



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
MESTRADO EM QUÍMICA



**MARIANI DE ÁVILA RESENDE**

**EFEITO DO CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO NO COMPORTAMENTO  
ELETROQUÍMICO DE DIFERENTES AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA E  
BAIXA LIGA (ARBL) E DA SUPER LIGA INCONEL 718 (UNS N07718)**

**Uberlândia- MG  
Outubro de 2021**

**MARIANI DE ÁVILA RESENDE**

**EFEITO DO CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO NO COMPORTAMENTO  
ELETROQUÍMICO DE DIFERENTES AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA E  
BAIXA LIGA (ARBL) E DA SUPER LIGA INCONEL 718 (UNS N07718)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Mestrado, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como exigência final para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientadora: Sheila Cristina  
Canobre

**Uberlândia- MG  
Outubro de 2021**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

R433e Resende, Mariani de Ávila, 1994-  
2021 Efeito do carregamento de hidrogênio no comportamento eletroquímico de diferentes aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) e da super liga Inconel 718 (UNS N07718) [recurso eletrônico] / Mariani de Ávila Resende. - 2021.

Orientadora: Sheila Cristina Canobre.  
Co-orientador: Fábio Augusto do Amaral  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia.  
Programa de Pós-Graduação em Química.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.5008>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

1. Química. I. Canobre, Sheila Cristina, 1975-, (Orient.). II. Amaral, Fábio Augusto do, 1974-, (Co-orient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU: 54

---

André Carlos Francisco  
Bibliotecário - CRB-6/3408



### ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 333, PPGQUI				
Data:	Vinte e sete de outubro de dois mil e vinte e um	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:15
Matrícula do Discente:	11912QMI008				
Nome do Discente:	Mariani de Ávila Resende				
Título do Trabalho:	Efeito do carregamento de hidrogênio no comportamento eletroquímico de diferentes aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) e da super liga Inconel 718 (UNS N07718)				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Eletroquímica Aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Síntese de inibidores verdes e avaliação como películas protetivas à corrosão do aço API X65 em 3,5% NaCl				

Reuniu-se por meio de webconferência, Plataforma Teams, link <https://teams.microsoft.com/l/team/19%3a1a41d78deb724563969e9a73cfff3bcb%40thread.tacv2/conversations?groupId=6fd761d4-7c82-4a9b-ac3d-5fac5ef849ce&tenantId=cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Elivelton Alves Ferreira, da Universidade Federal Fluminense; Roberto Zenhei Nakazato, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho e Sheila Cristina Canobre, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Dra. Sheila Cristina Canobre, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Sheila Cristina Canobre, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/10/2021, às 17:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elivelton Alves Ferreira, Usuário Externo**, em 27/10/2021, às 17:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Zenhei Nakazato, Usuário Externo**, em 27/10/2021, às 17:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **3116388** e o código CRC **4D641FE0**.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar à Deus.

À minha mãe, Adriany, meu pai, Marcelo, meu padrinho, Sampaio, minha madrasta, Manoela, minhas irmãs, Cecília e Noemi, minhas avós, Maria Cecília, Tânia e Noemi (em memória), minhas tias, Juliana, Rosana e Patrícia, meus tios Sebastião, Dyoram e Guilherme, meus primos, Priscila, Gabriela, Mateus, Isabela, Amanda, Pedro, Gustavo, Letícia, José, Maya e Lucas Elías.

Ao meu companheiro, Mateus, minha filha Moana, meus sogros Fábio e Andréa, minhas cunhadas, Natália e Juliana, aos meus amigos, Márcia e Jian e toda minha família por todo apoio, auxílio, amizade e carinho.

Aos meus orientadores, Sheila Canobre e Fábio Amaral por todo acolhimento, motivação, ensinamento e companheirismo. Muito obrigada por acreditarem no meu potencial e no meu comprometimento e por possibilitarem a realização desta pesquisa.

Ao professor, Sinésio Franco, pela colaboração no trabalho, por liberar as análises e testes no Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste (LTAD). Ao professor Rafael Ariza e à professora Rosenda Arencibia por todas as aulas, conversas e ensinamento trocados.

Aos meus colegas do Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes, Ingrid Pacheco, Mychelle Santos, Ana Carolina Santos, Gabriel Rodrigues, Anna Vitória Aloe, Ana Flávia Machado, Letícia Almeida, Vinícius Silva, Letícia Danielli, Wélique Fagundes, Leonardo Freitas, e tantos outros que estiveram comigo durante toda essa pesquisa.

Aos meus colegas do Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste, José Leal, Felipe Caixeta, Luciano Magalhães, Guilherme Antonelli, Luís Almeida, Rodrigo Freitas, Henry Hwang por todo o apoio e suporte, aos técnicos, Joyce, Ângela, Jefferson, Afrânio por toda ajuda e ensino na preparação e análise das minhas amostras e tantos outros do que me ajudaram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

Aos professores, José Fabris e Juliane Marinho, por todo apoio e ensinamento das técnicas Mossbaeur e DRX.

Ao técnico, Guilherme Lime, do Laboratório de Física da UFU, por todo tempo disponível e ajuda nas análises de AFM. E aos técnicos José Buiatte e Edmilson Rocha do Laboratório de Ensino de Química do IQ-UFU por cederem os laboratórios e equipamentos para realização deste trabalho.

Aos professores, Elivelton Ferreira, Regina Garcia e Roberto Nakazato pela disponibilidade e interesse em fazer parte da minha banca de defesa.

À Universidade Federal de Uberlândia, ao Instituto de Química, a Capes e a PETROBRAS pela infraestrutura, auxílio financeiro e oportunidade de desenvolver essa pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## RESUMO

Uma das causas principais de falhas em aços acontece devido à permeação do hidrogênio que é absorvido, resultando em modificações nas propriedades mecânicas e na redução da capacidade de deformação plástica, levando às fraturas frágeis. Técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas para medir a permeação e interação do hidrogênio em materiais metálicos. Assim sendo, utilizou-se a célula eletroquímica de Devanathan-Stachurski para a determinação dos valores de solubilidade, permeabilidade e de difusividade do hidrogênio nos aços AISI e na superliga UNS N07718. Esse revestimento de níquel foi realizado por eletrodeposição em solução de  $\text{NiSO}_4$  0,91 M;  $\text{NiCl}_2$  0,13 M;  $\text{H}_3\text{BO}_4$  0,32 M;  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,11 M e Lauril sulfato de sódio 0,5 mM, aplicando-se uma densidade de corrente de  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  por 10 min. O níquel eletrodepositado apresentou um aspecto homogêneo e brilhante. A partir do microscópio de força atômica observou-se a formação de um filme de níquel granular, regular e de baixa rugosidade. O aço que apresentou a maior concentração de hidrogênio retido em tampão borato a  $-7 \text{ mA cm}^{-2}$  foi o AISI 4137-M em meio de NaCl 3,5% e o AISI 4130-M e AISI 4137-M em TB e EDTA 0,01M e a menor foi o AISI 4130-M em NaCl 3,5% a  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Nas curvas de permeação de hidrogênio com permeações sucessivas, observou-se um aumento do valor da corrente anódica de oxidação do hidrogênio da segunda permeação em relação à primeira para os aços AISI ,4137-M e 4130-M, devido ao preenchimento dos sítios aprisionadores irreversíveis na primeira permeação. A partir das caracterizações eletroquímicas dos aços após a permeação de hidrogênio, verificou-se que o valor do potencial de circuito aberto estabilizado se desloca para valores mais negativos e há uma diminuição dos valores de resistência à transferência de carga, sugerindo que o hidrogênio alterou ambas as superfícies dos aços e da superliga de níquel.

**Palavras-chave:** aço, superliga de níquel, permeação de hidrogênio, revestimento de níquel, caracterização eletroquímica, corrosão.

**ABSTRACT**

One of the main causes of failure in steels is due to the permeation of hydrogen that is absorbed, resulting in changes in the mechanical properties and in the reduction of the plastic deformation capacity, leading to brittle fractures. Electrochemical techniques can be used to measure hydrogen permeation and interaction in metallic materials. Therefore, the Devanathan-Stachurski electrochemical cell was used to determine the solubility, permeability and diffusivity values of hydrogen in AISI steels and in superalloy UNS N07718. This nickel coating was carried out by electrodeposition in a 0.91 M NiSO<sub>4</sub> solution; 0.13M NiCl<sub>2</sub>; 0.32M H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub>; 0.11 M CH<sub>3</sub>COOH and 0.5 mM sodium lauryl sulfate, applying a current density of -10 mA cm<sup>-2</sup> for 10 min. The electrodeposited nickel presented a homogeneous and shiny appearance. From the atomic force microscope, the formation of a granular, regular and low roughness nickel film was observed. The steel that showed the highest concentration of hydrogen retained in borate buffer at -7mA cm<sup>-2</sup> was AISI 4137-M in 3.5% NaCl medium and AISI 4130-M and AISI 4137-M in TB and 0.01M EDTA and the lowest was AISI 4130-M in 3.5% NaCl at -10 mA cm<sup>-2</sup>. In the curves of hydrogen permeation with successive permeations, an increase in the value of the anodic current of hydrogen oxidation of the second permeation was observed in relation to the first for the AISI ,4137-M and 4130-M, steels due to the filling of the irreversible entrapment sites in the first permeation. From the electrochemical characterization of the steels after hydrogen permeation, it was found that the value of the stabilized open circuit potential shifts to more negative values and there is a decrease in the values of resistance to charge transfer, suggesting that the hydrogen altered both the surfaces of steels and nickel superalloy.

**Keywords:** steel, nickel superalloy, hydrogen permeation, nickel coating, electrochemical characterization, corrosion.



## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>18</b>
<b>1.1. Inconel uma superliga de níquel</b>	<b>23</b>
<b>1.2. Objetivos</b>	<b>24</b>
1.2.1. Objetivo geral	24
1.2.2. Objetivos científicos	24
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>26</b>
<b>2.1. Interação do hidrogênio com os metais</b>	<b>26</b>
<b>2.2. Permeação de hidrogênio</b>	<b>28</b>
2.2.1. Método para cálculo da difusividade do hidrogênio	29
2.2.2. Condições para o carregamento de hidrogênio	33
2.2.3. Condições para detecção de hidrogênio	35
2.2.4. Eletrodeposição de níquel	35
<b>2.3. Medidas eletroquímicas de corrosão</b>	<b>38</b>
2.3.1. Cronopotenciometria	38
2.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica	39
<b>3. METODOLOGIA</b>	<b>44</b>
<b>3.1. Preparação das amostras</b>	<b>46</b>
<b>3.2. Eletrodeposição de níquel</b>	<b>47</b>
<b>3.3. Permeação eletroquímica de hidrogênio</b>	<b>47</b>
<b>3.4. Caracterização eletroquímica no estudo da corrosão</b>	<b>50</b>
3.4.1. Potencial de circuito aberto (OCP)	51
3.4.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	51
<b>3.5. Caracterização superficial</b>	<b>52</b>
3.5.1. Microscopia de força atômica (AFM)	52

	10
3.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	52
3.5.3. Medidas de tensão superficial	52
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>54</b>
<b>4.1. Preparação das amostras</b>	<b>54</b>
<b>4.2. Revestimento dos aços com níquel pelo processo de eletrodeposição</b>	<b>55</b>
<b>4.3. Medida eletroquímica para determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio em amostras de aço</b>	<b>62</b>
4.3.1. Inconel 718	70
<b>4.4. Técnicas eletroquímicas aplicadas ao estudo da corrosão</b>	<b>73</b>
4.4.1. Medidas de potencial de circuito aberto ( $E_{OCP}$ )	74
4.4.1.1. <i>Inconel 718</i>	76
4.4.2. Espectros de impedância eletroquímica (EIE)	78
4.4.2.1. <i>Inconel 718</i>	80
<b>5. CONCLUSÕES</b>	<b>81</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>84</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>85</b>

### Lista de figuras

- Figura 2.1 — Gráfico esquemático de permeação de hidrogênio e utilização do método “time-lag” (CARNEIRO, 2017). 31
- Figura 2.2 — Gráfico de impedância para um sistema eletroquímico, nas quais as regiões de transferência de massa e de controle cinético são encontradas em frequências baixas e altas, respectivamente (adaptação de BARD & FAULKNER, 2001 e CARVALHO, 2006). 41
- Figura 2.3 — Circuito equivalente e representação de Nyquist da interação entre o metal e eletrólito (OLIVEIRA, 2012; WOLYNEC, 2013) 42
- Figura 2.4 — Diagrama de Nyquist dos aços de baixa liga Cu-Bi, Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M e NaCl 3,5% (CHIQUITO, 2013). 42
- Figura 3.1 — Célula eletroquímica empregada nas medidas de permeação de hidrogênio. 48
- Figura 3.2 – Espécies aniônicas do EDTA em função do pH. 49
- Figura 3.3 — Esquema da montagem da célula eletroquímica e os eletrólitos empregados. 50
- Figura 3.4 — Tensiômetro K10 T com placa e anel. 53
- Figura 4.1 — Amostra para ensaios de permeação a) cortadas na eletroerosão, b) apenas lixada de um lado e c) polida do outro. 54
- Figura 4.2 — Primeiro teste de eletrodeposição na amostra de aço. 55
- Figura 4.3 — Resultado da primeira eletrodeposição. 57
- Figura 4.4 — Amostra AISI 4140 eletrodepositada (com níquel) com todos os reagentes (NiSO<sub>4</sub> 0,91M + NiCl<sub>2</sub> 0,13M + H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub> 0,32M + CH<sub>3</sub>COOH 0,11M e Lauril sulfato de sódio 0,5mM). 59
- Figura 4.5 — Microscopia eletrônica de varredura do filme de níquel sobre a superfície do aço AISI 4130-M. 60
- Figure 4.6 — Espectroscopia por energia dispersiva do filme de níquel sobre a superfície do aço AISI 4130-M. 60

Figura 4.7 — Rugosidade do aço a) sem eletrodeposição; b) e com eletrodeposição. 61

Figura 4.8 — Microscopia atômica da amostra a) sem eletrodeposição; b) e com eletrodeposição. 62

Figura 4.9 — Curvas de permeação de hidrogênio obtidas para o aço AISI 4140(-----) com o revestimento de níquel na região de detecção em tampão borato mais EDTA 0,01M (pH 8,4) durante a geração de hidrogênio molecular a  $-1 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $E_{\text{aplic.}} = 0,3 \text{ V (Ag (s) | AgCl (s) | Cl}^{-1} \text{ (aq) )}$ . 65

Figura 4.10 — Curvas de permeação de hidrogênio obtidas para o aço AISI 4137-M com o revestimento de níquel na região de detecção em tampão borato mais EDTA 0,01M (pH 8,4) durante a geração de hidrogênio molecular a a)  $-1 \text{ mA cm}^{-2}$  (-----) e b) a  $-7 \text{ mA cm}^{-2}$  (-----).  $E_{\text{aplic}} = 0 \text{ V (Ag (s) | AgCl (s) | Cl}^{-1} \text{ (aq) )}$ . 66

Figura 4.11 — Curvas de permeação de hidrogênio obtidas para o aço AISI 413-M a) com (-----) e b) sem (-----) o revestimento de níquel na região de detecção em tampão borato mais EDTA 0,01M (pH 8,4) durante a geração de hidrogênio molecular a  $-7 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $E_{\text{aplic}} = 0 \text{ V (Ag (s) | AgCl (s) | Cl}^{-1} \text{ (aq) )}$ . 67

Figura 4.12 — Curvas de permeação de hidrogênio obtidas para o aço AISI 413-M com o revestimento de níquel na região de detecção em meio de NaCl 3,5% (pH 3) durante a geração de hidrogênio molecular a  $-7 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-25,2 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-180 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $E_{\text{aplic}} = 0 \text{ V (Ag (s) | AgCl (s) | Cl}^{-1} \text{ (aq) )}$ . 68

Figura 4.13 — Curvas de permeação de hidrogênio obtidas para os aços AISI 4137-M e AISI 4130-M com o revestimento de níquel na região de detecção, em tampão borato mais EDTA 0,01M (pH 8,4) e NaCl 3,5% (pH 3) durante a geração de hidrogênio molecular a  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $E_{\text{aplic}} = 0 \text{ V (Ag (s) | AgCl (s) | Cl}^{-1} \text{ (aq) )}$ . 69

Figura 4.14 — Curvas de permeação de hidrogênio obtidas para a superliga Inconel 718 (UNS N07718) (-----) sem o revestimento de níquel, em tampão

borato mais EDTA 0,01M (pH 8,4) durante a geração de hidrogênio molecular a  $-1 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $E_{\text{aplic}} = 0,3 \text{ V (Ag (s) | AgCl (s) | Cl}^{-1} \text{ (aq) )}$ . 71

Figura 4.15 — Potencial de circuito aberto dos aços AISI 4140 em tampão borato (pH 8,4) antes e após a 40 h de geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1 \text{ mA cm}^{-2}$  74

Figural 4.16 - Potencial de circuito aberto do aço AISI 4137-M em tampão borato (pH 8,4) antes e após a 25 h de geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-7 \text{ mA cm}^{-2}$ . 75

Figura 4.17 — Potencial de circuito aberto da superliga de níquel Inconel 718 (UNS N07718) em tampão borato (pH 8,4) antes e após a 40 h de geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1 \text{ mA cm}^{-2}$ . 77

Figura 4.18 — Espectros de impedância de Nyquist do aço AISI 4140 em tampão borato (pH 8,4) após 1 h de potencial de circuito aberto, antes e após a de geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1 \text{ mA cm}^{-2}$  78

Figura 4.19 — Espectros de impedância de Nyquist do aço AISI 4137-M em tampão borato (pH 8,4) após 1 h de potencial de circuito aberto, antes e após a 25 h de geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-7 \text{ mA cm}^{-2}$ . Área geométrica:  $1,0 \text{ cm}^{-2}$ . 79

Figura 4.20 — Espectros de impedância de Nyquist da superliga de Inconel 718 (UNS N07718) em tampão borato (pH 8,4) após 1 h de potencial de circuito aberto, antes e após a de geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1 \text{ mA cm}^{-2}$ . 81

### Lista de tabelas

Tabela 2.1 — Métodos e fórmulas para o cálculo do (D) coeficiente de difusão onde L é iguala espessura da amostra (adaptado de CARREÑO V., 2007).	30
Tabela 3.1 — Tratamento térmico realizados no aço AISI 4140 e na superliga Inconel 718 (UNS N07718).	44
Tabela 3.2 — Composição química do material utilizado na confecção das amostras do RSL (% em peso) (MARTINIANO, 2016).	44
Tabela 3.3 — Especificação da composição química típica do Inconel 718 dada em porcentagem de peso.	45
Tabela 3.4 — Composição química dos aços AISI 4137-M e AISI 4130-M.	45
Tabela 4.1 — Teste de tensão superficial de diferentes soluções.	58
Tabela 4.2 — Análise da composição química do revestimento de níquel sobre o aço AISI 4130-M por espectroscopia de energia dispersiva.	61
Tabela 4.3 — Valores de coeficiente de difusão, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio obtidos a partir das curvas de permeação de hidrogênio para os aços AISI (4140, 4130-M e 4137-M) com e sem revestimento de níquel, em tampão borato contendo EDTA 0,01 M (pH 8,4) e NaCl 3,5%.	64
Tabela 4.4 — Valores de coeficiente de difusão, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio obtidos a partir das curvas de permeação de hidrogênio para os aços AISI 4130-M com revestimento de níquel em tampão borato contendo EDTA 0,01 M (pH 8,4) e NaCl 3,5%.	70
Tabela 4.5 — Valores de coeficiente de difusão, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio obtidos a partir das curvas de permeação de hidrogênio para o Inconel 718 sem revestimento, em tampão borato contendo EDTA 0,01 M (pH 8,4).	71
Tabela 4.6 — Resumo dos parâmetros de permeação para aço na literatura.	72
Tabela 4.7 — Valores do potencial em circuito aberto referentes a camada passiva obtidos na interface dos aços AISI (4140 e 4137-M) em tampão borato	

(pH 8,4) antes e após a geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1\text{mA cm}^{-2}$  e a  $-7\text{mA cm}^{-2}$ . 75

Tabela 4.8 — Valores do potencial em circuito aberto referentes a camada passiva obtidos na interface da superliga de níquel Inconel 718 (UNS N07718) em tampão borato (pH 8,4) antes e após a geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1\text{mA cm}^{-2}$ . 77

Tabela 4.9 — Valores de resistência à transferência de carga para eletrodos AISI 4140 e do AISI 4137-M em tampão borato (pH 8,4) após 1 h de potencial de circuito aberto, antes e após a de geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1\text{mA cm}^{-2}$  e  $-7\text{mA cm}^{-2}$ . 80

Tabela 4.10 — Valores de resistência à transferência de carga para Inconel 718 (UNS N07718) em tampão borato (pH 8,4) após 1 h de potencial de circuito aberto, antes e após a de geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1\text{mA cm}^{-2}$ . 81

### Lista de siglas e abreviaturas

- A — Ampère
- AFM — Microscopia de força atômica
- AISI — American Iron and Steel Institute
- API — American Petroleum Institute
- ARBL — Aços de Alta Resistência e Baixa Liga
- ASTM — American Society for Testing and Materials
- C — Capacitância
- CE — Contra eletrodo
- C — Concentração de hidrogênio
- D — Coeficiente de difusão do hidrogênio
- E — Potencial
- EDS — Espectroscopia de energia dispersiva
- EIE — Espectroscopia de impedância eletroquímica
- ER — Eletrodo de referência
- ET — Eletrodo de trabalho
- F — Constante de Faraday (96.485 C/ mol)
- $\Phi$  — Constante de fase
- Hz — Hertz
- I — Corrente
- $i_{\infty}$  — Densidade de corrente no estado estacionário
- $I_{\text{corr}}$  — Densidade de corrente de corrosão
- J — Fluxo de hidrogênio
- $J_{\infty}$  — Fluxo de íons hidrogênio no estado estacionário
- L — Espessura da amostra
- L- Litro
- M — Massa molar ( $\text{mol L}^{-1}$ )
- M Pa — Mega Pascal
- $\text{m N m}^{-1}$  — Mili Newton por metro
- NACE — National Association of Corrosion Engineers
- OCP — Potencial de circuito aberto
- P — Permeabilidade de hidrogênio



pH — Potencial hidrogeniônico  
R — Resistência  
R<sub>tc</sub> — Resistência a transferência de carga  
R<sub>s</sub> — Resistência do eletrólito (solução)  
S — Solubilidade de hidrogênio  
SCE — Eletrodo calomelano saturado  
t — Tempo  
t<sub>lag</sub> — Tempo de “retardamento”  
t<sub>1/2</sub> — Tempo médio  
t<sub>i</sub> — Tempo de inflexão  
t<sub>b</sub> — Tempo de backthrough  
UNS — Unified Numbering System  
US\$ — Dólar americano  
V — Volt  
ω — Frequência  
z — Número de oxidação  
Z(ω) — Impedância eletroquímica  
Z' — Componente real da impedância  
Z'' — Componente imaginária da impedância

## 1. INTRODUÇÃO

No início do ano de 2010, o novo diretor-executivo (CEO) da British Petroleum (BP), uma empresa multinacional que opera principalmente no setor de energia, sobretudo petróleo e gás, Tony Hayward declarou que “a energia do futuro será mais que petróleo, mas o petróleo ainda será uma parte importante dele, o ponto crítico é que será uma mistura (de substâncias) diversificada” (BP, 2010). Conseqüentemente desfizeram-se das campanhas de energias alternativas como a da Beyond Petroleum que focava no desenvolvimento de fontes de energias sustentáveis: do vento, biogás e solar (FINANCIAL TIMES, 2007), e retomaram os investimentos nas campanhas tradicionais que tinham como foco o petróleo.

Os lugares de fácil acesso para se extrair o petróleo já estavam escassos ou sobre o controle de outras empresas. Por isso, a nova solução seria buscar novas reservas em áreas remotas, inóspitas ou difíceis de alcançar, como o Golfo do México. Uma plataforma de perfuração móvel alugada pela BP, a Deep Horizon (DP) perfurou em setembro de 2009, o poço mais profundo até então, o Tiber, e aparentemente o maior campo de reserva já achado. Assim, confiantes com a descoberta, no começo de 2010, eles mudaram a DP para outro local promissor, o Macondo, que também possuía uma grande reserva de petróleo. Contudo, enquanto eles tentavam selar o poço (para que outra plataforma continuasse as extrações) uma mistura de petróleo e gás escaparam do poço e subiu até a plataforma.

A explosão da plataforma Deepwater Horizon em 20 de abril de 2010, além de provocar a morte de 11 trabalhadores, causou um dano ambiental de US\$ 17,2 bi ocasionado pelo derramamento de petróleo no Golfo do México (EXAME, 2017). Este não foi o primeiro incidente da British Petroleum. Em março de 2009, o Departamento de Justiça dos Estados Unidos da América a processou por violar as leis ambientais do país durante derramamentos de petróleo ocorridos em 2006, na região da encosta norte do Alasca. Os vazamentos ocorreram devido à corrosão de dutos no campo de Prudhoe Bay, o maior dos EUA em produção (THE NEW YORK TIMES, 2006). A petrolífera também estava envolvida em outras investigações, como a da explosão

ocorrida em março de 2005 em uma refinaria da British Petroleum em Texas City (Texas), que matou 15 pessoas sendo atribuída em parte aos cortes que afetavam os procedimentos de segurança.

Dois anos antes do incidente do Alasca, um vigilante da indústria do petróleo chamado Chuck Hamel, preocupado com os informes dos trabalhadores da área de segurança, saúde e ameaças ao meio ambiente no campo de petróleo, alertou a British Petroleum sobre problemas de corrosão. Aparentemente, eles não estavam injetando a quantidade suficiente de inibidores químicos para evitar a corrosão do aço da tubulação (THE NEW YORK TIMES, 2006). John D. Dingell e Bart Stupak, representantes do Comitê de Energia e Comércio da Câmara dos Deputados dos EUA, relataram que ações importantes relacionadas à saúde, à segurança e ao meio ambiente estavam sendo adiadas ou cortadas por completo devido aos orçamentos apertados” (USA COURT, 2008).

O desastre do Golfo do México aconteceu devido a uma série de falhas, desde a má avaliação de alguns testes de pressão, até uma falha tentativa de vedar com cimento o óleo que escapava, além de um projeto mal estruturado o que acarretou sérios danos ambientais, sociais e econômicos. Ainda hoje a economia depende da produção e comercialização do petróleo e seus derivados. Com as novas tecnologias alternativas/ sustentáveis, esperava-se que não fosse necessária a utilização dos recursos naturais não renováveis. Todavia, a previsão é que a demanda por óleo e gás aumente cada vez mais ao longo dos anos.

Com a descoberta de novas jazidas, como o pré-sal, que se encontra em ambientes mais complexos, é necessário um maior estudo para poder extrair o petróleo sem riscos de acidentes. Cada campo de extração tem uma condição específica, devido às variações na composição, no pH, na temperatura. Sendo a água do mar um dos maiores meios corrosivos para as tubulações, devido à presença de sais de cloretos e sulfatos, altas pressões e o teor de oxigênio, além do desgaste e atrito decorrente da presença de areia (ZHANG et al., 2018). Espera-se que as tubulações usadas em alto mar resistam algumas décadas, por isso utiliza-se um recobrimento, uma proteção catódica ou

mesmo de inibidores. Mas com o tempo, devido à presença das marés, das correntes oceânicas, corrosão microbiana e fadiga, essa proteção vai sendo desgastada.

A corrosão é o maior problema global em indústrias e representa um gasto de dois trilhões e meio de dólares no mundo, devido a reparo e substituição de componentes danificados. No setor de óleo e gás, a corrosão tem papel mais relevante, pois é responsável por 25% das falhas dos materiais (CAINES et al., 2017; MERESHT; FARAHANI; NESHATI, 2012; TERZI; MAINIER, 2008; OLIVEIRA, 2018)

A proteção catódica é comumente utilizada para a prevenção de corrosão em estruturas metálicas (catodo), através de uma corrente ou adição de um anodo de sacrifício. Entretanto, como consequência desse método ocorre a redução do oxigênio e a redução do hidrogênio (SILVA, 2015). Na forma atômica, o hidrogênio pode se difundir pelo aço a pressão e temperatura ambiente, devido ao seu pequeno raio e sua baixa massa, o que faz com que ele tenha um elevado coeficiente de difusão e se difunda rapidamente (SANTOS Jr., BIEHL, 2014; PEREIRA, 2017). No decorrer da difusão, o hidrogênio não se difunde uniformemente, podendo tanto se alojar tanto nos sítios intersticiais quanto em alguns defeitos, no caso, armadilhas que o retêm (TORRES, 2011). Esse hidrogênio retido pode se recombinar e forma hidrogênio molecular, que por apresentar um volume maior não se difunde mais pelo material, levando a um aumento da concentração e da pressão no interior do material, ocorrendo ali, uma fragilização por hidrogênio (FH). Desta maneira, a fragilização por hidrogênio representa uma séria ameaça à operação de segurança de tubulações, havendo a necessidade de se avaliar a suscetibilidade dos aços à fragilização por hidrogênio.

A permeação de hidrogênio no aço é a pré-condição para a fragilização por hidrogênio. Os testes de permeação de hidrogênio são usados principalmente para avaliar a difusibilidade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio em diferentes ligas (VENEZUELA et al., 2019). Os dispositivos de teste utilizados, geralmente são modificados com base na célula eletroquímica proposta por Devanathan-Stachurski (BOIADJIEVA et al., 2013; KYO et al.,

2011), compostas por uma célula catódica e uma célula anódica, e uma amostra plana é selada entre elas durante o teste. Este método de teste de permeação de hidrogênio foi adotado por muitos pesquisadores (ZHANG et al., 2017; MODIANO et al., 2005; MODIANO et al., 2008), devido ao seu baixo custo e maior sensibilidade na determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio.

Baseando-se na técnica de Devanathan - Stachurski, Simoni (2016) investigou a influência da formação de calcário na absorção de hidrogênio do aço API 5CT P110, obtendo o coeficiente de difusão de aproximadamente  $1,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e também se observou que o depósito de calcário diminuiu a absorção de hidrogênio. Kazum e Kannan (2017) avaliaram o efeito da corrente no carregamento catódico sobre a difusividade do hidrogênio em aços bainíticos nanoestruturados, constatando que para uma maior corrente de geração obteve-se uma maior difusividade do hidrogênio. Ramesh Babu e Holze (2000) estudaram os isômeros de fenilenodiamina, toluidina e nitroanilina como inibidores a corrosão, e observaram que os isômeros desses três compostos orgânicos inibiram tanto a corrosão do aço em meio clorídrico quanto à permeação de hidrogênio. A partir das curvas de Tafel (coeficiente angular da reta) e da densidade de corrente anódica dos cronoamperogramas (ensaios de permeação — região de detecção do hidrogênio) eles obtiveram uma eficácia de inibição à corrosão de 70% e 90%.

Com o uso de técnicas de caracterização eletroquímica e estrutural empregando pequenas amostras sem, contudo, gerar a parada operacional do equipamento, seria possível realizar análises de integridade para se estabelecer um cenário operacional seguro. A partir de técnicas eletroquímicas, algumas propriedades podem ser caracterizadas, como, por exemplo: o potencial de circuito aberto, a resistência à transferência de carga, a resistência à corrosão; e também outros parâmetros como o coeficiente de difusão, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio do material. Com esses resultados pode-se estabelecer como esse material se comporta no meio em que se encontra, e se possui tendência a reagir com o hidrogênio alterando suas propriedades como ductilidade e outras propriedades mecânicas.

Atualmente pesquisas são realizadas para obtenção de formas para proteger o aço, pois além da escolha de um aço menos susceptível a corrosão é importante se utilizar de outros meios para evitar que essa corrosão ocorra nos dutos (ARUKALAM, et al. 2014; TANTAWY, et al. 2019). Para melhorar o desempenho do aço muitas indústrias utilizam inibidores, devido aos seus valores econômicos mais viáveis. Os inibidores de corrosão são substâncias que na concentração ideal protegem os equipamentos contra o efeito destrutivo do ataque do eletrólito, minimizando a dissolução do metal no meio (RAMESH BABU, HOLZE, 2000). Eles atuam formando um filme na superfície do material que impede ou retarda a oxidação do metal (GENTIL 2007; BARBOSA, 2017).

Haruna et al. (2018) estudaram o desempenho da gelatina como inibidor para aço API X60 em HCl 15% a 25 °C. A partir dos resultados obtidos pelas técnicas de perda de massa, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica, foram calculadas as taxas de corrosão, a resistência à polarização e densidade de corrente de corrosão, sem e com o inibidor, respectivamente. A partir desses resultados, determinou-se que a gelatina apresenta uma eficiência de inibição à corrosão, entorno de 88% e que essa eficiência aumenta com o aumento da concentração de gelatina (de KI 0,5 a 2,5% + 0,05%). As análises morfológicas por MEV / EDX mostraram uma morfologia compacta e homogênea sobre a superfície do aço, confirmando a formação de uma película protetora de gelatina. Foi avaliado o mecanismo de inibição de corrosão do ácido poliaspártico (PASP) no aço-carbono em solução de NaCl aerada a 3%. Medidas de polarização potenciodinâmica foram utilizadas para determinar a eficiência à inibição à corrosão, em torno de 61%, utilizando 2,0 g L<sup>-1</sup> do PASP (ZEINO, et al., 2018).

Suzana et al. (2016) desenvolveram revestimentos híbridos orgânicos / inorgânicos sol-gel que foram eficientes contra a corrosão em aço revestido com cromo em um ambiente salino. Os resultados mostraram que o método de dip-coating formou uma película aderente de polimetacrilato de metila (PMMA), que protegeu o aço contra a corrosão localizada em meio agressivo por um tempo prolongado, de até 412 h devido ao teor de ortossilicato de tetraetila, o qual favoreceu a reticulação das cadeias poliméricas tornando a morfologia do

polímero mais compacta e melhorando a sua aderência ao substrato. Santos et al. (2015) sintetizaram um revestimento anticorrosivo à base de Polianilina (PANI) para avaliar a sua eficiência em um aço carbono em meio de NaCl 3,5% por até 3h. Eles observaram que o meio onde o anticorrosivo era formado influenciava nas propriedades do polímero condutor. A PANI gerada em meio de ácido fítico foi mais promissora como revestimento anticorrosivo que a sintetizada em meio de ácido sulfúrico. A PANI sintetizada em ácido fítico deslocou o potencial de corrosão do aço para valores muito mais positivos (mais nobres), protegendo a superfície do aço de um processo oxidativo.

### **1.1. Inconel: uma superliga de níquel**

Superligas possuem baixa difusividade e alta solubilidade de hidrogênio devido a sua estrutura cúbica de face centrada, e uma alta resistência à fragilização por hidrogênio do que as estruturas cúbicas de corpo centradas das ligas (XU et al., 1993). Assim, o estudo da difusão e da permeação de hidrogênio em materiais auxilia na compreensão de mecanismo de fragilização por hidrogênio. As superligas de níquel, como o Inconel 718, possuem alta resistência mecânica e tenacidade, usadas em aplicações de temperatura elevadas e ambientes agressivos, devido a sua alta resistência à corrosão. Superligas à base de ferro são amplamente utilizadas como materiais de componentes estruturais em aeronaves, veículos espaciais, reatores nucleares, etc.

Ren, Sridharan e Allen (2007) avaliaram a corrosão da liga Inconel 718 e 625 em águas supercríticas a 500° e 600 °C por 1026h e observaram oxidação na superfície e corrosão intergranular. Apesar de ambas as ligas apresentarem estrutura de óxido em multicamadas que possuía uma camada externa rica em níquel/ferro e uma interna espinélica rica em cromo, a liga 625 apresentava uma melhor resistência à corrosão do que a liga 718, devido ao maior teor de cromo (REN, SRIDHARAN, ALLEN, 2007). A camada espessa e estável de óxido de cromo formada na interface metal/solução atua como uma barreira

para a difusão de oxigênio e cátions presentes no eletrólito, prevenindo a corrosão do aço.

Jebaraj, Morrison e Suni (2013) avaliaram os diferentes coeficientes de difusão do hidrogênio para o Inconel 718 com diferentes condições metalúrgicas (trabalhado a frio, solubilizado e endurecido por precipitação), os estudos foram realizados numa célula de Devanathan-Stachurski a 50 °C em meio de NaOH 0,1 M com uma corrente de geração de 1,6 mA cm<sup>-2</sup>. A solubilidade foi mais baixa (em torno de 0,71 — 1,06 x 10<sup>-3</sup> mol cm<sup>-3</sup>) para o Inconel 718 (na condição solubilizada), enquanto a difusividade foi a maior (cerca de 5,3 — 6,8 x 10<sup>-11</sup> cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>), devido a sua menor densidade de precipitados e outros defeitos do que as amostras de Inconel laminados a frio e endurecidos por precipitação.

## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. Objetivo geral

Este trabalho visa estudar o efeito do carregamento de hidrogênio nas propriedades eletroquímicas dos aços AISI 4130-M, AISI 4137-M, AISI 4140 e da superliga de Inconel UNS N0 7718 em diferentes eletrólitos: solução tampão borato (ácido bórico 0,3 mol L<sup>-1</sup> e borato de sódio 0,075 mol L<sup>-1</sup>) contendo EDTA 0,01 M (Ácido etilenodiamino tetra-acético); e também em NaCl 3,5%.

### 1.2.2. Objetivos específicos

Como objetivos específicos relacionados ao desenvolvimento deste trabalho é possível citar:

- Determinar a difusibilidade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio nas diversas amostras de aço
- Caracterizar topograficamente o filme de níquel eletrodepositado sobre o aço, visando à proteção da superfície do aço durante o processo de detecção de hidrogênio.



- Caracterizar eletroquimicamente os aços antes e após a permeação do hidrogênio usando técnicas eletroquímicas como: a evolução do potencial de circuito aberto e a espectroscopia de impedância eletroquímica.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Interação do hidrogênio com os metais

Como o hidrogênio interage com o aço difere para cada categoria de material, por isso há três propriedades que permitem qualificar como o transporte desse elemento ocorre: (a) difusividade é a velocidade com que o hidrogênio propaga no material, (b) a permeabilidade é o máximo de hidrogênio que atravessa uma amostra com espessura conhecida em um determinado tempo e (c) a solubilidade que fornece o valor máximo de concentração de hidrogênio retido no material (CARREÑO V., 2007).

A microestrutura do material, o esforço mecânico e a fonte de hidrogênio influenciam nos valores de difusividade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio no material. Além disso, elementos de liga também podem influenciar nos parâmetros de difusividade, permeabilidade e solubilidade, devido à presença de precipitados de carboneto de cromo na matriz do aço, os quais provavelmente funcionam como armadilhas irreversíveis e elevaram o risco de dano provocado pelo hidrogênio (VELASCO, 2007).

A temperatura também altera os valores de difusividade e permeabilidade do hidrogênio, pois ela favorece a mobilidade do hidrogênio. Além disso, ela intensifica os processos corrosivos do material (WHANG, et al. 2018). Em altas temperaturas os processos corrosivos possuem energia suficiente para ocorrer, desencadeando a oxidação do material metálico. O aumento de temperatura acelera, de modo geral, as reações químicas. Da mesma forma também em corrosão as taxas de desgaste aumentam com o aumento da temperatura. Com a elevação da temperatura diminui-se a resistividade do meio e conseqüentemente aumenta-se a velocidade de corrosão (VAN VLACK, 1970).

O carregamento de hidrogênio nos aços ocorre por diversos processos como durante a proteção catódica, eletroerosões ou até mesmo por processos corrosivos, na presença do ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S). Na literatura há vários mecanismos propostos para a geração e inserção do hidrogênio (BROKIS, et

al., 1963; FRUNKIN et al., 1961; COSTA, 1981). A Equação 2.1 apresenta a reação onde o hidrogênio é absorvido pela superfície e posteriormente é reduzido a próton ou o hidrogênio poderá também ser primeiramente adsorvido na superfície para então ser absorvido (Equações 2.2 e 2.3).



Em vias gerais, a partir da redução do hidrogênio presente no eletrólito ocorre a formação do hidrogênio atômico na superfície do material (Equação 2.4), após adsorção do hidrogênio à superfície, três reações paralelas podem ocorrer como a recombinação química, a recombinação eletroquímica e a absorção no metal (Equações 2.5, 2.6 e 2.7) (VECCHI, et al., 2018).



A ordem e/ ou predominância de uma reação sobre a outra irá depender das características da superfície do material, bem como do processo cinético, do sobrepotencial e do pH, da corrente ou potencial imposto.

## 2.2. Permeação de hidrogênio

A permeação de hidrogênio é muito estudada devido ao grande interesse em se entender o efeito do aprisionamento do hidrogênio nos materiais metálicos. A técnica eletroquímica é a mais empregada devido ao fácil acesso e maior sensibilidade para calcular a velocidade de permeação entre  $10^{-13}$  a  $10^{-4}$  moles de hidrogênio em  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  (MODIANO, 2004).

O processo de difusão do hidrogênio através do metal é estudado por meio da utilização de uma célula de Devanathan-Stachurski que permite que a amostra de aço funcione como um eletrodo bipolar, possuindo dois compartimentos (anódico e catódico). De um lado há a geração do hidrogênio (lado catódico) que será absorvido e então difundido pelo aço. O lado anódico corresponde à detecção do hidrogênio na amostra de aço. A corrente de oxidação detectada é resultante do potencial positivo aplicado na amostra de aço e é proporcional ao fluxo de hidrogênio que atingiu a superfície de saída da membrana metálica.

O hidrogênio quando difundido pode se alojar em armadilhas (sendo defeitos cristalinos dos metais como contornos de grão e discordâncias) e se tornar imóvel, esse processo pode ser reversível ou irreversível. As armadilhas irreversíveis quando bem distribuídas e com uma menor capacidade de saturação de hidrogênio, tem uma menor chance de fragilizar o material. Um material pode ser mais resistente à permeação de hidrogênio, quando ao ser aprisionado não exceder à concentração crítica (SARQUIS, 2018), por volta de  $4,3 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$  (CAPELLE, 2008).

A permeação de hidrogênio se dá devido a um gradiente de concentração do hidrogênio. A partir da primeira lei de Fick (Equação 2.8) pode-se relacionar o fluxo de hidrogênio transportado pelo material com o gradiente de concentração.

$$J = -D \left. \frac{\partial C_H}{\partial x} \right|_x \quad (2.8)$$

onde J é o fluxo de hidrogênio, D é o coeficiente de difusão do hidrogênio e C é a concentração de hidrogênio no metal.

Por meio da segunda lei de Fick (Equação 2.9) é possível relacionar a concentração de hidrogênio num determinado tempo e espaço.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.9)$$

Para a utilização dessas equações, considera-se que o hidrogênio é atômico e irá se difundir apenas pelos interstícios na rede cristalina, que o material é homogêneo, por isso não apresentará armadilhas, que independentemente da concentração ter-se-á a difusividade do hidrogênio, que haverá só uma direção para o fluxo de hidrogênio e a condição inicial do experimento será de hidrogênio nulo nos compartimentos (CARREÑO V., 2007).

### 2.2.1. Método para cálculo da difusividade do hidrogênio

Existem dois métodos muito utilizados para investigar a permeabilidade do hidrogênio atômico em membranas metálicas. O método potencioestático consiste na geração de hidrogênio por um potencial catódico constante no compartimento de entrada. Já no método galvanostático o hidrogênio é gerado a partir de uma corrente catódica constante. Nos dois casos, há um fluxo constante de hidrogênio no lado de entrada da membrana, e supõe-se que a concentração de hidrogênio no lado de saída da membrana metálica é nula (por uma polarização anódica). Algumas variações no modelo matemático para o cálculo da difusividade do hidrogênio são utilizadas dependendo da forma como foi realizado o teste de permeação: modo galvanostático, geração de

hidrogênio por corrente, ou modo potencioestático, geração de hidrogênio por controle de potencial, (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 — Métodos e fórmulas para o cálculo do (D) coeficiente de difusão do hidrogênio onde L é igual à espessura da amostra (adaptado de CARREÑO V., 2007).

Método	Parâmetro	Modo	Fórmula
No transiente de permeação o $t_{lag}$ é igual a 63% do fluxo estacionário	<i>time-lag</i>	Galvanostático	$D = L^2 / (2t_{lag})$
		Duplo-potencioestático	$D = L^2 / (6t_{lag})$
No transiente de permeação o $t_{1/2}$ é quando é igual a 50% do fluxo estacionário	tempo médio	Galvanostático	$D = 0,14 L^2 / (t_{1/2})$
		Duplo-potencioestático	$D = 0,21 L^2 / (t_{1/2})$
No transiente de permeação o $t_i$ é o ponto de inflexão	tempo de inflexão	Galvanostático	$D = 0,17 L^2 / (t_i)$
		Duplo-potencioestático	$D = 0,14 L^2 / (t_i)$

O hidrogênio é gerado aplicando-se uma corrente ou potencial catódico, sendo adsorvido/absorvido e difundido pela amostra de aço, enquanto do outro lado, ele é oxidado em um potencial positivo. A permeação é mantida até que o estado estacionário seja atingido, no qual a difusão é proporcional ao fluxo de permeação de hidrogênio. No lado catódico é aplicada uma corrente catódica, responsável pela redução do  $H^+$  para hidrogênio gasoso. No lado anódico é realizado uma cronoamperometria, sendo a aplicação de um potencial positivo que irá oxidar o hidrogênio difundido no material. A partir do transiente de corrente gerado pode-se estimar os valores do coeficiente de difusão do hidrogênio (MODIANO 2005). O gráfico referente à parte de detecção de hidrogênio está mostrado na Figura 2.1.

Os transientes de corrente podem ser caracterizados pelo parâmetro do *time-lag* que é o tempo necessário para se obter um fluxo estável de hidrogênio através da amostra após o carregamento ser iniciado. Quando a corrente

atinge um estado estacionário, a carga segue uma dependência linear, que na extrapolação produz o  $t_{lag}$  como a interseção no eixo do tempo, este é o parâmetro onde começa a ocorrer a saturação da matriz metálica pelo hidrogênio.

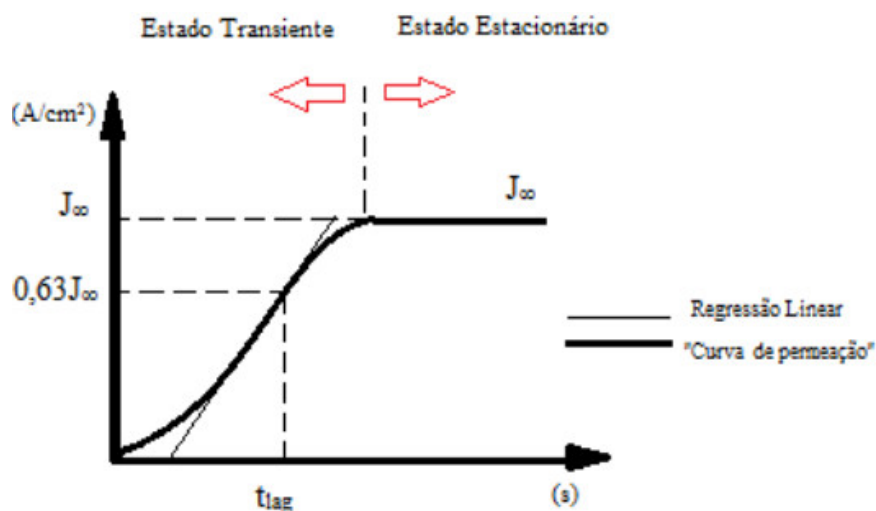


Figura 2.1 — Gráfico esquemático de permeação de hidrogênio e utilização do método *time-lag* (CARNEIRO, 2017).

A corrente de oxidação apresentada no gráfico é proporcional ao fluxo de hidrogênio apresentada na Equação 2.10:

$$J = \frac{I}{FA} \quad (2.10)$$

Onde  $J$  é o fluxo de massa de hidrogênio,  $I$  é a corrente de oxidação e  $F$  é a constante de Faraday ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ) e  $A$  é área exposta à solução do material.

Para se determinar os valores de difusão, permeação e solubilidade do hidrogênio na amostra, primeiramente, é necessário calcular o valor da

densidade de corrente no estado estacionário ( $i_{\infty}$ ) sendo igual a corrente ( $I$ ) dividida pela área ( $A$ ) da amostra (Equação 2.11).

$$i_{\infty} = \frac{I}{A} \quad (2.11)$$

A partir desse valor é possível calcular o tempo de retardamento conhecido como *time-lag*, o tempo necessário para atingir o estado estacionário, igual a 63% do valor da densidade de corrente ( $i$ ) do estado estacionário (Equação 2.12).

$$t_{lag} = 0,63 \cdot i_{\infty} \quad (2.12)$$

Nestas condições é possível calcular o valor do coeficiente de difusão do hidrogênio pelo *time-lag*, no caso por ser um carregamento de hidrogênio galvanostático temos a Equação 2.13.

$$D = \frac{L^2}{2t_{lag}} \quad (2.13)$$

Sendo  $D$  igual ao coeficiente de difusão,  $L$  a espessura da amostra e  $t_{lag}$  igual ao tempo no estado estacionário.

A permeabilidade do hidrogênio é definida como o transporte difusional no estado estacionário dos átomos de hidrogênio através do aço e pode ser definida pela equação 2.14.

$$P = LxJ_{\infty} \quad (2.14)$$



Assim, o valor da permeabilidade (P) é igual à espessura (L) da membrana multiplicada pelo fluxo de corrente ( $J_{\infty}$ ) no estado estacionário (Equação 2.14).

Sendo o fluxo de corrente no estado estacionário ( $J_{\infty}$ ) igual à densidade de corrente no estado estacionário ( $i_{\infty}$ ) dividida pelo número de elétrons transferidos (n) e pela constante de Faraday (F) apresentado na equação 2.15.

$$J_{\infty} = \frac{i_{\infty}}{nF} \quad (2.15)$$

É possível pelo valor da permeabilidade (P) de hidrogênio determinar a solubilidade (S) desse hidrogênio que ficou retido no aço, pois a solubilidade é igual à permeabilidade dividida pelo valor do coeficiente de difusão (D) (Equação 2.16).

$$S = P / D \quad (2.16)$$

### 2.2.2. Condições para o carregamento de hidrogênio

A região de entrada do hidrogênio é de extrema importância, pois é nela que se delimita a quantidade de hidrogênio que vai ser ofertado absorvido/adsorvido e então difundido ao longo do material. Qualquer mudança na superfície de entrada fará com que os resultados não sejam confiáveis. Alguns autores também fazem o recobrimento dessa superfície, contudo o mesmo pode apresentar problemas, um revestimento com falhas além de estar introduzindo hidrogênio no material, também pode se tornar uma armadilha para o hidrogênio, reduzindo a difusão de átomos de hidrogênio pela amostra metálica (VECCHI, et al., 2018).

Outro fator que irá influenciar na entrada de hidrogênio é o eletrólito utilizado. Então, em soluções em que há o favorecimento do crescimento de um filme de óxido de ferro na superfície de geração, produzirá uma “barreira” à

entrada de hidrogênio, pois o valor do coeficiente de difusão do hidrogênio em óxidos de ferro é de  $2,4 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (BRUZONNI, GARAVAGLI, 2013), sendo bem inferior ao coeficiente de difusão do hidrogênio no ferro puro ( $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) (VELASCO, 2007; MODIANO, et al., 2008).

Em soluções alcalinas sob polarização catódica há uma mudança na superfície de geração, com a presença de magnetita e outros produtos de corrosão. Portanto, a concentração ou o fluxo constante de hidrogênio na região de entrada não podem ser considerados constantes, pois variam com o tempo. Uma possível solução para isso seria a adição de agentes complexantes à solução básica de NaOH. Modiano (2004) constatou que ao se adicionar EDTA  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  à solução NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , houve um aumento no fluxo de hidrogênio através da membrana metálica, devido ao EDTA ser uma base de Lewis forma uma ligação covalente com os íons ferro que atuam como ácidos de Lewis, reduzindo assim a formação dos hidróxi-óxidos de ferro na superfície metálica.

### 2.2.3. Condições para a detecção de hidrogênio

Na região da detecção é aplicado um potencial suficiente para oxidar o hidrogênio, entorno de 0 V em relação ao eletrodo de referência. Com o intuito de se evitar a oxidação do ferro presente na amostra de aço e, conseqüentemente a formação de um filme de óxido, muitos autores utilizam-se de revestimentos para proteção dessa superfície como os eletrodepósitos de paládio, níquel, ou fazendo uma polarização (ZHANG, et al., 2017; ZHAFRA; BELZUNCE; RODRIGUÉZ, 2020; MODIANO, 2005; YAMAKAWA; NISHIMURA, 199; OLIVEIRA, 2013; VECCHI, et al., 2019). Esses revestimentos têm duas funções: proteger o aço do processo oxidativo e aumentar a eficiência do processo de oxidação do hidrogênio.

O paládio apesar de ter sido bastante usado apresenta um agravante, o custo é alto e não é reprodutível (AZEVEDO, et al., 199), a camada formada se desprende (CABRINI; LORENZI; PASTORE; PESENTI BUCCELLA, 2019),

influenciando no valor de corrente observado na região de detecção, fazendo com que se tenha um segundo pico de estabilização (MODIANO, 2005).

#### 2.2.4. Eletrodeposição de níquel

No compartimento anódico da célula de Devanathan-Stachurski, onde ocorre a oxidação (detecção) do hidrogênio, um revestimento metálico é aplicado com a finalidade evitar a formação de óxidos e hidróxidos de ferro na superfície do substrato que podem interferir no resultado na análise (CARREÑO, 2007). O níquel pode ser usado como revestimento na região anódica da célula, pois conseguem absorver o hidrogênio atômico (ARAUJO, 2016).

Com base nas leis de Faraday, para cálculo da massa tem-se a Equação 2.17:

$$m = e . A . d \quad (2.17)$$

Onde  $m$  é a massa,  $e$  é a espessura,  $A$  é a área da superfície depositada e  $d$  é a densidade do níquel.

Foi utilizada uma densidade de corrente ( $J$ ) de  $-10\text{mA cm}^{-2}$ . Deste modo, sabendo a área a ser depositada é  $1,54\text{ cm}^2$ , pode-se chegar à corrente ( $I$ ) a ser aplicada na célula eletroquímica de Devanathan-Stachurski, pela Equação 2.18:

$$I = J . A \quad (2.18)$$

Sabendo, então, a massa ( $m$ ) de níquel a ser depositada e a corrente a ser aplicada, o tempo ( $t$ ) necessário pode ser encontrado pela Equação 2.19:

$$t = \frac{m \cdot F \cdot Z}{MM \cdot I} \quad (2.19)$$

Sendo F a constante de Faraday (96500 C mol<sup>-1</sup>); z o número de oxidação e MM a massa molar de 58,7 g mol<sup>-1</sup>; pelos cálculos chegou-se a um tempo de deposição de 10 minutos.

Neste experimento pode-se utilizar uma fonte de corrente contínua que se conecta a uma placa de níquel (anodo e polo positivo) e ao aço (catodo polo negativo). O processo se dá por uma reação de oxirredução não espontânea devido à aplicação de uma corrente cujo processo é denominado eletrólise. Desta maneira, de um lado há a redução no catodo que é o polo negativo e do outro lado uma oxidação no anodo, polo positivo.

As reações no catodo (polo negativo) são dadas pelas Equações 2.20 – 2.22:



As reações no anodo (pólo positivo) são dadas pelas Equações 2.23- 2.25:



Turnbull, Carrol e Ferris (1989) observaram baixos valores de densidade de corrente anódica correspondente à oxidação do hidrogênio permeado na amostra de aço devido à ausência de um revestimento metálico na superfície de detecção. Contudo, sem o revestimento de paládio ou o níquel, ocorre a oxidação do aço e há formação dos óxidos-hidroxidos de ferro (camada passiva) que apresentam um baixo coeficiente de difusão para o hidrogênio, impedindo a detecção da corrente de oxidação do hidrogênio. Nos estudos da permeação do hidrogênio em aços, Devanathan e Stachurski utilizaram paládio como revestimento na região de detecção para reduzir a formação da camada passiva. Manolato, Jerome e Galland (1994) comprovaram que o fluxo de hidrogênio é maior (maiores valores de corrente anódica) quando se usa o revestimento de paládio no aço (na região de detecção de hidrogênio).

Modiano (2004) mostrou que existe uma grande influência do revestimento para oxidar o hidrogênio atômico. Aço boro ABNT 10B22 com revestimento de paládio apresentou uma densidade de corrente anódica, cerca de  $12 \mu\text{A cm}^{-2}$ , superior àquela obtida para o mesmo aço sem o revestimento ( $3 \mu\text{A cm}^{-2}$ ). O cronoamperograma referente à permeação do hidrogênio apresentou diferentes patamares ao longo do tempo, devido ao revestimento irregular do paládio, o qual deixou exposta, partes da superfície do aço, as quais sofreram oxidação, formando uma camada passiva de óxido. A densidade de corrente anódica foi bem maior para o aço revestido com níquel, (por volta de  $22 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) devido à formação de uma película compacta e homogênea, a qual protegeu o aço do processo oxidativo.

O coeficiente de difusão do hidrogênio será calculado a partir do tempo necessário para se estabelecer o estado estacionário, ou seja, quando ocorre a saturação de hidrogênio na amostra, quanto menor esse tempo, maior é a difusividade. Um fator que influencia nos valores de densidade de corrente de oxidação do hidrogênio é o uso de um revestimento metálico na região anódica da célula. Observa-se, que com o revestimento na superfície do compartimento anódico há um aumento da densidade de corrente anódica, ou seja, o estado estacionário é formado em maiores valores de densidade de corrente anódica,

ocasionando um aumento da permeabilidade e da solubilidade do hidrogênio no material.

Os revestimentos mais comumente utilizados são o revestimento de níquel (KAZUM; KANNAN, 2017;) e o revestimento de paládio (RAMESH BABU; HOLZE, 2000). Neste trabalho será utilizado o filme de níquel, devido a sua maior reprodutibilidade e ao seu menor custo econômico, quando comparado com o paládio. Com uma espessura de 0,2  $\mu\text{m}$  do filme metálico de revestimento, o coeficiente de difusão de hidrogênio (D) no níquel é de  $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , enquanto o D do paládio é  $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e o D na camada de óxido de ferro é um  $2,4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e o D do ferro puro é de  $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (BRUZZONI, GARAVAGLI, 2013; VELASCO, 2007). A partir destes valores, conclui-se que a difusão do hidrogênio na camada de óxido é extremamente baixa em comparação com os filmes metálicos de níquel e paládio.

### **2.3. Medidas eletroquímicas de corrosão**

As técnicas eletroquímicas permitem quantificar parâmetros e avaliar a intensidade do processo corrosivo em materiais metálicos submetidos a diferentes eletrólitos e em diferentes condições experimentais. Dentre as técnicas eletroquímicas, as mais usadas são: medição do potencial em circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica. A partir dessas técnicas é possível obter valores de potenciais de circuito aberto e resistência à transferência de carga, e com isso pode-se determinar o aço que apresenta a maior vida útil em um determinado ambiente corrosivo. A seguir estão descritos os princípios fundamentais de cada técnica eletroquímica utilizada neste estudo.

#### **2.3.1. Medição do potencial em circuito aberto**

A medição do potencial em circuito aberto consiste no monitoramento do potencial ao longo do tempo em circuito aberto. Esse potencial pode variar com o tempo, até seu valor ficar praticamente constante, ou seja, até o potencial de

circuito aberto ficar estabilizado. Este potencial de circuito aberto estabilizado (OCP) está relacionado à formação de um filme de óxido estável sobre a superfície do aço. Quanto mais positivo for o valor desse potencial de circuito aberto estabilizado, significa que o aço está menos suscetível ao processo corrosivo. Quando ocorre uma diminuição do valor de potencial de OCP ao longo do tempo, significa que ocorreu uma provável desestabilização da camada de óxido passivante (WOLYNEC, 2003). Esse valor de potencial é medido a partir do potencial do eletrodo de trabalho em relação ao potencial do eletrodo de referência.

### 2.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica utilizada na análise de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. A técnica consiste em colocar o material a ser investigado entre dois eletrodos, aplicar uma tensão senoidal e medir a resposta da corrente elétrica resultante a uma determinada frequência (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). A principal vantagem está na utilização de sinais de baixa amplitude, sendo considerada uma técnica não destrutiva devido à aplicação de uma amplitude de perturbação em torno de 5 a 10 mV, a qual mantém as reações redox do eletrodo em estado estacionário.

A impedância é dada através da aplicação de perturbação senoidal de potencial  $E(\omega)$  ao eletrodo de trabalho em uma determinada frequência ( $\omega$ ) expressa em radiano, frequência ( $\omega$ ) é igual a  $2\pi f$  e  $f$  representa frequência do sinal aplicado em Hz. A resposta a essa perturbação de potencial em determinada frequência é a corrente  $I(\omega)$  que também deriva da onda senoidal, podendo ter certa defasagem do ângulo de fase ( $\Phi$ ) em comparação à perturbação, dependendo do elemento de circuito elétrico. Há uma defasagem de  $90^\circ$  entre a corrente e o potencial, isso faz com que a corrente esteja adiantada em relação ao potencial no capacitor e no caso do indutor, a corrente esteja atrasada em relação ao potencial (SANTORO, 2014). Então, a

impedância eletroquímica  $Z(\omega)$  é representada pela Equação 2.26 que se assemelha a lei ôhmica.

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (2.26)$$

O diagrama de Nyquist, Figura 2.2, ideal se divide em três regiões distintas e bem definidas de acordo com a diminuição da frequência (LUZ, 2006):

Em limites de altas-médias frequências (kHz) o diagrama apresentado é referente aos processos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. Esse processo representa o controle cinético envolvido na transferência de carga representada por um semicírculo nas regiões de altas frequências. A primeira interseção com o eixo real de impedância realizada em altas frequências é denominado resistência do eletrólito ( $R_s$ ), extrapolando o semicírculo no eixo real de impedância de altas em direção a baixas frequências é a chamada resistência à transferência de carga ( $R_{tc}$ ). Essa região que corresponde à limitação dos processos pela cinética lenta de transferência de elétrons na interface eletrodo/eletrólito.

Em limites de médias frequências (Hz), apresenta uma linha reta com inclinação igual a  $45^\circ$  em relação ao eixo real, chamada impedância de Warburg. Nesta região a impedância é controlada por um processo difusional linear semi-infinito. Em limites de baixas frequências (mHz), o transporte de matéria (difusão) é limitado devido ao acúmulo de carga. A impedância do sistema torna-se semelhante ao de um processo capacitivo, apresentando, portanto, características pseudo-capacitivas.



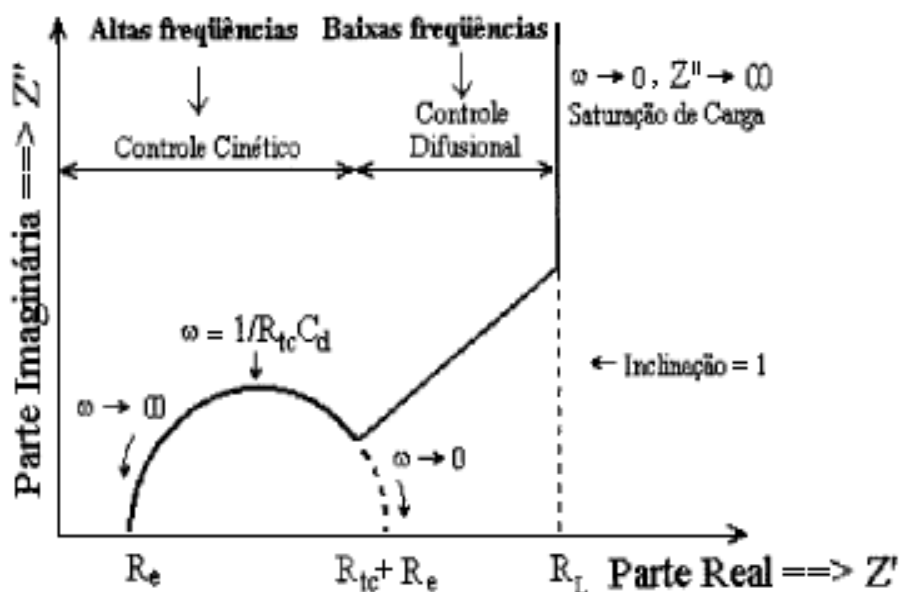


Figura 2.2 — Gráfico de impedância para um sistema eletroquímico, nas quais as regiões de transferência de massa e de controle cinético são encontradas em frequências baixas e altas, respectivamente (adaptação de BARD & FAULKNER, 2001 e CARVALHO, 2006).

Modelos de circuitos elétricos simples (em série ou em paralelo) podem ser usados para representar os sistemas eletroquímicos investigados, sendo constituídos por: resistores, capacitores ou indutores correspondentes à resistência à polarização, resistência do eletrólito, capacitância da dupla camada elétrica ou indutância, conforme mostrado na Figura 2.3.

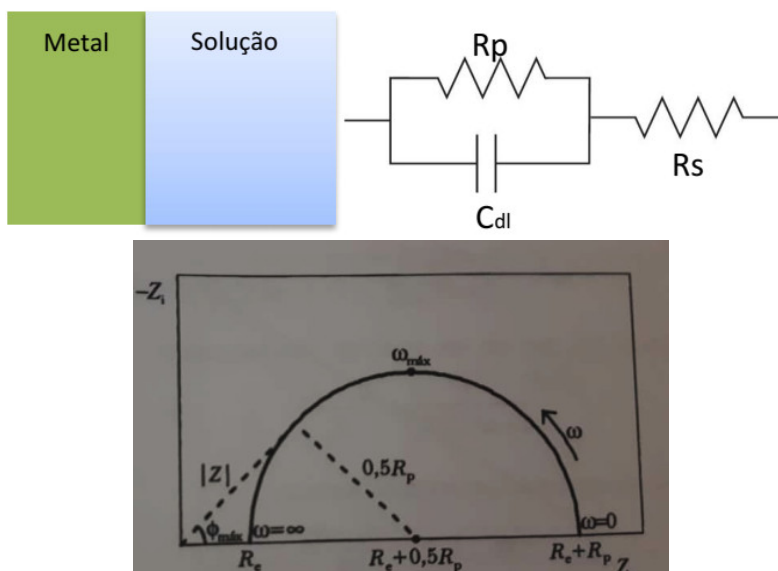


Figura 2.3 — Circuito equivalente e representação de Nyquist da interação entre o metal e eletrólito (OLIVEIRA, 2012; WOLYNEC, 2013).

Os aços de baixa liga em contato com um determinado meio corrosivo pode apresentar diferentes perfis de impedância como os da Figura 2.4

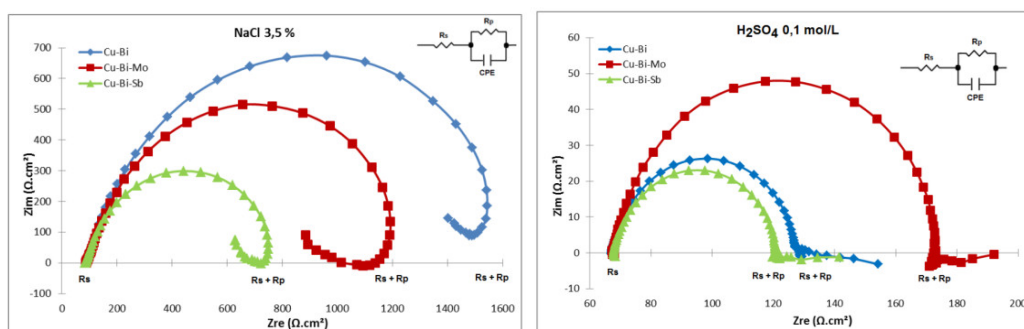
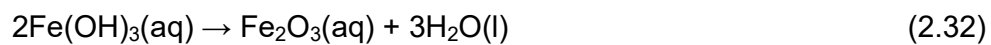
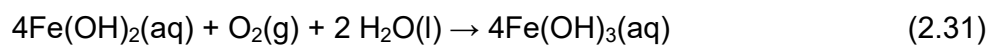
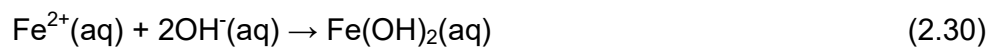
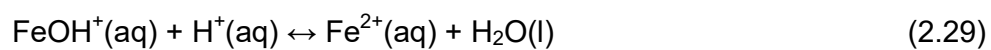
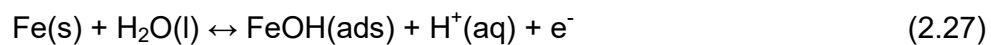


Figura 2.4 – Diagrama de Nyquist dos aços de baixa liga Cu-Bi, Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb em  $H_2SO_4$  0,1M e NaCl 3,5% (CHIQUITO, 2013).

Em meio de ácido sulfúrico os arcos capacitivos são muito similares aos do aço carbono, já em meio de cloreto de sódio observou-se o comportamento de uma indutância em baixas frequências, que significa o início da dissolução

do metal. O mecanismo de formação do óxido em água é apresentado pelas equações 2.27-2.32 (SOUZA, 2013).



### 3.METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os materiais, as técnicas e os parâmetros experimentais utilizados para atingir os objetivos propostos neste trabalho.

Como material de estudo foi escolhido os aços de alta resistência e baixa liga (AISI) 4140 (42CrMo4), 4130-M (30CrMo6) e 4137-M (38CrMo4), além da superliga Inconel 718 (UNS N07718), estes materiais são utilizados na indústria petroquímica PETROBRAS, como tubulações de suporte. Alguns materiais como AISI 4140 e a superliga de níquel Inconel 718 foram tratados termicamente antes de serem cortadas e eventualmente lixados.

Tabela 3.1 — Tratamento térmico realizados no aço AISI 4140 e na superliga Inconel 718 (UNS N07718) (VILLARES, 1992; API 6A CRA, 2015; ASTM B637, 2015).

<b>Eletrodo</b>	<b>Têmpera</b>	<b>Revenimento</b>
AISI 4140	860°C por 30 min Resfriado em óleo	450°C por 60 min Resfriado ao ar
UNS N07718	<b>Solubilização</b> 1010°C 30 min Resfriado em água	<b>Envelhecimento</b> 718°C por 10 h 621° por 8h Resfriado ao ar

A composição química dos aços AISI 4140, 4130-M e 4137-M, e superliga Inconel 718 (UNS N07718) obtida por um espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido, da marca LECO, modelo GDS 500. Para este trabalho, os mesmos foram fornecidos pela PETROBRAS em estado de campo (Tabela 3.2 – 3.4).

Tabela 3.2 — Composição química do AISI 4140 utilizado na confecção das amostras do RSL (% em peso) (MARTINIANO, 2016).

<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>
0,412	0,818	0,286	0,0169	0,0329	1,03	0,1010	0,175	0,167

Tabela 3.3 — Especificação da composição química típica do Inconel 718 dada em porcentagem em peso.

Ni	Cr	Nb	Mo	Fe	Ti	Al	Co	C	Mn	Si	P
50,0	17,0	4,75	2,80	<i>Bal.</i>	0,60	0,20	1,00	0,08	0,35	0,35	0,015
55,0	21,0	5,50	3,30		1,15	0,80	<i>máx.</i>	<i>máx.</i>	<i>máx.</i>	<i>máx.</i>	<i>máx.</i>

Tabela 3.4 — Composição química dos aços AISI 4137-M e AISI 4130-M.

Aço	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	V
AISI 4137-M	0,377	0,944	0,267	0,012	0,008	1,113	0,129	0,341	ND	0,004
AISI 4130-M	0,286	0,769	0,315	0,013	0,002	1,430	0,125	0,681	0,027	0,008

ND- Não detectado

Tabela 3.4 — (continuação)-Composição química dos aços AISI 4137-M e AISI 4130-M.

Aço	Al	Cu	Ti	W	B
AISI 4137-M	0,034	0,231	0,004	ND	0,001
AISI 4130-M	0,037	0,225	0,006	ND	0,001

ND- Não detectado

Os aços carbono selecionados apesar de terem composições diferentes são aços muito parecidos, com microestrutura principal martensítica, aços estruturais com baixa resistência à corrosão. As aplicações deles são em dutos submarinos e sob proteção catódica.

Já, o Inconel é utilizado em aplicações mais específicas devido ao seu elevado preço, mas está também submerso e sujeito à fragilização por hidrogênio. Ele é geralmente utilizado em estojos de porcas de fixação, parafusos e aplicações mais nobres que normalmente estão sob maior esforço mecânico do que as tubulações.

O Inconel apresenta o menor coeficiente de difusividade entre os materiais estudados e uma maior resistência à fragilização por hidrogênio e à corrosão. Como o Inconel apresenta as melhores propriedades mecânicas devido à sua estrutura austenítica, ele foi inserido no trabalho para se ter resultados diferenciados daqueles obtidos para os aços de baixo carbono.

### **3.1. Preparação das amostras**

As amostras de aço carbono AISI 4140, AISI 4130-M, AISI 4137-M e a superliga Inconel 718 (UNS N07718) foram cortadas por eletroerosão para obter forma desejada de uma amostra redonda com uma haste para ligações elétricas.

Para a remoção do hidrogênio presente nas chapas recebidas e durante a operação de corte, posteriormente à usinagem, as amostras foram mantidas a uma temperatura de 125 °C por pelo menos 12 horas (baking). Este procedimento foi baseado nas recomendações estipuladas nas normas BMW GS-97019 (BMW apud Bergmann (2020)) e ASTM G148 (ASTM, 2018). A norma BMW GS-97019 indica que o baking deve ser realizado a uma temperatura de 160 °C por 10 minutos, por sua vez, a norma ASTM G148 aconselha o uso de uma temperatura de 80 °C por 12 h.

Em seguida, elas foram lixadas com granulometrias de #400, #600 e #1200 µm. Após o lixamento, as amostras de aço foram lavadas com água deionizada e secas por jato de ar comprimido. Em seguida, foram polidas utilizando pasta de diamante como abrasivo com granulometrias de 3 µm e 1 µm e panos de polimento contendo a mesma granulometria.

As amostras já polidas foram colocadas em álcool isopropílico e foram submetidas a banho ultrassônico por 3 minutos para remoção de resíduos de lubrificantes.

### 3.2. Eletrodeposição de níquel

Antes do recobrimento com o níquel, foi feito o lixamento, mas não o polimento, pois a rugosidade da amostra interfere na homogeneidade do recobrimento e as amostras foram lavadas com álcool isopropílico. Neste trabalho as amostras foram recobertas com um filme de cerca de 0,2 micrômetros, tendo como base as leis de Faraday para a eletrodeposição das mesmas.

A solução enriquecida de níquel utilizada foi de  $\text{NiSO}_4$  0,91M;  $\text{NiCl}_2$  0,13 M;  $\text{H}_3\text{BO}_4$  0,32 M;  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,11 M e Lauril sulfato de sódio 0,5 mM para 500 mL de solução, à temperatura ambiente e com um pH igual a 4. Utilizou-se de uma fonte de alimentação com corrente contínua.

A homogeneidade, composição e rugosidade do filme de níquel foram avaliadas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia por Energia Dispersiva e Microscopia de Força Atômica.

### 3.3. Permeação eletroquímica de hidrogênio

A técnica de permeação eletroquímica utilizada neste trabalho se baseou na norma ASTM Standards G-148 (American Society for Testing and Materials, 2018), pela qual é possível determinar a difusividade, a permeabilidade e solubilidade do hidrogênio nos materiais metálicos de forma mais sensível, à temperatura ambiente. Além de ser de mais baixo custo quando comparada com a técnica de dessorção térmica.

Para estes testes utilizou-se de uma bi-célula eletroquímica desenvolvida por Devanthan e Stachurski (1962) na Figura 3.1, tendo um compartimento catódico onde é feita a geração de hidrogênio para que ele se difunda através da membrana fina do aço e um compartimento anódico revestido de um metal ou não onde ocorre a oxidação do hidrogênio. A partir da lei de Fick, pode-se correlacionar a corrente anódica gerada com o fluxo de hidrogênio difundido pelo material.

A área exposta nos aços AISI 4140, AISI 4130-M, AISI 4137-M e na superliga Inconel 718 (UNS N07718) em ambos os lados, de geração (compartimento catódico) e de detecção (compartimento anódico) foi de  $1,0 \text{ cm}^2$ . O ensaio foi realizado a temperatura ambiente ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

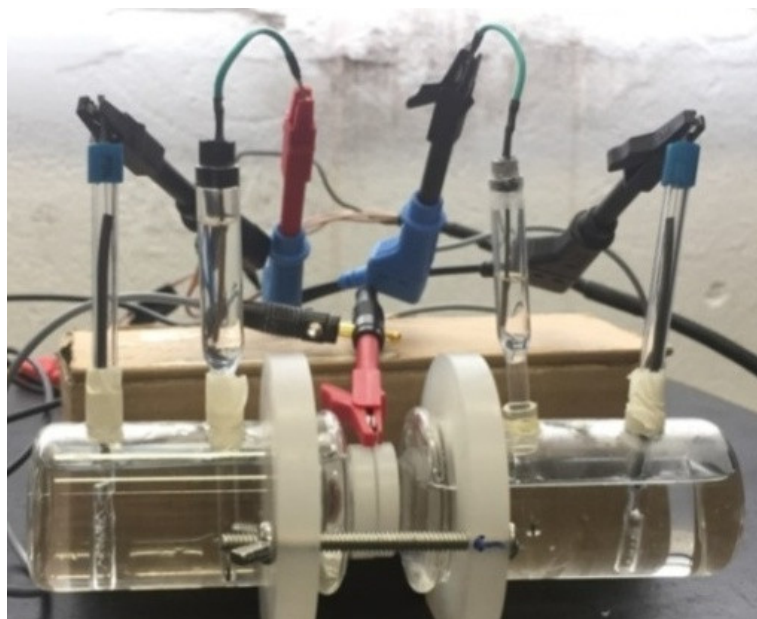


Figura 3.1 — Célula eletroquímica empregada nas medidas de permeação de hidrogênio.

A solução de tampão borato aerada ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,3 M,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  0,075 M) pH 8,4 foi utilizada na região de detecção, o qual se manteve ao longo do experimento. Ademais, para se evitar a oxidação da amostra do lado anódico, o aço foi revestido com uma fina camada de níquel ( $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ ) (MODIANO et al., 2005 e 2008, CABRINI et al., 2020). Para oxidação do hidrogênio foi aplicado um potencial de 0 V vs.  $\text{Ag(s)}|\text{AgCl(s)}|\text{Cl}^-(\text{aq})$  (3 M KCl) que foi necessário para a retirada de hidrogênio da amostra. Conforme a norma ASTM Standards G-148 (2018) uma camada passiva é formada pela polarização anódica até que a corrente anódica de fundo fosse inferior a  $0,3 \text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ . Na região de saída do hidrogênio a membrana era polarizada anodicamente para oxidação de



hidrogênio. Esse procedimento é necessário para a retirada do hidrogênio retido nas amostras de aço.

Em um dos lados dos aços AISI 4140, AIAI 4130-M e AISI 4137-M foi feito um recobrimento de níquel para poder detectar o hidrogênio de forma mais efetiva, evitando assim a formação dos oxi-hidróxidos de ferro na superfície do aço. Superligas como o Inconel 718 possuem alta resistência à corrosão, devido à presença de óxidos de níquel e de cromo que formam uma camada passivante e assim protegem esse material do processo corrosivo.

No compartimento catódico, o lado de geração de hidrogênio, foram testados os seguintes valores de densidade de corrente: -1, -7 e -10 mA cm<sup>-2</sup> entre o aço (eletrodo de trabalho) e o eletrodo de platina (contra eletrodo). Os eletrólitos utilizados foram: ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 0,03M (18,55 g L<sup>-1</sup>), bórax (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) 0,075M (28,60 g L<sup>-1</sup>) e ácido Etilenodiamino tetra-acético (EDTA) 0,010M, uma solução tampão borato (TB) com pH 8,4 e NaCl 3,5%. O EDTA é um ácido hexaprótico (H<sub>6</sub>Y<sup>2+</sup>) que em solução aquosa se dissocia produzindo espécies aniônicas e no pH 8 a espécie predominante é o HY<sup>3-</sup>, conforme mostrado na Figura 3.2. Então, o EDTA ao se complexar com os íons ferrosos forma [FeHY]<sup>-</sup> minimizando a formação de oxi-hidróxidos de ferro na superfície do aço.

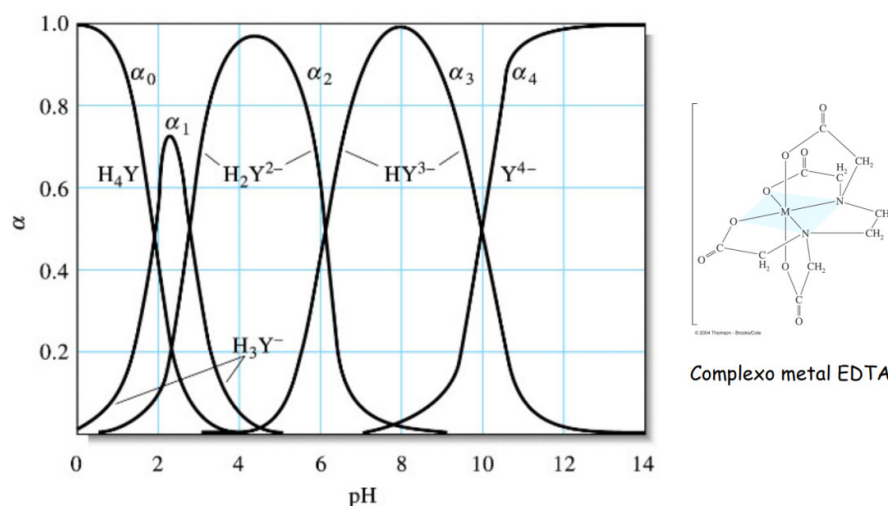


Figura 3.2 – Espécies aniônicas do EDTA em função do Ph (MATOS, 2012).

O esquema da montagem da célula pode ser observado pela Figura 3.2.

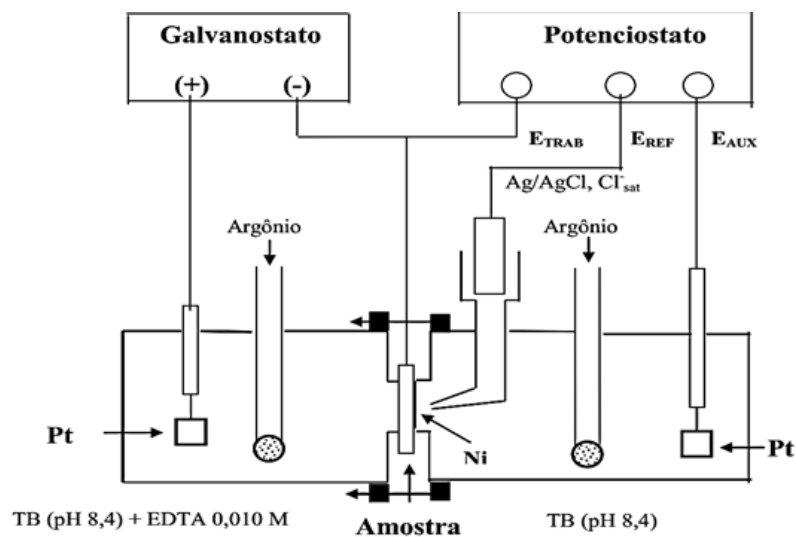


Figura 3.3 — Esquema da montagem da célula eletroquímica e os eletrólitos empregados.

O potenciostato utilizado na região de detecção foi o AUTOLAB PGSTA 302- F com modo flutuante e o galvanostato utilizado foi o AUTOLAB PGSTAT 20 com módulo de impedância, no compartimento referente à geração de hidrogênio. Os equipamentos são da Metrohm e utilizou-se o software Nova 2.1 para a realização dos procedimentos experimentais. Os dados obtidos foram exportados e os gráficos foram construídos no programa ORIGIN 6.0.

### 3.4. Caracterização eletroquímica no estudo da corrosão

As técnicas eletroquímicas utilizadas antes, durante e depois da permeação de hidrogênio nos aços AISI 4140, AISI 4130-M, AISI 4137-M e na superliga Inconel 718 (UNS N07718) foram: medição do potencial em circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Para os testes de caracterização eletroquímica (OCP e EIE) foi utilizada uma célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos: amostra de material metálico como eletrodo de trabalho, um contra eletrodo de platina,

um eletrodo de referência de  $\text{Ag(s)}|\text{AgCl(s)}|\text{Cl}^-(\text{aq})$ , a solução utilizada foi a de tampão borato (TB) com pH de 8,4 e NaCl 3,5%.

Os testes de caracterização eletroquímica foram realizados na região anódica das membranas metálicas antes e após a permeação de hidrogênio. Após a permeação era feito o lixamento da superfície para a retirada do filme de níquel e assim poder caracterizar eletroquimicamente apenas a superfície do aço. Estes ensaios foram conduzidos em meio não agitado, desaerado e a temperatura ambiente. A área da amostra exposta à solução foi de  $1,0 \text{ cm}^2$  e o volume de solução utilizada era de 60 mL.

O potenciostat utilizado para os testes de caracterização foi o AUTOLAB PGSTAT 30 com analisador de frequência FRA2 acoplado. Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluente (LAETE) e no Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste (LTAD) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

#### 3.4.1. Medição do potencial em circuito aberto ( $E_{\text{OCP}}$ )

O objetivo destes ensaios de evolução do potencial de circuito aberto é monitorar a evolução/ estabilização do potencial de circuito aberto ao longo tempo, antes e após a permeação de hidrogênio. O  $E_{\text{OCP}}$  foi investigado e observou-se que a estabilização ocorria após 1h de monitoramento. Estipulou-se esse tempo para todos os ensaios.

#### 3.4.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foram avaliadas as interfaces aços/eletrólito (tampão borato) antes e após a permeação de hidrogênio, após 1h de estabilização do potencial de circuito aberto realizavam-se os ensaios. Os espectros de impedância eletroquímica foram obtidos no intervalo de frequência de 10 mHz a 10 kHz, superpondo-se uma perturbação AC de 10 mV a um potencial dc igual ao potencial de circuito aberto da célula. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas a

temperatura ambiente. Para evitar interferências de campos elétricos e magnéticos externos, utilizou-se uma gaiola de Faraday. Os valores de resistência à transferência de carga foram obtidos a partir do *electrochemical circle fit do software* NOVA versão 2.1.

### **3.5. Caracterização superficial**

Para a caracterização topográfica e morfológica das amostras de aço na presença e na ausência de filme de níquel eletrodepositado foram utilizadas, respectivamente, a microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva. Também foram realizadas medidas de tensão superficial para escolha do melhor eletrólito para o banho de niquelação.

#### **3.5.1. Microscopia de força atômica (AFM)**

Para a caracterização topográfica dos filmes de níquel foi utilizado a microscopia de força atômica AFM Shimadzu do Instituto de Física (INFIS) da Universidade Federal de Uberlândia. As imagens topográficas foram feitas no modo dinâmico / modulação de amplitude, com pontas cantilever de silício monolítico que é silício altamente dopado.

#### **3.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram feitas em microscópio eletrônico de varredura modelo Zeiss Supra 40, acoplado a espectrômetro EDS. As ampliações utilizadas para avaliação morfológica foram de 20kx e 80x.

#### **3.5.3. Medidas de tensão superficial**

Existem vários métodos para a determinação de tensão superficial, o método escolhido foi o do anel. Este método de Du Nouy é muito simples,

coloca-se o anel na interface do eletrólito e mede-se a força necessária para ocorrer o destacamento do líquido, ou seja, a tensão superficial do líquido no momento de rompimento do contato entre a superfície e o anel. O equipamento utilizado foi o tensiômetro K10T da marca KRÜSS (Fig. 3.4).

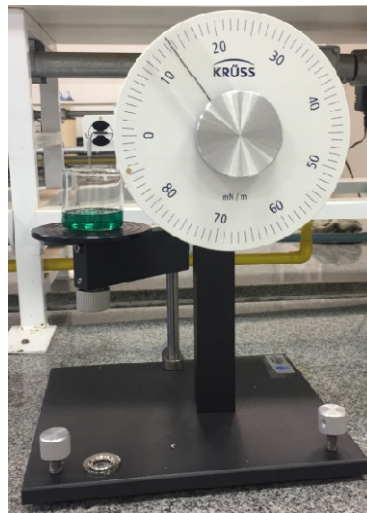


Figura 3.4 – Tensiômetro K10 T com placa e anel.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Preparação das amostras

As amostras foram cortadas via eletroerosão (Figura 4.1a) e o acabamento superficial de um dos lados foram realizados com o uso de lixas de granulometria de #320, #400, #600 #1200 (Figura 4.1b) e outro lado foi polido utilizando pasta de diamante como abrasivo com granulometrias de 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$  e panos de polimento contendo a mesma granulometria (Figura 4.1c). Em seguida foram colocadas em banho de ultrassom contendo acetona P.A. por 15min. A espessura das amostras é de 300  $\mu\text{m}$ .

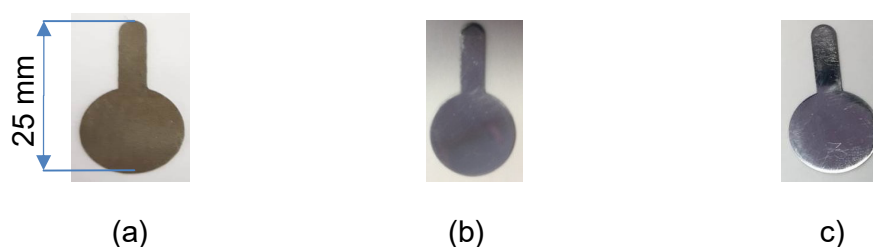


Figura 4.1 — Amostra para ensaios de permeação a) cortadas na eletroerosão, b) apenas lixada de um lado e c) polida do outro.

No lado da amostra lixada até a granulometria #600, foi feita a eletrodeposição, quanto mais rugoso for uma superfície melhor será aderência do filme de níquel eletrodepositado. O lado de geração de hidrogênio é também o lado de entrada do hidrogênio através da amostra, então fatores como Blistering (formação de cavidades subterrâneas planas, chamadas bolhas de hidrogênio, resultantes de pressão interna excessiva, geram protuberâncias na superfície) e possíveis danos causados pelo hidrogênio foram investigados pelas técnicas de caracterização superficial.

As amostras polidas dos aços AISI e da superliga Inconel na forma de discos de 14 mm de diâmetro e espessura de 0,3 mm foram empregadas como eletrodos de trabalho.

#### 4.2. Revestimento dos aços com níquel pelo processo de eletrodeposição

Os primeiros testes foram realizados numa amostra quadrada do aço AISI 4130-M com área de  $5,4 \text{ cm}^2$ , utilizando como eletrólito de eletrodeposição, uma solução de  $\text{NiCl}_2$  ( $60 \text{ g L}^{-1}$ ),  $\text{Ni}_2\text{SO}_4$  ( $300 \text{ g L}^{-1}$ ) e  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $40 \text{ g L}^{-1}$ ). Os sais de níquel são uma fonte de íons de níquel na solução, para que se tenha um bom recobrimento. O ácido bórico é usado para tamponar a solução (pH 4,0), evitando a precipitação do hidróxido de níquel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ).

Para a realização da eletrodeposição foi utilizada uma fonte de corrente contínua (Figura 4.2) que estava conectada a uma placa de níquel (anodo e polo positivo) e ao aço (catodo polo negativo). O processo se dá por uma reação de oxirredução não espontânea devido à aplicação de uma corrente, utilizando uma fonte externa de alimentação e as reações que ocorrem no anodo e no catodo estão mostradas nas Equações 2.20 a 2.25. Por ser uma eletrodeposição controlada pela corrente, é chamada eletrodeposição galvanostática (eletrólise). Esse processo também pode ser controlado por potencial constante (modo potenciostático).

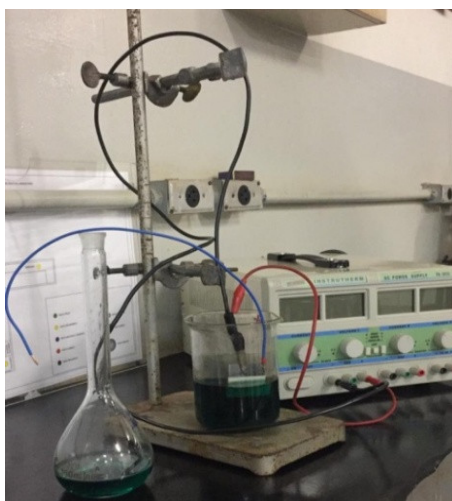


Figura 4.2 — Primeiro teste de eletrodeposição na amostra de aço.

Desta maneira, de um lado há a redução no cátodo que é o polo negativo e do outro lado uma oxidação no ânodo, polo positivo. As reações que acontecem no cátodo são as reações de redução, que no caso é a deposição de níquel sobre a superfície da amostra e a formação de bolhas de hidrogênio (Equações 2.20 a 2.22). A eletrodeposição de níquel sobre a superfície de materiais, como bijuterias, é bastante utilizada visando uma melhor aparência ou uma proteção dos mesmos a processos corrosivos.

Ao aplicar uma corrente sobre o sistema, além da redução do níquel também estará ocorrendo a redução da água e a formação de hidrogênio molecular, esse processo pode ser visualizado pelas bolhas geradas no eletrodo de aço. Essas bolhas podem atrapalhar no recobrimento do material, por isso utiliza-se de surfactantes que ajudam a reduzir a tensão superficial da água, aumentando a molhabilidade da superfície do aço, favorecendo a formação de um filme de níquel mais homogêneo.

As reações no ânodo são as de oxidação. Então, a placa de níquel sofre oxidação, fornecendo íons níquel para que a concentração dos mesmos se mantenha constante ao longo do experimento de eletrodeposição, evitando assim o surgimento de uma polarização por concentração. As reações que ocorrem no polo positivo são (Equações 2.23 a 2.25).

Para haver o recobrimento de apenas um lado da amostra utilizou-se uma fita Kapton de 1 mm de espessura que se mostrou eficiente. Esses primeiros testes foram realizados em uma amostra quadrada de AISI 4130-M (área da amostra = 5,4 cm<sup>2</sup>) com a solução de banho de Watts apresentaram uma superfície opaca, amarelada e um revestimento heterogêneo (Figura 4.3).



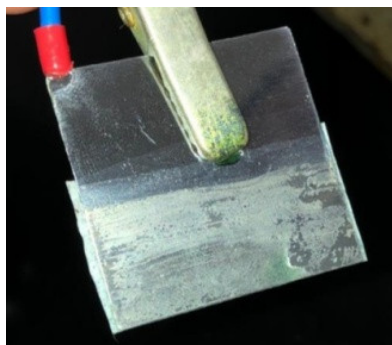


Figura 4.3 — Resultado da primeira eletrodeposição.

Buscaram-se outras soluções que poderiam resultar em um melhor revestimento. Assim, com base na pesquisa de Vianna (2017), outra solução para eletrodeposição do filme de Ni foi empregada a partir de banho de Watts contendo 500 mL de solução:  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,91 M;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,13 M;  $\text{H}_3\text{BO}_4$  0,32 M;  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,11 M e dodecil (lauril) sulfato de sódio 0,5 mM. O surfactante foi usado para aumentar a molhabilidade do aço e foi aplicado uma corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  por 10 min.

Para se verificar a atuação desses novos reagentes na formação da camada de eletrodeposição, analisou-se a variação da tensão superficial dos diferentes eletrólitos, visando a redução da tensão entre a interface líquido-gás para auxílio do revestimento (PINHEIRO, 2014). Neste estudo foram realizadas medidas de tensão superficial das soluções de eletrodeposição apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1– Teste de tensão superficial de diferentes soluções.

Solução	Tensão Superficial / $\text{mNm}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}$	72,60
$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$	58,55
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,91M + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,13M + $\text{H}_3\text{BO}_4$ 0,32M + $\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,11M	30,60
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,91M + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,13M + $\text{H}_3\text{BO}_4$ 0,32M + Lauril 0,5mM	22,80
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,91M + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,13M + $\text{H}_3\text{BO}_4$ 0,32M + $\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,11M + Lauril 0,5mM	22,00

O primeiro teste realizado foi para aferir a confiabilidade do equipamento, realizou-se a medida da tensão superficial da água, sendo o valor encontrado igual o da literatura. O segundo teste foi analisado a tensão superficial do banho de Watts ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ ), em seguida a terceira análise adicionou-se o ácido acético ( $6.8 \text{ g L}^{-1}$ ) ao banho de Watts, a quarta análise consistiu na adição de lauril ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) ao banho de Watts e por último analisou-se a tensão superficial do banho de Watts com  $6.8 \text{ g L}^{-1}$  de ácido acético e  $1 \text{ g L}^{-1}$  de lauril.

Nesse primeiro teste de eletrodeposição do níquel, utilizando-se 0,11M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , houve a formação de uma camada opaca, não apresentando uma boa homogeneidade. Já no segundo teste, com a adição de 0,0005M Lauril, observou-se a presença de bolhas na superfície do catodo, que não permitiram uma boa fixação da camada de níquel no aço. No entanto, neste eletrólito o filme apresentou uma maior homogeneidade, mais liso e brilhante. Já o terceiro teste, contendo o ácido acético e o Lauril, resultou em um filme com uma melhor homogeneidade e brilho, sem a formação de bolhas (Figura 4.4). Além disso, para evitar-se a formação de bolhas durante a eletrodeposição, utilizou-se um agitador magnético para eliminar as bolhas na superfície do catodo. Os agentes tensoativos (moléculas híbridas com uma parte hidrofílica e outra lipofílica) reduzem de forma apreciável, a tensão superficial da água, pois tendem a se absorver nas interfaces (DALVIN, 2011). Na superfície do líquido,

a parte hidrofílica da substância tensoativa adere as moléculas da água, quebrando suas atrações intra-moleculares e conseqüentemente diminuindo dessa forma a tensão superficial da solução, (conforme verificado na Tabela 4.1) e proporcionando um aumento na molhabilidade da superfície do material.



Figura 4.4 – Amostra AISI 4140 eletrodepositada (com níquel) com todos os reagentes ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,91 M +  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,13 M +  $\text{H}_3\text{BO}_4$  0,32 M +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,11 M + Lauril 0,5 mM).

Foi realizada a microscopia de varredura eletrônica associada a espectroscopia por energia dispersiva (MEV/EDS) do aço contendo o revestimento de níquel eletrodepositado. A morfologia do filme de níquel eletrodepositado foi compacto e revestiu o aço de forma homogênea, apresentando pequenas irregularidades, conforme mostrado na Figura 4.5. Por meio do EDS foi possível detectar a presença do elemento níquel na superfície da amostra do aço (Fig. 4.6 e Tabela 4.2), comprovando que a superfície do aço do lado de detecção foi revestida com o filme de níquel eletrodepositado.

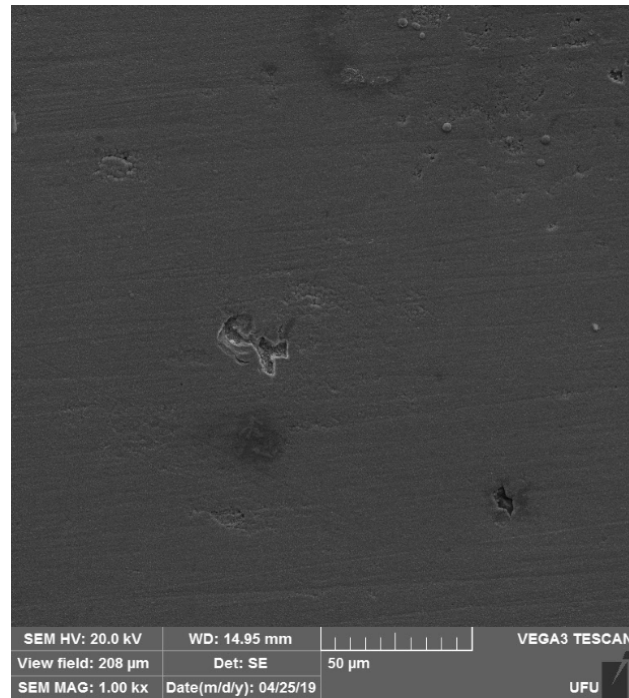


Figure 4.5 — Microscopia eletrônica de varredura do filme de níquel sobre a superfície do aço AISI 4130-M.

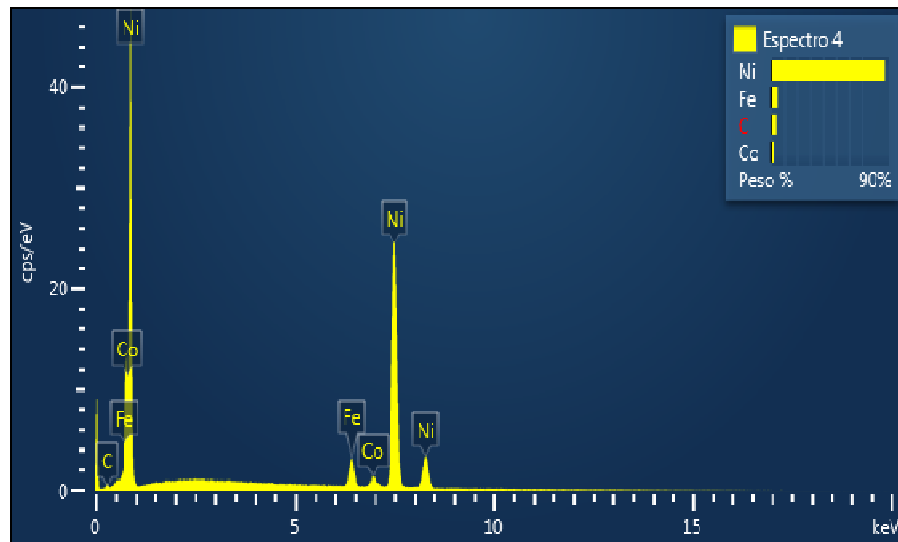


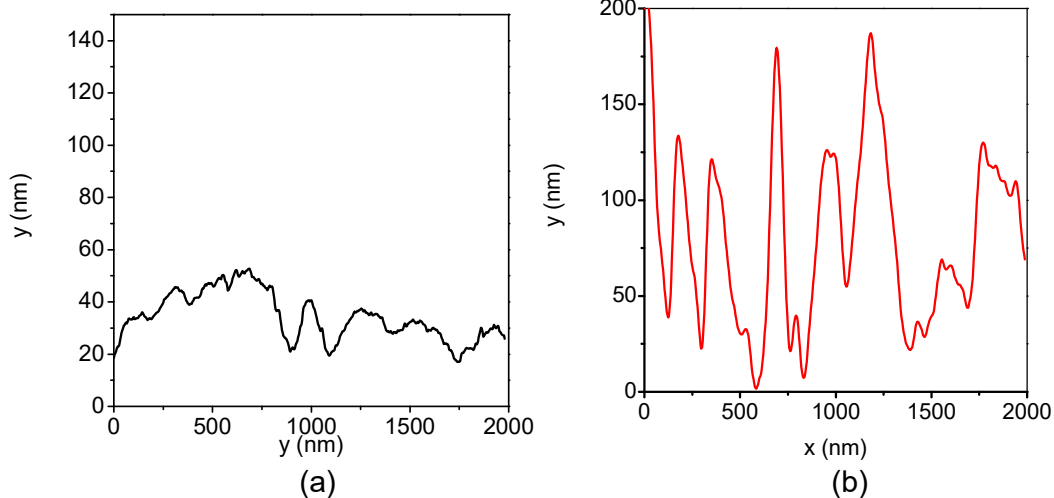
Figure 4.6 — Espectroscopia por energia dispersiva do filme de níquel sobre a superfície do aço AISI 4130-M.

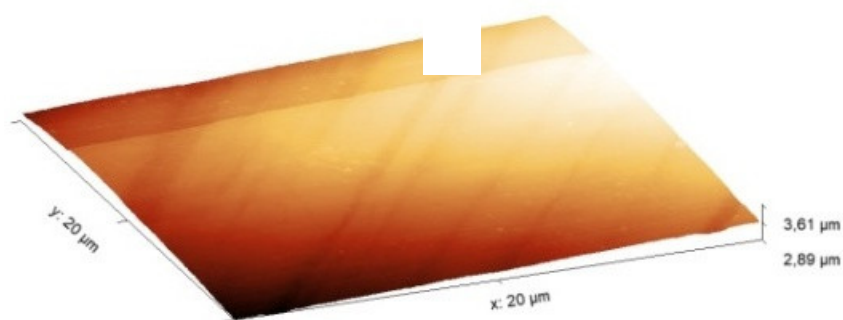
Tabela 4.2 — Análise da composição química do revestimento de níquel sobre o aço AISI 4130-M por espectroscopia de energia dispersiva.

Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%
C	Série K	0,45	0,00455	4,76	0,50
Fe	Série K	7,07	0,07071	5,35	0,10
Ni	Série K	91,54	0,91537	87,05	0,48
Total				100.00	

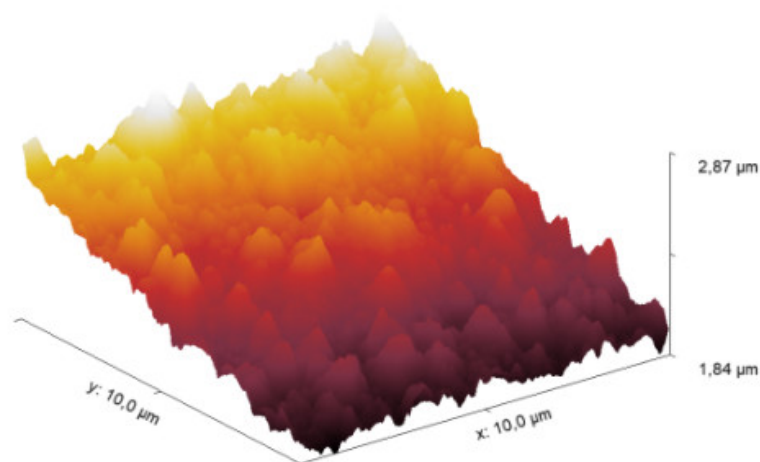
Na Figura 4.7b exibe o lado niquelado onde se observa saliências e reentrâncias devido à formação da camada de níquel e foi possível verificar uma rugosidade de 59 nm (Fig. 4.7). Já na Figura 4.8a observa-se a caracterização topográfica por microscopia de força atômica (AFM) do aço sem o revestimento pelo filme de níquel eletrodepositado.

Figura 4.7 — Rugosidade do aço a) sem eletrodeposição; b) e com eletrodeposição de níquel.





a)



b)

Figura 4.8 — Imagens topográficas obtidas por AFM das amostras de aço a) sem eletrodeposição; b) e com eletrodeposição de níquel.

### 4.3. Medida eletroquímica para determinação do coeficiente de difusão do hidrogênio em amostras de aço

Para a obtenção da corrente anódica do hidrogênio foi necessária a realização de uma eletrodeposição de níquel sobre a superfície dos aços AISI. Os cronoamperogramas são referentes às curvas de permeação do hidrogênio através dos aços AISI e da superliga de Inconel 718 (Figura 4.9 – 4.13). A corrente anódica de oxidação do hidrogênio permite o monitoramento direto e

preciso da corrente de permeação, por isso a técnica de permeação eletroquímica é considerada bastante sensível.

A primeira etapa do processo de permeação consiste na aplicação do potencial anódico na região de detecção, sem a geração da corrente, para que se retire o hidrogênio retido na amostra, espera-se até que a corrente anódica seja menor que  $0,5 \mu\text{A cm}^{-2}$  para se aplicar uma corrente catódica na região de geração de hidrogênio (I), na primeira curva de permeação do aço AISI 4140, como o valor observado pela corrente anódica começou em  $0,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ , logo já se aplicou a carga de geração de hidrogênio. O aumento lento da corrente de permeação pode indicar a formação de óxidos ou hidróxidos de ferro ou mesmo bolhas na superfície da membrana metálica na região de geração de hidrogênio (II). Quando se estabelece um gradiente de concentração, há formação de um estado estacionário, ocorreu a saturação de hidrogênio na amostra e a corrente atingiu um valor máximo que não varia com o tempo (III). A dessorção do hidrogênio é marcada pela queda vertiginosa da corrente anódica, após o cessamento da geração de hidrogênio (IV).

Para a determinação da difusibilidade, permeabilidade e solubilidade foram utilizadas as equações 2.13 – 2.16, respectivamente. Os valores de difusividade e solubilidade do hidrogênio estão mostrados na Tabela 4.3 para os diferentes aços AISI analisados.

Tabela 4.3 — Valores de coeficiente de difusão, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio obtidos a partir das curvas de permeação de hidrogênio para os aços AISI (4140, 4130-M e 4137-M) com e sem revestimento de níquel, em tampão borato contendo EDTA 0,01 M (pH 8,4) e NaCl 3,5%.

Eletrodo	Elet. Ger. de H <sub>2</sub>	<i>i</i> / mA cm <sup>-2</sup>	Rev.	<i>t</i> <sub>lag</sub> / s	<i>D</i> / 10 <sup>-8</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	<i>P</i> / 10 <sup>-12</sup> mol cm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	<i>S</i> / 10 <sup>-4</sup> mol cm <sup>-3</sup>
AISI 4130-M	NaCl 3,5%	-7	Ni	2124	21,18	2,62	0,12
		-10	Ni	900	50,00	3,20	0,06
		-25,2	Ni	1044	43,10	2,87	0,07
		-180	Ni	1224	36,76	4,11	0,11
	TB +EDTA	-7	-	18936	2,37	0,76	0,31
		-7	Ni	7884	5,70	17,8,	3,12
-10		Ni	1764	25,51	10,8,	0,42	
AISI 4140	TB +EDTA	-1	Ni	20880	2,15	2,23	1,04
AISI 4137-M	TB +EDTA	-1	Ni	26784	1,68	0,57	0,34
		-7	Ni	17532	2,57	17,0,	6,62
		-10	Ni	1764	25,5,	10,8,	0,42

Observa-se na Tabela 4.3 que o aço AISI 4143-M a -7 mA cm<sup>-2</sup> na presença e na ausência do revestimento de níquel apresentam diferenças nos valores de *t*<sub>lag</sub> e conseqüentemente nos valores de difusibilidade do hidrogênio. Na ausência do revestimento de níquel ocorre o crescimento de um filme de óxido de ferro que dificulta a difusão do hidrogênio atômico. Sabe-se que o coeficiente de difusão do hidrogênio (*D*) medido num filme de óxido de ferro varia entre 10<sup>-18</sup> e 10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> (BRUZZONI; GARAVAGLIA, 1992).

Então, na presença do filme de óxido, há a necessidade de um maior tempo para começar a ocorrer a saturação da superfície metálica com o hidrogênio, ocasionando em uma diminuição nos valores dos coeficientes de difusão do hidrogênio obtidos nas amostras de aço sem o revestimento do



níquel quando comparado com aquelas revestidas, independente da densidade de corrente catódica empregada e do aço investigado.

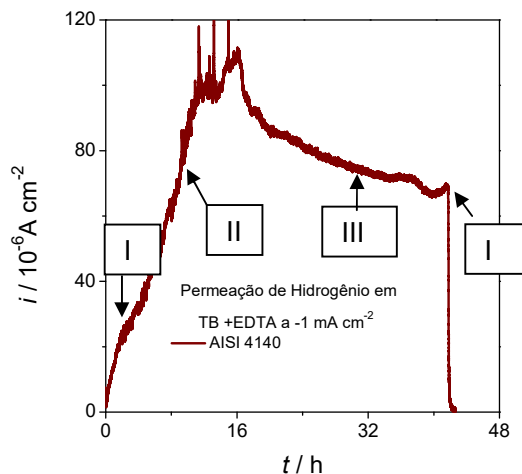


Figura 4.9 – Curvas de permeação de hidrogênio obtidas para o aço AISI 4140(-----) com o revestimento de níquel na região de detecção em tampão borato mais EDTA 0,01M (pH 8,4) durante a geração de hidrogênio molecular a  $-1 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $E_{\text{aplic.}} = 0,3 \text{ V (Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{Cl}^{-1}_{(aq)})$ .

O maior valor de difusividade do hidrogênio no aço AISI 4140 é decorrente do hidrogênio ter percorrido um caminho mais favorável com sítios aprisionadores mais fracos, tais como: discordâncias e contorno de grãos (MOLTER, 2017; SILVA, 2016).

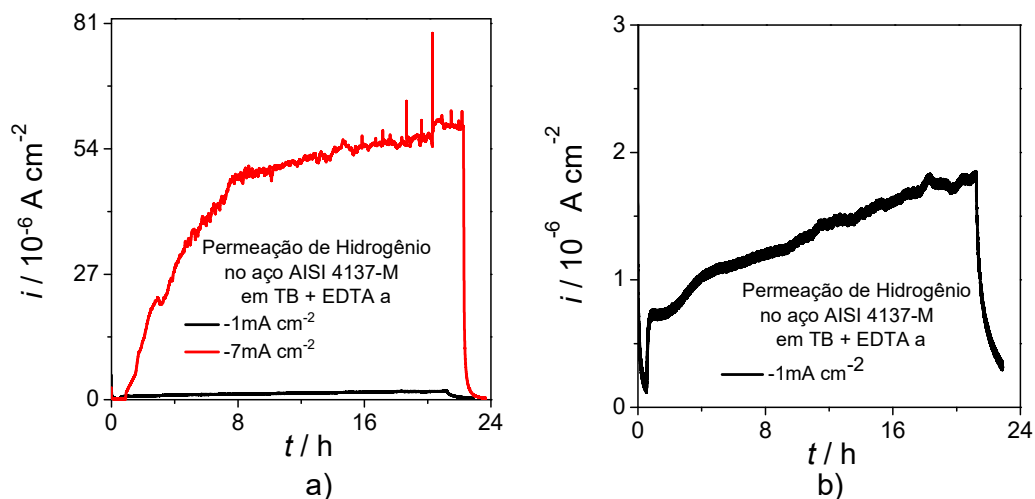


Figura 4.10 — Curvas de permeação de hidrogênio obtidas para o aço AISI 4137-M com o revestimento de níquel na região de detecção em tampão borato mais EDTA 0,01M (pH 8,4) durante a geração de hidrogênio molecular a a)  $-1 \text{ mA cm}^{-2}$  (-----) e b) a  $-7 \text{ mA cm}^{-2}$  (-----).  $E_{\text{aplic.}} = 0 \text{ V (Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{Cl}^{-1}_{(aq)})$ .

Comparando-se os cronoamperogramas da Figura 4.10, referentes à permeação do hidrogênio pela amostra de aço AISI 4137-M em diferentes densidades de corrente de geração de hidrogênio. Observou-se no cronoamperograma da amostra de aço AISI 4137-M quando submetido a  $-7 \text{ mA cm}^{-2}$ , houve um aumento significativo do valor de corrente anódica do hidrogênio quando comparado com o valor obtido para a mesma amostra submetida a  $-1 \text{ mA cm}^{-2}$ . A maior corrente catódica aplicada na geração de hidrogênio resultou em uma maior redução do  $\text{H}^+$  para hidrogênio, portanto, há neste sistema, uma maior quantidade de hidrogênio disponível para se difundir pelo material (KAZUM; KANNAN, 2017).

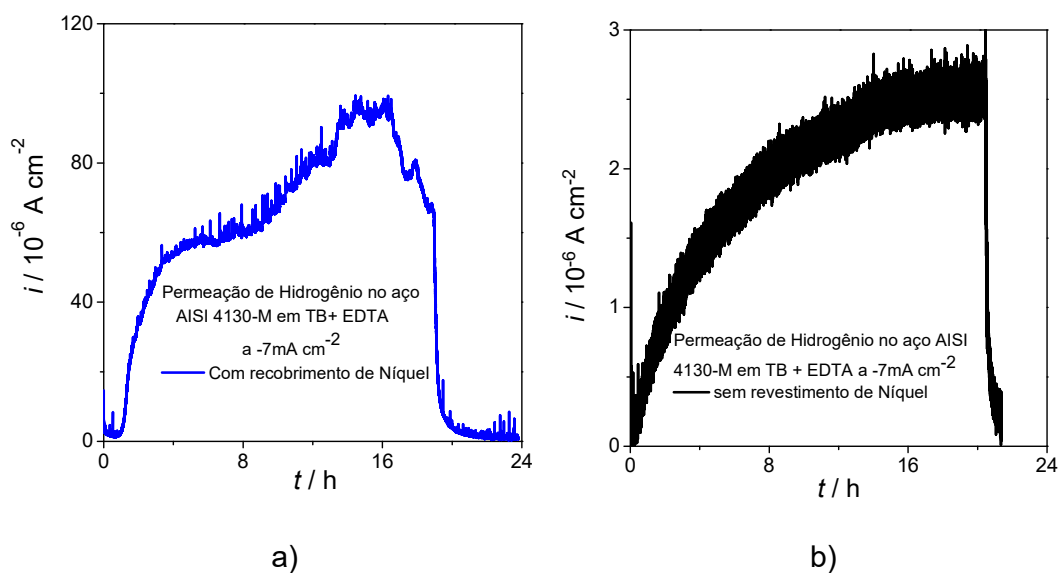


Figura 4.11 — Curvas de permeação de hidrogênio obtidas para o aço AISI 4130-M a) com (----) e b) sem (-----) o revestimento de níquel na região de detecção em tampão borato mais EDTA 0,01M (pH 8,4) durante a geração de hidrogênio molecular a  $-7\text{mA cm}^{-2}$ .  $E_{\text{aplic.}} = 0\text{ V (Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{Cl}^{-1}_{(aq)})$ .

Comparando-se os cronoamperogramas da Figura 4.11, na ausência do revestimento de níquel (Figura 4.11b), há uma diminuição significativa no valor da densidade de corrente anódica do cronoamperograma do aço AISI 4130-M devido ao potencial anódico aplicado no lado de detecção da célula, o qual oxida os íons de ferro, favorecendo o espessamento da camada de óxido e promovendo a passivação da superfície do aço. Essa passivação provoca uma polarização ôhmica ao sistema que dificulta a detecção da corrente anódica do hidrogênio (MANOLATOS, et al., 1995, BRUZZONI; RIECKE, 1994). O aparecimento de um segundo platô de estabilização na Figura 4.11a sugere a formação de hidretos durante a difusão do hidrogênio no aço (FAGUNDES, et al., 2009; DOS SANTOS, et al., 2004).

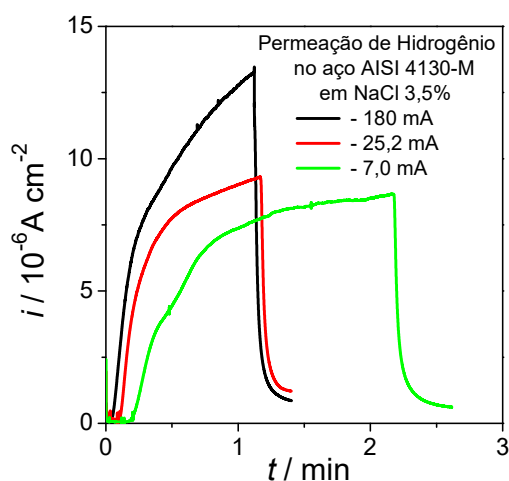


Figura 4.12 — Curvas de permeação de hidrogênio obtidas para o aço AISI 4130-M com o revestimento de níquel na região de detecção em meio de NaCl 3,5% (pH 3) durante a geração de hidrogênio molecular a  $-7 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-25,2 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-180 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $E_{\text{aplic.}} = 0 \text{ V (Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{Cl}^{-1}_{(\text{aq})})$ .

Observa-se que os valores de densidade de corrente anódica do hidrogênio obtidos para o aço AISI 4130-M em NaCl 3,5% (Figura 4.12) são bem inferiores àqueles obtidos para o mesmo aço em meio de tampão borato (Figura 4.11a)) para a densidade aplicada de  $-7 \text{ mA cm}^{-2}$ . Essa diminuição do valor de densidade de corrente anódica obtida em meio de NaCl 3,5% é devido à intensificação do processo de formação de óxi-hidróxidos de ferro na superfície do aço em meios mais agressivos.

Na Tabela 4.3 observa-se um aumento da solubilidade, permeabilidade, difusibilidade do hidrogênio quando aumenta a densidade de corrente de  $-7 \text{ mA cm}^{-2}$  para  $-25,2 \text{ mA cm}^{-2}$  em meio de NaCl 3,5%. A entrada de uma maior quantidade de hidrogênio no filme passivo pode resultar na sua hidratação, portanto, num aumento da razão  $\text{OH}^- / \text{O}^{2-}$  que irá acelerar as substituições dos íons  $\text{OH}^-$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  presentes nos filmes de óxido pelos íons cloreto, ocasionando uma diminuição da resistência à corrosão do filme passivante e favorecendo assim o processo corrosivo no aço (FREIRE, 2005).

Kazum e Kannan (2017) também investigaram o efeito da corrente de carga de hidrogênio catódico na difusividade efetiva do hidrogênio em aços bainíticos nanoestruturados, e observaram que com o aumento na densidade

da corrente de carga de hidrogênio (de 10, 20 e 30 mA cm<sup>-2</sup>), ocorreu um aumento da difusividade do hidrogênio do aço (de 34% a 150%). O tempo necessário para a chegada do primeiro hidrogênio no lado da detecção ( $t_b$ - tempo de breakthrough) decai com aumento da corrente de carga, indicando que o hidrogênio se difunde mais rapidamente do lado catódico para o anódico.

Curvas de permeação sucessivas de hidrogênio para os aços AISI 4137-M e AISI 4130-M estão mostradas na Figura 4.13. Observa-se na Tabela 4.4 que maiores valores de corrente anódica são obtidos na segunda permeação devido ao preenchimento dos sítios aprisionadores irreversíveis na primeira permeação, aumentando assim a mobilidade atômica na microestrutura. (ZAFRA et al., 2020).

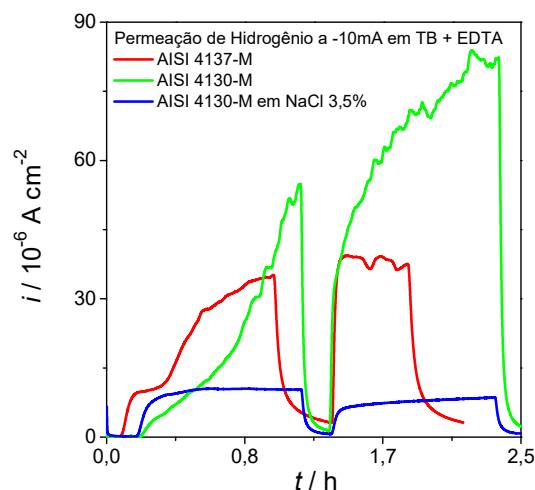


Figura 4.13 — Curvas de permeação de hidrogênio obtidas para a) os aços AISI 4137-M e AISI 4130-M com o revestimento de níquel na região de detecção, em tampão borato mais EDTA 0,01M (pH 8,4) e NaCl 3,5% (pH 3) durante a geração de hidrogênio molecular a -10 mA cm<sup>-2</sup>.  $E_{\text{aplic.}} = 0 \text{ V}$  ( $\text{Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{Cl}^{-1}_{(aq)}$ ).

Tabela 4.4 — Valores de coeficiente de difusão, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio obtidos a partir das curvas de permeação de hidrogênio para os aços AISI 4130-M com revestimento de níquel em tampão borato contendo EDTA 0,01 M (pH 8,4) e NaCl 3,5%.

Aço	Elet. Ger. H <sub>2</sub>	i / 10 <sup>-3</sup> A cm <sup>-2</sup>	Rev.	t <sub>lag</sub> / s		D / 10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>		P / 10 <sup>-12</sup> mol cm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>		S / 10 <sup>-4</sup> mol cm <sup>-3</sup>	
				1°	2°	1°	2°	1°	2°	1°	2°
AISI 4130-M	BB + EDTA	-10	Ni	2252	650	0,19	0,69	16,6	25,5	0,83	0,37
	3,5% NaCl			192	132	2,34	3,41	10,8	2,01	0,04	0,01

Contudo, no segundo transiente de permeação de hidrogênio do AISI 4130-M em NaCl 3,5% há uma diminuição do valor da corrente anódica de oxidação do hidrogênio (Figura 4.13) devido à formação de um filme passivo no compartimento catódico que atua como uma barreira à entrada de hidrogênio e também aumenta a taxa de recombinação dos átomos de hidrogênio, pois em ambientes mais agressivos, o aço está num estado ativo (TURBULL, et al., 1989).

#### 4.3.1. Inconel 718

Os valores de difusividade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio extraídos da curva de permeação da superliga de Inconel 718 (Fig 4.14) estão apresentados na Tabela 4.5.

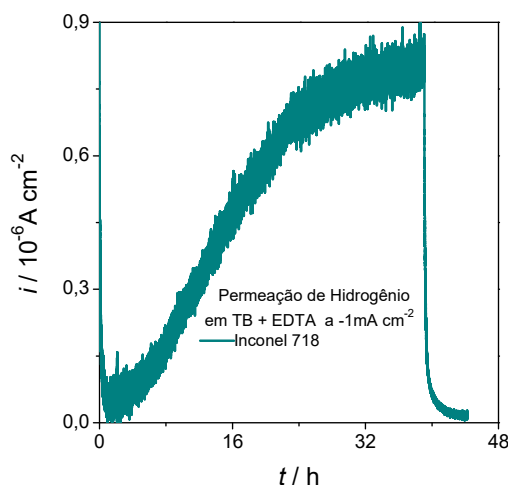


Figura 4.14 — Curvas de permeação de hidrogênio obtidas para a superliga Inconel 718 (UNS N07718) (-----) sem o revestimento de níquel, em tampão borato mais EDTA 0,01M (pH 8,4) durante a geração de hidrogênio molecular a  $-1 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $E_{\text{aplic.}} = 0,3 \text{ V (Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{Cl}^{-1}_{(aq)})$ .

Tabela 4.5 — Valores de coeficiente de difusão, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio obtidos a partir das curvas de permeação de hidrogênio para o Inconel 718 sem revestimento, em tampão borato contendo EDTA 0,01 M (pH 8,4).

Eletrodo	Elet. Ger. H <sub>2</sub>	$i / 10^{-3}$ A cm <sup>-2</sup>	Rev.	$t_{\text{lag}} /$ s	$D / 10^{-8}$ cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$P / 10^{-12}$ mol cm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$S / 10^{-4}$ mol cm <sup>-3</sup>
Inconel 718	TB +EDTA	-1 -10	- -	63720 576	0,71 78,12	0,24 0,17	0,34 0,002

Observa-se o valor de densidade de corrente da superliga 718 (obtido após atingir o estado estacionário) é inferior àquela obtida para os aços AISI, devido à alta concentração de defeitos que atuam como sítios irreversíveis de armadilhas de hidrogênio nesse aço. A menor difusividade da superliga 718 é devido à presença de precipitados de carboneto de cromo na matriz da superliga Inconel 718, que provavelmente funcionou como armadilhas irreversíveis. Os valores de coeficiente de difusão estão coerentes com os encontrados na literatura, apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 — Resumo dos parâmetros de permeação para aço na literatura.

Ref.	Eletr.	Carreg de H <sub>2</sub>	Revest.	D/10 <sup>-8</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	P/10 <sup>-12</sup> mol cm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	S/10 <sup>-5</sup> mol cm <sup>-3</sup>
Modiano, 2004	ABNT 10B22 boro	BB + 0,1M EDTA	-	0,9	0,5	5,55
			Ni	1,1	4,3	39
			Pd	0,8	5,3	66,25
Vianna, 2017	API 5L X80	10% H <sub>2</sub> S NaCl 3,5%	Ni	74,9	78	130
		100% H <sub>2</sub> S NaCl 3,5%		153	1090	7840
Wang, et al. 2018	X52(30° C)	H <sub>2</sub> S	Ni	29,1	22.2	7,63
Xue et al., 2011	X80	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pd	200	520	26
Ayesha et al., 2017	X70	1N NaOH	-	2 - 401	3 - 242	15 – 8,52
BruzzonieGavagli, 2013	Filme de óxido de Fe	-	-	2,4x10 <sup>-9</sup>	-	-
Velasco, 2007	Ferro puro	-	-	1x10 <sup>3</sup>	-	-
	Pd	-	-	1x10	-	-
	Ni	-	-	1x10 <sup>-1</sup>	-	-
Gangloff e Somerday, 2012	Inconel 718	-	Pd	10,7x10 <sup>2</sup>	1,13x10 <sup>6</sup> / MPa <sup>1/2</sup>	105x10 <sup>3</sup> / MPa <sup>1/2</sup>
	Aços austeníticos	-	Pd	5,76x10 <sup>2</sup>	2,81 x10 <sup>6</sup> / MPa <sup>1/2</sup>	487 x10 <sup>3</sup> / MPa <sup>1/2</sup>
Chen e Wu, 1992	AISI 4140	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ni	174	22,5	0,13
Zafra, et al., 2020	AISI 4140	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,25 g L <sup>-1</sup> As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd	270	-	-
Silva, 2016	2,25Cr-1Mo-0,25V	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,2 mg L <sup>-1</sup> As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	4,2-17	13-18	1,03-3,73
Autora	AISI 4130-M	NaCl 3,5% TB + 0,1M EDTA	Ni	50 – 21,18	3,20-2,62	0,6-012
			Ni	25,5 - 5,7	17,8 - 10,8	3,11 – 0,42
			-	2,37	0,76	0,31
	AISI 4137-M	TB + 0,1M EDTA	Ni	25,5 - 1,68	17 – 0,57	6,62 – 0,34
	AISI 4140	TB + 0,1M EDTA	Ni	2,15	2,23	10,4
Inconel 718	TB + 0,1M EDTA	-	78,1 – 0,71	0,24 – 0,17	3,4 – 0,02	

Os materiais apresentaram diferentes coeficientes de difusão de hidrogênio como apresentado nas Tabelas 4.3 - 4.5. Materiais austeníticos como a superliga Inconel 718 apresentam baixa difusividade do hidrogênio, cerca de  $6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , quando compara com aços ferríticos que possuem



uma alta difusividade do hidrogênio, em torno de  $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Isso é devido à presença de precipitados de carboneto de cromo na matriz da superliga Inconel 718, que provavelmente funciona como armadilhas irreversíveis.

Em geral, a difusividade do hidrogênio na microestrutura austenítica ( $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) é muito menor quando comparado com a microestrutura ferrítica ( $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). A estrutura cúbica de face centrada presente na austenítica possui interstícios maiores do que a estrutura cúbica de corpo centrada da ferrita, assim a austenita dissolve mais hidrogênio que a ferrita por isso a solubilidade de hidrogênio na primeira é maior. Enquanto na estrutura martensítica a difusibilidade do hidrogênio ( $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) é menor que na ferrita, porém maior do que na austenita. E por ter alta densidade de discordância que aprisionam o hidrogênio, a martensita possui uma maior solubilidade que a ferrita.

A diferença dos aços utilizados para o estudo está na composição deles, pois a microestrutura presente em todos é a martensítica. O AISI 4140 possui 42% de cromo e 4% de molibdênio em sua composição, enquanto o AISI 4130-M possui 30% de cromo e 6% de molibdênio, e o AISI 4137-M possui 38% de cromo e 4% de molibdênio. A atuação dos elementos de liga interfere diretamente nas propriedades dos mesmos (SILVA, 2016;). Os efeitos do molibdênio na resistência à corrosão são notáveis, e estão diretamente relacionados à formação da camada passiva, auxiliando o cromo na manutenção desta camada, principalmente contra o ataque de cloretos, responsáveis pelo processo de corrosão localizada ou por pites (XU, et al., 2018).

#### **4.4. Técnicas eletroquímicas aplicadas ao estudo da corrosão**

Na caracterização eletroquímica dos aços AISI 4140, AISI 4137-M e da superliga de níquel 718 (UNS N07718), antes e após a geração de hidrogênio, foram empregadas as técnicas de: potencial de circuito aberto e impedância eletroquímica.

Estes testes foram realizados com ambos os lados do material, colocando-os num béquer e recobrando-os totalmente, o contra eletrodo

utilizado foi o de grafite. As amostras após permeadas foram lixadas na região de detecção de hidrogênio para a retirada da camada de níquel e para a caracterização eletroquímica da interface aço/eletrólito.

#### 4.4.1. Medidas de potencial em circuito aberto ( $E_{OCP}$ )

Visando analisar o efeito do hidrogênio sobre o potencial de equilíbrio do metal, a primeira análise realizada foram as medidas de potencial de circuito aberto. Para estabilização da camada passiva do óxido sobre o aço foi necessário 1h (Figura 4.15-4.16), os valores dos potenciais estabilizados podem ser analisados na Tabela 4.7.

Em todas as curvas de potencial de circuito aberto, observa-se um aumento nos valores de potenciais para valores mais positivos durante 1 hora de ensaio. Isso indica a presença do óxido  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , formado ao ar, que recobre a superfície e protege o aço (SILVA, 2007).

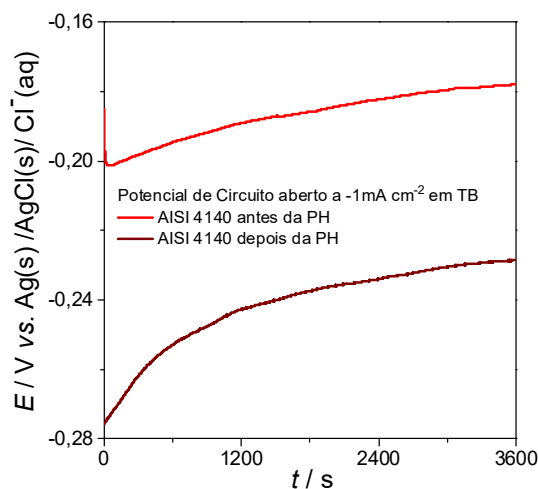
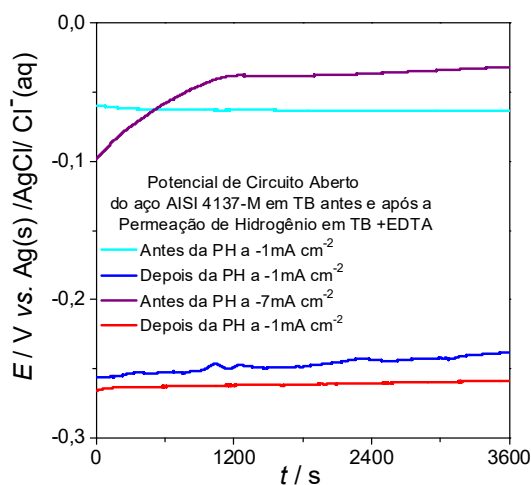


Figura 4.15 — Potencial de circuito aberto dos aços AISI 4140 em tampão borato (pH 8,4) antes e após 40 h de geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1\text{mA cm}^{-2}$ .



Figural 4.16 — Potencial de circuito aberto do aço AISI 4137-M em tampão borato (pH 8,4) antes e após 25 h de geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1\text{mA cm}^{-2}$  e  $-7\text{mA cm}^{-2}$ .

Verifica-se na Figura 4.15 e 4.16 que o valor inicial de  $E_{\text{OCP}}$  para o aço AISI 4140 e para o AISI 4137-M é de  $-0,17\text{ V}$ ,  $-0,04$ , respectivamente (Tabela 4.7), e permanece praticamente constante durante todo o experimento, devido ao potencial da interface óxido / solução. Esse filme passivo (óxido) está sobre toda superfície do aço em contato com a solução de TB, protegendo-o, constituído basicamente por  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (MODIANO, 2005).

Tabela 4.7 — Valores do potencial em circuito aberto referentes a camada passiva obtidos na interface dos aços AISIs (4140 e 4137-M) em tampão borato (pH 8,4) antes e após a geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1\text{mA cm}^{-2}$  e a  $-7\text{mA cm}^{-2}$ .

Eletrodos	Permeação de Hidrogênio	Corrente de geração de $\text{H}_2$ $i / \text{mA cm}^{-2}$	Eletrólito	$E_{\text{OCP}}$ estabilizado/ V
AISI 4140	antes	-1	TB	-0,17
	depois			-0,22
AISI 4137-m	Antes	-1	TB	-0,04
	depois			-0,25
AISI 4137-m	Antes	-7	TB	-0,02
	depois			-0,27

Após a permeação de hidrogênio a  $-1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  durante 40 h em solução tampão borato (pH 8,4) o potencial de circuito aberto diminuiu para  $-0,22\text{ V}$  no caso do AISI 4140. Em comparação, o AISI 4137-M foi o que apresentou o menor  $E_{\text{OCP}}$  após a permeação de hidrogênio a  $-7\text{mA}$ , indicando que esse aço é mais suscetível à corrosão quando comparado aos demais. Neste caso, foi empregada uma maior densidade de corrente catódica o que ocasionou uma maior geração de hidrogênio na superfície dos aços estudados e da superliga Inconel, gerando uma instabilidade no filme de óxido formado. Esta instabilidade é provocada pela redução eletroquímica do óxido. O hidrogênio que está presente no óxido passivo como um próton, então, se recombina com o  $\text{O}^{2-}$ , formando  $\text{OH}^-$ , se alocando nos interstícios ou vacâncias. O hidrogênio consegue reduzir o íon férrico a íon ferroso, o que faz com que expanda a rede e diminua a estabilidade do filme (VELASCO, 2007).

#### *4.4.1.1. Inconel 718*

Potencial de circuito aberto (OCP) é o potencial de um eletrodo medido em relação a um eletrodo de referência. Este potencial pode corresponder, sob condições de idealidade, a um potencial de equilíbrio termodinâmico, obedecendo à equação de Nernst.

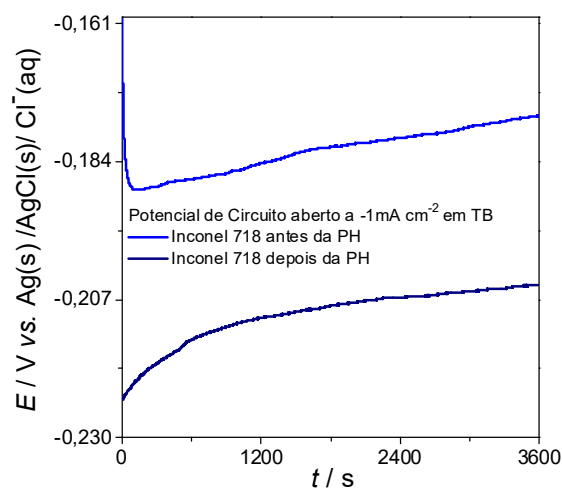


Figura 4.17 — Potencial de circuito aberto da superliga Inconel 718 (UNS N07718) em tampão borato (pH 8,4) antes e após 40 h de geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1\text{mA cm}^{-2}$ .

Tabela 4.8 — Valores do potencial em circuito aberto referentes a camada passiva obtidos na interface da superliga Inconel 718 (UNS N07718) em tampão borato (pH 8,4) antes e após a geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1\text{mA cm}^{-2}$ .

Eletródos	Permeação de Hidrogênio	Corrente de geração de $\text{H}_2$ $i / \text{mA cm}^{-2}$	Eletrólito	$E_{\text{OCP}}$ estabilizado/ V
Inconel 718	Antes	-1	TB	-0,16
	Depois			-0,20

Observa-se na Fig. 4.17 um aumento do potencial de OCP com o tempo devido à formação de uma camada passivante de óxido de cromo estável e espessa sobre a superfície da liga (AMIM, et al., 2014).

#### 4.4.2. Espectros de impedância eletroquímica dos aços AISI

A partir da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é possível determinar a resistência à transferência de carga do material antes e após a permeação de hidrogênio.

As EIE dos aços foram realizadas após a estabilização do potencial de circuito aberto durante 1 h em tampão borato (pH 8,4) antes e após a geração de hidrogênio (Figura 4.18 e 4.19). A partir dos diagramas de Nyquist, pode-se determinar os valores de resistência à transferência de carga dos aços antes e após a permeação de hidrogênio em meio de tampão borato (pH 8,4), conforme mostrado na Tabela 4.9.

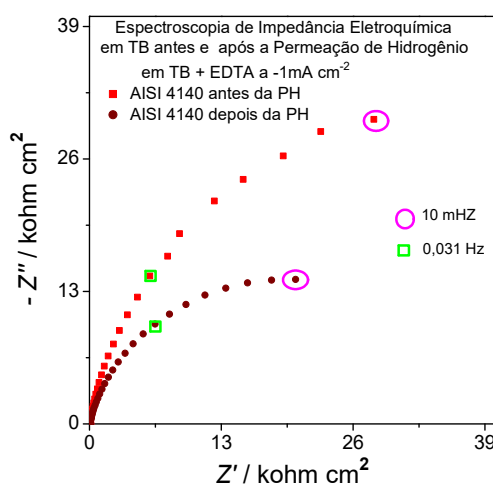


Figura 4.18 — Espectros de impedância de Nyquist do aço AISI 4140 em tampão borato (pH 8,4) após 1 h de potencial de circuito aberto, antes e após a de geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1\text{mA cm}^{-2}$ .

A Figura 4.18 mostra os diagramas de Nyquist do aço AISI 4140 em tampão borato (pH 8,4) antes e após a geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1\text{mA cm}^{-2}$ . Antes da permeação é possível observar que o aço AISI 4140 apresenta uma resistência a transferência de carga de  $89\text{ k}\Omega\text{ cm}^{-2}$ . O espectro de impedância obtido em TB após a permeação de hidrogênio mostra um arco capacitivo para o aço AISI 4140, indicando que o hidrogênio absorvido

na amostra modificou o filme de óxido, tornando-o instável. Isso porque ao se permear hidrogênio sobre a superfície do aço, ele reduz o filme de óxido passivo, transformando íons Fe (III) para íons Fe (II), e como o raio iônico do íon ferroso é maior que o íon férrico, há uma expansão da rede, gerando assim uma instabilidade no filme passivo, ocorrendo uma deterioração do mesmo (ZENG *et al.*, 2004).

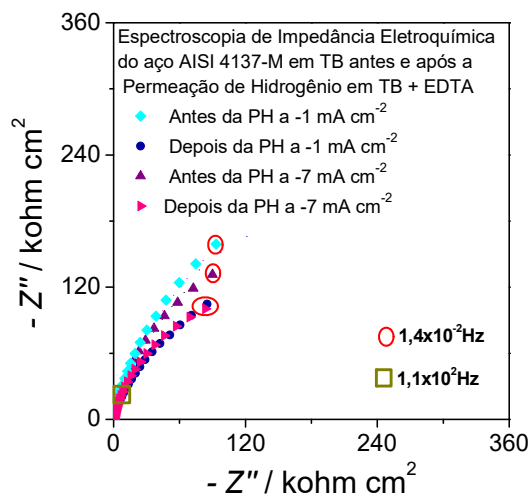


Figura 4.19 — Espectros de impedância de Nyquist do aço AISI 4137-M em tampão borato (pH 8,4) após 1 h de potencial de circuito aberto, antes e após a 25 h de geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1\text{mA cm}^{-2}$  e  $-7\text{mA cm}^{-2}$ . Área geométrica:  $1,0\text{ cm}^2$ .

Comparando-se os diagramas Nyquist para os aços AISI 4140 e 4137-M (Figuras 4.18 e 4.19), o AISI 4137-M foi que apresentou maior arco capacitivo, e mesmo após a permeação de hidrogênio em diferentes correntes de geração, o diâmetro deste arco permaneceu constante, indicando que não houve mudança no valor da resistência à transferência de carga após a permeação de hidrogênio (Figura 4.19).

Tabela 4.9 — Valores de resistência à transferência de carga para eletrodos AISI 4140 e do AISI 4137-M em tampão borato (pH 8,4) após 1 h de potencial de circuito aberto, antes e após a de geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1\text{mA cm}^{-2}$  e  $-7\text{mA cm}^{-2}$ .

Eletrodos	Permeação de Hidrogênio	Corrente de geração de $\text{H}_2$ $i / \text{mA cm}^{-2}$	Eletrólito	$R_{tc} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	Redução do $R_{tc} / \%$
AISI 4140	antes	-1	TB	89	58
	depois			37	
AISI 4137-m	Antes	-1	TB	500	60
	depois			200	
AISI 4137-m	Antes	-7	TB	471	53
	depois			220	

Yang *et al.* (1999) e Modiano (2004) verificaram que o filme de óxido passivo é um semicondutor, que ao ser permeado pelo hidrogênio, inverte sua condutividade, passando do tipo-p para o tipo-n, e de acordo com o modelo de bandas o tipo-n é o mais susceptível a corrosão. Isto ocorre, pois o hidrogênio dissolvido no aço ao ser ionizado diminui a concentração de espécies carregadas nas bandas de valência do tipo-p invertendo a sua condutividade para o tipo-n.

#### 4.4.2.1. Inconel 718

A partir da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica da Figura 4.20, foi possível obter os valores de resistência à transferência de carga da superliga antes e após a permeação de hidrogênio apresentados na Tabela 4.10.



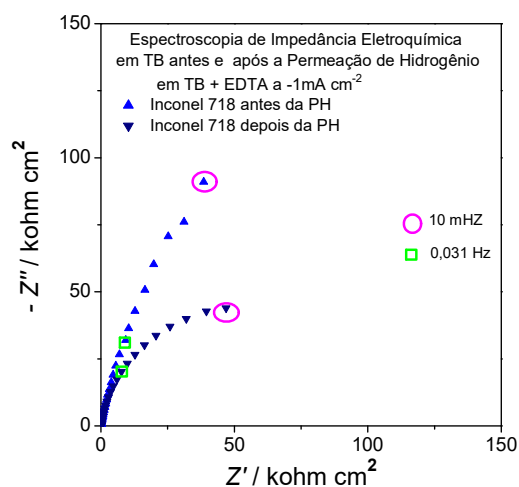


Figura 4.20 — Espectros de impedância de Nyquist da superliga de Inconel 718 (UNS N07718) em tampão borato (pH 8,4) após 1 h de potencial de circuito aberto, antes e após a de geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1\text{mA cm}^{-2}$ .

Tabela 4.10 — Valores de resistência à transferência de carga para a superliga Inconel 718 (UNS N07718) em tampão borato (pH 8,4) após 1 h de potencial de circuito aberto, antes e após a de geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1\text{mA cm}^{-2}$ .

Eletrodo	Permeação de Hidrogênio	Corrente de geração de $\text{H}_2$ $i / \text{mA cm}^{-2}$	Eletrólito	$R_{tc} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	Redução do $R_{tc} / \%$
Inconel 718	antes	-1	TB	481	79,21
	depois			100	

O Inconel 718 após a permeação foi que apresentou a maior redução do arco capacitivo (79,21%) após a permeação de hidrogênio (Figura 4.14), indicando que o hidrogênio desestabilizou a camada passivante de óxido formada sobre a superfície da liga. Apesar disso o valor da resistência a transferência de carga do Inconel 718 após a permeação de hidrogênio em tampão borato ( $R_{tc}$  de  $100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ) foi superior à do Inconel 718 em meio de

ácido sulfúrico,  $R_{tc}$  de  $8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  observado no trabalho de AMIM e outros (2014).

A Figura 4.20 mostra os diagramas de Nyquist do aço AISI 4140 e da liga Inconel 718 (UNS N07718) em tampão borato (pH 8,4) antes e após a geração de hidrogênio molecular sobre a superfície a  $-1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Antes da permeação é possível observar que o aço AISI 4140 apresenta uma resistência a transferência de carga inferior ( $89 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ) à do Inconel 718 ( $481 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ). O Inconel 718 possui um arco capacitivo maior do que o AISI 4140.

## 5. CONCLUSÕES

A partir dos dados de tensão superficial e análise topográfica do aço com o filme de níquel eletrodepositado, pode-se concluir que a solução eletrolítica de banho de eletrodeposição que continha Lauril ( $1\text{g L}^{-1}$ ) e Ácido acético ( $6.8\text{ g L}^{-1}$ ), a  $-10\text{ mA cm}^{-2}$  por 10 min resultou na formação de um filme mais homogêneo, brilhante e com uma rugosidade em torno de 59 nm. Os aços com o revestimento de níquel submetidos ao processo oxidativo (detecção do hidrogênio) apresentaram valores de densidade de corrente anódica maiores do que aqueles sem o revestimento de níquel. O aço, sem o níquel eletrodepositado, ao ser submetido ao processo oxidativo forma uma camada espessa de óxido que dificulta a detecção da corrente anódica do hidrogênio.

A partir dos ensaios de permeação de hidrogênio em diferentes densidades de corrente catódica, concluiu-se que a densidade de corrente catódica de  $-7\text{mA cm}^{-2}$  (empregada na geração de hidrogênio) resultou na maior concentração de hidrogênio retido no AISI 4130-M em NaCl 3,5% e em tampão borato nos aços AISI 4130-M e AISI 4137-M. O aço que apresentou a maior concentração de hidrogênio retido em tampão borato foi o AISI 4137-M a  $-7\text{mA cm}^{-2}$  e a menor foi o Inconel 718 a  $-10\text{ mA cm}^{-2}$ .

A partir das caracterizações eletroquímicas dos aços após a permeação de hidrogênio, verificou-se que o valor do potencial de circuito aberto estabilizado se desloca para valores mais negativos e há uma diminuição dos valores de resistência à transferência de carga, sugerindo que o hidrogênio alterou ambas as superfícies dos aços e da superliga (tanto na região de geração como de detecção).

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir desses dados foi possível discutir um pouco mais sobre influência do hidrogênio sobre aço após a sua difusão. Contudo outros estudos são necessários para se determinar melhor sobre os processos de corrosão desses materiais em ambiente salino. Sendo assim, como sequência deste trabalho, sugere-se:

- Análises quantitativas como medidas volumétricas para se entender melhor como que o hidrogênio está interferindo tanto na superfície quanto nos tamanhos de grãos;
- Análises morfológicas e estruturais por MEV e DRX, respectivamente;
- Análises de curvas de polarização potenciodinâmicas antes e após a permeação de hidrogênio;
- Investigação da permeação de hidrogênio em meio de NaCl 3,5% à - 4° C e 40° C a  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  (condição de campo) para os aços AISI 4130-M, AISI 4137-M, AISI 4140 e a superliga Inconel 718.
- Investigação da difusibilidade do hidrogênio em amostras de aços contendo revestimentos anticorrosivos a base de diacetato de celulose.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMIM, M. A.; EL-BAGOURY, N.; SARACOGLU, M.; RAMADAN, M. Electrochemical and corrosion behavior of cast re-containing Inconel 718 alloys in sulphuric acid solutions and the effect of Cl<sup>-</sup>, International Journal of Electrochemical Science, vol.9, p.5352-5374, 2014. DOI: [www.electrochemsci.org › papers › vol9](http://www.electrochemsci.org › papers › vol9)

API 6A CRA – 15. Age-hardened Nickel-based Alloys for Oil and Gas Drilling and Production Equipment. Standardization, n. August, 2015

ARAÚJO, J. S. Estudo de permeação do hidrogênio durante a eletrodeposição do zinco em diferentes banhos sobre o aço 1020. 54 f. Dissertação (Mestrado) do Programa de Pós-Graduação em Química pela Universidade Federal da Grande Dourados, 2016.

ARUKALAM , I. O.; MADUFOR , I. C.; OGBOBE, O.; OGUZIE, E. E. Inhibition Of Mild steel corrosion in sulphuric acid medium hydroxyethyl cellulose, Chem. Eng. Comm. 202 (2014) 112-122. DOI:10.1080/00986445.2013.838158

ASTM B637 (2015). – 15. Standard Specification for Precipitation Hardening and Cold Worked Nickel Alloy Bars, Forgings, and Forging Stock for Moderate or High Temperature Service. ASTM International, n. Section 13, p. 1–7, 2015.

ASTM G148-97(2018), Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018. DOI: 10.1520/G0148-97R18

AZEVEDO, C.; BEZERRA, P.S.A.; ESTEVES, F.; JOIA, C.J.B.M.; MATTOS, O.R. Hydrogen permeation studied by electrochemical techniques, Electrochimica Acta, vol. 44, p. 4431-442, 1999.

BARBOSA, I. A.R. Avaliação do tolutriazol como inibidor da corrosão do aço em meio marinho. 62f. Dissertação de mestrado apresentada no Programa

de Pós- Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2017.

BARBOSA, V. Desastre do Golfo do México causou US\$ 17,2 bi em dano ambiental, EXAME, 26 de abril de 2017. Disponível em: <https://exame.abril.com.br/economia/desastre-do-golfo-do-mexico-causou-us-172-bi-em-dano-ambiental/>, acessado no dia 2 de abril de 2020.

BARD, A. J.; FAULKNER, L.R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. New York: Wiley, 2001, 2nd Ed.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. New York:Wiley-Interscience, 2005, 2nd ed.

BOCKRIS, J. O'M. ; MCBREEN, J.; NANIS, L. The Hydrogen Evolution Kinetics and Hydrogen Entry into  $\alpha$ -Iron, Journal of the Electrochemical Society, Volume 113, Issue 6, pp. 637 ,1966. DOI: 10.1149/1.2424065

BOIADJIEVA, T. MIRKOVA, L. KRONBERGER, H. STECK, T. MONEV, M. Hydrogen permeation through steel electroplated with Zn or Zn–Cr coatings, Electrochimical Acta, v. 114, p. 790–798, 2013. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.06.010

BRUZZONI, P.; GARAVAGLIA, R. Anodic iron oxide films and their effect on the hydrogen permeation trough steel. Corrosion Science, v.33, n.11, p. 1773-1783, 1995. DOI:10.1016/0010-938X(92)90010-Z

BRUZZONI, P.; RIECKE, E. On the mechanism of hydrogen transport through the passive oxide film on iron, Corrosion Science, Volume 36, Issue 9, 1994. DOI: 10.1016/0010-938X(94)90056-6.

CABRINI, M.; LORENZI, S.; PASTORE, T.; PESENTI BUCELLA, D. Hydrogen diffusion in low alloy steels under cyclic loading, Corrosion Reviews, vol. 37, no. 5, p. 459-467, 2019. DOI: 10.1515/correv-2019-0008

CABRINI, M.; COPPOLA, L.; LORENZI, S.; TESTA, C.; CARUGO, F.; BUCELLA, D. P.; PASTORE, T. Hydrogen permeation in X65 Steel under Cyclic Loading, Materials, v. 13, 2309, 2020. DOI = 10.3390/ma13102309

CAINES, S.; KHAN, F. ; ZHANG, Y. ; SHIROKOFF, J. Simplified electrochemical potential noise method to predict corrosion and corrosion rate. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 47, p. 72–84, 2017. DOI: 10.1016/j.jlp.2017.02.023

CAPELLE, J., GILGERT, J., DMYTRAKH, I., PLUVINAGE, G. Sensitivity of pipelines with steel API X52 to hydrogen embrittlement, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33 (24) ,p. 7630-7641, 2008. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.09.020.

CARNEIRO, C.H.L. Avaliação de permeação de hidrogênio em célula multitest e susceptibilidade ao trincamento sob tensão em presença de sulfeto de um aço de especificação API 5L X70. 97 f. Dissertação de mestrado Programa de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica e de Materiais UFRJ/COPPE, 2017.

CARNEIRO, M.R.D. Aspectos de resistência à corrosão de ligas de níquel-cromo e cobalto-cromo obtidas pelo processo de aspensão térmica por arco elétrico. 60 f. Dissertação de mestrado do Programa de Engenharia Mecânica CEFET/RJ, 2016.

CARREÑO V., J.A.C. Interação do hidrogênio com filmes passivos na célula eletroquímica de permeação. 92 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro. (2007)

CARVALHO, Liliane A. de; ANDRADE, Adalgisa R. de; BUENO, Paulo R.. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 796-804, Julho de 2006 .DOI: 10.1590/S0100-40422006000400029

CHIQUITO, M. A. Comparação de desempenho de aços de baixa liga frente à corrosão atmosférica e corrosão eletroquímica. 61. Dissertação (Mestrado) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

COSTA, J.E., THOMPSON, A.W. Effect of hydrogen on fracture behavior of a quenched and tempered medium-carbon steel. *MetallMater Trans A* 12, p. 761–771, 1981. DOI: 10.1007/BF02648340

CROOKS, E. Back toPetroleum, *Financial Times*, 8 de julho de 2009. Disponível em <https://www.ft.com/content/>, acessado no dia 1 de abril de 2020.

DALTI, D. *Tensoativos: química, propriedades e aplicações*, São Paulo: Bulcher, 2011.

DEVANATHAN, M.A. V.; STACHURSKI, Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium, *Proc. R. Soc. London*, p. 90–102, 1962. DOI: 10.1098/rspa.1962.0205

DOS, SANTOS, D. S.; MIRAGLIA, S.; FRUCHART, D. Effects of cathodic charging on hydrogen permeation in a Pd80Rh20 alloy, *Original Research Article Journal of Alloys and Compounds*, v. 383, no. 1–2, p. 213-218, 2004. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.04.063

FAGUNDES, L. G. S.; TORRES, L. F. L.; DOS SANTOS, D.S. Hydrogen diffusivity and solubility in an Fe-based amorphous metallic alloys, *Original Research Article Journal of Alloys and Compounds*, vol. 483, no. 1–2, p. 540-543, 2009. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.08.100

FREIRE, K. R. R. *Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão de armaduras do concreto*. 211 p. Dissertação (mestrado) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná, 2005.

FRUMKIN, A.N. Hydrogen Overvoltage and Adsorption Phenomena: Part I. Mercury. Em: Delahay P and Tobias ChW (eds.) *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, ch. 2, pp. 65-122. New York: Interscience Publishers, 1961.

GANGLOFF, R. P.; SOMERDAY, B.P. *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies*, Woodhead Publishing, 2012.

GENTIL, V. *Corrosão*. 5 ed. Rio de Janeiro. LTC Editora. 2007



HAQ AYESHA J.; MUZAKA K.; DUNNE D.P.; CALKA A.; PERELOMA E. V. Effect of microstructure and composition on hydrogen permeation in X70 pipeline steels. *Int J Hydrogen Energy*, vol. 38, p.2544-56, 2013. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.11.127

HARUNA, K.; OBOT, I.B.; ANKAH, N.K.; SOROUR, A.A.; SALEH, T.A. Gelatin: A green corrosion inhibitor for carbon steel in oil well acidizing environment, *J. Mol. Liq.* 264 (2018) 515-525. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.05.058.

HAYWARD, T. The Challenge of Energy Security, discurso realizado no London Business School, no dia 4 de fevereiro de 2010. Disponível em <https://www.bp.com>, acessado no dia 2 de abril de 2020.

JEBARAJ, J. J. M.; MORRISON, D.J.; SUNI, I.I. Hydrogen diffusion coefficients through Inconel 718 in different metallurgical conditions, *Corrosion Science*, v. 80, p. 517-522, 2014. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.11.002

KAZUM, O. KANNAN, M. B. Effect of cathodic hydrogen-charging current density on the hydrogen diffusivity in nanostructured bainitic steels, *Materials Science and Technology*, 33:13, 1548-1552, 2017. DOI: 10.1080/02670836.2017.1342944

KRAUSS, C.; PETERS, J. W. "Biggest oilfield in U.S. is forced to stop pumping", *The New York Times*, 8 de agosto de 2006. Disponível em: <https://www.nytimes.com/2006/08/08/business/08oil.html>, acessado no dia 2 de abril de 2020.

KYO, Y. YADAV, A.P. NISHIKATA, A. TSURU, T. Hydrogen entry behaviour of newly developed Al-Mg-Si coating produced by physical vapour deposition, *Corrosion Science*, v. 53, p. 3043-3047, 2011.

MANOLATOS, P.; JEROME, M.; GALLAND, J. Necessity of a palladium coating to ensure hydrogen oxidation during electrochemical permeation measurements on iron, *Electrochim. Acta*. Vol. 40, p. 867-871, 1995. DOI:10.1016/0013-4686(94)00343-Y

MARTINIANO, G. A. Desenvolvimento de um equipamento para avaliação da susceptibilidade à fragilização por hidrogênio. 159 f., Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Uberlândia, 2016.

MATOS, M. A. C. Titulometria de complexação, Disciplina de Introdução à análise Química UFJF, 2021. Disponível em: <https://www.ufjf.br/nupis/files/2011/04/aula-7-Volumetria-de-Complexa%C3%A7%C3%A3o-2012.2.pdf>, acessado no dia 27 de janeiro de 2021.

MERESHT, E. S.; FARAHANI, T. S.; NESHATI, J. 2-Butyne-1, 4-diol as a novel corrosion inhibitor for API X65 steel pipeline in carbonate / bicarbonate solution. Corrosion Science, Oxford, v. 54, p. 36–44, 2012. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.08.052

MODIANO, S. Influência do hidrogênio no comportamento eletroquímico e no processo de corrosão do aço ao boro ABNT 10B22 temperado e revenido. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista, 2005.

MODIANO, S.; CARREÑO, J.A.; FUGIVARA, C.S.; BENEDETTI, A.V.; MATTOS, O.R.; Effect of hydrogen charging on the stability of SAE 10B22 steel surface in alkaline solutions. Electrochimica Acta, vol. 51, p. 641-648, 2005. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.05.022

MODIANO, S.; CARREÑO, J.A.; FUGIVARA, C.S.; TORRESI, R.M.; VIVIER, V.; BENEDETTI, A.V.; MATTOS, O.R. Changes on iron electrode surface during hydrogen permeation in borate buffer solution. Electrochimica Acta, vol. 53, p. 3670-3679, 2008. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.11.077

MOLTER, D. L. Estudo da fragilização por hidrogênio de um aço inoxidável super martensítico através da teoria da redução da energia interfacial. 110 f. Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

OLIVEIRA, A. R. B. Estudo eletroquímico da corrosão de aço revestido com a liga Al90Si10. Dissertação de mestrado, Universidade do Porto, 2012.

OLIVEIRA, L.M. Estudo da Permeação do Hidrogênio no Aço 1%Cr-0,5%Mo em Diferentes Soluções Eletrolíticas. Monografia de Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro/ Escola Politécnica, 2013.

OLIVEIRA, M.C. Efeito da deformação plástica na corrosão do aço API X65 em solução ácida de NaCl. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, 2018.

PECHMAN, M. J. BP Exploration, Complaint for violation of the Federal Security Laws, United States District Court- Central District of California, 29 de fevereiro de 2008. Disponível em: <https://vdocuments.site/the-honorable-marsha-j-pechman-stanford-the-honorable-marsha-j-pechman-united.html>, acesso no dia 2 de abril de 2020.

\_, Scutiny of BP mounts in Alaska – Business – International Herald Tribune, The New York Times, 9 de agosto de 2006. Disponível em: <https://www.nytimes.com/2006/08/09/business/worldbusiness/09iht-bp.2427230.html>, acesso no dia 2 de abril de 2020.

PEREIRA, V. S. M. Efeito de características microestruturais na difusividade do hidrogênio em dois aços grau API X65. 178f. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, 2017.

PINHEIRO, G. L. Avaliação da eficiência de um inibidor comercial livre e dissolvido em microemulsão na corrosão do aço API 5L A210. 104 f. Dissertação de mestrado do Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

RAMESH BABU, B.; HOLZE, R. Corrosion and hydrogen permeation inhibition for mild steel in HCL by isomers og organic compounds, British Corrosion Journal, vol.35, no.3, 204-239, 2000. DOI: 10.1179/000705900101501254

REN, X.; SRIDHARAN, K.; ALLEN, T. R. Corrosion behavior of alloys 625 and 718 in supercritical water. Corrosion, v. 63, n. 7, p. 603-612, 2007. DOI: 10.5006/1.3278410

ROBIN, A. L. M. Degradação e Proteção de Materiais. Apostila da Disciplina de Degradação e Proteção de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena da USP, 2021. Disponível em: <https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840747/216/ApostilaDPMparte1.pdf>, acessado no dia 20 de março de 2021.

SANTORO, P. A. Uma análise de espectros de impedância utilizando o modelo de Poisson-Nernst-Plack com difusão anômala. 86 p. Tese (doutorado) do Programa de Pós- Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá, 2014.

SANTOS Jr, A.G. ; BIEHL, L. V. Estudo da interação e dos danos causados pelo hidrogênio aos metais. Vetor (FURG), v. 24, p. 70-92, 2014.

SANTOS, L. H. E.; BRANCO, J. S. C.; GUIMARÃES, I. S.; MOTHEO, A.J. Synthesis in phytic acid medium and application as anticorrosive coatings of polyaniline-based materials, Surf. Coat. Tech. 275 (2015) 26-31. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.03.059

SARQUIS, I.N.C. Estudo da Fragilização por Hidrogênio em Aços Maraging 300. Monografia de Graduação, Universidade Federal do Ceará, 2018.

SILVA, A. G. S. G.; PONTE, H. A.; PASHCHUK, A. Estudo da influência do hidrogênio permeado nas propriedades eletroquímicas do Nb / Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para o desenvolvimento de um sensor. ° PDPETRO, Campinas, SP. p. 4.2.185.1-1 - 4.2.185.1-, 2007.

SILVA, B. R. S. Estudo da Fragilização pelo Hidrogênio em Juntas Soldadas de Tubos do Aço Inoxidável Super Duplex UNS. 151 f. Dissertação de mestrado do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro/ COPPE, 2015.

SILVA, R. O. Estudo da fragilização pelo hidrogênio no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V submetido a tratamento térmicos de envelhecimento. Dissertação (mestrado) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rido de Janeiro, 2016.

SIMONI, L. Efeito do depósito calcário formado durante a proteção catódica na absorção de hidrogênio e na fragilização pelo hidrogênio do aço API 5CT P110. 107 f. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

SOUZA, D. H. Avaliação em comparação da eficiência dos inibidores (comercial e DMcT) para o aço carbono 1007 em meio de água do mar sintético. 79 p. Dissertação (mestrado) do Programa de Pós-Graduação em Química pela Universidade Federal de Uberlândia, 2013.

SUZANA, A. F.; FERREIRA, E. A.; BENEDETTI, A. V.; CARVALHO, H. W.P.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Corrosion protection of chromium-coated steel by hybrid sol-gel coatings, *Surf. Coat. Tech.* 299 (2016) 71-80. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.04.075

TANTAWY, A. H.; SOLIMAN, K. A.; EL-LATEEF, H. M. A. Novel synthesized cationic surfactants based on natural piper nigrum as sustainable-green inhibitors for steel pipeline corrosion in CO<sub>2</sub>-3.5%NaCl: DFT, Monte Carlo simulations and experimental approaches, *J. Clean. Product.* 250 (2020) 119510. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119510.

TERZI, R.; MAINIER, F.B. Monitoramento da corrosão interna em plataformas off-shore. *TECNO-LÓGICA*, Santa Cruz do Sul, p. 14–21, 2008.

TURNBULL, A.; CARROLL, M.; FERRISS, D. Analysis of hydrogen diffusion and trapping in a 13% chromium martensitic stainless steel, *Acta Metall.* Vol. 37, p. 2039 - 2046, 1989. DOI: 10.1016/0001-6160(89)90089-8.

TURNBULL, A.; SAENZ DE SANTA MARIA, M.; THOMAS, N.D. The effect of H<sub>2</sub>S concentration and pH on hydrogen permeation in AISI 410 stainless steel in 5% NaCl, *Corrosion Science*, vol. 29, no. 1, p.89-104, 1989. DOI: 10.1016/0010-938X(89)90082-6

VAN VLACK, L.H. *Princípios de Ciência dos Materiais*. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1970.

VECCHI, L.; PECKO, D.; MAMME M. H.; LAETHEM D.V.; DEPOVER T.; EECKHOUT E.V.D.; STEEN N.V.D.; OZDIRIK B.; VERBEKEN K ; INGELGEM, Y. V.; DECONINCK J.; TERRYH. Numerical interpretation to differentiate hydrogen trapping effects in iron alloys in the Devanathan-Stachurski permeation cell, *Corrosion Science*, vol 154, p. 231-238, 2019. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.04.008

VECCHI, L.; SIMILLION, H.; MONTOYA, R.; LAETHEM, D. V.; EECKHOUT, E. V.; VERBEKEN, K.; TERRYH, H.; DECONINCK, J.; INGELGEM, Y. V. Modelling of hydrogen permeation experiments in iron alloys: Characterization of the accessible parameter – Part I – The entry side. *Electrochimica Acta*, vol. 263, pp. 57-65, 2018. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.12.172

VIANNA, P.O. Avaliação da Permeação e Fragilização por Hidrogênio em Aço API 5L X80. 79 f. Monografia de Graduação, do Programa de Engenharia Metalúrgica, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

VILLARES METALS S.A. Aços para trabalho a frio VD-2. Aços ferramenta Villares, Catálogo técnico, 1992.

WANG, Z.; LIU, M.; LU, M.; ZHANG, L.; SUN, J.; ZHANG, Z.; TANG, X. The effect of temperature on the hydrogen permeation of pipeline steel in wet hydrogen sulfide environments. *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 13, p. 915-924, 2018. DOI: 10.20964/2018.01.52

WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. [S.l: s.n.], 2003.

XU, J.; SUN, X. K.; CHEN, W. X.; LI, Y. Y. Hydrogen permeation and diffusion in iron-base superalloys, *Acta Metall. Mater.* Vol. 41, no. 5, p.1455-1459, 1993. DOI: 10.1016/0956-7151(93)90254-P

XU, L. Y.; JING, H. Y.; HAN, Y. D. Effect of welding on the corrosion behavior of x65 / Inconel 625 in simulated solution, *Welding in the World*, vol.62, p. 363-375, 2018. DOI: 10.1007/s40194-018-0549-y

XUE, H.B.; CHENG, Y.F. Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen-induced cracking, *Corrosion Science*, vol.53, p.-1201-1208, 2011. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.12.011

YAMAKAWA, K.; NISHIMURA, R. Hydrogen permeation of carbon steel in weak alkaline solution containing hydrogen sulfide na cyanide ion, *Corrosion Science*, vol 55, no. 1, p.24-29, 1999. DOI:10.5006/1.3283961

ZAFRA, A. BELZUNCE, RODRIGUEZ, C. Hydrogen diffusion and trapping in 42CrMo4 quenched and tempered steel: Influence of quenching temperature and plastic deformation, *Materials Chemistry and Physics*, 255, 123599, 2020. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123599

ZEINO, A.; ABDULAZEEZ, I.; KHALED, M.; JAWICH, M. W.; OBOT, I. B. Mechanistic study of polyaspartic acid (PASP) as eco-friendly corrosion inhibitor on mild steel in 3% NaCl aerated solution, *J. Mol. Liq.* 250 (2018) 50-62. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.11.160. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.11.160

ZENG, L. L. Y. M.; NORTON P. R. New Interpretation of the Effect of Hydrogen on the Ion Distributions and Structure of Passive Films on Micro alloyed Steel, *Journal of the Electrochemical Society*, 151, 6, B291-B298, 2004. DOI:10.1149/1.1737383

ZHANG, T.; ZHAO, W.; LI, T.; ZHAO, Y.; DENG, Q.; WANG, Y.; JIANG, W. Comparison of hydrogen embrittlement susceptibility of three cathodic protected subsea pipeline steel from a point of view of hydrogen permeation. *Corrosion Science*, Vol. 131, 2017. DOI: 10.1016/j.corsci.2017.11.013