

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

**LIGIA HARUMI DOYAMA**

**Implementação do Ensaio de Permeabilidade de Hidrogênio no LabH2S  
do PMT/EPUSP**

Trabalho de formatura  
apresentado à Escola Politécnica  
da Universidade de São Paulo para  
obtenção do título de Engenheiro  
de Materiais

**Orientadora:**

Profa. Dra. Neusa Alonso-Falleiros

**São Paulo, 2013**

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800008692

2436712

TF- 2013

D77 i

H 2013 M

2436712

## FICHA CATALOGRÁFICA

**Doyama, Ligia Harumi**

**Implementação do ensaio de permeabilidade de hidrogênio no LabH2S do PMT/EPUSP / L.H. Doyama. -- São Paulo, 2013. 41 p.**

**Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.**

**1.Hidrogênio (Permeabilidade; Ensaio) I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.**

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar a oportunidade de chegar até aqui.

À minha família, em especial minha mãe e irmãs, pela compreensão e pelo apoio sempre.

Ao meu namorado, Ivan Shiguetoshi Aikawa, que sempre me incentivou e acreditou em meu potencial, sendo presente em todos os momentos.

Especialmente à Profa. Dra. Neusa Alonso-Falleiros, por sua excelente orientação, disponibilidade, paciência, amizade e grande ajuda, sem as quais este trabalho não teria sido concretizado.

Ao mestre em engenharia Duberney Hicapié-Ladino, por todo o auxílio prestado, disposição e grande tempo despendido, que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao técnico do Laboratório de H<sub>2</sub>S, Antônio Lívio da Silva Nunes, pela disposição e grande ajuda nas etapas experimentais deste trabalho.

Ao técnico do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica, José Veríssimo Silva dos Santos, pela gentileza de realizar exames no microscópio eletrônico de varredura.

Ao Prof. Sadao, que forneceu a célula de permeabilidade utilizada nesta pesquisa e gentilmente colaborou com informações importantes para o entendimento e realização destes procedimentos.

À CBMM, pela doação da amostra de tubo utilizado nesta pesquisa, bem como pelo suporte aos ensaios experimentais através do *“Projeto de Pesquisa e Desenvolvimento de Aços Alta Resistência Baixa Liga - ARBL desenvolvido pela FUSP com o apoio da CBMM”*, projeto número 2125.

## RESUMO

A crescente exploração de petróleo e gás natural no Brasil, após a descoberta da chamada Camada Pré-Sal, tem incentivado a pesquisa de materiais resistentes à corrosão por H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>, especialmente a fragilização por hidrogênio. A determinação da permeabilidade do hidrogênio em aços Alta Resistência Baixa Liga (ARBL) e outros materiais utilizados em ambientes contaminados por H<sub>2</sub>S (*sour service*) é mais uma ferramenta para estudar a susceptibilidade desses materiais a esse tipo de fragilização.

Com o apoio da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), o Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (PMT) tomou a iniciativa de investir e construir o Laboratório de H<sub>2</sub>S (LabH<sub>2</sub>S), no qual foi implementado, através deste trabalho, o ensaio de permeabilidade de hidrogênio.

A norma ASTM G148-2003 cita procedimentos da técnica eletroquímica desenvolvida por Devanathan e Stachurski (Devanathan, M.A.V.; Stachurski, Z. - 1962) para a realização de ensaios de permeabilidade de hidrogênio em diferentes tipos de ambiente. Porém, as informações e métodos descritos na norma ASTM G148-2003 se mostraram insuficientes para alcançar resultados coerentes com os encontrados na literatura. Após estudar e testar procedimentos mencionados na revisão bibliográfica, decidiu-se realizar o ensaio de permeabilidade seguindo algumas das características mencionadas no trabalho de Zhang et al. (2012), como o aparato experimental e os eletrólitos utilizados.

As curvas de permeabilidade de hidrogênio em aço foram obtidas para amostras de tubo API 5L X65 *sour*. Os eletrólitos utilizados nos ensaios de permeabilidade foram 0,2 M NaOH e 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub>S, sendo o H<sub>2</sub>S utilizado como veneno catódico.

Foram obtidas curvas de permeabilidade de hidrogênio utilizando-se um arranjo de célula de Devanathan-Stachurski, com aplicação de sobretensão anódica de 200 mV para a remoção de hidrogênio em solução sólida, seguida de sobretensão anódica de 100 mV para o ensaio de permeabilidade propriamente dito.

Através da comparação entre as curvas de permeabilidade de hidrogênio obtidas na literatura e as curvas de permeabilidade de hidrogênio obtidas neste trabalho, bem como da análise eletroquímica das reações envolvidas, pôde-se concluir que o ensaio de permeabilidade foi implementado com êxito no LabH<sub>2</sub>S do PMT/USP.

**Palavras-chave:** permeabilidade de hidrogênio, fragilização por hidrogênio, aços ARBL, H<sub>2</sub>S, Devanathan-Stachurski.

## ABSTRACT

The growing exploration of oil and natural gas in Brazil, after the discovery of the so called "Pre-salt Layer", has encouraged research of materials resistant to corrosion by H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>, especially hydrogen embrittlement. The determination of hydrogen permeation in High Strength Low Alloy (HSLA) steels and other materials used in sour service environments has been used as an additional tool to study the susceptibility of these materials to this kind of embrittlement.

The Department of Metallurgical and Materials Engineering of Polytechnical School of the University of São Paulo (PMT), supported by "Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração" (CBMM), has taken the initiative of investing and building the Laboratory of H<sub>2</sub>S (LabH<sub>2</sub>S), in which, through this work, the hydrogen permeation test has been implemented.

ASTM G148 (2003) standard states procedures of the electrochemical technique developed by Devanathan and Stachurski (Devanathan, M.A.V.; Stachurski, Z. - 1962) to perform hydrogen permeation tests in different kinds of environments. However, the methods described by the ASTM G148 (2003) standard were insufficient to reach consistent results, when compared with the ones found in the literature. After studying and testing procedures mentioned in the bibliographic review, it was decided to perform the hydrogen permeation test following some of the procedure specifications of Zhang et al. (2012), as the experimental apparatus and the electrolytes.

Hydrogen permeation tests were performed on samples of API 5L X65 sour tube. The electrolytes used in the permeation tests were composed of 0,2 M NaOH and 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub>S, the last being used as cathodic poison.

Hydrogen permeation curves were obtained using a Devanathan-Stachurski cell arrangement, by the application of an anodic potential of 200 mV to remove the hydrogen in solid solution, followed by the application of an anodic potential of 100 mV to perform the permeation test itself.

Comparing the hydrogen permeation curves obtained in the literature to the ones obtained in this work, and making the electrochemical analysis of the reactions involved in this test, it was concluded that the hydrogen permeation test was successfully implemented in the LabH<sub>2</sub>S of PMT/USP.

**Keywords:** hydrogen permeation, hydrogen embrittlement, HSLA steels, H<sub>2</sub>S, Devanathan-Stachurski.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1. a)</b> Amostra cortada com espessura previamente definida de 0,5 mm. <b>b)</b> Buehler Isomet 1000, modelo Precision Saw.....	7
<b>Figura 2.</b> Lixadeira da Pantec, modelo Polipan-2.....	7
<b>Figura 3.</b> Ultrassom da Quimis, modelo Q355D.....	8
<b>Figura 4.</b> Potenciostato da EG&G Instruments, modelo 362.....	8
<b>Figura 5. a)</b> Célula de permeabilidade de hidrogênio com a amostra posicionada entre as células de geração e oxidação de hidrogênio vazias. <b>b)</b> Célula de permeabilidade de hidrogênio desmontada.....	9
<b>Figura 6.</b> Potenciostato da EG&G Princeton Applied Research, modelo 273A.....	9
<b>Figura 7.</b> Arranjo experimental da célula de permeabilidade de hidrogênio. ....	17
<b>Figura 8.</b> Imagem de elétrons retroespalhados da camada niquelada ( $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) com 15.000X de aumento. Polimento: $1\ \mu\text{m}$ .....	20
<b>Figura 9.</b> Imagem de elétrons retroespalhados da camada niquelada ( $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) com 8000X de aumento.....	21
<b>Figura 10.</b> Imagem de elétrons retroespalhados da camada niquelada ( $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) com 2500X de aumento.....	22
<b>Figura 11.</b> Espectro obtido por EDS para a camada de níquel nas amostras submetidas a $5\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . A presença de Co é comum, uma vez que esses elementos tem a mesma origem mineral. O Fe é a própria base e o Al é proveniente do embutimento (as amostras foram envoltas em papel Al antes de serem embutidas em baquelite, para evitar o desprendimento da camada de Ni.....	23
<b>Figura 12.</b> Curva de polarização linear para camada de níquel obtida com $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ por 10 minutos.....	24
<b>Figura 13.</b> Curvas de polarização potenciodinâmica do aço sem revestimento e do aço recoberto com camada de níquel obtida com $1\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .....	25
<b>Figura 14. (a)</b> Curva de decaimento da densidade de corrente em função do tempo, durante a retirada do hidrogênio da amostra 1 (camada niquelada: $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ); <b>(b)</b> curva de permeabilidade de hidrogênio.....	27
<b>Figura 15. (a)</b> Curva de decaimento da densidade de corrente em função do tempo, durante a retirada do hidrogênio da amostra 2 (camada niquelada: $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ); <b>(b)</b> curva de permeabilidade de hidrogênio.....	28
<b>Figura 16.</b> Curvas de permeabilidade de hidrogênio para as amostras 1 e 2, para fins de comparação (camada niquelada: $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).....	29

<b>Figura 17. (a)</b> Curva de decaimento da densidade de corrente em função do tempo, durante a retirada do hidrogênio da amostra 3 (camada niquelada: $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ); <b>(b)</b> curva de permeabilidade de hidrogênio.....	30
<b>Figura 18. (a)</b> Curva de decaimento da densidade de corrente em função do tempo, durante a retirada do hidrogênio da amostra 4 (camada niquelada: $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ); <b>(b)</b> curva de permeabilidade de hidrogênio.....	31
<b>Figura 19.</b> Curvas de permeabilidade de hidrogênio para as amostras 3 e 4, para fins de comparação (camada niquelada: $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).....	32
<b>Figura 20.</b> Curvas de permeabilidade de hidrogênio para as amostras 1 a 4, para fins de comparação (camadas niqueladas de: $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) .....	32
<b>Figura 21.</b> Curva de permeabilidade de hidrogênio para a amostra 4, indicando como foi feita a leitura do tempo $t_i$ -início do aumento da densidade de corrente (camada niquelada: $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).....	33
<b>Figura 22.</b> Curva de permeabilidade de hidrogênio para a amostra 4, indicando como foi feita a leitura do tempo $t_p$ - início do patamar da densidade de corrente (camada niquelada: $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) .....	33
<b>Figura 23. (a)</b> Curva de decaimento da densidade de corrente em função do tempo da amostra 5 (camada niquelada: $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ); <b>(b)</b> curva de permeabilidade de hidrogênio, com aumento contínuo da densidade de corrente. O ensaio foi interrompido e observou-se corrosão do aço na região do anel de vedação.....	34
<b>Figura 24.</b> Corrosão do aço na região próxima ao anel de vedação, obtida em microscópio óptico com 50X de aumento.....	35
<b>Figura 25.</b> Curvas de polarização esquemáticas das reações de hidrogênio, níquel e oxigênio, para a célula de oxidação do ensaio de permeabilidade.....	37
<b>Figura 26.</b> Curvas de polarização esquemáticas das reações de hidrogênio e ferro, para a célula de redução do ensaio de permeabilidade.....	39

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Composição da amostra de tubo de aço ARBL API X65 sour. Análise química de panela fornecida pela doadora da amostra de tubo (CBMM). Certificado com referência: 695/4055.4.....	10
<b>Tabela 2.</b> Composição da solução de niquelação.....	11
<b>Tabela 3.</b> Resumo dos métodos de ensaio das referências ASTM G148 (2003), Zang et al. (2012), Chengshunag et al. (2013) e Motahdi-Bonab et al. (2013).....	14
<b>Tabela 4.</b> Legenda referente ao aparato experimental da célula de permeabilidade representada na Figura 7.....	18
<b>Tabela 5.</b> Espessuras da camada de níquel ( $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ ).....	21
<b>Tabela 6.</b> Espessuras da camada de níquel ( $5 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) Tabela 7. Valores de $R_p$ obtidos para $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ por 10 minutos, em solução 0,1M NaOH.....	22
<b>Tabela 7.</b> Valores de $R_p$ obtidos para $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ por 10 minutos, em solução 0,1M NaOH.....	24
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros obtidos das curvas de permeabilidade.....	35
<b>Tabela 9.</b> Reações e valores de potenciais de equilíbrio para a célula de oxidação de hidrogênio.....	36
<b>Tabela 10.</b> Reações e valores de potenciais de equilíbrio para a célula de redução de hidrogênio.....	38

# SUMÁRIO

Introdução e Justificativa.....	1
1. Revisão Bibliográfica.....	2
1.1. Aspectos gerais dos métodos de determinação da permeabilidade do hidrogênio.....	2
1.2. Permeabilidade do hidrogênio em aços e relação com danos causados por hidrogênio.....	6
2. Objetivo.....	6
3. Métodos, Equipamentos e Materiais.....	6
3.1. Equipamentos e Materiais.....	7
3.2 Métodos. ....	10
3.2.1. Preparação dos corpos de prova.....	10
3.2.2. Processo de Niquelação.....	11
3.2.3. Avaliação das Camadas de Níquel.....	12
3.4. Métodos Testados.....	16
3.4.1 Método 1 - ASTM G148 (2003).....	16
3.4.2. Método 2 - Procedimento desenvolvido no LabH2S do PMT.....	17
4. Resultados e Discussão.....	20
4.1. Exames em MEV e Análises por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS).....	20
4.1.a) Niquelação com densidade de corrente de $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ .....	20
4.1.b) Niquelação com densidade de corrente de $5 \text{ mA.cm}^{-2}$ .....	21
4.2. Resistência de polarização.....	23
4.3. Polarização potenciodinâmica.....	25
4.4 Permeabilidade de hidrogênio.....	25
4.4.1 Apresentação das curvas de permeabilidade.....	25
4.4.2 Análise eletroquímica do método desenvolvido.....	35
5. Conclusão.....	40
6. Referências Bibliográficas.....	41

## Introdução e Justificativa

A mais recente descoberta reserva de petróleo no litoral brasileiro, a chamada camada Pré-sal, tem movimentado grandemente os setores econômico e tecnológico do país.

Segundo a Petrobras, diariamente já são produzidos mais de 300 mil barris de petróleo e, até 2017, a previsão é de 1 milhão de barris por dia. (<http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/petroleo/presal/>)

O crescimento da exploração do petróleo e gás natural no Pré-sal é acompanhado pela demanda crescente de materiais compatíveis com o meio em que serão aplicados, seja na exploração em águas ultraprofundas ou no transporte até a costa.

Dessa forma, aumentou-se o incentivo à pesquisa de materiais resistentes à corrosão por H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>, particularmente a fragilização por hidrogênio.

A determinação da permeabilidade de hidrogênio em Aços Alta Resistência Baixa Liga (ARBL) é mais uma ferramenta para estudar quais materiais são mais ou menos susceptíveis a esse tipo de fragilização.

Com o apoio da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), o Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (PMT) tomou a iniciativa de investir e construir o Laboratório de H<sub>2</sub>S (LabH<sub>2</sub>S), com o intuito de atender essa nova demanda de pesquisa e profissionais especializados neste assunto. ([www.pmt.usp.br/lpe](http://www.pmt.usp.br/lpe))

O LabH<sub>2</sub>S vem se preparando para a realização de ensaios de fragilização por hidrogênio (NACE TM0248-2003), corrosão sob tensão associada à sulfeto (NACE TM0177-2005) e, mais recentemente, através do presente trabalho, ensaio de permeabilidade de hidrogênio (ASTM G148-2003).

Os ensaios de fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão estão relacionados ao desempenho mecânico, principalmente, de tubos API 5L X65, X70, uma vez que determinam diretamente o trincamento induzido por hidrogênio (NACE TM0284-2003) e a resistência ao trincamento quando há a associação de tensão de tração e corrosão (NACE TM0177-2005). Por sua vez, o ensaio de permeabilidade de hidrogênio tem por objetivo caracterizar a afinidade entre hidrogênio e material metálico; a permeabilidade de hidrogênio é uma relação entre a quantidade de hidrogênio que difunde para o material e a quantidade que permanece aprisionada em seu interior. Essa propriedade é dependente da composição química e da microestrutura do aço, a qual é fortemente dependente dos processos de elaboração do aço na fase líquida, bem como dos processos de conformação mecânica (laminação e produção dos gasodutos/oleodutos).

Dessa forma, o presente trabalho objetiva viabilizar esse ensaio no LabH<sub>2</sub>S, permitindo a determinação da permeabilidade do hidrogênio em aços ARBL e outros materiais que são utilizados na condição de *sour service* (ambientes contaminados com H<sub>2</sub>S).

## 1. Revisão Bibliográfica

### 1.1. Aspectos gerais dos métodos de determinação da permeabilidade do hidrogênio

A norma ASTM G148-2003 cita procedimentos para a avaliação da absorção, permeabilidade e mobilidade do hidrogênio em metais, através da técnica eletroquímica desenvolvida por Devanathan e Stachurski (Devanathan, M.A.V.; Stachurski, Z. - 1962). Tal método tem sido utilizado como ferramenta para comparar e classificar diferentes tipos de metais e ligas, quanto à absorção e permeabilidade de hidrogênio pelo material em diferentes ambientes simulados (aquosos ou gasosos) (ASTM G148-2003).

Entretanto, as informações e métodos descritos na norma ASTM G148-2003 se mostraram insuficientes para alcançar resultados coerentes; para tanto, foram utilizados trabalhos de outros autores como referência (Modiano, 2005; Zhang et al., 2012; Chengshuang et al., 2013; Manolatos et al., 1994; Mohtadi-Bonab et al., 2013).

A seguir apresenta-se uma revisão dos trabalhos encontrados na literatura que contextualizam o emprego do ensaio de permeabilidade de hidrogênio.

Segundo a norma ASTM G148-2003, o aparato utilizado no ensaio de permeabilidade de hidrogênio deve consistir, basicamente, de duas células eletroquímicas fixas entre si, separadas apenas pela amostra de interesse, através da qual ocorre o transporte de hidrogênio (ASTM G148-2003). Em uma das células, a chamada célula de geração de hidrogênio (*charging cell*), hidrogênio atômico é gerado na superfície da amostra através da redução do  $H^+$  proveniente da solução ou gás injetado na mesma. A outra célula é a chamada célula de oxidação, onde o hidrogênio atômico, ao difundir para fora da amostra, é oxidado novamente a  $H^+$ . Os eletrólitos utilizados nas duas células eletroquímicas devem ser coerentes com o ambiente que se deseja simular. No caso de aços carbono, a norma ASTM G148 (2003) sugere utilizar 0,1 a 1 M NaOH como a solução da célula de oxidação, porém, para esse tipo de material, não há nenhuma recomendação específica quanto ao eletrólito da célula de geração de hidrogênio.

É utilizado um galvanostato ligado à amostra e aos eletrodos de referência e auxiliar localizados na célula de geração de hidrogênio, e um potenciostato ligado também à amostra e aos eletrodos de referência e auxiliar localizados na célula de oxidação. A solução da célula de oxidação é injetada, e então se aplica um potencial anódico de 300 mV (no caso de solução 0,1 M NaOH) até que a corrente de oxidação atinja um valor baixo ( $< 0,1 \mu A \cdot cm^{-2}$ ) e estacionário. Idealmente, a solução da célula de geração é injetada após o procedimento mencionado anteriormente; porém, nos casos em que a exposição da amostra à solução não gera quantidades significativas de hidrogênio, a solução da célula de geração pode ser injetada antes do estabelecimento de densidades de corrente de oxidação estacionárias (ASTM G148 - 2003).

A preparação da amostra usada nos ensaios de permeabilidade de hidrogênio deve levar em consideração a possível alteração microestrutural da mesma, tendo em vista que a propriedade a ser medida é altamente dependente da microestrutura do material.

No caso de amostras usadas na forma de lâminas, o método preferível para prepará-las consiste de corte mecânico, pois dessa forma não se introduz hidrogênio na amostra, como pode ocorrer na usinagem por eletroerosão (EDM – *electrochemical discharge machining*) (ASTM G148-2003). No entanto, deve-se ressaltar que, mesmo nos casos onde há introdução de hidrogênio durante a preparação da amostra, isso não causará alterações nos resultados, uma vez que a primeira parte do ensaio é a remoção de todo o hidrogênio da amostra através da aplicação de sobretensão anódica, com respectivo registro da densidade de corrente até que esta atinja valores da ordem de nanoampéres.

Ambas as faces da amostra devem ser lixadas mecanicamente até lixa #600; a espessura final da lâmina, após lixamento, deve ser medida em pelo menos cinco pontos da região de interesse, com variação de, no máximo, 5%. Novamente, a norma recomenda que não é indicado o uso de eletropolimento, pois este procedimento também pode introduzir hidrogênio na amostra; entretanto, este tipo de polimento pode ser utilizado nos casos de materiais de difícil acabamento superficial, onde pode haver danos à amostra (ASTM G148-2003).

Segundo a norma ASTM G148-2003, recobrir a face de saída do hidrogênio pode ser necessário; comumente, utiliza-se paládio ou níquel como material de recobrimento. Em alguns casos, aplica-se uma fina camada de paládio nas duas faces da amostra; entretanto, a camada de paládio na face de entrada do hidrogênio pode alterar a concentração subsuperficial de hidrogênio na amostra, e a corrente de permeabilidade medida. Portanto, é importante verificar se a difusividade calculada está sendo influenciada pela camada de paládio (ASTM G148-2003).

Manolatos et al. (1994) testaram a realização de ensaios de permeabilidade de hidrogênio em amostras com recobrimento total de paládio da face de saída de hidrogênio, parcial e sem recobrimento. Foi evidenciado que há diferenças consideráveis entre os valores de fluxo de hidrogênio para cada tipo de acabamento de amostra: os valores de fluxo de hidrogênio foram muito reduzidos para os casos de amostras sem recobrimento de paládio, em relação às amostras com recobrimento. As regiões das amostras sem recobrimento de paládio foram oxidadas durante o ensaio, formando produtos de oxidação/corrosão. Esses produtos de oxidação/corrosão atuam como uma barreira mecânica à saída do hidrogênio, causando acúmulo de hidrogênio atômico e, conseqüentemente, redução do fluxo de hidrogênio por redução do gradiente de concentração entre as duas faces da amostra. Concomitantemente, pode ocorrer recombinação do hidrogênio em H<sub>2</sub>, cuja reação não é de natureza eletroquímica, ou seja, não é captada pelo galvanostato (Manolatos et al., 1994).

O objetivo do trabalho de Zhang et al. (2012) foi estudar a influência da temperatura e do pH da solução na permeabilidade do hidrogênio em tubos de aço X52, bem como comparar os coeficientes de difusão de hidrogênio em cordão de solda, zona afetada pelo calor e na matriz (temperaturas de 20 a 45°C). Para a realização dos ensaios de permeabilidade, Zhang et al. (2012) utilizaram um aparato de acordo com a abordagem de Devanathan e Stachurski, com duas células eletroquímicas fixas entre si. O potenciostato utilizado para as medições foi o PAR2273 *Potentiostats Electrochemistry Workstation*.

Diferentemente do aparato esquematizado na norma ASTM G148-2003, o aparato da célula de permeabilidade de hidrogênio utilizado por Zhang et al. (2012) possui as células eletroquímicas de geração e oxidação de hidrogênio mutuamente desconectadas. O potenciostato é ligado apenas à amostra (eletrodo de trabalho), a um eletrodo de referência e a um eletrodo auxiliar, ambos localizados na célula de oxidação de hidrogênio, ou seja, na célula eletroquímica cuja face da amostra é a de saída de hidrogênio.

A solução utilizada como meio de geração de hidrogênio foi identificada pelos autores (Zhang et al, 2012) como sendo a solução A da norma NACE, com saturação de  $H_2S/CO_2$ ; o  $H_2S$  atua como veneno catódico na solução, ou seja, inibe a formação de  $H_2$ , aumentando a quantidade de hidrogênio atômico na superfície da amostra. A solução utilizada na célula de oxidação foi 0,2 M NaOH. As amostras foram lixadas até lixa #1200 antes de se realizar o revestimento de níquel; a face não niquelada foi utilizada como a face de entrada de hidrogênio.

Primeiramente, no trabalho de Zhang et al. (2012), a solução 0,2M NaOH foi injetada na célula de oxidação de hidrogênio; em seguida, foi aplicado um potencial anódico constante de 300 mV para ionizar todo o hidrogênio permeável da amostra. Durante a aplicação do potencial, foi registrada a curva de corrente anódica em função do tempo; quando a densidade de corrente atingia valores abaixo de  $5 \mu A.cm^{-2}$ , este processo de remoção de hidrogênio era finalizado. Isto é, com tais valores, foi considerado que o teor de hidrogênio em solução sólida na amostra era nulo ou desprezível. Em seguida, a célula de geração de hidrogênio foi preenchida com a solução A e desaerada em  $N_2$  por 4 horas; após esse período, foi injetada a mistura de gases  $H_2S$  e  $CO_2$ , e selada a célula, até que a solução atingisse o pH de 2,8. Durante a mudança de pH, foi registrada a corrente anódica em função do tempo. O procedimento deveria ser repetido se a corrente não atingisse estado estacionário em até 18 horas (Zhang et al., 2012).

Chengshuang et al. (2013) investigaram o efeito da pressão parcial do  $H_2S$  na permeabilidade de hidrogênio em aços API X52. O aparato para realização dos ensaios foi projetado e construído para suportar altas pressões (2 MPa).

Assim como no trabalho de Zhang et al. (2012), a célula de permeabilidade de Chengshuang et al. (2013) possui as células de geração e oxidação de hidrogênio desconectadas entre si, ou seja, o contato elétrico é feito através de ligações entre o potenciostato e a amostra, o eletrodo de referência e contra-eletrodo localizados na célula de oxidação (chamada célula de detecção). As soluções utilizadas nos testes foram: 5% NaCl na célula de geração de hidrogênio (não foi utilizado ácido acético na solução, para evitar a introdução adicional de hidrogênio iônico à solução) e 0,2N NaOH na célula de oxidação. As amostras foram lixadas até lixa #1200, sendo que a face voltada para a célula de oxidação foi recoberta eletroquimicamente por uma camada de paládio (Chengshuang et al., 2013).

No trabalho de Chengshuang et al. (2013), o hidrogênio foi introduzido na amostra através da reação de corrosão do ferro pelo  $H_2S$ , e não por polarização. A ordem do procedimento de ensaio de permeabilidade foi descrita como: primeiramente, com a amostra fixa entre as duas células, foram injetadas as soluções 5% NaCl e 0,2 N NaOH, previamente desaeradas, nas células de

geração e oxidação de hidrogênio, respectivamente; as soluções continuaram sendo desaeradas por borbulhamento de gás nitrogênio dentro das células por um período de 24 horas; após esse período, foi mantido um potencial de 250 mV<sub>ECS</sub>, no qual a reação dominante foi a de oxidação do hidrogênio permeável; após 24 horas de passivação, a corrente foi estabilizada e mantida abaixo de 2  $\mu$ A; após esse período, o borbulhamento de gás nitrogênio foi cessado, e então iniciou-se a injeção de gás H<sub>2</sub>S (pressão parcial de 1 MPa) na célula de geração de hidrogênio, sendo a corrente de oxidação de hidrogênio medida continuamente durante essa etapa.

Mohtadi-Bonab et al. (2013) utilizaram o ensaio de permeabilidade de hidrogênio em aços API 5L X60 e X70 para calcular o número de *reversible* e *irreversible traps* (segundo a terminologia da norma ASTM G184 (2003)), e a quantidade de hidrogênio permeável. As amostras, de espessura inicial de 2 mm, foram lixadas com lixa #120 até espessura final de 1 mm e polidas em pasta de diamante; a face da amostra voltada para o lado de detecção de corrente de oxidação foi recoberta com paládio.

A montagem do aparato de Mohtadi-Bonab et al. (2013) para a realização dos ensaios de permeabilidade segue um modelo modificado de Devanathan e Stachurski; as soluções utilizadas foram 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,1 M NaOH nas células de geração e oxidação de hidrogênio, respectivamente (a ordem de injeção das soluções não foi totalmente explícita). Foi utilizada uma solução diferente da solução A para a célula de geração de hidrogênio, e não se utilizou injeção de H<sub>2</sub>S. Portanto, o hidrogênio foi produzido eletroliticamente por polarização catódica, e não por oxidação do ferro, e adsorvido na superfície da amostra na forma atômica. Como veneno catódico, foi utilizado 3 g/L NH<sub>4</sub>SCN (tiocianato de amônio). Borbulhou-se gás Ar para desaerar as soluções durante o ensaio, e aplicado um potencial constante de 250 mV<sub>ECS</sub> à amostra, no lado da célula de oxidação. Ou seja, o potenciostato foi conectado apenas ao eletrodo de referência e contra-eletrodo localizados na célula de oxidação, e à amostra. Antes de começar a geração de hidrogênio, esperou-se 20.000 s (5 ½ h) para que a corrente de oxidação atingisse estabilidade e valores abaixo de 1  $\mu$ A. Para a geração de hidrogênio, uma fonte foi conectada à amostra, que forneceu corrente constante de 5 mA à célula de geração.

Neste presente trabalho, optou-se por seguir a metodologia de ensaio e a ordem de injeção das soluções de Zhang et al. (2012). Foram realizados diferentes procedimentos que não forneceram resultados coerentes: nos testes em que injetamos as soluções das células antes de realizar a ionização do hidrogênio permeável da amostra, o potencial de corrosão do níquel foi alterado para um valor mais baixo do que o esperado, e a curva de permeabilidade não apresentou o comportamento esperado de crescimento da densidade de corrente em função do tempo; também não foram obtidos resultados coerentes, ao utilizar dois potenciostatos, um para gerar hidrogênio e outro para detectar a reação de oxidação. No procedimento desenvolvido, e que apresentou os melhores resultados, foi utilizado apenas um potenciostato, no lado de detecção, e gerou-se hidrogênio através da corrosão do ferro pelo H<sub>2</sub>S. Foram escolhidas a solução A da NACE TM0284 (2003) com injeção de H<sub>2</sub>S até a saturação, e a solução 0,2 M NaOH para a célula de oxidação. As amostras foram recobertas por níquel apenas na face de saída de hidrogênio.

## 1.2. Permeabilidade do hidrogênio em aços e relação com danos causados por hidrogênio

A terminologia da norma ASTM G148-2003 para classificar o estado do hidrogênio dentro da microestrutura do material é dada por:

- *hydrogen uptake*: quantidade de hidrogênio absorvido pelo material (em mol ou  $\text{g/cm}^3$ );
- *irreversible trap*: sítio microestrutural onde o átomo de hidrogênio reside por um tempo relativamente longo, quando comparado com o tempo total do ensaio, resultante do fato de a energia de ligação ser maior do que a necessária para haver migração por difusão;
- *reversible trap*: sítio microestrutural onde o átomo de hidrogênio reside por um tempo menor que o necessário para se atingir estado estacionário no ensaio, resultante de uma menor energia de ligação quando comparado ao hidrogênio em *irreversible trap*;
- *mobile hydrogen atoms*: átomos de hidrogênio associados a sítios no reticulado.

Existem diversos tipos de danos por hidrogênio, tais como: trincamento induzido por hidrogênio (Hydrogen Induced Cracking - HIC); bolhas na superfície; fratura por corrosão sob tensão (Grabke et al. - 2000).

A literatura consultada apresenta inúmeros trabalhos sobre a permeabilidade do hidrogênio propriamente dita e sobre os parâmetros que podem ser calculados a partir desse ensaio. No entanto, a relação destes parâmetros com a resistência à fragilização e posterior falha ainda não é clara na literatura.

## 2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é implementar o ensaio de permeabilidade de hidrogênio no LabH2S do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT/USP).

## 3. Métodos, Equipamentos e Materiais

Dado que o objetivo do presente trabalho é a implementação do ensaio de permeabilidade de hidrogênio no LabH2S, primeiramente foram elaborados procedimentos de ensaios de permeabilidade de hidrogênio, para serem testados. Tais procedimentos foram elaborados a partir de informações encontradas na literatura, conforme apresentado no item Revisão Bibliográfica (ASTM G148, 2003; Zhang et al., 2012; Chengshuang et al., 2013; Manolatos et al., 1994; Mohtadi - Bonab et al., 2013).

Este item apresenta os equipamentos e materiais utilizados, bem como os detalhes dos procedimentos escolhidos para teste.

Este item apresenta os equipamentos e materiais utilizados, bem como os detalhes dos procedimentos escolhidos para teste.

### 3.1. Equipamentos e Materiais

Os equipamentos e materiais utilizados no presente trabalho foram:

1. Tubo de aço API 5L X65 *sour* (composição química apresentada na Tabela 1).
2. Isomet 1000 da Buehler, modelo Precision Saw (Figura 1).

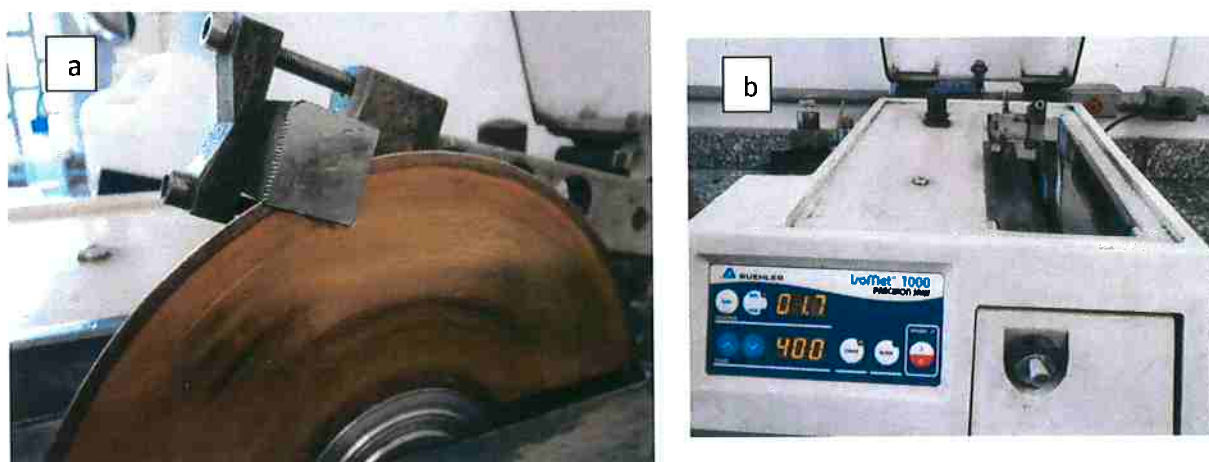


Figura 1. a) Amostra cortada com espessura previamente definida de 0,5 mm. b) Buehler Isomet 1000, modelo Precision Saw.

3. Lixadeira Polipan-2 da Pantec (Figura 2). Lixas #100, #240, #320, #400, #600, #1200.



Figura 2. Lixadeira da Pantec, modelo Polipan-2.

4. Micrômetro para controle da espessura da amostra.

5. Ultrassom da Quimis, modelo Q335D (Figura 3).



Figura 3. Ultrassom da Quimis, modelo Q335D.

6. Álcool etílico, algodão e filme plástico adesivo tipo *Contact*<sup>®</sup>.

7. Célula eletroquímica tipo balão volumétrico; Eletrodo de Calomelano Saturado; contra-eletrodo de níquel.

8. Potenciostato da EG&G Instruments, modelo 362 (Figura 4).

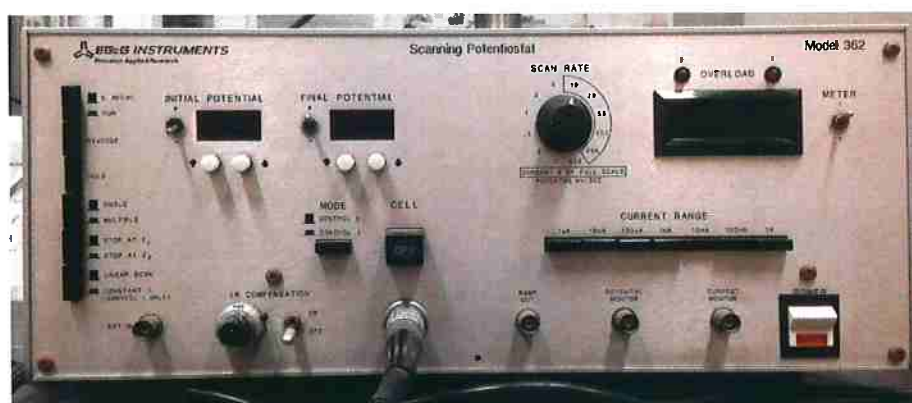


Figura 4. Potenciostato da EG&G Instruments, modelo 362.

9. Célula de permeabilidade de hidrogênio. (Figura 5).



(a)



(b)

**Figura 5. a) Célula de permeabilidade de hidrogênio com a amostra posicionada entre as células de geração e oxidação de hidrogênio vazias. b) Célula de permeabilidade de hidrogênio desmontada.**

10. Contra-eletrodo de platina; eletrodo de referência de Ag/AgCl.

11. Tubos de entrada e saída de  $N_2$  e  $H_2S$ .

12. Painel de injeção de gases ( $N_2$  e  $H_2S$ ).

13. Recipientes (garrafões) para desaeração dos eletrólitos.

14. Cilindros de  $N_2$  e  $H_2S$ .

15. Potenciostato da EG&G Princeton Applied Research, modelo 273A (Figura 6).



**Figura 6. Potenciostato da EG&G Princeton Applied Research, modelo 273A.**

17. Ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ).
18. Sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).
19. Água destilada e deionizada.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1. Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram preparados a partir de amostras de tubo API 5L X65 sour, disponível no LabH2S. A composição química desse tubo está apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1. Composição da amostra de tubo de aço ARBL API X65 sour. Análise química de panela fornecida pela doadora da amostra de tubo (CBMM). Certificado com referência: 695/4055.4.**

Elemento	% em massa
C	0,04
Si	0,35
Mn	1,39
P	0,011
Si	0,001
Al	0,04
Cu	0,05
Cr	0,05
Ni	0,06
Mo	0,01
V	0,00
Nb	0,05
Ti	0,02
N	0,003
B	0,0002
Ca	0,002
Ceq (IIW)	0,29
Pcm	0,13

As amostras de tubo API 5L X65 sour estavam previamente cortadas com dimensões de 20mm x 20 mm x 100 mm. Essas amostras foram colocadas na máquina de corte Isomet 1000 da Buehler, modelo Precision Saw, com a finalidade de se obter lâminas com 0,5 mm de espessura (Figura 1). O corpo de prova final constava de uma seção transversal do tubo API 5L X65 original.

Em seguida, a face da amostra destinada à entrada de hidrogênio foi lixada até a granulometria #600; a face da amostra de saída do hidrogênio foi lixada até granulometria #1200; isso se fez necessário, porque essa face estava destinada ao processo de niquelação.

### 3.2.2. Processo de Niquelação

Pelos motivos encontrados na literatura, neste trabalho, foi realizada niquelação em todas as amostras ensaiadas. No item Revisão Bibliográfica são apresentados trabalhos onde a superfície pode ser protegida com a deposição de níquel ou paládio. O motivo de se escolher a niquelação foi a disponibilidade dos reagentes necessários por parte do Laboratório de Processos Eletroquímicos – LPE/PMT. A niquelação foi feita com densidade de corrente de  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  e  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$ , por 10 minutos, para testar a influência da densidade de corrente na espessura, aderência e homogeneidade da camada de níquel depositada.

Durante os estudos deste trabalho, fez-se em contato com o Prof. Dr. Cecilio Sadao Fugivara do Instituto de Química da UNESP – Araraquara. O Prof. Sadao foi o fornecedor da célula de permeabilidade utilizada nesta pesquisa e também colaborou no entendimento destes procedimentos, e devido à sua experiência no assunto, gentilmente informou a composição química e parâmetros de niquelação que são adequados a esses ensaios.

A solução utilizada no procedimento de niquelação tem a seguinte composição:

Tabela 2. Composição da solução de niquelação.

Solução para Niquelação (% em massa)	
15%	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
1,5%	$\text{NH}_4\text{Cl}$
1,5%	$\text{H}_3\text{BO}_3$
diferença	$\text{H}_2\text{O}$ destilada e deionizada

Neste trabalho, preparou-se 1 L de solução para niquelação, o suficiente para preencher a célula eletroquímica utilizada (tipo balão volumétrico) até o nível desejado.

Após lixamento, a amostra foi lavada com água destilada e detergente, e então permaneceu por 3 minutos em béquer com aproximadamente 30 mL de álcool etílico na máquina de ultrassom da Quimis, modelo Q335D, para retirar resíduos de gordura. Esse processo foi importante, pois qualquer elemento estranho à superfície da amostra poderia prejudicar a aderência e homogeneidade da camada niquelada.

Foi utilizado um filme plástico adesivo do tipo *Contact*<sup>®</sup> para isolar a face da amostra que não recebeu recobrimento de níquel. Esse procedimento se fez necessário, pois se realizada a niquelação em ambas as faces da amostra antes de realizar o ensaio, seria necessário remover a camada de níquel da face de entrada de hidrogênio, o que poderia riscar ou remover a camada de níquel da face de saída. No trabalho de Zhang et al. (2012), a amostra não foi recoberta para realizar a niquelação, ou seja, ambas as faces foram niqueladas e, antes de iniciar o ensaio, a camada foi retirada de um dos lados da amostra (não foi citado o método usado para retirá-la).

A área da face da amostra a ser niquelada foi medida, para cálculo de corrente a ser aplicada. A

amostra foi lavada novamente com água destilada e detergente, seca com algodão e álcool com o auxílio de um secador, e então presa ao suporte que a manteve suspensa dentro da célula eletroquímica do ensaio. Esse suporte foi posicionado na célula eletroquímica utilizada para a niquelação, e então foi despejada a solução de niquelação previamente preparada, até o nível em que recobrisse a área de superfície medida.

No procedimento de niquelação das amostras, foi utilizado o Potenciostato da EG&G Instruments, modelo 362. Aplicou-se um potencial catódico para a densidade de corrente desejada, que foi de  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  e  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$  durante os 10 minutos de ensaio. Como eletrodo de referência utilizou-se eletrodo de calomelano saturado, e como contra-eletrodo, utilizou-se um eletrodo de níquel.

Ao término dos 10 minutos de ensaio, retirou-se rapidamente a amostra da solução e agitou-se vigorosamente a amostra em um béquer com cerca de 1 L de água destilada. Esse procedimento foi necessário para parar a reação entre a solução e a amostra; nos casos em que não se agitou a amostra niquelada em água destilada logo após o término ensaio, houve a formação de um composto esbranquiçado na superfície da amostra niquelada, de composição desconhecida. Esse composto poderia alterar os resultados de ensaio de permeabilidade de hidrogênio.

A amostra foi limpa e seca utilizando-se álcool etílico e algodão, com o auxílio de um secador.

### 3.2.3. Avaliação das Camadas de Níquel

Foram realizados exames em microscópio eletrônico de varredura (MEV) da espessura da camada de níquel, para cada amostra niquelada e sua respectiva densidade de corrente aplicada. Além disso, foram realizados ensaios de Resistência à Polarização ( $R_p$ ) e curvas de Polarização Potenciodinâmica de amostras niqueladas, para caracterizar a camada de níquel obtida, quanto à sua capacidade de proteger o ferro.

Tais ensaios eletroquímicos foram realizados em potenciostato EG&G da *Princeton Applied Research* modelo PAR273A. Foi utilizada uma célula eletroquímica tipo balão volumétrico onde eram inseridos o corpo de prova, um contra-eletrodo (fio de platina enrolado em espiral) e o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). A célula era preenchida com cerca de 700 mL de eletrólito de hidróxido de sódio (0,1 M NaOH), que é uma das concentrações da solução de NaOH, a qual a superfície niquelada ficou exposta durante os primeiros ensaios de permeabilidade de hidrogênio. A determinação de  $R_p$  e a polarização potenciodinâmica foram feitas na condição desaerada, portanto a célula era cuidadosamente vedada e a desaeração foi realizada com a injeção de gás nitrogênio de alta pureza. A desaeração era realizada pelo período de 1 hora. Nesse momento, era iniciada a polarização. Tanto a polarização linear quanto a polarização potenciodinâmica foram realizadas com este mesmo arranjo experimental. O controle do potenciostato, tanto de aplicação de potencial quanto de densidade de corrente, foi realizado através de programa de computador do mesmo fabricante: PowerSuite 2.58 – PowerCORR 2.47 (copyright 2003).

O método da polarização linear consiste em iniciar a polarização com sobretensão catódica de 20 mV, e prosseguir com velocidade de varredura de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$  até que seja atingida a sobretensão anódica de 20 mV. Os pontos obtidos são plotados num gráfico potencial de eletrodo em função da densidade de corrente. O passo seguinte é realizar um ajuste linear dos pontos experimentais cuja inclinação fornece o valor da  $R_p$ . Convém observar que, quando o coeficiente de correlação linear se distancia da unidade, diminui-se o intervalo de polarização utilizado nas determinações de  $R_p$ . Nos ensaios deste trabalho a  $R_p$  foi determinada utilizando-se sobretensões catódica e anódica de 10 mV. Concluindo, quanto maior o valor da  $R_p$ , menor é a velocidade de corrosão da superfície analisada.

Por sua vez, o método da polarização potenciodinâmica permite obter a curva de polarização do material a partir de sobretensões catódicas de 250 mV até potenciais que podem atingir 1200 mV. A polarização potenciodinâmica foi iniciada com sobretensão catódica de 250 mV e ascensão de potencial com velocidade de varredura de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ . A resistência à corrosão da superfície niquelada foi avaliada a partir da comparação das curvas de polarização: valores do potencial de corrosão e valores de densidades de corrente alcançados.

### **3.3. Métodos selecionados**

A seguir foi esquematizada a relação de métodos de ensaios de permeabilidade que foram estudados e comparados antes das realizações dos testes deste trabalho.

Tabela 3. Resumo dos métodos de ensaio das referências ASTM G148 (2003), Zang et al. (2012), Chengshunag et al. (2013) e Motahdi-Bonab et al. (2013).

Referência	Eletrólitos		Acabamento da amostra	Aparato experimental e procedimento
	Geração	Oxidação		
<b>ASTM G148 (2003)</b>	Depende do ambiente simulado e tipo de amostra. Aço carbono: nenhuma recomendação específica.	Aço carbono: 0,1 a 1 M NaOH	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Lixamento de ambas as faces da amostra até lixa #600.</li> <li>2) Medir a espessura final da lâmina.</li> <li>3) Recobrir com paládio ou níquel, se necessário.</li> </ol>	<p>É utilizado um galvanostato ligado à amostra e aos eletrodos de referência e auxiliar localizados na célula de geração de hidrogênio, e um potenciostato ligado também à amostra e aos eletrodos de referência e auxiliar localizados na célula de oxidação.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Injeta-se solução na célula de oxidação e faz-se a sua desaeração;</li> <li>2) Aplica-se potencial anódico de 300 mV (para o caso de solução 0,1 M NaOH na célula de oxidação, até que as densidades de corrente atinjam valores abaixo de <math>0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}</math> e estacionárias.</li> <li>3) Injeta-se a solução da célula de geração de hidrogênio; os potenciais aplicados não são especificados.</li> </ol>
<b>Zhang et al. (2012)</b>	Solução A da NACE, interpretada neste trabalho como sendo solução A da NACE TM0284 (2003): 5% NaCl+0,5% CH <sub>3</sub> COOH+H <sub>2</sub> S/CO <sub>2</sub>	Oxidação 0,2 M NaOH	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Lixamento de ambas as faces até lixa #1200.</li> <li>2) Revestimento de níquel da face de saída de hidrogênio.</li> </ol>	<p>Células eletroquímicas de geração e oxidação de hidrogênio desconectadas. O potenciostato é ligado apenas aos eletrodos de trabalho, referência e eletrodo auxiliar localizados na célula de detecção.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Injeção de 0,2 M NaOH na célula de oxidação de hidrogênio.</li> <li>2) Aplicação de potencial anódico constante de 300 mV para ionizar todo o hidrogênio permeável da amostra (até densidade de corrente de <math>5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}</math>).</li> <li>3) Injeção de solução A na célula de geração de hidrogênio e desaeração com N<sub>2</sub> por 4 horas.</li> <li>4) Injeção de H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>, e selagem da célula (até que a solução atinja o pH de 2,8). Durante a mudança de pH, foi registrada a corrente anódica em função do tempo. O procedimento deveria ser repetido se a corrente não atingisse estado estacionário em até 18 horas.</li> </ol>

Referência	Eletrólitos		Acabamento da amostra	Procedimento
	Geração	Oxidação		
Chengshuang et al. (2013)	5% NaCl + H <sub>2</sub> S	0,2 N NaOH	1) Lixamento até lixa #1200. 2) Recobrimento de paládio na face de saída de hidrogênio.	<p>O contato elétrico é feito através de ligações entre o potenciostato e a amostra, o eletrodo de referência e contra-eletrodo localizados na célula de detecção.</p> <p>1) Injeção das soluções 5% NaCl e 0,2 N NaOH, previamente desaeradas, nas células de geração e oxidação de hidrogênio, respectivamente.</p> <p>2) Desaeração das soluções dentro da célula por 24 horas.</p> <p>3) Aplicação de potencial de 250 mV<sub>ECS</sub>, para oxidar o hidrogênio permeável por 24 horas (até atingir 2 <math>\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}</math>).</p> <p>4) Injeção de H<sub>2</sub>S (pressão parcial de 1 MPa) na célula de geração de hidrogênio, sendo a corrente de oxidação de hidrogênio medida continuamente durante essa etapa.</p>
Mohtadi - Bonab et al. (2013)	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3 g/L NH <sub>4</sub> SCN (não se utilizou H <sub>2</sub> S)	Oxidação	1) Lixamento com lixa #120 até redução de 2 mm para 1 mm de espessura. 2) Polimento em pasta de diamante. 3) Recobrimento de paládio da face de detecção.	<p>O potenciostato foi conectado apenas ao eletrodo de referência e contra-eletrodo localizados na célula de oxidação, e à amostra. O hidrogênio foi produzido eletroliticamente por polarização catódica, e não pela oxidação do ferro.</p> <p>1) Desaeração das soluções durante o ensaio por gás Ar;            2) Aplicação de potencial constante de 250 mV<sub>ECS</sub> à amostra, no lado da célula de oxidação, por 5 ½ h (até densidades de corrente abaixo de 1 <math>\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}</math>);            3) Polarização catódica da amostra, através de geração de corrente constante de 5 mA.<math>\text{cm}^{-2}</math>.</p>

### 3.4. Métodos Testados

#### 3.4.1 Método 1 - ASTM G148 (2003)

A norma ASTM G148 (2003) indica a utilização de um galvanostato para geração de hidrogênio por polarização catódica. Portanto, inicialmente decidiu-se não utilizar  $H_2S$  como veneno catódico. O primeiro teste foi realizado sem vedação das células eletroquímicas: como os eletrólitos eram desaerados, para impedir a entrada de oxigênio, fez-se uma nuvem de  $N_2$  sobre as superfícies dos eletrólitos, através do borbulhamento contínuo de  $N_2$ .

Conforme recomenda a norma ASTM G148 (2003), foram utilizados dois potenciostatos da EG&G *Princeton Applied Research*, modelo 273A: um dos potenciostatos foi ligado à amostra, a um eletrodo de referência de Ag/AgCl e a um contra-eletrodo de platina localizados na célula de geração de hidrogênio; o outro potenciostato também foi ligado à amostra, a um eletrodo de referência Ag/AgCl e a um contra-eletrodo de platina, localizados na célula de oxidação de hidrogênio.

Os eletrólitos utilizados foram 0,1 M NaOH para a célula de oxidação, como sugerido pela norma ASTM G148 (2003) para aços carbono, e solução 5% NaCl para a célula de geração de hidrogênio. As amostras, de espessura média de 0,1 mm, foram niqueladas de acordo com o procedimento descrito no item Procedimento de Niquelação, com densidades de corrente de 1 e 5 mA.cm<sup>-2</sup>.

Com a célula montada, como descrito na norma ASTM G148 (2003), injetou-se as duas soluções previamente desaeradas por  $N_2$  pelo período de 1 hora em vasilhames externos em suas respectivas células. Conforme já mencionado, foi borbulhado  $N_2$  nas soluções dentro das células continuamente durante o ensaio, para evitar a entrada de ar nas células eletroquímicas.

Foi aplicado o potencial anódico de 300 mV através do potenciostato ligado à célula de oxidação, para oxidar o hidrogênio presente em solução sólida, no intuito de atingir valores de densidade de corrente menores que 0,1  $\mu A.cm^{-2}$  (ASTM G148 - 2003). Este procedimento foi realizado com sucesso.

Como não é indicado na norma ASTM G148 (2003) quais potenciais devem ser aplicados e como devem ser feitas as ligações entre os potenciostatos e os eletrodos, além da não-vedação das células durante os ensaios, não foi possível alcançar curvas de permeabilidade corretas.

Por essa razão, resolveu-se realizar o ensaio de permeabilidade seguindo algumas das características mencionadas no trabalho de Zhang et al. (2012). O procedimento de Zhang et al. (2012) foi escolhido devido às semelhanças de seu trabalho com as pesquisas que vêm sendo realizadas no LabH2S do PMT, que são estudos da fragilização por hidrogênio de tubos API 5L X65 e X80. Basicamente, utilizou-se do trabalho de Zhang et al. (2012) o arranjo experimental (célula e ligações com o potenciostato). Deve-se ressaltar que foram feitos vários testes com procedimentos distintos de aplicação de potencial, procedimentos de desaeração e diferentes

instantes de injeção das soluções nas células, até que se obtivesse o procedimento descrito a seguir, aqui denominado Método 2 - Procedimento desenvolvido no LabH2S do PMT.

### 3.4.2. Método 2 - Procedimento desenvolvido no LabH2S do PMT.

Conforme já mencionado, o arranjo experimental e os eletrólitos utilizados neste trabalho foram os mesmos do trabalho de Zhang et al. (2012).

Os eletrólitos utilizados foram 0,2 M NaOH e 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH.

As espessuras médias das camadas de níquel foram de 0,351 e 0,834  $\mu\text{m}$  (medidas através de imagem de elétrons retroespalhados obtidas em MEV).

As soluções utilizadas foram desaeradas, num vasilhame separado, com injeção de N<sub>2</sub> por 1 hora antes de serem introduzidas nas células.

Primeiramente, montou-se a célula de permeabilidade de hidrogênio como esquematizado na Figura 7.

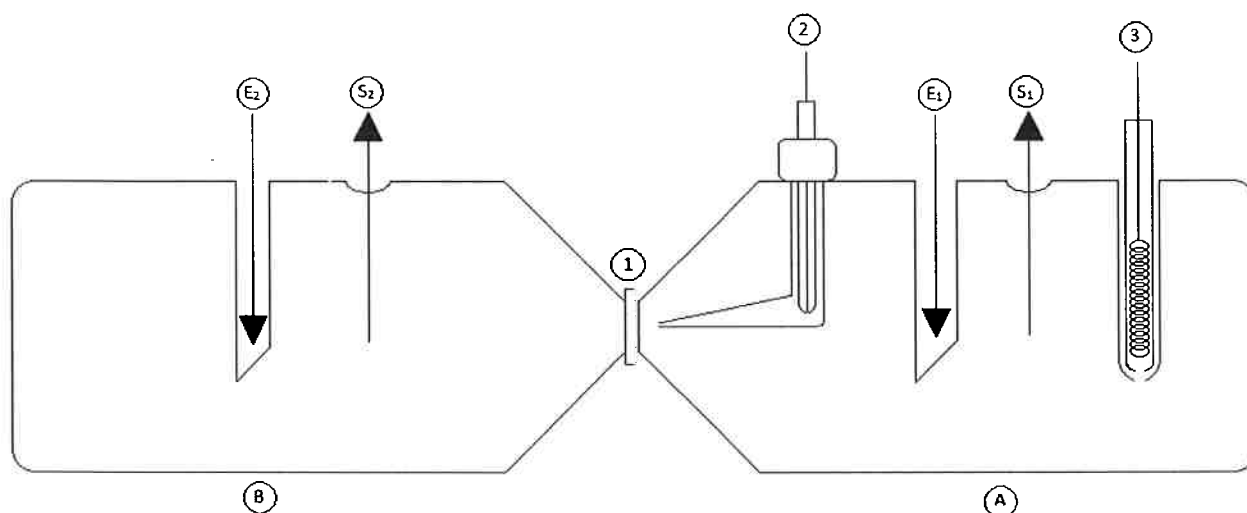


Figura 7. Arranjo experimental da célula de permeabilidade de hidrogênio.

A legenda da célula de permeabilidade, esquematizada na Figura 7, está apresentada na Tabela 4.

**Tabela 4. Legenda referente ao aparato experimental da célula de permeabilidade representada na Figura 7.**

<b>A</b>	Célula eletroquímica de oxidação de hidrogênio
<b>B</b>	Célula eletroquímica de geração de hidrogênio
<b>1</b>	Amostra
<b>2</b>	Eletrodo de referência (Ag/AgCl)
<b>3</b>	Contra-eletrodo (Platina)
<b>E<sub>1</sub></b>	Tubo de entrada da célula de oxidação de hidrogênio
<b>S<sub>1</sub></b>	Tubo de saída da célula de oxidação de hidrogênio
<b>E<sub>2</sub></b>	Tubo de entrada da célula de geração de hidrogênio
<b>S<sub>2</sub></b>	Tubo de saída da célula de geração de hidrogênio

A amostra foi fixada entre as duas células eletroquímicas de oxidação e geração de hidrogênio, com a face niquelada voltada para a célula de oxidação. O eletrodo de referência Ag/AgCl e o contra-eletrodo de platina foram posicionados nos seus respectivos orifícios na célula de oxidação.

Em seguida, foi montada, também, a tubulação de entrada e saída de gases em ambas as células conforme a Figura 7. Essa tubulação de entrada e saída de gases é a mesma utilizada para injetar as soluções em cada célula eletroquímica.

Montada a célula, fez-se a injeção de N<sub>2</sub> na célula de oxidação vazia por 20 minutos a fim de remover todo o ar presente e verificar possíveis pontos de vazamento (isso é feito esfregando-se uma esponja com água e sabão, para verificar a formação de bolhas).

Convém mencionar que a célula de oxidação apresenta a entrada E<sub>1</sub> e a saída S<sub>1</sub>, a qual permite a saída do N<sub>2</sub> utilizado nas desaerações. Essa saída S<sub>1</sub> era constituída por um tubo que tinha sua ponta mergulhada num béquer com água. Isso foi feito para impedir o retorno do ar para a célula nos momentos em que o fluxo de N<sub>2</sub> era interrompido.

O mesmo procedimento foi aplicado à célula de geração de hidrogênio, porém a ponta do tubo de saída S<sub>2</sub> era mergulhada num vasilhame de 5 L de 10% NaOH. Isso era necessário, porque na última etapa do ensaio, o excesso de gás H<sub>2</sub>S, injetado, saía da célula e precisava ser neutralizado antes de ser liberado para a exaustão da capela.

Não havendo a formação de bolhas, voltava-se à célula de oxidação e iniciava-se a introdução da solução 0,2 M NaOH, trocando-se as chaves da entrada E<sub>1</sub>, de modo a fechar o N<sub>2</sub> e abrir a do vasilhame que continha a solução de 0,2 M NaOH desaerada previamente (através de uma conexão "T"). Em seguida, foi feita nova desaeração trocando-se novamente a chave da entrada E<sub>1</sub>, permitindo a entrada de N<sub>2</sub> por mais 5 minutos.

Os passos seguintes foram as ligações entre célula de oxidação e potenciostato. O eletrodo de referência, o contra-eletrodo e a lâmina da amostra (Figura 7) foram ligados às entradas do potenciostato, e iniciou-se a primeira polarização. Essa primeira polarização tem por objetivo retirar o máximo teor de hidrogênio presente em solução sólida no aço, por isso é feita uma polarização anódica. Foi utilizada, para tanto, uma sobretensão anódica de 200 mV. A densidade de corrente era registrada em função do tempo pelo software PowerCORR – 2.47, Princeton Applied Research (Copyright 2003) até que fossem atingidos valores praticamente estáveis da ordem de nanoampéres por  $\text{cm}^2$ , o que era obtido para 5 minutos de decaimento. Após algumas tentativas, esse tempo de 5 minutos foi adotado como parte do procedimento experimental. Ao término dos 5 minutos de decaimento, o ensaio era interrompido e preparava-se outro *setup*, agora para o ensaio de permeabilidade propriamente dito.

Nessa etapa deseja-se que a reação de redução de hidrogênio ocorra na superfície do aço exposta à solução de 5% NaCl + 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  +  $\text{H}_2\text{S}$  e que, ao mesmo tempo, ocorra a reação de oxidação do hidrogênio na superfície niquelada exposta a 0,2 M NaOH.

Existe aqui, um compromisso entre os potenciais de eletrodo que são estabelecidos em cada uma das superfícies quando se faz uma polarização catódica ou anódica. Nos testes realizados inicialmente, foram aplicadas sobretensões catódica de 200 mV, anódica de 200 mV e, por fim, anódica de 100 mV. Os resultados iniciais mostraram que curvas de permeabilidade, com as características indicadas na literatura, eram obtidas para esse último caso: polarização anódica de 100 mV. A razão disso está comentada no item Resultados e Discussão. Por isso, para a etapa de oxidação, no ensaio de permeabilidade, foi escolhida a sobretensão anódica de 100 mV.

O procedimento foi o seguinte: o potenciostato era mantido ligado, por todo o tempo, e o *setup* foi preparado com sobretensão anódica de 100 mV e, imediatamente, aplicada, mesmo com a célula de redução ainda vazia. A corrente registrada apresentava, então, valor praticamente nulo. Logo em seguida, mantendo-se a aplicação da sobretensão, fazia-se a injeção da solução 5% NaCl + 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , previamente desaerada, por uma tubulação conectada à entrada  $E_2$ . Quando a amostra era totalmente coberta pela solução de 5% NaCl + 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , seu fluxo era interrompido e iniciava-se a injeção de  $\text{H}_2\text{S}$ . A saída do gás em excesso ocorria pela tubulação  $S_2$ , a qual, conforme já mencionado, estava conectada a um vasilhame contendo 10% NaOH para neutralização do  $\text{H}_2\text{S}$ . Convém mencionar que, inicialmente, fez-se a injeção de uma mistura de  $\text{N}_2$  com  $\text{H}_2\text{S}$ , sendo o fluxo de  $\text{N}_2$  gradativamente diminuído até que apenas  $\text{H}_2\text{S}$  puro fosse injetado continuamente na célula.

Após aproximadamente 2 a 10 minutos, a densidade de corrente começa a aumentar gradativamente, atingindo um patamar. Após 20 minutos de patamar, diminuía-se o fluxo de  $\text{H}_2\text{S}$  e aumentava-se o fluxo de  $\text{N}_2$ , com o objetivo de remover o máximo  $\text{H}_2\text{S}$  do interior dessa célula. Esse procedimento durava cerca de 5 minutos e podiam-se observar algumas oscilações da densidade de corrente. Em seguida, procedia-se a remoção da solução da célula de redução – que continha  $\text{H}_2\text{S}$  -, forçando a sua saída através de um forte fluxo de  $\text{N}_2$  até que a superfície da amostra estivesse livre da solução. Nesse momento, ocorria o decaimento da densidade de

corrente durante aproximadamente 30 minutos, até que a corrente se estabilizasse.

A curva densidade de corrente em função do tempo, assim obtida, é a curva de permeabilidade de hidrogênio.

#### 4. Resultados e Discussão

Neste item estão apresentados os resultados obtidos. Primeiramente, apresentam-se os resultados dos exames e análises das camadas obtidas com a niquelação. Em seguida estão apresentados os resultados a resistência de polarização ( $R_p$ ) e curvas de polarização potenciodinâmica, que visaram verificar a proteção do aço pela camada de níquel. Por fim, apresentam-se as curvas de permeabilidade obtidas pelo Procedimento desenvolvido no LabH2S do PMT, para as duas espessuras de níquel.

##### 4.1. Exames em MEV e Análises por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

###### 4.1.a) Niquelação com densidade de corrente de $1 \text{ mA.cm}^{-2}$

A Figura 8 apresenta o aspecto da camada de níquel observada em MEV. A Figura 8 apresenta a seção transversal da amostra niquelada, embutida em baquelite, polida até  $1 \mu\text{m}$ .

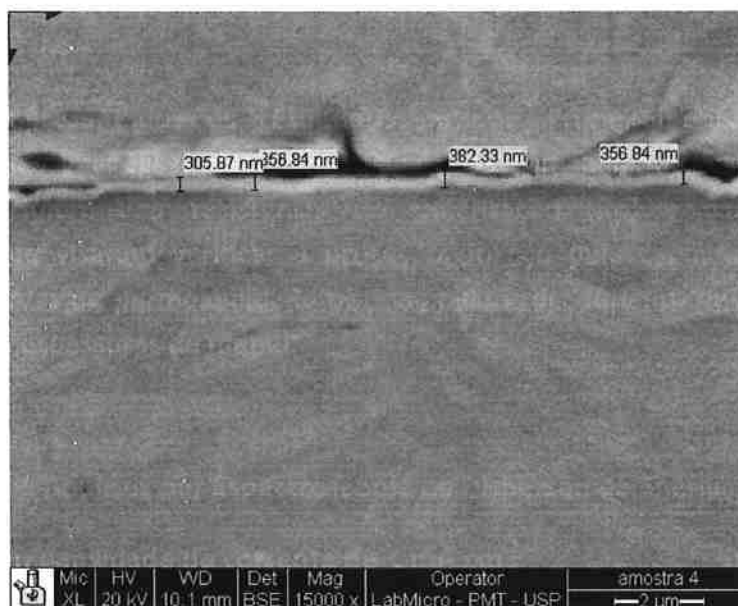


Figura 8. Imagem de elétrons retroespalhados da camada niquelada ( $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) com 15.000X de aumento. Polimento:  $1 \mu\text{m}$ .

A espessura média da camada niquelada com densidade de corrente  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  foi de aproximadamente  $0,351 \text{ }\mu\text{m}$  (os valores medidos estão apresentados na Tabela 5). Observou-se pela imagem obtida por MEV (Figura 8) que a camada de níquel resultante possuía espessura e cobertura uniformes.

Tabela 5. Espessuras da camada de níquel ( $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ ).

Ponto	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
1	0,306
2	0,357
3	0,382
4	0,357
Média	0,351

#### 4.1.b) Niquelação com densidade de corrente de $5 \text{ mA.cm}^{-2}$

A Figura 9 apresenta o aspecto da camada de níquel observada em MEV para  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$ . A Figura 9 apresenta a seção transversal da amostra niquelada, embutida em baquelite. Observa-se maior espessura (Tabela 6) e melhor uniformidade do que a obtida para  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ . A uniformidade da camada pode ser melhor observada na Figura 10.

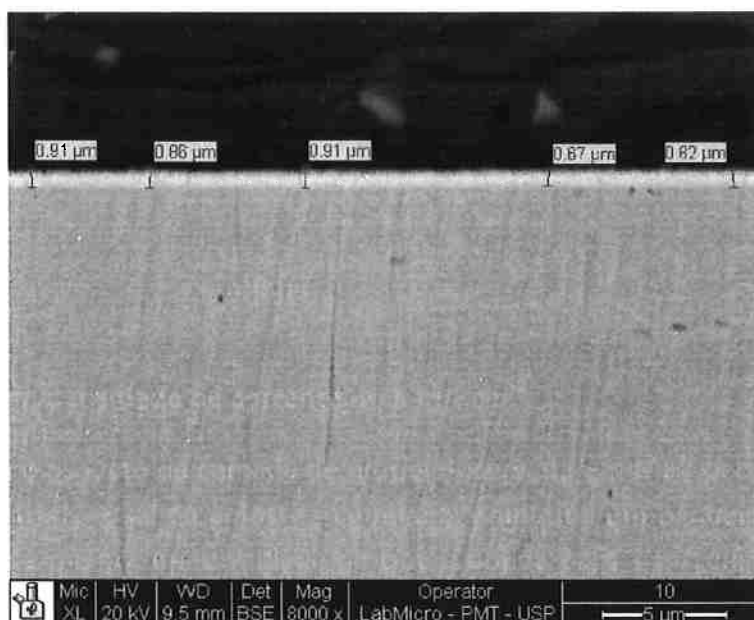


Figura 9. Imagem de elétrons retroespalhados da camada niquelada ( $5 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) com 8000X de aumento.

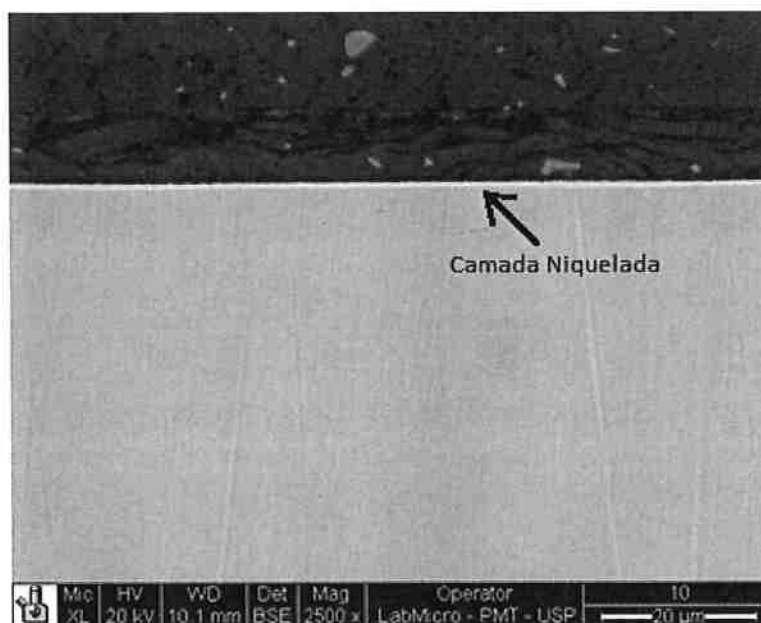


Figura 10. Imagem de elétrons retroespalhados da camada niquelada ( $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) com 2500X de aumento.

Tabela 6. Espessuras da camada de níquel ( $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

Ponto	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
1	0,91
2	0,86
3	0,91
4	0,67
5	0,82
<b>Média</b>	0,834

Especificamente para a camada níquelada com  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$  foram realizadas algumas análises por espectroscopia de dispersão de energia (EDS). A Figura 11 apresenta um dos espectros obtidos, onde se nota que a camada é constituída basicamente por Ni.

C:\imagens\Usuarios\User2012\Iniciacao cientifica\Ligla\_13122012\05072013\10 segundos\10segundos.sp

Label A: 10 segundos

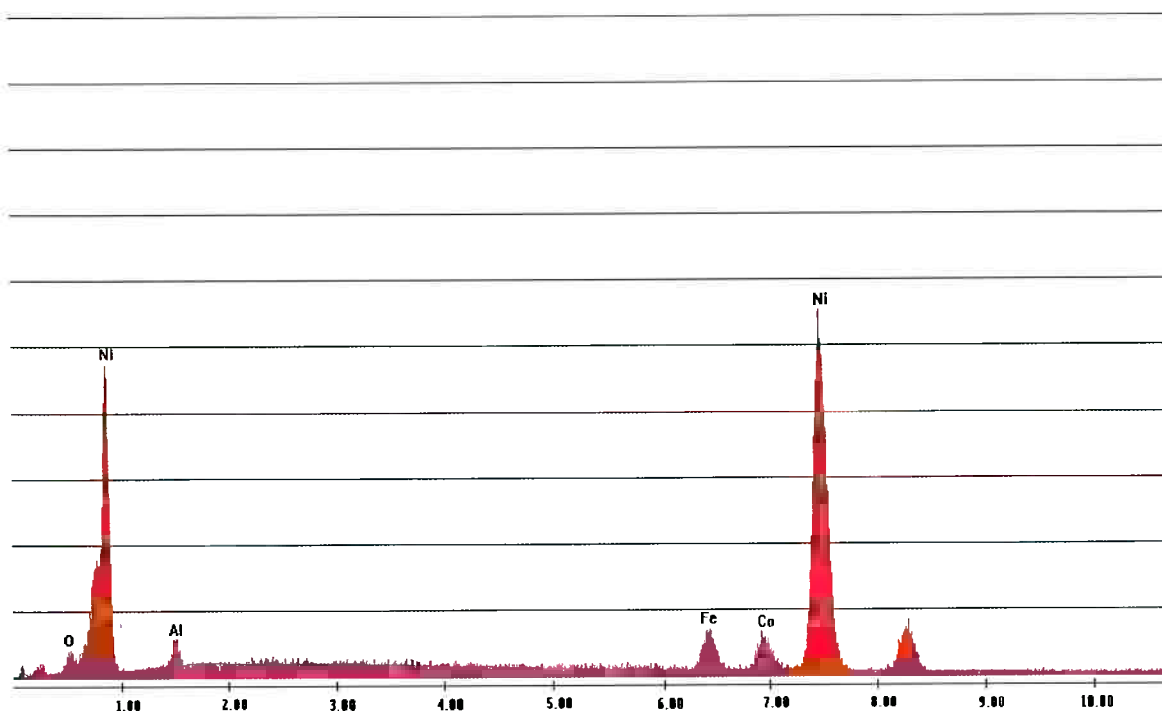


Figura 11. Espectro obtido por EDS para a camada de níquel nas amostras submetidas a  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$ . A presença de Co é comum, uma vez que esses elementos tem a mesma origem mineral. O Fe é a própria base e o Al é proveniente do embutimento (as amostras foram envoltas em papel Al antes de serem embutidas em baquelite, para evitar o desprendimento da camada de Ni).

#### 4.2. Resistência de polarização

A Figura 12 apresenta uma curva típica dos ensaios de polarização linear que foram realizados. Em vários casos, foi necessário desprezar os pontos das sobretensões anódicas e catódicas mais altas, uma vez que nessas regiões se perdia a linearidade da curva. Foram realizados ensaios de  $R_p$  apenas para as amostras níqueladas por  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Pois, se esta apresentasse bom resultado, a de  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$  também estaria em boas condições. A  $R_p$  também foi determinada para a amostra de aço, sem revestimento de níquel, para efeito de comparação.

Os valores de  $R_p$  foram obtidos por regressão linear e estão apresentados na Tabela 7.

Os valores obtidos foram muito altos (da ordem de  $10^4$  e  $10^5 \Omega.\text{cm}^2$ ), tanto para a amostra de aço sem revestimento, quanto para o revestimento de níquel de menor espessura.

A rápida perda de linearidade, observada nas curvas de polarização linear, bem como os valores muito altos obtidos para  $R_p$ , sugerem que os materiais estão na condição passiva. Como o método da resistência de polarização é aplicado em materiais que apresentam corrosão ativa (corrosão uniforme), considerou-se que não era adequado para determinar o grau de proteção das diferentes amostras. Além disso, durante o ensaio de permeabilidade, deseja-se que o revestimento de níquel seja resistente à corrosão quando submetido à polarização anódica de 100 mV; e, a resistência de polarização fornece informação apenas da corrosão sem aplicação de potencial. Portanto, procurou-se avaliar a proteção contra a corrosão promovida pelo revestimento de Ni através de outro método: o levantamento de curvas de polarização potenciodinâmica, o qual está apresentado a seguir.

Tabela 7. Valores de  $R_p$  obtidos para  $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  por 10 minutos, em solução 0,1 M NaOH.

Amostra	$R_p$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$R^2$
1 mA.cm <sup>-2</sup> por 10 minutos	$2,96\cdot 10^4$	0,9954
	$3,23\cdot 10^4$	0,9981
	$3,38\cdot 10^4$	0,9994
Fe puro (0 minutos de imersão)	$5,3\cdot 10^4$	0,9993
Fe puro (15 minutos de imersão)	$1\cdot 10^5$	0,9974
Fe puro (30 minutos de imersão)	$1,28\cdot 10^5$	0,9991

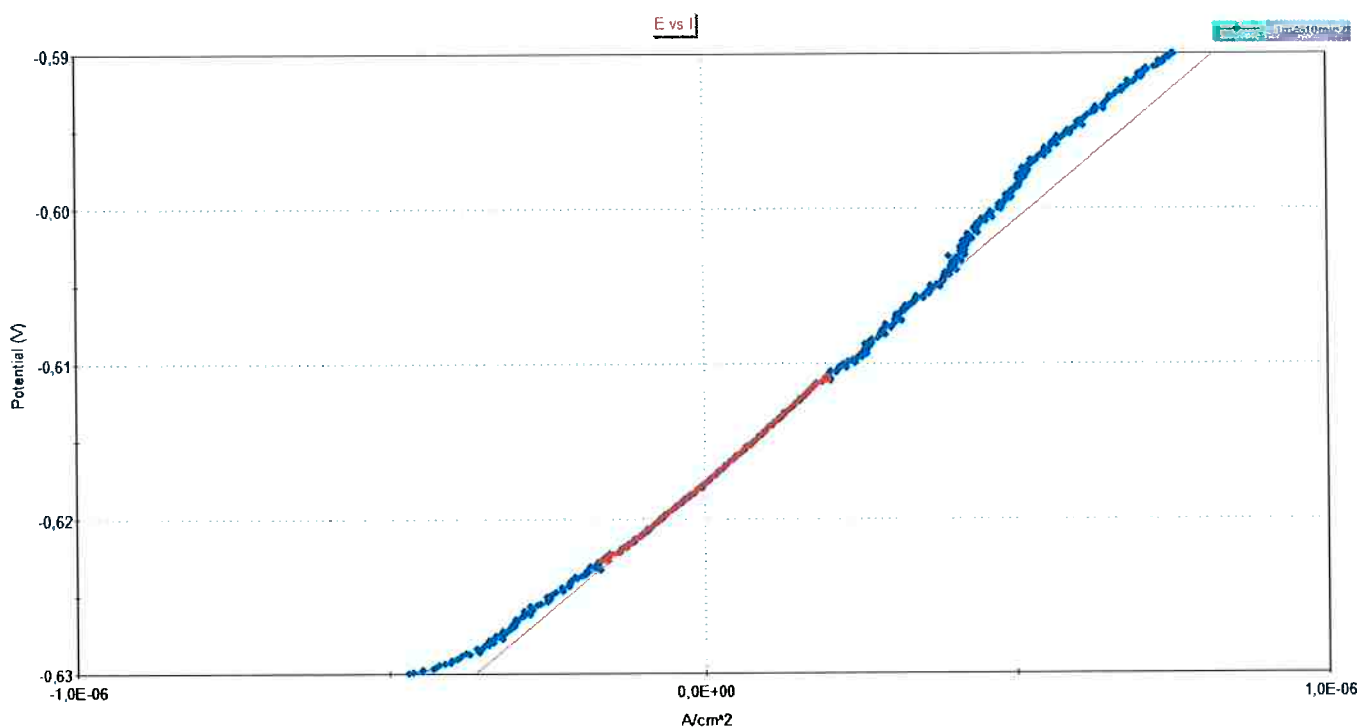


Figura 12. Curva de polarização linear para camada de níquel obtida com  $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  por 10 minutos.

### 4.3. Polarização potenciodinâmica

A Figura 13 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para o aço sem revestimento e revestidos com camada de níquel obtida com  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Os ensaios de polarização potenciodinâmica (Figura 13) revelaram que o aço em  $0,1 \text{ M NaOH}$  pode apresentar densidades de corrente que vão desde  $10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Isso revela que a superfície do aço sem revestimento pode apresentar comportamento muito variado, em termos de corrosão. Já quando revestidos com níquel, o comportamento torna-se estável e as correntes assumem valores da ordem de  $5\cdot 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Isso mostra que a deposição de níquel pode tornar a superfície menos susceptível aos efeitos da corrosão pela solução durante o ensaio de permeabilidade e, portanto, a niquelação é um procedimento recomendado quando se deseja fazer a determinação da permeabilidade de hidrogênio.

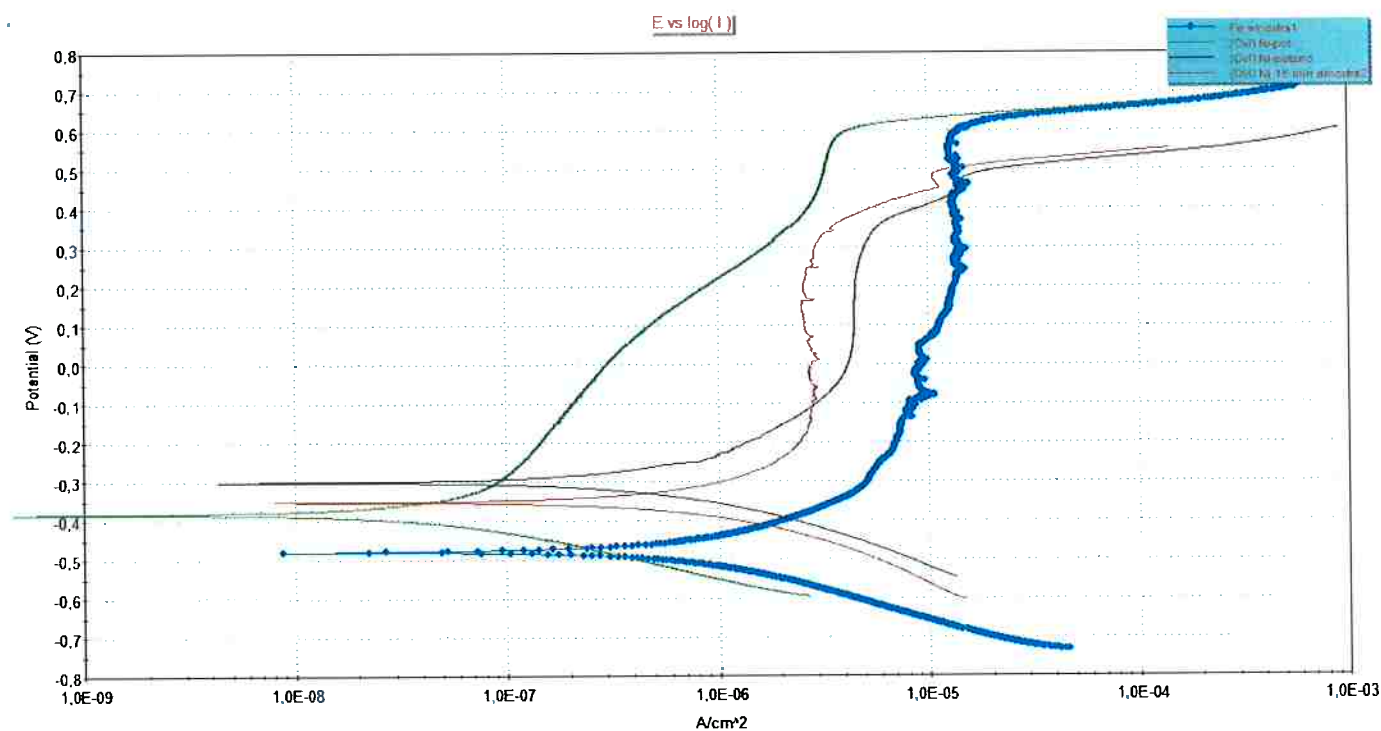


Figura 13. Curvas de polarização potenciodinâmica do aço sem revestimento e do aço recoberto com camada de níquel obtida com  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

## 4.4 Permeabilidade de hidrogênio

### 4.4.1 Apresentação das curvas de permeabilidade

A partir dos resultados obtidos, apresentados a seguir, concluiu-se que o procedimento desenvolvido no LabH2S atinge o objetivo de estudos sobre permeabilidade, pois foram obtidas curvas de permeabilidade com o mesmo padrão de forma que as encontradas na literatura.

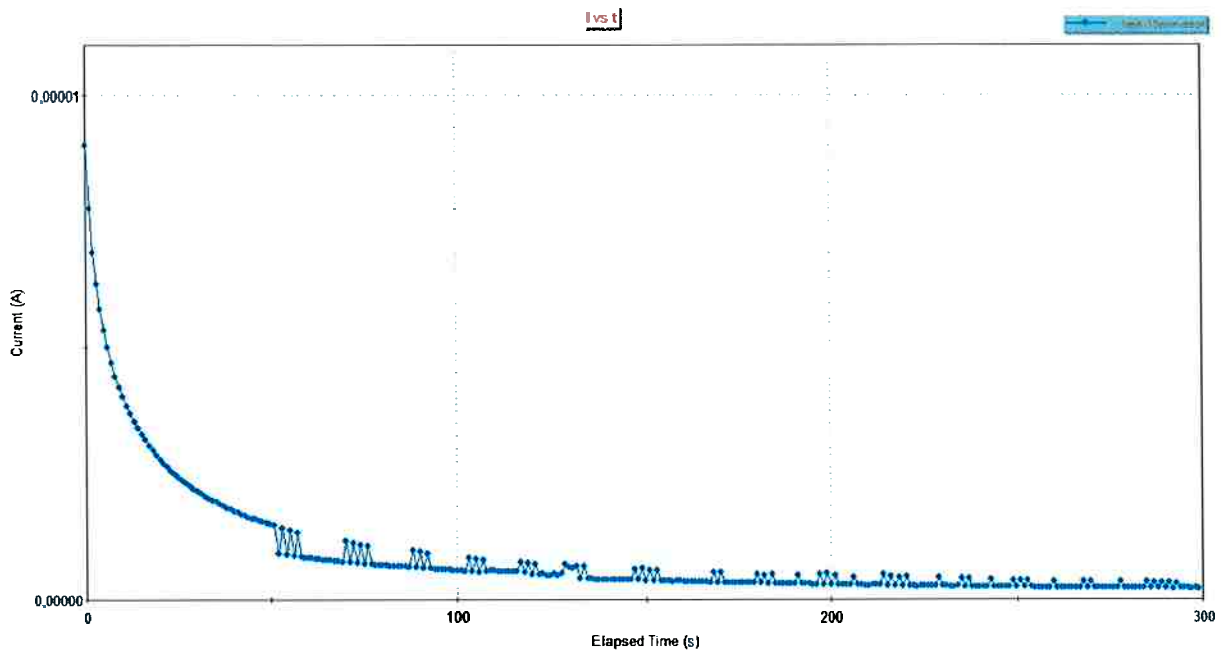
Antes dos ensaios de permeabilidade, propriamente ditos, era necessário remover o hidrogênio em solução sólida na amostra. Isso foi feito aplicando-se uma sobretensão anódica de 200 mV, até que a densidade de corrente atingisse valores abaixo de  $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Isso ocorria em até 5 minutos de decaimento; portanto, foi estabelecido um padrão de 5 minutos para o tempo de decaimento.

Apresentam-se nas Figuras 14 e 15 as curvas de decaimento e de permeabilidade de hidrogênio para amostras com camadas de Ni obtidas com densidade de corrente de  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; em seguida, nas Figuras 17 e 18, apresentam-se as curvas de decaimento e permeabilidade para amostras com camadas de Ni obtidas com densidade de corrente de  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

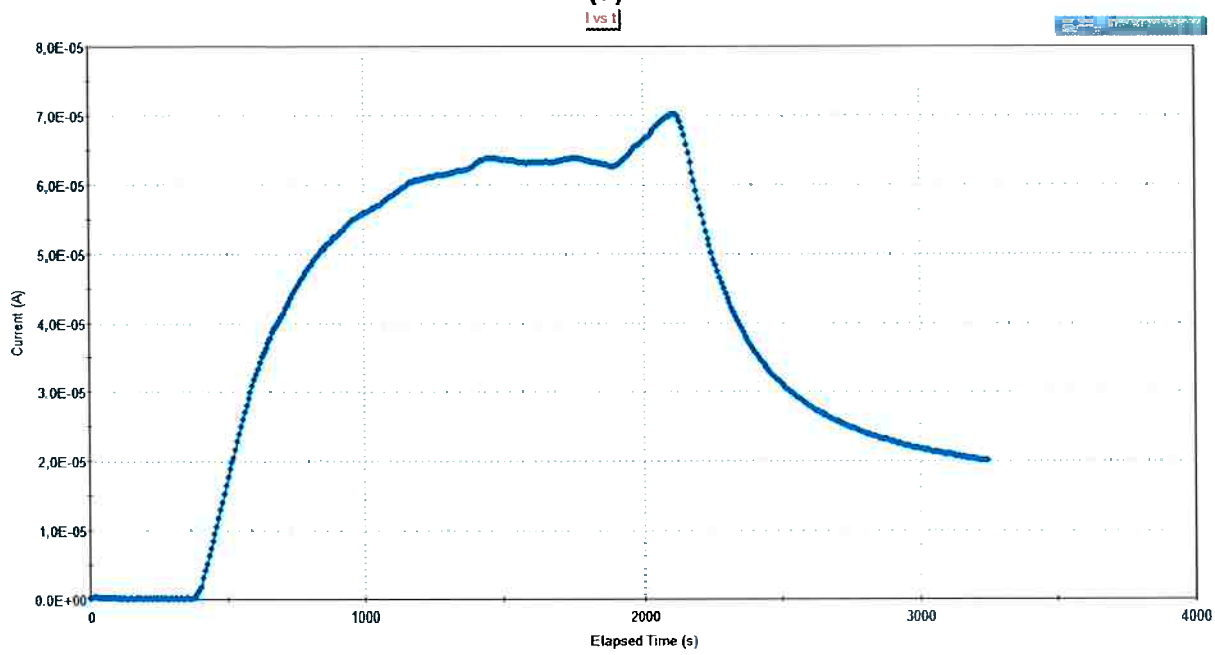
Observa-se nas figuras citadas, que houve um período, no início do ensaio de permeabilidade, em que a densidade de corrente foi nula, pois a célula estava vazia e o hidrogênio ainda não havia atingido a superfície de saída (oxidação). Notou-se o aumento da densidade de corrente até um patamar em que a mesma atingiu estado estacionário, permanecendo neste estado até cessar a introdução de  $\text{H}_2\text{S}$  na célula de geração de hidrogênio.

O tempo necessário para atingir o patamar estacionário de densidade de corrente ( $\Delta t_p$ ) é a diferença entre o tempo onde se atinge o patamar ( $t_p$ ) e o tempo onde se inicia o aumento da densidade de corrente ( $t_i$ ). Os tempos mencionados anteriormente foram obtidos através da manipulação da curva de permeabilidade no Software Electrochemistry PowerSuite – 2.58 e PowerCORR – 2.47, Princeton Applied Research, copyright 2003. O tempo onde se inicia o aumento de densidade de corrente foi lido diretamente posicionando-se o cursor no ponto mencionado do gráfico (Figura 21); o tempo onde se inicia o patamar estacionário foi obtido extrapolando-se o patamar estacionário (Figura 22), e na região mais apropriada (ponto onde se observava o descolamento da linha de extrapolação e o patamar da curva), era realizada a leitura de  $t_p$ .

Na medida em que o hidrogênio difunde para o interior do aço, tem-se a ocupação dos sítios de ancoramento por estes átomos. No entanto, o número desses sítios é finito e, quando não existirem mais sítios livres (lembrando que provavelmente isso envolve um equilíbrio termodinâmico) todo o hidrogênio que entra pela superfície de redução, será expelido pela superfície de oxidação, dando origem ao patamar de densidade de corrente observado. Tem-se, portanto, que cada material apresenta um tempo necessário para atingir esse estado (novamente lembrando isso vale quando características como a espessura são mantidas constantes). O valor desse tempo é o parâmetro  $\Delta t_p$ . Seu valor é inversamente proporcional à permeabilidade do hidrogênio no aço.

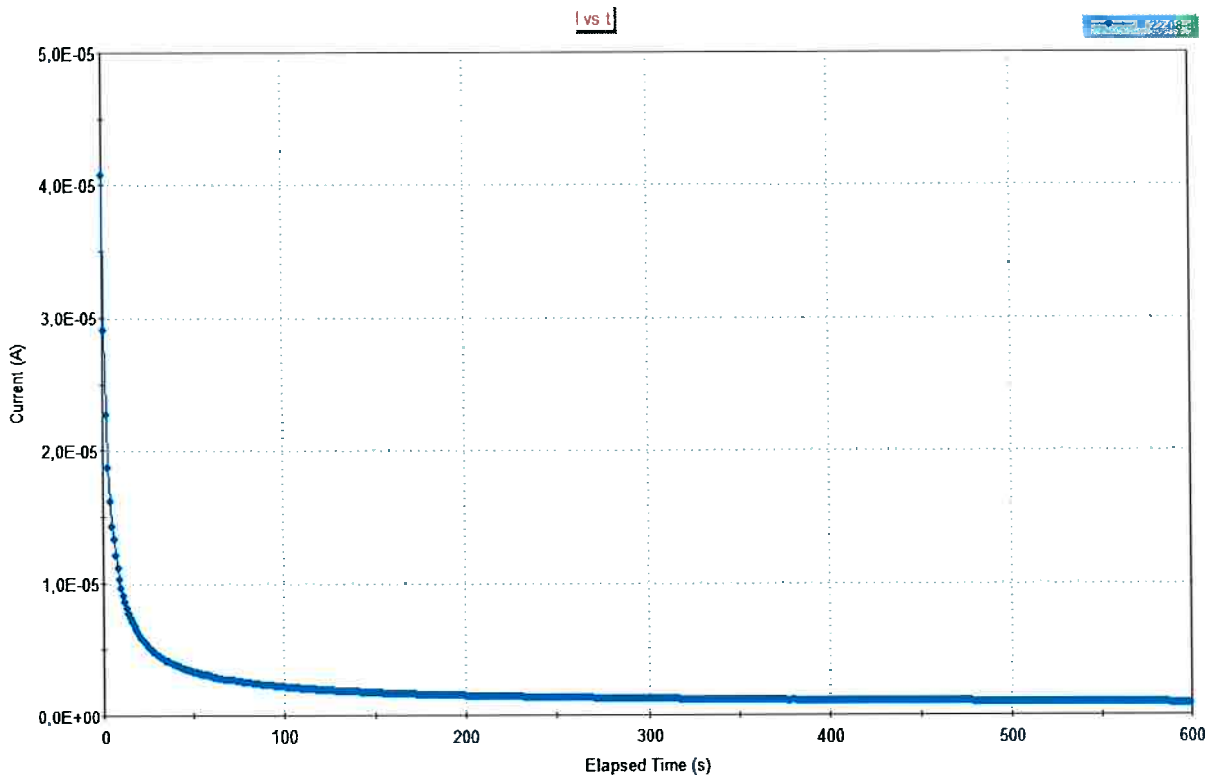


(a)

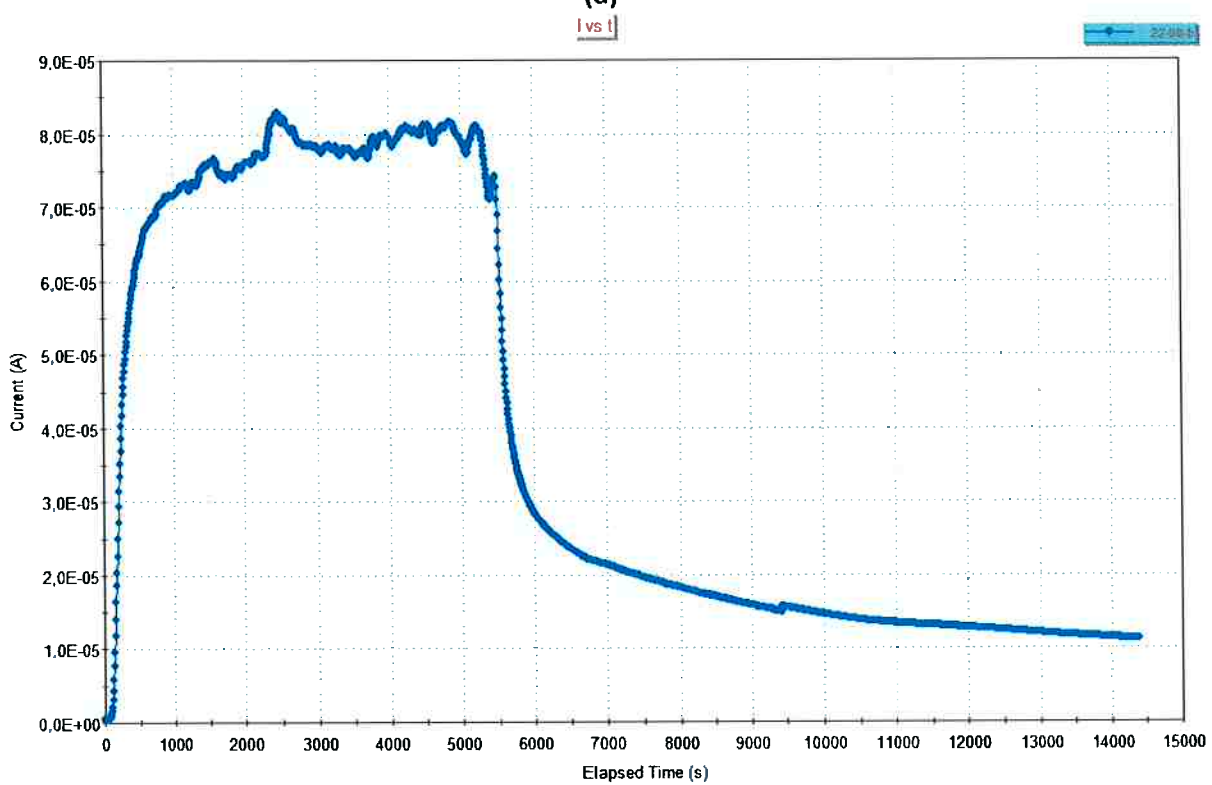


(b)

Figura 14. (a) Curva de decaimento da densidade de corrente em função do tempo, durante a retirada do hidrogênio da amostra 1 (camada níquelada:  $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ); (b) curva de permeabilidade de hidrogênio.



(a)



(b)

Figura 15. (a) Curva de decaimento da densidade de corrente em função do tempo, durante a retirada do hidrogênio da amostra 2 (camada níquelada:  $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ); (b) curva de permeabilidade de hidrogênio.

Para ajudar na comparação dos resultados obtidos, as curvas de permeabilidade também estão apresentadas, a seguir, juntas num mesmo gráfico (Figura 16).

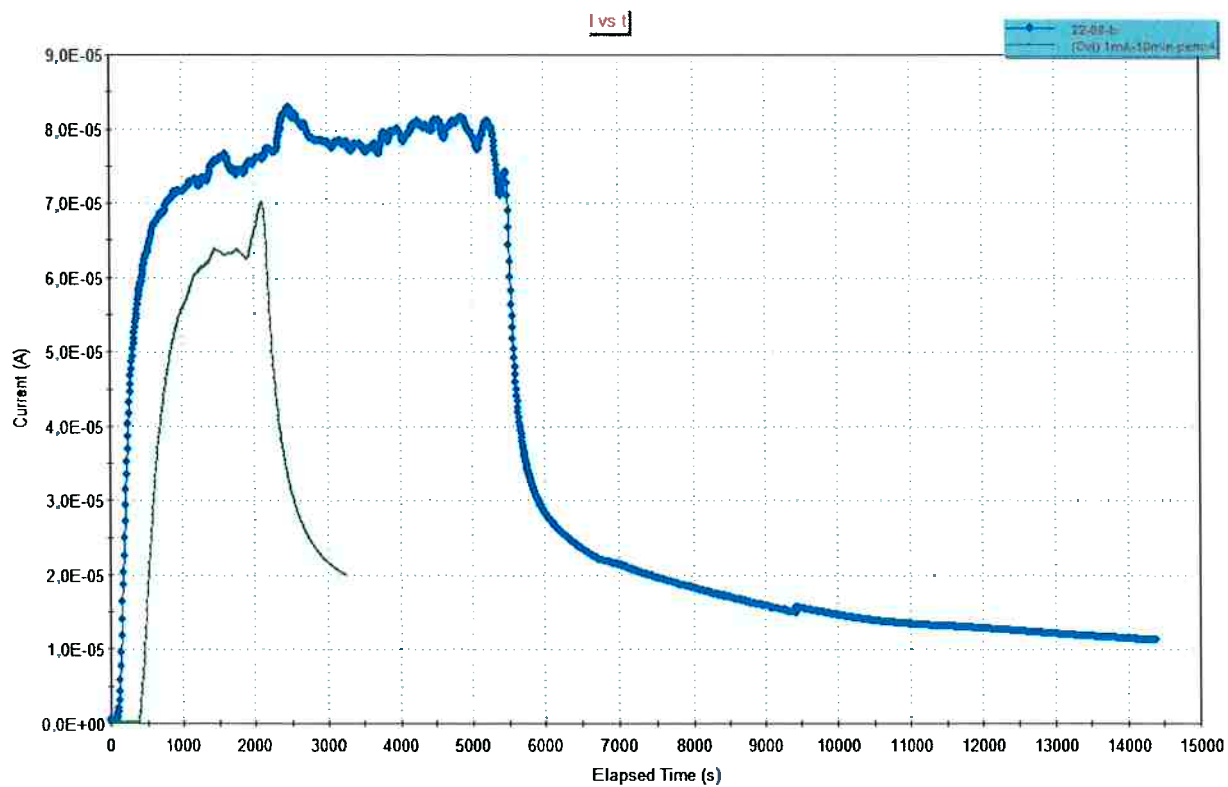


Figura 16. Curvas de permeabilidade de hidrogênio para as amostras 1 e 2, para fins de comparação (camada niquelada:  $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

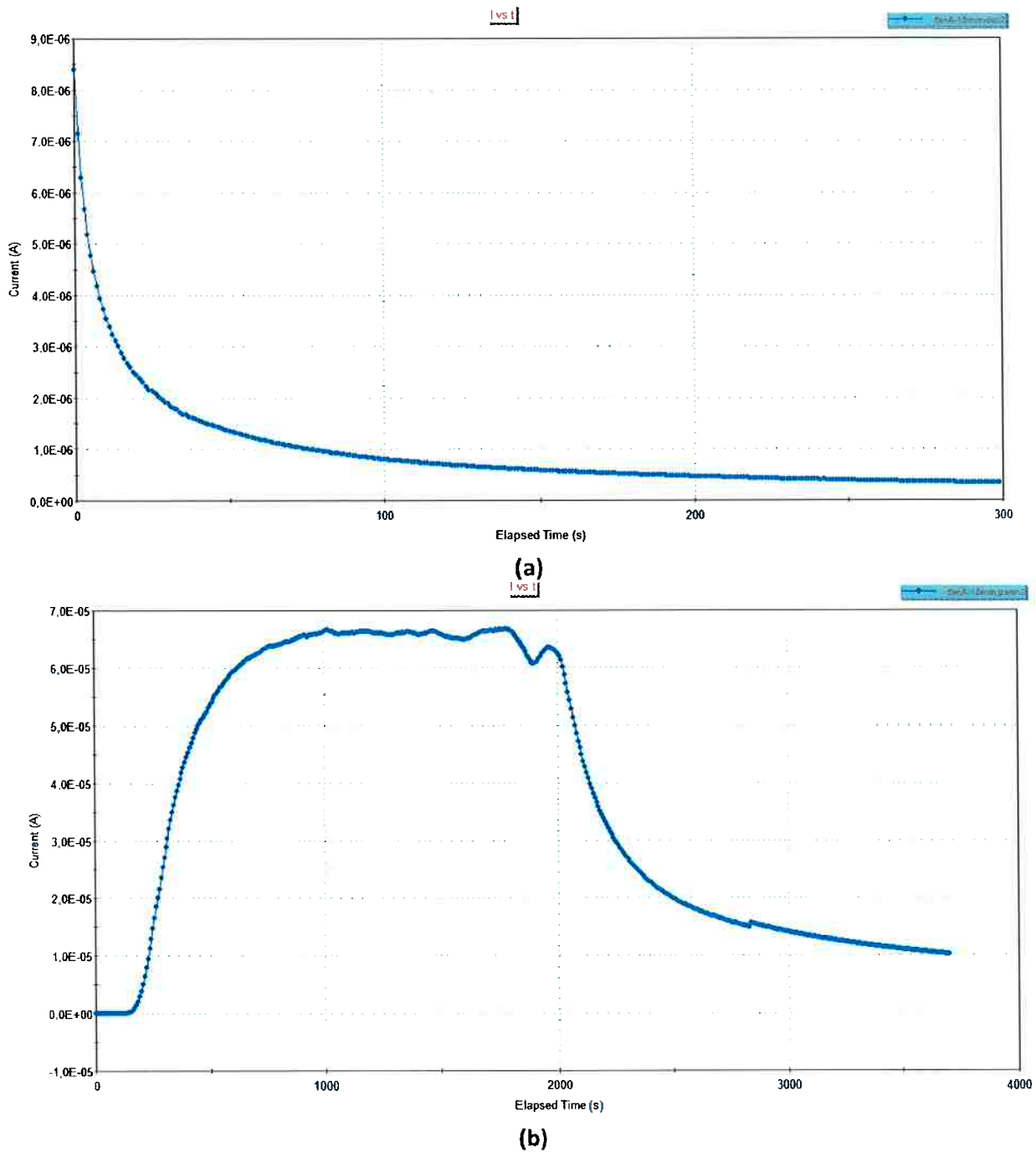
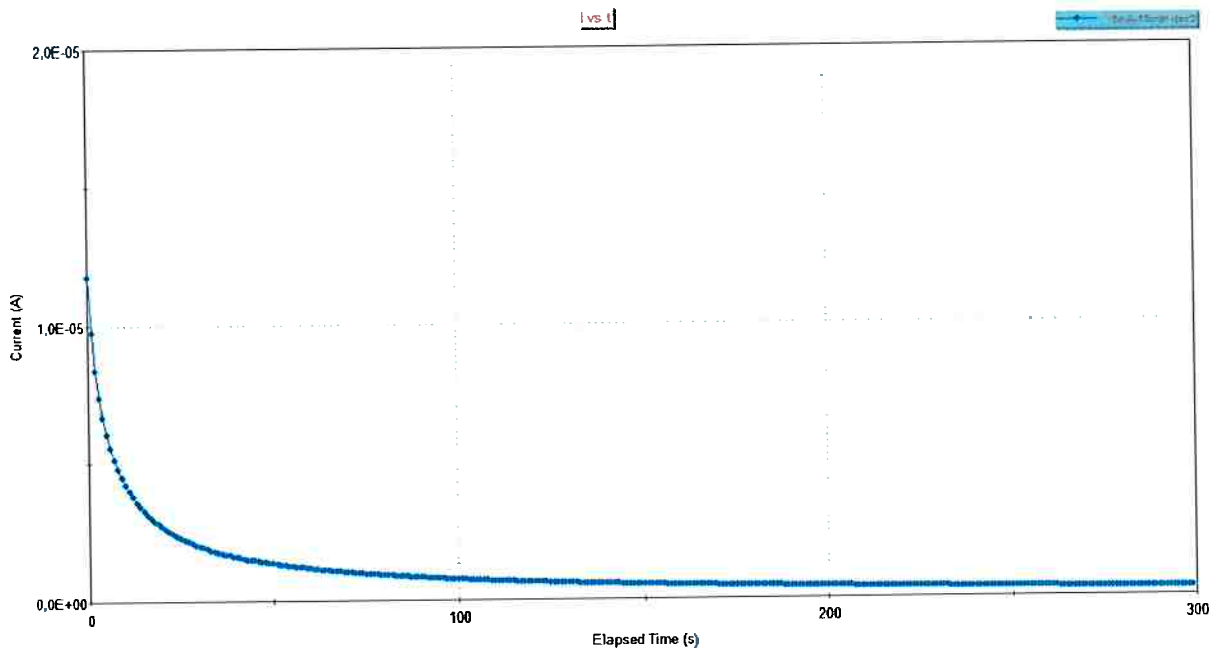
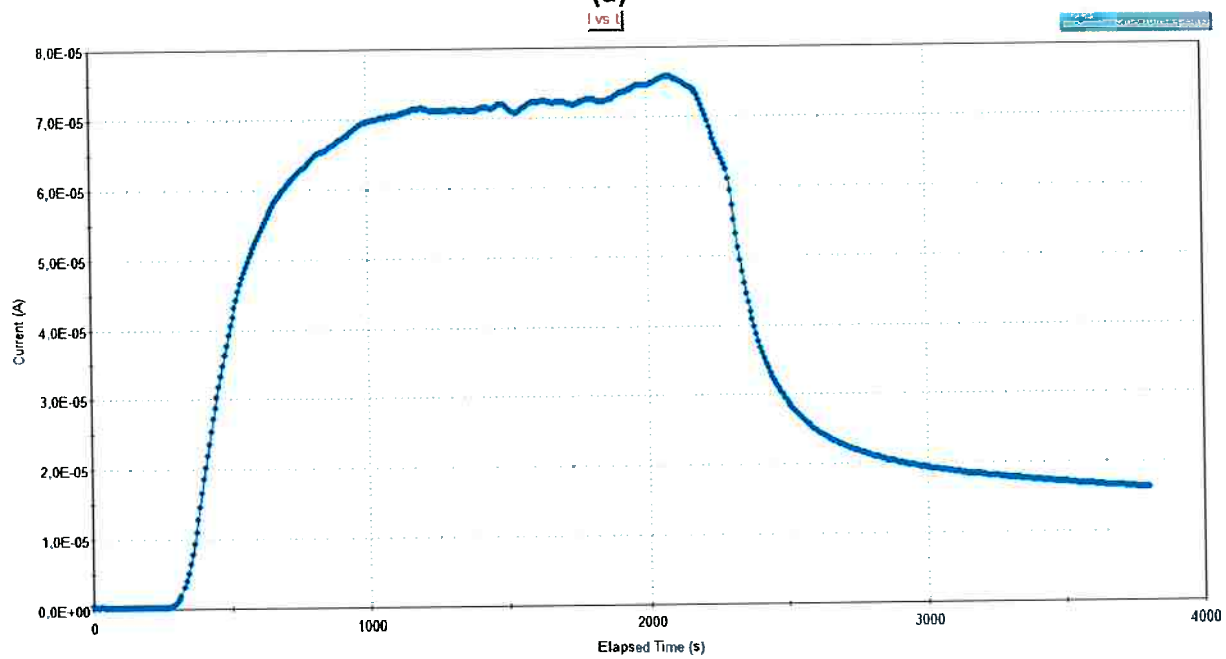


Figura 17. (a) Curva de decaimento da densidade de corrente em função do tempo, durante a retirada do hidrogênio da amostra 3 (camada niquelada:  $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ); (b) curva de permeabilidade de hidrogênio.



(a)



(b)

Figura 18. (a) Curva de decaimento da densidade de corrente em função do tempo, durante a retirada do hidrogênio da amostra 4 (camada niquelada:  $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ); (b) curva de permeabilidade de hidrogênio.

Analogamente, para ajudar na comparação dos resultados obtidos, as curvas de permeabilidade também estão apresentadas, a seguir, juntas num mesmo gráfico (Figura 19).

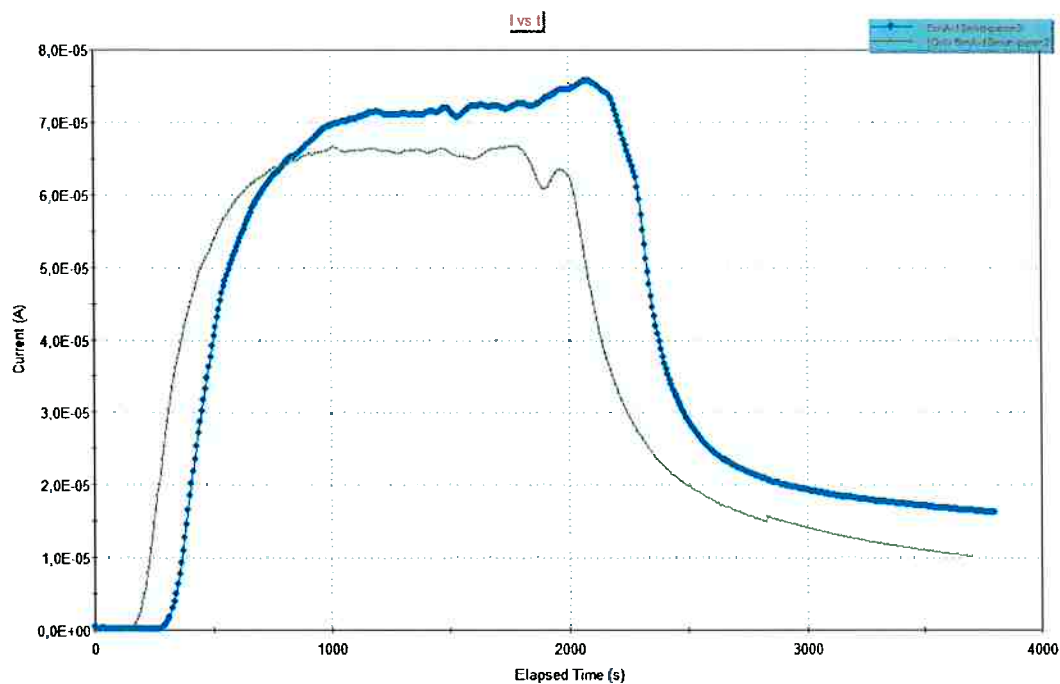


Figura 19. Curvas de permeabilidade de hidrogênio para as amostras 3 e 4, para fins de comparação (camada niquelada:  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$ ).

Por fim, as curvas obtidas com diferentes espessuras (e suas repetições) estão apresentadas todas no mesmo gráfico, para permitir a comparação (Figura 20).

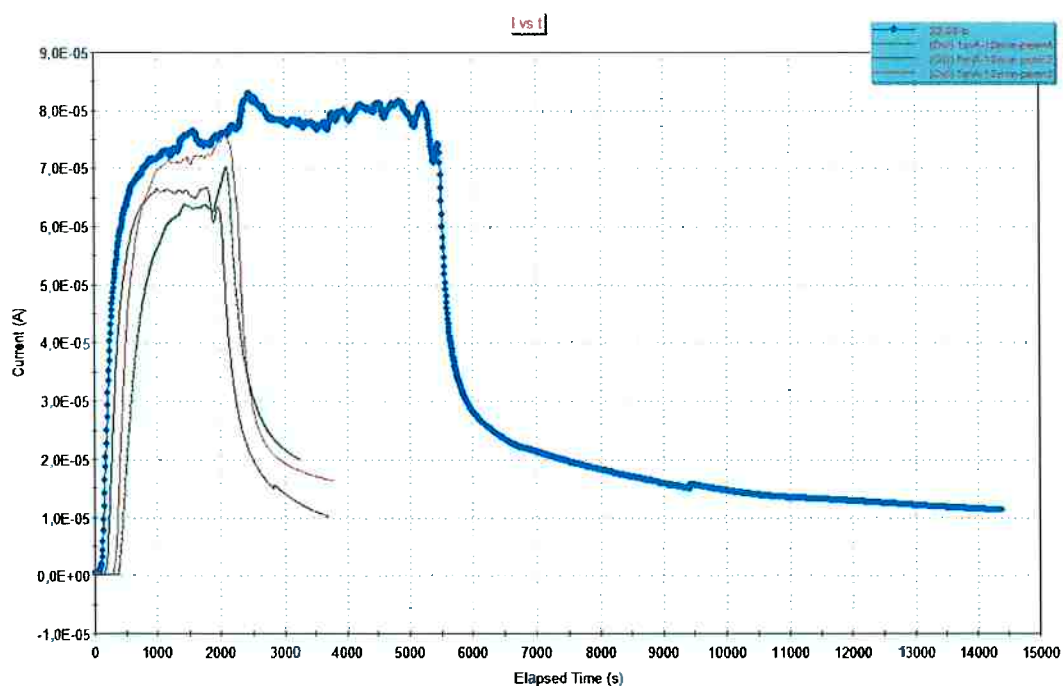


Figura 20. Curvas de permeabilidade de hidrogênio para as amostras 1 a 4, para fins de comparação (camadas niqueladas de:  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  e  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$ ).

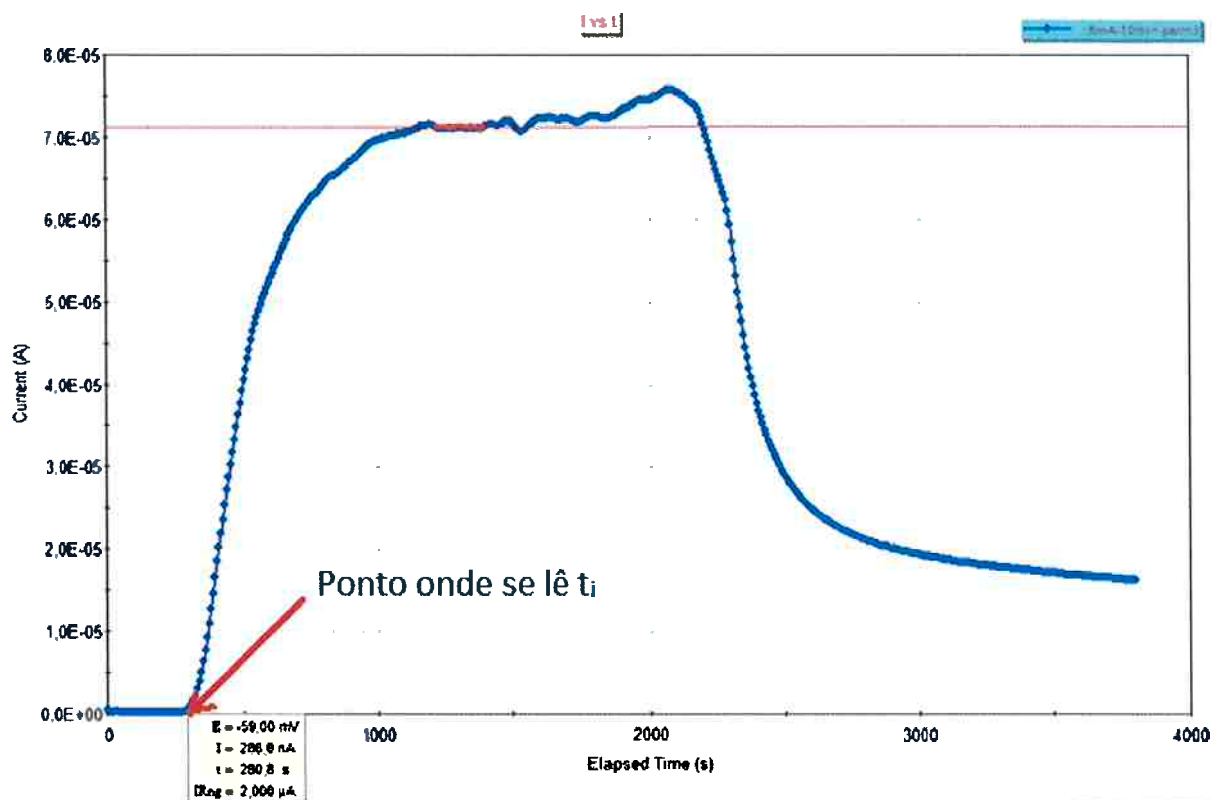


Figura 21. Curva de permeabilidade de hidrogênio para a amostra 4, indicando como foi feita a leitura do tempo  $t_i$  - início do aumento da densidade de corrente (camada niquelada:  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

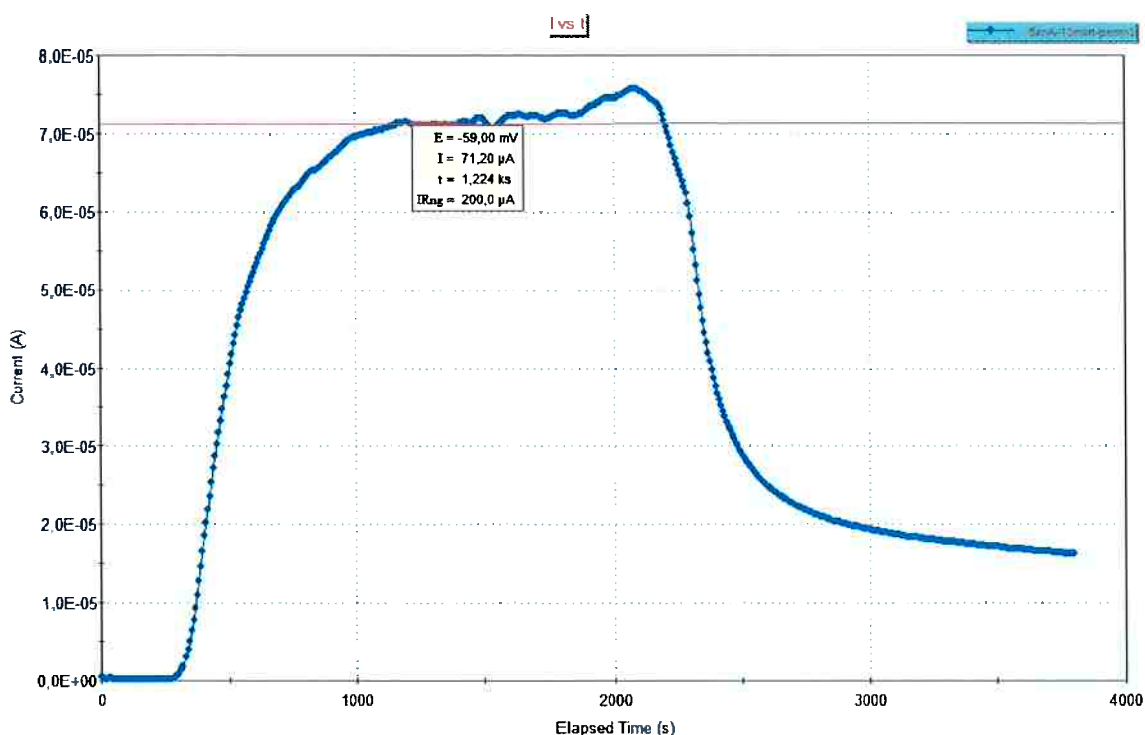


Figura 22. Curva de permeabilidade de hidrogênio para a amostra 4, indicando como foi feita a leitura do tempo  $t_p$  - início do patamar da densidade de corrente (camada niquelada:  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Nem todos os ensaios puderam ser aproveitados, pois eventualmente ocorriam problemas de vazamento do eletrólito e, por vezes, problemas com a própria amostra. Um deles está

apresentado na Figura 23: neste caso, a curva de permeabilidade de hidrogênio não atingiu o patamar de densidade de corrente, isto é, a densidade de corrente em função do tempo apresentou comportamento crescente e não estabilizou. Ao término do ensaio a amostra foi retirada da célula de permeabilidade e notou-se que ocorreu uma ruptura na camada de níquel na região do anel de vedação, expondo o aço. Observou-se corrosão do aço exposto, o que levou à alteração na curva de permeabilidade, uma vez que a reação anódica do hidrogênio somou-se com a reação anódica do ferro (Figura 24).

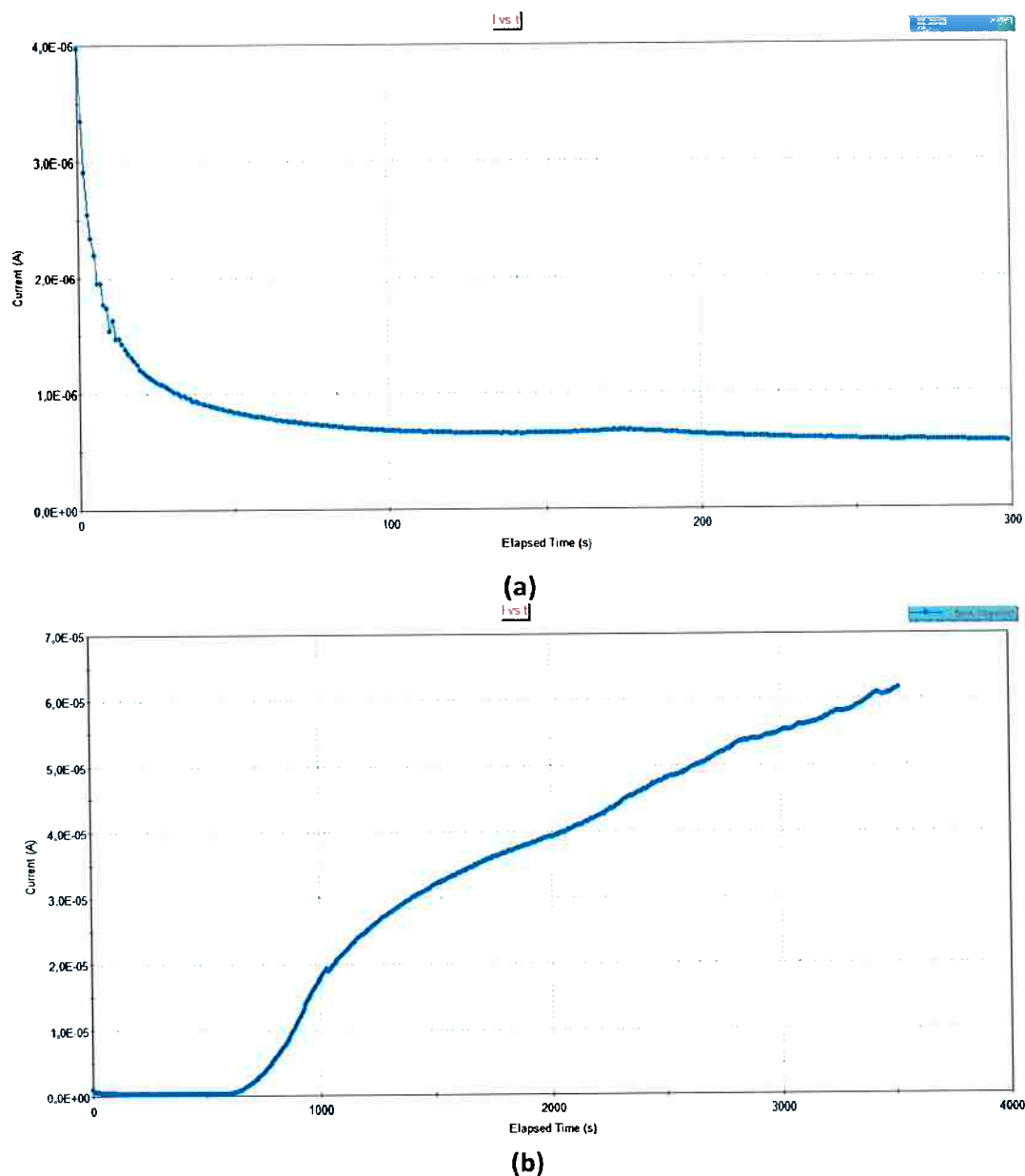


Figura 23. (a) Curva de decaimento da densidade de corrente em função do tempo da amostra 5 (camada níquelada:  $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ); (b) curva de permeabilidade de hidrogênio, com aumento contínuo da densidade de corrente. O ensaio foi interrompido e observou-se corrosão do aço na região do anel de vedação.



Figura 24. Corrosão do aço na região próxima ao anel de vedação, obtida em microscópio óptico com 50X de aumento.

Além do parâmetro  $\Delta t_p$ , foram feitas as leituras das respectivas densidades de corrente, nos tempos  $t_i$  e  $t_p$  (Tabela 8).

Tabela 8. Parâmetros obtidos das curvas de permeabilidade.

Densidade de corrente (Niquelação)	Amostra	Espessura (mm)	$i_i$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$i_p$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$t_i$ (s)	$t_p$ (s)	$\Delta t_p$ (s)
$1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	1	-	0,2	63,6	367,2	1440	1072,8
$1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	2	0,6754	0,51	76,4	64,8	1570	1505,2
$5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	3	0,6614	0,11	65,9	144	1058	914
$5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	4	0,458	0,29	71,2	208,8	1224	1015,2

Em princípio, seria esperada uma correlação entre a espessura da amostra e  $\Delta t_p$ . No entanto, os dados disponíveis são poucos e não é possível afirmar qualquer tendência.

Observando-se as curvas de permeabilidade da Figura 20 e a Tabela 8 nota-se que os valores de  $i_p$  variaram entre os ensaios, mas examinando-se cuidadosamente os valores da Tabela 8, percebe-se que as densidades de corrente são muito próximas. Não houve mudança da ordem de grandeza: o menor valor foi de  $63,6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $76,4 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

#### 4.4.2 Análise eletroquímica do método desenvolvido

Conforme apresentado anteriormente, o método desenvolvido permitiu a obtenção de curvas de permeabilidade coerentes com as encontradas na literatura especializada.

No entanto, para a compreensão de como este método atua sobre a difusão e eliminação do hidrogênio dos aços, é necessária uma análise mais cuidadosa dos mecanismos eletroquímicos envolvidos. Isso está apresentado a seguir em duas partes: primeiramente, apresentam-se as

curvas de eletrodos simples presentes na célula de oxidação do hidrogênio e, em segundo lugar, na célula de redução do hidrogênio.

Para a estimativa dessas curvas de polarização, são necessários os potenciais de equilíbrio de cada uma das reações envolvidas. A rigor, também é necessário conhecer a inclinação (declive de Tafel); no entanto, como não foram encontrados valores sobre esse declive, apresenta-se uma avaliação quantificada apenas para os potenciais de eletrodo, ficando as densidades de corrente, com um eixo apenas qualitativo.

A Tabela 9 apresenta os potenciais de equilíbrio e as reações presentes na célula de oxidação do hidrogênio, a qual tem como eletrólito 0,2 M NaOH, a 25°C, pH = 13 e  $[Ni^{+2}] = 10^{-6}M$ . E, a Figura 25 apresenta as curvas de polarização das reações da Tabela 9.

**Tabela 9. Reações e valores de potenciais de equilíbrio para a célula de oxidação de hidrogênio.**

Reação	Equação de Nernst	E (mV,EH)	E (mV,Ag/AgCl) = E (mV,EH) - 235
$H^+ + e = H$	$E = -0,059pH$ (pH=13)	-767	-1002
$Ni^{+2} + 2e = Ni$	$E = -0,257 + 0,0295 \cdot \log [Ni^{+2}]$	-434	-669
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	$E = 1,23 - 0,059pH$	+463	+228

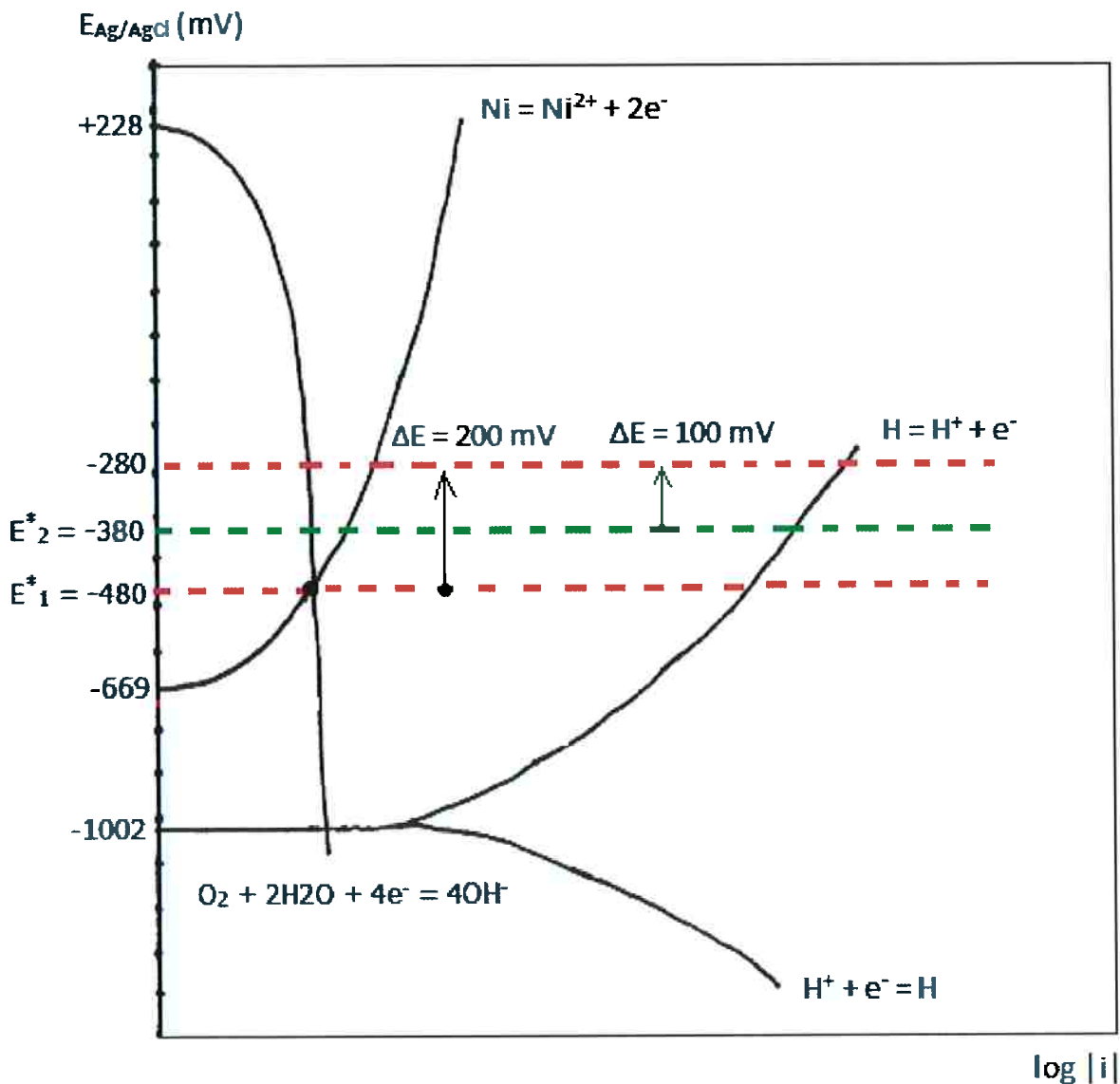


Figura 25. Curvas de polarização esquemáticas das reações de hidrogênio, níquel e oxigênio, para a célula de oxidação do ensaio de permeabilidade.

Na Figura 25 foram consideradas as reações de hidrogênio, níquel e oxigênio. Particularmente, a reação de oxigênio está indicada com densidade de corrente limite, a qual se sabe que é muito baixa, uma vez que a solução de 0,2 M NaOH foi desaerada. No entanto, é justamente a curva de oxigênio que acaba por determinar o potencial de corrosão ( $E^*_1$ ) do início do processo de remoção de hidrogênio presente em solução sólida (início da curva de decaimento de hidrogênio). A Figura 25 apresenta-se com valor  $E^*_1 = -480 \text{ mV, Ag/AgCl}$ , o qual foi um dos potenciais de corrosão medidos nos ensaios realizados. É importante dizer que esse valor variou de ensaio para ensaio, sendo encontrados valores de  $-247 \text{ mV, Ag/AgCl}$ ,  $-276 \text{ mV, Ag/AgCl}$  e  $-300 \text{ mV, Ag/AgCl}$ ,  $-566 \text{ mV, Ag/AgCl}$  mas, nunca inferior à  $-669 \text{ mV, Ag/AgCl}$ , que é o valor do potencial de equilíbrio para o níquel. Isso mostra que o potencial de corrosão inicial é dependente da reação de níquel e oxigênio. Os diferentes valores obtidos devem-se, provavelmente, a diferentes teores de oxigênio

dissolvido nos ensaios. Deve-se ressaltar que o níquel é um material que está passivado no eletrólito 0,2 M NaOH e, portanto, apresenta densidade de corrente quase que invariável com o potencial aplicado.

Nesse ponto, era aplicada a sobretensão de 200 mV para a remoção de hidrogênio do aço. Como indicado na Figura 25 o sistema assume, então, o potencial de eletrodo de -280 mV, Ag/AgCl. Como indicado na Figura 25, nesse potencial de eletrodo tem-se a reação de oxidação de hidrogênio (presente no metal). Como o teor de hidrogênio diminui drasticamente, com o tempo, a densidade de corrente também diminui até atingir os valores de nanoampéres obtidos nos ensaios realizados.

Ao término do decaimento, a polarização era interrompida e criava-se novo setup com sobretensão de 100 mV. Foi observado que o potencial de corrosão diminuía após a aplicação da primeira sobretensão (200 mV), mas dificilmente assumia o valor inicial. Isto é, quando era feita a segunda aplicação de sobretensão, o potencial de corrosão era um pouco mais alto, como está indicado na Figura 25 ( $E^*_2$ ). Conforme mencionado anteriormente, a aplicação de 100 mV tinha o objetivo de fazer a permeabilidade do hidrogênio.

Para tanto, era inserido o eletrólito na célula de redução de hidrogênio. O eletrólito era constituído de 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub>S. O pH foi medido por Hincapié-Ladino (2012) como sendo  $2,7 \pm 0,1$ ; como o eletrólito é puro em termos de íons de ferro, a concentração iônica foi considerada como  $[Fe] = 10^{-6}$  M.

Aqui a superfície exposta é a do aço, a qual sofrerá corrosão, sendo a reação catódica a do hidrogênio. Analogamente ao caso anterior, a Tabela 10 apresenta dos potenciais de equilíbrio das reações presentes na célula de redução.

**Tabela 10. Reações e valores de potenciais de equilíbrio para a célula de redução de hidrogênio.**

Reação	Equação de Nernst	E (mV,EH)	E (mV,Ag/AgCl) = E (mV,EH) - 235
$H^+ + e = H$	$E = -0,059\text{pH}$ (pH=2,7)	-159	-394
$Fe^{+2} + 2e = Fe$	$E = -0,440 + 0,0295 \cdot \log [Fe^{+2}]$	-617	-852

A Figura 26 apresenta as curvas de polarização esquemáticas construídas a partir dos dados da Tabela 10. Na célula de redução de hidrogênio, o potencial de corrosão que se estabelece é formado pelo cruzamento da curva anódica do ferro com a catódica do hidrogênio. O ferro corrói e o hidrogênio é reduzido na superfície do aço e é impedido de formar moléculas pelo veneno catódico que é o H<sub>2</sub>S. Com o impedimento da formação de moléculas de hidrogênio, os átomos adsorvidos de hidrogênio difundem para o interior do aço. Mesmo sem a aplicação de sobretensão, esse processo já ocorre.

No entanto, conforme já mencionado, para que o hidrogênio seja removido (oxidado) na célula de oxidação é feita a aplicação de sobretenção anódica de 100 mV. Essa sobretenção é transmitida para toda a amostra, de modo que a superfície da célula de redução está igualmente polarizada anodicamente, com o mesmo valor de sobretenção. Uma vez que o potencial de corrosão está entre -852 e -394 mV,Ag/AgCl (-660 mV,Ag/AgCl, conforme determinado por Hincapié-Ladino, 2012), tem-se que a superfície exposta na célula de redução apresentará corrosão do ferro e formação de hidrogênio atômico com as velocidades indicadas na Figura 26:  $i_{Fe}$  e  $i_H$ .

A sobretenção escolhida (100 mV) permitiu a obtenção de curvas de permeabilidade coerentes. A Figura 26 mostra que maiores sobretenções diminuem a  $i_H$ , o que pode dificultar a realização do ensaio de permeabilidade.

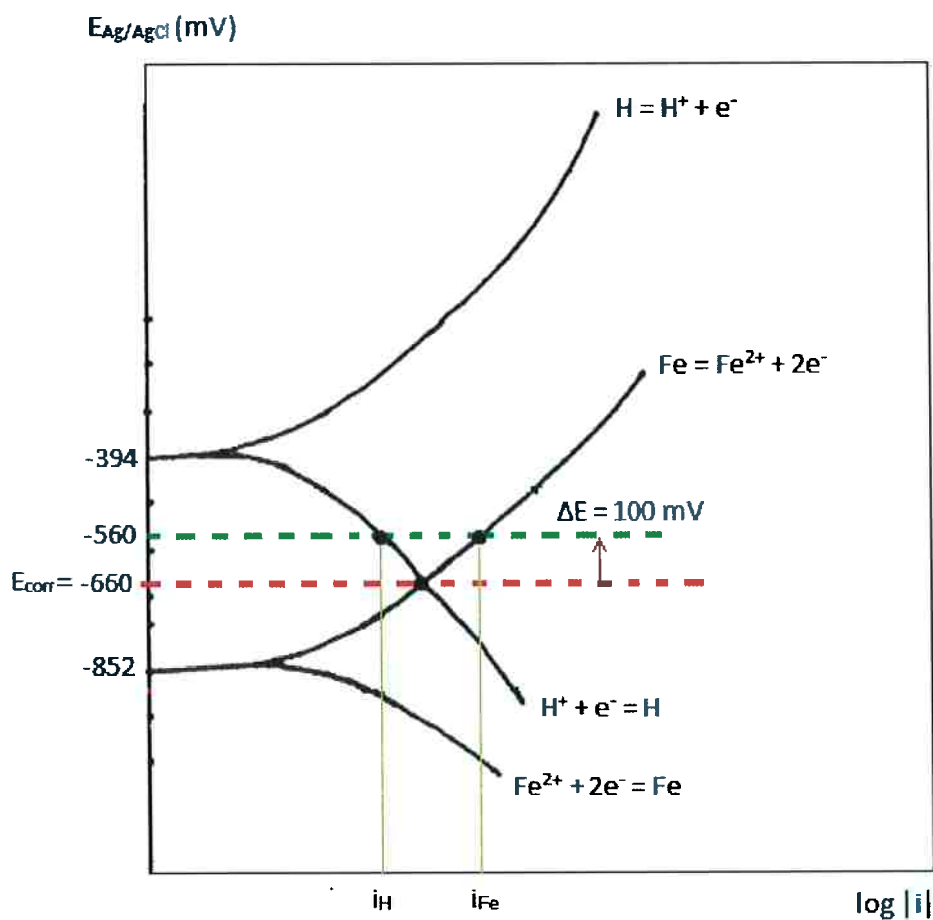


Figura 26. Curvas de polarização esquemáticas das reações de hidrogênio e ferro, para a célula de redução do ensaio de permeabilidade.

Como próximos passos desta pesquisa são necessários estudos sobre os parâmetros que podem ser obtidos a partir das curvas de permeabilidade, bem como sua relação com os danos provocados pelo hidrogênio, particularmente, os aços ARBL.

## 5. Conclusão

- ✓ É possível obter curvas de permeabilidade de hidrogênio utilizando-se um arranjo de célula de Devanathan-Stachurski, com aplicação de sobretensão anódica de 200 mV para a remoção de hidrogênio em solução sólida, seguida de sobretensão anódica de 100 mV para a permeabilidade propriamente dita.
- ✓ A aplicação de uma camada de níquel sobre a superfície de oxidação de hidrogênio é necessária para impedir a corrosão do aço e assim ser obtido o patamar de densidade de corrente (quando há corrosão do ferro, esta se soma à oxidação do hidrogênio, aumentando continuamente a densidade de corrente com o tempo).
- ✓ Não foram notadas diferenças significativas quando a espessura de niquelação passava de 0,351 e 0,834  $\mu\text{m}$ .
- ✓ Os processos de desaeração mostraram-se necessários e eficientes para a obtenção das curvas de permeabilidade; além disso, o uso da solução A da norma TM0284-2003, com injeção de  $\text{H}_2\text{S}$  mostrou-se adequada para a realização do ensaio.
- ✓ O método desenvolvido é viável e pode ser utilizado nas instalações disponíveis do LabH2S do PMT-USP.

## 6. Referências Bibliográficas

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

CHENGSHUANG ZHOU; SHUQI ZHENG; CHANGFENG CHEN; GUIWU LU. The effect of the partial pressure of H<sub>2</sub>S on the permeation of hydrogen in low carbon pipeline steel, 2013. Corrosion Science 67 (2013), 184-192.

DEVANATHAN, M.A.V.; STACHURSKI, Z. Proceedings of Royal Society, A270, 90–102, 1962.

GRABKE, H. J; RIECKE, E. Absorption and diffusion of hydrogen in steels, 2000.

HINCAPIÉ-LADINO, D. Resistência à corrosão e ao trincamento induzido por hidrogênio de aços para tubos API 5L X65. 2012. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

MANOLATOS, P.; JEROME, M.; GALLAND, J. Necessity of a palladium coating to ensure hydrogen hydrogen oxidation during electrochemical permeation measurements on iron, 1994.

MOHTADI-BONAB, M. A.; SZPUNAR, J. A.; RAZAVI-TOUSI, S.S. A comparative study of hydrogen induced cracking behavior in API 5L X60 and X70 pipeline steels, 2013.

MODIANO, SUSANA. Influência do hidrogênio no comportamento eletroquímico e no processo de corrosão do aço ao boro ABNT 10B22 temperado e revenido, 2005.

NACE Standard TM0248-2003. Evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced cracking. NACE INTERNATIONAL, 2003.

NACE TM0177-2005. Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H<sub>2</sub>S environments. NACE INTERNATIONAL, 2003.

ZHANG ZHI; LI CHANGJIN; ZHANG JIYIN; ZENG DEZHI; ZHANG LIEHUI; SHI TAIHE. Hydrogen Permeation Behaviors of X52 Pipeline Steel in NACE A Solution with Saturated H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>. 2012. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. Aug.2012