

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

**MYCHELLE LUCAS DOS SANTOS**

**PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM SUPERLIGAS DE NÍQUEL UNS N10276 E  
UNS N06022 PELA TÉCNICA DE DEVANATHAN-STACHURSKI.**

**UBERLÂNDIA**

**2025**

**MYCHELLE LUCAS DOS SANTOS**

**PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM SUPERLIGAS DE NÍQUEL UNS N10276 E  
UNS N06022 PELA TÉCNICA DE DEVANATHAN-STACHURSKI**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado  
como requisito para a obtenção de grau de  
Bacharel no curso de Química Industrial, da  
Universidade Federal de Uberlândia.

Orientadora: Profa. Dra. Regina Paula Garcia  
Moura

**UBERLÂNDIA**

**2025**

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

## **AGRADECIMENTOS**

O meu maior agradecimento vai para Deus, que sempre me guiou ao longo desta jornada repleta de aprendizados e que me abençoou com as melhores oportunidades.

À minha mãe, Rosana de Oliveira Santos, por todo o esforço e trabalho dedicados para que eu sempre tivesse tudo de que precisava, por ser um exemplo de mulher e mãe, e por me oferecer amor incondicional e valiosos conselhos.

Ao meu pai, Rogério Lucas dos Santos, por todo apoio, carinho e atenção ao longo da minha vida, por não medir esforços em me incentivar a seguir meus sonhos.

Às minhas irmãs, Querolayne Lucas dos Santos e Thamara Lucas dos Santos, à minha tia Eliane Paiva e à minha amiga Meiriany Vieira, por todo amor e conselhos sinceros. Sou grata, em especial, à minha irmã mais velha, cujo exemplo de esforço e garra sempre me inspirou a trilhar meu caminho nos estudos.

Ao meu noivo, Lailson Sousa Braga, pelo amor, companheirismo e apoio incondicional em todos os momentos, bons e difíceis. Por acreditar nos meus sonhos tanto quanto eu e estar sempre ao meu lado nesta caminhada.

À minha amiga Ana Carolina Ribeiro Santos, por todos esses anos de amizade, companheirismo, conselhos e carinho, além das noites e dias de estudo compartilhados.

À Prof.<sup>a</sup> Dra. Regina Paula Garcia Moura, pelo apoio, orientação e dedicação ao longo desta trajetória.

Ao engenheiro Miguel Angel Narvaez Ardila, pela paciência, generosidade e ensinamentos durante o período de iniciação científica. Sua orientação foi fundamental para meu desenvolvimento acadêmico.

Ao Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste (LTAD), pelas oportunidades concedidas.

Aos membros desta banca, pela disponibilidade em avaliar este trabalho.

Minha eterna gratidão a todos que, de alguma forma, contribuíram para minha formação acadêmica e pessoal, tornando possível a realização deste sonho.

## RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre a difusão de hidrogênio em superligas de níquel, com ênfase nas ligas C22 e C276, amplamente aplicadas em ambientes industriais severos, como no setor petroquímico. A motivação da pesquisa está relacionada à fragilização induzida pelo hidrogênio, fenômeno que pode comprometer a integridade estrutural de tubulações e equipamentos, ocasionando falhas críticas em sistemas estratégicos. Nesse contexto, compreender o transporte de hidrogênio em materiais de elevada resistência à corrosão representa um passo essencial para a escolha e o desenvolvimento de ligas adequadas. O objetivo central consistiu em avaliar comparativamente a difusividade, a permeabilidade e a solubilidade do hidrogênio nas duas ligas estudadas, empregando a técnica eletroquímica de Devanathan–Stachurski, conforme especificado pela norma ASTM G148 (2018). Para tanto, amostras de C22 e C276 foram preparadas por lixamento sequencial e submetidas a ensaios de permeação em bicélula eletroquímica, utilizando soluções de NaCl 3,5 % no lado catódico e NaOH 0,1 M no lado anódico. O procedimento experimental permitiu a obtenção de curvas de densidade de corrente em função do tempo, das quais foram extraídos parâmetros de transporte, como coeficiente de difusão ( $D$ ), permeabilidade ( $\phi$ ) e solubilidade ( $S$ ). Os resultados dos ensaios indicaram que a liga C276 apresentou coeficientes de difusão ligeiramente mais altos, demonstrando maior facilidade de transporte do hidrogênio, enquanto a C22 mostrou maior solubilidade, indicando maior retenção do elemento em sua matriz metálica. Apesar dessas diferenças, os valores de permeabilidade permaneceram próximos entre as duas ligas, resultado do equilíbrio entre a maior difusividade observada na C-276 e a maior capacidade de absorção verificada na C22. De forma geral, os dados obtidos indicam que, embora pertençam à mesma família Ni-Cr-Mo, as ligas C22 e C276 apresentam comportamentos distintos frente à interação com o hidrogênio, mas sem diferenças de ordem de grandeza, concluindo-se que pequenas variações na composição química influenciam o balanço entre difusão e solubilidade, resultando em permeabilidades semelhantes.

**Palavras-chave:** Difusão; Permeabilidade; Solubilidade; Ligas de níquel.

## ABSTRACT

This work presents a study on hydrogen diffusion in nickel-based superalloys, with emphasis on C22 and C276, which are widely applied in severe industrial environments, such as the petrochemical sector. The motivation for this research is related to hydrogen-induced embrittlement, a phenomenon that can compromise the structural integrity of pipelines and equipment, leading to critical failures in strategic systems. In this context, understanding hydrogen transport in highly corrosion-resistant materials represents an essential step toward the selection and development of suitable alloys. The main objective was to comparatively evaluate the diffusivity, permeability, and solubility of hydrogen in the two alloys under study, employing the electrochemical Devanathan–Stachurski technique, as specified by ASTM G148 (2018). For this purpose, C22 and C276 samples were sequentially ground and subjected to permeation tests in an electrochemical double-cell, using 3.5 % NaCl solution on the cathodic side and 0.1 M NaOH solution on the anodic side. This experimental procedure enabled the acquisition of current density versus time curves, from which transport parameters such as diffusion coefficient ( $D$ ), permeability ( $\phi$ ), and solubility ( $S$ ) were determined. The test results indicated that the C276 alloy exhibited slightly higher diffusion coefficients, demonstrating greater ease of hydrogen transport, while the C22 alloy showed higher solubility, indicating greater retention of the element in its metallic matrix. Despite these differences, the permeability values remained similar between the two alloys, as a result of the balance between the higher diffusivity observed in C276 and the greater absorption capacity verified in C22. Overall, the data indicate that although both alloys belong to the Ni-Cr-Mo family, C22 and C276 display distinct behaviors when interacting with hydrogen, but without differences of an order of magnitude. It is concluded that small variations in chemical composition influence the balance between diffusion and solubility, leading to comparable permeabilities.

**Keywords:** Diffusion; Permeability; Solubility; Nickel alloys.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
1.1. Objetivo geral .....	12
1.2. Objetivos específicos.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1. Interação hidrogênio-metal.....	13
2.2. Ligas de níquel .....	15
2.3. Técnica devanathan-stachurski .....	18
2.4. Permeação hidrogênio .....	20
3. METODOLOGIA.....	24
3.1. Preparação de amostras .....	24
3.2. Permeação eletroquímica de hidrogênio.....	24
3.3. Tratamento de dados experimentais .....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSOES .....	27
5. CONCLUSÕES.....	33
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	34

## 1. INTRODUÇÃO

O setor de petróleo e gás natural (P&G) desempenha papel estratégico na sociedade. Existente há mais de 10 décadas e, pelos muitos produtos que gera, é difícil imaginar um ambiente feito pelo homem em que eles não estejam presentes.

A pesquisa “Panoramas Setoriais 2030”, publicada em 2017, evidencia a elevada participação do petróleo e do gás natural na matriz energética mundial, que naquele período correspondia a aproximadamente 56 % do total. No setor de transportes, a dependência era ainda mais expressiva, com o petróleo e gás suprimindo cerca de 96 % da demanda energética. Já no setor industrial, esses recursos respondiam por 64% da necessidade de energia, enquanto na geração elétrica mundial representavam aproximadamente 25 % (MENDES et al., 2017).

De acordo com ENI (2024), em 2023 os combustíveis fósseis representaram aproximadamente 80 % do consumo energético global. Observando o Figura 1, percebe-se que o petróleo e o gás correspondem por cerca de 53 % da matriz energética mundial, confirmando a relevância contínua desses recursos na composição energética global.

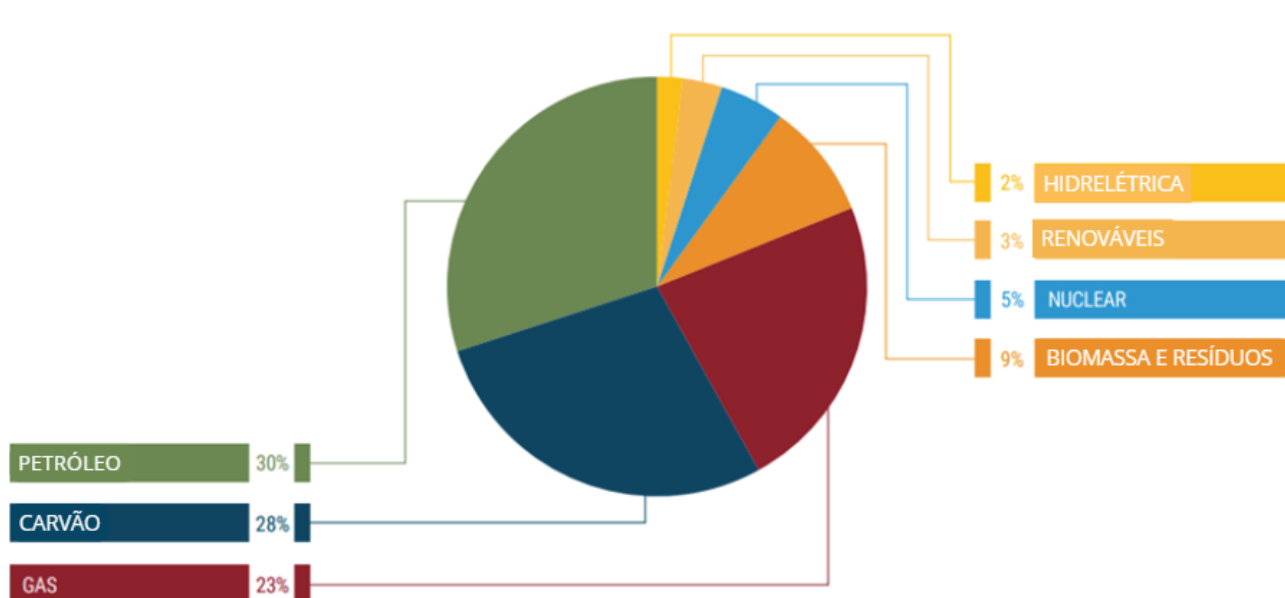


Figura 1 -Matriz energética mundial.

Fonte: ENI (2024).



Devido ao aumento da demanda por petróleo, as empresas petrolíferas tendem a expandir suas reservas, o que demanda pesquisas para identificar possíveis causas de falhas e formas de preveni-las em tubulações petroquímicas, já que qualquer problema pode causar danos ambientais graves e irreversíveis.

Um dos exemplos é o vazamento que ocorreu no Golfo do México, além de 11 vidas serem perdidas os danos ambientais causados foram catastróficos. Na época, a explosão da plataforma petrolífera Deepwater Horizon derramou mais de 3 milhões de barris de óleo. Em 2019, quase uma década após o acidente que levou cerca de 90 dias para ser controlado, os efeitos do vazamento ainda eram objeto de discussão pela comunidade científica (EXAME, 2019).

O petróleo é encontrado no subsolo, a distância do solo até a jazida pode ser de metros ou até mesmo quilômetros. É possível encontrá-lo em terra firme ou em terra submersa, ele não é encontrado na natureza como um lago subterrâneo ou preenchendo grandes cavidades nas rochas, é um líquido que está entre os grãos de rochas sedimentares (MARTINS et al., 2015).

A extração do petróleo é realizada de forma cautelosa e minuciosa para que não ocorram acidentes catastróficos. Em ambientes de grande profundidade, a extração de petróleo torna-se um processo particularmente desafiador, devido às altas pressões e temperaturas associadas, além da presença de agentes corrosivos, como o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), cloretos. A combinação desses fatores pode comprometer a integridade estrutural dos materiais, favorecendo a formação de trincas e até mesmo rupturas em tubulações petroquímicas.

Um dos maiores responsáveis por falhas nas tubulações petroquímicas é o hidrogênio. A suscetibilidade do aço a permeação do hidrogênio depende da superfície dos seus componentes microestruturais, dureza do material e do nível de tensão aplicado na peça.

O hidrogênio atômico, devido ao seu reduzido diâmetro, possui elevada capacidade de adsorção e difusão nos metais. Uma fração desses átomos pode permeá-los, enquanto outra tende a permanecer retida em sítios de aprisionamento, conhecidos como armadilhas. Essa interação acaba ocasionando modificações nas propriedades mecânicas o que influencia no surgimento de fraturas, levando à fragilização. O efeito da fragilização decorrente do hidrogênio é o mais frequente (MODIANO, 2005). Para minimizar tais efeitos em ambientes severos, diferentes materiais foram desenvolvidos ao longo dos anos. As ligas de níquel, em particular, são conhecidas por sua excelente resistência à corrosão e à oxidação. Dentre essas ligas, destacam-se a UNS N10276 (C276) e UNS N06022 (C22).

Para compreender melhor o efeito dessa interação entre hidrogênio e metal, pesquisas são realizadas utilizando métodos específicos. Um dos métodos utilizados é a bicélula eletroquímica adaptada por Devanathan- Stachurski para o teste de permeação de hidrogênio, composta por um lado catódico e outro anódico.

No lado catódico é realizada uma cronopotenciometria, na qual se aplica uma corrente que leva a redução do  $H^+$  para hidrogênio gasoso. Já no compartimento anódico, utiliza-se a cronoamperometria, com a aplicação de um potencial de 0 V, responsável por oxidar o hidrogênio que permeia o material.

A partir da 1ª lei de Fick pode-se relacionar o fluxo de hidrogênio com a variação da corrente medida pela cronoamperometria, dessa maneira é possível encontrar a quantidade de hidrogênio que permeou o material. Além da quantidade de hidrogênio a permeação permite a descoberta do coeficiente de difusão (MODIANO, 2005).

### **1.1. Objetivo geral**

Avaliar o comportamento de difusão do hidrogênio nas ligas de níquel C22 e C276 utilizando a técnica eletroquímica de Devanathan-Stachurski, com base na norma ASTM G148 (2018), a fim de comparar suas taxas de difusibilidade.

### **1.2. Objetivos específicos**

- Preparar amostras das ligas C22 e 276 de acordo com as recomendações da ASTM G148, garantindo espessura e acabamento superficial adequados.
- Realizar ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio em bicélula de Devanathan-Stachurski, registrando curvas de densidade de corrente em função do tempo.
- Determinar os parâmetros de transporte do hidrogênio em cada liga:
  - Coeficiente de difusão (D),
  - Permeabilidade ( $\phi$ )
  - Solubilidade (S).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Interação hidrogênio-metal

O hidrogênio atômico pode se originar de diferentes fontes na indústria do petróleo, incluindo a exposição a ambientes contendo sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), processos de corrosão eletroquímica em meios aquosos, aplicação de proteção catódica e operações de refino que envolvem altas pressões de hidrogênio. Além disso, o hidrogênio pode ser introduzido durante etapas do processo de fabricação do material, como soldagem, eletrodeposição, fosfatização, entre outros. Esses mecanismos são particularmente críticos, pois favorecem a absorção do hidrogênio e contribuem para a fragilização por hidrogênio em ligas metálicas expostas a tais condições (NACE INTERNATIONAL, 2020; SINGH et al., 2011; MARTINIANO, 2021).

A difusão, por sua vez, pode ser entendida como o processo pelo qual átomos ou íons migram em resposta a gradientes de concentração, energia ou potencial químico. No caso do hidrogênio em metais, trata-se da movimentação dos átomos intersticiais através da rede cristalina, fenômeno que depende da solubilidade, da temperatura e da microestrutura do material (DÍAZ; ALEGRE; CUESTA, 2016; TURNBULL, 2015).

Devido ao seu pequeno tamanho, o hidrogênio apresenta alta mobilidade na rede cristalina dos metais, o que facilita sua rápida difusão. Essa característica é explicada pelo fato do átomo de hidrogênio neutro ( $H^0$ ) possuir um raio atômico de aproximadamente 0,529 Å, significativamente menor que o raio dos átomos presentes na rede metálica, como o níquel, que possui raio de 1,49 Å (FUKAI, 1993; IFSP CATANDUVA, 2018).

A presença de hidrogênio em aços de alta resistência pode comprometer sua integridade mecânica, mas sua difusão é fortemente influenciada por armadilhas, que podem prender os átomos de hidrogênio e modificar sua distribuição na microestrutura (NAGUMO, 2016).

Ao adentrar no metal, os átomos de hidrogênio podem se difundir pelo material e, em alguns casos, ficam retidos em sítios específicos chamados armadilhas, onde tendem a se reacomodar (CHEIN et al., 2025).

Essas armadilhas são classificadas em reversíveis e irreversíveis, de acordo com a energia necessária para liberar o hidrogênio:

- Armadilhas reversíveis: apresentam energias de ligação relativamente baixas, permitindo que o hidrogênio se desprenda com facilidade e continue a se difundir pelo material. Elas não retêm o hidrogênio permanentemente, de modo que a sua eficácia depende das condições de temperatura e concentração do material. Assim, armadilhas reversíveis podem tanto reduzir quanto favorecer a fragilização, dependendo de como o hidrogênio se redistribui (NAGUMO, 2016; MARTINIANO, 2021).
- Armadilhas irreversíveis: têm energias de ligação elevadas, retendo o hidrogênio por longos períodos ou de maneira permanente. Por dificultarem a movimentação do hidrogênio dentro do material, essas armadilhas contribuem para reduzir a concentração de hidrogênio em regiões críticas, o que está associado a menor susceptibilidade à fragilização. Estratégias como a adição de elementos de liga como molibdênio, vanádio e nióbio, podem favorecer a formação de carbeto, que atuam como armadilhas irreversíveis, dificultando a difusão do hidrogênio no aço (LI et al., 2017; WANG et al., 2020).

A eficiência dessas armadilhas também depende da temperatura. Em temperaturas elevadas, o hidrogênio tende a “escapar” de armadilhas reversíveis, podendo difundir para fora do aço. Já em temperaturas muito baixas, a difusão é retardada, aumentando o tempo necessário para que as armadilhas se tornem saturadas e que a fragilização ocorra (DEL-POZO; VILLALOBOS; SERNA, 2020; LYNCH, 2012; VENEZUELA et al., 2016).

Além da distinção entre armadilhas reversíveis e irreversíveis, a densidade e a distribuição das armadilhas na microestrutura desempenham papel fundamental no comportamento do hidrogênio nos metais. Segundo ORIANI (1978) e HIRTH (1980), a quantidade de discordâncias, precipitados e contornos de grão define não apenas a capacidade de aprisionamento, mas também a taxa com que o hidrogênio pode migrar através do material. NAGUMO, (2016) ressalta que a distribuição espacial dessas armadilhas determina se o hidrogênio permanecerá localizado em regiões específicas ou se se redistribuirá com o tempo, influenciando diretamente a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio.

A movimentação do hidrogênio nos metais ocorre predominantemente por difusão através da rede cristalina, aproveitando os interstícios disponíveis. Esse processo é altamente dependente da temperatura e da concentração de hidrogênio, além de ser influenciado pela presença de tensões aplicadas ou residuais, que direcionam a migração para regiões críticas, como pontas de trinca. De acordo com DÍAZ, ALEGRE E CUESTA (2016), o transporte do

hidrogênio não deve ser entendido apenas como difusão livre, mas sim como um fenômeno controlado também pela interação com armadilhas microestruturais, que podem modificar a difusividade efetiva do material e, conseqüentemente, a sua suscetibilidade à fragilização.

Essa interação entre o hidrogênio e o metal causa alterações nas propriedades mecânicas, favorecendo o surgimento de trincas e fraturas, fenômeno conhecido como fragilização por hidrogênio. A fragilização por hidrogênio é um problema comum em vários tipos de metais, levando à deterioração de propriedades importantes, como dureza e condutividade elétrica (MODIANO, 2005; DÍAZ; ALEGRE; CUESTA, 2016).

Diante da diversidade de aplicações industriais, materiais com diferentes características vêm sendo desenvolvidos para atender ambientes desafiadores. As ligas metálicas, especialmente as superligas de níquel, foram desenvolvidas principalmente para resistir à corrosão e ao ataque em ambientes agressivos. No entanto, essas ligas também apresentam certa resistência à fragilização por hidrogênio, devido à barreira física formada por óxidos protetores (REN; SRIDHARAM; ALLEN, 2007).

## **2.2. Ligas de níquel**

As ligas de níquel foram desenvolvidas há aproximadamente 90 anos, nos Estados Unidos, com o objetivo inicial de resistir a altas temperaturas, corrosão e oxidação. Devido ao seu excelente desempenho nessas condições extremas, essas ligas passaram a ser amplamente utilizadas não apenas em componentes como turbinas de aviões a jato, mas também em indústrias química e petroquímica, destacando-se em trocadores de calor, reatores e sistemas de tubulação. A complexidade das ligas de níquel está diretamente associada à variedade de elementos de liga presentes na sua composição, dentre esses, temos o cromo, cobalto, alumínio, molibdênio, carbono, ferro e cobre (MACHADO, 2010; ASM INTERNATIONAL, 2000; NASCIMENTO, 2021).

Considerando a importância dos elementos de liga na definição das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão das ligas de níquel, estudos buscaram avaliar seu desempenho em diferentes condições de aplicação.

Um estudo realizado por Resende (2021) utilizou o Inconel 718, comparando suas características com outros materiais, com o objetivo de analisar como a composição química influenciava na permeação de hidrogênio. Segundo o autor, materiais austeníticos, como a superliga Inconel 718, apresentam difusividade de hidrogênio muito baixa, cerca de

$6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ , em comparação com aços ferríticos, que possuem difusividade em torno de  $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Isso se deve à presença de precipitados de carboneto de cromo que funcionam como armadilhas irreversíveis. De forma geral, a difusividade na microestrutura austenítica aproximadamente  $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  é muito menor que na ferrítica aproximadamente  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , embora a austenita tenha maior solubilidade de hidrogênio por possuir interstícios maiores. A martensita apresenta difusividade intermediária aproximadamente  $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  e maior solubilidade que a ferrita devido à alta densidade de discordâncias que aprisionam hidrogênio.

Além do estudo de Resende (2021), outros trabalhos na literatura investigaram a difusividade de hidrogênio em diferentes ligas de níquel, demonstrando a forte influência da microestrutura e da composição química sobre o transporte de hidrogênio. O níquel puro, por exemplo, apresenta uma difusividade relativamente alta devido à sua estrutura cúbica de face centrada (CFC) aberta e à baixa densidade de sítios de armadilha, com valores em torno de  $1,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  à temperatura ambiente (ROBERTSON, 1973). A adição de elementos de liga, especialmente aqueles que formam precipitados ou distorcem a rede cristalina, reduz significativamente a difusividade efetiva.

Superligas endurecidas por precipitação, como o Inconel 718, exibem valores de difusividade de hidrogênio muito menores, na faixa de  $10^{-15}$  a  $10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$  à temperatura ambiente, devido à presença de microestruturas complexas com precipitados e fases secundárias que atuam como armadilhas profundas (LOUTHAN & DONOVAN, 1985; KANEZAKI et al., 2008). Essas armadilhas aumentam a energia de ativação aparente necessária para a migração do hidrogênio, evidenciando que a difusão nessas ligas é controlada não apenas pela rede cristalina, mas também pela presença de defeitos e heterogeneidades microestruturais (SCULLY et al., 2019).

Por outro lado, ligas projetadas para resistência à corrosão, como C276 e C22, apresentam microestrutura homogênea de solução sólida e difusividade intermediária, em torno de  $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  à temperatura de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  (PERNG & ALTSTETTER, 1986). A presença de elementos como molibdênio, tungstênio e cromo cria distorções na rede que atuam como armadilhas mais suaves, resultando em difusão menor que no Ni puro, mas maior que nas superligas endurecidas por precipitação. A C22, em particular, apresenta maior teor de cromo em relação à C276, aumentando a resistência à corrosão em ambientes simultaneamente oxidantes e redutores, sem comprometer significativamente a permeabilidade ao hidrogênio (AGARWAL et al., 1997).

Segundo os resultados obtidos por BRANDOLIN (2012), apresentados na Tabela 1, os coeficientes de difusão do hidrogênio variam conforme a condição da liga Inconel 625. As amostras solubilizadas exibiram os maiores valores, evidenciando maior mobilidade do hidrogênio na matriz metálica. Já na condição envelhecida, a difusividade foi significativamente reduzida em função da formação de precipitados, que se concentram preferencialmente nos contornos de grão e atuam como barreiras ao transporte. O recobrimento com ouro também contribuiu para a diminuição da difusão, embora de forma menos acentuada, funcionando como barreira inicial à entrada do gás. Assim, os resultados mostram que tanto a microestrutura interna quanto modificações superficiais influenciam a difusividade, sendo o envelhecimento o fator de maior impacto.

Tabela 1 – Valores obtidos através dos resultados experimentais das ligas para o coeficiente de difusão  $D$ , fluxo de hidrogênio  $J_{\infty}$ , permeabilidade  $\Phi$  em suas respectivas condições.

	$T [^{\circ}\text{C}]$	$D [\text{m}^2/\text{s}]$	$J_{\infty} [\text{mol H} / \text{m}^2\text{s}]$	$\Phi [\text{mol H} / (\text{MPa})^{1/2} \text{m.s}]$
INCONEL 625 SOLUBILIZADO	100	$2,1 \times 10^{-12}$	$6,5 \times 10^{-7}$	$7,2 \times 10^{-11}$
	200	$2,3 \times 10^{-12}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-10}$
	250	$5,1 \times 10^{-12}$	$2,3 \times 10^{-6}$	$2,6 \times 10^{-10}$
	300	$9,8 \times 10^{-12}$	$6,5 \times 10^{-6}$	$7,3 \times 10^{-10}$
INCONEL 625 SOLUBILIZADO + RECOBRIMENTO OURO	100	-	-	-
	200	$2,6 \times 10^{-12}$	$7,3 \times 10^{-7}$	$6,5 \times 10^{-11}$
	250	$6,1 \times 10^{-12}$	$2,8 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-10}$
	300	$9,5 \times 10^{-12}$	$8,8 \times 10^{-6}$	$7,9 \times 10^{-10}$
INCONEL 625 ENVELHECIDO A 650°C / 24 H	100	$1,1 \times 10^{-12}$	$3,8 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-11}$
	200	$1,5 \times 10^{-12}$	$2,2 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-11}$
	250	$3,9 \times 10^{-12}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-10}$
	300	$8,1 \times 10^{-12}$	$4,5 \times 10^{-6}$	$4,1 \times 10^{-10}$

Fonte: BRANDOLIN,2012.

Dessa forma, a análise comparativa da literatura evidencia que a difusividade de hidrogênio em ligas de níquel é fortemente modulada tanto pela composição química quanto pela microestrutura, incluindo precipitados, fases secundárias e distorções de rede. Esses fatores devem ser considerados na seleção de materiais para aplicações industriais onde a permeação de hidrogênio e a resistência à fragilização são críticas.



As ligas C22 e C276 pertencem à segunda família das ligas de níquel, conhecida como família Ni-Cr-Mo. A Tabela 2 apresenta a composição química de ambas as ligas, conforme especificado na norma ASTM B574 (2023).

Tabela 2 – Composição química das ligas C276 e C22.

	Elementos (limite de composição, %)								
	Níquel	Molibdênio	Cromo	Ferro	Tungstênio	Cobalto	Carbono	Silício	Manganês
Liga C276	50,41-59,91	15,0-17,0	14,5-16,5	4,0-7,0	3,0-4,5	2,5	0,010	0,08	1,0
Liga C22	50,41-59,90	12,5-14,5	20,0-22,5	2,0-6,0	2,5-3,5	2,5	0,015	0,08	0,5

Fonte: Adaptado norma ASTM B574 (2023).

A liga C276 foi desenvolvida em 1966, com o intuito de ser utilizada em ambientes com agentes oxidantes severos, sendo um dos poucos materiais capazes de resistir ao hipoclorito e ao cloro livre (MACHADO AGUIAR, 2010). Apesar de seu bom desempenho, em 1980 foi lançada a liga C22 como um aprimoramento de sua antecessora. Isso porque, embora a C276 apresentasse boa resistência à corrosão em soluções oxidantes não halogenadas, seu relativo baixo teor de cromo limitava sua eficácia em determinados meios. A C22 trouxe melhorias nesse aspecto, com maior teor de cromo e um balanço mais eficiente entre molibdênio e tungstênio, proporcionando maior resistência à corrosão em uma gama mais ampla de ambientes, incluindo aqueles com presença simultânea de agentes redutores e oxidantes (AGARWAL et al., 1997).

### 2.3. Técnica Devanathan-Stachurski

A técnica proposta por Devanathan e Stachurski em 1963 surgiu como uma forma de compreender os efeitos do hidrogênio em materiais metálicos submetidos a processos catódicos, como a eletrodeposição. Durante esses tratamentos, ocorre a formação de hidrogênio atômico na superfície, o qual pode se recombinar e liberar-se na forma de gás ou difundir-se para o interior do metal. Em ligas de alta resistência, essa difusão pode comprometer propriedades mecânicas importantes, como a ductilidade, favorecendo a ocorrência de trincas e falhas. O método desenvolvido possibilita quantificar o hidrogênio que permeia através de membranas metálicas finas, fornecendo informações relevantes para a compreensão e prevenção da fragilização por hidrogênio em diferentes condições.

Na Figura 2 é possível observar o esquema que foi utilizado durante a permeação de hidrogênio.

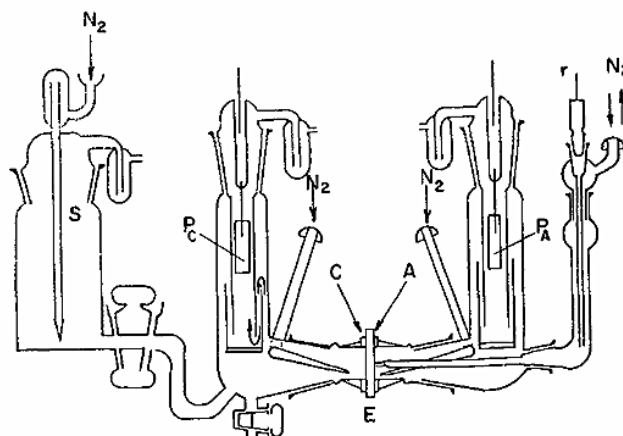


Figura 2 - Célula eletrolítica: E, membrana de aço; C, lado tratado catódicamente da membrana; A, lado polarizado anodicamente da membrana; PC, PA, eletrodos polarizadores; r, eletrodo de referência de calomelano saturado; S, recipiente com solução experimental; N2, entrada ou saída do nitrogênio gasoso.

Fonte: Devanathan (1963).

No experimento, eram utilizadas membranas finas de aço com 0,77 mm de espessura, constituídas por um lado catódico e outro anódico. A face catódica era submetida a um tratamento eletroquímico no qual ocorria a geração de átomos de hidrogênio, que permeavam através da amostra, estando esta em contato com solução de NaOH 0,2 N. Já a face anódica era mantida sob um potencial positivo, permitindo a oxidação e consequente quantificação do hidrogênio que atravessava o material.

O estudo utilizou uma célula composta por duas flanges de vidro acopladas à membrana e vedadas com teflon, com eletrodos polarizantes de platina recobertos por platina negra. A membrana voltada para o lado anódico estava em contato com um capilar de Luggin acoplado a um eletrodo saturado de calomelano, enquanto nitrogênio era borbulhado continuamente a  $25 \pm 1$  °C. O carregamento catódico e a eletrodeposição foram conduzidos com um aparelho galvanostático simples, e a polarização anódica foi realizada por um potenciostato em série com um registrador de corrente, sendo os dados registrados por um polarógrafo. Membranas de ferro passaram por tratamento térmico, e aços de alta resistência receberam tratamento catódico em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 N com densidade de corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup> durante 6 h.

Segundo Devanathan e Stachurski, (1963) ao testar diferentes soluções eletrolíticas como cianeto, fluoborato e amino-butirato, buscou avaliar a permeação de hidrogênio em metais sob distintas condições eletroquímicas. Cada banho influencia de maneira específica a geração e a difusão do hidrogênio na superfície do material, permitindo observar como a composição química do meio afeta a quantidade de hidrogênio absorvida e a taxa de permeação. Dessa forma, seus ensaios possibilitaram comparar a sensibilidade dos metais à fragilização por hidrogênio em diferentes ambientes, fornecendo informações importantes sobre a interação entre o material, o hidrogênio e o meio eletroquímico, simulando condições reais de operação industrial ou corrosiva.

A técnica desenvolvida por Devanathan e Stachurski, inicialmente apresentada em artigos científicos na década de 1960, demonstrou-se extremamente eficiente para avaliar a permeação de hidrogênio em metais e estudar a suscetibilidade à fragilização por hidrogênio. Devido à sua reprodutibilidade, clareza conceitual e ser economicamente viável, ela foi gradualmente adotada pela comunidade científica e industrial como um método padrão de caracterização. Com o tempo, organismos de padronização, como a ASTM, incorporaram a técnica em suas normas, formalizando procedimentos, condições experimentais e critérios de análise, resultando na norma ASTM G148 (2018). Assim, um método originalmente de pesquisa evoluiu para um padrão reconhecido internacionalmente, garantindo uniformidade nos ensaios de permeação de hidrogênio em diferentes laboratórios e aplicações industriais.

## **2.4. Permeação hidrogênio**

O estudo da permeação de hidrogênio em materiais metálicos é importante para compreender seu impacto no desempenho mecânico, especialmente em ligas submetidas a ambientes agressivos. Entre os métodos disponíveis, a técnica eletroquímica destaca-se por sua sensibilidade e praticidade. Ela permite a quantificação do fluxo de hidrogênio que atravessa uma amostra metálica, em faixas de concentração baixas, o que a torna uma ferramenta valiosa para análises de difusão.

A bicélula eletroquímica adaptada por Devanathan-Stachurski para o teste de permeação de hidrogênio, é composta por um lado catódico e outro anódico. No lado catódico aplica-se uma corrente catódica, essa corrente provoca a redução do  $H^+$  para hidrogênio gasoso. No lado anódico é realizada uma cronoamperometria, onde se aplica um potencial de 0 V, que irá oxidar o hidrogênio presente no aço. Portanto, no lado catódico há a geração de hidrogênio, que é absorvido e difundido pelo aço, enquanto no lado anódico ocorre sua detecção por meio da

oxidação, medida pela densidade de corrente proporcional ao fluxo de hidrogênio. A partir da permeação de hidrogênio é possível determinar o coeficiente de difusão (D), permeabilidade ( $\phi$ ) e solubilidade do hidrogênio (S).

O transporte de hidrogênio em metais e ligas é comumente descrito a partir de três parâmetros fundamentais: o coeficiente de difusão (D), a solubilidade (S) e a permeabilidade ( $\phi$ ). O coeficiente de difusão representa a facilidade com que os átomos de hidrogênio se movimentam na rede cristalina, sendo diretamente dependente da temperatura e da microestrutura do material. Já a solubilidade está relacionada à quantidade máxima de hidrogênio que pode ser absorvida em equilíbrio por um dado sólido, sob determinada pressão e temperatura. A permeabilidade, por sua vez, reflete a capacidade global de transporte do hidrogênio através do material, englobando tanto o efeito da mobilidade dos átomos quanto a quantidade efetivamente absorvida. Dessa forma, materiais com alta difusividade, mas baixa solubilidade, podem apresentar permeabilidade limitada, e vice-versa (DÍAZ; ALEGRE; CUESTA, 2016).

Na permeação de hidrogênio tem-se um gradiente de concentração do hidrogênio e utilizando a primeira Lei de Fick, Equação (1) é possível relacionar o fluxo de hidrogênio transportado pelo material com o gradiente de concentração.

$$J = -D \frac{\partial C_H}{\partial x} \Big|_x \quad (1)$$

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

A partir da segunda lei de Fick Equação (2) pode-se relacionar a concentração de hidrogênio num determinado tempo e espaço.

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

Para a aplicação dessas equações, é necessário adotar algumas suposições. Assume-se que o hidrogênio se encontra na forma atômica e se difunde exclusivamente pelos interstícios da rede cristalina. Considera-se ainda que o material analisado é homogêneo, ou seja, isento de armadilhas de hidrogênio, e que o coeficiente de difusão permanece constante, independentemente da concentração. Além disso, presume-se que a difusão ocorre em uma única direção e que, no início do experimento, não há presença de hidrogênio nos compartimentos da célula (Carreño, 2007).

Levando em consideração as leis de Fick, é possível obter algumas equações para encontrar os valores para D,  $\phi$  e S. O ponto de partida para coletar dados é o gráfico gerado na

permeação de hidrogênio no lado referente a detecção de hidrogênio, como mostrado na Figura 3.

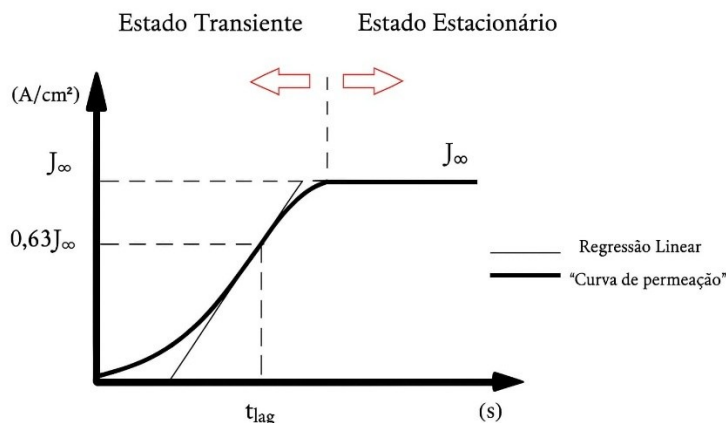


Figura 3 – Gráfico esquemático de permeação de hidrogênio. Sendo:  $t_{lag}$ , tempo no estado estacionário e  $J_{\infty}$ , fluxo de corrente no estado estacionário.

Fonte: HENRIQUE; CARNEIRO (2017).

A corrente de oxidação exibida no gráfico está diretamente relacionada ao fluxo de hidrogênio, conforme representado na Equação (3).

$$J = I / FA \quad (3)$$

$J$  fluxo de massa de hidrogênio,  $I$  corrente de oxidação e  $F$  é a constante de Faraday ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ) e  $A$  é área que estará exposta ao longo do experimento.

Para o cálculo do  $D$  é utilizada a Equação (4), onde  $L$  é a espessura da amostra, *time-lag* ( $t_{lag}$ ) é igual ao tempo no estado estacionário.

$$D = L^2 / 2 T_{lag} \quad (4)$$

O  $t_{lag}$  é identificado no instante em que a densidade de corrente alcança aproximadamente 63 % do valor correspondente ao estado estacionário. A Equação (5) indica como esse valor é obtido.

$$T_{lag} = 0,63 \cdot i_{\infty} \quad (5)$$

Onde  $i_{\infty}$  é densidade de corrente no estado estacionário, o valor de 63 % é considerado por ser um carregamento de hidrogênio galvanostático. Para obter a densidade de corrente é utilizada a Equação (6).

$$i_{\infty} = I / A \quad (6)$$

Sendo I a corrente e A área da amostra. De posse desses valores, é possível calcular o coeficiente de difusão (D).

A permeabilidade do hidrogênio corresponde ao fluxo difusional em regime estacionário dos átomos de hidrogênio que atravessam o metal. Essa propriedade pode ser expressa matematicamente conforme apresentado na Equação (7).

$$\varphi = L \times J_{\infty} \quad (7)$$

Onde L é a espessura da amostra e  $J_{\infty}$  é fluxo de corrente no estado estacionário. O fluxo de corrente no estado estacionário é igual a densidade de corrente no estado estacionário ( $i_{\infty}$ ) dividida pelo número de elétrons transferidos (n) e pela constante de Faraday (F), mostrada na Equação (8).

$$J_{\infty} = i_{\infty} / nF \quad (8)$$

Para obter a solubilidade desse hidrogênio que ficou retido no material basta dividir a permeabilidade pelo valor do coeficiente de difusão, como indicado na Equação (9).

$$S = \varphi / D \quad (9)$$

Dessa forma, a partir da análise do fluxo de hidrogênio e das densidades de correntes medidas experimentalmente, é possível determinar os principais parâmetros de transporte, como difusividade, permeabilidade e solubilidade. Esses valores permitem avaliar de maneira quantitativa a capacidade do material em absorver e conduzir hidrogênio, fornecendo informações essenciais para compreender seu comportamento frente a processos de permeação e possíveis efeitos de degradação associados ao hidrogênio.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Preparação de amostras

Devido ao formato da célula eletroquímica utilizada, as amostras C22 e C276 foram cortadas por eletroerosão, de modo a adquirirem um formato redondo com uma haste integrada, permitindo sua conexão adequada ao sistema, como indicado na Figura 4.

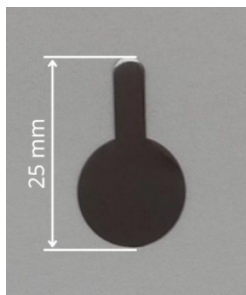


Figura 4 – Corpo de prova utilizado nos ensaios de permeação de hidrogênio.

Fonte: Autoria própria (2025).

Após o corte, as amostras foram submetidas a um processo de lixamento sequencial utilizando lixas com granulações #220, #400, #600 e #1200  $\mu\text{m}$ , com medições da espessura realizadas ao longo do lixamento utilizando um micrômetro digital externo da marca Mitutoyo, com capacidade de 0-25 mm e resolução de 0,001 mm. Concluído o lixamento, as amostras foram cuidadosamente limpas com água e álcool e, posteriormente, secas com jato de ar comprimido, garantindo a remoção de resíduos e a adequada preparação da superfície. Por fim, efetuou-se uma última medição da espessura das amostras.

#### 3.2. Permeação eletroquímica de hidrogênio

Os ensaios de permeação de hidrogênio foram realizados em uma bicélula eletroquímica adaptada por Devanathan-Stachursky, como mostrado na Figura 5. As condições utilizadas nos ensaios foram baseadas na norma ASTM G148 (2018), para obtenção da difusividade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio.

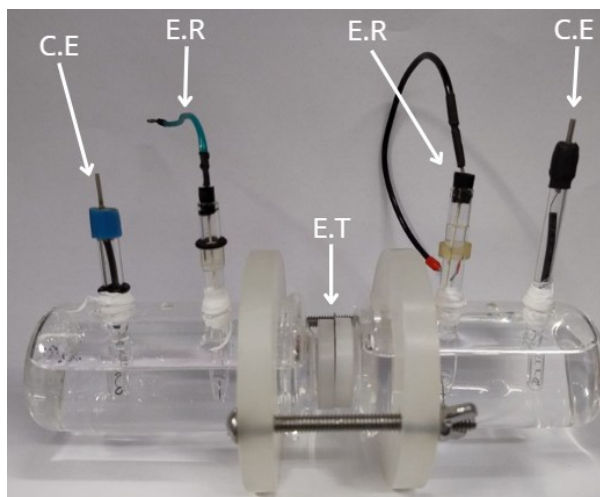


Figura 5 – Bicélula eletroquímica, onde C.E (contra eletrodo), E.R (eletrodo referência) e E.T (eletrodo de trabalho).

Fonte: Autoria própria (2025).

A bicélula foi montada e preenchida com 60 mL de NaCl (cloreto de sódio) 3,5 % no lado catódico e 60 mL de NaOH (hidróxido de sódio) 0,1 M no lado anódico. Antes de iniciar a permeação de hidrogênio, foi realizada uma purga de 30 min com nitrogênio, para remover gases residuais e impurezas presentes na amostra e no sistema experimental, garantindo ao máximo que a permeação observada fosse exclusivamente do hidrogênio.

Em seguida, foi efetuada a medida do potencial de circuito aberto (OCP) até sua estabilização, etapa importante por estar relacionada à formação de um filme de óxido estável sobre a superfície do aço (REZENDE, 2021).

Após o OCP, é aplicado um potencial de +0,3 V em relação ao eletrodo de referência Ag(s)|AgCl(s)|Cl-(aq) (3M KCl), de modo a polarizar anodicamente a superfície de detecção. Essa polarização tem a finalidade de promover a formação de uma camada passiva estável, além de auxiliar na remoção do hidrogênio previamente absorvido pelo material. De acordo com a norma ASTM G148 (2018), a passivação é considerada efetiva quando a corrente anódica de fundo atinge valores inferiores a  $0,3 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Para ambos os materiais, aplicou-se uma corrente de -5 mA no lado catódico para gerar o hidrogênio a ser permeado. Os ensaios tiveram duração de quatro horas e trinta minutos em temperatura  $25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A detecção foi realizada com um potenciostato AUTOLAB PGSTA 302-F em modo flutuante, enquanto na geração de hidrogênio foi utilizado um galvanostato AUTOLAB



PGSTAT 204 ambos da Metrohm. Os procedimentos experimentais foram conduzidos utilizando o software Nova 2.1 e os dados obtidos foram posteriormente tratados com o Microsoft Excel.

### **3.3. Tratamento de dados experimentais**

Os gráficos de permeação foram plotados usando o Microsoft Excel, com o tempo (s) na abscissa e a densidade de corrente ( $A/cm^2$ ) na ordenada. A densidade de corrente no estado estacionário foi obtida pela média dos valores experimentais nesta região, e o tempo de atraso ( $T_{lag}$ ) foi estimado a partir da regressão linear realizada sobre a porção inicial da curva no estado transiente. A partir dos valores de  $T_{lag}$  e da densidade de corrente estacionária, calcularam-se o coeficiente de difusão, a permeabilidade e a solubilidade utilizando as Equações (4), (7), (8) e (9).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSOES

De acordo com a norma ASTM G148 (2018), as amostras destinadas ao ensaio Devanathan–Stachurski devem apresentar uma proporção adequada entre o raio exposto e a espessura da amostra, sendo recomendada uma razão raio: espessura  $\geq 10:1$ . Essa condição assegura que o fluxo de hidrogênio seja predominantemente unidimensional, minimizando efeitos de borda. Para garantir que os corpos de prova estavam dentro dos padrões estabelecidos, foram realizadas medições com um micrômetro digital, efetuando-se cinco leituras em cada amostra após o processo de lixamento. Na Tabela 3 estão apresentados os valores obtidos.

Tabela 3- Valores obtidos para espessura das amostras.

Espessura das amostras C 22 e C 276 (mm)					
C 276	Amostra	Medidas	C 22	Amostra	Medidas
	1	0,297		1	0,303
		0,302			0,299
		0,296			0,295
		0,299			0,307
		0,291			0,310
	Média	0,297		Média	0,303
	Desvio padrão	0,004		Desvio padrão	0,006
	2	0,302		2	0,297
		0,301			0,302
		0,298			0,305
		0,294			0,298
		0,294			0,297
	Média	0,298		Média	0,300
	Desvio padrão	0,004		Desvio padrão	0,004
	3	0,299		3	0,302
		0,295			0,305
		0,301			0,300
		0,298			0,299
		0,303			0,297
	Média	0,299		Média	0,301
	Desvio padrão	0,003		Desvio padrão	0,003

Fonte: Autoria própria (2025).

Vale ressaltar que atingir a espessura recomendada pela norma é desafiador, pois trata-se de amostras extremamente finas que exigem cuidados durante toda a preparação. Por esse motivo, foram realizadas medições ao longo do processo de lixamento, garantindo a máxima homogeneidade, uma vez que variações na espessura podem influenciar os resultados obtidos. Observa-se que tanto para C276 quanto para C22, as médias das espessuras se mantêm bastante homogêneas entre as diferentes amostras, com valores variando entre 0,297 e 0,301 mm, e

desvio padrão pequeno (0,003–0,006 mm), indicando boa uniformidade e controle na preparação das amostras. Essa consistência é essencial para garantir que diferenças nos ensaios de permeação de hidrogênio sejam atribuídas às características das ligas e não a variações na espessura dos corpos de prova.

O perfil de permeação de hidrogênio obtido para as ligas C276 e C22 é apresentado na Figura 6. O tempo (s) disposto na abscissa e a densidade de corrente ( $A/cm^2$ ) na ordenada. As curvas apresentaram um pico inicial de corrente seguido por uma queda exponencial até atingir valores no regime estacionário. Esse comportamento é associado ao acúmulo inicial de hidrogênio na superfície catódica, à difusão parcial através da amostra e à subsequente estabilização do fluxo no lado anódico.

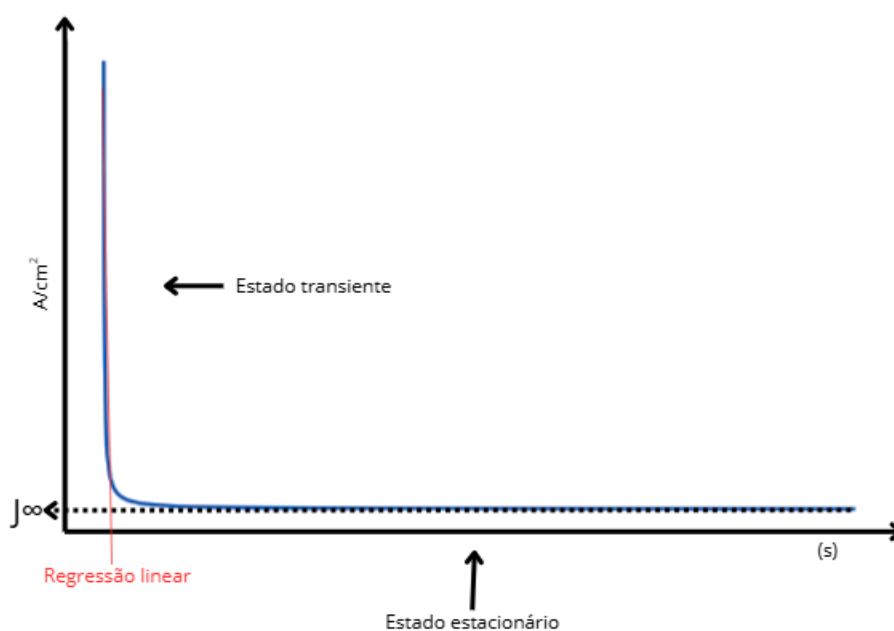


Figura 6 - Gráfico esquemático para permeação de hidrogênio.

Fonte: Autoria própria (2025).

Para a determinação da densidade de corrente no estado estacionário, foi calculada a média dos valores experimentais nesta região. O tempo de atraso ( $T_{lag}$ ) foi estimado a partir da regressão linear realizada sobre a porção inicial da curva, presente no estado transiente. A partir da equação da reta obtida e do valor de densidade de corrente, aplicando a relação  $T_{lag} = 1,37 \times i\infty$ , determinou-se o valor de  $T_{lag}$ . Ressalta-se que o fator 1,37 foi utilizado em substituição ao valor convencional de 0,63, uma vez que o perfil do gráfico obtido apresentou comportamento distinto do modelo clássico, sendo necessário adaptar a análise para identificar corretamente o ponto correspondente a 63 % da densidade de corrente.

Nas Figuras 7 e 8 são apresentadas as curvas obtidas em triplicata para cada liga. De maneira geral, os perfis experimentais mostram-se bastante semelhantes entre si, o que evidencia a boa reprodutibilidade dos ensaios realizados e reforça a confiabilidade dos valores calculados de difusividade, permeabilidade e solubilidade apresentados a seguir. No caso específico da liga C22, a amostra 1 apresentou uma densidade de corrente inicial mais elevada em comparação às demais, resultando em uma curva de decaimento mais acentuada. Ainda assim, após o período inicial, seu comportamento tende a convergir para valores próximos aos das demais amostras.

Analisando a Tabela 3, observa-se que a amostra 1 da liga C22 apresenta o maior desvio padrão nas medidas de espessura. Todas as amostras atingiram a mesma espessura final de 0,3 mm, mas a amostra 1 iniciou o processo com espessura significativamente maior, de 0,7 mm. Isso implicou em um lixamento mais prolongado em relação às demais amostras, o que provavelmente contribuiu para a maior variação nas medidas.

O processo de preparação em amostras tão finas apresenta particularidades importantes. Um lixamento mais longo pode gerar pequenas deformações, pois a fixação da peça nem sempre garante estabilidade completa, dificultando a distribuição uniforme da força aplicada.

Dessa forma, é plausível que a amostra 1 tenha desenvolvido um perfil inicial diferente, não apenas em função da espessura maior, mas também devido às condições específicas do processo de lixamento, incluindo o tempo prolongado de preparação e a dificuldade de manter uma aplicação de força homogênea. Esses fatores combinados explicam o maior desvio padrão observado nas medições dessa amostra.

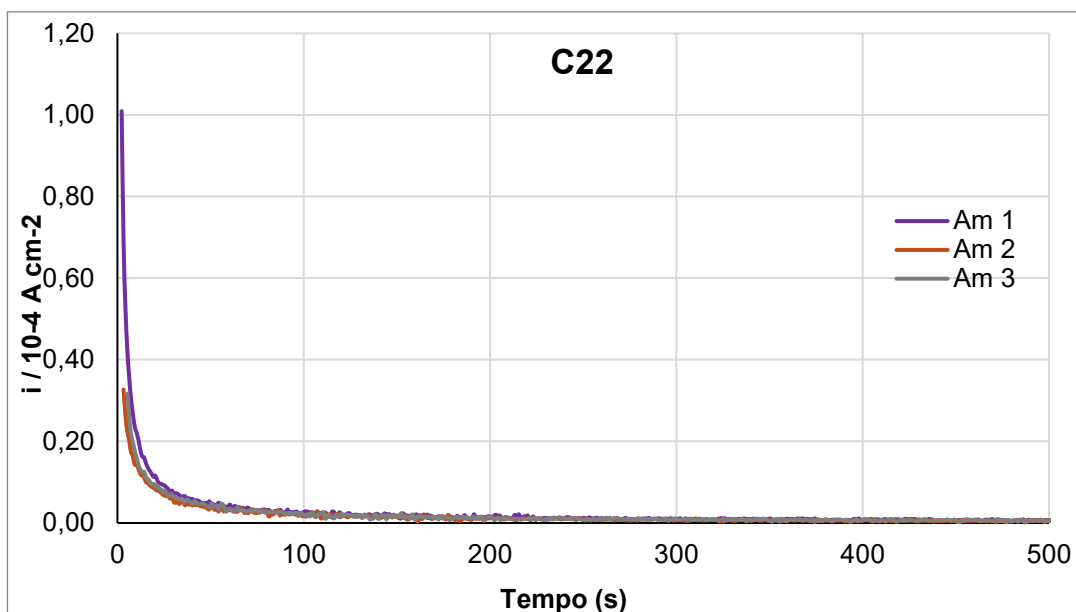


Figura 7 - Curvas de densidade de corrente em função do tempo obtidas em triplicata para a liga C22.

Fonte: Autoria própria (2025).

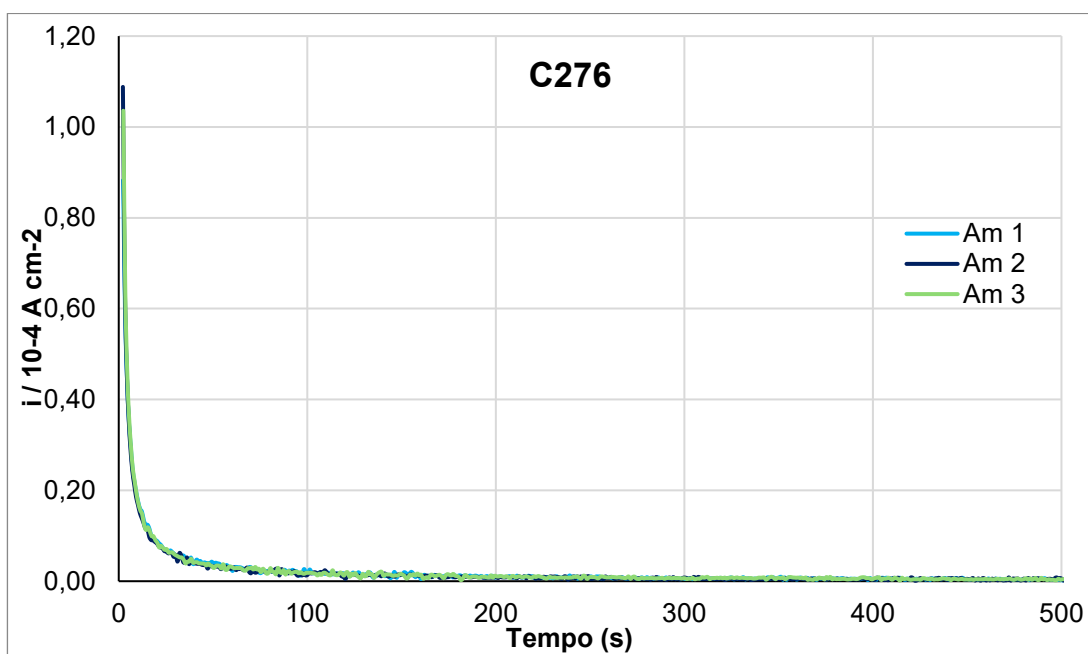


Figura 8 - Curvas de densidade de corrente em função do tempo obtidas em triplicata para a liga C276.

Fonte: Autoria própria (2025).

A partir desses perfis foram determinados os parâmetros de transporte de hidrogênio, reunidos na Tabela 4. Para a liga C22, os valores de coeficiente de difusão (D) situaram-se entre  $2,5 \times 10^{-5}$  e  $4,0 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s, enquanto para a C276 os valores variaram de  $4,1 \times 10^{-5}$  a  $4,5 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s. Nota-se que, apesar de pertencerem à mesma família Ni-Cr-Mo, a C276 apresentou difusividade superior, sugerindo uma menor resistência ao transporte de hidrogênio.

Essa diferença pode estar associada às variações de composição química entre as ligas, em especial no teor de elementos de liga como o cromo, que participa da formação da camada passiva. Alterações dessa maneira podem modificar as características superficiais, afetando o transporte de hidrogênio ao influenciar os caminhos disponíveis para a sua difusão.

Tabela 4 - Valores de densidade de corrente no regime estacionário ( $i_{\infty}$ ), tempo de atraso ( $T_{lag}$ ), coeficiente de difusão (D), permeabilidade ( $\phi$ ) e solubilidade (S) obtidos para as ligas C22 e C276.

C22	Amostra	$i_{\infty}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$T_{lag}$ (s)	D (cm <sup>2</sup> /s)	$\phi$ (mol/cm.s)	S (mol/cm <sup>3</sup> )
	AM 1	1,03367E-07	11,2	4,01786E-05	3,21398E-14	7,99924E-10
	AM 2	8,82070E-08	15,0	2,99800E-05	2,74261E-14	9,14814E-10
	AM3	8,29758E-08	17,7	2,54237E-05	2,57996E-14	1,01478E-09
Média		9,15166E-08	14,6	3,18608E-05	2,84552E-14	9,09841E-10
Desvio padrão		1,05908E-08	3,3	7,55508E-06	3,29299E-15	1,07516E-10
C276	Amostra	Densidade corrente( $i_{\infty}$ )	$T_{lag}$ (s)	D (cm <sup>2</sup> /s)	$\phi$ (mol/cm.s)	S (mol/cm <sup>3</sup> )
	AM 1	6,98183E-08	10,8	4,16667E-05	2,17085E-14	5,21005E-10
	AM 2	6,85713E-08	10,1	4,45545E-05	2,13208E-14	4,78534E-10
	AM3	6,99878E-08	10,5	4,28571E-05	2,17612E-14	5,07762E-10
Média		6,94591E-08	10,5	4,30261E-05	2,15969E-14	5,02434E-10
Desvio padrão		7,73543E-10	0,4	1,45129E-06	2,40517E-16	2,17312E-11

Fonte: Autoria própria (2025).

Os valores de permeabilidade e solubilidade também apresentaram pequenas diferenças entre as duas ligas, mas sem alterações significativas de ordem de grandeza. De forma geral, a C22 e a C276 apresentaram respostas próximas em relação ao transporte de hidrogênio, o que pode estar relacionado às características de suas microestruturas.

Em JEBARAJ, (2014), são reportados valores significativamente inferiores para a superliga Inconel 718, que apresenta coeficientes de difusão na ordem de  $10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s,

dependendo da condição metalúrgica (solubilizada, encruada a frio ou endurecida por precipitação). Essa diferença de ordens de grandeza não deve ser interpretada como uma comparação direta, já que os ensaios foram conduzidos em condições experimentais distintas, mas serve como referência para destacar o papel da microestrutura no transporte de hidrogênio. O Inconel 718, por ser uma liga endurecida por precipitação, contém elevada densidade de discordâncias e precipitados que atuam como armadilhas, reduzindo drasticamente a difusividade.

Analisando a Tabela 4 de maneira mais detalhada, observa-se que a liga C276 apresentou coeficientes de difusão mais elevados e consistentes em relação à C22, indicando uma maior facilidade no transporte do hidrogênio através da matriz metálica. Por outro lado, os valores de permeabilidade se mostraram próximos entre as duas ligas, com tendência ligeiramente maior no caso da C22. Esse resultado pode ser explicado pelos valores de solubilidade, já que a C22 apresentou maior capacidade de absorção de hidrogênio em comparação à C276. Assim, enquanto a C22 tende a reter maior quantidade de hidrogênio, a C276 permite uma difusão mais rápida; como consequência, a permeabilidade final se mantém em níveis semelhantes para ambas. Esse equilíbrio entre solubilidade e difusividade contribui para o comportamento de transporte de hidrogênio observado, reforçando que, embora existam diferenças, as duas ligas apresentam tendências próximas dentro da mesma ordem de grandeza.

## 5. CONCLUSÕES

A investigação da permeação de hidrogênio nas ligas C22 e C276, realizada pela técnica eletroquímica de Devanathan-Stachurski conforme a norma ASTM G148 (2018), permitiu determinar parâmetros fundamentais de transporte, como difusão, permeabilidade e solubilidade. Os ensaios apresentaram boa reprodutibilidade, garantindo a confiabilidade dos parâmetros determinados.

A análise demonstrou que a C276 se destacou pela maior difusividade, o que favorece o rápido trânsito do hidrogênio no material. Em contrapartida, a C22 apresentou maior solubilidade, retendo maior quantidade de hidrogênio em sua estrutura cristalina. Como consequência, apesar das diferenças individuais, a permeabilidade se manteve semelhante para as duas ligas, resultado do equilíbrio entre transporte mais ágil na C276 e absorção mais intensa na C22.

Dessa forma, os resultados obtidos reforçam a importância de se aprofundar o estudo da interação hidrogênio-metal em superligas Ni-Cr-Mo, especialmente em condições que simulem com maior realismo os ambientes industriais.



## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, D. C.; HERDA, W. R. The “C” family of Ni-Cr-Mo alloys: partnership with the chemical process industry – the last 70 years. *Materials and Corrosion*, Weinheim, v. 48, n. 8, p. 542–548, 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/maco.19970480810>>. Acesso em: 2 set. 2025.

AGUIAR, W. M. Revestimento por soldagem MIG/MAG empregando ligas de níquel para aplicações em componentes do setor de petróleo e gás natural. 2010. 255 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G148-97: Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2018.

ASM INTERNATIONAL. Nickel, cobalt, and their alloys. Materials Park, OH: ASM International, 2000. (ASM Specialty Handbook).

BRANDOLIN, G. Avaliação da difusividade e permeabilidade do hidrogênio em diafragmas confeccionados em ligas 625. 2012. 77 f. Projeto de Graduação (Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Rio de Janeiro, 2012.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Fundamentos da ciência e engenharia de materiais. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CARNEIRO, C. H. L. Avaliação de permeação de hidrogênio em célula multiteste e susceptibilidade ao trincamento sob tensão em presença de sulfeto de um aço de especificação API 5L X70. 2017. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2017.

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

CHEN, Y.-S.; HUANG, C.; LIU, P.-Y.; YEN, H.-W.; NIU, R.; BURR, P.; MOORE, K. L.; MARTÍNEZ-PAÑEDA, E.; ATRENS, A.; CAIRNEY, J. M. Hydrogen trapping and embrittlement in metals – a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 136, p. 789–821, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.076>>. Acesso em: 8 set. 2025.

DEL-POZO, A.; VILLALOBOS, J. C.; SERNA, S. A general overview of hydrogen embrittlement. In: *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*. [S.l.]: Elsevier, 2020. p. 139–168. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818332-8.00006-5>>. Acesso em: 17 set. 2025.

DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z. A technique for the evaluation of hydrogen embrittlement characteristics of electroplating baths. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 110, n. 8, p. 886–892, 1963. Disponível em: <<https://doi.org/10.1149/1.2425894>>. Acesso em: 4 set. 2025.

DÍAZ, A.; ALEGRE, J. M.; CUESTA, I. I. A review on diffusion modelling in hydrogen related failures of metals. *Engineering Failure Analysis*, v. 66, p. 577–595, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2016.05.019>>. Acesso em: 16 nov. 2020.

ENI. *World Energy Review 2024*. 23. ed. Roma: Eni S.p.A., 2024. Disponível em: <<https://www.eni.com/content/dam/enicom/documents/eng/visione/wer/2024/World-Energy-Review-2024.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2025.

EXAME. Nos EUA, vazamento de óleo ocorrido em 2010 segue sob análise. *Exame*, São Paulo, 3 nov. 2019. Disponível em: <<https://exame.com/mundo/nos-eua-vazamento-de-oleo-ocorrido-em-2010-segue-sob-analise/>>. Acesso em: 12 ago. 2025.

FUKAI, Y. *The metal-hydrogen system*. 2. ed. Berlin: Springer, 1993.

HIRTH, J. P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. *Metallurgical Transactions A*, v. 11, p. 861–890, 1980.

IFSP CATANDUVA. Níquel (Ni). *Tabela periódica*, 8 abr. 2018. Disponível em: <<https://tabelaperiodicaifspcatanduva.wordpress.com/2018/04/08/niquel/>>. Acesso em: 17 set. 2025.

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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.002>>. Acesso em: 14 set. 2025.

KANEZAKI, T. et al. Effects of hydrogen on fatigue crack growth behavior of Ni-base superalloy 718. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 10, p. 2604–2619, 2008.

LI, X. et al. Effect of tempering temperature and inclusions on hydrogen-assisted fracture behaviors of a low alloy steel. *Materials Science and Engineering: A*, v. 682, p. 359–369, jan. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.11.064>>. Acesso em: 17 set. 2025.

LOUTHAN, M. R.; DONOVAN, J. A. Hydrogen permeation in nickel-base alloys. *Metallurgical Transactions A*, v. 16, n. 3, p. 455–460, 1985.

LYNCH, S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. *Corrosion Reviews*, v. 30, n. 3–4, p. 105–123, 1 jan. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/correv-2012-0502>>. Acesso em: 15 set. 2025.

MARTINIANO, G. A. Efeito de parâmetros microestruturais e da temperatura do meio na susceptibilidade à fragilização por hidrogênio de aços de alta resistência e baixa liga. 247 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021.

MARTINS, S. S. S.; SILVA, M. P.; AZEVEDO, M. O.; SILVA, V. P. Produção de petróleo e impactos ambientais: algumas considerações. *Holos*, v. 6, p. 54–76, 2015. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=481547289005>>. Acesso em: 10 set. 2025.

MENDES, A. P. A.; TEIXEIRA, C. A. N.; ROCIO, M. A. R.; OLIVEIRA, L. A. S. *Panoramas setoriais 2030: petróleo e gás*. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2017.

MODIANO, S. Influência do hidrogênio no comportamento eletroquímico e no processo de corrosão do aço ao boro ABNT 10B22 temperado e revenido. 2005. 186 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2005.

NACE INTERNATIONAL. Hydrogen embrittlement. Disponível em: <<https://www.nace.org/corrosion-central/corrosion-101/hydrogen-embrittlement/>>. Acesso em: 16 nov. 2025.

NAGUMO, M. Fundamentals of hydrogen embrittlement. 1. ed. [S.l.]: Springer Singapore, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-981-10-0161-1>>. Acesso em: 17 set. 2025.

NASCIMENTO, J. L. do; BARBOSA, C.; FERNANDES, J. L. Efeito das diferentes condições de tratamento térmico na microestrutura e propriedades mecânicas da superliga de níquel Inconel 718 usada na exploração de petróleo. ABM Proceedings, v. 63, p. 2627-2638, 2008.

ORIANI, R. A. Hydrogen embrittlement of steels. Annual Review of Materials Science, v. 8, p. 327–357, 1978.

PERNG, T. P.; ALTSTETTER, C. J. Comparison of hydrogen transport in high-purity iron and a stainless steel. Metallurgical Transactions A, v. 17, n. 8, p. 1467–1473, 1986.

PESSOA, A. R. P. Revestimento de ligas de níquel pelo processo MIG/MAG com transferência por curto-circuito. 2009. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

RAMIREZ, A. J.; LIPPOLD, J. C. High temperature behavior of Ni-base weld metal. Part II: insight into the mechanism for ductility dip cracking. Materials Science and Engineering A, v. 380, p. 245–258, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.03.075>>. Acesso em: 5 set. 2025.

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. Disponível em: <<https://doi.org/10.5006/1.3278323>>. Acesso em: 6 set. 2025.

RESENDE, M. de Á. Efeito do carregamento de hidrogênio no comportamento eletroquímico de diferentes aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) e da superliga Inconel 718 (UNS N07718). 118 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Uberlândia, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.5008>>. Acesso em: 5 set. 2025.

ROBERTSON, W. M. Permeation of hydrogen through nickel. Metallurgical Transactions, v. 4, n. 1, p. 175–189, 1973.

SCULLY, J. R. et al. Hydrogen ingress and trapping in Ni-based superalloys. Journal of The Electrochemical Society, v. 166, n. 11, p. C3181–C3197, 2019.

SINGH, P. M.; CHASSE, K. R.; SMITH, D. E.; WILLIAMS, D. E.; WILLIAMS, J. C. Hydrogen embrittlement of a duplex stainless steel in alkaline sulfide solution. Corrosion, v. 67, n. 1, p. 015002-1–015002-11, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.5006/1.3546848>>. Acesso em: 15 set. 2025.

TANCRET, F.; BHADSHIA, H. K. D. H.; MACKAY, D. J. C. Design of a creep resistant nickel base superalloy for power plant applications. Part 1: mechanical properties modeling. *Materials Science and Technology*, v. 19, p. 283–290, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1179/026708303225009788>>. Acesso em: 17 set. 2025.

TURNBULL, A. Hydrogen diffusion and trapping in metals. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 44, p. 17021–17030, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.014>>. Acesso em: 15 set. 2025.

VENEZUELA, J.; LIU, Q.; ZHANG, M.; ZHOU, Q.; ATRENS, A. A review of hydrogen embrittlement of martensitic advanced high-strength steels. *Corrosion Reviews*, v. 34, n. 3, 1 jan. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/corrrev-2016-0006>>. Acesso em: 17 set. 2025.

WANG, Z. et al. The effect of second tempering on hydrogen embrittlement of ultra-high strength steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 51, n. 6, p. 2811–2821, 13 jun. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11661-020-05749-6>>. Acesso em: 17 set. 2025.