



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

DANIELLE FREIRE DE ARAÚJO

**DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS E DE
APRISIONAMENTO DO HIDROGÊNIO EM AÇOS API 5L X60, X65 E X70
PELA TÉCNICA DE PERMEAÇÃO ELETROQUÍMICA.**

ORIENTADOR: PROF. DR. EUDÉSIO OLIVEIRA VILAR

**AGOSTO DE 2017
CAMPINA GRANDE – PB.**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A663d Araújo, Danielle Freire de.
 Determinação de parâmetros cinéticos e de aprisionamento do hidrogênio em aços API 5L X60, X65, X70 pela técnica de permeação eletroquímica / Danielle Freire de Araújo. – Campina Grande, 2018.
 89 f. : il.color.

 Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
 "Orientação: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar".
 Referências.

 1. Permeação Eletroquímica de Hidrogênio. 2. Energia de Sítios Aprisionadores. 3. Aço API. 4. Cinética de Aprisionamento. I. Vilar, Eudésio Oliveira. II. Título.

CDU 544.6(043)

DANIELLE FREIRE DE ARAÚJO

**DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS E DE
APRISIONAMENTO DO HIDROGÊNIO EM AÇOS API 5L X60, X65 E X70
PELA TÉCNICA DE PERMEAÇÃO ELETROQUÍMICA.**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito necessário para obtenção do título de Doutorado em Engenharia Química.

Área de concentração: Eletroquímica/Reações de Superfície.

Orientador: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar.

**AGOSTO DE 2017
CAMPINA GRANDE – PB.**

DANIELLE FREIRE DE ARAÚJO

**DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS E DE
APRISIONAMENTO DO HIDROGÊNIO EM AÇOS API 5L X60, X65 E X70
PELA TÉCNICA DE PERMEAÇÃO ELETROQUÍMICA.**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande – PB, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – UFCG
Orientador

Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – UFCG
Avaliador Interno 1

Prof. Dr. José Nilton Silva
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – UFCG
Avaliador Interno 2

Prof. Dr. Antônio Almeida Silva (UAEM/UFCG)
Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica – UFCG
Avaliador Externo 1

Prof. Dr. Bruno Allison Araújo
Instituto Federal da Paraíba – IFPB
Avaliador Externo 2

MEMBROS SUPLENTE:

Prof. Dr. André Luiz Fiquene Brito
Unidade Acadêmica de Engenharia Química – UFCG
Suplente Interno

Prof. Dr. Laércio Gomes de Oliveira
Unidade Acadêmica de Engenharia Química – UFCG
Suplente Externo

Tese julgada em: _____ de _____ de _____.

DEDICATÓRIA

Dedico essa tese aos meus pais, Giselda Maria Freire e Francisco Damião de Araújo, a minha irmã, Cláudia Freire, que sempre estiveram ao meu lado, sempre dando todo o apoio necessário, carinho e orações, para que eu pudesse concluir este trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora de Fátima, por me darem a força necessária e determinação para prosseguir com meu trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar, por todos esses anos de aprendizagem, confiança, paciência, sabedoria e por abrir as portas do Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq), permitindo que eu pudesse desenvolver esse grande trabalho.

A todos os companheiros e amigos do LEEq, Aglaison, Bruna, Carlos, Emanuele, Etimógenes, Isabela, João Paulo, Juliana, Kátya, Letícia, Márcia, Jullie e Renan pelo apoio e carinho durante esses anos de trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

Ao Prof. Dr. Dilson Silva Santos e a Prof. Dra. Rafaella Martins Ribeiro, do Laboratório de Propriedades Mecânicas do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE / UFRJ, pela inestimável oportunidade de permitir que fossem realizados os ensaios de desorção térmica para esse trabalho.

Ao Laboratório de Soldagem (LABSOL), da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica (UAEM) da Universidade Federal de Campina Grande, por fornecer o material de estudo desse trabalho, as amostras dos aços API 5L X60, X65 e X70.

Ao Instituto Federal da Paraíba (IFPB) através do Prof. Dr. Bruno Allison Araújo pela usinagem dos aços utilizados para a realização dessa pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo patrocínio deste doutorado.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo o estudo do aprisionamento de hidrogênio em aços da classe API 5L X60, X65 e X70, classificados como aços de alta resistência e baixa liga (ARBL). A respectiva implicação da difusão do hidrogênio, isto é, adsorvido e dissolvido na matriz metálica dos aços, o aprisionamento em defeitos microestruturais, foram abordados através do estudo da cinética de aprisionamento, com a determinação das taxas de liberação (k) e captura (p), da obtenção da energia de aprisionamento (E_A) e da densidade de sítios aprisionadores (N). Através da energia de aprisionamento, determinada via eletroquímica, foi possível fazer a caracterização dos tipos de sítios aprisionadores, presentes nos materiais estudados, no qual se configurou a presença de sítios reversíveis e cuja característica microestrutural mostra a existência de contornos de grãos com fases de ferrita e perlita, identificadas após ataque químico com nital à 2% e pela microscopia óptica. Os resultados obtidos para os parâmetros cinéticos de aprisionamento são condizentes com os resultados encontrados na literatura e por análises de dessorção térmica para esses tipos de aços.

Palavras-chave: permeação de hidrogênio, energia de sítios aprisionadores, aço API, cinética de aprisionamento.

ABSTRACT

The objective of the present work was to study the hydrogen trapping in steel class API 5L X60, X65 and X70, classified as High-strength low-alloy (HSLA). The respective implication of the diffusion of hydrogen, i.e., adsorbed and dissolved in the metallic matrix of the steels, the trapping in microstructural defects, were approached through the study of the trapping kinetics, with the determination of the release (k) and capture (p), The trapping energy (E_A) and the density of trap sites (N). Through the trapping energy, determined by electrochemistry, it was possible to characterize the types of trap sites, present in the studied materials, in which the presence of reversible sites was configured and whose microstructural characteristic it shows the existence of grain boundaries, with phases of ferrite and perlite, identified after chemical attack with 2% nital and by optical microscopy. The results obtained for the kinetic entrapment parameters are consistent with the results found in the literature and by thermal desorption analysis for these types of steels.

Keywords: Hydrogen permeation, sites of energy trapping, steel class API, kinetics of trapping.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Microestrutura de aços - Diagrama Fe-C.	24
Figura 2. Processo de geração de difusão de hidrogênio em um metal.	25
Figura 3. Níveis de Energia de um sítio normal e um sítio aprisionador.	27
Figura 4. Curva de polarização potenciodinâmica característica para um sistema que apresenta passivação com as regiões anódica e catódica.	30
Figura 5. Esquema da célula eletroquímica usada para permeação de hidrogênio.	31
Figura 6. Curva de permeação para o aço X80.	32
Figura 7. Diagramas esquemáticos do perfil de concentração do hidrogênio para o teste potencioestático-galvanostático e da corrente anódica durante o teste; $i = f(t)$.	33
Figura 8. Condições de contorno para concentração e fluxo de hidrogênio através de metal.	34
Figura 9. Identificação dos tempos característicos em um transiente de permeação de hidrogênio.	36
Figura 10. Esquema experimental para identificação dos sítios aprisionadores de hidrogênio através da técnica de espectroscopia de dessorção térmica de hidrogênio.	38
Figura 11. Análise de Hidrogênio para o cálculo da energia de dessorção ou aprisionamento.	39
Figura 12. Representação esquemática da variação do intervalo de tempo como função da pressão quando aprisionadores de hidrogênio estão presentes.	48
Figura 13. Evolução de $(t_T/t_L - 1)$ como uma função da concentração para a membrana do aço Fe-C-Mo sob polarização catódica em 1M de H_2SO_4 a 293K.	50

- Figura 14. Corpos de provas de aço API 5L X60 utilizados nos ensaios eletroquímicos (à esquerda amostra após receber o polimento; à direita amostra como-recebido). **54**
- Figura 15. Célula de permeação eletroquímica conectada ao potenciostato VMP3. **56**
- Figura 16. Desenho esquemático do dispositivo de DTP. **57**
- Figura 17. Esquema do dimensionamento dos corpos de prova usados nos ensaios de espectroscopia de dessorção térmica. **58**
- Figura 18. Microestrutura dos aços API 5L X60 na condição como recebido Aumento 1000X. Ataque – Nital 2%. (Fonte: Microscópio metalográfico - LEICA DM 1750/ Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq). **59**
- Figura 19. Microestrutura dos aços API 5L X65 na condição como recebido Aumento 1000X. Ataque – Nital 2% . (Fonte: Microscópio metalográfico - LEICA DM 1750/ Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq). **60**
- Figura 20. Microestrutura dos aços API 5L X70 na condição como recebido Aumento 1000X. Ataque – Nital 2%. (Fonte: Microscópio metalográfico - LEICA DM 1750/ Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq). **60**
- Figura 21. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para o aço X60, (a) antes e (b) após o processo de permeação de hidrogênio. Aumento 1000X. **61**
- Figura 22. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para o aço X65, (a) antes e (b) após o processo de permeação de hidrogênio. Aumento 1000X. **61**
- Figura 23. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para o aço X70, (a) antes e (b) após o processo de permeação de hidrogênio. Aumento 1000X. **62**
- Figura 24. Curva de polarização potenciodinâmica obtida para o aço API 5L X60, em solução de NaCl à temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$). **63**

Figura 25. Curva de polarização potenciodinâmica obtida para o aço API 5L X65, em solução de NaCl à temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$).	63
Figura 26. Curva de polarização potenciodinâmica obtida para os aços X70, em solução de NaCl à temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$).	64
Figura 27. Curvas de Permeação para o Aço API 5L X60 - Amostras 1, 2 e 3.	65
Figura 28. Curvas de permeação para o aço API 5L X60 – Amostras 4, 5 e 6.	66
Figura 29. Curvas de Permeação para o Aço API 5L X65 – Amostras 1,2 e 3.	67
Figura 30. Curvas de Permeação para o Aço API 5L X65 – Amostras 4,5 e 6.	68
Figura 31. Curvas de Permeação para o Aço API 5L X70 – Amostras 1,2 e 3.	69
Figura 32. Curvas de Permeação para o Aço API 5L X70 – Amostras 4,5 e 6.	70
Figura 33. Determinação da energia de aprisionamento a partir da Variação de time lag pela pressão de saturação do hidrogênio, para o Aço API 5L X60.	73
Figura 34. Determinação da energia de aprisionamento a partir da Variação de time lag pela pressão de saturação do hidrogênio, para o Aço API 5L X65.	73
Figura 35. Determinação da energia de aprisionamento a partir da Variação de time lag pela pressão de saturação do hidrogênio, para o Aço API 5L X70.	74
Figura 36. Gráfico de dessorção a temperatura programada da amostra API 5L X60 para taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.	79

Figura 37. Gráfico de dessorção a temperatura programada da amostra API 5L X65 para taxa de aquecimento de 10°C/min. **79**

Figura 38. Gráfico de dessorção a temperatura programada da amostra API 5L X65 para taxa de aquecimento de 10°C/min. **80**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Energia de Aprisionamento do Hidrogênio em Ligas Ferrosas.	28
Tabela 2. Modelos Matemáticos para Determinação da Densidade de Sítios Aprisionadores de Hidrogênio com Base na Concentração e Fluxo de H ₂ .	44
Tabela 3. Composição química dos aços API 5L X60, X65 e X70 em % peso.	53
Tabela 4. Potenciais de Geração de Hidrogênio (P _{GH}).	62
Tabela 5. Resultados dos parâmetros de permeação para o aço API 5L X60.	71
Tabela 6. Resultados dos parâmetros de permeação para o aço API 5L X65.	72
Tabela 7. Resultados dos parâmetros de permeação para o aço API 5L X70.	73
Tabela 8. Densidade dos sítios aprisionadores de hidrogênio - N (mol.cm ⁻³).	77
Tabela 9. Valores para a densidade de sítios aprisionadores para aços X60, X65 e X70, reportados em trabalhos científicos.	77
Tabela 10. Parâmetros cinéticos de aprisionamento para os aços X60.	78
Tabela 11. Parâmetros cinéticos de aprisionamento para os aços X60.	78
Tabela 12. Parâmetros cinéticos de aprisionamento para os aços X60.	79

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS

C_L^0	concentração total de hidrogênio na matriz metálica	(mol/cm ³)
\bar{C}	média da concentração de hidrogênio	(mol/cm ³)
φ	taxa de aquecimento	(K/seg.)
θ	fração de aprisionadores ocupados	
α	fração de sítios intersticiais	
β	fração de sítios que potencialmente poderão ser ocupados por hidrogênio	
τ	tempo dimensional	
$\partial C(x,t)$	variação da concentração de hidrogênio em função da distância e do tempo	
μ_H	potencial químico do hidrogênio	
μ_{H^+}	potencial eletroquímico do hidrogênio	
ΔH_s	entalpia de absorção do hidrogênio	(kJ/mol)
$\partial n/\partial t$	taxa de aprisionamento de hidrogênio em um tempo t	(s ⁻¹)
ΔS	entropia de absorção do hidrogênio	(kJ/mol)
A	área da superfície metálica	(cm ²)
Ag AgCl	eletrodo de prata-cloreto de prata	
API	American Petroleum Institute	
ARBL	aços de alta resistência e baixa liga	
ASTM	American Society for Testing and Materials	
C	carbono	
C_∞	concentração de hidrogênio no estado estacionário	
$C(0,\infty)$	concentração	
$C(L,t)$	concentração de hidrogênio em função da distância para x = L	(mol/cm ³)
$C(x,0)$	concentração de hidrogênio no instante t = 0	(mol/cm ³)
C_0	concentração de subsuperfície	(mol/cm ³)
C_L	concentração de hidrogênio em sítios intersticiais	(mol/cm ³)
Co	cobalto	
Cr	cromo	
C_s	concentração de hidrogênio para altas coberturas aprisionadores	(mol/cm ³)
Cu	cobre	

D	difusividade	(cm ² /s)
D _{ap}	difusividade aparente	(cm ² /s)
dC/dx	gradiente de concentração	(mol/cm)
D _{ef}	difusividade efetiva	(cm ² /s)
D _L	difusividade em sítios intersticiais	(cm ² /s)
DTP	dessorção térmica a temperatura programada	
E	potencial de eletrodo na superfície metálica	
E ⁰	potencial padrão de eletrodo	
E _A	energia de aprisionamento	(kJ/mol)
E _B	energia de ligação	
ECS	eletrodo de calomelano saturado	
F	constante de Faraday = 96485,34	(sA/mol)
Fe	ferro	
Fe ²⁺	íon ferro 2+	
Fe ³⁺	íon ferro 3+	
G _L	energia livre de transferência em sítios intersticiais normais	(kJ/mol)
G _T	energia livre de transferência em sítios aprisionadores	(kJ/mol)
i	corrente	(Ampére)
i(L,0)	intensidade de corrente anódica de background	(Ampére)
i(L,t)	intensidade de corrente catódica no tempo t	(Ampére)
i _L	corrente de permeação no ponto de inflexão na curva sigmoideal	(Ampére)
ISO	International Organization for Standardization	
J	fluxo de hidrogênio	(μA/cm ²)
J _∞	fluxo de permeação no estado estacionário	(μA/cm ²)
J(L,∞)	fluxo de permeação no estado estacionário para x = L	(μA/cm ²)
J(L,t)	fluxo anódico na condição de x = L durante o tempo de teste t	(μA/cm ²)
J ₀	fluxo no estado estacionário no instante t	(μA/cm ²)
K	razão entre a	
k	taxa de captura de hidrogênio	(s ⁻¹)
L	espessura do metal	(cm)
M	metal	
MEV	microscopia eletrônica de varredura	
M-H	sistema metal-hidrogênio	

Mn	manganês	
Mn ⁺	íon metálico	
MO	microscopia óptica	
Mo	molibidênio	
n	número de termos da série de potências	
N	densidade de sítios aprisionadores	(cm ⁻³)
n ⁺	número de íons da espécie metálica	
N _A	constante de Avogrado = 6,022x10 ²³	(mol ⁻¹)
Nb	nióbio	
n _e	número de elétrons	
NHE	eletrodo padrão de hidrogênio	
N _L	densidade de sítios intersticiais	
P	fósforo	
p	taxa de liberação	(s ⁻¹)
p ₁	pressão parcial do hidrogênio no lado de entrada do metal	(Pascal)
p ₂	pressão parcial do hidrogênio no lado de saída do metal	(Pascal)
P _{GH}	potencial de geração de hidrogênio	
P _m	permeabilidade do hidrogênio na matriz metálica	(mol/cm.s)
R	constante universal dos gases = 8,314	(J/K.mol)
S	enxofre	
S(T)	coeficiente de Sievert	
S ₀	valor experimental para a equação de Sievert	
Si	silício	
S _m	solubilidade do hidrogênio na matriz metálica	(mol/cm ³)
T	temperatura	(Kelvin)
t _b	break-through time	(segundos)
t _i	tempo no ponto de inflexão na curva sigmoidal de permeação	(segundos)
Ti	titânio	
t _L	time-lag	(segundos)
T _p	temperatura do pico de dessorção	(Kelvin)
t _T	intervalo de tempo de aprisionamento	(segundos)
V	vanádio	
v	volume de hidrogênio na matriz metálica	(cm ³)
x	distância	(cm)

SUMÁRIO

RESUMO	08
ABSTRACT	09
1 – INTRODUÇÃO	20
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 Aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL)	22
2.2 Microestrutura Dos Aços ARBL	23
2.3 Interação Hidrogênio-Metal	24
2.4 Técnicas Eletroquímicas Aplicadas ao Estudo do Aprisionamento de Hidrogênio em Metais	29
2.4.1 Polarização Potenciodinâmica	29
2.4.2 Técnica Eletroquímica de Permeação de Hidrogênio	31
2.4.3 Parâmetros Cinéticos de Permeação	33
2.5 Técnica da Espectroscopia de Dessorção Térmica Aplicada ao Estudo do Aprisionamento de Hidrogênio em Metais	37
2.6 Modelos Matemáticos Aplicados para Determinação dos Parâmetros de Aprisionamento	38
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 Materiais	53
3.2 Caracterização dos Materiais	54
3.3 Ensaios Eletroquímicos	55
3.4 Análises de Espectroscopia de Dessorção Térmica de Hidrogênio	57
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1 Caracterização dos Materiais	59

4.2 Ensaio Eletroquímico: Polarização Potenciodinâmica e Permeação de Hidrogênio	62
4.3 Ensaio de Espectroscopia de Dessorção Térmica	79
5 – CONCLUSÃO	80
6 – REFERÊNCIAS	82
ANEXOS	89
ANEXO I – Quadro de Conversão: Eletrodos de Referência e Coeficientes de Temperatura	89
ANEXO II – A Critical Review of Mathematical Models Used to Determine the Density of Hydrogen Trapping Sites in Steels and Alloys	90

1 – INTRODUÇÃO

Aços de alta resistência e baixa liga, como os aços-carbono e em especial os aços da classe API 5L, usados na indústria petroquímica, no transporte de óleo e gás, são susceptíveis a fragilização por hidrogênio quando eles são usados e expostos a um ambiente corrosivo, contendo H₂S ou outros reagentes químicos que contenham ou que possam através de reações químicas desprender hidrogênio no ambiente.

Por ser o hidrogênio um elemento com menor diâmetro entre os demais elementos químicos, ele é facilmente adsorvido na superfície dos aços, conseguindo se difundir na matriz metálica. Como a maioria dos aços comerciais contém uma variedade de defeitos ou imperfeições metalúrgicas (discordâncias, contornos de grão, vazios, precipitados, etc.), o átomo de hidrogênio ao se difundir através do metal, pode ficar aprisionado devido ao estado de energia desses defeitos. Este processo leva a reduzir significativamente as propriedades mecânicas do metal, tais como ductilidade e/ou resistência à fratura, o que pode muitas vezes resultar em um processo de fragilização (J. KIM e K. KIM, 2014).

O aprisionamento do átomo de hidrogênio na matriz metálica pode ser um processo reversível ou irreversível, uma vez que a interação entre hidrogênio-aprisionador pode ser analisada através do nível de energia entre um sítio aprisionador e um sítio normal, isto é, através da energia de aprisionamento (E_A), a magnitude dessa energia pode definir o tipo de sítio aprisionador, sendo os aprisionadores caracterizados como reversíveis quando $E_A \leq 60\text{kJ/mol}$ e irreversíveis quando $E_A \geq 60\text{kJ/mol}$. A energia de ligação de aprisionamento está correlacionada com as taxas de captura (k) e liberação (p) de hidrogênio. Os aprisionadores reversíveis são caracterizados por um processo de captura e liberação de átomos de hidrogênio a mesma taxa, enquanto que os aprisionadores irreversíveis, devido à sua alta energia de ligação, somente capturam hidrogênio até que eles fiquem saturados (RIVERA et al., 2012).

Deste modo, baseados na importância do estudo do fenômenos da difusão e aprisionamento do hidrogênio em materiais metálicos, esse trabalho teve por objetivo quantificar e identificar os sítios aprisionadores presentes nos aços API 5L X60, X65 e X70, pela aplicação da Técnica Eletroquímica de Permeação, através da qual se determinou dos parâmetros cinéticos de aprisionamento, as taxas de liberação e captura (k e p), a energia de aprisionamento (E_A) e a densidade de sítios aprisionadores (N), a fim de comprovar que a uso da técnica eletroquímica representa uma metodologia mais

econômica, um modelo robusto e confiável, se comparado a aplicação de outra técnica, a dessorção térmica por hidrogênio, que em geral apresenta um custo elevado e de difícil acesso.

Portanto, a presente tese busca explorar e um conjunto de informações sobre a natureza e as características dos sítios aprisionadores de hidrogênio, que permitiram caracterizar tais sítios e tem como objetivos específicos:

- Aplicação da técnica eletroquímica de permeação, para determinação obtenção dos transientes de permeação e dos parâmetros difusividade aparente e efetiva, permeabilidade e concentração de subsuperfície.
- Determinação da energia de aprisionamento (E_A), via eletroquímica e pela aplicação da equação de Nernst, para identificar os tipos de sítios aprisionadores e determinar os parâmetros cinéticos, taxa de liberação e captura de hidrogênio (k e p);
- Quantificar os sítios aprisionadores presentes em cada aço estudado, através da determinação da densidade dos sítios aprisionadores (N);
- Comparar com resultados obtidos com resultados propostos na literatura e com resultados obtidos pelo método da dessorção térmica.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo serão abordados os tópicos relevantes ao estudo do aprisionamento do hidrogênio, iniciado por uma breve explanação sobre os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL), posteriormente apresentando o mecanismo de interação dos metais com o hidrogênio e por último serão abordados as técnicas e modelos matemáticos utilizados no estudo do aprisionamento do hidrogênio em metais.

2.1 AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA (ARBL)

São classificados como aços ARBL os aços que durante o processo de fabricação sofrem adição de elementos microligantes, associados a endurecimento por precipitação, refino de grãos e laminação em diferentes escalas de temperaturas. Os aços ARBL apresentam como principais características elevado limite de resistência, boa tenacidade a baixas temperaturas, boa soldabilidade, devido ao baixo teor de carbono ($< 0,30\%$) (CALOI, 2008).

Destacam-se entre os aços ARBL, os aços denominados de grau API 5L, empregados para tubos utilizados no transporte de óleo e gás. A American Petroleum Institute (API) é uma associação das indústrias de petróleo e gás natural, responsável em criar normas e procedimentos para as indústrias de petróleo. Na especificação API 5L, existem vários requisitos que devem ser atendidos, sendo os principais o limite de escoamento, limite de resistência, composição química, principalmente quanto ao teor de carbono, tecnologia de fabricação do aço, tecnologia da fabricação dos tubos, etc. (CRUZ E MORILLA, 2012).

Os aços da classe API 5L começaram a ser utilizados no início dos anos 70, pela primeira vez na Alemanha, para a construção de dutos de transporte de gás. Isso foi possível com o desenvolvimento da prática de laminação controlada, onde o material foi melhorado conforme a técnica foi sendo aprimorada, e pode ser soldado, sem problemas, com eletrodos celulósicos. Em decorrência dessa experiência bem sucedida, outros aços de grau API 5L começaram a ser empregados: em 1992, houve a primeira construção de duto feita inteiramente de aço API 5L X80; nas décadas seguintes, com as adições de elementos de liga como o molibdênio, o cobre e o níquel, além de processos modificados de resfriamento controlado, possibilitaram o desenvolvimento de aços

de grau X100 e X120. Apesar dos dutos de grau X100 e até X120 serem amplamente aplicados em outros países, no Brasil, os dutos de maior resistência existentes e utilizados são fabricados com aços de grau API 5L X60 até X80, cuja tecnologia já está bem desenvolvida e consolidada (CALOI, 2008).

2.2 MICROESTRUTURA DOS AÇOS ARBL

A microestrutura dos aços de alta resistência e baixa liga, apresenta baixos teores de liga com altos limites de resistência. Eles tem as chamadas microadições de elementos de liga como o Nb, Ti e/ou V e associados com os tratamentos termo mecânicos tem microestrutura com grãos finos (MONTE, 2013).

A composição química dos aços para tubos API pode ser variada para fornecer propriedades específicas. Teores máximos e mínimos para os elementos microligantes Mn, Co, V, Ti são descritos na especificação API 5L para os vários graus. Nem todos esses elementos estão presentes em todos os graus. Alguns deles são adicionados a certos graus de aços para dutos para proporcionar características específicas. Pode-se dizer que a quantidade de Mn requerida em tubos para dutos aumenta quanto maior for o grau do aço (CALOI, 2008).

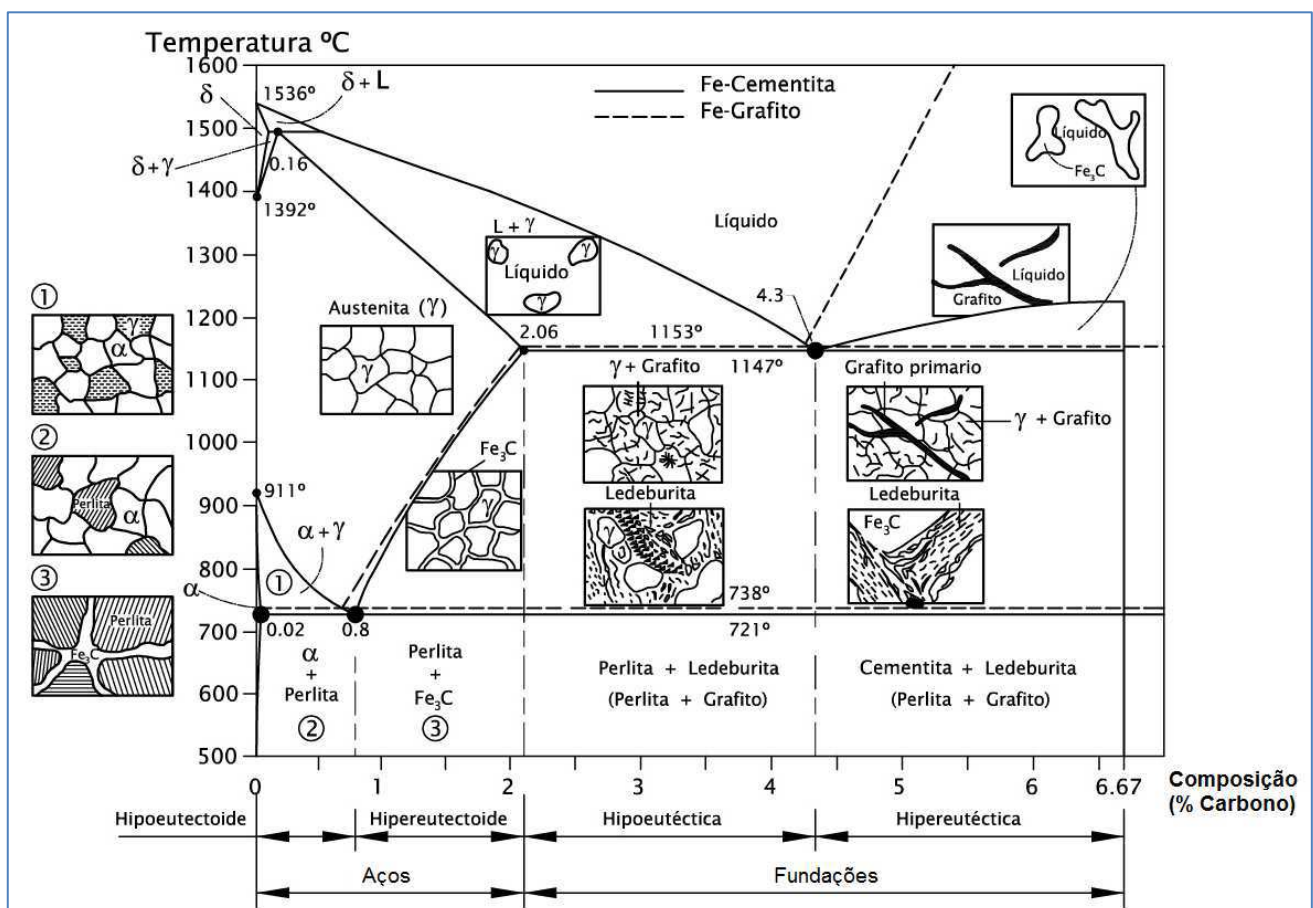
De acordo com o diagrama ferro-carbono, mostrado na Figura 1, a microestrutura dos aços para tubos é bastante dependente da composição química e dos parâmetros do processo de laminação. As microestruturas normalmente encontradas são (BRITO E NUNES, 2000):

- **Ferrita poligonal/perlita:** Este tipo de microestrutura é típico dos aços convencionais, os quais não sofrem resfriamento acelerado após a laminação. Os grãos de ferrita normalmente são equiaxiais e apresentam baixa densidade de discordâncias. A quantidade e a distribuição da perlita dependerá do teor de carbono e de elementos de liga.
- **Ferrita acicular:** É uma ferrita não equiaxial e altamente sub-estruturada, formando uma microestrutura de agulhas entrelaçadas. Quando se deseja a obtenção de ferrita acicular e a faixa de velocidade de resfriamento é limitada, normalmente se eleva o teor de Mn (cerca de 2,00%) e se adiciona Mo entre 0,25% e 0,35% para se obter tal microestrutura com resfriamento ao ar.
- **Bainita:** Nos aços convencionais para tubos, a bainita representa apenas uma pequena fração da microestrutura. A bainita é uma microestrutura difícil de ser distinguida da ferrita acicular por

microscopia óptica e suas ripas apresentam densidade de discordâncias e razão de aspecto mais altas que a ferrita acicular.

- Constituinte austenita-martensita:** É constituído de pequenas regiões de martensita com austenita retida que podem aparecer na forma massiva ou alongada. Esta microestrutura é normalmente identificada por microscopia eletrônica de varredura. Com ataque adequado, este constituinte se apresenta em alto relevo em relação à matriz e com contornos bem definidos. Quando presente em quantidades acima de 6 a 7%, o constituinte austenita-martensita reduz a tenacidade do aço.

Figura 1. Microestrutura de aços - Diagrama Fe-C.



Fonte: Adaptado de THYSSEN (2014).

2.3 INTERAÇÃO HIDROGÊNIO-METAL

Nas últimas década, muitos estudos têm sido realizados sobre a difusão de hidrogênio aços, com grande interesse no efeito do hidrogênio sobre as propriedades mecânicas dos aços carbono incluindo a análise de aprisionamento de hidrogênio por defeitos microestruturais.

A atração entre os átomos de hidrogênio e microestruturas pode ser temporária ou permanente. Como um resultado do aprisionamento, os átomos de hidrogênio são particionados. Os átomos que segregam para locais de aprisionamento são denominados de hidrogênio aprisionado, que geralmente referido como hidrogênio residual. O resto dos átomos de hidrogênio, os quais ainda são livres para migrar nos sítios da rede cristalina, são chamados de hidrogênio difusível (MAROEF et al., 2002).

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

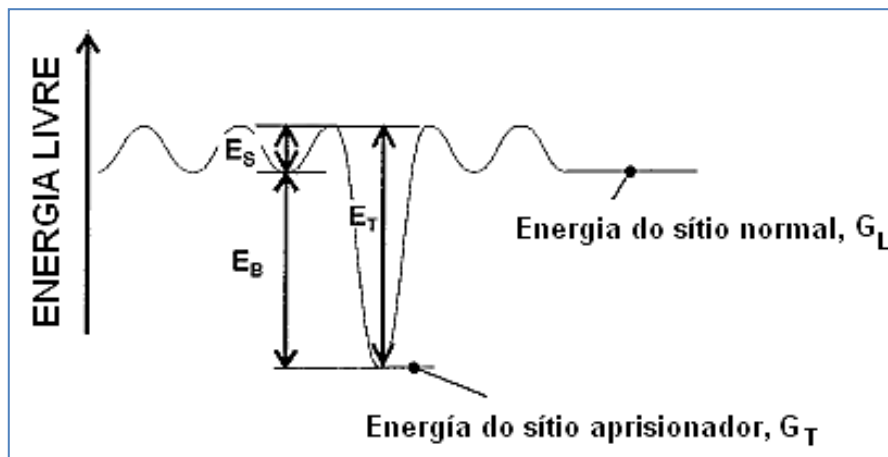
Como efeito do atraso na difusão de hidrogênio devido à presença de imperfeições microestruturais, o coeficiente de difusão aparente (D_{ap}) é menor do que o coeficiente de difusão em um corpo centrado de face cúbica perfeito de ferro (D_L). a magnitude do atraso na difusão do hidrogênio depende da força do aprisionamento, ou seja da energia de aprisionamento (E_A) e da densidade de aprisionamento (N), isto é do número de sítios aprisionadores por unidade de volume (RIVERA et al., 2012).

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

A identificação dos tipos de aprisionadores é crucial para a determinação da susceptibilidade à fragilização. Um aprisionador de hidrogênio é bem caracterizado se são conhecidos, energia de ativação (para o escape do hidrogênio), energia de ligação do hidrogênio, densidade do aprisionador e a fração de ocupação do aprisionador (LEE et al., 1987).

Um diagrama representando os níveis de energia relativos a um sítio aprisionador é mostrado pela Figura 3. Quando o hidrogênio se difunde na rede cristalina de um metal o átomo pode ocupar um sítio normal ou um sítio aprisionador. A energia livre do sistema metal-hidrogênio é menor para os átomos que residem em sítios aprisionadores do que em sítios normais. As interações atrativas podem ser quantificadas pela energia de ligação E_B , a qual é representada pela diferença entre as energias livres G_L e G_T . A energia livre G_L é a energia livre requerida para transferir um átomo de hidrogênio de um estado padrão para um sítio intersticial normal, enquanto G_T é a energia livre requerida para transferir o átomo do estado padrão para um sítio aprisionador (MAROEF et al., 2002)

Figura 3. Níveis de Energia de um sítio normal e um sítio aprisionador



Fonte: Adaptado de MAROEF et al., 2002.

Os aprisionadores de hidrogênio são classificados de acordo com a magnitude da energia de ligação. Quando a ativação térmica é suficiente para vencer a energia de ligação com o aprisionador, liberando o átomo de hidrogênio para difundir-se, o aprisionador é dito reversível. No caso contrário, situação em que o átomo de hidrogênio é mantido aprisionado (são sumidouros por definição), deixando de contribuir para o processo difusivo, denomina-se de aprisionadores irreversíveis (VIANNA, 2005).

Uma vez que a interação entre um átomo de hidrogênio e defeitos microestruturais, são descritas fenomenologicamente em termos de uma energia de aprisionamento (E_A), a qual corresponde a capacidade que um defeito ou característica microestrutural têm em manter um átomo de hidrogênio preso a matriz cristalina do metal.

Em 1975, o pesquisador S.A. Steward, da Universidade da Califórnia, em seu trabalho intitulado “*An alternative description of hydrogen diffusion in the b.c.c. metals*”, faz uma análise do processo de difusão de hidrogênio em metais que apresentam estrutura face centrada cubica, onde os valores obtidos para a energia de ativação (ou energia de aprisionamento), variaram entre 5 kJ/mol e 15 kJ/mol, para os sítios intersticiais dessa estrutura cristalina. Ainda, segundo o que foi descrito por S.A. Steward, os chamados sítios intersticiais triangulares em materiais de face centrada cúbica, fornecem um caminho de difusão abreviado entre sítios tetraédricos, que contribuem para aumentar as interações entre hidrogênio-metal.

Gibala (1977), Hirth (1985), Kumnick e Johnson (1980), foram os primeiros de uma linha de pesquisadores a determinar a energia de aprisionamento para alguns tipos de defeitos microestruturais encontrados em ligas ferrosas, por meio dos métodos de permação eletroquímica e espectroscopia de

dessorção térmica ou dessorção térmica a temperatura programada (DTP). A Tabela 1, descreve alguns dos valores dessas energias referentes aos tipos de aprisionadores.

Choo e Lee (1982), descrevem em seu trabalho o fenômeno do aprisionamento de hidrogênio em aço-carbono, cuja microestrutura é ferrita-cementita. Através de análises de dessorção térmica, foram obtidos picos de análise térmica para temperaturas entre 115 e 387°C indicando pelo menos três tipos de locais de aprisionamento no aço. A energia de ativação do sítio aprisionador da interface ferrita-cementita foi de 18,4 kJ/mol, cujo valor era muito próximo da energia de ativação de aprisionamento para contornos de grão em ferro puro, que é de 17,1 kJ/mol. Neste mesmo trabalho, os autores descrevem que através de experimentos de permeação, foram obtidos valores de difusividade aparente, sendo os resultados utilizados na determinação da energia de aprisionamento. Os resultados indicaram que a diferença de energia de ativação entre o aço com teor de 0,2% em peso de carbono e o aço com teor igual a 0,49% é muito pequena e que a energia de ativação é de cerca de 14 kJ/mol, menor do que a do ferro puro.

Tabela 1 – Energia de Aprisionamento do Hidrogênio em Ligas Ferrosas.

Tipo de Defeito Microestrutural	Energia de Aprisionamento (kJ/mol)	Método de Determinação	Referência
Discordâncias	0 – 20	Dessorção Térmica	Gibala, 1977.
Discordâncias	20 – 30	Dessorção Térmica	Hirth, 1985.
Contorno de Grão	18 – 20	Dessorção Térmica e Permeação Eletroquímica	Choo e Lee, 1982.
Contorno de Grão	49	Dessorção Térmica	Kumnick e Johnson, 1980.
Contorno de Grão	59	Permeação Eletroquímica	Asaoka et al., 1977
Vazios	40 – 50	Permeação Eletroquímica	Ernst et al., 1985

Fonte: Maroef et al.,2002.

Skjellerudsveen et al. (2010), descreve a influência da microestrutura e composição no aprisionamento de hidrogênio em aço X70, através do uso das técnicas de dessorção e permeação eletroquímica. Segundo descreve o autor, a energia de aprisionamento estimada para as amostras

variam em decorrência dos diferentes tipos de microestruturas observadas através do microscópio óptico: algumas amostras apresentaram finos grãos ferrita acircular, enquanto em outras amostras foram observadas grãos mais espessos e visíveis de bainita-martensita. Para as amostras com grãos de ferrita, encontrou-se valores de energia de aprisionamento que variaram entre 34 kJ/mol e 41 kJ/mol. Para as amostras com grãos de bainita-martensita a energia encontrada foi de 36 kJ/mol.

Fallahmohammadi et al., (2013), relata em seu trabalho que a microestrutura do aço X65 apresenta grãos de ferrita acircular com carbonetos finamente dispersos, A energia de aprisionamento determinada através da técnica de dessorção térmica, para o aço X65 foi de 28,3 kJ/mol.

Percebe-se portanto, que na maioria dos trabalhos citados acima, os aprisionadores são considerados reversíveis, uma vez que as energias de aprisionamento determinadas, seja aplicando o método de dessorção térmica ou a técnica de permeação eletroquímica, apresentaram valores menores que 60 kJ/mol. Além disso, para aços com baixo teor de carbono, houve uma predominância dos contornos de grão como sítios aprisionadores, em especial em metais que apresentaram nas suas microestruturas fases de ferrita, perlita, bainita e martensita.

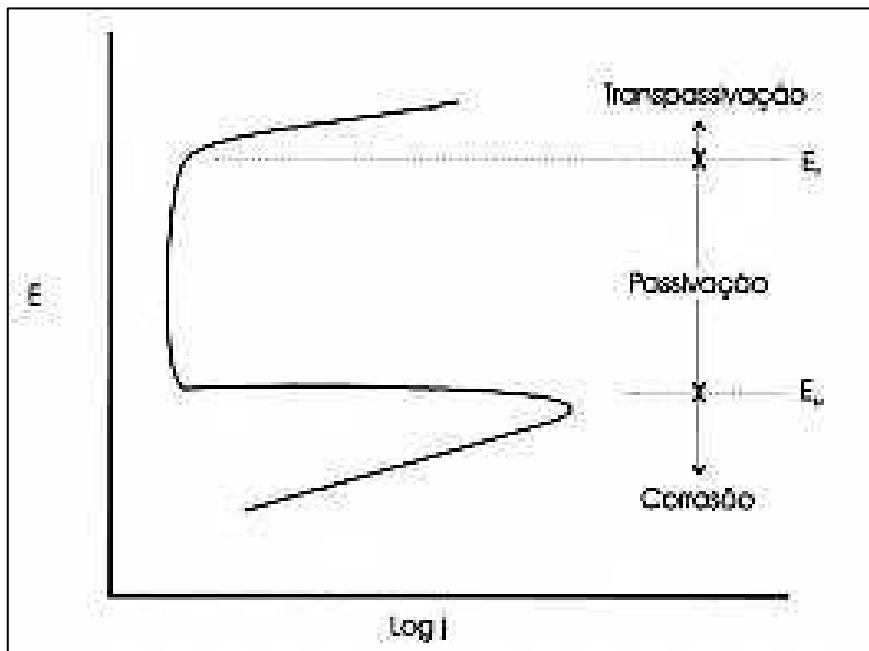
2.4 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS AO ESTUDO DO APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO EM METAIS

Neste tópico serão abordadas algumas das técnicas eletroquímicas aplicadas ao estudo do aprisionamento de hidrogênio em metais, tais como a polarização potenciodinâmica e a permeação eletroquímica de hidrogênio, que permitem a determinação de alguns dos parâmetros relevantes como difusividade, permabilidade e concentração de subsuperfície usados no cálculo da densidade de sítios aprisionadores (N).

2.4.1 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

A técnica de polarização potenciodinâmica ou potenciocinética consiste em levantar uma curva de polarização de uma amostra metálica imersa em uma solução de ensaio. A polarização potenciodinâmica consiste de uma varredura contínua do potencial da amostra medido em relação a um determinado potencial fixo dado por um eletrodo de referência (ECS, Ag | AgCl, NHE, etc.). Uma curva típica de polarização é mostrada na Figura 4.

Figura 4. Curva de polarização potenciodinâmica característica para um sistema que apresenta passivação com as regiões anódica e catódica.



Fonte: MAGNOBOSCO, 1995.

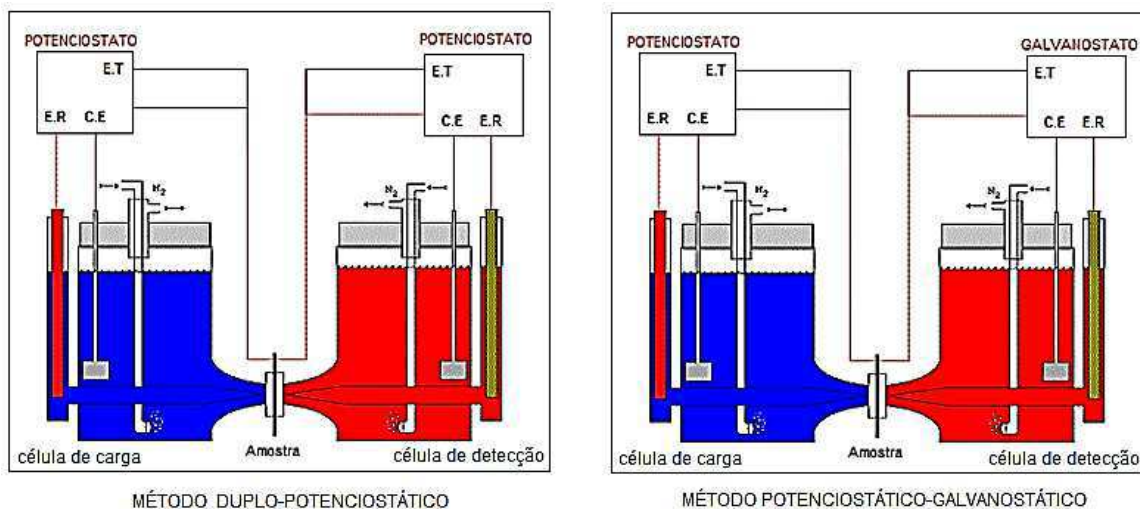
A curva de polarização potenciodinâmica característica de um metal ou liga apresenta três regiões: ativa, passiva e transpassiva, como pode ser vista na Figura 15. Na região ativa ocorrem duas reações, catódica (redução) e anódica (oxidação). Na reação anódica o metal oxida de seu estado metálico M para íons M^{n+} . Nesta reação, o estado $n+$ de oxidação do metal, indica que o número de elétrons foram tirados de cada átomo do metal. Para manter a neutralidade eletrônica estes elétrons devem ser consumidos pela reação catódica (VALERIANO, 2012).

Na região catódica a taxa de dissolução do metal é baixa, devido a predominância de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio. Todo o trecho anódico representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a dissolução anódica (corrosão) do metal, podendo haver redução ou oxidação de compostos da solução utilizada. No caso específico da realização de um teste eletroquímico de permeação de hidrogênio, o ensaio potenciodinâmico é realizado anteriormente com a finalidade de extrair, a partir da curva de polarização, os potenciais de geração de hidrogênio (P_{GH}) a serem utilizados.

2.4.2 TÉCNICA ELETROQUÍMICA DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Desenvolvida por Devanathan e Stachurski em 1962, a técnica eletroquímica de permeação utiliza uma célula de dois compartimentos conforme é mostrado na Figura 5. Inicialmente o método desenvolvido consistia na aplicação de um sistema duplo-potenciostático, onde o hidrogênio era produzido eletroquimicamente por polarização catódica (célula de carga) e oxidado em potencial constante, posteriormente sendo adsorvido à superfície da amostra e atômica e absorvida na maior parte do material. Na outra célula (célula de detecção) o hidrogênio difundindo, penetra através do metal evolui com o tempo até atingir um estado estacionário.

Figura 5. Esquema da célula eletroquímica usada para permeação de hidrogênio.



Fonte: Adaptado de Center for ElectroChemical Engineering (2016).

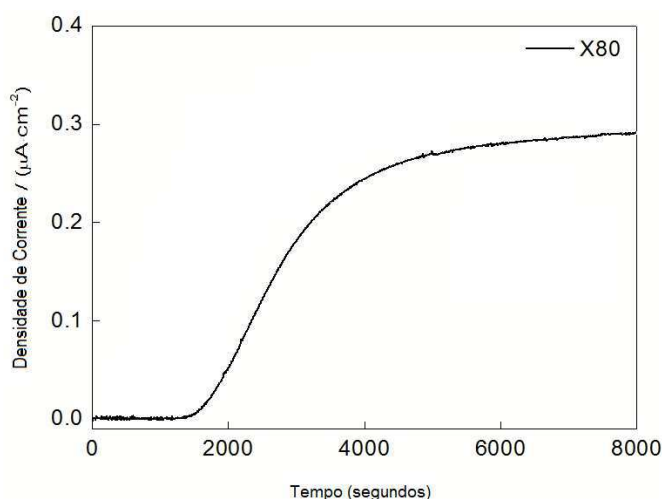
Com o avanço das pesquisas na área da eletroquímica, a técnica de permeação foi aprimorada por outros pesquisadores, dentre eles Boes e Züchner (1976), o quais implementaram o método potenciostático-galvanostático de permeação, cujo diferencial está na produção de hidrogênio. Enquanto no método duplo-potenciostático aplica-se um potencial na célula de produção de hidrogênio para assegurar uma concentração constante de hidrogênio, no método potenciostático-galvanostático, a superfície de carregamento é exposta a um fluxo constante de hidrogênio através da aplicação de uma corrente ou potencial.

Nas últimas décadas, a técnica eletroquímica de permeação tornou-se uma ferramenta importante e indispensável no estudo da difusão e aprisionamento de hidrogênio em ligas e metais. Análise subsequente da cinética de permeação através das curvas ou transientes pode ser usada para discriminar os sítios aprisionadores reversíveis e irreversíveis. Segundo descrevem a norma ASTM G148 (2003) e a ISO 17081 (2011), que regulamentam a aplicação dessa da técnica eletroquímica de permeação, dentre as das vantagens destacam-se:

- É uma técnica de fácil acesso e baixo custo de operação e manutenção dos equipamentos se comparada à técnica de espectroscopia de dessorção térmica;
- Pode ser aplicada, em princípio, a todos os metais e ligas que têm uma elevada solubilidade para o hidrogênio;
- Especifica o método para avaliar a absorção de hidrogênio em metais com base no fluxo de hidrogênio em estado estacionário;
- Descreve o cálculo da difusividade efetiva dos átomos de hidrogênio em metais, para distinguir aprisionadores reversíveis e irreversíveis;
- Pode ser utilizada para classificar a agressividade relativa dos diferentes ambientes em termos do consumo de hidrogênio do metal exposto.

Através da aplicação da técnica eletroquímica de permeação, são obtidas curvas sigmoidais de corrente anódica (detecção de hidrogênio) versus o tempo, os chamados transientes de permeação. Essas curvas são utilizadas na análise da cinética de permeação de hidrogênio. A Figura 6 mostra um esquema da curva sigmoidal (transiente de permeação) típica para um metal, neste caso o aço X80.

Figura 6. Curva de permeação para o aço X80.

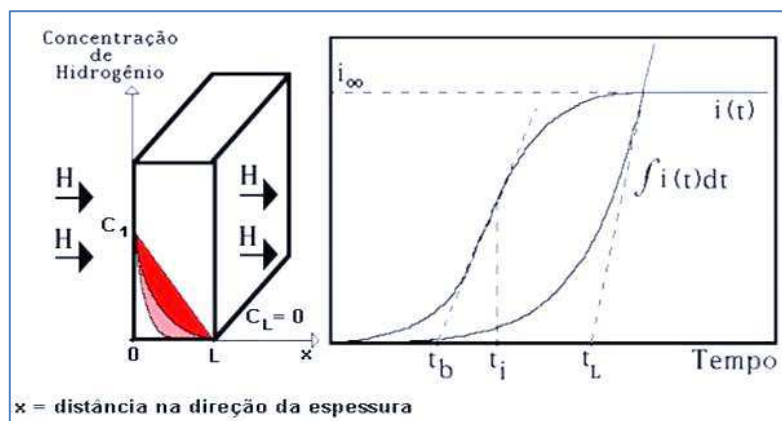


Fonte: Wang GUO et.al. (2015).

2.4.3 PARÂMETROS CINÉTICOS DE PERMEAÇÃO

A técnica eletroquímica de permeação exige que no início do teste ($t = 0$) toda a espessura “ x ” da amostra (“ x ” varia de “0” no lado de entrada do hidrogênio até “ L ”, que é a espessura do material, no lado de saída do hidrogênio) esteja isenta de hidrogênio. As condições, inicial e de contorno da 2ª Lei de Fick, dão origem a um perfil de concentração do hidrogênio, $c(x, t)$, com a espessura “ x ” da amostra, que evolui em função do tempo, até atingir um perfil linear no estado estacionário, conforme está mostrado na Figura 7.

Figura 7. Diagramas esquemáticos do perfil de concentração do hidrogênio para o teste potenciostático-galvanostático e da corrente anódica durante o teste; $i = f(t)$.



Fonte: Vianna, 2005.

Onde:

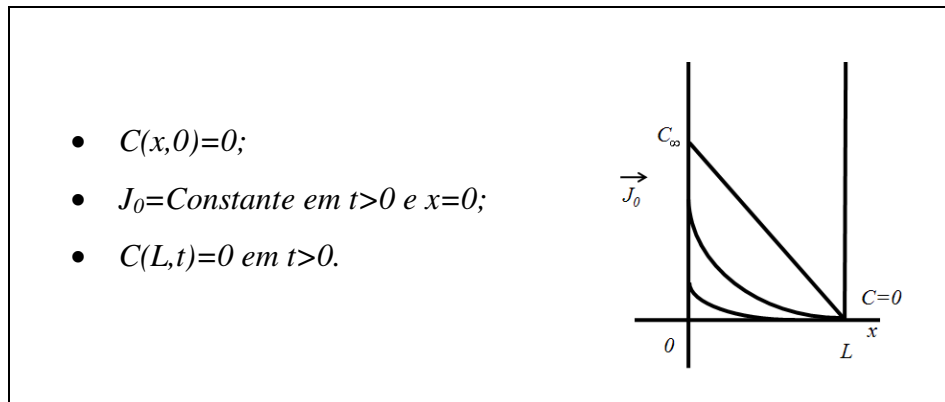
- t_i é o tempo no ponto de inflexão na curva sigmoide da corrente de permeação, i_L , versus tempo de teste, t ;
- t_b (break-through time) é o tempo referente à regressão linear até o eixo das abscissas da reta que passa pelo ponto de inflexão da curva sigmoide da corrente de permeação, i_L , versus tempo de teste, t ;
- t_L (time lag) é o tempo referente à regressão linear até o eixo das abscissas da parte reta (para tempos longos) da curva $\int i_L(t) dt$ versus tempo, t , onde $i_L(t)$ é a corrente anódica detectada no lado de saída da célula eletroquímica de permeação do hidrogênio;
- t é o tempo decorrido do teste de permeação.

A difusão de hidrogênio em uma membrana metálica é descrita pela segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

Para o caso de uma membrana sem hidrogênio onde a superfície de carregamento é exposta a um fluxo constante de hidrogênio e a superfície de saída é mantida sob uma concentração zero de hidrogênio, as condições de contorno são mostradas na Figura 8:

Figura 8. Condições de contorno para concentração e fluxo de hidrogênio através de metal.



Fonte: Vianna, 2005.

Onde L é a espessura da membrana. Para este caso potencioestático-galvanostático, a solução tem a forma:

$$C(x, t) = \frac{J_0(1-x)}{D} - \frac{8J_0L}{D\pi^2} \sum_0^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \text{sen} \frac{2n+1}{2L} \pi(L-x) \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right) \quad (2)$$

A variação no fluxo de permeação através da superfície em $x=L$ é obtida através da primeira lei de Fick:

$$J(L, t) = -DF \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=L} \quad (3)$$

Onde F é a constante de Faraday e $J(L, t)$ é determinado experimentalmente a partir da seguinte relação:

$$J(L, t) = \frac{i(L, t) - i(L, 0)}{A} \quad (4)$$

Onde $i(L, t)$ é a corrente anódica no tempo t , $i(L, 0)$ é corrente de *background* e A é a área de permeação. As Equações (2) e a primeira lei de Fick (4) combinadas produzem:

$$J(L, t) = J_0 \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{(-1)^2}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right) \right] \quad (5)$$

A partir de (2):

$$D = \frac{J_0 L}{C(0, \infty)} \quad (6)$$

Onde a concentração superficial torna-se constante quando o estado-estacionário de permeação é atingido. Se nenhuma perda no fluxo (devido a aprisionamento ou reações superficiais) ocorre, o fluxo de carga é esperado ser igual ao fluxo de estado-estacionário na superfície de saída:

$$J(L, \infty) = J_0 = J_{\infty} \quad (7)$$

Igualmente, combinando as equações (3) e a primeira lei de Fick (5), tem-se:

$$J(L, t) = J_{\infty} \left[1 + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^2 \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right) \right] \quad (8)$$

Onde:

$J_L(L, t)$ fluxo anódico na condição de $x = L$ durante o tempo de teste t ;

J_{∞} é fluxo de permeação no estado estacionário;

D é a coeficiente de difusão aparente do hidrogênio,

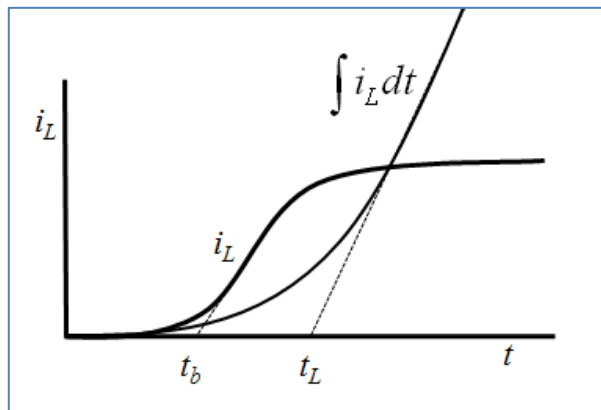
n é o número de termos da série de potências.

Equivalentemente, para o caso de uma concentração constante de carregamento, no estado-estacionário tem-se:

$$D = \frac{J_{\infty}L}{C_{\infty}} \quad (9)$$

A partir de tempos característicos obtidos a partir da curva de permeação eletroquímica, o coeficiente de difusão pode ser encontrado. Tais tempos incluem o *break-through time*, t_b , e o time lag, t_L , como mostra a Figura 9. A intersecção da tangente no ponto de inflexão com o nível inicial, produz o chamado *break-through time*, t_b

Figura 9. Identificação dos tempos característicos em um transiente de permeação de hidrogênio.



Fonte: ARAÚJO, 2009.

Seguindo o tempo integral de corrente, isto é, a quantidade total de hidrogênio emergindo do lado de detecção, a inclinação da curva torna-se constante quando um gradiente estacionário de concentração foi estabelecido na membrana. A interceptação sobre o eixo do tempo da extrapolação da linha reta dá o chamado time lag, t_L . Para condições de teste potenciostático-galvanostático tem-se:

$$t_i = \frac{3 \ln 3}{3} \frac{L^2}{\pi^2 D} \quad (10)$$

$$t_b = 0,76 \frac{L^2}{\pi^2 D} \quad (11)$$

$$t_L = \frac{L^2}{2D} \quad (12)$$

O coeficiente de difusão aparente pode ser determinado a partir da média aritmética dos coeficientes de difusão obtidos pelos *break-through time*, t_b , e o time lag, t_L . Os parâmetros permeabilidade (P_m), solubilidade (S_m) e concentração de subsuperfície (C_0) podem ser determinados mediante as equações abaixo:

$$P_m = J_\infty \cdot L \quad (13)$$

$$S_m = \frac{P}{D} \quad (14)$$

$$C_0 = \frac{J_0 \times L}{D} = \frac{P}{D} \quad (15)$$

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

2.5 TÉCNICA DA ESPECTROSCOPIA DE DESSORÇÃO TÉRMICA APLICADA AO ESTUDO DO APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO EM METAIS

A espectroscopia de dessorção térmica ou dessorção à temperatura programada (DTP), uma técnica desenvolvida na área de ciência de superfície, foi usada pela primeira vez para estudar a cinética de dessorção de hidrogênio em em torno de 1980 (CASTRO, 2002). Essa técnica têm sido reportada por muitos pesquisadores como uma ferramenta importante no estudo do processo de difusão e fenômeno de aprisionamento de hidrogênio em metais.

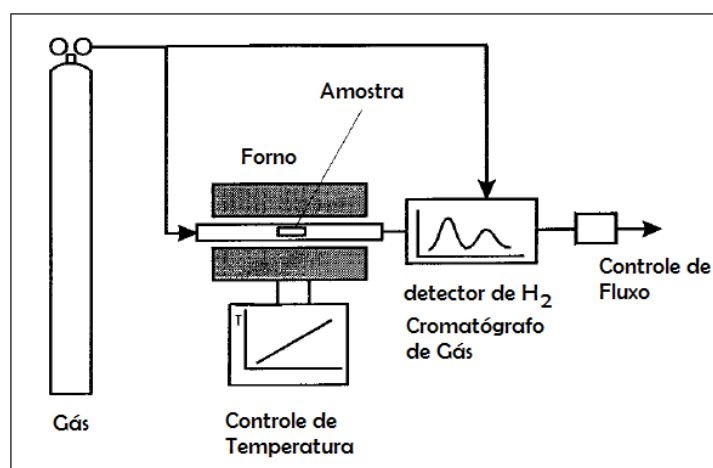
O estudo processo de aprisionamento de hidrogênio através da espectroscopia de desorção térmica, consiste em monitorar a taxa à qual o hidrogênio é liberado de uma amostra metálica durante o aquecimento contínuo. O gráfico do fluxo de gás dessorvido como função da temperatura é um espectro. Os espectros são geralmente compostos por muitos picos de dessorção, cada um dos quais

pode ser associado a um processo cinético diferente. O objetivo principal de um experimento de DTP é identificar o passo de limitação da taxa e determinar os parâmetros cinéticos associados ao processo.

A análise dos espectros DTP dos sistemas metal-hidrogênio (M-H) é uma tarefa difícil que deve levar em consideração processos de superfície, processos em massa e diferentes fases termodinâmicas. Sítios aprisionadores fortes ou aprisionadores irreversíveis liberam seu hidrogênio em temperaturas elevadas e dados como esses podem ser usados para sondar os parâmetros que definem a interação do hidrogênio com defeitos microestruturais. Esse método é, no entanto, indireto, uma vez que baseia-se na interpretação da curva de dessorção em função da temperatura .

Segundo descreve Maroef et al., (2002), através desse método, um metal carregado com hidrogênio é submetido a alta temperatura, visto que na dessorção por hidrogênio a natureza dos sítios aprisionadores é sensível a temperatura e a geometria da amostra. Dentro de um dispositivo de medição de gás hidrogênio, geralmente conectado a um cromatógrafo de gás (com detector de condutividade térmica), o metal é aquecido para desgaseificar a supersaturação de hidrogênio, como mosrado no esquema da Figura 10.

Figura 10. Esquema experimental para identificação dos sítios aprisionadores de hidrogênio através da técnica de espectroscopia de dessorção térmica de hidrogênio.

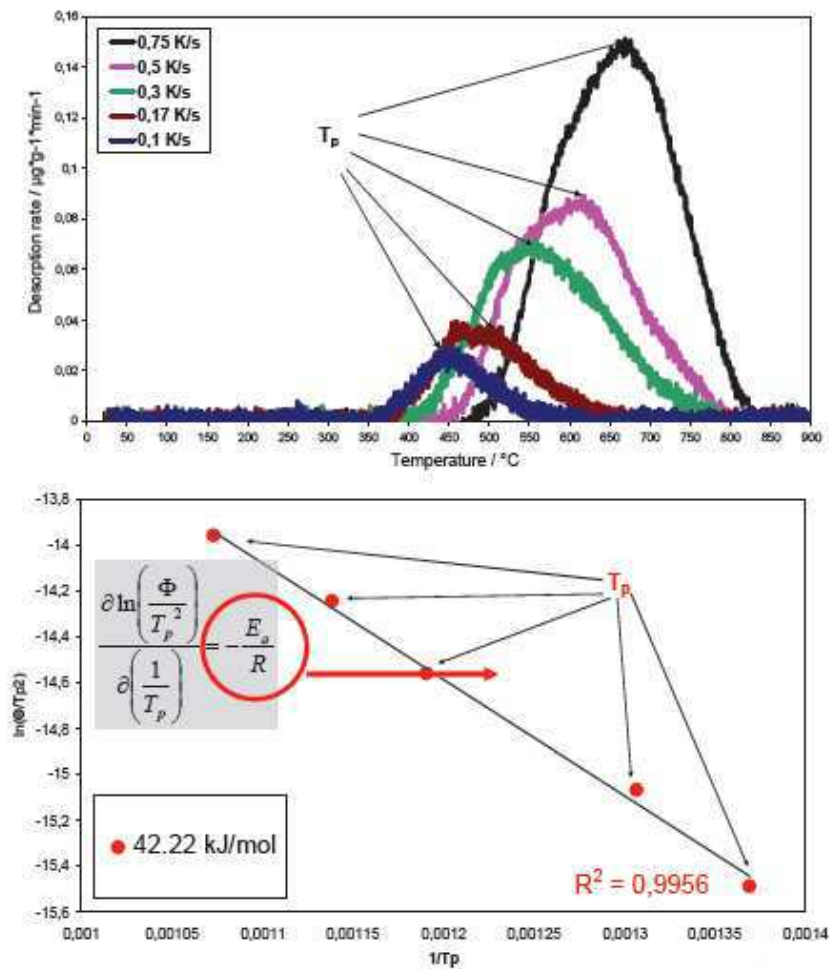


Fonte: Adaptado de MAROEF et al. (2002).

Através da obtenção das curvas de dessorção é possível extrair a energia de aprisionamento (E_A) do hidrogênio em qualquer metal, como mostrada a Figura 11, cujo método de obtenção da energia é reportado no trabalho de Duchaczek & Zwettler (2012). A partir de várias curvas de dessorção, onde se obtém picos à diferentes taxas de aquecimento, no qual ao plotar-se um gráfico

com os valores das temperaturas do pico de dessorção, será obtida uma reta, cujo coeficiente angular corresponde à energia de aprisionamento.

Figura 11. Análise de Hidrogênio para o cálculo da energia de dessorção ou aprisionamento.



Fonte: Duchaczek e Zwettler (2012).

McNabb-Foster (1963) e Oriani (1970), propuseram estudos e modelos matemáticos que reportam ao uso da técnica de dessorção para determinação de parâmetros de aprisionamento, como as taxas de liberação e captura do hidrogênio (k e p), e da energia de aprisionamento (E_A), os quais serão posteriormente apresentados e descritos nesse trabalho. Pick et al. (1979) e Davenport et al. (1982) estudaram a dessorção de hidrogênio a partir da solução sólida de um sistema de M-H, considerando a transferência de hidrogênio entre o gás e a superfície, e propuseram modelos que descrevem a dessorção sob cinética controlada por superfície. Stern et al. (1981), apresentou um estudo sobre a análise de dessorção para soluções sólidas e nas fases de hidreto de um sistema M-H, na qual se pressupõe uma rápida difusão e transferência de massa entre hidrogênio-superfície.

Castro et al. (2002), em seu trabalho, propõe um modelo simples concebido para tratar simultaneamente a dessorção sob processos de difusão em massa e processos de superfície em um sistema MH com duas fases termodinâmicas diferentes: uma solução sólida e um hidreto.

Embora a espectroscopia de dessorção térmica seja bastante conhecida e difundida entre os pesquisadores, ainda consiste em uma técnica dispendiosa e que envolve uma série de condições de operação, dificultando a realização de pesquisas, principalmente quanto ao desenvolvimento e manutenção dos equipamentos.

No Brasil, equipamentos de espectroscopia de dessorção térmica somente são encontrados em indústrias metalúrgicas de grande porte ou em centros de pesquisa mais avançados localizados nas regiões sul e sudeste do país, cujo acesso é limitado.

2.6 MODELOS MATEMÁTICOS APLICADOS NA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE APRISIONAMENTO.

O fenômeno da difusão e aprisionamento de hidrogênio em metais, ao longo das últimas décadas, têm sido analisado e estudado por muitos pesquisadores como reportado por Araújo et. al. (2014), nos quais os trabalhos sobre a ação do hidrogênio em metais têm apresentado e proposto alguns modelos matemáticos para quantificar e classificar os tipos de sítios aprisionadores, e por conseguinte, obter informações mais detalhadas e precisas sobre as causas desse aprisionamento.

McNabb e Foster (1963) propuseram equações que poderia ser usadas como base de um modelo contínuo de difusão e aprisionamento em sítios intersticiais em sólidos, cuja fundamentação parte do pressuposto que os aprisionadores estão uniformemente distribuídos na matriz e em níveis de energia maiores do que aqueles dos sítios intersticiais. Além disso, assume-se que dentro da membrana metálica, tanto a difusão linear quanto o aprisionamento hidrogênio ocorrem. Assim, a partir de tais considerações, a equação da velocidade de aprisionamento é escrita como:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = k \cdot C_L \cdot (1 - \theta) - p\theta \quad (16)$$

Onde,

$\partial n/\partial t$ = taxa de aprisionamento.

C_L = concentração de hidrogênio na matriz (mol/cm³)

θ = fração de aprisionadores ocupados ($0 \leq \theta \leq 1$)

k = taxa de constante de aprisionamento de hidrogênio (mol/cm³.t)

p = taxa de constante de liberação de hidrogênio (mol/cm³.t)

McNabb e Foster (1963) mostraram que quando o aprisionamento de hidrogênio ocorre, o intervalo de tempo t_L (time-lag) para a permeação aumenta, de modo que depende da concentração de subsuperfície (C_0) e da densidade de sítios aprisionadores (N), onde:

$$t_T = t_L \left\{ 1 + \frac{3\alpha}{\beta} + \frac{6\alpha}{\beta^2} - \frac{6\alpha}{\beta^3} (1 + \beta) \ln(1 + \beta) \right\} \quad (17)$$

Onde,

t_T é o intervalo de tempo de aprisionamento

α corresponde a fração de sítios intersticiais

β corresponde a fração de sítios que potencialmente poderão ser ocupados por hidrogênio

O parâmetro α é especificado como:

$$\alpha = \frac{N}{N_L} \cdot K \quad (18)$$

Sendo os termos N e N_L a densidade de sítios aprisionadores por volume e a densidade de sítios intersticiais no metal, respectivamente.

Segundo é reportado por McNabb e Foster (1963) , o termo K é expresso em função da energia de aprisionamento E_A , no qual:

$$K = N_L \cdot \frac{k}{p} = \exp(-E_A/RT) \quad (19)$$

No qual, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura em Kelvin. Portanto, a expressão para o cálculo do parâmetro α pode ser reescrita como:

$$\alpha = \frac{N}{N_L} \cdot \exp(-E_A/RT) \quad (21)$$

Para o parâmetro β temos:

$$\beta = \frac{C_L^0}{N_L} \cdot K \quad (20)$$

Onde o termo C_L^0 representa a concentração total de hidrogênio na matriz metálica, e pode ser determinado através da expressão:

$$C_L^0 = p_H^{1/2} \cdot \exp(-E_A/RT) \quad (22)$$

Onde p_H corresponde a pressão parcial do hidrogênio na matriz metálica.

Yen & Huang (2003) e Dong et al. (2009^a), baseados nos modelos propostos por McNabb e Foster (1963), propuseram um modelo simplificado para a densidade de sítios aprisionadores. Esse modelo é baseado na razão entre a difusividade aparente e a difusividade efetiva, além de correlacionar a concentração de subsuperfície, apresentada pela expressão:

$$N = \frac{C_0}{3} \left(\frac{D_{ap}}{D_{ef}} - 1 \right) \times N_A \quad (21)$$

Onde:

N_A é a constante de Avogrado

D_{ap} corresponde a difusividade aparente.

D_{ef} é o coeficiente de difusão efetivo.

Dong et al. (2009^b), também descreve outra forma para determinação da densidade de sítios aprisionadores, no qual são levados em consideração parâmetros como a energia de ligação de aprisionamento de hidrogênio e o efeito da temperatura sobre o processo de permeação. O modelo proposto baseia-se no mecanismo de difusão atômica intersticial em um sólido, conhecido como mecanismo do salto energético de um soluto em soluções sólidas.

Pelo mecanismo intersticial, os átomos podem mover-se no interior de um sólido, de uma posição atômica para outra se os mesmos apresentarem energia de vibração suficiente e se existem

defeitos microestruturais no sólido, e essa energia de vibração é resultante da energia térmica dos átomos (CALLISTER, 1997).

Como os defeitos microestruturais em metais e ligas são defeitos de equilíbrio, e assim, estão sempre presentes para permitir o movimento atômico pelo mecanismo substitucional. Com o aumento dos defeitos microestruturais, mais energia estará disponível e assim a taxa de difusão aumentará, de modo que a diferença entre o tamanho atômico e a energia de ligação (aprisionamento) são fatores que interferem na taxa de difusão atômica através dos defeitos microestruturais. Deste modo, Dong et al. (2009^b) propõe a seguinte equação:

$$N = N_L \times \left(\frac{D_{ap}}{D_{ef}} - 1 \right) \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (22)$$

Onde:

N_L é a densidade de sítios intersticiais no metal.

E_A é a energia de ligação ou aprisionamento (kJ/mol).

R corresponde a constante universal dos gases.

T é a temperatura (Kelvin).

Na referida equação (21), o parâmetro N_L pode variar de valor dependendo do tipo de metal estudado. De acordo com Turnbull et al., (1989), o valor de N_L para sítios intersticiais em ferrita é da ordem de $5,2 \times 10^{32} \text{ cm}^{-3}$ para temperatura ambiente. Dong et al., 2009^b, reporta que para o caso de metais cujo valor de N_L é desconhecido, pode-se adotar na estimativa da densidade de sítios aprisionadores o valor para sítios intersticiais no ferro- α , $N_L = 7,22 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

Correlacionado as equações (21) e (22), podemos descrever a energia de aprisionamento em função apenas da concentração de subsuperfície:

$$\frac{C_0 \cdot N_A}{3 \cdot N_L} = e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (23)$$

Considerando $\tau = N_A/N_L$ é uma constante e aplicando logaritmo a equação (23), obtemos:

$$\ln(C_0) = -\frac{E_A}{\tau \cdot R \cdot T} \quad (24)$$

Assim, a energia de aprisionamento pode ser obtida através da curva $\ln(C_0)$ versus $1/T$.

Chaudhari e Radhakrishnan (1982), propuseram alguns modelos para a determinação da densidade de sítios aprisionadores, com base nos modelos de McNabb-Foster (1963) e Oriani (1970). Os modelos matemáticos propostos para determinar a densidade dos sítios aprisionadores, variam de acordo com as condições de concentração e fluxo de hidrogênio. A Tabela 2, mostra um resumo dos modelos matemáticos que são aplicados de acordo com o tipo de situação.

Tabela 2. Modelos Matemáticos para Determinação da Densidade de Sítios Aprisionadores de Hidrogênio com Base na Concentração e Fluxo de H_2 .

Densidade de Sítios Aprisionadores (N).			
Condição	Para baixas coberturas de aprisionadores	Para altas coberturas de aprisionadores	Para altas coberturas de aprisionadores, para $D_{ef} \gg D_{ap}$.
Concentração constante de Hidrogênio	$\frac{p}{k} \left(\frac{D_{ef}}{D_{ap}} - 1 \right)$	$\left(\frac{D_{ef}}{D_{ap}} - 1 \right) \frac{C_0}{3} = \frac{1}{3} (C_s - C_0)$	$\frac{J_{\infty} \cdot L}{3D_{ap} \cdot F}$
Fluxo constante de Hidrogênio	$\frac{3p}{k} \left(\frac{D_{ef}}{D_{ap}} - \frac{1}{3} \right)$	$\left(\frac{D_{ef}}{D_{ap}} - \frac{1}{3} \right) \cdot C_0 = \left(C_s - \frac{C_0}{3} \right)$	$\frac{J_{\infty} \cdot L}{D_{ap} \cdot F}$
Cobertura constante de hidrogênio	$\frac{1.67p}{k} \left(\frac{D_{ef}}{D_{ap}} - 0.6 \right)$	$\left(\frac{D_{ef}}{D_{ap}} - 0.6 \right) \frac{C_0}{1.8} = \left(\frac{C_s}{1.8} - \frac{C_0}{3} \right)$	$\frac{J_{\infty} \cdot L}{1.8D_{ap} \cdot F}$

Fonte: Chaudhari e Radhakrishnan (1993).

Uma restrição importante que deve ser feita para essas expressões é que só são aplicáveis para os casos em que $C_s > C_0$, onde o termo C_s é concentração total de hidrogênio, sendo definida pela expressão:

$$C_s = \frac{D_{ef} \cdot C_0}{D_{ap}} \quad (25)$$

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

Observa-se, de modo geral, que alguns dos modelos matemáticos propostos e aplicados no estudo e determinação dos parâmetros de aprisionamento podem ser determinados a partir de dados que podem ser extraídos pela aplicação da técnica eletroquímica de permeação, como concentração de subsuperfície e difusividade. Entretanto, alguns parâmetros fundamentais como as taxas de liberação e captura (k e p), estão diretamente relacionados com a determinação da energia de aprisionamento (E_A), que na maioria das vezes é obtida pelo método da dessorção térmica. Assim alguns modelos matemáticos são propostos baseados nessa técnica, como é o caso do modelo matemático proposto por Kissinger (1957), o qual apresenta um modelo diferencial para análise térmica, no qual a energia para cada aprisionador pode ser calculada a partir da equação:

$$\frac{d \ln(\varphi/Tp^2)}{d(1/Tp)} = -\frac{E_A}{R} \quad (26)$$

Onde,

T_p é a temperatura do pico de dessorção (Kelvin)

φ corresponde a taxa de aquecimento (K/seg.)

E_A é a energia de dessorção ou energia de aprisionamento (kJ/mol)

R é a constante de universal dos gases.

Contudo, o modelo de Kissinger (1957) é baseado na cinética de reação química e trata de reações homogêneas, enquanto que os experimentos envolvem a difusão de hidrogênio em direção à superfície da amostra. Esse modelo não contém informações sobre o tamanho ou a forma da amostra e não aplicar-se quando a taxa limitante da velocidade é a difusão em vez da captura como pode ser o caso, por exemplo, da difusão de hidrogênio na austenita (Song et al., 2013).

McNabb e Foster (1963), também descrevem uma formulação geral para energia de aprisionamento em aços. Apesar de originalmente ter sido desenvolvida para o estudo dos aprisionadores reversíveis, a formulação foi adotada por outros pesquisadores, para o estudo do comportamento de aprisionadores irreversíveis. Considerando os níveis de energia ao redor dos sítios aprisionadores, assumidos na Figura 6, então k e p podem ser definidos em termos de energia:

$$k = A_1 \exp(-E_s/RT) \quad (27)$$

$$p = A_2 \exp[-(E_S + E_A)/RT] \quad (28)$$

Onde A_1 e A_2 são constantes que correspondem a frequência de vibração em sítios intersticiais e sítios aprisionadores, respectivamente. Neste caso, a relação k/p pode ser escrita como:

$$\frac{k}{p} = \frac{A_1}{A_2} \exp(E_A/RT) \quad (29)$$

$$\text{Ou} \quad \frac{k}{p} = K \cdot \exp(E_A/RT) \quad (30)$$

Para facilitar a aplicação deste modelo aos dados experimentais, é necessário examinar os casos limites da Equação (17) para a ocupação de aprisionadores (β , $n \ll 1$) e próximo da saturação de aprisionadores ($n \cong 1$, $\beta \gg 1$). Para o limite de ocupação, tem-se:

$$\frac{t_T}{t_L} = 1 + \alpha \quad (31)$$

Considerando-se o caso em que os sítios aprisionadores estejam completamente saturados, tem-se:

$$\frac{t_T}{t_L} = 1 + \frac{3\alpha}{\beta} = 1 + \frac{3N}{C_0} \quad (32)$$

H. Johnson (1988) estendeu a formulação de McNabb e Foster (1963) para desenvolver um método de avaliação que requer medição do intervalo de tempo de permeação do hidrogênio em função da fugacidade do hidrogênio, onde neste caso a fugacidade equivale a pressão na medida e qual é descrita em função da Lei de Sievert (1929). De acordo com a Lei de Sievert, temos que para o equilíbrio entre gas e metal:

$$C_1 = S(T)p_1^{1/2} \quad (33)$$

$$C_2 = S(T)p_2^{1/2} \quad (34)$$

Onde $S(T)$ é a solubilidade (coeficiente de Sievert) para a reação,



Sendo $S(T)$ expresso por:

$$S(T) = S_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right) \quad (36)$$

Onde,

S_0 consiste em um valor experimental e com p_1 e p_2 sendo as pressões parciais do hidrogênio nos lados de entrada e saída da membrana metálica com uma espessura L . De acordo com a Primeira Lei de Fick, o fluxo de hidrogênio através do metal é especificado por:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (37)$$

Onde, dC/dx corresponde ao gradiente de concentração e D é a difusividade do hidrogênio no metal.

Assim para a Equação (36) temos:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_1 - C_2}{L} = \frac{S(T)}{L} (p_1^{1/2} - p_2^{1/2}) \quad (38)$$

$$J = -\frac{D \cdot S(T)}{L} (p_1^{1/2} - p_2^{1/2}) \quad (39)$$

$$J = -\frac{D \cdot S(T)}{L} \cdot P^{1/2} \quad (40)$$

Em relação à difusão de gases através de sólidos, o termo permeabilidade, P_m é frequentemente definido por:

$$P_m = J \times L = D \cdot S(T) \cdot P^{1/2} \quad (41)$$

A concentração de hidrogênio na superfície de entrada da membrana de permeação (concentração de subsuperfície) pode ser expressa em termos de permeabilidade e difusividade, desta forma:

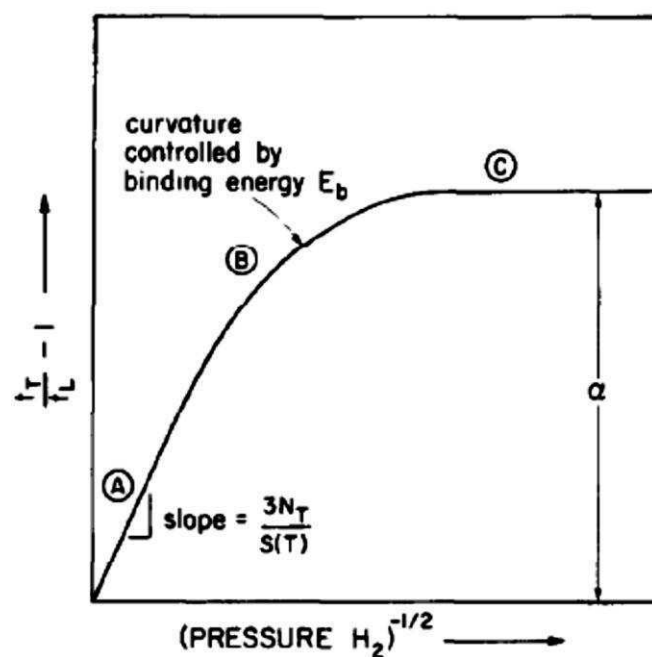
$$C_0 = \frac{P_m}{D} = \frac{D \cdot S(T) \cdot P^{1/2}}{D} = S(T) \cdot P^{1/2} \quad (42)$$

A inserção da Equação (42) na Equação (31), resulta:

$$\frac{t_T}{t_L} = 1 + \frac{3N}{S(T) \cdot P^{1/2}} \quad (43)$$

As formas das Equações (42) e (43) indicam que os dados experimentais são melhor analisados para densidades de aprisionadores e energias de ligação através do plote de $(t_T / t_L - 1)$ versus $p^{-1/2}$. Uma representação esquemática é dada na Figura 12.

Figura 12. Representação esquemática da variação do intervalo de tempo como função da pressão quando aprisionadores de hidrogênio estão presentes.



Fonte: H. Jonhson (1988).

Na região de saturação A, descrita pela Equação (43), uma linha reta com um declive está prevista, cujo coeficiente angular permite determinar a densidade de sítios aprisionadores. Na região C, descrita pela Equação (32), é regida pela energia de aprisionamento correlacionada com parâmetro α . Na zona intermédia B, todos os termos da Equação (2) contribue para a curva esperada. Assim, se N é conhecido a partir de medições na região de saturação, a energia de aprisionamento, E_A , pode ser obtida por um único parâmetro adequado para a região intermédia B ou para a região de ocupação C.

No entanto, o método de H. Johnson (1988) baseia-se na suposição de particionamento de equilíbrio local de hidrogênio, enquanto que a maioria das experiências de permeabilidade são de natureza transitória, a partir das condições de aprisionamento que estão longe do equilíbrio. Outra dificuldade da aplicação do método de Johnson é quanto determinar a fugacidade (pressão) do hidrogênio através da técnica eletroquímica de permeação, a qual baseia-se na medida do fluxo de hidrogênio permeado. A fugacidade do hidrogênio resulta de uma forte dependência de permeação sobre a natureza do eletrólito (ácido ou básico). Outros fatores, tais como se o sólido contém impurezas, as condições de superfície e faixas de corrente ou de tensão pode afetar a permeabilidade.

Fallahmohammadi et al. (2013), em sua abordagem sobre aprisionamento de hidrogênio para o aço X65, descreve que a concentração de hidrogênio na superfície de entrada da membrana de permeação está relacionada com "time lag" na presença de aprisionamento:

$$\frac{t_T}{t_L} - 1 = \frac{3N}{(C_0 \times v/2)} \quad (44)$$

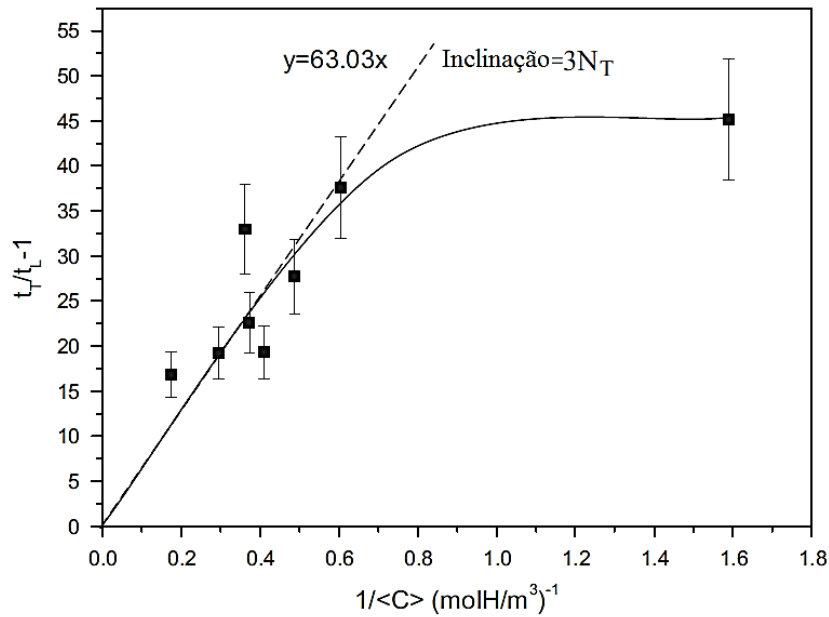
Sendo o termo $(C_0 \times v/2)$, é a média da concentração de hidrogênio no estado estacionário, onde v corresponde ao volume de hidrogênio na matriz metálica.

Frappart et al. (2010), apresentou um mecanismo de difusão e aprisionamento em aço Fe-C-Mo martensítico, através da técnica eletroquímica de permeação, no qual os parâmetros de aprisionamentos foram obtidos em função da concentração de hidrogênio. Os dados experimentais são melhor analisados para densidades de aprisionadores e energias de ligação através do plote de $(t_T / t_L - 1)$ versus $1/C$, como mostra a Figura 13, onde:

$$\frac{t_T}{t_L} - 1 = \frac{3N}{(\bar{C})} \quad (45)$$

Onde, \bar{C} é a média da concentração de hidrogênio.

Figura 13. Evolução de $(t_T/t_L - 1)$ como uma função da concentração para a membrana do aço Fe-C-Mo sob polarização catódica em 1M de H_2SO_4 a 293K.



Fonte: Frappart et al., 2010.

Como já descrito anteriormente, pelo modelo proposto por H. Johnson (1988) pode-se determinar a energia de aprisionamento a partir da curva $(t_T / t_L - 1)$ versus $p^{1/2}$. Entretanto, a variação de pressão com que o hidrogênio difundiu-se na amostra, é determinada pela técnica de espectroscopia de dessorção térmica de modo que torna-se um processo difícil e dispendioso.

Uma forma de obter a energia de aprisionamento é através do emprego da equação de Nernst. Como descrito por Zoltowski (2007), quando o processo de dissolução de hidrogênio (isto é, adsorção / absorção) em uma matriz de um metal ocorre a partir em um meio líquido, a respectiva reação para esse processo pode ser escrita da seguinte forma:



Onde, Θ corresponde aos sítios intersticiais na matriz do metal ; M e n são componentes metálicos na proporção atômica de H para M, respectivamente.

Num sistema em equilíbrio, no processo acima, o potencial eletroquímico de H^+ será igual ao potencial químico de H na matriz, isto é:

$$\mu_{H^+} = \mu_H \quad (47)$$

Para valores muito pequenos de n , a solução de H em M pode ser considerada como ideal. Para uma solução de pH constante, no equilíbrio da reação (46), o potencial de eletrodo na superfície do metal, E , pode ser correlacionado com n , e portanto, pode ser descrito pela Equação de Nernst, em sua forma mais simples:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \cdot \ln(n) = E^0 - 2,303 \cdot \frac{RT}{n_e \cdot F} \cdot \log(n) \quad (48)$$

Onde:

E^0 corresponde ao potencial padrão de eletrodo

F corresponde à constante de Faraday

n_e corresponde ao número de elétrons

R é a constante universal dos gases.

T é a temperatura em Kelvin.

Para o caso da difusão do hidrogênio em dos sítios octaédricos in um metal de matriz cúbica de face centrada (cfc), $0 < n \leq 1$. De acordo com essa definição, n é diretamente relacionado com a concentração de hidrogênio no metal, c : $n = c/c_{\text{máx}}$, onde $c_{\text{máx}}$ é denotado para $n = 1$.

Por sua vez, quando o processo de dissolução de hidrogênio em uma matriz metálica ocorre a partir de uma fase gasosa contendo o hidrogênio molecular, a reação respectiva pode ser escrita do seguinte modo:



No equilíbrio deste processo, a igualdade dos potenciais químicos das espécies de hidrogênio nas duas fases denota:

$$1/2\mu_{H_2} = \mu_H \quad (50)$$

Nesse caso, a uma dada pressão parcial de H_2 a equação de Sievert em sua forma mais simples da contrapartida a equação de Nernst:

$$\sqrt{p} = K_s n \quad (50)$$

Onde K_s denota a constante de Sievert:

$$K_s = \sqrt{p_0} \exp - \frac{\Delta H_s}{RT} \exp \frac{\Delta S}{R} \quad (51)$$

Sendo ΔH_s e ΔS a entalpia e entropia de absorção do hidrogênio na solução em um dado metal, para uma pressão padrão de H_2 , p_0 . A equação (50) pode ser considerada originalmente da Lei de Henry, apropriada para soluções ideais.

Nas equações (48) e (50), para o hidrogênio na matriz metálica, qualquer sitio intersticial (Θ) pode ser ocupado pelo hidrogênio e as equações de Nernst e Sievert podem ser reescritas da seguinte forma, respectivamente:

$$E = E^0 - 2,303 \cdot \frac{RT}{F} \log \left(K_s \cdot \frac{n}{1-n} \right) \quad (52)$$

Sendo $\sqrt{p} = K_s n$, então:

$$E = E^0 - 2,303 \cdot \frac{RT}{F} \log(\sqrt{p}) \quad (53)$$

Portanto, uma vez que pode-se correlacionar o potencial de geração de hidrogênio aplicado com a pressão do hidrogênio, através da Equação de Nernts, pode-se por via eletroquímica reproduzir uma curva semelhante a do modelo de H. Johnson (1988) pela aplicação a equação abaixo (53), através da qual é possível determnar a energia de aprisionamento (E_A) e as taxas de liberação e captura do hidrogênio (k e p).

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são descritos os procedimentos experimentais aplicados na execução desse trabalho, ressaltando os materiais e equipamentos utilizados.

3.1 MATERIAIS

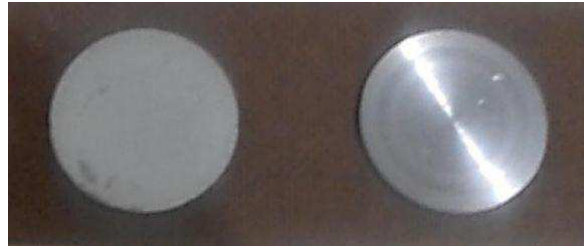
No presente trabalho, foram utilizadas amostras dos aços API 5L X60, X65 e X70. Os corpos de prova (amostras) foram retirados de seções retangulares (chapas) recebidas do Laboratório de Soldagem (LABSOL) da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da UFCG, sendo posteriormente usinadas no Instituto Federal da Paraíba (IFPB) – Campus de Cajazeiras (PB). A Tabela 3 mostra a composição química para os aços. Para análise da composição química do material, foi utilizada a técnica de análise química quantitativa por Espectrometria por Emissão Óptica, por meio do equipamento PDA-7000 de marca *Shimadzu*. Essa análise foi realizada pelo Laboratório de Ensaio De Materiais do CTGÁS – RN.

Tabela 3. Composição química dos aços API 5L X60, X65 e X70 em % peso.

Aço	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V
X60	0,08	0,14	1,65	0,020	0,004	0,165	0,021	0,004	0,026	0,026
X65	0,07	0,18	1,37	0,019	0,004	0,186	0,021	0,0009	0,026	0,037
X70	0,10	0,24	1,58	0,013	0,004	0,174	0,022	0,002	0,029	0,048

Os corpos de prova foram deixados em formato de pequenos discos de 4 cm de diâmetro e com aproximadamente 1,5mm de espessura, para que posteriormente pudessem ser utilizadas na célula eletroquímica durante os ensaios de polarização potenciodinâmica e permeação. A Figura 14 apresenta um dos corpos de provas utilizados nos ensaios.

Figura 14. Corpos de provas de aço API 5L X60 utilizados nos ensaios eletroquímicos (à esquerda amostra após receber o polimento; à direita amostra como-recebido).



Antes da realização dos ensaios eletroquímicos, as amostras passaram por um processo de lixamento e polimento, cujo objetivo era reduzir a espessura das amostras de 1,5 mm para 1,0 mm, cuja dimensão corresponde ao compartimento da amostra na célula eletroquímica. No procedimento de lixamento utilizada uma lixadeira politriz Arotec, e lixas de granulometria 200, 300, 400, 600 e 1200. No polimento, cuja finalidade é deixar a superfície das amostras isentas de traços abrasivos para facilitar o processo de adsorção e absorção do hidrogênio, utilizou-se alumina de granulometria 0,3 μ m e 0,05 μ m.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Nesse trabalho, foram realizados ensaios metalográficos de microscopia óptica (MO) e ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para fazer o estudo de superfície e microestrutura dos materiais.

A microscopia óptica (MO), foi realizada no Laboratório de Engenharia Eletroquímica – LEEq da Universidade Federal de Campina Grande, com microscópio metalográfico – marca *LEICA DM 1750*, cujas amostra fora passaram por ataque químico com emprego do reagente Nital 2%, conforme estabelece a ASTM E407-07 (2011) que regulamenta os procedimentos para caracterização aços e ligas metálicas. A realização dessa análises, têm por finalidade identificar imperfeições microestruturais que atuam como potenciais aprisionadores de hidrogênio.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas amostras dos aços API 5L X60, X65 e X70, foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de marca *Shimadzu* de Modelo SSX-550 Superscan do Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. com a finalidade de analisar a superfície das amostras antes e após o processo de permeação de hidrogênio.

3.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Para analisar e determinar os parâmetros de aprisionamento de hidrogênio nos aços API 5L X60, X65 e X70, aplicou-se as técnicas eletroquímicas de polarização potênciodinâmica e permeação de hidrogênio.

Fez-se o uso da técnica da polarização potênciodinâmica para a obtenção dos potenciais de proteção catódica ou potenciais de geração de hidrogênio (e respectiva correntes), à serem utilizados nos ensaios de permeação eletroquímica. Como explicado anteriormente no capítulo 2, a técnica de polarização, consiste em uma varredura contínua de potencial, que inicia-se no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto) ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial a velocidade de varredura constante (MAGNOBOSCO, 1995).

Com o objetivo de avaliar a difusão e o aprisionamento do hidrogênio através da matriz metálica dos aços X60, X65 e X70, foram realizados ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio à temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$) e de acordo com a Norma ASTM G148-97 (2003).

Esse procedimento consiste em fazer um carregamento catódico da amostra com hidrogênio até o seu limite de saturação, no qual esse limite somente será atingido após o hidrogênio ter ocupado todos os espaços disponíveis para retenção (decorrentes das imperfeições microestruturais, como contornos de grão, discordâncias, inclusões, etc) tanto reversíveis quanto irreversíveis, que correspondem aos sítios aprisionadores, e portanto a concentração na matriz metálica ter atingido o limite de solubilidade (BRASS et al, 2004).

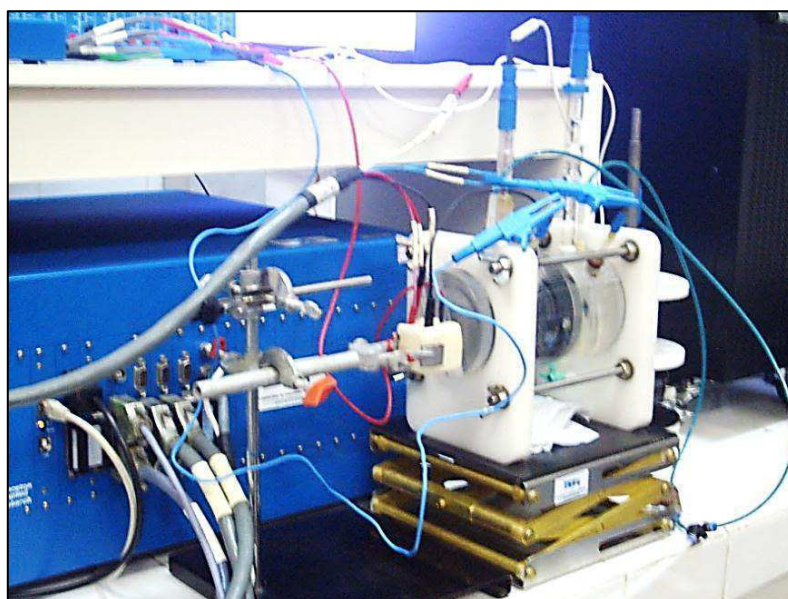
Para a realização dos ensaios de permeação, utilizou-se uma célula eletroquímica de dois compartimentos (Devanathan–Stachurski cell, 1962), a qual apresenta um compartimento de carga e outro de detecção do hidrogênio. A célula eletroquímica é conectada a um potenciostato multicanal PAR (Princeton Applied Research)/Modelo VMP3, mostrado na Figura 15. Esse equipamento dispõe do softwer Ec-Lab para aquisição dos dados utilizados no desenvolvimento desse trabalho.

Segundo descrevem a norma ASTM G148 (2003) e a ISO 17081 (2011), o potencial aplicado para oxidar o hidrogênio, deve ser de +300 mV (ECS). No entanto, esse valor poderá ser alterado de acordo com o tipo de amostra metálica utilizada nos ensaios de permeação. Para a célula de carga, de acordo com as normas BS EN 13173 e a ISO 12473, recomenda-se a aplicação de um potencial para a

geração de hidrogênio, na faixa de -800 mV a -1000mV, mas que pode variar de acordo com o tipo de metal e pelos ensaios preliminares de polarização potenciodinâmica.

Nesse trabalho, os ensaios foram realizados sobre as mesmas condições: na célula de detecção foi aplicado um potencial anódico de 250V vs ECS, com a finalidade de oxidar o hidrogênio permeado, enquanto que na célula de carga utilizou-se potenciais distintos de geração de hidrogênio, para a obtenção das curvas de permeação. Os eletrólitos utilizados nos ensaios foram as soluções de hidróxido de sódio (NaOH) de 0,1mol/L (célula de detecção) e de Cloreto de Sódio (NaCl) de 0,42 mol/L e pH 8,22 (célula de carga).

Figura 15. Célula de permeação eletroquímica conectada ao potenciostato VMP3.



Fonte: F.ARAÚJO, 2013.

Ao todo foram obtidas seis pares curvas de permeação (1° e 2° transientes), para cada tipo de aço, no qual foram aplicados para cada par de curva um potencial de geração de hidrogênio distinto, cujos valores foram respectivamente, -900 mV; -930 mV; -950 mV; -1000 mV; -1100 mV e -1300 mV, todos em função do eletrodo de referência Ag/AgCl, uma vez que na célula de carga se utilizou uma solução de NaCl.

A utilização dessa faixa de potenciais, teve como finalidade a obtenção de valores de difusão, permeabilidade, concentração de subsuperfície, usados posteriormente para o cálculo da densidade de sítios aprisionadores, através da equação de Dong et al (2009^b) (Eq.((22)).

Posteriormente os potenciais de geração de hidrogênio foram usados para determinar a pressão parcial do hidrogênio, através da equação de Nernst (Eq.(52)), usados para plotar a curva de $(t_T / t_L - 1)$ versus $p^{-1/2}$, para obtenção da energia de aprisionamento e a razão entre os parâmetros k e p (taxas de captura e liberação), pela equação (30) .

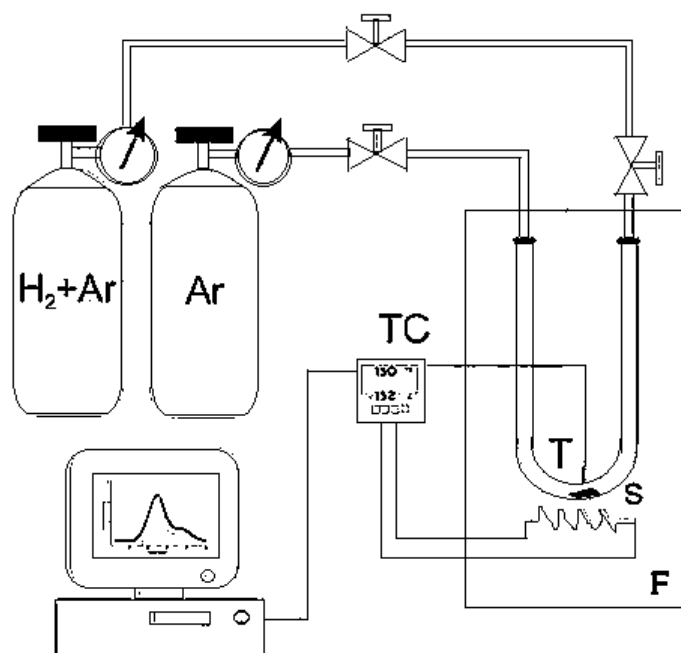
3.4 ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA DE DESSORÇÃO TÉRMICA DE HIDROGÊNIO

As análises de espectroscopia de dessorção térmica de hidrogênio (DTP) foram realizadas no Laboratório de Propriedades Mecânicas – PROPEMEC-PEMM/COPPE do Departamento Engenharia Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Um esquema do aparelho utilizado para realizar os ensaios de dessorção a temperatura programada é apresentado na Figura 16, onde TC é o controlador de temperatura, T é o termopar, S é a amostra e F é o forno.

As amostras foram submetidas a taxas de aquecimento de 10°C/min, partindo da temperatura ambiente até atingir 550°.

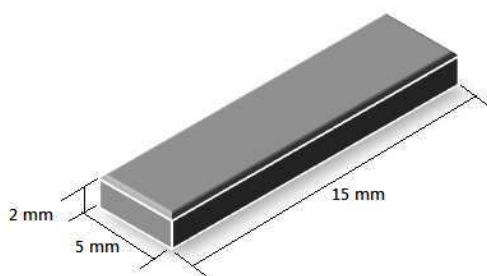
Figura 16. Desenho esquemático do dispositivo de DTP.



Fonte: Gerra Filho, 2013.

Para realização dos ensaios de DTP , foram preparados corpos de provas dos aços API 5L X60, X65 e X70, nas dimensões de 15 mm de comprimento, 2 mm de espessura e 5 mm de largura, conforme o esquema da Figura 17.

Figura 17. Esquema do dimensionamento dos corpos de prova usados nos ensaios de espectroscopia de dessorção térmica.



A superfície dos corpos de prova foi preparada utilizando a sequência de lixamento de granulometria a partir de 100 até 1200, seguido de um polimento com alumina de $0,3\mu\text{m}$. Após o polimento, as amostras foram hidrogenadas de forma eletrolítica. Na hidrogenação eletrolítica das amostras dos aços X60, X65 e X70 foi realizada utilizando uma solução de NaCl – 0,42 mol/L. por 48 h. Em todos os casos foi aplicada uma densidade de corrente de 25 mA/cm^2 , de acordo com o padrão adotado pelo laboratório para realização dos ensaios de dessorção. Após a hidrogenação, as amostras foram submetidas aos ensaios de espectroscopia de dessorção térmica.

Antes da realização dos ensaios de espectroscopia de dessorção térmica, o reator foi devidamente lavado e foi feito uma purga de 15 minutos com argônio.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos referentes aos parâmetros de aprisionamento, a partir da realização dos ensaios eletroquímicos e de dessorção térmica. Também serão apresentados as caracterizações de superfície e metalográfica, assim como a comparação dos resultados com dados extraídos da literatura, e a interpretação e comentários sobre o significado dos resultados encontrados.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para fazer o estudo de superfície e microestrutura dos materiais, foram realizados ensaios metalográficos de microscopia óptica (MO) e ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV),

Através das análises metalográficas, mostradas nas Figuras 18, 19 e 20 para os aços X60, X65 e X70, respectivamente, foi possível observar a presença de contornos de grão, onde o componente escuro é perlita e o componente claro é a ferrita.

Figura 18. Microestrutura dos aços API 5L X60 na condição como recebido Aumento 1000X. Ataque – Nital 2%. (Fonte: Microscópio metalográfico - LEICA DM 1750/ Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq).

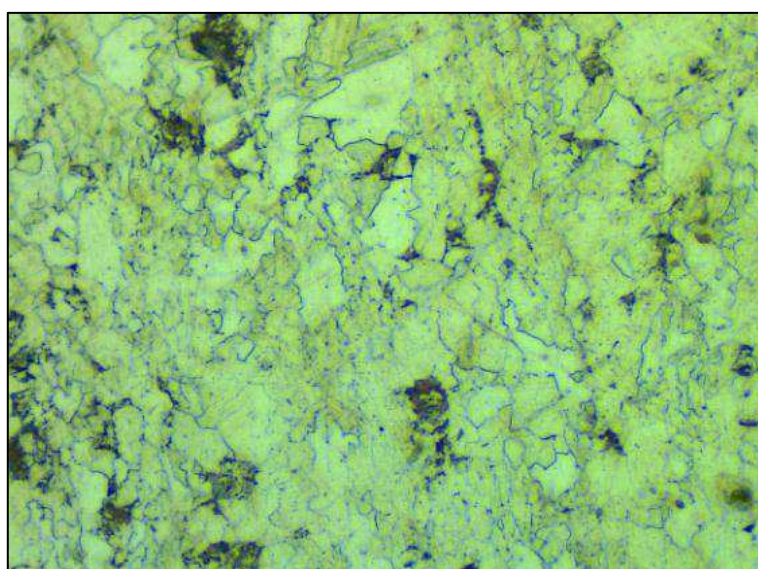


Figura 19. Microestrutura dos aços API 5L X65 na condição como recebido Aumento 1000X. Ataque – Nital 2% . (Fonte: Microscópio metalográfico - LEICA DM 1750/ Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq).

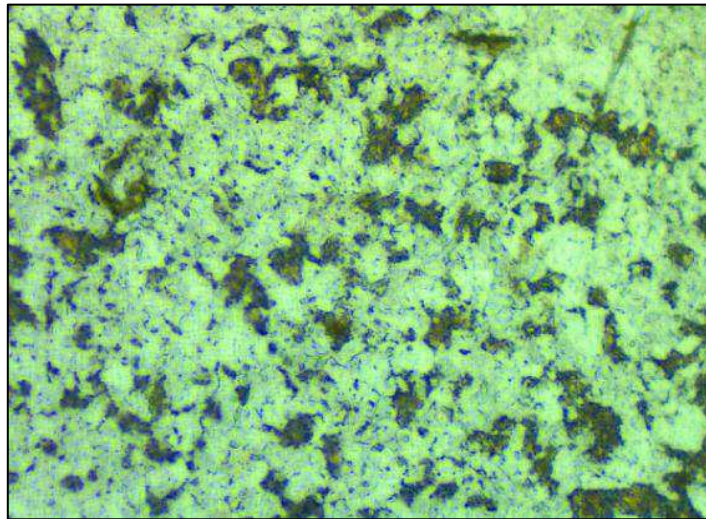
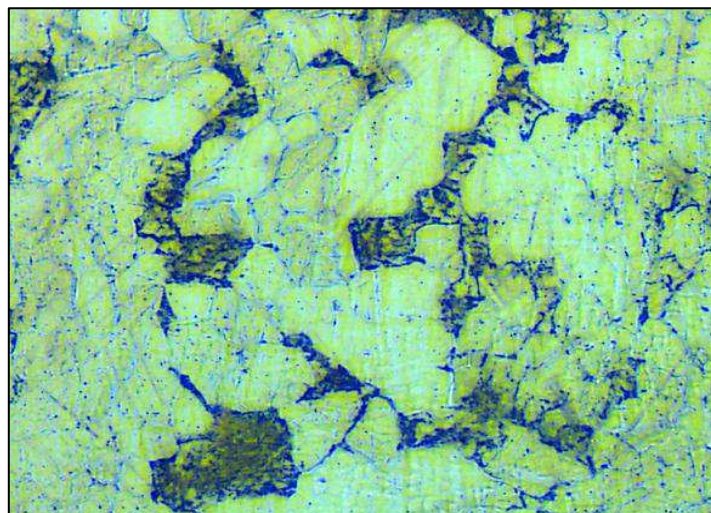


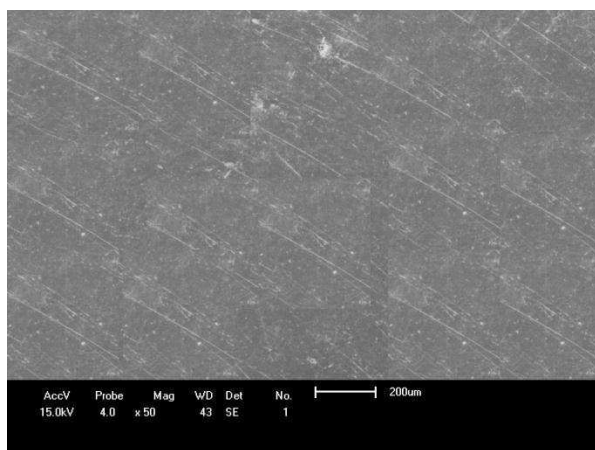
Figura 20. Microestrutura dos aços API 5L X70 na condição como recebido Aumento 1000X. Ataque – Nital 2%. (Fonte: Microscópio metalográfico - LEICA DM 1750/ Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq).



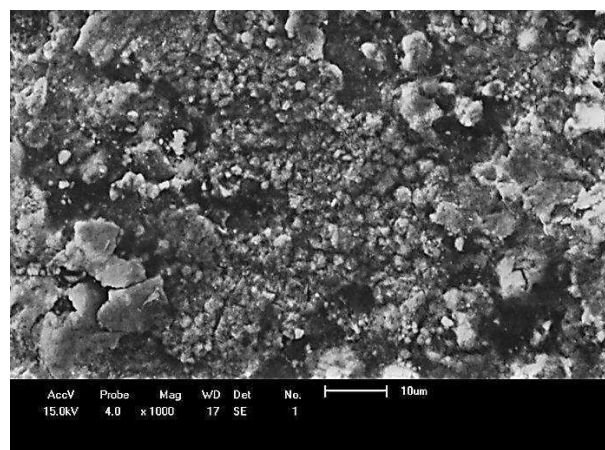
Para o aço X60 nota-se que os contornos de grão são menores, porém em quantidades maiores, apresentando mais fases de ferrita, enquanto que no aço X65 os contornos de grão apresentam-se menos definidos, porém em maior quantidade, com uma distribuição mais homogênea de ferrita e perlita. No aço X70, os contornos de grão apresentam suas dimensões mais bem definidas, com predominância de ferrita.

Para analisar a superfície das amostras antes e após o processo de permeação de hidrogênio, de modo que fosse possível verificar os efeitos do hidrogênio sobre a superfície do metal, foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As Figuras 21, 22 e 23, mostram os resultados de MEV para os aços em estudo. Percebe-se que as superfícies dos aços X60 e X65, foram as mais atingidas pelos efeitos da permeação de hidrogênio, do que à superfície do aço X70, onde os pontos de corrosão são mais espessos e expressivos nesses dois metais, com destaque para alteração da morfologia das amostras, com o crescimento de precipitados, bem como da sua distribuição pela matriz e quantidade.

Figura 21. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para o aço X60, (a) antes e (b) após o processo de permeação de hidrogênio. Aumento 1000X.

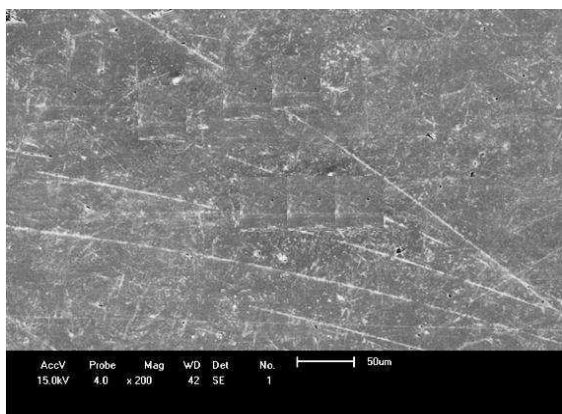


(a) Aço API 5L X60

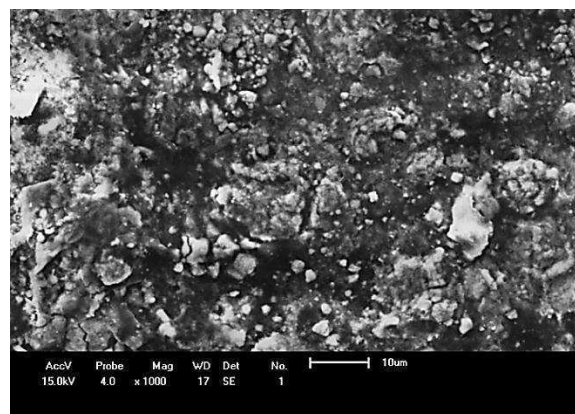


(b) Aço API 5L X60

Figura 22. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para o aço X65, (a) antes e (b) após o processo de permeação de hidrogênio. Aumento 1000X.

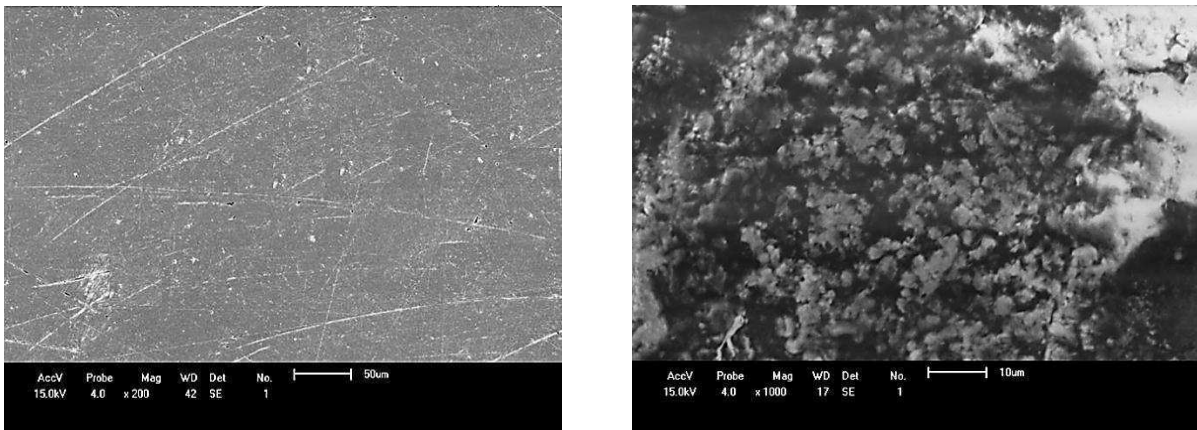


(a) Aço API 5L X65



(b) Aço API 5L X65

Figura 23. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para o aço X70, (a) antes e (b) após o processo de permeação de hidrogênio. Aumento 1000X.



(a) Aço API 5L X70

(b) Aço API 5L X70

4.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS: POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA E PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em duas etapas: a primeira etapa consistiu na realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica, para extrair os potenciais de geração de hidrogênio, a serem utilizados na segunda etapa, que teve como foco a realização das análises eletroquímicas de permeação. As curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para os aços API 5L X60, X65 e X70, são mostradas nas Figuras 24, 25 e 26 respectivamente. Os potenciais de geração de hidrogênio, extraídos a partir das curvas, são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Potenciais de Geração de Hidrogênio (P_{GH}).

E (mV) vs. ECS	-900	-930	-950	-1000	-1100	-1300
E(mV)vs.H ₂ /H ⁺	-216,0	-224,0	-228,0	-241,0	-265,1	-313,3
E(V)vs.H ₂ /H ⁺	-0,2160	-0,2240	-0,2280	-0,2410	-0,2651	-0,3133

Ao todo foram selecionados seis valores de potenciais para geração de hidrogênio, a serem aplicados nos ensaios de permeação eletroquímica. Para cada potencial foi determinado o potencial equivalente ao potencial de referência para o eletrodo de hidrogênio, para posteriormente serem usados na determinação da energia de aprisionamento (E_A). Para a conversão dos potenciais, utilizou-se o quadro de conversões de eletrodos mostrado no Anexo I.

Figura 24. Curva de polarização potenciodinâmica obtida para o aço API 5L X60, em solução de NaCl à temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$).

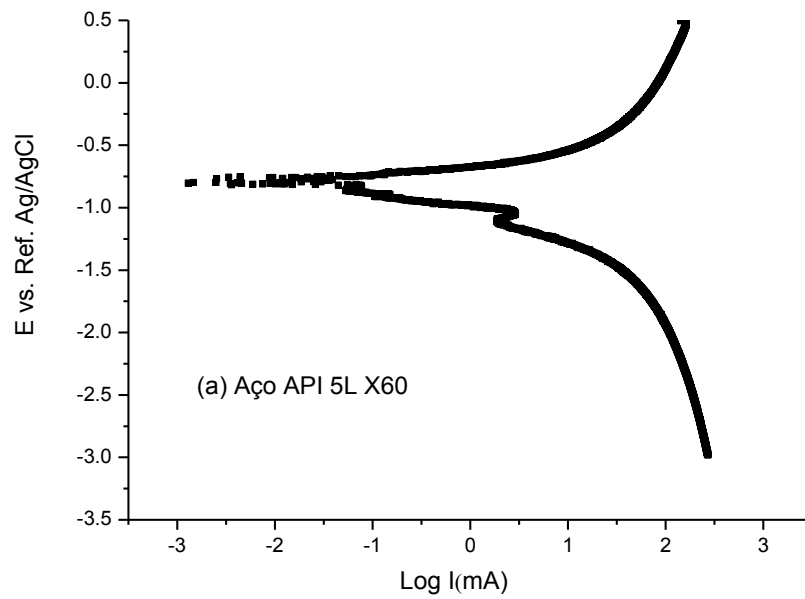


Figura 25. Curva de polarização potenciodinâmica obtida para o aço API 5L X65, em solução de NaCl à temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$).

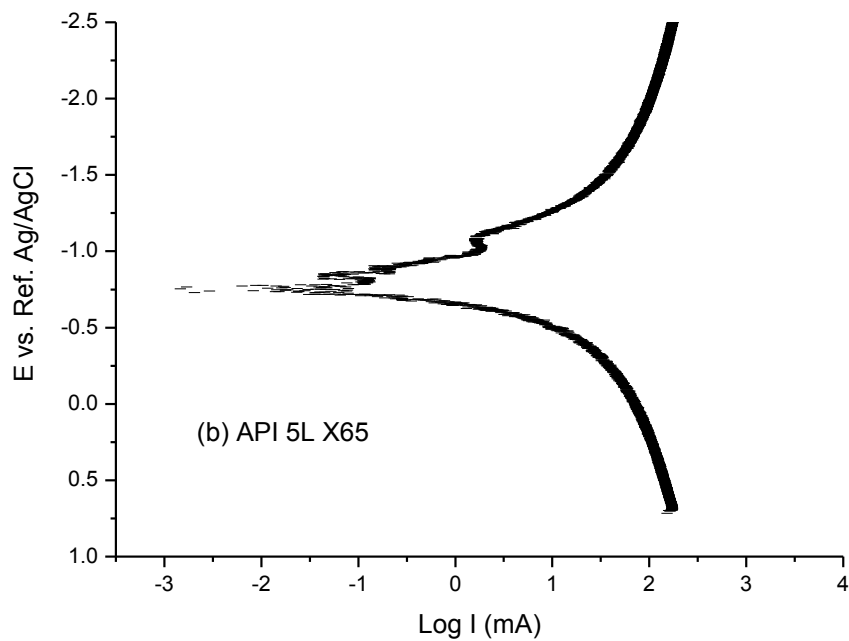
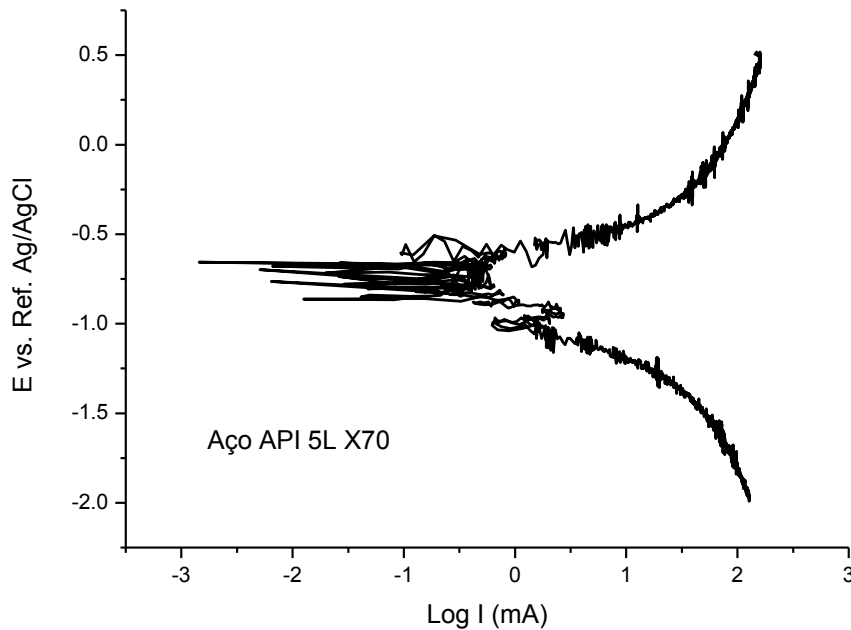


Figura 26. Curva de polarização potenciodinâmica obtida para os aços X70, em solução de NaCl à temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$).



A partir dos potenciais de geração de hidrogênio foram obtidas as curvas de permeação para os aços X60 (Figuras 27 e 28), X65 (Figuras (29 e 30) e X70 (Figuras 31 e 32)

Analisando as curvas, verifica-se que algumas características são comuns como o fato dos primeiros transientes apresentarem o plator sempre maior do que o do segundo transiente, em decorrência de que na primeira permeação os sítios aprisionadores encontra-se livres, sendo preenchidos gradativamente, pelos átomos de hidrogênio, à medida que o processo de difusão ocorre. Na segunda permeação, como parte desses sítios já estão saturados pelo hidrogênio, após um tempo razoável de permeação outros caminhos tornam-se possíveis para os átomos, o que decorre do preenchimento de novos sítios aprisionadores.

A distância entre as curvas denota a intensidade com que os diferentes tipos de sítios aprisionadores interferem no processo de difusão do hidrogênio. Em algumas curvas, esse distanciamento apresenta-se mais acentuado, como no caso dos transientes da primeira amostra ($P_{GH} = -900\text{mV}$) e para a quinta amostra ($P_{GH} = -1100\text{mV}$) do aço X60. Em geral, isso pode decorrer em função da aplicação desses potenciais induzirem a formação de novos sítios aprisionadores, como reportado por Araújo e Vilar (2016), que interferem no processo de difusão do hidrogênio no metal.

Figura 27. Curvas de Permeação para o Aço API 5L X60 - Amostras 1, 2 e 3.

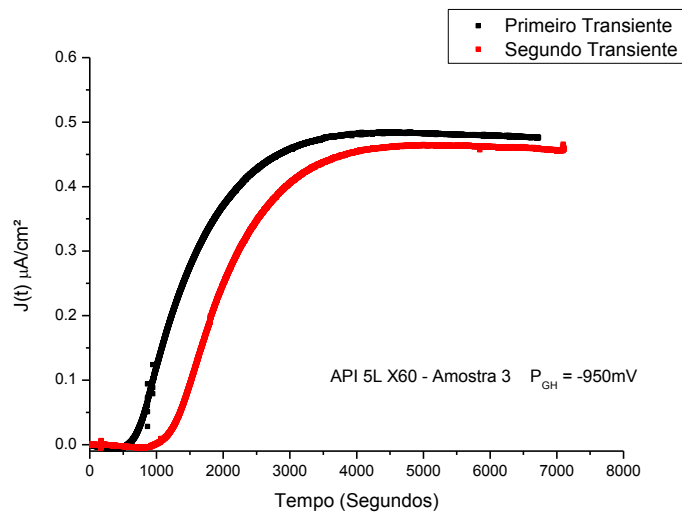
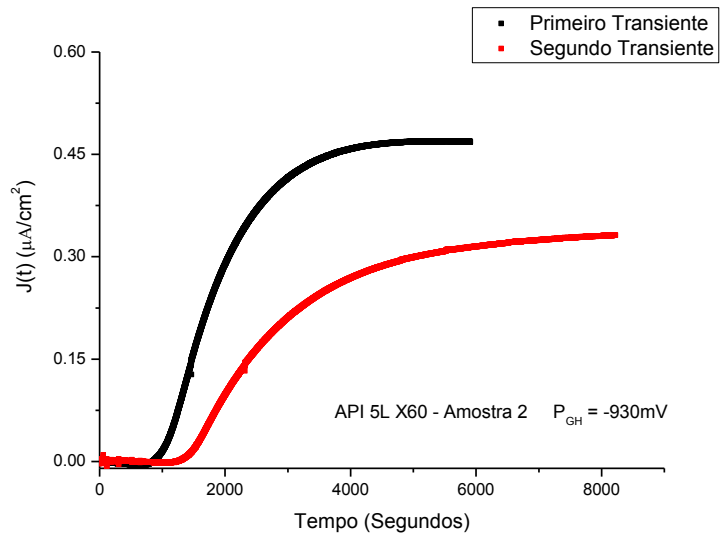
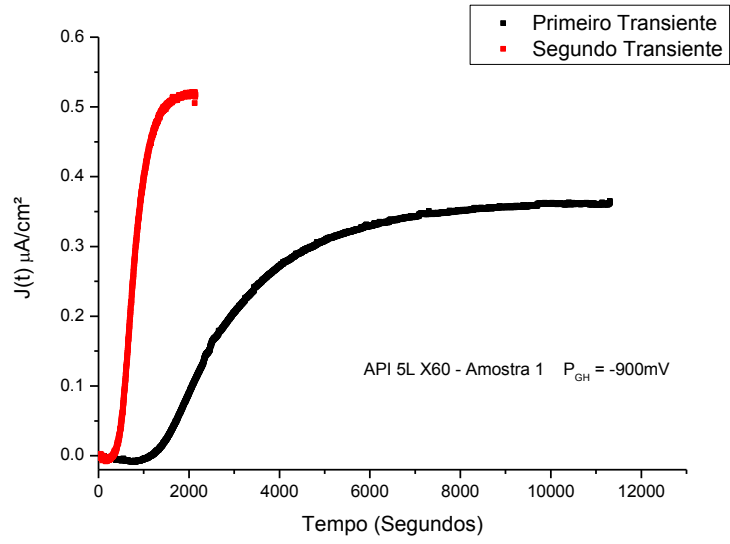


Figura 28. Curvas de permeação para o aço API 5L X60 – Amostras 4, 5 e 6.

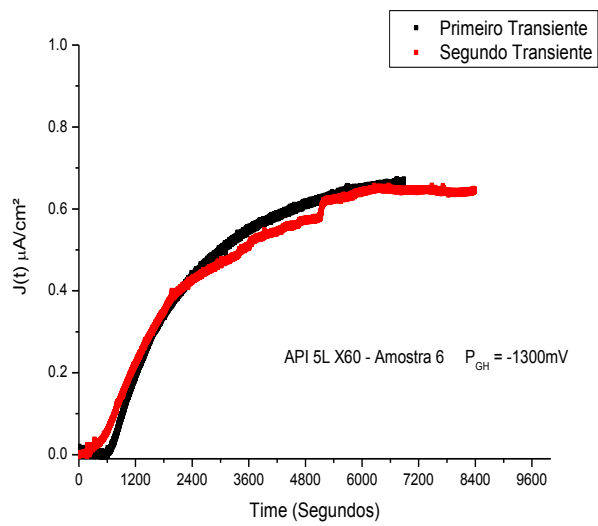
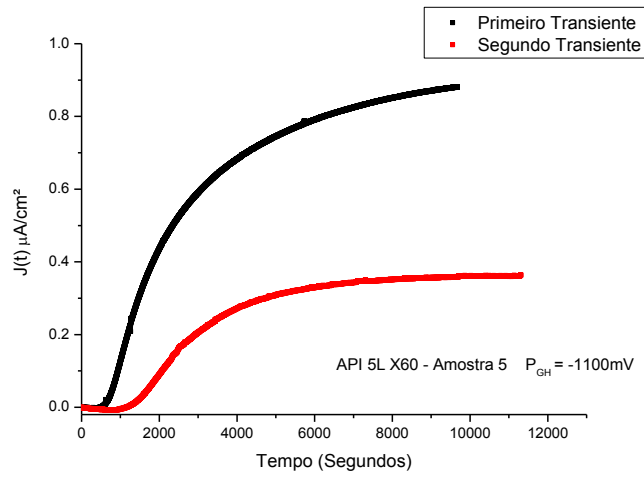
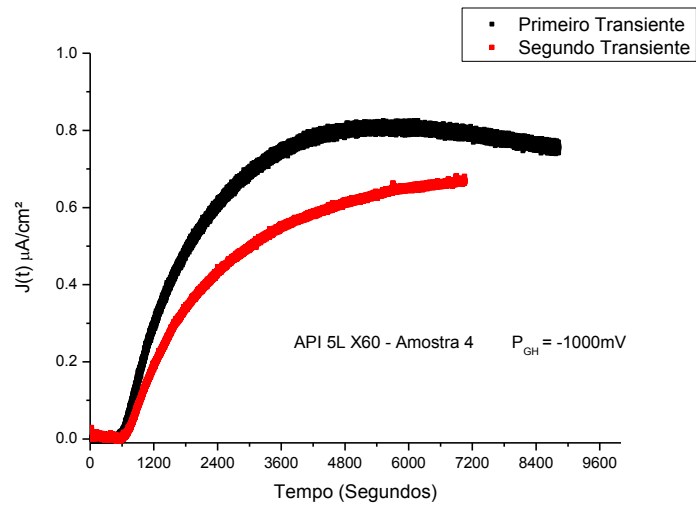


Figura 29. Curvas de Permeação para o Aço API 5L X65 – Amostras 1,2 e 3.

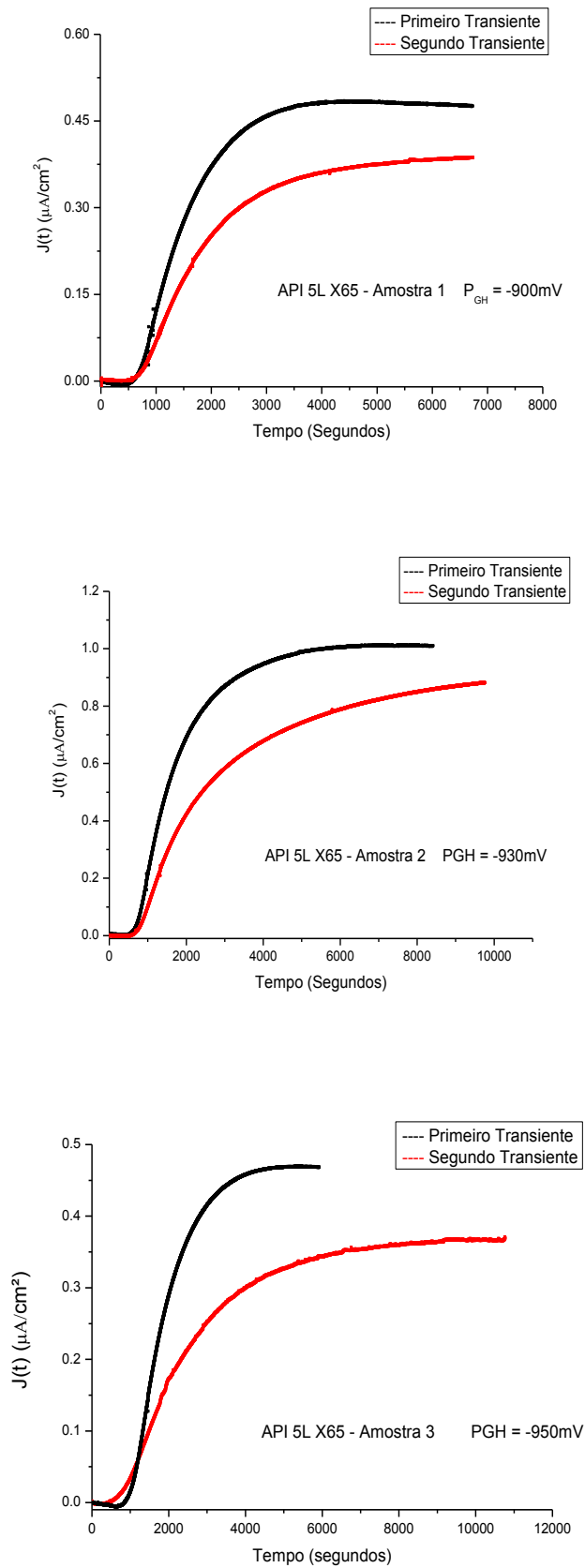


Figura 30. Curvas de Permeação para o Aço API 5L X65 – Amostras 4,5 e 6.

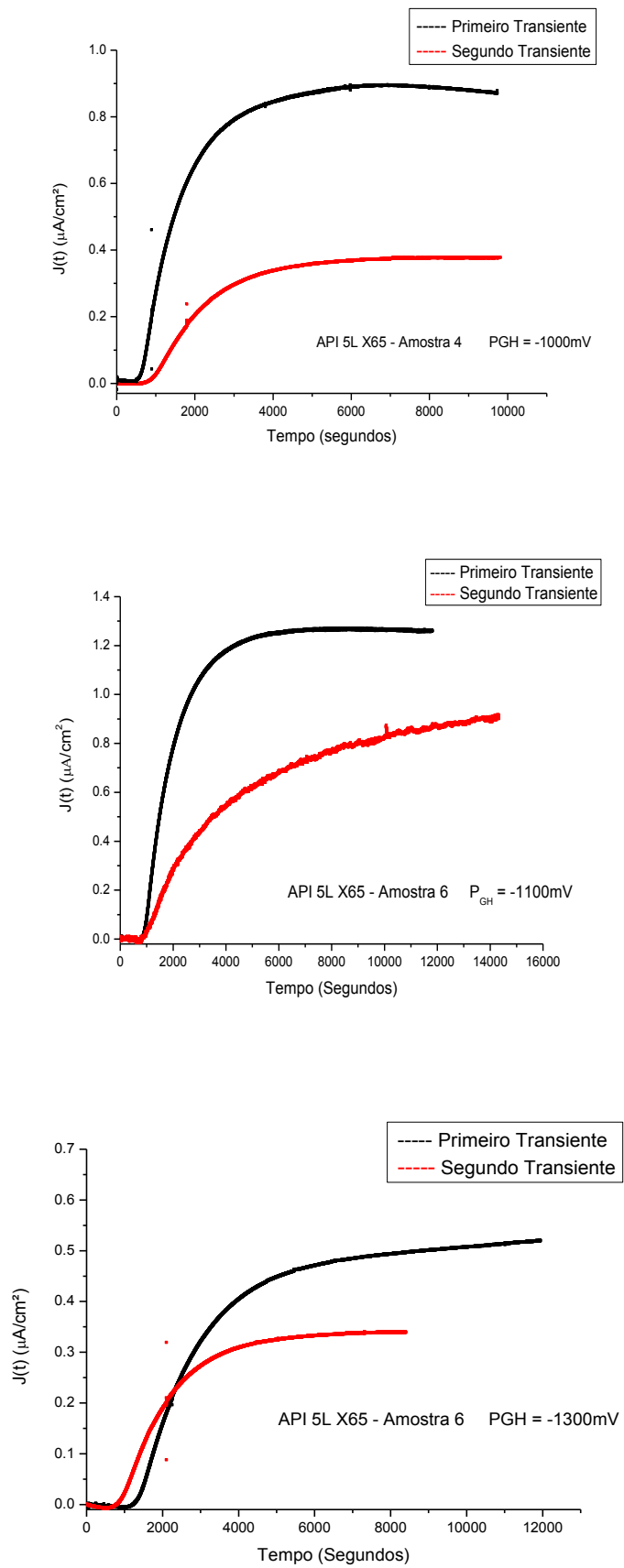


Figura 31. Curvas de Permeação para o Aço API 5L X70 – Amostras 1,2 e 3.

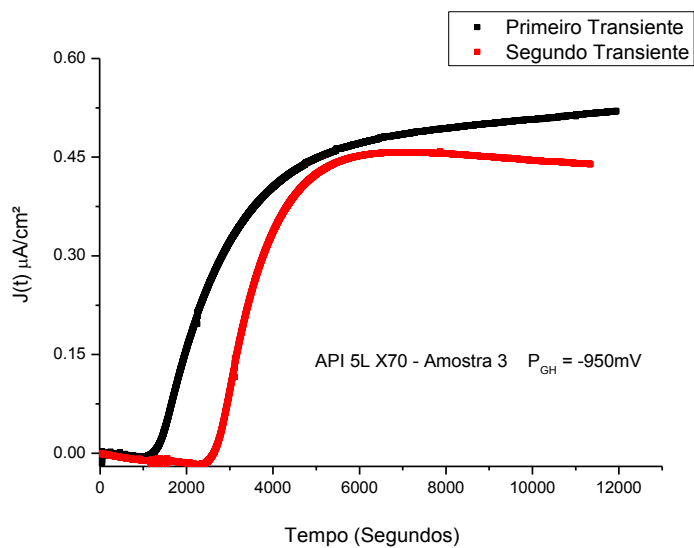
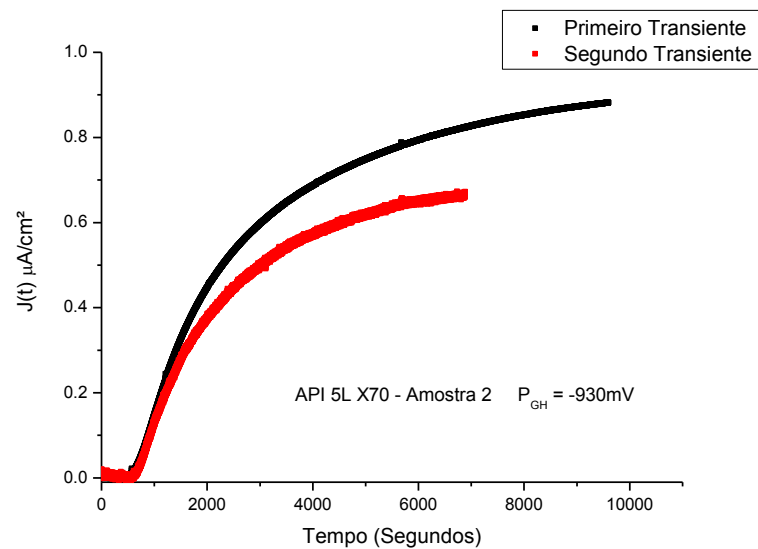
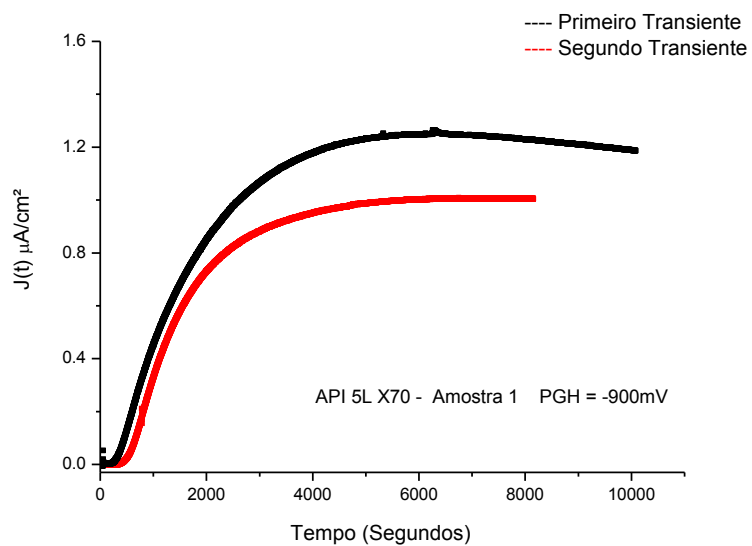
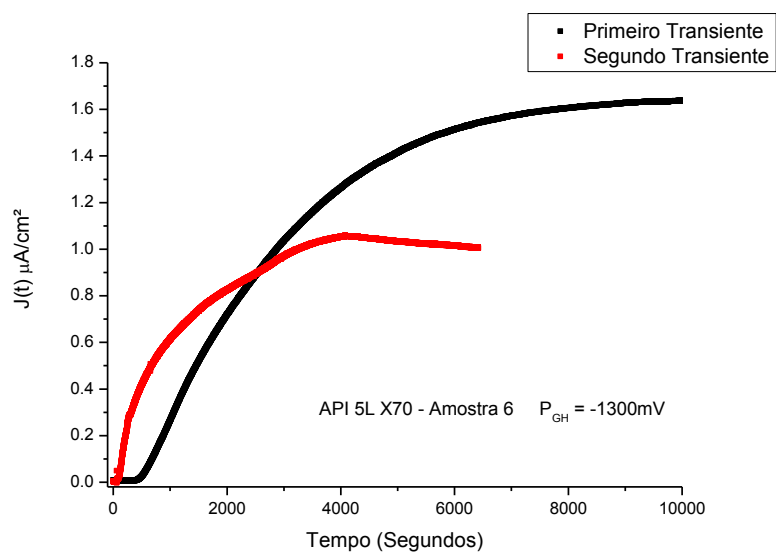
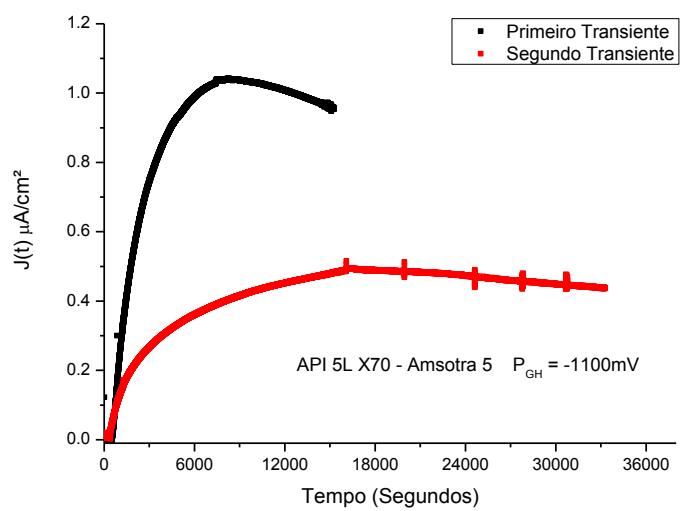
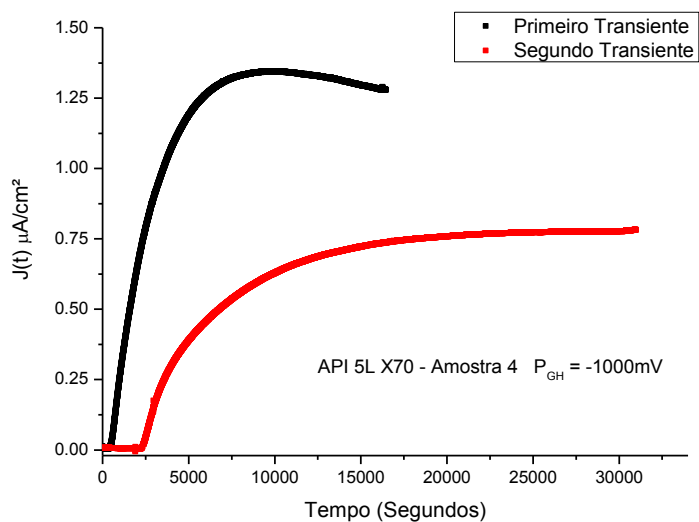


Figura 32. Curvas de Permeação para o Aço API 5L X70 – Amostras 4,5 e 6.



Nas Tabela 5, 6 e 7 são apresentados os resultados de difusividade aparente e efetiva, permeabilidade e concentração de subsuperfície, obtidos para os aços API 5L X60, X65 e X70 respectivamente.

Analisando-se os dados obtidos, no aço X60 a difusividade tende a diminuir durante a segunda permeação, exceto para os transientes cujo potencial de geração de hidrogênio foi de -1000mV, no qual se nota um discreto aumento na difusividade e permeabilidade, enquanto que nos ensaios, cujos potenciais geração de hidrogênio foram -900 mV e -950mV, a taxa de permeabilidade teve uma elevação. Nos aços X65 e X70 nota-se que a diminuição do coeficiente de difusão e da permeabilidade, entretanto a concentração de subsuperfície em alguns casos sofre uma elevação.

Essas variações na difusividade e permeabilidade podem estar associadas a dois fatores: o primeiro fator é a microestrutura das amostras, que apesar de pertencerem a uma mesma liga, podem ter regiões com composição e estrutura diferentes, isto é, uma amostra pode apresentar regiões com uma concentração de grãos maior, enquanto que outra amostra pode apresentar regiões cujos grãos estão mais distribuídos. Como a microestrutura têm relação direta com o fenômeno do aprisionamento de hidrogênio, um outro fator que têm interferência no processo de difusão é a ação de sítios aprisionadores e o tempo de saturação desse sítios, uma vez que nos sítios reversíveis a captura e liberação dos átomos de hidrogênio ocorrem quase que simultaneamente, em decorrência do nível energético desses sítios ser mais baixo, ou seja, esse sítios ficam saturados mais rápido do que os sítios aprisionadores irreversíveis, cuja captura e liberação de átomos ocorre em tempos diferentes, devido a energia de ligação (energia de aprisionamento) ser mais elevada, e portanto demanda mais tempo para que esses sítios possam ser completamente ocupados.

Tabela 5. Resultados dos parâmetros de permeação para o aço API 5L X60.

P_{GH}	Primeiro transiente				Segundo transiente			
	D_{ap} (cm ² /s)	P (mol/cm.s)	C_0 (mol/cm ³)	Time Lag (segundos)	D_{ef} (cm ² /s)	P (mol/cm.s)	C_0 (mol/cm ³)	Time Lag (segundos)
-900 mV	2,73x10 ⁻⁶	5,57x10 ⁻¹³	2,04x10 ⁻⁷	1831,50	1,68x10 ⁻⁶	6,40x10 ⁻¹²	3,81x10 ⁻⁷	2976,19
-930 mV	1,67x10 ⁻⁶	5,35x10 ⁻¹³	3,20x10 ⁻⁷	2994,01	1,39x10 ⁻⁶	4,73x10 ⁻¹³	3,40x10 ⁻⁷	3597,12
-950 mV	2,04x10 ⁻⁶	5,80x10 ⁻¹³	2,85x10 ⁻⁷	2450,98	1,36x10 ⁻⁶	6,07x10 ⁻¹³	4,45x10 ⁻⁷	3676,47
-1000 mV	2,25x10 ⁻⁶	6,69x10 ⁻¹³	2,97x10 ⁻⁷	2217,48	2,17x10 ⁻⁶	6,87x10 ⁻¹³	3,16x10 ⁻⁷	2308,46
-1100 mV	2,68x10 ⁻⁶	5,38x10 ⁻¹³	2,01x10 ⁻⁷	1867,98	1,52x10 ⁻⁶	3,73x10 ⁻¹³	2,46x10 ⁻⁷	3298,51
-1300 mV	2,59x10 ⁻⁶	8,35x10 ⁻¹³	3,22x10 ⁻⁷	1929,64	2,40x10 ⁻⁶	6,31x10 ⁻¹³	2,69x10 ⁻⁷	2078,18

Tabela 6. Resultados dos parâmetros de permeação para o aço API 5L X65.

P_{GH}	Primeiro transiente				Segundo transiente			
	D_{ap} (cm ² /s)	P (mol/cm.s)	C_0 (mol/cm ³)	Time Lag (segundos)	D_{ef} (cm ² /s)	P (mol/cm.s)	C_0 (mol/cm ³)	Time Lag (segundos)
-900 mV	2,38x10 ⁻⁶	1,45x10 ⁻¹³	6,09x10 ⁻⁸	2100,84	2,10x10 ⁻⁶	1,61 x10 ⁻¹³	7,67x10 ⁻⁸	2380,95
-930 mV	2,46 x10 ⁻⁶	1,64 x10 ⁻¹³	6,67 x10 ⁻⁸	2032,52	1,62x10 ⁻⁶	1,18x10 ⁻¹³	7,28x10 ⁻⁸	3086,42
-950 mV	2,74 x10 ⁻⁶	1,31 x10 ⁻¹³	4,78 x10 ⁻⁸	1824,82	1,78x10 ⁻⁶	1,37x10 ⁻¹³	7,70x10 ⁻⁸	2808,99
-1000 mV	2,39 x10 ⁻⁶	1,05 x10 ⁻¹³	4,39 x10 ⁻⁸	2092,05	1,35x10 ⁻⁶	1,22x10 ⁻¹³	9,04x10 ⁻⁸	3703,70
-1100 mV	2,84 x10 ⁻⁶	1,79 x10 ⁻¹³	6,30 x10 ⁻⁸	1760,56	1,23x10 ⁻⁶	1,07x10 ⁻¹³	8,70x10 ⁻⁸	4065,04
-1300 mV	3,31 x10 ⁻⁶	2,75 x10 ⁻¹³	8,31 x10 ⁻⁸	1510,57	1,96x10 ⁻⁶	1,41x10 ⁻¹³	7,19x10 ⁻⁸	2551,02

Tabela 7. Resultados dos parâmetros de permeação para o aço API 5L X70.

P_{GH}	Primeiro transiente				Segundo transiente			
	D_{ap} (cm ² /s)	P (mol/cm.s)	C_0 (mol/cm ³)	Time Lag (segundos)	D_{ef} (cm ² /s)	P (mol/cm.s)	C_0 (mol/cm ³)	Time Lag (segundos)
-900 mV	1,81x10 ⁻⁶	1,14x10 ⁻¹³	6,29x10 ⁻⁸	2762,43	1,29x10 ⁻⁶	1,69x10 ⁻¹³	1,31x10 ⁻⁷	3875,96
-930 mV	1,68x10 ⁻⁶	1,11x10 ⁻¹³	6,61x10 ⁻⁸	2976,19	1,52x10 ⁻⁶	1,19x10 ⁻¹³	7,83x10 ⁻⁸	3289,47
-950 mV	2,69x10 ⁻⁶	1,08x10 ⁻¹³	4,01x10 ⁻⁸	1858,73	2,16x10 ⁻⁶	1,15x10 ⁻¹³	5,32x10 ⁻⁸	2314,81
-1000 mV	2,07x10 ⁻⁶	1,46x10 ⁻¹³	7,05x10 ⁻⁸	2415,46	1,09x10 ⁻⁶	0,93x10 ⁻¹³	8,53x10 ⁻⁸	4587,15
-1100 mV	3,20x10 ⁻⁶	2,43x10 ⁻¹³	7,78x10 ⁻⁸	1562,50	2,45x10 ⁻⁶	1,03x10 ⁻¹³	4,20x10 ⁻⁸	2040,82
-1300 mV	3,12x10 ⁻⁶	2,79x10 ⁻¹³	8,94x10 ⁻⁸	1602,56	2,60x10 ⁻⁶	1,97x10 ⁻¹³	7,58x10 ⁻⁸	1923,08

Através dos dados como difusividade aparente e efetiva, time-lag e os potenciais de geração de hidrogênio (P_{GH}), foi possível determinar os parâmetros de aprisionamento: taxas de captura e liberação de hidrogênio (k e p), a energia de aprisionamento (E_A), e a densidade de sítios aprisionadores (N) para os três tipos de aços.

Aplicando-se os potenciais de geração de hidrogênio na Equação de Nernst, obteve-se a pressão do hidrogênio, e a partir da curva de experimental $(t_T - t_L) - 1$ versus $P_{H_2}^{1/2}$, obteve-se a energia de aprisionamento, para os três aços estudados, como mostram as Figuras 33, 34 e 35.

Figura 33. Determinação da energia de aprisionamento a partir da Variação de time lag pela pressão de saturação do hidrogênio, para o Aço API 5L X60.

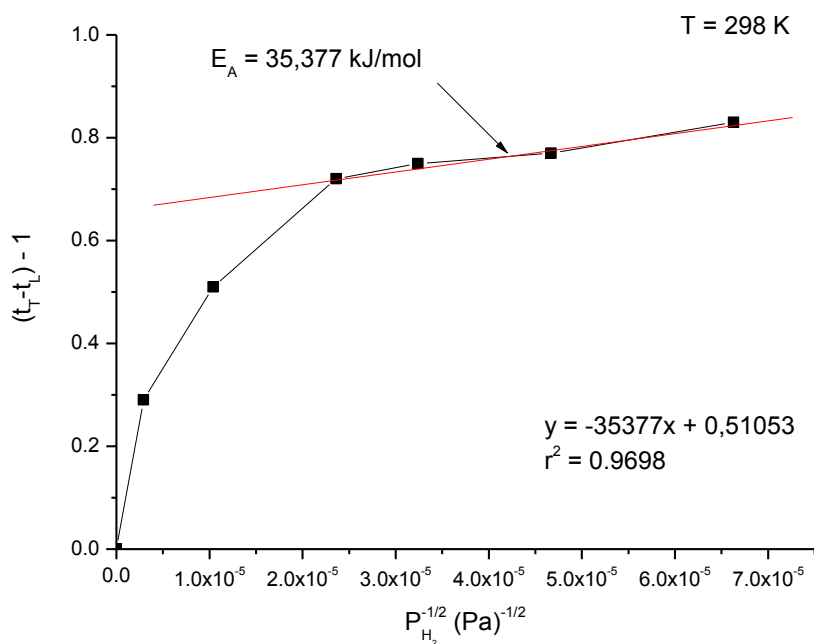


Figura 34. Determinação da energia de aprisionamento a partir da Variação de time lag pela pressão de saturação do hidrogênio, para o Aço API 5L X65.

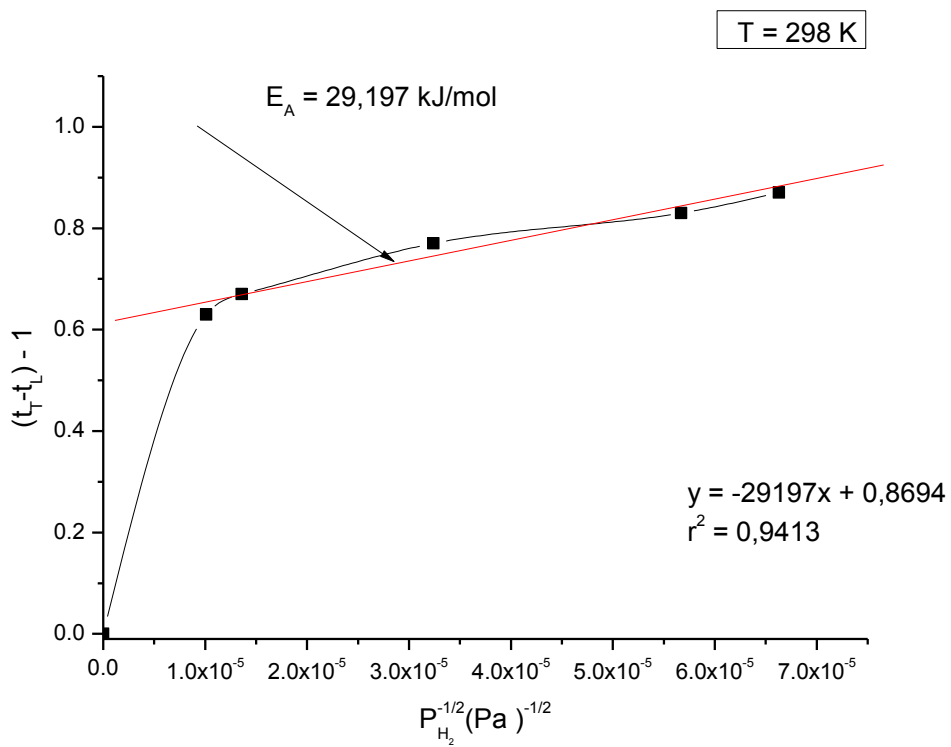
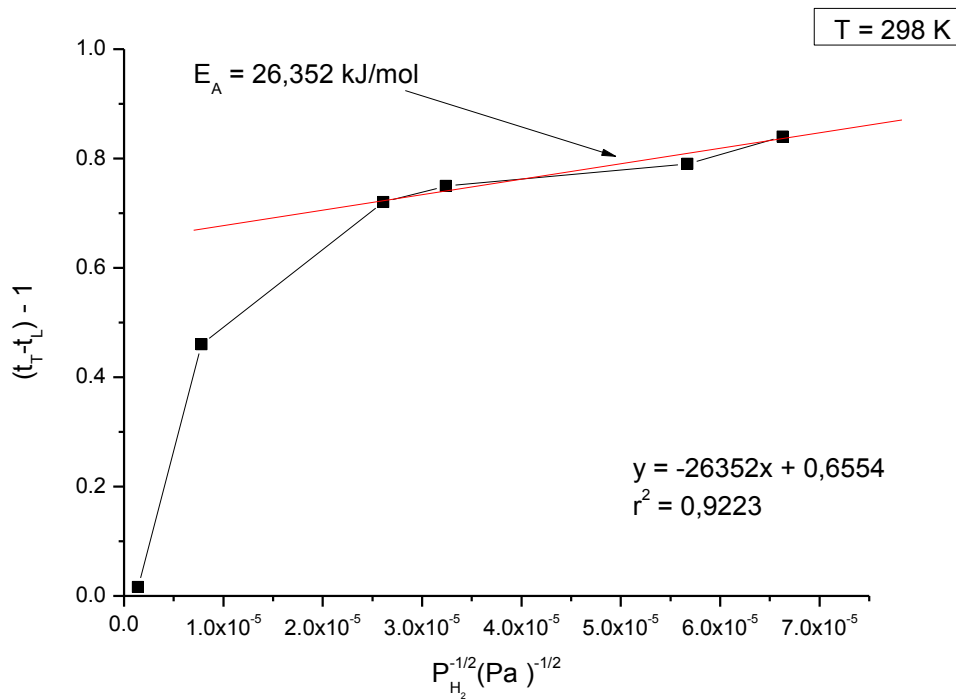


Figura 35. Determinação da energia de aprisionamento a partir da Variação de time lag pela pressão de saturação do hidrogênio, para o Aço API 5L X70.



De acordo com o gráfico obtido, a energia de aprisionamento estimada a partir de medidas experimentais via eletroquímica, em média, encontrada para os aços X60, X65 e X70 foram de 35,37 kJ/mol; 29,19 kJ/mol e 26,35 kJ/mol, respectivamente.

Percebe-se, portanto, que a energia de aprisionamento determinada para os aços X60, X65 e X70, está correlacionada aos sítios aprisionadores reversíveis, por apresentarem uma energia inferior a 60 kJ/mol.

Ao longo dos anos, muitos trabalhos científicos têm sido publicados abordando o efeito da difusão e aprisionamento do hidrogênio em metais. A maioria desses trabalhos são de cunho teórico, nos quais o aprisionamento de hidrogênio é estudado através de equações matemáticas que correlacionam diversos parâmetros (difusividade, densidade de sítios aprisionadores, etc.) e muitos desses modelos somente são solucionados por simulação. Os trabalhos que abordam o fenômeno do aprisionamento de hidrogênio através de estudos ou análises experimentais em geral dão maior ênfase a determinação de parâmetros como difusividade, permeabilidade e concentração de subsuperfície. São poucos ou raros, os trabalhos que apresentam valores para parâmetros de aprisionamento, como densidade de sítios (N) e/ou energia de aprisionamento (E_A).

Assim, no caso do aço X60, os trabalhos de Rivera et al., publicados em 2012 e 2013, respectivamente, são os de maior relevância, por serem os únicos a apresentarem estimativas de parâmetros de aprisionamento para esse tipo de material. No primeiro trabalho, intitulado “*Numerical Study of Hydrogen Trapping: Application to an API 5L X60 Steel*”, o autor descreve que o valor da energia de aprisionamento estimada para o aço X60, através de detecções eletroquímicas de permeação e por simulação, à temperatura de 30°C, foi de 33,7 kJ/mol. No segundo trabalho, intitulado “*Relationship between Dislocation Density and Hydrogen Trapping in a Cold Worked API 5L X60 Steel*”, a energia de aprisionamento foi estimada a partir dos dados de difusividade, usando a técnica de permeação eletroquímica, e da técnica de dessorção térmica, cujos valores estimados para sítios fracos (reversíveis) apresentou-se dentro de uma faixa de 25 a 30 kJ/mol, enquanto que para aprisionadores irreversíveis a energia estava entre 60 e 75 kJ/mol.

Sobre o estudo e aprisionamento de hidrogênio para aços X65, têm destaque os trabalhos de Fallahmohammadi et al. (2013), no qual ele aborda a influência dos sítios aprisionadores sobre o processo de difusão. No trabalho intitulado, “*Experimental and numerical study of diffusion and trapping of hydrogen in steel pipelines*”, a energia de aprisionamento para o aço X65 foi de 25,5 kJ/mol, cujo valor foi obtido usando-se a expressão matemática $D_{app} = D_0 \cdot \exp(\Delta E/RT)$, que correlaciona energia de aprisionamento (ΔE) e difusividade, cujos termos D_{app} e D_0 referem-se ao coeficiente de difusão ou difusividade aparente e coeficiente de difusão na matriz metálica livre de defeitos, respectivamente. Já no trabalho intitulado, “*Measurement of lattice and apparent diffusion coefficient of hydrogen in X65 and F22 pipeline steels*”, o autor descreve que a energia de aprisionamento obtida para o aço X65 foi de 28,3 kJ/mol, sendo determinada a partir de uma expressão matemática simplificada e baseada nos modelos matemáticos descritos nos trabalhos de Oriani (1970) e Krom Bakker (2000), a qual é:

$$D_{app} = \left(\frac{D_L}{1 + \frac{N_T}{N_L} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)} \right) \quad (54)$$

Onde N_T corresponde a densidade de sítios aprisionadores, N_L a densidade de sítios intersticiais na ferrita e cujo valor é de $5,2 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$; D_L corresponde o coeficiente de difusão na matriz metálica livre de defeitos.

Sobre o estudo do fenômeno do aprisionamento de hidrogênio em aços X70, destaca-se o trabalho publicado por Skjellerrudsveen et al. (2010), sob o título “*Effect of Microstructure and*

Temperature on Hydrogen Diffusion and Trapping in X70 grade Pipeline Steel and its Weldments”, no qual são analisados os efeitos do hidrogênio em aços e a relação entre difusão e aprisionamento. Nesse trabalho, são mostrados resultados da energia de aprisionamento para o aço X70 na condição como-recebido e para o mesmo tipo de aço após tratamento térmico. Para o aço na condição como recebido a energia de aprisionamento estimada para aprisionadores reversíveis, foi de 36 kJ/mol.

Comparando os resultados obtidos para as energias de aprisionamento com valores que são reportados em alguns trabalhos científicos, a margem de erro variou na faixa de 5% a 17,9% para os aços X60 e X65, enquanto que para o aço X70 o erro calculado foi de 26,8%. Essa margem de erro pode ser considerada aceitável e satisfatória, já que, como explicado anteriormente, existem poucos trabalhos com valores de referência sobre energia de aprisionamento para esses tipos de aços.

Através da determinação da energia de aprisionamento, foram obtidos os valores para a densidade de sítios aprisionadores reversíveis pela aplicação o modelo proposto por Dong et al. (2009^b), referente a equação (21). Nesse trabalho, para a determinação da densidade de sítios aprisionadores dos aços X60, X65 e X70, através da referida equações, adotou-se o valor de $5,2 \times 10^{32} \text{ cm}^{-3}$ para o parâmetro NL, uma vez que refere-se ao número de sítios intersticiais em ferrita, uma vez que na microestrutura dos materiais estudados apresenta a fase ferrita e conforme é reportado nos trabalhos de Turnbull et al. (1989), Skjellerrudsveen et al. (2010) e Fallahmohammadi et al. (2013), usados na determinação da densidade de sítios aprisionadores em aços X65 e X70.

Os valores aqui obtidos, são mostrados na Tabela 8, de acordo com cada potencial de geração de hidrogênio.

Tabela 8. Densidade dos sítios aprisionadores de hidrogênio - N (mol.cm^{-3}).

Aços	-900mV	-930mV	-950mV	-1000mV	-1100mV	-1300mV
X60	$2,06 \times 10^{26}$	$6,64 \times 10^{25}$	$1,64 \times 10^{26}$	$1,21 \times 10^{25}$	$2,51 \times 10^{26}$	$2,61 \times 10^{25}$
X65	$5,32 \times 10^{26}$	$2,08 \times 10^{27}$	$2,15 \times 10^{27}$	$3,07 \times 10^{27}$	$5,22 \times 10^{27}$	$2,74 \times 10^{27}$
X70	$5,06 \times 10^{27}$	$1,32 \times 10^{27}$	$3,08 \times 10^{27}$	$1,12 \times 10^{28}$	$3,85 \times 10^{27}$	$2,51 \times 10^{27}$

Analisando-se os dados da Tabela 8, pode-se concluir que a densidade de sítios aprisionadores reversíveis foi maior para os aços X65 e X70 do que no aço X60. Na literatura os valores da densidade de sítios aprisionadores de hidrogênio para esses materiais são bastante variados, como os que são mostrados na Tabela 9, em decorrência de alguns fatores: primeiro a densidade de aprisionamento pode ser obtida das mais diversas formas, isto é, através de vários métodos ou

equações. Outro ponto refere-se diferença microestrutural das amostras, embora os materiais pertençam a uma mesma classe de aços, há variações na composição química como também na presença e quantidade de defeitos microestruturais. Essas diferenças microestruturais, têm interferência no processo de difusão do hidrogênio nos metais e assim, na obtenção de parâmetros como difusividade aparente, difusividade efetiva, concentração de subsuperfície e energia de aprisionamento, que são utilizados na estimativa da densidade dos sítios aprisionadores.

Tabela 9. Valores para a densidade de sítios aprisionadores para aços X60, X65 e X70, reportados em trabalhos científicos.

Ref.	Dong et al. (2009 ^a)	Skjellerrudsveen et al. (2010)	Ayesha et al. (2013)	Fallahmohammadi et al. (2013)	Araújo et al. (2014)	Mohtadi et al. (2013)	Rivera et al. (2012)
Material	X70	X70	X70	X65	X65	X60	X60
N (sítios/cm ³)	2,81x10 ²¹	2,5x10 ¹⁹	3,1x10 ¹⁸	1,8x10 ²⁵	1,61x10 ¹⁸	9,83x10 ¹⁹	8,73x10 ¹⁵

Entretanto, mesmo com essa variação de valores, observar-se nos resultados obtidos nesse trabalho que as ordens de grandeza para a densidade de sítios aprisionadores são próximas a alguns dos valores reportados na Tabela 9.

Conhecendo-se a energia de aprisionamento e a densidade de sítios, pode-se, portanto, determinar os parâmetros α e β nas equações (18) e (19), como mostrado nas Tabelas 10, 11 e 12. Os parâmetros α e β estão diretamente correlacionados as taxas de captura e liberação (k e p) dos átomos de hidrogênio pelos sítios aprisionadores.

Tabela 10. Parâmetros cinéticos de aprisionamento para os aços X60.

Parâmetros	-900mV	-930mV	-950mV	-1000mV	-1100mV	-1300mV
α	0,63	0,20	0,50	0,52	0,70	0,69
β	0,18	0,07	0,15	0,26	0,14	0,41
k/p	1,15	1,33	1,21	1,11	1,03	1,08

Tabela 11. Parâmetros cinéticos de aprisionamento para os aços X65.

Parâmetros	-900mV	-930mV	-950mV	-1000mV	-1100mV	-1300mV
α	0,21	0,87	0,66	0,58	0,71	0,62
β	0,33	0,13	0,24	0,29	0,47	0,68
k/p	1,02	1,55	1,07	1,29	1,10	1,19

Tabela 12. Parâmetros cinéticos de aprisionamento para os aços X70.

Parâmetros	-900mV	-930mV	-950mV	-1000mV	-1100mV	-1300mV
α	0,38	0,17	0,57	0,63	0,86	0,74
β	0,04	0,16	0,31	0,17	0,25	0,37
k/p	1,01	1,15	1,25	1,24	1,36	1,55

Analisando-se a razão k/p obtida em todos os ensaios para os aços estudados, nota-se que a razão média obtida é de 1,205. Segundo reportado por Marofe et al. (2002), quando se é caracterizado a presença de sítios aprisionadores reversíveis a razão entre a taxa de captura e liberação devem ser iguais, isto é, $k/p \cong 1,0$. Isso ocorre porque a medida que o hidrogênio ocupa os sítios na matriz metálica, ele tende a ser liberado de modo rápido, uma vez que é assumido um modelo em que cada aprisionador pode conter apenas um átomo de hidrogênio quando este se difunde em pequeno volume a uma distância r para um ponto onde há um sítio vazio. Deste modo, considera-se que a frequência de vibração do hidrogênio em um local da matriz metálica é a mesma que em um sítio aprisionador.

Segundo Kurkela e Latanision (1983), os contornos de grão podem atuar como transportadores rápidos e eficientes de hidrogênio, e portanto, o mecanismo de aprisionamento e liberação ocorre quase que instantaneamente.

Portanto, fica evidenciado nesse trabalho, que os sítios aprisionadores reversíveis nos aços X60, X65 e X70 podem ser correlacionados presença de contornos de grão (fases ferrita e perlita) detectados através das imagens metalográficas, como também pelos valores obtidos para as energias de aprisionamento nesses metais, cujos valores de $E_A \leq 60$ kJ/mol e pelos valores obtidos para a razão entre as taxa de liberação e captura.

4.3 ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA DE DESSORÇÃO TÉRMICA

As curvas obtidas através dos ensaios de espectroscopia de dessorção térmica para o aço X60, X65 e X70 são mostradas nas Figuras 36, 37 e 38.

Observa-se nas curvas que os picos de dessorção próximos para a amostra do aço X60 a temperatura de 200 °C, enquanto que para os aços X65 e X70 os picos são observados na faixa e temperatura próxima a 100 °C, para uma a mesma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Figura 36. Gráfico de dessorção a temperatura programada da amostra API 5L X60 para taxa de aquecimento de 10°C/min.

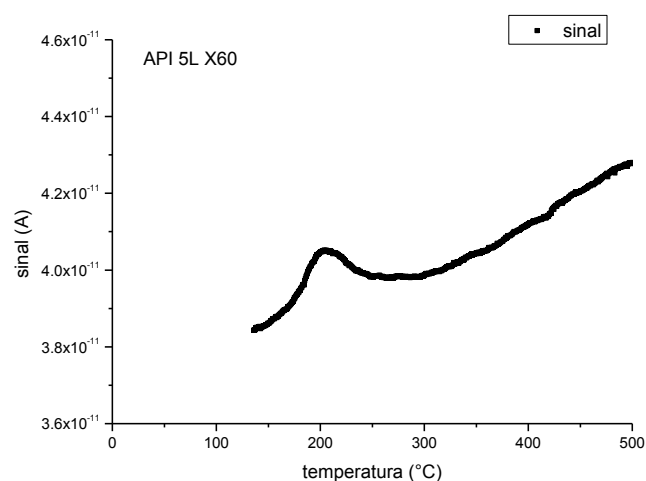


Figura 37. Gráfico de dessorção a temperatura programada da amostra API 5L X65 para taxa de aquecimento de 10°C/min.

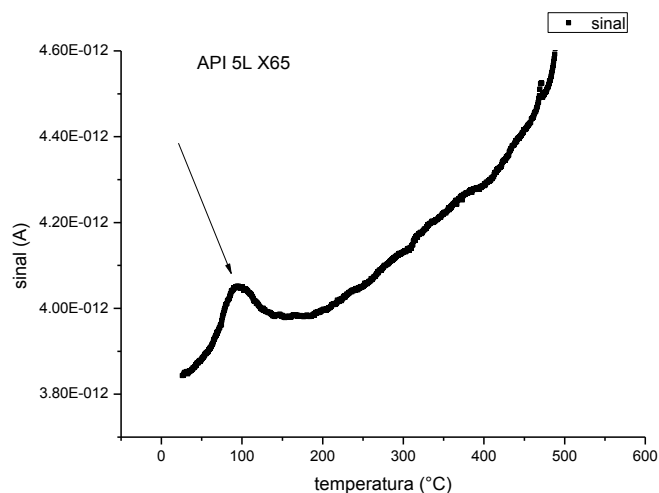
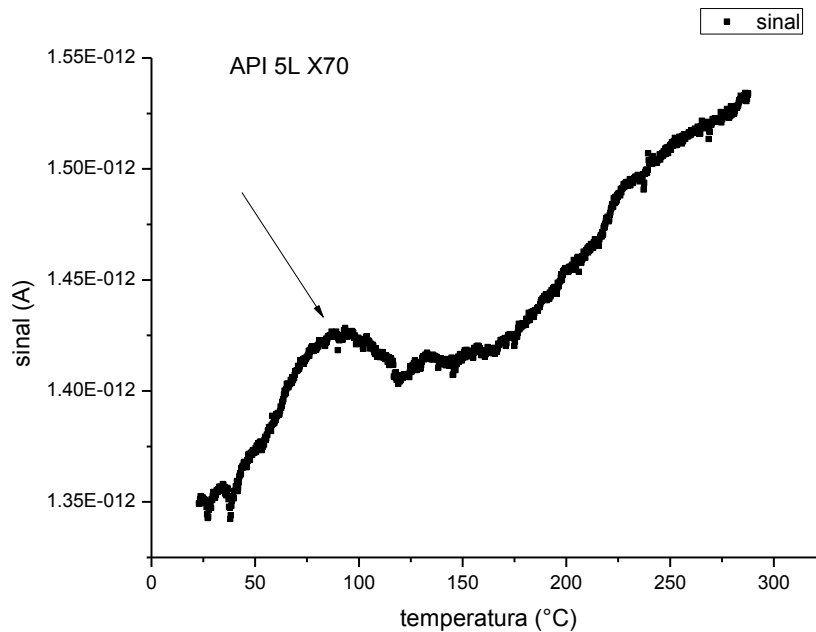


Figura 38. Gráfico de dessorção a temperatura programada da amostra API 5L X65 para taxa de aquecimento de 10°C/min.



Percebe-se que as curvas de dessorção apresentaram picos à temperaturas relativamente mais baixas, caracterizando dessa forma a presença dos sítios aprisionadores reversíveis. Esses tipos de aprisionadores são caracterizados por um processo reversível de captura e liberação de átomos de hidrogênio, na mesma taxa. Enquanto que os aprisionadores irreversíveis podem ser facilmente identificados pelas suas elevadas temperaturas de evolução do hidrogênio, principalmente devido à relutância destes aprisionadores em liberar os átomos de hidrogênio. Assim, percebe-se que a não formação dos picos a temperaturas elevadas não foram bem sucedidas, fazendo os aprisionadores irreversíveis não fossem detectados.

Uma possível explicação para tal fenômeno, pode estar associada a dois fatores: o primeiro é de que ao término dos ensaios foi verificada a presença de óxido na superfície das amostras, e isto pode ter acarretado um atraso na formação do pico além da diminuição da sua intensidade, tornando pouco efetiva a análise dos aprisionadores irreversíveis, inviabilizando a realização de qualquer conclusão em relação a presença desse sítios nas amostras analisadas.

O segundo fator está relacionado a microestrutura dos materiais. Na presença de inclusões e defeitos de rede, tais como deslocamentos, contornos de grãos ou grandes átomos de substituição, a rede pode ser distorcida de tal modo que é produzida uma tensão de tração em torno dos defeitos. Esta região, terá maior volume livre para átomos intersticiais e, portanto, um átomo de hidrogênio pode ser

preso por esses campos de tensão. Consequentemente, dependendo do tipo de inclusões e defeitos de rede, essa interação entre hidrogênio-aprisionador pode ser maior ou não. No caso dos aços aqui estudados, percebeu-se através das análises metalográficas que há um claro predomínio de contornos de grão (ferrita-perlita) e conforme já descrito neste trabalho, as energias de aprisionamento para esse tipo de aprisionadores tendem a ser baixas, fazendo com que os átomos de hidrogênio sejam liberados mais facilmente, e caracterizando assim uma predominância de sítios aprisionadores reversíveis.

Em virtude da presença de contornos de grão na estrutura dos aços, pode-se caracterizar esses defeitos microestruturais como sendo potenciais sítios aprisionadores reversíveis, uma vez que a energia de aprisionamento para os contornos de grãos, em geral, são inferiores a 60 kJ/mol, como já anteriormente reportado no capítulo 2, o que é reforçado pela presença dos picos de baixa intensidade apresentados nas curvas de espectroscopia de dessorção térmica e através dos valores de energia de aprisionamento determinadas para os aços.

5 – CONCLUSÃO

O presente trabalho, mostrou que é possível determinar os parâmetros cinéticos e de aprisionamento em diversos metais através da aplicação da técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio, que é uma técnica com grande precisão nas análises experimentais, na obtenção de dados matemáticos e com maior viabilidade técnica e econômica se comparada a técnica de dessorção térmica.

Os dados obtidos como difusividade, permeabilidade e concentração de subsuperfície foram aplicados para determinar a densidade dos sítios aprisionadores de hidrogênio (N) para os aços X60, X65 e X70, cujos valores obtidos são próximos a dados reportados em trabalhos científicos por outros pesquisadores para esses mesmos materiais metálicos.

A análise da microestrutura dos aços, mostraram a presença de contornos de grão, com fases de ferrita e perlita, que variaram de quantidade e tamanho de acordo com o tipo de aço. Para os aços X60 e X65, percebeu-se uma maior quantidade de grãos em dimensões menores, enquanto que no aço X70, os contornos de grão são mais extensos e melhor definidos.

Os valores das energias de aprisionamento, assim como a razão entre as taxas de captura e liberação, obtidos para os aços estudados, reforçam a condição de que os contornos de grãos observados através da metalografia, atuam como potenciais aprisionadores reversíveis. E no presente caso, isso ficou evidenciado nas curvas dessorção térmica, onde os baixos picos observados, segundo reportado na literatura, são características da presença de sítios aprisionadores reversíveis nos metais.

6 – REFERÊNCIAS

A. J. KUMNICK and H. H. JOHNSON. **Deep Trapping States for Hydrogen in Deformed Iron**. Acta. Metall., 1980, 28, 33–40.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API Specification 5L**. Specification for linepipe, 44^a ed. USA: National adoption. p. 154, 2015.

ASTM E407-07. **Standard Practice for Microetching Metals and Alloys**, 2011.

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

B. ARAÚJO, A. **Caracterização Experimental da Fragilização Assistida Pelo Hidrogênio dos Aços API 5L X60 E API 5L X80**. 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

BOES, N. e ZUECHNER, H. **Electrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals**. Journal of the Less-Common Metals, v. 49, p. 223-246, 1976.

BRASS, A. M.; GUILLON, F. e VIVET, S. **Quantification of Hydrogen Diffusion and Trapping in 2.25Cr-1Mo and 3Cr-1Mo-V Steels With The Electrochemical Permeation Technique and Melt Extractions**. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 35A, p.1449 – 1464, 2004.

BRITO, V. L. O. e NUNES, C. A. **Evolução dos Aços para Tubos API Utilizados no Transporte de Óleo e Gás**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência Dos Materiais, 14., 2000, São Pedro - Sp. Anais.

BS EN 13173 – **Cathodic Protection for Steel Offshore Floating Structure**. 2001.

CALOI, G. Análise da Soldabilidade do Aço API 5L X-80 por meio dos Testes Tekken e de Implante. 2008. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Rio de Janeiro, 2008.

CENTER FOR ELECTROCHEMICAL ENGINEERING HOMEPAGE. **Corrosion and Hydrogen Permeation Resistant Coatings.** 25 de Janeiro de 2002. Disponível em: <http://www.che.sc.edu/faculty/popov/drbnp/WebSite/Research_Permeation_resistant_Coatings.html>. Acesso em: 23 de outubro de 2016.

CHALAFTRIS, G. **Evaluation of Aluminium–Based Coatings for Cadmium Replacement.** PhD Thesis. School of Industrial and Manufacturing Science. 229, Cranfield University. 2003.

CHAUDHARI, B.S e RADHAKRISHNAN, T. P. **A Reexamination of the Trapping of Hydrogen in Iron and Steel.** Materials Transactions, JZM, v. 34, Nº 5, p. 443 – 449, (1993).

CHOO, W.Y. e LEE, J. Y. **Hydrogen Trapping Phenomena in Carbon Steel.** Journal of Materials Science, v.17, p. 1930 – 1938, 1982.

COSTA, S. A. L. Vasconcelos. **Segregação em Aços Alta-Resistência Baixa Liga (ARBL) para Aplicações em Serviço Com H₂S: Avaliação por Termodinâmica Computacional.** Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 11, n. 1, p. 3-13, jan./mar. 2014.

CRUZ, M. C. e MORILLA, C.J. **Aços de alta resistência e baixa liga em oleodutos e gasodutos.** UNISANTA - Science and Technology, p. 20 - 24, Vol. 1, No 1, 2012.

D.F. ARAÚJO, E.O. VILAR, J. PALMA CARRASCO. **A Critical Review of Mathematical Models Used to determine the Density of Hydrogen Trapping Sites in Steels and Alloys.** Int. Journal Hydrogen Energy. 2014, Vol. 39, 12149-12200.

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

DONG, C.F.; LI, X.G.; LIU, Z.Y. e ZHANG, Y.R. **Hydrogen-Induced Cracking an Healing Behavior of X70 Steel**. Journal of Alloys and Compounds, v.484, p. 966 – 972, 2009^a.

DONG, C.F.; LIU, Z.Y.; LI, X.G. e CHENG, Y.F. **Effects of Hydrogen-Charging on The Susceptibility of X100 Pipeline Steel to Hydrogen-Induced Cracking**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 34, p. 9879 – 9884, 2009^b.

E. FALLAHMOHAMMADI, F. BOLZONI, L. LAZZARI. **Measurement of Lattice and Apparent Diffusion Coefficient of Hydrogen In X65 and F22 Pipeline Steels**. Int. Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38, 2531-2543.

E. J. SONG., DONG-WOO SUH. H., K. D. H. BHADESHIA. **Theory for Hydrogen Desorption in Ferritic Steel**. Computational Materials Science. Vol.79, (2013), p.36-44.

F. ARAÚJO, D. **Avaliação de sítios aprisionadores de hidrogênio em Aços API 5L X65 e API 5L X70 utilizados no setor petroquímico**.2013.139f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013.

GUERRA FILHO, J. L. M. **Difusividade, Permeabilidade e Solubilidade do Hidrogênio na Junta Soldada Do Aço 2,5Cr-1Mo-0,25V**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica). Escola Politécnica, da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2013.

H. DUCHACZEK., F. ZWETTLER. **Hydrogen Determination in Steels**. MPIE, Düsseldorf, 2012.

H. JOHNSON, H. **Hydrogen in Iron**. Metallurgical Transactions B. Vol.19B, October 1988, p. 691-707.

H.E. KISSINGER. **Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis**. National Bureau of Standards, Washington, D. C. Analytical Chemistry. Vol. 29, N. 11, NOVEMBER 1957.

INTERNATIONAL STANDARD ISO 12473. **General Principles of Cathodic Protection in Sea Water**. 2006.

INTERNATIONAL STANDARD ISO 17081. Method of Measurement of Hydrogen Permeation and Determination of Hydrogen Uptake and Transport in Metals by an Electrochemical Technique. USA, 2011.

INTERNATIONAL STANDARD ISO 3183. Petroleum and Natural Gas Industries – Steel Pipe for Pipeline Transportation Systems. 2012

J. P. HIRTH. **Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys.** (ed. R. A. Oriani et al.), 131–139; 1985, Park Ridge, NJ, Noyes.

L. S. DARKEN AND R. P. SMITH. **Behavior of Hydrogen in Steel During and After Immersion in Acid.** Corrosion. 5 [1] 1–16 (1949).

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

LUKITO, H. e SMIALOWSKA, S. Z. **Susceptibility of Medium–Strength Steels to Hydrogen Induced Cracking.** Corrosion Science, v.39, n.12, p. 2151-2169, 1997.

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

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

MAROEUF, I.; OLSON, D. L.; EBERHART, M. e EDWARDS, G. R. **Hydrogen Trapping in Ferritic Steel Weld Metal.** International Materials Reviews. v. 47, N°4, 2002.

ORIANI, R.A. **The Diffusion and Trapping of Hydrogen in Steel.** Acta Metallurgica, v. 18, p. 147 – 152, 1970.

R. GIBALA. **Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys.** NACE-5, (ed. R.W. Staehle et al.), 244–268; 1977, Houston, TX, NACE.

R. M. LATANISION, M. KURKELA. **Hydrogen Permeability and Diffusivity in Nickel and Ni-Base Alloys**. Corrosion. 1983; 39(5):174-181.

RIVERA, P.C.; RAMUNNI, V.P.e BRUZZONI, P. **Hydrogen trapping in an API 5L X60 steel**. Corrosion Science, v. 54, p.106–118, 2012.

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

S. FRAPPART, X.FEAUGAS, J.CREUS, F.THEBAULT, L.DELATTRE, H.MARCHEBOIS. Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe–C–Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 71, (2010), 1467–1479.

S.A. STEWARD. **An Alternative Description of Hydrogen Diffusion in the b.c.c. Metals**. Journal Solid State Communications. Volume 17, Issue 1, 1 July 1975, Pages 75-78.

SIEVERTS, A. **The Absorption of Gases by Metals**. Zeitschrift für Metallkunde. N.21, (1929), p. 37–46.

SKJELLERUSDSVEEN, M.; AKSELSEN, O.M.; OLDEN, V.; JOHNSEN, R. e SMIRNOVA, A. **Effect of Microstructure and Temperature on Hydrogen Diffusion and Trapping in X70 Grade Pipeline Steel and its Weldments**. SINTEF Materials and Chemistry, p.1-13, 2010.

T. ASAOKA, C. DAGBERT, M. AUCOUTURIER, AND J. GALLAND. **Quantitative Study of Trapping Characteristics of H in A Fe-0.15% Ti Ferrite by High-Resolution Autoradiography and During Degassing at High Temperatures**. Scr. Metall., 1977, 11, 467-472.

THYSSEN, K. **Diagrama de Fases. Chile**. 10 de fevereiro de 2014. Disponível em:<<http://www.thyssenkrupp.cl/soportetecnico.html/menusoportetecnico.index/230>>. Acesso em: 5 de setembro de 2016.

TSCHIPTSCHIN, A. P. **Tratamento Térmico de Aços EPUSP – Engenharia Metalúrgica e de Materiais**. 2010.

VALERIANO, L. C. **Influência da Precipitação de Fases Secundárias na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32520**. Dissertação (Mestrado em Ciências em Materiais para Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajúba, Minas Gerais, 2012.

VIANNA, C. S. **Comportamento Mecânico do Aço API 5L X-60 Com e Sem Hidrogênio**. 2005. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais). COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

WANG, G., W. ZHAO, ZHANG, T., DU, Y.WANG. **Hydrogen Permeation Behavior of X80 Steel under Cathodic Polarization and Stress**. Journal of Chinese Society for Corrosion and protection. 2015, Vol. 35, Issue (4), 353-358.

YEN, S.K e HUANG I.B. **Critical Hydrogen Concentration for Hydrogen-Induced Blistering on AISI 430 Stainless Steel**. Materials Chemistry and Physics, v. 80, p. 662 – 666, 2003.

ZEEMANN, A. **Hidrogênio Gerado na Corrosão**. Brasil. 29 de mar de 2016. Disponível em:<<https://www.linkedin.com/pulse/hidrog%C3%AAnio-gerado-na-corros%C3%A3o-annelise-zeemann>>. Acesso em: 23 de outubro de 2016.

ANEXOS

ANEXO I – QUADRO DE CONVERSÃO: ELETRODOS DE REFERÊNCIA E COEFICIENTES DE TEMPERATURA

Choice of Reference electrode



Table. Reference electrode potential conversion (if needed).

Electrode description		Aqueous RE potential scale conversions								
		Hydrogen	Mercury				Silver chloride			
			Calomel			Sulfate	Oxide			
<i>To convert</i>	<i>From → To</i>	NHE or SHE	SCE	SSCE	NCE	MSRE	1M NaOH	Saturated KCl/NaCl	3M KCl/NaCl	
Hydrogen	NHE or SHE	0	-0.241	-0.236	-0.280	-0.640	-0.098	-0.197	-0.209	
Mercury	Calomel	SCE	0	+0.005	-0.039	-0.399	+0.143	+0.044	+0.032	
		SSCE	+0.241	0	-0.044	-0.404	+0.138	+0.039	+0.027	
		NCE	+0.236	-0.005	0	-0.044	-0.360	+0.182	+0.083	+0.071
Silver chloride	Sulfate	MSRE	+0.280	+0.039	+0.044	0	+0.542	+0.443	+0.431	
		Oxide	+0.640	+0.399	+0.404	+0.360	0	0	-0.099	-0.111
		1M NaOH	+0.098	-0.143	-0.138	-0.182	-0.542	0	-0.099	-0.111
Silver chloride	Oxide	Saturated KCl/NaCl	+0.197	-0.044	-0.039	-0.083	-0.443	+0.099	0	-0.012
		3M KCl/NaCl	+0.209	-0.032	-0.027	-0.071	-0.431	+0.111	+0.012	0

NHE: Normal Hydrogen Electrode ($a_{H^+} = 1$); **SHE:** Standard Hydrogen Electrode ($a_{H^+} = 1$); **SCE:** Saturated Calomel Electrode (saturated KCl); **SSCE:** Saturated Salt Calomel Electrode (saturated NaCl); **NCE:** Normal Calomel Electrode (1 M KCl); **MSRE:** Mercury(I) Sulfate Reference Electrode (saturated K_2SO_4).

$$E \text{ (vs RHE)} = E \text{ (vs Ag/AgCl)} + E_{\text{Ag/AgCl (reference)}} + 0.0591 \text{ V} \times \text{pH}$$

$$(E_{\text{Ag/AgCl (reference)}} = 0.1976 \text{ V vs. NHE at } 25^\circ\text{C})$$

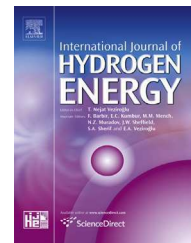
Zhebo Chen, Huyen N. Dinh and E. Miller, *Springer*, 2013.

ANEXO II

A CRITICAL REVIEW OF MATHEMATICAL MODELS USED TO DETERMINE THE DENSITY OF HYDROGEN TRAPPING SITES IN STEELS AND ALLOYS

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ije

A critical review of mathematical models used to determine the density of hydrogen trapping sites in steels and alloys

D.F. Araújo^a, E.O. Vilar^{b,*}, J. Palma Carrasco^c

^a Department of Chemical Engineering, Federal University of Campina Grande, Campina Grande, PB, Brazil

^b Laboratory of Electrochemical Engineering, Federal University of Campina Grande, Campina Grande, PB, Brazil

^c Department of Mechanical Engineering, Federal University of Campina Grande, Campina Grande, PB, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 January 2014

Received in revised form

6 June 2014

Accepted 8 June 2014

Available online 2 July 2014

Keywords:

Trap density sites

Mathematical models

Electrochemical permeation

technique

Steel

ABSTRACT

Different mathematical models based on electrochemical permeation tests have been proposed to determine the density of hydrogen trapping sites (N_T) in metals. However, recent mathematical models that have been used to determine N_T contain mathematical errors or have been based on the work of researchers whose works contain no mention of equations or mathematical terms related to hydrogen trapping, which calls into doubt the validity of the models' applicability. In this work, based on permeation test results for X65 steel, we show that the use of incorrect mathematical models leads to values of N_T that differ by four orders of magnitude.

Copyright © 2014, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

In metals, hydrogen atoms attractively interact with various microstructure features, e.g., voids, microvoids, grain boundaries, dislocations and inclusions. When such interactions result in the temporary or permanent entrapment of hydrogen atoms in these features, they are referred to as hydrogen trap sites [1–7]. As a result of hydrogen trapping, the rate of transport of atoms through a metal decreases. Because the trap sites essentially act as sources or sinks of hydrogen atoms, Fick's second law is no longer applicable.

The magnitude of the delay of the diffusion of a trapped hydrogen atom depends on the strength of the trap, i.e., the hydrogen trap binding energy (E_b), and the density of trap sites (N_T), which represents the number of trap sites per unit volume [8]. Both parameters E_b and N_T can be obtained experimentally through permeation curves or numerical methods [9–16] using mathematical models that depend on parameters such as the apparent diffusivity, the diffusivity effectiveness and the concentration of the subsurface.

Over the past several decades, numerous mathematical models for investigating the phenomenon of hydrogen trapping in metals through parameters E_b and N_T have been

* Corresponding author. UFCG/CCT/UAEQ/LEEg, Av. Aprígio Veloso, 882, BL CX, CEP 58429-140, Campina Grande, PB-Brazil. Tel.: +55 (83) 21011314.

E-mail addresses: danyyeng@gmail.com (D.F. Araújo), oliveiravilar@gmail.com, vilanokia@gmail.com (E.O. Vilar), jorge_palma_c@yahoo.com.br (J. Palma Carrasco).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.036>

0360-3199/Copyright © 2014, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

proposed. McLellan [17] and Kirckheim [18] adopted a statistical model to understand the effects of hydrogen trapping. McNabb and Foster [19] proposed a kinetic model based on the concept of trapping that was initially intended to describe reversible trap sites but has since been extensively adopted by other researchers to describe the behavior of irreversible trap sites in steels. Oriani [20,21] proposed a kinetic model that assumes the existence of a local equilibrium between the mobile hydrogen and atomic trapped hydrogen in a metal.

The aforementioned models have served as reference models for the improvement or development of new mathematical models [22–32] for evaluating hydrogen trapping in metals. However, in recent studies [23–29] in which the authors have proposed the use of more simplified mathematical models for determining the density of trapping sites, their approach has proven unsatisfactory. For example, some mathematical models were noted to contain errors such as the absence of Avogadro's constant, N_A (Equation (4) – Yen & Huang [23] and Dong et al. [24]). In another model, a single fixed value was used for the hydrogen trap binding energy (E_b) (Equation (9) – Dong et al. [25]); i.e., the same value was used irrespective of the type of trap. Such errors are not always immediately noticed, which results in many researchers applying these incorrect models and obtaining unreliable results.

In addition to problems related to the mathematical terms used in models, the authorship of one of the models is uncertain [25–29] because, in this case, the scientific concepts that support the discussion presented by the authors are based on the work of Park et al. [33] and Chatteraj et al. [34]. In these experimental works, the authors make no allusion to the development of theoretical or phenomenological models related to the calculation of the density of hydrogen trapping sites.

Given the previously discussed problems, the objective of this study was to review, identify and correct the faults present in some mathematical models used in the study of hydrogen trapping [23–29] and to show how these failures can affect the analysis and determination of the density of hydrogen trapping sites. To prove such failures, we performed electrochemical permeation tests on API 5L X65 steel to determine the apparent and effective diffusivity of hydrogen and the concentration of subsurface sites to determine the density of hydrogen trapping sites.

Determination of the density of hydrogen trapping sites by the electrochemical permeation technique

The density of hydrogen trapping sites in metals can be determined from the apparent diffusivity (D_{app}), the effective diffusivity (D_{eff}) and the concentration of the subsurface (C_0). These parameters are determined by electrochemical measurement, i.e., from permeation curves. The effective and apparent diffusivity can be determined using galvanostatic and potentiostatic methods [35,36]. A diagram of the permeation current density ($J(L,t)$) as a function of time can be used to determine the time-lag (t_L), which is the time required to achieve a value of $0.63J$, where J is the atomic hydrogen permeation flux at steady state ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), as shown in Fig. 1 [35].

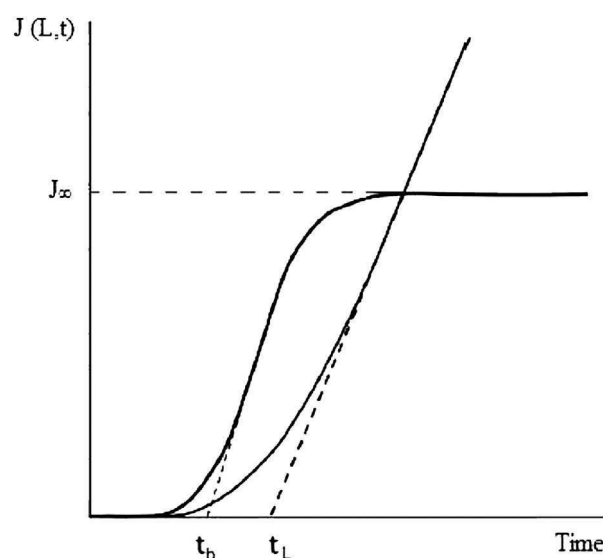


Fig. 1 – Determination of the time-lag (t_L) via the permeation current density ($J(L,t)$) (t_b represents the break-through time).

The previously described parameters are applied to the mathematical models to determine the density of hydrogen trapping sites. However, the choice and application of the models must be made judiciously because the adopted model must be suitable for the proposed case study. This criterion is essential to avoid mistakes that can lead to inaccurate results or estimates.

Experimental procedure

In this work, we performed permeation tests using API 5L X65 steel. Specimens for permeation test were approximately 1 mm thick. The chemical composition (weight %) of the steel is shown in Table 1. To measure the effective diffusivity and apparent diffusivity, we adopted the electrochemical galvanostatic method. A two-compartment cell [37] connected to a Princeton Applied Research model VMP3 multichannel potentiostat controlled by the Ec-Lab software (version 10.21) was used for the electrochemical hydrogen permeation tests. The anodic side (output cell) contained 0.1 M NaOH [38,39], and the cathode side (input cell) contained 0.42 M NaCl solution with a pH of 8.22. The electrochemical tests were conducted at room temperature (± 25 °C). A diagram of the experimental setup is shown in Fig. 2. A potential of -1100 mV vs. saturated calomel electrode (SCE) was used to generate hydrogen. This potential was selected in accordance with standards BS EN 13173 [40] and ISO 12473 [41].

Results and discussion

Determination of diffusivity

Fig. 3 shows the first- and second-transient permeation curves obtained for API 5L X65 steel. The hydrogen flux through the

Table 1 – Chemical composition of API 5L X65 steel (weight %).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V
0.07	0.18	1.37	0.019	0.004	0.186	0.021	0.0009	0.026	0.037

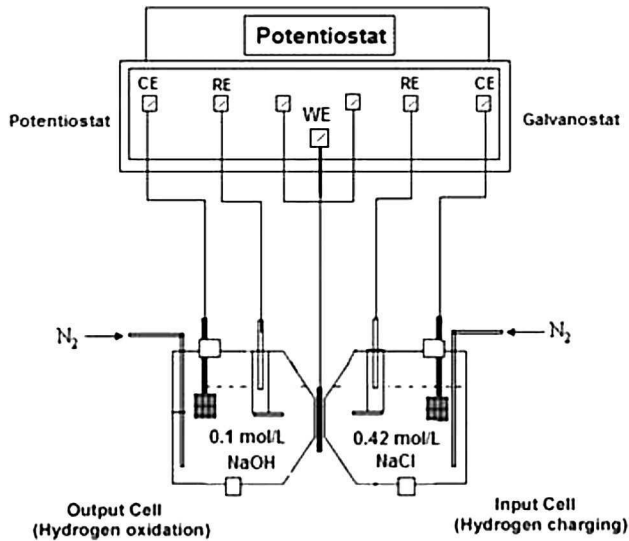


Fig. 2 – Diagram of the experimental setup used to measure the diffusivity of hydrogen in API 5L X65 steel.

metallic specimen was measured as the current density (i) and was converted to hydrogen flux permeation using the following expression [42]:

$$J = \frac{i \cdot L}{F} \tag{1}$$

where L is the thickness of the metallic specimen (cm) and F is the Faraday constant.

To apply these results to the electrochemical galvanostatic method, the following expression was used to determine the effective and apparent diffusivity [35]:

$$D = \frac{L^2}{2 \cdot t_L} \tag{2}$$

where t_L is the time-lag obtained from the permeation curve for a value of 0.63 [38,39].

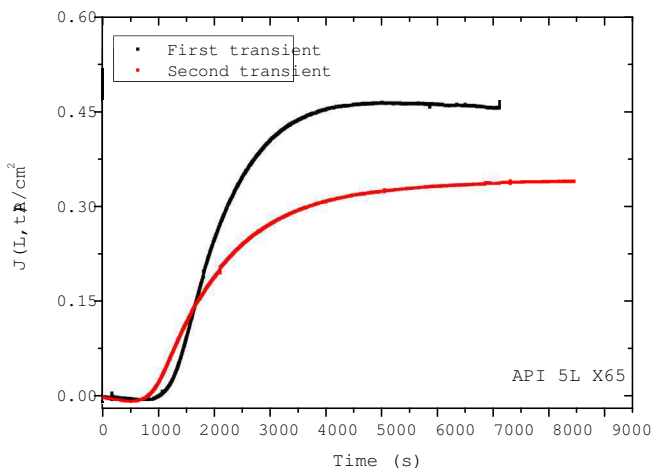


Fig. 3 – Permeation curves (transients) for API 5L X65 steel.

The concentration of the subsurface, C_0 , which corresponds to the concentration of hydrogen at the cathode side, can be estimated by the expression [23]

$$C_0 = \frac{J \cdot L}{D_{eff}} \tag{3}$$

The values obtained for apparent diffusivity, effective diffusivity and the concentration of the subsurface are shown in Table 2. Notably, the effective diffusivity was obtained from the second transient.

Determination of the density of trapping sites

Model proposed by Yen & Huang [23] and Dong et al. [24]

Normally, hydrogen trapping is determined by the trap density (N) and the hydrogen trap binding energy (E_b). Some recently developed mathematical models allow these parameters to be determined through the direct application of the values of the diffusivity and the concentration of the subsurface. Among these models, that proposed by Yen & Huang [23] and Dong et al. [24] stands out:

$$N = \frac{C_0}{3} \left(\frac{D_L}{D_{eff}} - 1 \right) \tag{4}$$

where N is the density of trap sites per unit volume,

C_0 is the concentration of the subsurface,

D_L is the lattice diffusivity of hydrogen in α -Fe = 1.28×10^{-4} cm²/s [23,24] and

D_{eff} is the effective diffusivity.

This model allows the density of trapping sites in any steel or alloy to be determined. However, the absence of Avogadro's constant (N_A) directly influences the final result. If this mathematical model is used in the manner proposed by its developers, the value obtained for the density of hydrogen trapping sites would be so small that we could neglect the effect of hydrogen trapping in the metal; i.e., the number of trapping sites would become insignificant. Furthermore, the scale unit of parameter N , if not corrected, becomes inconsistent because its units would be the number of trapping sites per unit volume. Therefore, equation (4) should be written as follows:

$$N = \frac{C_0}{3} \left(\frac{D_L}{D_{eff}} - 1 \right) \times N_A \tag{5}$$

where N_A is Avogadro's constant = 6.022×10^{23} mol⁻¹ [43].

This significant difference for parameter N becomes notable when applied to the values shown in Table 2 for the

Table 2 – Results of parameters obtained for API 5L X65 steel.

Parameter	D_{app} (cm ² /s)	D_{eff} (cm ² /s)	C_0 (mol/cm ³)
Results	2.33×10^{-6}	2.35×10^{-6}	1.50×10^{-7}

Table 3 – Results of the calculation of the density of hydrogen trapping sites for API 5L X65 steel using the model of Yen and Huang [23] and Dong et al. [24].

Model	Incorrect	Correct
Equation	$N = \frac{C_0}{3} \left(\frac{D_L}{D_{eff}} - 1 \right)$	$N = \frac{C_0}{3} \left(\frac{D_L}{D_{eff}} - 1 \right) \times N_A$
N	$2.67 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$	$1.61 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

described model (Equation (5)). Table 3 shows the density of hydrogen trapping sites for API 5L X65 steel before and after we corrected this model.

Another point concerning the application of Equation (5) is the value attributed to the parameter D_L . Oriani [20] has explained that the ideal kinetic data to use with the mathematical models of theory are those obtained for iron or steel with a well-characterized thermal and mechanical history and with a geometry for which mathematical solutions exist. Thus, in the literature, data are commonly obtained using pure iron as a reference material to estimate values appropriate for parameter D_L through the following equation:

$$D_L = \lambda^2 \nu \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \text{ cm}^2/\text{s} \quad (6)$$

where λ is the distance between normal lattice sites,

ν is the vibration frequency of the trapped hydrogen,
 E_a is the activation energy between normal lattice sites,
 R is the universal gas constant and
 T is the absolute room temperature.

Hung et al. [10] used an average D_L value at room temperature of $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [44]. Xie and Hirth [10] estimated the value of hydrogen diffusivity in pure iron through a variant of Equation (6) [30,31]:

$$D_L = 2.0 \times 10^{-3} \exp^{-(828/T)}, \text{ cm}^2/\text{s} \quad (7)$$

where T is the absolute room temperature.

Gonzalez [45], instead of estimating a single value for parameter D_L , used Equation (8) to calculate a range of values for pure iron between a temperature range of 250 and 400 K. At room temperature (300 K), the estimated value for pure iron was $1.26 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$.

$$D_L = 0.78 \times 10^{-3} \exp^{-(1900/RT)}, \text{ cm}^2/\text{s} \quad (8)$$

Thus, the value proposed by Yen & Huang [23] and Dong et al. [24] for parameter D_L is also a correct estimate because this value is fairly close to the value obtained by Gonzales for pure iron at room temperature.

Model proposed by Dong et al. [25]

Another mathematical model used in recent papers by some researchers [25–31] to determine the density of trapping sites in steel and alloys was proposed by Dong et al. [25]; this model is governed by the following equation:

$$N_T = N_L \times \left(\frac{D_L}{D_{eff}} - 1 \right) \times \exp\left(-\frac{E_b}{RT}\right) \quad (9)$$

where N_T is the density of trapping sites,

N_L is the density of the interstitial sites in steel,
 D_L is the lattice diffusion coefficient of hydrogen in α -Fe (see Equation (4)),
 D_{eff} is the effective diffusivity,
 E_b is the hydrogen trap binding energy,
 R is the universal gas constant and
 T is the absolute room temperature.

This approach involves a variant of Oriani's relation [20] and of Equation (5), which considers a correction factor applied to the density of interstitial sites in α -Fe (pure iron) as well as Eyring's exponential factor related to a theoretical energetic jump [46].

However, the previously proposed model should be applied judiciously to avoid the introduction of serious errors of evaluation. Equation (9) includes certain parameters that are known to cause divergence between the results obtained by various researchers. The first point of divergence is related to the value assigned to parameter N_L . According to Krom and Bakker [47], N_L is calculated according to Equation (10), which considers the characteristic proprieties of a metal:

$$N_L = \frac{N_A \cdot \beta \cdot \rho}{A_r} \quad (10)$$

where N_A is Avogadro's constant,

β is the number of interstitial sites per atom,
 ρ is the density of the metal and
 A_r is the atomic weight of atoms that constitute the host lattice.

Dong et al. [25] and recently Haq et al. [28], in their respective works, assigned the parameter N_L a value of $7.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, which represents the density of interstitial sites in α -Fe. These researchers justified the use of this value by the lack of a determined value for parameter N_L for some particular materials, such as X100 [25] and X70 [28]. However, Hung et al. [29] used a value of $2.6 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, proposed by Hirth [31], that corresponds to the density of tetrahedral sites in bcc Fe at room temperature. This variation in the values of N_L reinforces the assertion that a constant value for N_L does not exist; it depends on the type of metallic material being analyzed. Consequently, different values have been assigned to this parameter.

Some of the values used for the density of interstitial sites in α -Fe, i.e., for the parameter N_L , are incorrect. According to Equation (10), considering the case of pure iron (α -Fe) with $\beta = 6.0$ (bcc [47]), $\rho = 7.87 \text{ g/cm}^3$ and $A_r = 55.8 \text{ g/mol}$ [48], the density of interstitial sites in α -Fe is $5.1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$; i.e., the difference between this calculated value and the value proposed by Dong et al. [25] is an order of magnitude larger and results in a 96% error relative to the value proposed by Hung et al. [29].

Another point of divergence of this parameter is related to its adopted definition. Hadžipašić et al. [26,27] describes the parameter N_L as the number of reversible traps in α -Fe. According to this definition, this researcher considers that Equation (9) should be used to determine only the density of reversible traps. Hung et al. [29] have also proposed that Equation (9) should be used to determine the density of sites in

Table 4 – Results of calculations of the density of hydrogen trapping sites for API 5L X65 steel using the values reported elsewhere [25–28,31] and the corrected values in the model proposed by Dong et al. [25] (Equation (9)).

Parameter	Incorrect or dimensionally inconsistent value		Correct value
N_L	$7.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [25]*	$2.6 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ [31]*	$5.1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ [47]*
E_b	0.3 eV [25]*	0.3 eV [25]*	28,905.6 J mol ⁻¹ [52]*
N_T	$3.85 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$	$3.48 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	$2.35 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
* References.			

materials with a predominance of reversible traps and justifies this claim on the basis of case studies of cold-worked steels, where a large quantity of new reversible traps form after deformation; i.e., an increase in microstructural defects increases N_T . Nevertheless, the concepts proposed by Hadžipašić et al. [26,27] and Hung et al. [29] are contradictory and mistaken because these researchers assumed incorrect values for parameter N_L , i.e., the density of the interstitial sites in α -Fe. Usually, if α -Fe is to be used as a reference material, it should be free of traps and, therefore, without defects [47,49–51]. Thus, the use of parameter (N_L) to characterize the density of a material without reversible trap sites or the use of Equation (9) to determine only the density of a specific type of trap site is inappropriate.

The second point of divergence is related to the value attributed to parameter E_b . Dong et al. [25], Hadžipašić et al. [26,27] and Haq et al. [28] used the binding energy in α -Fe, i.e., 0.3 eV. The use of this value was attributed to the value of the binding energy in α -Fe, as applied to parameter E_b , being a fixed value and therefore being appropriate to use to determine the density of hydrogen trap sites in any type of steel or alloy through the proposed model. To avoid this misguided deduction, we emphasize that the trap binding energy is a characteristic parameter of the type of trap in each metal studied; i.e., each type of trap is associated with a corresponding binding energy. Thus, the binding energy for α -Fe should only be used in cases where there is no possibility of determining the value of E_b for the metal under investigation. Additionally, attention must be paid to the units of parameter E_b . In the previously cited works [25–28,31], the value of E_b was applied directly in the mathematical model, irrespective of the value assigned to the universal gas constant (R). This approach introduces a serious error because the term is dimensionless. Therefore, the value of E_b must be converted before it is used in Equation (9) to avoid obtaining incorrect values for parameter N_T . For $R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, the value of E_b becomes 28,905.6 J mol⁻¹ [52].

To demonstrate how the parameters N_L and E_b influence the calculated result for the density of hydrogen trapping sites, we determined N_T for API 5L X65 steel via Equation (9) using the values reported elsewhere [25–28,31] and using the corrected values for these two terms. We again emphasize that the misuse of the values for these parameters, in addition to resulting in a dimensionally inconsistent mathematical model, results in incorrect estimates, as shown in Table 4.

As expected, the results obtained for N_T in API 5L X65 vary by four orders of magnitude. These results imply that the use of incorrect values for parameters N_L and E_b results in false

results, and in the case of API 5L X65 steel, we found that the density of hydrogen trapping sites was lower when we used the correct parameters.

One last issue related to this model is the matter of the authorship of the mathematical model proposed in the work of Dong et al. [25]. Some of the researchers who have used such a model [26–28], including Dong et al. themselves, attribute authorship of this model to researchers Park et al. [33] and Chatteraj et al. [23]. However, these referenced studies do not provide any indication that the models or parameters D_L , N_L and E_b can be used to estimate the density of hydrogen trapping sites. In contrast, Hung et al. [29] and Xie and Hirth [10] attribute the model to Oriani [20], whose work broadly addresses the application of mathematical models for estimating the parameters of trapping. However, Oriani [20], rather than specifically addressing such a model, shows the mathematical correlations; the mathematical model proposed in the work of Dong et al. [25] was clearly developed on the basis of the work of Oriani [20].

Conclusions

Publications—including the most recent work—have been found to contain equations, concepts and parameters with no proven scientific merits. Dong et al. [25], Hadžipašić et al. [26,27] and Haq et al. [28] used a mathematical model attributed to the work of Park et al. [33] and Chatteraj et al. [34]. However, these works are experimental and make no mention of the development of mathematical models and parameters related to trapping; nonetheless, the results have been used to estimate the density of hydrogen trapping sites. In addition, the literature contains numerous disagreements about the values that should be assigned to parameters such as N_L , D_L and E_b . These observations should be taken seriously because, as evidenced in this work, mistaken considerations can result in false analyses and estimates. Therefore, the relevant concepts and models need to be reviewed to clarify and correct failures and distortions resulting from their application and to make the models used to evaluate the phenomenon of hydrogen trapping in metals more precise.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)-Brazil for financial support.

REFERENCES

- [1] Pressouyre GM, Bernstein JM. An example of the effect of hydrogen trapping on hydrogen embrittlement. *Metall Trans A* 1981;12:835–44.
- [2] Bernstein M, Pressouyre GM. Hydrogen degradation of ferrous alloys. Park Ridge, NJ: Noyes Publications; 1985. pp. 641–85.
- [3] Maroef I, Olson DL, Eberhart M, Edwards GR. Hydrogen trapping in ferritic steel weld metal. *Int Mater Rev* 2002;47:191–223.
- [4] Kumnik AJ, Johnson HH. Deep trapping states for hydrogen in deformed iron. *Acta Metall* 1980;28:33–9.
- [5] Lino M. Evaluation hydrogen-trap binding enthalpy I. *Metall Trans A* 1987;18:1559–64.
- [6] Daping Y, Wenxiu C. Hydrogen trapping phenomenon at grain boundaries in a 18Ni maraging steel. *Chin J Met Sci Technol* 1990;6:200–5.
- [7] Lee JY, Lee SM. Hydrogen trapping phenomena in metals with B.C.C. and F.C.C. crystal structures by the desorption thermal analysis technique. *Surf Coat Technol* 1986;28:301–14.
- [8] Castaño Rivera P, Ramunni VP, Bruzzoni P. Hydrogen trapping in an API 5L X60 steel. *Corros Sci* 2012;54:106–18.
- [9] Castaño Rivera P, Ramunni VP, Bruzzoni P. Numerical study of hydrogen trapping: application to an API 5L X60 steel. *ISRN Mater Sci* 2012;2012:945235.
- [10] Xie SX, Hirth JP. Permeation of hydrogen, trapping, and damage in spheroidized AISI 1090 steel. *Corrosion* 1982;38:486–93.
- [11] Asahi H, Hirakami D, Yamasaki S. Hydrogen trapping behavior in vanadium-added steel. *ISIJ Int* 2003;43:527–33.
- [12] Sofronis P, Liang Y, Aravas N. Hydrogen induced shear localization of the plastic flow in metals and alloys. *Eur J Mech A Solid* 2001;20:857–72.
- [13] Choo WY, Lee JY. Hydrogen trapping phenomena in carbon steel. *J Mater Sci* 1982;17:1930–8.
- [14] Choo WY, Lee JY. Effect of cold working on the hydrogen trapping phenomena in pure iron. *Metall Trans A* 1983;14:1299–305.
- [15] Yuandong D, Mingzhou C, Xiaojing W. Hydrogen trapping by dislocations and grain boundaries in Fe-3% Si alloy. *J Mater Sci Technol* 1993;9:385–7.
- [16] Ke Y, Mingzhou C, Xiaojing W, Changxu S. Analysis of hydrogen diffusion in metals with trapping under local equilibrium assumption. *J Mater Sci Technol* 1990;6:162–6.
- [17] McLellan RB. Thermodynamics and diffusion behavior of interstitial solute atoms in non-perfect solvent crystals. *Acta Metall* 1979;27:1655–63.
- [18] Kirchheim R. Solubility, diffusivity and trapping of hydrogen in dilute alloys, deformed and amorphous metals-II. *Acta Metall* ;30:1069–78.
- [19] McNabb A, Foster PK. A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels. *Trans Metall Soc AIME* 1963;227:618–26.
- [20] Oriani RA. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. *Acta Metall* 1970;18:147–57.
- [21] Oriani RA. The physical and metallurgical aspects of hydrogen in metals. In: ICCF4, fourth international conference on cold fusion, Lahaina, Maui; 1993.
- [22] Chaudhari BS, Radhakrishnan TP. A reexamination of trapping of hydrogen in iron and steel. *Mater Trans JIM* 1993;34:443–9.
- [23] Yen SK, Huang IB. Critical hydrogen concentration for hydrogen induced blistering on AISI 430 stainless steel. *Mater Chem Phys* 2003;80:662–6.
- [24] Dong CF, Li XG, Liu ZY, Zhang YR. Hydrogen induced cracking and healing behavior of X70 steel. *J Alloy Compd* 2009;484:966–72.
- [25] Dong CF, Liu ZY, Li XG, Cheng YF. Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen induced cracking. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:9879–84.
- [26] Hadžipašić AB, Malina J, Malina M. The influence of microstructure on hydrogen diffusion and embrittlement of multiphase fine-grained steel with increased plasticity and strength. *Chem Biochem Eng Q* 2011;25:159–69.
- [27] Hadžipašić AB, Malina J, Nižnik S. The influence of microstructure on hydrogen diffusion in dual phase steel. *Acta Metall Slovaca* 2011;17:129–37.
- [28] Haq AJ, Muzaka K, Dunne DP, Calka A, Pereloma EV. Effect of microstructure and composition on hydrogen permeation in X70 pipeline steels. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:2544–56.
- [29] Hung HM, Ai JH, Scully JR. Effects of prior cold work on hydrogen trapping and diffusion in API X-70 line pipe steel during electrochemical charging. *Corrosion* 2014;70:166–84.
- [30] Quick NR, Johnson HH. Hydrogen and deuterium in iron, 49–506°C. *Acta Metall* 1978;26:903–7.
- [31] Hirth JP. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. *Metall Mater Trans A* 1980;11:861–90.
- [32] Jiang DE, Carter EA. Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles. *Phys Rev B* 2004;70:064102.
- [33] Park GA, Koh SU, Jung HG, Kim KY. Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel. *Corr Sci* 2008;50:1865–71.
- [34] Chatteraj I, Tiwari SB, Ray AK. Hydrogen embrittlement of the mechanical degradation of a steel line pipe due to hydrogen ingress during exposure to a simulated sour environment. *Corr Sci* 1995;37:885–96.
- [35] Boes N, Züchner H. Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals. *J Less Common Met* 1976;49:223–40.
- [36] Chaudhari S, Radhakrishnan TP. On hydrogen diffusivity in metals from electro-permeation transients. *Surf Technol* 1984;22:353–66.
- [37] Devanathan MAV, Stachurski Z. The adsorption and diffusion on electrolytic hydrogen in palladium. *Proc R Soc Lond A* 1962;270:90–102.
- [38] ASTM International. ASTM designation: G148–97 (reapproved 2003). Standard practice for evaluation of hydrogen uptake, permeation, and transport in metals by an electrochemical technique. West Conshohocken, PA: ASTM International; 1997.
- [39] EN ISO 17081 (Edition: 2008-08-01). Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique. Brussels: European Committee for Standardization.
- [40] BS EN 13173. Cathodic protection for steel offshore floating structure; 2001.
- [41] International Standard ISO 12473. General principles of cathodic protection in sea water; 2006.
- [42] Wang SH, Luu WC, Ho KF, Wu JK. Hydrogen permeation in a submerged arc weldment of TMCP steel. *Mater Chem Phys* 2002;77:447–54.
- [43] IUPAC. Compendium of chemical terminology. The Gold Book. 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications; 1997.
- [44] Beck W, Bockris JOM, McBreen J, Nanis L. Hydrogen permeation in metals as a function of stress, temperature and dissolved hydrogen concentration. *Proc R Soc Lond A* 1966;290:220–35.

-
- [45] Gonzalez OD. The measurement of hydrogen permeation in alpha iron: an analysis of the experiments. *Trans Metall Soc AIME* 1969;245:607–12.
- [46] Eyring H. The activate complex in chemical reactions. *J Chem Phys* 1935;3:107–15.
- [47] Krom AHM, Bakker AD. Hydrogen trapping models in steel. *Metall Mater Trans B* 2000;31:1475–82.
- [48] Pauling L. *General chemistry*. 3rd ed. San Francisco: W. H. Freeman; 1970.
- [49] Kim KT, Pyun SI, Riecke EM. Vacancies as hydrogen trap sites in iron. *J Mater Sci Lett* 1985;4:624–6.
- [50] Hayashi Y, Shu WM. Hydrogen trapping in Fe–Ti alloys. *Mater Trans JIM* 1993;34:483–8.
- [51] Fallahmohammadi E, Bolzoni F, Lazzari L. Measurement of lattice and apparent diffusion coefficient of hydrogen in X65 and F22 pipeline steels. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:2531–43.
- [52] Griffiths D. *Introduction to elementary particles*. New York: John Wiley & Sons; 1987.