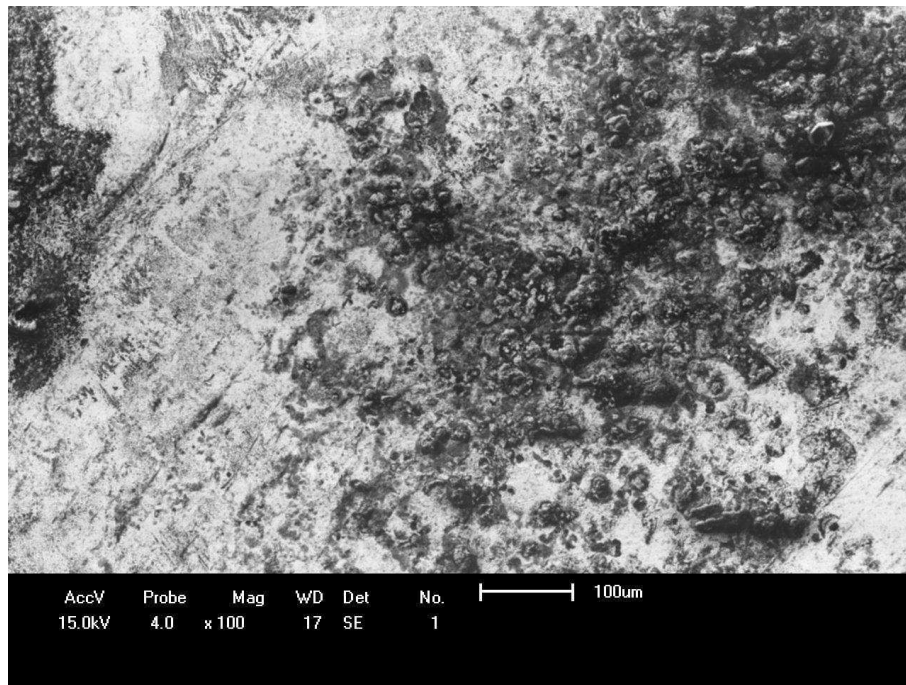
(c)



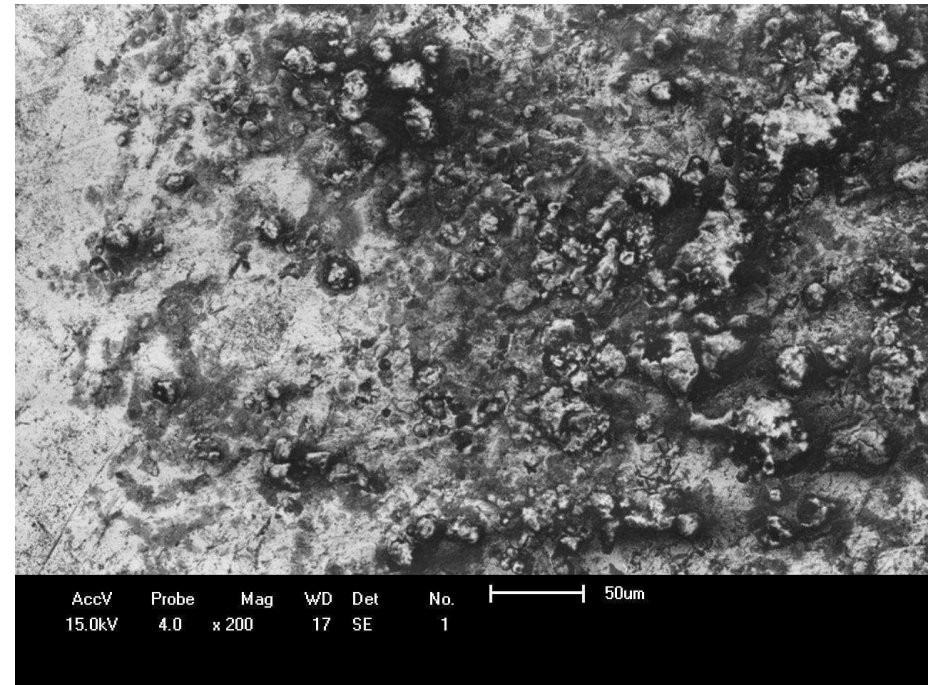
(d)

Figura 6-17 – Microscopia Eletrônica de Varredura para amostra do aço API 5L X70 (c) aumento de 500X e (d) aumento de 1000X: Região exposta à hidrogenação.

ANEXO 6-7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AMOSTRA DO AÇO API 5L X70: ENSAIO COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-1300\text{ mV}_{\text{ECS}}$.



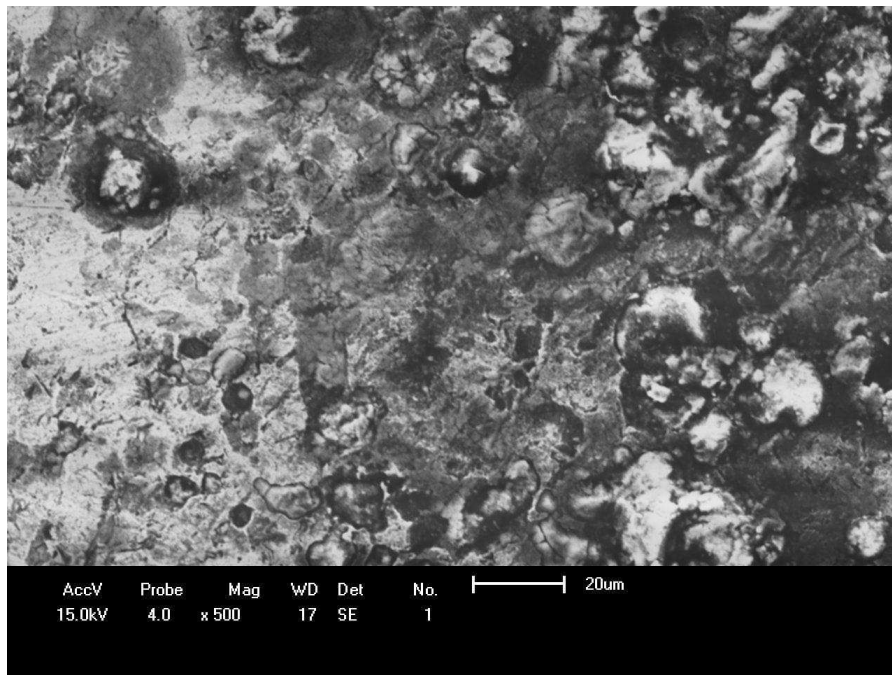
(a)



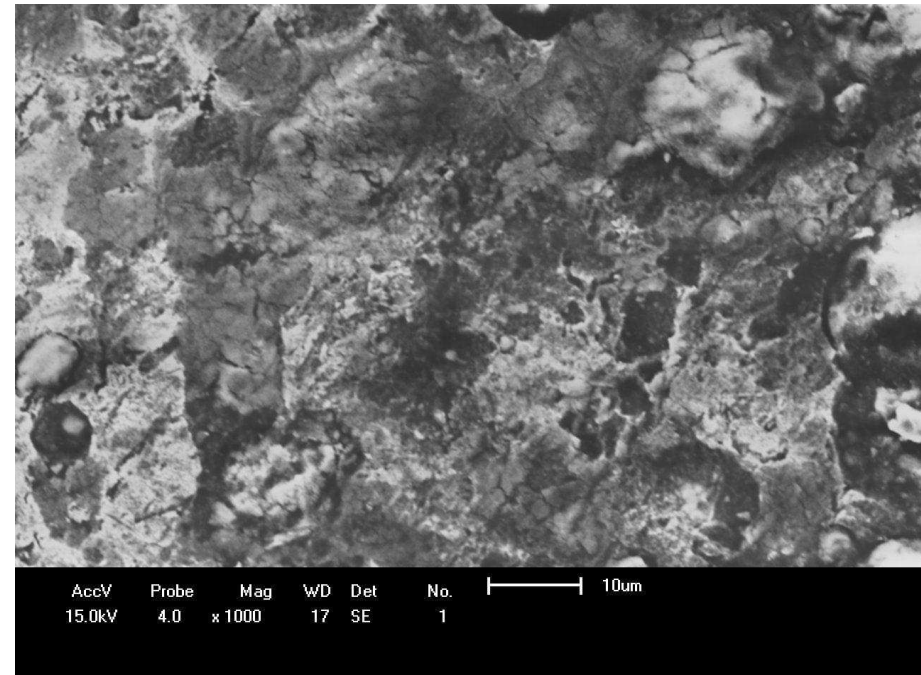
(b)

Figura 6-18 – Microscopia Eletrônica de Varredura para amostra do aço API 5L X70 (a) aumento de 100X e (b) aumento de 200X: Região exposta à hidrogenação.

ANEXO 6-7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AMOSTRA DO AÇO API 5L X70: ENSAIO COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-1300\text{ mV}_{\text{ECS}}$.



(c)



(d)

Figura 6-19 – Microscopia Eletrônica de Varredura para amostra do aço API 5L X70 (c) aumento de 500X e (d) aumento de 1000X: Região exposta à hidrogenação

