



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

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS DEPÓSITOS DE NÍQUEL E PALÁDIO SOBRE A
DENSIDADE DE CORRENTE DE OXIDAÇÃO
DO HIDROGÊNIO NA LIGA API 5L X80**

JOSÉ ETIMÓGENES DUARTE VIEIRA SEGUNDO

**CAMPINA GRANDE
SETEMBRO/2010**

JOSÉ ETIMÓGENES DUARTE VIEIRA SEGUNDO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS DEPÓSITOS DE NÍQUEL E PALÁDIO SOBRE A
DENSIDADE DE CORRENTE DE OXIDAÇÃO
DO HIDROGÊNIO NA LIGA API 5L X80**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química
como requisito à obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

**CAMPINA GRANDE
SETEMBRO/2010**



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFPG

V658e Vieira Segundo, José Etimógenes Duarte.
Estudo da influência dos depósitos de níquel e paládio sobre a densidade de corrente de oxidação do hidrogênio na liga API 5L X80 / José Etimógenes Duarte Vieira Segundo. — Campina Grande, 2010.
81 f.: il. col.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Orientador: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar.
Referências.

1. Níquel. 2. Paládio. 3. Permeação Eletroquímica. I. Título.

CDU 546.743(043)



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

**PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DO ALUNO JOSÉ ETIMÓGENES DUARTE VIEIRA SEGUNDO**

**Título: Estudo da Influência dos Depósitos de Níquel e Paládio sobre a
Densidade de Corrente de Oxidação do Hidrogênio na Liga API
5L X80**

COMISSÃO EXAMINADORA

CONCEITO

Prof. Eudésio Oliveira Vilar (Doutor)


(Orientador)


Aprovado.

Prof. Severino Rodrigues de F. Neto (Doutor)


(Examinador Interno)

Aprovado

Prof. Laércio Gomes de Oliveira (Doutor)


(Examinador Externo)

APROVADO

Prof. Josealdo Tonholo (Doutor)


(Examinador Externo)

APROVADO

Campina Grande, 27 de setembro de 2010

*À memória do meu avô Luiz Dias de
Souza, pelo grande homem que foi.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, toda gratidão por dar-me força nas horas difíceis e por tudo que conquistei até hoje;

Aos meus pais, Iramar e Etimógenes, irmãos, João Neto e Thalyta, e familiares, por estarem do meu lado e me apoiarem em todas as decisões;

Aos meus amigos de toda uma vida pessoal e acadêmica Bia, Shirlene, Aécio e Gardênia e a todos os amigos do Mestrado (em especial a Kátya, Amanda e Clarice), pela confiança, pelos conselhos e momentos de descontração;

Aos meus amigos e eternos cúmplices Dolpho, Brunno, Karla, Priscilla e Danielle, simplesmente por fazerem parte da minha vida há tanto tempo;

Ao Professor Eudésio Oliveira Vilar, pela orientação pessoal e profissional durante toda a vida acadêmica;

Aos que compõem o Laboratório de Engenharia Eletroquímica - LEEq, pela companhia diária;

A Bruno, pela confecção das amostras;

A Maricé, sempre muito atenciosa e disposta a ajudar, executando seu trabalho de forma eficiente;

Aos membros da Banca Examinadora, por aceitarem o convite de avaliar-me e pela colaboração com suas sugestões;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo financiamento da bolsa;

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Não vos inquieteis pois pelo dia d’amanhã,
porque o dia d’amanhã cuidará de si
mesmo. Basta a cada dia o seu mal.”*

Mt 6, 34

RESUMO

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**. 2010. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.

Neste trabalho aplicou-se a técnica de permeação eletroquímica à liga API 5L X80 com depósito de níquel ou paládio na superfície de detecção das amostras, em três espessuras diferentes: 0,04; 0,08 e 0,12 μm . Para isso, utilizou-se uma célula com dois compartimentos, ambos preenchidos com NaOH 0,1M, separados apenas pela membrana metálica, que serviu como eletrodo de trabalho. A caracterização dos depósitos metálicos foi realizada através da técnica de voltametria cíclica antes e após a etapa de permeação. Os resultados obtidos mostraram que a superfície da liga com camadas de Ni e Pd tornaram-se mais ativas depois da permeação por hidrogênio. Os resultados da permeação foram expressos através das seguintes propriedades: coeficiente de difusão, permeabilidade e solubilidade. O coeficiente médio de difusão para as amostras com depósito de níquel foi de $(2,92 \pm 1,06) \text{ m}^2/\text{s}$, enquanto que para as amostras com depósito de paládio foi de $(2,46 \pm 0,61) \text{ m}^2/\text{s}$. Observou-se que o paládio apresenta uma melhor ação eletrocatalítica, além de medições mais reprodutíveis e menor desvio padrão. As propriedades de interação mostraram-se independentes da espessura do depósito. No caso do níquel, essas propriedades apresentaram uma maior variação e indicaram certa dependência em relação à espessura da camada do metal eletrodepositado.

Palavras-chave: níquel, paládio, permeação eletroquímica.

ABSTRACT

VIEIRA SEGUNDO, J. E. D. **The influence of nickel and palladium coating on the current density of hydrogen oxidation in alloy API 5L X80.** 2010. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.

In this work, electrochemical permeation technique was applied to alloy API 5L X80 coated with nickel or palladium on the sample detection surface in three different thickness: 0,04; 0,08 and 0,12 μm . For this, a two-compartment cell was used, both filled with 0,1M NaOH, separated only by the metallic membrane, acting as working electrode. The metallic coating characterization was performed by cyclic voltammetry technique before and after the permeation step. Results obtained showed that alloy surface with Ni and Pd layers became more active after hydrogen permeation. Permeation results were expressed by following properties: diffusion coefficient, permeability and solubility. The average diffusion coefficient for samples with nickel deposit was $(2,92 \pm 1,06) \text{ m}^2/\text{s}$, while for the samples with palladium deposit was $(2,46 \pm 0,61) \text{ m}^2/\text{s}$. It was noticed that palladium shows a better electro catalytic performance besides more reproducible measurements and minor standard deviation. Interaction properties showed no dependence of coating thickness. Regarding nickel, these properties presented larger fluctuation and denoted some dependence for layer metallic coating.

Key-words: nickel, palladium, electrochemical permeation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	20
2.1. Objetivo geral.....	20
2.2. Objetivos específicos.....	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 O hidrogênio em metais.....	21
3.2 Propriedades de Interação	21
3.3 Difusão em sólidos cristalinos.....	22
3.4 Mecanismo de entrada do hidrogênio na estrutura cristalina dos metais	24
3.5 Mecanismo interno de difusão do hidrogênio	26
3.6 Tipos de danos causados pelo hidrogênio	28
3.7 Teorias da fragilização por hidrogênio.....	30
3.7.1 Teoria da pressão	30
3.7.2 Teoria da adsorção ou da energia superficial	30
3.7.3 Teoria da decoesão	31
3.7.4 Teorias baseadas em interações hidrogênio-discordâncias.....	31
3.7.5 Teorias considerando alterações nas ligações entre os átomos.....	32
3.7.6 Interação do hidrogênio com as armadilhas.....	33
3.7.7 Fragilização pelo hidrogênio assistida por tensão-deformação.....	33
3.7.8 Modelo de atração e repulsão dos átomos de hidrogênio na rede cristalina	33
3.8 A técnica eletroquímica de permeação.....	34
3.8.1 Modelagem Matemática.....	35
3.9 Fatores que influenciam na permeação por hidrogênio.....	39
3.9.1 Efeito da microestrutura	39
3.9.2 Influência da temperatura.....	40
3.9.3 Depósitos de Níquel e Paládio.....	43
3.10 Voltametria Cíclica.....	46
3.10.1 Reações reversíveis.....	49
3.10.2 Reações irreversíveis.....	50
4 MATERIAL E MÉTODOS	51
4.1 Preparação das Amostras	51

4.2 Eletrodeposição dos Metais.....	51
4.2.1 <i>Níquel</i>	53
4.2.2 <i>Paládio</i>	53
4.3 Voltametria Cíclica.....	53
4.4 Permeação Eletroquímica por Hidrogênio.....	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
5.1 Eletrodeposição dos Metais.....	56
5.2 Voltametria Cíclica.....	58
5.2.1 <i>Voltamogramas antes e após a permeação eletroquímica</i>	58
5.2.2 <i>Influência da velocidade de varredura</i>	62
5.2.3 <i>Análise da reversibilidade das reações</i>	64
5.3 Permeação Eletroquímica.....	69
6 CONCLUSÕES.....	73
7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	74
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Plataforma Alexander Kielland num acidente em 1980.....	17
Figura 2 – Arranjo atômico na rede cristalina de estrutura (a) cúbica, (b) cúbica de corpo centrado (ccc) e (c) cúbica de face centrada (cfc).....	22
Figura 3 – Movimento do átomo de um soluto na estrutura cristalina de um sólido através (a) da ocupação de vazios, (b) do mecanismo intersticial e (c) da difusão interfacial.....	23
Figura 4 – Difusão em sólidos segundo a teoria do salto energético.....	23
Figura 5 – Princípio da reação metal-hidrogênio, onde as etapas são divididas como: I) Adsorção física, II) Adsorção química dissociativa, III) Penetração através da superfície, IV) Difusão no metal.....	26
Figura 6 – Diagrama esquemático representando os níveis de energia em torno de um sítio aprisionador.....	27
Figura 7 – Transporte de hidrogênio através de discordâncias.....	28
Figura 8 – Representação típica da taxa instantânea de permeação.....	35
Figura 9 – Condições de contorno para resolução da segunda Lei de Fick.....	37
Figura 10 – Identificação dos tempos característicos em um transiente de permeação de hidrogênio.....	37
Figura 11 – Curva típica de um ensaio de permeação eletroquímica por hidrogênio.	38
Figura 12 – Superfície de fratura das amostras de aço inoxidável 304 com diferentes concentrações de hidrogênio: (a) Amostra sem carga de hidrogênio, (b) Após 3h de carga, com 25 ppm de hidrogênio, (c) Após 6h de carga, com 45 ppm de hidrogênio e (d) Após 12h de carga, com 60 ppm de hidrogênio.....	42

Figura 13 – Curvas de permeação numa solução de NaOH 0,1 N: (a) sem Pd e (b) com Pd.....	44
Figura 14 – Voltamograma típico e seus parâmetros de picos	47
Figura 15 – Esquema experimental da célula de eletrodeposição.....	52
Figura 16 – Representação esquemática da célula, cujos índices representam: 1-acrílico, 2-dreno, 3-eletrodo de referência (ECS), 4-contra-eletrodo de platina, 5-junta de vedação, 6- amostra, 7- conexão elétrica.....	54
Figura 17 – Esquema experimental da permeação eletroquímica.....	55
Figura 18 – Potenciostato e célula de permeação durante realização de um ensaio.....	55
Figura 19 – Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de amostras da liga API 5L X80 com camada de (a) Níquel e (b) Paládio. Aumento de 2000X.....	56
Figura 20 – Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de amostra da liga API 5L X80 com camada de Níquel. Aumento de 6000X.....	57
Figura 21 – Voltamograma cíclico para a liga API 5L X 80, numa solução de NaOH 0,1M. $v = 20 \text{ mV/s}$. Temperatura ambiente: $26 \pm 1^\circ\text{C}$	58
Figura 22 – Voltamograma para a liga com depósito de Ni em NaOH 0,1M. (a) antes e (b) após a permeação. $v = 20 \text{ mV/s}$. Temperatura ambiente: $26 \pm 1^\circ\text{C}$	59
Figura 23 – Voltamograma para a liga com depósito de Pd. NaOH 0,1M. (a) antes e (b) após a permeação. $v = 20 \text{ mV/s}$. Temperatura ambiente: $26 \pm 1^\circ\text{C}$	61
Figura 24 – Voltamogramas cíclicos para a liga API 5L X80 sem depósito: Efeito da velocidade de varredura. Temperatura ambiente: $26 \pm 1^\circ\text{C}$	62
Figura 25 – Voltamogramas cíclicos para a liga API 5L X80 com depósito de níquel: Efeito da velocidade de varredura. Temperatura ambiente: $26 \pm 1^\circ\text{C}$	63

Figura 26 – Voltamogramas cíclicos para a liga API 5L X80 com depósito de paládio: Efeito da velocidade de varredura. Temperatura ambiente: 26 ± 1 °C.....	63
Figura 27 – Dependência da corrente de pico catódica, I_{pc} , em relação à raiz quadrada da velocidade de varredura: Amostra da liga API 5L X80 sem depósito...	65
Figura 28 – Dependência da corrente de pico catódica, I_{pc} , em relação à raiz quadrada da velocidade de varredura: Amostra da liga API 5L X80 com depósito de níquel.	65
Figura 29 – Dependência da corrente de pico catódica, I_{pc} , em relação à raiz quadrada da velocidade de varredura: Amostra da liga API 5L X80 com depósito de paládio.....	66
Figura 30 – Curva de permeação obtida para a amostra metálica com camada de 0,08 μm de Pd no lado de saída.	69
Figura 31 – Curva de permeação obtida para a amostra metálica com camada de 0,08 μm de Ni no lado de saída.	70
Figura 32 – Coeficiente efetivo de difusão em função da espessura do depósito metálico.....	71

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Área, m ²
API	American Petroleum Institute
c(x,t)	Concentração de hidrogênio, mol/m ³
c _∞	Concentração de hidrogênio no seio da solução, mol/m ³
ccc	Estrutura cúbica de corpo centrado
cfc	Estrutura cúbica de face centrada
c _L	Concentração de hidrogênio no lado de saída, mol/m ³
C _{ox}	Concentração da espécie oxidada, mol/m ³
C _{red}	Concentração da espécie reduzida, mol/m ³
D ₀	Coefficiente de difusão sem necessidade do salto energético, m ² /s
D _{AB}	Coefficiente de difusão do soluto A no meio B, m ² /s
dc ⁰ /dt	Gradiente de concentração na interface solução-eletrodo
D _{eff}	Coefficiente de difusão efetivo, m ² /s
D _H	Coefficiente de difusão do hidrogênio no aço, m ² /s
D _{ox}	Coefficiente de difusão da espécie oxidada, m ² /s
D _{red}	Coefficiente de difusão da espécie reduzida, m ² /s
DSA	<i>Dimensionally stable anodes</i> (ânodos dimensionalmente estáveis)
dw/dt	Variação do número de mols da espécie eletroativa, mol/s
e ⁻	Elétron
E ⁰	Potencial de eletrodo padrão, V
E ₁	Potencial inicial na voltametria cíclica, V
E _{1/2}	Potencial de meia-onda, V
E _{aD}	Energia de ativação para difusão do hidrogênio, KJ/mol
E _{aT}	Energia de ativação do sítio aprisionador, KJ/mol
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
E _L	Energia de ligação do átomo difusível com o aprisionador, KJ/mol
E _p	Potencial de pico, V
E _{p/2}	Potencial de meio-pico, V
E _s	Energia no ponto de sela, KJ/mol
E _t	Potencial do eletrodo dependente do tempo, V
F	Constante de Faraday, C

h	Espessura do depósito, μm
H_{abs}	Hidrogênio atômico absorvido
H_{ads}	Hidrogênio atômico adsorvido
i	Densidade de corrente, A/m^2
i_0	Densidade de corrente no estado estacionário, A/m^2
I_{H}	Aprisionador de hidrogênio irreversível
i_p	Densidade de corrente de pico, A/m^2
I_{pa}	Corrente de pico anódica, A
I_{pc}	Corrente de pico catódica, A
j_0	Fluxo de hidrogênio no estado estacionário, $\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$
j_{H}	Fluxo de hidrogênio através da amostra metálica, $\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$
k^0	Constante cinética de reação irreversível no estado padrão
$k(t)$	Constante cinética de reação irreversível que depende do tempo
L	Espessura da amostra metálica, mm
M	Metal
MH_{abs}	Metal – hidrogênio absorvido
MH_{ads}	Metal – hidrogênio adsorvido
n	Número de termos da série
P	Permeabilidade, $\text{mol}/\text{m}\cdot\text{s}$
PM	Peso molecular do metal, g/mol
Q	Energia de ativação, KJ/mol
R	Constante universal dos gases, J/mol·K
R_{H}	Aprisionador de hidrogênio reversível
S	Solubilidade, mol/m^3
S_a	Sítio aprisionador da rede cristalina
S_n	Sítio normal da rede cristalina
T	Temperatura, °C
t	Tempo, s
t_b	Tempo de <i>breakthrough</i> ou <i>breakthrough time</i> , s
t_E	Tempo de eletrodeposição, s
t_L	<i>Time-lag</i> , s
v	Velocidade de varredura de potencial, V/s
x	Variável posição

z	Número de elétrons envolvidos na reação de oxi-redução
α	Coefficiente de transferência de carga
δ	Espessura da camada difusa, μm
ρ	Densidade do metal, g/cm^3

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do aço API 5L X80.	20
Tabela 2 – Dados da taxa de permeação, difusividade efetiva, solubilidade e H ₂ dessorvido em ferro versus. diferentes temperaturas de trabalho durante os experimentos de permeação.....	41
Tabela 3 – Dados para cálculo do tempo de eletrodeposição.....	52
Tabela 4 – Composição química do banho de Watts.	53
Tabela 5 – Parâmetros característicos da voltametria cíclica em função da velocidade de varredura. Amostra da liga API 5L X80 sem depósito.	67
Tabela 6 – Parâmetros característicos da voltametria cíclica em função da velocidade de varredura. Amostra da liga API 5L X80 com depósito.....	67
Tabela 7 – Potenciais e correntes de pico para critério de reversibilidade de reação. Amostra sem depósito.....	68
Tabela 8 – Potenciais e correntes de pico para critério de reversibilidade de reação. Amostra com depósito.....	68
Tabela 9 – Propriedades de interação do hidrogênio com a liga com depósitos de níquel e paládio.....	70
Tabela 10 – Propriedades de interação para a liga API 5L X80.....	72

1 INTRODUÇÃO

A presença de hidrogênio influencia negativamente o comportamento do aço, pela redução de sua qualidade e pela perda de suas propriedades mecânicas, devido à propagação de trincas e corrosão. Equipamentos expostos a atmosferas ricas em hidrogênio, bem como dutos utilizados para transporte de óleo e gás, podem sofrer deterioração devido à permeação do hidrogênio no aço.

O enxofre, na forma de H_2S , facilita a produção de hidrogênio atômico que devido ao seu pequeno diâmetro, pode ser facilmente absorvido pelo material. Uma vez absorvido, mesmo em pequenas quantidades, os átomos podem acumular-se nos sítios da rede cristalina e enfraquecer as ligações metálicas. Este fenômeno leva à formação de trincas, que posteriormente e em determinadas condições, irão se propagar e provocar a fratura do material. Outras consequências que podem ser citadas são a formação de bolhas e escamas na superfície metálica.

Um dos casos mais significativos de corrosão na história envolvendo perdas humanas e materiais aconteceu no Mar do Norte na costa da Noruega em 1980, quando uma coluna de sustentação da plataforma Alexander Kielland foi arrancada por uma enorme onda durante uma tempestade marítima. Uma imagem desse acidente é mostrada na Figura 1.

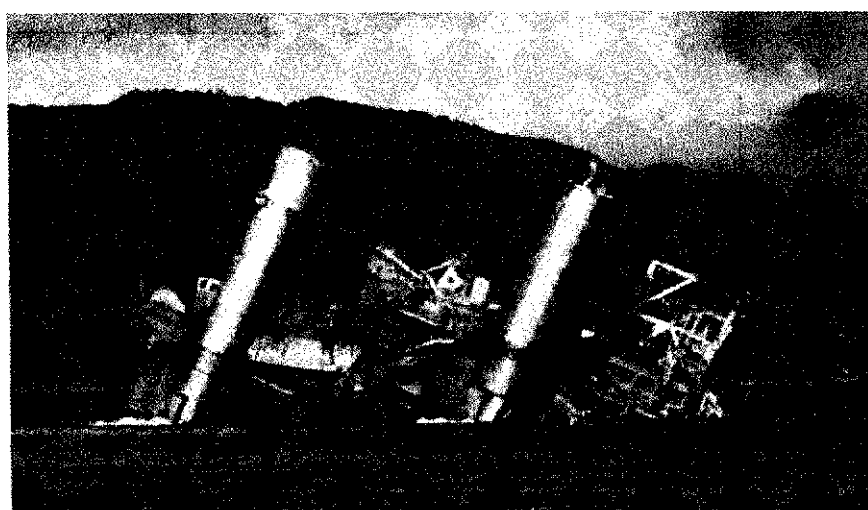


Figura 1 – Plataforma Alexander Kielland num acidente em 1980 (REIS, 2009).

A plataforma adernou-se e ficou parcialmente submersa, ocasionando a morte de 123 pessoas. O processo de investigação sobre as causas daquele acidente identificou que a coluna arrancada da plataforma havia sofrido um processo acentuado de corrosão ocasionado por um erro de fabricação da mesma. Posteriormente este problema se propagou de forma rápida e catastrófica por causa de uma combinação de fatores, dentre eles, a fragilização por Hidrogênio (REIS, 2009).

Estudos mostraram que somente nos Estados Unidos da América, em 1995 problemas com corrosão causaram prejuízos de trezentos bilhões de dólares. No ano de 2000 estes custos atingiram quase 350 bilhões da moeda americana. No mesmo ano, no Brasil estes custos representaram 3,5% do PIB, significando um custo de quase vinte e um bilhões de dólares (GENTIL 2007).

O fato do amplo emprego do aço para o transporte de petróleo e gás tem despertado o interesse em técnicas para detecção e prevenção da fragilização de aços. Tão importante quanto o desenvolvimento de técnicas de monitoramento, é o conhecimento de como o hidrogênio se difunde no aço, bem como os fatores que podem favorecer e acelerar o processo de permeação do hidrogênio.

Diferentes fatores contribuem para elevar ou diminuir a solubilização e/ou difusão de hidrogênio em aço. Os principais são a temperatura, a composição da liga e a estrutura. No entanto, a presença dessa espécie química em metais e especificamente em aços não é desejada na maioria dos casos, uma vez que altera consideravelmente as propriedades mecânicas destes materiais com a possibilidade de fratura. A fragilização por hidrogênio envolve uma vasta perda das propriedades mecânicas como por exemplo, diminuição da ductilidade e tensão de fratura com o aumento da concentração de hidrogênio. Há mudanças no tipo de fratura de uma morfologia tipicamente dúctil para uma essencialmente frágil. A fragilização ocorre principalmente no intervalo de temperaturas entre -100 e 100°C, com efeito máximo à temperatura ambiente (RAMUNI et al., 2006).

A técnica de Permeação Eletroquímica por Hidrogênio é bastante utilizada para estudar este fenômeno. Inicialmente, foi desenvolvida para estudar a difusão do hidrogênio no paládio e posteriormente passou a ser aplicada a várias ligas e metais. A técnica se baseia nos princípios de transferência de massa por difusão e a partir dela foram desenvolvidos vários modelos para quantificar as propriedades de transporte do hidrogênio no material.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo estudar a influência dos revestimentos de Paládio e Níquel em uma liga API 5L X80, cuja composição química é apresentada na Tabela 1, sobre a determinação eletroquímica dos parâmetros difusividade, solubilidade e fluxo de permeação do hidrogênio.

Tabela 1 – Composição química do aço API 5L X80.

C%	Mn%	Si%	P%	S%	Al%	V%	Cr%	Mo%	Ni%	Cu%
0,084	1,61	0,23	0,01	0,011	0,035	0,015	0,135	0,17	0,011	0,029

2.2. Objetivos específicos

- Realizar estudos sobre as técnicas eletroquímicas de permeação comumente empregadas e sobre a voltametria cíclica.

- Realizar a eletrodeposição (superfície de detecção) dos metais Paládio e Níquel em amostras da liga API 5L X80 e caracterizar eletroquimicamente estes revestimentos aplicando a técnica de voltametria cíclica.

- Estudar a influência destes revestimentos (Pd e Ni) para diferentes espessuras eletrodepositadas sobre a determinação experimental da densidade de corrente de permeação do hidrogênio e os principais parâmetros fenomenológicos como coeficiente de difusão e solubilidade nesta liga.

- Analisar os resultados encontrados, avaliando a reprodutibilidade (repetibilidade) dos valores dos parâmetros assinalados anteriormente em função do tipo e espessura do revestimento utilizado, como também comparar os resultados com valores obtidos sem o emprego destes revestimentos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O hidrogênio em metais

Tem-se ampla utilização de hidrogênio na produção de amônia, álcool metílico, petróleo sintético e energia nuclear. Embora o hidrogênio tenha muitos usos comerciais, existem muitos problemas associados a ele. A corrosão por hidrogênio é o problema mais comum e custa à indústria cerca de dois bilhões de dólares anualmente (MORRIS, 1998).

De acordo com Carter e Conish (2001), o hidrogênio é o elemento mais leve com uma estrutura atômica de um próton e um único elétron e é, no seu estado natural, um gás molecular diatômico, H_2 . Na sua forma molecular, é demasiado grande para se difundir intersticialmente na maioria dos metais, além de não poder atravessar facilmente a interface gás/metál. Se o metal é fundido, o hidrogênio molecular pode se dissolver facilmente, e uma vez dissociado em solução, pode ser retido como um soluto mono-atômico na solidificação.

O hidrogênio tem um raio atômico de 0,25-0,54 Å que comparado ao diâmetro de outros íons metálicos é muito menor. Essa característica dá uma mobilidade significativa ao hidrogênio (difusão) em metais (MAMANI, 2005).

Sob condições de operação na indústria petroquímica o hidrogênio pode dissociar-se a partir do gás H_2 , da água ou de produtos químicos como o gás sulfídrico (H_2S) e o metano (CH_4). A dissociação permite a difusão intersticial na maioria dos metais no estado sólido após atravessar a interface gás/metál (GONZALEZ, 2006).

3.2 Propriedades de Interação

Cada material metálico tem uma forma diferente de interagir com o hidrogênio. Por isto, essas diferenças são qualificáveis por meio de três propriedades, fundamentadas pelas leis que regem os fenômenos de transporte. Essas propriedades segundo Velasco (2007) são:

- A permeabilidade, em geral é definida como a propriedade de um sólido de permitir o fluxo de um fluido através de sua matriz porosa. No presente tema de estudo ela representa a quantidade máxima de hidrogênio que atravessa uma lâmina metálica de espessura conhecida num determinado tempo;
- A solubilidade, que é a concentração máxima de hidrogênio que o material pode reter. Na realidade, na maioria das vezes está relacionada à concentração máxima de hidrogênio absorvido na superfície do metal; e, no volume do material;
- A difusividade, também conhecida como coeficiente de difusão. Esta propriedade qualifica a velocidade de propagação do hidrogênio no interior do metal, sendo o parâmetro de comparação mais importante entre os metais.

3.3 Difusão em sólidos cristalinos

No caso de sólido cristalino não poroso, os átomos que o compõem estão ainda mais próximos do que nas outras estruturas de outros estados físicos da matéria (estados líquido e gasoso). Tais átomos estão arranjados em redes cristalinas como as ilustradas na Figura 2.

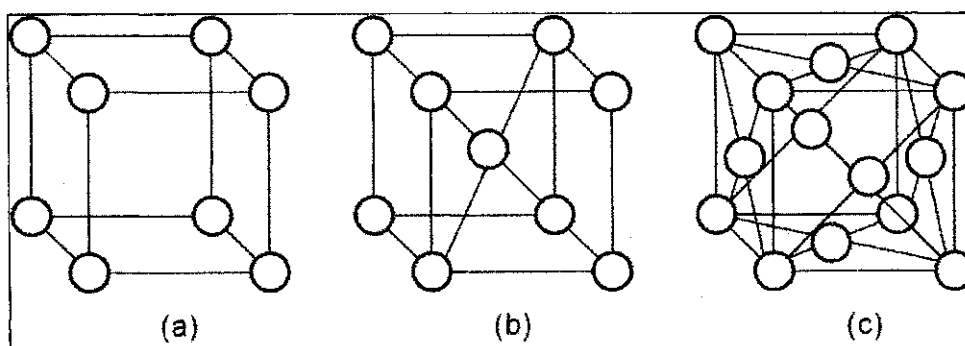


Figura 2 – Arranjo atômico na rede cristalina de estrutura (a) cúbica, (b) cúbica de corpo centrado (ccc) e (c) cúbica de face centrada (cfc) (CREMASCO, 2002).

A penetração de outro átomo (que é distinto do meio, sendo denominado de soluto, difundente ou penetrante) por essas estruturas é mais lenta e difícil se comparada aos meios gasosos e líquidos. O movimento do átomo do soluto consiste, basicamente, em ocupar vazios, seja em razão das falhas na estrutura cristalina do sólido, seja devido aos interstícios entre os átomos da matriz cristalina.

No primeiro caso, Figura 3(a), dá-se a ocupação de vazios propriamente ditos. No mecanismo intersticial, o átomo move-se entre os átomos vizinhos (Figura 3(b)); nesse caso, o átomo de soluto é necessariamente menor do que o da matriz cristalina. Há situações nas quais os átomos do soluto e da matriz são do mesmo tamanho, e o primeiro empurra o segundo, ocupando-lhe o espaço. Esse mecanismo é chamado difusão interfacial, Figura 3(c) (CREMASCO, 2002).

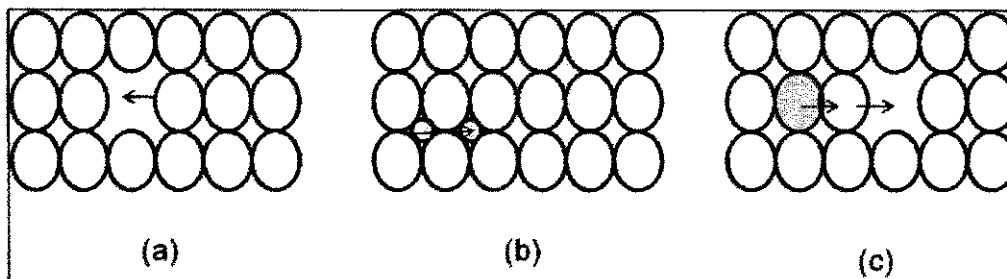


Figura 3 – Movimento do átomo de um soluto na estrutura cristalina de um sólido através (a) da ocupação de vazios, (b) do mecanismo intersticial e (c) da difusão interfacial (CREMASCO, 2002).

Ainda segundo Cremasco (2002), para difusão em sólidos cristalinos, o movimento atômico é consequência da energia vibracional dos átomos, a qual é a base da teoria do salto energético ou teoria de Eyring. Um átomo, ao difundir, mantém-se vibrando na sua posição inicial de equilíbrio, devido à energia cinética a ele associada. Quando esta vibração, dependendo da temperatura, for suficientemente elevada, o soluto salta para uma nova posição de equilíbrio (Figura 4).

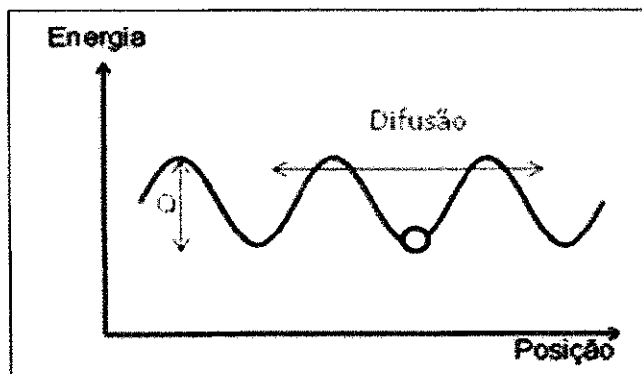


Figura 4 – Difusão em sólidos segundo a teoria do salto energético (CREMASCO, 2002).

A energia de vibração do átomo deve ser alta o suficiente para vencer a “barreira energética” Q , que é denominada energia de ativação. Esta varia com diversos fatores, tais como:

- Tamanho do átomo – quanto maior, maior a energia de ativação necessária ao salto penetrante;
- Ligação entre os materiais – quanto mais forte, maior a barreira energética a ser vencida;
- Movimentos intersticiais requerem mais energia do que movimentos de vazios.

Nota-se, além da interação soluto-sólido cristalino, o aspecto molecular do salto energético, e tanto a interação quanto o salto estão relacionados com a resistência molecular à difusão do penetrante. O coeficiente de difusão é representado como mostrado na Equação (1):

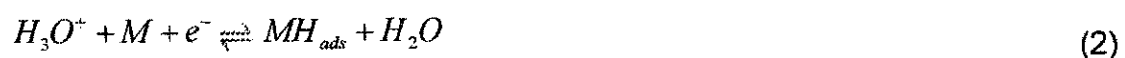
$$D_{AB} = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1)$$

onde D_{AB} é o coeficiente de difusão do soluto A no meio B, D_0 é o coeficiente de difusão sem necessidade do salto energético e Q é a energia de ativação.

3.4 Mecanismo de entrada do hidrogênio na estrutura cristalina dos metais

A absorção de hidrogênio atômico pela matriz metálica pode ocorrer a partir da dissociação da molécula de H_2 , como mostrado na Figura 4, mas também a partir de eletrólitos. Para explicar como o átomo é absorvido pela estrutura do metal, Gabrielli et al. (2006) propuseram um conjunto de reações que ocorrem em etapas, como descrito abaixo.

Supõe-se que a redução de prótons que ocorre na superfície metálica segue um mecanismo de adsorção em duas etapas, envolvendo um intermediário adsorvido. A primeira etapa é a adsorção de hidrogênio (reação de Volmer):



em meio ácido, enquanto que em meio alcalino, é a dissociação de H_2O que fornece o hidrogênio adsorvido:



O hidrogênio adsorvido pode formar hidrogênio gasoso por dois processos diferentes:

(i) Dessorção eletroquímica (reação de Heyrovsky):

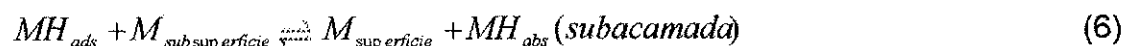


(ii) Recombinação química (reação de Tafel):



onde M é um sítio de adsorção na superfície metálica e MH_{ads} é o hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo

A etapa de adsorção é seguida pela absorção de uma parte do hidrogênio adsorvido. Isso representa a penetração de hidrogênio (atômico) no metal, em uma subcamada situada logo abaixo da superfície do eletrodo, descrito pela Equação (6), o que pressupõe uma reação reversível entre os dois estados H_{ads} e H_{abs} , dos átomos de hidrogênio:



Em seguida, os átomos de hidrogênio absorvidos se difundem da subcamada para a estrutura mais interna do metal:



Resumidamente, essas reações e esses fenômenos físico-químicos de interface metal-hidrogênio podem ser divididos em quatro etapas distintas e sucessivas: adsorção física ou fisissorção, adsorção química ou quimissorção, absorção para o interior do metal e difusão no metal, respectivamente. De forma esquemática, as reações podem ser representadas pela Figura 5.

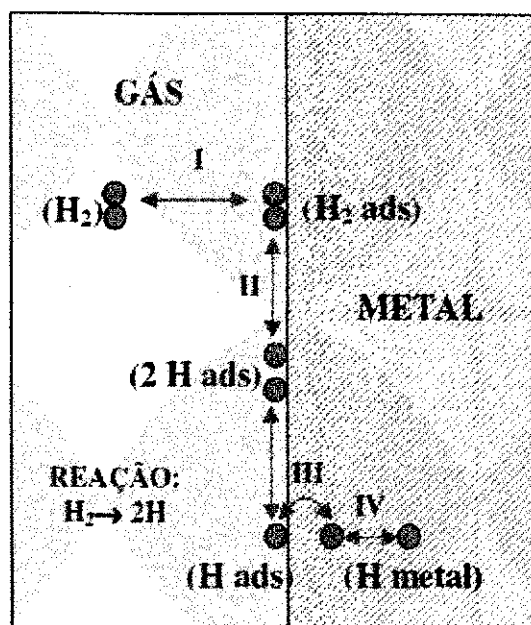


Figura 5 – Princípio da reação metal-hidrogênio, onde as etapas são divididas como: I) Adsorção física, II) Adsorção química dissociativa, III) Penetração através da superfície, IV) Difusão no metal (GONZALEZ, 2006).

3.5 Mecanismo interno de difusão do hidrogênio

Todos os materiais contêm defeitos na sua estrutura (vazios, contornos de grão e discordâncias, por exemplo) que podem servir como aprisionadores de hidrogênio, controlando o processo de difusão deste átomo na rede cristalina uma vez que esses locais específicos podem atuar como fonte ou sumidouro de hidrogênio.

A Figura 6 mostra os níveis de energia relativos a um sítio aprisionador. Ao se difundir na rede cristalina de um metal, o hidrogênio pode ocupar um sítio normal, S_n . Para continuar o processo de difusão, o átomo precisa vencer a barreira de energia potencial correspondente à energia de ativação para difusão na rede, E_{ad} . Os sítios aprisionadores, S_A , estão em um nível de energia potencial mais baixo e caso o átomo de hidrogênio venha a ocupar um sítio como este, só irá continuar o processo de difusão se possuir uma energia superior à energia de ativação do sítio, E_{aT} , que corresponde à soma da energia do ponto de sela (E_s) e da energia de ligação do átomo difusível como o sítio aprisionador (E_L). Por este motivo, os aprisionadores de hidrogênio podem ser classificados como reversíveis (fonte) ou irreversíveis (sumidouro).

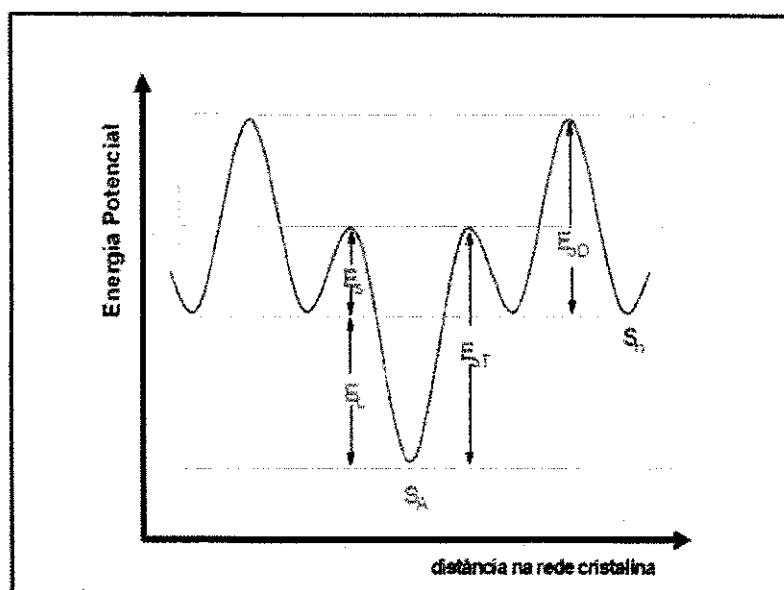


Figura 6 – Diagrama esquemático representando os níveis de energia em torno de um sítio aprisionador (VIANNA, 2005).

A classificação está diretamente ligada em como as armadilhas se ligam ao hidrogênio. No estado estacionário, as armadilhas reversíveis apresentam concentração de hidrogênio em equilíbrio com o hidrogênio que está nas localidades circunvizinhas, ao passo que as armadilhas irreversíveis possuem concentração de hidrogênio independente da concentração difusível. Os aprisionadores também podem ser classificados quanto à sua energia de ligação com o hidrogênio E_L (VIANNA et al., 2000), como reversíveis $E_L < 60 \text{ KJ.mol}^{-1}$ e irreversíveis $E_L > 60 \text{ KJ.mol}^{-1}$. O aprisionamento dos átomos de hidrogênio nos sítios aprisionadores acarreta a redução do transporte de hidrogênio no material e o subsequente aumento do tempo no qual o hidrogênio passa a residir nestes sítios quando comparado aos sítios normais de difusão (GONZALEZ, 2006).

Há um valor crítico de acúmulo de hidrogênio aprisionado irreversivelmente necessário para a iniciação de uma microtrinca (PRONSATO et al. 2001; PRESSOUYRE, 1979). A nucleação de uma microtrinca depende da capacidade de acúmulo de hidrogênio em um aprisionador irreversível, da concentração crítica e da quantidade de hidrogênio aprisionado durante a exposição de um material a atmosferas ricas neste átomo. Se esta quantidade exceder a concentração crítica, então uma microtrinca será nucleada (PRESSOUYRE, 1979).

Encontra-se ilustrado na Figura 7 um exemplo de transporte de hidrogênio, através de discordâncias, no interior de um material com uma trinca pré-existente no seu volume (VIANNA, 2005).

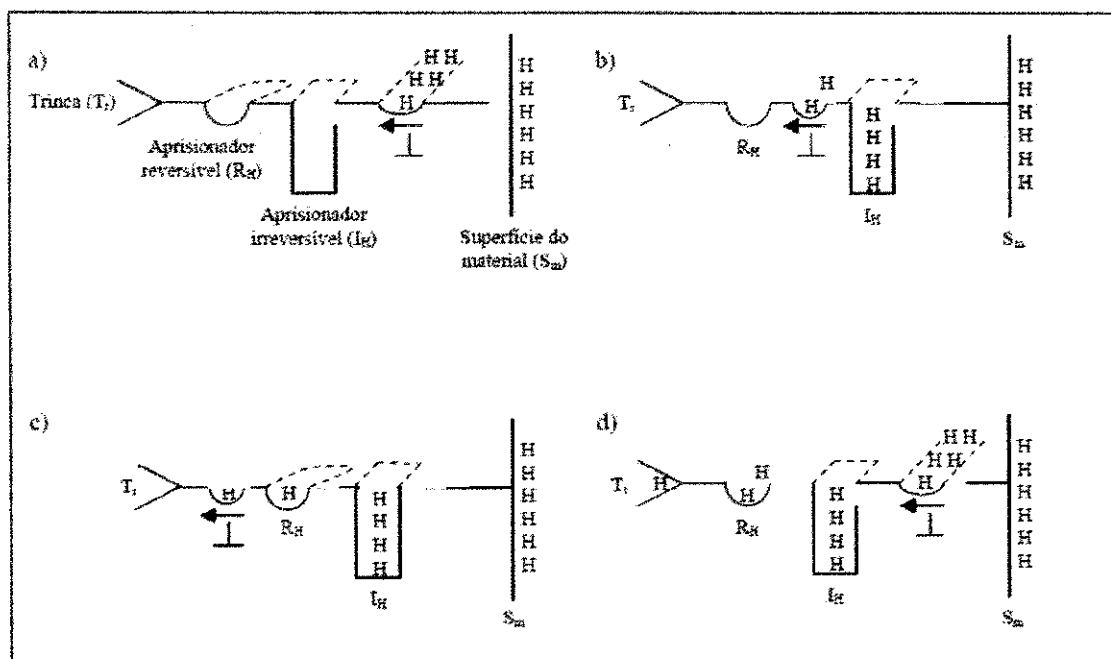


Figura 7 – Transporte de hidrogênio através de discordâncias (VIANNA, 2005).

Discordâncias nucleadas na superfície do material transportam átomos de hidrogênio em direção a uma falha (7.a). Ao passar por um aprisionador irreversível, I_H, uma parte dos átomos de hidrogênio fica retida (7.b). Uma outra parte dos átomos fica retida em um aprisionador de hidrogênio reversível, R_H (7.c). Os átomos de hidrogênio já estão distribuídos pelos aprisionadores e outro ciclo de transporte destes átomos pelas discordâncias é iniciado (7.d).

3.6 Tipos de danos causados pelo hidrogênio

Os tipos específicos de danos causados por hidrogênio, alguns dos quais ocorrem somente em ligas específicas sob condições específicas, são (KIM, 1986):

- Fragilização por hidrogênio;
- Empolamento por hidrogênio;
- Trincamento por precipitação de hidrogênio internamente;
- Ataque por hidrogênio;

- Trincamento pela formação de hidreto.

Os três primeiros tipos são usualmente observados à temperatura ambiente e estão intimamente ligados um ao outro.

O dano usualmente se manifesta como fragilização por hidrogênio em aços de alta resistência e como empolamento em aços de baixa resistência. A precipitação de hidrogênio no interior do metal se dá devido ao decréscimo acentuado da solubilidade e da difusividade do hidrogênio com a diminuição da temperatura.

Quando uma seção espessa de um aço contendo hidrogênio a elevada temperatura é rapidamente resfriada até a temperatura ambiente, o hidrogênio remanescente no aço combina-se para formar molécula de H_2 . A pressão do hidrogênio molecular é geralmente alta o bastante para produzir trincas internas.

O ataque por hidrogênio é um fenômeno que ocorre em temperaturas elevadas no qual o hidrogênio reage com o substrato metálico ou com os elementos da liga formando, por exemplo, o metano (CH_4). Um grande número de elementos de transição e terras raras forma hidretos e a formação de hidretos metálicos pode resultar em trincamento da matriz (MENEZES, 2006).

Com relação ao efeito da fragilização por hidrogênio sabe-se que os principais efeitos são um decréscimo na ductilidade e tensão de ruptura. De acordo com Tiwari et al. (2000), a fragilização por hidrogênio de aços pode ser classificada em três categorias principais:

- A fragilização dos metais e ligas assistida pelo hidrogênio são em geral provenientes do processo de corrosão ou proteção catódica. O átomo de hidrogênio absorvido pelo metal pode se recombinar para formar bolhas na sub-superfície ou nas microcavidades da matriz metálica provocando tensões e empolamento. Por outro lado, a reação do hidrogênio na forma de hidretos com elementos como zircônio e titânio é outro exemplo no qual a reação química favorece a fragilização da matriz induzida pela presença de hidrogênio.
- A fragilização também pode ocorrer em atmosferas ricas em hidrogênio através de sua adsorção superficial e posterior absorção, podendo provocar trincas e rachaduras.

- A fragilização interna por hidrogênio pode ocorrer na ausência de uma atmosfera hidrogenada provocada pelo processamento ou fabricação do aço. Tendo entrado na estrutura metálica, o hidrogênio fragiliza o aço ao longo de um período de tempo que é uma função da concentração, temperatura e estado de tensão dentro da matriz.

3.7 Teorias da fragilização por hidrogênio

Para explicar a fragilização de materiais metálicos por hidrogênio, várias teorias foram propostas e podem, separadamente ou em conjunto, ajudar a compreender esse fenômeno. Abaixo, encontram-se teorias listadas por Vianna (2005):

3.7.1 Teoria da pressão

Zapffe e Sims (1941) propuseram que a fragilização por hidrogênio ocorreria em função da pressão interna promovida pelo acúmulo de hidrogênio gasoso em uma cavidade pré-existente. Essa pressão interna facilitaria a iniciação e propagação de uma trinca.

Bastien e Azou (1951) sugeriram que a fragilização assistida por hidrogênio seria resultado da segregação de átomos de hidrogênio formando atmosferas de Cottrell ao redor de discordâncias durante a deformação plástica. Assim, as discordâncias, durante o deslizamento plástico, seriam responsáveis pelo transporte de átomos de hidrogênio para cavidades, onde se teria a combinação de átomos de hidrogênio formando hidrogênio gasoso e criando tensões internas que facilitariam a criação de uma trinca.

A inexistência da fragilização por hidrogênio a baixas temperaturas e altas taxas de deformação pode ser explicada pela impossibilidade do transporte de átomos de hidrogênio por discordâncias, visto que este é um processo dependente da difusão.

3.7.2 Teoria da adsorção ou da energia superficial

Petch e Stables (1952) propuseram que átomos de hidrogênio em solução sólida no material se difundiriam para a ponta de uma trinca, causando a diminuição da energia de superfície das faces desta trinca. Essa diminuição da energia de

superfície seria responsável pela diminuição da resistência do material à clivagem ou à fratura intercrystalina. Isto explicaria o caráter retardado da fratura e o fato da trinca ter propagação intermitente.

3.7.3 Teoria da decoesão

A teoria desenvolvida por Troiano (1960) baseou-se em aspectos mais submicroscópicos da interação do hidrogênio com a rede cristalina, onde o ente fragilizante não seria mais o gás e sim o átomo de hidrogênio. Ele propôs que a camada 3d incompleta do ferro seria ocupada por elétrons cedidos pelos átomos de hidrogênio presentes no material.

O aumento da concentração eletrônica nestas bandas resultaria no aumento das forças de repulsão entre os átomos de ferro, e conseqüentemente, na diminuição das forças interatômicas de coesão. A resistência à fratura seria menor na ponta de uma trinca, sendo esta, um local preferencial para o acúmulo de hidrogênio. É de se esperar que o agrupamento de hidrogênio demande certo tempo, o que explica o caráter intermitente e retardado da fratura assistida por hidrogênio.

Oriani (1972) desenvolveu uma teoria da decoesão, similar à de Troiano (1960), porém considerou que a propagação da trinca induzida por hidrogênio seria um fenômeno intrinsecamente contínuo e que qualquer caráter descontínuo da trinca seria devido às descontinuidades pré-existentes no aço.

3.7.4 Teorias baseadas em interações hidrogênio-discordâncias

Segundo Kazinczy (1954), a fragilização assistida por hidrogênio seria causada pelo hidrogênio dissolvido na rede cristalina, que dificultaria o deslizamento plástico.

Louthan et al. (1972) sugeriram que o efeito fragilizante nas propriedades de tração seria resultado da associação e transporte de átomos de hidrogênio por discordâncias. Segundo eles, os processos de deformação plástica seriam alterados quando houvesse interações entre átomos de hidrogênio e discordâncias. Isto porque, estas interações, causariam alterações na taxa de encruamento, endurecimento por solução sólida e estabilização de micro-trincas.

Beachem (1972) discordou da teoria de fragilização por hidrogênio através do aprisionamento de discordâncias e sugeriu que o hidrogênio, simplesmente, facilita

os processos normais de fratura com deformações macroscópicas menores do que as esperadas.

Fujita (1977) propôs que a fragilização por hidrogênio necessitaria da participação de discordâncias e que os átomos de hidrogênio seriam responsáveis pela iniciação de uma trinca. Segundo ele, os átomos de hidrogênio formariam um aglomerado em locais preferenciais, tais como, imperfeições da rede cristalina, inclusões ou concentradores de tensão. Estes aglomerados causariam a expansão da rede cristalina, o que acarretaria a repulsão dos elétrons de condução dos átomos da rede para um local mais afastado dos aglomerados.

A repulsão dos elétrons causaria a diminuição da força de ligação entre os átomos de ferro mais próximos e, para a acomodação das tensões resultantes, dar-se-ia a iniciação de discordâncias e vazios. Os átomos de hidrogênio se combinariam nestes vazios, formando hidrogênio gasoso. A pressão exercida pelo hidrogênio gasoso acumulado em um vazio favoreceria o enfraquecimento das ligações atômicas dos átomos da rede, resultando na criação de uma micro-trinca. A propagação da trinca seria função direta da difusão de hidrogênio para a ponta da trinca.

3.7.5 Teorias considerando alterações nas ligações entre os átomos

No final dos anos setenta e início dos anos oitenta, surgiu uma teoria inovadora que considerou modelos de orbitais moleculares para interpretação da fragilização por hidrogênio. A partir desta abordagem, foram considerados os efeitos de elementos fragilizantes (o hidrogênio, por exemplo) em diversos metais.

Losch (1979) considerou que há transferência de carga do átomo do metal para o átomo da impureza, e como resultado, tem-se a ligação covalente entre metal-impureza (MI). Em função disso, considera-se que a força de ligação entre átomos vizinhos a esta ligação covalente é reduzida e que a fratura ocorre, preferencialmente, entre os átomos da rede próximos à impureza.

Para a fragilização de contornos de grão, considerou-se que a trajetória da fratura é paralela ao conjunto de moléculas MI ao longo do contorno, sendo que devido a irregularidades dos contornos de grão, a trajetória da fratura pode cruzar o conjunto de moléculas e continuar a trajetória paralela do outro lado. Em virtude de não terem sido consideradas as interações entre impureza-impureza, esta teoria tem aplicação restrita a intervalos de concentração nas quais o agente fragilizante não

possa interagir, isto é, em concentrações diluídas. Este não seria o caso do átomo de hidrogênio, que tem a característica de agrupar-se em concentrações locais muito elevadas.

3.7.6 Interação do hidrogênio com as armadilhas

Esta teoria considera que a concentração local de hidrogênio aprisionado em armadilhas irreversíveis pode exceder um valor crítico suficiente para a nucleação de uma trinca (PRONSATO et al., 2001; PRESSOUYRE, 1979). Segundo Lukito e Szklarska-Smialowska (1997), a concentração crítica é determinada pelo fluxo de entrada de hidrogênio e pela taxa de aprisionamento constante, que seria uma característica de cada aço e, por isso, não dependeria do potencial aplicado.

3.7.7 Fragilização pelo hidrogênio assistida por tensão-deformação

Toribio e Kharin (1997a, 1997c), a partir de resultados experimentais, revelaram que o campo de tensão-deformação elasto-plástico ao redor de uma trinca tem uma influência significativa no seu crescimento e na interação do hidrogênio difusível.

Também é ponderado que, na mecânica da fratura linear a solução elástica só vale quando toda a região inelástica (zona de processo da fratura mais região plástica) é muito pequena. Porém, a vizinhança de uma trinca tem a sua volta uma região plástica de determinado tamanho (Toribio e Kharin, 1997a).

Análises das etapas de transporte de hidrogênio para os sítios de fratura mostraram que a difusão assistida por tensão-deformação é o evento determinante da fragilização pelo hidrogênio, caso o ambiente da trinca forneça um nível suficiente de atividade nos sítios de entrada (Toribio e Kharin, 1997b).

3.7.8 Modelo de atração e repulsão dos átomos de hidrogênio na rede cristalina

Smirnov (1997) afirmou que a ação diferenciada do hidrogênio em metais, tais como o ferro e o paládio, é atribuída ao caráter da interação dos átomos de hidrogênio na rede cristalina. Isto porque nestes metais, as regiões ao redor dos átomos de hidrogênio ou seus agregados estarão sujeitos a deformações compressivas que contribuem para o fechamento de uma microtrinca. Ao acontecer isto, a tendência do material à fragilização é reduzida.

Para os casos em que a interação total dos átomos de hidrogênio dissolvidos na rede cristalina é repulsiva, eles viajarão pela rede até que estejam localizados em poços de potenciais profundos, em contornos de grão, regiões trativas em discordâncias, em microtrincas e na superfície de cavidades e, na forma de moléculas.

A captura dos átomos de hidrogênio carregados na superfície da trinca dá origem a forças repulsivas entre os lados opostos da trinca. Estas forças levam ao crescimento de micro-trincas e outros defeitos, ocasionando o decréscimo da resistência e da plasticidade.

3.8 A técnica eletroquímica de permeação

Para determinação dos principais parâmetros do mecanismo de permeação do hidrogênio como: solubilidade, coeficiente de difusão e permeabilidade, Devanathan e Stachurski (1962) desenvolveram um método bipotenciostático utilizando uma amostra de paládio, que passou a ser aplicado posteriormente por outros pesquisadores em diversos metais e ligas.

A teoria da difusão requer que a cobertura da membrana com hidrogênio atômico adsorvido seja mantida em certo nível constante de um lado, enquanto no lado oposto seja zero. Estas condições são facilmente satisfeitas por polarização catódica de um lado e polarização anódica do lado oposto, através de circuitos potenciostáticos. A simplicidade dessa técnica deve-se ao fato que a corrente no circuito potenciostático anódico que mantém em zero a cobertura sobre um dos lados da membrana é, pela lei de Faraday, uma medida direta da taxa instantânea da permeação de hidrogênio. Quando se mede a taxa instantânea de permeação em função do tempo (Figura 8), o coeficiente de difusão pode ser calculado por vários métodos (DEVANATHAN; STACHURSKI, 1962).

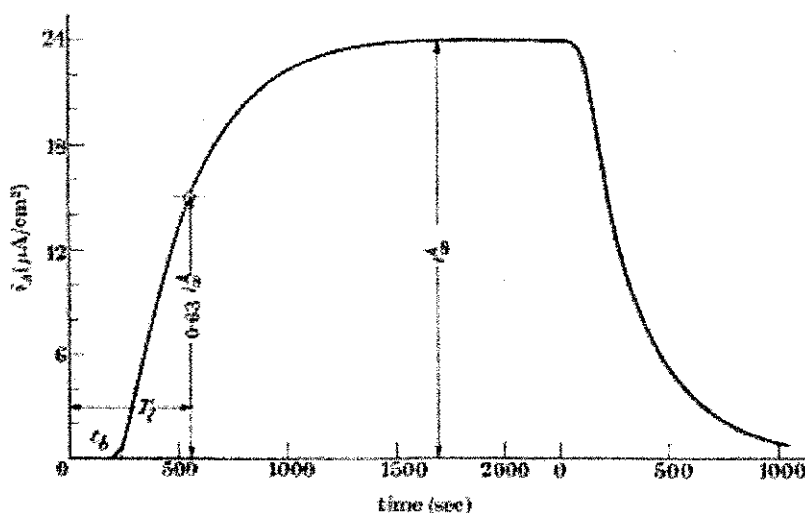


Figura 8 – Representação típica da taxa instantânea de permeação (DEVANATHAN; STARSCHUSKI, 1962).

Basicamente, o método consiste em produzir o hidrogênio na célula de carga onde o átomo de hidrogênio adsorvido na superfície da amostra será absorvido para o interior do metal por diferença de concentração. Na célula de detecção é aplicado um potencial anódico de maneira a oxidar o hidrogênio difundido, segundo a Equação (8):



A medida desta intensidade de corrente permite determinar o fluxo de hidrogênio permeado.

3.8.1 Modelagem Matemática

Durante um experimento de permeação eletroquímica por hidrogênio, a variação da concentração desse elemento no metal irá depender tanto da posição como do tempo. Por este motivo, tal fenômeno é regido pela segunda Lei de Fick, que é mostrada pela Equação (9):

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (9)$$

onde D_H corresponde ao coeficiente de difusão do hidrogênio no aço, c à concentração de hidrogênio e t o tempo.

Para que se possa avaliar eletroquimicamente os resultados obtidos, a Equação 9 deve ser resolvida satisfazendo as condições de contorno adequadas para o experimento. Ou seja, a solução da equação diferencial de segunda ordem depende do método a partir do qual esteja sendo realizado o experimento: galvanostático ou duplo-potenciostático. Em Boes e Züchner (1968) são apresentadas as soluções para diversos métodos.

Também se faz necessário conhecer a variação da corrente anódica, que é obtida da primeira Lei de Fick por diferenciação da concentração:

$$i(t)_{x=L} = -D_H AF \left[\left(\frac{\partial c(t)}{\partial x} \right) \right] \quad (10)$$

No método galvanostático, o fluxo de hidrogênio constante, em $x = 0$, é estabelecido no lado de entrada por uma corrente catódica, enquanto que no lado de saída, em $x = L$ e $t > 0$, a corrente anódica, necessária para manter $c = 0$ na superfície, é registrada.

Dessa forma, as condições de contorno podem ser expressas como se segue ou como mostradas na Figura 9:

$$t = 0: c = 0, \forall x$$

$$t > 0: \begin{cases} j_0 = D_H \frac{c_\infty}{L} = \text{const.}, x = 0. \\ c_L = 0, x = L. \end{cases}$$

onde j_0 corresponde ao fluxo de hidrogênio constante, c_∞ à concentração de hidrogênio na solução, L à espessura da amostra metálica e c_L à concentração de hidrogênio no lado de saída.

Com essas condições de contorno, a solução da segunda Lei de Fick é dada pela Equação (11) (BARRER, 1951):

$$c(x,t) = \frac{j_0(L-x)}{D_H} - \frac{8j_0L}{D_H\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \sin \frac{2n+1}{2L} \pi(L-x) \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_H t}{4L^2} \right] \quad (11)$$

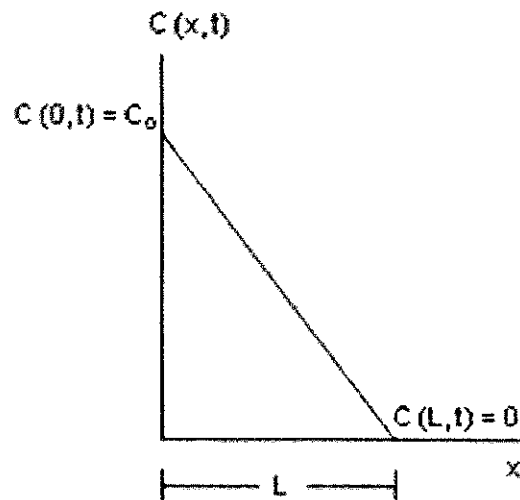


Figura 9 – Condições de contorno para resolução da segunda Lei de Fick.

Ao se combinar as Equações (10) e (11), obtém-se:

$$i_L(t) = i_0 \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_H t}{4L^2}\right) \right] \quad (12)$$

Esta equação corresponde à curva para i_L como indicado esquematicamente na Figura 10.

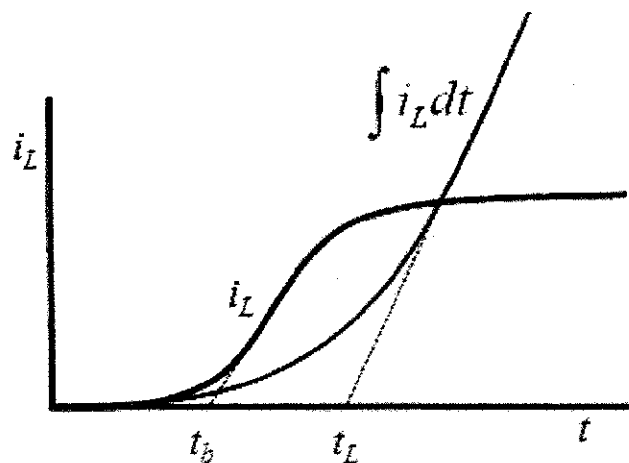


Figura 10 – Identificação dos tempos característicos em um transiente de permeação de hidrogênio (ARAÚJO, 2009).

A interseção da tangente no ponto de inflexão com o eixo das abcissas, onde $i_L = 0$, fornece o tempo de *breakthrough*, t_b :

$$t_b = 0,76 \frac{L^2}{\pi^2 D_H} \quad (13)$$

através do qual pode-se calcular o coeficiente de difusão.

De acordo com o tempo integral de corrente, ou seja, a quantidade total de hidrogênio que emerge do lado de detecção, o coeficiente angular da curva torna-se constante quando se estabelece um gradiente de concentração estacionário na membrana. A interseção no eixo- t da extrapolação da reta fornece o intervalo de tempo *time-lag*, t_L :

$$t_L = \frac{1}{2} \frac{L^2}{D_H} \quad (14)$$

a partir do qual o coeficiente de difusão pode ser obtido.

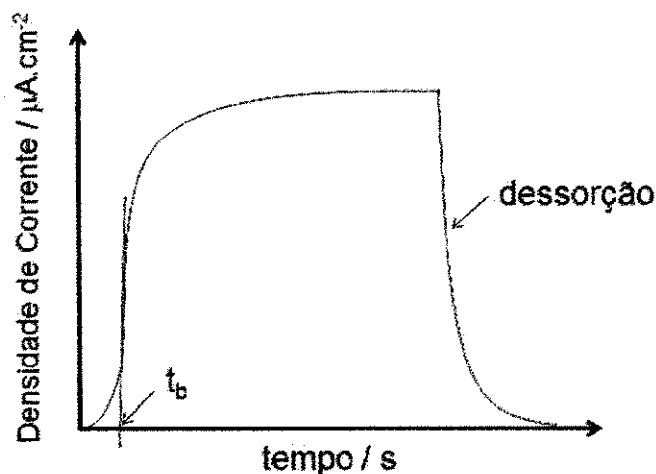


Figura 11 – Curva típica de um ensaio de permeação eletroquímica por hidrogênio.

De acordo com a Figura 11, o primeiro ponto de inflexão da curva está relacionado ao tempo t_b decorrido para que os primeiros átomos de hidrogênio percorram toda espessura L da amostra para serem oxidados.

Do início da curva até o segundo ponto de inflexão, o fluxo de hidrogênio é regido pela solução da segunda Lei de Fick, dada pela Equação (15) (BARRER, 1951):

$$j_H(t) = j_0 \left[1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n-1} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D_H t}{4L^2}\right) \right] \quad (15)$$

Na parte estacionária da curva, o fluxo de permeação passa a ser regido pela primeira Lei de Fick, dado por:

$$j_0 = \frac{i}{F} = D_H \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (16)$$

O decaimento do fluxo de permeação observado na Figura 11, corresponde à interrupção da carga de hidrogênio, provocando assim sua dessorção. Conhecendo-se os valores de t_b , j_0 e D_H podem-se determinar parâmetros importantes como a permeabilidade, P , e a solubilidade, S :

$$P = j_0 \cdot L \quad (17)$$

$$S = P / D_H \quad (18)$$

3.9 Fatores que influenciam na permeação por hidrogênio

3.9.1 Efeito da microestrutura

As três propriedades de interação listadas (permeabilidade, solubilidade e difusividade) são fortemente influenciadas pela microestrutura do aço.

O aço inox é uma liga ferrosa com no mínimo 12% de cromo em sua composição para promover uma maior resistência à corrosão. Os aços inoxidáveis são classificados de acordo com a microestrutura e a composição química em: martensíticos, ferríticos e austeníticos.

Segundo Reis (2009), as diferenças básicas entre os três tipos podem ser explicadas da seguinte forma:

- Ferríticos: Possuem de 14,5% à aproximadamente 27% de cromo. Possuem boa resistência à corrosão e à oxidação, podendo ser usado para aplicações a

altas temperaturas. Os aços inoxidáveis ferríticos são mais resistentes à corrosão que os martensíticos mas em geral menos que os austeníticos;

- **Martensíticos:** Foram desenvolvidos de maneira a propiciar um grupo de ligas resistentes à corrosão e endurecíveis por tratamento térmico. Isto é obtido graças a adição de carbono ao sistema binário ferro-cromo. A estrutura resultante deste tratamento térmico possui elevada resistência mecânica;
- **Austeníticos:** São formados pela adição de elementos como níquel ou manganês, nos sistema ferro-cromo. As altas quantidades de cromo e níquel fazem desta classe a mais resistente à corrosão.

A estrutura austenítica apresenta um coeficiente de difusão pequeno e uma grande solubilidade (LUU; WU, 1996 e MANOLATOS et al., 1995a). Bockris et al. (1970) mostraram que o aumento do teor de cromo no aço produz uma queda na permeabilidade e na difusividade, pois os precipitados de carboneto de cromo na matriz do aço funcionam como armadilhas irreversíveis e elevam o risco de dano pelo hidrogênio (VELASCO, 2007).

3.9.2 *Influência da temperatura*

Como explicado anteriormente, a temperatura influi no fenômeno difusivo pelo fato de fornecer aos átomos uma maior energia de vibração, ou seja, possibilitando o salto energético e fazendo com que os átomos passem a ocupar uma nova posição de equilíbrio. Além disso, o coeficiente de difusão segue a equação de Arrhenius, dado por:

$$D_{AB} = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1)$$

Addach et al. (2005) estudaram o efeito da temperatura sobre a permeação de hidrogênio utilizando membranas de ferro puro. A corrente de permeação foi medida para se calcular a difusividade, a taxa de permeação e a solubilidade aparente. Além da obtenção das propriedades de interação por meio da técnica de permeação eletroquímica, utilizaram também uma técnica de cromatografia gasosa para determinar a quantidade de hidrogênio termicamente desorvida da amostra.

Os resultados obtidos por Addach et al. (2005) mostraram que a densidade de corrente no estado-estacionário aumentou com o aumento da temperatura. Como mostrado na Tabela 2, constata-se aumento da taxa de permeação, do coeficiente de difusão efetivo e da solubilidade. Através da técnica de cromatografia gasosa, foi possível verificar que a quantidade de hidrogênio que se difunde aumenta com o aumento da temperatura. Outro resultado relevante foi que o coeficiente de difusão obedece à relação de Arrhenius, obtendo-se um coeficiente de difusão independente da temperatura de $1,02 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ e uma energia de ativação necessária à difusão de $19,6 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

Tabela 2 – Dados da taxa de permeação, difusividade efetiva, solubilidade e H_2 dessorvido em ferro em diferentes temperaturas de trabalho durante os experimentos de permeação (ADDACH et al., 2005).

Temperatura de permeação	Resultados da permeação eletroquímica			Resultados da dessorção térmica
	T (°C)	P (mol H/m.s)	D_{eff} (m^2/s)	S (mol H/ m^3)
25	$0,9 \cdot 10^{-10}$	$5,8 \cdot 10^{-10}$	0,15	3,5
30	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$6,5 \cdot 10^{-10}$	0,21	5,7
35	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$7,6 \cdot 10^{-10}$	0,28	8,2
40	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$9,3 \cdot 10^{-10}$	14,5	14,5

Au (2007) usou uma célula eletroquímica para carregar amostras de aço 304 com hidrogênio, a altas temperaturas. Além da investigação das mudanças nas propriedades mecânicas e das características de fratura deste tipo de aço, também foi estudada a distribuição de hidrogênio em super ligas; a partir da introdução do trítio, que é um isótopo do hidrogênio. O hidrogênio foi introduzido nas amostras por carregamento catódico, em um banho de sal fundido, bissulfato de sódio monohidratado e bissulfato de potássio, mantido a 473K. Verificou-se que o limite de resistência do aço foi reduzido em até 23%, evidenciando que o material tornou-se frágil e perdeu sua força mecânica original, dureza e plasticidade.

Au (2007) observou que a superfície de fratura apareceu essencialmente composta de duas áreas, uma coroa frágil perto da superfície da amostra, seguida pela área dúctil no centro. Isso evidencia a migração de hidrogênio a partir da superfície externa à área central, como mostrado na Figura 12. Foi constatado que o hidrogênio foi aprisionado em torno dos contornos de grão, inclusões e da interface da matriz e carbeto. À temperatura elevada, a carga de hidrogênio eletroquímica é a técnica mais eficaz para introduzir níveis elevados de hidrogênio em materiais em um curto período de tempo. O método é particularmente útil para os metais, com uma fase austenítica, como o aço inoxidável e super ligas de Ni, que têm baixa difusividade do hidrogênio.

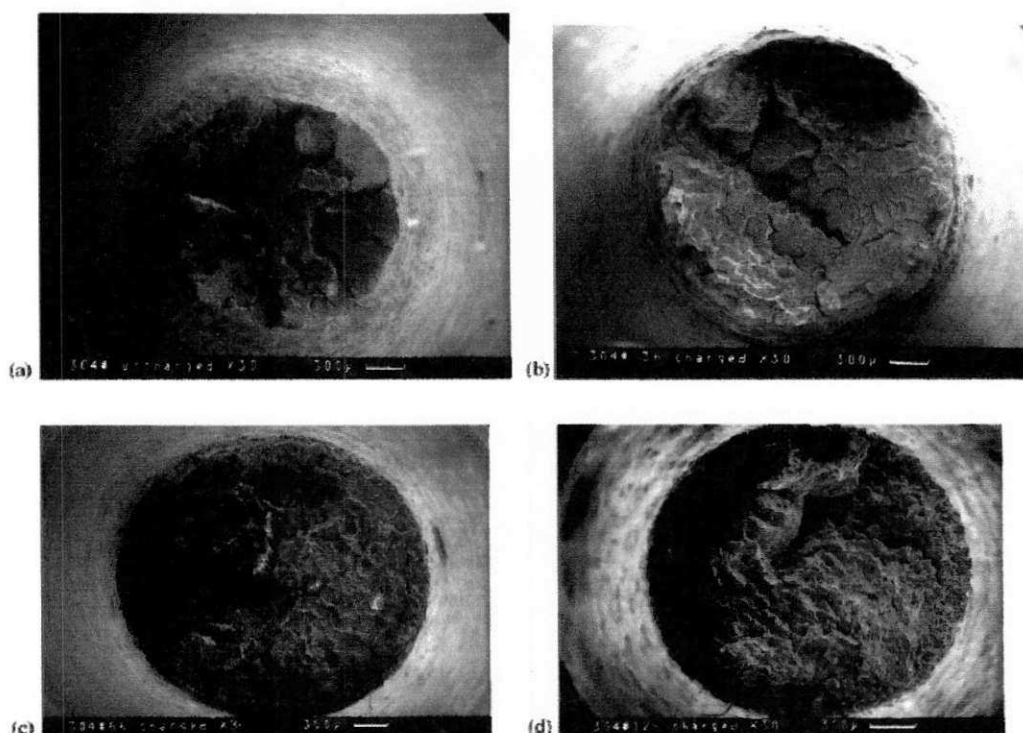


Figura 12 – Superfície de fratura das amostras de aço inoxidável 304 com diferentes concentrações de hidrogênio: (a) Amostra sem carga de hidrogênio, (b) Após 3h de carga, com 25 ppm de hidrogênio, (c) Após 6h de carga, com 45 ppm de hidrogênio e (d) Após 12h de carga, com 60 ppm de hidrogênio (AU, 2007).

3.9.3 Depósitos de Níquel e Paládio

A aplicação do método de permeação eletroquímica do hidrogênio frequentemente leva a interpretações contraditórias devido à falta de reprodutibilidade dos dados (MANOLATOS et al., 1995b). Esse problema ocorre devido à oxidação parcial do hidrogênio atômico e pode ser resolvido pela utilização de depósitos metálicos sobre a superfície de detecção da lâmina metálica.

Dessa forma, o estudo da permeação eletroquímica de hidrogênio em paládio apresenta um interesse particular. A utilização desse metal, nobre e catalisador da oxidação do hidrogênio, permite a aplicação do método em um caso bastante simples. As complicações que surgem na aplicação do método em aços (devido à presença de camadas de óxido) devem ser evitadas. Além disso, o uso de uma camada de paládio para estudos de permeação em aços requer o conhecimento do comportamento do paládio em relação à permeação de hidrogênio (MANOLATOS et al., 1995b).

O paládio (Pd) é um metal frequentemente usado em pesquisas acadêmicas devido às suas propriedades relacionadas ao hidrogênio, sendo também um material de interesse industrial quando convenientemente combinado com outros metais, na forma de liga, possibilitando aplicações em filtros para hidrogênio, separando hidrogênio de outros gases e produzindo hidrogênio de alta pureza. O paládio pode ainda ser empregado como catalisador para hidrogenação, desidrogenação e oxidação, utilizado, portanto na indústria de petróleo e na indústria automotiva (SANTOS et al., 2004 *apud* FREITAS, 2007).

Segundo Azambuja (2006), o Pd é um metal nobre e de custo elevado, entretanto, ele possui características especiais com respeito ao hidrogênio, como excelente cinética de adsorção e absorção do hidrogênio, durabilidade e eficiência em função do carregamento e descarregamento de hidrogênio, além de boa resistência mecânica quando há formação da fase hidreto. O sistema Pd-H possui diversas aplicações em engenharia, como em pilhas a combustível, filtros e separadores de hidrogênio e ainda pode ser usado como armazenadores de hidrogênio e em catalisadores.

Manolatos et al. (1995c) estudaram a permeação do hidrogênio em aços com ou sem revestimento de paládio no lado de saída da amostra. Os testes de

permeação foram realizados sob várias condições de carga. Camadas de paládio de menos de $1 \mu\text{m}$ de espessura foram obtidas por eletrodeposição.

A Figura 13 mostra dois experimentos realizados nas mesmas condições de carga. A primeira amostra, curva (a), é sem paládio, enquanto que o lado de detecção da segunda, curva (b), é recoberto com paládio.

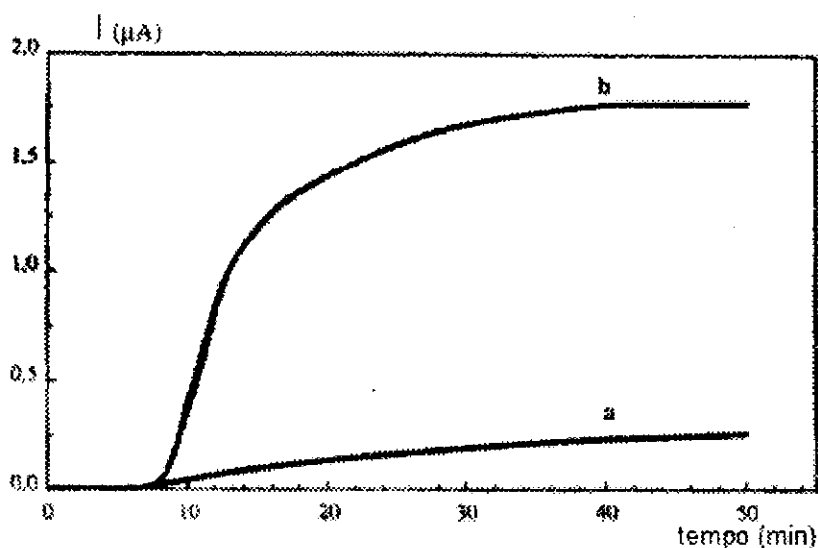


Figura 13 – Curvas de permeação numa solução de NaOH 0,1 N: (a) sem Pd e (b) com Pd (MANOLATOS et al., 1995c).

A diferença de comportamento das curvas a e b da Figura 12 é explicada por Manolatos et al. (1995c) de acordo com os seguintes pressupostos:

- A concentração de hidrogênio no lado de saída não é nula, devido à formação de uma camada passiva, diminuindo o gradiente de concentração e, conseqüentemente, o fluxo de hidrogênio que se difunde através da membrana metálica; ou
- Há formação de uma camada de hidrogênio molecular, que não é contabilizada, levando a uma medida reduzida do fluxo.

Também foram realizados experimentos com H_2SO_4 0,1N no lado de carga, para aumentar a quantidade de hidrogênio difusível. Em alguns experimentos, arseniato foi adicionado a essa solução como um envenenador da reação de

recombinação. Em todos os casos, o fluxo de hidrogênio foi maior para as amostras cuja superfície de detecção encontrava-se recoberta com uma camada de paládio.

Outra alternativa para catalisar a reação de oxidação do hidrogênio é a utilização de depósito de níquel. Mas existem algumas observações a serem feitas sobre a eletrodeposição desse metal a partir de soluções aquosas.

Cui e Lee (1995) ao estudarem a deposição de níquel na ausência e na presença de oxigênio dissolvido, obtiveram um depósito de característica granulométrica, composto por aglomerados de grãos cristalinos semi-esféricos, de tamanho variável e com contornos bem definidos. A explicação para esse fenômeno pode ser feita a partir dos mecanismos de reação e dos fatores que os influenciam. Os autores afirmam que na eletrodeposição de níquel a partir de soluções aquosas, duas reações de redução, em etapas, ocorrem em seqüência:



A formação do complexo ativo de níquel, Equações (19.a) e (19.b), é a etapa que influencia nas características do depósito obtido. Na presença de oxigênio dissolvido há a formação de uma camada de hidróxido altamente estável, passivando o metal.



A breve presença de $Ni(OH)_2$ sobre a superfície eletródica impede a adsorção do complexo reativo e a posterior nucleação do níquel, Equações (20.a) e (20.b).

3.10 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. A eficiência desta técnica resulta de sua habilidade de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos (PACHECO, 2004).

Nesta técnica, o potencial eletroquímico de um eletrodo de trabalho é variado linearmente com o tempo e esta variação é chamada taxa de varredura de potencial. A varredura se inicia a partir de um potencial no qual não ocorre nenhuma reação na superfície do eletrodo e parte em direção a regiões de potencial nas quais ocorram a redução ou a oxidação das espécies eletroativas presentes em solução.

Quando o potencial é variado para valores mais negativos, varredura catódica, há a redução do analito presente, gerando um pico de corrente catódica proporcional à concentração desse composto. Ao atingir um valor de potencial no qual não ocorre mais nenhuma redução, o potencial é varrido no sentido inverso até o valor do potencial inicial, varredura anódica. Se a reação for reversível, a espécie reduzida no sentido direto será oxidada quando a variação de potencial for invertida, gerando um pico de corrente simétrico ao da redução. Um voltamograma típico é mostrado na Figura 14.

A corrente elétrica, I , que surge devido à oxiredução do analito, quando o potencial atinge um valor que possibilite tal fato, é dada por:

$$I = zF \frac{dw}{dt} \quad (22)$$

onde z corresponde ao número de elétrons envolvidos na reação de oxi-redução, F à constante de Faraday, e w o número de mols da espécie eletroativa.

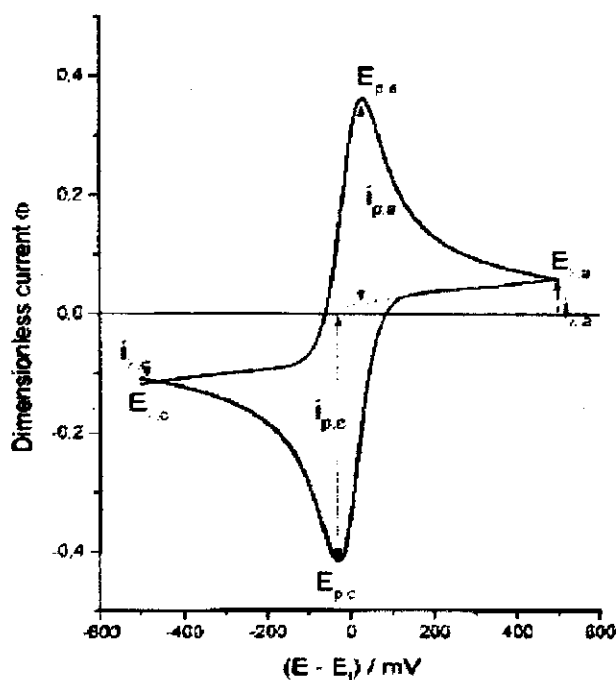


Figura 14 – Voltamograma típico e seus parâmetros de picos (SCHOLZ; HERMES, 1999).

Considerando que a variação do número de mols da espécie eletroativa, dw/dt , seja dada como o produto do fluxo (J) e da área eletródica (A), a corrente pode ser dada por:

$$I = zFAJ \quad (23)$$

Na voltametria, como as espécies chegam à superfície do eletrodo por difusão, já que outras formas de transferência de massa são evitadas, o fluxo pode ser dado pela primeira lei de Fick e assim:

$$\frac{I}{A} = i = zFD \frac{dc^0}{dx} \quad (24)$$

Sob controle difusional, o gradiente na camada externa é aproximadamente constante, dc^0/dx é igual à diferença entre a concentração de analito no seio da solução e na dupla-camada, dividida pela largura da camada difusa, δ .

$$i = zFD \frac{(c - c^0)}{\delta} \quad (25)$$

Ao atingir a superfície do eletrodo, a espécie em questão é instantaneamente oxidada ou reduzida e por isso c^0 é nula. E assim:

$$i = -zFD_{ox} \frac{c_{ox}}{\delta} \quad (26)$$

para um processo anódico e

$$i = zFD_{red} \frac{c_{red}}{\delta} \quad (27)$$

para um processo catódico.

Através da equação de Nernst, pode-se estabelecer a concentração da espécie na superfície eletródica:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_{ox}}{c_{red}} \right) \quad (28)$$

Devido à relação de proporcionalidade entre as concentrações das espécies ativas e a corrente, dada pelas equações (26) e (27), e como D_{ox} é aproximadamente igual a D_{red} , a relação entre o potencial aplicado e a corrente de difusão, que pode ser relacionada com a concentração da espécie é dada pela Equação (29):

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{-i_{ox}}{i_{red}} \right) \quad (29)$$

A faixa de variação do potencial aplicado deve ser aquela onde a espécie em análise é eletroativa e o solvente é estável. Dependendo do analito, pode-se fazer apenas um ciclo ou múltiplos ciclos. Um voltamograma cíclico é obtido pela medida de corrente sobre o eletrodo de trabalho durante a variação de potencial (gráfico de corrente em função do potencial). (GIACOMELLI; TIMBOLLA, 2002).

A resposta do sistema é então chamada de curva de polarização que é a dependência da corrente que flui através de um eletrodo em relação ao seu potencial. Esta curva é, às vezes, chamada de espectro eletroquímico do sistema em estudo. Existem dois casos limite dos sistemas estudados: processo reversível e processo irreversível.

3.10.1 Reações reversíveis

Um pico de corrente na curva de polarização corresponde a uma reação do eletrodo. Se os potenciais de equilíbrio destas reações estão próximos uns dos outros, os picos correspondentes a estas reações podem se sobrepor. Cada pico é caracterizado por alguns dados básicos.

Nesse caso, assume-se que a Equação de Nernst, (28), representa cada ponto da curva de polarização. A variação do potencial com o tempo, Equação (30), substituída na equação de Nernst fornece a relação entre a concentração das espécies oxidada e reduzida como função do tempo e da taxa de varredura de potencial, dada pela Equação (31):

$$E_t = E_1 - vt \quad (30)$$

$$\frac{c_{ox}}{c_{red}} = \exp\left[\frac{zF}{RT}(E_1 - vt - E^0)\right] \quad (31)$$

A partir destas equações podem ser obtidas aquelas que expressam a corrente de pico, o potencial de meio-pico e a diferença entre o potencial de pico e o potencial de meio-pico, equações (32) a (35), respectivamente; que são parâmetros característicos da voltametria cíclica:

$$i_p = 0,4463zFc_0\left(\frac{zF}{RT}\right)^{\frac{1}{2}}v^{\frac{1}{2}}D_0^{\frac{1}{2}} \quad (32)$$

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1,09 \cdot \frac{RT}{zF} \quad (33)$$

$$|E_p - E_{p/2}| = 2,2 \cdot \frac{RT}{zF} \quad (34)$$

$$\left|\frac{i_{pa}}{i_{pc}}\right| \cong 1 \quad (35)$$

Dessa forma, pode-se determinar o número de elétrons envolvidos na reação eletrodo ou o coeficiente de difusão da espécie eletroativa. Vale salientar também que, no caso do processo reversível, os potenciais independem da taxa de varredura enquanto a corrente de pico é diretamente proporcional à $v^{1/2}$.

3.10.2 Reações irreversíveis

Neste caso, a equação de Nernst não se aplica à condição de contorno na superfície do eletrodo, sendo dada pela reação cinética, Equação (36), e cuja constante é expressa pela Equação (37):

$$\frac{i}{zFA} = D_0 \left[\frac{dc_{0,x,t}}{dx} \right]_{x=0} = k_{(t)} c_{o(0,t)} \quad (36)$$

$$k_{(t)} = k^0 \cdot \exp \left[-\alpha \frac{zF}{RT} (E_t - E^0) \right] \quad (37)$$

A solução dessas equações é que fornecerá as expressões que descrevem os parâmetros corrente de pico, potencial de pico e o potencial de meio-pico, dados pelas Equações (38), (39) e (40), respectivamente:

$$i_p = 0,4958 zF c_0 \left(\frac{\alpha zF}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} D_0^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (38)$$

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha zF} \cdot \left[0,780 + \ln \left(\frac{D_0^{\frac{1}{2}}}{k^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha zF v}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (39)$$

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{1,857 RT}{\alpha zF} \quad (40)$$

Assim como no caso de reação reversível, a corrente de pico também é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura. Uma diferença significativa entre os dois tipos é que, nesse caso, o potencial de pico também é função da velocidade de varredura.

Na prática é comum encontrar sistemas que se encontram dentro do intervalo limitado por esses dois casos extremos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Preparação das Amostras

As amostras metálicas da liga API 5L X80 foram confeccionadas do Laboratório Multidisciplinar em Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA – UFCG) em formato de disco, com uma espessura de 1mm e diâmetro de 40 mm.

Na Tabela 1, apresentada anteriormente, encontra-se a composição química do aço API 5L X80.

Tabela 1 – Composição química do aço API 5L X80.

C%	Mn%	Si%	P%	S%	Al%	V%	Cr%	Mo%	Ni%	Cu%
0,084	1,61	0,23	0,01	0,011	0,035	0,015	0,135	0,17	0,011	0,029

4.2 Eletrodeposição dos Metais

Antes de ser realizada a eletrodeposição, as amostras foram submetidas a um tratamento de superfície com lixas (100, 200, 400, 600 e 1200) e polidas com alumina (nº 4, 3 e 2).

A eletrodeposição foi realizada no lado de detecção de seis amostras da liga API 5L X80 (três para o níquel e três para o paládio), nas espessuras de 0,04 µm, 0,08 µm e 0,12 µm. Em ambos os casos, utilizou-se uma célula eletroquímica na qual a amostra serviu como eletrodo de trabalho. Como ânodo, utilizou-se um eletrodo DSA (Dimensionally Stable Anodes) De Nora®. Um esquema experimental é mostrado na Figura 15.

O tempo de eletrólise, t_E , para deposição das camadas de níquel e paládio foi calculado a partir da Lei de Faraday, Equação (41):

$$t_E = \frac{\rho \cdot h \cdot F \cdot z}{PM \cdot i} \quad (41)$$

onde h é a espessura do depósito, z o número estequiométrico de elétrons envolvidos na reação de redução, F a constante de Faraday, i a densidade de corrente aplicada, PM o peso molecular do metal e ρ a densidade do elemento químico.

Os dados para as diferentes espessuras de depósito são mostrados na Tabela 3:

Tabela 3 – Dados para cálculo do tempo de eletrodeposição.

	h (μm)	z	F (C)	PM (g/mol)	ρ (g/cm ³)	i (mA/cm ²)	t_E (s)
Níquel	0,04	2	96500	58,69	8,902	50	2,34
	0,08						4,68
	0,12						7,03
Paládio	0,04	2	96500	106,42	12	2	44
	0,08						88
	0,12						131

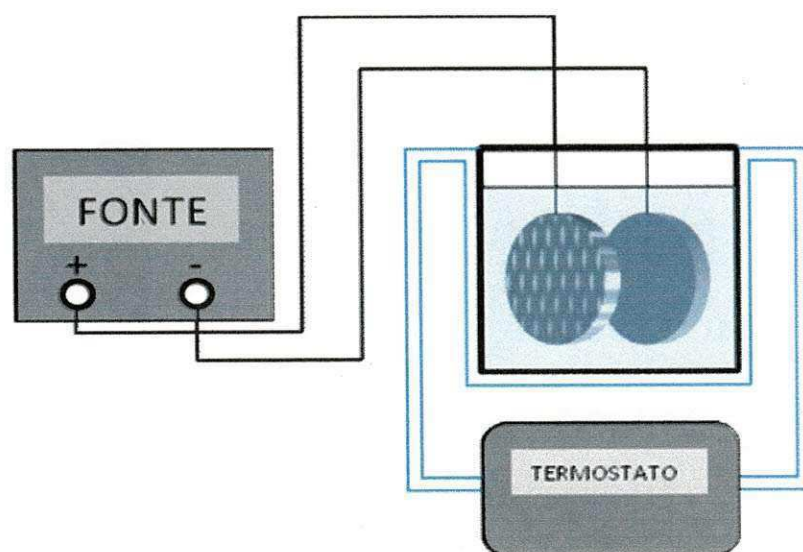


Figura 15 – Esquema experimental da célula de eletrodeposição.

4.2.1 Níquel

Neste caso, o metal foi depositado a partir do banho de Watts cuja composição química é dada na Tabela 4, a uma temperatura de 50°C. A densidade de corrente utilizada foi de 50 mA/cm². À solução obtida, adicionou-se ácido sulfúrico concentrado até que a mesma apresentasse pH igual a 3 (LUU et al. 1997).

Tabela 4 – Composição química do banho de Watts.

Componente	Concentração
NiSO ₄ .6H ₂ O	240 g/L
NiCl ₂ .6H ₂ O	45 g/L
H ₃ BO ₄	30 g/L
H ₂ O ₂	30% (v/v)

4.2.2 Paládio

Esse metal foi depositado a partir de uma solução de PdCl₂ 5 g/L + NH₄OH (28%), a temperatura ambiente, utilizando-se uma densidade de corrente de 2 mA/cm² (MANOLATOS; JEROME et al. 1996).

4.3 Voltametria Cíclica

Para uma caracterização da integridade eletrocatalítica dos depósitos de Pd e Ni em solução de NaOH 0,1M, foram realizados ensaios de voltametria cíclica antes e após as permeações. Como contra-eletrodo, foi usado um eletrodo de platina e um Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) como eletrodo de referência. As voltametrias cíclicas foram obtidas para diferentes velocidades de varredura, mínimo de 5 e máximo de 80 mV/s. Todos os ensaios foram realizados sob nitrogação da solução alcalina.

Assim, o coeficiente de difusão efetivo foi calculado pela Equação (42), que representa a média aritmética dos coeficientes obtidos usando as Equações (14) e (15):

$$D_{eff} = \frac{D_H^{(t_b)} + D_{H_L}^{(t_L)}}{2} \quad (42)$$

Após cada experimento, as amostras foram mantidas, durante 24h, em estufa a 100°C, para promover a dessorção do hidrogênio remanescente no material.

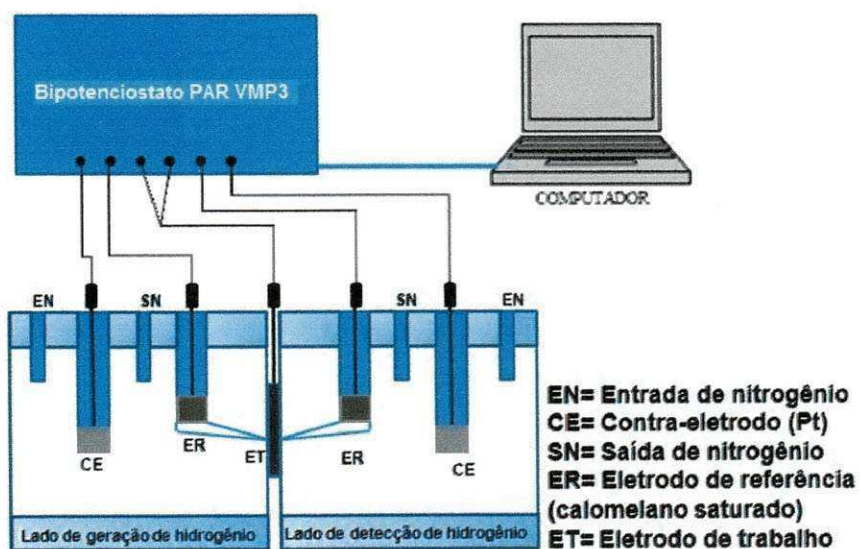


Figura 17 – Esquema experimental da permeação eletroquímica.

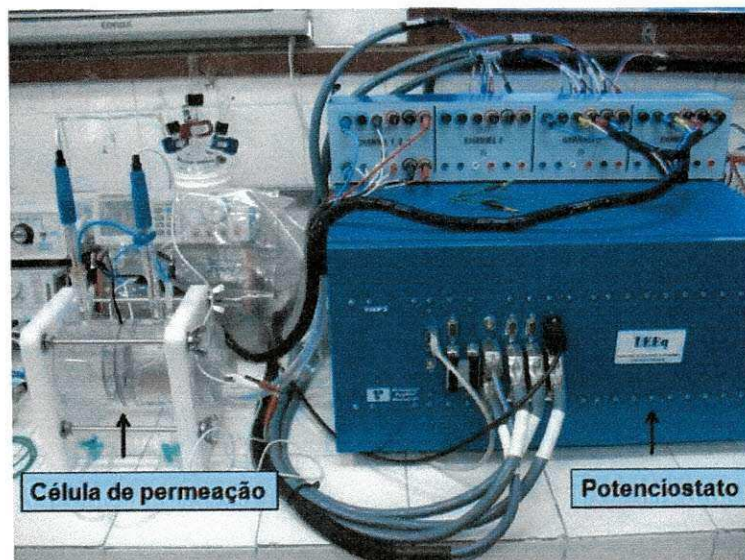


Figura 18 – Potenciostato e célula de permeação durante realização de um ensaio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Eletrodeposição dos Metais

Na Figura 19 são ilustradas as imagens de MEV obtidas da superfície de algumas amostras com o respectivo depósito. Os ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizados no Núcleo de Estudos e Pesquisa em Materiais (NEPEM) – UFPB.

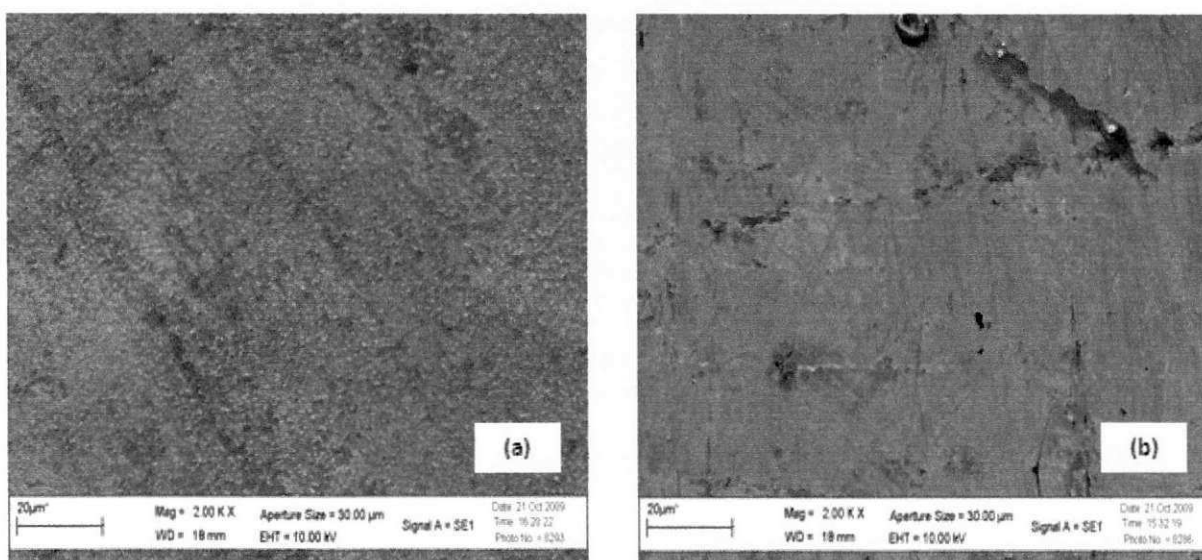


Figura 19 – Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de amostras da liga API 5L X80 com camada de (a) Níquel e (b) Paládio. Aumento de 2000X.

A eletrodeposição do níquel a partir do banho de Watts resulta num depósito bem aderente, que não sofre nenhum tipo de deterioração mesmo após o procedimento de polimento da superfície com alumina e de limpeza com acetona, necessários antes dos ensaios de voltametria cíclica e permeação. Pode ser verificado no caso da imagem do depósito de níquel, Figura 19 (a), a formação de certa granulometria (favorecimento de uma grande superfície eletroquimicamente ativa) característica dos depósitos com baixa energia de quimissorção com o substrato. A Figura 20 mostra uma imagem de MEV para a mesma amostra, com um aumento maior.

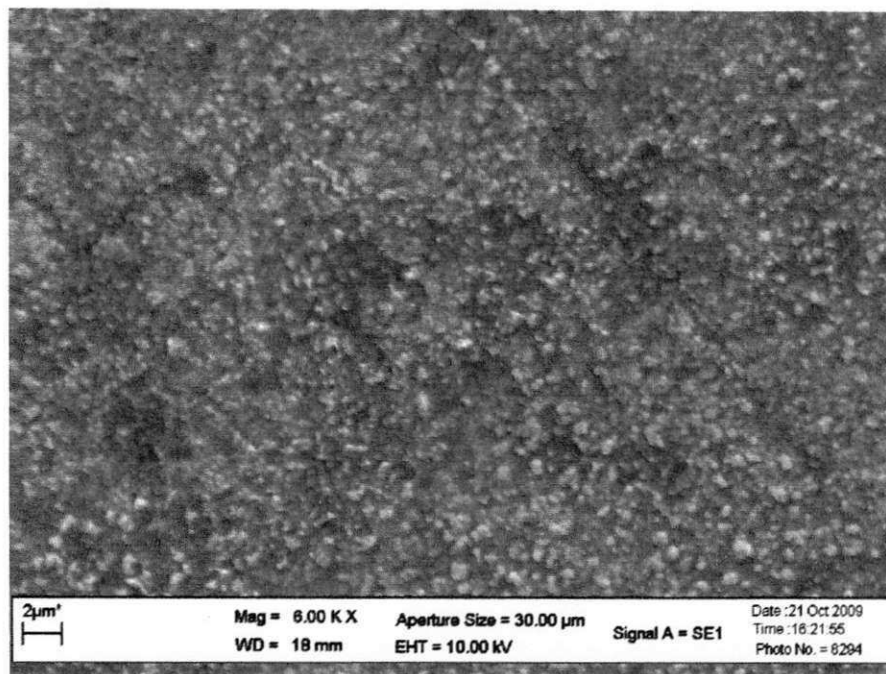


Figura 20 – Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de amostra da liga API 5L X80 com camada de Níquel. Aumento de 6000X.

O aspecto granulométrico do depósito de níquel obtido é resultado da desaeração incompleta da solução, impossibilitando a nucleação do metal, como explicado na seção 3.9.3. Resultados semelhantes quanto a esse tipo de depósito foram encontrados por Gómez et al. (1995a , 1995b).

Seguindo os procedimentos descritos por Manolatos e Jerome (1996), é possível se obter um depósito bem aderente, o que pode ser resultado da imersão da amostra metálica durante três segundos em HCl concentrado, antes da imersão na solução eletrolítica. Os autores afirmam que a boa aderência do depósito é resultado da criação de um grande número de sítios de germinação sobre a superfície ativada. Além disso, os melhores resultados são obtidos pela imersão direta da amostra na solução eletrolítica imediatamente depois do ataque ácido, sem nenhuma etapa intermediária. O depósito de paládio apresentou uma boa aderência e uma topografia menos rugosa, características típicas das camadas com ótima quimissorção. O aparecimento de algumas micro-fissuras deve-se provavelmente a baixa ductilidade do depósito.

5.2 Voltametria Cíclica

5.2.1 Voltamogramas antes e após a permeação eletroquímica

A voltametria cíclica, como técnica comumente utilizada para adquirir informações qualitativas sobre processos eletroquímicos, foi realizada antes e após os ensaios de permeação de hidrogênio.

A Figura 21 mostra um voltamograma realizado antes dos depósitos. A existência de um pico anódico em aproximadamente $-0,6$ V estaria relacionada à formação de hidróxido de ferro (III). E com relação à varredura catódica, o pico em aproximadamente $-0,8$ V, estaria relacionado à redução do filme composto de Fe (III). Também foi identificado na Figura 21 o pico de evolução do gás hidrogênio, em aproximadamente $-1,20$ V. Voltamogramas cíclicos, a partir de uma solução alcalina, com esta mesma forma foram encontrados por Velasco (2007) em seu trabalho com amostras de ferro puro.

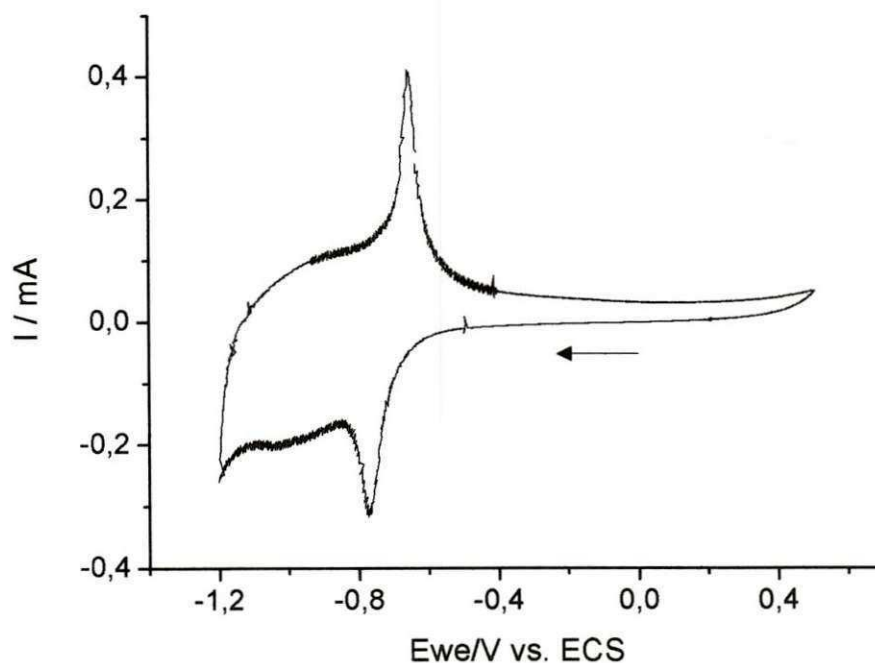


Figura 21 – Voltamograma cíclico para a liga API 5L X 80, numa solução de NaOH 0,1M. $v = 20$ mV/s. Temperatura ambiente: $26 \pm 1^\circ\text{C}$.

Na Figura 22, são apresentados os voltamogramas para as amostras com depósito de níquel. Comparando-se com o voltamograma realizado para a liga sem depósito, a diferença básica é a ausência dos picos anódico e catódico, identificados na Figura 21.

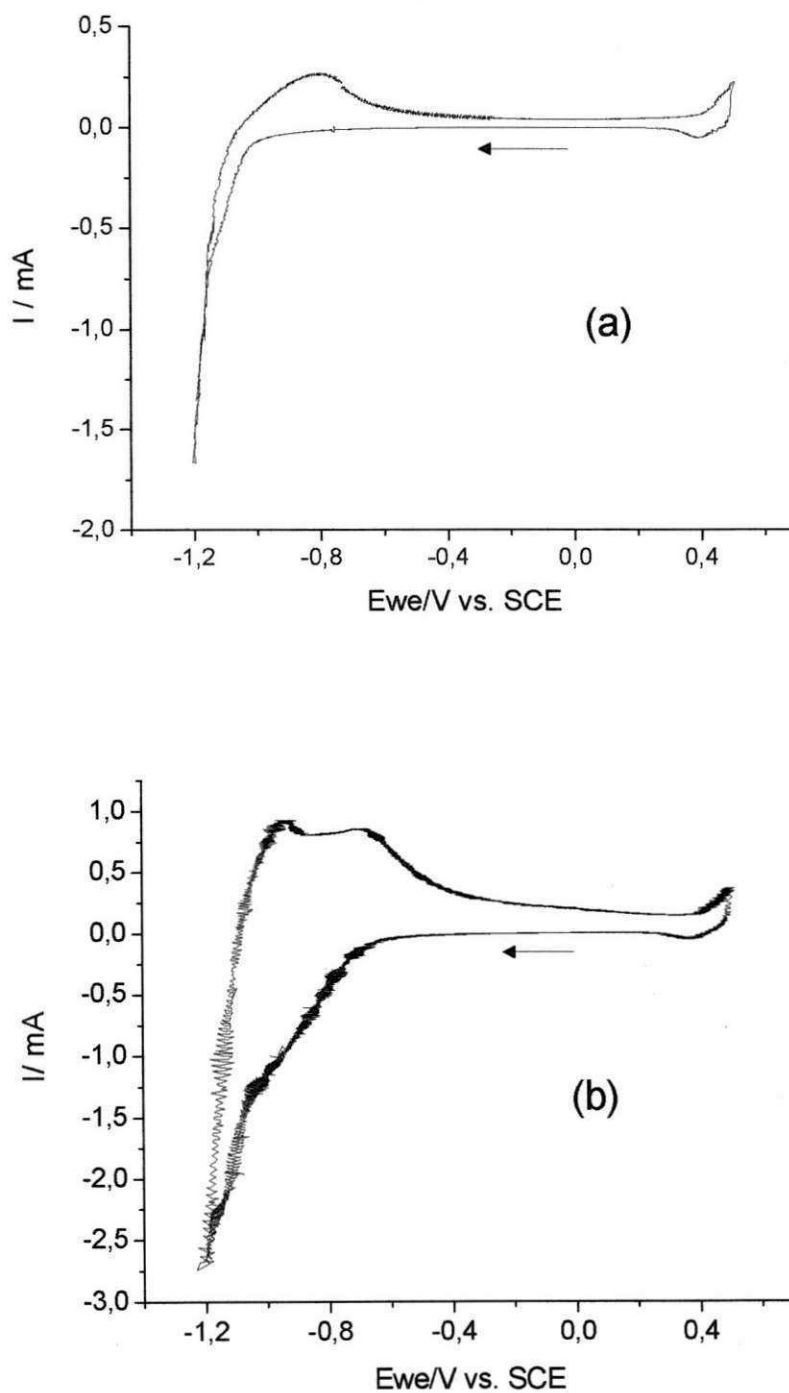


Figura 22 – Voltamograma para a liga com depósito de Ni em NaOH 0,1M. (a) antes e (b) após a permeação. $v = 20 \text{ mV/s}$. Temperatura ambiente: $26 \pm 1^\circ\text{C}$.

Antes da etapa de permeação, Figura 22 (a), não foi observado pico catódico significativo, com exceção do pico relacionado à produção de hidrogênio, em $-1,2\text{ V}$. Este resultado pode ser consequência da formação de um filme protetor sobre a superfície do aço. Na Figura 22 (b), observa-se facilmente uma abertura na faixa de potencial catódico para produção de H_2 , bem como um incremento na intensidade de corrente catódica entre $-1,00$ e $-1,25\text{V}$, que se deve ao aumento da ativação de sua superfície após a permeação. Percebe-se também um aumento na corrente anódica, que pode ser devido à oxidação do hidróxido de níquel.

Na Figura 23 estão apresentados os voltamogramas obtidos com o mesmo substrato, mas com depósito de paládio. No voltamograma da Figura 23 (a), antes da permeação de hidrogênio, não há indicação de picos anódicos significativos. Como explicado por Manolatos et al. (1995b), a curva mostra um pico catódico cuja corrente limitada por difusão pode ser atribuída à redução do oxigênio remanescente, devida a uma desaeração incompleta, e à redução do hidrogênio. Como a curva reversa não apresenta pico anódico, provavelmente devido à redução do hidrogênio não ter ocorrido de forma significativa para potencial máximo ($-0,60\text{ V}$) empregado durante a varredura catódica.

Na Figura 23 (b), que mostra o voltamograma obtido após a permeação do hidrogênio, são observados picos bem mais definidos. Pode-se observar claramente a ativação da superfície do metal, cujos picos possuem intensidades de corrente aproximadamente dez vezes superior. O pico devido à redução do hidrogênio na varredura catódica possui aproximadamente a mesma intensidade de corrente do pico relativo à oxidação. Também se pode ver um grande aumento na corrente de produção de hidrogênio, quando o potencial se move para valores mais negativos.

Comparando a Figura 23 (b) com a Figura 23 (a) verifica-se um deslocamento de aproximadamente $0,5\text{ V}$ em direção a um potencial mais anódico, devido ao crescimento da atividade deste material pós-permeação com hidrogênio. Em outras palavras, isto significa que a reação de oxidação do hidrogênio, diminui o potencial na camada interna de Helmholtz (IHP). Como no caso da camada de níquel, o aumento na magnitude de corrente evidencia um aumento da atividade eletrocatalítica do metal após os ensaios de permeação.

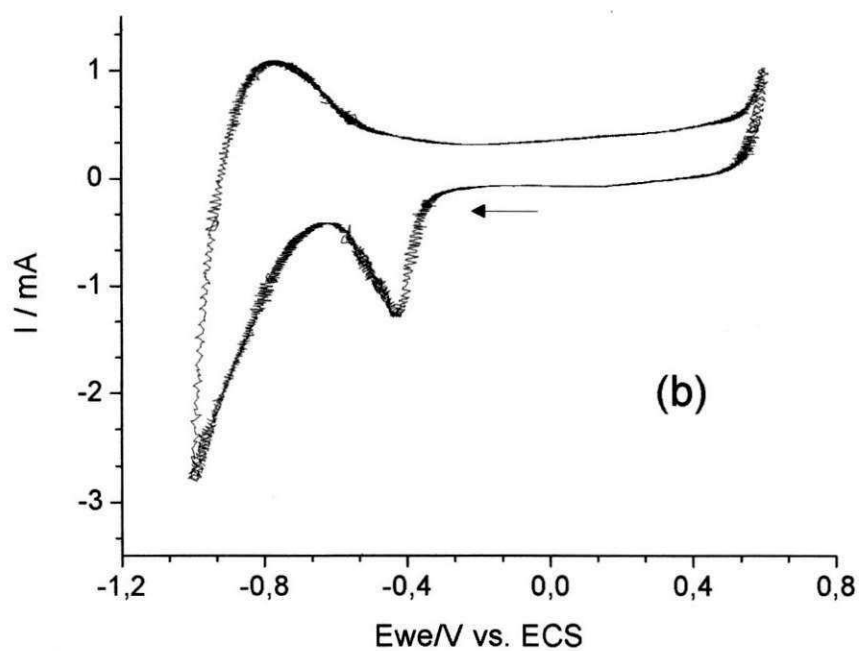
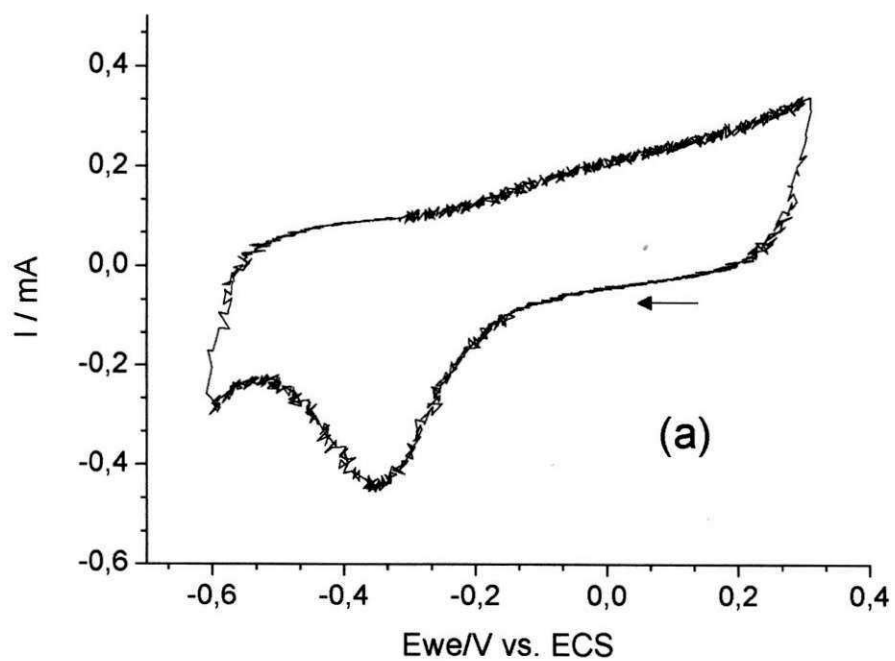


Figura 23 – Voltamograma para a liga com depósito de Pd. NaOH 0,1M. (a) antes e (b) após a permeação. $v = 20 \text{ mV/s}$. Temperatura ambiente: $26 \pm 1^\circ\text{C}$.

5.2.2 Influência da velocidade de varredura

Na voltametria cíclica, a corrente registrada varia quando a varredura do potencial tem sua velocidade alterada, como pode ser observado nas Figura 24 a 26.

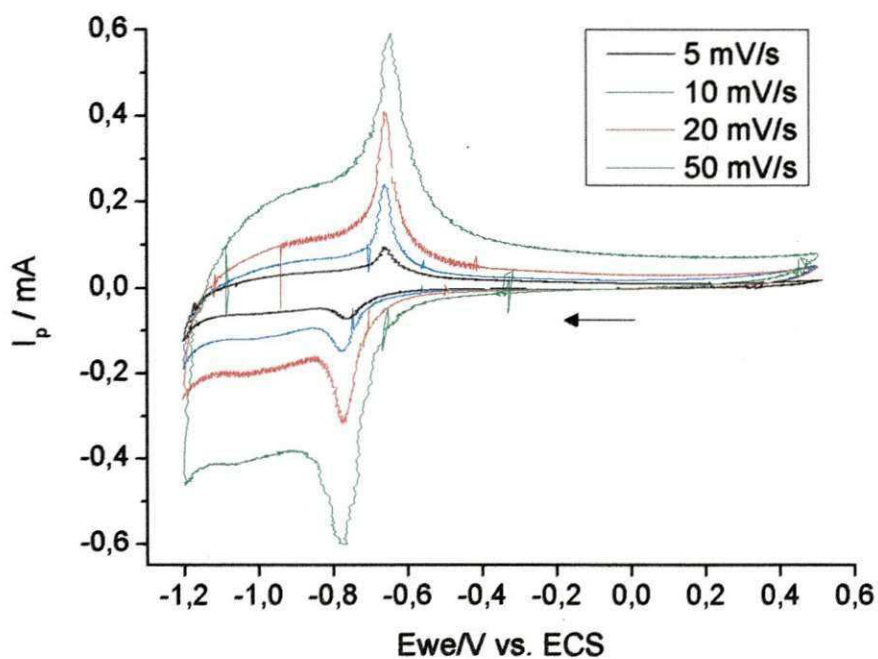


Figura 24 – Voltamogramas cíclicos para a liga API 5L X80 sem depósito: Efeito da velocidade de varredura. Temperatura ambiente: 26 ± 1 °C.

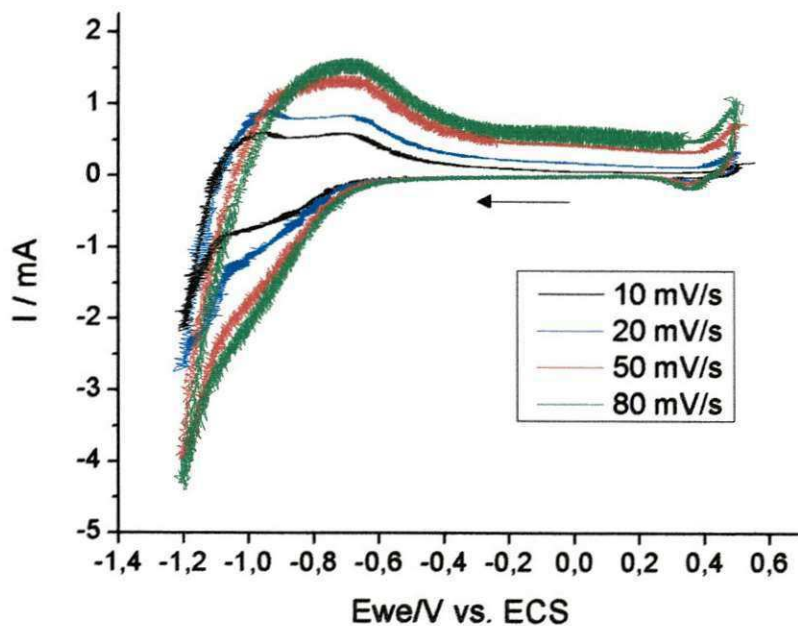


Figura 25 – Voltamogramas cíclicos para a liga API 5L X80 com depósito de níquel:
Efeito da velocidade de varredura. Temperatura ambiente: 26 ± 1 °C.

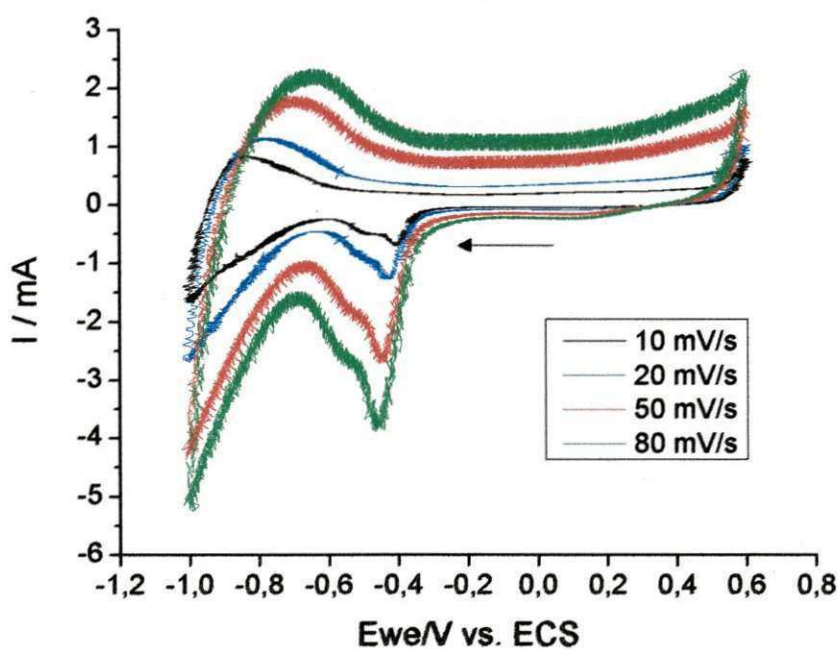


Figura 26 – Voltamogramas cíclicos para a liga API 5L X80 com depósito de paládio:
Efeito da velocidade de varredura. Temperatura ambiente: 26 ± 1 °C.

A forma de um voltamograma pode ser explicada considerando os efeitos da variação de potencial e da transferência de massa.

A corrente registrada é uma consequência da variação do potencial. Quanto mais o potencial for afastado do equilíbrio, mais a corrente aumenta devido à formação de algum produto. Em seguida ocorre a formação de um pico, pois a camada difusa é suficientemente grande para se estabelecer um fluxo da espécie eletroativa para superfície do eletrodo. Quando o fluxo não é rápido o suficiente, a corrente começa a cair.

Uma vez que a taxa de varredura é alterada, a resposta do sistema também é alterada. Nota-se que as curvas têm a mesma forma, mas os picos de corrente são maiores na medida em que se aumenta a velocidade de variação do potencial. Quanto menor for a taxa de varredura, maior o tempo disponível para o registro de corrente. Isto acontece porque, em taxas mais baixas, a camada difusa cresce em demasia fazendo com que haja uma diminuição do fluxo das espécies carregadas para a interface eletródica. E como a corrente é proporcional ao fluxo nesta direção, a corrente medida será menor para baixas taxas de varredura e maior para taxas mais elevadas. Isto explica a forma das curvas nas Figura 23 a 25.

5.2.3 Análise da reversibilidade das reações

Como descrito na seção 3.10.1, as Equações (33) a (36) aplicam-se aos sistemas reversíveis, aqueles nos quais o pico de corrente gerado na varredura catódica é reproduzido quando a varredura de potencial tem seu sentido invertido.

Assim, dos resultados obtidos a partir das Figuras 24, 25 e 26, é apresentado nas Figuras 27 a 29 que a corrente de pico catódica é diretamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura, relação expressa pelas Equações (33) e (39), para reações reversíveis e irreversíveis, respectivamente:

$$i_p = 0,4463zFc_0 \left(\frac{zF}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} D_0^{\frac{1}{2}} \quad (33)$$

$$i_p = 0,4958zFc_0 \left(\frac{\alpha zF}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} D_0^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (39)$$

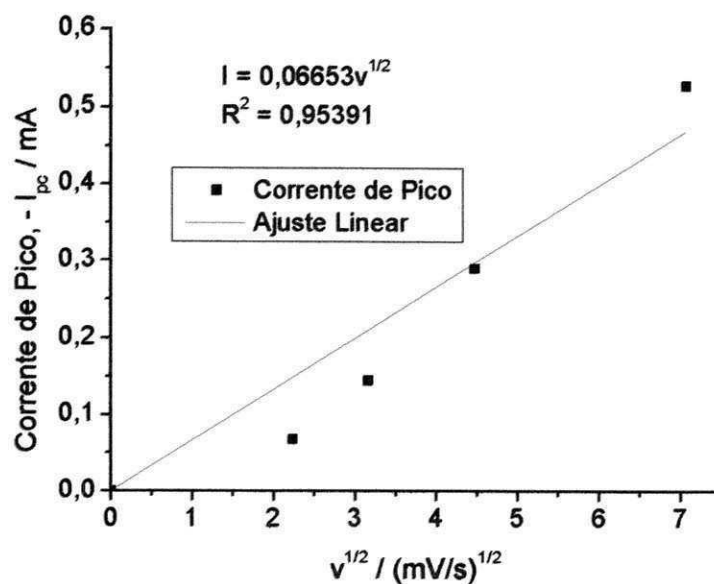


Figura 27 – Dependência da corrente de pico catódica, I_{pc} , em relação à raiz quadrada da velocidade de varredura: Amostra da liga API 5L X80 sem depósito.

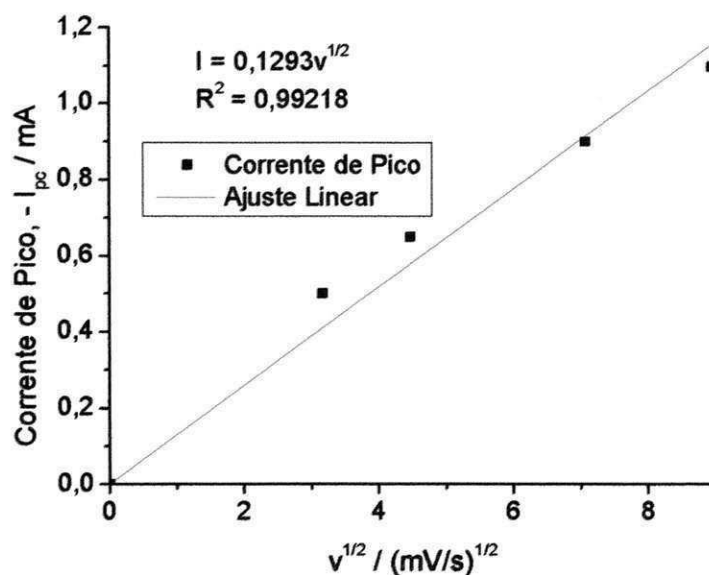


Figura 28 – Dependência da corrente de pico catódica, I_{pc} , em relação à raiz quadrada da velocidade de varredura: Amostra da liga API 5L X80 com depósito de níquel.

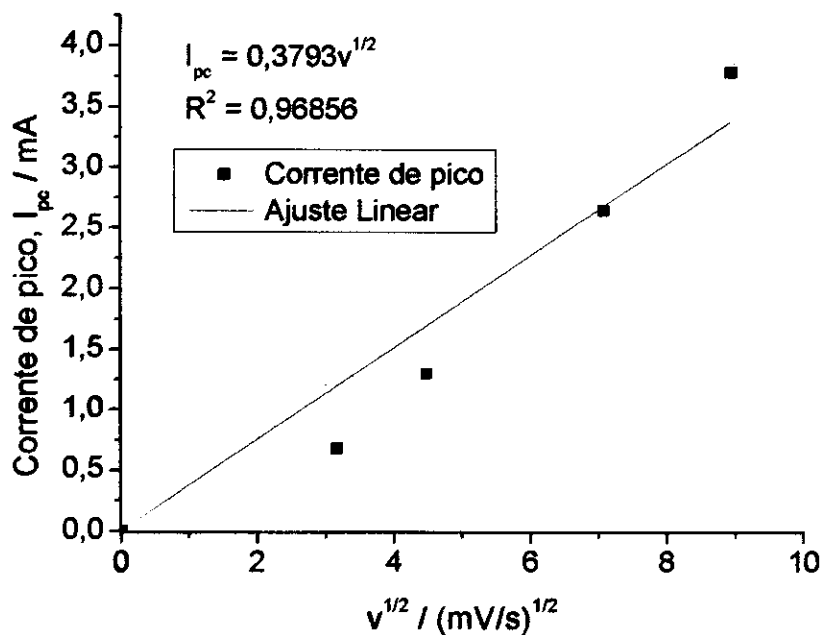


Figura 29 – Dependência da corrente de pico catódica, I_{pc} , em relação à raiz quadrada da velocidade de varredura: Amostra da liga API 5L X80 com depósito de paládio.

Como a relação entre a corrente de pico de a velocidade de varredura é uma característica comum tanto aos sistemas reversíveis como irreversíveis, foram extraídos, também das Figura 24 a 26, os valores do potencial de pico, E_p , e do potencial de meio-pico, $E_{p/2}$, que representa o potencial no qual a corrente corresponde à metade da corrente de pico. Com esses parâmetros tomou-se possível fazer uma caracterização dos sistemas em estudo no que diz respeito à reversibilidade das reações. Esses resultados encontram-se nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 – Parâmetros característicos da voltametria cíclica em função da velocidade de varredura. Amostra da liga API 5L X80 sem depósito.

Velocidade de varredura	Potencial de pico catódico	Pot. de meio-pico catódico	Correntes de pico	
v (mV/s)	E_{pc} (V)	$E_{pc/2}$ (V)	I_{pa} (mA)	I_{pc} (mA)
5	-0,76	-0,72	0,056	-0,068
10	-0,76	-0,72	0,17	-0,145
20	-0,76	-0,72	0,27	-0,29
50	-0,76	-0,72	0,33	-0,53

Tabela 6 – Parâmetros característicos da voltametria cíclica em função da velocidade de varredura. Amostra da liga API 5L X80 com depósito.

Metal	Velocidade de varredura	Potencial de pico catódico	Pot. de meio-pico catódico	Correntes de pico	
	v (mV/s)	E_{pc} (V)	$E_{pc/2}$ (V)	I_{pa} (mA)	I_{pc} (mA)
Níquel	10	-0,92	-0,8	0,48	-0,50
	20	-0,92	-0,8	0,7	-0,65
	50	-0,92	-0,82	1,0	-0,9
	80	-0,92	-0,82	1,2	-1,1
Paládio	10	-0,41	-0,36	0	-0,68
	20	-0,44	-0,39		-1,3
	50	-0,44	-0,39		-2,65
	80	-0,45	-0,4		-3,8

Utilizando as Equações (35) e (36) são obtidos mais alguns parâmetros. As Tabelas 7 e 8 auxiliam na interpretação do voltamograma:

$$|E_p - E_{p/2}| = 2,2 \cdot \frac{RT}{zF} \quad (35)$$

$$\left| \frac{i_{pa}}{i_{pc}} \right| \cong 1 \quad (36)$$

Tabela 7 – Potenciais e correntes de pico para critério de reversibilidade de reação. Amostra sem depósito.

v (mV/s)	$ E_p - E_{p/2} _{\text{teórico}}$ (V)	$ E_p - E_{p/2} _{\text{exp}}$ (V)	$ i_{pa}/i_{pc} _{\text{teórico}}$	$ i_{pa}/i_{pc} _{\text{exp}}$
5				0,82
10				1,17
20	0,055	0,04	1,0	0,93
50				0,63

Tabela 8 – Potenciais e correntes de pico para critério de reversibilidade de reação. Amostra com depósito.

Metal	v (mV/s)	$ E_p - E_{p/2} _{\text{teórico}}$ (V)	$ E_p - E_{p/2} _{\text{exp}}$ (V)	$ i_{pa}/i_{pc} _{\text{teórico}}$	$ i_{pa}/i_{pc} _{\text{exp}}$
Níquel	10		0,12		0,96
	20		0,12		1,08
	50	0,025	0,1	1,0	1,11
	80		0,1		1,09
Paládio	10				
	20				
	50	0,025	0,05	1,0	0
	80				

No caso das amostras com depósito de níquel, observa-se que o potencial de pico é independente da velocidade de varredura e a razão entre as correntes de pico apresentam desvio máximo de 11% em relação ao valor esperado. Esses resultados sugerem que a reação cujos picos de oxidação e redução foram registrados no voltamograma ocorre reversivelmente.

Já para o caso no qual as amostras encontravam-se com depósito de paládio, observa-se que apesar do potencial de pico não apresentar variação com a velocidade de varredura, não se observa o pico referente à oxidação do hidrogênio adsorvido durante a varredura catódica. De acordo com Martin e Lasia (2008), uma explicação para esse fenômeno é que, em camadas finas de depósito, pode ocorrer a absorção de uma parte do hidrogênio adsorvido nessa faixa de potencial. Além disso, como explicado por Azambuja (2006), os sistemas Pd-H podem ser utilizados como armazenadores de hidrogênio, por conta de seus orbitais d .

5.3 Permeação Eletroquímica

A Figura 30 mostra uma das curvas de permeação obtidas, bem como a indicação de alguns parâmetros: tempo de *breakthrough* (t_b), time-lag (t_L) e a densidade de corrente no estado estacionário (i_0).

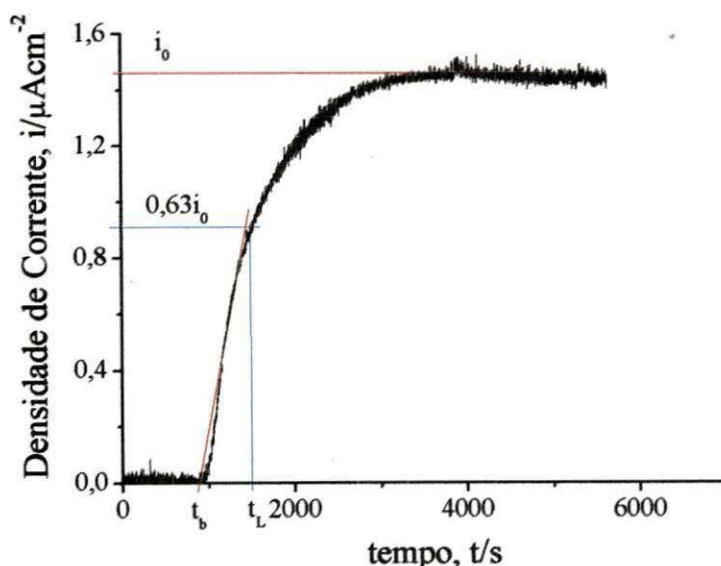


Figura 30 – Curva de permeação obtida para a amostra metálica com camada de $0,08 \mu\text{m}$ de Pd no lado de saída.

O mesmo procedimento foi realizado para as amostras com o depósito de níquel, obtendo-se o mesmo tipo de curva, como mostrado na Figura 31.

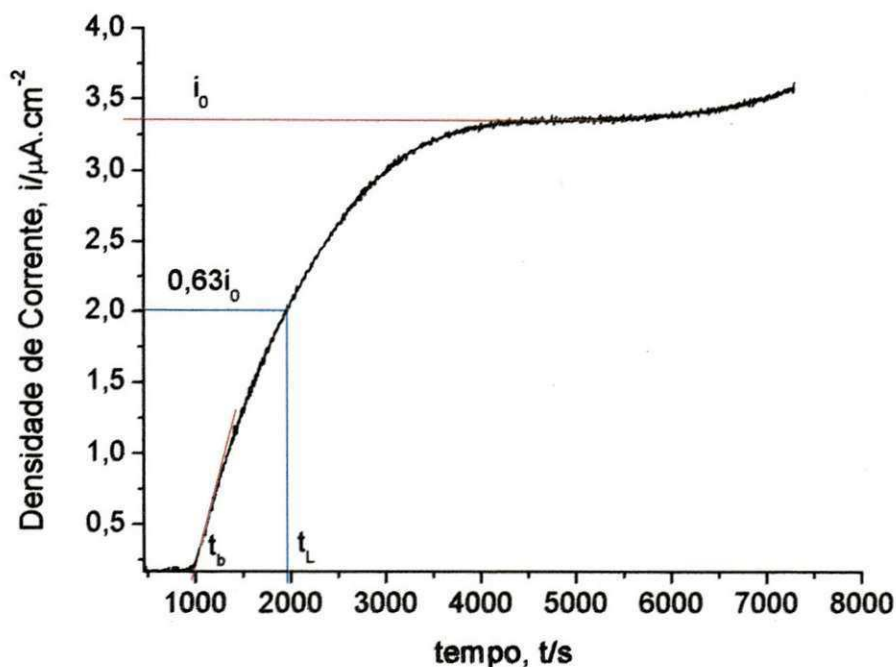


Figura 31 – Curva de permeação obtida para a amostra metálica com camada de $0,08 \mu\text{m}$ de Ni no lado de saída.

A Tabela 9 apresenta os resultados dos ensaios de permeação, determinados a partir das curvas para cada caso.

Tabela 9 – Propriedades de interação do hidrogênio com a liga com depósitos de níquel e paládio.

Metal	h (μm)	D_H ($10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)	P ($10^{-10} \text{ mol H/m}\cdot\text{s}$)	S (mol H/m^3)
Ni	0,04	$2,64 \pm 1,56$	$2,56 \pm 2,99$	$1,38 \pm 0,48$
Pd		$2,38 \pm 0,65$	$1,56 \pm 0,16$	$0,58 \pm 0,22$
Ni	0,08	$3,89 \pm 0,50$	$1,79 \pm 1,23$	$0,45 \pm 0,31$
Pd		$2,02 \pm 0,69$	$1,45 \pm 0,08$	$0,71 \pm 0,28$
Ni	0,12	$2,23 \pm 1,13$	$1,56 \pm 0,58$	$0,46 \pm 0,04$
Pd		$2,98 \pm 0,49$	$1,25 \pm 0,29$	$0,50 \pm 0,06$

De acordo com os resultados mostrados, pode-se verificar que com o aumento da espessura do depósito de níquel, houve uma diminuição gradativa nos valores dos parâmetros levantados D_H e P . Esse fenômeno pode ser atribuído à contribuição do acréscimo da resistência à difusividade do hidrogênio pelo depósito formado. Ou seja, quanto maior a espessura do depósito, maior a dificuldade dos átomos de hidrogênio em atravessar essa camada e sofrer oxidação. É observado também que os valores desses parâmetros apresentam maior variação para as amostras com depósito de níquel como mostrado na Figura 32.

No que diz respeito ao depósito de paládio, os valores dos parâmetros obtidos são mais regulares e estáveis (Figura 32), sendo praticamente independente da espessura do depósito. Isto indica uma característica desejável quando se trata da reprodutibilidade dos resultados obtidos.

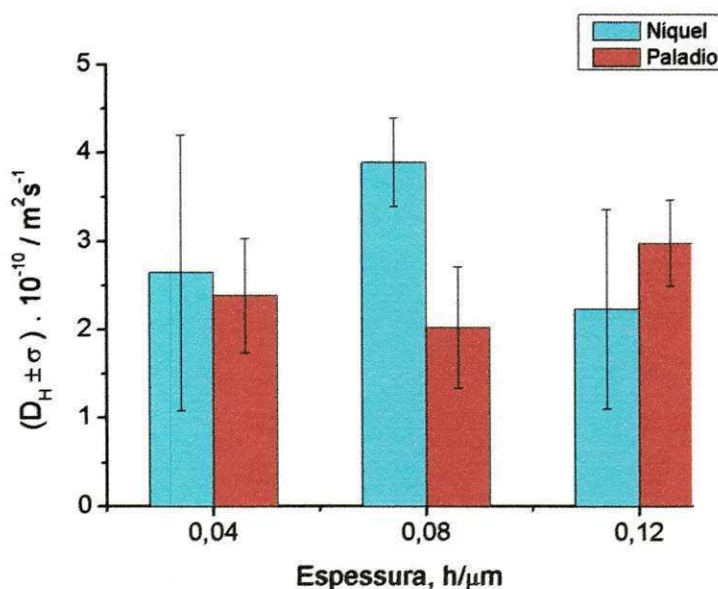


Figura 32 – Coeficiente efetivo de difusão em função da espessura do depósito metálico.

A explicação para esse fenômeno é que eletrodos de níquel tomam-se passivos com o tempo e o aumento na densidade de corrente de permeação é devido à formação de uma camada de hidreto de níquel. Assim, o aumento na concentração de hidrogênio na sub-superfície eletródica é detectado como um maior fluxo de hidrogênio permeado. A elevada instabilidade desse hidreto metálico é que confere ao depósito uma atividade pouco catalítica, provocando uma variação entre

os resultados obtidos, como explicado por Mauer et al. (2007) ao estudarem a desativação de eletrodos de níquel em eletrólise alcalina.

Para efeito de comparação, os resultados dessas propriedades encontrados por Araújo (2009), para a mesma liga sem a utilização de nenhum depósito, são mostrados na Tabela 10. O motivo da comparação com estes valores é que em primeiro lugar como se trata de uma liga ferrítica de alta permeabilidade (ASTM 148), não existe a necessidade de nenhum depósito para catalisar a reação de oxidação do hidrogênio. Sendo assim, a utilização de depósitos não deve afetar significativamente os valores destes parâmetros.

Tabela 10 – Propriedades de interação para a liga API 5L X80 (ARAÚJO, 2009).

D_H ($10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)	P ($10^{-10} \text{ molH}/\text{m.s}$)	S (molH/m^3)
$3,37 \pm 0,15$	$3,01 \pm 0,16$	$0,89 \pm 0,06$

Como podem ser observadas, as propriedades de interação determinadas para a liga com depósito de paládio se aproximam daquelas determinadas para a liga sem nenhum depósito, mostradas na Tabela 9. No entanto, as propriedades apresentam um erro médio relativo da ordem de 30%. Esta diferença justifica-se evidentemente pela influência do paládio depositado sobre o substrato. O critério que deve ser evidenciado aqui é a escolha de uma camada com boas propriedades eletrocatalíticas e que além de uniformizar a face de detecção dos substratos promova a repetibilidade dos valores dos parâmetros estudados.

6 CONCLUSÕES

A técnica de permeação eletroquímica por hidrogênio aplicada à liga API 5L X 80 possibilitou a quantificação da difusão do hidrogênio nessa matriz metálica e, nas condições estudadas, foi possível constatar que a utilização da camada de níquel na face de detecção não apresentou vantagens em relação ao paládio. Assim, pode-se concluir que:

- Seguindo as metodologias descritas, foi possível obter depósitos bem aderentes e uniformes;
- As propriedades de interação, difusividade, solubilidade e permeabilidade, apresentaram valores mais reprodutíveis quando a amostra metálica foi revestida com a camada de paládio na face de detecção;
- Essas propriedades não são influenciadas significativamente pela espessura do depósito no caso do paládio, ao contrário do que foi observado para o revestimento níquel;
- Através da voltametria cíclica, foi possível caracterizar os depósitos e observar que o lado de detecção da amostra API 5L X80, utilizada como eletrodo de trabalho, não apresentou alterações eletrocatalíticas, após a permeação eletroquímica do hidrogênio;
- O depósito de paládio apresentou um conjunto de resultados mais favoráveis à aplicação da técnica de permeação eletroquímica para estudar a difusão do hidrogênio nas demais ligas.

7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Entre as perspectivas para trabalhos futuros, fica a sugestão de continuar investigando através de estudos comparativos a utilização do níquel e paládio para outras ligas, sejam de natureza martensítica ou austenítica.

Fazer o mesmo tipo de estudo utilizando envenenadores do tipo As_2O_3 na face de geração de hidrogênio, para tentar uma melhor elucidação da formação de hidretos no níquel.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADDACH, H.; BERCOT, P.; REZRAZI, M.; WERY, M. Hydrogen permeation in iron at different temperatures. **Materials Letters**, v. 59, p. 1374 – 1351, 2005.

ARAÚJO, B. A. **Caracterização experimental da fragilização assistida pelo hidrogênio dos aços API 5L X60 e API 5L X80**. 2009. 100f. 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 G 148-97. **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**, v. A 454 – 455, p. 564 – 569, 2007.

AZAMBUJA, V. M. **Interação do hidrogênio com a microestrutura de ligas à base de paládio**. 2006. 174 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

AZEVEDO, C.; BEZERRA, P. S. A.; ESTEVES, F.; JOIA, C. J. B. M.; MATTOS, O. R. Hydrogen permeation studied by electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 4431 – 4442, 1999.

BARRER, R. M. **Diffusion in and through solids**. Cambridge. University Press, 1951.

BASTIEN, P.; AZOU, P. Effect of Hydrogen on the Deformation and Fracture of Iron and Steel in Simple Tension. In: First World Metallurgical Congress, ASM, 1951, Cleveland, Ohio, U.S.A.. **Proceedings...** Cleveland: 1951, p. 535 – 552.

BEACHEM, C. D. A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen "Embrittlement"). **Met. Trans.**, v. A 3, p. 437 – 451, February, 1972.

BOCKRIS, J. O. M.; GENSHAW, M.; FULLENWIDER, M. A. The Electro - Permeation of Hydrogen into Metals. **Electrochimica Acta**, v. 15, p. 47 – 60, 1970.

BOES, N.; ZÜCHNER. Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 49, p. 223 – 240, 1976.

CARTER, T. J.; CORNISH, L. A. Hydrogen in metals. **Engineering Failure Analysis**, v. 8, p. 113 – 121, 2001.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. 2. ed. v. 1. Campinas: Editora da Universidade Estadual de Campinas, 2002. cap. 1, p. 31 – 136.

CUI, C. Q.; LEE, J. Y. Nickel deposition from unbuffered neutral chloride solutions in the presence of oxygen. **Electrochimica Acta**, v. 40, n.11, p. 1653 – 1662, 1995.

DEVANATHAN M. A. V.; STACHURSKI, Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. **Communicated by F.C.Tompkins**, F.R.S., 1962.

FREITAS, G. C. S. **A técnica de microscopia eletroquímica de varredura aplicada à análise de materiais destinados ao armazenamento de hidrogênio**. 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Coordenação Dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

FUJITA, F. E. Theory of Hydrogen Induced Delayed Fracture of Steel. In: **Second International Congress on Hydrogen in Metals**, 2B10, 1977, Paris, França. **Proceedings...** Paris, 1977, p. 1 – 8.

GABRIELLI, C.; MAURIN, G.; MIRKOVA, L.; PERROT, H.; TRIBOLLET, B. Transfer function analysis of hydrogen permeation through a metallic membrane in a Devanathan cell. I. Theory. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 590, p. 1 – 14, 2006.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2007.

GIACOMELLI, C.; TIMBOLA, K. Métodos Instrumentais – Voltametria Cíclica, 2002. <Disponível em: <http://qmc.ufsc.br/~metodos1>>. Acesso em: 18 de maio, 2009.

GÓMEZ, E.; POLLINA, R.; VALLÉS, E. Morphology and structure of nickel nuclei as a function of the conditions of electrodeposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 397, p. 111 – 118, 1995a.

GÓMEZ, E.; POLLINA, R.; VALLÉS, E. Nickel electrodeposition on different metallic substrates. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 386, p. 45 – 56, 1995b.

GONZALEZ, C. S. **Efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas e microestruturais de aços inoxidáveis austeníticos utilizados na indústria petrolífera**. 2006. 143 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Coordenação Dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

KAZINCZY, F. A Theory of Hydrogen Embrittlement. **Journal of the Iron and Steel Institute**, p. 85 – 92, May, 1954.

KIM, C. D. Hydrogen-Damage Failures. In: American Society for Metals (ed.), **Failure Analyses and Prevention**, 9 ed., Ohio USA, American Society for Metals, 1986.

LOSCH, W. A New Model of Grain Boundary Failure in Temper Embrittled Steel. **Acta Met.**, v. 27, p. 1885 – 1892, 1979.

LOUTHAN, J. R.; CASKEY, M. R.; DONOVAN, J. A.; RAWL, D. E. Hydrogen Embrittlement of Metals, **Mater. Science Eng.**, v. 10, p. 357 – 368, 1972.

LUKITO, H. e SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Susceptibility of Medium- Strength Steels to Hydrogen-Induced Cracking. **Corrosion Science**, v. 39, p. 2151 – 2169, 1997.

LUU, W. C.; WU, J. K. The Influence of Microestructure on Hydrogen Transport in Carbon Steels. **Corrosion Science**, v. 38, n. 2, p 239 – 245, 1996.

LUU, W. C.; KUO, H. S.; WU, J. K. Hydrogen permeation through nickel-plated steels. **Corrosion Science**, v. 39, n.6, p. 1051 – 1059, 1997.

MAMANI, S. C. **Study of hydrogen permeation and diffusion in steels: predictive model for determination of desorbed hydrogen concentration**. 2005. Master Thesis (Master of Science in Mechanical Engineering) - University of Puerto Rico, Mayagüez Campus, 2005.

MANOLATOS, P.; DURET-THUAL, C.; LE COZE, J.; JEROME, M.; BOLLINGER, E. The electrochemical permeation of hydrogen in steels without palladium coating. Part I: Interpretation difficulties. **Corrosion Science**, v. 37, n. 11, p. 1773 – 1783, 1995a.

MANOLATOS, P.; DURET-THUAL, C.; LE COZE, J.; JEROME, M. The Electrochemical Permeation of Hydrogen in Palladium: Boundary conditions during a galvanostatic charging under low charging current densities. **Corrosion Science**, v. 37, n. 11, p. 1797 – 1807, 1995b.

MANOLATOS, P.; JEROME, M; GALLAND, J. Necessity of a palladium coating to ensure hydrogen oxidation during electrochemical permeation measurements on iron. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 7, p. 867 – 871, 1995c.

MANOLATOS, P.; JEROME, M. A thin palladium coating on iron for hydrogen permeation studies. **Electrochimica Acta**, v.41, n.3, p. 359 – 365, 1996.

MARTIN, M. H.; LASIA, A. Study of hydrogen absorption in Pd in alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 6317 – 6322, 2008.

MAUER, A. E.; KIRK, D. W.; THORPE, S. J. The role of iron in the prevention of nickel electrode deactivation in alkaline electrolysis. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 3505 – 3509, 2007.

MENEZES, C. W. S. **Caracterização de dano por hidrogênio em aços API 5CT L80 13Cr por meio de ondas ultra-sônicas**. 2006. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

MORRIS, B. N. **Microstructural characteristics and processing parameters affecting hydrogen permeation through polycrystalline materials**. 1998. Master Thesis (Engineering) – Department of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University, Montreal, Quebec, Canada, 1998.

ORIANI, R. A. A Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels. **Berichte der Bunsen-Gesellschaft fur Physikalische Chemie**, v. 76, p. 848 – 857, 1972.

PACHECO, W. F. **Desenvolvimento e comparação de métodos voltamétricos para a determinação de ciclofenil e primaquina em medicamentos e em urina**. 2004. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

PETCH, N. J.; STABLES, P. Delayed Fracture of Metals under Static Load. **Nature**, v. 169, p. 842 - 843, 1952.

PRESSOUYRE, G. M. Trap Theory of Hydrogen Embrittlement. **Acta Metallurgica**, v. 28, p. 895 – 911, 1979.

PRONSATO, M. E., BRIZUELA, G., JUAN, A. The Electronic Structure and Location of H Pairs in bcc Fe Edge Dislocation. **Applied Surface Science**, v. 173, p. 378 – 379, 2001.

RAMUNNI, V. P.; DE PAIVA COELHO, T.; MIRANDA, P. E. V. Interaction of hydrogen with the microstructure of low-carbon steel. **Materials Science and Engineering**, v. A 435–436, p. 504 – 514, 2006.

REIS, A. C. **Fragilização de aços pelo hidrogênio liberado da proteção catódica de equipamentos submarinos**. Macaé: Faculdade Salesiana Maria Auxiliadora, 2009. 91 p.

SANTOS, D. S. D., MIRAGLIA, S., FRUCHART, D., Effects of Cathodic Charging on Hydrogen Permeation in Pd80Rh20 Alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 383, p. 213 – 218, 2004.

SCHOLZ, F.; HERMES, M. The determination of a redox state of a dissolve depolarizer by cyclic voltammetry in the case of an electrochemically reversible systems. **Electrochemistry Communications**, v.1, p. 345 – 348, 1999.

SMIRNOV, L. I. Effect of Interaction of Dissolved Hydrogen Atoms Upon Metals Strength an Plasticity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 22, n. 2/3, p. 229 – 302, 1997.

TIWARI, G. P.; BOSE, A.; CHAKRAVARTTY, J. K.; WADEKAR, S. L.; TOTLANI, M. K.; ARYA, R. N.; FOTEDAR, R. K. A study of internal hydrogen embrittlement of steels. **Materials Science and Engineering**, v. A 286, p. 269 – 281, 2000.

TORIBIO, J.; KHARIN, V. K-dominance Condition in Hydrogen Assisted Cracking: The Role of the Far Field. **Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.**, v. 20, n. 5, p. 729 – 745, 1997a.

TORIBIO, J.; KHARIN, V. The Effect of History on Hydrogen Assisted Cracking: 1. Coupling of Hydrogenation and Crack Growth. **International Journal of Fracture**, v. 88, p. 233 – 245, 1997b.

TORIBIO, J.; KHARIN, V. The Effect of History on Hydrogen Assisted Cracking: 2. A Revision of K-dominance. **International Journal of Fracture**, v. 88, p. 247 – 258, 1997c.

TROIANO, A. R. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, **Trans. AIME**, v. 52, p. 54 – 80, 1960.

VELASCO, J. A. C. **Interação do hidrogênio com filmes passivos na célula eletroquímica de permeação**. 2007. 92 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

VIANNA, C. S. **Comportamento mecânico do aço API 5L X-60 com e sem hidrogênio**. 2005. 98 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Coordenação Dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

VIANNA, C. S.; OLIVEIRA, S. P.; MIRANDA, P. E. V. Influência dos aprisionadores na difusão do hidrogênio em aço API P-110. In: **SIMPÓSIO MATÉRIA**, 2000, Rio de Janeiro, Brasil, 2000.

ZAPFFE, C. A.; SIMS, C. E. Hydrogen Embrittlement, Internal Stresses and Defects in Steel. **Trans. AIME**, v. 145, p. 225 – 261, 1941.