

Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Estudo da correlação entre corrosão sob tensão e permeação de hidrogênio em aço carbono utilizando técnicas eletroquímicas para verificação da influência do meio H₂S no aço utilizado.

Daniela Cristina de Sousa Garcia

Belo Horizonte, 27 de Fevereiro de 2012

Daniela Cristina de Sousa Garcia

Estudo da correlação entre corrosão sob tensão e permeação de hidrogênio em aço carbono utilizando técnicas eletroquímicas para verificação da influência do meio H₂S no aço utilizado.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito a obtenção de título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Corrosão

Orientador: Vanessa de Freitas Cunha Lins, Sc.D.

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2012

G216e

Garcia, Daniela Cristina de Sousa.

Estudo da correlação entre corrosão sob tensão e permeação de hidrogênio em aço carbono utilizando técnicas eletroquímicas para verificação da influência do meio H₂S no aço utilizado [manuscrito] / Daniela Cristina de Sousa Garcia . – 2012.
xi, 112 f., enc.: il.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f.105-112.

Bibliografia: f.100-104.

1. Engenharia química - Teses. 2. Aço – Corrosão – Teses. 3. Aço – Teor de hidrogênio – Teses. I. Lins, Vanessa de Freitas Cunha. II. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 66.0(043)

À minha mãe querida.

Agradecimentos

A Deus por ter me dado força, paciência e amparo em todos os momentos da construção deste trabalho.

A V & M do BRASIL por ter me dado a oportunidade de desenvolvimento deste trabalho no laboratório de corrosão da PD.

Ao Marcelo Ferreira da V & M do BRASIL pela confiança e oportunidade concedida.

A Marília da V & M do BRASIL por sua disponibilidade e apoio.

A professora Vanessa por todo seu apoio e confiança.

Aos meninos do laboratório da PD: Luciana por sempre ter uma RTA (Recurso Técnico Alternativo, na linguagem popular: a famosa gambiarra) para implantar e conseguir resolver os problemas que apareciam na implantação do método e pela sua amizade. Vânia por me ajudar a modificar as RTA'S em RTAE's (Recurso Técnico Alternativo Eficiente, uma versão melhorada da gambiarra) e sempre me ajudar nos momentos difíceis dentro do laboratório com sua amizade e palavras de consolo. Igor por sua constante disponibilidade em me ajudar com o potenciostato e por todo o seu apoio e torcida. Silvani por sua disponibilidade na preparação das amostras.

Aos meus irmãos que sempre acreditaram em mim e confiaram que ia dar certo.

A todos os meus amigos que mesmo na distância sempre me apoiaram e ficaram na torcida, em especial: Graziela, Renata, Maraíza, Juliana Quintino, Kelly, Raquel, Sabrina, Ívina e Waldiléia.

Ao Wesley pelo apoio com a construção do porta-amostra, pelo carinho e por sua disponibilidade em me ouvir e me dar força nos momentos difíceis.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro concedido pela bolsa de mestrado.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho tão sofrido, mas gratificante.

Sumário

Agradecimentos	i
Nomenclatura	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
Resumo	x
Abstract	xi
1 - Introdução	1
2 – Objetivo	3
2.1 – Objetivos Específicos	3
3 - Revisão Bibliográfica	4
3.1 – Corrosão Sob Tensão	4
3.1.1 – Influência dos fatores metalúrgicos na CST	6
3.1.2 - Mecanismo.....	7
3.1.3 – Métodos de Ensaio para avaliação de suscetibilidade do material à CST .	9
3.1.4 – Método A.....	10
3.2 – Permeação de Hidrogênio	13
3.2.1. Fragilização pelo Hidrogênio	13
3.2.2 – Teorias de Fragilização por Hidrogênio	16
3.2.2.1 – Teoria da Pressão Interna	17
3.2.2.2 – Energia Superficial	18
3.2.2.3 – Teoria da Decoção	18
3.2.2.4 – Teoria da Interação Hidrogênio-Discordâncias	19
3.2.2.5 – Formação de Hidretos	20
3.2.3 Mecanismo de Entrada do Hidrogênio.....	20
3.2.4 – Técnica de Permeação de Hidrogênio.....	24
3.2.5 – Processo de Difusão	26
3.2.5.1 – Modo Potenciostático	28
3.2.5.2 – Modo Galvanostático.....	28
3.2.6 – Cronoamperometria	29
3.3 – Aço Carbono com elementos de liga	29
3.3.1 – Efeito dos elementos de liga	30
3.3.1.2 – Cromo	30
3.3.1.3 – Níquel.....	30
3.3.1.4 – Outros Elementos.....	31
4 – Metodologia	33
4.1 – Caracterização do material	33
4.2 – Ensaios de Corrosão Sob Tensão	34
4.2.1 – Montagem do teste.....	34
4.2.1.1 – Preparação do corpo de prova	35
4.2.1.2 – Preparação da solução de teste	36
4.2.1.3 – Cálculo da Carga a ser aplicada.....	37
4.2.1.4 – Calibração dos anéis	37
4.2.1.5 – Detecção da falha.....	38
4.3 – Ensaios de Permeação de Hidrogênio	38

4.3.1 – Geração Espontânea de Hidrogênio por H ₂ S.	38
4.3.1.2 – <i>Soluções de Teste</i>	38
4.3.1.3 – <i>Preparação dos corpos de prova</i>	39
4.3.1.4 – <i>Montagem da célula</i>	39
4.3.2 – Geração de Hidrogênio por Carregamento Catódico.....	42
5- Resultados e Discussão.....	44
5.1 – Caracterização do material.....	44
5.1.1- Composição do material.....	44
5.1.2 – Ensaio de Microestrutura.....	44
5.1.3 – Ensaio de Micropureza	45
5.2 – Ensaio de Corrosão Sob Tensão	46
5.3 – Ensaio de Permeação de Hidrogênio	49
5.3.1 – Implantação do método de Permeação de Hidrogênio	49
5.3.2 – Testes de Permeação de Hidrogênio em pH 3,50 por geração espontânea.	57
5.3.3 – Testes de Permeação de Hidrogênio em pH 2,70 por geração espontânea.	67
5.3.4 – Comparação dos resultados de permeação de hidrogênio para os valores de pH 2,70 e 3,50 por geração espontânea.	73
5.3.5 – Correlação da CST com a Permeação de Hidrogênio por geração espontânea.	77
5.3.6. – Permeação de Hidrogênio por Carregamento Catódico.	78
5.3.7. – Comparação dos resultados de Permeação de Hidrogênio por geração espontânea x Carregamento catódico.....	82
5.4 – Análise Estatística	83
5.4.1 – Validação de Dados	84
5.4.2 - Teste de hipóteses para a média de diferentes concentrações	88
5.4.3 - Influência da concentração e do pH sobre os resultados	90
6- Conclusões	97
7 – Sugestão para Trabalhos Futuros	99
8 - Referências	100
Anexos.....	104

Lista de Figuras

Figura 1: A influência do tamanho do grão sobre o limite de escoamento de uma liga de latão com composição 70 Cu-30 Zn (Fonte: Callister, 2002).....	7
Figura 2: Peça fraturada por corrosão sob tensão. (Fonte: V & M do BRASIL).....	9
Figura 3: Padrão do corpo de prova utilizado no método A.....	11
Figura 4: Esquema da célula de teste utilizada no método A – teste de tensão. (Fonte: NACE TM 0177-2005).	12
Figura 5: Montagem da célula de teste através do método de anéis. (Fonte: NACE TM0177-2005).	13
Figura 6: Tipos de danos por hidrogênio. SOHIC – Trincas induzidas por hidrogênio e orientadas sob tensão; HIC Trincas induzidas por hidrogênio; SSC Trincas induzidas por sulfetos; ZTA Zona termicamente afetada (Fonte: SILVA, 2007).	15
Figura 7: Esquema ilustrativo do aumento da pressão interna provocada pela segregação de hidrogênio molecular em defeitos pré-existentes (Fonte: Carvalho, 2007).	18
Figura 8: Esquema ilustrando o aumento da distância entre os átomos de ferro pela segregação de átomos de hidrogênio em uma deslocação reduzindo a força de ligação entre os átomos de ferro (Fonte: Carvalho, 2007).....	20
Figura 9: Processo de entrada do hidrogênio - (1) formação do hidrogênio atômico na superfície do metal (REH); (2) absorção dos átomos de hidrogênio que estavam adsorvidos na superfície metálica; (3) recombinação do hidrogênio adsorvido em hidrogênio molecular pela reação de Tafel ou Heyrovsky (Fonte: Vianna, 2005).	22
Figura 10: Mecanismo de entrada do hidrogênio e absorção [Fonte: Chalaftris (2003) <i>apud</i> McCright (2007)]	24
Figura 11: Etapa de absorção e dessorção do hidrogênio (Fonte: NOCKA et al , 2008)	24
Figura 12: Representação de uma célula de Devanathan e Stachurski. (Fonte: ASTM G 148/97).....	25
Figura 13: Corpo de prova para análise de micropureza.....	34
Figura 14: Célula de Teste utilizada no ensaio NACE método A.....	35
Figura 15: Corpo de prova teste NACE método A.....	36
Figura 16: Anel dinamométrico e relógio marcador (Fonte: PO de Calibração V&M). .	38
Figura 17: Corpo de prova para permeação de hidrogênio.	39
Figura 18: Célula de Permeação de Hidrogênio: a) Lado anódico; b) Eletrodo de Trabalho; c) Lado Catódico; d) Contra-Eletrodo; e) Eletrodo de Referência.....	42
Figura 19: Montagem do teste de permeação de hidrogênio por carregamento catódico.	43

Figura 20: Metalografia do aço estudado com ataque de Nital 3% (aumento de 500x).	44
Figura 21: Metalografia do aço estudado com ataque de Nital 3% (aumento de 1000x).	Erro! Indicador não definido.
Figura 22: Teor de inclusões encontradas no aço através do método de ensaio de Micropureza.....	45
Figura 23: Resultados NACE A pH 3,50. :a) 3% H ₂ S; b) 7% H ₂ S; c) 100% H ₂ S.....	47
Figura 24: Resultados NACE A pH 2,70: a) 3% H ₂ S; b) 7% H ₂ S; c) 100% H ₂ S.....	48
Figura 25: Densidade de corrente de hidrogênio ($J_{m\acute{a}x}$) - pH 2,70 com Solução A; Lote 1.	50
Figura 26: Densidade de corrente de hidrogênio ($J_{m\acute{a}x}$) - pH 2,70 com Solução A; Lote 2.	51
Figura 27: Média de Densidade de Corrente Máxima – Lotes 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.	53
Figura 28: Coeficiente de Difusão D_{lag} comparativo entre Lotes 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.	54
Figura 29: Solubilidade de Hidrogênio(mol/m ³) – Lote 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.....	56
Figura 30: Permeabilidade de Hidrogênio (mol/m.s) – Lote 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.	57
Figura 31: Densidade de corrente de hidrogênio ($J_{m\acute{a}x}$) – pH 3,50; 3% H ₂ S.....	58
Figura 32: Densidade de corrente de hidrogênio ($J_{m\acute{a}x}$) - pH 3,50; 7% H ₂ S.	59
Figura 33: Densidade de corrente de hidrogênio ($J_{m\acute{a}x}$) - pH 3,50; 100% H ₂ S.	60
Figura 34: Média de Densidade de Corrente Máxima – pH 3,50; (3, 7 e 100% H ₂ S)....	62
Figura 35: Média dos Coeficientes de Difusão D_{lag} - pH 3,50 (3, 7 e 100% H ₂ S).....	63
Figura 36: Fluxo de corrente normalizado $J/J_{m\acute{a}x}$ para as condições de 3, 7 e 100% de H ₂ S em pH 3,50.	64
Figura 37: Solubilidade de Hidrogênio(mol/m ³) – pH 3,50; (3, 7 e 100% H ₂ S).....	66
Figura 38: Média de Permeabilidade de Hidrogênio (mol/m.s) em pH 3,50 e concentrações de 3, 7 e 100%H ₂ S.	67
Figura 39: Densidade de corrente de hidrogênio ($J_{m\acute{a}x}$) – pH 2,70; 3% H ₂ S.....	68
Figura 40: Densidade de corrente de hidrogênio ($J_{m\acute{a}x}$) - pH 2,70; 7% H ₂ S.	68
Figura 41: Densidade de corrente de hidrogênio ($J_{m\acute{a}x}$) - pH 2,70; 100% H ₂ S.	69
Figura 42: Média de Densidade de Corrente Máxima – pH 2,70 (3, 7 e 100% H ₂ S)....	70
Figura 43: Média de Coeficiente de Difusão D_{lag} pH 2,70 (3, 7 e 100% H ₂ S).	71
Figura 44: Solubilidade de Hidrogênio(mol/m ³) – pH 2,70 (3, 7 e 100% H ₂ S).....	72
Figura 45: Média de Permeabilidade de Hidrogênio (mol/m.s) em pH 2,70 e concentrações de 3, 7 e 100%H ₂ S.	73

Figura 46: Densidade de corrente obtida em pH de 2,70 e 3,50 nas condições testadas.....	74
Figura 47: Coeficiente de difusão obtida em pH de 2,70 e 3,50 nas condições testadas.	75
Figura 48: Solubilidade do hidrogênio (mol/m^3) em pH 2,70 e 3,50 nas condições testadas.....	76
Figura 49: Permeabilidade de Hidrogênio (mol/m.s) em pH 2,70 e 3,50 nas condições testadas.....	76
Figura 50: Curva de Permeação de Hidrogênio em pH 2,70 por carregamento catódico, cp 1, 2 e 3 respectivamente.....	79
Figura 51: Curva de Permeação de Hidrogênio em pH 3,70 por carregamento catódico, cp 1, 2 e 3 respectivamente.....	80
Figura 52: Diagrama E vs pH de equilíbrio eletroquímico para o sistema Fe/ H_2O , a 25° C.....	82
Figura 53: Comparação das médias de $J_{\text{máx}}$ obtidas nos pH's 2,70 e 3,50 pelo carregamento catódico x geração espontânea de hidrogênio.....	83
Figura 54: Análise de Dispersão para: a) Densidade de Corrente, b) Coeficiente de Difusão, c) Permeabilidade e d) Solubilidade em pH 3,50 (3, 7 e 100% de H_2S).	87

Lista de Tabelas

Tabela 1: Combinação liga/meio corrosivo 1 de sistemas que sofrem CST (Fonte: ASM 1992).	6
Tabela 2: Tipo de dano, mecanismo, características e ocorrências predominantes dos tipos de danos causados por hidrogênio.....	16
Tabela 3: Métodos para calcular a difusividade D (Fonte: Velasco 2007).	29
Tabela 4: Condições de Teste utilizadas nos ensaios de NACE método A e Permeação de Hidrogênio.	36
Tabela 5: Composição Química do aço estudado.....	44
Tabela 6: Resultados dos Ensaio NACE método A para pH 3,50.....	46
Tabela 7: Resultados dos Ensaio NACE método A para pH 2,70.....	47
Tabela 8: Densidade de Corrente Máxima Lotes 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A. ..	52
Tabela 9: Teste de média da densidade de corrente para os Lotes 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.....	53
Tabela 10: Coeficiente de Difusão D_{lag} – Lotes 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.	53
Tabela 11: Teste de médias do coeficiente de difusão para os Lotes 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.....	54
Tabela 12: Solubilidade (mol/m^3) – Lotes 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.	55
Tabela 13: Teste de médias da solubilidade para os Lotes 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.	55
Tabela 14: Valores de permeabilidade calculados a partir do fluxo máximo entre os Lotes 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.	56
Tabela 15: Teste de médias da permeabilidade para os Lotes 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.	57
Tabela 16: Densidade de Corrente Máxima em pH 3,50 nas condições de 3, 7 e 100% de H_2S	61
Tabela 17: Coeficiente de Difusão D_{lag} - pH 3,50 (3, 7 e 100% H_2S).	62
Tabela 18: Dados Solubilidade (mol/m^3) – pH 3,50 (3, 7 e 100% H_2S).....	65
Tabela 19: Valores de permeabilidade calculados a partir do fluxo máximo em pH 3,50 nas concentrações de 3, 7 e 100% de H_2S	66
Tabela 20: Densidade de Corrente Máxima em pH 2,70 nas condições de 3, 7 e 100% de H_2S	69
Tabela 21: Coeficiente de Difusão D_{lag} - pH 2,70 (3, 7 e 100% H_2S).	70
Tabela 22: Dados de solubilidade (mol/m^3) - pH 2,70 (3, 7 e 100% de H_2S).	72
Tabela 23: Valores de permeabilidade calculados a partir do fluxo máximo em pH 2,70 nas concentrações de 3, 7 e 100% de H_2S	73

Tabela 24: Resultados dos ensaios de CST, $J_{\text{máx}}$ e P - pH's 2,70 e 3,50 (3, 7 e 100%).	78
Tabela 25: Resultados dos ensaios de CST, coeficiente de difusão (D_{lag}) e solubilidade (S) - pH's 2,70 e 3,50 (3, 7 e 100%).....	78
Tabela 26: Densidades de correntes dos ensaios de permeação pelo hidrogênio nas diferentes soluções testadas.....	81
Tabela 27: Comparação de $J_{\text{máx}}$ entre carregamento catódico e geração espontânea de hidrogênio.....	83
Tabela 28: Análise de dispersão para os resultados dos parâmetros analisados para o pH 3,50.....	86
Tabela 29: Resultados de ANOVA para os diferentes parâmetros avaliados no pH 3,50.	89
Tabela 30: Resultados resumidos de regressão linear para os diversos parâmetros avaliados.	93
Tabela 31: Resultados de ANOVA para a regressão linear para a permeabilidade média.....	94
Tabela 32: Resultados de regressão linear para a permeabilidade média.	94
Tabela 33: Resultados de ANOVA para a regressão linear para a densidade de corrente média.....	94
Tabela 34: Resultados de regressão linear para a densidade de corrente média.	94
Tabela 35: Análise fatorial para a solubilidade.....	95
Tabela 36: Análise fatorial para a permeabilidade.	95
Tabela 37: Análise fatorial para a densidade de corrente	96
Tabela 38: Análise fatorial para o coeficiente de difusão.	96

Lista de Abreviaturas e Siglas

ASTM	American Society for Testing and Materials
<i>Ag/AgCl</i>	Prata/Cloreto de Prata
<i>CST</i>	Corrosão Sob Tensão
<i>cm</i>	centímetro
<i>FH</i>	Fragilização pelo Hidrogênio
<i>mm</i>	milímetro
μA	Microampére
<i>NaCl</i>	Cloreto de Sódio
<i>OCP</i>	Potencial de Circuito Aberto
<i>ZTA</i>	Zona Termicamente Afetada
D_{lag}	Coefficiente de Difusão
<i>E</i>	Potencial
<i>I</i>	Corrente
<i>J_{máx}</i>	Densidade de Corrente máxima
<i>J/J_{máx}</i>	Fluxo de Corrente Normalizado
<i>LE</i>	Limite de Escoamento
<i>P</i>	Permeabilidade
<i>S</i>	Solubilidade
t_{lag}	Time-lag

Resumo

Aços utilizados em tubulações que atuam em ambiente sour service além de serem submetidos a grandes pressões estão sujeitos a altas concentrações de H_2S , sendo este ambiente favorável para que ocorra corrosão do material. Vários danos podem ocorrer neste ambiente, sendo a Corrosão Sob Tensão e Fragilização pelo Hidrogênio objeto de estudo desta pesquisa, pois além de gerarem trincas precoces tornam o material vulnerável e reduzem o seu tempo de vida útil. O objetivo deste trabalho foi correlacionar a influência da fragilização por hidrogênio na corrosão sob tensão. Para isto foram realizados testes de permeação de hidrogênio para obtenção do coeficiente de difusão e testes de Corrosão Sob Tensão para obtenção da suscetibilidade do material a este tipo de corrosão. É sabido que a composição química do material e as características da microestrutura influenciam nestes processos de corrosão, desta forma foram realizados ensaios de Micropureza e de caracterização da Microestrutura para verificação da influência destes parâmetros no processo. Com isso verificou-se o comportamento de aços de baixa liga e a influência de sua composição química na suscetibilidade à CST e FH.

Abstract

Steels used in pipelines operating in sour service environment are subjected to high pressures and high concentrations of H₂S, and this environment is favorable for the occurrence of corrosion of the material. Several types of damage can occur in this environment, and the stress corrosion cracking and the hydrogen embrittlement are object of this research, as well as generate early cracks making the material vulnerable and reducing its lifetime. The objective of this study was to correlate the influence of hydrogen embrittlement and of stress corrosion cracking. Permeation tests were performed to obtain the hydrogen diffusion coefficient and stress corrosion tests were done to obtain the susceptibility of the material to such corrosion. It is known that the chemical composition and the microstructure of the material influence the characteristics of these processes, thus micro-purity tests and metallographic analysis were performed. The susceptibility of low alloy steels to stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement was evaluated.

1 - Introdução

De acordo com Fernandes (2010), um quinto da produção mundial de aço é destinada a repor perdas causadas pela corrosão. Nas grandes estruturas navais utilizadas pelas companhias de petróleo, a corrosão é uma das principais responsáveis pelos desastres ambientais que são os derramamentos de óleo no mar. Tais fatores são uma das maiores preocupações atuais das companhias de petróleo, pois além do componente ambiental, elas podem ter grandes prejuízos financeiros causados pela corrosão.

Desta forma, tem-se buscado o desenvolvimento de novos materiais resistentes à corrosão e o estudo dos problemas causados pela corrosão visando minimizá-los e preveni-los. Neste trabalho, será feita a correlação da corrosão sob tensão com a fragilização pelo hidrogênio em aços de alta resistência e baixa liga utilizados na indústria petrolífera.

Como o ácido sulfídrico (H_2S) é um contaminante existente no petróleo, suas características o tornam o principal responsável pela corrosão dos aços carbono e de baixa liga ao Cr-Mo. Materiais metálicos que operam em meio de petróleo devem ser inspecionados e monitorados, pois a presença deste contaminante pode causar falhas prematuras no equipamento. Os aços expostos a este ambiente podem absorver o hidrogênio atômico produzido pela reação de corrosão do H_2S e penetrar na estrutura metálica causando o fenômeno conhecido como fragilização por hidrogênio (FH) (BEIDOKHTI, 2009).

De acordo com Ballesteros (2009), a fragilização pelo hidrogênio é um dos mecanismos propostos para elucidar a corrosão sob tensão (CST) - tipo de corrosão que ocorre devido à ação combinada de tensão e meio corrosivo específico. Neste tipo de corrosão, o aço, mesmo com características de material dúctil, pode fraturar de maneira frágil. Este fator vem despertando interesse em estudar as causas e a suscetibilidade do material a este tipo de corrosão.

Os materiais da maioria das tubulações de transporte de petróleo e gás devem ser desenvolvidos de forma a suportar a CST e a FH. Para isso, os aços de baixa liga e alta resistência são uma opção bastante utilizada neste tipo de serviço. Estes materiais são desenvolvidos para promover mudanças nas propriedades físicas e mecânicas do produto, permitindo ao material desempenhar funções específicas e

melhorar algumas características como a resistência à corrosão, a resistência ao desgaste, as propriedades magnéticas e elétricas.

2 – Objetivo

Correlacionar os resultados da corrosão sob tensão avaliada através do *Método A - Teste de Tensão Padrão* com a técnica de *Permeação de Hidrogênio* em aço de baixa liga fornecido pela V & M do BRASIL e verificar a influência do meio H₂S na corrosão do aço.

2.1 – Objetivos Específicos

- ✓ Verificar a suscetibilidade de aço de baixa liga ao processo de CST através do método A estabelecido pela norma *Padrão NACE TM 0177 – 2005*;
- ✓ Estabelecer o coeficiente de difusão, a concentração de hidrogênio aprisionado em “armadilhas” reversíveis, irreversíveis e na rede cristalina no aço estudado. Para a obtenção destes parâmetros os ensaios serão realizados por meio da utilização da técnica de Permeação de Hidrogênio segundo o método *ASTM G 148/97 - Avaliação da absorção, permeação e transporte de hidrogênio em metais por técnicas eletroquímicas*;
- ✓ Avaliar a influência do coeficiente de difusão e concentração de hidrogênio aprisionado no processo de CST pelos ensaios descritos abaixo:
 - Teste de micropureza da norma *ASTM E 45-05 – Método de ensaio padrão para determinação do teor de inclusões no aço*, sendo possível avaliar o quanto as impurezas presentes no aço estudado influenciam no processo de CST e no coeficiente de difusão;
 - Ensaio de caracterização de microestrutura por microscopia ótica, sendo possível verificar a influência da microestrutura no processo de CST e no coeficiente de difusão do aço estudado;

3 - Revisão Bibliográfica

3.1 – Corrosão Sob Tensão

Metais comumente dúcteis utilizados em componentes de estruturas *offshore* podem sofrer falhas prematuras devido à ação combinada de solicitações mecânicas e meio corrosivo, sendo este processo chamado de **corrosão sob tensão (CST)** (GOMES, 2003). De acordo com Gentil (2007), este tipo de corrosão é a deterioração do material pela ação conjunta de tensões (residuais ou aplicadas) e meios corrosivos, sendo a ação sinérgica da tensão e do meio corrosivo a propulsora para que a fratura do material ocorra em um tempo mais curto do que a soma das ações isoladas da tensão e da corrosão.

Materiais de engenharia como aços ferríticos e perlíticos em carbonatos, aços austeníticos e duplex em soluções aquecidas de cloretos, ligas a base de níquel em ambiente aquoso pressurizado, ligas de alumínio em soluções de cloretos e ligas de zircônio em atmosferas de iodo, são conhecidas como suscetíveis ao processo de CST (DELAFOSSÉ, 2000).

A CST é dependente da combinação material/meio corrosivo, sendo que as condições apropriadas desta combinação podem levar a falha do material (SHOJI *et. al*, 2009). Carvalho (2007) cita os três requisitos básicos que devem ser atendidos de forma simultânea para que o processo de CST ocorra:

- 1) Presença de solicitação mecânica: residual ou aplicada;
- 2) Exposição do material a um meio corrosivo;
- 3) Suscetibilidade do material à ação do meio corrosivo, além do tempo suficiente para que o processo se desenvolva.

Geralmente, o processo de CST está associado a tensões estáticas, porém pequenas variações ao longo do tempo são aceitas. Neste tipo de corrosão, não se observa praticamente perda de massa do material, ou seja, até o momento da fratura o material permanece sem degradação aparente (CARVALHO, 2007 e GENTIL, 2007).

Muitos materiais que são imunes em alguns meios classificados como corrosivos podem se tornar suscetíveis ao processo de corrosão com a aplicação de uma tensão, pequenas trincas podem se formar na superfície e a direção das mesmas será perpendicular à aplicação da tensão. Os materiais que sofrem este tipo de corrosão

mesmo apresentando propriedades dúcteis sofrem fraturas com características de material frágil. Acredita-se que, no processo de CST, ocorra escoamento plástico localizado (CALLISTER, 2002).

De acordo com Antunes (2010) *apud* Revie (2008) existe uma tensão mínima necessária na qual o material precisa ser submetido para que a falha ocorra por corrosão sob tensão, esta tensão é chamada de **tensão crítica**. A tensão crítica é específica para cada combinação metal/meio corrosivo, e é dependente da temperatura, da composição da liga e da composição do meio, podendo variar de 10 a 70% da tensão de escoamento do material. O parâmetro controlador do processo é a tensão na superfície metálica em contato com o eletrólito, podendo ser de diferentes fontes, como por exemplo: aplicada, residual térmica, de soldagem, entre outras.

Já a influência do meio corrosivo na CST está diretamente ligada com as propriedades do eletrólito, sendo também específico para cada espécie química no ambiente. Como exemplo, tem-se a liga de cobre que trinca na presença de amônia e aço de alta resistência que pode trincar na presença de H₂S (ASM, 1992). De acordo com Brasil (2003), a CST é usualmente associada com soluções aquosas, mas esta afirmação não deve ser uma regra, pois pode ocorrer em líquidos contendo sais fundidos, gases e líquidos não aquosos orgânicos e inorgânicos. Em geral, os meios corrosivos na ausência de esforços mecânicos são capazes de produzir um filme protetor que, ao se romper, expõe o metal à ação do eletrólito causando a fratura.

Na Tabela 1 retirada de ASM, 1992, estão algumas das combinações metal/meio corrosivo que podem gerar a CST.

Tabela 1: Combinação liga/meio corrosivo 1 de sistemas que sofrem CST (**Fonte:** ASM 1992).

Liga	Ambiente
Aço Carbono	Nitrato quente e soluções de carbonato/bicarbonato
Aço de Alta Resistência	Eletrólitos aquosos, particularmente com H ₂ S
Aço Inoxidável Austenítico	Soluções concentradas de cloretos, vapor de cloretos
Ligas de Níquel	Vapor de alta pureza
Latão	Soluções de amônia
Ligas de Alumínio	Soluções aquosas de Cl ⁻ , Br ⁻ e I ⁻
Ligas de Titânio	Soluções aquosas de Cl ⁻ , Br ⁻ e I ⁻ ; líquidos orgânicos; N ₂ O ₄
Ligas de Magnésio	Soluções de Cl ⁻
Ligas de Zircônio	Soluções de Cl ⁻ ; orgânicos líquidos; I ₂ a 350°C (660°F)

O fator tempo, também um requisito para que a CST ocorra também depende de alguns parâmetros que foram citados acima, como: tensão; concentração ou natureza do meio corrosivo; temperatura; e da estrutura e composição do material (GOMES, 2003).

3.1.1 – Influência dos fatores metalúrgicos na CST

Os fatores metalúrgicos que provocam mudanças na microestrutura do metal como tratamentos térmicos, trabalho mecânico, elementos de liga, orientação dos grãos, interações dos deslocamentos de planos, transformações de fase, entre outros, exercem um papel importante na suscetibilidade à CST (ANTUNES, 2010).

Geralmente, os metais com tamanhos de grãos menores são mais resistentes do que o mesmo material com tamanho de grãos maiores, isto porque o tamanho do grão ou o seu diâmetro médio influencia as suas propriedades mecânicas. Um material com grãos pequenos é mais duro e mais resistente do que um material que possui granulação mais grosseira (grãos maiores). Como o primeiro possui uma maior área total de contornos de grãos ele dificulta assim o movimento das discordâncias, tornando o material mais resistente (CALLISTER, 2002).

De acordo com Callister (2002), o limite de escoamento para muitos materiais varia de acordo com o tamanho do grão. A equação de Hall Petch (1) mostra esta relação:

$$\sigma_e = \sigma_0 + k_e d^{1/2} \quad (1)$$

Onde: σ_e = limite de escoamento;

σ_0 e k_e = constantes para cada material específico;

d = tamanho do grão

A Figura 1 retirada de Callister 2002 demonstra a dependência do tamanho do grão com o limite de escoamento do material.

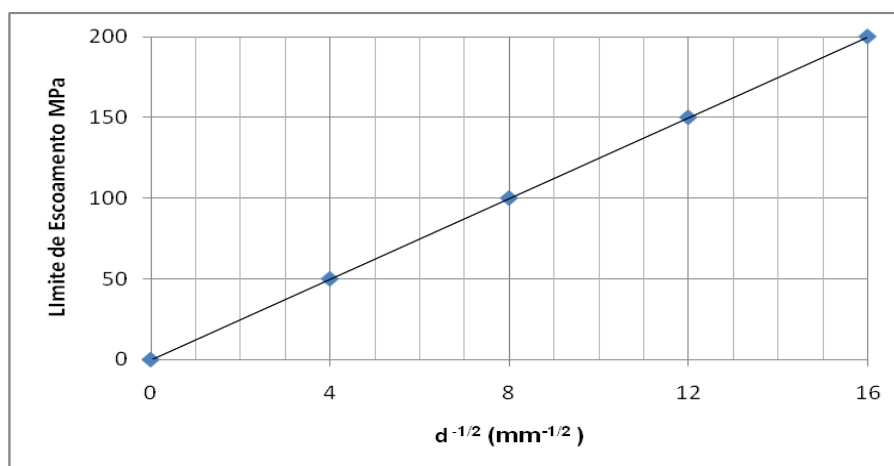


Figura 1: A influência do tamanho do grão sobre o limite de escoamento de uma liga de latão com composição 70 Cu-30 Zn (Fonte: Adaptado Callister, 2002).

Outro fator que influencia a CST é a estrutura cristalina do material, de acordo com Carvalho (2007), os materiais temperados e revenidos que apresentam uma estrutura martensita revenida aumentam a resistência à CST em relação aos aços laminados. A microestrutura da martensita revenida consiste em partículas de cementita muito pequenas e distribuídas de maneira uniforme, embutidas dentro de uma matriz contínua de ferrita. Esta microestrutura pode ser tão dura e resistente quanto à da martensita, porém com ductilidade e tenacidade aprimoradas.

De acordo com Gentil (2007), metais puros são imunes à CST, um exemplo clássico é que a presença de impureza no cobre pode torná-lo suscetível ao processo de corrosão sob tensão. Desta forma, podemos observar que a composição química do material altera a suscetibilidade de algumas ligas em relação à corrosão sob tensão, sendo necessária a escolha de materiais que sejam mais resistentes a este tipo de corrosão (BRASIL, 2003).

3.1.2 - Mecanismo

Normalmente o processo de CST é dividido em três etapas, sendo elas: a nucleação da trinca; a propagação da trinca; e a continuidade da propagação da trinca (FERNANDES, 2010).

Na fase de nucleação da trinca, o processo de corrosão é o controlador, ocorrendo um ataque corrosivo lento e localizado. Esta etapa pode-se iniciar por dois processos: 1º) CST anódica (corrosão ativa) no qual ocorrerá a dissolução do metal durante a iniciação da trinca; 2º) CST catódica (fragilização pelo hidrogênio), em geral resultante da semi-reação catódica de corrosão, envolvendo a adsorção de hidrogênio nos sítios

catódicos da superfície do metal ou nas paredes da trinca e sua subsequente absorção na rede do cristal (GOMES 2003).

O segundo estágio de crescimento lento da trinca se forma a partir do processo corrosivo iniciado no primeiro estágio, a propagação da trinca ocorre pelo efeito combinado da tensão e da corrosão, com aumento da intensidade de tensão na extremidade da trinca (FERNANDES, 2010).

Já na fase de continuidade de propagação da trinca, a tensão é a propriedade dominante, sendo ela quem vai determinar o tamanho crítico da trinca para que o processo de crescimento instável ocorra (BRASIL, 2003).

Na fase de propagação da trinca, dois comportamentos diferentes podem ser observados, que é trinca intergranular ou intercristalina e/ou a propagação de trinca intragranular ou transgranular, sendo que esta trinca ocorre em uma superfície aparentemente intacta (SENATORE *et. al.*, 2007).

A trinca intergranular processa-se acompanhando o contorno de grão, pois eles possuem um caráter anódico em relação à matriz. A região dos contornos de grãos possui alta energia devido à grande quantidade de deslocamentos presente nesta região e também por possuírem uma estrutura desordenada dos átomos que estão em posição intermediária entre as malhas cristalinas dos grãos limítrofes. Assim, este excesso de energia confere um caráter anódico ao contorno de grão (GENTIL 2007).

De acordo com Gentil (2007), com o mecanismo proposto por Galvele (1999) para explicar a CST através de princípios metalúrgicos simples e admitindo que uma alta mobilidade superficial esteja presente no processo, é possível prever a especificidade da CST e também os efeitos da temperatura e da presença de hidrogênio na velocidade da fratura.

Os mecanismos propostos na literatura para a explicação do processo de corrosão sob tensão estão baseados principalmente nos conceitos de ruptura do filme superficial, dissolução metálica ou corrosão em caminho ativo, fragilização por hidrogênio e a teoria da mobilidade superficial (GOMES, 2003).

Como o estudo realizado será em ambiente de H₂S e com aço de baixa liga alta resistência será dado um enfoque ao mecanismo de fragilização por hidrogênio (FH), que este está normalmente associado a materiais com elevada resistência mecânica,

sendo que um tópico específico para este processo está descrito no item 3.2.1. *Fragilização pelo Hidrogênio.*

Várias investigações são feitas para relacionar a CST com a FH, os dados experimentais não excluem a possibilidade de que possam aparecer na raiz da trinca (sob o efeito do baixo pH observado nesta região) quantidades substanciais de H que penetram o metal em deformação e são concentradas nas regiões de tensões triaxiais existentes na raiz da trinca. Esta correlação entre CST e FH tem sido feita em relação à CST de aços de alta resistência, e acredita-se que quando ocorre fratura sob ambiente de H_2S o processo de FH é preponderante. (CARVALHO, 2007 e GENTIL, 2007).

Na figura 2 pode ser visto uma peça fraturada por corrosão sob tensão.



Figura 2: Peça fraturada por corrosão sob tensão. (Fonte: V & M do BRASIL).

3.1.3 – Métodos de Ensaio para avaliação de suscetibilidade do material à CST

A norma NACE TM0177-2005 padroniza os métodos de ensaio de corrosão sob tensão em soluções aquosas na presença de H_2S . O principal objetivo desta norma é facilitar a conformidade nos ensaios para que os dados de diferentes fontes possam ser comparados em uma base comum. Esta padronização ajuda na seleção de todos os tipos de metais e ligas para o serviço em ambientes de H_2S e pode ainda ser utilizada na liberação ou aceitação de material, garantindo que o produto cumpre um

nível mínimo determinado de resistência à CST conforme exigido na especificação da API 5CT ISO 11960.

São descritos quatro métodos de ensaio pela norma, sendo eles: método A (tensile test), método B (bent beam test), método C (C-Ring test) e método D (Double-Cantilever-Beam - DCB test).

Para a escolha do método de ensaio a ser utilizado alguns aspectos devem ser observados:

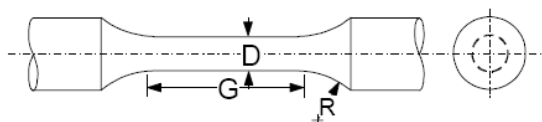
- ✓ A anisotropia que pode estar presente no material pode afetar as propriedades mecânicas e a suscetibilidade do mesmo à CST em função da direção em que o corpo de prova é retirado e devem ser considerados caso existam;
- ✓ A temperatura de teste também afeta a suscetibilidade do material à CST, sendo que temperaturas em torno de 24°C podem aumentar a resistência à CST em aços, enquanto que temperaturas abaixo de 24°C podem diminuir esta resistência;
- ✓ Descontinuidades no material como soldas e segregações podem afetar os resultados;
- ✓ Alguns corpos de prova são mais adequados que outros para se medir a resistência à CST em áreas localizadas;
- ✓ Alguns testes exigem muito mais tempo que outros para se determinar a resistência do material à CST.
- ✓ Os testes podem apresentar variabilidades estatísticas, desta forma o ideal é realizar duplicatas do teste;
- ✓ Os reagentes utilizados nos ensaios devem ser de grau analítico com pureza em torno de 99,5%;
- ✓ Deve ser utilizado gás inerte para remoção de todo oxigênio, podendo ser utilizado argônio, nitrogênio ou outro gás inerte que seja adequado.

3.1.4 – Método A

O método A – teste de tração- prevê a resistência de metais à CST sob uma tração de uma carga uniaxial aplicada. Neste teste, a suscetibilidade do material à CST é avaliada através do tempo de falha do cp em um determinado nível de tensão para certa solução saturada em H₂S. Os corpos de prova testados neste ensaio sob um nível específico de tensão dão resultados de falha ou não falha do material.

Neste teste, o corpo de prova não deverá apresentar nenhum tipo de entalhe, devendo ser usinado ou retificado, tomando o cuidado de prevenir sobreaquecimento e trabalho a frio durante sua fabricação na região da bitola. Nas operações de usinagem os dois últimos passes não devem remover mais que um total de 0,05mm do material. A superfície final da bitola deverá possuir uma rugosidade inferior a 0,81 μ m, sendo que esta rugosidade final pode ser conseguida por processo de polimento mecânico ou eletrolítico. Após este processo de fabricação, o cp deverá ser limpo com solvente e desengraxado com acetona.

As especificações de forma e tamanho do cp a serem utilizados neste teste estão demonstradas na figura 3. Caso o tamanho do material a ser amostrado não dê condições de se ter um corpo de prova com as dimensões descritas, uma alternativa de um cp *subsize* é proposta.



Dimension	Standard tensile test specimen	Subsize tensile test specimen
D	6.35 \pm 0.13 mm (0.250 \pm 0.005 in.)	3.81 \pm 0.05 mm (0.150 \pm 0.002 in.)
G	25.4 mm (1.00 in.)	15 mm (0.60 in.)
R (min.)	15 mm (0.60 in.)	15 mm (0.60 in.)

Figura 3: Padrão do corpo de prova utilizado no método A.

Um esquema da célula de teste utilizado pelo método A especificado pelo NACE TM 0177-2005 está representado na figura 4.

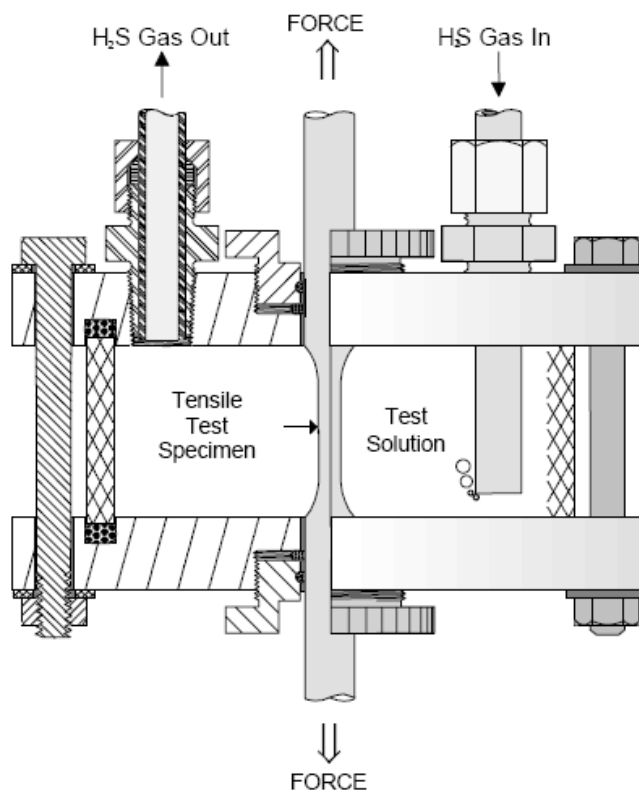


Figura 4: Esquema da célula de teste utilizada no método A – teste de tensão. (Fonte: NACE TM 0177-2005).

Este ensaio deverá ainda ser realizado com dispositivos de carga constante ou de carga sustentada, sendo que a carga aplicada será através de anéis que ao serem defletidos geram tensões de tração nos corpos de prova. Todos os dispositivos de carga devem ser calibrados e curvas de calibração de “carga versus deflexão” específica de cada anel serão construídas. O dispositivo de carga deverá ser construído de forma tal que evite cargas de torção.

Para o cálculo da carga a ser aplicada ela deve ser função da tensão específica para o grau do aço em questão e da área da seção transversal do corpo de prova, sendo utilizada a seguinte equação para este cálculo:

$$C = T \times A \quad (2)$$

Onde: C = Carga a ser aplicada;

T = Tensão a ser aplicada (esta tensão é definida de acordo com o limite de escoamento do material);

A = Área da seção transversal na região da área útil (após o polimento final).

Existem vários tipos de vasos de teste que podem ser utilizados para o teste A, o que será utilizado neste trabalho será o método dos anéis de carga constante. Uma foto da montagem do teste que será utilizado está esquematizada na figura 5.



Figura 5: Montagem da célula de teste através do método de anéis. (Fonte: NACE TM0177-2005).

3.2 – Permeação de Hidrogênio

3.2.1. Fragilização pelo Hidrogênio

O interesse tecnológico e científico para resolver o problema da interação do hidrogênio com o aço aumenta cada vez mais, sendo o dano causado pelo hidrogênio um problema crítico que afeta a integridade e a vida útil dos equipamentos, gerando perdas que podem ser traduzidas em prejuízo econômico e humano. Este elemento interage com a maioria dos metais por uma série de mecanismos, no qual resulta em modificações nas propriedades mecânicas que levam a fraturas frágeis e danosas, fazendo com que ocorra a perda de ductilidade do aço, levando a fragilização (NOCKA et al, 2008; PANASYUK , 2000 e SIQUARA, 2006).

De acordo com Mamani (2005), uma característica muito específica do hidrogênio é o tamanho do seu raio atômico de 0,25 a 0,54Å, que se comparado com outros íons metálicos faz com que este tenha uma mobilidade significativa, tornando a difusão no metal mais facilitada. Apesar de o hidrogênio ser um átomo muito pequeno, ele possui um efeito fragilizante nos metais e ligas, pois quando está presente nas estruturas dos metais, mesmo em quantidades pequenas, tende a segregar em defeitos e atingir concentrações localmente elevadas, proporcionando um elevado potencial de fragilização. Os locais preferenciais para esta segregação são em diversos tipos de

imperfeições cristalinas (discordâncias, lacunas, etc), bem como em imperfeições na microestrutura (contornos de grãos, interfaces de inclusões e de precipitados puros, etc.) e ainda em outras imperfeições que serão criadas pelo próprio hidrogênio absorvido (DORIGON, 2003; MAMANI, 2005 e RODRIGUES et al , 2007).

Rodrigues (2004) relata que o hidrogênio pode ser gerado por meios ácidos que contém prótons livres (cátion H^+), por processos químicos que conduzem à formação de prótons, por formação de hidrogênio atômico (H^0), ou até mesmo por gás hidrogênio (H_2), adsorvido na estrutura metálica. Exemplos de ambientes que proporcionam a difusão do hidrogênio no aço são: meios eletroquímicos, atmosferas gasosas, processos de revestimento, entre outros.

Hörlund et al (2007) relatam que a inclusão de hidrogênio em estruturas metálicas pode causar danos estruturais, sendo que o acúmulo deste elemento em sítios da rede cristalina pode gerar o enfraquecimento das ligações metálicas e nuclear uma trinca. Esta trinca sob condições apropriadas irá propagar podendo levar o material a falhas prematuras em atmosferas ricas neste gás. O acúmulo de hidrogênio mesmo em concentrações muito baixas pode causar a degradação das propriedades mecânicas no material, sendo este efeito chamado de fragilização por hidrogênio (FH). A FH no aço ao longo do tempo é função da concentração, temperatura e estado de tensão dentro da matriz, podendo restringir o uso de vários metais e ligas em ambientes aquosos e causar a degradação das propriedades mecânicas como resultado do ingresso do hidrogênio no material. (VIANNA 2005; RUO, 2007 e TIWARI, 2000).

Quando o hidrogênio é introduzido em materiais metálicos, principalmente em aços, induz efeitos intrinsecamente fragilizantes não sendo a ocorrência desta fragilização exclusiva em aços de alta dureza, tendo sido verificada e analisada também em materiais metálicos de baixa dureza, como aços de baixo teor de carbono e ferro puro (DICK, 1986).

A FH pode ser distinguida quanto à absorção do hidrogênio, podendo ser de dois tipos: Fragilização por Hidrogênio Externa (FHE) e Fragilização por Hidrogênio Interna (FHI). Na FHE o hidrogênio é absorvido durante a utilização do material, havendo um gradiente de concentração desde a superfície. Já na FHI, o hidrogênio encontra-se homoganeamente disperso, sendo sua introdução feita durante a fabricação do material. (VIANNA, 2005 e DICK, 1986).

De acordo com Chalaftris (2003) o material mais vulnerável a hidrogênio em termos de microestrutura pode ser classificado em ordem crescente da seguinte forma: (a) bainita, (b) aços temperados e revenidos – martensita revenida, (c) perlita ou estruturas esferoidizadas e (d) martensita. Já grãos finos juntamente com um baixo teor de carbono, são benéficos para evitar a FH.

O hidrogênio quando absorvido pelo material pode causar alguns danos que são definidos da seguinte forma:

- a) Trinca sob tensão por sulfetos (Sulfide stress cracking – SSC);
- b) Empolamento por hidrogênio (Hydrogen blistering);
- c) Trinca induzida por hidrogênio (Hydrogen-induced cracking – HIC)
- d) Trinca induzida por hidrogênio e orientada por tensões (Stress-oriented hydrogen-induced cracking – SOHIC)

Na Figura 6 é possível observar, de forma esquemática, os tipos de danos por hidrogênio.

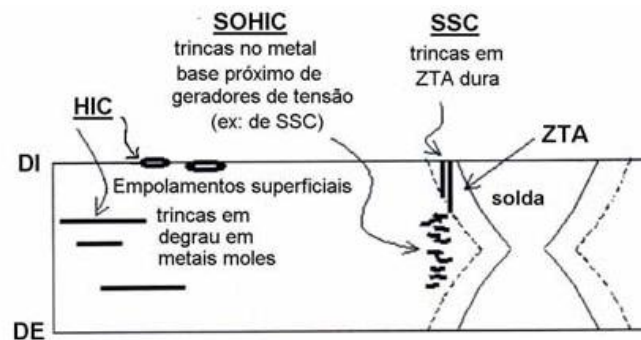


Figura 6: Tipos de danos por hidrogênio. SOHIC – Trincas induzidas por hidrogênio e orientadas sob tensão; HIC Trincas induzidas por hidrogênio; SSC Trincas induzidas por sulfetos; ZTA Zona termicamente afetada (Fonte: SILVA, 2007).

Na tabela 2 retirada de Rodrigues 2004 estão descritos os mecanismos, as características e as principais ocorrências de cada um dos tipos de danos causados pelo hidrogênio.

Tabela 2: Tipo de dano, mecanismo, características e ocorrências predominantes dos tipos de danos causados por hidrogênio.

Tipo de dano	Mecanismo	Características (a)	Ocorrência predominante (a)
Trinca sob tensão por sulfetos (SSC)	O H ⁰ concentrado em regiões de altas tensões residuais dificulta a deformação do metal, resultando em fragilização e possível ruptura.	- trincas de rápida propagação, detectadas por análise de superfície; - em aços de baixa resistência : trincas transgranulares; - em aços de alta resistência : trincas intergranulares.	- condições ambientais mais propícias: H ₂ S dissolvido > 50ppm, alto pH e presença de acelerador (ex.: CN ⁻); - em aços de maior resistência e soldas com ZTA's (b) de alta dureza.
Empolamento por hidrogênio (c)	O H ⁰ difundido no metal encontra espaços vazios no aço, onde se recombina para formar H ₂ (gás). O aumento de pressão local provoca abaulamentos no metal	- aparência de "bolhas"	- em ligas de baixa resistência; - locais prováveis para acúmulo de H ₂ : grandes inclusões não-metálicas, laminações ou outras descontinuidades.
Trinca induzida por hidrogênio (HIC)	Como no empolamento, este tipo de trinca ocorre pela evolução de H ₂ (gás) perto de inclusões no aço.	- estas trincas podem não estar associadas com trincas que se originam ou se mostram na superfície; - direção de crescimento da trinca: indefinida; - podem ser inter ou transgranulares.	- mesmas condições ambientais da SSC, mas em metais mais moles.
Trinca induzida por hidrogênio e orientada por tensões (SOHIC)	É uma forma especial de HIC e empolamento, conhecida como trinca de degraus, que aparece como uma série de pequenas trincas HIC e bolhas, normalmente perto do final de uma.	- trincas perigosas, pois podem propagar-se ao longo da espessura do aço; - direção de propagação segue a direção das tensões; - não tão fáceis de detectar por análise de superfície	- presença de tensões de tração (residuais ou aplicadas); - comumente ocorre no metal base adjacente à ZTA da solda.

NOTAS:

- (a) Tratam-se de características e ocorrências normalmente encontradas, não sendo, portanto, regras gerais.
- (b) ZTA = zonas termicamente afetadas.
- (c) Muitos autores consideram o empolamento como um caso especial de trinca induzida por hidrogênio.
- (d) Alguns classificam todos os tipos de trincas presentes na unidade de FCC como sendo trincas induzidas por hidrogênio.

Uma outra forma de degradação por hidrogênio que não pode ser definida como FH é quando o aço é submetido a temperaturas entre 400 e 500°C sendo conhecida como a fluência de aços a altas temperaturas. Nestas condições, o efeito direto do hidrogênio é pequeno, sendo a causa do aumento de fluência a decarbonetação e formação de bolhas de metano (DICK, 1986 e CHALAFTRIS, 2003).

3.2.2 – Teorias de Fragilização por Hidrogênio

Algumas teorias têm sido desenvolvidas para explicar a FH no aço, apesar de nenhuma delas por si só conseguir explicar detalhada e eficazmente este processo, a

combinação de todas pode dar uma elucidação para a formação de trincas induzidas pelo hidrogênio. Carvalho (2007) se baseou nas teorias discutidas por Hall E (1970) para fundamentar as quatro teorias mais importantes deste mecanismo, que são elas, a saber: Teoria da Pressão Interna; Energia Superficial; Teoria da Decoção e Teoria da Interação Hidrogênio-Discordâncias. Estas teorias serão discutidas a seguir. Outra teoria muito importante que também será discutida é a teoria da formação de hidretos.

3.2.2.1 – Teoria da Pressão Interna

A teoria da pressão interna foi a primeira teoria proposta entre todas as outras sobre FH, sendo inspirada provavelmente no aparecimento de bolhas superficiais (blisters) no aço que continha concentrações elevadas de hidrogênio, e é uma teoria que explica somente variações irreversíveis de suas propriedades. Ela foi desenvolvida para explicar a diminuição de plasticidade de aços contendo concentrações de hidrogênio muito maiores do que a solubilidade de equilíbrio do hidrogênio neste material à temperatura ambiente, como, por exemplo, com o resfriamento do aço, que com o abaixamento da temperatura, a solubilidade do hidrogênio diminui (DICK, 1986).

Esta teoria foi elaborada por Zapffe e Sims em torno de 1940 e propõe que o hidrogênio atômico em excesso na rede cristalina precipitaria, sob a forma molecular, em defeitos internos pré-existentes, tais como microporosidades, desenvolvendo pressões internas suficientes para o alargamento dos poros e facilitando assim a nucleação e propagação de uma trinca, sendo assim, seria necessária uma menor tensão externa para a nucleação e propagação de uma trinca (VIANNA, 2005).

A Figura 7 ilustra este aumento da pressão interna em um defeito pré-existente.

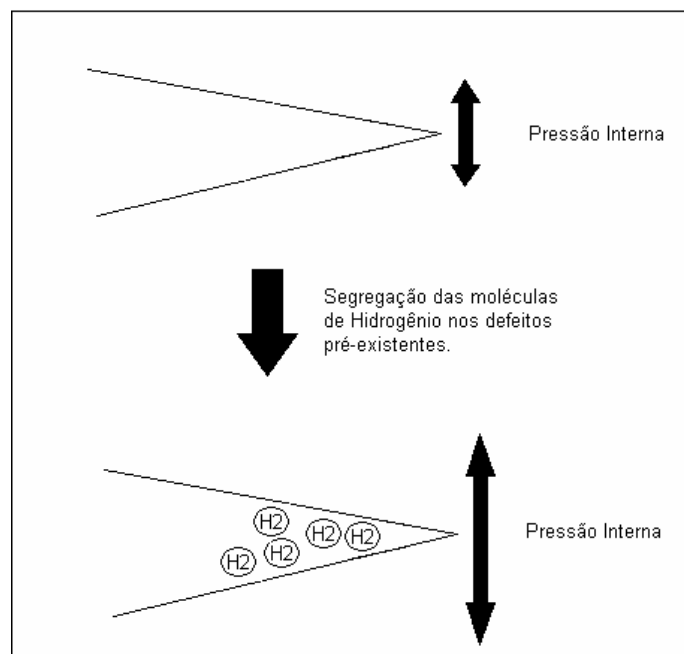


Figura 7: Esquema ilustrativo do aumento da pressão interna provocada pela segregação de hidrogênio molecular em defeitos pré-existentes (Fonte: Carvalho, 2007).

3.2.2.2 – Energia Superficial

A teoria da Energia Superficial conhecida como Teoria de Redução da Energia Superficial é proposta por Petch e Stables em torno de 1952 e propõe que a fragilidade do material está essencialmente ligada à redução de energia superficial causada pela adsorção de hidrogênio gasoso nas faces de uma micro-trinca pré-existente. A concentração de tensão na extremidade da trinca atrai o hidrogênio e por um processo de difusão ele se concentra nesta trinca gerando uma redução da energia superficial, sendo necessária assim uma tensão de ruptura do material menor do que a original sem a presença de hidrogênio. (CARVALHO, 2007; CHALAFTRIS, 2003; MAMANI, 2005; VIANNA, 2005).

3.2.2.3 – Teoria da Decoção

A teoria desenvolvida por Troiano em torno de 1960 no qual sua idéia principal é que o hidrogênio atômico absorvido pelo material diminui a força de coesão entre os átomos da rede cristalina, baseou-se em aspectos mais submicroscópicos desta interação do hidrogênio com a rede cristalina, onde a espécie fragilizante não seria mais o gás e sim o átomo de hidrogênio (JAMBO, 2005).

De acordo com a teoria devemos imaginar o hidrogênio dissolvido intersticialmente como um próton que cedeu seu elétron para a camada 3d incompleta do ferro. Com

isto, ocorre um aumento da densidade de elétrons “d” resultando no aumento das forças de repulsão entre os átomos de ferro. Com esta maior distância interatômica dos átomos do metal, ocorre uma diminuição da força de coesão dos átomos, aumentando a fragilidade na região, provocando assim a fratura do material. É de se esperar que o agrupamento de hidrogênio demande um certo tempo, o que explica o caráter intermitente e retardado da fratura assistida por hidrogênio (CARVALHO, 2007 e VIANNA, 2005).

3.2.2.4 – Teoria da Interação Hidrogênio-Discordâncias

Esta teoria se baseia no princípio de que a interação hidrogênio-discordâncias leva a um enfraquecimento do reticulado pela expansão provocada pela concentração de hidrogênio, aumentando a fragilidade dos metais e permitindo que ocorram fraturas com deformações macroscópicas muito menores do que o esperado. Esta teoria faz parte de uma teoria mais ampla conhecida como **Teoria do Estado Triaxial de Tensão**, na qual assume que o hidrogênio tende a se difundir para regiões onde exista um estado triaxial de tensões, como por exemplo, na ponta de uma trinca, regiões de concentração de tensões residuais e ainda na região inferior das deslocções em aresta. Com a concentração do hidrogênio, ocorre assim um aumento da distância interatômica nesta região ocasionando desta forma um enfraquecimento do reticulado e favorecendo a propagação da trinca (CARVALHO, 2007).

A Figura 8 mostra como o aumento da distância entre os átomos de ferro no reticulado diminui as forças de interação entre os átomos de ferro nesta região pela segregação de hidrogênio em uma deslocção.

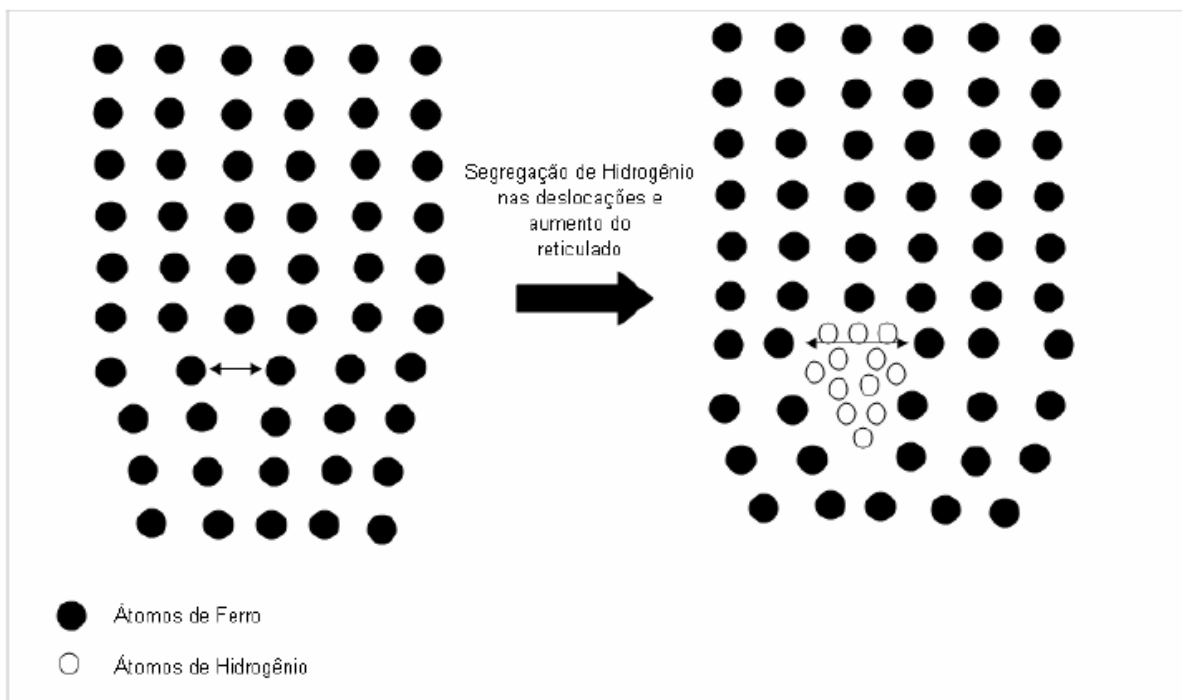


Figura 8: Esquema ilustrando o aumento da distância entre os átomos de ferro pela segregação de átomos de hidrogênio em uma deslocação reduzindo a força de ligação entre os átomos de ferro (Fonte: Carvalho, 2007).

3.2.2.5 – Formação de Hidretos

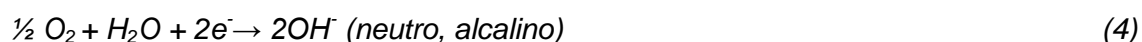
Os metais paládio, nióbio, tântalo, zircônio e titânio têm forte tendência à formação de hidretos, devido a isso ligas a base destes metais são bastante estudadas. Keys (1979) verificou forte dependência entre a degradação pelo hidrogênio destas ligas e sua microestrutura. Tensões mecânicas favorecem a formação de hidretos, sendo a região adjacente à ponta de uma trinca fortemente tensionada e, portanto um local preferencial para a nucleação de hidretos. Outro fator que facilita a progressão das trincas é a fratura por clivagem dos hidretos. As ligas duplex, contendo as fases alfa e beta, são as mais suscetíveis à FH, pois os hidretos se formam na interface entre alfa e beta. O material fratura intergranularmente por **clivagem** do filme de hidretos em grãos alfa e beta (CHALAFTRIS, 2003).

3.2.3 Mecanismo de Entrada do Hidrogênio

O hidrogênio atômico pode ser gerado por meio de reações de corrosão, ou ainda por polarização catódica (JAMBO, 2005). Chalafris (2003) relata que podem ocorrer diversas reações catódicas no processo de corrosão de um metal, tanto a redução de hidrogênio (REH) quanto a de redução de oxigênio (RRO). A reação de RRO fica restrita à disponibilidade de oxigênio no meio, sendo que ambas podem ocorrer tanto

em meio ácido, neutro ou alcalino. Dependendo do pH do meio as reações podem ocorrer da seguinte forma (CHALAFTRIS, 2003):

Reação de Redução do Oxigênio (RRO)



Reação de Evolução de Hidrogênio (REH)



De acordo com Mamani (2005) *apud* Chalaftris (2003) e Jambo (2005), para que o hidrogênio possa atravessar o material, ele deve primeiramente ser transportado pela superfície do metal, em seguida ser adsorvido, que dependendo das condições do meio poderá se recombinar de acordo com a reação química de Tafel (7) ou pelas reações eletroquímicas de Heyrovsky (8 e 9), ou ainda ser absorvido através da reação (10) e então ser transportado para o interior do material, onde ali pode contribuir para a sua degradação. Para que este processo ocorra fatores como pH, teores de contaminantes como cianetos; pressões parciais de H₂ e H₂S devem ser levados em consideração.



As reações de Tafel e Heyrovsky diminuem a eficiência da adsorção do hidrogênio atômico na superfície do metal, pois elas correspondem à transformação do hidrogênio adsorvido em hidrogênio molecular que vai para a atmosfera (VIANNA, 2005).

Na figura 9 retirada de Vianna (2005) está representado o mecanismo de entrada do íon hidrogênio (H^+) em um material metálico a partir de soluções eletrolíticas e a formação do gás hidrogênio na superfície do metal.

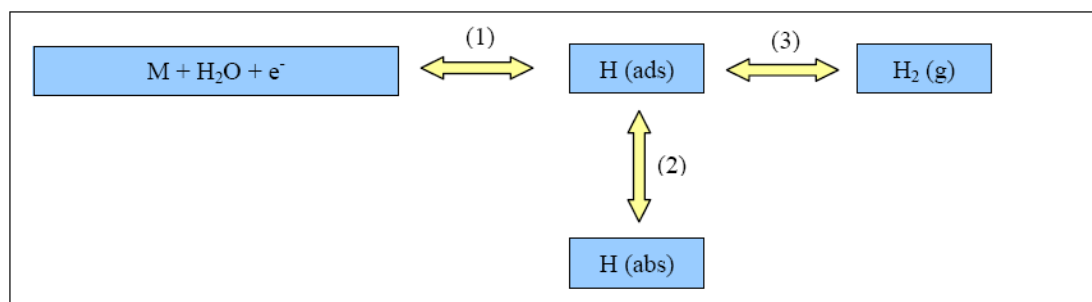


Figura 9: Processo de entrada do hidrogênio - (1) formação do hidrogênio atômico na superfície do metal (REH); (2) absorção dos átomos de hidrogênio que estavam adsorvidos na superfície metálica; (3) recombinação do hidrogênio adsorvido em hidrogênio molecular pela reação de Tafel ou Heyrovsky (Fonte: Vianna, 2005).

Em soluções alcalinas, as reações eletroquímicas de Heyrovsky (8 e 9) ocorrem preferencialmente a partir de moléculas de água, predominando assim a reação 8 sobre a 9.

Já em H_2SO_4 (0,1 N) a deposição de hidrogênio se dá quase totalmente por reações de descarga-recombinação (Tafel, 7), sendo a recombinação eletroquímica (Heyrovsky, 8 e 9) perceptível somente em altas densidades de corrente e sobrepotenciais catódicos. Em soluções alcalinas, as duas formas de recombinação aparecem de forma significativa em potenciais catódicos, sendo que a recombinação eletroquímica substitui a recombinação química em potenciais mais negativos que -1,02 V. Alguns promotores de hidrogenação ($SeO_2, As_2O_3, Na_2S, H_2S$) atuam inibindo as reações de recombinação de hidrogênio em grau muito maior do que inibem as reações de Heyrovsky (JAMBO, 2005).

Para entender o mecanismo de entrada do hidrogênio no metal, é necessário conhecer as características da reação de evolução de hidrogênio (REH) e da absorção de hidrogênio no metal. A figura 10, retirada de Chalaftris (2003), mostra o processo da REH quando um metal é colocado numa solução ácida, bem como todas as suas etapas a saber:

1ª etapa: Primeiramente um próton hidratado H_3O^+ é transportado para a dupla camada da superfície do metal;

2ª etapa: Nesta etapa, ocorre a dessolvatação da água do próton de hidrogênio, no qual a molécula de água é retida na área envolvente da dupla camada;

3ª etapa: Em seguida, ocorre a adsorção do próton na superfície do eletrodo;

4ª etapa: Neste momento do processo ocorre uma doação de elétrons com as cargas de elétrons do metal, produzindo uma descarga,

5ª etapa: Formação do átomo de hidrogênio adsorvido, sendo que este processo de adsorção pode ocorrer por duas maneiras distintas, sendo elas, átomo-átomo ou íon-átomo, ou ambos. Para o primeiro caso, dois átomos de hidrogênio adsorvidos podem se combinar para formar uma molécula de hidrogênio com a possibilidade de migração da superfície entre a descarga e o local de recombinação (Reação de Tafel 7 ou Heyrovsky 8 e 9). Já na adsorção de um íon-átomo, um átomo de hidrogênio adsorvido pode combinar com um próton (que é reduzido por um elétron) e conseqüentemente se combinam para a formação de uma molécula de hidrogênio.

6ª e 7ª etapa: Na 6ª etapa, ocorre a dessorção das moléculas de hidrogênio, com a evolução das bolhas de gás hidrogênio (REH). Já na 7ª etapa ocorre a absorção de átomos de hidrogênio e difusão da molécula dentro do metal. Ambas as etapas estão ilustradas nas figuras 10 e 11.

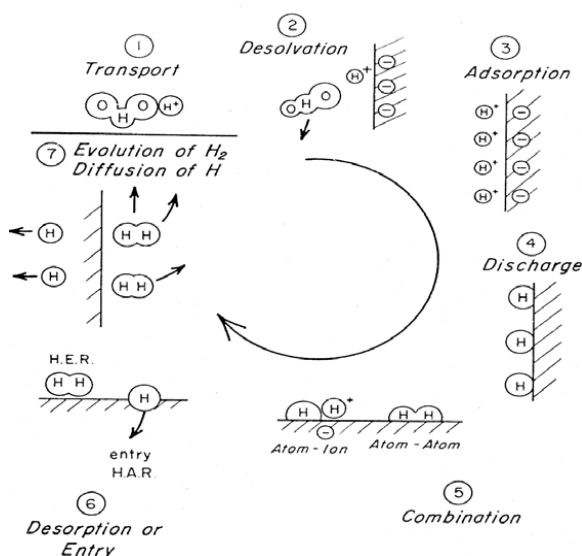


Figura 10: Mecanismo de entrada do hidrogênio e absorção [Fonte: Chalaftris (2003) *apud* McCright (2007)]

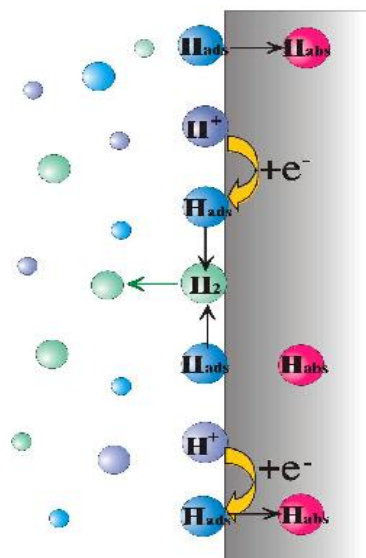


Figura 11: Etapa de absorção e desorção do hidrogênio (Fonte: NOCKA et al , 2008)

3.2.4 – Técnica de Permeação de Hidrogênio

A permeação de hidrogênio é um processo no qual uma quantidade de hidrogênio é transportada de um local para outro, sendo uma técnica utilizada para a investigação da inserção (difusão) de hidrogênio em metais (DICK, 1986). Devanathan and Stachurski (DS) em 1962 estabeleceram uma nova técnica eletroquímica sensível que permite o registro da taxa instantânea de permeação do hidrogênio eletrolítico sobre uma membrana metálica utilizando um arranjo simples de célula dupla. A célula na qual é realizada a técnica desenvolvida por DS é denominada célula de permeação, ela é constituída pelo compartimento anódico e o catódico. Estes compartimentos estão separados por uma membrana metálica, geralmente atuando como o eletrodo de trabalho e cada um dos seus compartimentos está composto também por um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar ou contra eletrodo (DEVANATHAN, 1962 e GABRIELLI, 2002). Na Figura 12 está esquematizada uma célula de permeação.

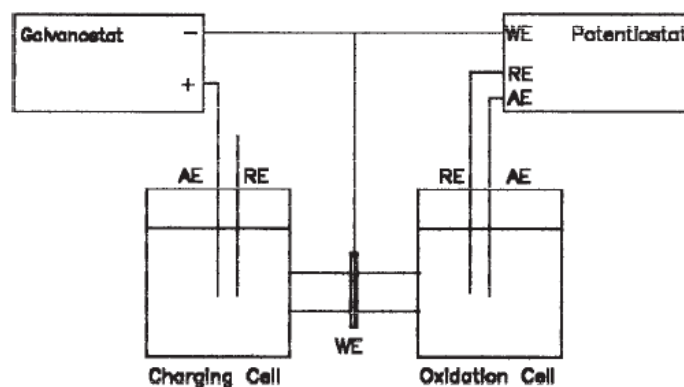


Figura 12: Representação de uma célula de Devanathan e Stachurski. (Fonte: ASTM G 148/97).

Esta técnica de permeação de hidrogênio apresenta algumas vantagens em relação ao seu uso, como o baixo custo para a realização de ensaios, o baixo nível de risco para operar, além de possuir uma facilidade para modificação das condições de contorno. Mas também apresenta algumas desvantagens como, por exemplo, a baixa reprodutibilidade dos resultados (VELASCO, 2007).

De acordo com Rodrigues (2004) de um lado da amostra o hidrogênio é reduzido e no outro é oxidado, e na superfície do lado onde está ocorrendo a oxidação, é estabelecido um equilíbrio entre o hidrogênio atômico adsorvido na superfície e o hidrogênio atômico absorvido pela amostra. Este equilíbrio representa a concentração de hidrogênio atômico na superfície da amostra e é representado por um patamar na curva da variação da corrente anódica com o tempo.

No compartimento catódico da célula (também chamada de célula de geração) o hidrogênio pode ser gerado por meio da aplicação de uma polarização catódica produzindo hidrogênio na interface metal/solução ou por meio de geração espontânea com uma solução agressiva que gere um processo corrosivo severo para a geração deste hidrogênio. (AZEVEDO et al, 1999; VELASCO, 2007).

Alguns mecanismos são propostos para explicar a geração espontânea do hidrogênio com solução saturada com H_2S , sendo que o H_2S age como um intensificador da entrada do hidrogênio no material.

Um mecanismo proposto por IYER *et. al.* (1990) diz que em meios ácidos o H_2S promove a intensificação da absorção de hidrogênio pelo metal devido à adsorção do ânion H_2S^- pelo metal. A reação 11 abaixo restringiria a migração do H_{ad} e/ou bloquearia as posições nas quais uma recombinação poderia acontecer.



Este ânion contribuiria ainda com o aumento da cinética de descarga do hidrogênio de acordo com a reação 12 abaixo



Crolet (2001) relatou que espécies de HS^-_{ads} aparecem para catalisar a reação catódica levando a absorção de hidrogênio dentro do metal. O processo ocorre em duas fases:



Depois do processo de geração, o hidrogênio absorvido difunde-se através do metal até a outra superfície da membrana metálica, onde nesta região aplica-se um potencial anódico para oxidar o hidrogênio e manter a concentração neste lado da membrana (superfície). Com esta oxidação, gera-se uma corrente, a qual é proporcional ao fluxo de massa de hidrogênio que atravessa o metal definido pela relação abaixo:

$$J_H = I / (FA) \quad (15),$$

Onde J_H é o fluxo de massa de hidrogênio, I é a corrente de oxidação, F é a constante de Faraday ($96.500 \text{ C.mol}^{-1}$) e A é a área da membrana exposta à solução. A partir do registro desta corrente, chamado de curva de permeação de hidrogênio é possível obter as magnitudes das propriedades de interação, sendo a difusividade obtida a partir do transiente de corrente (VELASCO, 2007).

Para o melhor entendimento de como se chegar neste coeficiente de difusão D um tópico sobre Processo de Difusão será apresentado em seguida.

3.2.5 – Processo de Difusão

A difusão é um fenômeno de transporte que ocorre quando um fluxo é estabelecido em um sistema de um dado material, em que é mantido um gradiente de concentração (MAMANI, 2005). Velasco (2007) relata que a existência do transporte de hidrogênio no metal se deve a este gradiente de concentração, embora, de maneira geral, a força

impulsora da difusão é o gradiente de potencial químico. Desta forma, utiliza-se a primeira Lei de Fick para explicar este fenômeno, sendo que ela relaciona o gradiente de concentração com o fluxo de massa através do material com a seguinte relação:

$$J = -D \left. \frac{\partial C_H}{\partial x} \right|_x \quad (12)$$

em que J é o fluxo de hidrogênio, D é o coeficiente de Difusão do hidrogênio no metal e C_H a concentração de hidrogênio (VELASCO, 2007).

A maioria das situações práticas envolvendo difusão ocorre em estado transiente, no qual o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em um ponto específico no interior de um sólido variam ao longo do tempo. Desta forma, como a equação (12) não representa o comportamento espacial e temporal da concentração de hidrogênio é necessário aplicar a segunda Lei de Fick, que prevê o perfil de concentração em função do tempo e da posição (CALLISTER, 2002).

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_H}{\partial x^2} \quad (13)$$

Onde o primeiro termo é o gradiente de concentração em função do tempo e o segundo termo é o gradiente de concentração em função da espessura da amostra com D sendo o coeficiente de difusão de hidrogênio no metal (RODRIGUES, 2004).

Várias suposições devem ser feitas para se tornar possível a aplicação destas leis. De acordo com as descrições feitas por Velasco (2007) são elas, a saber:

- (a) Considerar que o hidrogênio é atômico H^0 e que somente se difunde nos interstícios da rede cristalina;
- (b) Considerar que no material não há sítios de aprisionamento, sendo o material considerado como homogêneo;
- (c) Considerar que a difusividade é independente da concentração;
- (d) A concentração inicial deve ser considerada nula;
- (e) Supor que o fluxo de hidrogênio ocorre de maneira unidirecional.

De acordo com Mamani (2005) e Chalaftris (2003) para se obter a resolução das equações (12) e (13) é preciso primeiramente definir as condições iniciais e as condições de contorno, sendo que estas são dependentes das condições experimentais de cada processo.

Para a permeação de hidrogênio, existem diferentes possibilidades que podem ser utilizadas nas análises baseadas na carga eletroquímica da técnica usada. As leis de Fick podem ser aplicadas em análises de permeação de hidrogênio através de membranas sob condições galvanostáticas ou potenciostáticas (MAMANI, 2005).

3.2.5.1 – Modo Potenciostático

Para o modo potenciostático ou duplo-potenciostático aplica-se um potencial catódico no compartimento de geração, e do outro lado um potencial anódico. Registra-se no lado anódico a corrente de hidrogênio, mantendo-se assim uma concentração constante na geração e uma concentração nula na saída (VIANNA et al, 2004).

3.2.5.2 – Modo Galvanostático

Para a célula trabalhar no modo galvanostático aplica-se uma corrente catódica constante no compartimento catódico, o de geração, e no compartimento anódico uma polarização anódica, onde será registrada a corrente de oxidação. Desta forma, no lado da superfície catódica tem-se um fluxo constante de hidrogênio durante o ensaio, e no lado anódico sua concentração é nula (VELASCO, 2007).

Já o D_{ap} (D aparente) para ser obtido, depende de como o transiente ou a curva de permeação são ajustados ao modelo matemático correspondente ao modo empregado para realizar o ensaio. Desta forma, existem alguns métodos que foram padronizados que consistem em procurar um único ponto do transiente da curva de permeação. O método “*Time-Lag*” ou *T-lag*, consiste no tempo correspondente a 63% da corrente estacionária I_0 . Apesar de existirem várias discussões sobre a forma de encontrar o D a partir de um único ponto do transiente, é importante salientar que o melhor método para calcular este D é o que ajusta todos os pontos experimentais à expressão matemática que descreve o processo e não um único ponto. Alguns métodos são apresentados na Tabela 3 retirada de Velasco (2007) para calcular o coeficiente de difusão dependendo do modo utilizado no ensaio (potenciostático ou galvanostático). O princípio de todos os métodos é o mesmo, procurar um único ponto no transiente da curva de permeação.

Tabela 3: Métodos para calcular a difusividade D (Fonte: Velasco 2007).

Nome	Método	Fórmula	Modo
"Time-lag"	Procura-se no transiente de permeação o tempo, t_{lag} , para o qual o fluxo de hidrogênio atinge o 63% do fluxo estacionário	$D = L^2/(2t_{lag})$	Galvanostático
		$D = L^2/(6t_{lag})$	Duplo-potenciostático
Tempo médio	Procura-se no transiente de permeação o tempo, $t_{1/2}$, para o qual o fluxo de hidrogênio atinge o 50% do fluxo estacionário.	$D = 0,14 L^2/(t_{1/2})$	Galvanostático
		$D = 0,21 L^2/(t_{1/2})$	Duplo-potenciostático
Tempo de Inflexão	Procura-se no transiente de permeação o ponto de inflexão e lê-se t_i	$D = 0,17 L^2/(t_i)$	Galvanostático
		$D = 0,14 L^2/(t_i)$	Duplo-potenciostático

3.2.6 – Cronoamperometria

Com o método de cronoamperometria a corrente é medida *versus* o tempo como resposta a um potencial aplicado. A perturbação do potencial pode ser definida detalhadamente e a resposta de corrente pode ser obtida continuamente. O registro da corrente pode ser analisado e a natureza pode ser identificada de variações com o tempo. Por exemplo: em tempos curtos a corrente capacitiva é dominante, enquanto em tempos longos a difusão é limitada pela corrente de Faraday (AUTOLAB, 2007).

Neste trabalho, para a realização do ensaio de permeação de hidrogênio utilizaremos o método de cronoamperometria. A corrente gerada será proporcional ao fluxo de hidrogênio que atravessa o material, e através dos cálculos chegaremos ao coeficiente de difusão do hidrogênio.

3.3 – Aço Carbono com elementos de liga

Os aços são classificados de acordo com sua composição química, normalmente sendo ligas compostas de ferro e carbono podendo conter concentrações apreciáveis de outros elementos (KRAUSS, 2005).

Geralmente, os aços são classificados de acordo com o seu teor de carbono, podendo ser de baixo, médio e elevados teor de carbono. Os de baixo teor de carbono possuem um máximo de 0,3%(m) deste elemento, os de médio possuem de 0,3 a 0,6% (m), e os de alto teor possuem entre 0,6 a 1,0%(m). As propriedades mecânicas do material

são sensíveis ao teor de carbono, que é normalmente inferior à 1% (m) (CALLISTER 2002).

Além do ferro e carbono outros elementos de liga podem estar presentes na composição do aço em proporções mais altas do que no aço carbono, materiais com estas características são definidos como **aços-liga**. Os aços-liga são classificados de acordo com os componentes de liga presentes neles, podendo ser aços de baixa (máximo de 5% de elementos de liga); média (faixa de 5 à 10%) e de alta-liga (mais de 10% destes elementos) (PANONNI, 2011) .Afim de que o material desempenhe uma função específica, estes elementos são adicionados ao aço em quantidades determinadas com o objetivo de modificar as propriedades físicas e mecânicas do material.

3.3.1 – Efeito dos elementos de liga

3.3.1.2 – Cromo

O cromo como elemento de liga de um aço melhora a temperabilidade do material por possuir uma maior afinidade pelo ferro do que o carbono, a presença deste elemento na liga leva à formação de carbonetos de cromo, reduzindo assim a quantidade de carbono na ferrita. Além de estabilizar a ferrita, este elemento melhora a resistência à corrosão, a resistência ao desgaste e à abrasão, aumenta a tenacidade à fratura e a resistência mecânica dos aços (COSTA, 2011).

Os aços-liga com até 2,5 %Cr (m) foram desenvolvidos para serviços em temperatura elevada, onde os esforços mecânicos sejam elevados e a corrosão moderada. Já os aços contendo mais de 2,5 %Cr são especificados para serviços em temperaturas elevadas com esforços mecânicos moderados e alta corrosão (AILTON, 2011).

3.3.1.3 – Níquel

Níquel como elemento de liga é bastante utilizado, pois além de melhorar a tenacidade e resistência dos aços, aumenta a resistência ao impacto se estiver no material numa concentração entre 2 e 5%(m), e a resistência à corrosão em aços baixo carbono se estiver numa faixa 12 e 20%(m) (COSTA, 2011).

De acordo com Park et. al. (2010) a formação de carbonetos não é afetada pelo níquel. O níquel difunde na ferrita e provoca um endurecimento por solução sólida e uma diminuição do tamanho do grão, isto porque à medida que se aumenta o teor deste elemento no material os limites de escoamento e a resistência à tração do aço também aumentam. Com este aumento da quantidade deste elemento no material, a austenita e a martensita se tornam mais finas.

3.3.1.4 – Outros Elementos

O *Tungstênio* forma partículas duras e resistentes ao desgaste em aços ferramenta, além de promover dureza e resistência a altas temperaturas em aços no geral.

O *Vanádio* além de elevar a temperatura de crescimento do grão da austenita, promovendo assim o refino do grão, aumenta a endurecibilidade e resistência ao revenido causando acentuado endurecimento secundário.

Molibidênio como elemento de liga forma partículas resistentes à abrasão, melhora a resistência à corrosão, além de elevar a dureza a quente, a resistência a quente e a fluência.

O *Nióbio* em aços de alta resistência e baixa liga (HSLA) é utilizado em porcentagens de 0,001 a 0,1%(m), substituindo as vezes o vanádio ou outros elementos de liga (SILVA, 2006).

Manganês atua como agente dessulfurante e como elemento desoxidante formando o composto MnO evitando o desprendimento de bolhas. Outra forma de atuação deste elemento é em aços com baixo teor de carbono, pois ele se dissolve na ferrita aumentando a dureza e a resistência mecânica do material (CHIAVERINI, 2008).

O *cobre* como elemento de liga em uma concentração até 0,35% (m) permite a formação de uma camada protetora que evita a entrada de hidrogênio, desta forma permite a proteção à corrosão atmosférica (BALLESTEROS, 2009).

Já o *Silício* também age como desoxidante favorecendo a resistência mecânica e a resistência à CST, pois ele modifica o formato das inclusões de formas alongadas para formas globulares (BALLESTEROS, 2009).

Os elementos *enxofre*, *fósforo*, *oxigênio* e *hidrogênio* são elementos indesejáveis, pois *fósforo* pode causar fragilidade a frio; o *enxofre* forma sulfetos que podem acarretar fragilidade a quente; o *oxigênio* forma inclusões e o *hidrogênio* pode conferir fragilidade ao aço (CHIAVERINI, 2008).

4 – Metodologia

Para a realização da dissertação foi utilizado um aço de baixa liga sour service fabricado pela V & M do BRASIL. O termo Sour Service refere-se a um ambiente contendo H_2S , que está naturalmente associado a condições ácidas, este ambiente pode ocasionar o fenômeno conhecido como corrosão sob tensão induzida por sulfeto. O aço que foi testado é fabricado de modo que garanta a resistência a este tipo de corrosão até 90% do seu limite de escoamento real.

4.1 – Caracterização do material

A caracterização do material foi realizada através de ensaios de composição química, revelação da microestrutura e ensaios de micropureza.

A composição química do material foi feita pelo método de espectrometria de emissão ótica no aparelho da marca Thermo Electron, modelo ARL 4460 pelo setor de **PSQ/A da V & M do BRASIL.**

A fabricação do aço estudado é de acordo com a norma API 5L aço C110 e os componentes químicos devem estar dentro da faixa especificada nesta norma.

Foram realizados ainda ensaios de micropureza no microscópio ótico da marca Olympus modelo BX60M no setor de metalografia de Pesquisa e Desenvolvimento da V & M do BRASIL.

O corpo de prova para os ensaios de micropureza foram cortados da cabeça do corpo de prova utilizado no teste NACE método A no tamanho de 20mm de comprimento e 15mm de espessura. O embutimento foi feito com resina, a amostra foi lixada até lixa 1200mesh e polido com pasta de diamante de 1μ .

Na Figura 13 pode ser vista uma foto do corpo de prova que foi utilizado nos ensaios de micropureza. Para tal caracterização os testes foram realizados de acordo com a norma *ASTM E 45-05 – Método de ensaio padrão para determinação do teor de inclusões no aço*. O método que foi utilizado é o método D constante nesta norma.

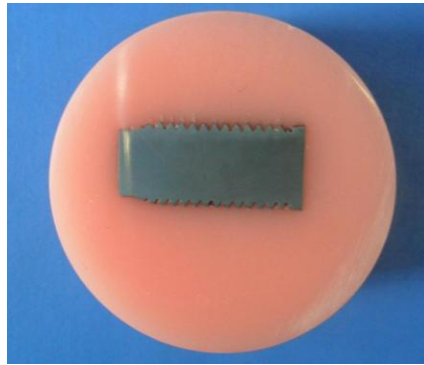


Figura 13: Corpo de prova para análise de micropureza.

O ensaio de microestrutura foi realizado na Universidade de São João Del Rei no LCM – Laboratório de Corrosão e Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica, sendo que o cp foi cortado em uma máquina de policorte com fluido refrigerante, embutida com resina de baquelite e lixamento com as lixas de 240, 320, 400, 500, 600, 800, 1000, 1200 e 1500 mesh, sendo feito o polimento em disco de feltro com alumina em suspensão de 1 μ . O ataque foi feito com solução de Nital 3%. A revelação da microestrutura foi feita em microscópio ótico Olympus BX – 51.

4.2 – Ensaio de Corrosão Sob Tensão

Os testes de corrosão sob tensão foram realizados de acordo com as normas NACE TM 0177-2005; NACE TM 0284-2003; NBR ISO 4287; NBR ISO 4288.

4.2.1 – Montagem do teste

A célula de teste está representada na Figura 14:

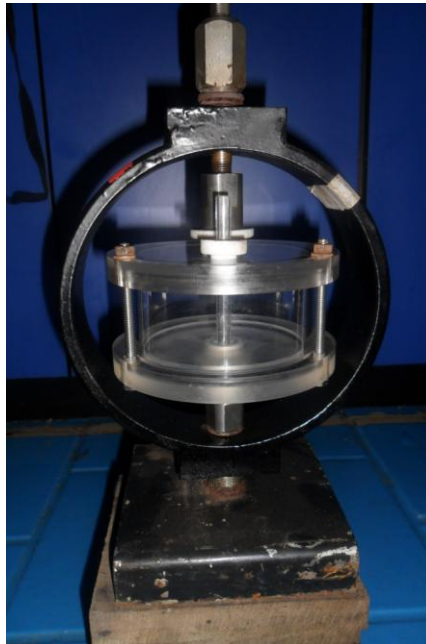


Figura 14: Célula de Teste utilizada no ensaio NACE método A.

4.2.1.1 – Preparação do corpo de prova

Os corpos de prova foram preparados na oficina do Laboratório de Liberação da V&M de acordo com o especificado no item 3.1.3.2 – *Método A* e após o seu recebimento foi dimensionado no projetor de imagens da marca Starret, modelo VB 300, sendo feitas cinco medidas de 5 em 5mm de um raio de concordância ao outro, utilizando a menor das cinco medidas para o cálculo da carga a ser aplicada no teste.

A medida de rugosidade foi feita pelo rugosímetro marca Mitutoyo, modelo SJ 210 em três pontos da área útil do corpo de prova, utilizando os parâmetros λ (comprimento de varredura) = 0,8 e N (número de repetições da medição) = 5. Os valores devem ser inferiores a 0,81 μ m.

Na figura 15 pode ser visto um corpo de prova utilizado no ensaio.

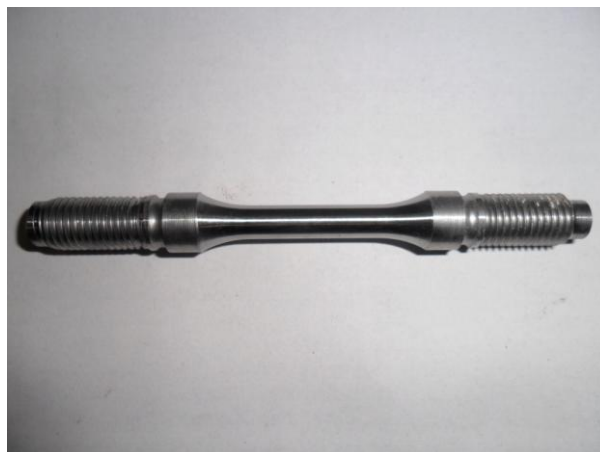


Figura 15: Corpo de prova teste NACE método A.

4.2.1.2 – Preparação da solução de teste

A solução utilizada na etapa de implementação do teste de permeação de hidrogênio no laboratório da PD da V & M do BRASIL foi a solução A descrita na norma NACE 0177TM-2005 com 50,0g de NaCl e o ajuste do pH feito com ácido acético glacial para 2,70.

A solução utilizada nos ensaios de CST (NACE método A) e permeação de hidrogênio foi uma solução especial contendo 50g/L de NaCl, 4g/L CH₃COONa e o pH foi ajustado com HCl, sendo a relação de volume da solução e a área total dos corpos de prova foram de no mínimo (30 ± 10) mL/cm². Para a realização dos ensaios variou-se a concentração de H₂S e o pH de acordo com a tabela 4:

Tabela 4: Condições de Teste utilizadas nos ensaios de NACE método A e Permeação de Hidrogênio.

Condições de Teste		
Solução	Concentração H ₂ S	pH
50g/L NaCl 4g/L CH ₃ COONa	3%	2,70
	7%	
	100%	
50g/L NaCl 4g/L CH ₃ COONa	3%	3,50
	7%	
	100%	

Após a montagem do teste, a solução foi desaerada com argônio e saturada com H₂S por pelo menos 1h/L. Realizado o procedimento de saturação foi feita a medida de concentração de H₂S da solução de teste através de titulação iodométrica, sendo que a concentração mínima para a partida do teste foi de 2300ppm para a condição de

100%. Já para as misturas de 3 e 7% não se tem um valor mínimo para o início do teste, o mesmo era iniciado após uma hora e meia de saturação. Durante todo o teste foi mantido um fluxo contínuo de H₂S pela solução, mantendo assim a concentração de saturação, e no dia da desmontagem do mesmo a concentração de H₂S também foi medida.

O pH da solução foi medido logo após a saturação da mesma e antes da desmontagem do teste, sendo que o mesmo não excedeu o valor de 4,0, conforme descrito na Norma NACE TM0177-2005.

4.2.1.3 – Cálculo da Carga a ser aplicada

O cálculo da carga a ser aplicada foi feito através da equação apresentada na seção 3.1.3.2 – *Método A*, sendo a deflexão do anel dinamométrico observada através do deslocamento do relógio comparador.

A deflexão é definida pela equação do anel presente no padrão operacional interno da V & M do BRASIL e é função da tensão que se quer aplicar e da área da seção do corpo de prova. Nos testes realizados foi aplicada uma tensão de 90% do limite de escoamento real (L.E.) do material.

4.2.1.4 – Calibração dos anéis

Os anéis dinamométricos, marca Wazau, Procedência Käfer/Alemanha utilizados no teste foram calibrados de acordo com procedimento interno da V & M do BRASIL tendo como referência as normas: ASTM E4; ASTM E74; ABNT 6674; NACE TM0177.

A calibração dos anéis é válida por dois anos a contar da data de calibração do mesmo.

Uma foto do anel pode ser vista na figura 16:

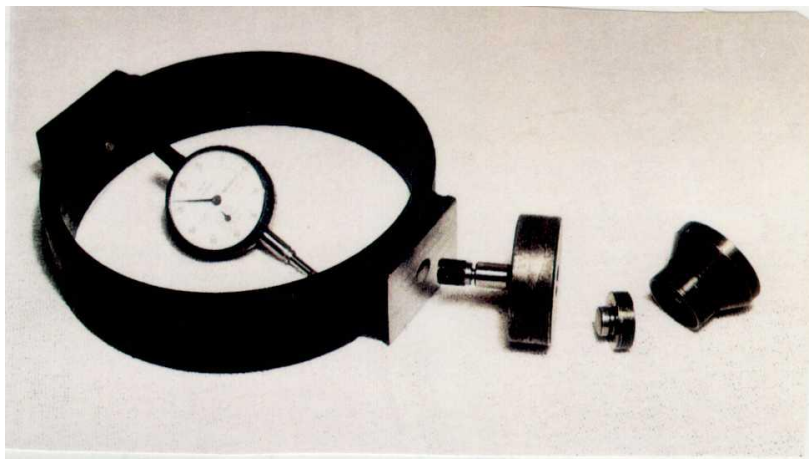


Figura 16: Anel dinamométrico e relógio marcador (Fonte: PO de Calibração V&M).

4.2.1.5 – Detecção da falha

O término do teste se deu no momento da ruptura do corpo de prova ou ao final de 720 horas quando não houve ruptura. Considera-se a falha como sendo a ocorrência da completa separação do corpo de prova dentro do período de 720 horas. Caso haja a falha nos corpos de prova ensaiados, deve-se limpar a região do rebaixo do corpo de prova que se rompeu e inspecioná-la visualmente para verificar a evidência de fissura.

Os testes foram realizados em triplicata, e só considerou-se que o material de teste falhou se no mínimo dois corpos de prova rompesse, caso contrário foi considerado que não houve ruptura do material, ou que o material não sofreu corrosão sob tensão.

4.3 – Ensaios de Permeação de Hidrogênio

4.3.1 – Geração Espontânea de Hidrogênio por H_2S .

Os ensaios de permeação de hidrogênio foram realizados em uma célula dupla de DS, de acordo com a **Norma ASTM G 148-97 – Avaliação da absorção, permeação e transporte de hidrogênio em metais por técnicas eletroquímicas.**

4.3.1.2 – Soluções de Teste

No lado anódico foi utilizada uma solução de NaOH 0,1N, feita com reagentes grau analítico e água deionizada.

Já o lado catódico foi preenchido com a solução especial descrita no item 4.2.1.2 – *Preparação de soluções de teste*.

4.3.1.3 – *Preparação dos corpos de prova*

Os corpos de prova foram cortados na forma de chapas nas dimensões de 25x25mm com espessura entre 2,0 a 1,5mm retirados do pé ou da ponta do tubo na oficina do setor de Pesquisa e Desenvolvimento da V & M do BRASIL.

A amostra foi lixada até lixa 1200mesh e depois polida com pasta de diamante para garantir a uniformidade da superfície. Após o polimento, foi medida a espessura da amostra no micrômetro Mitutoyo MDC 255.

Na figura tem-se o corpo de prova depois do processo de polimento.

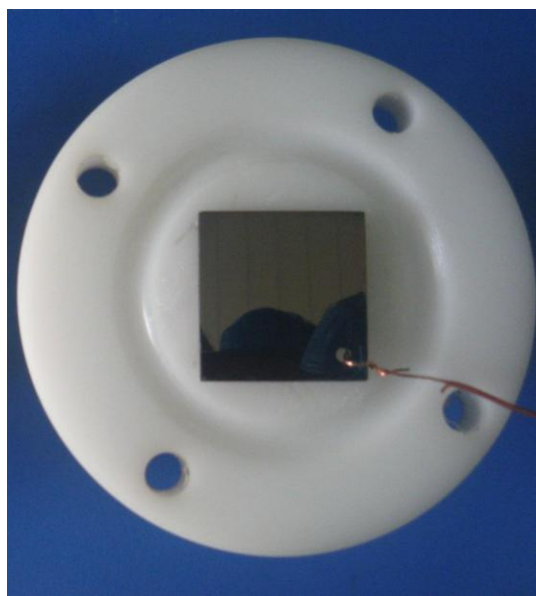


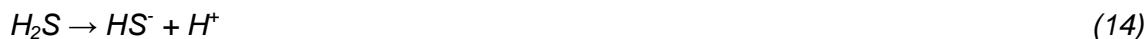
Figura 17: Corpo de prova para permeação de hidrogênio.

4.3.1.4 – *Montagem da célula*

O lado anódico ou de detecção da célula foi controlado pelo modo potencioestático com um potencial anódico de +100mV do potencial obtido no teste de potencial de circuito aberto (OCP) e o método utilizado para o ensaio de permeação foi o de Cronoamperometria. Os testes foram realizados com o potencioestato da marca Autolab, modelo PGSTAT 128N, com um eletrodo de platina atuando como contra

eletrodo, um eletrodo de Ag/AgCl atuando como eletrodo de referência e o corpo de prova atuando como eletrodo de trabalho.

No lado catódico ou de geração da célula o processo de geração de hidrogênio foi feito pela solução especial conforme reação abaixo:



O sulfeto de hidrogênio (H_2S) age como um promotor de hidrogênio na entrada do metal, ele se comporta como um diácido em soluções aquosas, como mostrado nas equações abaixo:



O H_2S em ambiente ácido reage com os íons ferrosos resultantes da reação anódica (reação 18 abaixo) precipitando em forma de sulfeto de ferro (reação 19), formando assim um filme na superfície da membrana. A reação anódica do ferro e a reação de precipitação do hidrogênio estão representadas abaixo.



Para a realização dos testes foram utilizadas duas etapas, conforme descrito abaixo:

1ª etapa – Obtenção da curva do estado estacionário no lado anódico

1º passo – Realizou-se o processo de desaeração da solução de NaOH 0,1N com argônio por um período de 1h/L em um recipiente a parte antes do contato com o corpo de prova.

2º passo – O lado da célula que atuou como anodo foi desaerado com argônio por um período de 1h/L antes do contato com a solução de teste;

3º passo – A solução de NaOH 0,1N desaerada foi transferida para a célula anódica;

4º passo - Imediatamente após o contato desta solução com o corpo de prova ligou-se o potenciostato no método de permeação padrão;

5º passo: Nesta etapa foi realizado um teste de Potencial de Circuito Aberto (OCP) durante 2h para a definição do potencial a ser aplicado no teste de permeação, após obtido o potencial de corrosão aplicou-se um potencial de +100mV deste potencial;

6º passo – Após o teste de OCP iniciou-se o teste de cronoamperometria para obtenção da corrente de permeação de hidrogênio, após a estabilização da corrente até um valor próximo de zero iniciou-se a segunda etapa do teste (1º estado estacionário).

2ª etapa – Obtenção da curva do fluxo de hidrogênio

1º passo – Em um frasco separado realizou-se o processo de desaeração da solução de teste com argônio por um período de 1h/L;

2º passo – A solução foi saturada com H₂S por 1h/L;

3º passo – A concentração de H₂S desta solução foi medida pelo método iodométrico, a partir do momento que a solução saturou-se iniciou-se o próximo passo; mediu-se o pH da solução para verificar se estava dentro da faixa permitida, não maior que 4,0;

4º passo – O lado da célula que atuou como catodo foi desaerado com argônio por um período de 1h/L antes do contato com a solução de teste;

5º passo – O lado catódico foi preenchido com solução de teste saturada e a partir do contato desta solução com o corpo de prova o tempo foi registrado como tempo zero;

6º passo – Após a curva atingir o 2º estado estacionário foi desligou-se o teste.

Na figura 18 pode ser visualizado a montagem da célula utilizada para os ensaios de permeação de hidrogênio por geração espontânea.

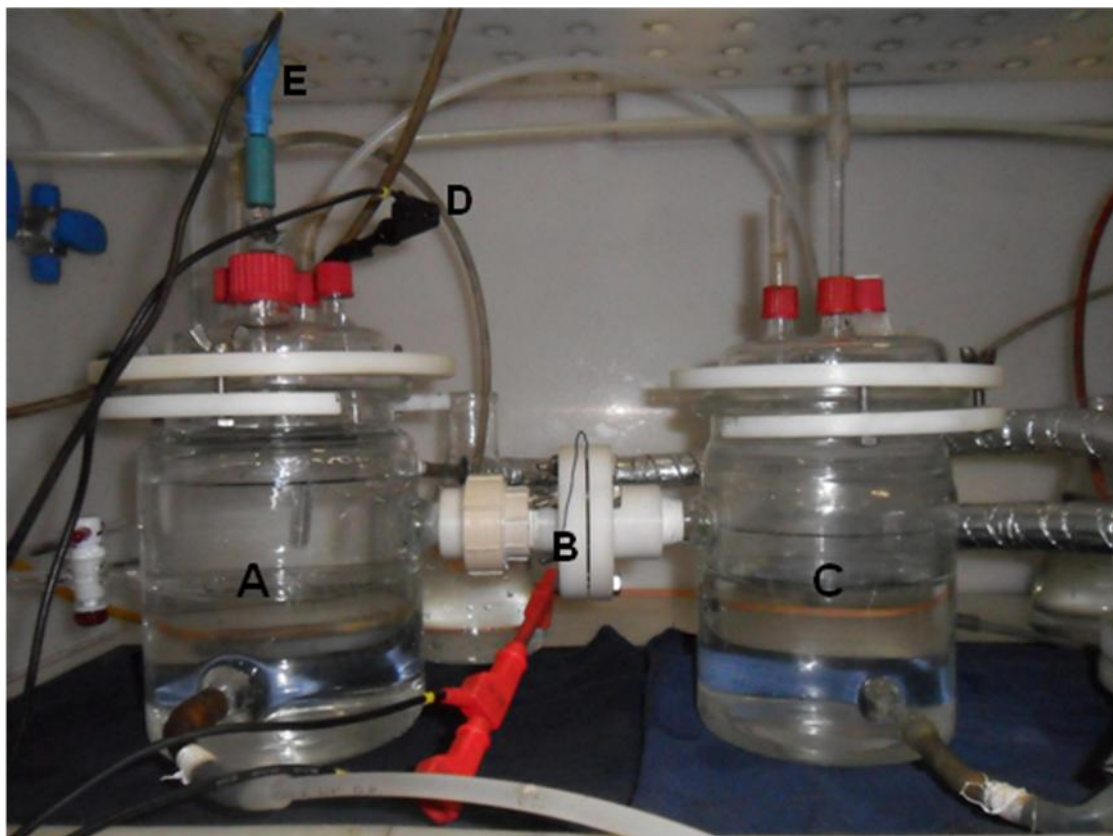


Figura 18: Célula de Permeação de Hidrogênio: a) Lado anódico; b) Eletrodo de Trabalho; c) Lado Catódico; d) Contra-Eletrodo; e) Eletrodo de Referência.

4.3.2 – Geração de Hidrogênio por Carregamento Catódico

Com o objetivo de comparar a resposta do material frente ao hidrogênio foram realizados ensaios de permeação de hidrogênio por carregamento catódico que consiste em aplicar um potencial catódico do lado de geração da célula e a aplicação de um potencial anódico no lado de detecção e feita a leitura da corrente gerada neste lado anódico.

Estes ensaios foram realizados no LCM – Laboratório de Corrosão e Materiais no Departamento de Engenharia Mecânica da UFSJ.

Primeiramente foi realizado um ensaio para a determinação do potencial catódico máximo, onde a densidade de corrente de permeação não mais aumentaria no aço. Este potencial foi de aproximadamente de -1600mV (ECS), desta forma todos os ensaios foram realizados utilizando este potencial de geração.

Os ensaios foram realizados com a mesma solução utilizada nos ensaios com geração espontânea (50g NaCl, 4,0g de acetato de sódio, ajuste do pH com HCl), sendo nos pH's 2,70 e 3,50.

Estes ensaios foram realizados com uma célula de DS de acrílico, sendo o compartimento esquerdo o lado anódico e o lado direito o lado catódico. Nesta célula a superfície ativa do metal no qual o hidrogênio se difunde tem uma área de $0,76\text{cm}^2$.

Foram utilizados dois potenciostatos da marca Palm Sens, com eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) nos dois lados da célula, eletrodos de platina como contra-eletródo e o material agindo como eletrodo de trabalho.

No lado anódico da célula foi utilizado uma solução de NaOH 1,0N, e a determinação do potencial a ser aplicado neste lado da célula foi o mesmo utilizado no ensaio de geração espontânea. O potencial de circuito aberto obtido no sistema foi em torno de -300mV em relação ao eletrodo de calomelano. Após a estabilização deste potencial aplicou-se um potencial de +100mV do potencial de circuito aberto para a obtenção da curva de permeação. Após estabilização deste potencial aplicado preencheu-se o lado catódico com a solução especial e aplicou-se o potencial catódico de -1600mV para a geração do hidrogênio. Todas as soluções foram desaeradas com N_2 .

Os corpos de prova foram lixados até lixa de 1500 mesh e polidos com pasta de diamante.

Na figura 19 pode ser visualizado a montagem deste teste.

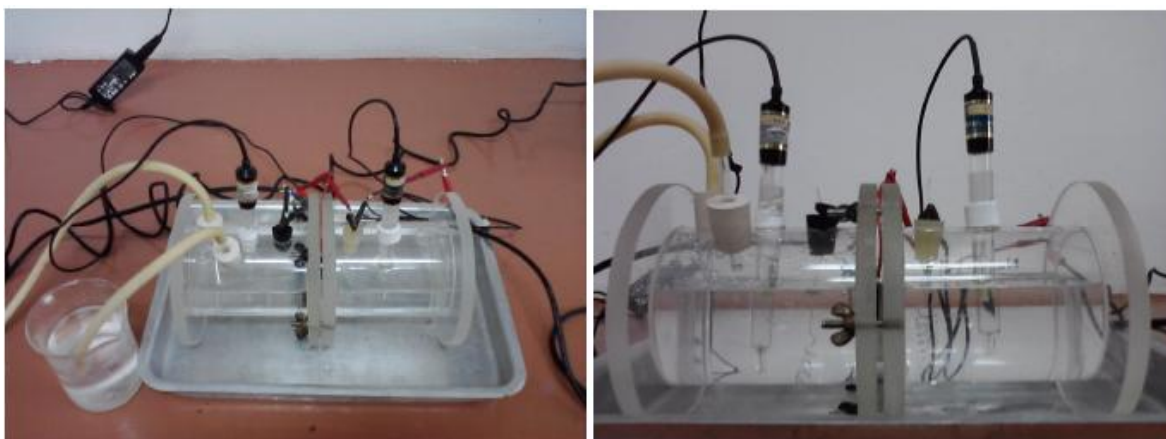


Figura 19: Montagem do teste de permeação de hidrogênio por carregamento catódico.

5- Resultados e Discussão

5.1 – Caracterização do material

5.1.1- Composição do material

A composição química do material encontra-se na tabela 5. Como pode ser visto, trata-se de um aço carbono com componentes de liga como alumínio, cromo, manganês, molibdênio e silício. Estes elementos de liga aumentam a resistência mecânica do aço, e melhoram também a resistência à corrosão.

Tabela 5: Composição Química do aço estudado.

Aço baixa liga <i>sour service</i>							
%Al	%C	%Cr	%S	%P	%Mn	%Mo	%Si
0,025	0,35	1,00	< 0,02	< 0,02	0,40	1,00	0,53

5.1.2 – Ensaio de Microestrutura

A caracterização da microestrutura do material foi feita no microscópio ótico e como pode ser visto nas figuras 20 e 21 este material possui uma microestrutura de martensita revenida, sendo uma de suas características partículas de cementita alojadas em matriz ferrítica.

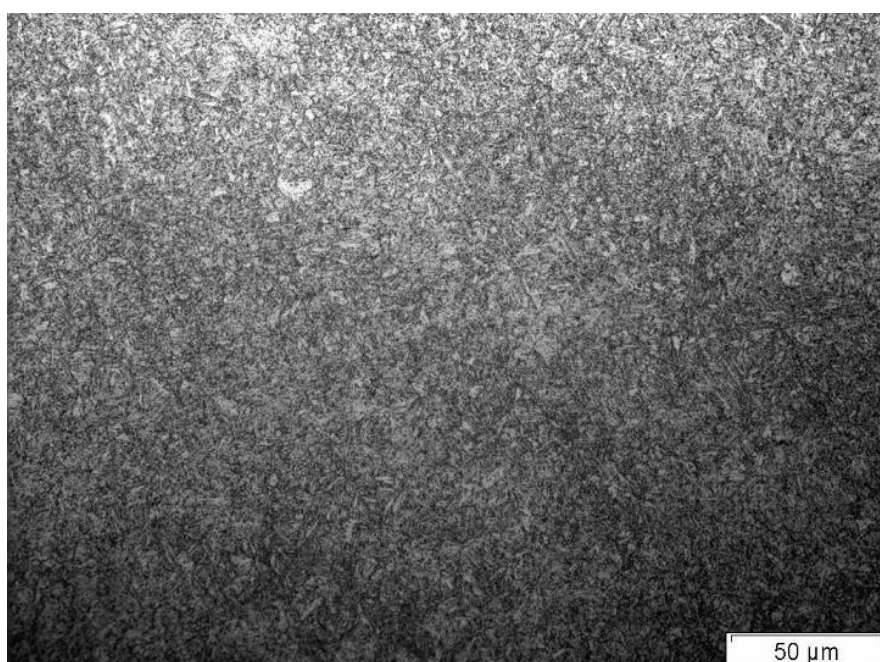


Figura 20: Metalografia do aço estudado com ataque de Nital 3% (aumento de 500x).

Uma das características desta microestrutura é uma grande quantidade de contornos de grão, sendo estes caminhos preferenciais para a propagação de trincas e, conseqüentemente, a fragilização pelo hidrogênio (LIMA 2006).

5.1.3 – Ensaio de Micropureza

Os ensaios de Micropureza foram feitos em todas as partes do tubo estudado para verificar a homogeneidade do material em relação às inclusões presentes no mesmo. De acordo com os testes realizados, a quantidade de impureza foi praticamente a mesma, estando a média das inclusões encontradas expostas no gráfico da figura 22.

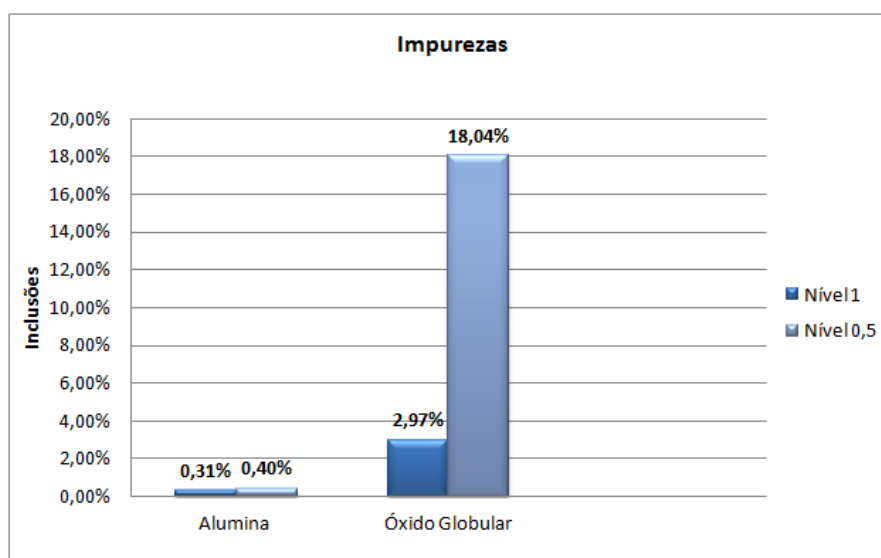


Figura 21: Teor de inclusões encontradas no aço através do método de ensaio de Micropureza.

O teste realizado visa encontrar impurezas como alumina, óxidos globulares, sulfetos e silicatos. A suscetibilidade de trincas em ambientes que contenham H_2S é afetada pela presença e pela forma do óxido e ainda inclusões como as de sulfeto. Nos ensaios realizados, não se observou a presença de sulfetos e silicatos, observou-se apenas uma pequena quantidade de alumina (0,31% para nível 1 e 0,40% para nível 0,5), e de óxido globular (2,97% para nível 1 e 18,04% para nível 0,5). Estes resultados são da série fina e grossa tanto para alumina quanto para óxido globular, sendo que 95% destas impurezas encontradas são série fina.

Quando se realiza o ensaio de micropureza pretende-se analisar a densidade de inclusões do tipo sulfeto, alumina, óxido globular e silicatos existentes em um campo (um campo possui $0,5mm^2$ de área) Sendo que os campos analisados são classificados em termos de níveis, esta classificação vai de 0,5 a 3,0. Como nos

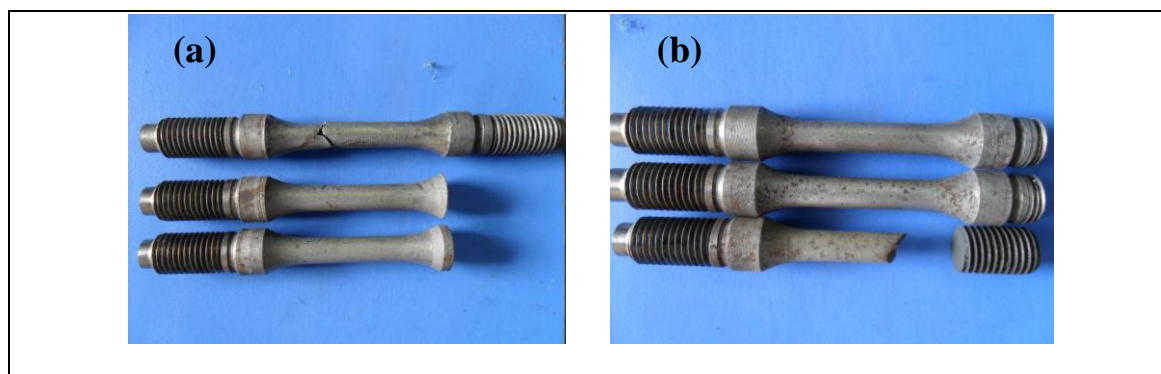
ensaios realizados encontrou-se apenas inclusões de nível 0,5 e 1,0 somente estes serão explicados. A classificação de nível 0,5 consiste em dizer que se em um campo analisado existir entre 1 a 3 inclusões este campo é classificado como nível 0,5, já o nível 1 é no caso de existirem 4 a 8 inclusões do mesmo tipo, sendo assim este campo será classificado como nível 1. Uma outra classificação é se a inclusão pertence a série fina ou grossa, a série fina é classificada de acordo com o diâmetro médio das inclusões, para uma inclusão pertencer a esta série a inclusão deve ter até 8μ de diâmetro. Já a série grossa o diâmetro médio das inclusões tem entre 9 a 12μ de diâmetro, acima deste diâmetro a norma não especifica pois não se admite uma inclusão com um diâmetro maior que 12μ no aço.

5.2 – Ensaio de Corrosão Sob Tensão

Os ensaios de NACE método A permitem avaliar a suscetibilidade do material à CST, analisando a ruptura ou não-ruptura do mesmo num ambiente específico com uma tensão uniaxial aplicada constante e temperatura controlada. Os resultados obtidos nos ensaios realizados com pH 3,50 nas misturas de 3, 7 e 100% H_2S podem ser visualizados na tabela 6 e na figura 23.

Tabela 6: Resultados dos Ensaio NACE método A para pH 3,50.

Ensaio NACE método A					
pH	H_2S	1ª réplica	2ª réplica	3ª réplica	Resultado
3,50	3%	Concluído	Concluído	Rompeu	<i>Aprovado</i>
	7%	Concluído	Concluído	Rompeu	<i>Aprovado</i>
	100%	Rompeu	Rompeu	Concluído	<i>Reprovado</i>



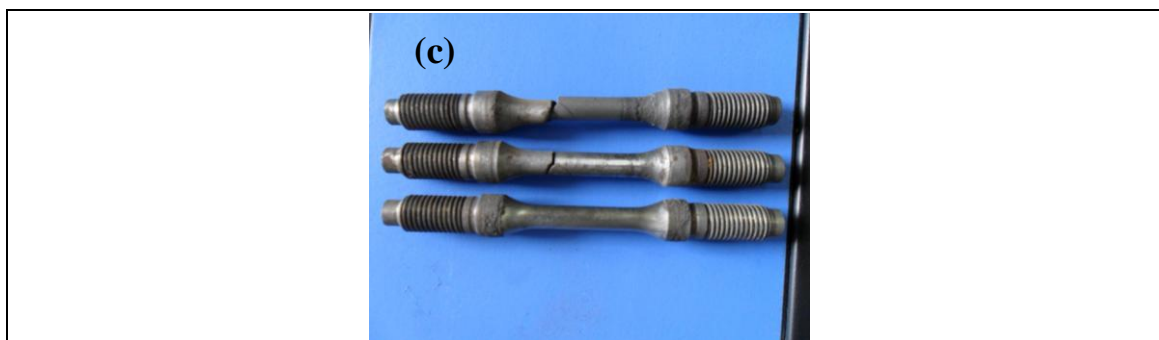


Figura 22: Resultados NACE A pH 3,50. :a) 3% H₂S; b) 7% H₂S; (c) 100% H₂S.

Como pode ser visto na Figura 23 (a) e 23 (b), os testes foram realizados em triplicata sendo que ao final do ensaio do total de 3 corpos de prova, 1 rompeu e 2 concluíram, sendo o material considerado *aprovado* para trabalhar nestas condições de acordo com a Norma NACE TM0177-2005. Desta forma tanto o aço ensaiado na condição de pH 3,50 com 3% de H₂S como o aço ensaiado no mesmo pH com 7% de H₂S não estão sujeitos à corrosão sob tensão, ou seja, estas condições de H₂S e pH especificados não foram suficientes para que o material sofresse este tipo de corrosão.

Já o resultado observado na figura 23 (c) (pH 3,50 com 100% de H₂S), 2 corpos de prova *romperam* e 1 corpo de prova *concluiu*. De acordo com a norma NACE TM0177-2005 esta condição *reprova* o material e o mesmo está sujeito à corrosão sob tensão.

A outra condição testada foi em pH 2,70 nas mesmas quantidades de H₂S (3, 7 e 100%) sendo os resultados apresentados na tabela 7 e figura 24.

Tabela 7: Resultados dos Ensaio NACE método A para pH 2,70.

Ensaio NACE método A					
pH	H ₂ S	1ª réplica	2ª réplica	3ª réplica	Resultado
2,70	3%	Concluído	Concluído	Rompeu	<i>Aprovado</i>
	7%	Concluído	Concluído	Concluído	<i>Aprovado</i>
	100%	Rompeu	Rompeu	Inválido	<i>Reprovado</i>

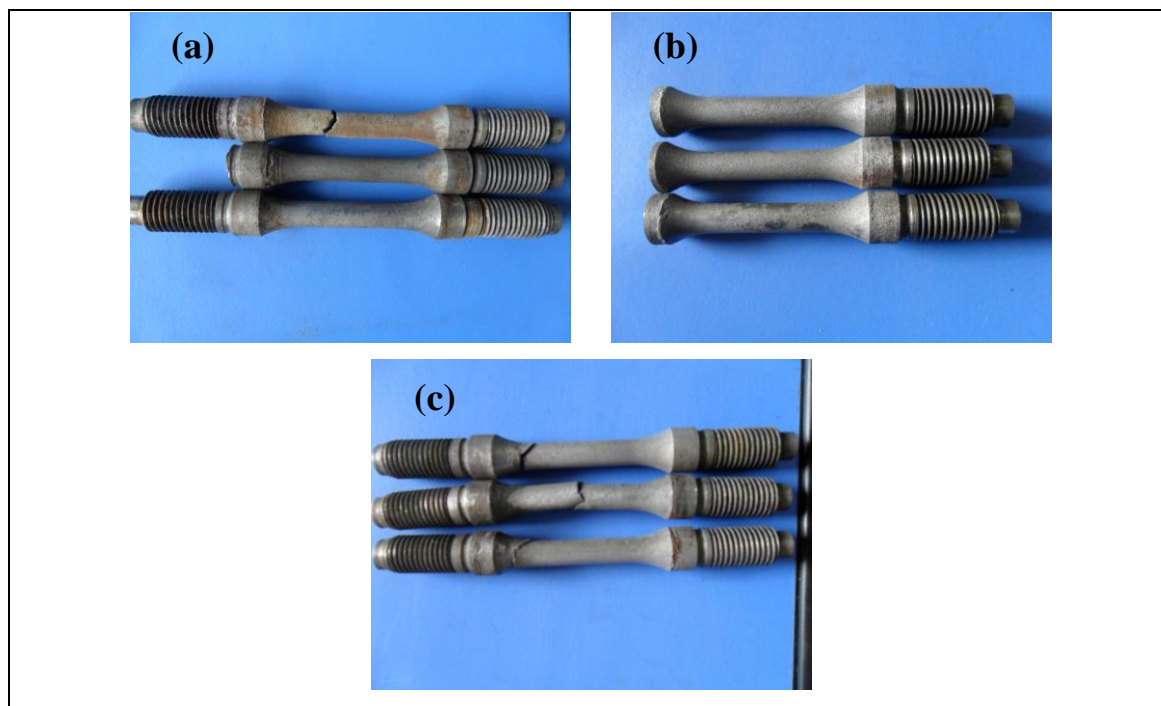


Figura 23: Resultados NACE A pH 2,70: a) 3% H₂S; b) 7% H₂S; c) 100% H₂S.

Como pode ser visto na figura 24 (a) dos 3 corpos de prova ensaiados 2 concluíram e 1 rompeu, sendo o material considerado *aprovado* para esta condição de ensaio. Já os corpos de prova testados da figura 24 (b) os 3 corpos de prova concluíram as 720 horas de ensaio sem ocorrer o rompimento de nenhum deles, sendo também este material nesta condição considerado *aprovado*. Por outro lado, como se pode observar na figura 23 (c) o ensaio realizado com 100% de H₂S 2 corpos de prova romperam e 1 corpo de prova invalidou (a fratura ocorreu fora da área útil do corpo de prova), sendo o material considerado *reprovado* para esta condição.

Uma análise que pode ser feita tanto para o pH 2,70 quanto para o pH 3,50 nas misturas de 3% e 7% de H₂S é que, apesar da quantidade de H₂S ter sido modificada, não houve uma alteração de comportamento do material. Singh Raman (2005) sugere que um incremento na corrosividade do meio ou no nível de tensão aplicada não significa necessariamente um aumento na suscetibilidade do material à CST, já que este tipo de corrosão ocorre numa estreita faixa de interação sinérgica de tensão e corrosão, esta afirmação está de acordo com os resultados obtidos para a condição de 3% e 7% de H₂S, ou seja, este incremento de aumento na quantidade de H₂S não foi suficiente para se observar uma mudança de comportamento do material testado.

Já para os ensaios que foram realizados com 100% de H₂S tanto no pH 2,70 como no pH 3,50, os materiais foram reprovados, uma explicação para este fato pode ser dada por Hutchens (2007) que afirma que altas concentrações de espécies como CO₂ e H₂S

promovem a redução do pH do meio, aumentando assim a acidez e, conseqüentemente, o risco de trincamento. Esta afirmação está de acordo com o resultado obtido, pois, à medida que se aumentou a concentração de espécies de H_2S no meio, proporcionou-se uma maior possibilidade de falha do material. Já Ballesteros (2009) observou que ambientes com baixas concentrações de H_2S são mais prejudiciais ao material quando comparados a danos corrosivos do que concentrações mais altas, pois camadas de óxidos formadas por meio mais concentrado podem ser mais protetoras. No entanto, neste trabalho, foi constatado que as altas concentrações de H_2S foram mais prejudiciais no que se refere à resistência à corrosão sob tensão do aço.

Outra questão que deve ser levada em consideração é a variação do pH, conforme citado acima uma solução com baixo pH e alta pressão parcial de H_2S torna o ambiente mais agressivo e suscetível à CST. Nos testes realizados, a resistência à corrosão do aço foi similar tanto para pH 2,70 quanto para pH 3,50, sendo que esta variação de pH não foi suficiente para se observar uma mudança de comportamento do material para este ensaio de CST. Esta observação também foi feita por Ballesteros (2009), já que em seus resultados a porcentagem de falha do aço estudado foi aproximadamente semelhante em diferentes pH's, não se observando assim uma tendência de falha do material em relação a este parâmetro.

Gemelli (2001) afirma que, de acordo com os diagramas potencial *versus* pH, a suscetibilidade do material à CST pode estar relacionada com a formação de óxidos não protetores, como por exemplo Fe_3O_4 . No caso dos ensaios NACE realizados, observa-se a formação de uma camada de óxido de cor escura e aparentemente porosa, este óxido escuro também foi observado nos testes NACE realizados por Ballesteros (2009) em sua tese.

5.3 – Ensaio de Permeação de Hidrogênio

5.3.1 – Implantação do método de Permeação de Hidrogênio

O teste de permeação de hidrogênio permite calcular o coeficiente de difusão de hidrogênio e caracterizar o material quanto aos mecanismos de fratura dos aços provocados pelo hidrogênio, através de medidas de concentração e de propriedades de difusão (Kittel et. al., 2010). Neste trabalho, os resultados são apresentados em função da densidade de corrente obtida no teste de permeação de hidrogênio e do

coeficiente de difusão D_{lag} , no qual o fluxo de hidrogênio atingiu 63% do fluxo estacionário na curva de permeação. Cálculos de solubilidade e permeabilidade também foram feitos para tal caracterização.

Os primeiros ensaios de permeação de hidrogênio foram realizados para a implementação do método no laboratório do setor de Pesquisa & Desenvolvimento da V & M do BRASIL. Nesta etapa do projeto, foram realizados 2 ensaios em triplicata de dois lotes diferentes do material. A solução utilizada foi a solução A, pH 2,70 saturada com 100% de H_2S e o potencial aplicado foi de +300mV. As curvas de permeação de hidrogênio obtidas nesta fase estão mostradas na figura 25.

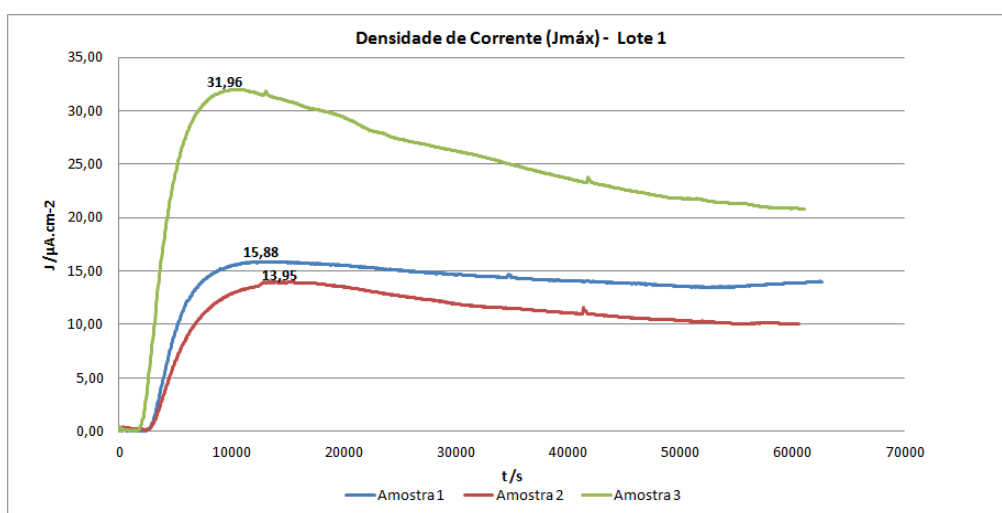


Figura 24: Densidade de corrente de hidrogênio ($J_{máx}$) - pH 2,70 com Solução A; Lote 1.

Como pode ser observado as três curvas possuem um mesmo perfil de crescimento, sendo que, após o início da permeação no tempo zero, a corrente demora um pouco para começar a ser detectada e logo em seguida atinge um máximo e começa a cair novamente até atingir um estado estacionário. Apesar da curva da amostra 3 ter atingido um máximo de densidade de corrente em torno de duas vezes maior em relação às amostras 1 e 2, percebe-se que o tempo necessário para o seu crescimento é praticamente o mesmo, e o tempo em que ela inicia o processo de decaimento também. Para a realização do cálculo de corrente utiliza-se a equação de I/A , onde I é a corrente e A é a área de contato com a solução de carregamento. No caso das 3 réplicas, a área foi de $1,84\text{mm}^2$. As amostras 1 e 2, no início dos ensaios, estavam com uma concentração de 2419 e 2669 ppm de H_2S respectivamente, já a amostra 3 iniciou o teste com 3519 ppm de H_2S , ou seja na amostra 3 havia uma disponibilidade inicial de hidrogênio maior que nas amostras 1 e 2.

Ainda analisando a curva da amostra 3, percebe-se que o seu decaimento ao atingir o estado estacionário é um pouco mais acentuado do que para as amostras 1 e 2, acredita-se que este decaimento ocorre devido a formação de uma camada de sulfeto, sendo assim, após o atingimento da corrente máxima, existe uma tendência desta corrente cair e só então atingir o estado estacionário. Documentos internos fornecidos pela V & M do BRASIL também observaram este fenômeno, de acordo com estes autores, tempos de carregamento prolongados podem gerar a diminuição da concentração de hidrogênio devido a formação de produto de corrosão como, por exemplo, FeS. Acredita-se, ainda, que também pode ocorrer um aumento do pH com o aumento do tempo de exposição do material ao meio agressivo. Neste caso, a camada de produto de corrosão na amostra 3 pode ter sido mais espessa do que nas amostras 1 e 2, impedindo, assim, que o hidrogênio continuasse a permear o material.

Já os resultados de $J_{m\acute{a}x}$ para o lote 2 estão demonstrados na figura 26.

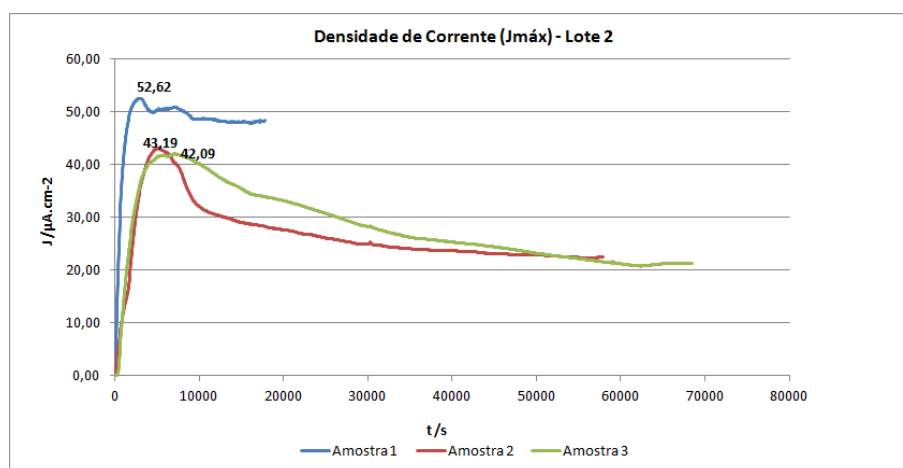


Figura 25: Densidade de corrente de hidrogênio ($J_{m\acute{a}x}$) - pH 2,70 com Solução A; Lote 2.

Com os testes realizados neste lote obteve-se uma densidade de corrente máxima maior do que nos ensaios realizados no lote 1. Como pode ser visto no gráfico da figura 26, o comportamento da corrente das amostras 2 e 3 foi bastante parecido, modificando apenas o período da estabilização no qual a amostra 2 obteve um decaimento mais acentuado após atingir a corrente máxima do que a amostra 3. Este fato também pode ser explicado devido a camada de sulfeto formada durante a realização do ensaio. Apesar da densidade de corrente máxima da amostra 1 ter sido apenas 1,2 vezes maior do que nas amostras 2 e 3, o seu perfil após atingir o estado estacionário foi bastante diferenciado, pois não se esperou o tempo necessário para a corrente atingir o estado estacionário, isto ocorreu devido a entrada de oxigênio na célula, fazendo com que a solução de carregamento se tornasse turva. Em relação à concentração das soluções utilizadas nas 3 réplicas, mediu-se praticamente a mesma quantidade de H_2S , sendo que nas amostras 2 e 3 a concentração inicial foi em torno

de 2400ppm e na amostra 1 em torno de 2800ppm, o que pode também explicar o fato da corrente na amostra 1 ter sido um pouco maior. Neste lote outra observação que pode ser feita é que logo no momento em que a solução de carregamento entra em contato com as amostras já se obtém a detecção de uma corrente de permeação e a mesma aumenta rapidamente, este fato pode ser explicado em relação à rede cristalina do material e/ou em relação às inclusões. Como estes ensaios foram feitos apenas para a verificação da capacidade de se implementar o ensaio de permeação de hidrogênio no laboratório não foram feitos ensaios de micropureza para se confirmar se existe diferença entre inclusões no material em relação aos lotes analisados.

Uma outra forma de análise pode ser feita em relação a média da densidade de corrente máxima ($J_{m\acute{a}x}$), estes resultados estão expressos na tabela 8. Cálculos de desvio padrão também foram realizados para demonstrar o erro obtido nos ensaios.

Tabela 8: Densidade de Corrente Máxima Lotes 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.

Densidade de Corrente ($J_{max}/\mu A.cm^{-2}$) pH 2,70	
Lote 1	Lote 2
15,88	52,62
13,95	43,19
31,96	42,09
Média	Média
20,60	45,97
Desvio Padrão	Desvio Padrão
9,89	5,79
Coefficiente de Variação	Coefficiente de Variação
48%	13%

Na figura 27, tem-se o gráfico das médias das densidades de corrente comparativo entre os lotes 1 e 2. Como pode ser visualizado nesta figura o fluxo máximo, $J_{m\acute{a}x}$, obtido no lote 1 foi em torno de duas vezes menor que o $J_{m\acute{a}x}$ obtido no lote 2. Apesar dos testes terem sido realizados nas mesmas condições, observa-se esta diferença em relação aos lotes e um desvio padrão e coeficiente de variação muito alto para o lote 1, o que pode ser explicado devido ao fato do ensaio ser de difícil reprodutibilidade e devido as condições ambientais do laboratório. Um teste de médias foi realizado e pode ser visualizado na tabela 9, indicando que não existe diferença entre as médias obtidas para estes ensaios, apesar deste alto coeficiente de variação. De acordo com Velasco (2007), a técnica de permeação de hidrogênio, apesar de apresentar algumas vantagens como baixo custo, baixo nível de risco de operação e ainda facilidade de modificar as condições de contorno, ela apresenta algumas desvantagens como a

difícil reprodutibilidade dos resultados. Isto se deve ao fato de ser uma técnica muito sensível às condições de temperatura e forma de carregamento. Nesta etapa do projeto, a célula utilizada não fornecia a possibilidade de controle de temperatura e as válvulas de controle de vazão do H₂S eram de difícil manipulação, pois as mesmas não mantinham um fluxo contínuo de gás, fazendo com que ocorresse esta variação de concentração de uma amostra para outra. De acordo com documentos internos fornecidos pela V & M do BRASIL temperatura, pH e pressão parcial de H₂S são fatores críticos que afetam a absorção de átomos de hidrogênio no aço.

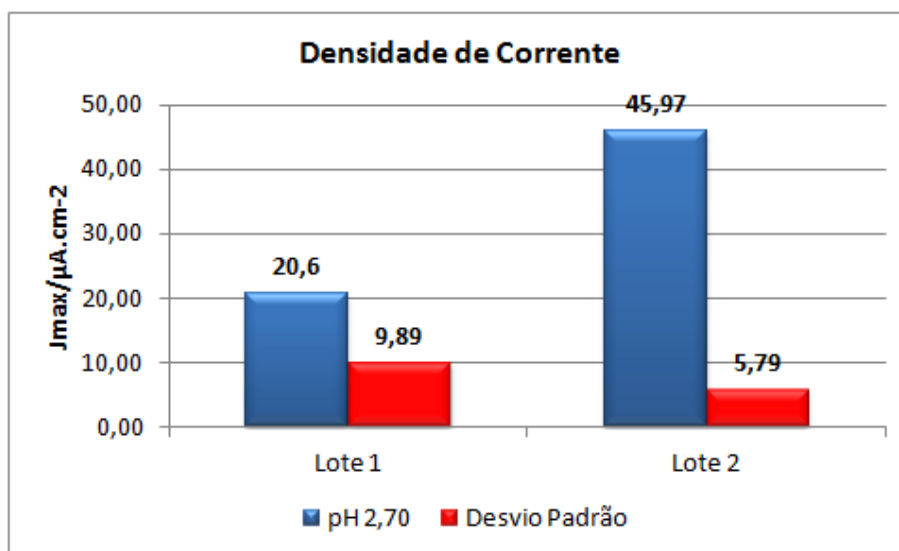


Figura 26: Média de Densidade de Corrente Máxima – Lotes 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.

Tabela 9: Teste de média da densidade de corrente para os Lotes 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.

Densidade de i							Diferente da média	
Lote 1	Lote 2	Méd. glob	Sd. Glob	Sd. Norm	LI	LS	Lote 1	Lote 2
20,59	45,96	33,28	15,67	9,05	15,55	51,02	NÃO	NÃO

Através dos resultados obtidos do fluxo máximo, $J_{máx}$, foram feitos os cálculos de coeficiente de difusão D_{lag} pela equação $D = L^2/(6t_{lag})$, onde L é a espessura do corpo de prova e t_{lag} é o tempo no qual a curva de densidade de corrente atingiu 63% do estado estacionário. Este resultados podem ser observados na tabela 10 e no gráfico da figura 28 onde se faz um comparativo entre os valores obtidos para os Lotes 1 e 2.

Tabela 10: Coeficiente de Difusão D_{lag} – Lotes 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.

Coeficiente de Difusão $D_{lag}/cm^2.s^{-1}$	
Lote 1	Lote 2
$1,02 \times 10^{-6}$	$3,35 \times 10^{-6}$
$5,54 \times 10^{-7}$	$1,51 \times 10^{-6}$
$8,59 \times 10^{-7}$	$1,99 \times 10^{-6}$

Média	Média
$8,10 \times 10^{-7}$	$2,28 \times 10^{-6}$
Desvio Padrão	Desvio Padrão
$2,35 \times 10^{-7}$	$9,59 \times 10^{-7}$
Coefficiente de Variação	Coefficiente de Variação
29%	42%

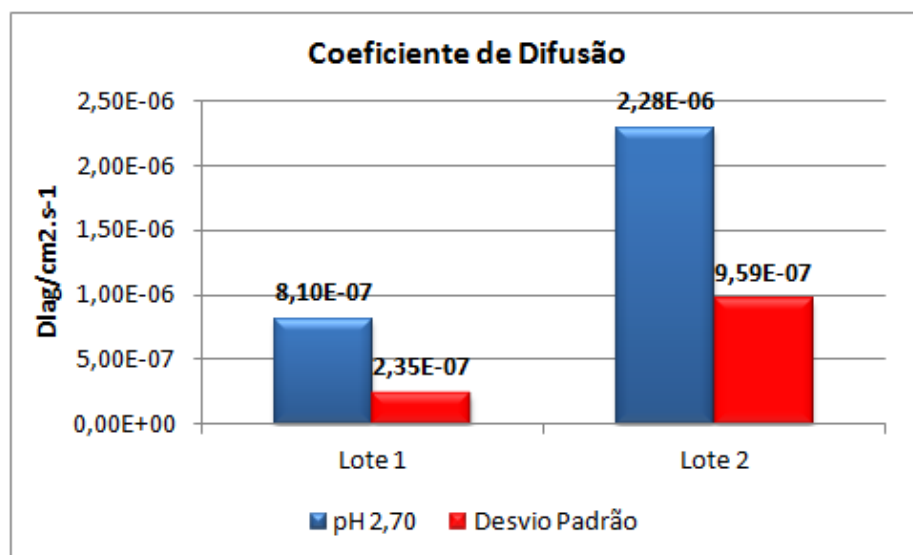


Figura 27: Coeficiente de Difusão D_{lag} comparativo entre Lotes 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.

De acordo com a figura 28, o Lote 2 apresentou um maior coeficiente de difusão D_{lag} , mas um teste de média realizado para estes resultados indicou que as médias não se diferem entre si, os resultados deste teste de médias pode ser visualizado na tabela 11. Para o cálculo deste coeficiente de difusão levou-se em consideração a espessura da amostra e conforme estudos internos realizados por pesquisadores da V & M do BRASIL o estado estacionário deve ser proporcional e recíproco a espessura da amostra. Como se calculou a média dos resultados obtidos para cada réplica, isto pode ser um fator que ocasionou um desvio padrão maior e um alto coeficiente de variação do lote 2 em relação ao lote 1.

Tabela 11: Teste de médias do coeficiente de difusão para os Lotes 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.

Coeficiente de Difusão							Diferente da média	
Lote 1	Lote 2	Média Global	Sd. Global	Sd. Normal	Limite Inferior	Limite Superior	Lote 1	Lote 2
$8,11 \times 10^{-7}$	$2,28 \times 10^{-6}$	$1,55 \times 10^{-6}$	$1,02 \times 10^{-6}$	$5,88 \times 10^{-7}$	$3,95 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-6}$	NÃO	NÃO

Ainda o conhecimento da solubilidade do hidrogênio e as propriedades de transporte deste elemento são importantes para o entendimento do mecanismo de fragilização, sendo assim cálculos da solubilidade do hidrogênio que também é conhecido como C_{app} (concentração de hidrogênio na sub-superfície do material) foram realizados e

estão apresentados na tabela 12 (Vianna, 2005). Os cálculos deste parâmetro foram feitos de acordo com a equação $C_{app} = J^{\infty}L/D_{app}$, no qual C_{app} é a solubilidade ou concentração aparente; $J^{\infty}L$ é o fluxo de hidrogênio e D_{app} é o coeficiente de difusão.

Tabela 12: Solubilidade (mol/m^3) – Lotes 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.

Solubilidade (mol/m^3)	
Lote 1	Lote 2
28,58	18,54
36,64	41,69
56,91	32,43
Média	Média
40,71	30,89
Desvio Padrão	Desvio Padrão
14,60	11,65
Coeficiente de Variação	Coeficiente de Variação
36%	38%

Como pode ser notado na figura 29, a solubilidade do hidrogênio foi maior nos ensaios do lote 1, enquanto que o coeficiente de difusão foi maior no lote 2. Isto está de acordo com o obtido por Siquara (2006) que observou que, com a diminuição da difusividade, ocorreu um aumento da solubilidade de hidrogênio. Para este parâmetro também foi realizado um teste de médias para verificação da diferença estatística entre as médias obtidas. De acordo com o exposto na tabela 13 não existe diferença estatística entre as médias obtidas nos Lotes 1 e 2.

Tabela 13: Teste de médias da solubilidade para os Lotes 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.

Solubilidade							Diferente da média	
Lote 1	Lote 2	Méd. glob	Sd. Glob	Sd. Norm	LI	LS	Lote 1	Lote 2
40,71	30,89	35,80	12,99	7,50	21,11	50,49	NÃO	NÃO

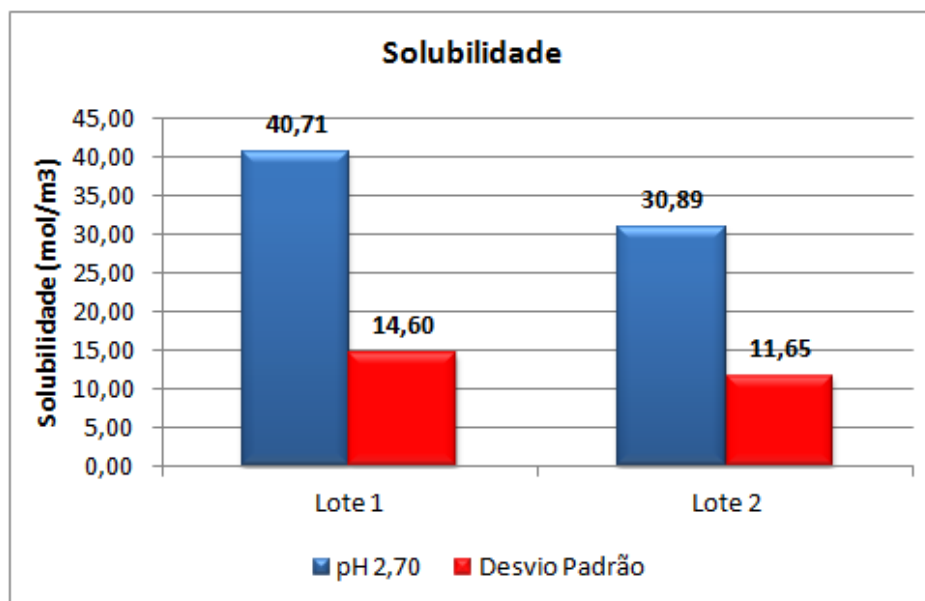


Figura 28: Solubilidade de Hidrogênio(mol/m³) – Lote 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.

Já o parâmetro de permeabilidade (P) mostra a facilidade (ou dificuldade) com que o hidrogênio atravessa uma camada de um material sob determinadas condições de temperatura e pressão (VIANNA, 2005). Os cálculos de permeabilidade foram feitos em função do fluxo $J_{máx}$ através da equação $J^{\infty}L=I^{\infty}L/FA$, onde $J^{\infty}L$ é o fluxo de hidrogênio; I é a corrente; L é a espessura do corpo de prova; F é a constante de Faraday e A é a área de contato; e estão expressos na tabela 14.

Tabela 14: Valores de permeabilidade calculados a partir do fluxo máximo entre os Lotes 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.

Permeabilidade calculada com $J_{máx}$ (mol/m.s)	
Lote 1	Lote 2
$2,91 \times 10^{-9}$	$6,22 \times 10^{-9}$
$2,03 \times 10^{-9}$	$6,28 \times 10^{-9}$
$4,89 \times 10^{-9}$	$6,44 \times 10^{-9}$
Média	Média
$3,27 \times 10^{-9}$	$6,31 \times 10^{-9}$
Desvio Padrão	Desvio Padrão
14,60	11,65
Coefficiente de Variação	Coefficiente de Variação
36%	38%

De acordo com os resultados observados na figura 30, a permeabilidade do material no lote 2 foi maior. Silva (2007 apud Brass et. al. 1995) observou que, quanto menor o tamanho do grão do aço, maior é a permeabilidade do hidrogênio no material. Como o aço estudado possui um grão muito pequeno pode-se explicar o fato deste resultado de permeabilidade.

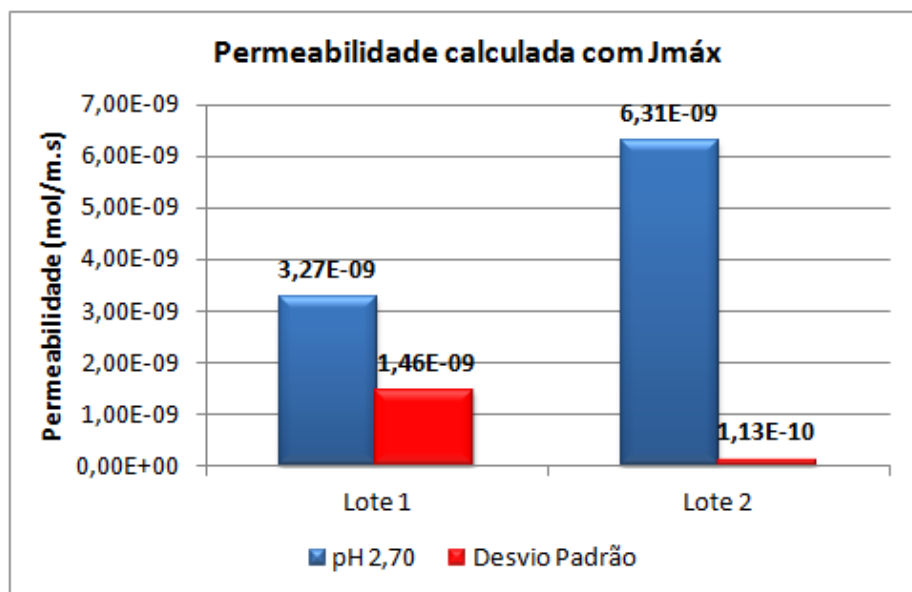


Figura 29: Permeabilidade de Hidrogênio (mol/m.s) – Lote 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.

De acordo com os testes de média realizados, com relação a este parâmetro, também não se observou diferença estatística entre as médias, conforme está explícito na tabela 15.

Tabela 15: Teste de médias da permeabilidade para os Lotes 1 e 2 em pH 2,70 com Solução A.

Permeabilidade							Diferente da média	
Lote 1	Lote 2	Méd. glob	Sd. Glob	Sd. Norm	LI	LS	Lote 1	Lote 2
$3,28 \times 10^{-9}$	$6,31 \times 10^{-9}$	$4,80 \times 10^{-9}$	$1,91 \times 10^{-9}$	$1,10 \times 10^{-9}$	$2,64 \times 10^{-9}$	$6,95 \times 10^{-9}$	NÃO	NÃO

Com os resultados obtidos, considerou-se que a implantação do método de permeação de hidrogênio no laboratório é viável, e não se verificou diferença nos valores do coeficiente de difusão, solubilidade e permeabilidade de hidrogênio entre dois lotes do mesmo tipo de aço.

5.3.2 – Testes de Permeação de Hidrogênio em pH 3,50 por geração espontânea.

Depois da etapa de implementação do ensaio no laboratório, iniciou-se a etapa dos testes em dois pH's e em três concentrações de H₂S. Todos os ensaios foram realizados a temperatura de 24±1,4°C, sendo esta controlada por um banho-maria e utilizou-se a solução de teste descrita no item 4.2.1.2.- *Preparação da Solução de Teste – Solução especial*. Nesta fase do projeto o objetivo era avaliar a influência da concentração de H₂S e do pH na fragilização pelo hidrogênio do aço estudado.

As curvas de permeação de hidrogênio testadas em pH 3,50 nas concentrações de 3, 7 e 100% de H₂S estão apresentadas nas figuras 31 a 33 em termos de $J_{m\acute{a}x} \times t$.

Nos ensaios realizados com mistura de 3% de H₂S a concentração inicial média das 3 réplicas foi em torno de 140ppm, após uma hora e meia de saturação com o gás. Como pode ser visto na figura 31 as curvas obtidas nos ensaios das amostras 2 e 3 possuem o mesmo comportamento, já a amostra 1 possui um crescimento menos acentuado.

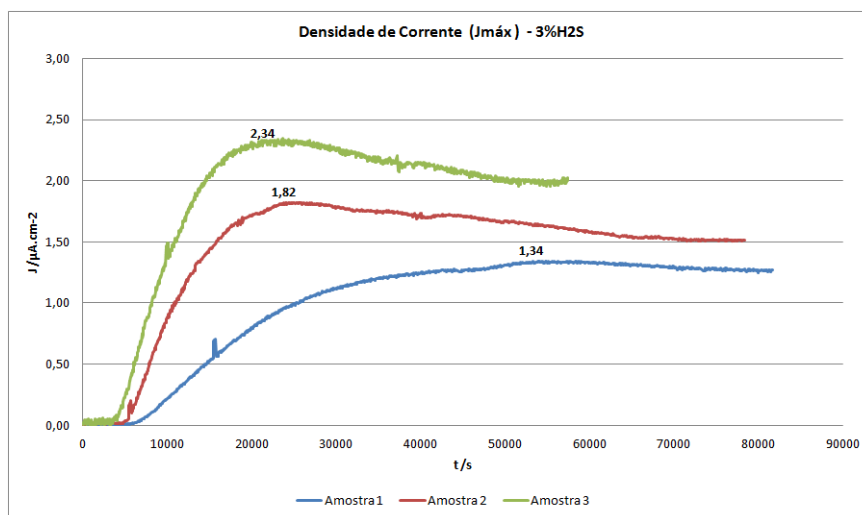


Figura 30: Densidade de corrente de hidrogênio ($J_{m\acute{a}x}$) – pH 3,50; 3% H₂S.

Logo após o início do teste de permeação, a densidade de corrente nas amostras 2 e 3 leva em torno de 3000s para iniciar o processo de crescimento, na amostra 1 este tempo é um pouco mais longo, em torno de 7000s. Vianna et. al. (2004) em suas análises de permeação de hidrogênio em aço martensítico com diferentes tempos de revenimento percebeu que um material com uma maior densidade de aprisionadores irreversíveis de hidrogênio apresentou uma menor inclinação na curva de permeação. No caso destes ensaios, trata-se do mesmo material e os ensaios de micropureza demonstraram homogeneidade das amostras em relação às inclusões, assim considerando este aspecto, não há razão para se considerar a diferença de densidade de aprisionadores dos materiais. Para comprovação desta hipótese, seria necessário uma re-permeação e posterior cálculo do hidrogênio aprisionado nestas armadilhas. Após este período inicial de detecção nas amostras 2 e 3, o crescimento é acentuado até atingir o fluxo máximo, já para a amostra 1 este crescimento ocorre de forma mais linear. Após atingir o fluxo máximo, ocorre um leve decaimento das correntes 2 e 3 e, logo em seguida, a corrente se torna constante, já na amostra 1 o estado estacionário é atingido sem o decaimento da corrente. Conforme citado no item anterior, tal decaimento pode ser explicado devido a formação de uma camada de sulfeto, que impede que mais hidrogênio passe pelo material. Nestes ensaios, a repetitividade dos

resultados não foi satisfatória, pois como visto o fluxo máximo atingido pela amostra 3 está em torno de 1,7 vezes maior do que a amostra 2, este fato pode ser explicado pela baixa reprodutibilidade dos ensaios e pela falta de controle na vazão do gás.

Já para os ensaios realizados com mistura de 7% de H_2S , a concentração inicial média na partida dos ensaios foi em torno de 266ppm de H_2S . Os resultados da densidade de corrente máxima, $J_{m\acute{a}x}$, das 3 réplicas podem ser visualizados na figura 32.

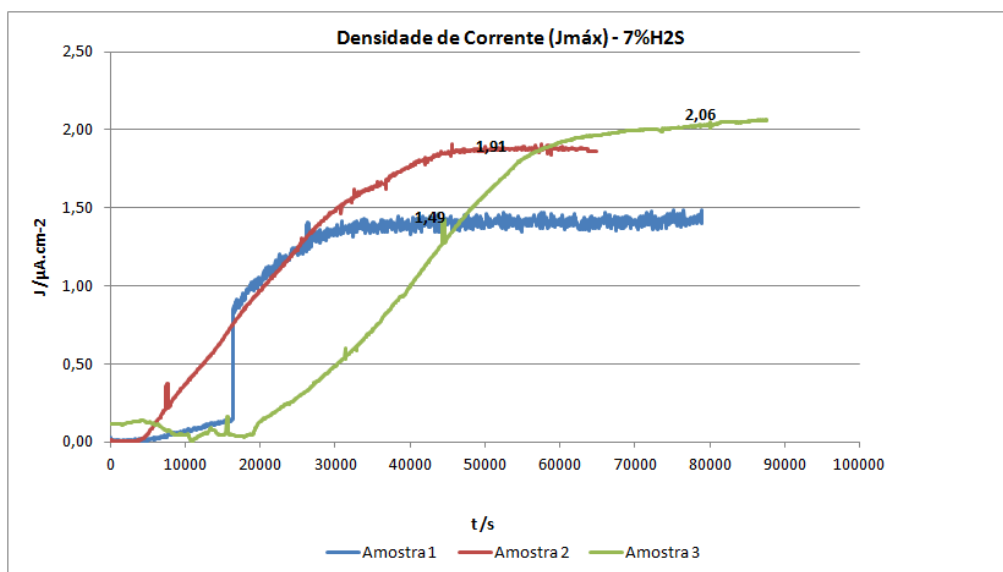


Figura 31: Densidade de corrente de hidrogênio ($J_{m\acute{a}x}$) - pH 3,50; 7% H_2S .

Nesta figura, as 3 curvas da densidade de corrente em função do tempo apresentaram diferentes comportamentos. Após o preenchimento da solução catódica no lado de carregamento, a corrente da amostra 1 começa a ser detectada em torno de 4500s com um crescimento a uma taxa baixa até uma densidade de corrente em torno de $0,16\mu A/cm^2$ e, em seguida, tem uma subida brusca até $0,82\mu A/cm^2$ e somente após este período atinge um fluxo máximo e a corrente se estabiliza. Para a amostra 2, o comportamento foi o esperado, tendo um tempo de iniciação parecido com os testes realizados nas condições de 3% de H_2S , com um crescimento contínuo até atingir o fluxo máximo, com a estabilização da corrente a seguir. Já no caso da amostra 3, após a iniciação do ensaio, a corrente somente cresce continuamente a partir de 18.500s, atingindo um máximo. Neste ensaio, acredita-se que o retardo no tempo de iniciação de crescimento da corrente tenha sido causado por interferências ambientais, como por exemplo diferença de temperatura entre a solução de carregamento e a célula de carregamento, e o aumento de ruídos eletroquímicos.

Se for feita uma análise dos fluxos das amostras 2 e 3, eliminando-se o tempo de iniciação do crescimento das curvas, tem-se duas curvas com comportamentos bem

parecidos, sendo somente o fluxo da amostra 3 um pouco maior que o da amostra 2. Nesta condição de ensaio, o ideal seria a repetição dos testes para se confirmar os resultados obtidos.

Após a realização dos ensaios com mistura de 7% de H₂S, foram feitos testes com 100% de H₂S no qual a concentração inicial de hidrogênio foi em torno de 3400ppm. Os dados para esta condição estão expostos na figura 33.

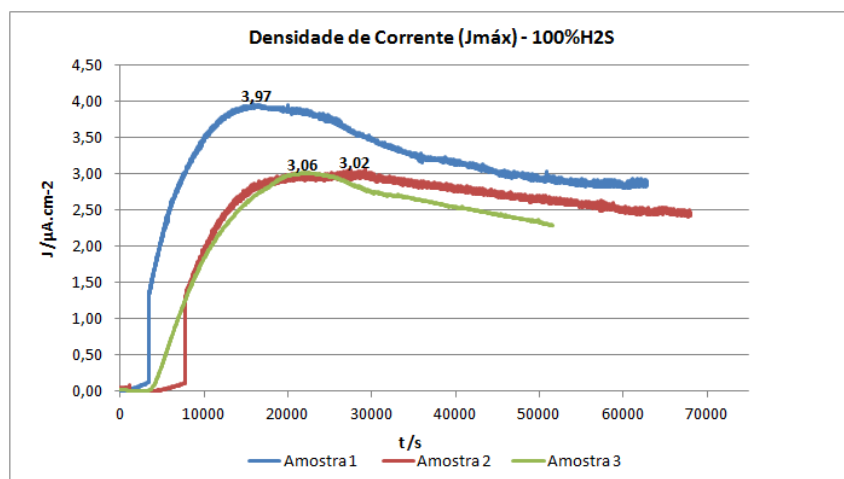


Figura 32: Densidade de corrente de hidrogênio (J_{máx}) - pH 3,50; 100% H₂S.

Nestes ensaios as 3 curvas tiveram um comportamento bem parecido de crescimento, sendo que as amostras 2 e 3 atingiram praticamente o mesmo valor de densidade de corrente máxima. A amostra 1, apesar de ter atingido um máximo em torno de 1,3 vezes maior que os valores das amostras 2 e 3, também apresentou o mesmo comportamento, diferenciando apenas na fase de estabilização, tendo um decaimento um pouco mais acentuado. Quando observado o início da curva, o perfil das amostras 1 e 2 está bastante similar, sendo que após um período de detecção a curva tem um aumento brusco e praticamente no mesmo tempo atingem o fluxo máximo. Já o crescimento da corrente detectada pela amostra 3 tem um crescimento mais contínuo, mas também com o mesmo tempo das outras duas. Nestes ensaios, conseguiu-se uma boa repetibilidade apesar da amostra 1 ter atingido um valor de máximo maior que as amostras 2 e 3, isto pode ter ocorrido por fatores como a variação da vazão do gás, cujo controle não era muito preciso.

Uma análise interessante a ser feita é da média das densidades de corrente máxima das 3 condições ensaiadas, permitindo uma melhor visualização do comportamento do material frente ao dano pelo hidrogênio. Na tabela 16, os dados estão expostos em termos de densidade de corrente máxima (J_{máx}/μA.cm⁻²) calculada através da equação

de densidade de corrente $J=I/A$, onde I é a corrente máxima atingida na curva de permeação e A é a área do corpo de prova utilizado no ensaio.

Tabela 16: Densidade de Corrente Máxima em pH 3,50 nas condições de 3, 7 e 100% de H₂S.

Densidade de Corrente ($J_{max}/\mu A.cm^{-2}$) pH 3,50		
3% H₂S	7% H₂S	100%H₂S
1,34	1,49	3,97
1,82	1,91	3,06
2,34	2,06	3,02
Média	Média	Média
1,84	1,82	3,35
Desvio Padrão	Desvio Padrão	Desvio Padrão
0,50	0,30	0,54
Coefficiente de Variação	Coefficiente de Variação	Coefficiente de Variação
27%	16%	16%

Como pode ser observado na figura 34, para as amostras na condição de 3% e 7% de H₂S, a média da densidade de corrente máxima ($J_{máx}$) é similar, sendo que esta igualdade entre as médias foi confirmada pela análise estatística exposta no item 5.4 – *Análise Estatística*. Já para a condição de 100% de H₂S, a densidade de corrente aumenta cerca de 1,8 vezes. Este resultado está de acordo com o esperado, já que quando se trabalha com 100% do gás se tem um meio mais agressivo e uma disponibilidade de hidrogênio muito maior do que com mistura de 3 e 7%. O fato dos valores de densidade de corrente terem sido praticamente os mesmos para as condições de 3 e 7% pode ser justificado pela concentração inicial média nos ensaios ter sido em torno de 140ppm e 260ppm respectivamente, sendo que esta diferença talvez não tenha sido suficiente para se observar uma mudança de comportamento na detecção de hidrogênio no material. Estudos realizados por documentos internos fornecidos pela V & M do BRASIL, em diferentes pressões parciais de H₂S, comprovam esta tendência encontrada aqui de que, quanto maior a disponibilidade de H₂S, maior a absorção de hidrogênio no material. De acordo com os resultados encontrados por estes autores, eles observaram que com o aumento da quantidade de H₂S a absorção de hidrogênio no aço aumenta consideravelmente devido ao efeito catalisador que este gás proporciona na absorção do H⁰ com concentrações crescentes de H₂S, que está relacionado com uma maior superfície de cobertura na

superfície do metal. Mesmo em ensaios realizados com misturas de H₂S, estes autores verificaram uma diferença considerável no comportamento de absorção de hidrogênio pelo aço com o aumento da concentração de H₂S, o que não foi observado nos ensaios realizados aqui, já que não se observou mudança na densidade de corrente de hidrogênio para as misturas de 3 e 7%.

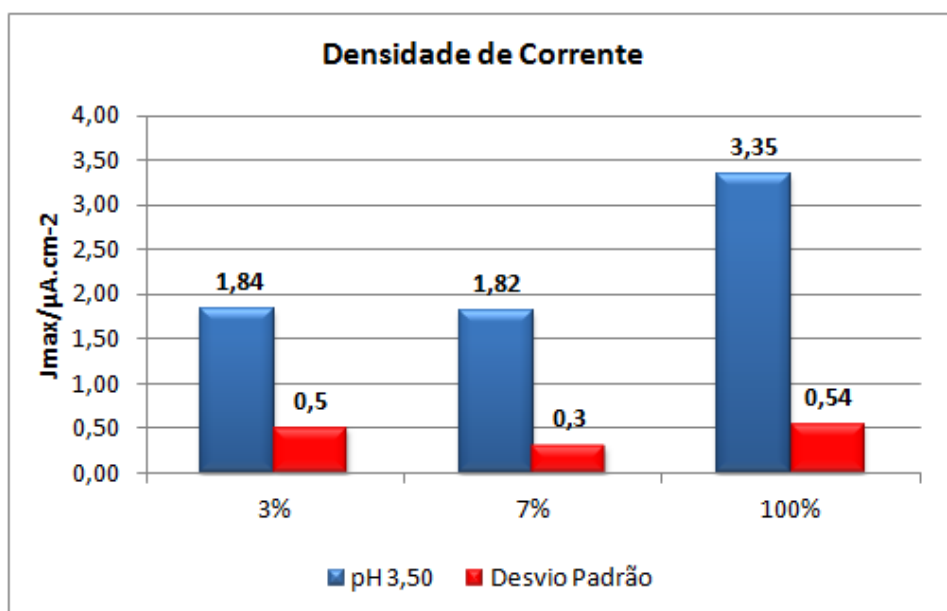


Figura 33: Média de Densidade de Corrente Máxima – pH 3,50; (3, 7 e 100% H₂S).

Com os valores obtidos nas curvas de permeação, foi possível calcular ainda a difusividade do hidrogênio no material, sendo esta uma propriedade que qualifica a velocidade de propagação do hidrogênio no interior do material (Velasco, 2007). Na tabela 17 estão as médias dos dados obtidos nas réplicas realizadas usando-se as misturas de 3, 7 e 100% de H₂S. Como na primeira etapa do projeto, o coeficiente de difusão também está apresentado em termos de D_{lag} . Observa-se um alto coeficiente de variação nestas medidas, isto pode ter ocorrido devido ao fato da variação obtida nos resultados de densidade de corrente entre as réplicas e a falta de homogeneidade entre as curvas de permeação.

Tabela 17: Coeficiente de Difusão D_{lag} - pH 3,50 (3, 7 e 100% H₂S).

Coeficiente de Difusão $D_{lag}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$		
3% H ₂ S	7% H ₂ S	100% H ₂ S
$2,95 \times 10^{-7}$	$3,44 \times 10^{-7}$	$1,08 \times 10^{-6}$
$5,23 \times 10^{-7}$	$2,49 \times 10^{-7}$	$6,28 \times 10^{-7}$
$5,46 \times 10^{-7}$	$1,33 \times 10^{-7}$	$5,88 \times 10^{-7}$
Média	Média	Média

$4,55 \times 10^{-7}$	$2,42 \times 10^{-7}$	$7,65 \times 10^{-7}$
Desvio Padrão	Desvio Padrão	Desvio Padrão
$1,39 \times 10^{-7}$	$1,05 \times 10^{-7}$	$2,73 \times 10^{-7}$
Coefficiente de Variação	Coefficiente de Variação	Coefficiente de Variação
30%	44%	36%

Os gráficos das médias de D_{lag} foram feitos para uma melhor comparação entre os resultados obtidos nestas 3 condições de ensaio e estão apresentados na figura 35.

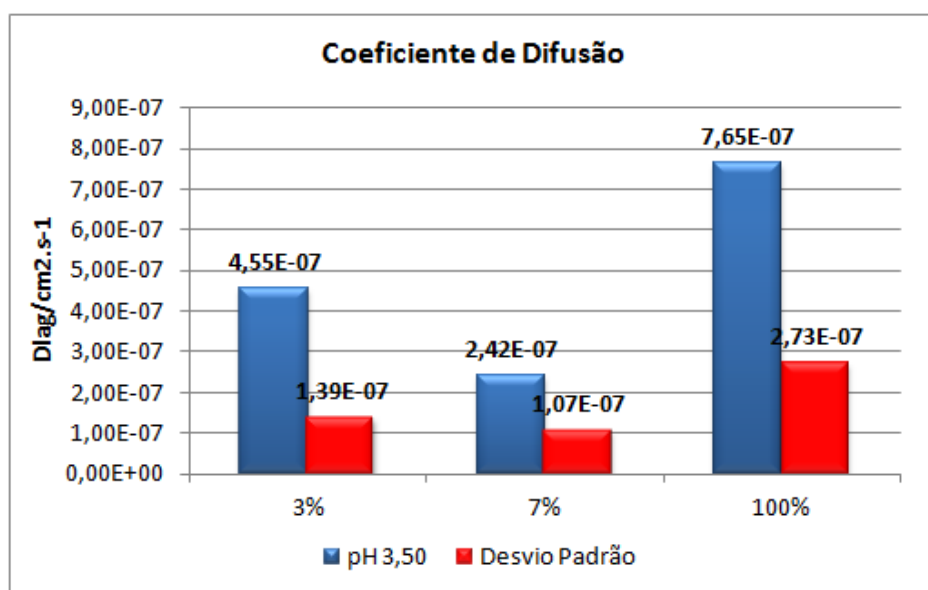


Figura 34: Média dos Coeficientes de Difusão D_{lag} - pH 3,50 (3, 7 e 100% H₂S).

De acordo com o gráfico da figura 35 e com a análise estatística exposta no item 5.4 – *Análise Estatística*, não existe diferença entre os resultados para este parâmetro analisado. O cálculo para este coeficiente de difusão leva em consideração a espessura da amostra e o tempo no qual a corrente leva para atingir 63% do fluxo estacionário (t_{lag}), sendo este tempo retirado da curva obtida na permeação ($J_{máx}$). Verificando os dados de origem, não existe diferença entre as espessuras das amostras utilizadas nas 3 condições já que a média destas para os ensaios foram de 1,90mm para 3 e 7% e de 1,92mm para 100% de mistura, desta forma a espessura da amostra não é um fator crítico neste caso. Já o t_{lag} foi um fator crítico no qual influenciou no cálculo do coeficiente de difusão da condição de 7%. Comparando os tempos médios de t_{lag} de 3, 7 e 100% percebe-se que este tempo é praticamente o mesmo nas 3 condições. No gráfico da figura 36, tem-se uma curva normalizada para estas condições com o t_{lag} explicitado.

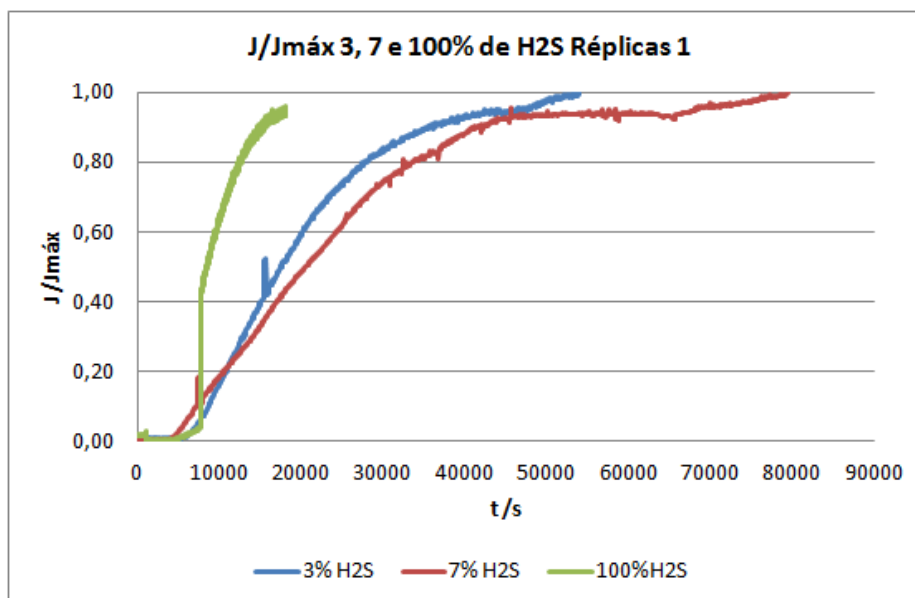


Figura 35: Fluxo de corrente normalizado $J/J_{máx}$ para as condições de 3, 7 e 100% de H₂S em pH 3,50.

Como pode ser notado neste gráfico da figura 36 os tempos médios no qual o fluxo de hidrogênio atinge 63% do estado estacionário está bem próximo nas três condições de ensaio, em torno de 18.000s para 3 e 7% e em torno de 10.000s para 100% de H₂S, justificando assim os valores próximos obtidos no cálculo de coeficiente de difusão. No anexo IV nas figuras 59 e 60 podem ser vistas as curvas do fluxo de corrente normalizado de todas as réplicas e condições ensaiadas.

Huang et. al. (2010) afirma que vários fatores podem influenciar o coeficiente de difusão no aço, como por exemplo, a concentração de hidrogênio na superfície do aço, características da microestrutura como fases primárias, secundárias, inclusões não metálicas e precipitados. Estes autores calcularam o D_{lag} e o chamaram de D_{app} que é a difusividade aparente de hidrogênio dissolvido na rede cristalina e aprisionado em armadilhas reversíveis. Como não foi observada diferença em termos da presença de inclusões no aço estudado, este fato pode ser uma das causas de não ter ocorrido variação no coeficiente de difusão de hidrogênio para as amostras. Apesar da disponibilidade de hidrogênio ser maior na condição de 100% de H₂S, esta diferença não foi percebida aqui, já que se trata do mesmo material, e a velocidade de penetração do hidrogênio deveria ser a mesma. Esta diferença na concentração de hidrogênio foi percebida nos resultados de fluxo de hidrogênio, ou seja, a velocidade de propagação de hidrogênio foi a mesma, já a quantidade difundida diferiu em função da concentração de H₂S disponível.

Um outro parâmetro importante a ser analisado é a solubilidade já que ela está relacionada com a concentração de hidrogênio absorvida na superfície do metal e no

volume do material, conforme citado no item anterior também chamado de C_{app} . Os cálculos da solubilidade de hidrogênio são apresentados na tabela 18 e as médias obtidas estão no gráfico da figura 37. Observa-se um alto coeficiente de variação entre as medidas da mistura de 7%. Este resultado foi comprovado pela análise estatística no qual o valor de $30,11 \text{ mol/m}^3$ foi considerado um resultado anômalo dentre os demais. Na análise de variância feita para este parâmetro, percebeu-se que o resultado da solubilidade média da condição de 7% foi o único que se diferenciou dos demais, isto pode ser devido a este valor anômalo. Como se trata do mesmo material, o esperado seria a mesma solubilidade em todas as condições, já que esta seria uma propriedade química do mesmo não justificando uma mudança de comportamento devido às condições ambientais. Huang et. al. (2010) percebeu que um aumento na solubilidade do hidrogênio no material causou uma diminuição na difusividade do mesmo, pois o hidrogênio que não difundiu ficou solubilizado ou retido em armadilhas irreversíveis constantes no mesmo.

Tabela 18: Dados Solubilidade (mol/m^3) – pH 3,50 (3, 7 e 100% H_2S).

Solubilidade (mol/m^3)		
3% H_2S	7% H_2S	100% H_2S
9,03	8,57	7,40
6,97	16,05	9,71
8,24	30,11	10,05
Média	Média	Média
8,08	18,24	9,05
Desvio Padrão	Desvio Padrão	Desvio Padrão
1,04	10,94	1,44
Coeficiente de Variação	Coeficiente de Variação	Coeficiente de Variação
13%	60%	16%

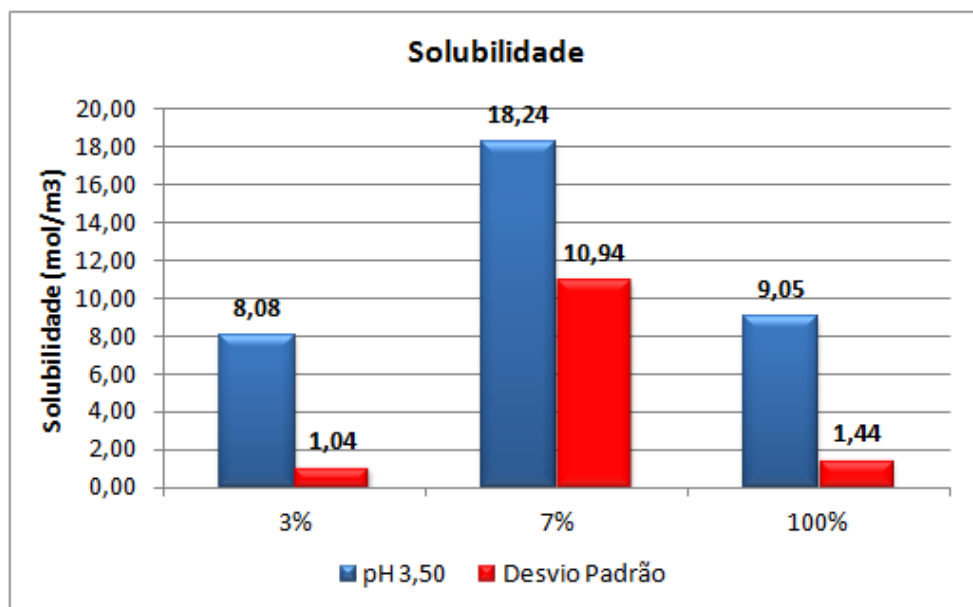


Figura 36: Solubilidade de Hidrogênio(mol/m³) – pH 3,50; (3, 7 e 100% H₂S).

Já os resultados de permeabilidade para esta condição estão na tabela 19. Os resultados de permeabilidade são valores na ordem de 10^{-10} e, conforme já mencionado, representa a facilidade com que o hidrogênio atravessa o material. Os coeficientes de variação foram de no máximo 25% para as 3 condições e os resultados da análise de variância (ANOVA) com 95% de confiança indicaram que o valor de permeabilidade na condição de 100% de H₂S foi diferente da permeabilidade na condição de 3 e 7% de H₂S.

Tabela 19: Valores de permeabilidade calculados a partir do fluxo máximo em pH 3,50 nas concentrações de 3, 7 e 100% de H₂S.

Permeabilidade calculada com $J_{\text{máx}}$ (mol/m.s)		
3% H ₂ S	7% H ₂ S	100% H ₂ S
2,66x10 ⁻¹⁰	2,95x10 ⁻¹⁰	7,97x10 ⁻¹⁰
3,65x10 ⁻¹⁰	4,00x10 ⁻¹⁰	6,09 x10 ⁻¹⁰
4,50x10 ⁻¹⁰	4,01x10 ⁻¹⁰	5,91 x10 ⁻¹⁰
Média	Média	Média
3,60x10 ⁻¹⁰	3,65x10 ⁻¹⁰	6,66 x10 ⁻¹⁰
Desvio Padrão	Desvio Padrão	Desvio Padrão
9,18x10 ⁻¹¹	6,11x10 ⁻¹⁰	1,14x10 ⁻¹⁰
Coeficiente de Variação	Coeficiente de Variação	Coeficiente de Variação
25%	17%	17%

A figura 38 apresenta as médias de permeabilidade para as condições de teste. Na condição de 100% de H₂S, o hidrogênio penetrou mais facilmente pelo material, já que sua permeabilidade foi maior que nas misturas de 3 e 7% de H₂S. Este resultado, além

de confirmar que na condição de maior concentração de H₂S é mais fácil o hidrogênio permear pelo material, reafirma a influência da concentração deste gás na permeação de hidrogênio, estando de acordo com as densidades de corrente obtidas.

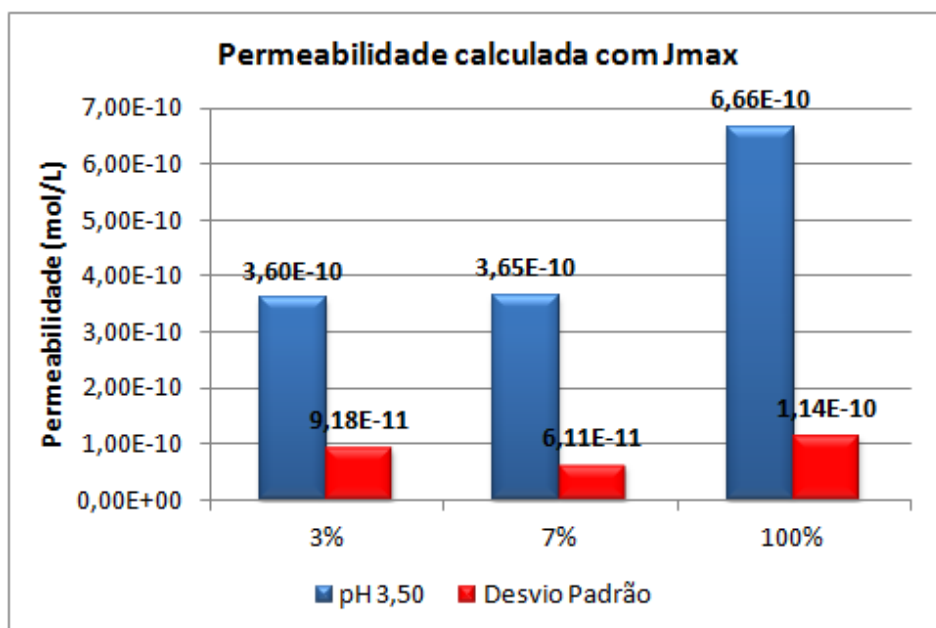


Figura 37: Média de Permeabilidade de Hidrogênio (mol/m.s) em pH 3,50 e concentrações de 3, 7 e 100% H₂S.

As condições testadas neste pH estão na tabela 39 no Anexo I, as curvas obtidas nos ensaios de potencial de circuito aberto estão na figura 56 no Anexo II e as curvas de decaimento obtidas na primeira etapa dos ensaios de permeação de hidrogênio por geração espontânea podem ser visualizadas na figura 58 do anexo III.

5.3.3 – Testes de Permeação de Hidrogênio em pH 2,70 por geração espontânea.

A outra condição de teste foi no pH 2,70, variando-se a concentração de H₂S em 3, 7 e 100% na solução.

Na figura 39, são apresentadas as curvas de permeação de hidrogênio testadas na condição de 3% de H₂S. Nesta condição foram realizadas apenas duas réplicas. Como pode ser visto, as curvas possuem o mesmo perfil de comportamento das condições testadas no pH 3,50, ou seja, após o início da permeação, a corrente leva um certo tempo para começar a crescer, em seguida tem um crescimento acentuado levando em torno de 25.000s para atingir um fluxo máximo e, então, começa a decair até atingir um estado estacionário.

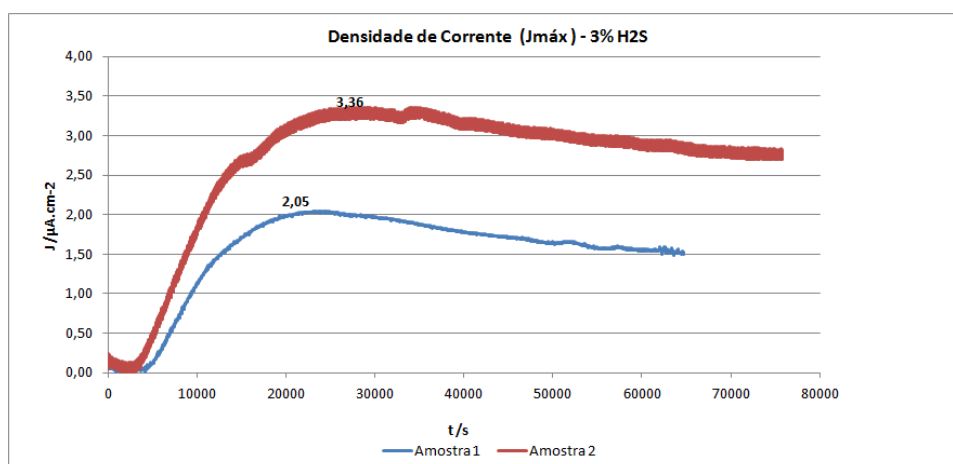


Figura 38: Densidade de corrente de hidrogênio ($J_{máx}$) – pH 2,70; 3% H₂S.

Já na condição de 7% de H₂S na mistura, o comportamento das curvas também é similar, diferenciando apenas na etapa do fluxo estacionário, sendo que a amostra 2 apresentou um fluxo maior de densidade de corrente no ponto máximo, e uma queda um pouco menos acentuada que a da amostra 1. O gráfico com as curvas obtidas nesta condição de ensaio está na figura 40, nesta condição os ensaios também foram realizados em duplicatas devido à falta de estabilidade do potenciostato não se conseguiu realizar a triplicata nesta condição.

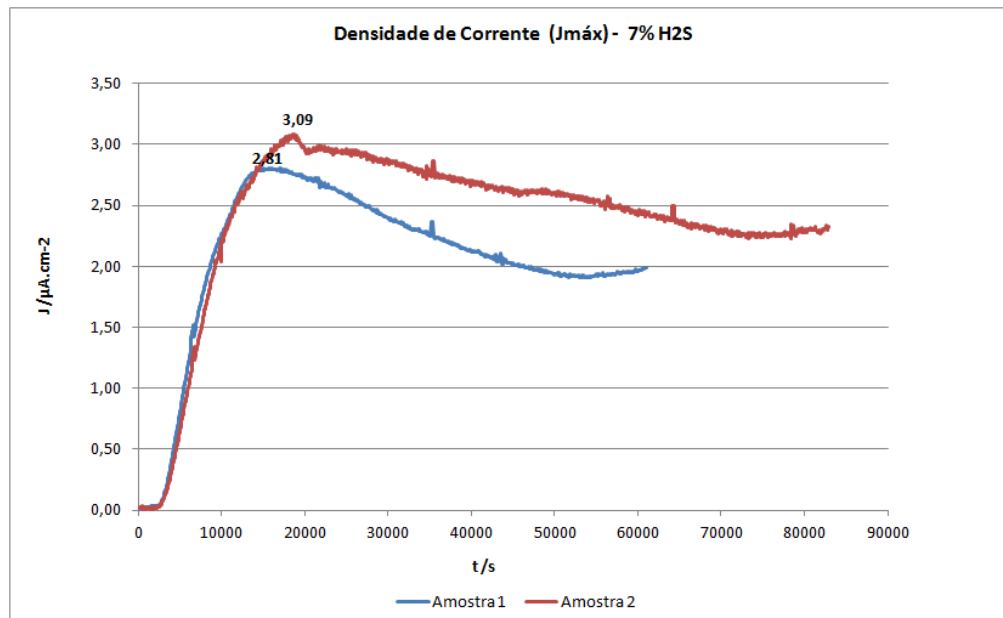


Figura 39: Densidade de corrente de hidrogênio ($J_{máx}$) - pH 2,70; 7% H₂S.

Na condição de 100% de H₂S, as curvas de densidade de corrente foram similares, sendo que a amostra 3 atingiu o fluxo máximo de densidade de corrente em um tempo menor que as amostras 1 e 2, mas os resultados finais de densidade de corrente máxima tiveram uma variação muito pequena, demonstrando boa repetibilidade nos resultados finais. Estas curvas estão explicitas na figura 41.

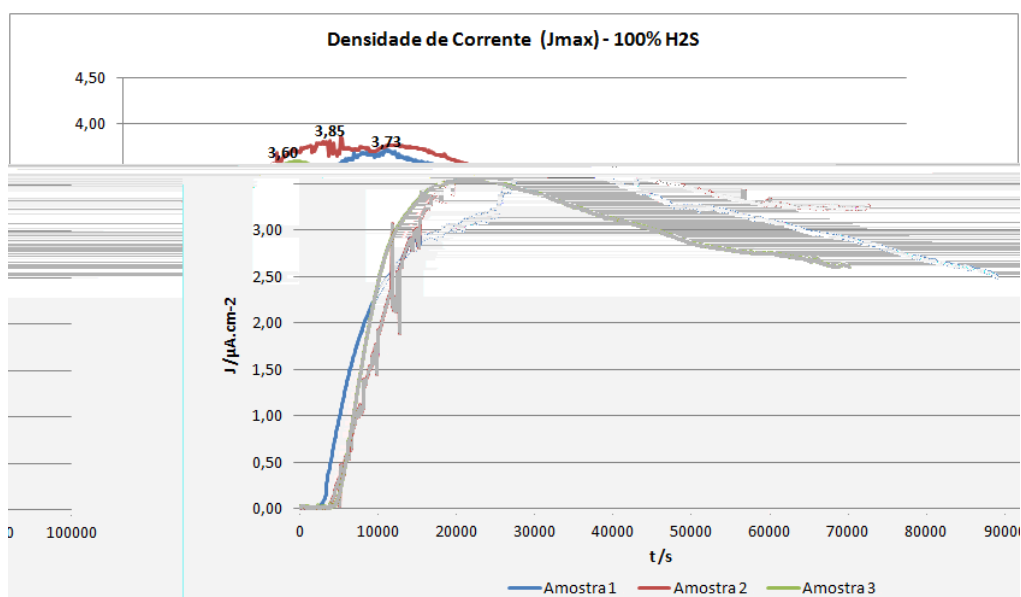


Figura 40: Densidade de corrente de hidrogênio ($J_{\text{máx}}$) - pH 2,70; 100% H₂S.

Como pode ser visto na tabela 20, quando se calcula a média e o desvio padrão das correntes máximas atingidas por cada réplica tem-se um coeficiente de variação entre os resultados bastante baixo, demonstrando uma boa repetibilidade dos ensaios realizados neste pH. Nestas condições de ensaio, os testes já estavam sendo feitos com maior agilidade e não era observado muito problema ambiental, como ruídos eletroquímicos, controle da vazão e controle da temperatura.

Tabela 20: Densidade de Corrente Máxima em pH 2,70 nas condições de 3, 7 e 100% de H₂S.

Densidade de Corrente ($J_{\text{max}}/\mu\text{A.cm}^{-2}$) pH 2,70		
3% H ₂ S	7% H ₂ S	100% H ₂ S
2,05	2,81	3,73
3,36	3,09	3,85
-	-	3,60
Média	Média	Média
2,71	2,95	3,79
Desvio Padrão	Desvio Padrão	Desvio Padrão
0,93	0,20	0,09
Coeficiente de Variação	Coeficiente de Variação	Coeficiente de Variação
34%	7%	2%

Nos gráficos comparativos da figura 42, observa-se um crescimento na densidade de corrente em função da concentração de H₂S na solução, sendo isto o esperado, já que a tendência é o aumento do fluxo de hidrogênio com o aumento da disponibilidade

deste elemento no meio. Nestes ensaios, a média da concentração inicial para as misturas foi de 204ppm, 300 ppm e 3100ppm para 3, 7 e 100% de H₂S, respectivamente.

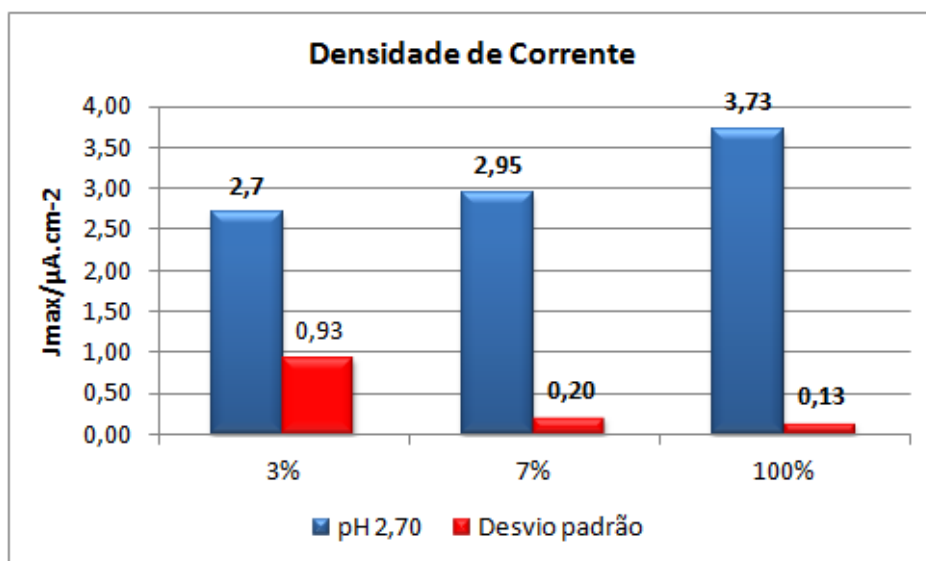


Figura 41: Média de Densidade de Corrente Máxima – pH 2,70 (3, 7 e 100% H₂S).

Os resultados obtidos para os coeficientes de difusão para o pH 2,70 estão na tabela 21.

Tabela 21: Coeficiente de Difusão D_{lag} - pH 2,70 (3, 7 e 100% H₂S).

Coeficiente de Difusão $D_{lag}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$		
3% H ₂ S	7% H ₂ S	100% H ₂ S
$5,69 \times 10^{-7}$	$8,13 \times 10^{-7}$	$5,96 \times 10^{-7}$
$4,69 \times 10^{-7}$	$6,95 \times 10^{-7}$	$5,03 \times 10^{-7}$
-	-	$6,10 \times 10^{-7}$
Média	Média	Média
$5,19 \times 10^{-7}$	$7,54 \times 10^{-7}$	$5,70 \times 10^{-7}$
Desvio Padrão	Desvio Padrão	Desvio Padrão
$7,1 \times 10^{-8}$	$8,33 \times 10^{-8}$	$5,76 \times 10^{-8}$
Coeficiente de Variação	Coeficiente de Variação	Coeficiente de Variação
14%	11%	10%

Os gráficos das médias destes coeficientes obtidos são apresentados na figura 43. Conforme a análise estatística constante no item 5.4 – *Análise Estatística*, estes resultados não diferem entre si, como foi visto nos resultados do pH 3,50. Por se tratar do mesmo material, a velocidade de propagação do hidrogênio foi a mesma nas 3 condições testadas. Existem duas questões que podem ser levantadas aqui, a primeira

é a forma como se calcula o coeficiente de difusão que leva em consideração a espessura da amostra; desta forma, uma variação nesta espessura provocará também uma variação no resultado do coeficiente. Nos ensaios, procurou-se manter a homogeneidade nas espessuras, sendo que este não foi um fator crítico para o cálculo. Uma outra questão que pode ser levantada é o aprisionamento do hidrogênio na rede cristalina ou em armadilhas reversíveis e a quantidade de inclusões no material. De acordo com Bueno (2007) existem relatos de que as inclusões também contribuem para aumentar ou diminuir a facilidade com que o hidrogênio solubiliza-se e/ou difunde-se em materiais metálicos à temperatura ambiente. Neste caso, como se trata do mesmo material, considera-se que os defeitos estão presentes de forma homogênea tendo o hidrogênio a mesma dificuldade e/ou facilidade de penetração no material nas diferentes condições. Neste pH, a concentração de hidrogênio na solução não foi um fator crítico para que houvesse uma mudança significativa na velocidade de propagação.

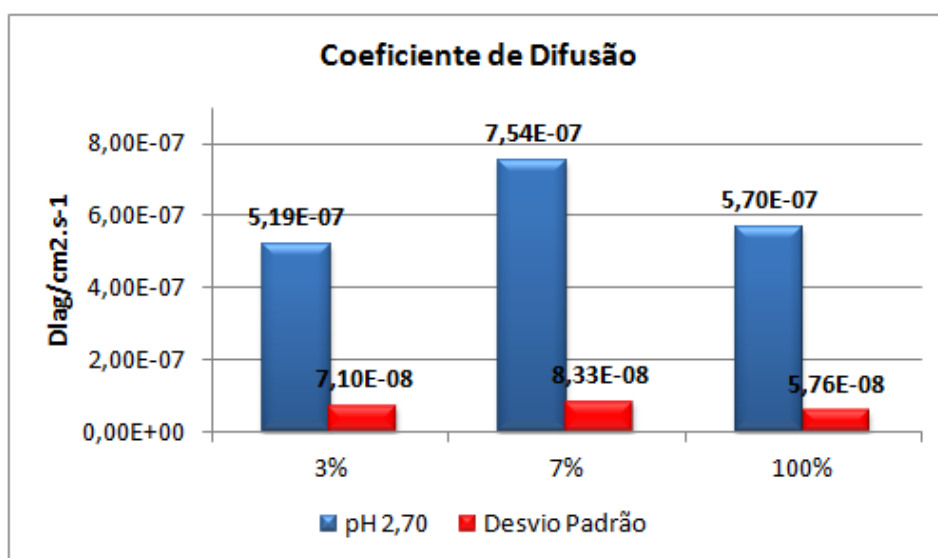


Figura 42: Média de Coeficiente de Difusão D_{lag} pH 2,70 (3, 7 e 100% H₂S).

Como pode ser visto na figura 44 a maior solubilidade do hidrogênio, ou comumente chamado de C_{app} , foi observada no caso da solução com 100% H₂S, que apresentou também menor coeficiente de difusão. Este resultado está de acordo com o obtido por Park et. al. (2008) que observaram, em seus ensaios de permeação de hidrogênio utilizando solução NACE A com pH em torno de 2,90, que quanto menor o coeficiente de difusão, maior a solubilidade. Já o resultado de 3 e 7% H₂S não seguiram esta tendência, pois a mistura de 3% H₂S apresentou um coeficiente de difusão menor que a de 7% H₂S e uma solubilidade também menor, apesar dos valores de solubilidade para estas duas condições estarem bem próximos. Estes dados estão expostos na tabela 22.

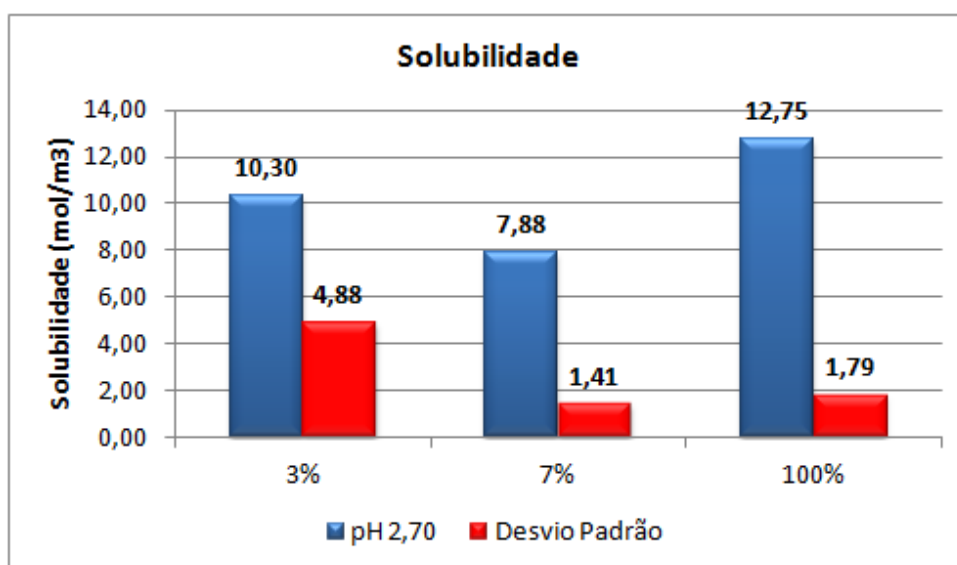


Figura 43: Solubilidade de Hidrogênio(mol/m³) – pH 2,70 (3, 7 e 100% H₂S).

Tabela 22: Dados de solubilidade (mol/m³) - pH 2,70 (3, 7 e 100% de H₂S).

Solubilidade (mol/m ³)		
3% H ₂ S	7% H ₂ S	100% H ₂ S
6,85	6,88	12,17
13,75	8,88	14,75
-	-	11,32
Média	Média	Média
10,30	7,88	12,75
Desvio padrão	Desvio padrão	Desvio padrão
4,88	1,41	1,79
Coefficiente de Variação	Coefficiente de Variação	Coefficiente de Variação
47%	18%	14%

Já os resultados de permeabilidade, como pode ser visualizado na tabela 23 e figura 45, aumentaram com o aumento da concentração de H₂S, estando de acordo com o esperado, demonstrando assim a facilidade do hidrogênio em penetrar no material.

Tabela 23: Valores de permeabilidade calculados a partir do fluxo máximo em pH 2,70 nas concentrações de 3, 7 e 100% de H₂S.

Permeabilidade calculada com J _{máx} (mol/m.s)		
3%	7%	100%
3,90x10 ⁻¹⁰	5,59x10 ⁻¹⁰	7,26 x10 ⁻¹⁰
6,44x10 ⁻¹⁰	6,17x10 ⁻¹⁰	7,43 x10 ⁻¹⁰
-	-	6,90 x10 ⁻¹⁰
Média	Média	Média
5,17x10 ⁻¹⁰	5,88 x10 ⁻¹⁰	7,20 x10 ⁻¹⁰
Desvio padrão	Desvio padrão	Desvio padrão
1,80x10 ⁻¹⁰	4,10 x10 ⁻¹¹	2,71 x10 ⁻¹¹
Coefficiente de Variação	Coefficiente de Variação	Coefficiente de Variação
35%	7%	4%

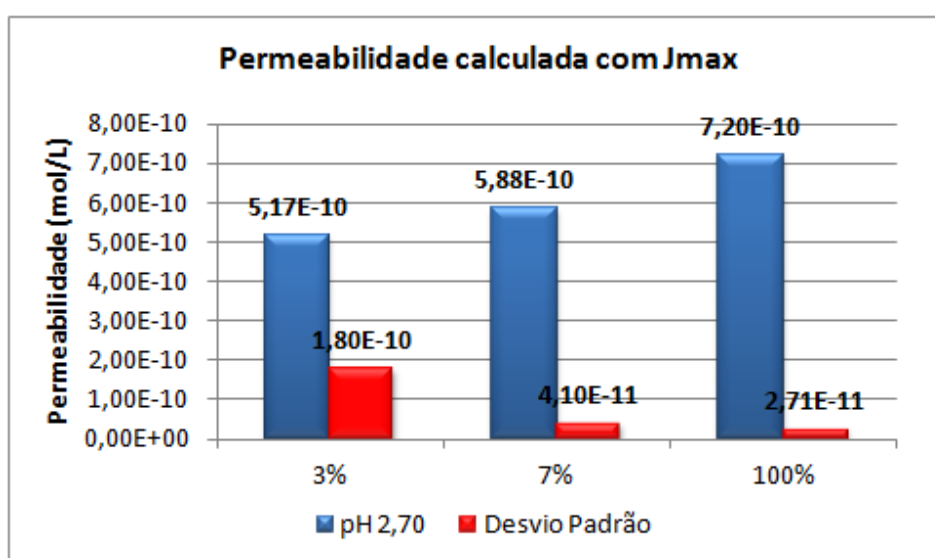


Figura 44: Média de Permeabilidade de Hidrogênio (mol/m.s) em pH 2,70 e concentrações de 3, 7 e 100% H₂S.

As condições testadas neste pH estão na tabela 38 no Anexo I, as curvas obtidas nos ensaios de potencial de circuito aberto estão na figura 55 no Anexo II e as curvas de decaimento obtidas na primeira etapa dos ensaios de permeação de hidrogênio por geração espontânea podem ser visualizadas na figura 57 do anexo III.

5.3.4 – Comparação dos resultados de permeação de hidrogênio para os valores de pH 2,70 e 3,50 por geração espontânea.

Para verificar a influência do pH na permeação de hidrogênio foi feita uma comparação entre as médias dos resultados obtidos para os valores de pH 2,70 e

3,50. Os resultados estão apresentados em termos de densidade de corrente, coeficiente de difusão, solubilidade e permeabilidade.

Na figura 46, observa-se os resultados da densidade de corrente do pH 2,70 nas concentrações de 3 , 7 e 100% de H₂S *versus* pH 3,50 nas mesmas concentrações. Como pode ser verificado a densidade de corrente máxima para o pH 2,70 e pH 3,50 foram estatisticamente iguais, não sendo o pH um fator crítico para este ensaio. Um pH mais baixo torna o ambiente mais severo e mais propício para a permeação do hidrogênio dentro do material, entretanto, no caso dos ensaios realizados, não se observou esta prática, já que somente a concentração do H₂S teve influência estatística sobre este parâmetro.

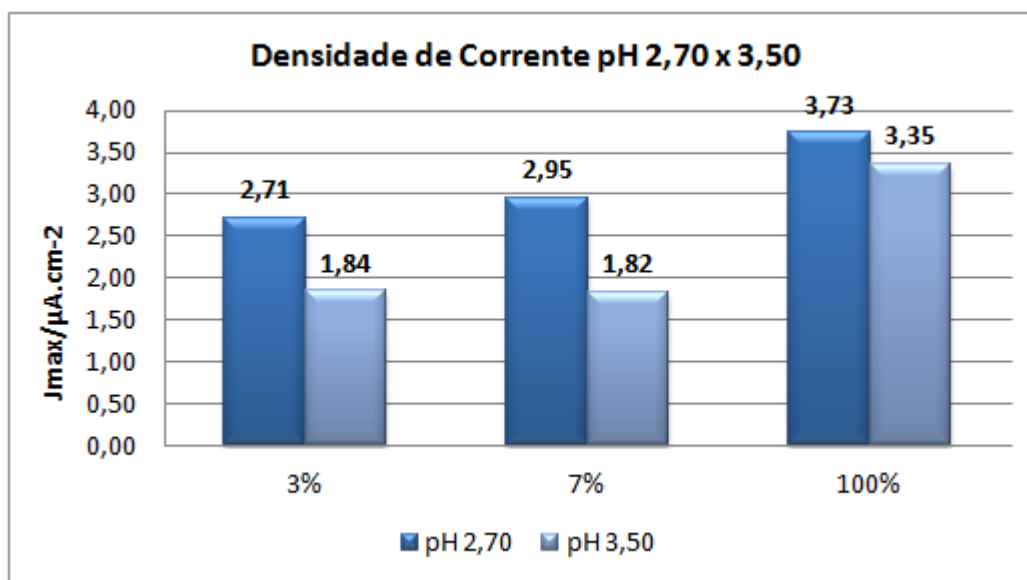


Figura 45: Densidade de corrente obtida em pH de 2,70 e 3,50 nas condições testadas.

Já a figura 47 mostra as médias obtidas do coeficiente de difusão D_{lag} para as várias condições de teste. Conforme observado por Kittel et. al 2010 uma diminuição do pH fez com que ocorresse um aumento do coeficiente de difusão calculado, sugerindo assim que a difusão do hidrogênio em pH's menores seja mais rápida. Se os resultados forem analisados separadamente, por concentração, observa-se que, apenas no caso da condição de 100% de H₂S o maior pH gerou o maior coeficiente de difusão, mas não se pode afirmar esta tendência, pois analisando o gráfico, percebe-se que o coeficiente de difusão obtido no pH 2,70 na mistura de 3, 7 e 100% é praticamente o mesmo do pH 3,50 e isto é comprovado pelos resultados estatísticos, já que não houve diferença entre os resultados deste parâmetro para nenhuma das concentrações. O coeficiente de difusão fornece informação acerca do comportamento do hidrogênio frente às armadilhas reversíveis e aprisionamentos na rede cristalina,

como se trata do mesmo material acredita-se que a velocidade de propagação do hidrogênio seja a mesma, e a concentração de H_2S não alterou este parâmetro.

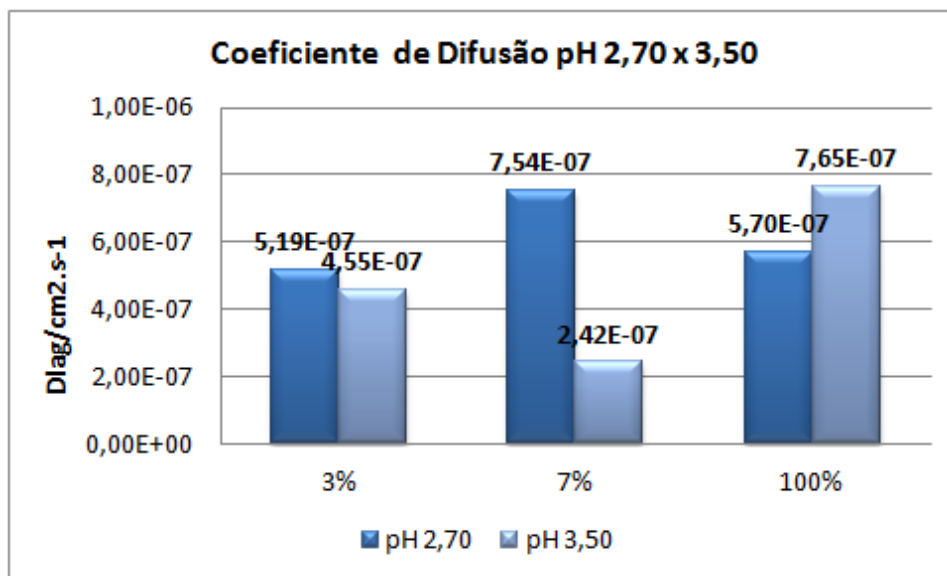


Figura 46: Coeficiente de difusão obtida em pH de 2,70 e 3,50 nas condições testadas.

Os cálculos de solubilidade estão apresentados na figura 48. Os maiores valores de solubilidade foram obtidos para as condições em que o coeficiente de difusão era menor. Analisando o resultado de 3% H_2S , por exemplo, verifica-se que a solubilidade de hidrogênio no pH 2,70 foi menor que no pH 3,50, sendo que no caso do coeficiente de difusão, esta ordem é inversa. Este resultado está de acordo com Park et. al. (2008) que afirma que a medida que o coeficiente de difusão aumenta ocorre um decréscimo na concentração de hidrogênio na sub-superfície do material, ou seja, na solubilidade de hidrogênio. O mesmo ocorre para a condição de 7% e 100% de H_2S .

Ressalte-se, ainda que o maior coeficiente de difusão do hidrogênio foi obtido para a condição de pH 2,70 e 7% de H_2S ; esta condição apresentou a segunda menor solubilidade. Já Kittel et. al. (2010) observaram uma divergência nesta tendência, pois em seus estudos, o aumento do coeficiente de difusão ocasionou um aumento em C_{app} .

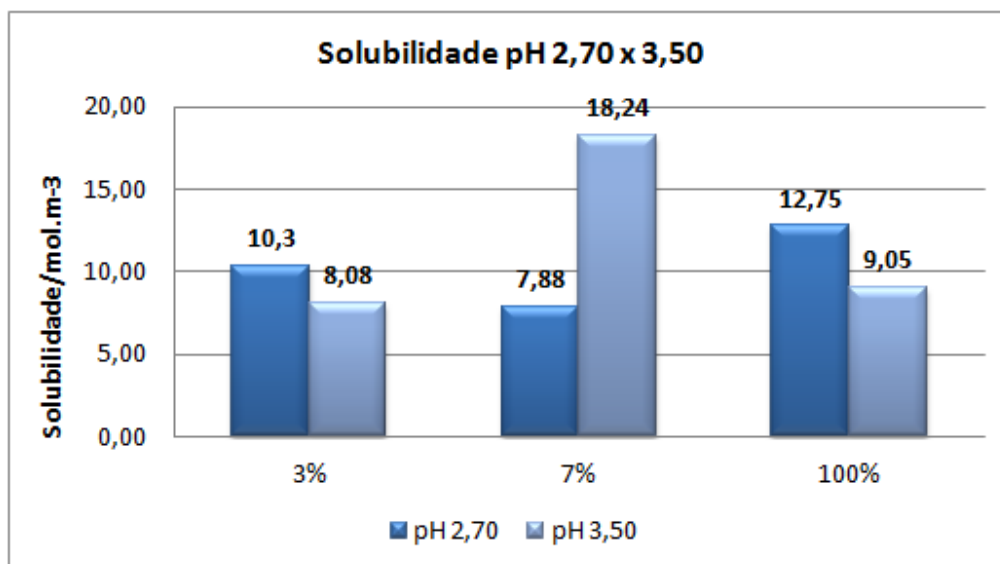


Figura 47: Solubilidade do hidrogênio (mol/m^3) em pH 2,70 e 3,50 nas condições testadas.

Foi observada a tendência de que um menor pH e uma maior concentração de H_2S gerou um aumento na permeabilidade do hidrogênio no material, conforme pode ser constatado na figura 49.

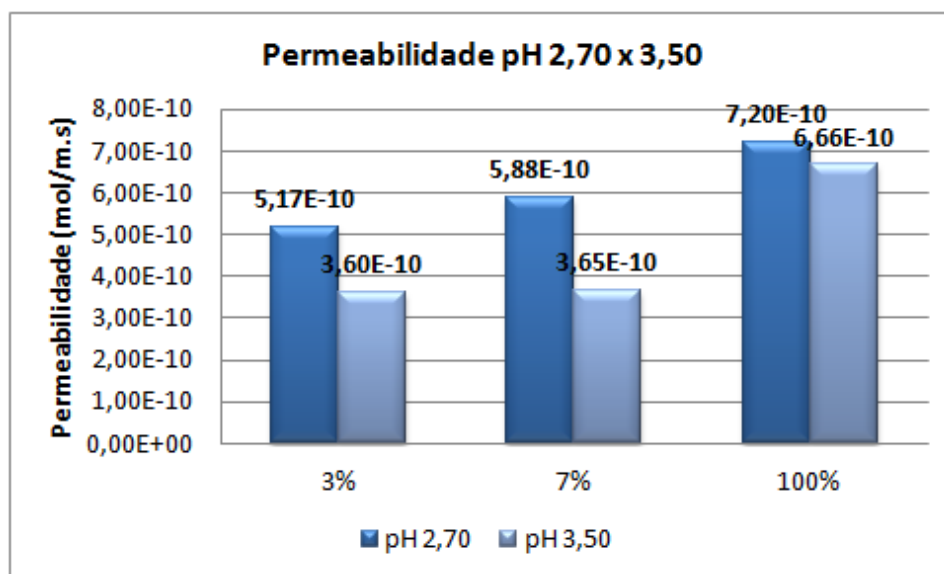


Figura 48: Permeabilidade de Hidrogênio (mol/m.s) em pH 2,70 e 3,50 nas condições testadas.

Uma análise que pode ser feita em relação a estes resultados é que a tanto a permeabilidade de hidrogênio como a densidade de corrente são proporcionais, ou seja, densidade de corrente fornece a corrente que passa pelo material em função da área exposta e é proporcional ao fluxo de hidrogênio e a permeabilidade avalia a quantidade de hidrogênio que atravessa o material em função da área exposta e do tempo de permeação.

5.3.5 – Correlação da CST com a Permeação de Hidrogênio por geração espontânea.

Neste tópico, é feita uma análise comparativa dos resultados obtidos nos testes de CST e Permeação de Hidrogênio. A análise foi feita em duas etapas, a primeira etapa consistiu na comparação entre os resultados de CST com os de densidade de corrente ($J_{m\acute{a}x}$) e permeabilidade; na segunda etapa foram comparados os resultados de CST com os resultados de coeficiente de difusão e solubilidade. Os resultados de permeabilidade são calculados a partir do $J_{m\acute{a}x}$, desta forma fica mais coerente compará-los. Já os cálculos da solubilidade (S) são feitos em função do D_{lag} , por este motivo escolheu-se analisar estes parâmetros em conjunto.

Na tabela 24, observam-se os resultados dos ensaios de CST em pH 2,70 e 3,50 nas concentrações de 3, 7 e 100% de H_2S e os resultados de $J_{m\acute{a}x}$ e P também nestas condições. Como se pode verificar nas condições em que as amostras de aço foram aprovadas de acordo com o ensaio de corrosão sob tensão (CST), ou seja, para as concentrações de 3 e 7% de H_2S , os valores de densidade de corrente, $J_{m\acute{a}x}$, e da permeabilidade foram inferiores em relação aos obtidos na condição de 100% de H_2S .

Nas misturas de 3 e 7% de H_2S , apesar de ter ocorrido um aumento de $J_{m\acute{a}x}$ no pH 2,70 em relação ao pH de 3,50, este aumento não foi suficiente para promover a fragilização pelo hidrogênio no teste NACE método A. Já na condição de 100% de H_2S , ocorreu um aumento em torno de 1,8 vezes na densidade de corrente máxima em relação às misturas no pH 3,50. No pH 2,70 e para 100% de H_2S , houve um aumento em torno de 1,5 vezes em relação as duas outras concentrações. Este aumento foi suficiente para produzir a fragilização pelo hidrogênio no teste NACE método A. O valor mais alto de densidade de corrente ($J_{m\acute{a}x}$) na condição de 100% de H_2S é devido à alta concentração de hidrogênio na superfície do metal, proporcionando também uma maior permeabilidade.

O pH não foi um parâmetro que influenciou os resultados do teste de corrosão sob tensão e, também como visto pela análise estatística, também não influenciou os resultados de permeabilidade de hidrogênio e densidade de corrente. Tanto nos testes de corrosão sob tensão quanto nos testes de permeação, o fator crítico que influenciou nos resultados foi o aumento da concentração de H_2S .

Tabela 24: Resultados dos ensaios de CST, $J_{\text{máx}}$ e P - pH's 2,70 e 3,50 (3, 7 e 100%).

pH 3,50 e 2,70		pH 3,50		pH 2,70	
	CST	$J_{\text{máx}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	P (mol/m.s)	$J_{\text{máx}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	P (mol/m.s)
3%	Aprovado	1,84	$3,60 \times 10^{-10}$	2,71	$5,17 \times 10^{-10}$
7%	Aprovado	1,82	$3,65 \times 10^{-10}$	2,85	$5,88 \times 10^{-10}$
100%	Reprovado	3,35	$6,66 \times 10^{-10}$	3,79	$7,20 \times 10^{-10}$

Na tabela 25 os resultados estão dispostos em função dos valores obtidos para D_{lag} , S (mol/m^3) e CST.

Tabela 25: Resultados dos ensaios de CST, coeficiente de difusão (D_{lag}) e solubilidade (S) - pH's 2,70 e 3,50 (3, 7 e 100%).

pH 3,50 e 2,70		pH 3,50		pH 2,70	
	CST	D_{lag} (cm^2/s)	S (mol/m^3)	D_{lag} (cm^2/s)	S (mol/m^3)
3%	Aprovado	$4,55 \times 10^{-7}$	8,08	$5,19 \times 10^{-7}$	10,30
7%	Aprovado	$2,42 \times 10^{-7}$	18,24	$7,54 \times 10^{-7}$	7,88
100%	Reprovado	$7,65 \times 10^{-7}$	9,05	$5,70 \times 10^{-7}$	12,75

Na condição em que os corpos de prova foram reprovados de acordo com o teste de corrosão sob tensão (100% de H_2S), para o pH 3,50 foi observado o maior valor do coeficiente de difusão de hidrogênio. No entanto, a maior solubilidade de hidrogênio foi obtida para a concentração de 7% de H_2S em pH 3,50.

Em pH 2,70, os corpos de prova foram reprovados no teste de corrosão sob tensão na condição em que foi observada a maior solubilidade de hidrogênio.

5.3.6. – Permeação de Hidrogênio por Carregamento Catódico.

As curvas obtidas nos ensaios de permeação de hidrogênio por carregamento catódico podem ser visualizadas nas figuras 50 e 51.

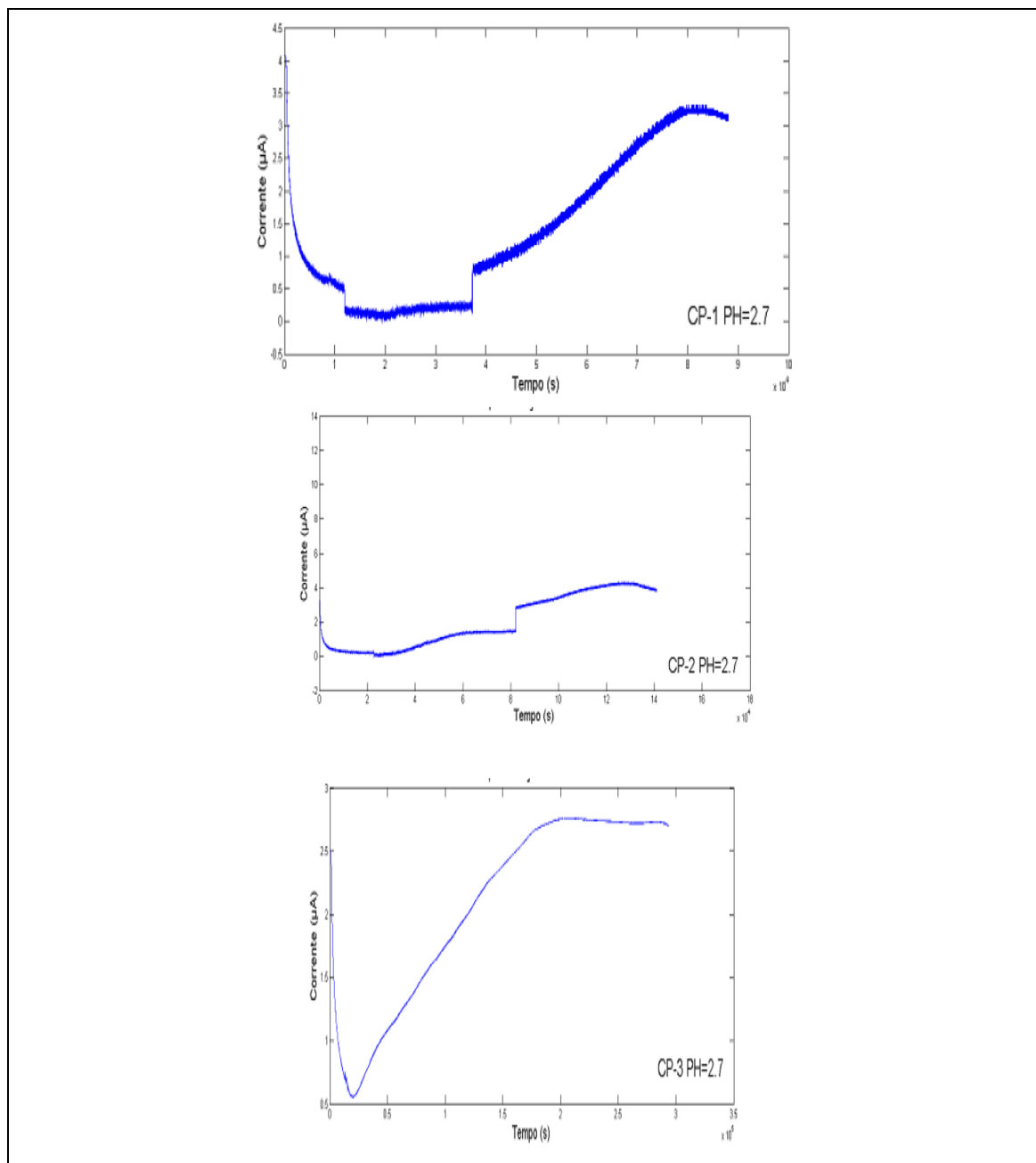


Figura 49: Curva de Permeação de Hidrogênio em pH 2,70 por carregamento catódico, cp 1, 2 e 3 respectivamente.

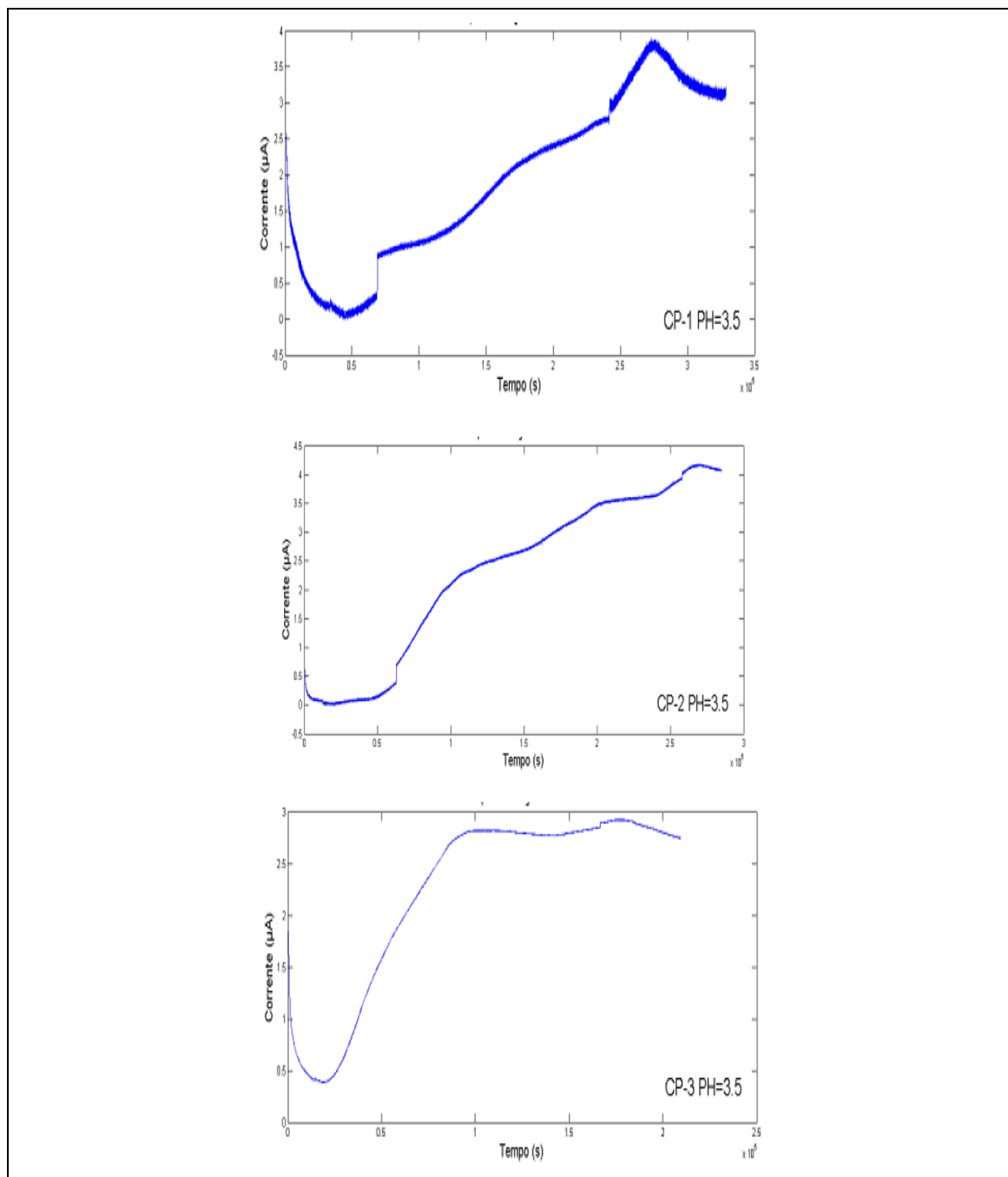


Figura 50: Curva de Permeação de Hidrogênio em pH 3,70 por carregamento catódico, cp 1, 2 e 3 respectivamente.

Na tabela 26 é possível verificar as densidades de correntes obtidas no ensaio de permeação de hidrogênio. Como pode ser verificado as médias de $J_{\text{máx}}$ não variaram quando se mudou o pH, ou seja apresentaram praticamente a mesma suscetibilidade à permeação de hidrogênio nos dois pH's testados. Como na condição de pH 2,70 existe uma quantidade de H^+ mais disponível, esperava-se que neste pH o fluxo de hidrogênio fosse mais acentuado que em pH 3,50, mas esta diferença não ocorreu aqui. Desta forma, pode inferir que, o fluxo de permeação de hidrogênio pode ter sido causado pela imposição do potencial catódico de -1600 mV (ECS). Ou seja, o fluxo de permeação foi gerado devido o processo de redução do hidrogênio

causado pela sobre-tensão entre o potencial catódico aplicado e a linha de equilíbrio H/H^+ , de acordo com o diagrama de Pourbaix de equilíbrio eletroquímico para o sistema Fe/H_2O , a $25^\circ C$ conforme figura 52.

Embora, o potencial de corrosão tenha se localizado abaixo da linha de equilíbrio H/H^+ não se observou densidades de corrente significativas neste potencial. ou seja, antes da imposição do potencial catódico. O aumento nas densidades de corrente de permeação foi observado somente quando iniciou a imposição do potencial catódico de $-1600 mV$ (ECS), que se situou dentro do domínio de imunidade (POURBAIX, 1974). Neste caso, devido o aço estar situado dentro do domínio de imunidade não ocorreu o processo corrosivo e conseqüentemente, a superfície do aço não apresentou um filme que pudesse bloquear a passagem de hidrogênio atômico. Sendo assim, conclui-se que o aumento nas densidades de correntes de permeação ocorreram devido à imposição do potencial catódico que causou o aumento na reação de redução do hidrogênio na superfície do metal.

Tabela 26: Densidades de correntes dos ensaios de permeação pelo hidrogênio nas diferentes soluções testadas.

Aço	CP	pH	Potencial de Corrosão (mV -ECS)	Densidade de Corrente ($\mu A/cm^2$)	Média de Densidade de Corrente
	1		-625	3,35	
Tubo 1	2	2,70	-624	4,05	3,40
	3		-628	2,81	
	1		-620	3,72	
Tubo 2	2	3,50	-627	4,07	3,53
	3		-623	2,8	

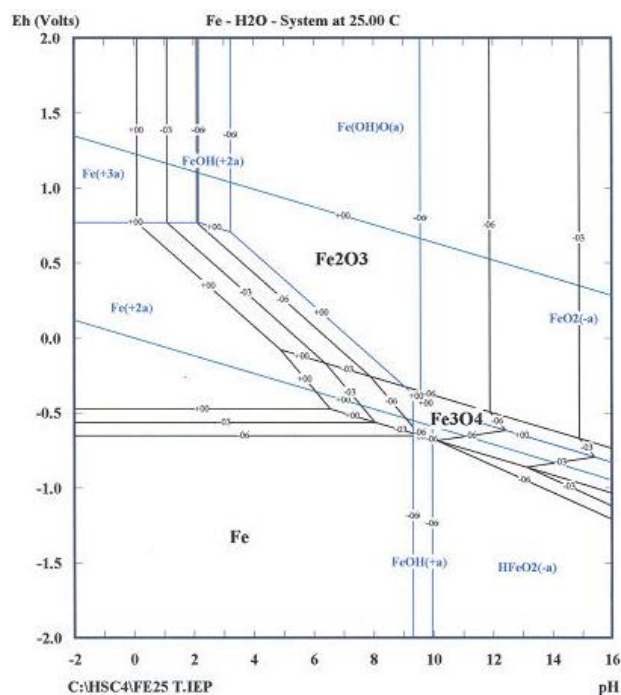


Figura 51: Diagrama E vs pH de equilíbrio eletroquímico para o sistema Fe/H₂O, a 25° C.

5.3.7. – Comparação dos resultados de Permeação de Hidrogênio por geração espontânea x Carregamento catódico.

Na tabela 27 tem-se as médias dos $J_{\text{máx}}$ obtidos nos ensaios de permeação de hidrogênio por carregamento catódico nos pH's 2,70 e 3,50 e as médias de $J_{\text{máx}}$ obtidas nos ensaios feitos por geração espontânea nos pH's 2,70 e 3,50 nas condições de 3, 7 e 100% de H₂S.

Verificando os resultados de geração espontânea de hidrogênio nas condições de 3 e 7% nos pH's 2,70 e 3,50 percebe-se que eles foram menores dos resultados obtidos usando o carregamento catódico nos mesmos pH's, ou seja, na condição de gerar o hidrogênio pela aplicação de um potencial teve-se uma disponibilidade de H⁺ maior quando se impôs este potencial na solução. As concentrações de 3 e 7% de H₂S tiveram uma disponibilidade menor de hidrogênio no meio, proporcionando assim uma densidade de corrente menor.

Já para a condição de 100% de H₂S nos dois pH's testados as densidades de corrente geradas por geração espontânea foram próximas das densidades de corrente fornecidas pelo carregamento catódico também nos dois pH's. Com isso pode-se concluir que a imposição de -1600mV de potencial catódico foi suficiente para gerar uma quantidade de hidrogênio proporcional à quantidade gerada com solução

saturada com 100% de H₂S. Na figura 53 tem um gráfico das médias obtidas nestas condições para uma melhor visualização desta proximidade de resultados.

Tabela 27: Comparação de J_{máx} entre carregamento catódico e geração espontânea de hidrogênio.

Carregamento Catódico		Geração Espontânea		
pH	Média de J _{máx}	Média de J _{máx} com 3% H ₂ S	Média de J _{máx} com 7% H ₂ S	Média de J _{máx} com 100% H ₂ S
2,70	3,40	2,71	2,85	3,79
3,50	3,53	1,84	1,82	3,35

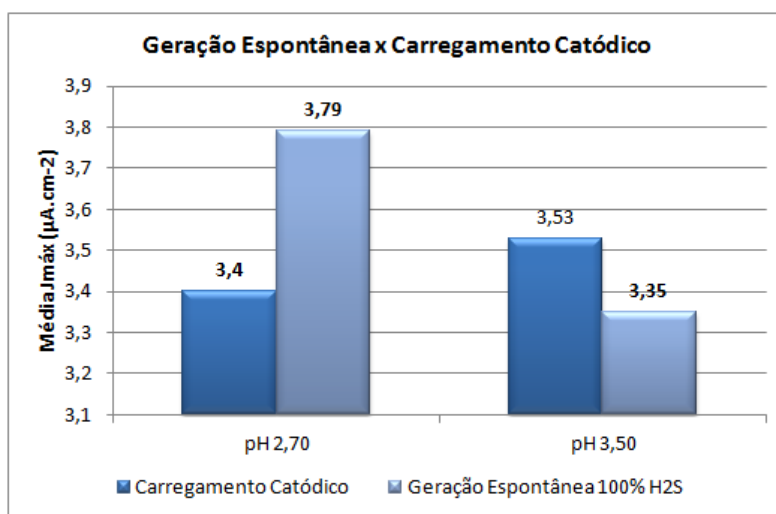


Figura 52: Comparação das médias de J_{máx} obtidas nos pH's 2,70 e 3,50 pelo carregamento catódico x geração espontânea de hidrogênio.

5.4 – Análise Estatística

Através de metodologias estatísticas de cálculo, é possível avaliar-se, com maior eficiência e segurança, os efeitos de tratamentos sobre as variáveis resposta.

Neste trabalho os objetivos da análise estatística foram:

- ✓ Avaliar se os resultados das concentrações de 3, 7 e 100% são válidos em relação aos parâmetros de solubilidade, permeabilidade, densidade de corrente e coeficiente de difusão;
- ✓ Comparar os resultados das concentrações de 3, 7 e 100% entre si, avaliando se os resultados são iguais ou diferentes;
- ✓ Comparar os resultados em cada concentração de H₂S no pH 3,50 com os resultados obtidos no pH 2,70;
- ✓ Verificar a influência da concentração e do pH nos resultados.

5.4.1 – Validação de Dados

Para se validar os resultados, foi feita uma análise de dispersão dos resultados a fim de aferir a sua confiabilidade. No pH 3,50, realizou-se um teste de hipótese dos resultados experimentais frente à média global dos mesmos. Com isto foi possível avaliar se o distanciamento entre o valor individual observado e a média global era estatisticamente relevante a ponto de considerá-lo um valor anormal. Estes valores considerados anormais são evidências de fatores desconhecidos sobre as condições experimentais, tais como o mau funcionamento de equipamentos, desvios experimentais, dentre outros.

Desta forma seja X a média global de todas as observações e Obs o valor individual de uma observação, o teste de hipóteses aplicável a tal finalidade é:

$$\begin{cases} H_0: Obs = X \\ H_1: Obs \neq X \end{cases}$$

Assume-se que a média das observações segue uma distribuição normal centrada na média global e com desvio padrão igual ao calculado para todas as observações. Com base nessas suposições, é possível calcular se o limite superior e inferior de rejeição da hipótese nula H_0 , a 5% de significância, delimitam um extrato da distribuição normal do qual se encontram 95% dos valores considerados próximos da média, o valor central. Sendo assim, um valor tem 5% de probabilidade de ser suficientemente menor ou maior que o valor central, a ponto de ser considerado diferente dele. Para que um valor seja considerado anormal, ele deve estar acima do limite superior ou abaixo do limite inferior. Um ponto importante a ser levado em consideração em uma análise estatística é o significado físico do experimento, desta forma, como a grandeza analisada não pode apresentar valores negativos adotou-se um valor de limite inferior de zero.

Um cálculo interessante a se realizar é o do valor P, que é uma medida de quanto um valor se distancia dos limites na região de rejeição ou não-rejeição de H_0 . Este parâmetro é definido como o menor nível de significância que conduz à rejeição da hipótese nula H_0 com os dados fornecidos. Quanto menor o valor P em relação ao nível de significância utilizado no teste de hipóteses, mais forte é a rejeição de H_0 , pois maior é o distanciamento do valor em relação aos limites de rejeição, na região correspondente. Em contraste, quanto maior for o valor P em relação ao nível de significância, maior é o distanciamento do valor em relação aos limites de rejeição na região de não-rejeição de H_0 . Então, quanto maior for o valor P obtido na análise de

dispersão em relação ao nível de significância de 5%, mais forte é a conclusão de que não há evidências estatisticamente relevantes que permitam afirmar que este valor seja diferente da média global, sendo ele considerado, portanto, de dispersão normal. Por outro lado, quanto menor o valor P em relação a 5%, mais forte é a evidência de que o distanciamento da média é significativo, sendo o valor individual observado, muito provavelmente, um *outlier*. Neste teste, é esperado que ocorra uma distribuição aleatória ao redor de um valor central para dados normalmente distribuídos.

Os resultados para este teste de dispersão estão apresentados na tabela 28.

Tabela 28: Análise de dispersão para os resultados dos parâmetros analisados para o pH 3,50.

i	Solubilidade [mol/m ³]				Permeabilidade [mol/m.s]				Densidade de corrente [μA/cm ²]				Coeficiente de difusão [cm ² /s]							
	Valor observado	Média global	Limite inferior de rejeição	Limite superior de rejeição	Valor P	Valor observado	Média global	Limite inferior de rejeição	Limite superior de rejeição	Valor P	Valor observado	Média global	Limite inferior de rejeição	Limite superior de rejeição	Valor P	Valor observado	Média global	Limite inferior de rejeição	Limite superior de rejeição	Valor P
1	9,03	11,79	0,00	26,23	3,54E-01	2,66E-10	4,64E-10	1,29E-10	7,99E-10	1,24E-01	1,34	2,33	0,65	4,02	1,23E-01	2,95E-07	4,87E-07	0,00E+00	1,04E-06	2,46E-01
2	6,97	11,79	0,00	26,23	2,56E-01	3,65E-10	4,64E-10	1,29E-10	7,99E-10	2,82E-01	1,82	2,33	0,65	4,02	2,74E-01	5,23E-07	4,87E-07	0,00E+00	1,04E-06	8,99E-01
3	8,24	11,79	0,00	26,23	3,15E-01	4,50E-10	4,64E-10	1,29E-10	7,99E-10	4,68E-01	2,34	2,33	0,65	4,02	9,95E-01	5,46E-07	4,87E-07	0,00E+00	1,04E-06	8,34E-01
4	8,57	11,79	0,00	26,23	3,31E-01	2,95E-10	4,64E-10	1,29E-10	7,99E-10	1,62E-01	1,49	2,33	0,65	4,02	1,63E-01	3,44E-07	4,87E-07	0,00E+00	1,04E-06	3,04E-01
5	16,05	11,79	0,00	26,23	5,63E-01	4,00E-10	4,64E-10	1,29E-10	7,99E-10	3,55E-01	1,91	2,33	0,65	4,02	3,10E-01	2,49E-07	4,87E-07	0,00E+00	1,04E-06	1,97E-01
6	30,11	11,79	0,00	26,23	1,29E-02	4,01E-10	4,64E-10	1,29E-10	7,99E-10	3,57E-01	2,06	2,33	0,65	4,02	3,75E-01	1,33E-07	4,87E-07	0,00E+00	1,04E-06	1,03E-01
7	7,40	11,79	0,00	26,23	2,76E-01	7,97E-10	4,64E-10	1,29E-10	7,99E-10	5,13E-02	3,97	2,33	0,65	4,02	5,67E-02	1,08E-06	4,87E-07	0,00E+00	1,04E-06	3,41E-02
8	9,71	11,79	0,00	26,23	3,89E-01	6,09E-10	4,64E-10	1,29E-10	7,99E-10	3,96E-01	3,06	2,33	0,65	4,02	3,98E-01	6,28E-07	4,87E-07	0,00E+00	1,04E-06	6,15E-01
9	10,05	11,79	0,00	26,23	4,07E-01	5,91E-10	4,64E-10	1,29E-10	7,99E-10	4,57E-01	3,02	2,33	0,65	4,02	4,24E-01	5,88E-07	4,87E-07	0,00E+00	1,04E-06	7,19E-01

Os gráficos correspondentes estão na figura 54.

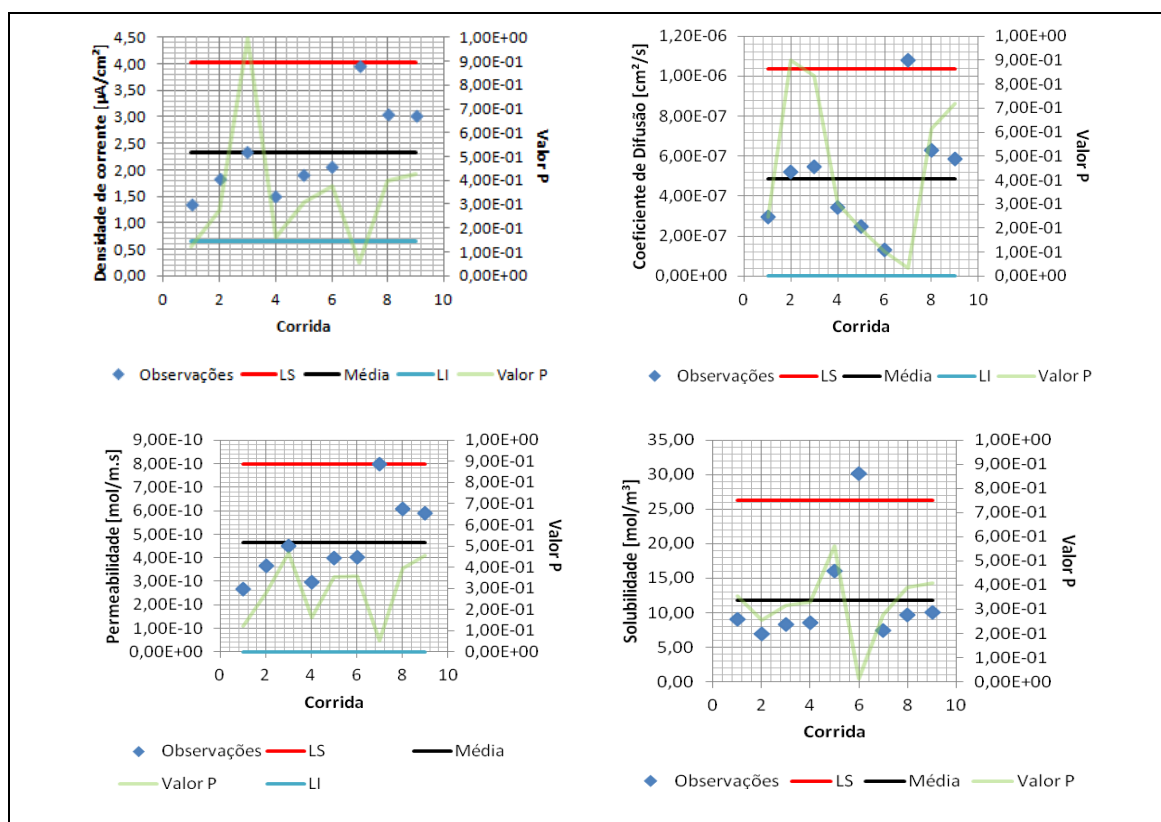


Figura 53: Análise de Dispersão para: a) Densidade de Corrente, b) Coeficiente de Difusão, c) Permeabilidade e d) Solubilidade em pH 3,50 (3, 7 e 100% de H_2S).

Como pode ser verificado, a maior parte dos dados pode ser considerada de dispersão aceitável. Porém, na corrida 7 (pH 3,50 e 100% de H_2S) os resultados obtidos para densidade de corrente, coeficiente de difusão e permeabilidade apresentaram um valor P muito próximo de 5% tornando as conclusões sobre seu caráter anômalo dúbias do ponto de vista estatístico. Já o resultado de solubilidade para a corrida 6 (pH 3,50 e 7% de H_2S) apresentou um resultado anômalo de $30,11\text{mol}/\text{m}^3$ muito maior que a média de $11,79\text{mol}/\text{m}^3$, esta anomalia pode ter sido causada por algum erro aleatório do experimento; neste resultado o valor P foi de 0,01, ou seja menor do que o nível de significância de 0,05 (5%), confirmando a fuga da tendência normal.

Como os resultados obtidos na corrida 7 para coeficiente de difusão, permeabilidade e densidade de corrente se distanciaram da média global, pode-se considerá-lo um valor não confiável, do ponto de vista estatístico, mas, de um modo geral, para os outros resultados percebe-se uma dispersão dos dados satisfatória, sendo que as

observações distribuem-se aleatoriamente ao redor de um valor central, indicando ausência de vícios e apontando, assim, sua validade e representatividade.

5.4.2 - Teste de hipóteses para a média de diferentes concentrações

Para aferir se os resultados de diferentes concentrações para um dado pH eram estatisticamente diferentes entre si foi feita uma análise de variância (ANOVA) para cada parâmetro analisado. Esta análise baseou-se na comparação das médias das réplicas de um dado tratamento com a média global de todas as réplicas de todas as concentrações. Para o caso em que as médias de duas concentrações diferentes não possam ser consideradas, do ponto de vista estatístico, diferentes desse valor, conseqüentemente não é possível se dizer que elas diferem entre si. Em contrapartida, caso a média de um dado tratamento seja estatisticamente distinta da média global frente a outros tratamentos, conclui-se que esse resultado difere significativamente dos demais.

Para o cálculo desta análise como se trabalha com um estimador, a média amostral, utiliza-se uma distribuição normal centrada no verdadeiro valor da média e com desvio padrão σ/\sqrt{n} , onde n é o número de réplicas. Com base nesses dados, calculam-se os limites inferiores e superiores de rejeição de H_0 , a 5% de significância. Seja X a média global e x a média amostral de uma dada concentração, o teste de hipóteses correspondente é:

$$\begin{cases} H_0: x = X \\ H_1: x \neq X \end{cases}$$

O valor P também foi utilizado para aferir a força das evidências estatísticas de rejeição ou não-rejeição de H_0 . É possível, ainda, calcular qual o **efeito** de cada concentração sobre a média global, definida como a diferença entre a média amostral daquela concentração e o valor global. Sendo assim, caso se demonstre que há diferença estatisticamente relevante entre uma média amostral e a tendência central, é possível dizer-se também qual o efeito desta diferença: aumento, diminuição, assim como quantificá-lo. A Tabela 29 apresenta os resultados do teste ANOVA referente à condição de pH 3,50.

Tabela 29: Resultados de ANOVA para os diferentes parâmetros avaliados no pH 3,50.

	Solubilidade [mol/m ³]			Permeabilidade [mol/m.s]			Densidade de corrente [μA/cm ²]			Coeficiente de Difusão [cm ² /s]		
	Concentração de H ₂ S			Concentração de H ₂ S			Concentração de H ₂ S			Concentração de H ₂ S		
	3%	7%	100%	3%	7%	100%	3%	7%	100%	3%	7%	100%
Observações	9,03	8,57	7,40	2,66E-10	2,95E-10	7,97E-10	1,34	1,49	3,97	2,95E-07	3,44E-07	1,08E-06
	6,97	16,05	9,71	3,65E-10	4,00E-10	6,09E-10	1,82	1,91	3,06	5,23E-07	2,49E-07	6,28E-07
	8,24	30,11	10,05	4,50E-10	4,01E-10	5,91E-10	2,34	2,06	3,02	5,46E-07	1,33E-07	5,88E-07
Média global	11,79	11,79	11,79	4,64E-10	4,64E-10	4,64E-10	2,33	2,33	2,33	4,87E-07	4,87E-07	4,87E-07
Média do tratamento	8,08	18,24	9,05	3,60E-10	3,65E-10	6,66E-10	1,83	1,82	3,35	4,55E-07	2,42E-07	7,65E-07
σ	3,24	3,24	3,24	1,01E-10	1,01E-10	1,01E-10	0,51	0,51	0,51	1,52E-07	1,52E-07	1,52E-07
Limite inferior de rejeição	5,45	5,45	5,45	2,66E-10	2,66E-10	2,66E-10	1,34	1,34	1,34	1,90E-07	1,90E-07	1,90E-07
Limite superior de rejeição	18,14	18,14	18,14	6,62E-10	6,62E-10	6,62E-10	3,33	3,33	3,33	7,85E-07	7,85E-07	7,85E-07
Há evidências estatísticas de diferença da média em relação à média global?	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	NÃO
Valor P	1,26E-01	4,63E-02	1,99E-01	1,53E-01	1,65E-01	4,55E-02	1,62E-01	1,56E-01	4,55E-02	4,15E-01	5,32E-02	9,66E-01
Efeito sobre a média global	-3,71	6,45	-2,74	-1,03E-10	-9,84E-11	2,02E-10	-0,50	-0,51	1,02	-3,27E-08	-2,45E-07	2,78E-07
Efeito %	-31,48	54,71	-23,23	-22,30	-21,23	43,53	-21,47	-22,04	43,50	-6,70	-50,34	57,05

Conforme se observa, os resultados indicam que, em termos de diferenças significativas da média, apenas a concentração de 7% de H₂S aumenta a solubilidade em 54,71%, enquanto a de 100% de H₂S aumenta a permeabilidade em 43,53% e a densidade de corrente em 43,50%. Para o coeficiente de difusão, não houve diferença significativa entre resultados que permitissem tirar conclusões sobre a influência de qualquer das concentrações, sendo que estes valores podem ser considerados estatisticamente iguais. Porém, os valores P para todos esses resultados com diferença estatisticamente significativa da média global foram muito próximos de 5%, o nível de significância do teste. Dessa forma, a conclusão não é particularmente forte. Outras metodologias estatísticas, ou então um maior número de réplicas poderiam fornecer conclusões mais confiáveis.

5.4.3 - Influência da concentração e do pH sobre os resultados

Ao analisar-se a contribuição de diversos fatores sobre uma variável resposta, é arriscado considerar-se os seus efeitos individuais, uma vez que há sempre a possibilidade de interação entre fatores, cujo efeito final pode até mesmo ser mais significativo do que o de cada fator separadamente. Dessa forma, planejamentos fatoriais de experimentos costumam ser os mais indicados para pesquisas que visem à análise da ação simultânea de vários fatores.

Outra maneira de quantificar-se a influência relativa de diversos fatores, muitas vezes mais direta do que a análise fatorial (embora sempre seja muito aconselhável que se façam as duas em paralelo) é a análise de regressão linear. Essa metodologia visa à modelagem do comportamento de uma variável resposta como função dos valores assumidos por fatores controlados. Para uma variável genérica Y sujeita à influência de duas variáveis x_1 e x_2 , a ser avaliada e quantificada, um modelo de regressão linear é exemplificado pela equação 1.

$$Y = \alpha \cdot x_1 + \beta \cdot x_2 + \gamma + \epsilon \quad (25)$$

Na equação 25, α e β são os **coeficientes** das variáveis x_1 e x_2 , definidos, rigorosamente, pela equação 26, para uma variável x_j qualquer, onde $j \in \mathbb{Z}^*$. ϵ é um termo de erro aleatório e γ é o dito **coeficiente linear** do modelo.

$$\alpha_j = \frac{dY}{dx_j} \quad (26)$$

Dessa forma, associa-se, a uma análise de regressão linear, também um teste de hipóteses, semelhante àqueles previamente apresentados. O objetivo deste é avaliar se os coeficientes dados pela equação 26 e que contabilizam a influência específica de um dado fator são estatisticamente diferentes de zero ou não. Dessa forma, a regressão linear permite aferir se os fatores possuem influência estatisticamente relevante sobre uma variável resposta, assim como analisar qual o fator de maior influência e o sentido de sua contribuição (diminuição ou aumento da variável resposta, por exemplo). Tal teste de hipóteses é representado por:

$$\begin{cases} H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0 \quad \forall k \\ H_1: \beta_j \neq 0 \quad \text{Para no mínimo um } j \end{cases}$$

A estatística de teste é a F , calculada para o modelo de regressão analisado. A descrição detalhada do cálculo dessa estatística foge ao escopo do presente texto, citando-se, novamente, a referência de Montgomery e Runger (2007). Basta, aqui, dizer que se o valor f_0 calculado para o modelo de regressão for maior do que o limite de rejeição f para o nível de significância escolhido, conclui-se pela rejeição de H_0 . Novamente, os valores P permitem a aferição da intensidade da rejeição da hipótese nula.

Efeitos de interação entre fatores também podem ser contabilizados em modelos de regressão linear, conforme indicado na equação 27, que segue o exemplo da 25.

$$Y = \alpha \cdot x_1 + \beta \cdot x_2 + \delta \cdot x_1 x_2 + \gamma + \epsilon \quad (27)$$

Diversas ordens de interação podem ser contabilizadas (por exemplo, se 5 fatores são avaliados, a princípio poderiam contabilizar-se todas as interações possíveis entre os 5), porém o **princípio da esparcidade dos efeitos** prediz que as interações de terceira ordem e superiores podem, em geral, ser desprezadas. Fazê-lo implica em contabilizar quaisquer efeitos de interações de ordem superior no erro aleatório ϵ . O mesmo se aplica quando se avalia um modelo de regressão desprezando-se qualquer efeito de interação entre fatores. Esse, se presente, se manifestará no erro aleatório. Naturalmente, efeitos quadráticos ou cúbicos de variáveis também poderiam ser

considerados, porém, em geral, só são avaliados quando a relação estritamente linear prova-se falha.

A rigor, análises de regressão linear ou análises fatoriais podem oferecer as mesmas conclusões por métodos distintos (pois a segunda é derivada, em sua formulação, da primeira). Por esse motivo são usadas, muitas vezes, em conjunto, a fim de oferecer-se maior fundamentação para conclusões obtidas a partir de análises estatísticas de resultados. A análise fatorial consiste em um novo teste de hipóteses para cada fator, inclusive para os fatores que contabilizam interações, comparando os seus efeitos com aqueles do erro aleatório (ruído estatístico) a fim de averiguar se a diferença entre eles é suficientemente significativa para que um determinado fator seja considerado relevante para a variável resposta. Caso não seja, não é possível afirmar-se que um fator tenha alguma influência relevante sobre a variável resposta. Tal aferição é feita, novamente, com base em uma estatística F . Para tal, calculam-se a soma dos quadrados (SQ), e a média quadrática (MQ) para cada tratamento, para o erro aleatório assim como para o total dos dados. Todas essas grandezas são medidas de variabilidade das respostas. Dados os graus de liberdade de cada fator, a média quadrática é definida pela equação 28.

$$MQ_X = \frac{SQ_X}{G.L.X} \quad (28)$$

A estatística F é, então, calculada pela equação 29.

$$F_0 = \frac{MQ_X}{MQ_E} \quad (29)$$

Onde MQ_E é a média quadrática do erro aleatório. Conforme previamente apresentado, se f_0 (o valor assumido da estatística F) para algum tratamento provar-se maior que o limite de rejeição de H_0 ao nível de significância especificado, conclui-se que a influência daquele tratamento sobre a variável resposta é estatisticamente relevante.

No presente estudo, foram realizadas uma análise de regressão linear múltipla sem efeitos de interação e uma análise fatorial completa contabilizando-se tais efeitos. O nível de significância foi, para os dois métodos, 5%.

Os modelos de regressão linear testados para cada parâmetro (solubilidade, permeabilidade, densidade de corrente e coeficiente de difusão, respectivamente) são representados pelas equações 30 a 33.

$$\bar{S} = \alpha \cdot pH + \beta \cdot Conc. + \gamma + \epsilon \quad (30)$$

$$\bar{P} = \alpha \cdot pH + \beta \cdot Conc. + \gamma + \epsilon \quad (31)$$

$$\bar{i}_0 = \alpha \cdot pH + \beta \cdot Conc. + \gamma + \epsilon \quad (32)$$

$$\bar{D} = \alpha \cdot pH + \beta \cdot Conc. + \gamma + \epsilon \quad (33)$$

As médias das observações para cada tratamento no que se refere aos diversos parâmetros testados são resumidas na tabela 26. Nela listam-se, também, os valores de R^2 para os modelos de regressão testados. Esse parâmetro afere a fração da variabilidade dos resultados que pode ser explicada pelo modelo de regressão. Dessa forma, quanto mais próximo da unidade for o parâmetro, melhor o modelo explica a variabilidade dos resultados e, conseqüentemente, maior é a influência dos fatores analisados como regressores sobre a variável resposta.

Na tabela 30, os resultados de regressão linear para os diversos parâmetros avaliados são apresentados.

Tabela 30: Resultados resumidos de regressão linear para os diversos parâmetros avaliados.

pH	Conc.	Solubilidade média [mol/m ³]	Permeabilidade média [mol/m.s]	Densidade de corrente média [μA/cm ²]	Coeficiente de difusão médio [cm ² /s]
	3%	6,85	3,90E-10	2,05	5,69E-07
2,70	7%	7,88	5,88E-10	2,95	7,54E-07
	100%	12,75	7,20E-10	3,73	5,70E-07
3,50	3%	8,08	3,60E-10	1,83	4,55E-07
	7%	18,24	3,65E-10	1,82	2,42E-07
	100%	9,05	6,66E-10	3,35	7,65E-07
	R²	0,1211	0,8545	0,8881	0,3430

Conforme se observa, os modelos de regressão foram satisfatórios apenas para a permeabilidade média e para a densidade de corrente média. Expandem-se, nas tabelas 31 a 34, os principais resultados estatísticos para esses dois modelos.

Tabela 31: Resultados de ANOVA para a regressão linear para a permeabilidade média.

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	2	1,1268E-19	5,63394E-20	8,80953297	0,05549814
Resíduo	3	1,9186E-20	6,39528E-21		
Total	5	1,3186E-19			

Tabela 32: Resultados de regressão linear para a permeabilidade média.

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	8,0646E-10	2,5651E-10	3,143932452	0,05150649	-9,8793E-12	1,6228E-09
pH	-1,2764E-10	8,162E-11	-1,56382804	0,21580939	-3,8739E-10	1,3211E-10
Conc.	2,8379E-10	7,2853E-11	3,895318703	0,03001456	5,1935E-11	5,1564E-10

Tabela 33: Resultados de ANOVA para a regressão linear para a densidade de corrente média.

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	2	3,063991769	1,531995884	11,8990859	0,037456236
Resíduo	3	0,38624712	0,12874904		
Total	5	3,450238889			

Tabela 34: Resultados de regressão linear para a densidade de corrente média.

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	4,312245506	1,150936711	3,746726875	0,03319079	0,649451223	7,97503979
pH	-0,71805556	0,366215215	-1,96074747	0,1447466	-1,88351581	0,4474047
Conc.	1,460163771	0,326881612	4,466949866	0,02090014	0,419880594	2,50044695

Conforme se observa, a estatística *F* calculada para os dois modelos supera, em cada, caso, a estatística *F* de significação (com 5% de significância), indicando que o modelo explica satisfatoriamente a variabilidade dos resultados. A quantificação relativa da influência dos fatores pH e concentração de H₂S é oferecida pelos seus respectivos coeficientes em cada modelo, assim como o valor P associado. Verifica-se que, para a permeabilidade média, o coeficiente associado ao fator pH é, em módulo, menor que o associado à concentração, sendo o valor P dessa última menor do que 5%, enquanto o da primeira é quase 17% maior do que essa significância. Dessa forma, conclui-se que a concentração possui maior influência sobre a permeabilidade média do que o pH.

As mesmas conclusões são obtidas analisando-se os resultados para a densidade de corrente. O valor P e o coeficiente associado à concentração indicam ambos, que esse fator é muito mais influente sobre o parâmetro avaliado do que o pH.

A análise fatorial descrita tem seus resultados resumidos nas tabelas 35 a 38.

Tabela 35: Análise fatorial para a solubilidade.

Total	pH		Concentração		Interação		Erro	
	SQ _A	113,90	SQ _B	153,08	SQ _{AB}	210,07		
	G.L.	1,00	G.L.	2,00	G.L.	2,00		
	MQ _A	113,90	MQ _B	76,54	MQ _{AB}	105,03	SQ _E	326,58
	f ₀	4,19	f ₀	2,81	f ₀	3,86	G.L.	12,00
SQ _T 803,63	F _(5%)	4,75	F _(5%)	3,89	F _(5%)	3,89	MQ _E	27,21
	Evidências estatisticamente relevantes de influência?	NÃO	Evidências estatisticamente relevantes de influência?	NÃO	Evidências estatisticamente relevantes de influência?	NÃO		
	Valor P	6,33E-02	Valor P	9,96E-02	Valor P	5,08E-02		

Conforme se observa, não há evidências de que pH, concentração ou a combinação desses dois fatores exerçam alguma influência sobre a solubilidade. Porém o valor P para a interação foi praticamente igual a 5%, indicando fraqueza na não-rejeição de H_0 . Ou seja, é possível que haja interação relevante entre os fatores, ao menos a partir dos dados tratados.

Tabela 36: Análise fatorial para a permeabilidade.

Total	pH		Concentração		Interação		Erro	
	SQ _A	1,12E-20	SQ _B	6,33E-19	SQ _{AB}	7,38E-20		
	G.L.	1,00	G.L.	2,00	G.L.	2,00		
	MQ _A	1,12E-20	MQ _B	3,17E-19	MQ _{AB}	3,69E-20	SQ _E	3,85E-19
	f ₀	3,49E-01	f ₀	9,86E+00	f ₀	1,15E+00	G.L.	12,00
SQ _T 1,10E-18	F _(5%)	4,75	F _(5%)	3,89	F _(5%)	3,89	MQ _E	3,21E-20
	Evidências estatisticamente relevantes de influência?	NÃO	Evidências estatisticamente relevantes de influência?	SIM	Evidências estatisticamente relevantes de influência?	NÃO		
	Valor P	5,66E-01	Valor P	2,93E-03	Valor P	3,49E-01		

Conforme se observa, os resultados indicam que apenas a concentração possui influência estatisticamente relevante sobre a permeabilidade, resultado que concorda perfeitamente com a análise de regressão linear realizada previamente. Os valores P não deixam dúvidas com relação à rejeição ou não-rejeição da hipótese nula e,

portanto, com relação à influência ou ausência dela para os diversos fatores sobre a variável resposta. Inclusive, conclui-se que a desconsideração de termos de interação no modelo de regressão linear é bem razoável, uma vez que a influência desses é indicada como desprezível pela análise fatorial.

Tabela 37: Análise fatorial para a densidade de corrente

Total	pH		Concentração		Interação		Erro	
	SQ _A	0,20	SQ _B	16,62	SQ _{AB}	2,03		
	G.L.	1,00	G.L.	2,00	G.L.	2,00		
	MQ _A	0,20	MQ _B	8,31	MQ _{AB}	1,02	SQ _E	9,93
	f ₀	0,24	f ₀	10,04	f ₀	1,23	G.L.	12,00
SQ _T 28,77	F _(5%)	4,75	F _(5%)	3,89	F _(5%)	3,89	MQ _E	0,83
	Evidências estatisticamente relevantes de influência?	NÃO	Evidências estatisticamente relevantes de influência?	SIM	Evidências estatisticamente relevantes de influência?	NÃO		
	Valor P	6,35E-01	Valor P	2,74E-03	Valor P	3,27E-01		

Novamente, a partir da tabela 38, observa-se que apenas a concentração possui influência estatisticamente relevante sobre a densidade de corrente, resultado perfeitamente concordante com aquele obtido por regressão linear. Novamente, os valores P não deixam dúvidas em relação aos resultados estatísticos.

Tabela 38: Análise fatorial para o coeficiente de difusão.

Total	pH		Concentração		Interação		Erro	
	SQ _A	2,00E-14	SQ _B	4,18E-13	SQ _{AB}	2,45E-13		
	G.L.	1,00	G.L.	2,00	G.L.	2,00		
	MQ _A	2,00E-14	MQ _B	2,09E-13	MQ _{AB}	1,22E-13	SQ _E	8,19E-13
SQ _T 1,50E-12	f ₀	2,93E-01	f ₀	3,06E+00	f ₀	1,79E+00	G.L.	12,00
	F _(5%)	4,75	F _(5%)	3,89	F _(5%)	3,89	MQ _E	6,82E-14
	Influência?	NÃO	Influência?	NÃO	Influência?	NÃO		
	Val P	5,98E-01	Val P	8,43E-02	Val P	2,08E-01		

Pela tabela 38, conclui-se que nenhum dos fatores avaliados exerce influência significativa sobre o coeficiente de difusão. Os valores P oferecem um argumento a mais nesse sentido, dado que o afastamento de 5% é significativo.

6- Conclusões

Nas condições em que as amostras de aço foram aprovadas de acordo com o ensaio de corrosão sob tensão (CST), ou seja, para as concentrações de 3 e 7% de H₂S, os valores de densidade de corrente ($J_{m\acute{a}x}$), e da permeabilidade (P) foram inferiores em relação aos obtidos na condição de 100% de H₂S.

Nas misturas de 3% e 7% de H₂S, apesar de ter ocorrido um aumento de $J_{m\acute{a}x}$ no pH 2,70 em relação ao pH de 3,50, este aumento não foi suficiente para promover a fragilização pelo hidrogênio no teste NACE.

Já na condição de 100% de H₂S, ocorreu um aumento em torno de 1,8 vezes na densidade de corrente máxima em relação às demais misturas no pH 3,50.

No pH 2,70 e para 100% de H₂S, houve um aumento da densidade de corrente em torno de 1,5 vezes em relação as duas outras concentrações. Este aumento foi suficiente para produzir a fragilização pelo hidrogênio no teste NACE.

Na condição em que os corpos de prova foram reprovados de acordo com o teste de corrosão sob tensão (100% de H₂S), para o pH 3,50 foi observado o maior valor do coeficiente de difusão de hidrogênio. No entanto, a maior solubilidade de hidrogênio foi obtida para a concentração de 7% de H₂S em pH 3,50.

Em pH 2,70, os corpos de prova foram reprovados no teste de corrosão sob tensão na condição em que foi observada a maior solubilidade de hidrogênio.

O pH não foi um parâmetro que influenciou os resultados do teste de corrosão sob tensão e, também como visto pela análise estatística, também não influenciou os resultados de permeabilidade de hidrogênio e densidade de corrente.

Tanto nos testes de corrosão sob tensão quanto nos testes de permeação, o fator crítico que influenciou nos resultados foi o aumento da concentração de H₂S.

Nenhum dos fatores avaliados, pH e concentração de H₂S, exerce influência significativa sobre o coeficiente de difusão.

Nos ensaios de permeação de hidrogênio por carregamento catódico a densidade de corrente obtida foi similar a corrente do ensaio de permeação de hidrogênio por geração espontânea na condição de 100% e superior às correntes obtidas nas misturas de 3 e 7%.

Na geração de hidrogênio por carregamento catódico não se percebeu diferença de densidade de corrente entre os pH's 2,70 e 3,50 testados.

7 – Sugestão para Trabalhos Futuros

- ✓ Empregar a metodologia de Permeação de Hidrogênio por Geração Espontânea implantada em aço inoxidável para verificar o comportamento deste material frente ao hidrogênio;
- ✓ Melhorar o controle de temperatura, vazão e disposição dos eletrodos na célula de permeação construída.
- ✓ Realizar ensaios de Impedância Eletroquímica para verificar a característica da camada de sulfeto formada durante a permeação do hidrogênio no material;
- ✓ Acoplar a técnica de permeação de hidrogênio ao ensaio de tração para avaliar a influência da tensão de escoamento na fragilização pelo hidrogênio;
- ✓ Utilizar microscopia eletrônica de varredura para análise da fratura do material após o ensaio de NACE método A.
- ✓ Realizar ensaios físicos do tipo CTOD, tração e dureza para caracterização do material.

8 - Referências

AILTON, *Aços-liga Centro Universitário Padre Anchieta Ciência dos Materiais* <http://xa.yimg.com/kq/groups/21784460/1107250801/name/ACOS+CARBONO.pdf> acessado em 29/04/2011.

ANTUNES, P. D. *Influência do Metal de Adição na Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão de Juntas Soldadas do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 444 em Meios Contendo Cloreto de Magnésio. Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia Universidade Federal de Itajubá, Itajubá 2010, 124p.*

ASM. "Corrosion". In: *Metals Handbook*, vol. 13, 9ª ed., **ASM International, Metals Park, USA**. 1978-1989.

ASTM E 45 – 05. *Standart Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel*. 2005, 19p.

ASTM G 148 – 97, *Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique*, Reapproved 2003, 10p.

AUTOLAB – Manual de Procedimento PGSTAT 128 – 2007.

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

BALLESTEROS, A. F. *Avaliação da resistência de juntas soldadas circunferenciais de aço API-5L X80 à Corrosão sob tensão na presença de sulfetos e suscetibilidade à Fragilização pelo Hidrogênio. Tese de Doutorado: Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos. Puc-Rio. Rio de Janeiro 2009.*

BEIDOKHTI, B.; DOLATI, A.; KOUKABI, A. H.; *Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking. Materials Science and Engineering A 507* 167–173, 2009.

BRASIL, F. *Estudo de Corrosão Sob Tensão em Tubos de Aço Inoxidável AISI 304 L, Aspergidos Termicamente com Alumínio por Arco Elétrico. Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Universidade Federal do Paraná, Curitiba 2003, 125p.*

BUENO, A. H. S. *Avaliação Integrada de Mecanismos de Falha por Corrosão em Dutos Tese submetida ao corpo docente da coordenação dos programas de pós-graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em ciências em engenharia metalúrgica e de materiais. Rio de Janeiro, 2007, 269p.*

CALLISTER, W. D. JR., *Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução*, 5ª ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 2002.

CARVALHO, F. L. *Influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão de aços para aplicação sour service. Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, Fevereiro de 2007.*

CHALAFTRIS, G. *Evaluation of Aluminium-Based Coatings for Cadmium Replacement*. **CRANFIELD UNIVERSITY - School of Industrial and Manufacturing Science**. PhD Tese, Dezembro 2003.

CHIAVERINI, V. *Aços e Ferros Fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos*. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 7ed. São Paulo 2008, 599p.

COSTA, E. M. *Aços* www.em.pucrs.br/~eleani/Protegidos/classificacaoacos.ppt, acessado em 29/04/2011.

CROLET, J. L.; BONIS, M. R., *Revisiting hydrogen in steel, Part I: theoretical aspects of charging, stress cracking and permeation*, **Corrosion 2001**, paper N° 01067

DELAFOSSÉ, D.; MAGNIN, T. *Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems*. **Engineering Fracture Mechanics 68** (2001) 693-729.

DEVANATHAN, M. A. V; STACHURSKI, Z., *The Adsorption and Diffusion of Electrytic Hydrogen in Palladium*, **Proceedings of the Royal Society of London**, 270, pp 90, 1962.

DICK, L. F. P. *Estudos eletroquímicos de permeação de hidrogênio e determinação de concentrações críticas de hidrogênio em um aço de alta dureza*. **Programa de pós graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, Dissertação de Mestrado**.

DORIGON, G. *Estudo do Mecanismo de Fragilização por Hidrogênio em aços submetidos a tratamento químico e térmico*. **Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais**. Universidade Federal do Paraná, 2003.

FERNANDES, J. C. *Desenvolvimento de um Dispositivo Tipo Carga Constante para Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão de Aço Inoxidável Austenítico*. **Pós-Graduação em Materiais para Engenharia Universidade Federal de Itajubá**, Itajubá 2010, 114p

GABRIELLI, C. GRAND, P.P. LASIA, A. PERROTT, H. *Investigation of hydrogen insertion in palladium using permeation transfer function techniques*. **Journal of Electroanalytical Chemistry 532**, p. 121 – 131, 2002.

GEMELLI, E. *Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização*, **Livros Técnicos e Científicos**, Rio de Janeiro, 2001. pp 65-79.

GENTIL, V. *Corrosão*, 5.ed. Rio de Janeiro, LTC 2007, 353p.

GOMES, L. M. F. *Estudo da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão e à Corrosão – Fadiga do aço API X 65 Aspergido Termicamente Utilizado em Componentes Offshore*. **Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Material - PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre 2003, 121p.

HORNBLUND, E. et. al. *Hydrogen Diffusivities and Concentrations in 520M Carbon Steel under Cathodic Protection in 0.5M NaCl and the Effect of Added Sulphite, Dithionite, Thiosulphate, and Sulphide*. **Int. J. Electrochem. Sci.**, 2, p. 82 – 92, 2007.

HUANG, F. LIU, J. DENG, Z. J. CHENG, J. H. LU, Z. H. LI, X. G. *Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel. Materials Science and Engineering A* 527 (2010) pp 6997-7001.

HUTCHENS, T. *Carbon-Manganese and low alloys steels in sour service. TWI Knowledge Summary*. 2007.

IYER, R. PICKERING, H. W. *Mechanism and kinetics of electrochemical hydrogen entry and degradation of metallic systems. Annu. Rev. Mater. Sci.* 1990.20:299-338.

JAMBO, H. C. M. *Processo Eletroquímico para Conversão de Compostos de Enxofre em Águas Residuais de Refinaria. Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, RJ – Agosto de 2005.

KACANI, E. GACE, J. NOCKA, Z. *The study of hydrogen permeation in carbon steel and inhibitors impact*, НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ 47-2008.

KITTEL, J. SMANIO, V. FREGONESE, M. GARNIER. L. LEFEBVRE, X. *Hydrogen induced cracking (HIC) testing of low alloy steel in sour environment: Impact of time of exposure on the extent of damage. Corrosion Science* 52 (2010) pp 1386–1392

KRAUSS, G. *Steels: Heat Treatment and Processing Principles*, ASM International, pp.497, 1990.

LIMA, F. B. *Microestrutura e Tenacidade de Aços Baixa Liga Tipo 41XX – Uma Abordagem Quantitativa. Dissertação submetida ao corpo docente da coordenação dos programas de pós-graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, RJ, Janeiro de 2006. 200p.

MAMANI, S. C. *Study of Hydrogen Permeation and Diffusion in Steels: Predictive Model for Determination of Desorbed Hydrogen Concentration. Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica. University of Puerto Rico Mayagüez Campus*, 2005.

NACE STANDARD TM0177-2005, *Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments*, 2005.

PANASYUK, V.V. ANDREYKIV, O.Y. GEMBARA, O.V. *Hydrogen degradation of materials under long-term operation of technological equipment. International Journal of Hydrogen Energy* 25, p. 67 – 74, 2000.

PANNONNI, F.D., *Aços Estruturais*. www.gerdau.com.br/arquivos-tecnicos/12.brasil.es-ES.force.axd acessado em 29/04/2011

PARK, G. T. KOH, S. U. JUNG, H. G. KIM, H. G. *Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel. Corrosion. Science*. 50 (2008) pp 1865–1871.

PARK, S.G.; KIM, M.C.; LEE, B.S.; WEE, D.M.; *Correlation of the thermodynamic calculation and experimental observation of Ni-Mo-Cr low alloy steel changing Ni, Mo and Cr contents. Journal of Nuclear Materials*, Corea, v. xx, 2010, p. 1-10.

POURBAIX, M, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, **Nace international**, 2 ed., Bélgica, Cebelcor 1974.

RODRIGUES J. R. P., FREIRE, C. M. A., BALLESTER M. *Desenvolvimento de um Equipamento para Monitoramento "On Line" do Hidrogênio Permeado em Aço Carbono*. **4º PDPETRO, Campinas, SP** 21-24 de Outubro de 2007.

RODRIGUES, J. R. P. *Monitoramento da presença de Hidrogênio Atômico na Superfície de Aço Carbono através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica*. **Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas**. Campinas, 2004, 96p.

RUO,P., OLVER, A.V. *Hydrogen in lubricated contact*. **This work was supported in part by the EU through Marie Curie Organization and partially by SKF**. Manuscript received January 31st, 2007.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. *Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L*. **Revista Escola de Minas: Rede de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, Espanha e Portugal**, vol. 60, número 1, 2007, PP 175-181.

SHOJI, T.; ZHANPENG, L.; MURAKAMI, H.; *Formulating stress corrosion cracking growth rates by combination of cracktip mechanics and crack tip oxidation kinetics*. **Corrosion Science** 52 (2010) 769–779.

SILVA, A. G. S. G. *Estudo do Comportamento Eletroquímico do Sistema Nióbio/Óxido sob Carregamentos Cíclicos de Hidrogênio*. **Pós-graduação em Engenharia (PIPE), na Universidade Federal do Paraná, Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Curitiba, 2007

SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. *Aços e Ligas Especiais*. São Paulo: Blucher, 2006, 646p.

SINGH RAMAN, R. K. *Evaluation of Caustic Embrittlement susceptibility of Steels by Slow Rate Testing*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. Volume 36A. July, 2005. pp 1817-1823.

SIQUARA, P. C. *Influência da Microestrutura nas Propriedades Físicas e Mecânicas de Aços 2,25Cr-1Mo Usados em Ambientes Ricos em Hidrogênio*. **Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal Do Rio De Janeiro - Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais**. Rio de Janeiro, 2006.

TIWARI, G.P. et. al. *A study of internal hydrogen embrittlement of steels*. **Materials Science and Engineering A286**, p. 269–281, 2000.

VELASCO, J. A. C. *Interação do hidrogênio com filmes passivos na célula eletroquímica de permeação*. **Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro**, 2007, 100p.

VIANNA, C. S. *Comportamento mecânico do aço api 5l x-60 com e sem hidrogênio*. **Dissertação submetida ao corpo docente da coordenação dos programas de pós-graduação em engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, RJ, Junho de 2005.

VIANNA, C.S. CHICOT, D. LESAGE, J.. MIRANDA, P.E.V. *Difusão do Hidrogênio em Martensita*. **Revista Matéria**, v. 9, n. 1, pp. 01 – 11, 2004.

Anexos

Anexo I

Tabela 39: Condições Testadas nos ensaios de Permeação de Hidrogênio em pH 2,70.

Condições Utilizadas nos Ensaios de Permeação de Hidrogênio pH 2,70					
H ₂ S	OCP (V)	Potencial Aplicado no Teste de Permeação	Espessura (mm)	Área (cm ²)	
3%	-0,42	-0,33	1,84	2,18	
	-0,41	-0,31	1,85	2,07	
	-	-	-	-	
7%	-0,43	-0,32	1,92	2,20	
	-0,54	-0,44	1,93	1,95	
	-	-	-	-	
100%	-0,44	-0,34	1,88	2,21	
	-0,48	-0,38	1,86	2,15	
	-0,48	-0,37	1,85	2,44	

Tabela 40: Condições Testadas nos ensaios de Permeação de Hidrogênio em pH 3,50.

Condições Utilizadas nos Ensaios de Permeação de Hidrogênio pH 3,50					
H ₂ S	OCP (V)	Potencial Aplicado no Teste de Permeação	Espessura (mm)	Área cm ²	
3%	-0,39	-0,29	1,91	1,94	
	-0,47	-0,37	1,93	2,09	
	-0,38	-0,28	1,93	2,09	
7%	-0,43	-0,33	1,91	1,94	
	-0,43	-0,33	1,93	1,90	
	-0,54	-0,43	1,87	1,69	
100%	-0,33	-0,23	1,94	2,31	
	-0,39	-0,29	1,92	2,48	
	-0,47	-0,37	1,89	2,20	

Anexo II

Curvas de Potencial de Circuito Aberto pH 2,70

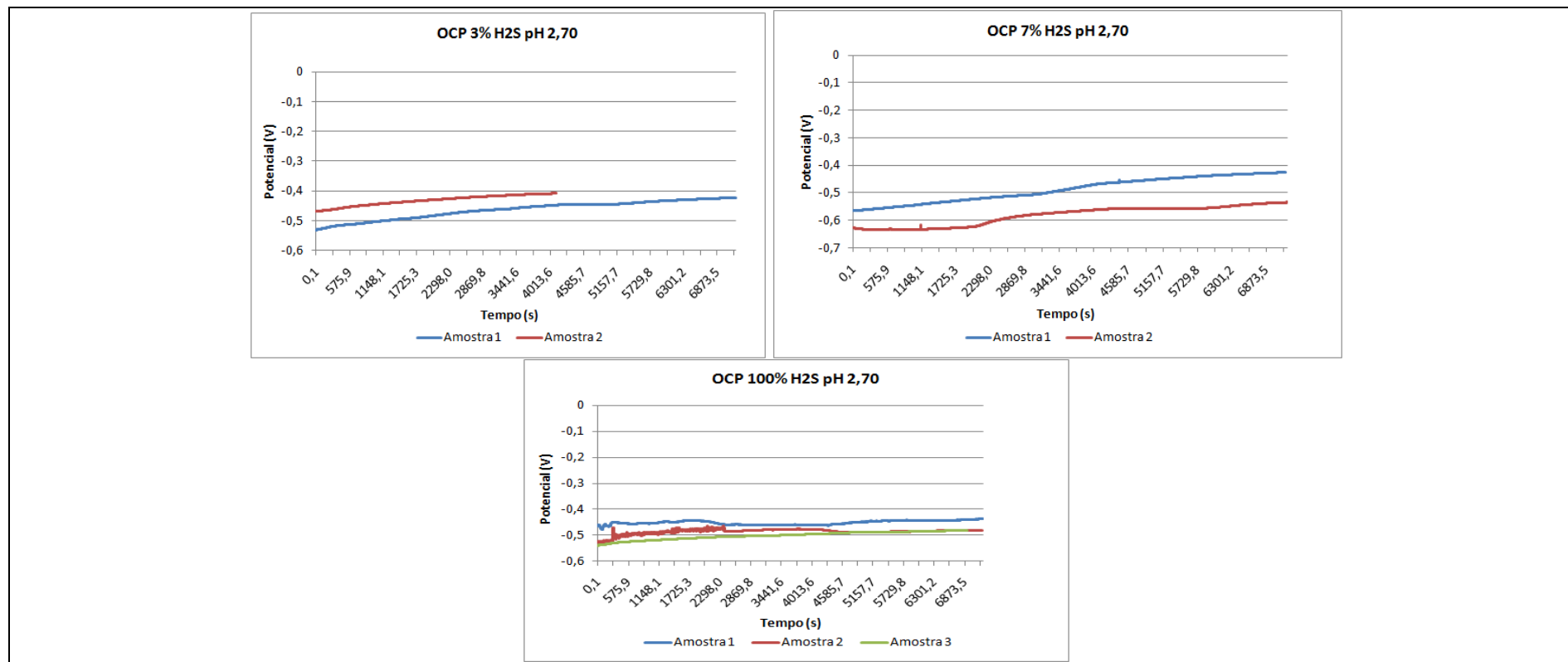


Figura 55: OCP das réplicas nas condições de 3, 7 e 100% de H₂S em pH 2,70.

Curvas de Potencial de Circuito Aberto pH 3,50

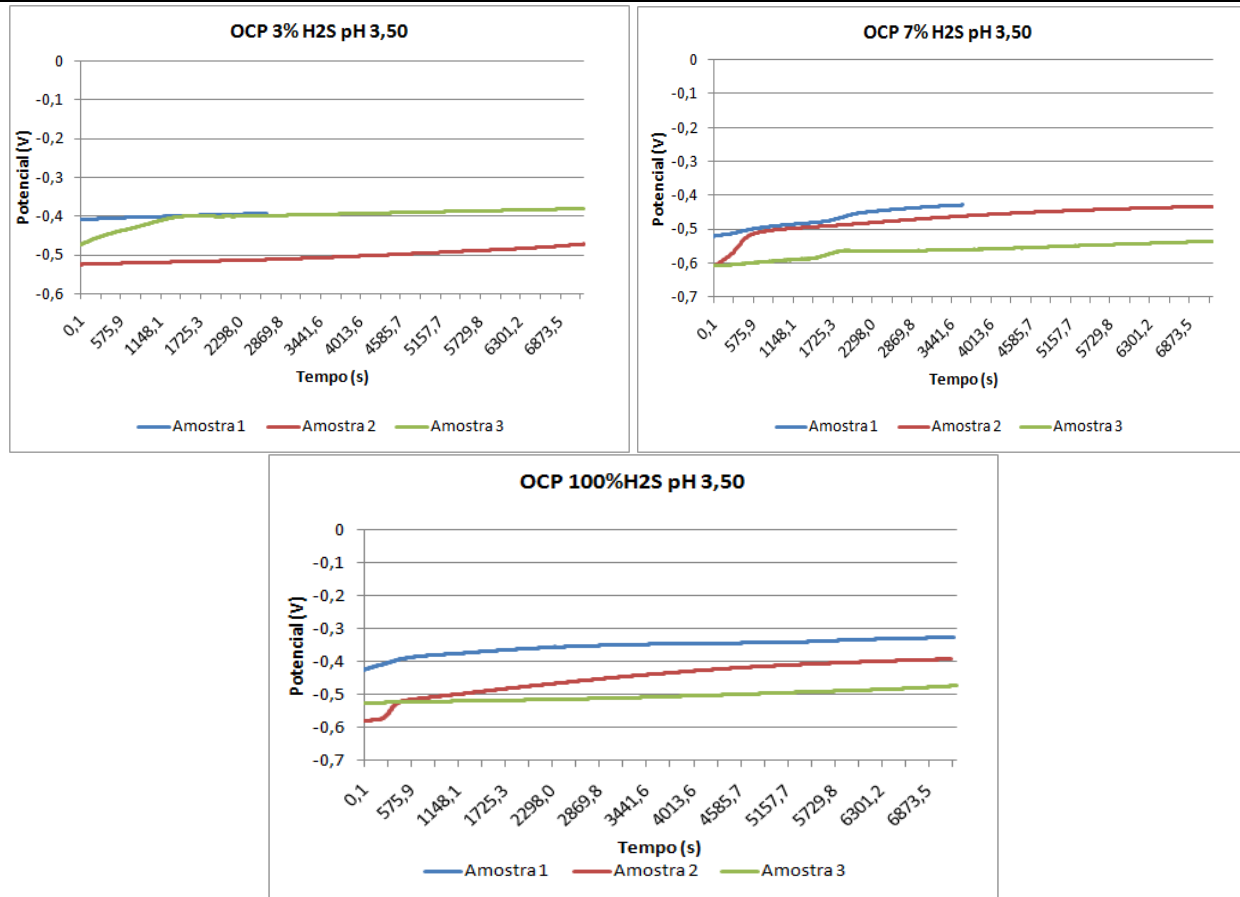


Figura 56: OCP das réplicas nas condições de 3, 7 e 100% de H₂S em pH 3,50.

Anexo III

Curvas de Decaimento pH 2,70

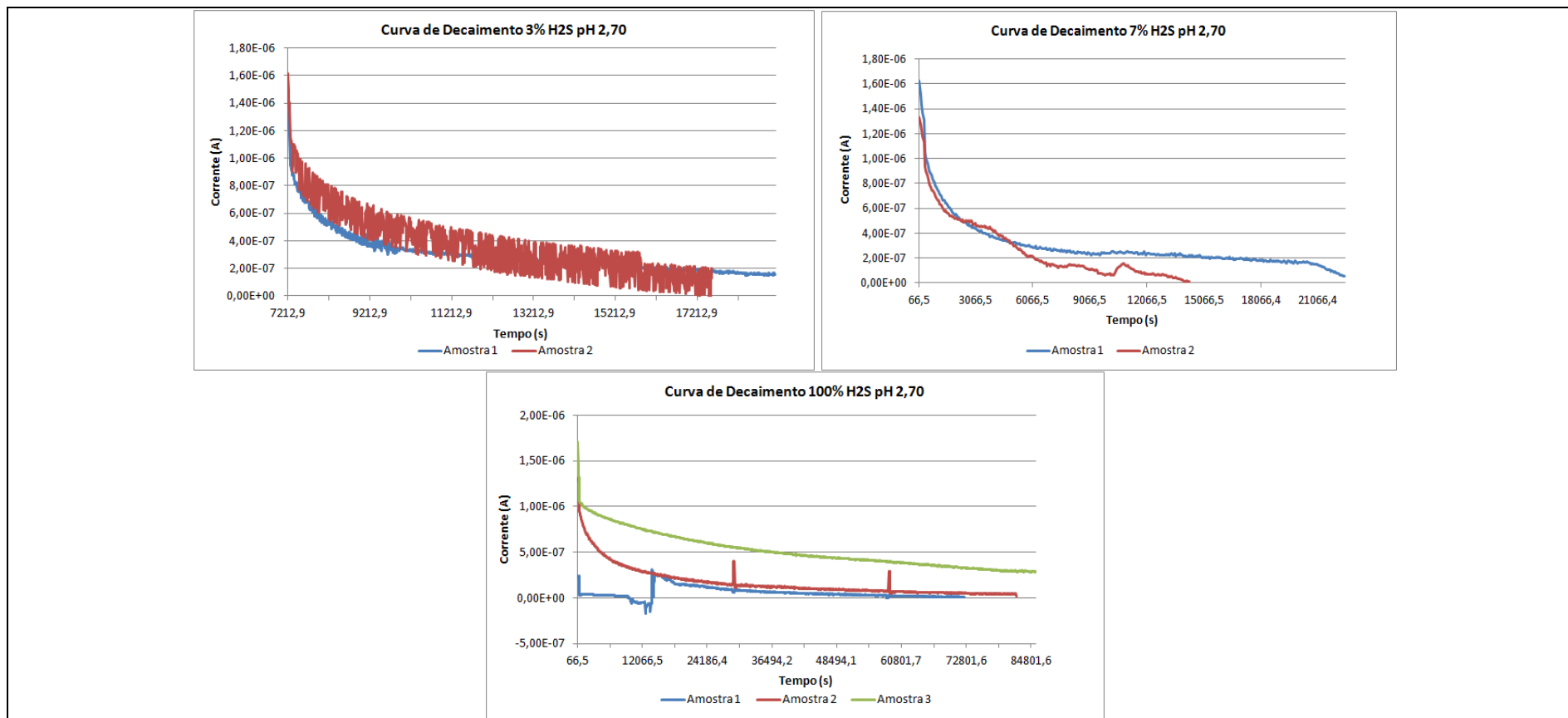


Figura 57: Curva de Decaimento das réplicas nas condições de 3, 7 e 100% de H₂S em pH 2,70

Curvas de Decaimento pH 3,50

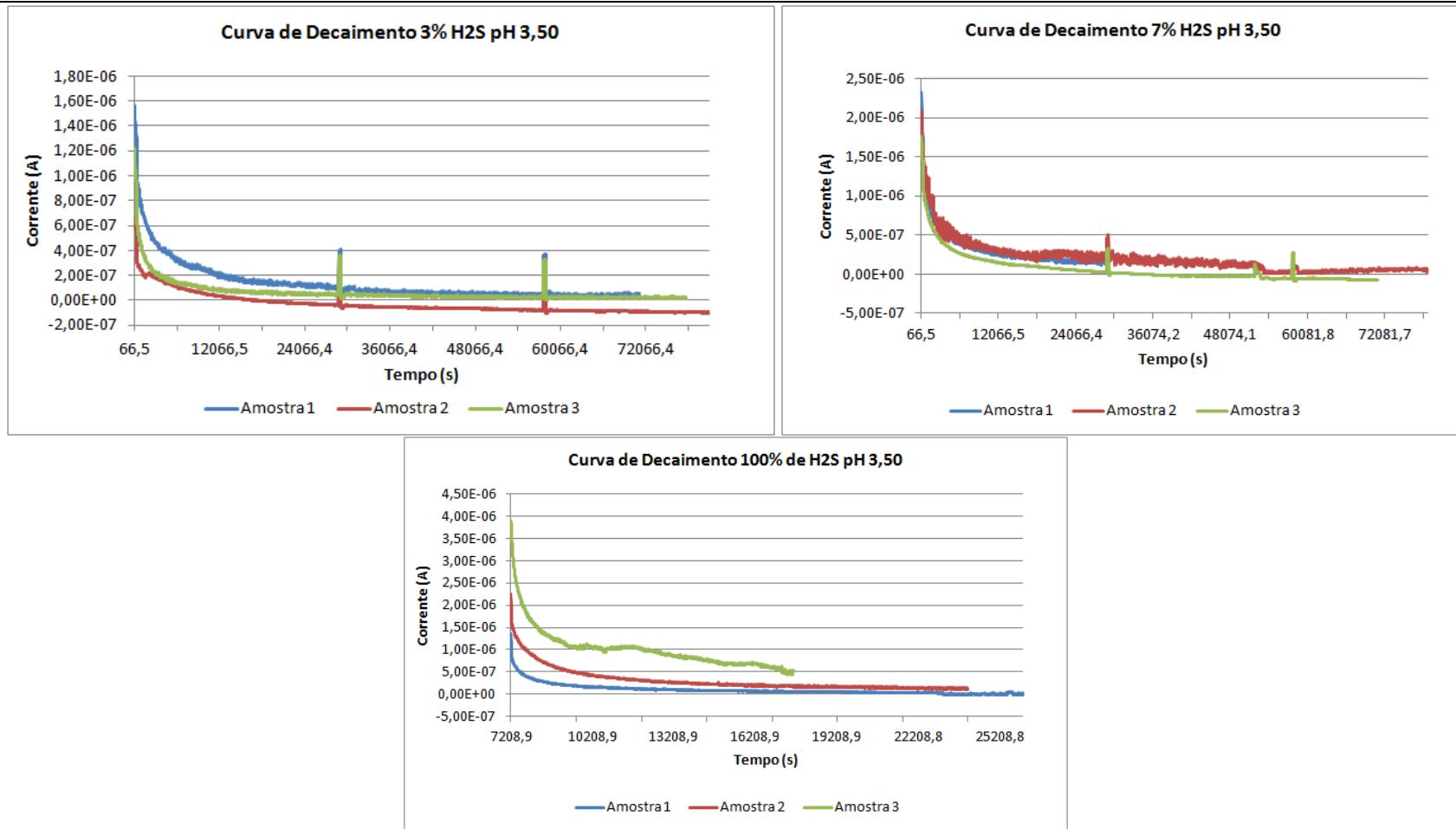


Figura 58: Curva de Decaimento das réplicas nas condições de 3, 7 e 100% de H₂S em pH 3,50.

Anexo IV

Curvas de Fluxo normalizado ($J/J_{\text{máx}}$) pH 2,70

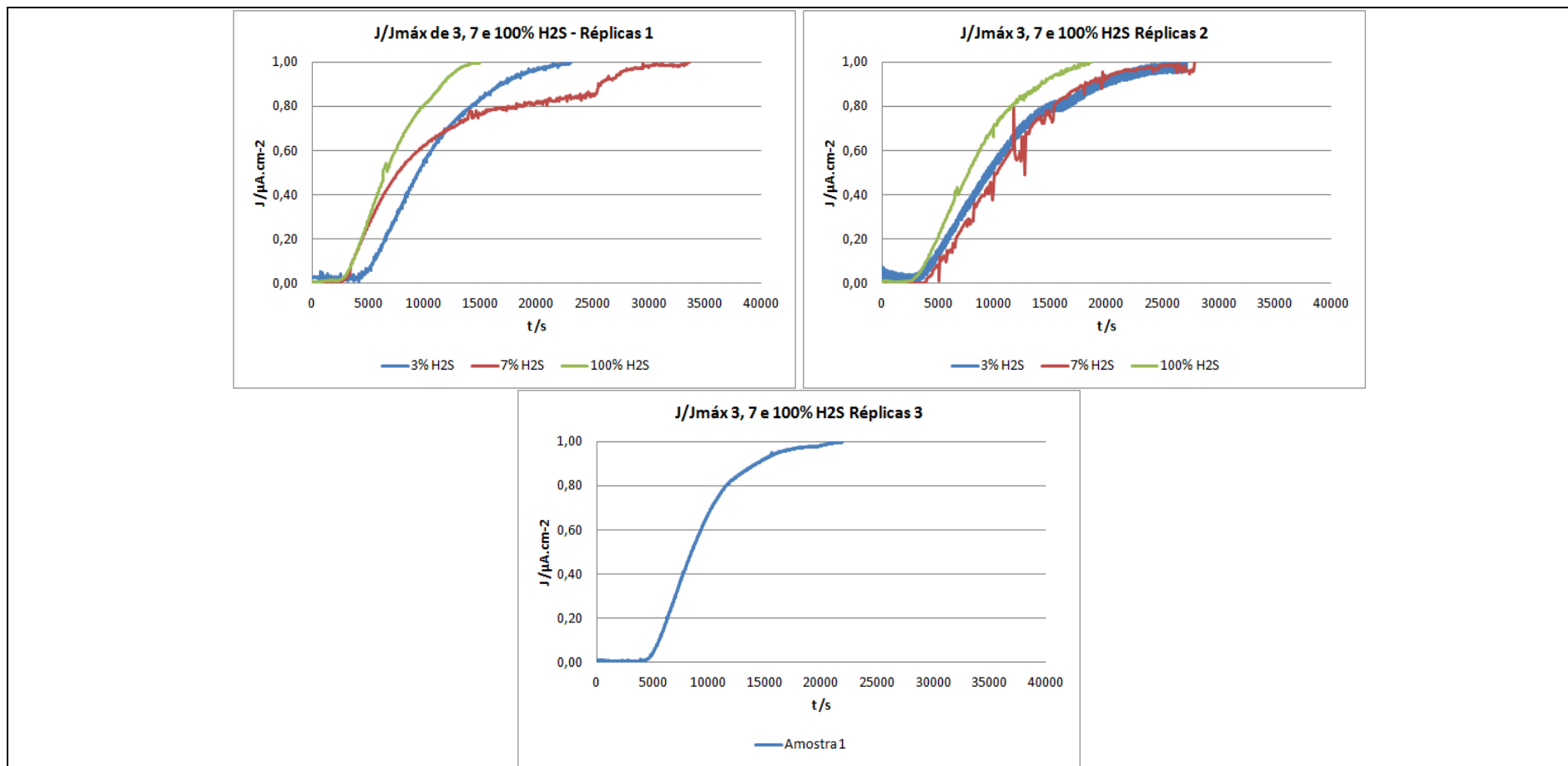


Figura 59: Curva de fluxo normalizada ($J/J_{\text{máx}}$) nas condições de 3, 7 e 100% em pH 2,70 para todas as réplicas ensaiadas.

Curvas de Fluxo normalizado ($J/J_{m\acute{a}x}$) pH 3,50

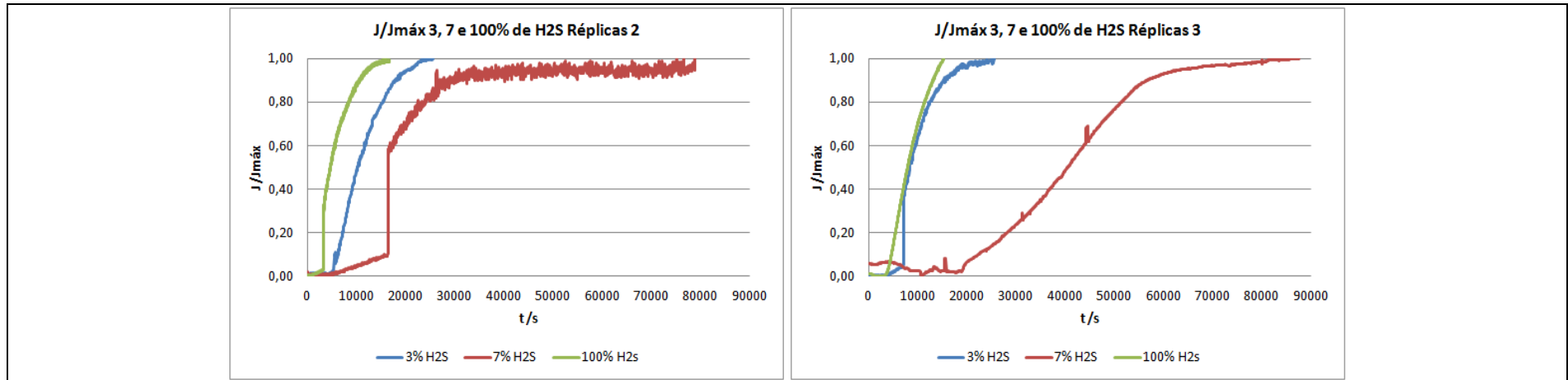


Figura 60: Curva de fluxo normalizada ($J/J_{m\acute{a}x}$) nas condições de 3, 7 e 100% em pH 3,50 para todas as réplicas ensaiadas.